

**Karbon Bazlı Rutenyum (IV) Oksit Nanokompozit
Sentezleri, Karakterizasyonları Ve Süperkapasitör**

Uygulamaları

Murat YILDIRIM

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Murat ATEŞ

2018

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

**KARBON BAZLI RUTENYUM (IV) OKSİT NANOKOMPOZİT SENTEZLERİ,
KARAKTERİZASYONLARI VE SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARI**

Murat YILDIRIM

KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: Prof. Dr. Murat ATEŞ

TEKİRDAĞ-2018

Her hakkı saklıdır

Bu tez TÜBİTAK tarafından 117M042 numaralı proje ile desteklenmiştir.

Prof. Dr. Murat ATEŞ danışmanlığında, Murat YILDIRIM tarafından hazırlanan “Karbon Bazlı Rutenyum (IV) Oksit Nanokompozit Sentezleri, Karakterizasyonları Ve Süperkapasitör Uygulamaları" isimli bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Juri Başkanı :

İmza :

Üye :

İmza :

Üye :

İmza :

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu adına

Prof. Dr. Fatih KONUKCU

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KARBON BAZLI RUTENYUM (IV) OKSİT NANOKOMPOZİT SENTEZLERİ, KARAKTERİZASYONLARI VE SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARI

Murat YILDIRIM

Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Murat ATEŞ

Karbon bazlı (indirgenmiş grafen oksit, çok duvarlı karbon nanotüp, fulleren) Rutenyum (IV) oksit (RuO_2) ile iletken polimerlerden (polianilin, poli9-vinilkarbazol) kullanılarak elde edilen nanokompozitler ($\text{rGO} / \text{RuO}_2$, $\text{rGO} / \text{RuO}_2 / \text{PANİ}$, $\text{MWCNT} / \text{RuO}_2$, Fulleren / RuO_2 ve $\text{rGO} / \text{RuO}_2 / \text{PVK}$) sentezlenmiştir. Sentezlenen bu nanokompozitler karakterizasyonları (SEM-EDAX, FTIR-ATR, BET, CV, GCD, EES) gibi yöntemlerle incelenmiştir. Her bir elektroaktif nanokompozitin iki elektrotlu süperkapasitör cihazları yapılarak 1 M H_2SO_4 iyonel çözeltisinde elektrokimyasal ölçümleri CV, GCD ve EES ile spesifik kapasitans (C_{sp}), enerji (E) ve güç (P) yoğunlukları ve stabilite sonuçları alınmıştır. En uygun olan elektrokimyasal devrelerle örneğin, (LRQ(CR)), LR(QR)(CR), LR(QR(CR)) ve LR(QR)(QR) deneysel ile teorik veriler simüle edilerek aralarında karşılaştırmalar yapılmıştır. Enerji depolamanın son derece önemli olduğu günümüzde karbon bazlı yüksek spesifik kapasitans değerleri veren RuO_2 gibi bir metal oksit ile maliyeti azaltmak, yeşil doğayı korumak için kullanılan iletken polimer (polianilin, poli9-vinil karbazol) ile özellikli bir elektroaktif nanokompozit geliştirip süperkapasitör cihaz uygulamaları gerçekleştirilmiştir.

Anahtar kelimeler : Süperkapasitör, karbon bazlı nano malzemeler, metal oksitler, iletken polimerler, Polianilin, Poli9-vinilkarbazol

2018, 164 sayfa

ABSTRACT

MSc. Thesis

CARBON-BASED RUTHENIUM (IV) OXIDE NANOCOMPOSITE SYNTHESSES, CHARACTERIZATIONS AND SUPERCAPACITOR APPLICATIONS

Murat YILDIRIM

Tekirdağ Namık Kemal University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor : Prof. Dr. Murat ATEŞ

The synthesis of (rGO / RuO₂, rGO / RuO₂ / PANI, MWCNT / RuO₂, Fulleren / RuO₂ and rGO / RuO₂ / PVK) nanocomposites were obtained from conducting polymers (polyaniline, poly9-vinylcarbazole), Ruthenium (IV) oxide (RuO₂) and carbon-based materials (reduced-graphene oxide, multiwalled carbon nanotubes, and fullerenes). These synthesized nanocomposites were characterized by SEM-EDAX, FTIR-ATR, BET, CV, GCD, and EIS. The specific capacitance (C_{sp}), energy (E) and power (P) densities and stability test results were obtained in 1 M H₂SO₄ solution using two symmetric supercapacitor device by electrochemical measurements such as CV, GCD, and EIS.

Experimental and theoretical data are simulated with the most suitable electrochemical circuit models of (LRQ(CR), LR(QR)(CR), LR(QR(CR)) and LR(QR)(QR). Nowadays, energy storage systems have become very critical importance. Using a metal oxide such as RuO₂, which gives high specific capacitance values, a combination with carbon based nanocomposites including conducting polymers such as (polyaniline, and poly-9-vinyl carbazole) can be used to obtain supercapacitor device applications. In addition, these supercapacitors supply clean environment, and cheap materials.

Keywords : Supercapacitors, carbon-based nano materials, metal oxides, conductive polymers, polyaniline, poly9-vinylcarbazole

2018, 164 Pages

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ÇİZELGE DİZİNİ	vi
ŞEKİL DİZİNİ	ix
KISALTMALAR	xvi
ÖNSÖZ	xix
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Süperkapasitörler	3
2.1.1. Elektrokimyasal modeller	4
2.1.2. Elektrokimyasal Çift Katmanlı Süperkapasitör	6
2.1.3. Yalancı Süperkapasitörler	7
2.1.4. Hibrit Süperkapasitörler	7
2.1.5. Enerji Depolama Sistemlerinde Süperkapasitörler	9
2.2. Karbon Bazlı Nanomalzemeler	11
2.2.1. Aktif Karbon (AK)	12
2.2.2. Karbon Nanotüp	13
2.2.3. Fulleren	16
2.2.4. Grafen	18
2.2.4.1. Fizikokimyasal Özellikleri	18
2.2.4.2. Termal Ve Elektriksel Özellikler	19
2.2.4.3. Optik Özellikler	19
2.2.4.4. Mekanik Özellikler	19
2.2.4.5. Biyolojik Özellikleri	19
2.2.5. İndirgenmiş Grafen Oksit	20
2.3. Kompozitler	21
2.3.1. Metal Matrisli Kompozitler	21
2.3.2. Seramik Matrisli Kompozitler	22
2.3.3. Polimer Matrisli Kompozitler	23
2.4. Metal Oksitler	23
2.4.1. Titanyum Oksit (TiO ₂)	23
2.4.2. İndiyum Oksit (In ₂ O ₃)	24
2.4.3. Tungsten (III) Oksit (WO ₃)	24
2.4.4. Seryum Oksit	25
2.4.5. Rutenyum	25
2.4.5.1. Rutenyum Oksit	26
2.5. İletken Polimerler	26
2.6. Poli Anilin	29
2.6.1. Poli (Anilin) Sentez Yöntemleri Ve Oksidasyon Durumları	30
2.7. Poli Karbazol	31
2.8. Elektrolit	33
2.7.1. Sulu Elektrolit	34
2.7.2. Organik Elektrolit	34
2.7.3. İyonik Sıvılar (İS'ler)	35
2.8. Süperkapasitörlerin Uygulamaları	37

2.8.1. Kesintisiz Güç Kaynakları (UPS).....	37
2.8.2. Güç Elektroniği	37
2.8.3. Yenilenebilir Entegrasyon	38
2.8.4. Hibrit Enerji Depolama	38
2.8.5. Diğer Endüstriyel Uygulamalar.....	39
2.9. Kapasitans.....	39
2.9.1. Döngüsel Voltammetri	40
2.9.2. Galvanostatik Şarj Deşarjı (GCD).....	41
2.9.3. Enerji ve Güç Yoğunluğu.....	43
2.9.4. Güç Yoğunluğu	43
2.9.5. Enerji Güç Grafiği (Ragone Grafiği).....	44
2.9.6. İç Direnç	44
2.9.7. Galvanostatik Şarj Deşarjı (GCD).....	45
2.9.8. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EES).....	45
2.9.9. Döngü Kararlılığı.....	48
2.9.10. Kendinden boşalma	48
3. MATERYAL ve YÖNTEM	49
3.1. Kullanılan Materyaller.....	49
3.2. Kullanılan Cihazlar.....	49
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	49
4.1. Grafen Oksit (GO) Sentezi	49
4.2. İndirgenmiş Grafen Oksit (rGO) Sentezi.....	50
4.2.1. rGO SEM Analizi	51
4.2.2. rGO ' nun EDAX Analizi	51
4.2.3. rGO FTIR Analizi.....	52
4.2.4. İndirgenmiş Grafen Oksit CV Analizi.....	52
4.2.5. İndirgenmiş Grafen Oksit GCD Analizi.....	54
4.2.6. İndirgenmiş Grafen Oksitin EES Analizi	56
4.2.7. İndirgenmiş Grafen Oksit Stabilite Analizi	57
4.3. rGO / RuO ₂ Nanokompozit Sentezi ve Karakterizasyonu.....	58
4.3.1. rGO / RuO ₂ Nanokompozitin Sentezi	58
4.3.2. rGO / RuO ₂ Nanokompozitin SEM Analizi	59
4.3.3. rGO / RuO ₂ Nanokompozitin EDAX analizi	60
4.3.4. rGO / RuO ₂ Nanokompozitin FTIR Analizi.....	61
4.3.5. rGO / RuO ₂ Nanokompozitin CV Analizi	62
4.3.6. rGO / RuO ₂ Nanokompozitin GCD Analizi	66
4.3.7. rGO / RuO ₂ Nanokompozitin EES Analizi	69
4.3.8. rGO / RuO ₂ Nanokompozitin Stabilite Analizi	70
4.4. rGO/RuO ₂ /PANİ Nanokompozit Sentezi ve Karakterizasyonu	71
4.4.1. rGO / RuO ₂ / PANİ Nanokompozitin Sentezi	71
4.4.2. rGO / RuO ₂ / PANİ Nanokompozitin SEM Analizi.....	72
4.4.3. rGO / RuO ₂ / PANİ Nanokompozitin EDAX Analizi.....	72
4.4.4. rGO / RuO ₂ / PANİ Nanokompozitin FTIR Analizi	74
4.4.5. rGO / RuO ₂ / PANİ Nanokompozitin CV Analizi	75
4.4.6. rGO / RuO ₂ / PANİ Nanokompozitin GCD Analizi	78
4.4.7. rGO / RuO ₂ / PANİ Nanokompozitin EES Analizi	81
4.4.8. rGO / RuO ₂ / PANİ Nanokompozitin Stabilite Analizi.....	82
4.5. MWCNT / RuO ₂ Nanokompozit Sentezi ve Karakterizasyonu	83
4.5.1. MWCNT / RuO ₂ Nanokompozitin Sentezi	83
4.5.2. MWCNT / RuO ₂ Nanokompozitin SEM Analizi	84

4.5.3. MWCNT / RuO ₂ Nanokompozitin EDAX Analizi	84
4.5.4. MWCNT / RuO ₂ Nanokompozitin FTIR Analizi.....	85
4.5.5. MWCNT / RuO ₂ Nanokompozitin CV Analizi.....	86
4.5.6. MWCNT / RuO ₂ Nanokompozitin GCD Analizi.....	89
4.5.7. MWCNT / RuO ₂ Nanokompozitin EES Analizi	92
4.5.8. MWCNT / RuO ₂ Nanokompozitin Stabilite Analizi.....	93
4.6. Fulleren / RuO ₂ Nanokompozit Sentezi ve Karakterizasyonu	94
4.6.1. Fulleren / RuO ₂ Nanokompozitin Sentezi	94
4.6.2. Fulleren / RuO ₂ Nanokompozitin SEM Analizi	94
4.6.3. Fulleren / RuO ₂ Nanokompozitin EDAX Analizi	95
4.6.4. Fulleren / RuO ₂ Nanokompozitin FTIR Analizi	96
4.6.5. Fulleren / RuO ₂ Nanokompozitin CV Analizi.....	97
4.6.6. Fulleren / RuO ₂ Nanokompozitin GCD Analizi.....	100
4.6.7. Fulleren / RuO ₂ Nanokompozitin EES Analizi	103
4.6.8. Fulleren / RuO ₂ Nanokompozitin Stabilite Analizi.....	104
4.7. rGO / RuO ₂ / PVK Nanokompozit Sentezi ve Karakterizasyonu	105
4.7.1. rGO / RuO ₂ / PVK Nanokompozitin Sentezi	105
4.7.2. rGO / RuO ₂ / PVK Nanokompozitin SEM Analizi	106
4.7.3. rGO / RuO ₂ / PVK Nanokompozitin EDAX Analizi	107
4.7.4. rGO / RuO ₂ / PVK Nanokompozitin FTIR Analizi.....	108
4.7.5. rGO / RuO ₂ / PVK Nanokompozitin BET Analizi.....	109
4.7.6. rGO / RuO ₂ / PVK Nanokompozitin CV Analizi.....	111
4.7.7. rGO / RuO ₂ / PVK Nanokompozitin GCD Analizi.....	114
4.7.8. rGO / RuO ₂ / PVK Nanokompozitin EES Analizi	117
4.7.9. rGO / RuO ₂ / PVK Nanokompozitin Stabite Analizi	118
4.8. Devre Analizleri	119
4.8.1. rGO Devre Analizi.....	121
4.8.2. rGO / RuO ₂ Nanokompozitin Devre analizleri.....	122
4.8.3. rGO / RuO ₂ / PANİ Nanokompozitin Devre Analizleri	124
4.8.4. MWCNT / RuO ₂ Nanokompozitin Devre Analizleri	126
4.8.5. Fulleren / RuO ₂ Nanokompozitin Devre Analizleri	127
4.8.6. rGO / RuO ₂ / PVK Nanokompozitin Devre Analizleri	129
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	131
6.KAYNAKLAR.....	136

ÇİZELGE DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1. Süperkapasitör tiplerinin özellikleri.....	8
Çizelge 2.2. Seçilen elektrokimyasal enerji depolama teknolojileri arasında karşılaştırma çizelgesi.....	10
Çizelge 2.3. Piller ile Süperkapasitörler arasındaki karşılaştırma.....	11
Çizelge 4.1. rGO ' nun EDAX ölçümlerinin sonuçları.....	51
Çizelge 4.2. rGO nun Tarama hızı / Vs ⁻¹ ile C _{sp} / F g ⁻¹ arasındaki değişimi. Tarama Hızı 0,001 Vs ⁻¹ ile 1 Vs ⁻¹ arasında değişmekte.....	53
Çizelge 4.3. rGO' nun Akım / mA ile C _{sp} / F g ⁻¹ ve ESR / Ω arasındaki değişimi.....	55
Çizelge 4.4. rGO nun EES sonuçları.....	57
Çizelge 4.5. rGO / RuO ₂ nanokompozitin ([rGO] _o / [RuO ₂] _o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki EDAX ölçümlerinin sonuçları.....	59
Çizelge 4.6. rGO / RuO ₂ nanokompozitin ([rGO] _o / [RuO ₂] _o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki Tarama hızı / Vs ⁻¹ ile C _{sp} / F g ⁻¹ arasındaki sonuç çizelgesi. Tarama Hızı 0,001 Vs ⁻¹ ile 1 Vs ⁻¹ arasında değişmektedir....	53
Çizelge 4.7. rGO / RuO ₂ nanokompozitin ([rGO] _o / [RuO ₂] _o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki Akım / mA ile C _{sp} / F g ⁻¹ ve ESR / Ω arasındaki değişiminin sonuçları.....	66
Çizelge 4.8. rGO / RuO ₂ nanokompozitin ([rGO] _o / [RuO ₂] _o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarında EES sonuçları.....	68
Çizelge 4.9. rGO / RuO ₂ / PANİ nanokompozitin ([rGO] _o / [RuO ₂] _o / [ANİ] _o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki EDAX ölçümlerinin sonuçları.....	71
Çizelge 4.10. rGO / RuO ₂ / PANİ nanokompozitin ([rGO] _o / [RuO ₂] _o / [ANİ] _o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki Tarama hızı ile C _{sp} arasındaki sonuç çizelgesi. Tarama hızı / Vs ⁻¹ ile C _{sp} / F g ⁻¹ arasındaki sonuç çizelgesi. Tarama Hızı 0,001 Vs ⁻¹ ile 1 Vs ⁻¹ arasında değişmektedir.....	75
Çizelge 4.11. rGO / RuO ₂ / PANİ nanokompozitin ([rGO] _o / [RuO ₂] _o / [ANİ] _o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki Akım / mA ile C _{sp} F g ⁻¹ ve ESR / Ω arasındaki sonuç çizelgesi.....	78
Çizelge 4.12. rGO / RuO ₂ / PANİ nanokompozitin ([rGO] _o / [RuO ₂] _o / [ANİ] _o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki EES sonuç çizelgesidir.....	81
Çizelge 4.13. MWCNT / RuO ₂ nanokompozitin ([MWCNT] _o / [RuO ₂] _o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki EDAX ölçümlerinin sonuçlarıdır.....	83
Çizelge 4.14. MWCNT / RuO ₂ nanokompozitin ([MWCNT] _o / [RuO ₂] _o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki Tarama hızı ile C _{sp} arasındaki sonuç çizelgesi. Tarama hızı / Vs ⁻¹ ile C _{sp} / F g ⁻¹ arasındaki sonuç çizelgesi. Tarama Hızı 0,001 Vs ⁻¹ ile 1 Vs ⁻¹ arasında değişmektedir.....	86
Çizelge 4.15. MWCNT / RuO ₂ nanokompozitin ([MWCNT] _o / [RuO ₂] _o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki Akım / mA ile C _{sp} / F g ⁻¹ ve ESR / Ω arasındaki değişiminin sonuçları.....	89
Çizelge 4.16. MWCNT / RuO ₂ nanokompozitin ([MWCNT] _o / [RuO ₂] _o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarına EES sonuç çizelgesidir.....	91
Çizelge 4.17. Fulleren / RuO ₂ nanokompozitin ([Fulleren] _o / [RuO ₂] _o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki EDAX ölçümlerinin sonuçlarıdır.....	94
Çizelge 4.18. Fulleren / RuO ₂ nanokompozitin ([Fulleren] _o / [RuO ₂] _o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki Tarama hızı ile C _{sp} arasındaki sonuç çizelgesi. Tarama hızı / Vs ⁻¹ ile C _{sp} / F g ⁻¹ arasındaki sonuç çizelgesi. Tarama Hızı 0,001 Vs ⁻¹ ile 1 Vs ⁻¹ arasında değişmektedir.....	97

Çizelge 4.19. Fulleren / RuO ₂ nanokompozitin ([Fulleren] _o / [RuO ₂] _o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki Akım / mA ile C _{sp} / F g ⁻¹ ve ESR / Ω arasındaki değişiminin sonuçlarıdır.....	100
Çizelge 4.20. Fulleren / RuO ₂ nanokompozitin ([Fulleren] _o / [RuO ₂] _o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki EES sonuç çizelgesidir.....	102
Çizelge 4.21. rGO / RuO ₂ / PVK nanokompozitin ([rGO] _o / [RuO ₂] _o / [9-VK] _o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki EDAX ölçümlerinin sonuçları.....	106
Çizelge 4.22. [rGO] _o / [RuO ₂] _o / [9-VK] _o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5 oranlarındaki nanokompozitlerin yüzey özellikleri.....	109
Çizelge 4.23. rGO / RuO ₂ / PVK nanokompozitin [rGO] _o / [RuO ₂] _o / [9-VK] _o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki Tarama hızı ile C _{sp} arasındaki sonuç çizelgesi. Tarama hızı / Vs ⁻¹ ile C _{sp} / F g ⁻¹ arasındaki sonuç çizelgesi. Tarama Hızı 0,001 Vs ⁻¹ ile 1 Vs ⁻¹ arasında değişmektedir.....	111
Çizelge 4.24. rGO / RuO ₂ / PVK nanokompozitin [rGO] _o / [RuO ₂] _o / [9-VK] _o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki Akım / mA ile C _{sp} / F g ⁻¹ ve ESR / Ω arasındaki değişiminin sonuçlarıdır.....	114
Çizelge 4.25. rGO / RuO ₂ / PVK nanokompozitin [rGO] _o / [RuO ₂] _o / [9-VK] _o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki EES sonuç çizelgesidir.....	116
Çizelge 4.26. Eşdeğer devre sembolleri.....	119
Çizelge 4.27. rGO ' in LRQ(CR) devre ölçümünün sonuçları.....	121
Çizelge 4.28. [rGO] _o / [RuO ₂] _o = 1:1 nanokompozitin LRQ(CR) devre ölçümünün sonuçları.....	121
Çizelge 4.29. [rGO] _o / [RuO ₂] _o = 1:2 nanokompozitin LRQ(CR) devre ölçümünün sonuçları.....	122
Çizelge 4.30. [rGO] _o / [RuO ₂] _o = 1:3 nanokompozitin LRQ(CR) devre ölçümünün sonuçları.....	122
Çizelge 4.31. [rGO] _o / [RuO ₂] _o / [ANİ] _o = 1:1:1 nanokompozitin LR(QR)(CR) devre ölçümünün sonuçları.....	123
Çizelge 4.32. [rGO] _o / [RuO ₂] _o / [ANİ] _o = 1:1:3 nanokompozitin LR(QR)(CR) devre ölçümünün sonuçları.....	123
Çizelge 4.33. [rGO] _o / [RuO ₂] _o / [ANİ] _o = 1:1:5 nanokompozitin LR(QR)(CR) devre ölçümünün sonuçları.....	124
Çizelge 4.34. [MWCNT] _o / [RuO ₂] _o = 1:1 nanokompozitin LRQ(CR) devre ölçümünün sonuçları.....	125
Çizelge 4.35. [MWCNT] _o / [RuO ₂] _o = 1:2 nanokompozitin LRQ(CR) devre ölçümünün sonuçları.....	125
Çizelge 4.36. [MWCNT] _o / [RuO ₂] _o = 1:3 nanokompozitin LRQ(CR) devre ölçümünün sonuçları.....	126
Çizelge 4.37. [Fulleren] _o / [RuO ₂] _o = 1:1 nanokompozitin LR(QR)(QR) devre ölçümünün sonuçları.....	127
Çizelge 4.38. [Fulleren] _o / [RuO ₂] _o = 1:2 nanokompozitin LR(QR)(QR) devre ölçümünün sonuçları.....	127
Çizelge 4.39. [Fulleren] _o / [RuO ₂] _o = 1:3 nanokompozitin LR(QR)(QR) devre ölçümünün sonuçları.....	128
Çizelge 4.40. [rGO] _o / [RuO ₂] _o / [9-VK] _o = 1:1:1 nanokompozitin LR(QR)(CR)) devre ölçümünün sonuçları.....	129
Çizelge 4.41. [rGO] _o / [RuO ₂] _o / [9-VK] _o = 1:1:3 nanokompozitin LR(QR)(CR)) devre ölçümünün sonuçları.....	129
Çizelge 4.42. [rGO] _o / [RuO ₂] _o / [9-VK] _o = 1:1:5 nanokompozitin LR(QR)(CR)) devre ölçümünün sonuçları.....	130

Çizelge 5.1. Malzemelerin kapasitans, enerji, güç ve koruma ölçümlerinin sonuçları.....	133
---	-----

ŞEKİL DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Farklı Süperkapasitörlerin sınıflandırılma.....	3
Şekil 2.2. a) Helmholtz modeli, b)Gouy–Chapman modeli ve c)Stern modeli; Elektrikli Çift Katmanlı modellerin gösterimi.....	5
Şekil 2.3. Ragone grafiği. Detay penceresi, yeterince yüksek ve düşük güç için dahili kayıp ve kaçak kayıpları nedeniyle enerji düşüşünü gösterir.....	10
Şekil 2.4. Karbon nanomalzemeler: (A) grafit, (B) elmas, (C) fullerene C ₆₀ , (D) tek duvarlı karbon nanotüp, (E) grafen.....	12
Şekil 2.5. Karbon nanotüplerin sınıflandırılması.....	14
Şekil 2.6. a) Fulleren C ₆₀ 'ın iki boyutlu yapısı b) Fulleren C ₆₀ 'ın üç boyutlu yapısı c) Fulleren C ₆₀ 'ın 10 eşit tepkime bölgesi ile gösterimi.....	17
Şekil 2.7. Konjuge omurganın basitleştirilmiş bir şeması: Sigma (σ) ve Pi (π) bağlar içeren bir zincir.....	26
Şekil 2.8. Katkılı polimerlerde elektriksel iletkenlik mekanizması (a) Dopant polimer zincirinden bir elektronu uzaklaştırdığında veya eklediğinde delokalize yükün yaratılması. (b) Yükün, kristal kafesin yerel bir çarpıklığı ile lokalizasyonu. (c) Bir bozulma ile çevrelenen bir yük, bir polaron (bir kafes distorsiyonu ile ilişkili bir radikal iyon) olarak bilinir. (d) Polaron, elektrik iletmesine izin vererek, polimer zinciri boyunca seyahat edebilir.....	27
Şekil 2.9. Poli (Anilin) yapılmasının temel kimyasal omurgaları.....	29
Şekil 2.10. Oksidasyon durumuna bağlı olarak 3 tip PANI çizimi (Leucoemeraldine (tamamen indirgenmiş), Pernigranilin (tamamen oksitlenmiş) ve (Emeraldine) (kısmen oksitlenmiş)).....	31
Şekil 2.11. Çift katmanlı Süperkapasitör şeması.....	33
Şekil 2.12. Elektrokimyasal Süperkapasitörler için elektrolitlerin sınıflandırılması.....	36
Şekil 2.13. (A) Yalancı kapasitör, (B) Çift Katmanlı Süperkapasitör ve (C) İdeal Kapasitör malzemelerin döngülü voltamogram eğrileri.....	40
Şekil 2.14. Farklı tarama hızlarında sıralı Fulleren / RuO ₂ nanokompozitin döngülü voltagramları (CV'ler).....	41
Şekil 2.15. (A) Elektrostatik katmanlı kapasitif ve (b) Yalancı kapasitif malzemenin galvanostatik yük boşaltma alanları.....	42
Şekil 2.16. Güç yoğunluğu ve Enerji yoğunluğu grafiği (Ragone Plot), geleneksel kondansatör ve batarya arasındaki boşluğun süperkapasitörler tarafından doldurulduğunu gösterir.....	44
Şekil 2.17. Ortam koşullarında 0.5 M Na ₂ SO ₄ sulu çözelti içinde her bir elektrot için 4.0 cm ² geometrik alana sahip simetrik bir süperkapasitör hücresi kullanılarak kaydedilen şarj-deşarj eğrileri. IR damlası kırmızı kutuda vurgulanır.....	45
Şekil 2.18. (A) İdeal bir kapasitör ve (b) bir süperkapasitörün Nyquist grafiği.....	46
Şekil 4.1. Grafitten Hummers methodu ile GO sentezi şematik gösterimi.....	50
Şekil 4.2. Grafen oksitten indirgenmiş Grafen oksit sentezi şematik gösterimi.....	50
Şekil 4.3. İndirgenmiş Grafen Oksit SEM görüntülerinin farklı büyütme miktarlarındaki gösterimi; a) 1 μ m büyütme; b) 2 μ m büyütme; c) 4 μ m büyütme; d) 10 μ m büyütme; e) 20 μ m büyütme.....	51
Şekil 4.4. İndirgenmiş Grafen Oksit'in EDAX element görüntüleri. a) C elementi, 5 μ m, 5000x Kv:20.0; b) O elementi, 5 μ m, 5000x Kv:20.0; c) C ve O elementi karışımı 5000x 5 μ m.....	51
Şekil 4.5. İndirgenmiş Grafen Oksit FTIR-ATR görüntüsü.....	52

Şekil 4.6. rGO ' nun CV analiz grafikleri. a) Tarama hızı 1 mVs ⁻¹ ile 1000 mVs ⁻¹ arası; b) Tarama hızı 10 mVs ⁻¹ ile 1000 mVs ⁻¹ arası; c) Tarama hızı 1 mVs ⁻¹ ile 8 mVs ⁻¹ arası.....	52
Şekil 4.7. rGO nun C _{sp} ile Tarama Hızı arasındaki grafiği. Tarama hızı 0,001 V s ⁻¹ ile 1 V s ⁻¹ arasında değişmekte.....	53
Şekil 4.8. rGO ' nun CV yöntemi kullanılarak elde edilen enerji ve güç yoğunluğu (Ragone) grafiği.....	54
Şekil 4.9. rGO ' nun GCD analizi a) 0,1 mA ile 50 mA arası; b) 0,1 mA ile 5 mA arası, c) 10 mA ile 50 mA arasındaki değişimi.....	54
Şekil 4.10. rGO ' nun Akım ile C _{sp} değişim grafiği.....	55
Şekil 4.11. rGO ' nun GCD yöntemi kullanılarak elde edilen enerji ve güç yoğunluğu (Ragone) grafiği	56
Şekil 4.12. rGO ' nun 100000 Hz ile 0,01 Hz arasındaki EES grafikleri; a) Nyquist grafiği; b) Admitans grafiği; c) Bode–magnitude grafiği; d) Bode-faz grafiği.	56
Şekil 4.13. rGO ' nun stabilite grafiği ölçümleri 0,1 V s ⁻¹ tarama hızındaki ve 1000 döngü ile CV yöntemiyle alındı.....	57
Şekil 4.14. rGO / RuO ₂ nanokompozitin ([rGO] _o / [RuO ₂] _o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki SEM görüntülerinin farkı büyütme miktarlarındaki görüntüleri. [rGO] _o / [RuO ₂] _o = 1:1 a) 2 µm büyütme; b) 4 µm büyütme; c) 10 µm büyütme; [rGO] _o / [RuO ₂] _o = 1:2 d) 2 µm büyütme; e) 4 µm büyütme; f) 10 µm büyütme; [rGO] _o / [RuO ₂] _o = 1:3 g) 2 µm büyütme; h) 4 µm büyütme; i) 10 µm büyütme.....	59
Şekil 4.15. rGO / RuO ₂ nanokompozitlerin ([rGO] _o / [RuO ₂] _o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki EDAX element görüntüleri. [rGO] _o / [RuO ₂] _o = 1:1 a) C Elementi 5 µm 5000x kV:20.0; b) O Elementi 5 µm 5000x kV:20.0; c) Ru Elementi 5 µm 5000x kV:20.0; d) C, O, Ru, Elementlerinin karışımı 5000x 5 µm; [rGO] _o / [RuO ₂] _o = 1:2 e) C Elementi 5 µm 5000x kV:20.0; f) O Elementi 5 µm 5000x kV:20.0; g) Ru Elementi 5 µm 5000x kV:20.0; h) C, O, Ru, Elementlerinin karışımı 5 µm 5000x; [rGO] _o / [RuO ₂] _o = 1:3 i) C Elementi 5 µm 5000x kV:20.0; j) O Elementi 5 µm 5000x kV:20.0; k) Ru Elementi 5 µm 5000x kV:20.0; l) C, O, Ru, Elementlerinin karışımı 5000x 5 µm.....	60
Şekil 4.16. [rGO] _o / [RuO ₂] _o = 1:1; 1:2; 1:3 oranlarındaki nanokompozitlerin FTIR-ATR grafiği.....	61
Şekil 4.17. rGO / RuO ₂ nanokompozitlerin ([rGO] _o / [RuO ₂] _o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki CV grafiği. [rGO] _o / [RuO ₂] _o = 1:1 a)Tarama hızı 1 mVs ⁻¹ ile 1000 mVs ⁻¹ arası; b) Tarama hızı 10 mVs ⁻¹ ile 1000 mVs ⁻¹ arası; c) Tarama hızı 1 mVs ⁻¹ ile 8 mVs ⁻¹ arası; [rGO] _o / [RuO ₂] _o = 1:2 d) Tarama hızı 1 mVs ⁻¹ ile 1000 mVs ⁻¹ arası; e) Tarama hızı 10 mVs ⁻¹ ile 1000 mVs ⁻¹ arası; f) Tarama hızı 1 mVs ⁻¹ ile 8 mVs ⁻¹ arası; [rGO] _o / [RuO ₂] _o = 1:3g) Tarama hızı 1 mVs ⁻¹ ile 1000 mVs ⁻¹ arası; h) Tarama hızı 10 mVs ⁻¹ ile 1000 mVs ⁻¹ arası; i) Tarama hızı 1 mVs ⁻¹ ile 8 mVs ⁻¹ arası.....	62
Şekil 4.18. rGO / RuO ₂ nanokompozitin ([rGO] _o / [RuO ₂] _o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki Tarama hızı ile C _{sp} arasındaki grafiği. Tarama hızı 0,001 Vs ⁻¹ ile 1 Vs ⁻¹ arasında değişmekte.....	63
Şekil 4.19. rGO / RuO ₂ nanokompozitin ([rGO] _o / [RuO ₂] _o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki CV yöntemi kullanılarak elde edilen enerji ve güç yoğunluğu (Ragone) grafiği.....	64
Şekil 4.20. rGO / RuO ₂ nanokompozitin ([rGO] _o / [RuO ₂] _o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki GCD grafiği. [rGO] _o / [RuO ₂] _o = 1:1 a) 0,1 mA ile 50 mA	65

arası; b) 0,1 mA ile 5 mA arası; c) 10 mA ile 50 mA arası; [rGO] _o / [RuO ₂] _o = 1:2 d) 0,1 mA ile 50 mA arası; e) 0,1 mA ile 5 mA arası; f) 10 mA ile 50 mA arası; [rGO] _o / [RuO ₂] _o = 1:3 g) 0,1 mA ile 50 mA arası; h) 0,1 mA ile 5 mA arası; i) 10 mA ile 50 mA arası.....	
Şekil 4.21. rGO / RuO ₂ nanokompozitin ([rGO] _o / [RuO ₂] _o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki Akım ile C _{sp} değişim grafiği.....	66
Şekil 4.22. rGO / RuO ₂ nanokompozitin ([rGO] _o / [RuO ₂] _o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki GCD yöntemi kullanılarak enerji ve güç yoğunluğu (Ragone) grafiği.....	67
Şekil 4.23. rGO / RuO ₂ nanokompozitin ([rGO] _o / [RuO ₂] _o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki 100000 Hz ile 0,01 Hz arasındaki EES grafikleri; a) Nyquist grafiği; b) Admitans grafiği; c) Bode–magnitude grafiği; d) Bode-faz grafiği.	68
Şekil 4.24. rGO / RuO ₂ nanokompozitin ([rGO] _o / [RuO ₂] _o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki stabilite grafiği ölçümleri. 0,1 V s ⁻¹ tarama hızındaki ve 1000 döngü ile CV yöntemiyle alındı.....	69
Şekil 4.25. rGO / RuO ₂ / PANİ nanokompozitin ([rGO] _o / [RuO ₂] _o / [ANİ] _o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki SEM görüntülerinin farklı büyütme miktarlarındaki görüntüleri. [rGO] _o / [RuO ₂] _o / [ANİ] _o = 1:1:1; a) 2 µm büyütme; b) 4 µm büyütme; c) 10 µm büyütme; [rGO] _o / [RuO ₂] _o / [ANİ] _o = 1:1:3; d) 2 µm büyütme; e) 4 µm büyütme; f) 10 µm büyütme; [rGO] _o / [RuO ₂] _o / [ANİ] _o = 1:1:5; g) 2 µm büyütme; h) 4 µm büyütme; i) 10 µm büyütme.....	71
Şekil 4.26. rGO / RuO ₂ / PANİ nanokompozitin ([rGO] _o / [RuO ₂] _o / [ANİ] _o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki EDAX element görüntüleri. [rGO] _o / [RuO ₂] _o / [ANİ] _o = 1:1:1; a) C Elementi 10 µm 2500x kV:20.0; b) N Elementi 10 µm 2500x kV:20.0; c) O Elementi 10 µm 2500x kV:20.0; d) Ru, Elementi 10 µm 2500x kV:20.0; e) C, N, O, Ru elementlerinin karışımları 2500x 10 µm; [rGO] _o / [RuO ₂] _o / [ANİ] _o = 1:1:3; f) C Elementi 10 µm 4000x kV:20.0; g) N Elementi 10 µm 4000x kV:20.0; h) O Elementi 10 µm 4000x kV:20.0; i) Ru, Elementi 10 µm 2500x kV:20.0; j) C, N, O, Ru elementlerinin karışımları 4000x 10 µm; [rGO] _o / [RuO ₂] _o / [ANİ] _o = 1:1:5; j) C Elementi 10 µm 4000x kV:20.0; k) N Elementi 10 µm 4000x kV:20.0; l) O Elementi 10 µm 4000x kV:20.0; m) Ru, Elementi 10 µm 2500x kV:20.0; n) C, N, O, Ru elementlerinin karışımları 4000x 10 µm.....	72
Şekil 4.27. [rGO] _o / [RuO ₂] _o / [ANİ] _o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5 oranlarındaki nanokompozitlerin FTIR-ATR grafiği.....	73
Şekil 4.28. rGO / RuO ₂ / PANİ nanokompozitin ([rGO] _o / [RuO ₂] _o / [ANİ] _o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki CV grafiği. [rGO] _o / [RuO ₂] _o / [ANİ] _o = 1:1:1; a)Tarama hızı 1 mVs ⁻¹ ile 1000 mVs ⁻¹ arası; b) Tarama hızı 10 mVs ⁻¹ ile 1000 mVs ⁻¹ arası; c) Tarama hızı 1 mVs ⁻¹ ile 8 mVs ⁻¹ arası [rGO] _o / [RuO ₂] _o / [ANİ] _o = 1:1:3; d) Tarama hızı 1 mVs ⁻¹ ile 1000 mVs ⁻¹ arası; e) Tarama hızı 10 mVs ⁻¹ ile 1000 mVs ⁻¹ arası; f) Tarama hızı 1 mVs ⁻¹ ile 8 mVs ⁻¹ arası [rGO] _o / [RuO ₂] _o / [ANİ] _o 1:1:5; g) Tarama hızı 1 mVs ⁻¹ ile 1000 mVs ⁻¹ arası; h) Tarama hızı 10 mVs ⁻¹ ile 1000 mVs ⁻¹ arası; i) Tarama hızı 1 mVs ⁻¹ ile 8 mVs ⁻¹ arası.....	74
Şekil 4.29. rGO / RuO ₂ / PANİ nanokompozitin ([rGO] _o / [RuO ₂] _o / [ANİ] _o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki Tarama hızı ile C _{sp} arasındaki grafiği. Tarama hızı 0,001 Vs ⁻¹ ile 1 Vs ⁻¹ arasında değişmektedir.....	75
Şekil 4.30. rGO / RuO ₂ / PANİ nanokompozitin ([rGO] _o / [RuO ₂] _o / [ANİ] _o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki CV yöntemi kullanılarak elde edilen enerji ve güç	76

	yoğunluğu (Ragone) grafiği.....	
Şekil 4.31.	rGO / RuO ₂ / PANİ nanokompozitin ([rGO] _o / [RuO ₂] _o / [ANİ] _o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki GCD grafiği. [rGO] _o / [RuO ₂] _o / [ANİ] _o = 1:1:1 a) 0,1 mA ile 50 mA arası; b) 0,1 mA ile 5 mA arası; c) 10 mA ile 50 mA arası; [rGO] _o / [RuO ₂] _o / [ANİ] _o = 1:1:3 d) 0,1 mA ile 50 mA arası; e) 0,1 mA ile 5 mA arası; f) 10 mA ile 50 mA arası; [rGO] _o / [RuO ₂] _o / [ANİ] _o = 1:1:5 g) 0,1 mA ile 50 mA arası; h) 0,1 mA ile 5 mA arası; ı) 10 mA ile 50 mA arası.....	77
Şekil 4.32.	rGO / RuO ₂ / PANİ nanokompozitin ([rGO] _o / [RuO ₂] _o / [ANİ] _o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki Akım ile C _{sp} değişim grafiği.....	78
Şekil 4.33.	rGO / RuO ₂ / PANİ nanokompozitin ([rGO] _o / [RuO ₂] _o / [ANİ] _o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki GCD yöntemi kullanılarak enerji ve güç yoğunluğu (Ragone) grafiği.....	79
Şekil 4.34.	rGO / RuO ₂ / PANİ nanokompozitin ([rGO] _o / [RuO ₂] _o / [ANİ] _o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki 100000 Hz ile 0,01 Hz arasındaki EES grafikleri; a) Nyquist grafiği; b) Admitans; grafiği; c) Bode–magnitude grafiği; d) Bode–faz grafiği.....	80
Şekil 4.35.	rGO / RuO ₂ / PANİ nanokompozitin ([rGO] _o / [RuO ₂] _o / [ANİ] _o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki stabilite grafiği ölçümleri. 0,1 V s ⁻¹ tarama hızındaki ve 1000 döngü ile CV yöntemiyle alındı.....	81
Şekil 4.36.	MWCNT / RuO ₂ nanokompozitin ([MWCNT] _o / [RuO ₂] _o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki SEM görüntülerinin farklı büyütme miktarlarındaki görüntüleri. [MWCNT] _o / [RuO ₂] _o = 1:1 a) 4 µm büyütme; b) 20 µm büyütme; c) 500 nm büyütme; [MWCNT] _o / [RuO ₂] _o = 1:2 d) 4 µm büyütme; e) 10 µm büyütme; f) 20 µm büyütme; [MWCNT] _o / [RuO ₂] _o = 1:3 g) 4 µm büyütme; h) 10 µm büyütme; ı) 20 µm büyütme.....	83
Şekil 4.37.	[MWCNT] _o / [RuO ₂] _o = 1:1; 1:2; 1:3 oranlarındaki nanokompozitlerinin FTIR-ATR grafiği.....	84
Şekil 4.38.	MWCNT / RuO ₂ nanokompozitin ([MWCNT] _o / [RuO ₂] _o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki CV grafiği. [MWCNT] _o / [RuO ₂] _o = 1:1 a) Tarama hızı 1 mVs ⁻¹ ile 1000 mVs ⁻¹ arası; b) Tarama hızı 10 mVs ⁻¹ ile 1000 mVs ⁻¹ arası; c) Tarama hızı 1 mVs ⁻¹ ile 8 mVs ⁻¹ arası; [MWCNT] _o / [RuO ₂] _o = 1:2 d) Tarama hızı 1 mVs ⁻¹ ile 1000 mVs ⁻¹ arası; e) Tarama hızı 10 mVs ⁻¹ ile 1000 mVs ⁻¹ arası; f) Tarama hızı 1 mVs ⁻¹ ile 8 mVs ⁻¹ arası; [MWCNT] _o / [RuO ₂] _o = 1:3 Tarama hızı; g) 1 mVs ⁻¹ ile 1000 mVs ⁻¹ arası; h) Tarama hızı 10 mVs ⁻¹ ile 1000 mVs ⁻¹ arası; ı) Tarama hızı 1 mVs ⁻¹ ile 8 mVs ⁻¹ arası.....	85
Şekil 4.39.	MWCNT / RuO ₂ nanokompozitin ([MWCNT] _o / [RuO ₂] _o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki Tarama hızı ile C _{sp} arasındaki grafiği. Tarama hızı 0,001 Vs ⁻¹ ile 1 Vs ⁻¹ arasında değişmektedir.....	86
Şekil 4.40.	MWCNT / RuO ₂ nanokompozitin ([MWCNT] _o / [RuO ₂] _o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki oranlarındaki CV yöntemi kullanılarak elde edilen enerji ve güç yoğunluğu (Ragone) grafiği.....	87
Şekil 4.41.	MWCNT / RuO ₂ nanokompozitin ([MWCNT] _o / [RuO ₂] _o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki GCD grafiği. [MWCNT] _o / [RuO ₂] _o = 1:1 a) 0,1 mA ile 50 mA arası; b) 0,1 mA ile 5 mA arası; c) 10 mA ile 50 mA arası; [MWCNT] _o / [RuO ₂] _o = 1:2 d) 0,1 mA ile 50 mA arası; e) 0,1 mA ile 5 mA arası; f) 10 mA ile 50 mA arası; [MWCNT] _o / [RuO ₂] _o = 1:3 g) 0,1 mA ile 50 mA arası; h) 0,1 mA ile 5 mA arası; ı) 10 mA ile 50 mA arası.....	88
Şekil 4.42.	MWCNT / RuO ₂ nanokompozitin ([MWCNT] _o / [RuO ₂] _o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki Akım ile C _{sp} değişim grafiği.....	89

Şekil 4.43. MWCNT / RuO ₂ nanokompozitin ([MWCNT] _o / [RuO ₂] _o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki GCD yöntemi kullanılarak enerji ve güç yoğunluğu (Ragone) grafiği.....	90
Şekil 4.44. MWCNT / RuO ₂ nanokompozitin ([MWCNT] _o / [RuO ₂] _o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki 100000 Hz ile 0,01 Hz arasındaki EES grafikleri; a) Nyquist grafiği; b) Admitans grafiği; c) Bode–magnitude grafiği; d) Bode-faz grafiği.	91
Şekil 4.45. MWCNT / RuO ₂ nanokompozitin ([MWCNT] _o / [RuO ₂] _o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki stabilite grafiği ölçümleri. 0,1 V s ⁻¹ tarama hızındaki ve 1000 döngü ile CV yöntemiyle alındı.....	92
Şekil 4.46. Fulleren / RuO ₂ nanokompozitin ([Fulleren] _o / [RuO ₂] _o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki SEM görüntülerinin farklı büyütme miktarlarındaki görüntüleri. [Fulleren] _o / [RuO ₂] _o = 1:1 a) 2 µm büyütme; b) 10 µm büyütme; c) 20 µm büyütme; [Fulleren] _o / [RuO ₂] _o = 1:2 d) 2 µm büyütme; e) 10 µm büyütme; f) 20 µm büyütme; [Fulleren] _o / [RuO ₂] _o = 1:3 g) 2 µm büyütme; h) 10 µm büyütme; ı) 20 µm büyütme.....	93
Şekil 4.47. Fulleren / RuO ₂ nanokompozitin ([Fulleren] _o / [RuO ₂] _o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki EDAX element görüntüleri. [Fulleren] _o / [RuO ₂] _o = 1:1 a) C Elementi 5 µm 5000x kV:20.0; b) O Elementi 5 µm 5000x kV:20.0; c) Ru Elementi 5 µm 5000x kV:20.0; d) C, O, Ru, Elementlerinin karışımı 5000x 5 µm; [Fulleren] _o / [RuO ₂] _o = 1:2 e) C Elementi 10 µm 4000x kV:20.0; f) O Elementi 10 µm 4000x kV:20.0; g) Ru Elementi 10 µm 4000x kV:20.0; h) C, O, Ru, Elementlerinin karışımı 4000x 10 µm; [Fulleren] _o / [RuO ₂] _o = 1:3 ı) C Elementi 10 µm 4000x kV:20.0; i) O Elementi 10 µm 4000x kV:20.0; j) Ru Elementi 10 µm 4000x kV:20.0; k) C, O, Ru, Elementlerinin karışımı 4000x 10 µm.....	94
Şekil 4.48. [Fulleren] _o / [RuO ₂] _o = 1:1; 1:2; 1:3 oranlarındaki nanokompozitlerin FTIR-ATR grafiği.....	95
Şekil 4.49. Fulleren / RuO ₂ nanokompozitin ([Fulleren] _o / [RuO ₂] _o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki CV grafiği. [Fulleren] _o / [RuO ₂] _o = 1:1 a) Tarama hızı 1 mVs ⁻¹ ile 1000 mVs ⁻¹ arası; b) Tarama hızı 10 mVs ⁻¹ ile 1000 mVs ⁻¹ arası; c) Tarama hızı 1 mVs ⁻¹ ile 8 mVs ⁻¹ arası; [Fulleren] _o / [RuO ₂] _o = 1:2 d) Tarama hızı 1 mVs ⁻¹ ile 1000 mVs ⁻¹ arası e) Tarama hızı 10 mVs ⁻¹ ile 1000 mVs ⁻¹ arası; f) Tarama hızı 1 mVs ⁻¹ ile 8 mVs ⁻¹ arası; [Fulleren] _o / [RuO ₂] _o = 1:3 Tarama hızı g) 1 mVs ⁻¹ ile 1000 mVs ⁻¹ arası; h) Tarama hızı 10 mVs ⁻¹ ile 1000 mVs ⁻¹ arası; ı) Tarama hızı 1 mVs ⁻¹ ile 8 mVs ⁻¹ arası.....	96
Şekil 4.50. Fulleren / RuO ₂ nanokompozitin ([Fulleren] _o / [RuO ₂] _o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki Tarama hızı ile C _{sp} arasındaki grafiği. Tarama hızı 0,001 Vs ⁻¹ ile 1 Vs ⁻¹ arasında değişmektedir.....	97
Şekil 4.51. Fulleren / RuO ₂ nanokompozitin ([Fulleren] _o / [RuO ₂] _o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki CV yöntemi kullanılarak elde edilen enerji ve güç yoğunluğu (Ragone) grafiği.....	98
Şekil 4.52. Fulleren / RuO ₂ nanokompozitin ([Fulleren] _o / [RuO ₂] _o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki GCD grafiği. [Fulleren] _o / [RuO ₂] _o = 1:1 a) 0,1 mA ile 50 mA arası; b) 0,1 mA ile 5 mA arası; c) 10 mA ile 50 mA arası; [Fulleren] _o / [RuO ₂] _o = 1:2 d) 0,1 mA ile 50 mA arası; e) 0,1 mA ile 5 mA arası; f) 10 mA ile 50 mA arası; [Fulleren] _o / [RuO ₂] _o = 1:3 g) 0,1 mA ile 50 mA arası; h) 0,1 mA ile 5 mA arası; ı) 10 mA ile 50 mA arası.....	99
Şekil 4.53. Fulleren / RuO ₂ nanokompozitin ([Fulleren] _o / [RuO ₂] _o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki Akım ile C _{sp} değişim grafiği.....	100
Şekil 4.54. Fulleren / RuO ₂ nanokompozitin ([Fulleren] _o / [RuO ₂] _o = 1:1; 1:2; 1:3)	101

oranlarındaki GCD yöntemi kullanılarak enerji ve güç yoğunluğu (Ragone) grafiği.....	
Şekil 4.55. Fulleren / RuO ₂ nanokompozitin ([Fulleren] _o / [RuO ₂] _o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki 100000 Hz ile 0,01 Hz arasındaki EES grafikleri. a) Nyquist grafiği; b) Admitans grafiği; c) Bode–magnitude grafiği; d) Bode-faz grafiği.	102
Şekil 4.56. Fulleren / RuO ₂ nanokompozitin ([Fulleren] _o / [RuO ₂] _o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki stabilite grafiği ölçümleri. 100 mV s ⁻¹ tarama hızındaki ve 1000 döngü ile CV metodu ile alındı.....	103
Şekil 4.57. rGO / RuO ₂ / PVK nanokompozitin ([rGO] _o / [RuO ₂] _o / [9-VK] _o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki SEM görüntülerinin farklı büyütme miktarlarındaki görüntüleri. [rGO] _o / [RuO ₂] _o / [9-VK] _o = 1:1:1; a) 2 µm büyütme; b) 4 µm büyütme; c) 10 µm büyütme; [rGO] _o / [RuO ₂] _o / [9-VK] _o = 1:1:3; d) 2 µm büyütme; e) 4 µm büyütme; f) 10 µm büyütme; [rGO] _o / [RuO ₂] _o / [9-VK] _o = 1:1:5; g) 2 µm büyütme; h) 4 µm büyütme; i) 10 µm büyütme.....	105
Şekil 4.58. rGO / RuO ₂ / PVK nanokompozitin ([rGO] _o / [RuO ₂] _o / [9-VK] _o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki EDAX element görüntüleri. [rGO] _o / [RuO ₂] _o / [9-VK] _o = 1:1:1; a) C Elementi 10 µm 2500x kV:20.0; b) N Elementi 10 µm 2500x kV:20.0; c) O Elementi 10 µm 2500x kV:20.0; d) Ru, Elementi 10 µm 2500x kV:20.0; e) C, N, O, Ru elementlerinin karışımları 2500x 10 µm; [rGO] _o / [RuO ₂] _o / [9-VK] _o = 1:1:3; f) C Elementi 5 µm 5000x kV:20.0; g) N Elementi 5 µm 5000x kV:20.0; h) O Elementi 5 µm 5000x kV:20.0; i) Ru, Elementi 5 µm 500x kV:20.0; j) C, N, O, Ru elementlerinin karışımları 5000x 5 µm; [rGO] _o / [RuO ₂] _o / [9-VK] _o = 1:1:5; j) C Elementi 5 µm 5000x kV:20.0; k) N Elementi 5 µm 5000x kV:20.0; l) O Elementi 5 µm 5000x kV:20.0; m) Ru, Elementi 5 µm 500x kV:20.0; n) C, N, O, Ru elementlerinin karışımları 5000x 5 µm.....	106
Şekil 4.59. [rGO] _o / [RuO ₂] _o / [9-VK] _o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5 oranlarındaki nanokompozitlerin FTIR-ATR grafiği.....	107
Şekil 4.60. [rGO] _o / [RuO ₂] _o / [9-VK] _o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5 oranlarındaki nanokompozitlerin Azot gazı Adsorpsiyon-Desorpsiyon grafiği.....	108
Şekil 4.61. [rGO] _o / [RuO ₂] _o / [9-VK] _o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5 oranlarındaki nanokompozitlerin gözenek büyüklüğü dağılım eğrisi.....	108
Şekil 4.62. rGO / RuO ₂ / PVK nanokompozitin [rGO] _o / [RuO ₂] _o / [9-VK] _o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki CV grafiği. [rGO] _o / [RuO ₂] _o / [9-VK] _o = 1:1:1; a) Tarama hızı 1 mVs ⁻¹ ile 1000 mVs ⁻¹ arası; b) Tarama hızı 10 mVs ⁻¹ ile 1000 mVs ⁻¹ arası; c) Tarama hızı 1 mVs ⁻¹ ile 8 mVs ⁻¹ arası; [rGO] _o / [RuO ₂] _o / [9-VK] _o = 1:1:3; d) Tarama hızı 1 mVs ⁻¹ ile 1000 mVs ⁻¹ arası e) Tarama hızı 10 mVs ⁻¹ ile 1000 mVs ⁻¹ arası; f) Tarama hızı 1 mVs ⁻¹ ile 8 mVs ⁻¹ arası; [rGO] _o / [RuO ₂] _o / [9-VK] _o = 1:1:5; g) Tarama hızı 1 mVs ⁻¹ ile 1000 mVs ⁻¹ arası; h) Tarama hızı 10 mVs ⁻¹ ile 1000 mVs ⁻¹ arası; i) Tarama hızı 1 mVs ⁻¹ ile 8 mVs ⁻¹ arası.....	110
Şekil 4.63. rGO / RuO ₂ / PVK nanokompozitin [rGO] _o / [RuO ₂] _o / [9-VK] _o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki Tarama hızı ile C _{sp} arasındaki grafiği. Tarama hızı 0,001 Vs ⁻¹ ile 1 Vs ⁻¹ arasında değişmektedir.....	111
Şekil 4.64. rGO / RuO ₂ / PVK nanokompozitin [rGO] _o / [RuO ₂] _o / [9-VK] _o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki CV yöntemi kullanılarak elde edilen enerji ve güç yoğunluğu (Ragone) grafiği.....	112
Şekil 4.65. rGO / RuO ₂ / PVK nanokompozitin [rGO] _o / [RuO ₂] _o / [9-VK] _o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki GCD grafiği. [rGO] _o / [RuO ₂] _o / [9-VK] _o = 1:1:1;	113

a) 0,1 mA ile 50 mA arası; b) 0,1 mA ile 5 mA arası; c) 10 mA ile 50 mA arası; [rGO] _o / [RuO ₂] _o / [9-VK] _o = 1:1:3; d) 0,1 mA ile 50 mA arası; e) 0,1 mA ile 5 mA arası; f) 10 mA ile 50 mA arası; [rGO] _o / [RuO ₂] _o / [9-VK] _o = 1:1:5; g) 0,1 mA ile 50 mA arası; h) 0,1 mA ile 5 mA arası; i) 10 mA ile 50 mA arası.....	
Şekil 4.66. rGO / RuO ₂ / PVK nanokompozitin ([rGO] _o / [RuO ₂] _o / [9-VK] _o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki Akım ile C _{sp} değişim grafiği.....	114
Şekil 4.67. rGO / RuO ₂ / PVK nanokompozitin [rGO] _o / [RuO ₂] _o / [9-VK] _o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki GCD yöntemi kullanılarak enerji ve güç yoğunluğu (Ragone) grafiği.....	115
Şekil 4.68. rGO / RuO ₂ / PVK nanokompozitin [rGO] _o / [RuO ₂] _o / [9-VK] _o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki 100000 Hz ile 0,01 Hz arasındaki EES grafikleri. a) Nyquist grafiği; b) Admitans grafiği; c) Bode–magnitude grafiği; d) Bode-faz grafiği.....	116
Şekil 4.69. [rGO] _o / [RuO ₂] _o / [9-VK] _o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5 oranlarındaki stabilite grafiği ölçümleri. 0,1 Vs ⁻¹ tarama hızındaki ve 1000 döngü CV yöntemiyle alındı.....	117
Şekil 4.70. Dikkate alınan elektriksel eşdeğer devreler a) LRQ(CR); b) LR(QR(CR)); c) LR(QR)(CR); d) LR(QR)(QR).....	118
Şekil 4.71. rGO ' in devre analiz grafikleri. Bode-magnitude ve Bode-faz grafiği.....	121
Şekil 4.72. [rGO] _o / [RuO ₂] _o = 1:1 nanokompozitin devre analizi. Bode-magnitude ve Bode-faz grafiği.....	121
Şekil 4.73. [rGO] _o / [RuO ₂] _o = 1:2 nanokompozitin devre analizi. Bode-magnitude ve Bode-faz grafiği.....	122
Şekil 4.74. [rGO] _o / [RuO ₂] _o = 1:3 nanokompozitin devre analizi. Bode-magnitude ve Bode-faz grafiği.....	122
Şekil 4.75. [rGO] _o / [RuO ₂] _o / [ANİ] _o = 1:1:1 nanokompozitin devre analizi. Bode-magnitude ve Bode-faz grafiği.....	123
Şekil 4.76. [rGO] _o / [RuO ₂] _o / [ANİ] _o = 1:1:3 nanokompozitin devre analizi. Bode-magnitude ve Bode-faz grafiği.....	123
Şekil 4.77. [rGO] _o / [RuO ₂] _o / [ANİ] _o = 1:1:5 nanokompozitin devre analizi. Bode-magnitude ve Bode-faz grafiği.....	124
Şekil 4.78. [MWCNT] _o / [RuO ₂] _o = 1:1 nanokompozitin devre analizi. Bode-magnitude ve Bode-faz grafiği.....	124
Şekil 4.79. [MWCNT] _o / [RuO ₂] _o = 1:2 nanokompozitin devre analizi. Bode-magnitude ve Bode-faz grafiği.....	125
Şekil 4.80. [MWCNT] _o / [RuO ₂] _o = 1:3 nanokompozitin devre analizi. Bode-magnitude ve Bode-faz grafiği.....	126
Şekil 4.81. [Fulleren] _o / [RuO ₂] _o = 1:1 nanokompozitin devre analizi. Bode-magnitude ve Bode-faz grafiği.....	126
Şekil 4.82. [Fulleren] _o / [RuO ₂] _o = 1:2 nanokompozitin devre analizi. Bode-magnitude ve Bode-faz grafiği.....	127
Şekil 4.83. [Fulleren] _o / [RuO ₂] _o = 1:3 nanokompozitin devre analizi. Bode-magnitude ve Bode-faz grafiği.....	128
Şekil 4.84. [rGO] _o / [RuO ₂] _o / [9-VK] _o = 1:1:1 nanokompozitin devre analizi. Bode-magnitude ve Bode-faz grafiği.....	129
Şekil 4.85. [rGO] _o / [RuO ₂] _o / [9-VK] _o = 1:1:3 nanokompozitin devre analizi. Bode-magnitude ve Bode-faz grafiği.....	129
Şekil 4.86. [rGO] _o / [RuO ₂] _o / [9-VK] _o = 1:1:5 nanokompozitin devre analizi. Bode-magnitude ve Bode-faz grafiği.....	130

KISALTMALAR

A	: Amper
AC	: Alternatif Akım
ACN	: Asetonitril
ADS	: Ayarlanabilir Değişken Sürücüler
AE	: Alt Elektron
AK	: Aktif Karbon
Al ₂ O ₃	: Alüminyum Oksit
BF ₄	: Tetrafloroborat
C	: Karbon
(Ce(NH ₄) ₂ (NO ₃) ₆	: Amonyum Seryum (IV) Nitrat
C	: Kapasitans
C ₆₀	: Fulleren 60 Karbonlu Top
°C	: Santigrad Derece
C _{DL}	: Çift Katman Kapasitans
C _s	: Özgül Kapasitans
C _{sp}	: Spesifik Kapasitans
C _{xo}	: X Sayılı Karbon Kümesi
CNT	: Karbon Nanotüp
Cm	: Santimetre
CO	: Karbon Mono Oksit
CPE	: Sabit Faz Elemanı
CV	: Döngülü Voltammetri
ÇDCNT	: Çift Duvarlı Karbon Nanotüp
ÇDCNT	: Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
2D	: İki Boyutlu
3D	: Üç Boyutlu
DC	: Doğrusal Akım
DI	: Deiyonize
DNA	: Deoksiribo Nükleik Asit
E	: Potansiyel
E	: Enerji
EÇK	: Elektrokimyasal Çift Katman
EÇKK	: Elektrokimyasal Çift Katmanlı Kondansatör
EDAX	: Enerji Dağılımlı X- Işınları Analizi
EES	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
EMIN	: 1-Etil 3- Metil İmidazolyum
ER	: Elektroeolojik Materyalleri
ES	: Empedans Spektroskopisi
ESR	: Eşdeğer Direnç
(Et ₄ N) ₂ B ₁₂ .F ₁₁ H	: Tetraetilamonyum Dekaflorododekaborat
eV	: ElektroVolt
f	: Frekans
ω	: Açısal Frekans
F	: Farad
FA	: Fiziksel Aktivasyon
Fe	: Demir
FeCl ₃	: Demir Üç Klorür
FTIR-ATR	: Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre- Attenuated Total Reflectance

GCD	: Galvanostatik Şarj / Deşarj
GMO ₂	: Geçiş Metal Oksit
GO	: Grafen Oksit
GPa	: Giga Paskal
h	: Saat
HCl	: Hidroklorik Asit
H ₂ O ₂	: Hidrojen Peroksit
H ₂ SO ₄	: Sülfürik Asit
HSO ₄ ⁻	: Hidrojen Sülfat
I	: Akım
I	: İyot
In ₂ O ₃	: İndiyum Oksit
İS	: İyonik Sıvılar
j	: Hayali Birim
KA	: Kimyasal Aktivasyon
Kg	: Kilogram
KBrO ₃	: Potasyum Bromat
KClO ₃	: Potasyum Klorat
K ₂ CrO ₄	: Potasyum Kromat
KI	: Potasyum İyodür
KIO ₃	: Potasyum İyodat
KMnO ₄	: Potasyum Permanganat
KOH	: Potasyum Hidoksit
KW	: Kilo Watt
L	: Litre
LiAlH ₄	: Lityum Alüminyum
LiCl	: Lityum Klorür
LUMO	: En Düşük Boş Moleküler Orbital
M	: Molar
MGNT	: Maksimum Güç Noktası Takibi
MK	: Metil Karbazol
mS	: Mili Simens
MWCNT	: Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
N	: İnin
N ₂	: Azot
N ₂ H ₄	: Hidrazin
NaBH ₄	: Sodyum Bor Hidrür
NaSO ₄	: Sodyum Sülfat
NH ₃	: Amonyak
NH ₄ Cl	: Amonyum Klorür
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₄	: Amonyum Persülfat
Ni	: Nikel
nm	: Nano Metre
O	: Oksijen
OLED	: Organik Işık Yayan Diyotlar
Ω	: Ohm
P	: Güç
PANi	: Poli Anilin
PC	: Poli Karbonat
PEO	: Poli Etilen Oksit

PVA	: Poli Vinil Alkol
P(9-VK)	: Poli 9- Vinil Karbazol
R	: Direnç
rNA	: Ribonükleik Asit
R ₄ N ⁺	: Tetraalkil Amonyum
R ₄ P ⁺	: Tetraalkil Fosfonyum
R ₄ S ⁺	: Tetraalkil Sülfonyum
Ru	: Rutenyum
RuCl ₃	: Rutenyum Klorür
rGO	: İndirgenmiş Grafen Oksit
RuO ₂	: Rutenyum (IV) Oksit
S	: Simens
SDS	: Sodyum Dodosil Sülfat
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu
SiC	: Silisyum Karbür
Si ₃ N ₄	: Silisyum Nitrür
SiO ₂	: Silisyum Oksit
SMK	: Seramik Matrisli Kompozitler
t	: Zaman
TDCNT	: Tek Duvarlı Karbon Nanotüp
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskopu
TEABF ₄	: Tetra Etil Amonyum Tetra Floro Borat
TiB ₂	: Titanyum Diborür
TiO ₂	: Titanyum Dioksit
UPS	: Kesintisiz Güç Kaynağı
ÜDCNT	: Üç Duvarlı Karbon Nanotüp
V	: Volt
WO ₃	: Tungsten (III) Oksit
Y'	: Gerçek İletkenlik
-Y''	: Hayali İletkenlik
Z	: Empedans Modülü
Z'	: Gerçek Direnç
-Z''	: Hayali Direnç
ZrO ₂	: Zirkonyum Oksit
θ	: Faz Açısı

ÖNSÖZ

Tezimde Karbon bazlı (indirgenmiş grafen oksit, çok duvarlı karbon nanotüp, fulleren) Rutenyum (IV) oksit (RuO_2) ile iletken polimerlerden (polianilin, poli9-vinilkarbazol) kullanılarak elde edilen nanokompozitler ($\text{rGO} / \text{RuO}_2$, $\text{rGO} / \text{RuO}_2 / \text{PANİ}$, $\text{MWCNT} / \text{RuO}_2$, Fulleren / RuO_2 ve $\text{rGO} / \text{RuO}_2 / \text{PVK}$) sentezlenmiştir. Sentezlenen bu nanokompozitler karakterizasyonları (SEM-EDAX, FTIR-ATR, BET, CV, GCD, EES) gibi yöntemlerle incelenmiştir. Her bir elektroaktif nanokompozitin iki elektrotlu süperkapasitör cihazları yapılarak 1 M H_2SO_4 iyonel çözeltisinde elektrokimyasal ölçümleri CV, GCD ve EES ile spesifik kapasitans (C_{sp}), enerji (E) ve güç (P) yoğunlukları ve stabilite sonuçları incelenmiştir. Yapılan tez çalışmasında 4 farklı eşdeğer devre modellemesi [(LRQ(CR), LR(QR)(CR), LR(QR(CR)) ve LR(QR)(QR)] yapılarak elektrokimyasal empedans spektroskopik sonuçları desteklenmiştir.

Poster

- Ates, M., Ozten E., Yildirim M., Synthesis of $\text{rGO}/\text{RuO}_2/\text{PVCz}$ nanocomposites and Supercapacitor evaluations, (Poster presentation), International Conference on Energy and Thermal Engineering: Istanbul 2017, 25-28-April 2017, Istanbul, TURKEY.
- Ates, M., Yildirim, M., The synthesis of rGO/RuO_2 , rGO/PANI , RuO_2/PANI , and $\text{rGO}/\text{RuO}_2/\text{PANI}$ nanocomposites, and their supercapacitors, (Oral presentation, page 19), International Conference on Progresses in Automotive Technologies, ICPAT 2018, 10-12 May 2018, Elite World Prestige Hotel, Istanbul, TURKEY.
- Ates, M., Garip, A., Yoruk, O., Bayrak, Y., Kuzgun, O., Yildirim, M., $\text{rGO}/\text{CuO}/\text{PEDOT}$ Nanocomposite Formation, Characterization and Electrochemical Performences for Supercapacitors (Poster presentation), International Conference on Physical Chemistry and Functional Materials, (PCFM'18), 19-21 June 2018, Firat University, Elazig, TURKEY.
- Ates, M., Yildirim, M., $\text{rGO}/\text{RuO}_2/\text{PANI}$ Nanocomposite Synthesis and their Supercapacitor via Electrochemical Circuit Evaluations, (Poster presentation), International Conference on Physical Chemistry and Functional Materials, (PCFM'18), 19-21 June 2018, Firat University, Elazig, TURKEY.
- Ates, M., Yoruk, O., Bayrak, Y., Kuzgun, O., Yildirim, M., Ozkan, H., Synthesis of $\text{rGO}/\text{TiO}_2/\text{PEDOT}$ Nanocomposites and their Charcaterizations, (Poster presentation), International Conference on Physical Chemistry and Functional Materials, (PCFM'18), 19-21 June 2018, Firat University, Elazig, TURKEY.

Ates, M., Yoruk, O., Bayrak, Y., Kuzgun, O., Yildirim, M., Ozkan, H., Supercapacitor device performances of rGO/TiO₂/PEDOT Nanocomposites and Equivalent Circuit Models, (Poster presentation), International Conference on Physical Chemistry and Functional Materials, (PCFM'18), 19-21 June 2018, Firat University, Elazig, TURKEY.

1. GİRİŞ

Hızla artan insan nüfusu nedeniyle, geçmişten günümüze kadar gelen fosil yakıtların bilinçsizce kullanımı artmakta olup küresel ısınma hızla ilerlemektedir. Ortaya çıkan problemlerin azaltılması amacıyla güneş, rüzgâr ve su gibi yenilenebilir temiz enerji kaynaklarının ve depolama teknolojilerinin geliştirilmesi önem kazanmaktadır. Son yüzyıllık süreçte güneş enerjisi hücreleri, lityum iyon bataryaları, foto-termal dönüşüm ve süperkapasitörler gibi farklı uygulama alanlarında enerji depolama ve dönüşümü ile ilgili yeni teknolojilere olan ilgi artmaktadır (Su ve ark. 2017). Bu elektrokimyasal enerji depolama ve dönüşüm sistemleri arasında, iyi döngü kararlılığı, yüksek güç yoğunluğu ve mükemmel elektrokimyasal tersinirliğe sahip olan süperkapasitörler, giyilebilir ve taşınabilir elektronik malzemeler, yedek güç depolama, elektrikli araçlar gibi geniş uygulama potansiyeline sahiptirler (Yu ve ark. 2017) . Süperkapasitörler çevre ve enerji kirliliğini önlemek ve insanın yaşam kalitesini arttırmak için önemli bir etkiye sahiptirler. Ayrıca ekonomi, bilim, teknoloji ve günlük yaşamda yaygın olarak kullanılırlar. Süperkapasitör çalışmaları bilim insanları tarafından, yeni bir ilgi alanı haline gelmiştir (Li ve ark. 2017) .

İletken polimerler, son yıllarda polimer dünyasında ilgi uyandıran bir konu haline gelmişlerdir (Han ve ark. 2017) . İletken polimerler, yapısında konjuge π bağları bulunduran, ayrıca polimer zinciri boyunca elektron göçüne izin verebilen polimerlerdir (Khatoon ve Ahmad 2017). İletken polimerlerin sahip olduğu delokalize π elektron sistemi, yapıya benzersiz optik ve elektriksel özellik kazandırır (Rahman ve ark. 2008) . Çevresel kararlılığı, düşük maliyetli oluşu, sentez kolaylığı ve özel katkılama işlemleri ele alındığında, polianilin, polipirrol, politiyofen, polivinilkarbazol ve polikarbazol en yoğun olarak çalışılan iletken polimerler arasındadır. İletken polimerler yaygın olarak iki yöntem ile sentezlenebilir. Bunlar; kimyasal polimerizasyon ve elektrokimyasal polimerizasyondur. Kimyasal polimerizasyon yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Ayrıca basamaklı polimerizasyon ve zincir büyütme polimerizasyon olmak üzere ikiye ayrılır (Guimard ve ark. 2007). Düşük maliyetli olması, kolay işlenebilirliği, farklı metal / metaloid iletken polimerlerin sentezi için alternatif yollar oluşturması nedeniyle çok tercih edilen bir yöntemdir (Chen ve Tsai 1993). Bu polimerizasyon tipinde elektrot kullanımına ihtiyaç yoktur. Polimerizasyon sırasında ortamda bir oksidan veya katalizörün bulunması monomerin yükseltgenmesi için gereklidir (Kumar ve Sharma 1998).

Karbon yapılı nano malzemelerin sahip olduğu gözenekli yapısı, asidik ve bazik koşullara karşı yüksek mukavemet, düşük maliyet, kolay elde edilebilirliği, iyi geri dönüşüm özellikleri, düşük yoğunluğu, çok çeşitli üretim ve modifikasyon metotlarına sahip olması gibi üstün özellikleri neticesinde bilim dünyasının odak noktası olmayı başarmıştır (Yang ve ark. 2011) . Sahip olduğu fazla sayıdaki morfolojileri, ona geniş bir enerji ve çevresel uygulama alanı sağlar ve onu yaygın olarak kullanılan bir malzeme haline getirmiştir. Karbon doğada en bol bulunan element olup çeşitli allotrop formlarında bulunur; grafit, elmas, karbon siyahı, fulleren, karbon nanotüp, grafendir (Trogadas ve ark. 2014).

Son yıllarda enerji uygulamaları ve çevresel araştırmalar için karbon ve karbon bazlı nano yapıların özelliklerinin iyileştirilmesi ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmaya başlanmıştır (Wang ve ark. 2018, Xu ve ark. 2018).

Enerji depolama ve dönüşümü uygulamaları için aktif malzemeler olarak geçiş metal oksitleri geniş bir inceleme alanına sahiptir. Metal oksitler güneş pilleri, elektrokimyasal kataliz, yakıt hücreleri, lityum iyon bataryaları ve süperkapasitörler için elektrot malzemesi olarak çeşitli uygulama alanlarına sahiptirler (Wang ve ark. 2015).

Metal oksitler doğada bulunma yüzdesi yüksek olması, sentez kolaylığı, ucuz olması ve yüksek foto ve elektrokimyasal kararlılığa sahip olmaları nedeniyle elektrokimyasal enerji depolama, dönüşüm ve kataliz uygulamaları için önemli bir malzeme türü haline gelmişlerdir (Wang ve ark. 2017).

Nano gözenekli yapıda bulunan elektrotlar yüksek güç yoğunluğuna ulaşabilmek için lityum iyon bataryaları ve süperkapasitör gibi sarj depolama cihazları için kritik olan iyon difüzyonunu kolay hale getirir (Wang ve ark. 2012).

Metal oksitlerin zayıf elektriksel iletkenliği, elektrokimyasal enerji depolama ve elektrokimyasal kataliz için performanslarını da etkiler. Oldukça dirençli metal oksitler genellikle şarj depolama cihazları ve katalitik reaksiyonlar için yüksek kapasiteleri ancak düşük hızlarda sağlarlar, bunun nedeni iç dirence bağlı olarak enerjinin büyük bir kısmı kaybolur (Wang ve ark. 2017).

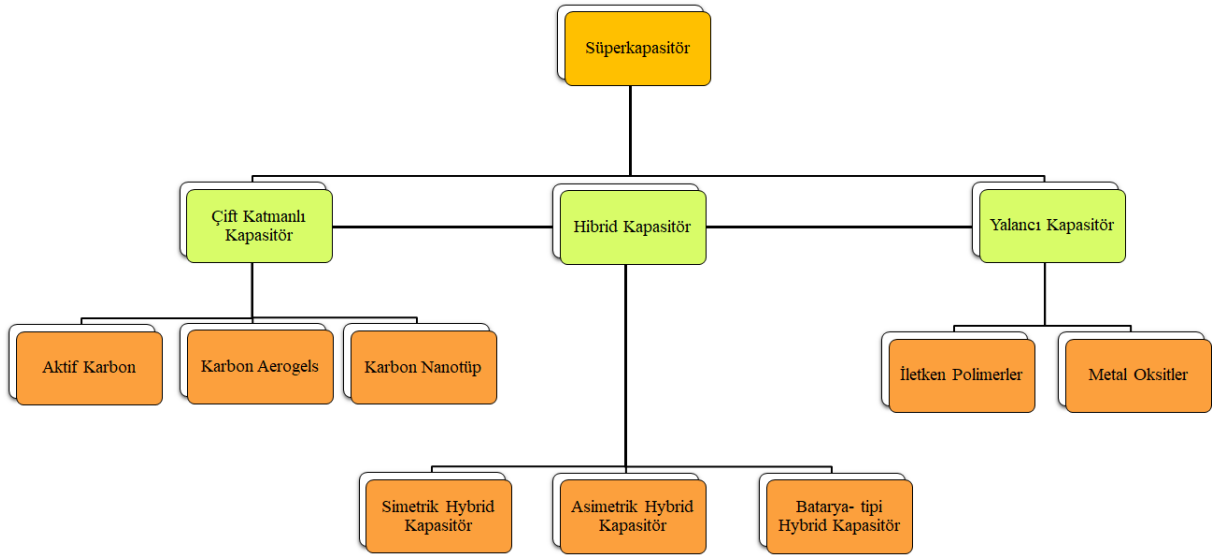
Nanokompozitler, fazlardan en az birinin nano ölçek aralığında boyutlara sahip olduğu kompozitler olarak tanımlanır. Nanomalzemeler ve nanokompozitler, tıp, gıda ambalajı, doku mühendisliği, kozmetik, tekstil, tarım, optoelektronik cihazlar, otomotiv endüstrisi ve havacılık mühendisliği gibi çeşitli uygulamalarda tanıtıldı. Nanokompozitler, sıra dışı özellikleri, benzersiz tasarım kapasitesi, çevre dostu yapısı, kolay üretilmesi ve maliyet etkinliği nedeniyle hem bilimsel hem de endüstriyel düzeyde popülerdir (Kumar ve ark. 2018). Nanopartiküllerin belirli bir malzemenin (polimer, metal veya seramik) matriksine

dahil edilmesi, mükemmel gibi yeni özelliklerini geliştirir. Özellikle, polimerik nanokompozitler, özel gereksinimleri karşılamak amacıyla fonksiyonel gruplar içeren polimerin tasarlanması için geniş bir araştırma alanı olması bakımından büyük avantajlar sağlar (Li ve ark. 2015). Polimer nanokompozitler genellikle inorganik nanomateryallerin dağıldığı bir organik matris içerir. Burada, inorganik bileşenler tipik olarak nanopartiküller, nanotüpler, nanokatmanlar, nanoteller, nanokil ve benzerlerini içerirken, organik matris esas olarak sentetik polimerler veya biyo makro moleküller anlamına gelir. Polimer nanokompozitler bu nedenle atık su arıtımı (Heydarifard ve ark. 2018), doku mühendisliği (Okamoto ve John 2013), elektrokimyasal sensörler (Sauerbrunn ve ark. 2015), ilaç verme (Dahiya ve ark. 2017), gıda işleme (Maisanaba ve ark. 2014), şeffaf ince filmler (Kumar ve ark. 2018) ve biyomedikal uygulamalar (Owens ve ark. 2016) gibi çeşitli uygulamalarda kullanılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Süperkapasitörler

Elektrokimyasal cihaz, süperkapasitör olarak adlandırılır. Süperkapasitörler, sıradan kapasitörlere kıyasla daha tatmin edici enerji yoğunluğu; pillere kıyasla ise daha yüksek güç yoğunluğu sahiptir (Jhoa ve ark. 2015). Diğer enerji depolama sistemlerine kıyasla süperkapasitörler hızlı şarj edilebilir ve uzun döngü ömürlüdür. Süperkapasitörün öne çıkan özellikleri; hızlı şarj etmesi, şarjı hızlı boşaltması, yüksek güç yoğunluğu, yüksek hız kapasitesi ve sıradan kondansatörler ile bataryalar arasındaki boşluğu doldurabilmesidir.



Şekil 2.1. Farklı süperkapasitörlerin sınıflandırılması

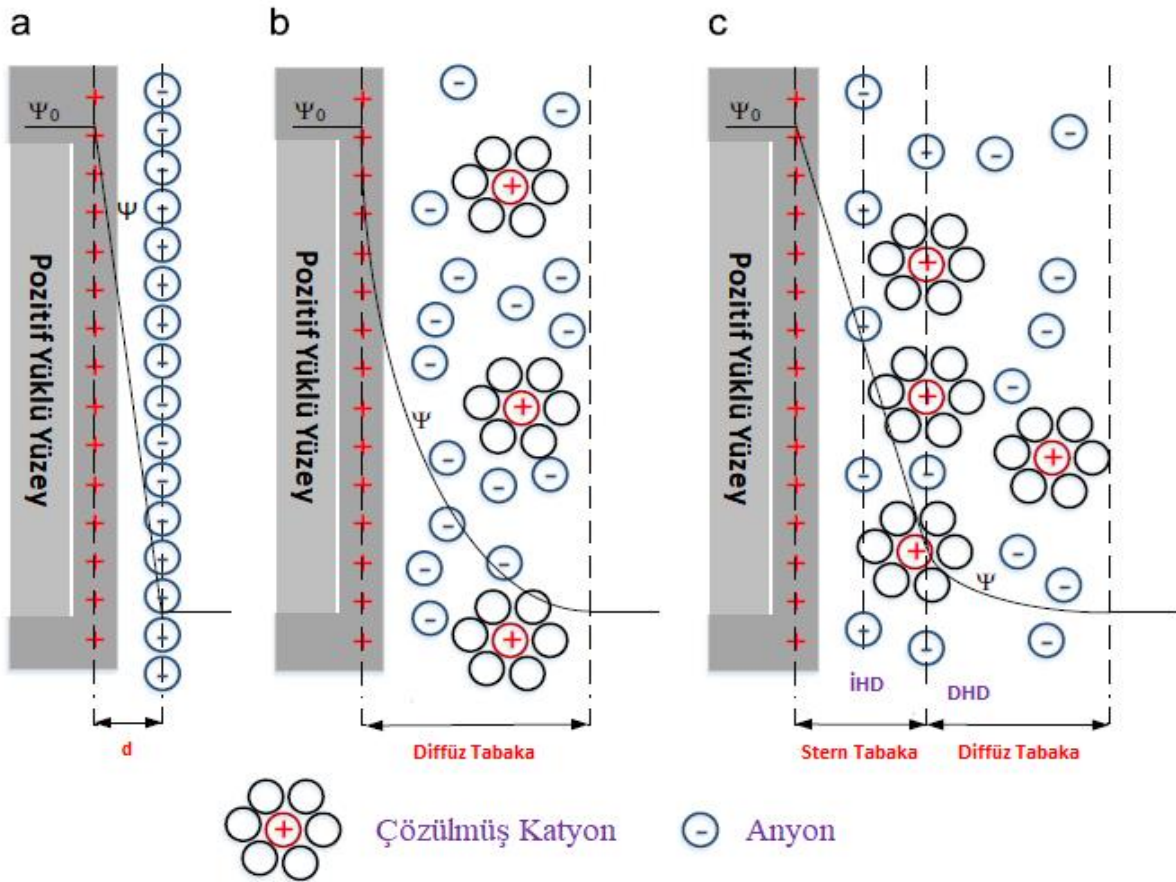
Süperkapasitörler genel olarak Elektrokimyasal Çift Katmanlı Kondansatörler (EÇKK) olarak isimlendirilirler. EÇKK ismi, süperkapasitörün enerji depoladığı mekanizma yani elektriksel çift katmandan gelmektedir. Ancak bu süperkapasitörün enerji depoladığı tek yol olmamakla birlikte bu kapasitans ayrıca yalancı süperkapasitör de olabilir. EÇKK ismi tüm anlamı kapsamadığından süperkapasitörler elektrokimyasal kondansatörler olarak adlandırılacaktır. Elektrokimyasal kondansatörler yüksek miktarda şarj depolayan ve çok düşük (Eşdeğer Seri Direnci) ESR'ye sahip elektrikli bir cihazdır. Süperkapasitörlerde kullanımı tercih edilen elektrot malzemeleri ve elektrolitler kapasitörün tipini belirler. Süperkapasitörler, şarj depolama mekanizması olarak Elektrostatik, Elektrokimyasal ve Hibrit olmak üzere Şekil 2.1. de görüldüğü gibi üç tipe ayrılır. Elektrostatik kapasitörler için Karbon, Karbon Nanotüpler (CNT), Karbon Aerojel ve grafit türevleri gibi elektrot malzemeleri en doğru seçimlerdir. Bu malzemeler yapısı itibariyle daha büyük bir yüzey alanı (2000 m²) ve şarj depolanması için elektriksel alanlar sağlamaktadır (Frackowiak ve Beguin 2001). Ayrıca bu karbon ve karbon bazlı elektrot malzemelerin iletkenliği oldukça iyidir. Yalancı kapasitörler için metal oksitler ve iletken polimerler, çok yaygın bir şekilde kullanılan elektrotlardır. Hızlı ve geri dönüşümlü elektrokimyasal reaksiyonları, yalancı kapasitif bir malzemenin olmazsa olmazıdır. Hibrit kapasitörler; elektrostatik elektrot, yalancı kapasitif elektrot ve akü elektrotunda bulunan malzemelerin ortak kullanılması sonucu elde edilen yeni bir tip elektrot malzemesidir.

2.1.1. Elektrokimyasal modeller

Helmholtz tüm yüklerin elektrot yüzeyinde adsorbe edildiği elektrikli çift katmanlı kapasitörü keşfetti. (Von Helmholtz 1897). Bu, geleneksel bir dielektrik kapasitör ile aynı yapıdadır (Wang ve Pilon 2011). Gouy (Gouy 1910) ve Chapman (Chapman 1913), difüzyon ve elektrostatik kuvvetlerin genel bir sonucu olarak elektrolit çözeltilerindeki iyon hareketliliğini hesaba dahil etmek için Helmholtz modelinde değişikliğe gittiler. Stern (Stern 1924) Helmholtz modelini ve Gouy-Chapman modelini bir araya getirerek EÇK'yi Şekil 2.2 de gösterildiği gibi karakteristik olarak iki ayrı katmana, yani Stern katmanına (Helmholtz tabakası) ve dağınık tabakaya (Gouy-Chapman tabakası) böldü. Stern tabakası, elektrot yüzeyindeki iyonların spesifik absorpsiyonunu hesap eder diffüz tabaka ise Gouy-Chapman modelini içerir (Yu ve ark. 2013).

EÇK'nin toplam kapasitansı seriye bağlı Stern tabakası ve diffüz katman kapasiteleri olarak kabul edilebilir. Poission-Boltzmann denkleminin türetilmesiyle gerçekçi olmayan bir iyon konsantrasyon değeri elde edilebilir; bu model iyonları fiziksel boyutlarını göz ardı

ederek nokta yükü olarak ele alır, ancak nokta yükü varsayımı sadece düşük iyon konsantrasyonu ve düşük elektrik potansiyeli için geçerlidir (Bard ve Faulkner 2001, Bagotsky 2006). Denge koşulları altında sonlu iyon boyutunun etkisini dahil ederek Poisson-Boltzmann modelini yeniden formüle etti, burada elektrolit içindeki anyonlar ve katyonlar aynı değerde farklı boyutlara sahipti (Bikerman 1942). Süperkapasitörlerin homojen ve izotropik fiziksel özelliklere sahip bir sürekli varlık olarak kabul edildiği, incelikli çözüm teorisi ve gözenekli elektrot analizine dayanan tek boyutlu bir alanlı matematiksel model önermişlerdir (Verbrugge ve Liu 2005). Elektrot-elektrolit sisteminin muntazam formülasyonuna dayanan üç alanlı bir modele genişletti (Allu ve ark. 2014). Bu, düzensiz geometrik konfigürasyonun, yük taşınmasının ve ilgili performansın daha yüksek boyutlarda yakalanmasının ve mekansal-zamansal varyasyonların, anizotropik fiziksel özelliklerin ve yukarı akış parametrelerinin simülasyonlara sokulmasının yararlarını göstermektedir. 3D elektrot morfolojisi, sonlu iyon boyutu ve alana bağımlı elektrolit dielektrik geçirgenliğini dikkate alan süperkapasitörler için üç boyutlu (3D) bir model geliştirdi (Wang ve Pilon 2013). Özellikle, Stern katman davranışını, hesaplama alanında simüle etmeden tarif etmek için genel bir sınır koşulları dizisi türetilmiştir.



Şekil 2.2. a) Helmholtz modeli, **b)** Gouy–Chapman modeli ve **c)** Stern modeli; Elektrikli Çift Katmanlı modellerin gösterimi (González ve ark. 2016).

2.1.2. Elektrokimyasal Çift Katmanlı Süperkapasitör

Elektrokimyasal Çift Katmanlı Süperkapasitörler düzlem yüzeylerindeki elektriksel çift tabakanın tanımını yeterli olarak vermelerine rağmen, süperkapasitörlerde kullanılan nano-gözenekli elektrotlardaki gerçek yük dağılımının tarifinde eksik kalmaktadırlar. Gözenekli ortamlarda iyon elektron sorpsiyonu özellikleri, şarjı depolama sürecini oldukça zorlaştırmaktadır ve nano-gözeneklerde iyonların davranışının tam olarak anlaşılmasında hala yetersiz kalmaktadırlar.

Bir süperkapasitör şarj edilirken elektronlar, pozitif elektrottan, negatif elektrota bir dış devre vasıtasıyla gitmek zorunda kalır. Sonuç olarak negatif elektrot içindeki katyonlar ve pozitif elektrottaki anyonlar, harici yük dengesizliğini telafi eden elektriksel bir çift katman oluşturur. Deşarj sırasında, elektronlar negatif elektrottan pozitif elektrota bir dış devre aracılığıyla ilerler ve hücredeki yük boşalınca kadar gözeneklerdeki her iki iyon tekrar karıştırılır.

İyonlar, bir elektrot malzemesinin gözenekleri içinde olduğu gibi elektrolit içinde toplu bir şekilde hareket etmezler. İyonların gözenekler içindeki hareketliliği gözenek çapından büyük ölçüde etkilenir gözeneklerin çapı çok küçük olduğunda iyonların gözeneklere erişimi engellenir ve çift katmanlı kapasitansa iyonların katkısı olmaz. (Sharma ve Bhatti 2010)

İyonlar tüm gözeneklere giremediğinden, N₂ veya Ar gibi küçük bir gaz molekülü probu ile ölçülen bir malzeme ve onun spesifik yüzey alanı (Barbieri ve ark. 2005) tarafından sergilenen kapasitans arasında doğrusal bir ilişki yoktur. Çeşitli çalışmalarda, 0.5 nm'nin altındaki gözenek boyutunun hidratlı iyonlar için erişilebilir olmadığı (Qu 2002) ve 1 nm'den küçük gözeneklerin organik elektrolitler için çok küçük olabileceği saptanmıştır (Kim ve ark. 2004). Gözenek büyüklüğünün kapasitans üzerindeki etkisiyle ilgili farklı görüşler mevcuttur. 1 nm'den küçük boyutlardaki gözeneklerin kapasitansa büyük katkıda bulunduğunu iddia ettiler (Chmiola ve ark. 2006). Bu artış solvasyon kabuğunun distorsiyonu ile açıklandı, böylece yükler arasındaki mesafe azaltılarak kapasite artırıldı (Simon ve Burke 2008).

Gözenek şekline ve büyüklüğüne ve elektrolitlerle etkileşimlerinin özgül karakterine bağlı olarak karbon malzemelerin kapasitansını doğru şekilde tanımlamak için sayısız

girişimde bulunulmuştur. Silindirik gözenekli karbonlar için geleneksel model kullanılır(Huang ve ark. 2008).

2.1.3. Yalancı Süperkapasitörler

Yalancı süperkapasitörler hızlı ve yüksek oranda geri dönüştürülebilir yüzeye ya da yüzeye yakın elektrokimyasal reaksiyonlara dayandığı varsayılan bir şarj depolama mekanizmasıdır. Yalancı kapasitif malzemenin ve çift katmanlı bir kapasitörün elektriksel cevabı düşünsel olarak aynıdır. Yani, şarjı kapasite bakımından sürekli olarak değişmekte, biçimsel olarak kapasitans olarak kabul gören orantı sabitine yol açmaktadır. Bazı materyaller, hem kapasitif hem de yalancı kapasitif depolama mekanizmalarını birleştiren önemli bir yükü işlevselleştirilmiş gözenekli karbonlar gibi çift katmanlı bir tabakada, depolayabilir.

Bir yalancı kapasitörün kullandığı materyal içsel veya dışsal olabilir (Augustyn ve ark. 2014). Materyaller, geniş bir parçacık büyüklüğü ve parçanın yapısı bakımından yalancı kapasitif davranış sergiler. Dışsal yalancı kapasitör küme içinde yalancı kapasitör davranışı sergilemezken sadece nano boyutlu malzeme için çeşitli koşullar altında görülür. Kinetik bakımından, yalancı kapasitif malzemeler, pil tipi malzemelerden ayırt edilebilir elektroanalitik deneyler yoluyla. Pil elektrotlarının redoks tepkisini yöneten difüzyon kontrollü reaksiyonların aksine yüzeye ilgili bir süreç sınırlaması vardır.

Yalancı kapasitif bir elektrotta farklı şarj depolama mekanizmaları ayırt edilebilir. Bu mekanizmalar şunlardır; metal birikimi, geçiş metal oksitlerinin redoks reaksiyonları, yalancı süperkapasitörlere ayrıca iletken polimerlerde geri dönüşümlü elektrokimyasal doping ve dedoping (Conway ve Pell 2003). Karbonlar, metal oksitler ve iletken polimerler yalancı kapasitörün elektrodunun oluşturulmasında kullanılan malzemelerdir (Miller ve Simon 2008).

Elektrokimyasal çift katmanlı kapasitör, elektrodun kapasitansı ile birlikte şarj depolarken ortaya çıkan Faradik süreçleri de artırır. Bir yalancı kapasitörün kapasitansı, Çift katmanlı süperkapasitör'den 10–100 kat daha yüksek olabilir. Fakat bir yalancı kapasitörün güç yoğunluğu çift katmanlı süperkapasitörlerden daha düşüktür bunun sebebi faradik süreçlerin daha yavaş olmasıdır (Chuang ve ark. 2010).

2.1.4. Hibrit Süperkapasitörler

Hibrit tipi süperkapasitörler Elektrokimyasal çift katmanlı süperkapasitörler ve yalancı süperkapasitörlerin birleşimidir. Elektrokimyasal çift katmanlı süperkapasitörlerin yoğun gücü ve yalancı süperkapasitörün yoğun enerjisini birleştirilerek yüksek enerji yoğunluğuna,

yüksek güç yoğunluğuna ve yüksek kapasitanslı hibrit tipi süper kapasitör oluşturulur. Bu birleşim esnasında kapasitansın çevrim ömrü azalır. Karbon elektrot ile birlikte bir pil tipi elektrotun birlikte kullanıldığı durumlar vardır. Pil tipi elektrotlar enerji yoğunluğuna, karbon bazlı elektrotlar elektrokimyasal çift katman kapasitansa ve güç yoğunluğuna fayda sağlarlar. Hibrit tipi süperkapasitörleri gereksinimlere göre uyarlamak ve elektrotun nano yapılandırılması ile farklı elektrot malzemeleri etkili bir şekilde kullanmak mümkündür.

Hibrit süperkapasitörlerin alt birimleri bunlardır; Simetrik, Asimetrik ve pil tipi. Bu hibrit süperkapasitörler cihazdaki çeşitli elektrot materyallerini yada bir elektrotta farklı materyalleri kullanır. Simetrik tip, farklı elektrot materyallerinin birleşiminden oluşan yeni bir kompozit, aynı yeni oluşturulan kompozitin iki elektroda sahip olan cihazdır. Oluşturulan yeni cihazın elektrot materyaller karbon yapısı üzerinde metal oksit veya iletken polimerler olabilir. Asimetrik tip, oluşturulan cihazın iki birbirine benzersiz ayrı elektrot kombinasyonlarını kullanır. Bu, cihazın kendisinin çalışma potansiyelini artırmak için yapılır. Batarya tipi hibrit süperkapasitörlerin, katot elektrot malzemesi çoğunlukla karbon veya grafit iken, anot elektrot malzemesi Lityum iyonlarına sahip olduğu yapıdadır. Farklı tipler, elektrot malzemeleri ve bu süperkapasitörlerin özellikleri Çizelge 2.1.'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. Süperkapasitör tiplerinin özellikleri (Lokhande ve ark. 2016).

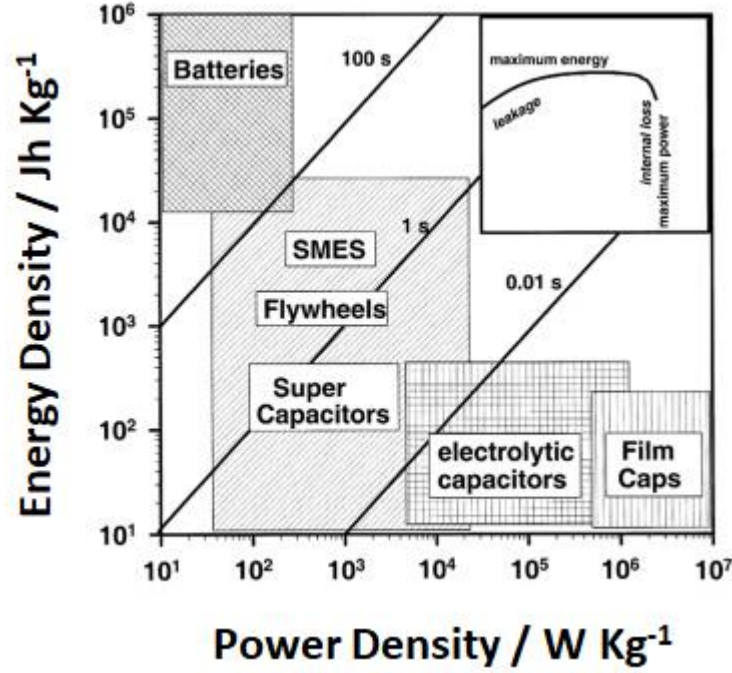
Tip	Elektrot	Operasyon mekanizması	Özellikleri
Çift Katmanlı Süperkapasitör	Karbon ve karbon türevleri	Elektrokimyasal çift katmanlı mekanizma	İyi bir özgül kapasite, Daha yüksek güç yoğunluğu, Uzun ömür, Daha yüksek döngüsel kararlılık. Düşük enerji yoğunluğu.
Yalancı Süperkapasitör	Metal oksitler, İletken polimerler	Tersinir Farazi tepkimeleri	Daha yüksek özgül kapasite, Daha yüksek enerji yoğunluğu, Düşük çevrimsel kararlılık,
Hibrit Kapasitör			
Asimetrik Tip	Elektrotlar için farklı elektrot malzemeleri	Tersinir Faradik reaksiyonu ve Elektrokimyasal çift	Yüksek Kapasite, Daha yüksek enerji yoğunluğu, Daha yüksek kararlılık,

		tabaka mekanizmasının kombinasyonu	Orta güç yoğunluğu, Düşük çevrim ömrü.
Simetrik Tip	Kompozit malzemelerle aynı elektrotlar.	Tersinir Faradik reaksiyonu ve Elektrokimyasal çift tabaka mekanizmasının kombinasyonu	Orta-yüksek Kapasitans, Yüksek enerji yoğunluğu, Daha yüksek kararlılık, Orta güç yoğunluğu, Alt döngüsel ömür.
Pil Tipi	Anot: Pil tipi elektrot Katot: Karbon	Aküde gözlenen lityum interkalasyon ve de-interkalasyon mekanizması.	Döngü hayatı zayıf. Güç Yoğunluğu nispeten düşük, Yüksek özgül kapasite ve enerji yoğunluğu.

2.1.5. Enerji Depolama Sistemlerinde Süperkapasitörler

Süperkapasitörler, pillere kıyasla yüksek güç oranlarını yönetebilen cihazlardır. Süperkapasitörler aynı hacimde yüz bin kat daha fazla güç sağlasalar da (Miller ve Simon 2008), genellikle 3–30 kat daha düşük akülerle aynı miktarda şarj edemezler (Miller ve Simon 2008). Bu süperkapasitörler, güç patlamalarının gerekli olduğu uygulamalar için uygun olmasını karşın, ancak yüksek enerji depolama kapasitesi gerekli değildir. Süperkapasitörler ayrıca enerji depolama sistemlerinin güç ve enerji özelliklerini ayırmak için pil tabanlı bir enerji depolama sistemleri içine dahil edilebilir, böylece güç ve enerji gereksinimlerini karşılarken boyutlandırılır ve muhtemelen ömrünü uzatır.

Süperkapasitörlerin güç çıkış performansı, elektrolitik kapasitörlerden daha düşüktür, fakat yaklaşık 10 kW kg^{-1} 'e ulaşabilir. Diğer yandan, özgül enerjileri, kapasitörlerin birinden daha büyük bir büyüklük dereceleridir (Pandolfo ve Hollenkamp 2006). Süperkapasitörler büyük miktarlarda enerji depolayabilen, ancak elektromanyetik kapasitörler ile aküler arasındaki boşluğu doldururlar, fakat depolama mekanizmaları nedeniyle çok yüksek güç yoğunlukları ($< 1 \text{ kW kg}^{-1}$) sunmazlar bunun içinde dikkat çekiçidir. Bu, enerji ve güç yoğunluklarının yatay ve düşey eksenlerde temsil edildiği ve aynı zamanda diyagonal çizgilerdeki cihazların deşarj süresini gösteren bir Ragone çiziminde grafiksel olarak açıklanabilir ($E = P \times t$). Şekil 2.3'deki Ragone çiziminde farklı depolama teknolojileri temsil edilmektedir. Bununla birlikte, Ragone grafiği maliyet, güvenlik ve çevrim ömrü gibi diğer birçok performans parametresini yansıtmamaktadır. Belli bir enerji depolama teknolojisinin avantaj ve sınırlamalarının tam olarak anlaşılması için ayrı olarak belirtilmelidirler.



Şekil 2.3. Ragone grafiği. Detay penceresi, yeterince yüksek ve düşük güç için dahili kayıp ve kaçak kayıpları nedeniyle enerji düşüşünü gösterir (Christen ve Carlen 2000).

Bu nedenle, süper kapasitörlerin sadece birkaç saniye içinde deşarj edilemeyeceğini, aynı zamanda kısa bir süre içinde şarj edilebileceklerini de not etmek son derece önemlidir. Bu, enerji geri kazanım sistemleri için önemli bir avantajdır, örneğin taşıma sistemlerinin dinamik frenlemesi için kullanılır. Çizelge 2.2 de kapasitörler ve pillerle birlikte süperkapasitörleri karşılaştırır.

Çizelge 2.2. Seçilen elektrokimyasal enerji depolama teknolojileri arasında karşılaştırma çizelgesi (Pandolfo ve Hollenkamp 2006).

Özellikleri	Kondansatör	Süperkapasitör	Pil
Özgül enerji / W h kg ⁻¹	<0,1	1-10	10-100
Özgül güç / W kg ⁻¹	>10000	500-10000	<1000
Şarj Süresi	10 ⁻⁶ ile 10 ⁻³	Saniye - Dakika	1-5 saat
Boşaltma süresi	10 ⁻⁶ ile 10 ⁻³	Saniye - Dakika	0,3-3 saat
Coulombik verim / %	Yaklaşık 100	85-98	70-85
Yaşam Döngüsü	Neredeyse sonsuz	> 500000	Yaklaşık 1000

Süperkapasitörlerin bir diğer büyük avantajı onların çevrim ömürleridir. Bu cihazlar, geri dönüşü olmayan kimyasal reaksiyonları içermeyen, elektrotların yüzeyinde fiziksel olarak elektriksel bir çift tabaka halinde depolanan yük depolama mekanizması sayesinde

milyonlarca döngüye dayanabilir. Bu, birkaç bin döngüye dayanabilecek en iyi pil ömrünü aşmasına izin verir. Yüksek oranda geri döndürülebilir elektrostatik depolama, şarj ve deşarj döngüleri sırasında bir pilin aktif maddesinin kütledeki tipik redoks reaksiyonlarında meydana gelen şişmeyi ortadan kaldırarak elektrot hacminde değişiklikler üretmez. Bir süperkapasitör elektrotun, redoks pil elektrotları ile, kutuplanma direnci aracılığıyla elektrokimyasal kinetiklere göre böyle bir oran sınırlaması yoktur (Kötz ve Carlen 2000). Şarj depolama mekanizması ile ilgili temel dezavantaj, elektrolitlerin kimyasal parçalanmasını önlemek için düşük tutulması gereken bir süperkapasitör hücresinin çalışma voltajıdır. Çizelge 2.3. pil ve süperkapasitörlerin özelliklerinde temel farklılıkları karşılaştırmaktadır.

Çizelge 2.3. Piller ile Süperkapasitörler arasındaki karşılaştırma (Miller ve Simon 2008).

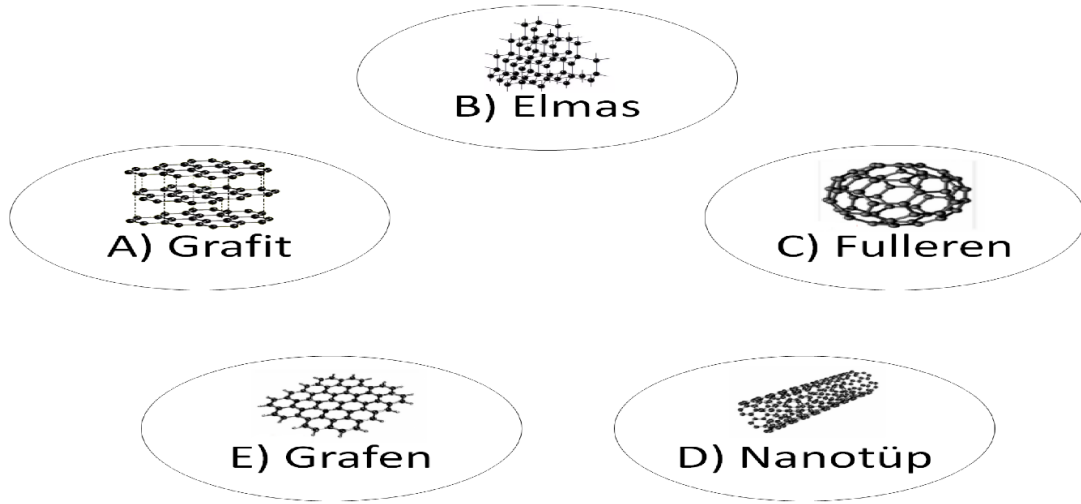
Karşılaştırma parametreleri	Pil	Süperkapasitör
Depolama mekanizması	Kimyasal	Fiziksel
Güç Sınırlama	Reaksiyon kinetiği, Kütle taşınımı	Elektrolit iletkenlik
Enerji Sınırlama	Yüksek (Toplu)	Sınırlı (Yüzey alanı)
Şarj Oranı	Kinetik olarak sınırlı	Yüksek, deşarj aynı
Çevrim ömrü sınırlamaları	Mekanik kararlılık, kimyasal geri dönüşüm	Yan reaksiyonlar

Çalışma sıcaklığı aralığı, işaret edilmesi gereken bir başka özelliktir. Süperkapasitörlerle -40 °C yüksek güç performansı elde edilebilecekken, şu anda piller ile mümkün değildir (Kötz ve Carlen 2000). Ayrıca, süperkapasitörler genellikle yüksek güç derecelendirme şarj ve deşarjı için pillerden daha güvenlidir (Miller ve Simon 2008). Çift katmanlı kapasitör hücreler, metal kimyalarına güvenmezler ve bu nedenle, önemli bir bozulma ve bozulma mekanizmasının yanı sıra kısa devrelere ve kontrol edilemeyen enerjik kimyasal reaksiyonlara yol açabilecek bir güvenlik kaygısı olan metal kaplama riskini yürütmezler.

2.2. Karbon Bazlı Nanomalzemeler

Karbon genellikle siyah bir malzemedir, suda çözünürlüğü az ve zayıf floresanlığa sahiptir. Atomların nasıl organize edildiğine bağlı olarak, çeşitli özellikler elde eden karbon farklı amaçlar için kullanılabilir. Karbon nanomalzemeler, ısı iletkenliği, alev geciktirme, mekanik kararlılık, elektriksel iletkenlik ve biyo uyumluluk açısından çok yönlü üstünlükleri

nedeniyle dünya çapında ilgi görmektedir. Karbon; grafit, elmas, fullerenler ve grafen gibi birçok saf formda bulunabilen şaşırtıcı bir elementtir (Barsan ve ark. 2012). Fulleren C₆₀ (Şekil 2.4.C), karbon nanotüpler (CNT) (Şekil 2.4.D) ve grafen (Şekil 2.4.E) keşifleri karbon malzemeleri bilimi ve nanoteknolojisinde yeni bir dönem açtı (Dai 2006). Bu yeni keşfedilen karbon nano malzemeler, enerji dönüşümü ve depolanması için metal içermeyen elektrokataliz dahil olmak üzere çok çeşitli potansiyel uygulamalar için ilgi çekiçi (Dai 2006) gelecekte vaat eden yeni bir karbon sınıfı olarak ortaya çıkmıştır (Liu ve Dai 2016).



Şekil 2.4. Karbon nanomalzemeler: (A) grafit, (B) elmas, (C) fullerene C₆₀, (D) tek duvarlı karbon nanotüp, (E) grafen, (Dai 2017).

2.2.1. Aktif Karbon (AK)

Siyah gözenekli bir katı madde olan aktif karbon (AK), geniş bir yüzey alanına sahiptir ve geleneksel fakat çağdaş sentetik bir malzemedir. Yapısı, sabit olmayan altı halkalı bir karbondan meydana gelmiştir. Üç tip gözenek hacmi vardır: (I) Mikro gözenekler, (II) Mezo gözenekleri ve (III) Makro gözenekleri. Kirli moleküllerin aktif karbon üzerine girişinde makro-gözenekler kullanılır, taşıyıcı için mezo-gözenekler kullanılır ve molekülleri adsorbe etmek için mikro-gözenekler kullanılır. Moleküller iç yüzeylere yapışan aktif karbon gözeneklerinin üzerine yayılır. Tüm moleküller aktif karbon yüzeyine eşit olarak adsorbe edilmez. Daha küçük moleküller aktif karbon üzerine daha fazla dağılır ve gözeneklerin büyüklüğünden dolayı büyük moleküllerden daha fazla yüzey alanı adsorbe edebilir. AK şu anda endüstriyel ölçekte su ve hava temizliği için en yaygın olarak kullanılan adsorbanlardan biridir. Aktif karbon üretimi üç bölüme ayrılabilir: hammaddelerin ön arıtılması, düşük sıcaklıklı karbonizasyon ve aktivasyon. Aktif karbon üretmek için hemen hemen tüm karbonlu malzemeler kullanılabilir, ancak özellikleri hammadde ve aktivasyon yöntemine

göre değişir. Aktif karbon üretimi için en yaygın kullanılan hammaddeler odun, odun kömürü, kuru yemiş kabukları, meyve tohumları, kahverengi ve bitümlü kömürler, linyit, turba, kemik ve kâğıt fabrikası atıklarıdır (Mohammad-Khah ve Ansari 2009). Karbonize karbonun aktivasyonu, bu amaca ulaşmak için iki yola sahiptir: kimyasal aktivasyon (KA) ve fiziksel aktivasyon (FA). FA, karbonatlaşmadan sonra hammaddenin, yüzeydeki gelişmiş gözenekli yapıdan ve karbon malzemenin iç kısmından aktifleştirilmesidir. Aktivasyon sıcaklığı genellikle anaerobik bir ortam altında karbon kaybını önlemek için 800 ile 1000 °C arasındadır (Wigmans 1989). Fiziksel aktivasyon etkisini etkileyen faktörler, ham doğa, hammadde parçacık boyutu, karbonizasyon ve aktivasyon koşullarını (aktivasyon sıcaklığı, aktivasyon süresi, aktivatör tipi, aktivatör akışı, vb.) içerir. KA yöntemi, hammaddelere kimyasallar ekler ve daha sonra bir inert gazın koruması altında ısıtılır; karbonizasyon ve aktivasyon işlemleri aynı anda gerçekleştirilir (Mohammad-Khah ve Ansari 2009). FA ile karşılaştırıldığında KA, kısa bir aktivasyon süresi, kolayca kontrol edilebilen aktivasyon reaksiyonu ve ürünün geniş yüzey alanı avantajlarına sahiptir; Yüksek performanslı aktif karbon üretmek için günümüzün ana yöntemi haline gelmiştir (Ahmadpour ve Do 1996). Kimyasal aktivasyon hazırlama yöntemi, hammaddeye bağlı olarak değişir, ancak yüksek yüzey alanlı AK hazırlama süreci tutarlı olur (Wang ve ark. 2005).

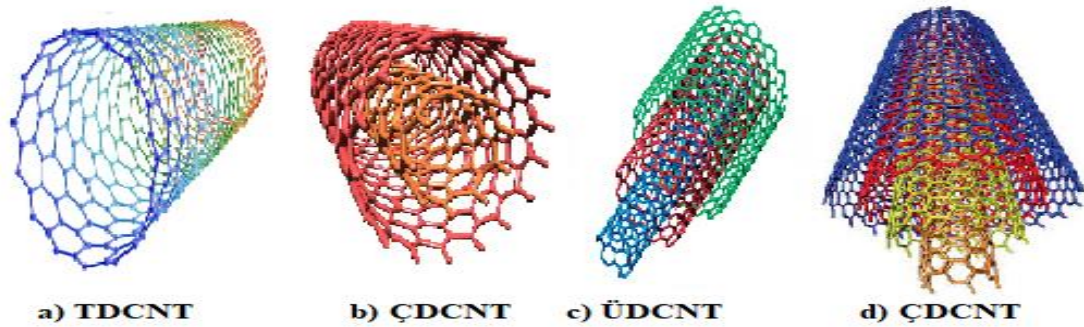
2.2.2. Karbon Nanotüp

Benzersiz geometrik, mekanik, elektronik ve kimyasal özellikler barındıran karbon nanotüpler ilerleyen yıllarda ortaya çıkacak uygulamalar için ümitlendirici metaryellerdir. CNT'ler, grafit tabakalarının uçlarından birbirlerine perçinlenmiş içi boş bir silindir şeklinde görülebilir. CNT'ler tübüler fullerenler veya bucky tüpler olarak isimlendirilir bunun sebebi CNT'lerin fullerenlerden türetilmesidir. CNT'ler geçirimli elektron mikroskobu (TEM) deneyleri sırasında Japon Sumio Iijima tarafından 1991 yılında keşfedildi (Mehra ve Jain 2016). CNT teknolojisi, nanotüplerin eşsiz mekanik ve elektriksel özellikleri nedeniyle hızlı bir şekilde büyüyüp hayatımızın ayrılmaz bir parçası haline gelmektedir. Nanoteknoloji, elektronik, optik ve diğer malzeme bilimi alanlarındaki çok çeşitli uygulamalarda fayda sağlayacak özelliklere sahip olduğu için CNT'ler kullanılmaktadır. Nanotüpler, tek atomlu karbon tabakaları olarak ele alınabilir. CNT'ler altıgen olarak kovalent bağlarla bağlanmış karbon atomlarından oluşur. 1 nm kadar küçük çaplara boy olarak birkaç santimetreye kadar uzunluğa sahiptir. Nanotüplerin diğer çeşitleri, uçlarında pentagonların bir araya gelmesiyle oluşan karbon atomlarının bir kısmı tarafından meydana gelen kapalı uçlara sahiptir. (Loiseau ve ark. 2006).

Karbon nanotüpler süper iletken özellik sergiler. CNT'ler grafitin gibi sp^2 hibritize karbon gibi kimyasal bağlarla bağlanmıştır. Sp^2 hibritize karbon atomları iki boyutlu levhaları kağıt gibi kıvrılıp silindir şekli oluşurabilir. Sp^2 bağları Elmas yapısından bulunan sp^3 bağlarından daha güçlüdür. π - π etkileşimleri ile yakındaki tabakalara bağlı çok duvarlı nanotüpler. CNT ler grafitlere benzer özelliklere sahiptir bu sebeple bir karbon nanotüp açılarak grafit tabakası oluşturabilir (Gogotsi ve Presser 2013).

Bu silindirik karbon yapılar büyüleyici elektronik, manyetik ve mekanik özelliklere sahiptir. Olağanüstü güç (çelikten en az 100 kat daha güçlü) ve benzersiz elektriksel özellikler sergilerler ve ısı iletkenleri etkilidir CNT'ler hidrofobiktir, monomerler ve polimerler dahil olmak üzere solventlerin geneli ile uyumsuzdur. Aglomera için yüksek bir eğilime sahip oldukları su götürmez bir gerçektir.

ÇDCNT'ler, molekülleri benzersiz güçleri ile sağlayan, grafitinkine benzer şekilde, tamamen sp^2 hibritize karbon bağlardan oluşmaktadır (Şekil 2.5). CNT'ler iki ana formda toplanabilir: tek duvarlı karbon nanotüp (TDCNTler; Şekil 2.5a), bir grafit tabakanın içi boş bir silindir, çoklu duvarlı karbon nanotüp (ÇDCNTler; Şekil 2.5d). Çift duvarlı karbon nanotüpler (ÇDCNTler; Şekil 2.5b) gibi üç duvarlı karbon nanotüpler (ÜDCNTler; Şekil2.5c), yani grafit bazal düzlemler gibi ÇDCNT'lerin her tabakasının duvarları, merkezi eksene paraleldir.



Şekil 2.5. Karbon nanotüplerin sınıflandırılması

Onların benzersiz moleküler yapısı, yüksek gerilme direnci, yüksek elektriksel iletkenlik, ısıya karşı yüksek direnç ve kimyasal hareketsizlik gibi benzersiz makroskopik özellikler ile sonuçlanır. Bir TDCNT, tek bir silindirik yapıya sahipken ÇDCNT, birçok silindirik yapının iç içe girmesiyle oluşur. TDCNT'ler, 1–2 nm çapında tüp ile sorunsuz bir

şekilde haddelenmiş benzen tipi altıgen karbon atomu içeren tek bir grafen tabakasından oluşur. ÇDCNT'ler, her biri 2 ile 100 nm arasında değişen çaplarda, haddelenmiş bir grafit levha ile oluşturulmuş koaksiyel tübüllerden yapılmıştır (Rao ve ark. 1995). ÇDCNT'ler, tüpün uzunlamasına eksenini örten içi boş bir silindir haline getirilmek üzere yuvarlanan tek bir grafen tabakasından oluşur. Bu nedenle temel grafen tabakasının boyutu ve oryantasyonu dikkate alınan nanotüpün yapısı için gereklidir.

Değişken çaplara sahip ÇDCNT'leri oluşturmak için bir dizi TDCNT'ler eş merkezli bir düzende birleştirilir. ÇDCNT'nin çapı, konsantrik nanotüplerin sayısına bağlıdır. TDCNT'ler, genellikle demetler halinde toplanır ve dış çap, TDCNT'ler için genellikle 2 nm'den daha azdır. Çoğu yazar TDCNT'leri tek bir büyük molekül olarak düşünürken, ÇDCNT'ler 2 ile 200 nm arası çaplara sahip bir mezoskale grafit sistemi olarak kabul edilir. ÇDCNT'ler, birden fazla eş merkezli karbon atomu silindiri olarak meydana gelebilir ve sürekli olarak artan çaplara sahip iç içe geçmiş tüplerin bir araya gelmesidir. Kompozit malzemeleri güçlendirmek için hem ÇDCNT'ler hem de TDCNT'ler kullanılır. ÇDCNT'ler ve TDCNT'lerin hazırlanması için bir metal katalizör gerekir. Numunelerin özellikleri, kontrol ve sentez için kullanılan deneysel parametrelerin seçimine bağlıdır. Tip ve sentez yöntemine bağlı olarak, CNT'ler uygulanan kimyasal tedavilerden farklı şekilde davranış sergiler (Jario ve ark. 2008).

ÇDCNT'ler, genellikle sabit eş katmanlı mesafeye sahip birleşik TDCNT'lerden oluşur. yanı sıra (50'den fazla duvara sahip) nanotüp türleri bulunmaktadır.

Karbon nanotüpler oluşturulduken gaz fazından kimyasal biriktirme, grafit elektrotları arasındaki ark deşarjı veya lazer buharlaşması vb. ile yararlanılır (Mehra ve ark. 2014). ÇDCNT'lerin yanı sıra, TDCNT'ler hazırlanırken çeşitli yöntemlere başvurulmuştur. Prekürsör organik moleküllerin elektrokimyasal sentezi ve pirolizi olmak üzere bu yöntemlerden bazılarıdır. Karbon nanotüplerin yapısının detaylı araştırılmasında çözünürlüğü yüksek elektron mikroskobu kullanılmıştır. Grafitin ark buharlaşmasıyla hazırlanan nanotüpler her iki ucu kapalı olsa da farklı yükseltgenlerle temas ettiğine yeniden grafit haline gelebilir. Bu silindirik karbon yapıları, elektronik, optik, nanoteknoloji, elektrokimya ve diğer alanlardaki pek çok uygulamada potansiyel olarak yararlı kılan yeni özelliklere sahip olmasını yanı sıra, kullanımları potansiyel toksisiteleriyle sınırlanabilir (Dai 2006).

Kimyasal sensörler ve özellikle elektrokimyasal sensörler için CNT'lerin benzersiz özellikleri çok cazip hale getirmektedir. Büyük mekanik yükleri taşıyan kompozit malzemeler, atomik kuvvet mikroskobu vb. için sensörler, canlı hücrelere hedefli ilaç verilmesinde nanotüplerin yüksek gerilme direnci sebebiyle daha uygundur (Huffman ve Venton 2008). Yüzey alanının genişliği ve CNT'lerin elektro transfer yeteneğinin iyi olması sayesinde CNT elektrotları ile DNA algılama hassasiyeti oldukça artmıştır. Nanoteknolojinin en yaygın kullanılan yapı taşlarından biri olan CNT'ler boyutlarının küçük olmasıyla nanoprobolar olarak kullanılabilirler. CNT'ler üzerinde yapılan bazı değişiklikler onların hassas ve seçici sensörler olmasını sağlamıştır. İncelenen örneklerde, TDCNT ya da ÇDCNT'nin uçlarına bağlanmış biyolojik olarak aktif maddeleri içerdiği ve bu sayede biyosensör uygulamalarında da kullanımlarını sağladığı görülmektedir (Goyal ve ark. 2009).

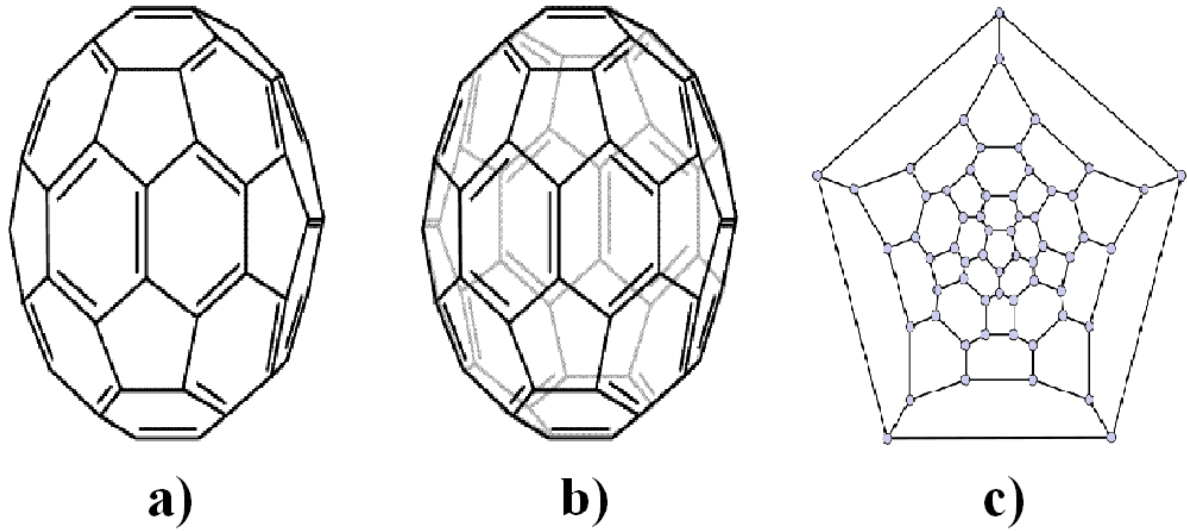
CNT'ler elektrot malzemesi olarak avantajları çoktur. CNT'ler karbon macunu veya camsı karbon gibi geleneksel karbon içerikli elektrotlardan daha hassas elektrokimyasal tepkiler verebilirler. Yüzey alanı genişliği, duyarlılığı yüksek olması, tepkilerinin tekrarlanabilirliği ve hızlı olması, iletkenliğin iyi olması ve kimyasal kararlılığı yüksek olması sebebiyle küçük boyutlu elektrokimyasal sensörler için çok avantajlıdır. Karbon nanotüplerin benzersiz özellikler göstermesi, yüzeylerinin modifikasyonu ve elektrokimyasal sensörler için çok çekici hale getirmektedir (Cozzi ve ark. 2005). Elektroanalitik uygulamalara ilgi duyan yeni elektrotlar oluşturmak için çeşitli karbon nanotüpler kullanılmıştır. Karbon nanotüplerin kimyasal ve elektrokimyasal özellikleri, çeşitli sensörlerin tasarımında uygun olduğu düşünülebilir. Geçtiğimiz yıllarda CNT uygulamaları hızla artmıştır. CNT'lerin genel özellikleri, içi boş doğal oluşu onları terapötik uygulamalar için yararlı hale getirir.

2.2.3. Fulleren

Fulleren, bir futbol topu yapısına benzeyen 60 karbon atomunun (C_{60}) düzenlendiği yeni karbon-sınıfı moleküller sınıfıdır. Kroto ve arkadaşları tarafından Fullerenlerin ilk örneği, 1985'te yılında keşfedilmiştir (Zhai ve ark. 2017). Fullerenler bir karbon allotropları sınıfıdır ve keşiflerinden beri bilimin farklı alanlarında büyük ilgi çekmiştir. Fulleren molekülleri karbon atomlarından yapılmıştır ve şekilleri içi boş küre, elipsoid veya tüptür. Küresel fullerenler de buckyball olarak adlandırılır. Yüzeyleri 12 beşgen ve farklı sayılarda altıgen ile oluşturulmuş C_{x0} karbon kümeleridir. Altıgen sayısına bağlı olarak, farklı boyutlarda moleküller elde edilir. Fulleren molekülleri, daha tanıdık karbon formları olan elmas ve grafitten farklı olarak 60, 70 veya daha fazla karbon atomundan oluşur. Bilinen

formu C_{60} , 12 beşgen ve 20 altıgen şeklinde düzenlenmiş 60 karbon atomundan oluşan bir moleküldür (Goyal ve ark. 2009).

Fullerenin yapısı olan C_{60} , her altı köşenin köşelerinde bir karbon atomu ve her bir kenar boyunca bir bağ ile altıgenler ve beş köşeli pençelerden yapılan kesik bir icosahedrondur. Bu yapıda, beşgenlerin hiçbiri birbiriyle temas etmez. Bu önemlidir, çünkü bitişik beşgen halkalar kararsız bir bağlama düzenlemesi oluşturur. Şekil 2.6. bir futbol topuyla aynıdır.



Şekil 2.6. a) Fulleren C_{60} 'ın iki boyutlu yapısı b) Fulleren C_{60} 'ın üç boyutlu yapısı c) Fulleren C_{60} 'ın 10 eşit tepkime bölgesi ile gösterimi (Weng ve ark. 1999).

Fulleren, camsı karbon ve grafit gibi temeli sp^2 hibritize karbona dayanmakta olup, topolojisinde farklılıklar vardır. Kaynaşmış altıgenlerin sp^2 karbonlarının varlığına rağmen, fullerenler grafit gibi değildir ve grafit gibi düzlemsel tabakalar oluşturmazlar. Bağlanma sp^2 karakteriyle yüksek eğrilikten dolayı sp^2 ile karıştırılır. C_{60} molekülünün en çarpıcı özelliği yüksek simetrisidir. Fullerene, C_{60} , iki tip C-C bağı ile bağlantılı altmış eşdeğer karbondan oluşur. 6–6 halka kavşaklarındaki bağlar, 6–5 halka bağlantılarındaki bağlardan (bağ uzunluğu 1.45 Å) daha kısadır (bağ uzunluğu 1.38 Å). Molekülü kendi üzerine eşleyen bir eksen etrafında dönmeler veya bir düzlemdeki yansımalar gibi 120 simetri işlemi vardır. Bu nedenle, C_{60} dev kapalı kafes alkenler olarak çok fazla aromatik bir molekül değildir ve beklenenden çok daha reaktiftir. C_{70} , C_{76} ve C_{84} gibi daha yüksek fullerenler de beş ve altı üyeli karbon halkaya aittir. C_{60} fulleren 60 π elektrona sahiptir, ancak kapalı bir kabuk

konfigürasyonu 72 elektron gerektirir. Fulleren bazı reaksiyonlarla eksik elektronları elde edebilir. Fullerenlerdeki özel bağ yapıları, çok zengin elektronik özellikler kimyasal fonksiyonalizasyon gibi bazı sürprizlere sahiptir. Ayrıca, diğer karbon bazlı elektrotlarla karşılaştırıldığında elektrokimyada yararlı olan çok zengin yüzey alanı şaşırtıcı özelliklere sahiptir (Huffman ve Venton 2008).

Son zamanlarda elektrot hazırlığı için kullanılmış olan nanoskopik toplardır. C₆₀ fullerenlerle özellikle elektro-indirgeme çalışmaları detaylı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Yüksek elektron afiniteleri nedeniyle, fullerenler ve bunların türevleri kolayca azalır. Aksine, yüksek iyonlaşma enerjileri nedeniyle oksidasyonları zordur. Fullerenler stabil materyallerdir (Cozzi ve ark. 2005).

Fullerenin keşfi, onların üretimi, fulleren elektrokimyası ve fullerenin elektrokimyasal özellikleri, elektrokimya alanında fullerenin dikkatini ve uygulanmasını tetiklemiştir. Fullerenler yeni tanıtılmış ve elektroanalitik kimyada yaygın olarak kullanılmaktadır ve ayrıca optik, kimyasal, biyolojik ve tıbbi uygulamalarda kullanılmaktadır. Fullerenler ayrıca, beş elemanlı halkaların birleştirilmesinin, altı üyeli halkalardaki çift bağların dağılımının, azaltılmış bir delokalizasyonun etkisine etki ettiği şeklinde zengin bir çift bağ kimyası sergilerler (Gogotsi ve Presser 2013).

C₆₀ fulleren, kaynaşmış halkalar ve konjuge çift bağlar içerir. Fulleren ailesi ve özellikle C₆₀, çekici foto, elektrokimyasal ve fiziksel özelliklere sahiptir. Fullerenler, diğer dev moleküler maddeler gibi yüksek erime noktalarına ve kaynama noktalarına sahiptir. Boyut, hidrofobiklik, üç boyutluluk ve elektronik konfigürasyonlar, fullerenleri farmasötik kimyada çekici bir konu haline getirmektedir (Gogotsi ve Presser 2013).

2.2.4. Grafen

2.2.4.1. Fizikokimyasal Özellikleri

Grafen sigma bağı ile birleştirilen 2D sp² hibritize karbon atomlarından oluşur. Grafenin her bir karbon atomu, elektron ağıının oluşumuna katkıda bulunan ve böylece nükleofilik süstitüsyon yerine elektrofilik süstitüsyonu destekleyen bir serbest elektrona sahiptir. Grafenin düzlemsel yapısındaki kusurların tanıtımı kimyasal reaktivitelerini daha da artırır. Geniş yüzey alanına ek olarak bu özellikler ilaç verme uygulamalarında bir araştırma noktasıdır (Loh ve ark. 2010).

2.2.4.2. Termal Ve Elektriksel Özellikler

Grafen, güçlü karbon-karbon bağlaması nedeniyle mükemmel termal ve elektrik iletkenliğine sahiptir. Grafenin tek katmanlı kusursuz yapısı, yüksek termal iletkenliğinden sorumludur. Kimyasal modifikasyon sırasında ortaya çıkan kusurlar grafenin elektrik iletkenliğini azaltır (Mahanta ve Abramson 2012). Eşsiz termal ve elektriksel özellikleri, elektronik ve biyomedikal cihazların geliştirilmesinde kullanımlarına neden olmuştur.

2.2.4.3. Optik Özellikler

Grafen, 268 nm'de maksimum emilim ile iyi ışık emme özelliğini gösterir. Işık geçirgenliği, GO'nun grafene dönüşümü ile azalır. İzole edilmiş GO'nun, bozulmamış grafen veya rGO'nun aksine daha yüksek geçirgenliği, farklı elektronik yapılarına bağlanır (Spyrou ve Rudolf 2014). Işık ve görüntü zıtlığının emilmesi gibi özellikler grafen içinde tabaka mevcudiyetinden etkilenir; Her iki özelliği artıran kat sayısı artmıştır. Fotolüminesans (Goenka ve ark. 2014) de π elektron ağı sonuçlarının gevşetilmesi ise nanoribbons ve grafen kuantum noktalar, doğada lüminesan bulunmaktadır. Görünür ve kızılötesi bölge kırılmalarında nano GO' nun fotolüminesan özellikleri, hücresel görüntüleme uygulamalarını sağlar (Donaldson ve ark. 2006). Fotolüminesan özelliği ve yüksek ışık geçirgenliği ek olarak, grafen şarj hareket karakteri, manyetik rezonans görüntüleme ve biyomedikal görüntüleme uygulamalarına da katkıda bulunur (Goenka ve ark. 2014).

2.2.4.4. Mekanik Özellikler

1100 GPa civarında mekanik dayanıma sahip olan grafen en güçlü malzemelerden biridir. Grafenle kıyaslandığında daha düşük olan GO'nun mekanik özellikleri, bireysel parçacıkların çapraz bağlanmasıyla artırılabilir (Park ve ark. 2009). Grafenin polimerlerle konjugasyonu, biyolojik uygulamaları için modül ve sertliği artırır. Karbon nanotüplerin veya nano elmasların polimer kompozit içerisine dahil edilmesi, sertliğini daha da artırır (Rao ve ark. 2010).

2.2.4.5. Biyolojik Özellikleri

Adsorpsiyon karakterine bağlı olarak DNA ve RNA'nın belirlenmesi için grafen ailesi nanomateryalleri kullanılabilir. Pozitif yüke sahip olan grafen, negatif yüklü nükleotidlerle

etkileşime girebilir; Onları nükleaz enzimlerinden koruyarak bu gerçekleşebilir (Wu ve ark. 2011).

2.2.5. İndirgenmiş Grafen Oksit

İndirgenmiş grafen oksitler, doğası gereği çok heterojen karakteristiklere sahiptir. Temel olarak termal, kimyasal ve elektrokimyasal indirgeme olmak üzere GO'nun temelde üç farklı redüksiyon yöntemi vardır.

Termal olarak indirgenmiş grafen, grafit oksiti Ar veya N₂ atmosferinde ~ 1000 ° C sıcaklığa maruz bırakarak elde edilir (McAllister ve ark. 2007). Elde edilen ürün yüksek oranda indirgenmiştir ve indirgenmiş grafen oksitlerin (C / O atomik oranı 23 ve üstü) (Ambrosi ve ark. 2011) arasında en yüksek C / O atomik orana sahiptir; grafit oksit öncülüğünün oksidasyon yöntemi, karşılık gelen indirgenmiş grafenin elektrokimyasal özelliklerini güçlü bir şekilde etkilemektedir (Poh ve ark. 2012). Bununla birlikte, termal olarak indirgenmiş grafen, eksofoliasyon işlemi sırasında (Sofer ve ark. 2013), yapısal ve elektrokimyasal özellikleri ile amorf karbon ile yakın benzerlik gösterdiği için de büyük ölçüde zarar görmüştür (Wong ve ark. 2012).

Kimyasal olarak indirgenmiş grafen çok geniş bir materyal grubunu oluşturur. Çeşitli kimyasal indirgeme ajanları kullanıldığında (yani N₂H₄ (Stankovich ve ark. 2007), NaBH₄ (Shin ve ark. 2009), LiAlH₄ (Ambrosi ve ark. 2012), sadece birkaçı bilinen mekanizmalara sahiptir ve spesifik oksijen içeren grupları hedef alır. Kimyasal olarak indirgenmiş grafen, daha fazla elektrokimyasal indirgemeye maruz kalabileceğinden, doğal elektrokimya sergilemektedir (Chng ve Pumera 2011). Genel olarak, bu gibi düşük bir grafide daha yüksek bir C / O atomik oranı, ferro / ferrisiyanid ve diğer elektrokimyasal problemlere karşı daha yüksek bir heterojen elektron transferi sabiti ile ilişkilidir (Ambrosi ve ark. 2011).

Staudenmaier (Staudenmaier 1898) ve Hofmann (Hofmann ve König 1937) oksidasyon yöntemleri (klorat oksidan kullanılarak) yoluyla hazırlanan grafen oksitten elde edilen elektrokimyasal olarak indirgenmiş grafen, kimyasal olarak geri döndürülemez bir düşüşe maruz kalmaktadır, bu da, bu materyallerin, elektrokimyasal olarak indirgenmesinde stabil ve geniş elektrokimyasal pencerelere sahip olduğu anlamına gelmektedir (Chng ve Pumera 2011). Bununla birlikte, Hummers (Hummer ve Offeman 1958) ve Tour (Marcano ve ark. 2010) yöntemleriyle (permanganat oksidan kullanılarak) hazırlanan grafen oksitler,

yukarıda tarif edildiği gibi oksijen içeren grupların tersine çevrilebilir kimyasına yol açmaktadır (Eng ve ark. 2013). Farklı indirgeme potansiyelleri uygulayarak GO'nun C / O oranını ayarlamak da mümkündür (Ambrosi ve Pumera 2013).

2.3. Kompozitler

İki yada daha fazla ürünün bir araya getirilerek fiziksel ve kimyasal özellikleri daha farklı malzemeler tek bir madde oluşturmak için malzemeler arasında ayrı bir arayüz ile birleştirildiğinde kompozit olarak adlandırılabilir. Farklı malzemeler genellikle matris fazı ve dağılık faz (takviye) olarak ayrılır. Takviye yük taşıma elemanı iken, matris takviye malzemesini birbirine bağlar ve yükü bunlar arasında dağıtır. Matris ve takviye malzemelerinin her ikisi de farklı özelliklere sahiptir, ancak birlikte birleştirildiğinde ana malzemedен daha üstün özelliklere sahip bir malzeme verir (Chawla 2013).

Kompozitler farklı tiplerde bulunur. Büyük ölçüde matris temelinde sınıflandırılabilirler.

- A) Metal matrisli kompozitler
- B) Seramik matrisli kompozitler
- C) Polimer matrisli kompozitler

Kompozitlerin özellikleri yapı tasarımı, işleme yöntemleri ve sinterleme teknikleri de dahil olmak üzere çeşitli parametrelere bağlıdır (Cho ve ark. 2009). Bununla birlikte, hidrofiliklik, yüzey pürüzlülüğü ve temas açısı gibi nanokompozit malzemelerin bazı özellikleri nihai ürünü önemli ölçüde etkileyebilir. Bu özellikler, nanokompozitlerin yüzey fonksiyonelleştirme teknikleriyle sentezlenmesi sırasında veya öncesinde geliştirilmelidir (Kao ve ark. 2013).

2.3.1. Metal Matrisli Kompozitler

Son yirmi yıl içinde endüstriyel faaliyetlerde devredilemez genişleme, monolitik alaşımlarla mümkün olmayan özelliklere sahip yeni çok işlevli malzemelerin önkoşuluyla sonuçlanmıştır (Seah ve ark. 1996). Metal matriks kompozitleri, metalik veya metalik olmayan mikro / nano takviyelerle doldurulmuş metal veya alaşımlı substrat bazlı kompozit sistemin bir parçasını ifade eder (Borgonova ve Apelian 2011). Servis sıcaklıkları, arttırılmış mukavemet, yükseltilmiş aşınma direnci, tokluk, kasırga, yüksek mukavemet, ağırlık oranı ve benzeri gibi önemli tribolojik, mekanik ve fiziksel özelliklerle ilişkilendirilmiştir. Bu

malzemeler yeni dönemin geleceğine sahiptir (Patnaik ve ark. 2012). Bu avantajlardan dolayı metal matriks kompozitleri otomotiv endüstrilerinde, havacılıkta, elektronik komponentlerde ve uçak endüstrilerinde kullanılmaktadır. Malzemelerin özelliklerini kullanıcılara göre uyarlamak için bize tesis sağlıyorlar (Bujari ve Kurahatti 2016).

Matris olarak alüminyum, çinko, magnezyum, titanyum, bakır ve benzeri gibi farklı metaller kullanılır ve kullanılan seramik takviyeleri silisyum karbür (SiC), grafit, alümina (Al_2O_3), titanyum dioksit (TiO_2), Titanyum diborür (TiB_2) ve pirinç kabuğu külü olarak tarımsal atıklar, uçucu kül, kırmızı çamur gibi endüstriyel atıklar, ve benzeri takviyeler, metal matriks kompozitlerin genel performansının belirlenmesinde çok önemli bir rol oynamaktadır. Bu malzemelerin performansı tamamen uygun takviyeler ve bunların kombinasyonlarını seçmeye dayanır. Mikrodan nano boyuttaki takviyelere ve hibrit kompozitlerden oluşan bir geçiş, ileri mühendislik uygulamalarının son taleplerini tatmin etmeyi amaçlayan yeni metal alaşım kompozit grubunun akranına sahiptir. Parçacıkların boyutu küçülür ve daha küçük olur, fiziksel, mekanik ve tribolojik özellikler ölçülemez bir şekilde yükseltilmiştir (Bodunrina ve ark. 2015).

Karıştırma döküm yöntemi yüksek oranda kullanılan karıştırma döküm, in-situ yöntem, sprey biriktirme, difüzyon yapıştırma, basınçlı buhar biriktirme ve benzeri metal alaşım kompozitlerinin üretiminde farklı yöntemler kullanılmıştır. Bazı alanlarda onları güçlendiren donatıların üretimi ve maliyeti, ancak izotropik özellikleri ve nispeten düşük maliyeti, onları en çok hakim kılar. Genel olarak karıştırma yöntemi kullanılır çünkü kullanımı kolay ve seri üretim zahmetsizce yapılabilir (Kalaa ve ark. 2014).

2.3.2. Seramik Matrisli Kompozitler

Seramik matrisli kompozitler (SMK'ler), iyileştirilmiş özelliklere sahip malzemeler oluşturmak için seramik bir matriks içerisinde takviye edici seramik fazları birleştirir. SMK'lerin istenen özellikleri yüksek sıcaklık kararlılığı, yüksek termal şok direnci, yüksek sertlik, yüksek korozyon direnci, manyetik olmayan ve iletken olmayan özellikler ve benzersiz mühendislik çözümleri sağlamada çok yönlülük içerir. En yaygın kullanılan SMK'ler oksit olmayan SMK lerdir - yani karbon / karbon (C / C), karbon / silisyum karbür (C / SiC) ve silisyum karbür / silisyum karbür (SiC / SiC).

2.3.3. Polimer Matrisli Kompozitler

Kompozitler için yaygın polimerik matrisler termoplastik ve termoset polimerlerdir. İki polimer tipinin temelde farklı yapıları termal ayrışmayı ve yanmayı etkiler (Price ve Horrocks 2009). Doğrusal bir yapıya sahip olan termoplastik polimerler, geri dönüşü olmayan çapraz bağlama reaksiyonlarına girmezler, aksine erime ve bozunma aşamasından önce ısı altında akarlar ve soğumada yeniden katılaşırlar (Horrocks ve Kanola 2005). Öte yandan, termoset polimerler üç boyutlu çapraz bağlı moleküler yapı içerir, bu nedenle ısıtma altında oluşması önlenir (Price ve ark. 2001). Yüksek özgül mukavemet, iyi korozyon direnci, mükemmel tasarım özgürlüğü ve işleme kabiliyeti, polimer ve polimer matris kompozitlerinin avantajlarına dayanarak, havacılık, otomobil ve elektronik cihazlarda düşük çevresel etki ile maliyetleri düşürme ve üretim verimliliğini artırma potansiyeli vardır (Barmouz ve ark. 2014).

2.4. Metal Oksitler

2.4.1. Titanyum Oksit (TiO_2)

TiO_2 , boyadan kozmetiğe ve gıda boyamaya kadar geniş bir uygulama yelpazesinden dolayı birçok uygulamada kullanılmış olan iyi bilinen metalik dioksittir. Ucuz, hazır, toksik olmayan, kimyasal ve mekanik açıdan stabildir ve yüksek bir kazanca sahiptir. Bu ince fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı, kompozitlerin korozyon direncini, mikro sertliğini ve aşınma direncini arttırmak için metalik matrislerde takviye olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Spanou ve Pavlatou 2010). TiO_2 partiküllerinin kodlanmasının, süspansiyondaki nanopartiküllerin banyo konsantrasyonunu artırarak Langmuir adsorpsiyon izotermine benzer şekilde teşvik edildiğini bildirmişlerdir (Mahdavi ve Allahkaram 2013). Nano-kompozit kaplamalar için geliştirilmiş mikro sertlik değeri gözlemlendi; çünkü kayma sırasında tane hareketi ve tane sınırlarının göçü TiO_2 partiküllerinin dispersiyon güçlendirme etkisiyle engelleniyor (Sun ve Li 2007). TiO_2 nanopartikülleri bir fotokatalizör olarak iyi bilinmektedir ve organik ve inorganik kirletici maddelerin parçalanması (Challagulla ve ark. 2017), güneş hücreleri (Rajamanickam ve ark. 2017), organik dönüşümler ve su ayırma yoluyla hidrojen üretimi gibi fotokimyasal uygulamalar için yaygın olarak kullanılmaktadır (Stilller ve ark. 2017). TiO_2 nano partikülleri kullanarak önemli bir organik dönüşüm olarak oksidasyon reaksiyonları çok dikkat çekmiştir. Çoğu durumda, foto bozunma materyalleri olarak TiO_2 nanopartiküller kullanılmıştır.

2.4.2. İndiyum Oksit (In₂O₃)

İndiyum oksit (In₂O₃), diğer seramiklere (örneğin Si₃N₄, SiO₂, ZrO₂, vb.) ve onları iyi iletkenlik özelliği katan, yüksek taşıyıcı konsantrasyonuna göre dar bir bant şekline (3.5-3.75eV) sahiptir. Ayrıca, yüksek optik şeffaflık, yüksek sıcaklıklarda kimyasal kararlılık, manyetik özellikler ve mükemmel parlaklık gibi çok çeşitli özelliklere sahiptir. Yüksek elektriksel iletkenlik nedeniyle, indiyum oksit elektrot malzemesinde (lityum iyon batarya gibi) kullanılır ve iyi bilinen ve yaygın olarak kullanılan şeffaf iletken oksittir. Yaklaşık % 10 atomlu kalay oksit içeren doping In₂O₃, elektrik iletkenliğini büyük ölçüde artırır ve sıvı kristal ekranlar, güneş pilleri gibi mikroelektronik uygulamalarda en yaygın kullanılan şeffaf iletken oksit olan indiyum kalay oksit verir (Mane ve ark. 2016). Ni ve Fe katkılı In₂O₃ ince filmlerin ilginç manyetik özelliklere sahip olduğu bildirilmiştir (Krishna ve ark. 2015). İlginç mekanik, elektriksel ve manyetik özellikler, Ni-Fe alaşım matrisine dahil olmasından dolayı daha erken gözlemlenmiştir (Chaudhari ve Singh 2015).

2.4.3. Tungsten (III) Oksit (WO₃)

Tungsten (III) oksit ve daha karmaşık bir tungsten oksit bileşikleri mükemmel görünen çok umut verici inorganik malzemelerdir. Tungstatların benzersiz özelliklerinin birçoğu malzemelerin amorf bir halde gerçekleştirilebilir. Ayrıca, yüksek sıcaklıkta kimyasal stabiliteye sahiptir ve sadece mekanik özelliği (Wang ve ark. 2015) değil, aynı zamanda küçük miktarlarda süstitüsyondan sonra mikro yapısı (Zhu ve ark. 2015) geliştirilebilir. Toplu formda yarı iletken bir materyal olan, nano ölçekli tungsten oksitler (WO_x) benzersiz ve varlıklı doğaları nedeniyle daha fazla gelişme için önemli bir aday olarak ortaya çıkmıştır. Elektrokromik, fotokromik ve gazokromik özellikler sergileyen ve elektrokromik, güneş enerjisi, optik modülasyon, yazma-okuma-optik cihazların silinmesinde kullanılmak üzere geniş çapta araştırılmış olan çok umut verici inorganik malzemelerdir. Ayrıca enerji üretimi uygulamalarında güvenilir ve yüksek hassasiyetli gaz sensörleri (Chen ve ark. 2015), fotokataliz (Wicaksana ve ark. 2014) ve güneş pilleri (Nandi ve Sarkar 2014) için araştırmalar ve gelişmeler; enerji depolama ve alan emisyonu (Pal ve Chattopadhyay 2016), gaz, nem, sıcaklık sensörleri, düz panel ekran, optik bellek için iyon lityum pillerinin (Yin ve ark. 2013) yanı sıra yanmaz kumaşlar gibi boyaların pigment endüstrisinde kullanılmak üzere geniş çapta araştırma alanlarına sahiptirler.

2.4.4. Seryum Oksit

Seryum lantanit serisine aittir ve nadir toprak metalidir. +3 ve +4 iki yükseltgenme durumuna sahiptir ve en bol bulunan nadir toprak metalidir (Korsvik ve ark. 2007). Seryum oksit bir lantanid metal oksit olarak kabul edilir. Seryumun başlıca uygulamaları ultraviyole emici (Dao ve ark. 2011, Zholobak ve ark 2011), katalizör (Alessandro 1996 ve Wang ve Lin 2004), parlatma maddesi, gaz sensörleri ve benzeri olarak kullanılır (Courbiere ve ark. 2013, Pulido-Reyes ve ark. 2015). Ticari amaçlar için nanoceria, kozmetik ürünler, tüketici ürünleri, enstrümanlar ve yüksek teknoloji alanlarında hayati bir rol oynamaktadır. Dahası, katı oksit yakıt hücreleri durumunda çok iyi oksit iyonu iletkenleri gibi davranırlar ve gaz sensörleri için elektrotta bir malzeme olarak kullanılırlar (Dahle ve Arai 2015). Son zamanlarda biyomedikal uygulamaların önemi, radyasyona, toksik maddelerin aracılık ettiği hücresel hasara ve beyin veya kalp iskemisi, nörolojik bozukluklar veya retina nörodejenerasyonu gibi patolojik durumlara karşı koruma sağladığı için artmaktadır (Culcasi ve ark. 2012). Saf nano seryum, biyolojik uygulamalarda komplikasyonlara yol açan suda zayıf çözünürlüğe sahiptir. Nano materyallerin polimer kaplaması ile birçok çalışma ortaya çıkmıştır, bu da stabiliteyi, biyoyuymululuğunu ve suda çözünürlüğü artırır, örn. dekstranla kaplanmış nanoceria antioksidan özelliği sergiler (Perez ve ark. 2008).

2.4.5. Rutenyum

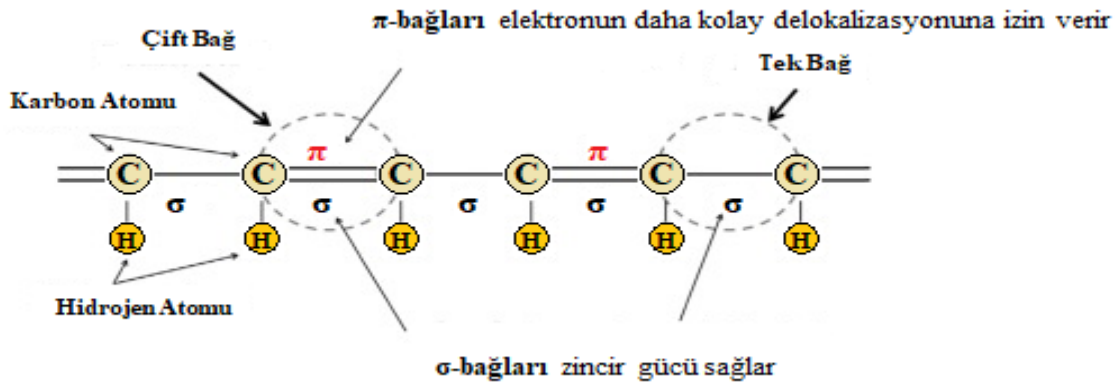
Rutenyum, sert, kırılğan ve açık gri renkli, çok değerli bir nadir metal elementtir. Platin grubu metalin bir üyesidir (Joshi ve Sutrave 2016). Rutenyum 8. Grup 5. Periyotta d bloğunda yer alır. Atom numarası 44 ve atomik kütlesi 101,07 oda koşullarında katıdır. Erime noktası 2333 °C ve kaynama noktası 4147 °C dir. Yoğunluğu 12,1 g cm⁻¹ dir. Rutenyumun en nadir metallerden biri olmasına ve yer kabuğu içerisindeki içeriğinin bir milyarda sadece bir tane olmasına rağmen, platin ve paladyumun içeriğinden daha zengin olmasına rağmen rutenyum platin grubundaki en ucuz metallerden biridir. Ruthenium doğada çok kararlıdır. Rutenyum yedi kararlı izotopu (⁹⁶Ru=5.54%; ⁹⁸Ru=1.87%; ⁹⁹Ru=12.8%; ¹⁰⁰Ru=12.6%; ¹⁰¹Ru=17.1%; ¹⁰²Ru=31.6%; ¹⁰⁴Ru=18.6%) içeren bir elementtir. Rutenyum 8,6,4,3,2,0,-2 yükseltilme basamaklarına sahiptirler. Rutenyumun bilinen bir biyolojik rolü yoktur. Ruthenium (IV) oksit oldukça toksittir. Korozyona karşı güçlü bir dirence sahiptir (Deng ve ark. 2017).

2.4.5.1. Rutenyum Oksit

Geçiş metallerinin dioksitleri (GMO_2) çeşitli elektriksel, mekanik, manyetik ve optik özelliklere sahiptir. Elektronik yapıları ve elektrik özellikleri, teknolojiadaki önemi nedeniyle yaygın olarak çalışılmaktadır. Bu malzemeler arasında rutenyum oksit (IV) (RuO_2) bir elektriksel temas malzemesi (Pedder 1976), entegre devrelerdeki bir elektrot iletkeni olarak (Goel ve ark. 1981) ve klor-alkali endüstrisinde bir elektrokatalizör olarak kullanılabilir (Glassford ve Chelikowsky 1993). Özellikleri, seramik rezistanslarda optik ince film olarak kullanılmasına izin verir (Halder 1983) ve suyun foto-komponenti (Kawai ve Sakata 1980) optik ince film olarak ve seramik rezistanslarda (Halder 1983) ve suyun foto-kompresyonunda (Kawai ve Sakata 1980) kullanılmıştır. Bu malzeme zengin bir faz diyagramı sunar. Yüksek basınç koşullarında diğer yapılara dönüşebilir. RuO_2 'nin bazı fazları yüksek hacimli modüle sahiptir ve bu nedenle sert malzemeler için adaylardır. Son yıllarda RuO_2 bazlı materyaller, NH_3 (Cui ve ark. 2010), HCl (Seki 2010), metanol (Liu ve Iglesia 2005), CO 'nun oksidasyonu (Over 2002) gibi küçük moleküllerin düşük sıcaklıkta dehidrojenasyonu dahil olmak üzere, çeşitli önemli gaz fazı reaksiyonlarında heterojen kataliz alanına başarıyla girmiştir. İlk olarak 80'in başlarında RuO_2 'nin hafif reaksiyon koşulları altında alilik alkollerini doymamış karbonil bileşiklerine dönüştürdüğünü gösterdi (Matsumoto ve Ito 1981).

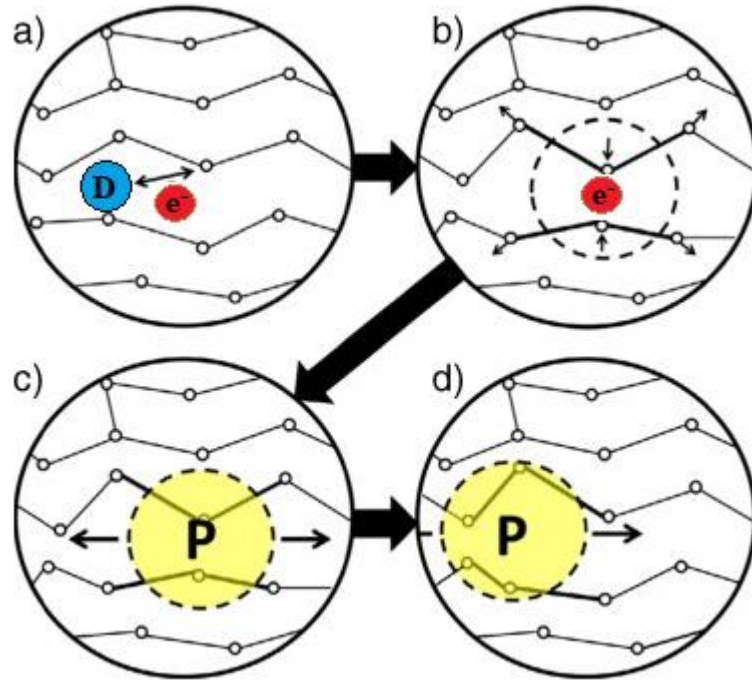
2.5. İletken Polimerler

En yaygın olarak Polikarbazol, Poli9-vinilkarbazol, polipirol, poliasetilen, polianilin ve politiyofen gibi bilinen iletken polimerlerin çalışıldığı birkaç iletken polimer sistemi vardır (Ateh ve ark. 2006). Genellikle iletken polimerler, bir dizi değişken tek ve çift karbon bağından oluşan bir konjuge omurgasına sahiptir. π -bağları serisindeki p-orbitaller birbiriyle örtüşmekte, böylece elektronların atomlar arasında daha kolay serbestçe hareket etmesine izin vermektedir (Wallace ve Spinks 2007).



Şekil 2.7. Konjuge omurganın basitleştirilmiş bir şeması: Sığma (σ) ve Pi (π) bağlar içeren bir zincir (Balint ve ark. 2014).

Ek olarak, farklı dopanlar (çoğu durumda bir negatif yük / anyon), iletkenliklerini arttırmak için polimerlere eklenebilir (Wallace ve Spinks 2007). Genellikle kullanılan katkı miktarı ile katkılı polimerin iletkenliği arasında orantılı bir ilişki vardır (Kaynak ve ark. 2000). Şekil 2.8 de görüldüğü üzere dopant, bu sisteme bir yük taşıyıcıyı, polimer zincirinden / elektronlarına elektronları ekleyerek veya ekleyerek ve onları polaronlar veya bipolaronlar olarak yeniden konumlandırılarak (bir kristal kafes distorsiyonu ile çevrelenmiş bir lokalize elektron) ortaya çıkarır. Bir elektrik potansiyeli uygulandığında, polaronlar ve bipolaronlar polimer omurgasında hareket etmeye başlarlar, bu da yükün bir polimerden geçirilmesine izin verir (Rvichandran ve ark. 2010).



Şekil 2.8. Katkılı polimerlerde elektriksel iletkenlik mekanizması (Dai 2006). (a) Dopant polimer zincirinden bir elektronu uzaklaştırdığında veya eklediğinde delokalize yükün yaratılması. (b) Yükün, kristal kafesin yerel bir çarpıklığı ile lokalizasyonu. (c) Bir bozulma ile çevrelenen bir yük, bir polaron (bir kafes distorsiyonu ile ilişkili bir radikal iyon) olarak bilinir. (d) Polaron, elektrik iletmesine izin vererek, polimer zinciri boyunca seyahat edebilir.

Moleküler boyutlarına bağlı olarak, katkı maddeleri küçük (örneğin, Klorür iyonları) ve büyük (örneğin, Sodyum polistiren sülfonat) olabilir (Shi ve ark. 2004).

Büyük katyonlar polimere daha fazla entegre olurlar ve zamanla ya da elektriksel bir uyarının uygulanmasıyla polimerin daha fazla elektrokimyasal stabiliteyi sağlamasına izin vermezken,

diğer yandan polimeri elektriksel stimölasyon ile terk edebilir ve tekrar girebilir (Xiao ve ark. 2009).

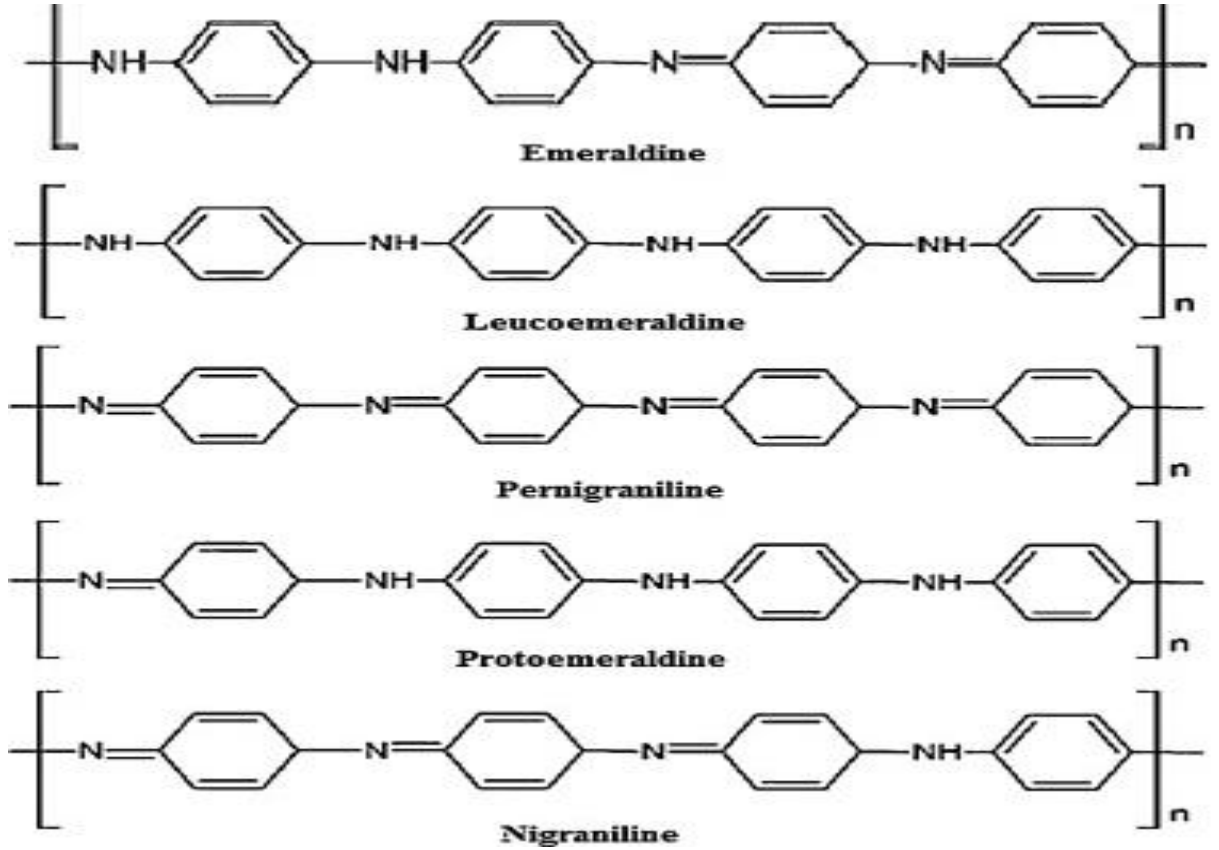
Bu malzemelerdeki yoğun konjüstasyonun varlığı, HOMO / valans ve LUMO / iletim bantları arasındaki bant boşluğunu azaltarak, esas olarak bunları küçük bant aralığı yarı iletkenleri haline getirmektedir. Bununla birlikte, konjüstasyona bağı olarak bant boşluklarının azaltılması, kayda değer elektrik iletkenliklerini elde etmek için yeterli değildir ve konjüstasyon olmayan polimerler, katlanmamış ve bozulmamış hallerinde yarı iletkenler veya yalıtıcılardır. Gözlemlenen en yüksek iletkenlikler genellikle katkı polimerlerde elde edilir, burada katyonlar yarı iletken polimer omurgasının bant yapısını değiştirir, bu da dopantın türüne bağı olarak elektronlar veya delikler gibi yük taşıyıcılarının oluşumuna neden olur. Doping, polimer omurgasının oksidasyonu veya indirgenmesi ile ilgilidir. Oksidasyon, pozitif yüklü bir polimerin (p-katkılı) üretilmesine ve n-katkılı, negatif yüklü polimerin oluşumuna indirgenme yol açar. Doping, konjüstasyon polimerin, gaz ya da solüsyon fazında ya da elektrokimyasal oksidasyon ya da indirgeme yoluyla bir yük transfer ajanına (katkılı) doğrudan maruz bırakılmasıyla gerçekleştirilir. Doping genellikle niceldir ve taşıyıcı konsantrasyonu, dopant konsantrasyonu ile doğru orantılıdır. Doping işlemi, polimer zincirindeki solitons, polarons veya bipolarons gibi konjüstasyonel bozuklukların oluşmasına yol açar (Trivedi 1997).

Genel olarak, iletkenliğin daha yüksek kristallik derecesi ve zincirlerin daha iyi hizalanması ile ilişkili olması gerektiği varsayılmaktadır. Ancak, bu büyük ölçüde amorf olan PANİ için doğrulanamadı.

Poli (Anilinin) yapılmasının temel kimyasal omurgaları, Şekil 2.9. PANİ, yapısında azaltılmış (amin, NH) ve oksitlenmiş hal (imin, N) azot atomlarının seviyesi ile ilgili farklı yapılar sahiptir. Emerald ile ilgili olarak, zincir boyunca toplam azotun yarısı indirgenmiş durumda ve oksitlenmiş halde kalanlardır. Sonuç olarak, komşu halkaların konfigürasyonu ya benzen benzeri ya da kinoid benzeri bir yapıdadır (Epstein ve ark. 1987). Azotun tamamen indirgenmiş durumda (leucoemeraldine) veya tamamen oksitlenmiş halde (pernigranilin) bulunduğu birçok başka yapı bilinmektedir. Bu iki sınır arasında, çok fazla sayıda ara yapı bulunabilir. Bununla birlikte, sadece birkaçı, protoemeraldin ve nigranilin gibi, oldukça stabildir (Snauwaert ve ark. 1990). PANİ'nin emeraldin formu eşit sayıda imin ve amin nitrojen atomu içerir, birincisi daha basittir, bu nedenle sadece yüksek asidik durumda protonlanmış olan amin bölgeleri ile karşılaştırıldığında daha kolay bir protonasyon geçirir (Blinova ve ark. 2006). Pirol içindeki ikincil amin grubu (-NH-), alifatik bileşiklerde karşılık gelen gruptan daha az baziktir. Polimerlerde asit-baz geçişi, iletkenliklerinin güçlü

değişiminden sorumludur. PANİ' nin deprotonasyonu, iletkenliği 4.4'den $6.0 \times 10^{-11} \text{ S cm}^{-1}$ 'e düşürür (Stejskal ve Gilbert 2002).

Kimyasal sentez, toplu ölçekte iletken polimerlerin toplu miktarlarının hazırlanması için en eski ve en popüler yoldur. Kimyasal polimerizasyon, nispeten güçlü kimyasal oksidanlar kullanılarak gerçekleştirilmektedir (KIO_3 , KMnO_4 , FeCl_3 , K_2CrO_4 , KBrO_3 , KClO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Beadle ve ark. 1992). Bu oksidanlar, monomerlerin çözelti içinde oksitlenmesini sağlayarak, kation radikallerinin oluşumuna neden olurlar. Bu radikaller ayrıca, diğer monomerler veya n-merler ile reaksiyona girerek, oligomerleri veya çözünmeyen polimerler üretirler. Oksitleyici maddenin özelliklerine, oksidanttan monomere molar oranına, elektrolit ve sıcaklığa bağlıdır.



Şekil 2.9. Poli (Anilin) yapılımasının temel kimyasal omurgaları (Snauwaert ve ark. 1990).

2.6. Poli Anilin

1977'de bir iletken polimer olarak katkılı poliasetilenin keşfinden beri (Shirakawa ve ark. 1977), pratik uygulamalara dahil edilmek üzere normal işleme koşullarında sadece birkaç polimerin yeterince stabil olduğu bulunmuştur. Önde gelen polimerler arasında politiyofen, polipirol ve polianilin bulunmaktadır. Bu önemli iletken polimerlerde, polianilin politiyofen ve polipirol gibi diğer iletken polimerlere göre birçok avantajı vardır. Polianilin, $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye

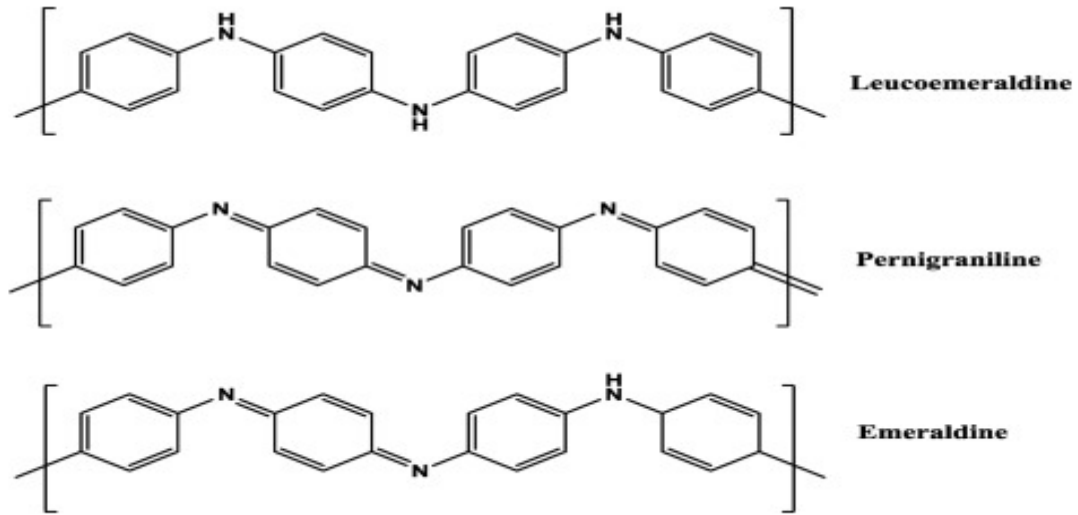
kadar termal olarak bozunmaz ve çeşitli organik solventlerde ve / veya sulu ortamlarda oksidatif polimerizasyon yoluyla kimyasal ve elektrokimyasal olarak kolayca sentezlenebilir (Syed ve Dinesan 1991). Ayrıca, polianilin düşük maliyeti, iyi çevresel stabilitesi (Kawashima ve Goto 2011), yeterli elektriksel iletkenlik (Molapo ve ark. 2012) ve ikincil piller (Ryu ve ark. 2000) elektromanyetik girişim koruyucu (Bhadra ve ark. 2008), güneş hücreleri (Chen ve ark. 2011), biyo / kimyasal sensörler (Lin ve Yan 2012), korozyon cihazları (Plesu ve ark. 2006), organik ışık yayan diyotlar (OLED'ler) (Choi ve ark. 2011), ve elektroeolojik (ER) materyaller (Choi ve Jhon 2009) gibi çok çeşitli ticari ve teknolojik uygulamalar nedeniyle dikkat çekmiştir.

Ayrıca, PANİ ve türevleri ile yeni bir başarı, elektriksel bellek performanslarıdır (Marsman ve ark. 2004), çünkü uçucu ve uçucu olmayan bellek cihazlarının üretiminde inorganik silikon ve metal oksit içerikli bellek malzemelerine göre önemli avantajlar sergilerler. Boyutları kolaylıkla minyatürleştirilebilir ve özellikleri kimyasal sentez yoluyla kolayca uyarlanabilir (Park ve ark. 2010). Örneğin, (Lee ve ark. 2008) elektrot malzemesinin, bir aktif poli (o) bazlı bir uçucu olmayan dirençli bellek cihazının elektrik-anahtarlama özellikleri (yani elektrik-anahtarlama davranışı, anahtarlama voltajı ve açık / kapalı akım oranı) üzerindeki etkisini araştırmıştır. (-antranilik asit) ince film gibi. Aktif polimer tabakasının anahtarlama özelliklerinin alt elektrot (AE) malzemesine kuvvetle bağlı olduğunu bulmuşlardır.

2.6.1. Poli (Anilinin) Sentez Yöntemleri Ve Oksidasyon Durumları.

PANİ preparasyonu genellikle kimyasal oksidatif polimerizasyon veya elektrokimyasal polimerizasyon yöntemleri ile gerçekleştirilir (Gospodinova ve Terlemezyan 1998), ancak diğer teknikler bildirilmiştir (Wallace 2009). PANİ 'nın hazırlanması anilin monomerlerinin oksidasyonunu katyon radikal oksidasyon bölgelerinin rekombinasyonu yoluyla veya elektrofilik sübstitüsyon yoluyla anilin dimerlerini oluşturmak ve oluşturmak için gerektirmektedir. Katyon radikal oksidasyon bölgelerinin sürekli oluşumu, anilin dimeri, PANİ oligomerlerinin büyümesine izin verir ve PANİ oluşturmak için ara maddeler oluşturur. Bu nedenle, PANİ 'nin hazırlanması, örneğin, diğer zincir büyüme polimerizasyon tiplerine kıyasla, sentez ortamında daha büyük miktarlarda oksitleyici maddelerin mevcudiyeti vasıtasıyla, sürekli oksidatif koşullar gerektirir. Elektrokimyasal polimerizasyon açısından, tipik olarak, bir üç elektrot sistemi (çalışma elektrodu, referans elektrot ve karşı elektrot) asidik anilin çözeltisi içeren bir hücreye yerleştirilir. Elektrokimyasal hücrede potansiyelin uygulanması, anilin monomerlerinin oksidasyonunu tetikler ve elektrodun yüzeyinde bir

PANİ filminin oluşumuna yol açar. Karşılaştırma sırasında, kimyasal oksidatif polimerizasyon sırasında, bir oksitleyici ajan bir polimerizasyonu başlatmak için anilin asidik çözeltisi kullanılır. Yeterli miktarda oksitleyici maddenin eklenmesi üzerine polimerizasyon reaksiyonu, PANİ elde edilene kadar devam eder. PANİ, oksidasyon durumuna bağlı olarak farklı formlarda bulunur (Stejskal ve Gilbert 2002). Leucoemeraldine, PANİ 'ya tamamen indirgenmiş formunda (PANİ-L olarak ifade edilir); pernigranilin, PANİ 'ya tamamen oksitlenmiş halde (PANİ-P olarak ifade edilir) karşılık gelir; ve emeraldin, Şekil 2.10.'de gösterildiği gibi kısmen oksitlenmiş formda PANİ'den (PANİ-E olarak belirtilir) türetilir. Bu üç form arasında PANİ-E, oda sıcaklığında yüksek kararlılığı ve doping yoluyla yarı iletken bir malzemeye dönüşme kolaylığı nedeniyle araştırmacıların ilgisini çekmiştir (Stejskal ve Gilbert 2002). Tipik olarak, PANİ-E'nin katkısız formu, elektriksel olarak iletken olmayan (PANİ-EB olarak belirtilir) ve elektriksel olarak iletken olmayan bir madde olarak anılırken, katkılı emeraldin PANİ, elektriksel olarak iletken olan (PANİ-ES olarak adlandırılan) bir emeraldin tuzu olarak adlandırılır.



Şekil 2.10. Oksidasyon durumuna bağlı olarak 3 tip PANİ çizimi (Syrový ve ark. 2016) (Leucoemeraldine (tamamen indirgenmiş), Pernigranilin (tamamen oksitlenmiş) ve (Emeraldine) (kısmen oksitlenmiş)).

2.7. Poli Karbazol

Karbazol, kömür katranında oluşan florin karbon iskeletine sahip bir trisiklik bileşiktir. Floresan özellikleri nedeniyle, karbazol halka sistemi elektroluminesans malzemelerin üretimi için elektronikte (Ryan ve ark. 2011), polimerlerde (Hwang Chen 2001) ve boyalarda (Kim ve ark. 2007) kullanılan birçok bileşiğin yapısal bir elemanıdır. Karbazol ile ilgili bileşiklerin, antiviral, anti-enflamatuar, antimalaryal, antidiarreal, antibakteriyel, anti-histamin ve

psikotropik özelliklerinden dolayı karbazolün önemli bir heterosiklik sınıfı oluşturmasıyla çeşitli biyomedikal uygulamalara sahip olduğu bilinmektedir (Sharma ve ark. 2016). Ayrıca, karbazol türevleri DNA ile güçlü etkileşim nedeniyle umut verici bir antitümör veya antikanser ajanı olarak tanımlanmıştır (Redman ve ark 2009). Flüoresan özellikleri ve kimyasal modifikasyon gibi ek işlevselliklere sahip birçok polimerik parçacık, biyomedikal alanlarda kullanım için büyük bir potansiyel sunmaktadır. Bu tip parçacıklar, DNA, ilaçlar, proteinler, enzimler , organik kirleticiler ve ağır metaller gibi başka bileşikleri bağlayabilen, emen ve taşıyan nispeten büyük / işlevsel yüzeylere sahiptir (Liu ve ark 2016). Parçacık özelliklerini ayarlama özelliği , yaygın uygulamalar için yeni malzeme davranışları sağlayan malzeme mikro yapısını geliştirir veya geliştirir. Çeşitli doğal özelliklere sahip olan mikrojeller veya nanogenler, boya endüstrisinde, kozmetik ürünlerinde, ilaç endüstrisi ve uygulamalarında ya da katalizi destekleyen belirleme olarak mükemmel bir potansiyele sahiptir (Sahiner ve Sagbas 2014).

Poli(9-vinilkarbazol) P(9-VK), mavi elektrominesans emisyonu için en yoğun çalışılan materyallerden biridir (Ben Dkhil ve ark. 2012). 1950'lerden beri büyük akademik ve endüstriyel çıkarları cezbetmiştir (Hu ve ark. 2010). Özellik olarak, oldukça basit bir kimyasal yapıya sahip olan P(9-VK), güncel polimerik malzemelerin elektrik ve optik özellikleri ile ilgili mevcut araştırmalarda da önemli bir rol oynar (Xie ve ark. 2009).

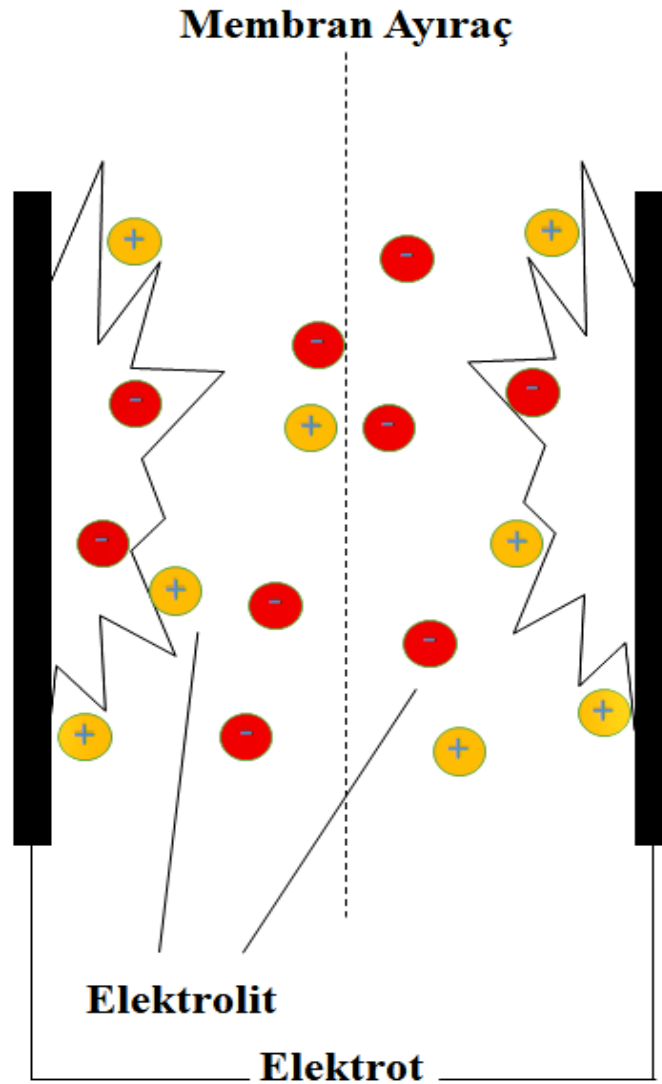
Dahası, silikon nanotelleri sensörler, transistörler, lityum piller , diyotlar ve fotovoltaikler gibi pek çok alanda potansiyel uygulamaları nedeniyle büyük dikkat çekmektedir (Kumar ve ark. 2011). Özellikle, düşük ortalama yansımaya değerleri nedeniyle, silikon güneş hücrelerine yansımaya önleyici kaplama olarak uygulanabilirler (Peng ve ark 2005). Kimyasal buhar biriktirme (Hasan ve ark. 2013), lazer ablasyonu (Niu ve ark. 2004) termal buharlaşma ve çözelti yöntemleri dahil olmak üzere silikon nanotelleri sensörler üretmek için birkaç sentez yöntemleri kullanılmıştır (Dai ve ark. 2010).

Ortalama molekül ağırlığı sayısı ile örneklerin özelliklerinin (M_n alt 3000 daha büyük) ve polidispersite endeksi yaklaşık, düşük polidispersiteye 1.4'den daha düşüktür. Elektrokromik göstergelerde ve elektrominesans cihazlarında kullanılan poli (9-vinilkarbazol), okside formunun koyu yeşil bir renk sergilediği, indirgenmiş formun beyaz olduğu için bilim insanları tarafından çok ilgi görmüştür (Bhadani 1991).

P(9-VK), zincirler serttir ve vinil polimerler için bilinen en iyi olan 227° C'lik bir cam geçiş sıcaklığına sahiptir. P(9-VK) en az 300° C'ye kadar muazzam bir termal kararlılık sergiler (Barrales-Rienda ve ark. 1975).

2.8. Elektrolit

Elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörlerin (EÇKK) en önemli bileşenlerinden biri kullanılan elektrolittir. Şekil 2.11. de görüldüğü gibi süperkapasitörlerde iki elektrodun yanısıra aktif malzemeler (simetrik ve asimetrik olarak) ve membran ayıraç kullanılmaktadır. Elektrokimyasal süperkapasitörlerde iyi bir elektrolit için kullanımı için gerekli olan koşullar: geniş potansiyel penceresi, yüksek elektrokimyasal kararlılık, yüksek iyonik konsantrasyon ve düşük çözünmüş iyonik yarıçap, düşük özdirenç, düşük viskozite, düşük uçuculuk, düşük toksisite, düşük maliyet ve yüksek saflıkta bulunabilirliktir.



Şekil 2.11. Çift katmanlı Süperkapasitör şeması

Bir elektrokimyasal süperkapasitörlerde kullanılan elektrolit, üç tipte sınıflandırılabilir:

(2.7.1) sulu elektrolit, (2.7.2.) organik elektrolit ve (2.7.3) iyonik sıvılar (İS'ler).

2.7.1. Sulu Elektrolit

Organik elektrolitler ile karşılaştırıldığında, sulu elektrolitler (H_2SO_4 , KOH, Na_2SO_4 ve NH_4Cl sulu çözelti ve benzeri) daha yüksek bir iyonik konsantrasyon ve daha düşük bir direnç sağlayabilirler. Sulu elektrolit içeren elektrokimyasal süperkapasitörler, muhtemelen daha yüksek iyonik konsantrasyon ve daha küçük iyonik yarıçap nedeniyle organik elektrolitlere göre daha yüksek kapasitans ve daha yüksek güç sergileyebilir. Ek olarak, sulu elektrolitler, hazırlama işlemlerini ve koşullarını sıkı bir şekilde kontrol etmeksizin hazırlanabilir ve kullanılabilir; organik olanlar ise ultra-saf elektrolitlerin elde edilmesi için katı işlemlere ve koşullara ihtiyaç duyar.

Sulu elektrolitlerin büyük bir dezavantajı, ~1.2 V kadar düşük, organik elektrolitlerden daha düşük olan küçük potansiyel değerleridir. Sulu elektrolitlerin, dar voltaj pencerelerinden dolayı hem enerji hem de güç yoğunluklarının iyileştirilmesi açısından büyük bir sınırlamaya sahip oldukları görülebilir (Inagaki ve ark. 2010). Organik elektrolitlerin sıklıkla önerilmesinin nedeni budur.

2.7.2. Organik Elektrolit

Sulu elektrolitlere kıyasla, organik elektrolitler, 3.5 V kadar yüksek bir voltaj penceresi sağlayabilir. Bu, sulu elektrolitler üzerinde organik elektrolitlerin büyük bir avantajıdır. Organik elektrolitler arasında, asetonitril (ACN) ve propilen karbonat en yaygın kullanılan çözücülerdir. Asetonitril diğer çözücülerden daha fazla miktarda tuz çözebilir, ancak çevresel ve toksik problemlere sahiptir. Propilen karbonat tabanlı elektrolitler çevre dostudur ve geniş bir elektrokimyasal pencere, geniş çalışma sıcaklığı aralığı ve iyi iletkenlik sağlayabilirler. Ayrıca, tetraetilamonyum tetrafloroborat, tetraetilfosfonyum tetrafloroborat ve trietilmetylamonyum tetrafloroborat gibi organik tuzlar da elektrokimyasal süperkapasitörler elektrolitlerinde kullanılmıştır. Daha az simetrik yapıya sahip tuzlar daha düşük kristal-kafes enerjisine ve artan çözünürlüğe sahiptir. Bununla birlikte, akılda tutulması gereken bir konu, organik elektrolitlerdeki su içeriğinin 3–5 ppm'nin altında tutulması gerektiğidir. Aksi halde elektrokimyasal süperkapasitörlerin voltajı önemli ölçüde azalır.

2.7.3. İyonik Sıvılar (İS'ler)

Tuz kafesinin enerjisini dengelemek için sisteme ısı sağlayarak bir tuz ‘sıvılaştırılmış’ olarak eritilebilir. Böyle bir sistem erimiş tuzlar veya İS'ler olarak adlandırılır. İS'ler istenen sıcaklıkta sıvı formda bulunabilir. İstenilen özellikleri, onları elektrokimyasal süperkapasitör elektrolitleri için önemli elektrolit yapmaktadır. Bu özellikler arasında düşük buhar basıncı, yüksek termal ve kimyasal kararlılık, (Snook ve ark. 2011) düşük yanıcılık, +2 ila +6 V arasında değişen geniş elektrokimyasal stabilite penceresi, tipik olarak ~4.5 V ve iletkenlik seviyesinde yaklaşık bir seviyede bulunur. 10 mS/cm (Galiński ve ark. 2006). İS'ler çözücü içermediğinden İS'lerde solvasyon kabuğu yoktur ve bu nedenle İS'ler iyi tanımlanmış bir iyon boyutu sunabilirler (Largeot ve ark. 2008).

Elektrokimyasal süperkapasitörler uygulamaları için incelenen ana İS'ler, imidazolyum, pirolidinyum ve asimetrik, tetrafloroborat, triflorometansülfonat, bis(triflorometansülfonil) imid, bis(florosülfonil) imid veya heksafluorofosfat gibi anyonları olan alifatik kuaterner amonyum tuzlarıdır. Genellikle tetralkilamonyum $[R_4N]^+$ gibi dörtlü amonyum tuzları ve aromatik piridinyum, imidazolyum ve doymuş piperidinyum, pirolidinyum gibi siklik aminler literatürde sülfonium $[R_3S]^+$ yanı sıra fosfonyum $[R_4P]^+$ kanyonlarına dayanan düşük sıcaklıkta erimiş tuzlar da araştırılmıştır (Galiński ve ark. 2006).

Bu İS'lerin kimyasal-fiziksel özellikleri, güçlü bir şekilde kation ve anyonun türüne bağlıdır. Örneğin, alifatik kuaterner amonyum ve pirolidinyum tuzları, bazen 5 V'u aşan daha geniş bir potansiyel aralığı gösterir. Fakat iletkenlikleri genellikle düşük sıcaklığa kadar sıvı halde kalan 1-etil-3-metilimidazolyum içerikli İS'lerden daha düşüktür ($\ll -50$ °C) ve oda sıcaklığında 10^{-2} S/cm kadar yüksek iletkenliği gösterir (Carche ve ark. 2009).

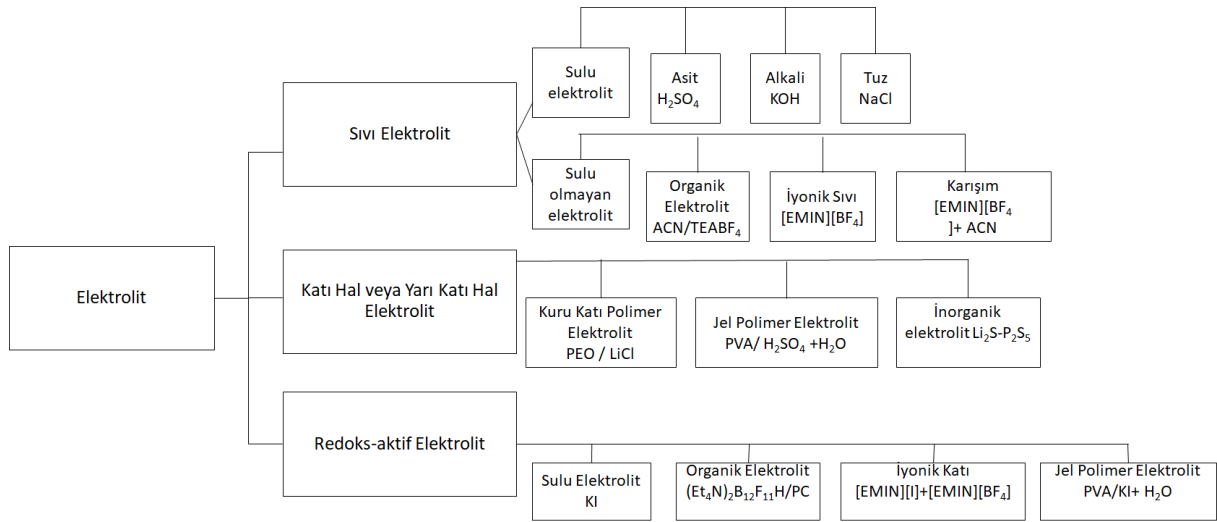
İS'ler kullanılarak bir dizi elektrot ve cihaz hazırlanmıştır. Örneğin, etil-metilimidazolyum-bis(trifloro-metan-sülfonil) imid, karbon elektrotların gözenek boyutu, elektrolitin iyon boyutu ve kapasitans (Largeot 2008) *N*-Butil-*N*-metil pirolidinyum arasındaki ilişkiyi araştırmak için kullanıldı. Geniş bir voltaj penceresi içinde düşük erime sıcaklığına, hidrofobik ve yüksek oranda çevrilebilir özelliklere sahip olan *N*-Butil-*N*-metil pirolidinyum bis-(triflorometansülfonil) imit, hibrit elektrokimyasal süperkapasitörün 3.4 V ve 1.5 V arasında çalıştırılmasına izin verdi (Balducci 2005). 1-Etil 3-metil imidizolium bistriflorometilsülfonil imit, *N*-Butil-*N*-metilpirolidinyum bis- (triflorometansülfonil) imit ten daha iyi bir akışkanlık göstermiştir (Randriamahazaka 2005). İyi iletkenlik, geniş

elektrokimyasal pencere ve düşük buhar basıncına sahip, çözücüsüz 1-butil-3-metil imidazolyum hekzaflorofosfatın kullanılması, mezo-gözenekli nikele yardımcı olabilir. Ayrıca, *N*-metil-*N*-propil-pirolidinyum bis (florosülfonil) imitin süperkapasitörler için kullanılabilir İS olabileceği bildirilmiştir, çünkü oda sıcaklığında yüksek iletkenlik ile birlikte daha geniş bir voltaj aralığına sahiptir (Carche ve ark. 2009).

İS'lerin zorluğu geniş bir sıcaklık aralığında yüksek iletkenlikle birlikte daha geniş bir potansiyel aralığa sahip İS'leri tasarlamaktır. Sıcaklık aralığını uzatmak için, *N*-metil- (2-metiloksietil) amonyum tetrafloroborat ve *N*-metoksietil-*N*-metilpirolidinyum bis(triflorometan-sülfonil) imid ile sonuçlanan *N*-metoksietil grubu N atomuna dahil edilmiştir. Onları sırasıyla belirtmek 35 ve -95 °C ye kadar sıvı halde muhafaza ettiler (Carche ve ark. 2009).

İS'lerin yetersiz elektrolit iletkenliği sorununun üstesinden gelmek için, özellikle oda sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda, İS'lerin organik çözücülerle (asetonitril, diklorometan, dimetilformamid veya p-bütürolakton gibi) seyreltilmesi mümkün olabilir.

Örneğin, yaygın olarak kullanılan propilen karbonat / trietilmetilamonyum tetrafloroborat elektrolitleri ile karıştırılmış İS'ler, iletkenlikte ve dolayısıyla daha yüksek kapasite ve geliştirilmiş düşük sıcaklık güç yoğunluğunda bir miktar gelişme göstermiştir. Ancak, bu yaklaşım güvenlik, toksisite, yanıcılık ve dar sıcaklık rejimleri gibi diğer sorunlara yol açabilir. Ayrıca, İS'ler tarafından yüksek bir elektrot ıslanabilirliği elde etmek için, elektrot-İS'nin arayüz özelliklerinin optimize edilmesi gerekmektedir.



Şekil 2.12. Elektrokimyasal süperkapasitörler için elektrolitlerin sınıflandırılması (Zhong ve ark. 2015).

2.8. Süperkapasitörlerin Uygulamaları

Süperkapasitörler çok sayıda endüstriyel uygulamalarda kabul edilmiştir ve süperkapasitörlere bağlı sistemler için teknik detaylar sağlayan bir dizi araştırma raporu bulunmaktadır.

2.8.1. Kesintisiz Güç Kaynakları (UPS)

UPS sistemleri, bir güç kesintisi meydana geldiğinde elektrik beslemesini yardımcı enerji depolama birimine aktararak kritik yükler için güvenilir ve kesintisiz güç sağlamak için kullanılır. Şarj edilebilir piller, nispeten yüksek enerji yoğunluğu nedeniyle daima birincil tercihtir. Bununla birlikte, düşük güç yoğunluğu ve sınırlı çevrim ömrü gibi bataryalarla ilgili çeşitli dezavantajlar vardır. Elektrik kesintisi sırasındaki titreşen akımlar, batarya kayıplarını artıracak ve batarya çevrim ömrünü azaltacaktır (Dougal ve ark. 2002). Bunun yerine, (Lahyani ve ark. 2013) UPS enerji depolama için şarj edilebilir piller ve süperkapasitörlerin bir kombinasyonunu önerdi; burada süperkapasitörler, yedek zaman sırasında pillere uygulanan en yüksek gücü bastırmak için kullanıldı ve kısa süreli şebeke kesintileri sırasında tam güç dağıtımını önerdi. Süperkapasitörleri uygun bir şarjda tutarak, süperkapasitörler akü akımı geçişlerini azaltmak için itici güç taleplerini yerine getirerek genel enerji depolama hizmet ömrünü uzatır.

2.8.2. Güç Elektroniği

Güç elektroniği cihazları, güç seviyesi köprüleme, alternatif akım- doğru akım (AC-DC) veya DC-AC dönüşümü için birçok güç sisteminin ayrılmaz bir parçasıdır. DC yedeklemelerde genellikle kısa süreli şarj depolama için DC kapasitörler kullanılmasına rağmen, büyük yedek depolama piller gerektirir. Güç elektroniği dönüştürücü uygulamalarında süperkapasitörler bir alternatif sağlayabilir. Yüksek kapasitans, enerji yedekleme ünitesinin boyutunu azaltabilir ve bu da güç derecelendirme artışına ve / veya maliyet azalmasına yol açabilir (Kankanamge ve Kularatna 2014), süperkapasitör destekli düşük-bırakmalı regülatör tekniğine dayanan gelişmiş uçtan uca verimlilik ile bir DC-DC dönüştürücü tasarımı sundu.

Hacimli indüktörlü anahtarlama regülatörlerinin tersine, kayıpsız gerilim bölücüler olarak süperkapasitörlerin kullanılması, oran-frekans etkileşimini ve elektromanyetik girişim sorunlarını etkili bir şekilde hafifletebilir, çünkü enerji yeniden kullanımı sadece oldukça düşük frekans aralıklarında gerçekleşir (Ortuzar ve ark. 2003). Bir süperkapasitörlerin bir DC-bağlantısı olarak yerleştirildiği üç durumlu dönüştürücüler kullanarak çok-durumlu bir invertör analiz etti. süperkapasitörlerin yüksek kapasitesi, çok kararlı bir DC bağlantısı elde

edilmesine yardımcı oldu ve bir voltaj düşüşü esnasında kirlenmiş yükü beslemeye devam etmesini sağladı.

2.8.3. Yenilenebilir Entegrasyon

Son yıllarda yenilenebilir enerji sistemleri yoğun olarak gelişmektedir. Bununla birlikte, birçok yenilenebilir enerji kaynağının aralıklı niteliğinin bir sonucu olarak, bu sistemleri bütünleştirirken önemli frekans ve voltaj dalgalanmaları söz konusudur. Bu nedenle, elektrik üretimini tüketimle tamponlamak için yenilenebilir bir sistemde sıklıkla bir enerji depolama sistemine ihtiyaç duyulmaktadır. Enerji depolama, yük tesviyesinde, enerji arbitrajında (fiyat yüksek olduğunda enerjinin depolanması durumunda), birincil frekans regülasyonunda ve güç hesaplamalarında önemli bir rol oynamıştır (Vazquez ve ark. 2010). Süperkapasitörler geçici akımlar sırasında DC barajını güçlendirmek için kullanıldı, böylece düşük voltajlı biniş kapasitesini arttırdı. Abbey ve Joos (Jayasinghe ve Vilathgamuwa 2013), rüzgar enerjisi dönüşümü için üç seviyeli bir invertör üzerinde rapor vermişlerdir, burada süperkapasitör sıkma kapasitesini arttırmak için kullanılmıştır ve süperkapasitör voltajının değişmesine izin verilmiştir. Eşit olmayan uzay vektörü dağılımı problemini çözmek ve bozulmamış akımları üretmek için bir uzay vektör modülasyon şeması kullanıldı. Aralıklı zayıflama için önerilen sistemin etkinliği simülasyon ve deneysel çalışmalar ile doğrulanmıştır (Pegueroles-Queralt ve ark. 2015). Dağıtılmış bir ağda yenilenebilir enerji üretiminin iklimlendirilmesi için süperkapasitörlere dayanan basit bir güç yumuşatma stratejisi ortaya koymaktadır. Strateji, yenilenebilir enerji üretim sisteminin güç değişimlerini yumuşatabilecek bir güç dosyası oluştururken süperkapasitörlerin şarj durumunu yönetmeye odaklandı (Mutoh ve Inoue 2007), değişken hava koşullarına daha iyi uyum sağlamak için hızlı şarj / deşarj yoluyla foto-voltaik üretim sistemleri için Maksimum Güç Noktası Takibi (MGNT) uygulamasını kolaylaştırmak için seri bağlı bir süperkapasitör paketi geliştirmiştir.

2.8.4. Hibrit Enerji Depolama

Hibrit enerji depolama sistemleri, bağımsız kullanımla karşılaştırıldığında performans iyileştirme ve boyut küçültme elde etmek için, özellikle enerji ve güç açısından, tamamlayıcı özelliklere sahip birden fazla enerji depolama cihazını birleştirir. Süperkapasitörler, hızlı tepki süreleri ve son derece uzun kullanım ömürleri sayesinde yakıt hücreleri ve şarj edilebilir piller gibi yüksek enerjili fakat yavaş yanıtı enerji depolama cihazları için ideal bir tamamlayıcıdır. Bu, uygun elektronik ve kontrol tasarımı ile yenilenebilir enerji ve elektrikli araç penetrasyonunu gerektirir. Çeşitli mühendislik uygulamaları için, yakıt hücreleri veya şarj edilebilir piller ile hibritleme veya her ikisi de literatürde iyi bir şekilde belgelenmiştir

(Khaligh ve Li 2010). Bu hibrit sistemlerde, süperkapasitörler dinamik geçişleri karşılamak için sürekli olarak kullanılırken, yakıt hücreleri veya piller sadece ortalama güç gereksinimlerini karşılamaktan sorumludur. Yakıt hücreleri için, süperkapasitör yavaş hücre yanıtını dengeleyebilir. Bu yakıt hücrelerini, yakıt hücresi hibrit araçları gibi dinamik yük dengeleme uygulamaları için geçerli kılar (Hu ve ark. 2015). Piller için, yükün dinamik bileşenleri süperkapasitörler tarafından ele alınacak ve bu da batarya çevrim ömrü ve güç artırımının bir bütün olarak daha iyi tutulmasına neden olacaktır (Hu ve ark. 2015). Yakıt-hücre hibrit araç uygulamaları için yakıt-hücre-pil, yakıt-hücre-süperkapasitör ve yakıt-hücre-pil-süperkapasitör dahil olmak üzere, farklı hibrit enerji depolama konfigürasyonları üzerinde karşılaştırmalı bir çalışma gerçekleştirdi (Bauman ve Kazerani 2008). Her bir konfigürasyonun ivme süresi, yakıt ekonomisi ve maliyet açısından genel performansı sistematik olarak incelendi ve karşılaştırıldı. Maksimum verim noktası izlemek için sıkıştırılmış hava ve süperkapasitörleri kullanan olağandışı bir hibrit enerji depolama sistemi rapor ettiler (Lemofouet ve Rufer 2006).

2.8.5. Diğer Endüstriyel Uygulamalar

Süperkapasitörler ayrıca ayarlanabilir değişken sürücüler (ADS'ler) ve diğer endüstriyel uygulamalar için enerji tamponu olarak iyi bir seçimdir. ADS'ler gerekli invertör maliyeti düştükçe popülerlik kazanmıştır ve bunlar verimli ve esnektir. Yine de, tetikleme işleminin sıfırlanması ve kapatılması gibi işlemleri tetikleyebilecek güç dalgalanmalarına ve kesintilere maruz kalırlar. Ayarlanabilir hızlı sürücüler için süperkapasitör-powered volan konvertörü ile kısa süreli güç kesintisi altında bir devrilme yaklaşımı sağladı (Durán-Gómez ve ark. 2002). Dinamik cevabı karşılamak, verimliliği artırmak ve daha ekonomik yakıt tasarrufu sağlamak için hidrolik madencilik küreklerinde dizel motorlu jeneratörleri takviye etmek için süperkapasitörleri kullanıyordu. (Abdel-baqi vd 2015)

2.9. Kapasitans

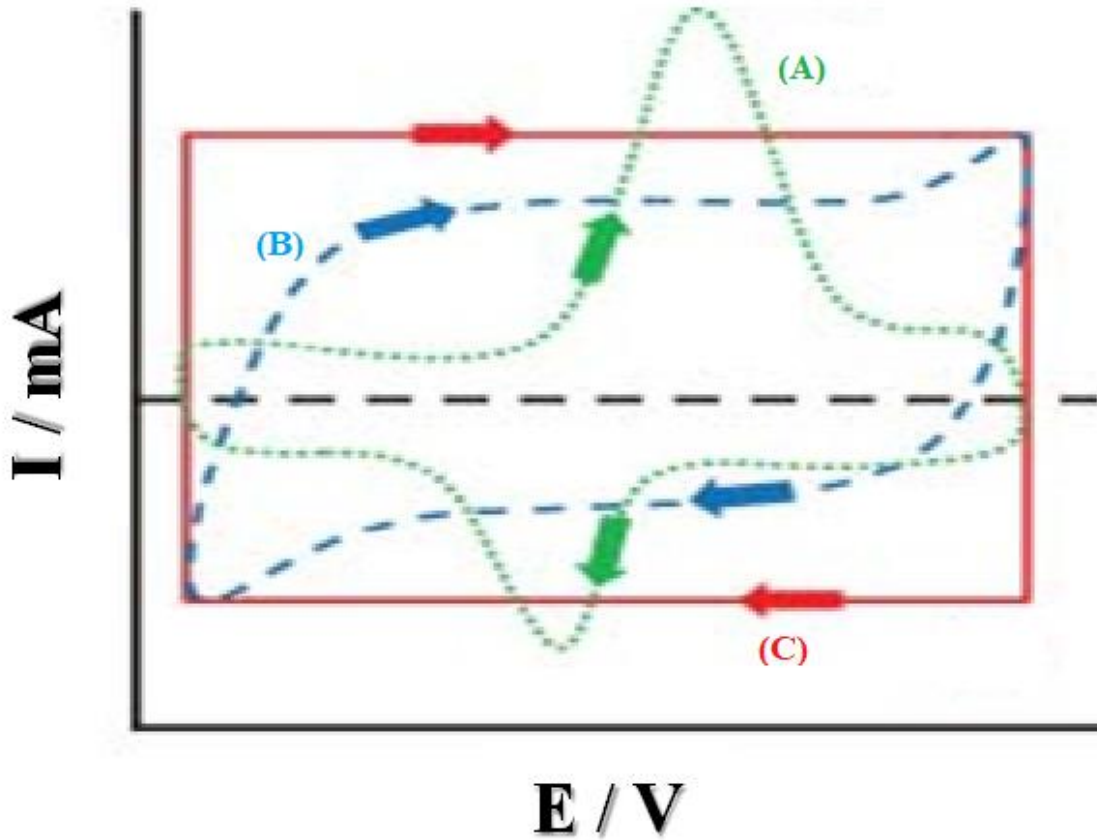
Kapasitans (C), süperkapasitörlerin analizi sırasında değerlendirilen temel performans parametrelerinden biridir. (SI birimi) farad olarak (F) ölçülür. Aktif malzemenin kütesinin normalleştirdiği kapasitans olan özgül kapasitans (C_s), farklı kütleli elektrotlar arasındaki performansı karşılaştırmak için hesaplanır. Malzemelerin kapasitansını değerlendirmek için iki elektrokimyasal teknik;

Döngüsel voltammetri (CV) ve

Galvanostatik yük boşaltma (GCD) kullanılır.

2.9.1. Döngüsel Voltammetri

Çalışma elektrodunun kompozit veya akif maddelerinde meydana gelen elektrokimyasal olaylarla ilgili kantitatif ve kalitatif verileri döngüsel voltammetri değerlendirir. Bu teknik, çalışma elektrotuna, referans elektrot sabit potansiyele göre, önceden tanımlanmış iki potansiyel arasında ileri geri doğrusal olarak ilerleyen bir potansiyel uygular. Potansiyel aralık elektrolitin çalışma kararlılığı ile sınırlıdır. Potansiyel aralığın taranması zamana bağlı bir akım verir ve taranan potansiyele (E) karşı bu akımı (I) çizer kapasitans teşhisi için döngüsel voltagram (CV) eğrisini çizer (Şekil 2.13).



Şekil 2.13. (A) Yalancı Kapasitör, (B) Çift Katmanlı Süperkapasitör ve (C) İdeal Kapasitör malzemelerin döngülü voltamogram eğrileri (Kim ve ark. 2015).

Teorik olarak, Şekil 2.13. de A'da gösterilen dikdörtgen bir CV, ideal bir kapasitöre benzemektedir; bununla birlikte, EÇKK materyalleri ideal olarak davranmamakta, Şekil 2.13. B'de gösterildiği gibi deforme bir dikdörtgen şekle yol açmaktadır. Şekil 2.13.C'de görüldüğü gibi, psödokapasitörlerden gelen redoks tepelerinin çıkarımları. Bu eğrilerden kapasitans değerlendirilebilir. Kapasitans olarak hesaplanabilir (Kim ve ark. 2013).

$$C = \frac{\int i dV}{2V_s \Delta V}$$

1

$\int idV$ CV eğrisinin altında entegre alan

V_s potansiyel tarama hızı

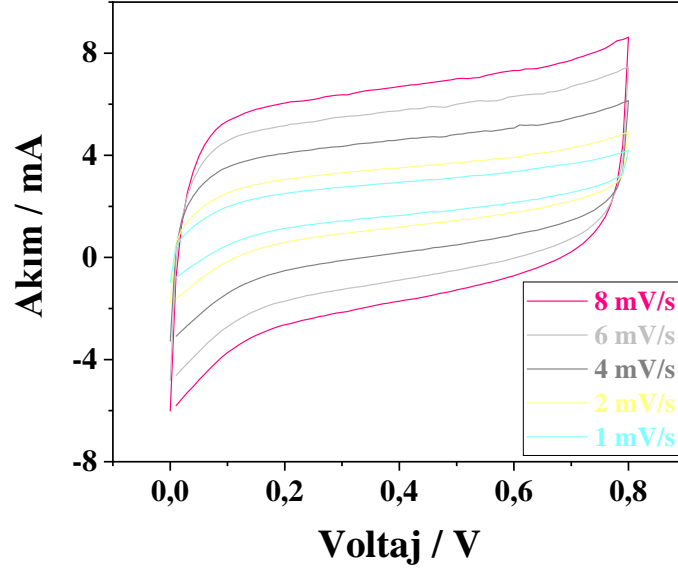
ΔV Voltaj Aralık

Kapasitansı aktif maddelerin kütlelerine bölmek, özgül kapasitansı (C_s) olarak verir.

$$C_s = \frac{C}{m}$$

2

burada C , Denklem 1'den hesaplanan kapasitans ve aktif materyalin kütesidir. Ayrıca, potansiyel tarama oranlarının ölçülen kapasiteler üzerinde önemli etkileri vardır. Daha düşük oranlarda (örneğin, 1 mV s^{-1} den 8 mV s^{-1}), CV eğrileri Şekil 2.14. 'de gösterildiği gibi dikdörtgen şekilli bir eğri ile ideal kapasitif davranışa yakındır.



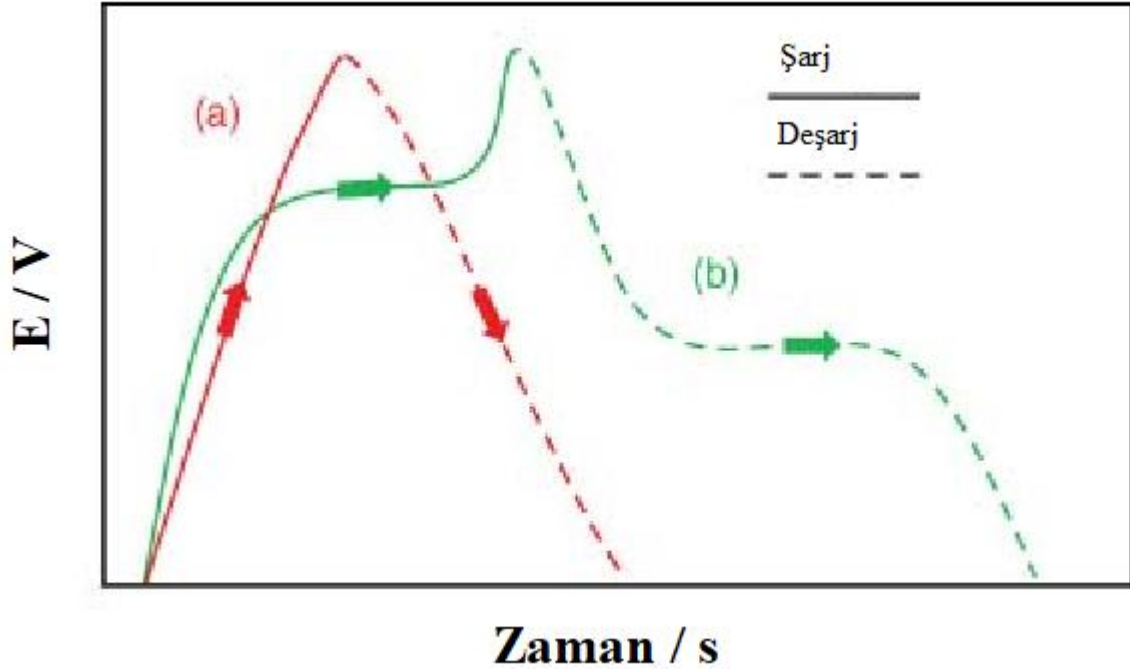
Şekil 2.14. Farklı tarama hızlarında sıralı Fulleren / RuO_2 nanokompozitin döngüli voltagramları (CV'ler).

Bununla birlikte, artan tarama oranları, ideal dikdörtgen CV eğrisini bozar. Aşırı tarama hızlarında, elektrokimyasal kinetik potansiyeldeki hızlı değişim ile mücadele edemez. Aktif malzemelerde iyonların ve az miktardaki mikro gözeneklerin yavaş taşınması göz önüne alındığında, performansta bir düşüş beklenecektir. Bu sonuç yaygın nedeni hızlı tarama oranlarının orta onların yavaş Faradik tepkilere yalancı kapasite malzemelerle görülmektedir.

2.9.2. Galvanostatik Şarj Deşarjı (GCD)

GCD yöntemi, CV yöntemine ek olarak kapasitansı ölçmek için kullanılan alternatif bir yöntemdir. GCD tekniği sabit bir akım yoğunluğu (örn., A / g , ma / mg) uygulanır ve

zamana göre tepki potansiyelini ölçer. Genel olarak, çalışma elektrotu önceden belirlenmiş bir potansiyele yüklenir ve daha sonra boşaltma işlemi kapasitansı değerlendirmek için izlenir. Şekil 2.15. elektro statik çift katmanlı süperkapasitif ve yalancı kapasitif materyaller için GCD grafiklerini göstermektedir.



Şekil 2.15. (A) Elektrostatik katmanlı kapasitif ve (b) Yalancı kapasitif malzemenin galvanostatik yük boşaltma alanları (Kim ve ark 2015).

Şekil 2.15. görüldüğü üzere, CV çizimlerine benzer olarak, iki materyal farklı cevaplar göstermektedir. Çift katmanlı süperkapasitif materyalleri doğrusal olarak şarj ve deşarj olurken, yalancı kapasitif materyallerin nonlineeritesi redoks reaksiyonlarından kaynaklanır. Bu tutarsızlık nedeniyle, her bir malzemenin kendi kapasitansını hesaplamak için kendine özgü denklemi vardır. Çift katmanlı için deşarj bölümünün eğimi kullanılır, bu da (Stoller ve Ruoff 2010).

$$C = \frac{I}{\frac{dV}{dt}} \quad 3$$

Burada C malzemenin kapasitansı, uygulanan akım ve deşarj GCD eğrisinin eğimi dV / dt 'dir.

$$C = \frac{\Delta(t)(I)}{\Delta V} \quad 4$$

Burada toplam deşarj süresi Δt , uygulanan akım I ve

ΔV deşarj aşamasında potansiyel fark

Spesifik kapasitansı hesaplamak için Denklem 2 tekrar kullanılabilir. Yüksek bir akım yoğunluğu, malzemelerin özelliklerinin kullanımının engellendiği ve elektrokimyasal kinetiğin sınırlı olduğu hızlı bir boşalmaya yol açar. Diğer taraftan, Bölüm kendinden boşaltma'da ayrıntılı olarak tartışılan aşırı düşük akım yoğunluğu kaynaklı kaçak akım ve kendi kendine deşarjı olur

2.9.3. Enerji ve Güç Yoğunluğu

Bir süperkapasitörün enerji ve güç yoğunluklarının değerlendirilmesi, günümüzdeki uygulamalar için kullanılabilirlik performansının tanısında zorunludur.

Enerji yoğunluğu

Spesifik enerji yoğunluğu (kilogram başına watt saat) tarafından ifade edilir.

$$E_s = \frac{1}{2} C_s (\Delta V)^2$$

5

Burada C_s , CV veya GCD tekniklerinden ve ΔV çalışma potansiyeli aralığından belirli bir kapasitanstır.

2.9.4. Güç Yoğunluğu

Özgül güç yoğunluğu (kilogram başına Watt), bir cihazın sabit bir akım yoğunluğu altında harici yüklerle ne kadar enerji iletebileceğini tanımlar. Maksimum özgül güç yoğunluğu,

$$P = \frac{\Delta V^2}{4mR_{ESR}}$$

6

Burada ΔV potansiyel aralık,

m aktif maddelerin kütlesi ve

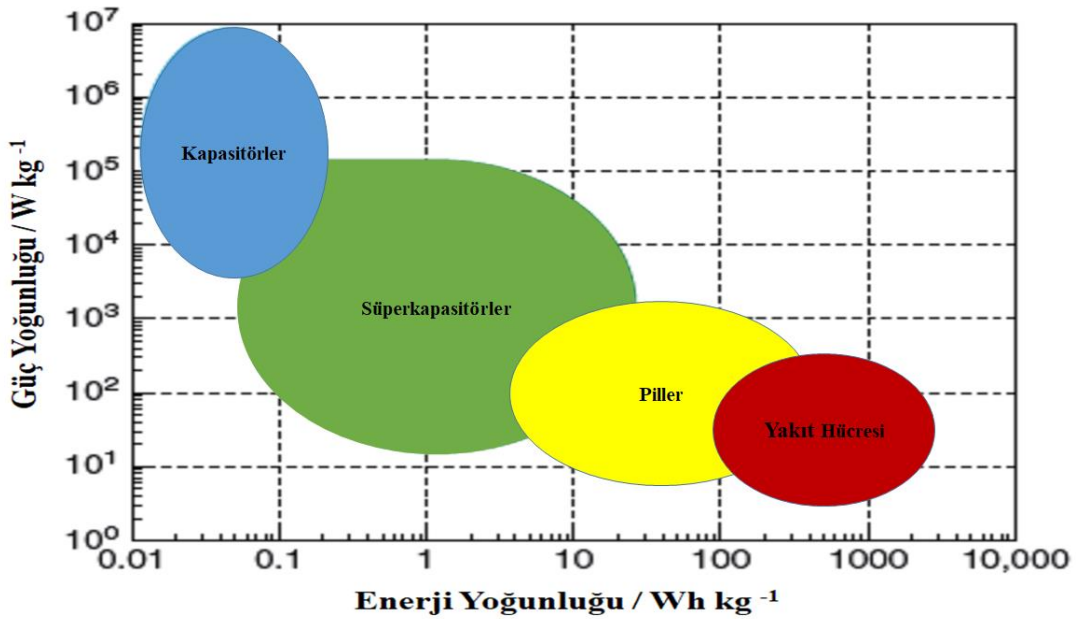
R ESR hücre içindeki eşdeğer seri direnci (ESR).

ESR, elektrolitlerin ohmik direncini, hücre tasarımından dirençleri ve diğer dirençleri içerir.

Bu parametre daha sonraki bir bölümde açıklanmaktadır. Maksimum enerji, belirli enerji yoğunluğu ve ortalama özgül güç yoğunluğu arasında bir ilişki uygulayarak, ortalaması alınabilir.

2.9.5. Enerji Güç Grafiği (Ragone Grafiği)

Spesifik enerji yoğunluğunu spesifik güç yoğunluğuna göre grafik çizdirmek, enerji ve güç açısından performansa genel bir bakış sağlayan bir Ragone çizimini Şekil 2.16. da gösterildiği gibi üretir. Şekil 2.16 süperkapasitörler de dahil olmak üzere birçok iyi bilinen elektrokimyasal enerji depolama cihazının Ragone grafiklerini göstermektedir. Tüm cihazlarda, artan enerji yoğunluğu ile azalan güç yoğunluğu eğilimi görülmektedir. Benzer şekilde, süperkapasitörler de bu eğilime uymakta ve maksimum enerji yoğunluğundaki artışın maksimum güç yoğunluğunu düşürdüğü bir zorluk ile karşılaşmaktadır.



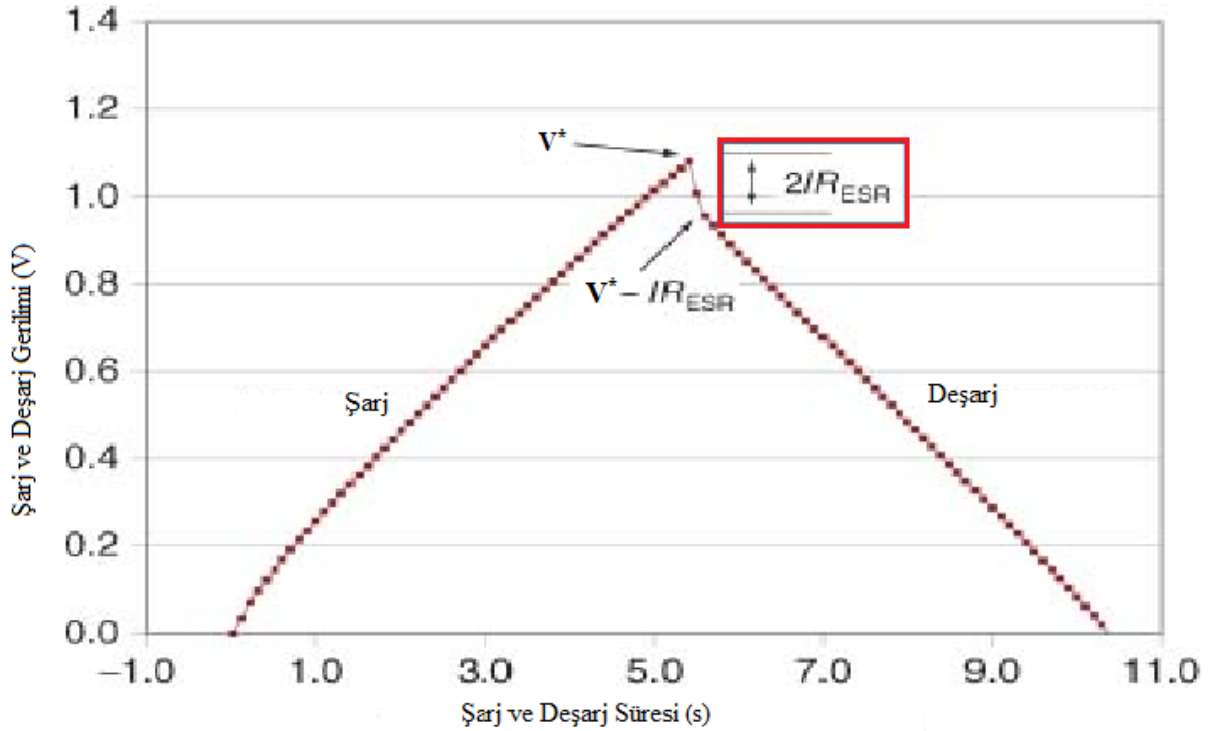
Şekil 2.16. Güç yoğunluğu ve Enerji yoğunluğu grafiği (Ragone Grafiği), geleneksel kondansatör ve batarya arasındaki boşluğun süperkapasitörler tarafından doldurulduğunu gösterir (Kötz ve Carlen 2000).

2.9.6. İç Direnç

Çoğu süperkapasitör, iç dirençlerinden dolayı ideal kapasitif davranış sergilemez. Süperkapasitörlerin iç dirençleri, güç performansları hakkında derinlemesine bilgi sunar. Temel direnç, örneğin, elektrolit direnci ve akım toplayıcıları ile elektrotlar arasındaki temas direncini içeren hücre bileşenlerinin dirençlerini içeren ESR'dir (Zhao ve ark. 2010; Conway 1999). ESR, Denklem 6'da gösterildiği gibi, bir hücrenin güç dağıtımını doğrudan etkiler. Bu, süperkapasitörlerin şarj ve deşarj edilme oranını kısıtlar, böylece güç azaltma ve enerji yayılımına yol açar. ESR'yi belirleyebilen iki yöntem GCD ve elektrokimyasal empedans spektroskopisini (EES) içerir.

2.9.7. Galvanostatik Şarj Deşarjı (GCD)

Bir önceki bölümde bahsedildiği gibi, GCD tekniği, şarj ve deşarj sırasında zamana göre potansiyeldeki cevabı izler. İlk boşaltımda, Şekil 2.17 de gösterildiği gibi, IR damlası olarak anılan potansiyel bir ani düşüş gözlemlenmiştir.



Şekil 2.17. Ortam koşullarında 0.5 M Na_2SO_4 sulu çözelti içinde her bir elektrot için 4.0 cm^2 geometrik alana sahip simetrik bir süperkapasitör hücresi kullanılarak kaydedilen şarj-deşarj eğrileri. IR damlası kırmızı kutuda vurgulanır (Ban ve ark. 2013).

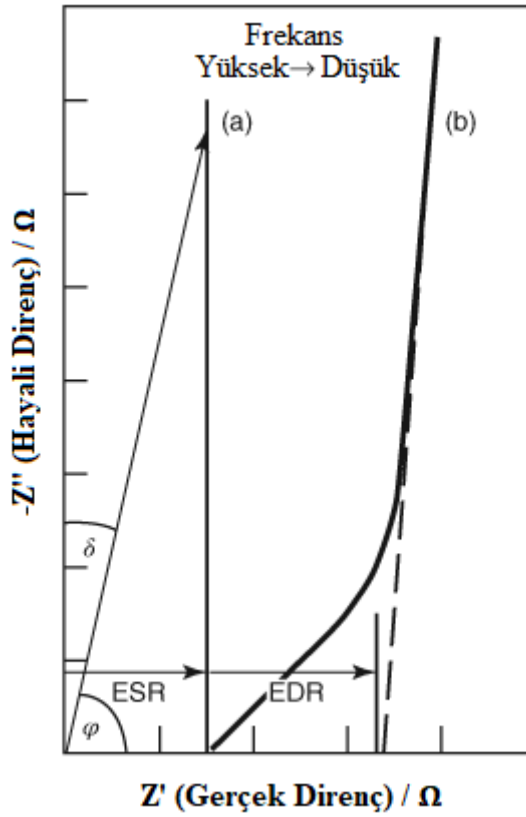
ESR'nin hesaplanması, IR damlasının (örneğin başlangıçtaki deşarjdaki potansiyeldeki değişiklik), uygulanan akımın iki katı kadar bölünmesini gerektirmektedir. Bu yöntem, üçlü elektrotlu sistemlerin yanı sıra tamamen monte edilmiş süperkapasitörlerde dahil olmak üzere iki elektrotlu sistemler için kullanılabilir.

2.9.8. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EES)

Empedans spektroskopisi (ES) esas olarak iki kategoriye ayrılır: elektrokimyasal ES ve dielektrik ES. Başlıca fark, incelenen materyal, cihaz veya sisteme aittir: adından da anlaşılacağı gibi, ikincisi, baskın elektronik iletimle birlikte dielektrik malzemelerin analizini içerir; Öte yandan EES, iyonik iletimin elektronik ortamda yaygın olduğu materyaller üzerinde de geçerlidir (Macdonald 1992). Bu tür sistemlerin örnekleri katı ve sıvı elektrolitler (Pollard ve Comte 1989), camlar (Al-syadi ve ark. 2013) ve

polimerlerdir (Rubinson ve Kayinamura 2009), ancak bu teknik büyük ölçüde korozyon (Carnot ve ark. 2003) veya elektrokimyasal çalışmalarda yakıt hücreleri gibi fotoelektrokimyasal hücreler (Roy ve Orazem 2007), piller (Cui ve Luo 2000) ve güneş cihazları (Kumar ve ark. 2009) kullanılmıştır.

EES, ESR'yi ölçmek ve hesaplamak için de kullanılabilir. EES ayrıca diğer elektriksel özellikler hakkında daha fazla bilgi sağlar. Bu yöntem, küçük büyüklükte bir alternatif akım (AC), 0.01 Hz ila 100000 Hz frekans aralığında süperkapasitörlere verilir. Gerçek direncine (Z') karşı hayali direnci ($-Z''$) çizen bir Nyquist grafiği üzerine çizilmiştir. Nyquist çiziminden, x eksenindeki empedans eğrisinin kesişimi ESR'ye karşılık gelir. Şekil 2.18. de her iki (a) ideal kapasitörlerin ve (b) süperkapasitörlerin aynı ESR'ye sahip olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, bir süperkapasitörün empedans yanıtı, düşük frekanslardaki ideal kapasitörden sapmaktadır. Bu sapmaya, elektrotların gözenekleri içindeki elektrolit iyonik direncini açıklayan eşdeğer dağılım direnci (EDR) neden olur (Kötz ve Carlen 2000, Conway 1999). Bu nedenle, aktif bir elektrottaki gözenek sayısının artması, yükselmiş bir EDR'ye neden olacaktır.



Şekil 2.18. (A) İdeal bir kapasitör ve (b) bir süperkapasitörün Nyquist grafiği (Kötz ve Carlen 2000).

EES ölçümleri sırasında, küçük sinyal sinüzoidal V voltajı $(\omega, t) =$ genlik V_0 ve değişken frekans f ($f = \omega / 2\pi$, burada ω açısal frekansdır), çalışılan sisteme uygulanır ve yanıt verilir. akım $I(\omega, t)$ aynı frekanslarda ölçülür. Sistemle ilgili empedans $Z(\omega, t)$, Ohm yasası ile şu şekilde hesaplanabilir:

$$Z(\omega, t) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} \quad 7$$

Verilen bir ω için, akım yanıtı gerilim uyarımına göre faz içi veya faz dışı olabilir, böylece genel ifadesi $I(\omega, t) = I_0 \sin(\omega t - \theta)$ (Orazem 2008) tarafından verilir. Burada mevcut sinyal genliği ve θ voltaj ve akım arasındaki faz açısıdır. Karmaşık sayı gösterimini kullanarak AC voltajı ve akım sinyalleri aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$V(\omega, t) = V_0 e^{j\omega t}$ ve $I(\omega, t) = I_0 e^{j(\omega t - \theta)}$ sırasıyla, j , hayali birimdir. Denklem 7 düzenlenirse

$$Z(\omega, t) = \frac{V_0}{I_0} e^{j\theta} = |Z(\omega)| e^{j\theta} \quad 8$$

nerede $|Z|$ Empedans modülüdür ve θ empedans fazıdır. Denklem (8) Euler'in ilişkisini uygulayarak daha fazla değişiklik yapılabilir, böylece:

$$Z(\omega, t) = |Z(\omega)| (\cos \theta + j \sin \theta) = Z'(\omega) + j Z'' \quad 9$$

$Z' = |Z| \cos \theta$ ve $Z'' = |Z| \sin \theta$, sırasıyla empedansın gerçek ve hayali kısmıdır. Denklem (9), empedansın modülü ve fazı aşağıdakilerden elde edilebilir:

$$|Z(\omega)| = (Z'^2(\omega) + Z''^2(\omega))^{\frac{1}{2}} \quad 10$$

$$\theta(\omega) = \tan^{-1} \left(\frac{Z''(\omega)}{Z'(\omega)} \right) \quad 11$$

EES verilerini sunmak için genellikle iki farklı gösterim kullanılır. Birincisi, karmaşık düzlemde Z' ;- Z'' bir fonksiyonu olarak rapor eder ve Nyquist çizimi olarak adlandırılır. Yayımlanmış makalelerde her zaman görülme bile, bu tip grafikte izometrik eksenleri

kullanmak iyi bir uygulamadır. Nyquist grafiği, frekans bağımlılığı açıkça belli olmasa bile, aşağıdakilerden daha ağıktır. Bode–magnitude ve Bode-faz grafiği $\log(f) - |Z|$ ve $\log(f) - \theta$ bir fonksiyonu olarak daha az kullanılan gösterimlerdir Bu grafikler Z' ve Z'' 'yi grafikleri temsil eder (Macdonald 1992).

2.9.9. Döngü Kararlılığı

Süperkapasitörlerin bir başka önemli özelliği onların döngü kararlılıklarıdır. Ticari süperkapasitörler, yarım milyon döngüden sonra bile tam kapasitede çalışacakları uzun ömür döngülerini hak ettikleri için iyi tanınmaktadır. Laboratuvar lekli testlerde, hücrenin çevrim dayanıklılığını araştırmak için genellikle 1000 ila 10.000 döngü arasında gerçekleştirilir. Bir döngü, sabit bir akım yoğunluğunda bir şarj / deşarj döngüsüne eşit olacaktır. Test için şarj ve deşarj gerekli olduğundan, GCD metodu kullanılır. Kapsamlı döngüleme elektrotları bozar ve hücre bileşenlerinde aşındırmaya neden olur, bu da kapasitans azaltma ve ESR'de artışa neden olur. Bu nedenle, ilk ve nihai performansın döngü testinden karşılaştırılması, malzemenin aşırı devir miktarlarına uygulanacak gerçek uygulamalarda nasıl performans göstereceğine dair bir öngörü sağlar. Ek olarak, malzeme türü çevrim dayanıklılığını etkiler. Statik depolama mekanizmasına sahip EÇKK malzemeleri, yalancı kapasitif malzemelere göre daha iyi bir kararlılığa sahip olma eğilimindedir.

2.9.10. Kendinden boşalma

Süperkapasitörler de dahil olmak üzere tüm kondansatörler, kendiliğinden deşarj nedeniyle kapasite kaybından muzdariptir. Bu olgu, açık bir cell devre hücresindeki sabit (kaçak) akıma bağlı olarak tam yüklü bir hücrede voltajın kademeli olarak azalmasını içerir. Kendini boşaltma, süperkapasitörlerden çıkan gücü ve enerjiyi azaltır; Bu nedenle, ticari uygulamalar için önemli bir konu olarak kabul edilir. Kendi kendine boşalmasının ardındaki nedenlerden biri, yüklenen durumdaki termodinamik dengesizliktir. Bu durum, yüklü potansiyelin elektrolitin termodinamik sınırlamasını aşabileceğini ve bunun da çözümün bir Farazi dekompozisyonu ile sonuçlanabileceğini ima eder. Kendiliğinden boşalmanın bir başka nedeni, iyonların elektrotların gözenekleri içinde kendilerini yeniden dağıtmasıdır. Alternatif olarak, süperkapasitörün hızlı şarj davranışı, gözeneklerin tamamen iyice iyonlarla doyurulması için yeterli sreye izin vermez. şarj işlemi tamamlandıktan sonra, gözeneklerdeki aşırı iyonlar, elektrot boyunca eşit olarak dağıtılan bitişik boş gözeneklere tahsis edilecektir. Bu yeniden dağıtım, gerilimin azalmasına neden olur. Kendiliğinden deşarjı araştırmak için, süperkapasitörler önce tam olarak şarj edilir, daha sonra kendi kendine deşarj etmek için boşta kalırlar. Gerilim düşüşü izlenir ve hesaplanır. lm süresi birkaç dakika ile

birkaç hafta arasında sürebilir. Organik elektrolitlerin kullanılması ve nemin serbest ortamda toplanması hücreleri redoks tepkimelerinden kaynaklanan kendi kendine boşalma olasılığını ortadan kaldırabilir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Kullanılan Materyaller

Deneyleerde kullanılan kimyasallar; grafit (% 99), çok duvarlı karbon nanotüp (% 95), fulleren (% 98), asetonitril (% 99,9), rutenyum (III) klorür (% 45-55), hidrazin hidrad (% 60), sodyum bor hidrür (% 99), anilin (% 99,5), amonyum persülfat (% 9 8,5), 9-vinil karbazol (% 98), amonyum seryum nitrat (% 99), amonyum hidroksit (% 99,99), sodyum dodesil sülfat (% 98,5), potasyum permanganat (% 99,0) Sigma-Aldrich firmasından tedarik edilmiştir. Sülfirik asit (% 98), metil alkol (% 99,9), Etil alkol (99,8), H₂O₂ (% 30), Hidroklorik asit (% 37) çözücöleri Merck'ten satın alınmıştır. Bütün kimyasallar analitik derecede saflıktadır ve başka bir işlem yapılmadan deneyleerde kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Cihazlar

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

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

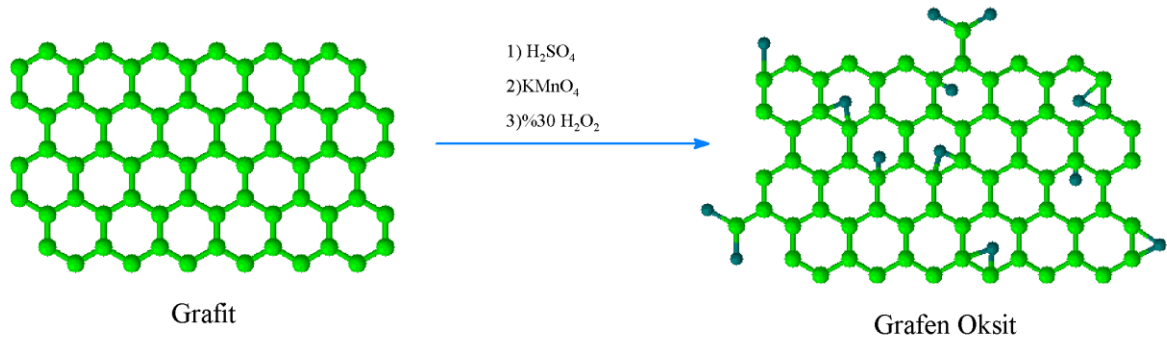
MTOPS - HSD 180 Dijital Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı, QIATEK-.QVO 55 etüv, Branson SFX 40:0,15 ultrasonikasyon cihazı, (Elma) ultrasonik banyo, (ELGA DV25) saf su cihazı, (Precisa XB 620M) Hassas terazi, Hanna instruments HI 221 pH metre, Samsung ME 711K mikrodala fırını cihazlar deneyleerin değişik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

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Grafen Oksit (GO) Sentezi

Modifiye Hummers yöntemi ile sentezlenen GO sentez işleminin ilk aşamasında 3 gram grafit tozunu 70 ml 3M H₂SO₄ içerisinde buz banyosunda 4 saat karıştırıldı. Yaklaşık 9 g KMnO₄ karışıma yavaşça eklendi ve karışım sabit hızla karıştırıldı. Muhtemel patlamadan

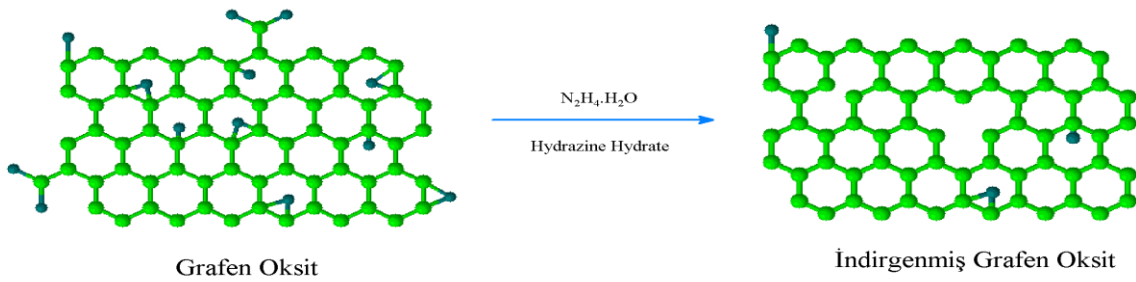
sakınmak için süspansiyon sıcaklığı 20 °C'nin altında 4 saat karıştırmaya devam edildi. Daha sonra sıcaklık 35 °C ye yükseltildi ve 150 ml DI su eklendi 30 dakika karıştırmaya devam edildi ve sıcaklığı 97 °C ye yükseltildi ve oda sıcaklığına gelene kadar karıştırıcıda soğuması sağlandı. Yaklaşık 500 ml DI su ve 10 ml, %30 H₂O₂ süspansiyona eklenerek 4 saat karıştırıldı ve reaksiyon sonlandırıldı. 10000 rpm hızda 10 dakika süreyle santrifüj işlemine tabi tutuldu. Çökelti olunca yavaşça sıvısı dekante edildi ve geri kalan kısım yeniden DI su ile yıkandı ve yeniden santrifüjleme işlemi yapıldı böylelikle çöken kısımdaki metal iyonlarından ortamdan uzaklaştırıldı. Gooch krozesi ile süzüldü ve süspansiyona 10 ml 1 M HCl ile yıkandı ve ürün sırasıyla %5 NH₃ %5 metil alkol %5 etil alkol DI su ile yıkandı. 70 °C de etüvde kurutuldu.



Şekil 4.1. Grafitten Hummers methodu ile GO sentezi şematik gösterimi

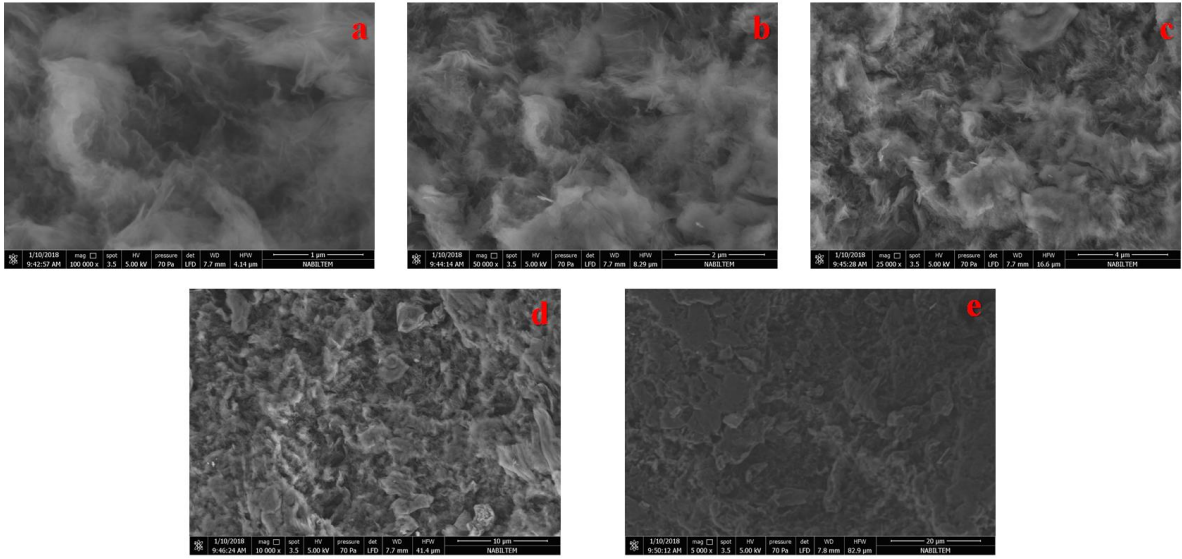
4.2. İndirgenmiş Grafen Oksit (rGO) Sentezi

Grafen oksiti N₂H₄.H₂O kullanarak indirgeyerek hidrazin kullanımına öncü olmuşlardır (Stankovich ve ark. 2007). GO (90 mg), 250 ml flaskın içine yerleştirilip, 100 ml NH₄OH eklenir ve homojen olana kadar ultrasonikasyonda dispers ürün elde edilir. N₂H₄.H₂O 30 µl çözeltiliye eklenir ve 95 °C de 1 saat süreyle GO'nun indirgenerek siyah katı ürün elde edildi. Süzme ve DI su, %50 v/v etil alkol ile yıkama işlemleri sonucu vakum atmosferinde kurutulur.



Şekil 4.2. Grafen oksitten indirgenmiş Grafen oksit sentezi şematik gösterimi.

4.2.1. rGO SEM Analizi



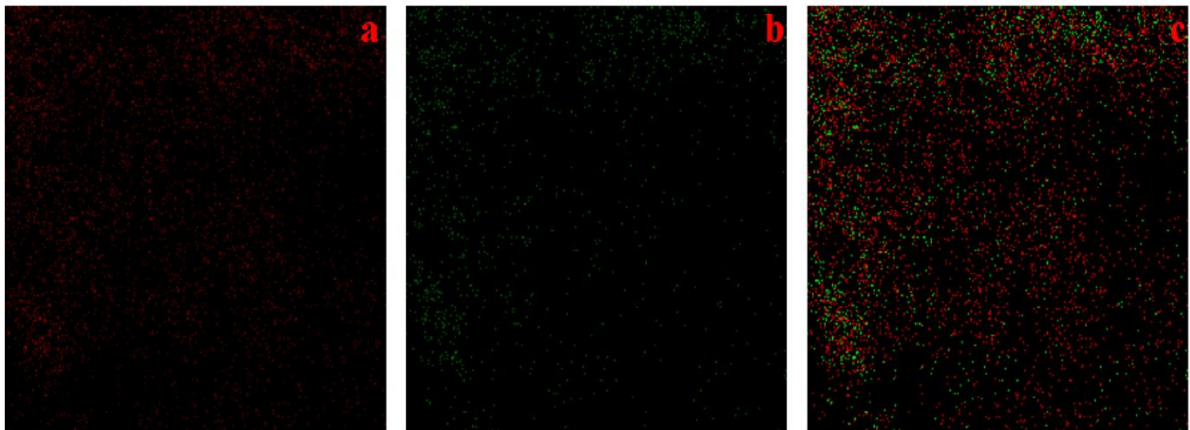
Şekil 4.3. İndirgenmiş Grafen Oksit SEM görüntülerinin farklı büyütme miktarlarındaki gösterimi; **a)** 1 µm büyütme; **b)** 2 µm büyütme; **c)** 4 µm büyütme; **d)** 10 µm büyütme; **e)** 20 µm büyütme.

İndirgenmiş grafen oksitin SEM analizinden görüldüğü üzere indirgenmiş grafen oksitin katmanları ve olukları belli oluyor. İndirgenmiş grafen oksitin, grafen oksitin doğal morfolojisi gösterir.

4.2.2. rGO ' nun EDAX Analizi

Çizelge 4.1. rGO ' nun EDAX ölçümlerinin sonuçları.

Elementler	Ağırlıkça %
C	63,29
O	36,71

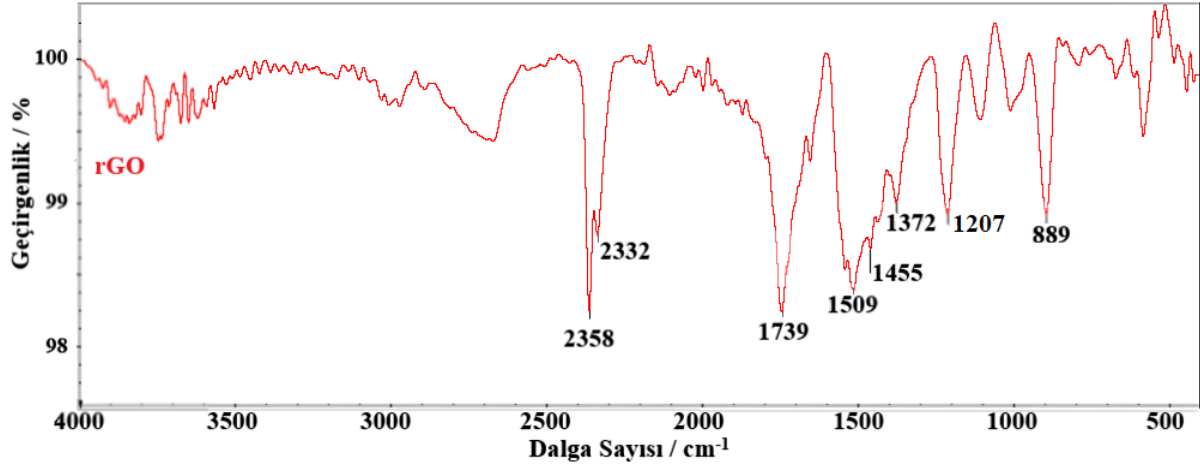


Şekil 4.4. İndirgenmiş Grafen Oksit'in EDAX element görüntüleri. **a)** C elementi, 5 µm,

5000x Kv:20.0; b) O elementi, 5 μm , 5000x Kv:20.0; c) C ve O elementi karışımı 5000x 5 μm .

95 °C de 1 saat süreyle indirgenen, GO'nun C / O atomik oranı 1,72 dir.

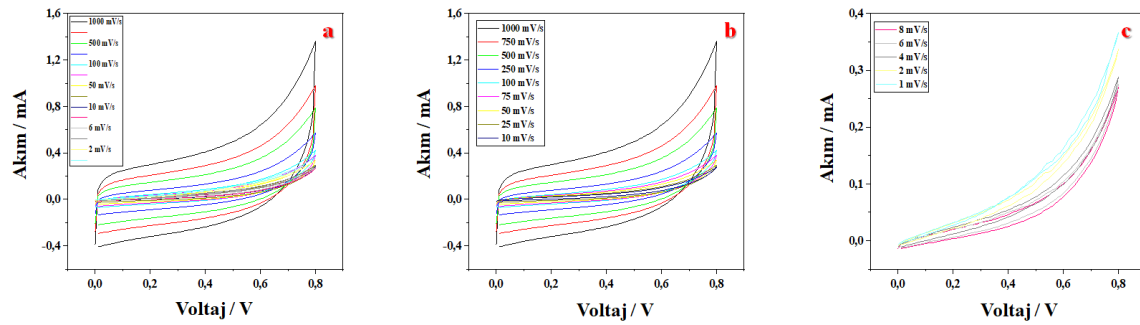
4.2.3. rGO FTIR Analizi



Şekil. 4.5. İndirgenmiş Grafen Oksit FTIR-ATR görüntüsü.

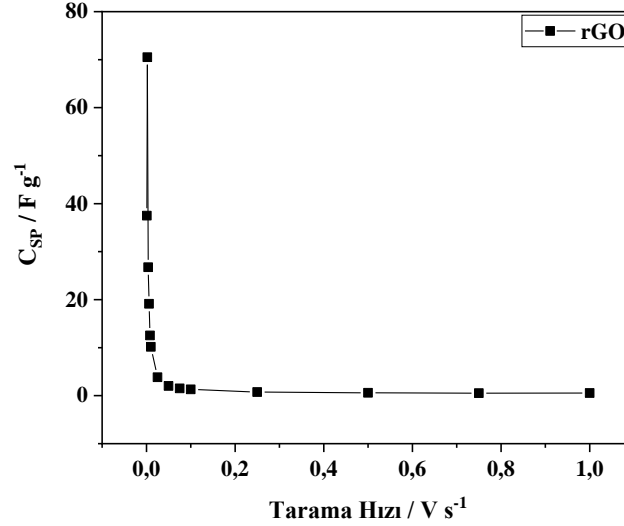
İndirgenmiş grafen oksite ait 889 cm^{-1} piki C-H bağının simetrik ve asimetric gerilmesi (Veerapandian ve Yun 2010). 1207 cm^{-1} piki O-H gerilme titreşimi (Dinh ve ark. 2014). 1372 cm^{-1} piki epoksi grubuna C-O-C ait gerilme titreşimi (Soni ve ark. 2017). 1455 cm^{-1} piki ve C=C gerilme titreşimi (Pawar ve Varkhade 2014). 1509 cm^{-1} piki benzen halkalarının C=C gerilme titreşimi (Shen ve ark. 2013). 1739 cm^{-1} piki C=O karboksil grupların gerilme titreşimi (Ramezanzadeh ve ark. 2015). 2332 ve 2358 cm^{-1} piki deney yaparken elde edilmediği fakat deney koşullarından kalan CO_2 karşılık geldiği ve göz ardı edilmesi gerektiği sonucuna varılmıştır (Deerattrakul ve ark. 2016).

4.2.4. İndirgenmiş Grafen Oksit CV Analizi



Şekil 4.6. rGO ' nun CV analiz grafikleri. a) Tarama hızı 1 mVs^{-1} ile 1000 mVs^{-1} arası; b) Tarama hızı 10 mVs^{-1} ile 1000 mVs^{-1} arası; c) Tarama hızı 1 mVs^{-1} ile 8 mVs^{-1} arası.

Çeşitli tarama hızında cihazın CV eğrilerini göstermektedir. Çeşitli tarama hızlarında analiz edilen iki elektrotlu cihaz, herhangi bir bozulma olmaksızın eşit CV eğrileri sergiledi. Uygulanan voltaj 0- 0,8 Volt arasındadır.



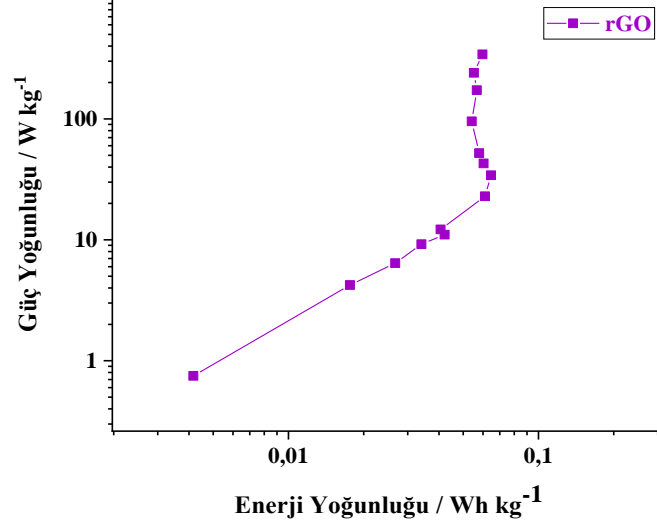
Şekil 4.7. rGO nun C_{sp} ile Tarama Hızı arasındaki grafiği. Tarama hızı 0,001 Vs⁻¹ ile 1 Vs⁻¹ arasında değişmekte.

Artan tarama hızı ile spesifik kapasitansta bir düşüş gösterdi. Bu indirgenmiş grafen oksitin gözenek kanalında adsorbe ve desorb 1 M H₂SO₄ elektrolitin iyonları için sağlanan yetersiz zaman nedeniyle olabilir (Zeque ve ark 2016).

Çizelge 4.2. rGO nun Tarama hızı / Vs⁻¹ ile C_{sp} / F g⁻¹ arasındaki değişimi. Tarama Hızı 0,001 Vs⁻¹ ile 1 Vs⁻¹ arasında değişmekte.

Tarama Hızı / Vs ⁻¹	C _{sp} / F g ⁻¹
1	0,541
0,75	0,516
0,50	0,586
0,25	0,748
0,1	1,304
0,075	1,504
0,05	2,012
0,025	3,821
0,01	10,158
0,008	12,545
0,006	19,145

0,004	26,75
0,002	70,50
0,001	37,50

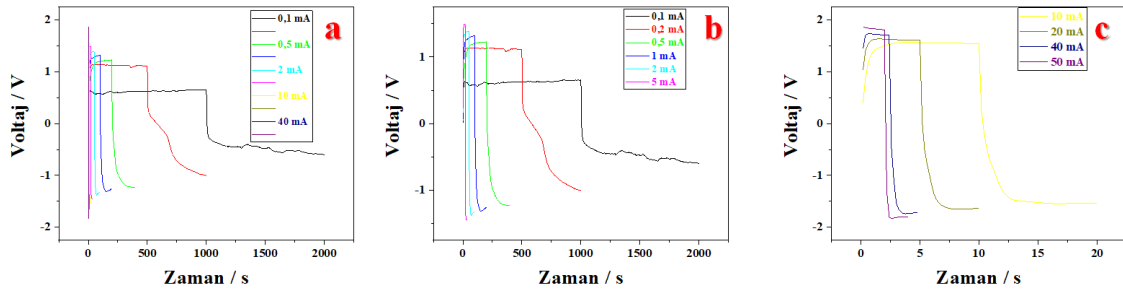


Şekil 4.8. rGO' nun CV yöntemi kullanılarak elde edilen enerji ve güç yoğunluğu (Ragone) grafiği.

rGO' nun CV yöntemine göre en yüksek enerji yoğunluğuna sahip olduğu tarama hızı $0,05 \text{ Vs}^{-1}$ de $E = 0,064 \text{ Wh kg}^{-1}$ ve en yüksek güç yoğunluğuna sahip olduğu tarama hızı 1 Vs^{-1} de $P = 341 \text{ W kg}^{-1}$ dir. Süperkapasitörlerin batarya sistemlerine göre dezavantajı düşük spesifik enerjiye sahip olmalarıdır. Daha önce yapılan çalışmalarda rGO / MK nanokompozitinden elde edilen süperkapasitörün $0,1 \text{ Vs}^{-1}$ tarama hızında enerji yoğunluğu $E = 0,20 \text{ Wh kg}^{-1}$ elde edilmiştir (Ateş ve Özten 2017).

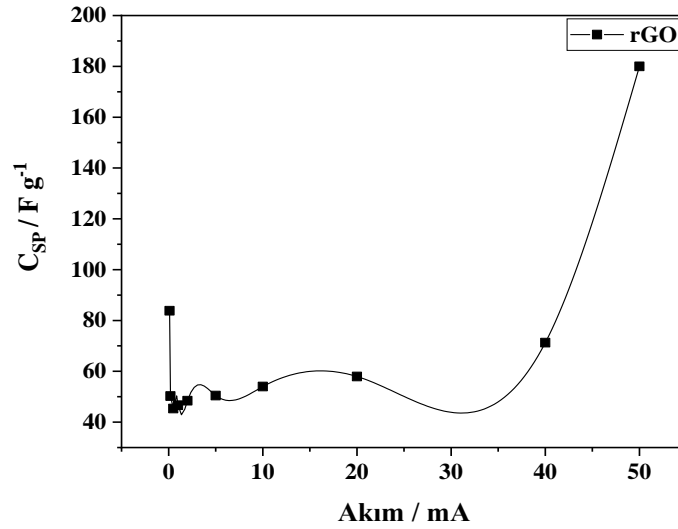
Literatürde, bataryaların maksimum enerji yoğunluğu $\sim 35\text{-}40 \text{ Wh kg}^{-1}$ olarak rapor edilmiştir (Obreja ve ark. 2010).

4.2.5. İndirgenmiş Grafen Oksit GCD Analizi



Şekil 4.9. rGO' nun GCD analizi grafiği a) 0,1 mA ile 50 mA arası; b) 0,1 mA ile 5 mA arası, c) 10 mA ile 50 mA arasındaki değişimi.

Galvanostatik şarj-deşarj süresi, akım yoğunluğundaki artışla azalır. Şarj-deşarj eğrileri zamanla simetriden sapmaktadır. Bu durum aktif malzemenin bozunması ile açıklanabilir. Yüksek akım yoğunluklarında bile elektrotun daha yüksek stabilitesine işaret eden lineer voltaj zaman eğrileri gözlemlenmiştir. Şekil 4.9. grafiği GCD metodunda yalnız deşarj kısımlarını göstermektedir. rGO' nun GCD eğrileri göstermiştir ki uygulanan sabit akım değerleri 50 mA den 0,1 mA düştüğünde depolanan yük ve voltaj aralığı düşmektedir. Buna bağlı olarak enerji ve yük yoğunluğu azalmaktadır.



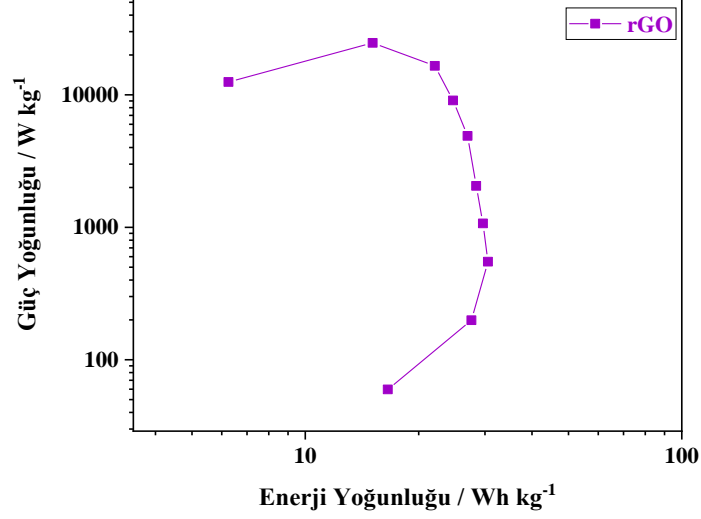
Şekil 4.10. rGO' nun Akım ile C_{sp} değişim grafiği.

1 M H₂SO₄ elektrolit iyonlarının indirgenmiş grafen oksitin iç gözeneklerine yayılmasının yetersiz kalmasına bağlı olarak, artan akım yoğunluğu 0,1 mA ile 0,5 mA arasında spesifik kapasitansın azaldığı gözlemlenmiştir. Bu, indirgenmiş grafen oksit düşük akımlarda hazırlanan kapasitör cihazının ideal kapasitör davranışına sahip olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.3. rGO' nun Akım / mA ile C_{sp} / F g⁻¹ ve ESR / Ω arasındaki değişimi.

Akım / mA	C _{sp} / F g ⁻¹	ESR / Ω
0,1	83,805	305,000
0,2	50,231	292,500
0,5	45,367	262,000
1	46,657	217,500
2	48,443	162,000
5	50,458	97,500
10	54,024	63,550

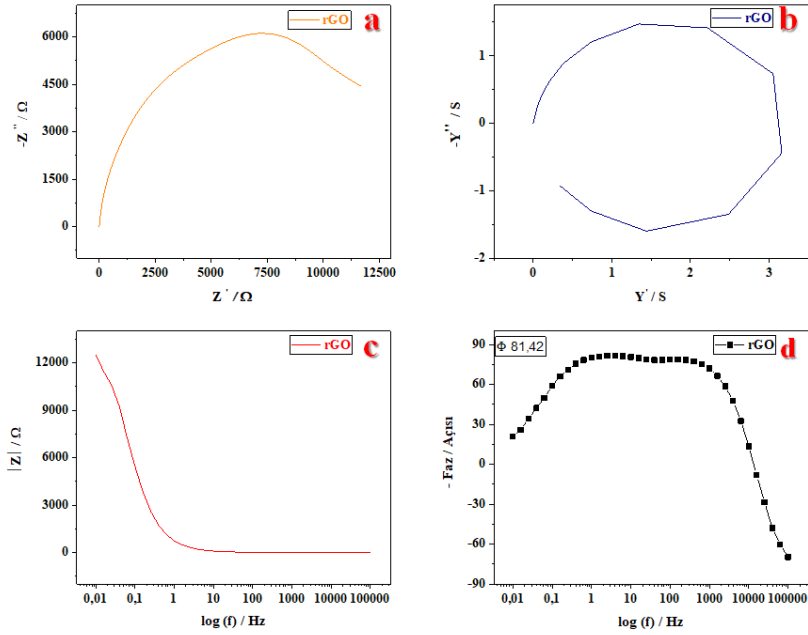
20	57,971	39,675
40	71,255	27,312
50	180,00	31,120



Şekil 4.11. rGO' nun GCD yöntemi kullanılarak elde edilen enerji ve güç yoğunluğu (Ragone) grafiği.

rGO' nun GCD yöntemine göre 0,5 mA de enerji yoğunluğu $E = 1,13 \text{ Wh kg}^{-1}$ ve güç yoğunluğu ise $P = 415,25 \text{ W kg}^{-1}$ dır. ESR değeri ise 262Ω olarak elde edilmiştir.

4.2.6. İndirgenmiş Grafen Oksitin EES Analizi



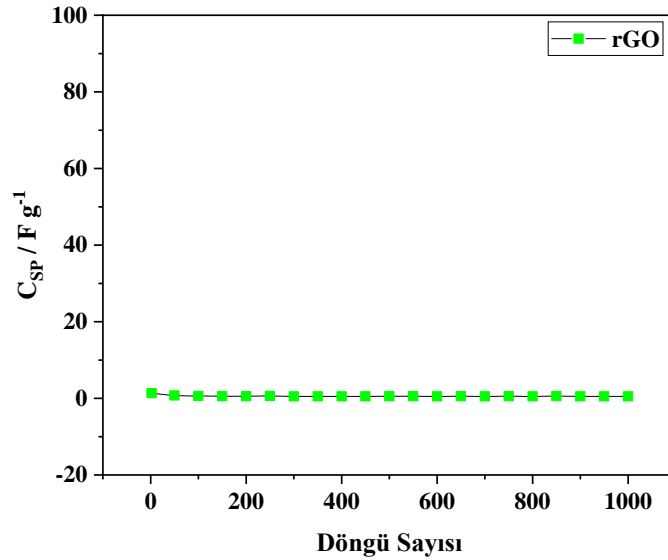
Şekil 4.12. rGO' nun 100000 Hz ile 0,01 Hz arasındaki EES grafikleri; **a)** Nyquist grafiği; **b)** Admitans grafiği; **c)** Bode–magnitude grafiği; **d)** Bode-faz grafiği.

Nyquist grafiği, gerçek ve sanal kısım arasındaki ilişkiyi, belirli frekans değerlerinde elde edilen verileri temsil ettiği bir parametre olarak frekansı temsil etmek için kullanılır. Düşük frekanslara inildikçe Warburg empedans varsa yarım daire gösterecektir. Admitans grafiği iletkenliği temsil eder. Düşük frekansta gerçek eksenden faz açısı baskın yük depolama mekanizmalarına neden olur. Bode–magnitude grafiği Şekil 4. 12 c de paslanmaz çelik ve membran arasında kalan ara yüzeyde iyonların (H^+ ve SO_4^{2-}) hareketinde kaynaklı çift katmalı kapasitansı ifade etmektedir. Bode-faz grafiği düşük frekanslarda ideal kapasitör davranışı göstermektedir. Düşük frekansta faz açısı değerlerini, ideal bir kapasitörün 90° değerine yakın olmalıdır (Nguyen-Phan ve ark. 2016).

Çizelge 4.4. rGO nun EES sonuçları.

rGO			
$C_{sp} / F g^{-1}$ (0,01 / Hz)	Admitans / S (3981 Hz)	$C_{DL} / F g^{-1}$ (1 Hz)	Faz Açısı / (Derece) (2,512 Hz)
3,595	1,473	1,341	81,42

4.2.7. İndirgenmiş Grafen Oksit Stabilite Analizi



Şekil 4.13. rGO ' nun stabilite grafiği ölçümleri $0,1 \text{ Vs}^{-1}$ tarama hızındaki ve 1000 döngü ile CV yöntemiyle alındı.

rGO CV yöntemi kullanılarak $0,1 \text{ Vs}^{-1}$ hızında 1000 devirli yükleme/boşalma eğrileri yardımıyla stabilite işlemi uygulanmıştır. 1000 devirden sonra, rGO için başlangıç kapasitesinin % 38,613 kaybetmiştir.

coulombic verimlilik $\eta = \text{Deşarj kapasitans} / \text{Şarj kapasitans} \times \%100$

0,5 mA sabit akım da coulombic verim % 97,712 dir.

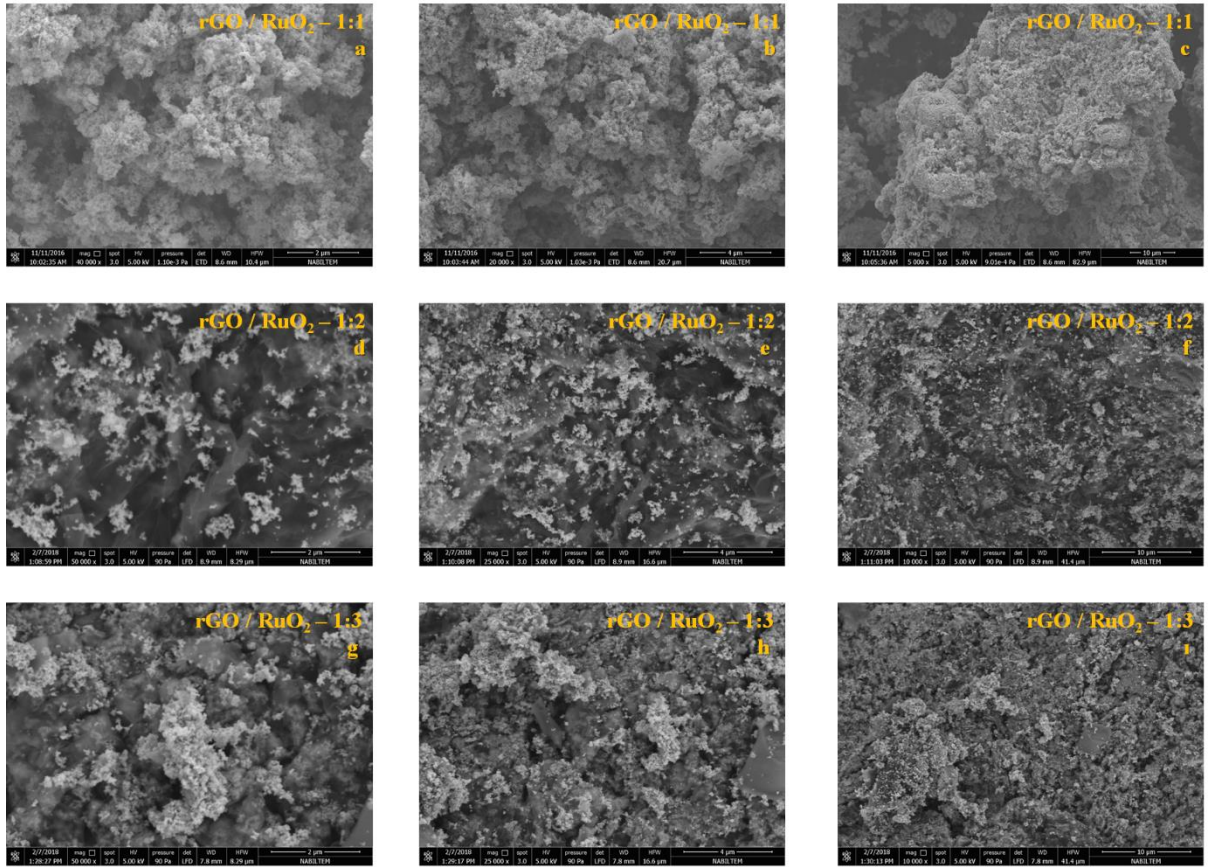
4.3. rGO / RuO₂ Nanokompozit Sentezi ve Karakterizasyonu

4.3.1. rGO / RuO₂ Nanokompozit Sentezi

0,2000 mmol RuCl₃ 300 ml, 1 mmol NaBH₄ 150 ml DI su eklenerek 30 dk ultrasonikasyon cihazı ile çözüldü. RuCl₃ çözeltisine karıştırıcı üstünde damla damla sodyum bor hidrür çözeltisi eklendi. Reaksiyon sisteminin pH değeri 4,9' dan düşük tutulması sağlandı. NaBH₄ çözeltisi ilavesi tamamlandıktan sonra karışım 5 dakika magnetik karıştırıcıda karıştırıldı. Ru hidrosol elde edildi.

30 mg GO 15 ml suda dağıtıldı ve Ru hidrosol karışımına eklendi. Ultrasonikasyon cihazında 15 dakika dispers işlemine maruz bırakıldıktan sonra 12 saat magnetik karıştırıcı altında karıştırıldı. Gooch krozesi ile süzüldü DI su ile yıkandı. Ru hidrosol / GO çökeleği 20 ml amonyum hidroksit içerisinde dağıtıldı. 95 °C sıcaklıkta 10 µl hidrazin hidrat eklendi 1 saat boyunca indirgenmesi sağlandı. Ru hidrosol / rGO elde edildi. Çözelti süzüldü DI su ile yıkandı ve kurutuldu. Çökelek 150 °C de 2 saat süresinde RuO₂ te dönüştürüldü. Böylece RuO₂ / rGO nanokompozit elde edilmiş oldu.

4.3.2. rGO/RuO₂ Nanokompozitin SEM Analizi



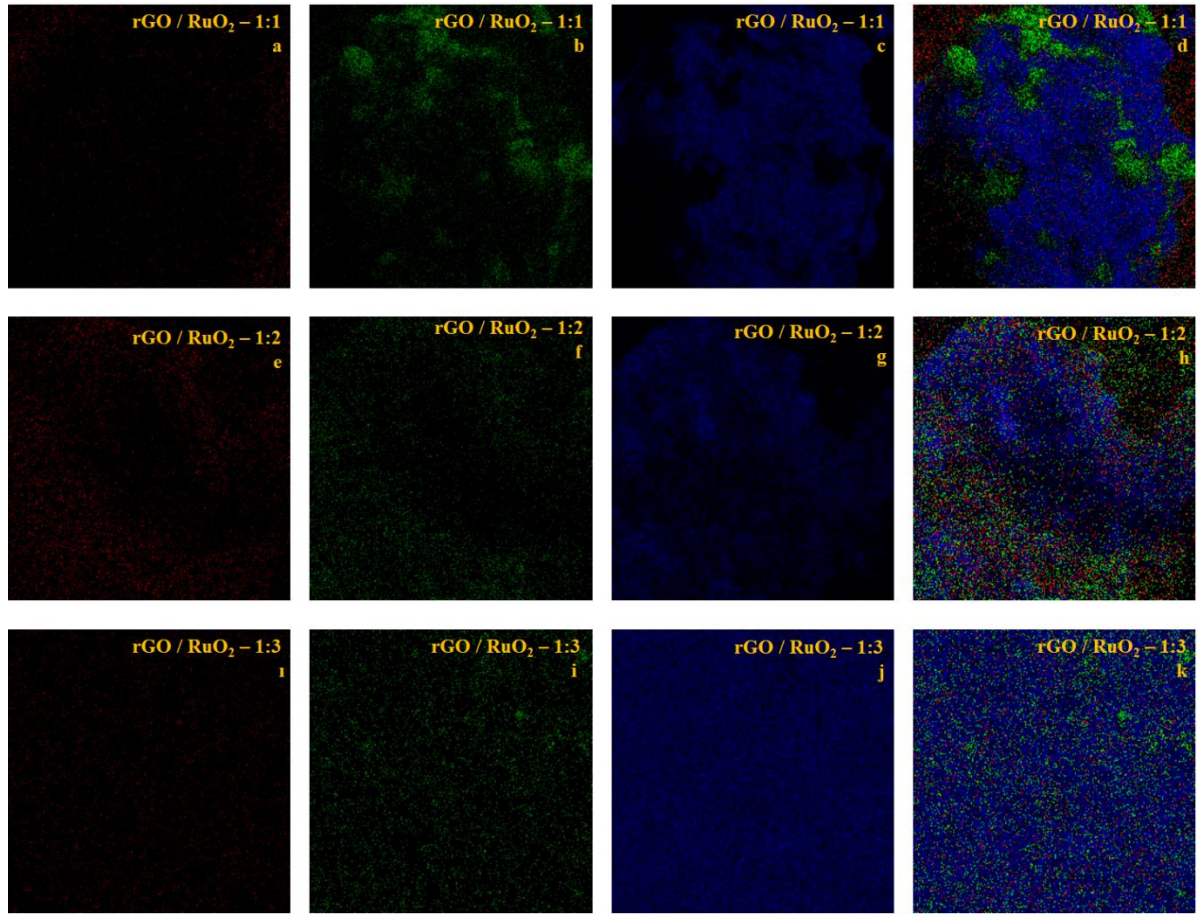
Şekil 4.14. rGO / RuO₂ nanokompozitin ($[\text{rGO}]_o / [\text{RuO}_2]_o = 1:1; 1:2; 1:3$) oranlarındaki SEM görüntülerinin farklı büyütme miktarlarındaki görüntüleri. $[\text{rGO}]_o / [\text{RuO}_2]_o = 1:1$; **a)** 2 μm büyütme; **b)** 4 μm büyütme; **c)** 10 μm büyütme; $[\text{rGO}]_o / [\text{RuO}_2]_o = 1:2$; **d)** 2 μm büyütme; **e)** 4 μm büyütme; **f)** 10 μm büyütme; $[\text{rGO}]_o / [\text{RuO}_2]_o = 1:3$; **g)** 2 μm büyütme; **h)** 4 μm büyütme; **i)** 10 μm büyütme.

($[\text{rGO}]_o / [\text{RuO}_2]_o = 1:1; 1:2; 1:3$) oranlarındaki SEM görüntüleri görüldüğü üzere RuO₂ indirgenmiş grafenin üzerinde katmanlar ve oluklar arasında homojen olarak gözükmemektedir. 10 μm büyütme SEM görüntüleri incelendiğinde rGO / RuO₂ nanokompozitinde $[\text{rGO}]_o / [\text{RuO}_2]_o = 1:1$ oranında topaklanmış nanokompozit görüntüsü mevcutken $[\text{rGO}]_o / [\text{RuO}_2]_o = 1:3$ nanokompozitin 10 μm büyütmesinde görüldüğü üzere homojen dağılmış bir nanokompozit görüntüsü ele edilmiştir. Literatürde rGO / RuO₂ nanokompozitine ait SEM görüntüleri ile ilgili olarak grafenin katman yapısının topaklanmasının RuO₂ nanoparçacıklarının grafen yüzeyin yüksek oranda homojen dağılımından dolayı engellendiği belirlenmiştir (Wu ve ark. 2010).

4.3.3. rGO/RuO₂ Nanokompozitin EDAX analizi

Çizelge 4.5. rGO / RuO₂ nanokompozitin ([rGO]_o / [RuO₂]_o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki EDAX ölçümlerinin sonuçları.

Elementler	[rGO] _o / [RuO ₂] _o = 1:1 Ağırlıkça %	[rGO] _o / [RuO ₂] _o = 1:2 Ağırlıkça %	[rGO] _o / [RuO ₂] _o = 1:3 Ağırlıkça %
C	7,39	22,72	4,13
O	55,64	39,85	20,45
Ru	36,97	37,43	75,41

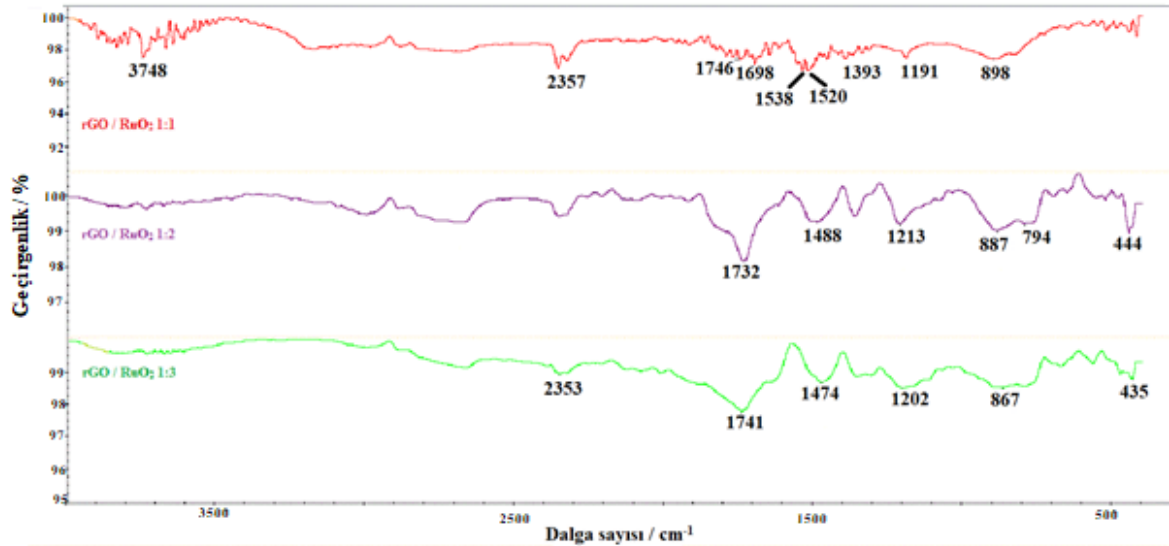


Şekil 4.15. rGO / RuO₂ nanokompozitlerin ([rGO]_o / [RuO₂]_o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki EDAX element görüntüleri. [rGO]_o / [RuO₂]_o = 1:1; **a)** C Elementi 5 µm 5000x kV:20.0; **b)** O Elementi 5 µm 5000x kV:20.0; **c)** Ru Elementi 5 µm 5000x kV:20.0; **d)** C, O, Ru, Elementlerinin karışımı 5000x 5 µm; [rGO]_o / [RuO₂]_o = 1:2; **e)** C Elementi 5 µm 5000x kV:20.0; **f)** O Elementi 5 µm 5000x kV:20.0; **g)** Ru Elementi 5 µm 5000x kV:20.0; **h)** C, O, Ru, Elementlerinin karışımı 5 µm 5000x; [rGO]_o / [RuO₂]_o = 1:3; **i)** C Elementi 5 µm 5000x kV:20.0; **j)** O Elementi

5 μm 5000x kV:20.0; **j**) Ru Elementi 5 μm 5000x kV:20.0; **k**) C, O, Ru, Elementlerinin karışımı 5000x 5 μm .

([rGO]_o / [RuO₂]_o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki nanokompozitin Rutenyum başlangıç oranı arttıkça EDAX çizelgesinde görüldüğü üzere RuO₂ ten gelen Ru elementi ağırlıkça arttığı görülmektedir. rGO tabakalarının eldesi için hidrazin hidrat indirgeyici kullanımı ile karboksil (COOH) ve alkol (OH) bağlarının O₂ gazı olarak yapıdan uzaklaşması sonucu RuO₂ nanopartiküllerin ilavesiyle gelen Oksijen elementinin kıyasında grafenin toplamındaki oksijen daha fazla olduğundan ağırlıkça oksijen element yüzdesi RuO₂ maddesi artmasına rağmen %55,64 ten ([rGO]_o / [RuO₂]_o = 1:1) %20,45 e düşmüştür. ([rGO]_o / [RuO₂]_o = 1:3) EDAX görüntülerine bakıldığında mavi renkte görüldüğü üzere Rutenyum artışı sağlandığı görülmektedir.

4.3.4. rGO / RuO₂ Nanokompozitin FTIR Analizi

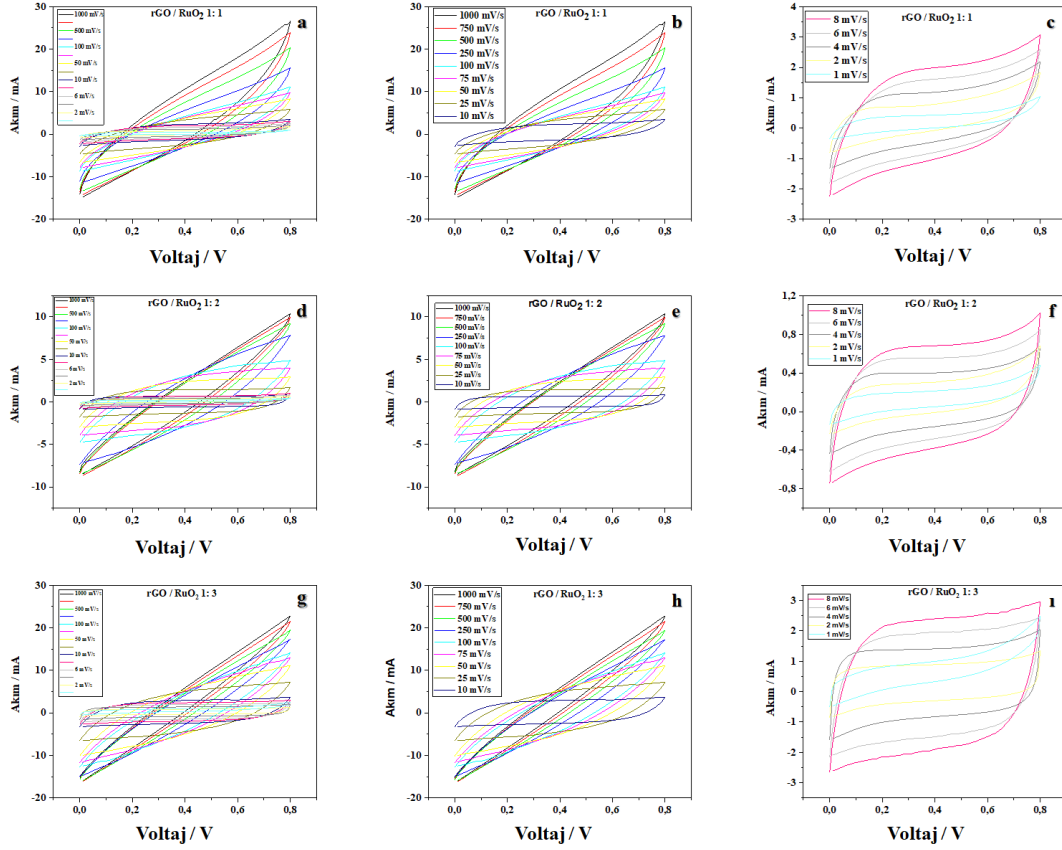


Şekil 4.16. [rGO]_o / [RuO₂]_o = 1:1; 1:2; 1:3 oranlarındaki nanokompozitlerin FTIR-ATR grafiği.

[rGO]_o / [RuO₂]_o = 1:1; 1:2; 1:3 nanokompozitin 3748 cm⁻¹ piki O-H gerilme titreşimi (Kubota ve ark. 2005). 2353-2357 cm⁻¹ pikleri deney yaparken elde edilmediği fakat deney koşullarından kalan CO₂ karşılık geldiği ve göz ardı edilmesi gerektiği literatürle uyumlu olarak belirlenmiştir (Deerattrakul 2016). 1698- 1732- 1741- 1746 cm⁻¹ pikleri C=O karboksil gruplarının gerilme titreşimi (Karimi ve ark. 2014). 1191-1202-1213 cm⁻¹ pikleri C-O-C gerilme titreşimi (Hu ve ark. 2014). 1393 cm⁻¹ piki C-OH gerilme titreşimi (Chandra ve ark. 2010). 1474 cm⁻¹ piki C=C gerilme titreşimi (Syed Zainol Abidin ve ark 2017). 1488 cm⁻¹ piki C=C gerilme titreşimi (Wang ve ark. 2011). 435-444 cm⁻¹ güçlü pikleri RuO₂ in Ru-O

gerilme titreşimi (Khorasani-Motlagh ve ark. 2011). 794-867-887-898 cm^{-1} pikleri aromatik halkaların C-H düzlem bükülme titreşimi (Zhou X ve ark. 2018). 1520-1538 cm^{-1} pikleri C=C gerilme titreşimi (Zhou X ve ark. 2018).

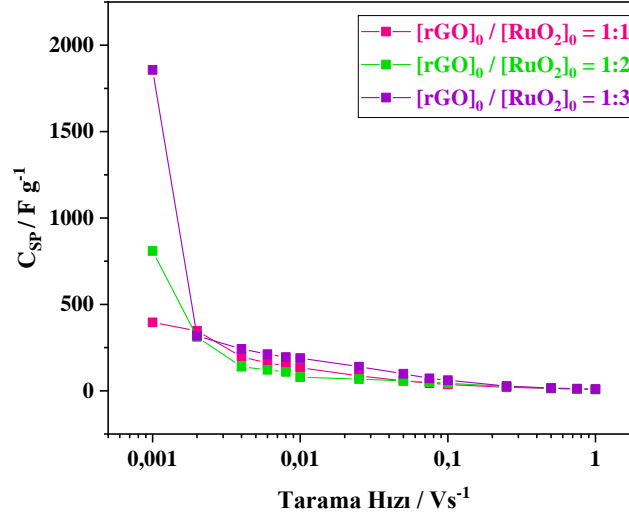
4.3.5. rGO / RuO₂ Nanokompozitin CV Analizi



Şekil 4.17. rGO / RuO₂ nanokompozitlerin ($[\text{rGO}]_o / [\text{RuO}_2]_o = 1:1; 1:2; 1:3$) oranlarındaki CV grafiği. $[\text{rGO}]_o / [\text{RuO}_2]_o = 1:1$ **a)** Tarama hızı 1 mVs^{-1} ile 1000 mVs^{-1} arası; **b)** Tarama hızı 10 mVs^{-1} ile 1000 mVs^{-1} arası; **c)** Tarama hızı 1 mVs^{-1} ile 8 mVs^{-1} arası; $[\text{rGO}]_o / [\text{RuO}_2]_o = 1:2$ **d)** Tarama hızı 1 mVs^{-1} ile 1000 mVs^{-1} arası; **e)** Tarama hızı 10 mVs^{-1} ile 1000 mVs^{-1} arası; **f)** Tarama hızı 1 mVs^{-1} ile 8 mVs^{-1} arası; $[\text{rGO}]_o / [\text{RuO}_2]_o = 1:3$ **g)** Tarama hızı 1 mVs^{-1} ile 1000 mVs^{-1} arası; **h)** Tarama hızı 10 mVs^{-1} ile 1000 mVs^{-1} arası; **i)** Tarama hızı 1 mVs^{-1} ile 8 mVs^{-1} arası.

Çeşitli tarama hızında cihazın CV eğrilerini göstermektedir. Çeşitli tarama hızlarında analiz edilen iki elektrotlu cihaz, herhangi bir bozulma olmaksızın eşit CV eğrileri sergiledi. Uygulanan voltaj 0-0,8 Volt arasındadır. Hibrit tipi süperkapasitör davranışı ile ilgili düşük tarama hızlarında dikdörtgen şekilli bir profil gösterir ve RuO₂ artışından sonra, kapasitif davranışın kademeli olarak değiştiği gözlenmiştir. Şekil 4.17 de görüldüğü üzere

süperkapasitör cihazının 1 M H₂SO₄ elektrolit çözelti ortamında CV metodu ile çalışması sırasında düşük hızlardan başlayarak 1 Vs⁻¹ yüksek hızlara çıkıldığında örneğin (Şekil 4.17 c, f, ı) akım değerinin arttığı ve buna bağlı olarak kapasitansın arttığı görülmektedir. GCD ve EES sonuçlarında CV metodu ile elde edilen sonuçları desteklemektedir.



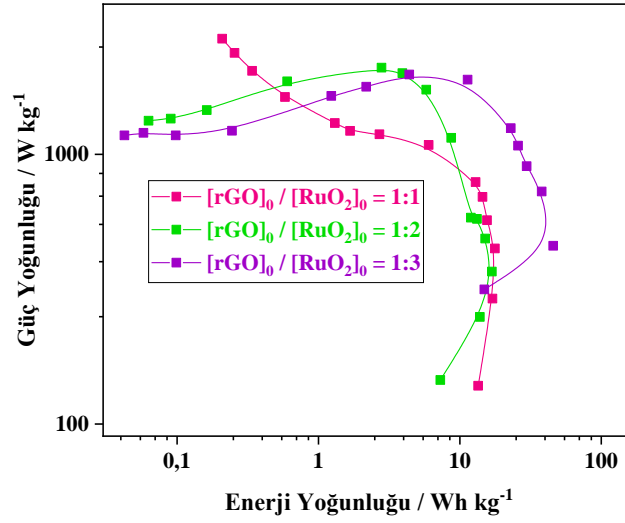
Şekil 4.18. rGO / RuO₂ nanokompozitin ([rGO]_o / [RuO₂]_o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki Tarama hızı ile C_{sp} arasındaki grafiği. Tarama hızı 0,001 Vs⁻¹ ile 1 Vs⁻¹ arasında değişmekte.

Çizelge 4.6. rGO / RuO₂ nanokompozitin ([rGO]_o / [RuO₂]_o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki Tarama hızı / Vs⁻¹ ile C_{sp} / F g⁻¹ arasındaki sonuç çizelgesi. Tarama Hızı 0,001 Vs⁻¹ ile 1 Vs⁻¹ arasında değişmektedir.

[rGO] _o / [RuO ₂] _o	1:1	1:2	1:3
Tarama Hızı / Vs ⁻¹	C _{sp} / F g ⁻¹		
1	9,586	7,834	9,038
0,75	10,931	10,042	12,328
0,5	13,596	14,595	15,672
0,25	20,384	25,708	27,173
0,1	36,280	43,634	60,959
0,075	44,016	50,288	71,941
0,05	57,878	57,862	98,776
0,025	86,702	67,694	140,065
0,01	133,717	78,704	189,384
0,008	144,847	109,180	195,076

0,006	161,007	121,116	212,034
0,004	196,252	139,256	242,662
0,002	347,288	311,890	318,032
0,001	396,206	809,305	1856,980

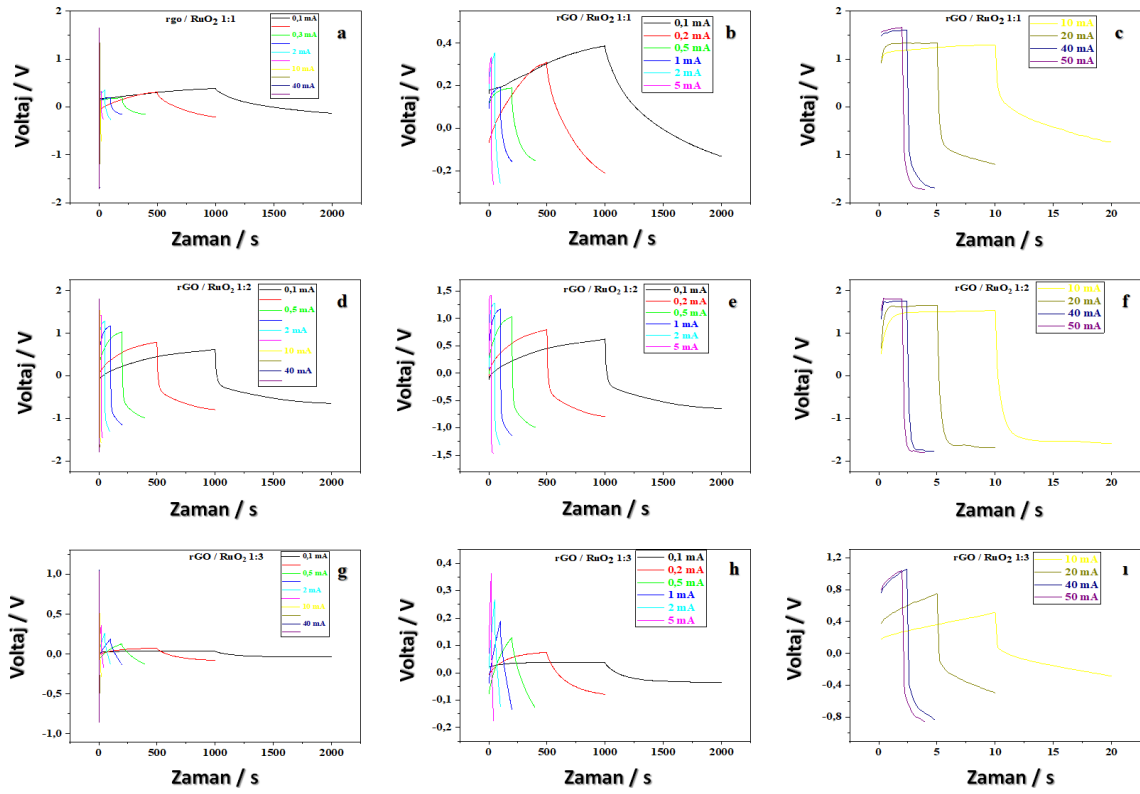
Her nanokompozit için, tarama hızı arttıkça spesifik kapasitans değerinin azaldığı gözlemlendi. Nanokompozitin rutenyum miktarı arttıkça depolanan yük miktarı artar. Bunun nedeni ise; rutenyumun d-orbitalleri elektronlar için boş yerlere sahiptir, indirgenmiş grafen oksit d-orbitallerine elektron vererek kapasitans değerlerinde artışa neden olmuştur (Rakhshani ve ark. 1998). En büyük spesifik kapasitans değerleri rGO / RuO₂ nanokompozitin ([rGO]_o / [RuO₂]_o = 1:1; 1:2; 1:3) için sırasıyla C_{sp} = 396,206; 809,305; 1856,980 F g⁻¹ 0,001 Vs⁻¹ elde edilmiştir. (Çizelge 4. 6)



Şekil 4.19. rGO / RuO₂ nanokompozitin ([rGO]_o / [RuO₂]_o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki CV yöntemi kullanılarak elde edilen enerji ve güç yoğunluğu (Ragone) grafiği.

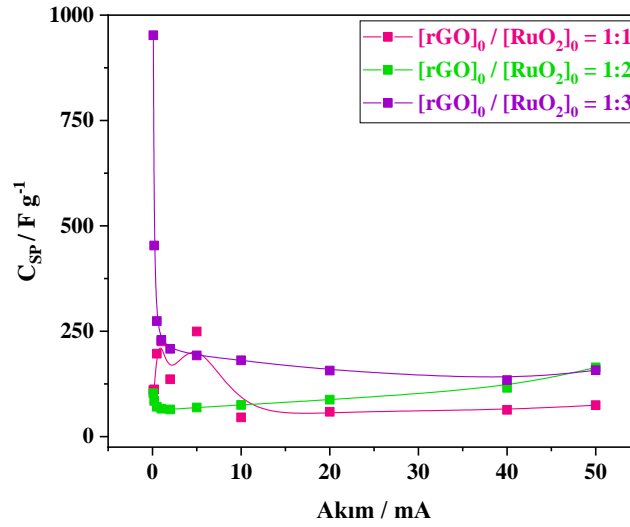
[rGO]_o / [RuO₂]_o=1:1 nanokompozitin CV yöntemine göre en yüksek enerji yoğunluğuna sahip olduğu tarama hızı 0,004 Vs⁻¹ de E = 17,711 Wh kg⁻¹ ve en yüksek güç yoğunluğuna sahip olduğu tarama hızı 1 Vs⁻¹ de P = 2684,356 W kg⁻¹ dir. [rGO]_o / [RuO₂]_o=1:2 nanokompozitin CV yöntemine göre en yüksek enerji yoğunluğuna sahip olduğu tarama hızı 0,004 Vs⁻¹ de E = 16,850 Wh kg⁻¹ ve en yüksek güç yoğunluğuna sahip olduğu tarama hızı 0,1 Vs⁻¹ de P = 2094,438 W kg⁻¹ dir. [rGO]_o / [RuO₂]_o=1:3 nanokompozitin CV yöntemine göre en yüksek enerji yoğunluğuna sahip olduğu tarama hızı 0,002 Vs⁻¹ de E = 45,796 Wh kg⁻¹ ve en yüksek güç yoğunluğuna sahip olduğu tarama hızı 0,05 Vs⁻¹ de P = 1975,533 W kg⁻¹ dir.

4.3.6. rGO / RuO₂ Nanokompozitin GCD Analizi



Şekil 4.20. rGO / RuO₂ nanokompozitin ($[rGO]_o / [RuO_2]_o = 1:1; 1:2; 1:3$) oranlarındaki GCD grafiği. $[rGO]_o / [RuO_2]_o = 1:1$ **a)** 0,1 mA ile 50 mA arası; **b)** 0,1 mA ile 5 mA arası; **c)** 10 mA ile 50 mA arası; $[rGO]_o / [RuO_2]_o = 1:2$ **d)** 0,1 mA ile 50 mA arası; **e)** 0,1 mA ile 5 mA arası; **f)** 10 mA ile 50 mA arası; $[rGO]_o / [RuO_2]_o = 1:3$ **g)** 0,1 mA ile 50 mA arası; **h)** 0,1 mA ile 5 mA arası; **i)** 10 mA ile 50 mA arası.

Galvanostatik şarj-deşarj süresi, akım yoğunluğundaki artışla azalır. Şarj-deşarj eğrileri voltaj-zaman grafiğiyle farklı sabit akımlarda elde edilmiştir. Hibrit tipi süper kapasitör davranışı ile ilgili üçgen şekilli bir profil gösterir (Şekil 4.20 b). Simetrik üçgen şekilli galvanostatik eğriler faradik redoks reaksiyonunun olmadığını belirler.



Şekil 4.21. rGO / RuO₂ nanokompozitin ([rGO]_o / [RuO₂]_o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki Akım ile C_{sp} değişim grafiği.

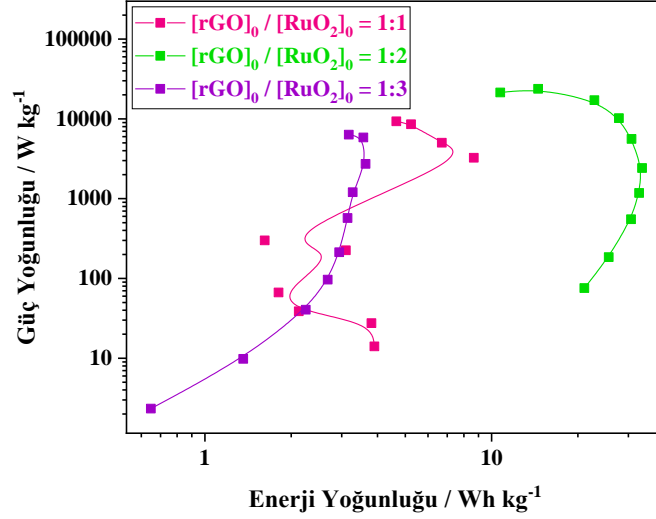
1 M H₂SO₄ elektrolit iyonlarının ([rGO]_o / [RuO₂]_o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki nanokompozitin iç gözeneklerine yayılmasının yetersiz kalmasına bağlı olarak, artan akım yoğunluğu spesifik kapasitansın azaldığı gözlenmiştir. Bu, ([rGO]_o / [RuO₂]_o = 1:1; 1:2; 1:3) düşük akımlarda hazırlanan kapasitör cihazının mükemmel kapasitör davranışına sahip olduğunu göstermektedir. En yüksek spesifik kapasitans [rGO]_o / [RuO₂]_o = 1:1 oranında C_{sp}=249,485 F g⁻¹ (5 mA); [rGO]_o / [RuO₂]_o = 1:2 oranında C_{sp}=163,994 F g⁻¹ (50 mA); [rGO]_o / [RuO₂]_o = 1:3 oranında C_{sp}=925,190 F g⁻¹ (0,1 mA) olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 4.7. rGO / RuO₂ nanokompozitin ([rGO]_o / [RuO₂]_o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki Akım / mA ile C_{sp} / F g⁻¹ ve ESR / Ω arasındaki değişiminin sonuçları.

[rGO] _o / [RuO ₂] _o	1:1	1:2	1:3	1:1	1:2	1:3
Akım / mA	C _{sp} / F g ⁻¹			ESR / Ω		
0,1	109,727	103,029	925,190	70,00	290,00	15,00
0,2	111,919	84,597	453,333	70,00	287,50	15,00
0,5	196,535	70,670	274,074	62,00	259,00	16,00
1	225,925	66,110	229,425	54,00	215,50	17,00
2	136,076	64,274	208,150	53,00	168,25	18,50
5	249,485	69,095	192,419	38,20	110,40	19,70
10	45,584	74,969	180,978	43,35	74,60	21,85
20	58,931	87,591	156,479	40,82	49,35	20,90
40	63,409	115,667	133,942	31,50	32,21	18,11

50	74,626	163,994	157,480	27,10	29,24	15,16
----	--------	---------	---------	-------	-------	-------

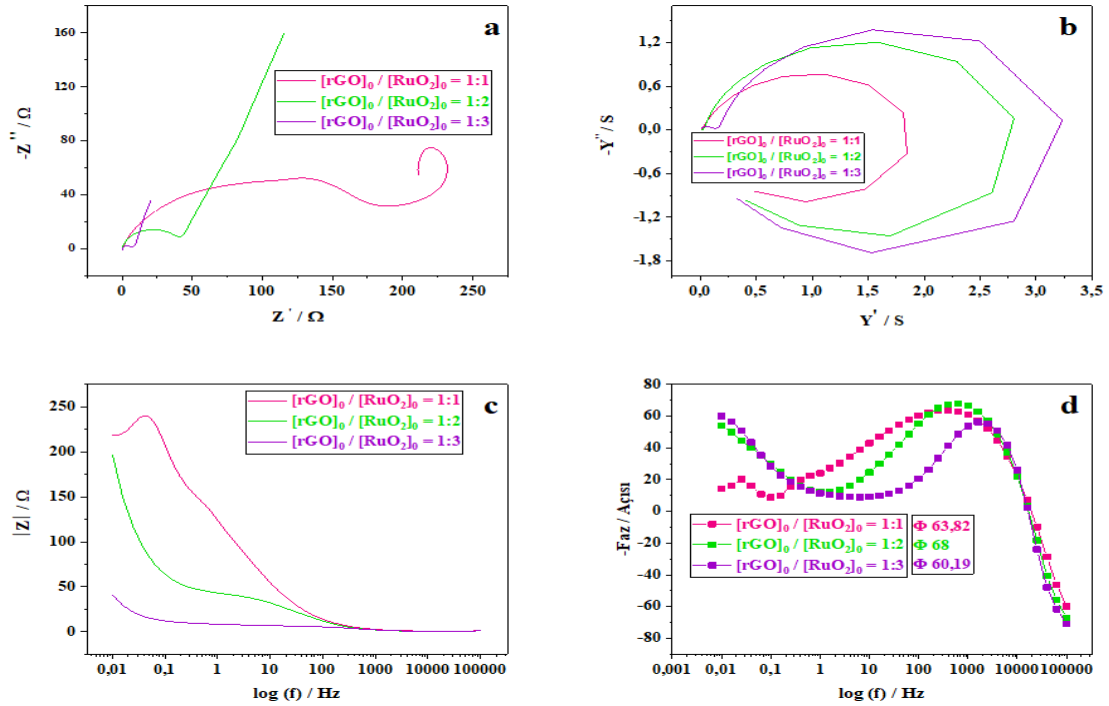
Yukarıdaki çizelgede görüldüğü gibi ($[rGO]_o / [RuO_2]_o = 1:1; 1:2; 1:3$) oranlarındaki nanokompozitin RuO_2 artışıyla spesifik kapasitansın artışı görülmektedir.



Şekil 4.22. rGO / RuO_2 nanokompozitin ($[rGO]_o / [RuO_2]_o = 1:1; 1:2; 1:3$) oranlarındaki GCD yöntemi kullanılarak enerji ve güç yoğunluğu (Ragone) grafiği.

$[rGO]_o / [RuO_2]_o = 1:1$ oranındaki nanokompozitin GCD yöntemine göre en yüksek enerji yoğunluğuna sahip olduğu akım 10 mA de $E = 8,666 \text{ Wh kg}^{-1}$ ve en yüksek güç yoğunluğuna sahip olduğu akım 50 mA de $P = 9305,556 \text{ W kg}^{-1}$ dir. $[rGO]_o / [RuO_2]_o = 1:2$ oranındaki nanokompozitin GCD yöntemine göre en yüksek enerji yoğunluğuna sahip olduğu akım 2 mA de $E = 33,493 \text{ Wh kg}^{-1}$ ve en yüksek güç yoğunluğuna sahip olduğu akım 40 mA de $P = 23775 \text{ W kg}^{-1}$ dir. $[rGO]_o / [RuO_2]_o = 1:3$ oranındaki nanokompozitin GCD yöntemine göre en yüksek enerji yoğunluğuna sahip olduğu akım 20 mA de $E = 3,635 \text{ Wh kg}^{-1}$ ve en yüksek güç yoğunluğuna sahip olduğu akım 50 mA de $P = 6350 \text{ W kg}^{-1}$ dir.

4.3.7. rGO / RuO₂ Nanokompozitin EES Analizi



Şekil 4.23. rGO / RuO₂ nanokompozitin ([rGO]₀ / [RuO₂]₀ = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki 100000 Hz ile 0,01 Hz arasındaki EES grafikleri; **a)** Nyquist grafiği; **b)** Admitans grafiği; **c)** Bode–magnitude grafiği; **d)** Bode-faz grafiği.

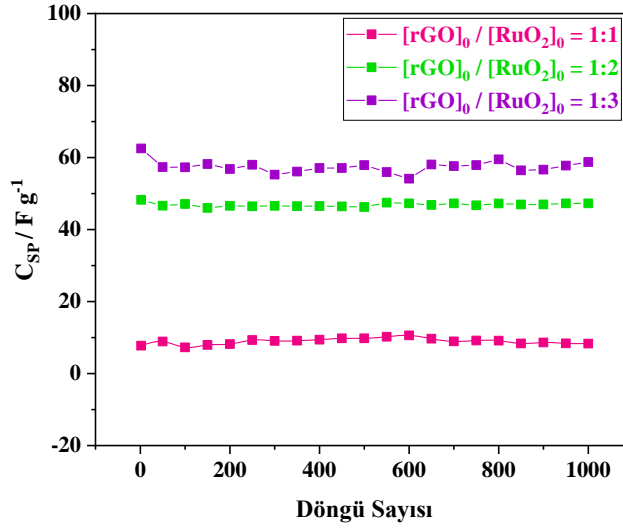
([rGO]₀ / [RuO₂]₀ = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki nanokompozitin Nyquist grafiğinde düşük frekanslarda yarım daire yaptığı görülmektedir. Bu durum warburg empedans olduğuna işaret etmektedir. Warburg empedans frekansın karekökü ile ters orantılı olup ($1/\omega^{1/2}$) sabit bir faz elemanı (CPE) olması beklenir. Bu durum da n değeri 1 den düşer ve malzemenin homojenliği azalır. Uygulanan LRQ(CR) devre sistemlerinde n değerleri sırasıyla = 0,439; 0,506; 0,650 ve CPE değerleri sırasıyla 0,011403; 0,02499; 0,1707 elde edilmiştir. Bu durum warburg empedansı desteklemektedir. Admitans grafinden görüldüğü üzere iletkenliği en yüksek olan nanokompozit ([rGO]₀ / [RuO₂]₀ = 1:3) tür. Bode-faz grafiğinde görüldüğü üzere yüksek frekanslarda ideal kapasitör davranışı göstermektedir. Düşük frekansta faz açısı değerlerini, ideal bir kapasitörün 90° değerine yakın olmalıdır (Nguyen-Phan ve ark. 2016).

Çizelge 4.8. rGO / RuO₂ nanokompozitin ([rGO]₀ / [RuO₂]₀ = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarında EES sonuçları.

[rGO] ₀ / [RuO ₂] ₀ = 1:1			
C_{sp} / F g⁻¹ (0,01 / Hz)	Admitans / S (6310 Hz)	C_{DL} / F g⁻¹ (1 Hz)	Faz Açısı / (Derece) (398,1 Hz)

163,158	0,7637	4,469	63,82
[rGO]₀ / [RuO₂]₀ = 1:2			
C_{sp} / F g⁻¹ (0,01 / Hz)	Admitans / S (6310 Hz)	C_{DL} / F g⁻¹ (1 Hz)	Faz Açısı / (Derece) (631 Hz)
124,170	1,204	29,015	68
[rGO]₀ / [RuO₂]₀ = 1:3			
C_{sp} / F g⁻¹ (0,01 / Hz)	Admitans / S (6310 Hz)	C_{DL} / F g⁻¹ (1 Hz)	Faz Açısı / (Derece) (0,01 Hz)
297,109	1,373	80,515	60,19

4.3.8. rGO / RuO₂ Nanokompozitin Stabilite Analizi



Şekil 4.24. rGO / RuO₂ nanokompozitin ([rGO]₀ / [RuO₂]₀ = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki stabilite grafiği ölçümleri. 0,1 Vs⁻¹ tarama hızındaki ve 1000 döngü ile CV yöntemiyle alındı.

([rGO]₀ / [RuO₂]₀ = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki nanokompozitlerine CV yöntemi kullanılarak 0,1 Vs⁻¹ hızında 1000 devirli stabilite işlemi uygulanmıştır. 1000 devirden sonra, [rGO]₀ / [RuO₂]₀ = 1:1 nanokompoziti için kapasitans ~% 100,0 korumuştur; [rGO]₀ / [RuO₂]₀ = 1:2 nanokompoziti için başlangıç kapasitans değerini % 2,02 kaybetmiş olup; [rGO]₀ / [RuO₂]₀ = 1:3 nanokompoziti için başlangıç kapasitans değerini % 2,028 kaybetmiştir.

coulombic verimlilik $\eta = \text{Deşarj kapasitans} / \text{Şarj kapasitans} \times \%100$

([rGO]₀ / [RuO₂]₀ = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki nanokompozitlerin 0,5 mA sabit akım da coulombic verim sırasıyla % 94,915; % 95,78; % 114,286 dir

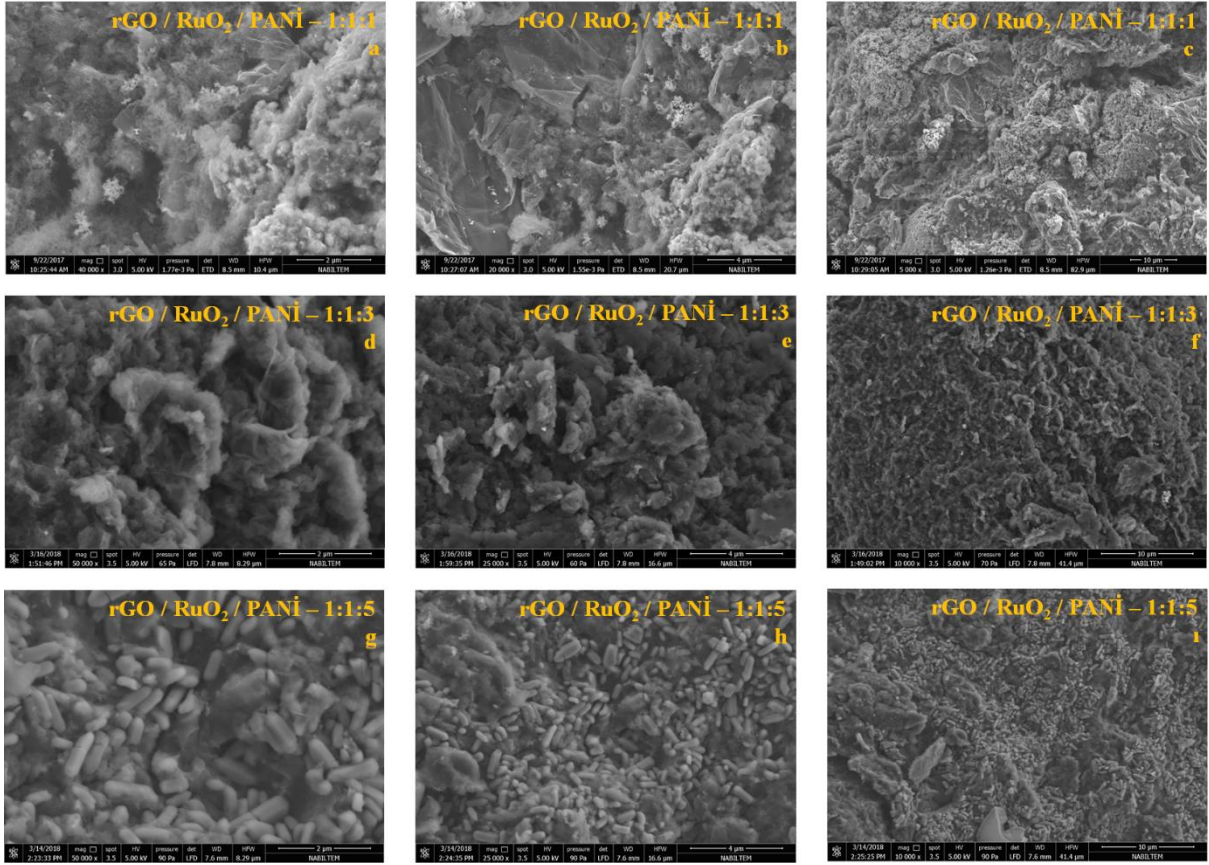
4.4. rGO / RuO₂ / PANİ Nanokompozit Sentezi ve Karakterizasyonu

4.4.1. rGO / RuO₂ / PANİ Nanokompozit Sentezi

0,2000 mmol RuCl₃ 300 ml, 1 mmol NaBH₄ 150 ml deiyonize su eklenerek 30 dk ultrasonikasyonda cihazı ile çözüldü. RuCl₃ çözeltisine karıştırıcı üstünde damla damla NaBH₄ çözeltisi eklendi. Reaksiyon sisteminin pH değeri 4,9 dan düşük tutulması sağlanarak reaksiyon asidik ortamda gerçekleştirildi. NaBH₄ çözeltisi ilavesi tamamlandıktan sonra karışım 5 dakika karıştırıcıda karıştırıldı. Ru hidrosol elde edildi.

30 mg GO 15 ml suda dağıtıldı ve Ru hidrosol karışımına eklendi. Ultrasonikasyon cihazında 15 dakika dispersiyon işleme maruz bırakıldıktan sonra 12 saat magnetik karıştırıcı altında karıştırıldı. Süspansiyona 0,010 mol sodyum dodesil sülfat (SDS) ilave edildi ve 60 °C ye ısıtılırken sürekli karıştırıldı. Daha sonra 0,010 mol anilin 15 dakika süreyle 10 mL 1 M HCl (ağırlıkça % 32) içinde dağıldı, daha sonra 10 mL iyonu giderilmiş su ile karıştırıldı ve daha sonra ısıtıcının sıcaklığı 60 °C' ye erişene kadar hızla yukarıdaki mikro-emülsiyona düşürüldü. Sonunda, 0,547 mmol amonyum persülfat, 5 mL su ile karıştırıldı ve damla damla karışıma ilave edildi. Karışım 6 saat karıştırmaya devam edildi. GO / PANİ / Ru hidrosol süspansiyonu dengesini bozmak için etanol ile muamele edildi ve çözelti içinde kabarcık yok olana kadar deiyonize (DI) su ile yıkandı. GO'yu indirgemek için hidrazin hidrat ilave edildi ve karışım karıştırılarak 12 saat süreyle 100 °C kadar ısıtıldıktan sonra süspansiyon DI su ile yıkandı ve 100 ml 1 M HCl ile ilave edildi sonra süzgeç kâğıdı ile süzüldü. Daha sonra 150 °C de 2 saat süresince RuO₂ dönüştürüldü. rGO / RuO₂ / PANİ nanokompoziti elde edildi.

4.4.2. rGO / RuO₂ / PANİ Nanokompozitin SEM Analizi



Şekil 4.25. rGO / RuO₂ / PANİ nanokompozitin ($[rGO]_o / [RuO_2]_o / [ANI]_o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5$) oranlarındaki SEM görüntülerinin farklı büyütme miktarlarındaki görüntüleri. $[rGO]_o / [RuO_2]_o / [ANI]_o = 1:1:1$; a) 2 μm büyütme; b) 4 μm büyütme; c) 10 μm büyütme; $[rGO]_o / [RuO_2]_o / [ANI]_o = 1:1:3$; d) 2 μm büyütme; e) 4 μm büyütme; f) 10 μm büyütme; $[rGO]_o / [RuO_2]_o / [ANI]_o = 1:1:5$; g) 2 μm büyütme; h) 4 μm büyütme; i) 10 μm büyütme.

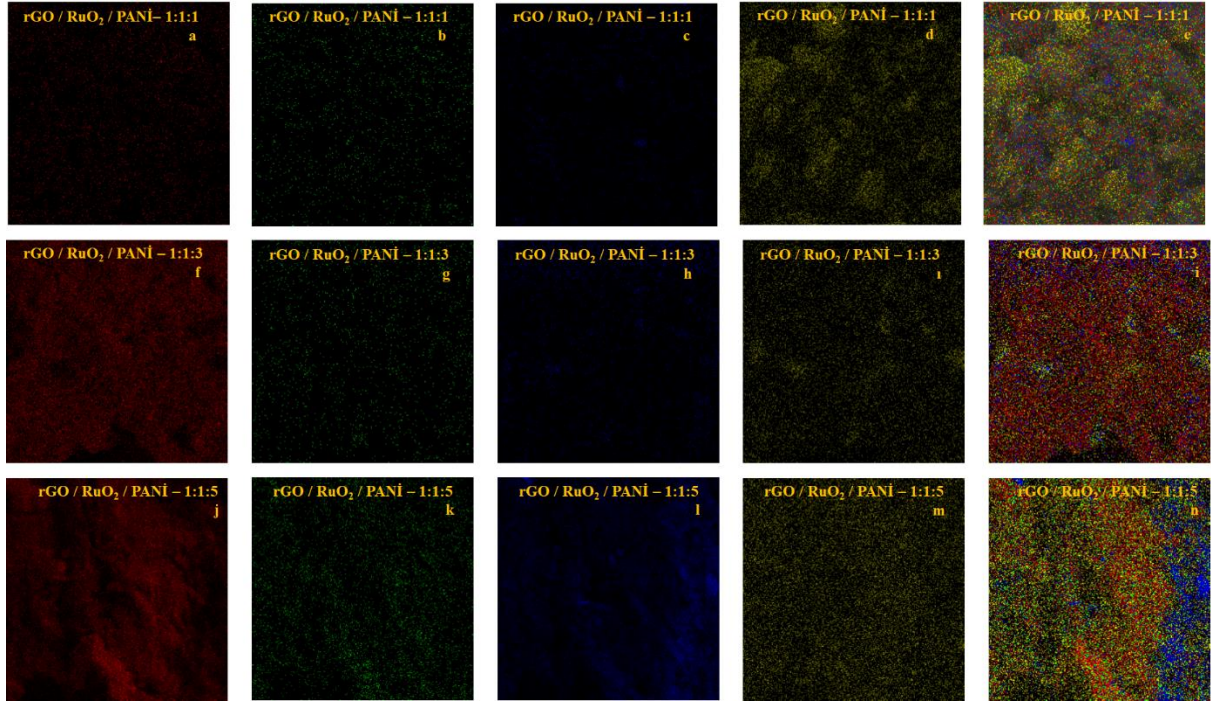
($[rGO]_o / [RuO_2]_o / [ANI]_o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5$) oranlarındaki nanokompozitin SEM görüntülerinin indirgenmiş grafen oksitin katmanlarında ve oluklarında belirgin bir şekilde RuO₂ ve PANİ homojen olarak gözükmektedir.

rGO / RuO₂ / PANİ 3lü nanokompozitinin SEM görüntüleri farklı PANİ artış oranlarında incelendiğinde $[rGO]_o / [RuO_2]_o / [ANI]_o = 1:1:5$ oranında karnabaharimsı yapı kapsül oluşumu şeklinde gözlemlenmiştir. Kapsül büyüklüğü ~1 μm olarak SEM görüntülerinden ölçülmüştür.

4.4.3. rGO / RuO₂ / PANİ Nanokompozitin EDAX Analizi

Çizelge 4.9. rGO / RuO₂ / PANİ nanokompozitin ($[rGO]_o / [RuO_2]_o / [ANI]_o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5$) oranlarındaki EDAX ölçümlerinin sonuçları.

Elementler	rGO / RuO ₂ / PANİ = 1 : 1 : 1 Ağırlıkça %	rGO / RuO ₂ / PANİ = 1 : 1 : 3 Ağırlıkça %	rGO / RuO ₂ / PANİ = 1 : 1 : 5 Ağırlıkça %
C	2,24	40,86	30,87
N	4,47	8,69	6,38
O	2,71	12,22	38,79
Ru	90,59	38,23	23,96



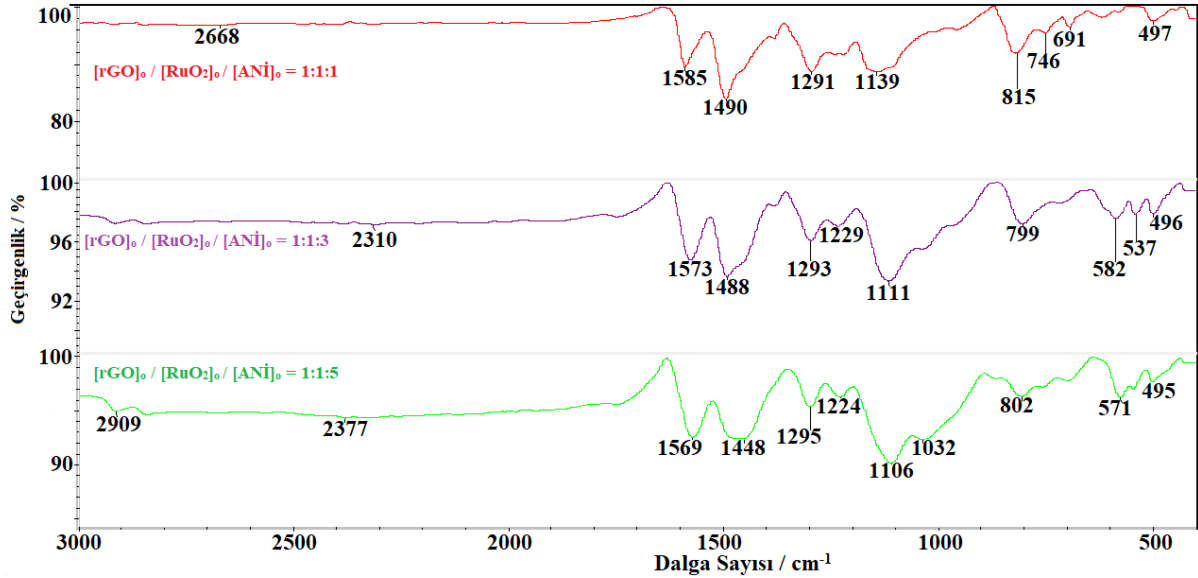
Şekil 4.26. rGO / RuO₂ / PANİ nanokompozitin ($[rGO]_o / [RuO_2]_o / [ANİ]_o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5$) oranlarındaki EDAX element görüntüleri. $[rGO]_o / [RuO_2]_o / [ANİ]_o = 1:1:1$; **a)** C Elementi 10 μ m 2500x kV:20.0; **b)** N Elementi 10 μ m 2500x kV:20.0; **c)** O Elementi 10 μ m 2500x kV:20.0; **d)** Ru, Elementi 10 μ m 2500x kV:20.0; **e)** C, N, O, Ru elementlerinin karışımları 2500x 10 μ m; $[rGO]_o / [RuO_2]_o / [ANİ]_o = 1:1:3$; **f)** C Elementi 10 μ m 4000x kV:20.0; **g)** N Elementi 10 μ m 4000x kV:20.0; **h)** O Elementi 10 μ m 4000x kV:20.0; **i)** Ru, Elementi 10 μ m 2500x kV:20.0; **j)** C, N, O, Ru elementlerinin karışımları 4000x 10 μ m; $[rGO]_o / [RuO_2]_o / [ANİ]_o = 1:1:5$; **k)** C Elementi 10 μ m 4000x kV:20.0; **l)** N Elementi 10 μ m 4000x kV:20.0; **m)** Ru, Elementi 10 μ m 2500x kV:20.0; **n)** C, N, O, Ru elementlerinin karışımları 4000x 10 μ m.

($[rGO]_o / [RuO_2]_o / [ANİ]_o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5$) oranlarındaki nanokompozitin polimerin başlangıcı olan monomer anilin artışıyla oluşan polimerlerin nanokompozitin EDAX çizelgesinde rutenyum azalmasını görmekteyiz. ANİ monomerin nanokompozitte ağırlıkça

oranı artıkça polimerleşme sonucu toplam miktarda Azot ve Oksijen elementi ağırlıkça yüzdeleri artmakta olup Rutenyum elementi ise %90,59 dan $[rGO]_o / [RuO_2]_o / [ANI]_o = 1:1:1$; %23,96 ya $[rGO]_o / [RuO_2]_o / [ANI]_o = 1:1:5$ azalmıştır. Bu durum EDAX çizelgesinden görüldüğü üzere nanokompozitler başarılı bir şekilde sentezlenmiştir.

$rGO / RuO_2 / PANI$ nanokompozitin oranlarındaki EDAX element görüntülerinde yeşil renkte olan azot miktarı resimlerde artmaktadır (Şekil 4.26).

4.4.4. $rGO / RuO_2 / PANI$ Nanokompozitin FTIR Analizi

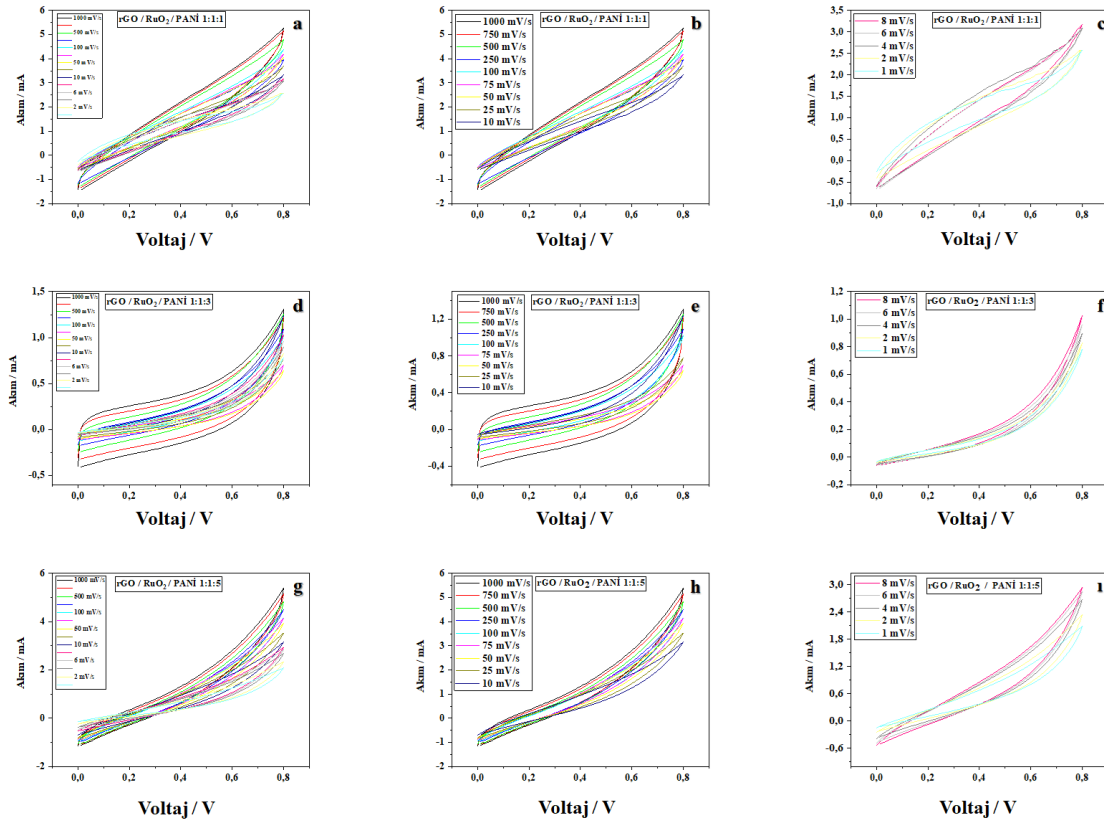


Şekil 4.27. $[rGO]_o / [RuO_2]_o / [ANI]_o = 1:1:1$; $1:1:3$; $1:1:5$ oranlarındaki nanokompozitlerin FTIR-ATR grafiği.

$[rGO]_o / [RuO_2]_o / [ANI]_o = 1:1:1$; $1:1:3$; $1:1:5$ oranlarında olan nanokompozitin $496-497 \text{ cm}^{-1}$ güçlü pikleri RuO_2 in Ru-O gerilme titreşimi (Khorasani-Motlagh ve ark. 2011). $537-571-582 \text{ cm}^{-1}$ pikleri Ru-O karakterize edilir (Liu ve ark. 2010). 614 cm^{-1} piki benzen halkasının deformasyonu (Pandiselvi ve Thambidurai 2014). 691 cm^{-1} piki düzlem dışı N-H grubunun düzlem dışı sallanma titreşimi (Zhao ve ark. 2013). 746 cm^{-1} piki indirgenmiş grafen oksit ile polianilin nanokompozitinden kaynaklanan C-H gerilme titreşimi (Cao ve ark. 2015). $799-802-815 \text{ cm}^{-1}$ pikleri C-H para konumundaki aromatik halka titreşimi (Tao ve ark. 2007). $1448-1488-1490 \text{ cm}^{-1}$ pikleri C=C gerilme titreşimi (Dinari ve ark. 2016). $1569-1573-1585 \text{ cm}^{-1}$ pikleri C=N gerilme titreşimi (Dinari ve ark. 2016). 1224 cm^{-1} piki epoksi gruplarında bulunan C-O gerilme titreşimi (Bose ve ark. 2010). 1229 cm^{-1} piki epoksida C-O-C veya fenolik C-O-H gerilme titreşimi (Li ve ark. 2011). $1291-1293-1295 \text{ cm}^{-1}$ pikleri aromatik anilin halkasının C-N amin gerilme titreşimi (Tiwaria ve ark. 2010). $1106-1111-1139 \text{ cm}^{-1}$ pikleri aromatik halkaların dışındaki C-H bükülmesi (Yan ve ark. 2007). 2310 cm^{-1}

pik deney yaparken elde edilmediği fakat deney koşullarından kalan CO₂ karşılık geldiği ve göz ardı edilmesi gerektiği literatürde belinmektedir. (Ma ve ark. 2015). 2909 cm⁻¹ C-H gerilme titreşimi (Cao ve ark. 2014). 2377 cm⁻¹ piki deney yaparken elde edilmediği fakat deney koşullarından kalan CO₂ karşılık geldiği ve göz ardı edilmesi gerektiği belirtilmelidir (Fazlıoğlu ve Hacaloğlu 2002). 2668 cm⁻¹ piki C-H gerilme titreşimi (Staroszczyk ve ark. 2014).

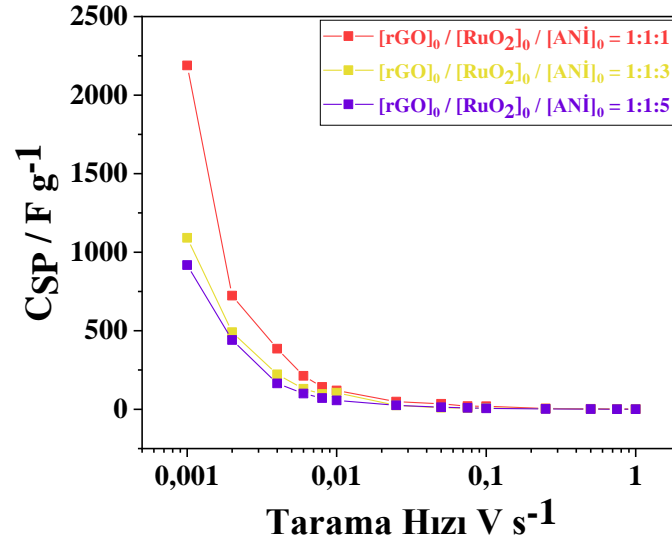
4.4.5. rGO / RuO₂ / PANİ Nanokompozitin CV Analizi



Şekil 4.28. rGO / RuO₂ / PANİ nanokompozitin ($[rGO]_0 / [RuO_2]_0 / [ANİ]_0 = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5$) oranlarındaki CV grafiği. $[rGO]_0 / [RuO_2]_0 / [ANİ]_0 = 1:1:1$; **a)** Tarama hızı 1 mVs⁻¹ ile 1000 mVs⁻¹ arası; **b)** Tarama hızı 10 mVs⁻¹ ile 1000 mVs⁻¹ arası; **c)** Tarama hızı 1 mVs⁻¹ ile 8 mVs⁻¹ arası $[rGO]_0 / [RuO_2]_0 / [ANİ]_0 = 1:1:3$; **d)** Tarama hızı 1 mVs⁻¹ ile 1000 mVs⁻¹ arası; **e)** Tarama hızı 10 mVs⁻¹ ile 1000 mVs⁻¹ arası; **f)** Tarama hızı 1 mVs⁻¹ ile 8 mVs⁻¹ arası $[rGO]_0 / [RuO_2]_0 / [ANİ]_0 1:1:5$; **g)** Tarama hızı 1 mVs⁻¹ ile 1000 mVs⁻¹ arası; **h)** Tarama hızı 10 mVs⁻¹ ile 1000 mVs⁻¹ arası; **i)** Tarama hızı 1 mVs⁻¹ ile 8 mVs⁻¹ arası.

Çeşitli tarama hızında cihazın CV eğrilerini göstermektedir. Çeşitli tarama hızlarında analiz edilen iki elektrotlu cihaz, herhangi bir bozulma olmaksızın eşit CV eğrileri sergiledi.

Uygulanan voltaj 0-0,8 Volt arasındadır. Hibrit tipi süperkapasitör davranışı ile ilgili ve PANİ artışından sonra, kapasitif davranışın kademeli olarak değiştiği gözlenmiştir.



Şekil 4.29. rGO / RuO₂ / PANİ nanokompozitin ([rGO]_o / [RuO₂]_o / [ANİ]_o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki Tarama hızı ile C_{sp} arasındaki grafiği. Tarama hızı 0,001 Vs⁻¹ ile 1 Vs⁻¹ arasında değişmektedir.

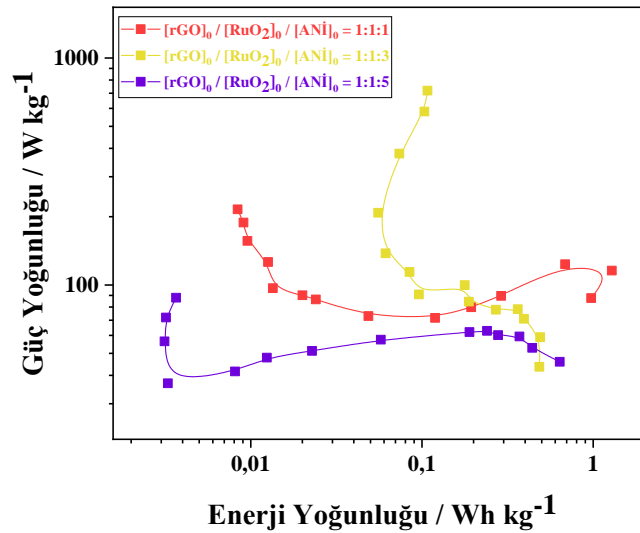
Her nanokompozit için, tarama hızı arttıkça spesifik kapasitans değerinin azaldığı gözlemlendi. Yukarıdaki grafikte görüldüğü gibi ([rGO]_o / [RuO₂]_o / [ANİ]_o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki nanokompozitin Polianilin artışıyla spesifik kapasitansın azaldığı görülmektedir (Şekil 4.29).

Çizelge 4.10. rGO / RuO₂ / PANİ nanokompozitin ([rGO]_o / [RuO₂]_o / [ANİ]_o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki Tarama hızı ile C_{sp} arasındaki sonuç çizelgesi. Tarama hızı / Vs⁻¹ ile C_{sp} / F g⁻¹ arasındaki sonuç çizelgesi. Tarama Hızı 0,001 Vs⁻¹ ile 1 Vs⁻¹ arasında değişmektedir.

[RGO] _o / [RuO ₂] _o / [ANİ] _o	1:1:1	1:1:3	1:1:5
Tarama Hızı / Vs ⁻¹	C _{sp} / F g ⁻¹		
1	1,538	1,329	0,585
0,75	1,931	1,614	0,799
0,5	2,843	2,167	1,128
0,25	5,609	3,468	1,844
0,1	19,374	8,618	5,948
0,075	20,032	7,610	9,114
0,05	34,563	9,565	12,821

0,025	48,674	24,975	25,542
0,01	119,330	105,625	56,402
0,008	142,461	97,250	71,389
0,006	213,134	130,417	100,233
0,004	385,854	221,953	164,840
0,002	723,099	490,833	440,854
0,001	2189,063	1091,250	918,150

Nanokompozitin polianilin miktarı arttıkça depolanan yük miktarı azalmıştır. Bunun nedeni ise; $[\text{rGO}]_o / [\text{RuO}_2]_o / [\text{ANI}]_o = 1:1:1$ nanokompozitteki polianilin rutenyumun d-orbitalleri elektronlar için boş yerlere sahiptir, indirgenmiş grafen oksit ve polianilin rutenyumun d-orbitallerine elektron vererek tamamını doldurmuştur. 3 ve 5 kat oranlarındaki polimer sentezinde rutenyumun d-orbitalleri tamamını doldurduğundan fazla spesifik kapasitans katkı sağlamamış ve spesifik kapasitans azalmalar görülmüştür (Rakhshani ve ark. 1998). Ayrıca, iletken polimer miktarı artışına bağlı olarak π -bağlarına bağlı olarak konjugasyon derecesi artmış, ancak rGO ve RuO_2 ile yapılan nanokompozit malzemesindeki spesifik kapasitans değerinin azalmasına neden olmuştur. $[\text{rGO}]_o / [\text{RuO}_2]_o / [\text{ANI}]_o = 1:1:1$ nanokompoziti daha yüksek spesifik kapasitansa sahiptir.

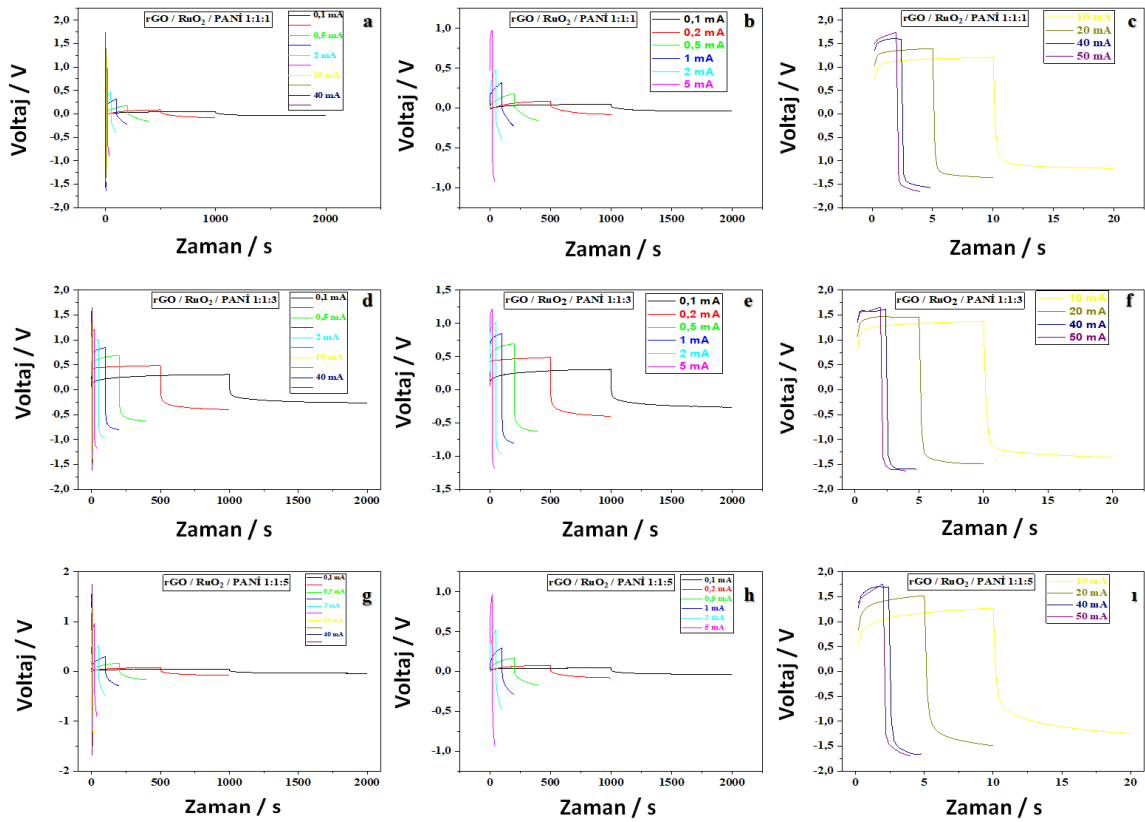


Şekil 4.30. rGO / RuO_2 / PANİ nanokompozitin $[\text{rGO}]_o / [\text{RuO}_2]_o / [\text{ANI}]_o = 1:1:1$; $1:1:3$; $1:1:5$ oranlarındaki CV yöntemi kullanılarak elde edilen enerji ve güç yoğunluğu (Ragone) grafiği.

$[\text{rGO}]_o / [\text{RuO}_2]_o / [\text{ANI}]_o = 1:1:1$ oranlarındaki nanokompozitin CV yöntemine göre en yüksek enerji yoğunluğuna sahip olduğu tarama hızı $0,002 \text{ Vs}^{-1}$ de $E = 1,285 \text{ Wh kg}^{-1}$ ve en

yüksek güç yoğunluğuna sahip olduğu tarama hızı 1 Vs^{-1} de $P = 215,353 \text{ W kg}^{-1}$ dir. $[\text{rGO}]_o / [\text{RuO}_2]_o / [\text{ANI}]_o = 1:1:3$ oranlarındaki nanokompozitin CV yöntemine göre en yüksek enerji yoğunluğuna sahip olduğu tarama hızı $0,002 \text{ Vs}^{-1}$ de $E = 0,490 \text{ Wh kg}^{-1}$ ve en yüksek güç yoğunluğuna sahip olduğu tarama hızı 1 Vs^{-1} de $P = 717,75 \text{ W kg}^{-1}$ dir. $[\text{rGO}]_o / [\text{RuO}_2]_o / [\text{ANI}]_o = 1:1:5$ oranlarındaki nanokompozitin CV yöntemine göre en yüksek enerji yoğunluğuna sahip olduğu tarama hızı $0,001 \text{ Vs}^{-1}$ de $E = 0,637 \text{ Wh kg}^{-1}$ ve en yüksek güç yoğunluğuna sahip olduğu tarama hızı 1 Vs^{-1} de $P = 87,882 \text{ W kg}^{-1}$ dir.

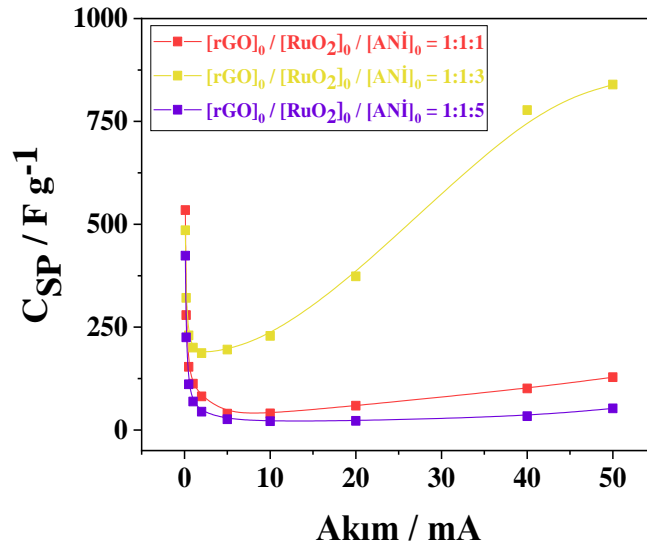
4.4.6. rGO / RuO₂ / PANİ Nanokompozitin GCD Analizi



Şekil 4.31. rGO / RuO₂ / PANİ nanokompozitin ($[\text{rGO}]_o / [\text{RuO}_2]_o / [\text{ANI}]_o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5$) oranlarındaki GCD grafiği. $[\text{rGO}]_o / [\text{RuO}_2]_o / [\text{ANI}]_o = 1:1:1$ **a)** 0,1 mA ile 50 mA arası; **b)** 0,1 mA ile 5 mA arası; **c)** 10 mA ile 50 mA arası; $[\text{rGO}]_o / [\text{RuO}_2]_o / [\text{ANI}]_o = 1:1:3$ **d)** 0,1 mA ile 50 mA arası; **e)** 0,1 mA ile 5 mA arası; **f)** 10 mA ile 50 mA arası; $[\text{rGO}]_o / [\text{RuO}_2]_o / [\text{ANI}]_o = 1:1:5$ **g)** 0,1 mA ile 50 mA arası; **h)** 0,1 mA ile 5 mA arası; **i)** 10 mA ile 50 mA arası.

Galvanostatik şarj-deşarj süresi, akım yoğunluğundaki artışla azalır. Ayrıca, zamana karşı lineer voltaj ve simetrik şarj /deşarj özellikleri, elektrot-elektrolit arabiriminde verimli elektrikli çift katmanlı kapasite davranışını ortaya çıkarmıştır (He ve ark. 2013). nanokompozit elektrotlar için GCD eğrileri PANİ (Liu ve ark. 2013) ve grafen oksit (Yang ve

Bock 2017) 'in hibrit kapasitif katkılarında dolayı simetrik üçgen şeklindedir faradik redoks reaksiyonunun olmadığını belirler.



Şekil 4.32. rGO / RuO₂ / PANİ nanokompozitin ([rGO]_o / [RuO₂]_o / [ANI]_o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki Akım ile C_{sp} değişim grafiği.

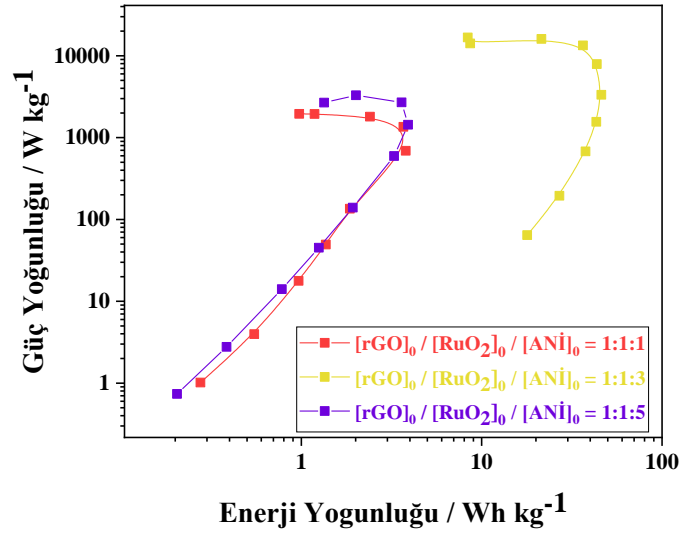
1 M H₂SO₄ elektrolit iyonlarının ([rGO]_o / [RuO₂]_o / [ANI]_o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki nanokompozitin iç gözeneklerine yayılmasının yetersiz kalmasına bağlı olarak, artan akım yoğunluğu spesifik kapasitansın azaldığı gözlenmiştir. Bu, ([rGO]_o / [RuO₂]_o / [ANI]_o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) düşük akımlarda hazırlanan kapasitör cihazının ideal bir kapasitör davranışına sahip olduğunu göstermektedir

Çizelge 4.11. rGO / RuO₂ / PANİ nanokompozitin ([rGO]_o / [RuO₂]_o / [ANI]_o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki Akım / mA ile C_{sp} F g⁻¹ ve ESR / Ω arasındaki sonuç çizelgesi.

[RGO] _o / [RuO ₂] _o / [ANI] _o =	1:1:1	1:1:3	1:1:5	1:1:1	1:1:3	1:1:5
Akım / mA	C _{sp} / F g ⁻¹			ESR / Ω		
0,1	534,535	485,340	423,644	110,00	280,00	105,00
0,2	279,103	321,208	225,135	120,00	275,00	115,00
0,5	153,521	229,972	111,000	122,00	241,00	117,00
1	112,387	200,080	69,113	125,00	203,50	114,50
2	81,646	186,937	44,623	122,25	163,25	111,75
5	39,855	195,498	26,025	106,60	114,30	94,00
10	40,229	228,545	21,341	78,25	82,75	68,45
20	59,149	373,250	22,242	55,47	57,60	48,40

40	100,801	777,385	33,434	35,93	36,63	33,57
50	128,205	839,552	52,570	31,65	30,17	30,29

Yukarıdaki çizelgede görüldüğü gibi $([rGO]_o / [RuO_2]_o / [ANI]_o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5)$ oranlarındaki nanokompozitin Polianilin artışıyla spesifik kapasitansın azaldığı görülmektedir. Nanokompozitin polianilin miktarı arttıkça depolanan yük miktarı azalmıştır. Bunun nedeni ise; $([rGO]_o / [RuO_2]_o / [ANI]_o = 1:1:1)$ nanokompozitteki polianilin rutenyumun d-orbitalleri elektronlar içinde boş bulunan değerlik orbitallerinin bulunmasıdır. İndirgenmiş grafen oksit ve polianilin rutenyumun d-orbitallerine elektron vererek tamamını doldurmuştur. $[rGO]_o / [RuO_2]_o / [ANI]_o = 1:1:3$ ve $[rGO]_o / [RuO_2]_o / [ANI]_o = 1:1:5$ kat oranlarındaki PANİ sentezinde rutenyumun d-orbitalleri tamamını doldurduğundan fazla spesifik kapasitans katkı sağlamamış ve spesifik kapasitansta azalmalar görülmüştür. $([rGO]_o / [RuO_2]_o / [ANI]_o = 1:1:1)$ nanokompoziti 0.1 mA sabit akım uygulandığında en yüksek spesifik kapasitansa ($C_{sp} = 534,535$ F/g) sahiptir. Aynı akım değerinde, $[rGO]_o / [RuO_2]_o / [ANI]_o = 1:1:3$ oranında $C_{sp} = 485,340$ F/g elde edilirken, $[rGO]_o / [RuO_2]_o / [ANI]_o = 1:1:5$ oranında $C_{sp} = 423,644$ F/g elde edilmiştir (Çizelge 4.11).

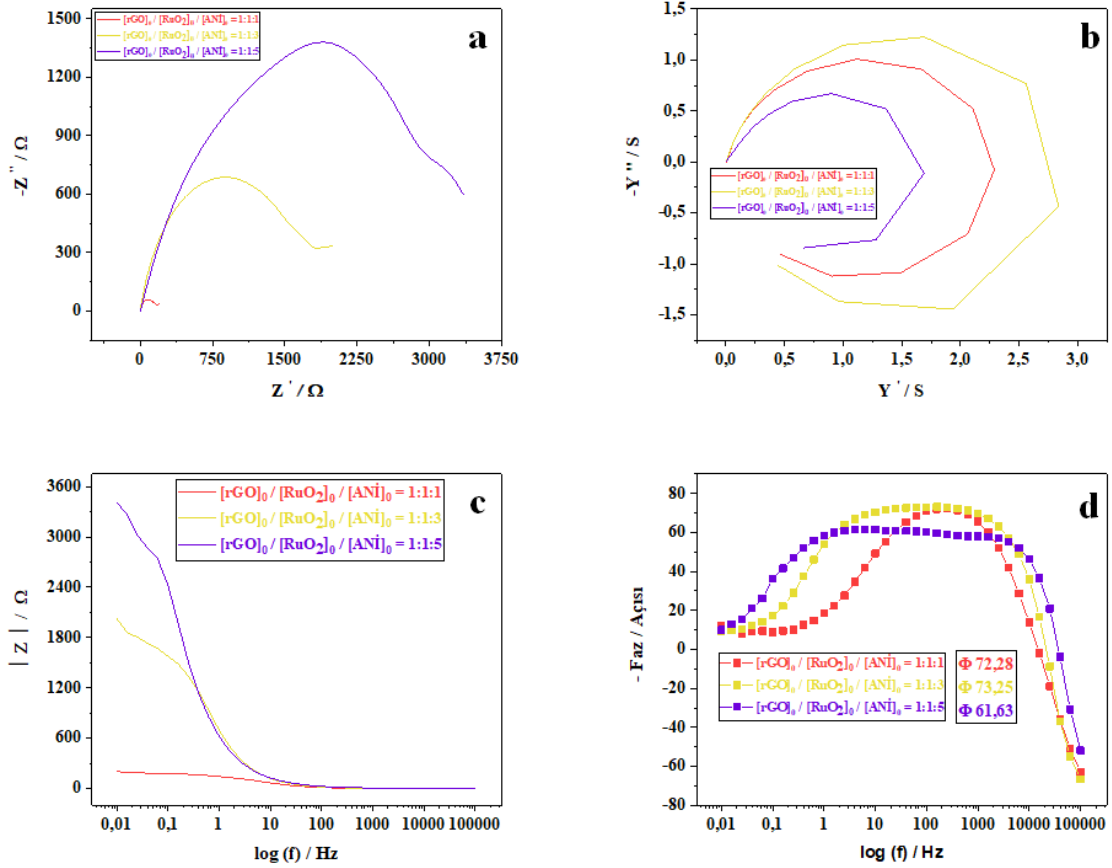


Şekil 4.33. rGO / RuO₂ / PANİ nanokompozitin $([rGO]_o / [RuO_2]_o / [ANI]_o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5)$ oranlarındaki GCD yöntemi kullanılarak enerji ve güç yoğunluğu (Ragone) grafiği.

$([rGO]_o / [RuO_2]_o / [ANI]_o = 1:1:1)$ oranındaki nanokompozitin GCD yöntemine göre en yüksek enerji yoğunluğuna sahip olduğu akım 5 mA de $E = 3,795$ Wh kg⁻¹ ve en yüksek güç yoğunluğuna sahip olduğu akım 50 mA de $P = 1950$ W kg⁻¹ dir. $([rGO]_o / [RuO_2]_o / [ANI]_o = 1:1:3)$ oranındaki nanokompozitin GCD yöntemine göre en yüksek enerji yoğunluğuna sahip

olduğu akım 2 mA de $E = 46,065 \text{ Wh kg}^{-1}$ ve en yüksek güç yoğunluğuna sahip olduğu akım 50 mA de $P = 16750 \text{ W kg}^{-1}$ dir. $([\text{rGO}]_0 / [\text{RuO}_2]_0 / [\text{ANI}]_0 = 1:1:5)$ oranındaki nanokompozitin GCD yöntemine göre en yüksek enerji yoğunluğuna sahip olduğu akım 10 mA de $E = 3,906 \text{ Wh kg}^{-1}$ ve en yüksek güç yoğunluğuna sahip olduğu akım 40 mA de $P = 3290 \text{ W kg}^{-1}$ dir.

4.4.7. rGO / RuO₂ / PANİ Nanokompozitin EES Analizi



Şekil 4.34. rGO / RuO₂ / PANİ nanokompozitin $([\text{rGO}]_0 / [\text{RuO}_2]_0 / [\text{ANI}]_0 = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5)$ oranlarındaki 100000 Hz ile 0,01 Hz arasındaki EES grafikleri; **a)** Nyquist grafiği; **b)** Admitans; grafiği; **c)** Bode–magnitude grafiği; **d)** Bode-faz grafiği.

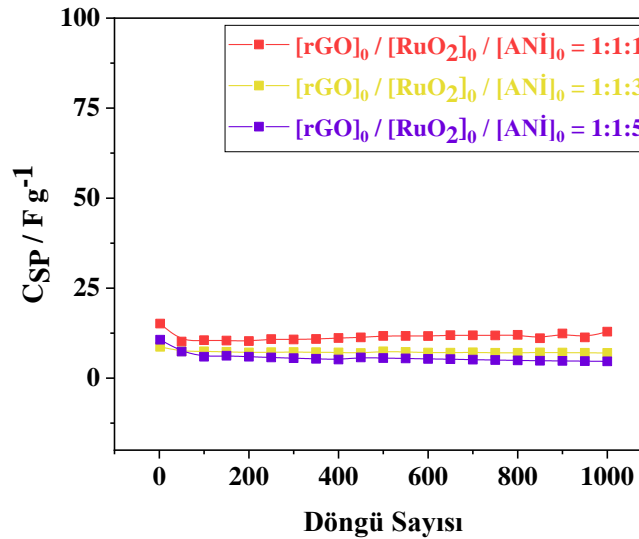
$([\text{rGO}]_0 / [\text{RuO}_2]_0 / [\text{ANI}]_0 = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5)$ oranlarındaki nanokompzit çok düşük frekanslarda yarım daire göstermiştir. Admitans grafinden görüldüğü üzere iletkenliği en yüksek olan nanokompozit $([\text{rGO}]_0 / [\text{RuO}_2]_0 / [\text{ANI}]_0 = 1:1:3)$ tür. Bode–magnitude grafiğinden $([\text{rGO}]_0 / [\text{RuO}_2]_0 / [\text{ANI}]_0 = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5)$ oranlarındaki nanokompozitlerin elde edilen çift katmanlı kapasitans değerleri sırasıyla $C_{DL} = 2,327; 3,583; \text{ ve } 0,402 \text{ F g}^{-1}$ 1 Hz frekans değerinde elde edilmiştir. Bode-faz grafiğinde görüldüğü üzere yüksek frekanslarda ideal kapasitör davranışı göstermektedir. Düşük frekansta faz açısı değerlerini, ideal bir

kapasitörün 90° değerine yakın olmaktadır (Nguyen-Phan ve ark. 2016). rGO / RuO₂ / PANİ nanokompoziti için Bode faz grafiğinden elde edilen en yüksek faz açısı 158,5 Hz frekansında $73,25^\circ$ dir

Çizelge 4.12. rGO / RuO₂ / PANİ nanokompozitin ([rGO]_o / [RuO₂]_o / [ANİ]_o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki EES sonuç çizelgesidir.

[rGO] _o / [RuO ₂] _o / [ANİ] _o = 1:1:1			
C _{sp} / F g ⁻¹ (0,01 / Hz)	Admitans / S (3981 Hz)	C _{DL} / F g ⁻¹ (1 Hz)	Faz Açısı / (Derece) (251,2 Hz)
126,077	1,010	2,327	72,28
([rGO] _o / [RuO ₂] _o / [ANİ] _o = 1:1:3			
C _{sp} / F g ⁻¹ (0,01 / Hz)	Admitans / S (10000 Hz)	C _{DL} / F g ⁻¹ (1 Hz)	Faz Açısı / (Derece) (158,5 Hz)
118,726	1,227	3,583	73,25
([rGO] _o / [RuO ₂] _o / [ANİ] _o = 1:1:5			
C _{sp} / F g ⁻¹ (0,01 / Hz)	Admitans / S (15850 Hz)	C _{DL} / F g ⁻¹ (1 Hz)	Faz Açısı / (Derece) (6,31 Hz)
6,710	0,670	0,402	61,63

4.4.8. rGO / RuO₂ / PANİ Nanokompozitin Stabilite Analizi



Şekil 4.35. rGO / RuO₂ / PANİ nanokompozitin ([rGO]_o / [RuO₂]_o / [ANİ]_o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki stabilite grafiği ölçümleri. 0,1 Vs⁻¹ tarama hızındaki ve 1000 döngü ile CV yöntemiyle alındı.

([rGO]_o / [RuO₂]_o / [ANI]_o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki nanokompozitlerine CV yöntemi kullanılarak 0,1 Vs⁻¹ hızında 1000 devirli stabilite işlemi uygulanmıştır. 1000 devirden sonra, [rGO]_o / [RuO₂]_o / [ANI]_o = 1:1:1 nanokompoziti için başlangıç kapasitans değerini % 14,897 kaybetmiş olup; [rGO]_o / [RuO₂]_o / [ANI]_o = 1:1:3 nanokompoziti için başlangıç kapasitans değerini % 19,428 kaybetmiş olup; [rGO]_o / [RuO₂]_o / [ANI]_o = 1:1:5 nanokompoziti için başlangıç kapasitans değerini % 56,321 kaybetmiştir. Nanokompozit birleşimi içinde polimer miktarı arttıkça kompozit malzemenin kapasitans koruması % olarak düştüğü tespit edilmiştir.

([rGO]_o / [RuO₂]_o / [ANI]_o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki nanokompozitlerin 0,5 mA sabit akım coulombic verim sırasıyla % 97,959; % 97,195; %95,767 dir

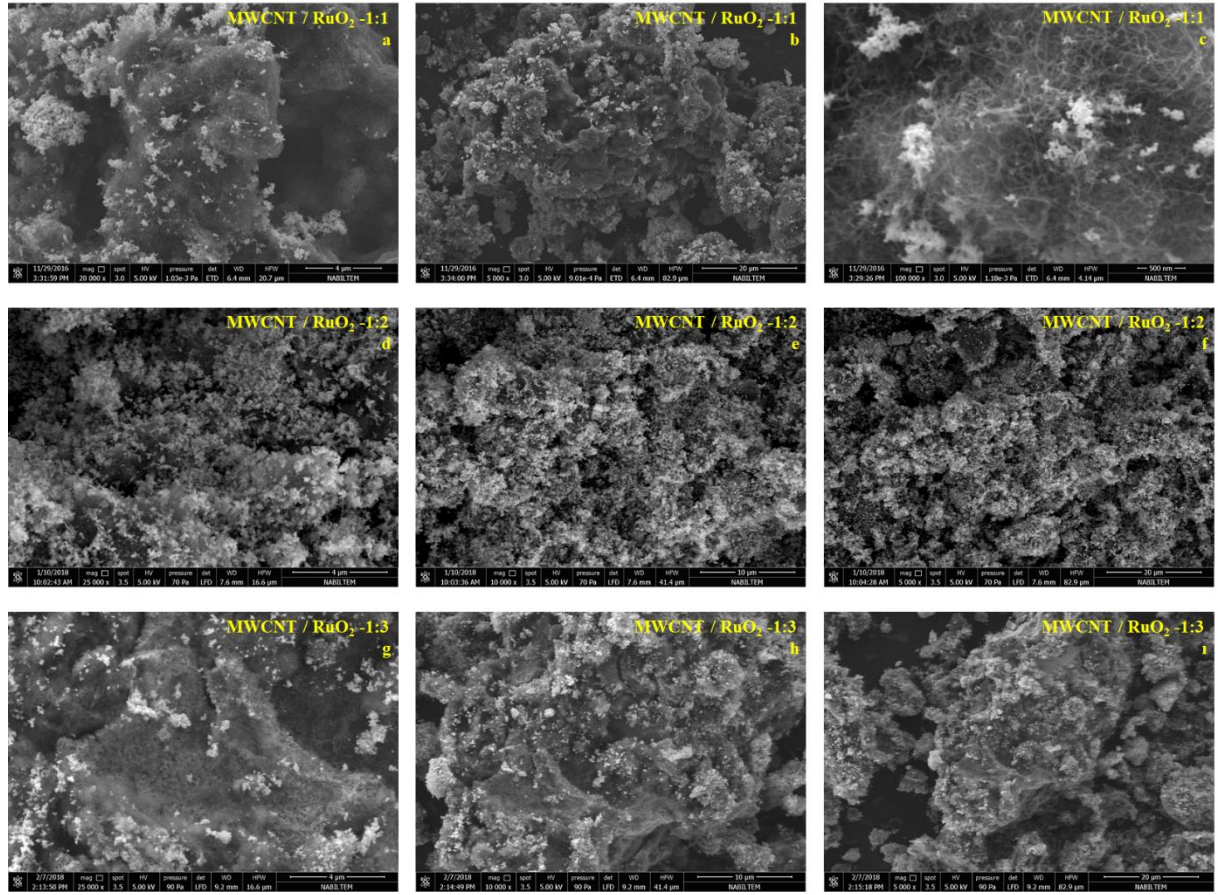
4.5. MWCNT / RuO₂ Nanokompozit Sentezi ve Karakterizasyonu

4.5.1. MWCNT / RuO₂ Nanokompozitin Sentezi

0,2000 mmol RuCl₃, 300 ml, 1 mmol NaBH₄ ve 150 ml DI su eklenerek 30 dk ultrasonikasyon cihazı yardımıyla çözüldü. RuCl₃ çözeltisine karıştırıcı üstünde damla damla NaBH₄ çözeltisi eklendi. Reaksiyon sisteminin pH değeri 4,9 dan düşük tutulması sağlandı. NaBH₄ çözeltisi ilavesi tamamlandıktan sonra karışım 5 dakika karıştırıcıda karıştırıldı. Ru hidrosol elde edildi.

30 mg MWCNT 15 ml suda dağıtıldı ve Ru hidrosol karışımına eklendi. Ultrasonikasyon cihazında 15 dakika dispersiyon işleme maruz bırakıldıktan sonra 12 saat magnetik karıştırıcı altında karıştırıldı. Gooch krozesi ile süzüldü ve sonrasında DI su ile yıkandı. Ru hidrosol / MWCNT elde edildi ve karışım DI su ile yıkandı ve oda koşullarında kurutuldu. Çökelek 150 °C de 2 saat süresinde RuO₂ te dönüştürüldü. RuO₂ / MWCNT nanokompozit elde edilmiş oldu.

4.5.2. MWCNT / RuO₂ Nanokompozitin SEM Analizi



Şekil 4.36. MWCNT / RuO₂ nanokompozitin ([MWCNT]_o / [RuO₂]_o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki SEM görüntülerinin farklı büyütme miktarlarındaki görüntüleri. [MWCNT]_o / [RuO₂]_o = 1:1; **a)** 4 μm büyütme; **b)** 20 μm büyütme; **c)** 500 nm büyütme; [MWCNT]_o / [RuO₂]_o = 1:2; **d)** 4 μm büyütme; **e)** 10 μm büyütme; **f)** 20 μm büyütme; [MWCNT]_o / [RuO₂]_o = 1:3; **g)** 4 μm büyütme; **h)** 10 μm büyütme; **i)** 20 μm büyütme.

([MWCNT]_o / [RuO₂]_o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki SEM görüntülerinden anlaşılacağı çok duvarlı karbon nanotüp üzerinde RuO₂ oluştuğunu görmekteyiz. RuO₂ çok duvarlı karbon nanotüp üzerinde homojen olarak dağılmıştır.

4.5.3. MWCNT / RuO₂ Nanokompozitin EDAX Analizi

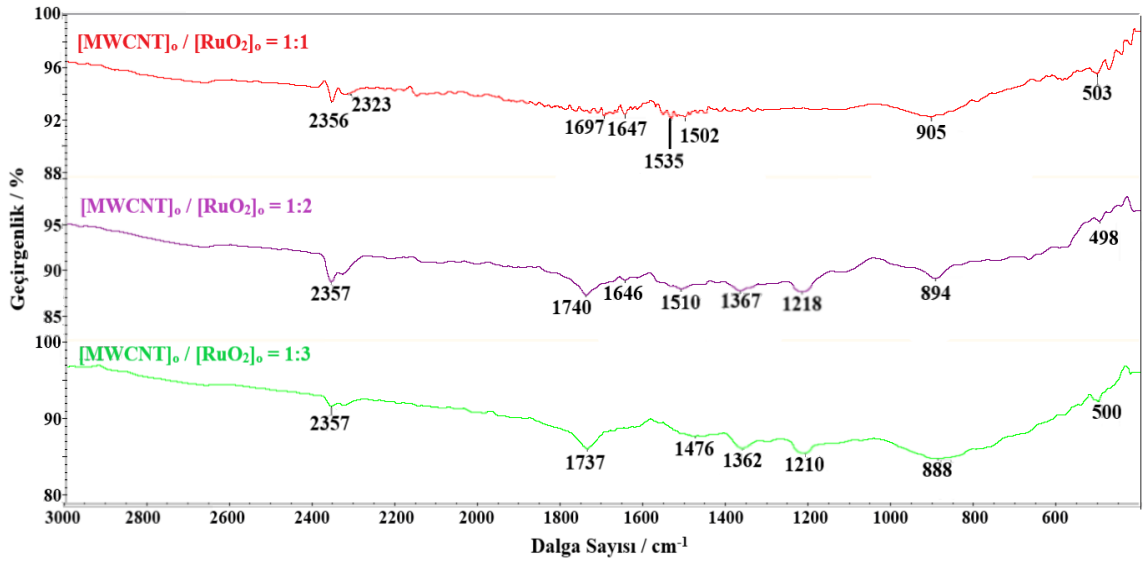
Çizelge 4.13. MWCNT / RuO₂ nanokompozitin ([MWCNT]_o / [RuO₂]_o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki EDAX ölçümlerinin sonuçlarıdır.

Elementler	MWCNT / RuO ₂ ; 1:1 Ağırlıkça%	MWCNT / RuO ₂ ; 1:2 Ağırlıkça%	MWCNT / RuO ₂ ; 1:3 Ağırlıkça%
C	5,33	2,18	2,26

O	4,84	5,98	6,33
Ru	89,84	91,85	91,40

([MWCNT]_o / [RuO₂]_o = 1:1; 1:2; 1:3) nanokompozitin çizelgeden anlaşılacağı gibi rutenyum oksitten gelen oksijen oranları artmıştır.

4.5.4. MWCNT / RuO₂ Nanokompozitin FTIR Analizi

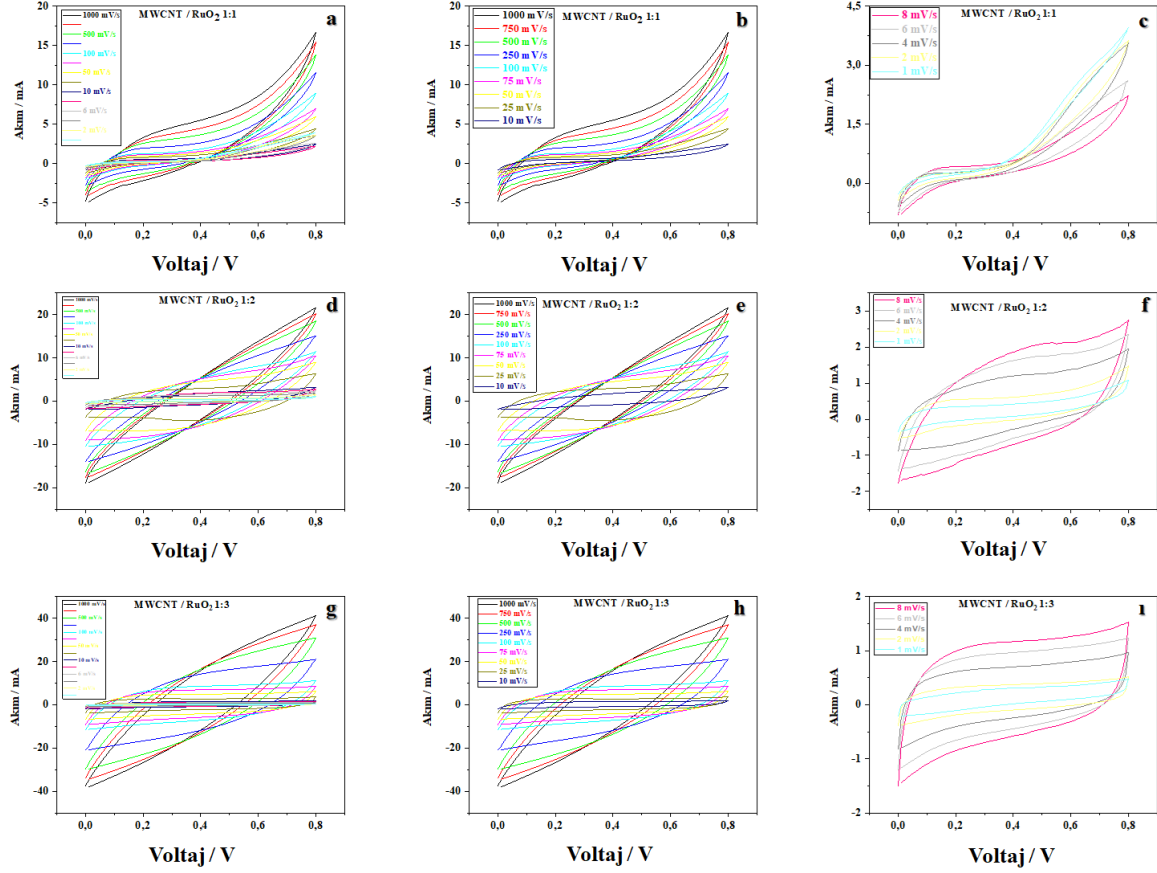


Şekil 4.37. [MWCNT]_o / [RuO₂]_o = 1:1; 1:2; 1:3 oranlarındaki nanokompozitlerinin FTIR-ATR grafiği.

MWCNT / RuO₂ nanokompozitin 498-500-503 cm⁻¹ güçlü pikleri RuO₂ in Ru-O gerilme titreşimi (Khorasani-Motlagh ve ark. 2011). 889 cm⁻¹ piki C-H bağının simetrik ve asimetrik gerilmesi (Veerapandian ve Yun 2010). 905 cm⁻¹ C-O gerilme titreşimi (Kim 2007). 894 cm⁻¹ benzenoid halkalarda 1, 2, 4 substitue gerilme titreşimi (Ding ve ark. 2006). 1210 cm⁻¹ piki C-O gerilme titreşimi (Pretsch ve ark. 2000). 1218 cm⁻¹ piki C-OH yaklaşık gerilme titreşimini (Pan ve ark. 2017). 1362 cm⁻¹ piki metil gruplarının simetrik bükme titreşimine (Arrigo ve ark. 2015). 1367 cm⁻¹ piki fenolik bileşiklerin O-H gerilme titreşimi (Pantoja Castro ve Gozalez Rodriguez 2011). 1502 cm⁻¹ piki benzen grubunda C-H gerilmesine (Amado ve ark. 2009). 1476 cm⁻¹ simetrik halka C=C gerilme titreşimi (Ma ve ark. 2016). 1510 cm⁻¹ karbon iskeletinin karakteristik C=C gerilme titreşimleriyle uyumludur (Kondawar ve Despande 2017). 1535 cm⁻¹ C=C gerilme titreşimi (Uchayuk ve ark. 2012). 1642-1646 cm⁻¹ pikleri CNT lerdeki C=C gerilme titreşimine denk gelir (Macnamar ve ark. 1992). 1697 cm⁻¹ rutenyum oksit bağlanmış MWCNT için C=O titreşimlerine karşılık gelir. 1737-1740 cm⁻¹ pikleri C=O karbonil gerilme titreşimi (Khalid ve ark. 2015). 2323 cm⁻¹ piki karbon-oksijen gruplarının uzaklaştırılmasını ve karbon sp³'ün karbon sp² bağlarına yeniden düzenlenmesini ve yeniden

yapılandırılmasını gösterebilir (Stobinski ve ark. 2010). 2356-2357 cm^{-1} piki $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_3$ esneme titreşimlere karşılık gelir (Cunha ve ark. 2012).

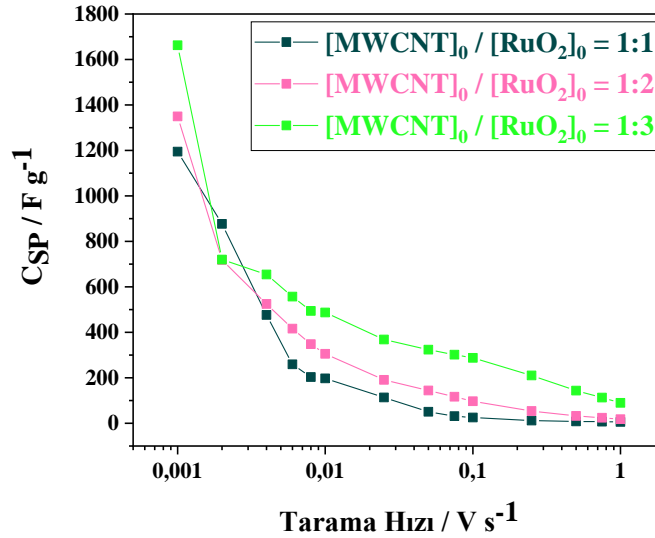
4.5.5. MWCNT / RuO₂ Nanokompozitin CV Analizi



Şekil 4.38. MWCNT / RuO₂ nanokompozitin ($[\text{MWCNT}]_o / [\text{RuO}_2]_o = 1:1; 1:2; 1:3$) oranlarındaki CV grafiği. $[\text{MWCNT}]_o / [\text{RuO}_2]_o = 1:1$; **a)** Tarama hızı 1 mVs^{-1} ile 1000 mVs^{-1} arası; **b)** Tarama hızı 10 mVs^{-1} ile 1000 mVs^{-1} arası; **c)** Tarama hızı 1 mVs^{-1} ile 8 mVs^{-1} arası; $[\text{MWCNT}]_o / [\text{RuO}_2]_o = 1:2$; **d)** Tarama hızı 1 mVs^{-1} ile 1000 mVs^{-1} arası; **e)** Tarama hızı 10 mVs^{-1} ile 1000 mVs^{-1} arası; **f)** Tarama hızı 1 mVs^{-1} ile 8 mVs^{-1} arası; $[\text{MWCNT}]_o / [\text{RuO}_2]_o = 1:3$; **g)** Tarama hızı 1 mVs^{-1} ile 1000 mVs^{-1} arası; **h)** Tarama hızı 10 mVs^{-1} ile 1000 mVs^{-1} arası; **i)** Tarama hızı 1 mVs^{-1} ile 8 mVs^{-1} arası.

Çeşitli tarama hızlarında ($0,001-1 \text{ Vs}^{-1}$) analiz edilen iki elektrotlu süperkapasitör cihaz, herhangi bir bozulma olmaksızın eşit CV eğrileri sergiledi. CV eğrileri daha büyük bir dikdörtgen şekli gösterir, bu da daha düşük eşdeğer seri dirençler (ESR) anlamına gelir (Pham ve Dickerson 2016). Uygulanan voltaj $0-0,8 \text{ Volt}$ arasındadır. Hibrit tipi süperkapasitör davranışı ile ilgili özellikle düşük tarama hızlarında dikdörtgen şekilli bir profil gösterir ve

RuO₂ artışından sonra, kapasitif davranışın kademeli olarak değiştiği gözlenmiştir. MWCNT / RuO₂ nanokompozitinin CV analizinde [MWCNT]_o / [RuO₂]_o = 1:3 oranında diğerlerine göre daha iyi elektrokimyasal performans gösterdiği buna bağlı olarak daha yüksek spesifik kapasitans C_{sp} = 1662,190 F g⁻¹ 0,001 Vs⁻¹ de elde edilmiştir.



Şekil 4.39. MWCNT / RuO₂ nanokompozitin ([MWCNT]_o / [RuO₂]_o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki Tarama hızı ile C_{sp} arasındaki grafiği. Tarama hızı 0,001 Vs⁻¹ ile 1 Vs⁻¹ arasında değişmektedir.

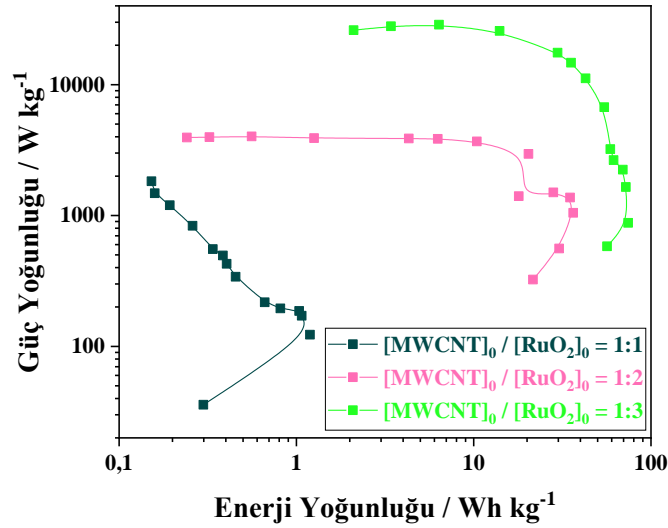
Artan tarama hızı ile spesifik kapasitansta bir düşüş gösterdi. Bu durum elektrot yüzeyinde iyonların (H⁺, SO₄²⁻, HSO₄⁻) hızlı difüzyonundan kaynaklanmaktadır. CV şekilleri incelendiğinde 0,008 Vs⁻¹ tarama hızında ise elektrolitte bulunan iyonlar (H⁺, HSO₄⁻ ve SO₄²⁻) difüzyonu daha az etkili olduğunu göstermektedir (Pham ve Dickerson 2016).

Çizelge 4.14. MWCNT / RuO₂ nanokompozitin ([MWCNT]_o / [RuO₂]_o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki Tarama hızı ile C_{sp} arasındaki sonuç çizelgesi. Tarama hızı / Vs⁻¹ ile C_{sp} / F g⁻¹ arasındaki sonuç çizelgesi. Tarama Hızı 0,001 Vs⁻¹ ile 1 Vs⁻¹ arasında değişmektedir.

[MWCNT] _o / [RuO ₂] _o	1:1	1:2	1:3
Tarama Hızı / Vs ⁻¹	C _{sp} / F g ⁻¹		
1	6,088	17,939	89,996
0,75	6,797	24,053	112,966
0,5	8,271	32,198	143,476
0,25	11,932	53,843	210,138
0,1	25,144	96,942	287,784
0,075	31,420	116,719	301,727

0,05	50,328	144,275	323,610
0,025	113,482	190,916	368,299
0,01	197,328	305,503	487,358
0,008	203,157	347,605	493,930
0,006	259,177	416,220	556,873
0,004	476,196	524,878	654,470
0,002	876,950	718,150	719,863
0,001	1194,615	1349,702	1662,190

Her nanokompozit için, tarama hızı arttıkça spesifik kapasitans değerinin azaldığı gözlemlendi. Nanokompozitin rutenyum miktarı arttıkça depolanan yük miktarı artar. Bunun nedeni ise; rutenyumun d-orbitalleri elektronlar için boş yerlere sahiptir, MWCNT d-orbitallerine elektron vererek kapasitans değerlerinde artışa neden olmuştur (Rakhshani ve ark. 1998).

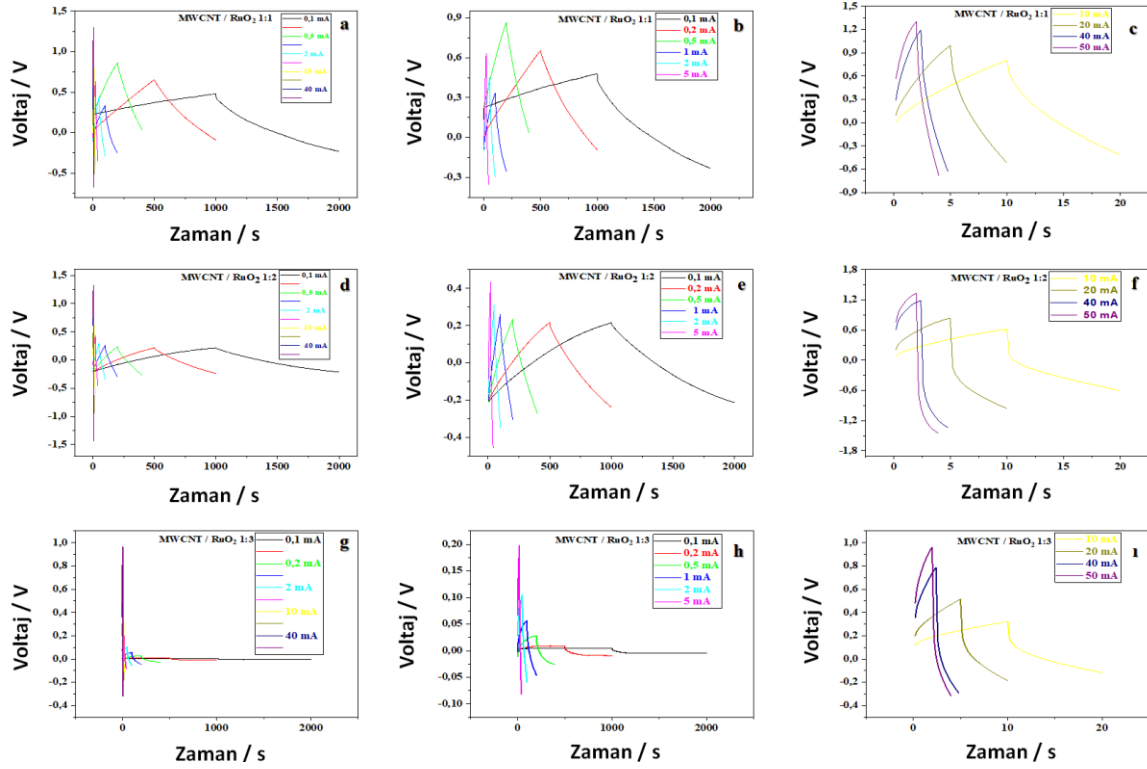


Şekil 4.40. MWCNT / RuO₂ nanokompozitin ([MWCNT]₀ / [RuO₂]₀ = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki oranlarındaki CV yöntemi kullanılarak elde edilen enerji ve güç yoğunluğu (Ragone) grafiği.

[MWCNT]₀ / [RuO₂]₀ = 1:1 oranlarındaki nanokompozitin CV yöntemine göre en yüksek enerji yoğunluğuna sahip olduğu tarama hızı 0,002 Vs⁻¹ de E = 1,193 Wh kg⁻¹ ve en yüksek güç yoğunluğuna sahip olduğu tarama hızı 1 Vs⁻¹ de P = 1826,577 W kg⁻¹ dir. [MWCNT]₀ / [RuO₂]₀ = 1:2 oranlarındaki nanokompozitin CV yöntemine göre en yüksek enerji yoğunluğuna sahip olduğu tarama hızı 0,004 Vs⁻¹ de E = 36,449 Wh kg⁻¹ ve en yüksek güç yoğunluğuna sahip olduğu tarama hızı 0,5 Vs⁻¹ de P = 4024,771 W kg⁻¹ dir. [MWCNT]₀ /

$[\text{RuO}_2]_0 = 1:3$ oranlarındaki nanokompozitin CV yöntemine göre en yüksek enerji yoğunluğuna sahip olduğu tarama hızı $0,002 \text{ Vs}^{-1}$ de $E = 74,405 \text{ Wh kg}^{-1}$ ve en yüksek güç yoğunluğuna sahip olduğu tarama hızı $0,5 \text{ Vs}^{-1}$ de $P = 28695,267 \text{ W kg}^{-1}$ dir.

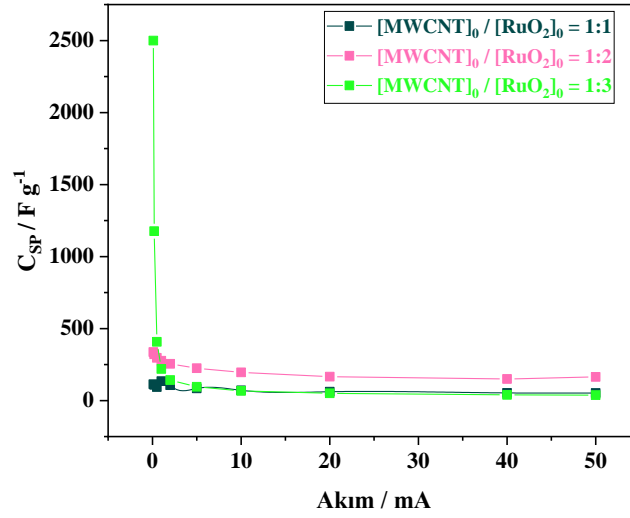
4.5.6. MWCNT / RuO₂ Nanokompozitin GCD Analizi



Şekil 4.41. MWCNT / RuO₂ nanokompozitin ($[\text{MWCNT}]_0 / [\text{RuO}_2]_0 = 1:1; 1:2; 1:3$) oranlarındaki GCD grafiği. $[\text{MWCNT}]_0 / [\text{RuO}_2]_0 = 1:1$; **a)** 0,1 mA ile 50 mA arası; **b)** 0,1 mA ile 5 mA arası; **c)** 10 mA ile 50 mA arası; $[\text{MWCNT}]_0 / [\text{RuO}_2]_0 = 1:2$; **d)** 0,1 mA ile 50 mA arası; **e)** 0,1 mA ile 5 mA arası; **f)** 10 mA ile 50 mA arası; $[\text{MWCNT}]_0 / [\text{RuO}_2]_0 = 1:3$; **g)** 0,1 mA ile 50 mA arası; **h)** 0,1 mA ile 5 mA arası; **i)** 10 mA ile 50 mA arası.

Galvanostatik şarj-deşarj süresi, akım yoğunluğundaki artışla azalır. Literatürde, genellikle artan akım değerine bağlı olarak spesifik kapasitans düşmüştür. Spesifik kapasitansın yükselmesi çoğunlukla elektriksel seri direncin (ESR) düşüşüne bağlıdır (Kötz ve Carlen 2000). Voltaj düşüşü (IR damlası) ile üçgen eğrilerin varlığı elektrokimyasal çift katmanlı kapasitör mekanizmasını savunur (Choudhary ve ark. 2015). ESR mikropor yapılar içerisindeki iyon difüzyon iç direnci olarak tanımlanır. (Teng ve ark. 2001) ESR değerleri GCD grafiğinde Deşarj işleminin en tepe noktasındaki Voltaj düşüşünden yararlanılarak (IR ohmik Drop) ölçülmektedir. (Zhang ve ark. 2012). GCD eğrisindeki ESR direnci düşük

olduğunda kapasitans değeri atmakta olup bunu CV sonuçları ile iyi bir uyum içinde olduğunu gösterir



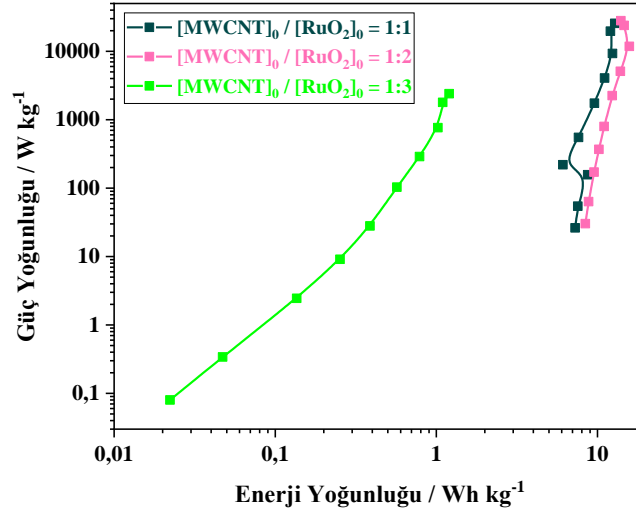
Şekil 4.42. MWCNT / RuO₂ nanokompozitin ([MWCNT]_o / [RuO₂]_o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki Akım ile C_{sp} değişim grafiği.

1 M H₂SO₄ elektrolit iyonlarının ([MWCNT]_o / [RuO₂]_o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki nanokompozitin iç gözeneklerine yayılmasının yetersiz kalmasına bağlı olarak, artan akım yoğunluğu spesifik kapasitansın azaldığı gözlenmiştir. ([MWCNT]_o / [RuO₂]_o = 1:1; 1:2; 1:3) düşük akımlarda hazırlanan kapasitör cihazının ideal bir kapasitör davranışına sahip olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.15. MWCNT / RuO₂ nanokompozitin ([MWCNT]_o / [RuO₂]_o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki Akım / mA ile C_{sp} / F g⁻¹ ve ESR / Ω arasındaki değişiminin sonuçları.

[MWCNT] _o / [RuO ₂] _o	1:1	1:2	1:3	1:1	1:2	1:3
Akım / mA	C _{sp} / F g ⁻¹			ESR / Ω		
0,1	112,933	336,859	2499,500	24,15	25,00	5,00
0,2	108,758	321,621	1176,000	22,50	25,00	5,00
0,5	94,174	296,703	407,755	21,00	26,00	5,00
1	134,211	276,301	219,340	9,00	26,50	6,00
2	106,855	255,450	142,285	8,75	26,50	6,25
5	84,147	224,846	95,652	8,50	26,40	7,30
10	71,252	196,078	67,820	8,20	25,65	7,55
20	61,130	165,631	50,130	7,62	24,25	7,95

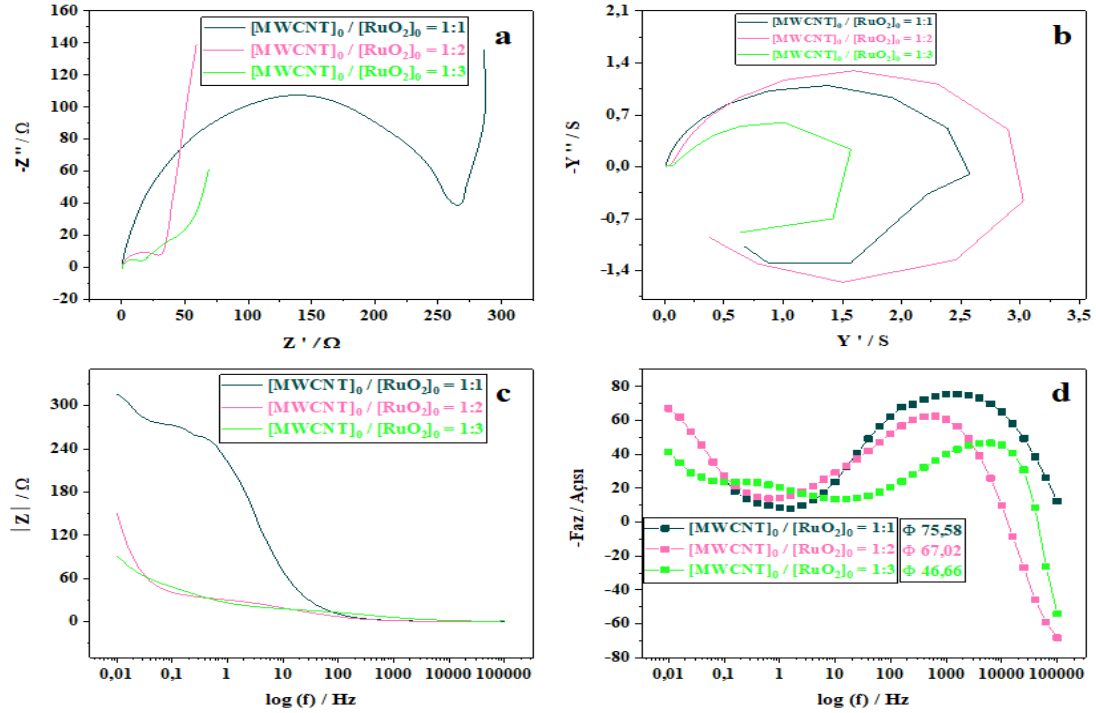
40	52,884	150,017	39,285	6,912	21,05	7,87
50	51,936	164,203	37,500	6,510	20,02	7,99



Şekil 4.43. MWCNT / RuO₂ nanokompozitin ([MWCNT]₀ / [RuO₂]₀ = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki GCD yöntemi kullanılarak enerji ve güç yoğunluğu (Ragone) grafiği.

[MWCNT]₀ / [RuO₂]₀ = 1:1 oranlarındaki nanokompozitin GCD yöntemine göre en yüksek enerji yoğunluğuna sahip olduğu akım 50 mA de $E = 12,817 \text{ Wh kg}^{-1}$ ve en yüksek güç yoğunluğuna sahip olduğu akım 50 mA de $P = 25634,62 \text{ W kg}^{-1}$ dir. [MWCNT]₀ / [RuO₂]₀ = 1:2 oranlarındaki nanokompozitin GCD yöntemine göre en yüksek enerji yoğunluğuna sahip olduğu akım 20 mA'de $E = 15,771 \text{ Wh kg}^{-1}$ ve en yüksek güç yoğunluğuna sahip olduğu akım 50 mA de $P = 27964,286 \text{ W kg}^{-1}$ dir. [MWCNT]₀ / [RuO₂]₀ = 1:3 oranlarındaki nanokompozitin GCD yöntemine göre en yüksek enerji yoğunluğuna sahip olduğu akım 50 mA de $E = 1,2 \text{ Wh kg}^{-1}$ ve en yüksek güç yoğunluğuna sahip olduğu akım 50 mA de $P = 2400 \text{ W kg}^{-1}$ dir.

4.5.7. MWCNT / RuO₂ Nanokompozitin EES Analizi



Şekil 4.44. MWCNT / RuO₂ nanokompozitin ([MWCNT]₀ / [RuO₂]₀ = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki 100000 Hz ile 0,01 Hz arasındaki EES grafikleri; **a)** Nyquist grafiği; **b)** Admitans grafiği; **c)** Bode–magnitude grafiği; **d)** Bode-faz grafiği.

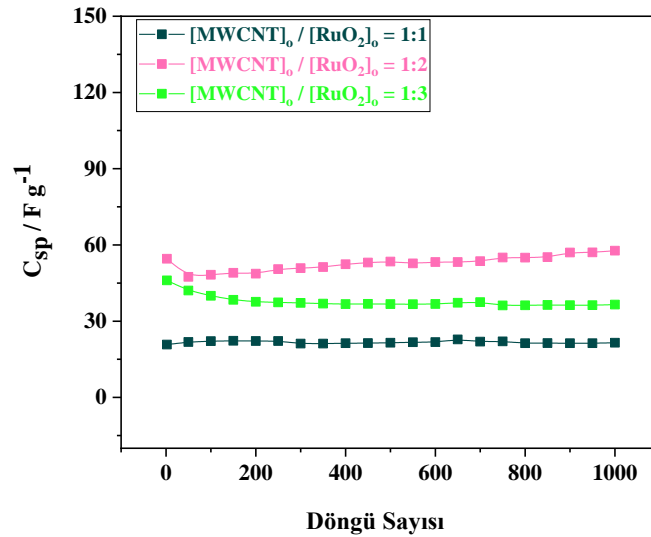
([MWCNT]₀ / [RuO₂]₀ = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki nanokompozitin Nyquist grafiğinde düşük frekanslarda yarım daire yaptığı görülmektedir. Ayrıca, neredeyse ideal bir kapasitif davranışı gösteren, düşük frekans aralığında neredeyse düz bir çizgi gözlemlenmiştir. Çizelge 4.16 da görüldüğü üzere en yüksek spesifik kapasitans 0,01 Hz de [MWCNT]₀ / [RuO₂]₀ = 1:3 oranındaki nanokompozit $C_{sp} = 870,425$ elde edilmiştir. Admitans grafinden görüldüğü üzere iletkenliği en yüksek olan nanokompozit ([MWCNT]₀ / [RuO₂]₀ = 1:2) dir. Bode-faz grafiğinde görüldüğü üzere orta frekanslarda ideal kapasitör davranışı göstermektedir. Aynı zamanda çift katmanlı kapasitans 1 Hz de [MWCNT]₀ / [RuO₂]₀ = 1:3 oranındaki nanokompozit $C_{DL} = 127,421 \text{ F g}^{-1}$ dir Literatürde, düşük frekansta faz açısı değerlerini, ideal bir kapasitörün 90° değerine yakın olduğu belirtilmiştir (Nguyen-Phan ve ark. 2016).

Çizelge 4.16. MWCNT / RuO₂ nanokompozitin ([MWCNT]₀ / [RuO₂]₀ = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarına EES sonuç çizelgesidir.

[MWCNT] ₀ / [RuO ₂] ₀ =1:1			
$C_{sp} / \text{F g}^{-1}$ (0,01 /	Admitans / S (3981	$C_{DL} / \text{F g}^{-1}$ (1	Faz Açısı / (Derece)

Hz)	Hz)	Hz)	(158,5 Hz)
90,131	1,097	3,461	75,58
[MWCNT]_o / [RuO₂]_o=1:2			
C_{sp} / F g⁻¹ (0,01 / Hz)	Admitans / (S) (3981 Hz)	C_{DL} / F g⁻¹ (1 Hz)	Faz Açısı / (Derece) (0,01 Hz)
163,067	1,296	47,603	67,02
[MWCNT]_o / [RuO₂]_o=1:3			
C_{sp} / F g⁻¹ (0,01 / Hz)	Admitans / S (25120 Hz)	C_{DL} / F g⁻¹ (1 Hz)	Faz Açısı / (Derece) (6310 Hz)
870,425	0,598	127,421	46,66

4.5.8. MWCNT / RuO₂ Nanokompozitin Stabilite Analizi



Şekil 4.45. MWCNT / RuO₂ nanokompozitin ([MWCNT]_o / [RuO₂]_o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki stabilite grafiği ölçümleri. 0,1 Vs⁻¹ tarama hızındaki ve 1000 döngü ile CV yöntemiyle alındı.

([MWCNT]_o / [RuO₂]_o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki nanokompozitlerine CV yöntemi kullanılarak 0,1 Vs⁻¹ hızında 1000 devirli stabilite işlemi uygulanmıştır. 1000 devirden sonra, [MWCNT]_o / [RuO₂]_o = 1:1 nanokompoziti için kapasitans ~% 100,0 korumuş olup; [MWCNT]_o / [RuO₂]_o = 1:2 nanokompoziti için kapasitans ~% 100,0 korumuş olup; [MWCNT]_o / [RuO₂]_o = 1:3 nanokompoziti için başlangıç kapasitans değerini % 20,658 kaybetmiştir.

([MWCNT]_o / [RuO₂]_o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki nanokompozitlerin 0,5 mA sabit akım da coulombic verim sırasıyla % 93,878; % 100; % 89.773 dir

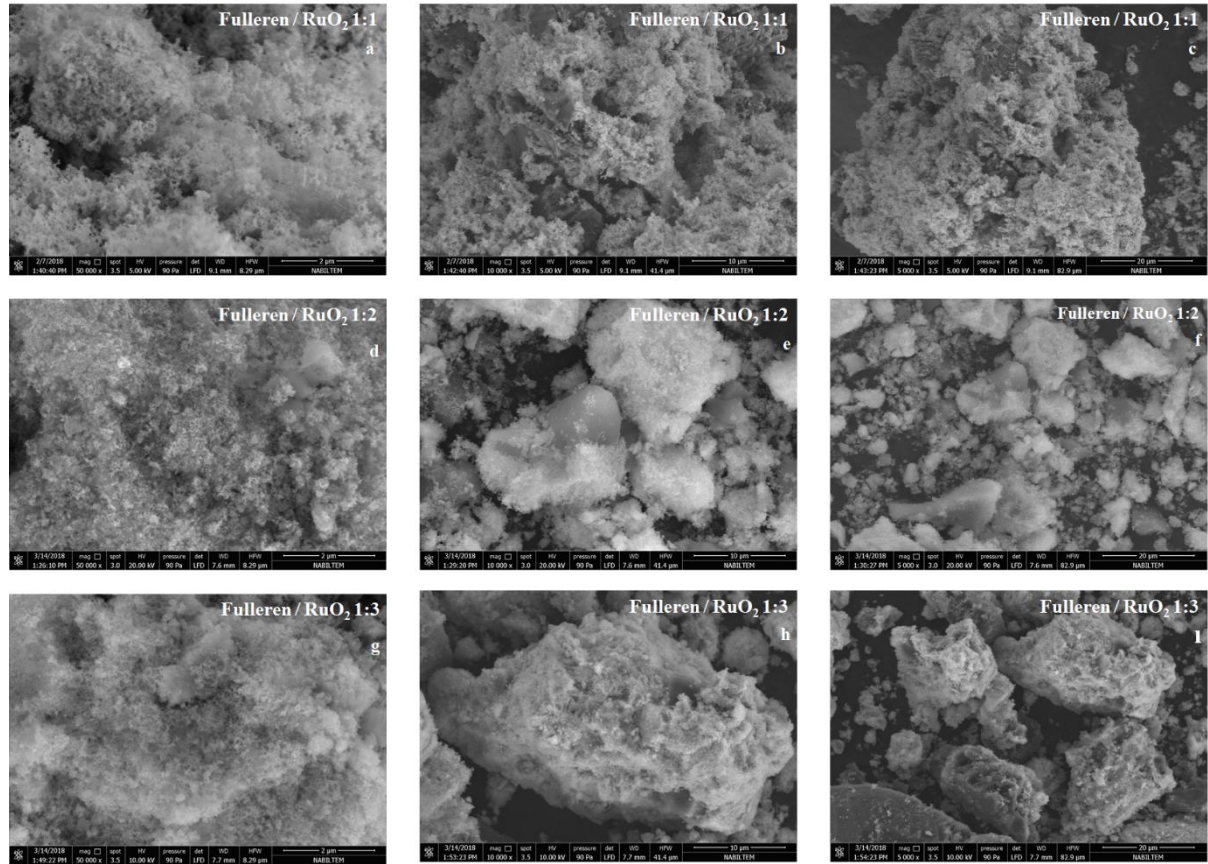
4.6. Fulleren / RuO₂ Nanokompozit Sentezi ve Karakterizasyonu

4.6.1. Fulleren / RuO₂ Nanokompozitin Sentezi

0,2000 mmol RuCl₃ 300 ml, 1 mmol NaBH₄ 150 ml deiyonize su eklenerek 30 dk ultrasonikasyon cihazında çözüldü. RuCl₃ çözeltisine karıştırıcı üstünde damla damla NaBH₄ çözeltisi eklendi. Reaksiyon sisteminin pH değeri 4,9 dan düşük tutulması sağlandı. NaBH₄ çözeltisi ilavesi tamamlandıktan sonra karışım 5 dakika karıştırıcıda karıştırıldı. Ru hidrosol elde edildi.

30 mg Fulleren 15 ml suda dağıtıldı ve Ru hidrosol karışımına eklendi. Ultrasonikasyon cihazında 15 dakika dispersiyon işleme maruz bırakıldıktan sonra 12 saat magnetik karıştırıcı altında karıştırıldı. Gooch krozesi ile süzüldü ve DI su ile yıkandı sonrasında kurutuldu. Çökelek 150 °C de 2 saat süresinde RuO₂ te dönüştürüldü. RuO₂ / Fulleren nanokompozit elde edilmiş oldu.

4.6.2. Fulleren / RuO₂ Nanokompozitin SEM Analizi



Şekil 4.46. Fulleren / RuO₂ nanokompozitin ([Fulleren]_o / [RuO₂]_o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki SEM görüntülerinin farklı büyütme miktarlarındaki görüntüleri. [Fulleren]_o / [RuO₂]_o = 1:1; **a)** 2 μm büyütme; **b)** 10 μm büyütme; **c)** 20 μm

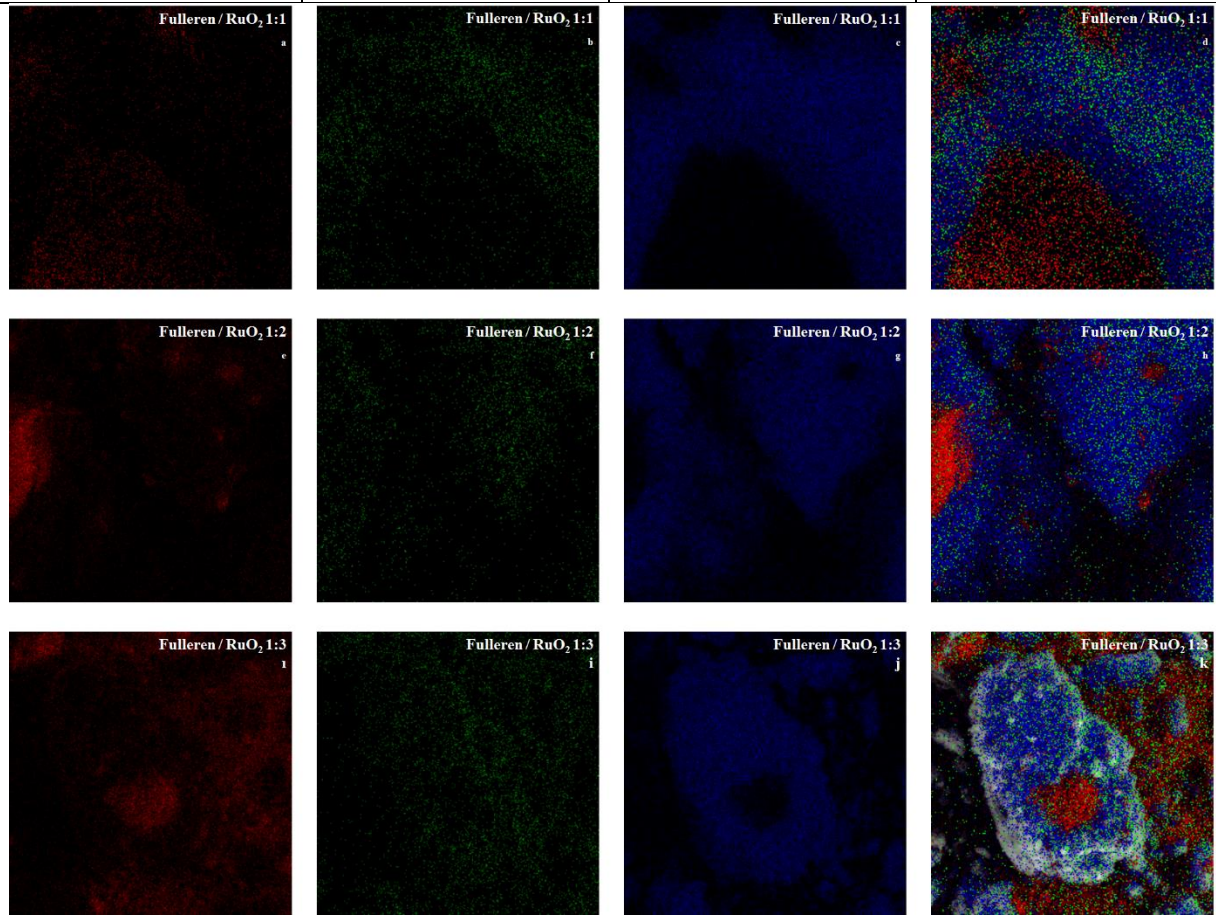
büyütme; [Fulleren]_o / [RuO₂]_o = 1:2; **d**) 2 µm büyütme; **e**) 10 µm büyütme; **f**) 20 µm büyütme; [Fulleren]_o / [RuO₂]_o = 1:3; **g**) 2 µm büyütme; **h**) 10 µm büyütme; **i**) 20 µm büyütme.

([Fulleren]_o / [RuO₂]_o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki SEM görüntülerinden anlaşılacağı Fulleren üzerinde RuO₂ oluştuğunu görmekteyiz RuO₂ fulleren üzerinde homojen olarak dağılmıştır.

4.6.3. Fulleren / RuO₂ Nanokompozitin EDAX Analizi

Çizelge 4.17. Fulleren / RuO₂ nanokompozitin ([Fulleren]_o / [RuO₂]_o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki EDAX ölçümlerinin sonuçlarıdır.

Elementler	Fulleren / RuO ₂ ; 1:1 Ağırlıkça %	Fulleren / RuO ₂ ; 1:2 Ağırlıkça %	Fulleren / RuO ₂ ; 1:3 Ağırlıkça %
C	10,85	44,85	39,48
O	23,07	15,85	19,34
Ru	66,08	39,30	41,18



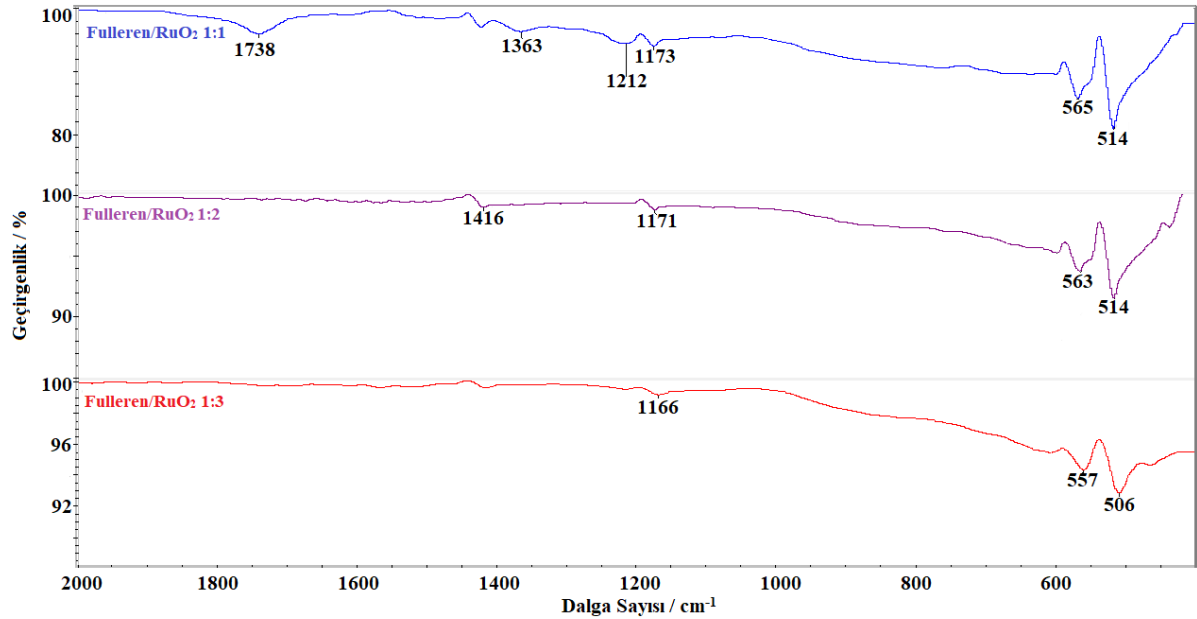
Şekil 4.47. Fulleren / RuO₂ nanokompozitin ([Fulleren]_o / [RuO₂]_o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki EDAX element görüntüleri. [Fulleren]_o / [RuO₂]_o = 1:1; **a**) C

Elementi 5 μm 5000x kV:20.0; **b)** O Elementi 5 μm 5000x kV:20.0; **c)** Ru Elementi 5 μm 5000x kV:20.0; **d)** C, O, Ru, Elementlerinin karışımı 5000x 5 μm ; $[\text{Fulleren}]_o / [\text{RuO}_2]_o = 1:2$; **e)** C Elementi 10 μm 4000x kV:20.0; **f)** O Elementi 10 μm 4000x kV:20.0; **g)** Ru Elementi 10 μm 4000x kV:20.0; **h)** C, O, Ru, Elementlerinin karışımı 4000x 10 μm ; $[\text{Fulleren}]_o / [\text{RuO}_2]_o = 1:3$; **i)** C Elementi 10 μm 4000x kV:20.0; **j)** O Elementi 10 μm 4000x kV:20.0; **k)** Ru Elementi 10 μm 4000x kV:20.0; **k)** C, O, Ru, Elementlerinin karışımı 4000x 10 μm .

($[\text{Fulleren}]_o / [\text{RuO}_2]_o = 1:1; 1:2; 1:3$) oranlarındaki Rutenyum başlangıç oranı artıkça EDAX çizelgesinde görüldüğü üzere RuO_2 'ten gelen rutenyum elementi ağırlıkça arttığı görülmektedir.

EDAX görüntülerine bakıldığında yeşil renkte görüldüğü üzere oksijen artışı sağlandığı görülmektedir.

4.6.4. Fulleren / RuO_2 Nanokompozitin FTIR Analizi

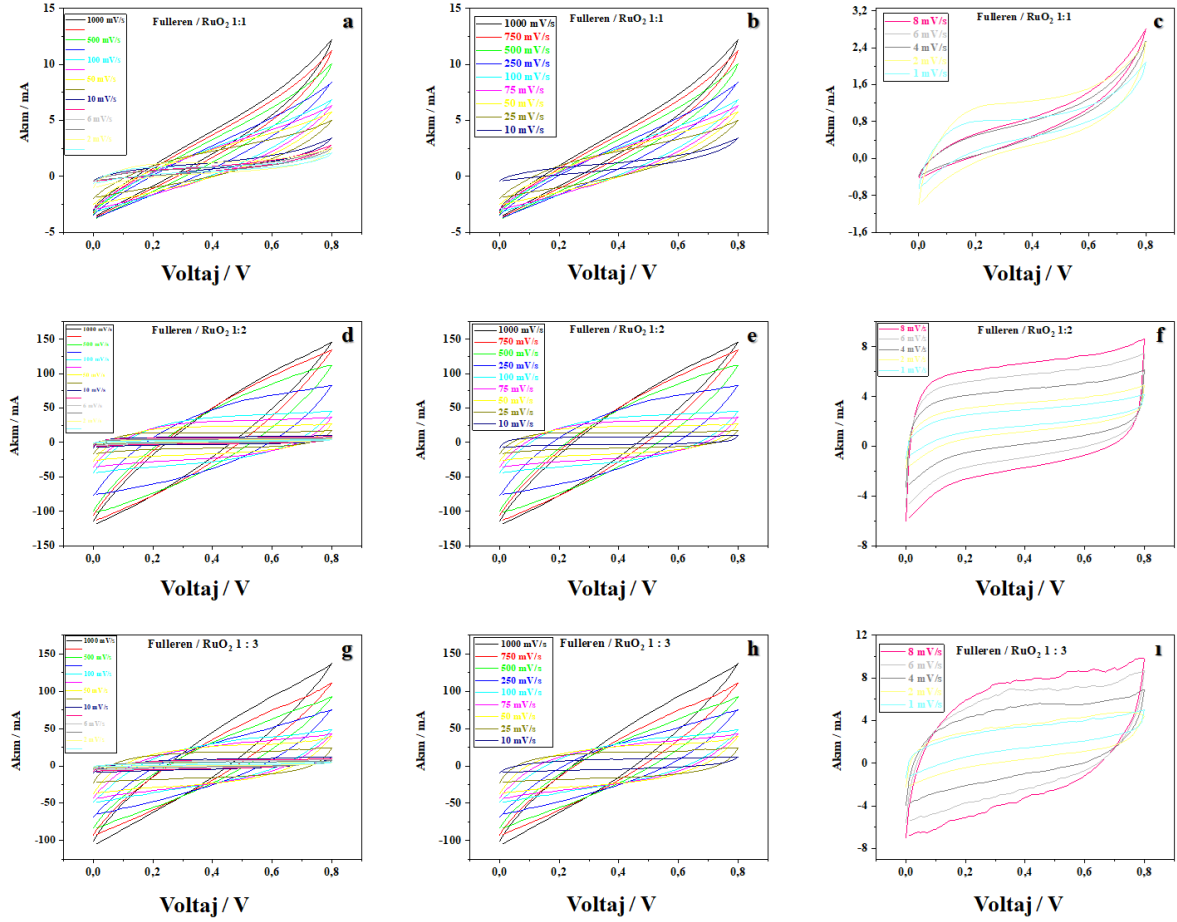


Şekil 4.48. $[\text{Fulleren}]_o / [\text{RuO}_2]_o = 1:1; 1:2; 1:3$ oranlarındaki nanokompozitlerin FTIR-ATR grafiği.

Fulleren / RuO_2 nanokompozitin 506 cm^{-1} piki RuO_2 in Ru-O gerilme titreşimi (Khorasani-Motlagh ve ark. 2011). 514 cm^{-1} piki O=C=O'nun bir düzlemde bükülmesi (Sekkoum ve ark. 2016). 557 cm^{-1} piki C=O bağı olarak tanımlanmıştır (Prashanth ve Reddy 2018). $563\text{-}565 \text{ cm}^{-1}$ C-C-C düzlemsel eğilme titreşimi (Arjunan ve ark. 2015). 1166 cm^{-1} piki C-O gerilme titreşimi (Hui ve ark. 2017). $1171\text{-}1173 \text{ cm}^{-1}$ pikleri benzen halkalarının C-C gerilme titreşimi (Liu ve ark. 2015, Yao ve ark. 2016). 1212 cm^{-1} C-O gerilme titreşimi

(Alberca ve ark. 2016). 1363 cm^{-1} metil grubundaki C-H simetrik eğilmesi (Ogbu ve Ajive 2016). 1416 cm^{-1} piki $-\text{CH}_2-$ gruplarının değişken açılı titreşimi (Cui ve ark. 2014). 1738 cm^{-1} C=O gerilme titreşimi, (metil ester ve etil esterde) (Reyman ve ark. 2014).

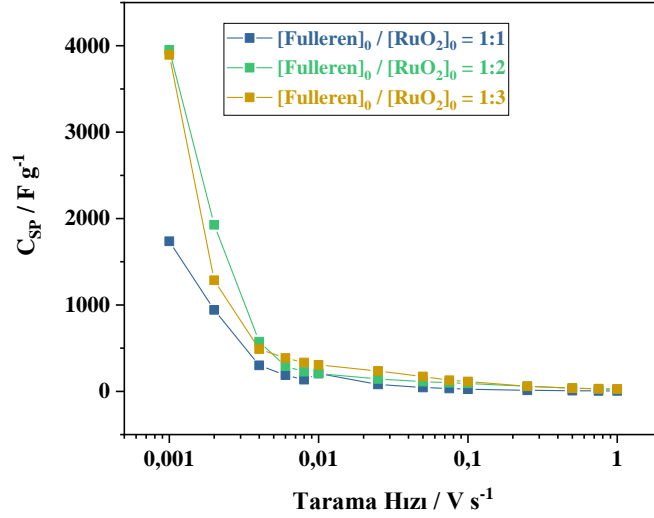
4.6.5. Fulleren / RuO₂ Nanokompozitin CV Analizi



Şekil 4.49. Fulleren / RuO₂ nanokompozitin ($[\text{Fulleren}]_o / [\text{RuO}_2]_o = 1:1; 1:2; 1:3$) oranlarındaki CV grafiği. $[\text{Fulleren}]_o / [\text{RuO}_2]_o = 1:1$; **a)** Tarama hızı 1 mVs^{-1} ile 1000 mVs^{-1} arası; **b)** Tarama hızı 10 mVs^{-1} ile 1000 mVs^{-1} arası; **c)** Tarama hızı 1 mVs^{-1} ile 8 mVs^{-1} arası; $[\text{Fulleren}]_o / [\text{RuO}_2]_o = 1:2$; **d)** Tarama hızı 1 mVs^{-1} ile 1000 mVs^{-1} arası; **e)** Tarama hızı 10 mVs^{-1} ile 1000 mVs^{-1} arası; **f)** Tarama hızı 1 mVs^{-1} ile 8 mVs^{-1} arası; $[\text{Fulleren}]_o / [\text{RuO}_2]_o = 1:3$; **g)** Tarama hızı 1 mVs^{-1} ile 1000 mVs^{-1} arası; **h)** Tarama hızı 10 mVs^{-1} ile 1000 mVs^{-1} arası; **i)** Tarama hızı 1 mVs^{-1} ile 8 mVs^{-1} arası.

Çeşitli tarama hızında cihazın CV eğrilerini göstermektedir. Çeşitli tarama hızlarında analiz edilen iki elektrotlu cihaz, herhangi bir bozulma olmaksızın eşit CV eğrileri sergiledi. Uygulanan voltaj 0-0,8 Volt arasındadır. Hibrit tipi süperkapasitör davranışı ile ilgili

dikdörtgen şekilli bir profil gösterir ve RuO₂ artışından sonra, kapasitif davranışın kademeli olarak değiştiği gözlenmiştir.



Şekil 4.50. Fulleren / RuO₂ nanokompozitin ([Fulleren]₀ / [RuO₂]₀ = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki Tarama hızı ile C_{sp} arasındaki grafiği. Tarama hızı 0,001 Vs⁻¹ ile 1 Vs⁻¹ arasında değişmektedir.

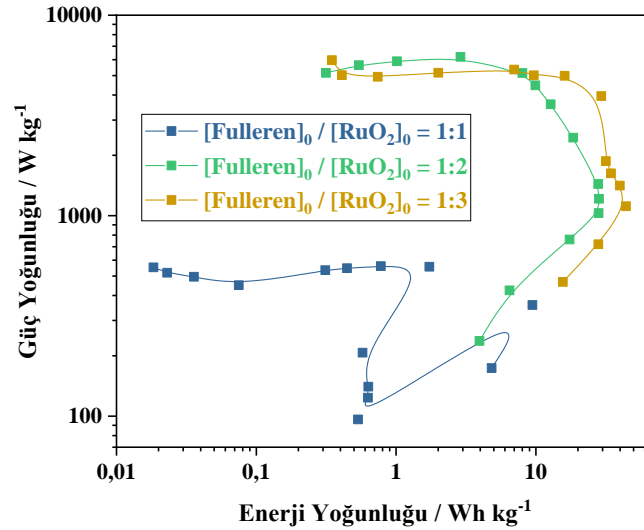
Tarama hızındaki değişimin, süperkapasitörün performansını, örneğin kapasitansı etkilediği ima edilmektedir. Kapasite, tarama hızının artmasıyla azalmıştır, çünkü iyonların difüzyon işlemi, daha yüksek tarama hızında daha az etkilidir. Genel olarak, bir süperkapasitörün iki elektroduna düşük tarama oranları uygulandığında, elektrolitten yayılan iyonlar, elektrot malzemesinin iç gözeneklerine erişmek için yeterli zamana sahip olurlar, bu da süperkapasitörün yüksek bir elektrik kapasitesi ile donatılmasını sağlar. Buna karşılık, daha yüksek tarama oranları kullanıldığında, elektrot malzemesinin iç gözeneklerine nüfuz eden iyonların verimi yavaş yavaş azalır ve bu durum daha düşük bir elektriksel kapasite ile sonuçlanır (Obeidat ve ark. 2017).

Çizelge 4.18. Fulleren / RuO₂ nanokompozitin ([Fulleren]₀ / [RuO₂]₀ = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki Tarama hızı ile C_{sp} arasındaki sonuç çizelgesi. Tarama hızı / Vs⁻¹ ile C_{sp} / F g⁻¹ arasındaki sonuç çizelgesi. Tarama Hızı 0,001 Vs⁻¹ ile 1 Vs⁻¹ arasında değişmektedir.

[Fulleren] ₀ / [RuO ₂] ₀ =	1:1	1:2	1:3
Tarama Hızı / Vs ⁻¹	C _{sp} / F g ⁻¹		
1	4,601	23,430	28,400
0,75	5,766	28,871	30,437

0,5	7,622	38,016	36,521
0,25	11,987	58,985	58,973
0,1	25,460	91,956	113,890
0,075	33,125	99,222	128,513
0,05	44,818	112,268	171,859
0,025	79,446	144,141	235,763
0,01	207,335	205,411	306,429
0,008	134,807	226,594	333,210
0,006	187,272	290,909	385,958
0,004	300,937	575,893	488,586
0,002	942,647	1927,534	1285,299
0,001	1736,882	3952,208	3895,111

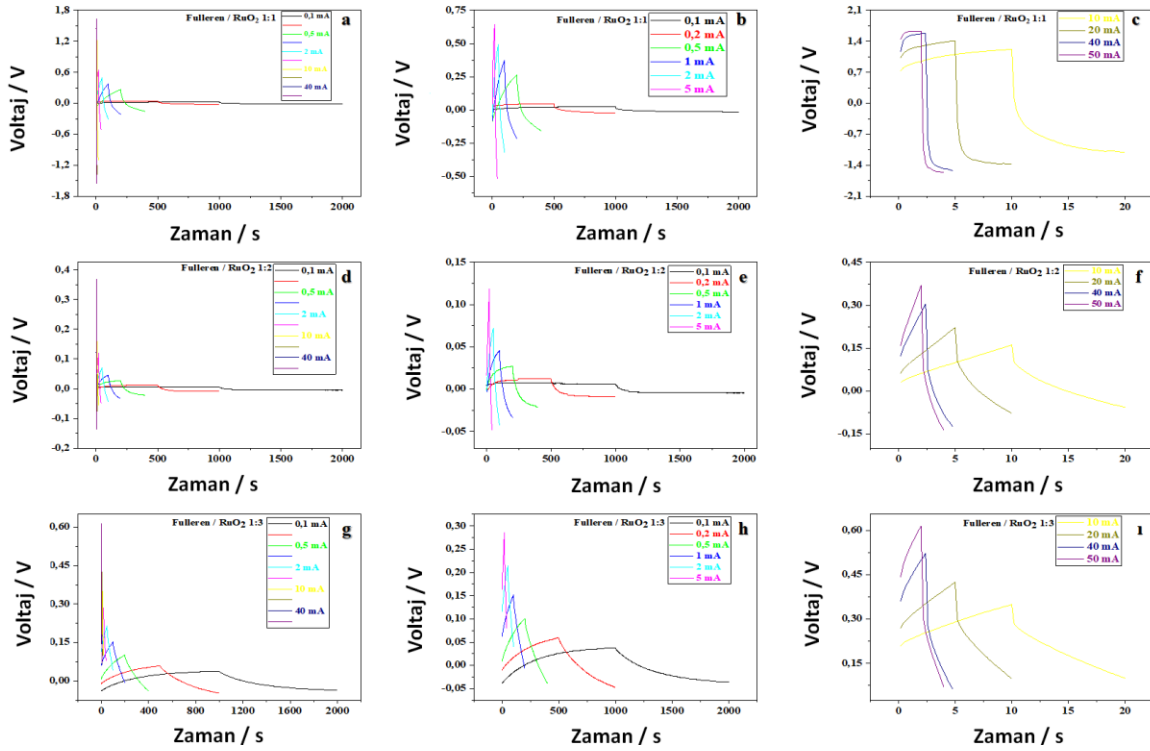
Her nanokompozit için, tarama hızı arttıkça spesifik kapasitans değerinin azaldığı gözlemlendi. Nanokompozitin rutenyum miktarı arttıkça depolanan yük miktarı artar. C60 tabanlı malzemeler, 1,6–1,9 eV civarında olan yarı iletken bant boşluk enerjisi nedeniyle güneş pili teknolojisi ve yenilenebilir elektrik enerjisi kaynaklarının geliştirilmesi için hayati bir öneme sahiptir (Deutsch ve ark. 2004). Rutenyum elementinin d- orbitallerindeki elektronlar için uygun ve boş orbitallere aktarımının kolaylığı gerçekleşmiştir.



Şekil 4.51. Fulleren / RuO₂ nanokompozitin ([Fulleren]₀ / [RuO₂]₀ = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki CV yöntemi kullanılarak elde edilen enerji ve güç yoğunluğu (Ragone) grafiği.

[Fulleren]_o / [RuO₂]_o = 1:1 oranlarındaki nanokompozitin CV yöntemine göre en yüksek enerji yoğunluğuna sahip olduğu tarama hızı 0,002 Vs⁻¹ de E = 9,452 Wh kg⁻¹ ve en yüksek güç yoğunluğuna sahip olduğu tarama hızı 0,05 Vs⁻¹ de P = 560,235 W kg⁻¹ dir. [Fulleren]_o / [RuO₂]_o= 1:2 oranlarındaki nanokompozitin CV yöntemine göre en yüksek enerji yoğunluğuna sahip olduğu tarama hızı 0,008 Vs⁻¹ de E = 28,255 Wh kg⁻¹ ve en yüksek güç yoğunluğuna sahip olduğu tarama hızı 0,25 Vs⁻¹ de P = 6193,448 W kg⁻¹ dir. [Fulleren]_o / [RuO₂]_o= 1:3 oranlarındaki nanokompozitin CV yöntemine göre en yüksek enerji yoğunluğuna sahip olduğu tarama hızı 0,004 Vs⁻¹ de E = 44,094 Wh kg⁻¹ ve en yüksek güç yoğunluğuna sahip olduğu tarama hızı 1 Vs⁻¹ de P = 5964,183 W kg⁻¹ dir.

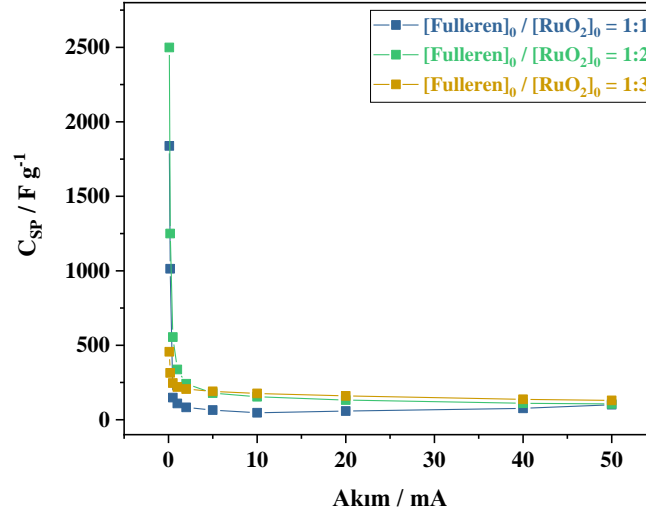
4.6.6. Fulleren / RuO₂ Nanokompozitin GCD Analizi



Şekil 4.52. Fulleren / RuO₂ nanokompozitin ([Fulleren]_o / [RuO₂]_o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki GCD grafiği. [Fulleren]_o / [RuO₂]_o = 1:1; **a)** 0,1 mA ile 50 mA arası; **b)** 0,1 mA ile 5 mA arası; **c)** 10 mA ile 50 mA arası; [Fulleren]_o / [RuO₂]_o = 1:2; **d)** 0,1 mA ile 50 mA arası; **e)** 0,1 mA ile 5 mA arası; **f)** 10 mA ile 50 mA arası; [Fulleren]_o / [RuO₂]_o = 1:3; **g)** 0,1 mA ile 50 mA arası; **h)** 0,1 mA ile 5 mA arası; **i)** 10 mA ile 50 mA arası.

Galvanostatik şarj-deşarj süresi, akım yoğunluğundaki artışla azalır. Tüm akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri, şarj-deşarj işlemi sırasında iyi tersinirliği yansıtan ikizkenar şekiller sergilemektedir. Şarj-deşarj eğrileri oldukça simetriktir ve yüksek akım

yoğunluklarında bile simetrik düzen bozulmamaktadır. Hibrit tipi süperkapasitör davranışı ile ilgili üçgen şekilli bir profil gösterir. Simetrik üçgen şekilli galvanostatik eğriler faradik redoks reaksiyonunun olmadığını gösterir.



Şekil 4.53. Fullerene / RuO₂ nanokompozitin ([Fulleren]_o / [RuO₂]_o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki Akım ile C_{sp} değişim grafiği.

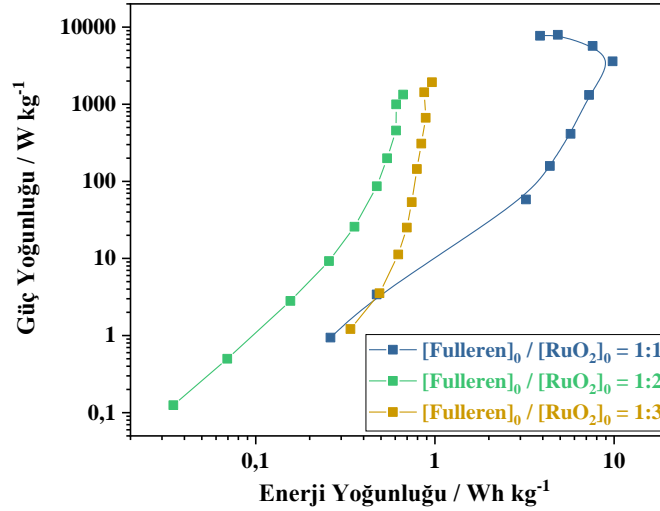
1 M H₂SO₄ elektrolit iyonlarının ([Fulleren]_o / [RuO₂]_o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki nanokompozitin iç gözeneklerine yayılmasının yetersiz kalmasına bağlı olarak, artan akım yoğunluğu spesifik kapasitansın azaldığı gözlenmiştir. ([Fulleren]_o / [RuO₂]_o = 1:1; 1:2; 1:3) düşük akımlarda hazırlanan süperkapasitör cihazının uygulanan yüksek akım değerlerine göre daha yüksek spesifik kapasitans değerleri elde edilmiştir.

Çizelge 4.19. Fullerene / RuO₂ nanokompozitin ([Fulleren]_o / [RuO₂]_o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki Akım / mA ile C_{sp} / F g⁻¹ ve ESR / Ω arasındaki değişiminin sonuçlarıdır.

[Fulleren] _o / [RuO ₂] _o	1:1	1:2	1:3	1:1	1:2	1:3
Akım / mA	C _{sp} / F g ⁻¹			ESR / Ω		
0,1	1837,868	2499,000	456,529	30,00	5,00	5,00
0,2	1013,793	1249,500	314,339	32,50	2,50	2,50
0,5	148,771	555,000	246,666	29,00	3,00	5,00
1	109,321	337,162	220,309	28,50	3,00	4,00
2	83,340	241,747	206,211	28,25	3,00	3,75
5	64,922	179,347	190,751	26,40	3,00	3,40
10	47,058	154,088	176,576	55,05	2,95	3,25

20	58,337	131,868	160,000	45,50	2,95	3,17
40	76,688	110,552	137,071	30,27	2,90	3,10
50	100,840	105,633	129,870	26,56	2,93	3,13

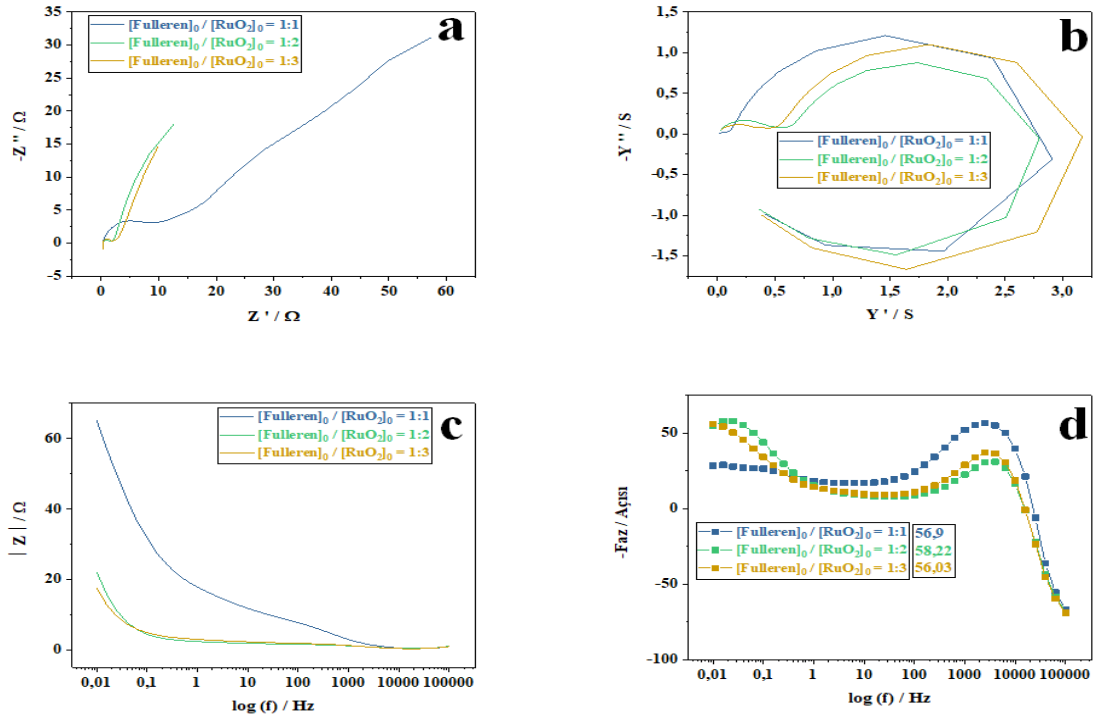
Yukarıdaki çizelgede görüldüğü gibi ($[\text{Fulleren}]_o / [\text{RuO}_2]_o = 1:1; 1:2; 1:3$) oranlarındaki nanokompozitin RuO_2 artışıyla spesifik kapasitansın artışı görülmektedir. Çizelge 4.19 sonuçlarına göre elektrik seri direncinin en düşük direnci 5 mA de ($[\text{Fulleren}]_o / [\text{RuO}_2]_o = 1:1$ oranındaki değeri $26,40 \Omega$ dur. Elektrik seri direncinin en düşük direnci 0,2 mA de ($[\text{Fulleren}]_o / [\text{RuO}_2]_o = 1:2$ oranındaki değeri $2,50 \Omega$ dur. Elektrik seri direncinin en düşük direnci 0,2 mA de ($[\text{Fulleren}]_o / [\text{RuO}_2]_o = 1:3$ oranındaki değeri $2,50 \Omega$ dur. Sonuç olarak RuO_2 ağırlıkça miktarı nanokompozit yapısında artıka elektriksel seri direnci düşmekte spesifik kapasitans artmaktadır. CV ve EES durumları da bu duruma uyumludur.



Şekil 4.54. Fulleren / RuO_2 nanokompozitin ($[\text{Fulleren}]_o / [\text{RuO}_2]_o = 1:1; 1:2; 1:3$) oranlarındaki GCD yöntemi kullanılarak enerji ve güç yoğunluğu (Ragone) grafiği.

$[\text{Fulleren}]_o / [\text{RuO}_2]_o = 1:1$ oranlarındaki nanokompozitin GCD yöntemine göre en yüksek enerji yoğunluğuna sahip olduğu akım 10 mA de $E = 9,808 \text{ Wh kg}^{-1}$ ve en yüksek güç yoğunluğuna sahip olduğu akım 40 mA de $P = 7941,176 \text{ W kg}^{-1}$ dir. $[\text{Fulleren}]_o / [\text{RuO}_2]_o = 1:2$ oranlarındaki nanokompozitin GCD yöntemine göre en yüksek enerji yoğunluğuna sahip olduğu akım 50 mA de $E = 0,665 \text{ Wh kg}^{-1}$ ve en yüksek güç yoğunluğuna sahip olduğu akım 50 mA de $P = 1331,25 \text{ W kg}^{-1}$ dir. $[\text{Fulleren}]_o / [\text{RuO}_2]_o = 1:3$ oranlarındaki nanokompozitin GCD yöntemine göre en yüksek enerji yoğunluğuna sahip olduğu akım 50 mA de $E = 0,962 \text{ Wh kg}^{-1}$ ve en yüksek güç yoğunluğuna sahip olduğu akım 50 mA de $P = 1925 \text{ W kg}^{-1}$ dir.

4.6.7. Fulleren / RuO₂ Nanokompozitin EES Analizi



Şekil 4.55. Fulleren / RuO₂ nanokompozitin ([Fulleren]₀ / [RuO₂]₀ = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki 100000 Hz ile 0,01 Hz arasındaki EES grafikleri. **a)** Nyquist grafiği; **b)** Admitans grafiği; **c)** Bode–magnitude grafiği; **d)** Bode-faz grafiği.

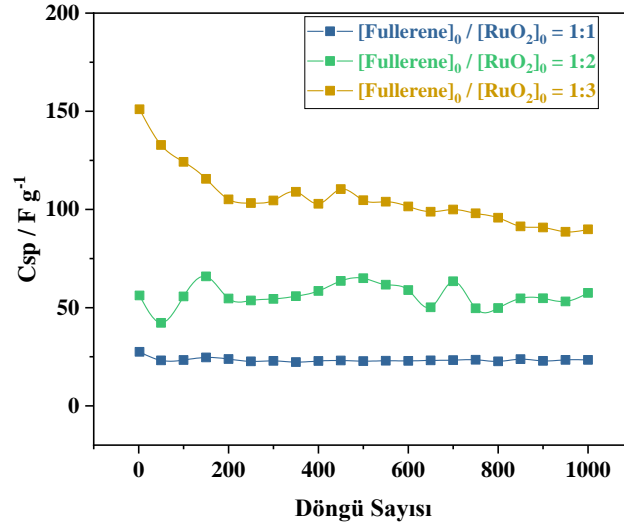
([Fulleren]₀ / [RuO₂]₀ = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki nanokompozitin Nyquist grafiğinde yüksek frekanslarda yarım daire yaptığı görülmektedir. Admitans grafinden görüldüğü üzere iletkenliği en yüksek olan nanokompozit Y'= 1 S değerinde ([Fulleren]₀ / [RuO₂]₀ = 1:1) dir. Bode-faz grafiğinde görüldüğü üzere düşük frekanslarda ideal kapasitör davranışı göstermektedir.

Çizelge 4.20. Fulleren / RuO₂ nanokompozitin ([Fulleren]₀ / [RuO₂]₀ = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki EES sonuç çizelgesidir.

[Fulleren]₀ / [RuO₂]₀ = 1:1			
C_{sp} / F g⁻¹ (0,01 / Hz)	Admitans / S (10000 Hz)	C_{DL} / F g⁻¹ (1 Hz)	Faz Açısı / (Derece) (2512 Hz)
300,507	1,211	32,954	56,90
[Fulleren]₀ / [RuO₂]₀ = 1:2			
C_{sp} / F g⁻¹ (0,01 / Hz)	Admitans / S (6310 Hz)	C_{DL} / F g⁻¹ (1 Hz)	Faz Açısı / (Derece) (0,02512 Hz)
219,696	0,877	107,020	58,22

[Fulleren]_o / [RuO₂]_o = 1:3			
C_{sp} / F g⁻¹ (0,01 / Hz)	Admitans / S (6310 Hz)	C_{DL} / F g⁻¹ (1 Hz)	Faz Açısı / (Derece) (0,01 Hz)
362,806	1,102	111,706	56,03

4.6.8. Fulleren / RuO₂ Nanokompozitin Stabilite Analizi



Şekil 4.56. Fulleren / RuO₂ nanokompozitin ([Fulleren]_o / [RuO₂]_o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki stabilite grafiği ölçümleri. 0,1 Vs⁻¹ tarama hızındaki ve 1000 döngü CV yöntemiyle alındı.

([Fulleren]_o / [RuO₂]_o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki nanokompozitlerine CV metodu kullanılarak 0,1 Vs⁻¹ hızında 1000 devirli stabilite işlemi uygulanmıştır. 1000 devirden sonra, [Fulleren]_o / [RuO₂]_o = 1:1 nanokompoziti için başlangıç kapasitans değerini %14,956 kaybetmiş olup; [Fulleren]_o / [RuO₂]_o = 1:2 nanokompoziti için kapasitans ~% 100,0 korumuş olup; [Fulleren]_o / [RuO₂]_o = 1:3 nanokompoziti için başlangıç kapasitans değerini % 40,458 kaybetmiştir.

Hali hazırda, performans değerlendirmesi için çeşitli indeksler vardır, örneğin coulombic verimlilik (ortalama boşaltma kapasitesinin ortalama şarj kapasitesine oranı), voltaj verimliliği (ortalama boşalma geriliminin ortalama şarj voltajına oranı), enerji verimliliği (oran) ortalama boşaltma enerjisinin ortalama şarj enerjisine göre), elektrolit kullanımı (fili boşaltma kapasitesinin teorik boşaltma kapasitesine oranı), kapasite bozunma oranı (döngü süreleri) ve güç yoğunluğu (akım yoğunluğu hücre voltajını çoğaltır) (He 2017, Cao ve ark 2017).

$\eta = \text{Deşarj kapasitans} / \text{Şarj kapasitans} \times \%100$ formülü kullanılarak hesaplanır.

([Fulleren]_o / [RuO₂]_o = 1:1; 1:2; 1:3) oranlarındaki nanokompozitlerin 0,5 mA sabit akım da coulombic verim sırasıyla % 91,011; % 66,667; % 77,778 dir

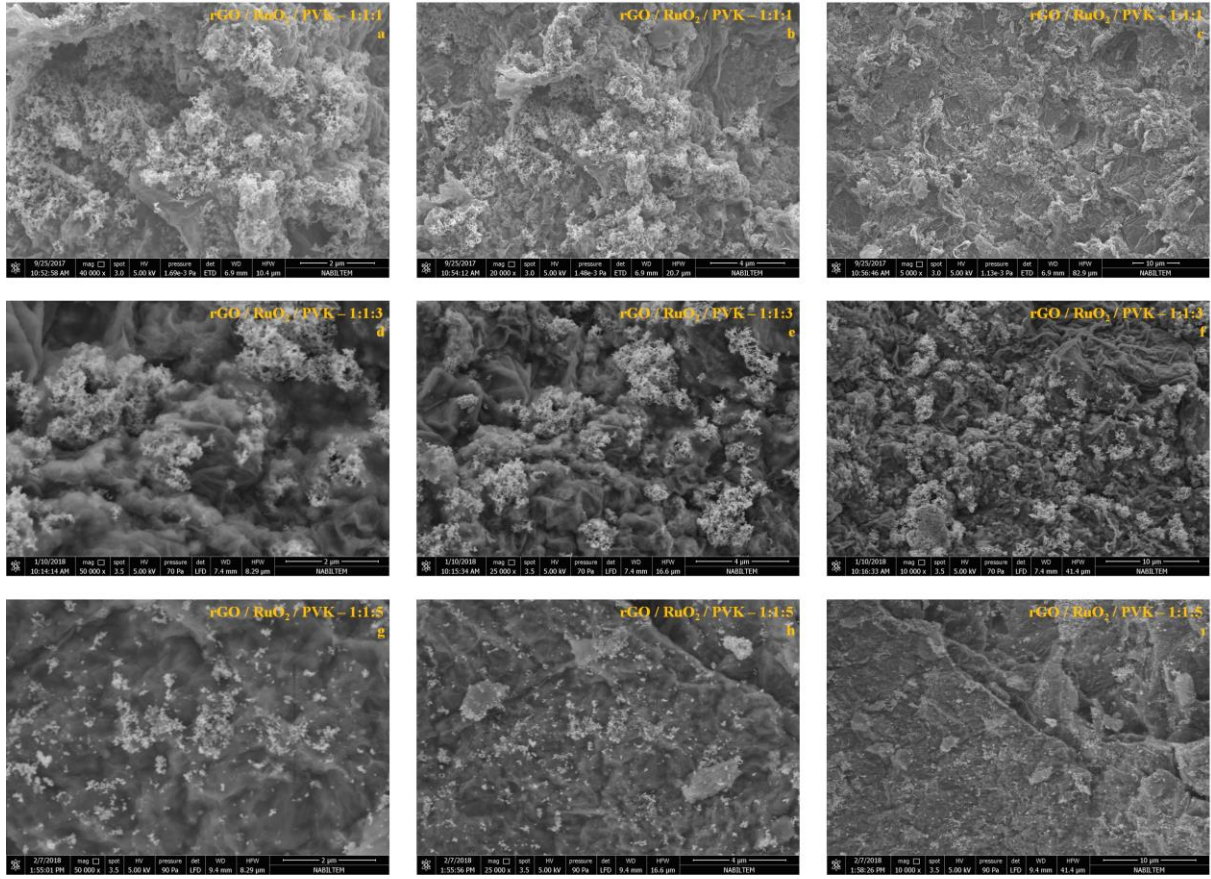
4.7. rGO / RuO₂ / PVK Nanokompozit Sentezi ve Karakterizasyonu

4.7.1. rGO / RuO₂ / PVK Nanokompozitin Sentezi

0,2000 mmol RuCl₃ 300 ml, 1 mmol NaBH₄ 150 ml DI su eklenerek 30 dk ultrasonikasyonda cihazı ile çözüldü. RuCl₃ çözeltisine karıştırıcı üstünde damla damla NaBH₄ çözeltisi eklendi. Reaksiyon sisteminin pH değeri 4,9 dan düşük tutulması sağlandı. NaBH₄ çözeltisi ilavesi tamamlandıktan sonra karışım 5 dakika karıştırıcıda karıştırıldı. Ru hidrosol elde edildi.

30 mg GO 15 ml suda dağıtıldı ve Ru hidrosol karışımına eklendi. Ultrasonikyon cihazında 15 dakika dispersiyon işleme maruz bırakıldıktan sonra 12 saat magnetik karıştırıcı altında karıştırıldı. Oluşan nanokompozit 10 dakika 180 Watt mikrodalga fırınında indirgeme işlemi yapıldı. rGO / Ru hidrosol karışımı oda koşullarında karıştırarak soğuması sağlandı. 0,0517 mmol 9-vinilkarbazol monomeri 50 ml asetonitril çözeltisi içerisinde çözüldü. rGO / Ru hidrosol karışımına eklendi. 0,001 mol amonyum seryum nitrat 50 ml asetonitrilde çözünerek üzerine eklendi. 12 saat boyunca polimerin oluşması sağlandı. Gooch krozesi ile süzüldü, DI su ile yıkandı. Oluşan nanokompozit rGO / Ru Hidrosol / Poli (9-vinilkarbazol) elde edildi ve karışım DI su ile yıkandı ve kurutuldu. Çökelek 150 °C de 2 saat süresinde RuO₂ te dönüştürüldü. rGO / RuO₂ / PVK nanokompoziti elde edildi.

4.7.2. rGO / RuO₂ / PVK Nanokompozitin SEM Analizi



Şekil 4.57. rGO / RuO₂ / PVK nanokompozitin ($[\text{rGO}]_o / [\text{RuO}_2]_o / [9\text{-VK}]_o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5$) oranlarındaki SEM görüntülerinin farklı büyütme miktarlarındaki görüntüleri. $[\text{rGO}]_o / [\text{RuO}_2]_o / [9\text{-VK}]_o = 1:1:1$; **a)** 2 μm büyütme; **b)** 4 μm büyütme; **c)** 10 μm büyütme; $[\text{rGO}]_o / [\text{RuO}_2]_o / [9\text{-VK}]_o = 1:1:3$; **d)** 2 μm büyütme; **e)** 4 μm büyütme; **f)** 10 μm büyütme; $[\text{rGO}]_o / [\text{RuO}_2]_o / [9\text{-VK}]_o = 1:1:5$; **g)** 2 μm büyütme; **h)** 4 μm büyütme; **i)** 10 μm büyütme;

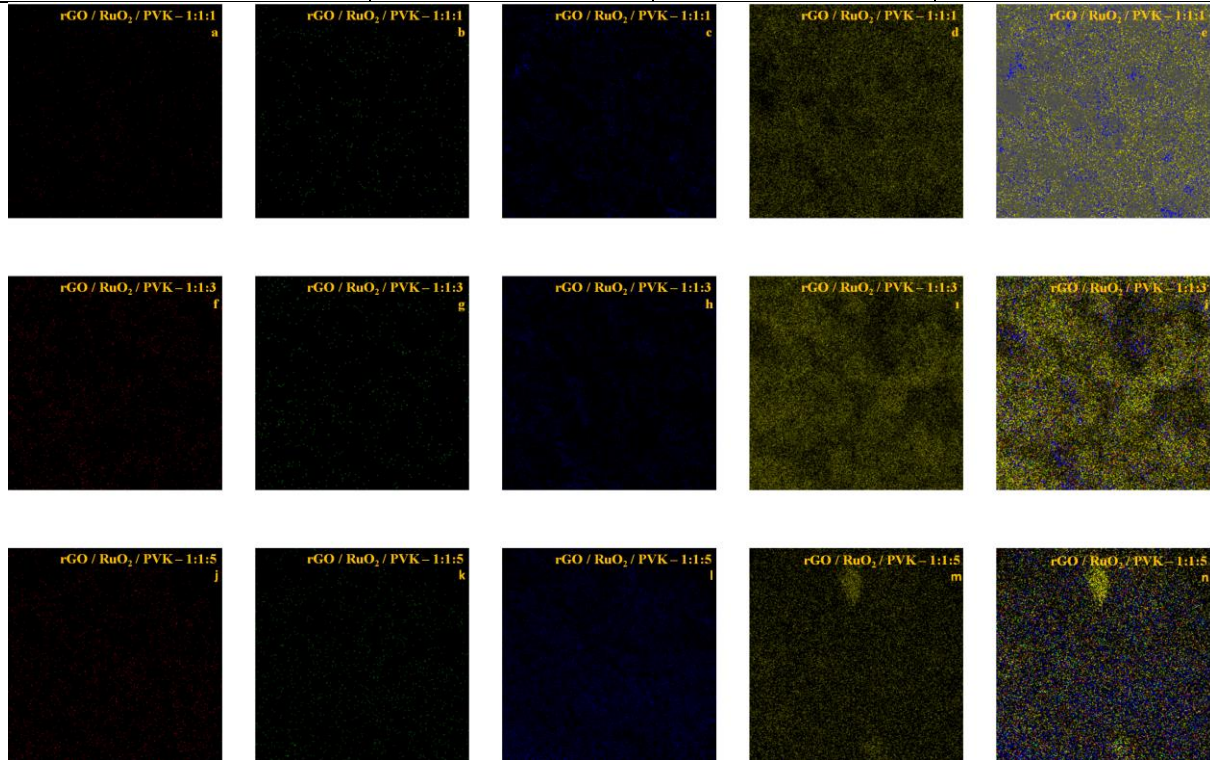
($[\text{rGO}]_o / [\text{RuO}_2]_o / [9\text{-VK}]_o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5$) oranlarındaki nanokompozitin SEM görüntülerinin indirgenmiş grafen oksitin katmanlarında ve oluklarında belirgin bir şekilde RuO₂ ve PVK homojen olarak gözükmektedir.

Çarşaf şeklindeki rGO nanotabakarı üzerinde özellikle PVK üçlü nanokompozitin ($[\text{rGO}]_o / [\text{RuO}_2]_o / [9\text{-VK}]_o = 1:1:3$) oranında net olarak gözlemlenmektedir (Şekil 4.57 d-f). RuO₂ nanopartiküllerin yapıya girdiği ise EDAX ve FTIR-ATR analizlerinde daha açık görülmektedir. Literatürde nanokompozit sentezi ve RuO₂ nanoparçacıkların MWCNT üzerinde SEM görüntülerinde mevcuttur (Tehrani ve Ghani, 2012). MWCNT üzerinde RuO₂ nanoparçacıkları homojen olarak dağılmıştır. ($[\text{rGO}]_o / [\text{RuO}_2]_o / [9\text{-VK}]_o = 1:1:3$) nanokompozitinde PVK ve RuO₂ indirgenmiş grafen oksit üzerinde gözükmektedir.

4.7.3. rGO / RuO₂ / PVK Nanokompozitin EDAX Analizi

Çizelge 4.21. rGO / RuO₂ / PVK nanokompozitin ([rGO]_o / [RuO₂]_o / [9-VK]_o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki EDAX ölçümlerinin sonuçları.

Elementler	[rGO] _o / [RuO ₂] _o / [9-VK] _o =		
	1 : 1 : 1	1 : 1 : 3	1 : 1 : 5
C	0,12	3,88	6,90
N	0,56	2,88	5,98
O	5,33	32,61	67,77
Ru	93,99	60,63	19,34



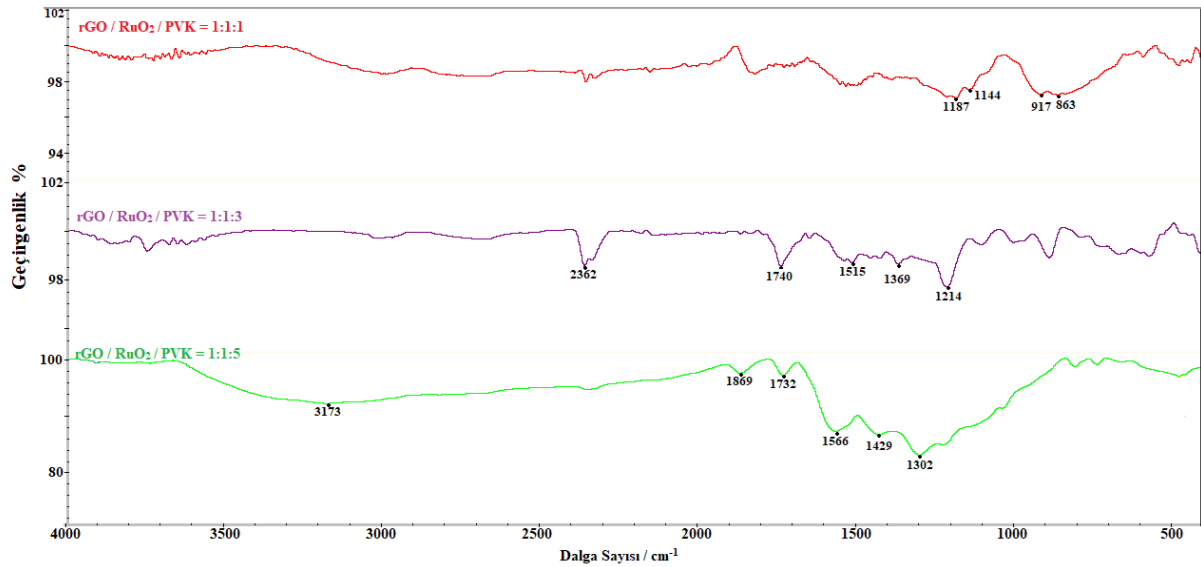
Şekil 4.58. rGO / RuO₂ / PVK nanokompozitin ([rGO]_o / [RuO₂]_o / [9-VK]_o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki EDAX element görüntüleri. [rGO]_o / [RuO₂]_o / [9-VK]_o = 1:1:1; **a)** C Elementi 10 µm 2500x kV:20.0; **b)** N Elementi 10 µm 2500x kV:20.0; **c)** O Elementi 10 µm 2500x kV:20.0; **d)** Ru, Elementi 10 µm 2500x kV:20.0; **e)** C, N, O, Ru elementlerinin karışımları 2500x 10 µm; [rGO]_o / [RuO₂]_o / [9-VK]_o = 1:1:3; **f)** C Elementi 5 µm 5000x kV:20.0; **g)** N Elementi 5 µm 5000x kV:20.0; **h)** O Elementi 5 µm 5000x kV:20.0; **i)** Ru, Elementi 5 µm 500x kV:20.0; **j)** C, N, O, Ru elementlerinin karışımları 5000x 5 µm; [rGO]_o / [RuO₂]_o / [9-VK]_o = 1:1:5; **j)** C Elementi 5 µm 5000x kV:20.0; **k)** N Elementi 5 µm 5000x kV:20.0; **l)** O

Elementi 5 μm 5000x kV:20.0; **m**) Ru, Elementi 5 μm 500x kV:20.0; **n**) C, N, O, Ru elementlerinin karışımları 5000x 5 μm .

([rGO]_o / [RuO₂]_o / [9-VK]_o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki nanokompozitin polimerin başlangıç olan monomer 9-vinil karbazol artışıyla oluşan polimerlerin nanokompozitin EDAX çizelgesinde rutenyum azalmasını görmekteyiz. rGO / RuO₂ / PVK nanokompozitinde ([rGO]_o / [RuO₂]_o / [9-VK]_o = 1:1:1 oranındaki Rutenyum elementi ağırlıkça % 93,99'ten ([rGO]_o / [RuO₂]_o / [9-VK]_o = 1:1:3 oranındaki Rutenyum elementi ağırlıkça % 60,63 [rGO]_o / [RuO₂]_o / [9-VK]_o = 1:1:5 oranındaki Rutenyum elementi ağırlıkça 19,34'e düşmüştür. Buna bağlı olarak da rGO / RuO₂ / PVK nanokompozitinde ([rGO]_o / [RuO₂]_o / [9-VK]_o = 1:1:1 oranındaki Azot elementi ağırlıkça % 0,56'dan ([rGO]_o / [RuO₂]_o / [9-VK]_o = 1:1:3 oranındaki Azot elementi ağırlıkça % 2,88 [rGO]_o / [RuO₂]_o / [9-VK]_o = 1:1:5 oranındaki Rutenyum elementi ağırlıkça % 5,98' e artmıştır. Bu durumda nanokompozitteki 9-vinilkarbazol monomeri artıkça yapıda nanokompozitteki toplam Azot miktarı artmış ve sabit olan RuO₂ ten gelen rutenyum elementi ise azalmıştır. Buda üçlü rGO / RuO₂ / PVK nanokompozit başarılı bir şekilde sentezlenmiş ve isptlanmıştır.

rGO / RuO₂ / PVK nanokompozitin oranlarındaki EDAX element görüntülerinde ise yeşil rente olan azot miktarı resimlerde artmaktadır.

4.7.4. rGO / RuO₂ / PVK Nanokompozitin FTIR Analizi

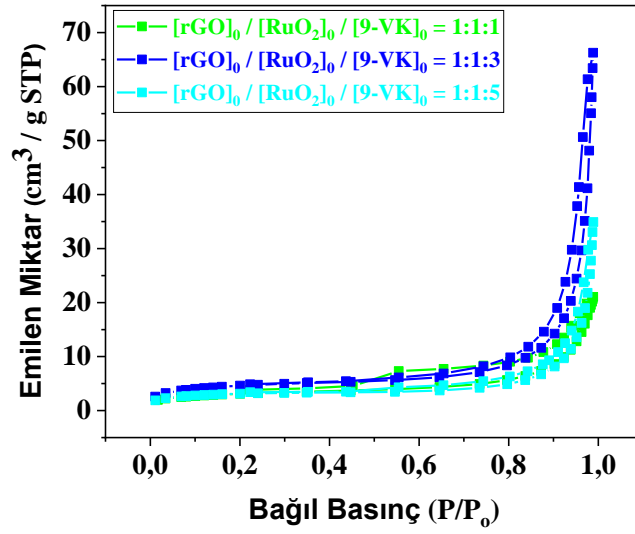


Şekil 4.59. [rGO]_o / [RuO₂]_o / [9-VK]_o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5 oranlarındaki nanokompozitlerin FTIR-ATR grafiği.

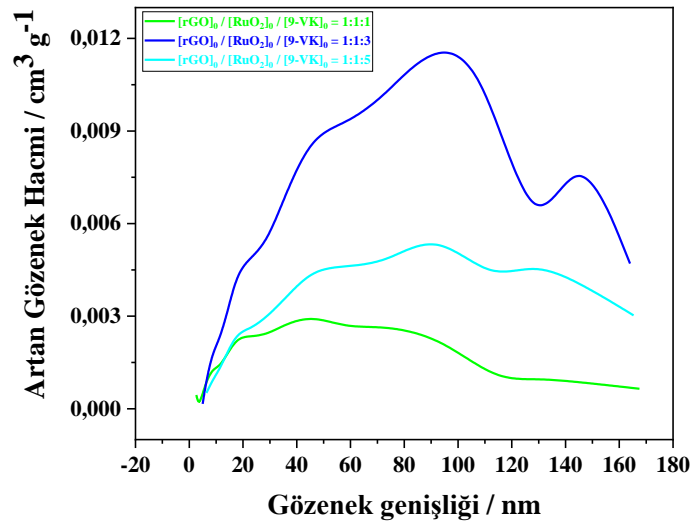
rGO / RuO₂ / PVK nanokompozitin 863 cm⁻¹ halka C-H düzlem dışı eğilmesi (Polat ve Yurdakul 2013). 917 cm⁻¹ 9-vinilkarbazol halkasının C-C gerilme titreşimi (Max ve Chapados 2007). 1144 cm⁻¹ bağlarında -C - O - C- grubunun gerilmesinden kaynaklandı (Phua ve ark.

2013). 1187 cm^{-1} C-C alkil gerilmesi (Bhat ve Ahmad 2016). 1214 cm^{-1} civarındaki tepe, C-O-C gerilme titreşimini (Chen ve ark. 2018). 1369 cm^{-1} ve 1429 cm^{-1} C-N gerilme titreşimi (Ates ve ark. 2018, Margulies ve ark. 1993, Sharma ve ark. 2012). 1515 cm^{-1} ve 1566 cm^{-1} halkalardaki C-C gerilme titreşimi (Ahmed ve ark. 2018, Remyamol ve ark. 2014). 1732 ve 1740 cm^{-1} pikleri C=O karbonil gerilme titreşimi (Giotta ve ark. 2011, Khalid ve ark. 2015). 1869 cm^{-1} piki CO gözlemlenmiştir (Zhang ve ark. 2018). 2362 cm^{-1} ve C=C gerilme titreşimi. 3173 cm^{-1} C-H gerilmesi (Noack ve ark. 2010).

4.7.5. rGO / RuO₂ / PVK Nanokompozitin BET Analizi



Şekil 4.60. [rGO]₀ / [RuO₂]₀ / [9-VK]₀ = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5 oranlarındaki nanokompozitlerin Azot gazı Adsorpsiyon-Desorpsiyon grafiği.



Şekil 4.61. [rGO]_o / [RuO₂]_o / [9-VK]_o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5 oranlarındaki nanokompozitlerin gözenek büyüklüğü dağılım eğrisi

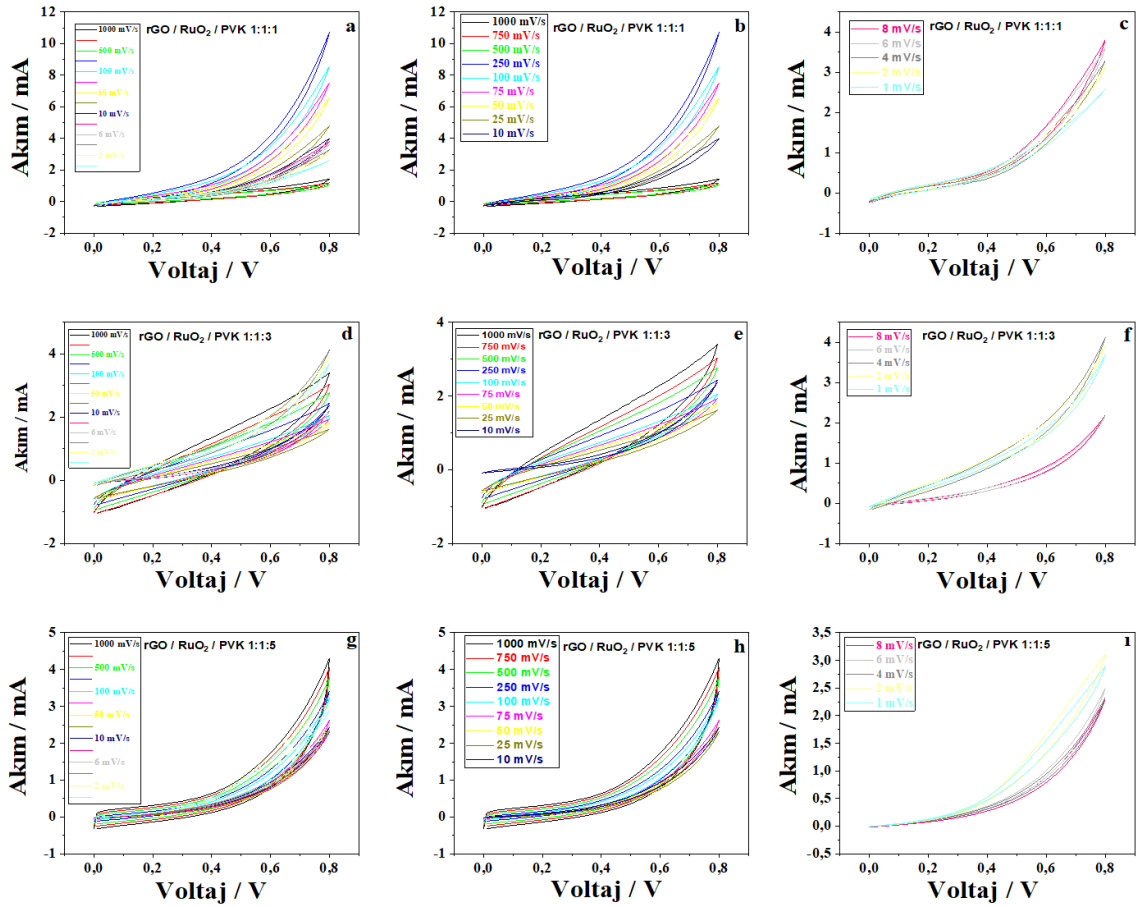
Sentezlenen nanokompozit malzemelerin yüzey özellikleri, çift katmanlı süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanıldığında elektrokimyasal performansı arttırmak için çok önemlidir (Cakici ve ark. 2017).

Çizelge 4.22. [rGO]_o / [RuO₂]_o / [9-VK]_o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5 oranlarındaki nanokompozitlerin yüzey özellikleri

BET Parametreleri	[rGO] _o / [RuO ₂] _o / [9-VK] _o		
	1:1:1	1:1:3	1:1:5
Yüzey alanı (m ² /g)	11,1388	16.6087	11.0968
t-grafi Mikro Gözenek Alanı (m ² /g)	2.1408	3.4822	3.8389
Üst toplam gözenek hacminin altından daha küçük P / P _o (cm ³ /g)	0.9837	0.9841	0.9836
Gözenek Hacmi	0.0302	0.0852	0.0429
t-grafi Mikro Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	0.0008	0.0013	0.0016
Adsorpsiyon ortalama gözenek genişliği 4V/A tarafından BET-(nm)	10.8637	20.5089	15.4732

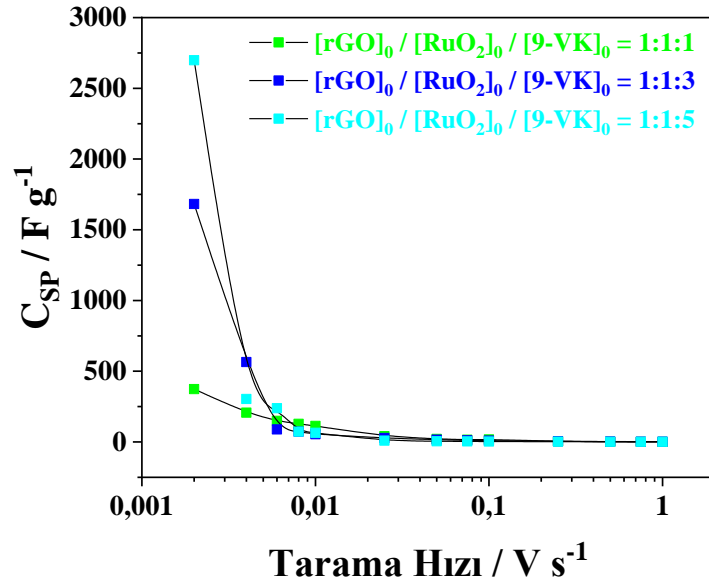
[rGO]_o / [RuO₂]_o / [9-VK]_o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5 oranlarındaki nanokompozitin PVK oranı arttıkça t grafiği-mikro gözenek alanı ve t grafiği-mikro gözenek hacmi artmıştır. Buna bağlı olarakta Spesifik kapasitansda artış gözlemlenmiştir

4.7.6. rGO / RuO₂ / PVK Nanokompozitin CV Analizi



Şekil 4.62. rGO / RuO₂ / PVK nanokompozitin [$[rGO]_o / [RuO_2]_o / [9-VK]_o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5$) oranlarındaki CV grafiği. [$[rGO]_o / [RuO_2]_o / [9-VK]_o = 1:1:1$; **a**) Tarama hızı 1 mVs^{-1} ile 1000 mVs^{-1} arası; **b**) Tarama hızı 10 mVs^{-1} ile 1000 mVs^{-1} arası; **c**) Tarama hızı 1 mVs^{-1} ile 8 mVs^{-1} arası; [$[rGO]_o / [RuO_2]_o / [9-VK]_o = 1:1:3$; **d**) Tarama hızı 1 mVs^{-1} ile 1000 mVs^{-1} arası **e**) Tarama hızı 10 mVs^{-1} ile 1000 mVs^{-1} arası; **f**) Tarama hızı 1 mVs^{-1} ile 8 mVs^{-1} arası; [$[rGO]_o / [RuO_2]_o / [9-VK]_o = 1:1:5$; **g**) Tarama hızı 1 mVs^{-1} ile 1000 mVs^{-1} arası; **h**) Tarama hızı 10 mVs^{-1} ile 1000 mVs^{-1} arası; **i**) Tarama hızı 1 mVs^{-1} ile 8 mVs^{-1} arası.

Çeşitli tarama hızında cihazın CV eğrilerini göstermektedir. Çeşitli tarama hızlarında analiz edilen iki elektrotlu cihaz, herhangi bir bozulma olmaksızın eşit CV eğrileri sergiledi. Uygulanan voltaj 0-0,8 Volt arasındadır. Hibrit tipi süperkapasitör davranışı ile ilgili ve PVK artışından sonra, kapasitif davranışın kademeli olarak değiştiği gözlenmiştir



Şekil 4.63. rGO / RuO₂ / PVK nanokompozitin [rGO]₀ / [RuO₂]₀ / [9-VK]₀ = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki Tarama hızı ile C_{sp} arasındaki grafiği. Tarama hızı 0,001 Vs⁻¹ ile 1 Vs⁻¹ arasında değişmektedir.

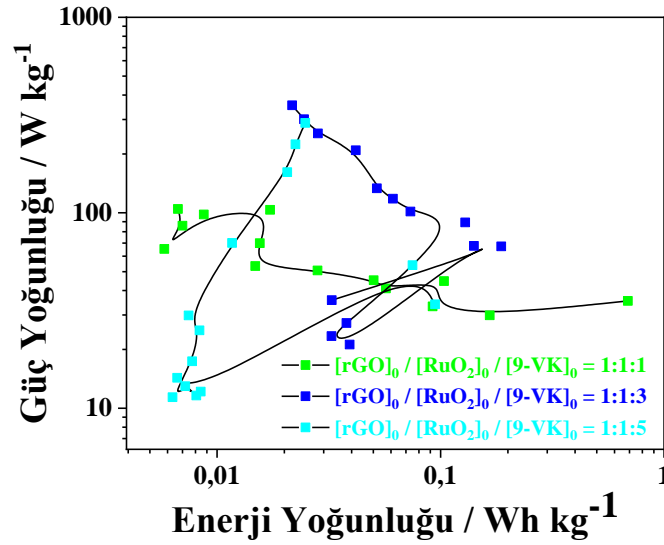
Artan tarama hızı ile spesifik kapasitansda bir düşüş gösterdi. Buna bağlı olarakta düşük tarama hızlarında daha yüksek spesifik kapasitans elde edilmiştir. Bu durum hızlı elektrolit difüzyondan dolayı zamanla kapasitansda düşüşe neden olacaktır Çizelge 4.23 görüldüğü üzere rGO / RuO₂ / PVK nanokompozitin en yüksek spesifik kapasitansın [rGO]₀ / [RuO₂]₀ / [9-VK]₀ = 1:1:5 oranındaki nanokompozitine aittir. 0,002 Vs⁻¹ de tarama hızındaki spesifik kapasitansı C_{sp} = 2698,000 F g⁻¹ dir.

Çizelge 4.23. rGO / RuO₂ / PVK nanokompozitin [rGO]₀ / [RuO₂]₀ / [9-VK]₀ = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki Tarama hızı ile C_{sp} arasındaki sonuç çizelgesi. Tarama hızı / Vs⁻¹ ile C_{sp} / F g⁻¹ arasındaki sonuç çizelgesi. Tarama Hızı 0,001 Vs⁻¹ ile 1 Vs⁻¹ arasında değişmektedir.

[rGO] ₀ / [RuO ₂] ₀ / [9-VK] ₀	1:1:1	1:1:3	1:1:5
Tarama Hızı / Vs ⁻¹	C _{sp} / F g ⁻¹		
1	0,454	1,612	0,929
0,75	0,520	1,823	1,106
0,5	0,816	2,544	1,402
0,25	4,904	4,639	1,867
0,1	17,267	9,526	3,315
0,075	15,527	11,235	3,706

0,05	21,356	15,609	4,348
0,025	40,524	27,478	9,104
0,01	112,925	54,586	64,833
0,008	128,156	73,125	72,667
0,006	149,150	88,222	238,778
0,004	207,343	564,500	304,000
0,002	373,562	1682,167	2698,000

Her nanokompozit için, tarama hızı arttıkça spesifik kapasitans değerinin azaldığı gözlemlendi. Yukarıdaki çizelgede görüldüğü gibi $[rGO]_o / [RuO_2]_o / [9-VK]_o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5$ oranlarındaki nanokompozitin Poli 9-Vinilkarbazol artışıyla spesifik kapasitansın artışı görülmektedir. Nanokompozitin Poli 9-Vinilkarbazol miktarı arttıkça depolanan yük miktarı artmıştır. BET analizinden t-grafigi mikro gözenek hacmi ve alanı arttıkça elektrolitteki iyoların düşük tarama hızlarında daha çok nanokompozit içine gireceğinden spesifik kapasitans artmıştır.

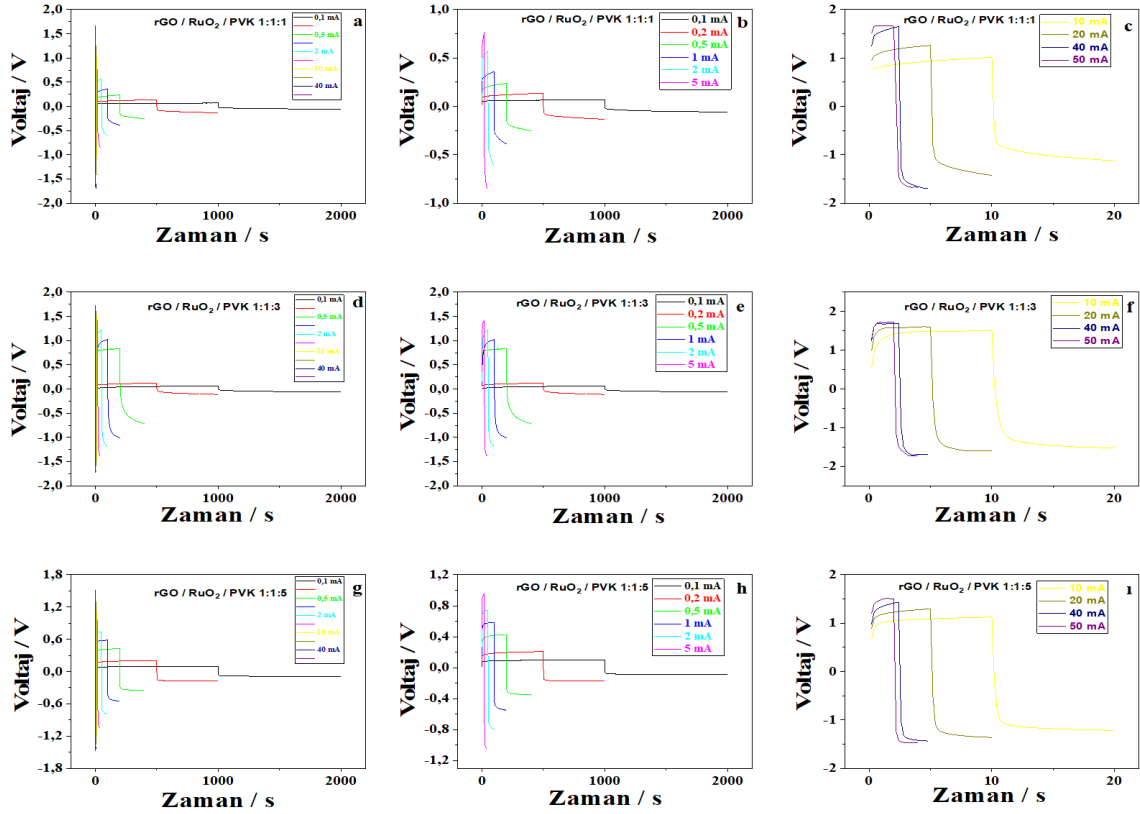


Şekil 4.64. rGO / RuO₂ / PVK nanokompozitin $[rGO]_o / [RuO_2]_o / [9-VK]_o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5$ oranlarındaki CV yöntemi kullanılarak elde edilen enerji ve güç yoğunluğu (Ragone) grafiği.

$[rGO]_o / [RuO_2]_o / [9-VK]_o = 1:1:1$ oranlarındaki nanokompozitin CV yöntemine göre en yüksek enerji yoğunluğuna sahip olduğu tarama hızı $0,001 \text{ Vs}^{-1}$ de $E = 0,689 \text{ Wh kg}^{-1}$ ve en yüksek güç yoğunluğuna sahip olduğu tarama hızı 1 Vs^{-1} de $P = 104,605 \text{ W kg}^{-1}$ dir. $[rGO]_o / [RuO_2]_o / [9-VK]_o = 1:1:3$ oranlarındaki nanokompozitin CV yöntemine göre en yüksek enerji

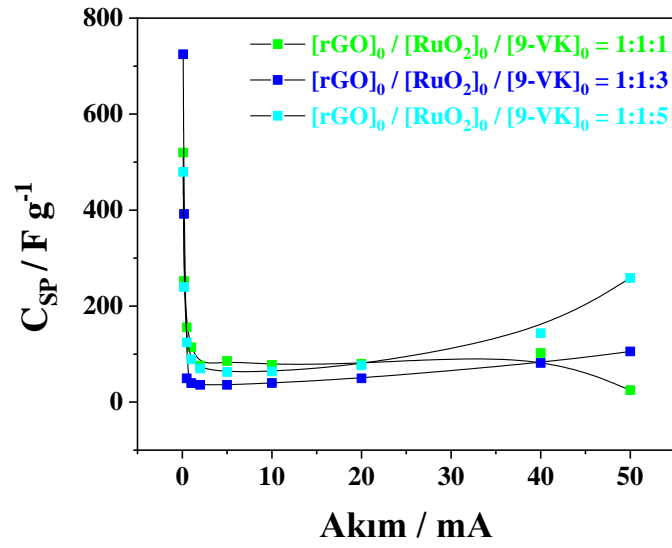
yoğunluğuna sahip olduğu tarama hızı $0,002 \text{ Vs}^{-1}$ de $E = 0,186 \text{ Wh kg}^{-1}$ ve en yüksek güç yoğunluğuna sahip olduğu tarama hızı 1 Vs^{-1} de $P = 354,740 \text{ W kg}^{-1}$ dir. $[\text{rGO}]_o / [\text{RuO}_2]_o / [\text{9-VK}]_o = 1:1:5$ oranlarındaki nanokompozitin CV yöntemine göre en yüksek enerji yoğunluğuna sahip olduğu tarama hızı $0,001 \text{ Vs}^{-1}$ de $E = 0,094 \text{ Wh kg}^{-1}$ ve en yüksek güç yoğunluğuna sahip olduğu tarama hızı 1 Vs^{-1} de $P = 288,020 \text{ W kg}^{-1}$ dir.

4.7.7. rGO / RuO₂ / PVK Nanokompozitin GCD Analizi



Şekil 4.65. rGO / RuO₂ / PVK nanokompozitin $[\text{rGO}]_o / [\text{RuO}_2]_o / [\text{9-VK}]_o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5$ oranlarındaki GCD grafiği. $[\text{rGO}]_o / [\text{RuO}_2]_o / [\text{9-VK}]_o = 1:1:1$; **a)** 0,1 mA ile 50 mA arası; **b)** 0,1 mA ile 5 mA arası; **c)** 10 mA ile 50 mA arası; $[\text{rGO}]_o / [\text{RuO}_2]_o / [\text{9-VK}]_o = 1:1:3$; **d)** 0,1 mA ile 50 mA arası; **e)** 0,1 mA ile 5 mA arası; **f)** 10 mA ile 50 mA arası; $[\text{rGO}]_o / [\text{RuO}_2]_o / [\text{9-VK}]_o = 1:1:5$; **g)** 0,1 mA ile 50 mA arası; **h)** 0,1 mA ile 5 mA arası; **i)** 10 mA ile 50 mA arası.

Galvanostatik şarj-deşarj süresi, akım yoğunluğundaki artışla azalır. Ayrıca, zamana karşı lineer voltaj ve simetrik şarj /deşarj özellikleri, elektrot-elektrolit arabiriminde verimli elektrikli çift katmanlı kapasite davranışını ortaya çıkarmıştır (He ve ark. 2013). nanokompozit elektrotlar için GCD eğrileri PVK (Liu ve ark. 2013) ve grafen oksit (Yang ve Bock 2017) 'in hibrit kapasitif katkılarından dolayı simetrik üçgen şeklindedir faradik redoks reaksiyonunun olmadığını belirler.



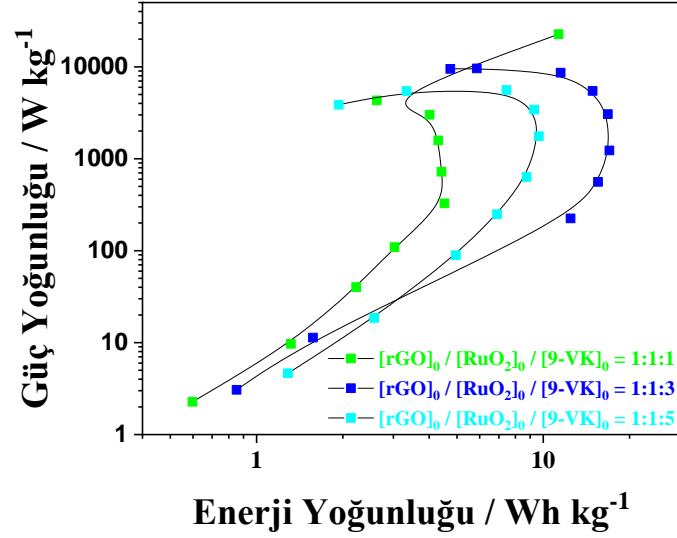
Şekil 4.66. rGO / RuO₂ / PVK nanokompozitin ([rGO]_o / [RuO₂]_o / [9-VK]_o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki Akım ile C_{sp} değişim grafiği.

Çizelge 4.24. rGO / RuO₂ / PVK nanokompozitin ([rGO]_o / [RuO₂]_o / [9-VK]_o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki Akım / mA ile C_{sp} / F g⁻¹ ve ESR / Ω arasındaki değişiminin sonuçlarıdır.

[rGO] _o / [RuO ₂] _o / [9-VK] _o	1:1:1	1:1:3	1:1:5	1:1:1	1:1:3	1:1:5
Akım / mA	C _{sp} / F g ⁻¹			ESR / Ω		
0,1	519,890	724,492	479,520	180,00	165,00	250,00
0,2	252,164	392,000	239,712	185,00	167,50	255,00
0,5	155,607	49,479	124,253	171,00	207,00	236,00
1	114,187	39,603	89,067	156,00	177,50	193,50
2	76,146	35,969	69,968	135,50	142,25	147,50
5	85,640	36,006	62,678	104,00	97,10	95,70
10	77,409	39,886	63,739	75,15	69,75	65,85
20	79,734	49,459	76,463	52,12	47,77	45,50
40	102,325	81,481	143,439	36,51	33,36	30,72
50	24,861	105,448	258,620	15,24	28,85	27,41

Yukarıdaki çizelgede görüldüğü gibi ([rGO]_o / [RuO₂]_o / [9-VK]_o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki nanokompozitin Poli 9-Vinilkarbazol artışıyla spesifik kapasitansın arttığı görülmektedir. Nanokompozitin Poli 9-Vinilkarbazol miktarı arttıkça depolanan yük miktarı arttığı görülmektedir. GCD yöntemine göre [rGO]_o / [RuO₂]_o / [9-VK]_o = 1:1:3 oranındaki

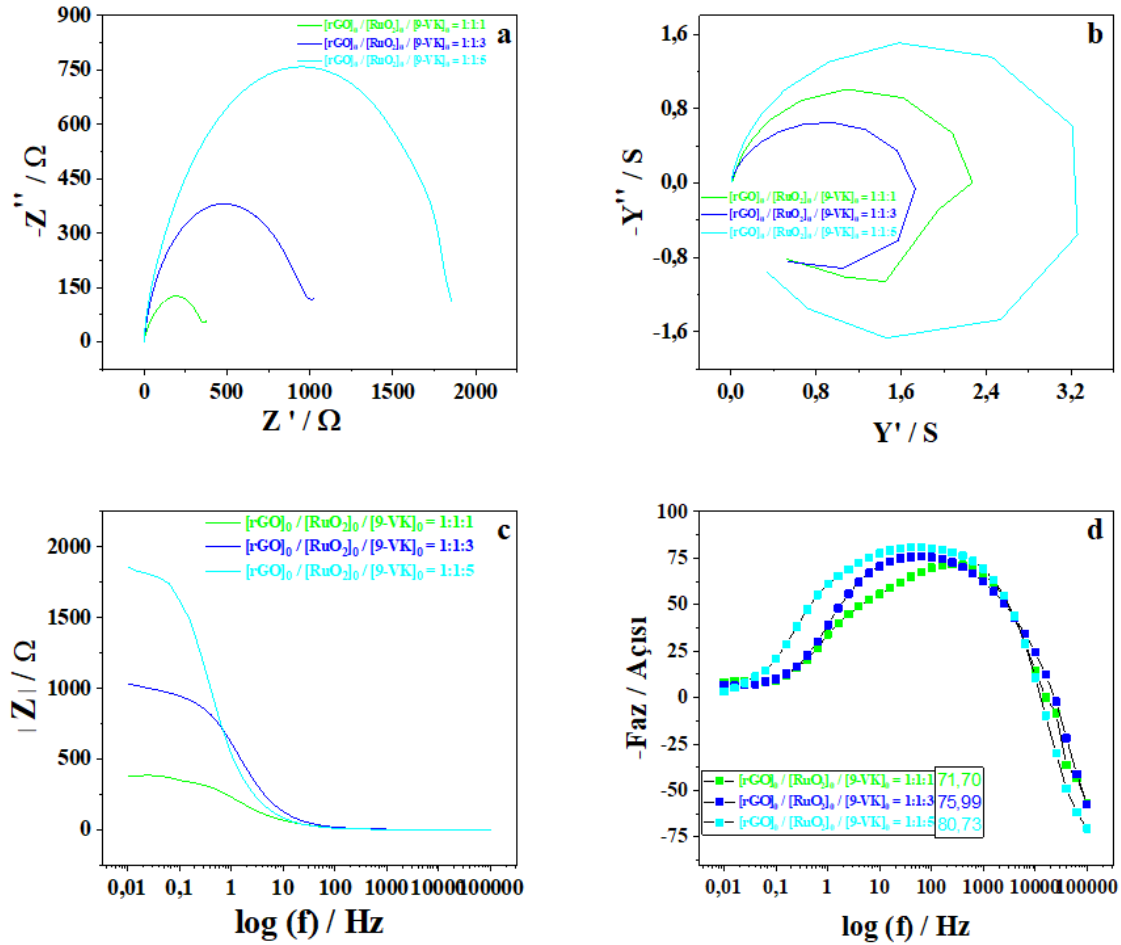
nanokompozitin 0,1 mA sabit akımda en yüksek spesifik kapasitans $C_{sp} = 724,492 \text{ F g}^{-1}$ ve en düşük ESR ise 50 mA de $28,82 \Omega$ dur.



Şekil 4.67. rGO / RuO₂ / PVK nanokompozitin [rGO]₀ / [RuO₂]₀ / [9-VK]₀ = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki GCD yöntemi kullanılarak enerji ve güç yoğunluğu (Ragone) grafiği.

[rGO]₀ / [RuO₂]₀ / [9-VK]₀ = 1:1:1 oranlarındaki nanokompozitin GCD yöntemine göre en yüksek enerji yoğunluğuna sahip olduğu akım 50 mA de $E = 11,312 \text{ Wh kg}^{-1}$ ve en yüksek güç yoğunluğuna sahip olduğu akım 50 mA de $P = 22625 \text{ W kg}^{-1}$ dir. [rGO]₀ / [RuO₂]₀ / [9-VK]₀ = 1:1:3 oranlarındaki nanokompozitin GCD yöntemine göre en yüksek enerji yoğunluğuna sahip olduğu akım 2 mA de $E = 17,024 \text{ Wh kg}^{-1}$ ve en yüksek güç yoğunluğuna sahip olduğu akım 40 mA de $P = 9600 \text{ W kg}^{-1}$ dir. [rGO]₀ / [RuO₂]₀ / [9-VK]₀ = 1:1:5 oranlarındaki nanokompozitin GCD yöntemine göre en yüksek enerji yoğunluğuna sahip olduğu akım 5 mA de $E = 9,652 \text{ Wh kg}^{-1}$ ve en yüksek güç yoğunluğuna sahip olduğu akım 20 mA de $P = 5580 \text{ W kg}^{-1}$ dir.

4.7.8. rGO / RuO₂ / PVK Nanokompozitin EES Analizi



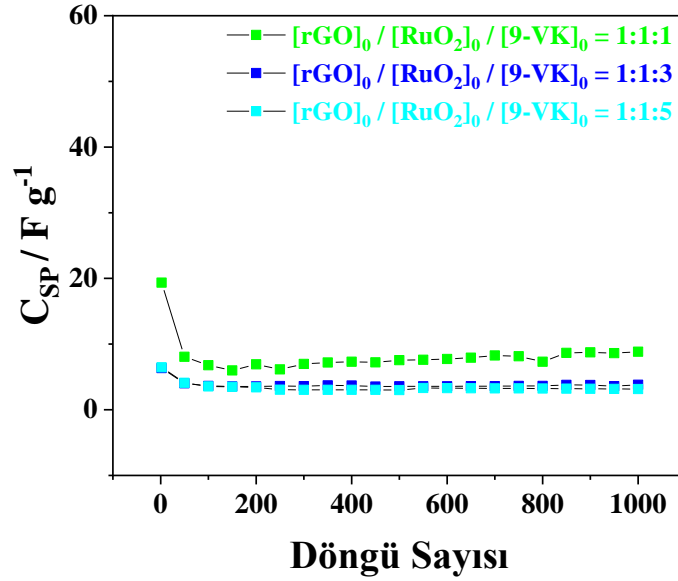
Şekil 4.68. rGO / RuO₂ / PVK nanokompozitin [rGO]₀ / [RuO₂]₀ / [9-VK]₀ = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki 100000 Hz ile 0,01 Hz arasındaki EES grafikleri. **a)** Nyquist grafiği; **b)** Admitans grafiği; **c)** Bode–magnitüde grafiği; **d)** Bode-faz grafiği.

([rGO]₀ / [RuO₂]₀ / [9-VK]₀ = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki nanokompzit çok düşük frekanslarda yarım daire gösterecektir. Admitans grafinden görüldüğü üzere iletkenliği en yüksek olan nanokompzit ([rGO]₀ / [RuO₂]₀ / [9-VK]₀ = 1:1:5) dir. Bode–magnitüde grafiğinden elde edilen çift katmanlı spesifik kapasitansın en yüksek olduğu [rGO]₀ / [RuO₂]₀ / [9-VK]₀ = 1:1:1 oranındaki nanokompzit C_{DL}=2,173 F g⁻¹ dir. Bode-faz grafiğinde görüldüğü üzere orta frekanslarda ideal kapasitör davranışı göstermektedir. Çizelge 4.25 de elde edilen sonuçlara göre ([rGO]₀ / [RuO₂]₀ / [9-VK]₀ = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5 oranındaki nanokompzitetlerde orta frekanslarda en yüksek faz açısı ([rGO]₀ / [RuO₂]₀ / [9-VK]₀ = 1:1:5 oranındaki kompozitine aittir. Faz açısı 63,1 Hz de $\theta = 80,73^\circ$ elde edilmiştir.

Çizelge 4.25. rGO / RuO₂ / PVK nanokompozitin [rGO]₀ / [RuO₂]₀ / [9-VK]₀ = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki EES sonuç çizelgesidir.

[rGO]₀ / [RuO₂]₀ / [9-VK]₀ = 1:1:1			
C_{sp} / F g⁻¹ (0,01 / Hz)	Admitans / S (3980 Hz)	C_{DL} / F g⁻¹ (1 Hz)	Faz Açısı / (Derece) (251 Hz)
147,686	1,010	2,173	71,70
[rGO]₀ / [RuO₂]₀ / [9-VK]₀ = 1:1:3			
C_{sp} / F g⁻¹ (0,01 / Hz)	Admitans / S (6310 Hz)	C_{DL} / F g⁻¹ (1 Hz)	Faz Açısı / (Derece) (63,1 Hz)
87,444	0,651	1,081	75,99
[rGO]₀ / [RuO₂]₀ / [9-VK]₀ = 1:1:5			
C_{sp} / F g⁻¹ (0,01 / Hz)	Admitans / S (3981 Hz)	C_{DL} / F g⁻¹ (1 Hz)	Faz Açısı / (Derece) (63,1 Hz)
96,418	1,508	1,245	80,73

4.7.9. rGO / RuO₂ / PVK Nanokompozitin Stabite Analizi



Şekil 4.69. [rGO]₀ / [RuO₂]₀ / [9-VK]₀ = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5 oranlarındaki stabilite grafiği ölçümleri. 0,1 Vs⁻¹ tarama hızındaki ve 1000 döngü CV yöntemiyle alındı.

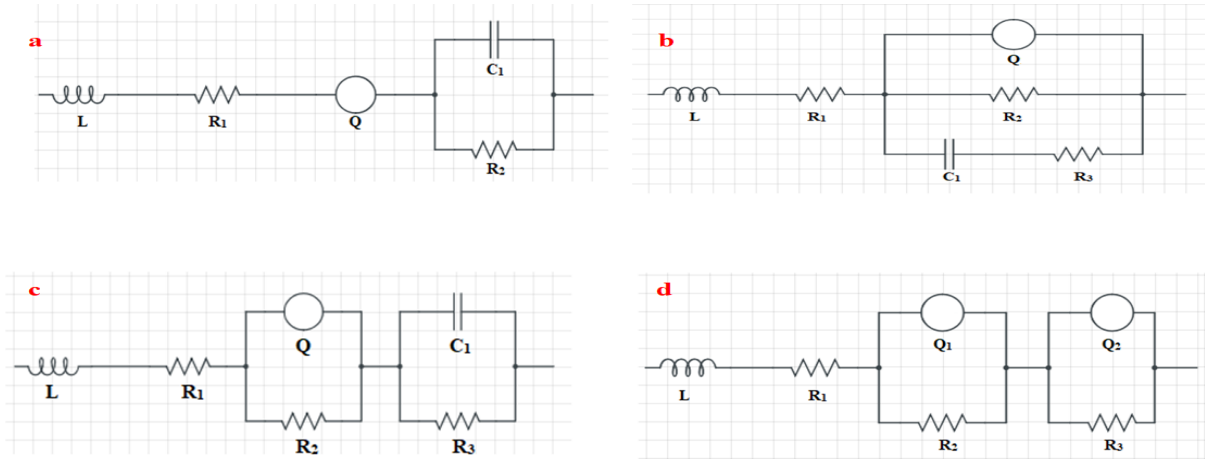
[rGO]₀ / [RuO₂]₀ / [9-VK]₀ = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5 oranlarındaki nanokompozitlerine CV metodu kullanılarak 0,1 Vs⁻¹ hızında 1000 devirli stabilite işlemi uygulanmıştır. 1000 devirden sonra, [rGO]₀ / [RuO₂]₀ / [9-VK]₀ = 1:1:1 nanokompoziti için başlangıç kapasitans değerini %54,384 kaybetmiş olup; [rGO]₀ / [RuO₂]₀ / [9-VK]₀ = 1:1:3 nanokompoziti için başlangıç kapasitans değerini %39,892 kaybetmiş olup; [rGO]₀ / [RuO₂]₀ / [9-VK]₀ = 1:1:5

nanokompoziti için başlangıç kapasitans değerini %51,103 kaybetmiştir. Stabilité süperkapasitörün performansı hakkında önemli bilgiler verir. Farklı derişimlerde elde edilen rGO / RuO₂ / PVK nanokompozitin en az spesifik kapasitans kaybı [rGO]_o / [RuO₂]_o / [9-VK]_o = 1:1:3 birleşme oranındaki nanokompozit olarak tespit edilmiştir.

[rGO]_o / [RuO₂]_o / [9-VK]_o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki nanokompozitlerin 0,5 mA sabit akım coulombic verim sırasıyla % 98,566; % 93,434; %88,235 dir.

4.8. Devre Analizleri

Tezimizde 6 farklı malzemenin 4 farklı elektriksel devre modellemesi (LRQ(CR), LR(QR)(CR), LR(QR(CR)) ve LR(QR)(QR) teorik ve deneysel verilerin ZSimpWin 3,22 programı ile simüle edilmesi sonucu incelenmiştir. Devre analizinden $\chi^2 \leq 10^{-3}$ ve hata değeri ≤ 15 olarak devre parametreleri elde edilmiştir.



Şekil 4.70. Dikkate alınan elektriksel eşdeğer devreler a) LRQ(CR); b) LR(QR(CR)); c) LR(QR)(CR); d) LR(QR)(QR).

L : Ölçüm aleti kablonun empedansını belirtir.

R₁: Solüsyon direncidir.

Devre A'daki sabit faz elemanı (CPE) çelik / elektrolit arayüzünün çift katmanlı kapasitansını temsil eder.

Devre A' daki C₁ elemanı malzemenin kapasitansını temsil eder.

Devre A' daki R₂ elemanı malzemenin direncini temsil eder.

Devre B'deki CPE₁, gözenekli katman kapasitansı ve R₂, gözenekli tabaka direncidir.

Devre B'deki C₁, kompozitin bariyer tabaka kapasitansını temsil eder.

Devre B'deki R₃ ise bariyer tabaka direncini temsil eder (Karakulak ve ark. 2014).





Devre C'deki CPE₁, çift katman kapasitansı ile ilişkilidir ve R₂, bir yük transfer direncidir.

Devre C'deki C₁, kompozitin kapasitansı ile ilişkilidir, R₃ kompozitin direncini temsil eder

Devre D'deki CPE₁, pasif kompozitin kapasitif davranışına karşılık gelir ve R₂, kompozit boyunca yüzeyindeki iyonik direnci ile ilgilidir.

Devre D'deki CPE₂, Düşük frekanslarda kayıp kapasitansı temsil eder, R₃ ise Düşük frekanslarda kayıp yük transfer direncini temsil eder (Liu ve ark. 2017).

Çizelge 4.26. Eşdeğer devre sembolleri

Devre Elemanı	Göstremi	Tanımı
L		Bobin (İndüktans)
R		Direnç
Q ₁ ve Q ₂ :		Sabit Faz Elemanı
C		Kondansatör

Devre sistemlerinde deneysel EES spektrumları elektriksel kabloların yardımıyla elde edilmiştir (Orazem ve Tribollet 2008).

Kabloların direnci genel olarak ihmal edilir. Genel yaklaşım olarak ölçülen kablo bobin gibi davranır.

$$Z_{\text{Kablo}} = L_{\text{kablo}}$$

Aynı şekilde ohmik direnç veya çözelti direnci içerisinde hücrenin tüm iç direnci ele alınır (Lasia 2014).

$$R_s = R_{\text{elektronik}} + R_{\text{iyon}}$$

Direnç (R)

Bu, sadece gerçek eksen kaymasıyla, Nyquist grafiği olarak adlandırılan empedans tablosuna yansıtılan bir elementtir . Bu değişim gerçek direnişin değerine karşılık gelir. Gerçek direnç kullanılmış elektrolitin iletkenliğine bağlı olarak değişebilir.

$$Z=R$$

Kondansatör (C)

Özdirençten farklı olarak, kapasite frekansa bağlıdır ve faz değişimi -90° dir Bu, Nyquist grafiğinde, hayali eksenin negatif değerlerinde yarım çizgi olarak görünen bir elementtir. Artan bir frekansla, değer sonsuz bir frekansta sifıra doğru azalır. Kapasitör, elektrot-elektrolit

arayüzünde iki katmana karşılık gelir ve kapasitesi, bu çift tabakanın kalınlığı ile ters orantılıdır.

$$Z = -1/(j \times \omega \times C)$$

Bobin (L)

Kapasitans gibi indüktans frekansa bağımlıdır ve aynı zamanda fazı değiştirir, fakat kapasite $+90^\circ$ 'den farklıdır. Bu eleman, kondansatör gibi, Nyquist grafiğinde bir yarım çizgi olarak, ancak hayali eksenin pozitif değerlerinde görünecektir. İndüktif davranış, farklı bir akım dağılımı ve EES ölçümünde bir hata olduğunu belirten bir potansiyostatik hataya bağlı olabilir.

$$Z = j \times \omega \times L$$

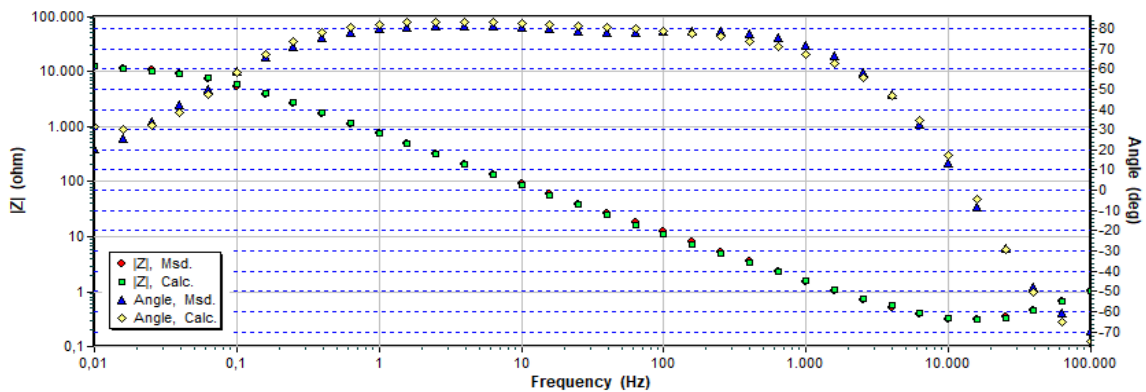
Sabit Faz Elemanı (Q)

Sabit faz elemanlarının gücü (α) yüzey pürüzlülüğünün (De Levie 1965), fraktal boyutun (Nyikos ve Pajkossy 1985), veya gözenekli elektrotun gözenek boyutu dağılımının (Song ve ark. 2000) bir fonksiyonu olduğu bildirilmiştir. Bununla birlikte, çoğunlukla gözenekli elektrotta meydana gelen süreçlerin farklı zaman sabitleri ile ilişkili olduğu varsayılmıştır (Alexander ve ark. 2015). İletkenlik ve ya dielektrik sabiti davranışı hakkında yorum yapmamızı sağlar (Rammel ve Reinhard 1990).

$$Q = (A_{CPE} \times j \times \omega)^{-\alpha}$$

Bu durum Q açısız frekans empedansa bağlıdır. A_{CPE} yazılımın fit ettiği bir değeri $F \times \Omega(1 - 1/\alpha)$, ω frekanstır, α ise saf kapasitörün sapmayı gösterir ve $0 < \alpha < 1$ arasındadır. Bu empedans, sadece $\alpha = 1$ olduğunda bir kapasitansdır. Açıkça, bir CPE ideal olmayan bir kondansatör gibi çalışır (Láng ve Heusler (1998). Ayrıca, CPE empedansı frekanstan bağımsız hale gelir. $\alpha = 0$ olduğunda normal bir direnç olarak tepki verir.. Ayrıca, $\alpha = 1/2$ ve $\alpha = -1$ sırasıyla Warburg ve endüktif elemanlar ile sonuçlanır.

4.8.1. rGO Devre Analizi



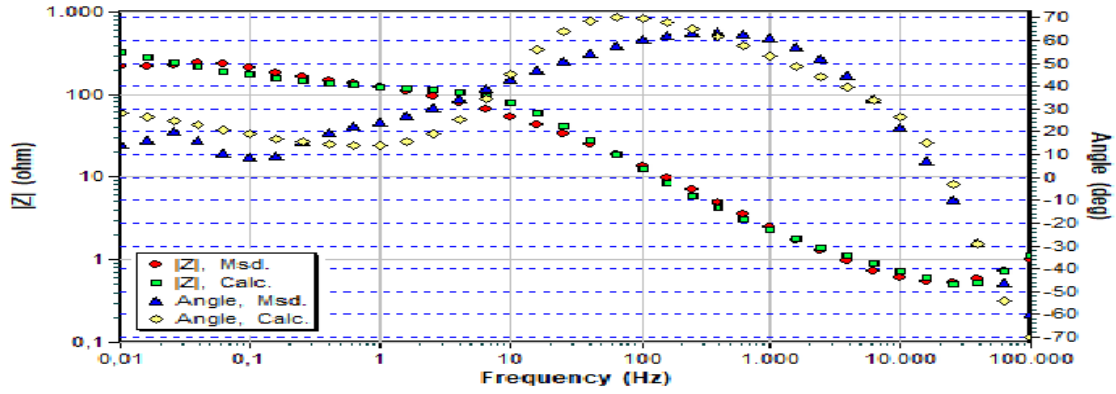
Şekil 4.71. rGO ' in devre analiz grafikleri. Bode-magnitude ve Bode-faz grafiği.

Çizelge 4.27. rGO ' in LRQ(CR) devre ölçümünün sonuçları.

Devre Elemanları	L/Henri	R ₁ /Ω	CPE	Freq.Power/n	C ₁ /F	R ₂ /Ω
rGO	1,648×10 ⁻⁶	0,2642	0,001428	0,761	2,646×10 ⁻⁴	8903

LRQ(CR) devresine göre rGO malzemesinin Bode-magnitude ve Bode-faz grafiği simülasyon ve deneysel verilerin karşılaştırılması sonucu (Şekil 4.71) elde edilen simülasyondan elde edilen devre parametreleri (Çizelge 4.27) da verilmiştir n değeri 0,761 elde edilmiştir. Kapasitans değeri ise 2,646×10⁻⁴ F olarak bulunmuştur.

4.8.2. rGO / RuO₂ Nanokompozitin Devre analizleri

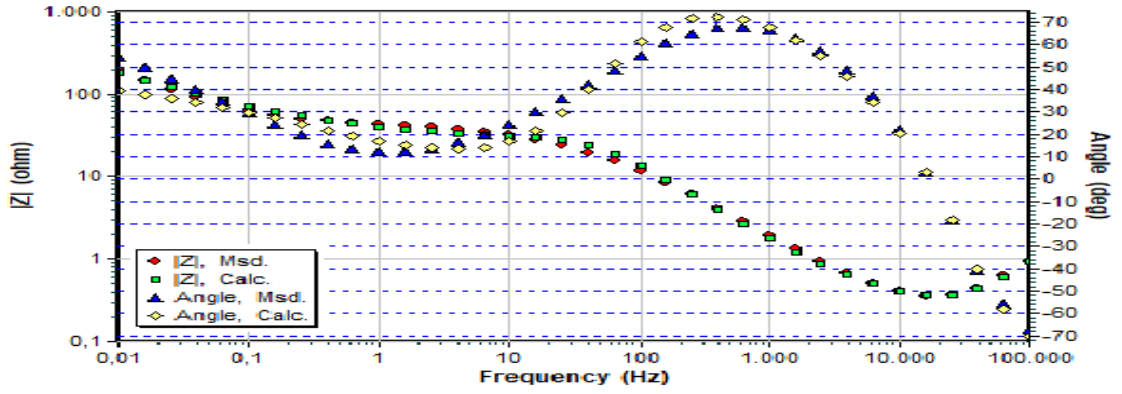


Şekil 4.72. [rGO]_o / [RuO₂]_o = 1:1 nanokompozitin devre analizi. Bode-magnitude ve Bode-faz grafiği.

[rGO]_o / [RuO₂]_o = 1:1 nanokompozitin LRQ(CR) sonuçlarında indirgenmiş grafen oksite RuO₂ metal oksiti eklendiğinde n değeri düşmüştür. n = 0,439 ve kapasitans ise 1,718×10⁻⁴ F olarak bulunmuştur

Çizelge 4.28. [rGO]_o / [RuO₂]_o = 1:1 nanokompozitin LRQ(CR) devre ölçümünün sonuçları.

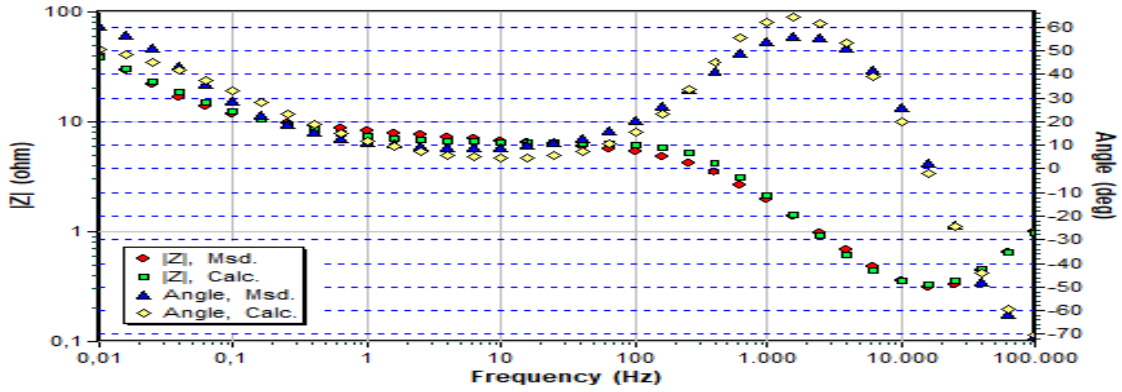
Devre Elemanları	L/Henri	R ₁ /Ω	CPE	Freq.Power/ n	C ₁ /F	R ₂ /Ω
[rGO] _o / [RuO ₂] _o = 1:1	1,902×10 ⁻⁶	0,2312	0,011403	0,439	1,718×10 ⁻⁴	215



Şekil 4.73. [rGO]₀ / [RuO₂]₀ = 1:2 nanokompozitin devre analizi. Bode-magnitude ve Bode-faz grafiği.

Çizelge 4.29. [rGO]₀ / [RuO₂]₀ = 1:2 nanokompozitin LRQ(CR) devre ölçümünün sonuçları.

Devre Elemanları	L/Henri/	R ₁ /Ω	CPE	Freq. Power/n	C ₁ /F	R ₂ /Ω
[rGO] ₀ / [RuO ₂] ₀ = 1:2	1,476×10 ⁻⁶	0,2839	0,02499	0,506	1,208×10 ⁻⁴	27,55



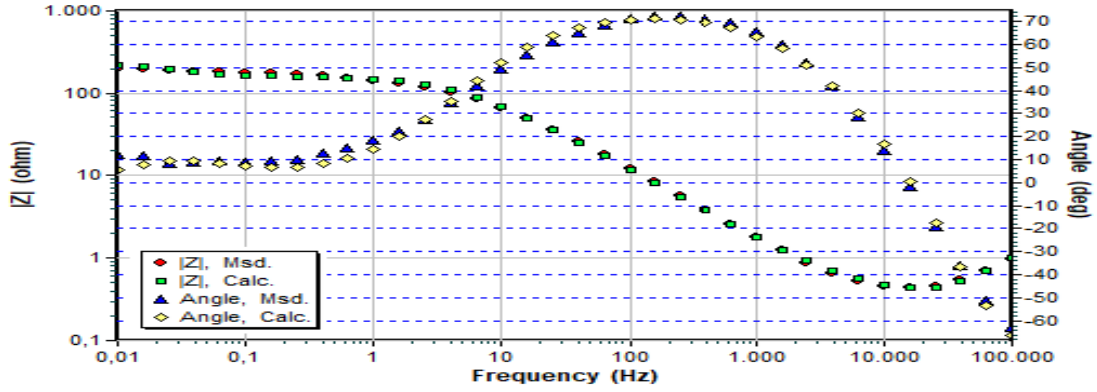
Şekil 4.74. [rGO]₀ / [RuO₂]₀ = 1:3 nanokompozitin devre analizi. Bode-magnitude ve Bode-faz grafiği.

Çizelge 4.30. [rGO]₀ / [RuO₂]₀ = 1:3 nanokompozitin LRQ(CR) devre ölçümünün sonuçları.

Devre Elemanları	L/Henri	R ₁ /Ω	CPE	Freq. Power/n	C ₁ /F	R ₂ /Ω
[rGO] ₀ / [RuO ₂] ₀ = 1:3	1,48×10 ⁻⁶	0,3225	0,1707	0,650	7,553×10 ⁻⁵	5,993

[rGO]₀ / [RuO₂]₀ = 1:2 ve 1:3 oranlarındaki nanokompozitin metal oksit (RuO₂) artması ile n değerleri artmıştır ve R₂ dirençleri azalmıştır.

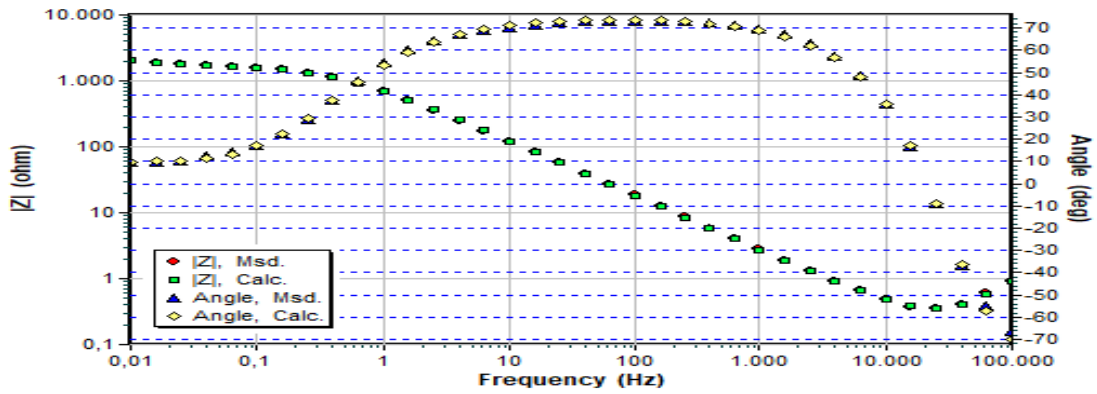
4.8.3. rGO / RuO₂ / PANİ Nanokompozitin Devre Analizleri



Şekil 4.75. [rGO]_o / [RuO₂]_o / [ANİ]_o = 1:1:1 nanokompozitin devre analizi. Bode-magnitude ve Bode-faz grafiği.

Çizelge 4.31. [rGO]_o / [RuO₂]_o / [ANİ]_o = 1:1:1 nanokompozitin LR(QR)(CR) devre ölçümünün sonuçları.

Devre Elemanları	L/Henri	R ₁ /Ω	CPE	Freq. Power/n	R ₂ /Ω	C ₁ /F	R ₃ /Ω
[rGO] _o / [RuO ₂] _o / [ANİ] _o = 1:1:1	1,525×10 ⁻⁶	0,3986	3,514×10 ⁻⁴	0,850	162,2	0,09874	59,85

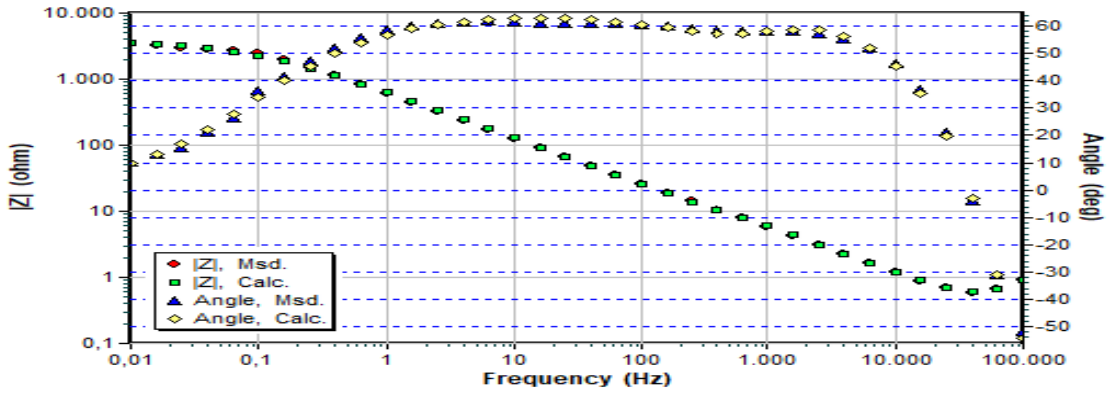


Şekil 4.76. [rGO]_o / [RuO₂]_o / [ANİ]_o = 1:1:3 nanokompozitin devre analizi. Bode-magnitude ve Bode-faz grafiği.

Çizelge 4.32. [rGO]_o / [RuO₂]_o / [ANİ]_o = 1:1:3 nanokompozitin LR(QR)(CR) devre ölçümünün sonuçları.

Devre Elemanları	L/Henri	R ₁ /Ω	CPE	Freq. Power/n	R ₂ /Ω	C ₁ /F	R ₃ /Ω
[rGO] _o / [RuO ₂] _o / [ANİ] _o = 1:1:3	1,447×10 ⁻⁶	0,2964	2,575×10 ⁻⁴	0,833	1767	0,0324	525,5

[ANI]_o = 1:1:3



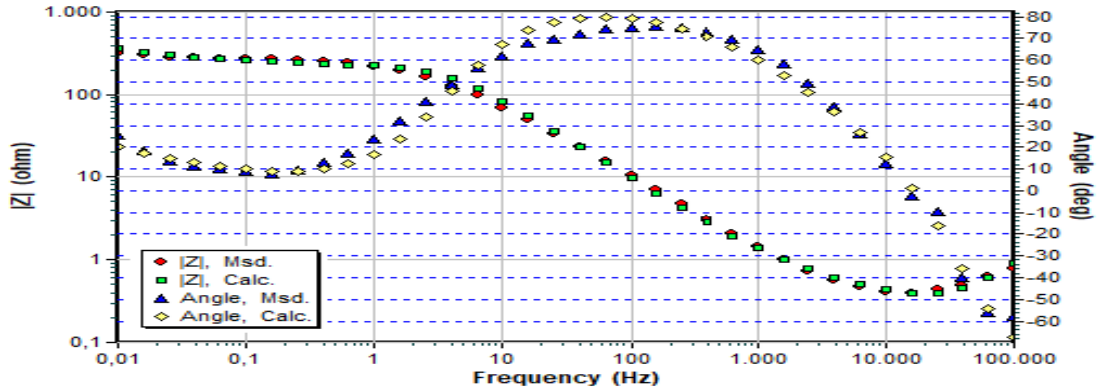
Şekil 4.77. [rGO]_o / [RuO₂]_o / [ANI]_o = 1:1:5 nanokompozitin devre analizi. Bode-magnitude ve Bode-faz grafiği.

Çizelge 4.33. [rGO]_o / [RuO₂]_o / [ANI]_o = 1:1:5 nanokompozitin LR(QR)(CR) devre ölçümünün sonuçları.

Devre Elemanları	L/Henri	R ₁ /Ω	CPE	Freq. Power/n	R ₂ /Ω	C ₁ /F	R ₃ /Ω
[rGO] _o / [RuO ₂] _o / [ANI] _o = 1:1:5	1,44×10 ⁻⁶	0,4684	3,849×10 ⁻⁴	0,724	3913	1,015×10 ⁻⁴	1,792

[rGO]_o / [RuO₂]_o / [ANI]_o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5 oranlarındaki nanokompozitin LR(QR)(CR) devre modeli ile analizi gerçekleştirilmiştir. Bode-magnitude, Bode-faz grafiği ve devre ölçüm sonuçları verilmiştir (Şekil 4.75-4.77 ve Çizelge 4.31- 4.33). Çizelgelere göre CPE elemanlarının içerisinde yer alan n, PANİ miktarı ağırlıkça arttıkça değeri azalmıştır. Bu durum elde edilen nanokompozitin pürüzlüğünün artması ile açıklanabilir. Aynı şekilde çizelgelerden elde edilen verilere göre C₁ değeride azalmıştır.

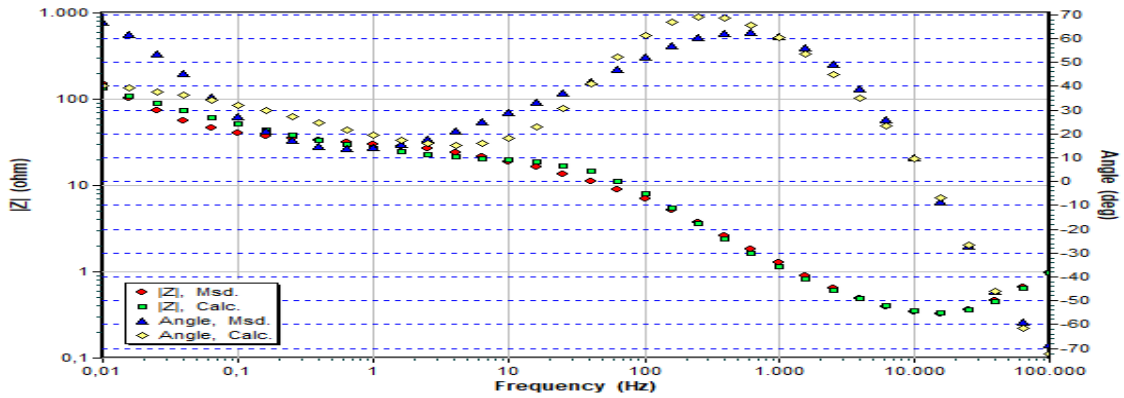
4.8.4. MWCNT / RuO₂ Nanokompozitin Devre Analizleri



Şekil 4.78. [MWCNT]₀ / [RuO₂]₀ = 1:1 nanokompozitin devre analizi. Bode-magnitude ve Bode-faz grafiği.

Çizelge 4.34. [MWCNT]₀ / [RuO₂]₀ = 1:1 nanokompozitin LRQ(CR) devre ölçümünün sonuçları.

Devre Elemanları	L/Henri	R ₁ /Ω	CPE	Freq. Power/n	C ₁ /F	R ₂ /Ω
[MWCNT] ₀ / [RuO ₂] ₀ = 1:1	1,389×10 ⁻⁶	0,3062	0,023	0,501	1,914×10 ⁻⁴	215,6

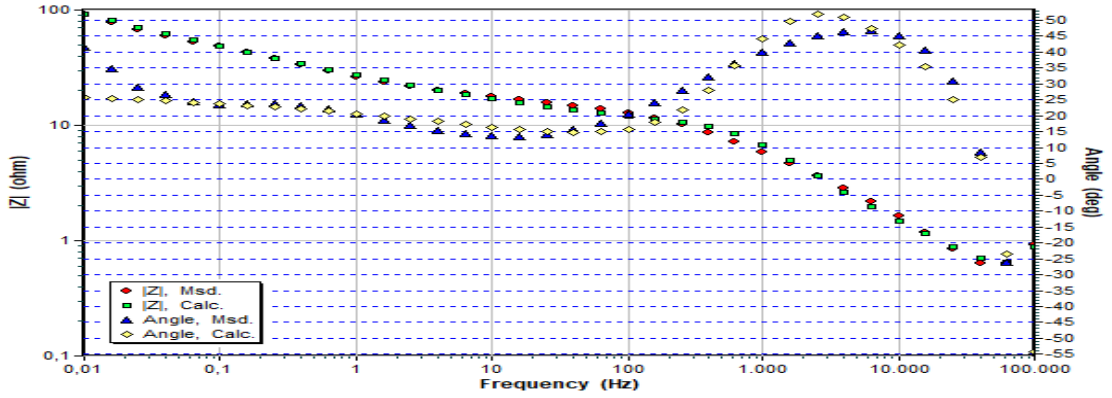


Şekil 4.79. [MWCNT]₀ / [RuO₂]₀ = 1:2 nanokompozitin devre analizi. Bode-magnitude ve Bode-faz grafiği.

Çizelge 4.35. [MWCNT]₀ / [RuO₂]₀ = 1:2 nanokompozitin LRQ(CR) devre ölçümünün sonuçları.

Devre Elemanları	L/Henri	R ₁ /Ω	CPE	Freq. Power/n	C ₁ /F	R ₂ /Ω
[MWCNT] ₀ / [RuO ₂] ₀ = 1:2	1,532×10 ⁻⁶	0,2718	0,03297	0,505	2,128×10 ⁻⁴	16,59

[RuO₂]_o = 1:2



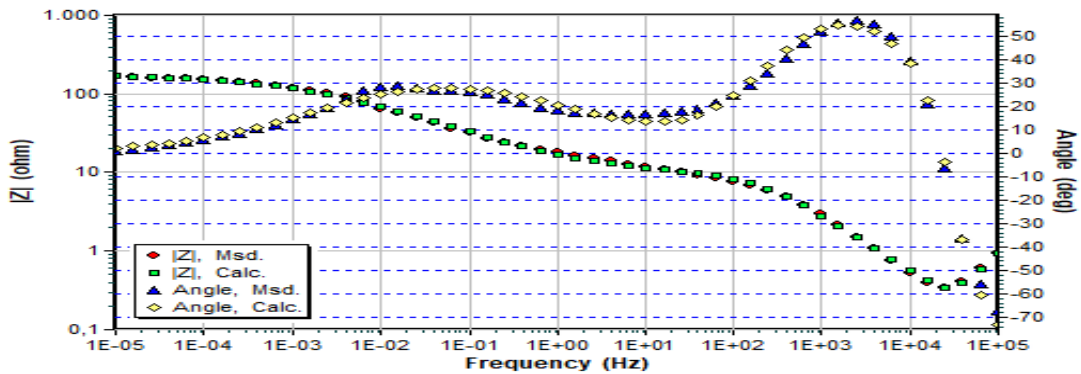
Şekil 4.80. [MWCNT]_o / [RuO₂]_o = 1:3 nanokompozitin devre analizi. Bode-magnitude ve Bode-faz grafiği.

Çizelge 4.36. [MWCNT]_o / [RuO₂]_o = 1:3 nanokompozitin LRQ(CR) devre ölçümünün sonuçları.

Devre Elemanları	L/Henri	R ₁ /Ω	CPE	Freq. Power/n	C ₁ /F	R ₂ /Ω
[MWCNT] _o / [RuO ₂] _o = 1:3	1,677×10 ⁻⁶	3,53×10 ⁻⁷	0,02744	0,309	2,881×10 ⁻⁴	7,349

[MWCNT]_o / [RuO₂]_o = 1:1; 1:2; 1:3 oranlarındaki nanokompozitin LRQ(CR) devre modeli ile analizi gerçekleştirilmiştir. Artan metal oksit (RuO₂) R₁ direnci yani çözelti direncinde düşme meydana gelmiştir. C₁ kapasitansında ise artış meydana gelmiştir.

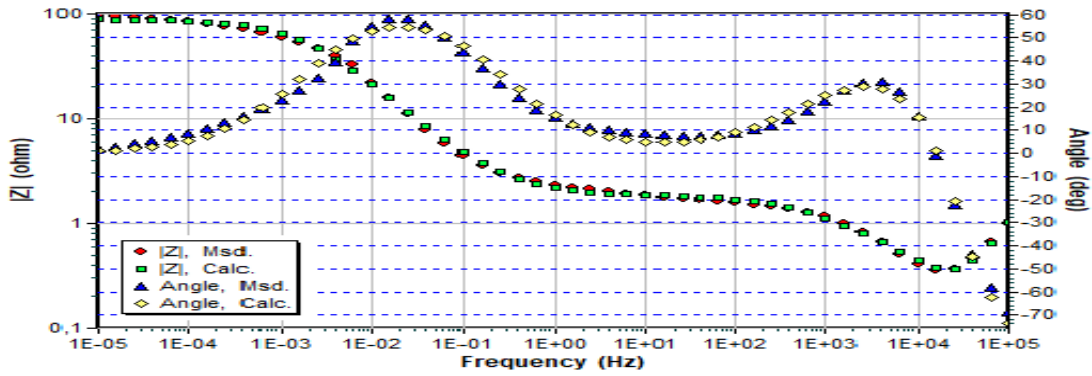
4.8.5. Fulleren / RuO₂ Nanokompozitin Devre Analizleri



Şekil 4.81. [Fulleren]_o / [RuO₂]_o = 1:1 nanokompozitin devre analizi. Bode-magnitude ve Bode-faz grafiği.

Çizelge 4.37. [Fulleren]₀ / [RuO₂]₀ = 1:1 nanokompozitin LR(QR)(QR) devre ölçümünün sonuçları.

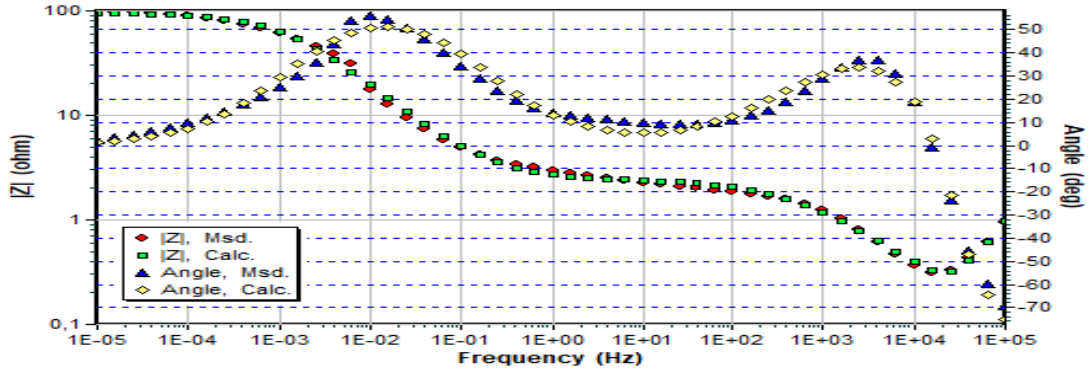
Devre Elemanları	L/Henri	R ₁ /Ω	CPE	Freq. Power/ n ₁	R ₂ /Ω	CPE	Freq. Power/ n ₂	R ₃ /Ω
[Fulleren] ₀ / [RuO ₂] ₀ = 1:1	1,582×10 ⁻⁶	0,235	0,0437	0,479	166,9	2,855×10 ⁻⁴	0,822	8,851



Şekil 4.82. [Fulleren]₀ / [RuO₂]₀ = 1:2 nanokompozitin devre analizi. Bode-magnitude ve Bode-faz grafiği.

Çizelge 4.38. [Fulleren]₀ / [RuO₂]₀ = 1:2 nanokompozitin LR(QR)(QR) devre ölçümünün sonuçları.

Devre Elemanları	L/Henri	R ₁ /Ω	CPE	Freq. Power/ n ₁	R ₂ /Ω	CPE	Freq. Power/ n ₂	R ₃ /Ω
[Fulleren] ₀ / [RuO ₂] ₀ = 1:2	1,636×10 ⁻⁶	0,258	0,00164	0,688	1,605	0,374	0,771	87,3



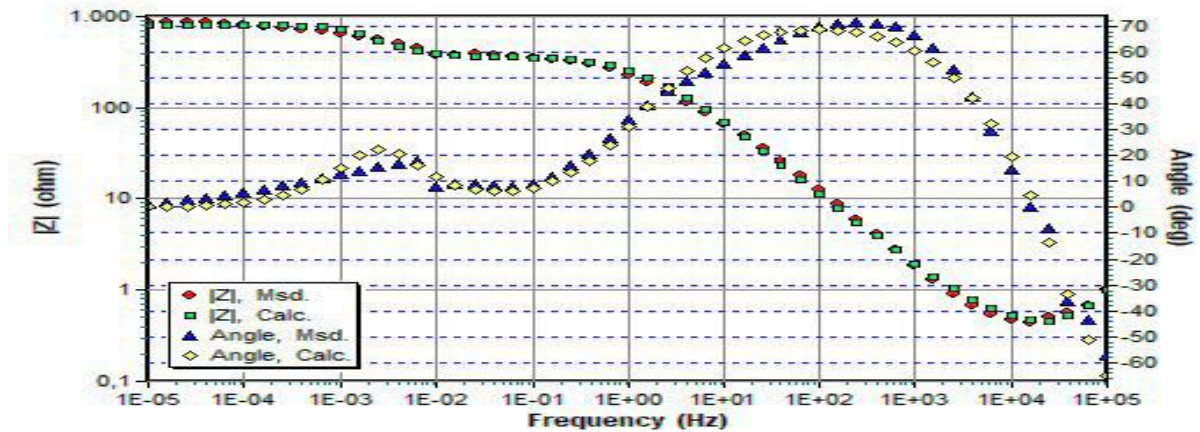
Şekil 4.83. [Fulleren]₀ / [RuO₂]₀ = 1:3 nanokompozitin devre analizi. Bode-magnitude ve Bode-faz grafiği.

Çizelge 4.39. [Fulleren]₀ / [RuO₂]₀ = 1:3 nanokompozitin LR(QR)(QR) devre ölçümünün sonuçları.

Devre Elemanları	L/Henri	R ₁ /Ω	CPE	Freq.		R ₂ /Ω	CPE	Freq.	
				Power/n	1			Power/n	2
[Fulleren] ₀ / [RuO ₂] ₀ = 1:3	1,572×10 ⁻⁶	0,217	0,392	0,742	94,02	1,885×10 ⁻³	0,677	2,18	

Fulleren / RuO₂ nanokompozitin [Fulleren]₀ / [RuO₂]₀ = 1:1; 1:2; 1:3 oranlarındaki nanokompozitin farklı derişim miktarlarında LR(QR)(QR) devre modeli analizi gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde malzeme hakkında bilgi veren n₁ değeri ise artış meydana gelmiştir ideal kapasitör olma davranışı göstermiştir. Devre sonuçları EES sonuçları ile de yorumlanır.

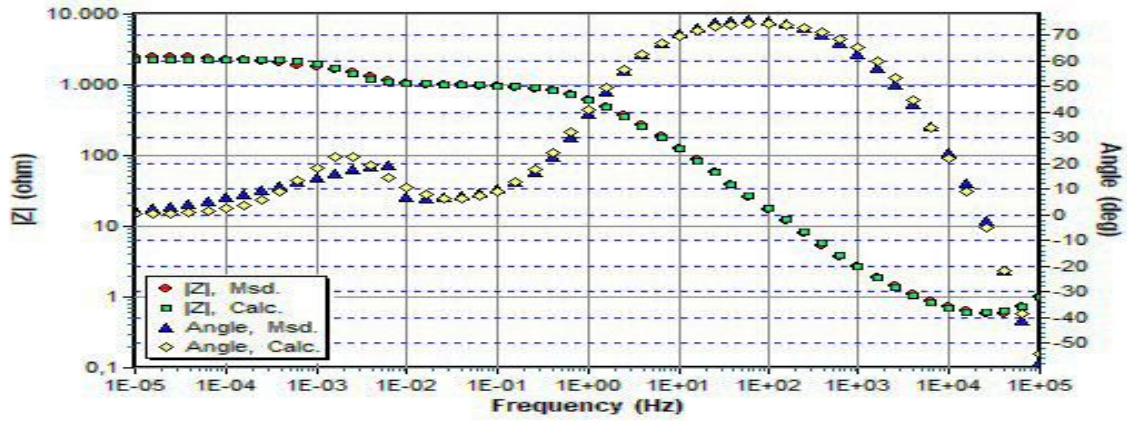
4.8.6. rGO / RuO₂ / PVK Nanokompozitin Devre Analizleri



Şekil 4.84. [rGO]_o / [RuO₂]_o / [9-VK]_o = 1:1:1 nanokompozitin devre analizi. Bode-magnitude ve Bode-faz grafiği.

Çizelge 4.40. [rGO]_o / [RuO₂]_o / [9-VK]_o = 1:1:1 nanokompozitin LR(QR(CR)) devre ölçümünün sonuçları.

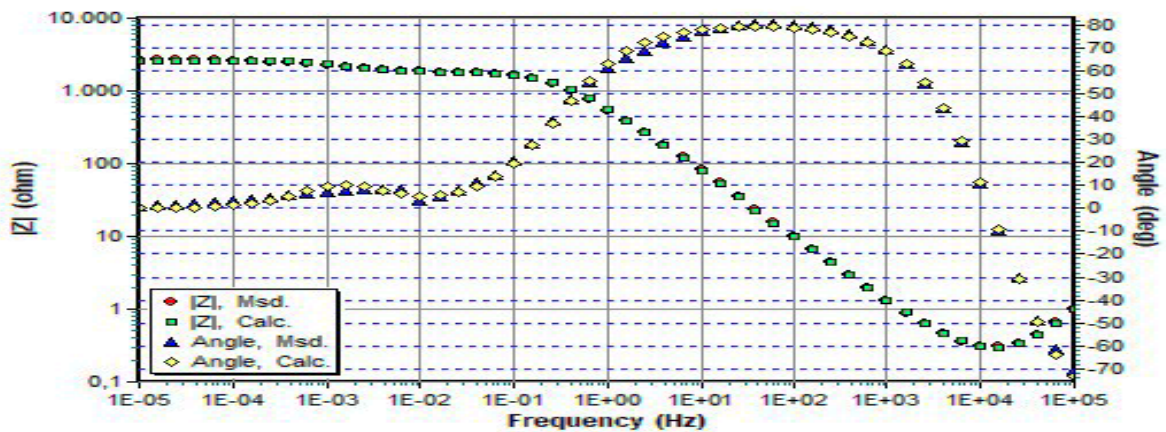
Devre Elemanları	L/Henri	R ₁ Ω	CPE	Freq. Power/n	R ₂ /Ω	C ₁ /F	R ₃ /Ω
[rGO] _o / [RuO ₂] _o / [9-VK] _o = 1:1:1	1,499×10 ⁻⁶	0,403	4,903×10 ⁻⁴	0,803	805,6	0,061	685,6



Şekil 4.85. [rGO]_o / [RuO₂]_o / [9-VK]_o = 1:1:3 nanokompozitin devre analizi. Bode-magnitude ve Bode-faz grafiği.

Çizelge 4.41. [rGO]_o / [RuO₂]_o / [9-VK]_o = 1:1:3 nanokompozitin LR(QR(CR)) devre ölçümünün sonuçları

Devre Elemanları	L/Henri	R ₁ Ω	CPE	Freq. Power/n	R ₂ /Ω	C ₁ /F	R ₃ /Ω
[rGO] _o / [RuO ₂] _o / [9-VK] _o = 1:1:3	1,342×10 ⁻⁶	0,558	2,269×10 ⁻⁴	0,853	2297	0,028	1837



Şekil 4.86. $[rGO]_o / [RuO_2]_o / [9-VK]_o = 1:1:5$ nanokompozitin devre analizi. Bode-magnitude ve Bode-faz grafiği.

Çizelge 4.42. $[rGO]_o / [RuO_2]_o / [9-VK]_o = 1:1:5$ nanokompozitin LR(QR(CR)) devre ölçümünün sonuçları

Devre Elemanları	L/Henri	R ₁ /Ω	CPE	Freq. Power/n	R ₂ /Ω	C ₁ /F	R ₃ /Ω
$[rGO]_o / [RuO_2]_o / [9-VK]_o = 1:1:5$	$1,536 \times 10^{-6}$	0,279	$3,077 \times 10^{-4}$	0,897	2635	0,014	6340

$[rGO]_o / [RuO_2]_o / [9-VK]_o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5$ oranlarındaki nanokompozitin LR(QR(CR)) devre modeli ile analizi gerçekleştirilmiştir. PVK miktara nanokompozitte ağırlıkça miktarı arttıkça R₃ değeri artmıştır. C₁ değeri azalmıştır. n değeride artmıştır ideal kapasitör olmaya en yakın kompozit $[rGO]_o / [RuO_2]_o / [9-VK]_o = 1:1:5$ nanokompozittir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında rGO, rGO / RuO₂, rGO / RuO₂ / PANİ, MWCNT / RuO₂, Fulleren / RuO₂, ve , rGO / RuO₂ / PVK malzemeleri kimyasal yöntemler kullanılarak başarılı bir şekilde sentezlenmiştir.

rGO / RuO₂, MWCNT / RuO₂, ve Fulleren / RuO₂ nanokompzitleerin farklı başlangıç madde konsantrasyon oranlarında $[rGO]_o / [RuO_2]_o = 1/1; 1/2; 1/3$, $[MWCNT]_o / [RuO_2]_o = 1/1; 1/2; 1/3$, $[Fulleren]_o / [RuO_2]_o = 1/1; 1/2; 1/3$ sentezi ile üç bileşenli rGO / RuO₂ / PANİ ve rGO / RuO₂ / PVK nanokompozitin farklı başlangıç monomer konsantrasyon oranlarında $[rGO]_o / [RuO_2]_o / [ANİ]_o = 1/1/1; 1/1/3; 1/1/5$ ve $[rGO]_o / [RuO_2]_o / [9-VK]_o = 1/1/1; 1/1/3$ ve $1/1/5$ sentezlenen nanokompozitler çeşitli yöntemler ile (SEM- EDAX, FTIR- ATR, CV, GCD, EES) karakterizasyon işlemleri uygulanmıştır. Sentezlenen nanokompozitlerin süperkapasitör cihazları 2'li elektrotlar yapılmış ve elektrokimyasal performansları CV, GCD, EES, ve stabilite yöntemleri ile analiz edilmiş ve karşılaştırılması gerçekleştirilmiştir.

İndirgenmiş grafen oksitin CV yöntemine göre en; yüksek kapasitansa sahip olduğu hız $0,002 \text{ Vs}^{-1}$ de spesifik kapasitansı $C_{sp} = 70,5 \text{ F g}^{-1}$ dir. rGO ' nun CV yöntemine göre en yüksek enerji yoğunluğuna sahip olduğu tarama hızı $0,05 \text{ Vs}^{-1}$ de $E = 0,064 \text{ Wh kg}^{-1}$ ve en yüksek güç yoğunluğuna sahip olduğu tarama hızı 1 Vs^{-1} de $P = 341 \text{ W kg}^{-1}$ dir.

İndirenmiş grafen oksitin EES yöntemine göre; $C_{sp} = 1/(2 \times \pi \times f \times Z)$ formülü ile yapılan hesaplamaya göre kapasitans $0,01 \text{ Hz}$ de $C_{sp} = 3,595 \text{ F g}^{-1}$ dir. En yüksek olduğu iletkenlik 3981 Hz de $1,473 \text{ Simensdir}$. $C_{dl} = 1/|Z|$ formülü ile yapılan hesaplama 1 Hz de $C_{dl} = 1,341 \text{ F g}^{-1}$ dir. Faz açısının (θ) en tepe de olduğu $2,512 \text{ Hz}$ de $\theta = 81,42^\circ$ dir.

$[\text{rGO}]_o / [\text{RuO}_2]_o = 1/1; 1/2; 1/3$ oranlarındaki nanokompozitlerin CV yöntemine göre; kapasitansının yüksek olduğu $[\text{rGO}]_o / [\text{RuO}_2]_o = 1/3$ ' te elde edilmiştir. $[\text{rGO}]_o / [\text{RuO}_2]_o = 1/3$ nanokompozitin en yüksek kapasitansa sahip olduğu hız $0,001 \text{ Vs}^{-1}$ de spesifik kapasitansı $C_{sp} = 1856,980 \text{ F g}^{-1}$ dir.

$[\text{rGO}]_o / [\text{RuO}_2]_o = 1/1; 1/2; 1/3$ oranlarındaki nanokompozitlerin CV yöntemine göre; $[\text{rGO}]_o / [\text{RuO}_2]_o = 1/3$ nanokompozit en yüksek enerji yoğunluğuna sahip olduğu tarama hızı $0,002 \text{ Vs}^{-1}$ de $E = 45,796 \text{ Wh kg}^{-1}$ dir. $[\text{rGO}]_o / [\text{RuO}_2]_o = 1/1$ nanokompozit en yüksek güç yoğunluğuna sahip olduğu tarama hızı 1 Vs^{-1} de $P = 2684,356 \text{ W kg}^{-1}$ dir.

$[\text{rGO}]_o / [\text{RuO}_2]_o = 1/1; 1/2; 1/3$ oranlarındaki nanokompozitlerin EES yöntemine göre; yüksek değerlere sahip $[\text{rGO}]_o / [\text{RuO}_2]_o = 1/3$ nanokompozitidir. $C_{sp} = 1/(2 \times \pi \times f \times Z'')$ formülü ile yapılan hesaplama göre kapasitans $0,01 \text{ Hz}$ de $C_{sp} = 297,109 \text{ F g}^{-1}$ dir. En yüksek olduğu iletkenlik 6310 Hz de $1,373 \text{ Simens}$ dir. $C_{dl} = 1/|Z|$ formülü ile yapılan hesaplama 1 Hz de $C_{dl} = 80,515 \text{ F g}^{-1}$ dir. Faz açısının (Θ) en tepe de olduğu $0,01 \text{ Hz}$ de $\theta = 60,19^\circ$ dir.

$[\text{rGO}]_o / [\text{RuO}_2]_o = 1/1; 1/2; 1/3$ oranlarındaki nanokompozitlerin CV kullanılarak 1000 devir $0,1 \text{ Vs}^{-1}$ kullanılarak yapılan stabilite testi sonuçları sırasıyla başlangıç kapasitansını korumuştur, % $2,02$ ve % $2,028$ kaybetmiştir.

$[\text{MWCNT}]_o / [\text{RuO}_2]_o = 1/1; 1/2; 1/3$ oranlarındaki nanokompozitlerin CV yöntemine göre; kapasitansının yüksek olduğu $[\text{MWCNT}]_o / [\text{RuO}_2]_o = 1/3$ ' te elde edilmiştir. $[\text{MWCNT}]_o / [\text{RuO}_2]_o = 1/3$ nanokompozitin en yüksek kapasitansa sahip olduğu hız $0,001 \text{ Vs}^{-1}$ de spesifik kapasitansı $C_{sp} = 1662,190 \text{ F g}^{-1}$ dir.

$[\text{MWCNT}]_o / [\text{RuO}_2]_o = 1/1; 1/2; 1/3$ oranlarındaki nanokompozitlerin EES yöntemine göre; yüksek değerlere sahip $[\text{MWCNT}]_o / [\text{RuO}_2]_o = 1/3$ nanokompozitidir. $C_{sp} = 1/(2 \times \pi \times f \times Z'')$ formülü ile yapılan hesaplama göre kapasitans $0,01 \text{ Hz}$ de $C_{sp} = 870,425 \text{ F g}^{-1}$ dir. En yüksek olduğu iletkenlik 25120 Hz de $0,598 \text{ Simens}$ dir. $C_{dl} = 1/|Z|$ formülü ile yapılan hesaplama 1 Hz de $C_{dl} = 127,421 \text{ F g}^{-1}$ dir. Faz açısının (θ) en tepe de olduğu 6310 Hz de $\theta = 46,66^\circ$ dir

$[\text{MWCNT}]_o / [\text{RuO}_2]_o = 1/1; 1/2; 1/3$ oranlarındaki nanokompozitlerin CV kullanılarak 1000 devir $0,1 \text{ Vs}^{-1}$ kullanılarak yapılan stabilite testi sonuçları sırasıyla başlangıç kapasitans korumasını başlangıç kapasitansını korumuş, başlangıç kapasitansını korumuş ve % $20,658$ kaybetmiştir.

$[\text{Fulleren}]_o / [\text{RuO}_2]_o = 1/1; 1/2; 1/3$ oranlarındaki nanokompozitlerin CV yöntemine göre; kapasitansının yüksek olduğu $[\text{Fulleren}]_o / [\text{RuO}_2]_o = 1/2$ ' de elde edilmiştir. $[\text{Fulleren}]_o$

/ [RuO₂]_o = 1/2 nanokompozitin en yüksek kapasitansa sahip olduğu hız 0,001 Vs⁻¹ de spesifik kapasitansı C_{sp} = 3952,208 F g⁻¹ dir.

[Fulleren]_o / [RuO₂]_o = 1/1; 1/2; 1/3 oranlarındaki nanokompozitlerin CV yöntemine göre; [Fulleren]_o / [RuO₂]_o = 1/3 nanokompozit en yüksek enerji yoğunluğuna sahip olduğu tarama hızı 0,004 Vs⁻¹ de E = 44,0949 Wh kg⁻¹ dir. [Fulleren]_o / [RuO₂]_o = 1/2 nanokompozit en yüksek güç yoğunluğuna sahip olduğu tarama hızı 0,25 Vs⁻¹ de P = 6193,448 W kg⁻¹ dir.

[Fulleren]_o / [RuO₂]_o = 1/1; 1/2; 1/3 oranlarındaki nanokompozitlerin EES yöntemine göre; yüksek değerlere sahip [Fulleren]_o / [RuO₂]_o = 1/3 nanokompozitidir. C_{sp} = 1/(2×π×f×Z") formülü ile yapılan hesaplama göre kapasitans 0,01 Hz de C_{sp} = 362,806 F g⁻¹ dir. En yüksek olduğu iletkenlik 6310 Hz de 1,102 Simensdir. C_{d1} = 1/ |Z| formülü ile yapılan hesaplama 1 Hz de C_{d1} = 111,706 F g⁻¹ dir. Faz açısının (θ) en tepe de olduğu 0,01 Hz de θ = 56,03° dir

[Fulleren]_o / [RuO₂]_o = 1/1; 1/2; 1/3 oranlarındaki nanokompozitlerin CV kullanılarak 1000 devir 0,1 Vs⁻¹ kullanılarak yapılan stabilite testi sonuçları sırasıyla başlangıç kapasitans korumasını % 14,956, başlangıç kapasitansını korumuş ve % 40,458 kaybetmiştir.

[rGO]_o / [RuO₂]_o / [ANİ]_o = 1/1/1; 1/1/3; 1/1/5 oranlarındaki nanokompozitlerin CV yöntemine göre; kapasitansının yüksek olduğu [rGO]_o / [RuO₂]_o / [ANİ]_o = 1/1/1 ' de elde edilmiştir. [rGO]_o / [RuO₂]_o / [ANİ]_o = 1/1/1 nanokompozitin en yüksek kapasitansa sahip olduğu hız 0,001 Vs⁻¹ de spesifik kapasitansı C_{sp} = 2189,063 F g⁻¹ dir.

[rGO]_o / [RuO₂]_o / [ANİ]_o = 1/1/1; 1/1/3; 1/1/5 oranlarındaki nanokompozitlerin CV yöntemine göre; [rGO]_o / [RuO₂]_o / [ANİ]_o = 1/1/1 nanokompozit en yüksek enerji yoğunluğuna sahip olduğu tarama hızı 0,002 Vs⁻¹ de E = 1,285 Wh kg⁻¹ dir. [rGO]_o / [RuO₂]_o / [ANİ]_o = 1/1/3 nanokompozit en yüksek güç yoğunluğuna sahip olduğu tarama hızı 1 Vs⁻¹ de P = 717,75 W kg⁻¹ dir.

[rGO]_o / [RuO₂]_o / [ANİ]_o = 1/1/1; 1/1/3; 1/1/5 oranlarındaki nanokompozitlerin EES yöntemine göre; yüksek değerlere sahip [rGO]_o / [RuO₂]_o / [ANİ]_o = 1/1/1 nanokompozitidir. C_{sp} = 1/(2×π×f×Z") formülü ile yapılan hesaplama göre kapasitans 0,01 Hz de C_{sp} = 126,077 F g⁻¹ dir. En yüksek olduğu iletkenlik 3981 Hz de 1,010 Simensdir. C_{d1} = 1/ |Z| formülü ile yapılan hesaplama 1 Hz de C_{d1} = 2,327 F g⁻¹ dir. Faz açısının (θ) en tepe de olduğu 0,01 Hz de θ = 72,28° dir

[rGO]_o / [RuO₂]_o / [ANİ]_o = 1/1/1; 1/1/3; 1/1/5 oranlarındaki nanokompozitlerin CV kullanılarak 1000 devir 0,1 Vs⁻¹ kullanılarak yapılan stabilite testi sonuçları sırasıyla başlangıç kapasitans korumasını % 14,897, % 19,428 ve % 56,321 kaybetmiştir.

$[rGO]_o / [RuO_2]_o / [9-VK]_o = 1/1/1; 1/1/3; 1/1/5$ oranlarındaki nanokompozitlerin CV yöntemine göre; kapasitansının yüksek olduğu $[rGO]_o / [RuO_2]_o / [9-VK]_o = 1/1/5$ ' de elde edilmiştir. $[rGO]_o / [RuO_2]_o / [9-VK]_o = 1/1/5$ nanokompozitin en yüksek kapasitansa sahip olduğu hız $0,001 \text{ Vs}^{-1}$ de spesifik kapasitansı $C_{sp} = 3400,667 \text{ F g}^{-1}$ dir.

$[rGO]_o / [RuO_2]_o / [9-VK]_o = 1/1/1; 1/1/3; 1/1/5$ oranlarındaki nanokompozitlerin CV yöntemine göre; $[rGO]_o / [RuO_2]_o / [9-VK]_o = 1/1/1$ nanokompozit en yüksek enerji yoğunluğuna sahip olduğu tarama hızı $0,001 \text{ Vs}^{-1}$ de $E = 0,689 \text{ Wh kg}^{-1}$ dir. $[rGO]_o / [RuO_2]_o / [9-VK]_o = 1/1/3$ nanokompozit en yüksek güç yoğunluğuna sahip olduğu tarama hızı 1 Vs^{-1} de $P = 354,740 \text{ W kg}^{-1}$

$[rGO]_o / [RuO_2]_o / [9-VK]_o = 1/1/1; 1/1/3; 1/1/5$ oranlarındaki nanokompozitlerin EES yöntemine göre; yüksek değerlere sahip $[rGO]_o / [RuO_2]_o / [9-VK]_o = 1/1/1$ nanokompozitidir. $C_{sp} = 1/(2 \times \pi \times f \times Z'')$ formülü ile yapılan hesaplama $0,01 \text{ Hz}$ de $C_{sp} = 147,686 \text{ F g}^{-1}$ dir. En yüksek olduğu iletkenlik 3980 Hz de $1,010 \text{ Simens}$ dir. $C_{dl} = 1/|Z|$ formülü ile yapılan hesaplama 1 Hz de $C_{dl} = 2,173 \text{ F g}^{-1}$ dir. Faz açısının (θ) en tepe de olduğu 251 Hz de $\theta = 71,70^\circ$ tir.

$[rGO]_o / [RuO_2]_o / [9-VK]_o = 1/1/1; 1/1/3; 1/1/5$ oranlarındaki nanokompozitlerin CV kullanılarak 1000 devir $0,1 \text{ Vs}^{-1}$ kullanılarak yapılan stabilite testi sonuçları sırasıyla başlangıç kapasitans korumasını $\% 54,384$, $\% 39,892$ ve $\% 51,103$ kaybetmiştir.

Çizelge 5.1. Malzemelerin kapasitans, enerji, güç ve koruma ölçümlerinin sonuçları

Parametreler	rGO	rGO/RuO ₂	MWCNT/ RuO ₂	Fulleren /RuO ₂	rGO/RuO ₂ / 2/PANİ	rGO/RuO ₂ / PVK
CV($C_{sp}=F/g$)	70,5	1856,98	1662,190	3952,208	2189,063	2698,000
GCD($C_{sp}=F/g$)	180	925,33	2499,500	2499,000	839,552	724,492
EES($C_{sp}=F/g$)	3,59	297,10	870,425	362,806	126,077	147,686
E _{GCD} (Wh/kg)	30,55	33,493	15,771	9,8080	46,065	17,024
P _{GCD} (W/kg)	24700	23775	27964,286	7941,176	16750	9600
Koruma (%)	61,38	100	100	100	85,103	60,108

rGO, rGO / RuO₂, rGO / RuO₂ / PANİ, MWCNT / RuO₂, Fulleren / RuO₂, ve , rGO / RuO₂ / PVK malzemeleri devre simülasyon uygulamasında (ZSimpWin 3,22 programı) en uygun devre modelleri LRQ(CR), LRQ(CR), LRQ(CR), LR(QR)(QR), LR(QR)(QR) ve LR(QR(CR)) olarak saptanmış olup Bode-magnitüde ve Bode-faz grafiği simülasyon

programı ile ölçülen değerler üst üste karşılaştırılmıştır. Malzemenin homojenliği hakkında bilgi veren n değeri 1 e yakın olması durumunda ideal form olup tez çalışmamızda diğer devre parametreleriyle birlikte detaylıca ele alınmıştır.

Yapılan karbon bazlı rutenyum (IV) oksit nanokompozitin sentezlerinden CV yöntemine göre en yüksek spesifik kapasitans $C_{sp} = 3952,208 \text{ Fg}^{-1}$ ile Fulleren / RuO_2 nanokompoziti elde edilmiştir. Diğer malzemelerle birlikte Fulleren / RuO_2 nanokompozitide ticari olarak süperkapasitör yapımında kullanılabileceği bu tez çalışmasıyla önerilmektedir.

6.KAYNAKLAR

- Abdel-baqi O, Nasiri A, Miller P (2015). Dynamic performance improvement and peak power limiting using supercapacitor storage system for hydraulic mining shovels. *IEEE Trans Ind Electron*, 62: :3173– 81.
- Ahmadpour A, Do D (1996).The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation. *Carbon*, 34: 471- 479.
- Ahmed A, Chaker Y, Belarbi EH, Abbas O Chotard JN, Abassi HB; Nhien ANV, Hadri ME, Bresson S (2018). XRD and ATR/FTIR investigations of various montmorillonite clays modified by monocationic and dicationic imidazolium ionic liquids. *Journal of Molecular Structure*, 1173: 653- 664.
- Alberca CM, Zapata F, Carrascasa H, Ojeda FEO, Ruiz CG, (2016). Study of consumer fireworks post-blast residues by ATR-FTIR. *Talanta*, 149: 257– 265.
- Alessandro T (1996). Alessandro Catalytic properties of ceria and CeO₂-containing materials. *Catal. Rev.*, 38: 439- 520.
- Alexander CL, Tribollet B, Orazem ME (2015). Contribution of Surface Distributions to Constant-Phase-Element (CPE) Behavior: 1. Influence of Roughness. *Electrochimica Acta*, 173: 416- 424.
- Allu S, Velamur Asokan B, Shelton WA, Philip B, Pannala S (2014). A generalized multi-dimensional mathematical model for charging and discharging processes in a supercapacitors. *J Power Sources*, 256: 369- 382.
- Al-syadi AM, Yousef ES, El-Desoky MM, Al-Assiri MS (2013). Impedance spectroscopy of V₂O₅–Bi₂O₃–BaTiO₃ glass–ceramics. *Solid State Sci*, 26: 72- 82.
- Amado FDR, Rodrigues MAS, Bertuol DA, Bernardes AM, Ferreira JZ, Ferreira CA (2009). The Effect of Production Method on the Properties of High Impact Polystyrene and Polyaniline Membranes. *J. Membr. Sci.*, 330: 227- 232.
- Ambrosi A, Bonanni A, Sofer Z, Cross JS, Pumera M (2011). Electrochemistry at Chemically Modified Graphenes. *Chem.Eur.J.*, 17: 10763–10770.
- Ambrosi A, Chua CK, Bonanni A, Pumera M (2012). Lithium Aluminum Hydride as Reducing Agent for Chemically Reduced Graphene Oxides. *Chem. Mater.*, 24: 2292– 2298.
- Ambrosi A, Pumera M (2013). Precise Tuning of Surface Composition and Electron-Transfer Properties of Graphene Oxide Films through Electroreduction. *Chem. Eur. J.*, 19: 4748– 4753.

- Arjunan V, Anitha R, Devi L, Mohan S, Yang H (2015). Comprehensive quantum chemical and spectroscopic (FTIR, FT-Raman, ¹H, ¹³C NMR) investigations of (1,2-epoxyethyl)benzene and (1,2-epoxy-2-phenyl)propane. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 135: 120- 136.
- Arrigo R, Dintcheva NTz, Guenzi M, Gambarotti C, Filippone G, Coiai S, Carroccio S (2015). Thermo-oxidative resistant nanocomposites containing novel hybrid-nanoparticles based on natural polyphenol and carbon nanotubes. *Polymer Degradation and Stability*, 115: 129- 137.
- Ateh DD, Navsaria HA, Vadgama P (2006). Polypyrrole-based conducting polymers and interactions with biological tissues. *J. R. Soc. Interface*, 3: 741- 752.
- Ateş M, Çalışkan S, Özten E (2018). Synthesis of ternary polypyrrole / Ag nanoparticle / graphene nanocomposites for symmetric supercapacitor devices. *J. Solid State Electrochem.*, 22: 773-784.
- Ateş M, Özten E (2017). The comparison of capacitor behaviors of polymethylcarbazole and polymethylcarbazole/graphene. *Journal Of Alloys And Compounds*, 714: 433- 442.
- Augustyn V, Simon P, Dunn B (2014). Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage. *Energy Environ Sci*, 7: 1597- 1614.
- Bagotsky V (2006). *Fundamentals of electrochemistry* (2nd ed.), John Wiley & Sons, New York.
- Balasubramanian K, Burghard M(eds.) (2010). *Carbon Nanotubes: Methods and Protocols, Methods in Molecular Biology*. vol. 625 Humana Press, a part of Springer Science+Business Media, LLC.
- Balducci A, Henderson WA, Mastragostino M, Passerini S, Simon P, Soavi F (2005). Cycling stability of a hybrid activated carbon//poly(3-methylthiophene) supercapacitor with N-butyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquid as electrolyt. *Electrochimica Acta*, 50: 2233.
- Balint R, Cassidy NJ, Cartmell SH (2014). Conductive polymers: towards a smart biomaterial for tissue engineering. *Acta Biomater.*, 10: 2341- 2353.
- Ban S, Zhang J, Zhang L, Tsay K, Song D, Zou X (2013). Charging and discharging electrochemical supercapacitors in the presence of both parallel leakage process and electrochemical decomposition of solvent. *Electrochimica Acta*, 90: 542– 549.
- Barbieri O, Hahn M, Herzog A, Kötz R (2005). Capacitance limits of high surface area activated carbons for double layer capacitors. *Carbon*, 43: 1303- 1310.

- Bard A, Faulkner L (2001). *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, New York.
- Barmouz M, Shahi P, Asadi P (2014). Friction stir welding/processing of polymeric materials. *Advances in Friction-Stir Welding and Processing*, 14: 601- 670.
- Barrales-Rienda JM, Gonzales-Ramos J, Dario MV (1975). Kinetics of thermal degradation of semi-stiff macromolecules II. Poly-N-vinyl-carbazol. *Angewandte Makromolekulare Chemie*, 43: 105- 123.
- Barsan MM, Carvalho RC, Zhong Y, Sun X, Brett CM (2012). Carbon nanotube modified carbon cloth electrodes: characterisation and application as biosensors. *Electrochim. Acta*, 85: 203- 209.
- Bauman J, Kazerani M (2008). A comparative study of fuel-cell-battery, fuel-cell-supercapacitor, and fuel-cell-battery-supercapacitor vehicles. *IEEE Trans Veh Technol*, 57: 760- 769.
- Beadle P, Armes SP, Gottesfeld S, Mombourquette C, Houlton R, Andrews WD, Agnew SF (1992). Electrically conductive polyaniline-copolymer latex composites. *Macromolecules*, 25: 2526– 2530.
- Ben Dkhil S, Bourguiga R, Davenas J, Cornu D (2012). Influence of the polymer matrix on the efficiency of hybrid solar cells based on silicon nanowires. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 177: 173- 179.
- Bhadani SN (1991). Electrochemical polymerization of N-vinylcarbazole. *Journal of Applied Polymer Science*, 42: 1271- 1273
- Bhadra S, Singha NK, Khastgir D (2008). Semi-conductive composites from ethylene 1-octene copolymer and polyaniline coated nylon 6: studies on mechanical, thermal, processability, electrical and EMI shielding properties. *Polymer Engineering and Science*, 48: 995- 1006.
- Bhat SA, Ahmad S (2016). FTIR, FT-Raman and UV–Vis spectral studies of d-tyrosine molecule. *Journal of Molecular Structure*, 1105: 169- 177.
- Bikerman JJ (1942). Structure and capacity of electrical double layer. *Philos Mag*, 33: 384- 397.
- Blinova NV, Stejskal J, Trchová M, Prokes J (2006). Polyaniline prepared in solutions of phosphoric acid: Powders, thin films, and colloidal dispersions. *Polymer*, 47: 42- 48.
- Bodunrina MO, Alanemea KK, Chown LH (2015). Aluminium Matrix Hybrid Composites: A Review of Reinforcement Philosophies; Mechanical, Corrosion and Tribological Characteristics. *J. Mater. Res. Technol.*, 4: 434– 445.

- Borgonovo C, Apelian D (2011). Manufacture of Aluminum Nanocomposites: A Critical Review. *Materials Science Forum* 678: 1- 22.
- Bose S, Kuila T, Mishra AK, Kim NH, Lee JH (2012). Dual role of glycine as a chemical functionalizer and a reducing agent in the preparation of graphene: an environmentally friendly method. *J Mater Chem*, 22: 9696- 9703
- Bujari SS, Kurahatti RV (2016). *International journal of advancement in Engineering Technology. Management and applied science* 3: 302- 310.
- Cakici M, Reddy KR, Alonso-Marroquin F (2017). Advanced electrochemical energy storage supercapacitors based on the flexible carbon fiber fabric-coated with uniform coral-like MnO₂structured electrodes. *Chemical Engineering Journal*, 309: 151- 158.
- Cao L, Skyllas-Kazacos M, Wang D-W (2017). Modification Based on MoO₃ as Electrocatalysts for High Power Density Vanadium Redox Flow Batteries. *ChemElectroChem*, 4: 1836- 1839.
- Cao Y, Zhao Y, Lv Z, Song F, Zhong Q (2015). Preparation and enhanced CO₂ adsorption capacity of UiO-66/graphene oxide composites. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 27: 102- 107.
- Carche J, Dyer CK, Moseley PT, Ogumi Z, Rand DAJ, Scrosati B (2009). *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. Elsevier Science, 4538 France.
- Cao XT, Md Showkat A, Bach LG, Heo H, Lim KT (2014). A Facile Esterification Reaction Towards the Synthesis of Poly(methyl methacrylate)/ Titanium Dioxide Nanocomposites. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 597: 52- 58
- Carnot A, Frateur I, Zanna S, Tribollet B, Dubois-Brugger I, Marcus P (2003). Corrosion mechanisms of steel concrete moulds in contact with a demoulding agent studied by EIS and XPS. *Corros Sci*, 45: 2513- 2524.
- Challagulla S, Nagarjuna R, Ganesan R, Roy S (2017). TiO₂ Synthesized By Various Routes And Its Role On Environmental Remediation And Alternate Energy Production. *Nano-Struct. Nano-Objects*, 12: 147- 156.
- Chandra V, Park J, Chun Y, Lee JW, Hwang IC, Kim KS (2010). Water-dispersible magnetite-reduced graphene oxide composites for arsenic removal. *ACS Nano*, 4: 3979- 3986.
- Chapman DL (1913). A contribution to the theory of electrocapillarity. *Philos Mag Ser 6*, 25: 475- 481.
- Chaudhari AK, Singh VB (2015). Studies on electrodeposition, microstructure and physical properties of Ni-Fe/In₂O₃ nanocomposite. *J. Electrochem. Soc.*, 162: 341- 349.

- Chawla KK (2013), Composite Materials. Science and Engineering. S. D. El Wakil, Choice, Vol. 50 (7).
- Chen J, Li B, Zheng J, Zhao J, Jing H, Zhu Z (2011). Polyaniline nanofiber/carbon film as flexible counter electrodes in platinum-free dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 56: 4624- 4630.
- Chen S, Wang S, Li L, Qu J, Tao X, He H, (2018). Exploration on the mechanism of enhancing low-rank coal flotation with cationic surfactant in the presence of oily collector. *Fuel*, 227: 190- 198
- Chen SA, Tsai CC (1993). Structure/properties of conjugated conductive polymers. 2. 3-Ether-substituted polythiophenes and poly(4-methylthiophenes). *Macromolecules*, 26: 2234– 2239.
- Chen SF, Aldabahi A, Feng PX (2015). Nanostructured tungsten oxide composite for high-performance gas sensors. *Sensors*, 15: 27035- 27046.
- Chng ELK, Pumera M (2011). Solid-State Electrochemistry of Graphene Oxides: Absolute Quantification of Reducible Groups using Voltammetry. *Chem. Asian J.*, 6: 2899- 2901.
- Chmiola J, Yushin G, Gogotsi Y, Portet C, Simon P, Taberna PL (2006). Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer. *Science (New York, N.Y.)*, 313: 1760- 1763.
- Cho J, Boccaccini AR, Shaffer MS (2009). Ceramic matrix composites containing carbon nanotubes. *J Mater Sci*, 44: 1934- 1951.
- Choi HJ, Jhon MS (2009). Electrorheology of polymers and nanocomposites. *Soft Matter*, 5: 1562- 1567.
- Choi MR, Han TH, Lim KG, Woo SH, Huh DH, Lee TW (2011). Soluble self-doped conducting polymer compositions with tunable work function as hole injection/extraction layers in organic optoelectronics. *Angewandte Chemie International Edition*, 50: 6274- 6277.
- Choudhary N, Patel M, Ho Y-H, Dahotre N B, Lee W, Hwang J Y, Choi W (2015). Directly deposited MoS₂ thin film electrodes for high performance supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 3: 24049- 24054.
- Christen T, Carlen MW (2000). Theory of Ragone plots. *J Power Sources*, 91: 210- 216.
- Chuang C-M, Huang C-W, Teng H, Ting J-M (2016). Effects of carbon nanotube grafting on the performance of electric double layer capacitors *Energy Fuels*, 24: 6476- 6482
- Conway BE (1999). *Electrochemical Supercapacitors*, Plenum Publishing, New York.

- Conway BE, Pell WG (2003). Double-layer and pseudocapacitance types of electrochemical capacitors and their applications to the development of hybrid devices. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 7: 637- 644.
- Courbiere B, Auffan M, Rollais R, Tassistro V, Bonnefoy A, Botta A, Rose J, Orsière T, Perrin J (2013). Ultrastructural interactions and genotoxicity assay of cerium dioxide nanoparticles on mouse oocytes. *International journal of molecular sciences*, 14: 21613- 21628.
- Cozzi F, Powell WH, Thilgen C (2005). Numbering of fullerenes (IUPAC recommendations 2004). *Pure and Applied Chemistry* 77: 843- 923.
- Cui F, Cui T (2014). Self-catalytic synthesis of metal oxide nanoclusters@mesoporous silica composites based on successive spontaneous reactions at near neutral conditions. *Chemical communications*, 50: 14801- 14804.
- Cui N, Luo JL (2000). An AC impedance study of self-discharge mechanism of nickel–metal hydride (Ni–MH) battery using Mg₂Ni-type hydrogen storage alloy anode. *Electrochim Acta*, 45: 3973- 3981
- Cui X, Zhou J, Ye Z, Chen H, Li L, Ruan M, Shi I (2010). Selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen over mesoporous CuO/RuO₂ synthesized by co-nanocasting-replication method. *Journal of Catalysis*, 270: 310- 317.
- Culcasi M, Benameur L, Mercier A, Lucchesi C, Rahmouni H, Asteian A, Casano G, Botta A, Kovacic H, Pietri S (2012). EPR spin trapping evaluation of ROS production in human fibroblasts exposed to nanoceria: evidence for NADPH oxidase and mitochondrial stimulation. *Chem. Biol. Interact.*, 199: 161- 176.
- Cunha C, Panseri S, Iannazzo D, Piperno A, Pistone A, Fazio M, Russo A, Marcacci M, Galvagno S (2012). Hybrid composites made of multiwalled carbon nanotubes functionalized with Fe₃O₄ nanoparticles for tissue engineering applications. *Nanotechnology*, 23: 465102- 465112.
- Dahiya S, Rani R, Kumar S, Dhingra D, Dilbaghi N (2017). Chitosan-Gellan Gum Bipolymeric Nanohydrogels—a Potential Nanocarrier for the Delivery of Epigallocatechin Gallate. *BioNanoScience*, 7: 508- 520.
- Dahle JT, Arai Y (2015). Environmental geochemistry of cerium: applications and toxicology of nanoceria. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 12: 1253- 1278.
- Dai L. (Ed.) (2006). *Carbon Nanotechnology: Recent Developments in Chemistry, Physics, Materials Science and Device Applications*, Elsevier.

- Dai L (2006). *Intelligent Macromolecules for Smart Devices: From Materials Synthesis to Device Applications*. Springer, London.
- Dai L (2006). *Carbon Nanotechnology: Recent Developments in Chemistry, Physics, Materials Science and Device Applications*. Elsevier, Amsterdam.
- Dai L (2017). Carbon-based catalysts for metal-free electrocatalysis. *Current Opinion in Electrochemistry*, 4: 18– 25.
- Dai Y-A, Chang H-C, Lai K-Y, Lin C-A, Chung R-J, Lin G-R, He J-H (2010). Subwavelength Si nanowire arrays for self-cleaning antireflection coatings. *Journal of Materials Chemistry*, 20: 10924- 10930
- Dao NN, Luu MD, Nguyen QK, Kim BS (2011). UV absorption by cerium oxide nanoparticles/epoxy composite thin films. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 2: 045013.
- De Levie R (1965). The influence of surface roughness of solid electrodes on electrochemical measurements. *Electrochimica Acta*, 10: 113- 130.
- Deerattrakul V, Dittanet P, Sawangphruk M, Kongkachuichaya P (2016). CO₂ hydrogenation to methanol using Cu-Zn catalyst supported on reduced graphene oxide nanosheets. *Journal of CO₂ Utilization*, 16: 104- 113.
- Deng Z, Gao P, Yu L, Ma B, You Y, Chan L, Mei C, Chen T (2017). Ruthenium complexes with phenylterpyridine derivatives target cell membrane and trigger death receptors-mediated apoptosis in cancer cells. *Biomaterials* 129: 111- 126.
- Destainville A, Champion E, Bernache-Assollant D, Laborde E, (2003). Synthesis, characterization and thermal behavior of apatitic tricalcium phosphate. *Mater. Chem. Phys.*, 80: 269- 277.
- Deutsch D, Tarábek J, Krause M, Janda P, Dunsch L (2004). Nanostructuring of C₆₀ fullerene thin films. *Carbon*, 42:1137- 1141.
- Dinari M, Momeni MM, Goudarzirad M (2016). Dye-sensitized solar cells based on nanocomposite of polyaniline/graphene quantum dots. *Journal of Materials Science* 51: 2964- 2971.
- Ding S, Lu X, Zheng J, Zhang W (2006). Synthesis, characterization and electrical properties of poly(o toluidine)/multi-walled carbon nanotube composites. *Mater. Sci. Eng. B*, 135: 10- 14
- Dinh DA, Hui KS, Hui KN, Cho YR, Zhou W, Hong X, Chun HH (2014). Green synthesis of high conductivity silver nanoparticle-reduced graphene reduced graphene oxide composite films. *Appl. Surf. Sci.*, 298: 62- 67.

- Donaldson K, Aitken R, Tran L, Stone V, Duffin R, Forrest G, Alexander A (2006). Carbon nanotubes: a review of their properties in relation to pulmonary toxicology and workplace safety. *Toxicol. Sci.*, 92: 5- 22.
- Dougal RA, Liu S, White RE (2002). Power and life extension of battery-supercapacitor hybrids. *IEEE Trans., Compon., Packag., Techn.*, 25(1):120–131.
- Durán-Gómez JL, Enjeti PN, von Jouanne A (2002). An approach to achieve ride-through of an adjustable-speed drive with flyback converter modules powered by supercapacitors. *IEEE Trans Ind Electron*, 38: 514– 522.
- Eng AYS, Ambrosi A, Chua CK, Sanek F, Sofer Z, Pumera M (2013). Unusual Inherent Electrochemistry of Graphene Oxides Prepared Using Permanganate Oxidants. *Chemistry – A European Journal*, 19: 12673- 12683.
- Epstein AJ, Ginder JM, Zuo F, Bigelow RW, Woo HS, Tanner DB, Richter AF, Huang WS, MacDiarmid AG (1987). Insulator-to-metal transition in polyaniline. *Synthetic Metals*, Vol. 18: 303- 309.
- Fazhoğlu H, Hacaloğlu J (2002). The effect of triethanolamine on thermal decomposition of GAP. *J. Macromol. Sci. A*, 7: 759– 768.
- Frackowiak E, Beguin F (2001). Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors – review. *Carbon*, 39: 937- 950.
- Galiński M, Lewandowski A, Stępiak I (2006). Ionic liquids as electrolytes. *Electrochimica Acta*, 51: 5567- 5580.
- Giotta L, Mastrogiacomo D, Italiano F, Milano F, Agostiano A, Nagy K, Valli L, Trotta M (2011). Reversible binding of metal ions onto bacterial layers revealed by protonation-induced ATR-FTIR difference spectroscopy. *Langmuir*, 27: 3762- 3773.
- Glassford KM, Chelikowsky JR (1993). Electronic and structural properties of RuO₂. *Physical Review B*, 47: 1732- 1741.
- Goel AK, Skorinko G, Pollak FH (1981). Optical properties of single-crystal rutile RuO₂ and IrO₂ in the range 0.5 to 9.5 Ev. *Physical Review B*, 24: 7342- 7350.
- Goenka S, Sant V, Sant S (2014). Graphene-based nanomaterials for drug delivery and tissue engineering. *J. Control. Release*, 173: 75- 88.
- Gogotsi Y, (Ed.), Presser V (Ed.). (2013). *Carbon Nanomaterials, Second Edition*. Boca Raton: CRC Press. Contents. Page of 2. chapter 1: 46.
- González A, Goikolea E, Barrena JA, Mysyk R (2016). Review on supercapacitors: Technologies and materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 58: 1189– 1206.

- Gospodinova N, Terlemezyan L (1998). Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: polyaniline. *Prog. Polym. Sci.*, 23: 1443- 1484.
- Gouy G (1910). Constitution of the electric charge at the surface of an electrolyte, *J Phys Theor Appl*, 9: 457- 467.
- Goyal RN, Gupta VK, Chatterjee S (2009). Fullerene-C60-modified edge plane pyrolytic graphite electrode for the determination of dexamethasone in pharmaceutical formulations and human biological fluids. *Biosensors and Bioelectronics*, 24: 1649- 1654.
- Guimard NK, Gomez N, Schmidt CE (2007). Conducting polymers in biomedical engineering. *Progress in Polymer Science*, 32: 876- 921.
- Halder NC (1983). Electron Tunneling and Hopping Possibilities in RuO₂ Thick Films. *ElectroComponent Science and Technology*, 11: 21- 34.
- Han J, Wang M, Hu Y, Zhou C, Guo R (2017). Conducting polymer-noble metal nanoparticle hybrids: Synthesis mechanism application. *Progress in Polymer Science*, 70: 52- 91.
- Harris PJ (2005). New perspectives on the structure of graphitic carbons. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, 30: 235- 253.
- Hasan M, Huq MF, Mahmood ZH (2013). A review on electronic and optical properties of silicon nanowire and its different growth techniques. *SpringerPlus*, 2: 151- 160.
- He Y, Chen W, Li X, Zhang Z, Fu J, Zhao C, Xie E (2013). Freestanding three-dimensional graphene/MnO₂ composite networks as ultralight and flexible supercapacitor electrodes. *ACS Nano*, 7: 174- 182.
- He Z (2017). Development of Microbial Fuel Cells Needs to Go beyond "power Density". *ACS Energy Letters*, 2: 700- 702
- Heydarifard S, Taneja K, Bhanjana G, Dilbaghi N, Nazhad MM, Kim KH, Kumar S (2018). Modification of cellulose foam paper for use as a high-quality biocide disinfectant filter for drinking water. *Carbohydrate Polymers*, 181: 1086- 1092.
- Hofmann U, König E (1937). Untersuchungen über Graphitoxyd. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 234: 311- 336.
- Horrocks AR, Kanola BK (2005). Flammability and fire resistance of composites. A.C. Long (Ed.), *Design and Manufacture of Textile Composites*, Woodhead Publishing, Cambridge, 330- 363 England.
- Hu M, Hui KS, Hui KN (2014). Role of graphene in MnO₂/graphene composite for catalytic ozonation of gaseous toluene. *Chem. Eng. J.*, 254: 237- 244.

- Hu N, Ji W-X, Tong Y-Y, Li Z-C, Chen E-Q (2010). Synthesis of diblock copolymers containing poly(N-vinylcarbazole) by reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 48: 4621-4626.
- Hu X, Johannesson L, Murgovski N, Egardt B (2015). Longevity-conscious dimensioning and power management of the hybrid energy storage system in a fuel cell hybrid electric bus. *Appl Energy*, 137: 913– 924.
- Hu X, Martinez CM, Egardt B, Cao D (2015). Multi-objective optimal sizing and control of fuel cell systems for hybrid vehicle applications. In: *Proceedings of the European control conference (ECC)*, 2559– 2564.
- Huang J, Sumpter B, Meunier V (2008). Theoretical model for nanoporous carbon supercapacitors. *Angew Chem*, 120 (3) pp. 530- 534.
- Huffman ML, Venton BJ (2008). Electrochemical properties of different carbon-fiber microelectrodes using fast-scan cyclic voltammetry *Electroanalysis*, 20 (22): 2422-2428.
- Hui I, Su Q, Shenh D, Zheng W, Wang X, (2017). Comparison of red blood cells from gastric cancer patients and healthy persons using FTIR spectroscopy. *Journal of Molecular Structure*, 1130: 33- 37.
- Hummers WS, Offeman RE (1958). Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*. 80: 1339– 1339.
- Hwang S-W, Chen Y (2001). Synthesis and electrochemical and optical properties of novel poly(aryl ether)s with isolated carbazole and p-quaterphenyl chromophores. *Macromolecules*, 34: 2981- 2986.
- Inagaki M, Konno H, Tanaike O (2010). Carbon materials for electrochemical capacitors. *J. Power Sources*, 195: 7880- 7903.
- Jayasinghe SG, Vilathgamuwa DM (2013). Flying supercapacitors as power smoothing elements in wind generation. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 60: 2909– 2918.
- Jhao JJ, Lin CH, Yeh TK, Wu HC, Tsai MC, Hsieh CK (2015). The coaxial nanostructure of ruthenium oxide thin films coated onto the vertically grown graphitic nanofibers for electrochemical supercapacitor. *Surface and Coatings Technology Volume 320*: 263-269.
- Jorio A, Dresselhaus MS, Dresselhaus G (Eds.) (2008). *Carbon Nanotubes, Advanced Topics in the Synthesis. Structure, Properties and Applications*. Springer-Verlag, Berlin.

- Joshi PS, Sutrave DS (2016). Study of Ruthenium Oxide, Manganese Oxide and Composite (Ru:Mn)O₂ Thin Film Electrodes Assembled by Layer by Layer Spin Coating Method. *Material Science Research India*, 13: 43- 49.
- Kalaa H, Mer KKS, Kumar S (2014). A Review on Mechanical and Tribological Behaviors of Stir Cast Aluminum Matrix Composites. *Procedia Materials Science* 6: 1951– 1960.
- Kankanamge K, Kularatna N (2014). Improving the end-to-end efficiency of dc-dc converters based on a supercapacitor-assisted low-dropout regulator technique. *IEEE Trans Ind Electron*, 61: 223– 230.
- Kao J, Thorkelsson K, Bai P, Rancatore BJ, Xu T (2013). Toward functional nanocomposites: taking the best of nanoparticles, polymers, and small molecules. *Chem Soc Rev*, 42: 2654- 2678.
- Karakulak E, Yamanoglu Y, Erten U, Zeren A, Zor S, Zeren M (2014). Investigation of corrosion and mechanical properties of Al-Cu-SiC-xNi composite alloys. *Materials and Design*, 59: 33- 37.
- Karimi L, Yazdanshenas ME, Khajavi R, Rashidi A, Mirjalili M (2014). Using graphene/TiO₂ nanocomposite as a new route for preparation of electroconductive, self-cleaning, antibacterial and antifungal cotton fabric without toxicity. *Cellulose*, 21: 3813-3827.
- Kawai T, Sakata T (1980). Photocatalytic decomposition of gaseous water over TiO₂ and TiO₂ — RuO₂ surfaces. *Chemical Physics Letters*, 72: 87- 89.
- Kawashima H, Goto H (2011). Preparation and properties of polyaniline in the presence of trehalose. *Soft Nanoscience Letters*, 1: 71- 75.
- Kaya M, Mujtaba M, Bulut E, Akyuz B, Zelencova L, Sofi K (2015): Fluctuation in physicochemical properties of chitins extracted from different body parts of honeybee. *Carbohydrate Polymers*, 132: 9–16
- Kaynak A, Rintoul L, George GA (2000). Change of mechanical and electrical properties of polypyrrole films with dopant concentration and oxidative aging. *Mater. Res. Bull.*, 35: 813- 824.
- Khalid A, Al-Juhani AA, Al-Hamouz OC, Laoui T, Khan Z, Atieh MA (2015). Preparation and properties of nanocomposite polysulfone/multi-walled carbon nanotubes membranes for desalination. *Desalination*, 367: 134- 144.
- Khaligh A, Li Z (2010). Battery, supercapacitor, fuel cell, and hybrid energy storage systems for electric, hybrid electric, fuel cell, and plug-in hybrid electric vehicles: state of the art. *IEEE Trans Veh Technol*, 59: 2806– 2814.

- Khatoon H, Ahmad S (2017). A review on conducting polymer reinforced polyurethane composites. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 55: 1- 22.
- Khorasani-Motlagh M, Noroozifar M, Yousef M (2011). A Simple New Method to Synthesize Nanocrystalline Ruthenium Dioxide in the Presence of Octanoic Acid As Organic Surfactant. *Int. J. Nanosci. Nanotechnol.*, 7: 167- 172.
- Kim BK, Chabot V, Yu A (2013). Carbon nanomaterials supported Ni(OH)₂/NiO hybrid flower structure for supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 109: 370– 380.
- Kim BK, Sy S, Yu A, Zhang J (2015). Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Conversion. *Clean Energy Systems*, 5: 1- 25.
- Kim BS (2007). Preparation and Characterization of Polyimide/Carbon-Nanotube Composites. *Macromolecular Research*, 15: 357- 362.
- Kim D, Lee JK, Kang SO, Ko J (2007). Molecular engineering of organic dyes containing N-aryl carbazole moiety for solar cell. *Tetrahedron*, 63: 1913- 1922.
- Kim Y, Horie Y, Ozaki S, Matsuzawa Y, Suezaki H, Kim C, Miyashita N, Endo M (2004). Correlation between the pore and solvated ion size on capacitance uptake of PVDC-based carbons. *Carbon*, 42: 1491-1500.
- Kondawar SB, Deshpande MD (2012). Transport properties of conductive polyaniline nanocomposites based on carbon nanotubes. *International Journal of Composite Materials*, 2: 32- 36.
- Korsvik C, Patil S, Seal S, Self WT (2007). Superoxide dismutase mimetic properties exhibited by vacancy engineered ceria nanoparticles. *Chemical Communications*, 10: 1056- 1058.
- Kötz R, Carlen M (2000). Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochim Acta*, 45: 2483- 2498.
- Krishna NS, Kaleemulla S, Amrendra G, Rao NM, Krishnamoorthi C, Kuppan M, Begam MR, Reddy DS, Omkaram I (2015). Structural, optical, and magnetic properties of Fe doped In₂O₃ powders. *Materials Research Bulletin* 61: 486.
- Kubota S, Nishikiori H, Tanaka N, Endo M, Fujii T (2005). Dispersion of acid-treated carbon nanofibers into gel matrices prepared by the sol–gel method. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109: 23170.
- Kumar D, Sharma RC (1998). Advances in conductive polymers. *European Polymer Journal*, 34: 1053- 1060.

- Kumar D, Srivastava SK, Singh PK, Husain M, Kumar V (2011). Fabrication of silicon nanowire arrays based solar cell with improved performance. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95: 215- 218.
- Kumar MS, Khan FLA (2016). Quantitative prediction of urinary stone samples using partial least square regression coupled with FTIR spectra. *International Journal of Advanced Scientific and Technical Research*, 1: 393- 403.
- Kumar S, Nehra M, Kedia D, Dilbaghi N, Tankeshwar K, Kim K H (2018). Carbon nanotubes: A potential material for energy conversion and storage. *Progress in Energy and Combustion Science*, 64: 219- 253.
- Kumar S, Sarita, Nehra M, Dilbaghi N, Tankeshwar K, Kim KH (2018). Recent advances and remaining challenges for polymeric nanocomposites in healthcare applications. *Progress in Polymer Science*, 80: 1- 38.
- Kumar S, Singh PK, Chilana GS (2009). Study of silicon solar cell at different intensities of illumination and wavelengths using impedance spectroscopy. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93: 1881-1884.
- Lahyani A, Venet P, Guermazi A, Troudi A (2013). Battery/supercapacitors combination in uninterruptible power supply (UPS). *IEEE Transactions on Power Electronics*, 28: 1509– 1522.
- Láng G, Heusler K E (1998). Remarks on the energetics of interfaces exhibiting constant phase element behaviour. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 457: 257- 260.
- Largeot C, Portet C, Chmiola J, Taberna P, Gogotsi Y, Simon P (2008). Relation between the ion size and pore size for an electric double-layer capacitor. *Journal of the American Chemical Society*, 130 (9): 2730–2731.
- Lasia A (2014). *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*. Springer, London.
- Lee D, Baek S, Ree M, Kim O (2008). Effect of the electrode material on the electrical switching characteristics of nonvolatile memory devices based on poly(o-anthranilic acid) thin films. *IEEE Electron Device Letters*, 29: 694-697.
- Lemofouet S, Rufer A (2006). A hybrid energy storage system based on compressed air and supercapacitors with maximum efficiency point tracking (MEPT). *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 53: 1105– 1115.
- Li Q, Chen L, Gadinski MR, Zhang S, Zhang G, Li HU, Iagodkine E, Haque A, Chen LQ, Jackson TN, Wang Q (2015). Flexible high-temperature dielectric materials from polymer nanocomposites. *Nature* 523: 576– 579.

- Li Q, Guo B D, Yu JG, Ran JR, Zhang BH, Yan HJ, Gong JR (2011). Highly Efficient Visible-Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Production of CdS-Cluster-Decorated Graphene Nanosheets. *Journal of the American Chemical Society*, 133: 10878-10884.
- Li XC, Zhang Y, Wang CY, Wan Y, Lai WY, Pang H, Huang W (2017). Redox-active triazatruxene-based conjugated microporous polymers for high-performance supercapacitors. *Chemical Science*, 8: 2959- 2965.
- Lin P, Yan F (2012). Organic thin-film transistors for chemical and biological sensing. *Advanced Materials*, 24: 34-51.
- Liu G, Zhang Y, Wu M, Huang R (2017). Study of depassivation of carbon steel in simulated concrete pore solution using different equivalent circuits. *Construction and Building Materials*, 157: 357- 362.
- Liu H, Gan W-P, Zheng F, Guo G-Q, Ma H-R, Luo J (2010). Thermal Decomposition and Capacitive Properties of Carboxyl Ruthenium Oxide Thin Film Synthesis and Reactivity in Inorganic. *Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*, 40: 499– 502.
- Liu H, Iglesia E (2005). Selective oxidation of methanol and ethanol on supported ruthenium oxide clusters at low temperature. *Journal of Physical Chemistry B*, 109: 2155-2163.
- Liu M, Miao Y -E, Zhang C, Tjiu W W, Yang Z, Peng H, Liu T (2013). Hierarchical composites of polyaniline-graphene nanoribbons-carbon nanotubes as electrode materials in all-solid-state supercapacitors. *Nanoscale*, 5: 7312- 7320.
- Liu X, Dai L (2016). Carbon-based metal-free catalysts. *Nature Reviews Materials*, 1: 16064.
- Liu Y, Hansen M, Zou B (2013). Aircraft gauge differences between the US and Europe and their operational implications. *Journal of Air Transport Management*, 29: 1- 10.
- Liu Y, Ma Y, Guang S, Ke F, Xu H (2015). Polyaniline-graphene composites with a three-dimensional array-based nanostructure for high-performance supercapacitors. *Carbon*, 83: 79-89.
- Liu Y, Zhong R, Zhang P, Ma Y, Yun X, Gong P, Wei J, Zhao X, Zhang F (2016). Understanding the Robust Physisorption between Bovine Serum Albumin and Amphiphilic Polymer Coated Nanoparticles. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8: 2478-2485.
- Loh KP, Bao Q, Ang PK, Yang J (2010). The chemistry of grapheme. *J. Mater. Chem.*, 20: 2277- 2289.
- Loiseau A, Launois P, Petit P, Roche S, Salvetat JP (Eds.) (2006). *Understanding Carbon Nanotubes*. Springer-Verlag, Berlin.

- Lokhande VC, Lokhande AC, Lokhande CD, Kim JH, Ji T (2016), Supercapacitive composite metal oxide electrodes formed with carbon, metal oxides and conducting polymers. *Journal of Alloys and Compounds*, 682: 381- 403.
- Ma L, Lia R, Niu H, Wang F, Liu L, Huang Y (2016). Freestanding conductive film based on polypyrrole/bacterial cellulose/ graphene paper for flexible supercapacitor: large areal mass exhibits excellent areal capacitance. *Electrochimica Acta*, 222: 429– 437.
- Ma Z, Chen D, Gu J, Bao B, Zhang Q (2015). Determination of pyrolysis characteristics and kinetics of palm kernel shell using TGA–FTIR and model-free integral methods. *Energ. Convers. Manage.*, 89: 251- 259.
- Macdonald JR (1992). Impedance spectroscopy. *Ann Biomed Eng*, 20: 289-305.
- Macnamar KM, Gleason KK, Robinsen CJ (1992). Introduction to hydrogen in semiconductors. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 10: 3143.
- Mahanta NK, Abramson AR (2012). Thermal conductivity of graphene and graphene oxide nanoplatelets. 13th InterSociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems IThERM,1-6:[6231405].
- Mahdavi S, Allahkaram SR (2013). Characteristics of electrodeposited cobalt and titania nano-reinforced cobalt composite coatings. *Surface and Coatings Technology*, 232: 198-203.
- Maisanaba S, Pichardo S, Jordá-Beneyto M, Aucejo S, Cameán AM, Jos A (2014). Cytotoxicity and mutagenicity studies on migration extracts from nanocomposites with potential use in food packaging. *Food and Chemical Toxicology*, 66: 366- 372.
- Mane AU, Allen AJ, Kanjolia RK, Elam JW (2016). Indium oxide thin films by atomic layer deposition using Trimethylindium and Ozone. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120: 9874- 9883.
- Marcano DC, Kosynkin DV, Berlin JM, Sinitskii A, Sun ZZ, Slesarev A, Alemany LB, Lu W, Tour JM (2010). Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano*, 4: 4806–4814.
- Margulies L, Rozen H, Stern T, Rytwo G, Rubin B, Ruzo LO, Nir S, Cohen E (1993). Photostabilization of pesticides by clays and chromophores. *Archives of Insect Biochemistry and Physiology*, 22: 467-486.
- Marsman AW, Hart CM, Gelinck GH, Geuns TCT, de Leeuw DM (2004). Doped polyaniline polymer fuses: electrically programmable read-only-memory elements. *Journal of Materials Research*, 19. 2057- 2060.
- Matsumoto M, Ito S (1981). Ruthenium-catalyzed oxidation of allyl alcohols by molecular-oxygen. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 0: 907- 908.

- Max J–J, Chapados C (2007). Glucose and fructose hydrates in aqueous solution by IR spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry A*, 111: 2679- 2689.
- McAllister MJ, Li JL, Adamson DH, Schniepp HC, Abdala AA, Liu J, Herrera-Alonso M, Milius DL, Car R, Prud'homme RK, Aksay IA (2007). Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite. *Chem. Mater.*, 19: 4396–4404.
- Mehra NK, Mishra V, Jain NK (2014). A review of ligand tethered surface engineered carbon nanotubes. *Biomaterials*, 35: 1267- 1283.
- Mehra NK, Jain NK (2016). Multifunctional hybrid-carbon nanotubes: new horizon in drug delivery and targeting. *Journal of Drug Targeting*, 24: 294- 308.
- Miller JR, Simon P (2008). Electrochemical capacitors for energy management. *Science*, 321: 651– 652.
- Molapo KM, Ndagili PM, Ajayi RF, Mbambisa G, Mailu SM, Njomo N, Masikini M, Baker P, Iwuoha EI (2012). Electronics of conjugated polymers (I): polyaniline. *International Journal of Electrochemical Science*, 7: 11859- 11875.
- Mohammad-Khah A, Ansari R (2009). Activated charcoal; preparation, characterization and applications: a review article. *Int. J. Chem. Tech. Res.*, 1: 2745- 2788.
- Mutoh N, Inoue T (2007). A control method to charge series-connected ultraelectric double-layer capacitors suitable for photovoltaic generation systems combining MPPT control method. *IEEE Trans Ind Electron*, 54: 374– 83.
- Nandi DK, Sarkar SK (2014). Atomic layer deposition of tungsten oxide for solar cell application. *Energy Procedia*, 54: 782- 788.
- Nguyen-Phan T-D, Liu Z, Luo S, Gamalski AD, Vovchok D, Xu W, Stach EA, Polyansky DE, Fujita E, Rodriguez JA, Senanayake SD (2016). Unraveling the Hydrogenation of TiO₂ and Graphene Oxide/TiO₂ Composites in Real Time by in Situ Synchrotron X-ray Powder Diffraction and Pair Distribution Function Analysis. *Journal of Physical Chemistry C*, 120: 3472- 3482.
- Niu J, Sha J, Yang D (2004). Silicon nanowires fabricated by thermal evaporation of silicon monoxide. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 23: 131- 134.
- Noack K, Schulz PS, Paape N, Kiefer J, Wasserscheid P, Leipertz A (2010). The role of the C2 position in interionic interactions of imidazolium based ionic liquids: A vibrational and NMR spectroscopic study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2: 14153- 1416.

- Nyikos L, Pajkossy T (1985). Fractal dimension and fractional power frequency-dependent impedance of blocking electrodes. *Electrochimica Acta*, 30: 1533- 1540.
- Obeidat AM, Gharaibeh MA, Obaidat M (2017). Solid-state supercapacitors with ionic liquid gel polymer electrolyte and polypyrrole electrodes for electrical energy storage. *Journal of Energy Storage*, 13: 123- 128.
- Obreja VVN, Direscu A, Obreja AC (2010). Activated Carbon Based Electrodes in Commercial Supercapacitors and their Performance. *International Review Of Electrical Engineering-Iree*, 5: 272- 281.
- Ogbu IM, Ajiwe VIE (2016). FTIR studies of thermal stability of the oils and methyl esters from *Azadirachta indica* and *Hura crepitans* seeds. *Renewable Energy*, 96: 203- 208.
- Okamoto M, John B (2013). Synthetic biopolymer nanocomposites for tissue engineering scaffolds. *Progress in Polymer Science*, 38: 1487- 1503.
- Orazem ME, Tribollet B (2008). *Electrochemical impedance spectroscopy*. Wiley, Hoboken, New Jersey.
- Ortuzar M, Carmi R, Dixon J, Morán L (2003). Voltage source active power filter based on multi-stage converter and supercapacitor dc-link. In: *Proceedings of the 29th IEEE industrial electronics society annual conference*, 3: 2300– 2305.
- Over H. (2002). Ruthenium dioxide, a fascinating material for atomic scale surface chemistry. *Applied Physics A*, 75: 37-44.
- Owens GJ, Singh RK, Foroutan F, Alqaysi M, Han CM, Mahapatra C, Kim HW, Knowles JC (2016). Sol-gel based materials for biomedical applications. *Progress in Materials Science*, 77: 1- 79.
- Pal S, Chattopadhyay KK (2016). Tungsten oxide nanostructures for energy storage and field emission applications. *Int J Res Eng Technol*, 5: 97- 101.
- Pan T-W, Kuo W-S, Tai N-H (2017). Tailoring anisotropic thermal properties of reduced graphene oxide/ multi-walled carbon nanotube hybrid composite films. *Composites Science and Technology*, 151: 44- 51
- Pandolfo A, Hollenkamp A (2006). Carbon properties and their role in supercapacitors. *J Power Sources*, 157: 11- 27.
- Pandiselvi K, Thambidurai S (2014). Chitosan-ZnO/polyaniline ternary nanocomposite for high-performance supercapacitor. *Ionics*, 20: 551– 561.
- Pantoja Castro MA, Gozalez Rodriguez H (2011). Study by infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis of tannins and tannic acid. *Rev Latinoam Quím*, 39: 107- 112.

- Park S, Dikin DA, Nguyen ST, Ruoff RS (2009). Graphene oxide sheets chemically cross-linked by polyallylamine. *J. Phys. Chem. C*, 113: 15801- 15804.
- Park S, Lee TJ, Kim DM, Kim JC, Kim K, Kwon W, Ko YG, Choi H, Chang T, Ree M (2010). Electrical memory characteristics of a nondoped π -conjugated polymer bearing carbazole moieties. *Journal of Physical Chemistry B*, 114: 10294- 10301.
- Patnaik A, Mamatha TG, Biswas S, Kumar P (2012). Damage assessment of titania filled zinc–aluminum alloy metal matrix composites in erosive environment: A comparative study. *Materials and design*, 36: 511- 521.
- Pawar H, Varkhade C (2014). Isolation, characterization and investigation of *Plantago ovata* husk polysaccharide as superdisintegrant. *Int. J. Biol. Macromol.*, 69: 52- 58.
- Pedder DJ (1976). Silver-Ruthenium Dioxide Contacts. *Electrocomponent science and technology*, 2: 259- 261.
- Pegueroles-Queralt J, Bianchi FD, Gomis-Bellmunt O (2015). A power smoothing system based on supercapacitors for renewable distributed generation. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 62: 343- 350.
- Peng K, Xu Y, Wu Y, Yan Y, Lee S-T, Zhu J (2009). Aligned single-crystalline Si nanowire arrays for photovoltaic applications. *Small*, 1: 1062- 1067.
- Perez JM, Schlicker A, Z'graggen BR, Stepuk A, Booy C, Buehler KP, Limbach L, Chmiel C, Stark WJ, Beck-Schimmer B (2008). Synthesis of biocompatible dextran-coated nanocerium with pH-dependent antioxidant properties. *Small*, 4: 552- 556.
- Pham VH, Dickerson JH (2016). Reduced Graphene Oxide Hydrogels Deposited in Nickel Foam for Supercapacitor Applications: Toward High Volumetric Capacitance. *Journal of Physical Chemistry C*, 120: 5353- 5360
- Phua YJ, Chow WS, Ishak MZA (2013). Reactive processing of maleic anhydride-grafted poly(butylene succinate) and the compatibilizing effect on poly(butylene succinate) nanocomposites. *eXPRESS Polymer Letters* 7: 340– 354.
- Plesu N, Ilia G, Pascariu A, Vlase G (2006). Preparation, degradation of polyaniline doped with organic phosphorus acids and corrosion essays of polyaniline–acrylic blends. *Synthetic Metals*, 156: 230- 238.
- Poh HL, Sanek F, Ambrosi A, Zhao G, Sofer Z, Pumera M (2012). Graphenes prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers methods with consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties. *Nanoscale*, 4: 3515- 3522.
- Polat T, Yurdakul Ş (2013). DFT, FT-IR and FT-Raman investigations of 1-methyl-2-imidazolecarboxaldehyde. *Journal of Molecular Structure*, 1053: 27- 37.

- Pollard R, Comte T (1989). Determination of transport properties for solid electrolytes from the impedance of thin layer cells. *J Electrochem Soc*, 136: 3734- 3748.
- Prashanth J, Reddy BV (2018). Study on structure, vibrational analysis and molecular characteristics of some halogen substituted azido-phenylethanones using FTIR spectra and DFT. *Journal of Molecular Structure*, 1155: 582- 597
- Pulido-Reyes G, Rodea-Palomares I, Das S, Sakthivel TS, Leganes F, Rosal R, Seal S, Fernández-Piñas F (2015). Untangling the biological effects of cerium oxide nanoparticles: the role of surface valence states. *Scientific reports* 5: 15613.
- Price D, Anthony G, Carty P (2001). Introduction: polymer combustion, condensed phase pyrolysis and smoke formation A.R. Horrocks, D. Price (Eds.), *Fire Retardant Materials*, Woodhead Publishing Ltd., England, 1- 30.
- Price D, Horrocks AR (2009). *Polymer Degradation and the Matching of FR Chemistry to Degradation, Fire Retardancy of Polymeric Materials*(second ed.), CRC Press, 15- 42.
- Pretsch E, Bühlmann P, Affolter C (2000). *Structure Determination of Organic Compounds Tables of Spectral Data*(first ed), Springer-Verlag, Berlin.
- Qu D (2002). Studies of the activated carbons used in double-layer supercapacitors. *J Power Sources*, 109: 403- 411.
- Rahman MA, Kumar P, Park D, Shim Y (2008). Electrochemical Sensors Based on Organic Conjugated Polymers. *Sensors*, 8: 118- 141.
- Rajamanickam N, Jayakumar K, Ramachandran K (2017). Influence of Mn ion on flower shaped perovskite BaTiO₃ nanostructures based dye-sensitized solar cell. *Nano-Struct. Nano-Objects*, 9: 19- 25.
- Rakhshani AE, Makdisi Y, Ramazaniyan HA (1998). Electronic and optical properties of fluorine-doped tin oxide films. *Journal of Applied Physics*, 83: 1049- 1057.
- Ramezanzadeh B, Ghasemi E, Mahdavian M, Changizi E, Moghadam MM (2015). Characterization of covalently-grafted polyisocyanate chains onto graphene oxide for polyurethane composites with improved mechanical properties. *Chem. Eng. J.*, 281: 869- 883.
- Rammel U, Reinhard G (1990). On the applicability of a constant phase element (CPE) to the estimation of roughness of solid metal electrodes. *Electrochim. Acta*, 35: 1045- 1049.
- Randriamahazaka H, Plesse C, Teyssie D, Chevrot C (2005). Relaxation kinetics of poly(3,4-ethylene di oxy thio phene) in 1-ethyl-3-methyl imid azolium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)amide ionic liquid during potential step experiments. *Electrochim. Acta*, 50: 1515-1522.

- Rao CNR, Seshadri R, Govindaraj A, Sen R (1995). Fullerenes nanotubes, onions and related carbon structures. *Mater. Sci. Eng.: R: Rep.*, 15: 209- 262.
- Rao CNR, Sood AK, Voggu R, Subrahmanyam KS (2010). Some novel attributes of graphene. *J. Phys. Chem. Lett.*, 1: 572- 580.
- Ravichandran R, Sundarrajan S, Venugopal J.R, Mukherjee S, Ramakrishna S (2010). Applications of conducting polymers and their issues in biomedical engineering. *J., R., Soc. Interface*, 5: 559- 579.
- Redman JE, Granadino-Roldán JM, Schouten JA, Ladame S, Reszka AP, Neidle S, Balasubramanian S (2009). Recognition and discrimination of DNA quadruplexes by acridine-peptide conjugates. *Organic and Biomolecular Chemistry*, 7: 76- 84.
- Remyamol T, Gopinath P, John H (2014). Phenylenediamine functionalized reduced graphene oxide/polyaniline hybrid: synthesis, characterization, improved conductivity and photocurrent generation. *RSC Advances*, 4: 29901-29908
- Reyman D, Bermejo AS, Uceda IR, Gamero MR (2014). A new FTIR method to monitor transesterification in biodiesel production by ultrasonication. *Environ Chem Lett*, 12: 235- 240.
- Roy SK, Orazem ME (2007). Error Analysis of the Impedance Response of PEM Fuel Cells. *J Electrochem Soc*, 154: 883- 891.
- Rubinson JF, Kayinamura YP (2009). Charge transport in conducting polymers: insights from impedance spectroscopy. *Chem Soc Rev*, 38: 3339- 3347.
- Ryan A, Tuffy B, Horn S, Blau WJ, Senge MO (2011). Carbazole-linked porphyrin dimers for organic light emitting diodes: Synthesis and initial photophysical studies. *Tetrahedron*, 67: 8248- 8254.
- Ryu KS, Kim KM, Kang SG, Lee GL, Joo J, Chang SH (2000). Electrochemical and physical characterization of lithium ionic salt doped polyaniline as a polymer electrode of lithium secondary battery. *Synthetic Metals*, 110: 213- 217.
- Sahiner N, Sagbas S (2014). The use of poly(vinyl phosphonic acid) microgels for the preparation of inherently magnetic Co metal catalyst particles in hydrogen production. *Journal of Power Sources*, 246: 55- 52.
- Sauerbrunn E, Chen Y, Didion J, Yu M, Smela E, Bruck HA (2015). Thermal imaging using polymer nanocomposite temperature sensors. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, 212: 2239- 2245.
- Seah. KHW, Sharma SC, Girish BM, Lima SC (1996). Wear characteristics of as-cast ZA-27/graphite particulate composites. *Materials & Design* 17: 63- 67.

- Seki K (2010). Development of RuO₂/Rutile-TiO₂ Catalyst for Industrial HCl Oxidation Process. *Catalysis Surveys from Asia*, 14: 168- 175.
- Sekkoum K, Cheriti A, Taleb S, Belboukhari N (2016). FTIR spectroscopic study of human urinary stones from El Bayadh district (Algeria). *Arabian Journal of Chemistry*, 9: 330– 334.
- Sharma A, Dubey A, Kurchania R (2016). Vinyl carbazole (VC) functionalized mesoporous silica polymer nanocomposites (SBA/VC) for the antibacterial activity studies. *Journal of Porous Materials*, 23:851- 855.
- Sharma P, Bhatti T (2010). A review on electrochemical double-layer capacitors. *Energy Convers Manag*, 51: 2901- 2912.
- Sharma R, Pandey RR, Gupta AA, Kar S, Dhayal M (2012). In situ amino acid functionalization and microstructure formation of hydroxyapatite nanoparticles synthesized at different pH by precipitation route. *Materials Chemistry and Physics*, 133: 718- 725.
- Shen J, Yang C, Li X, Wang G (2013). High-Performance Asymmetric Supercapacitor Based on Nanoarchitected Polyaniline/Graphene/Carbon Nanotube and Activated Graphene Electrodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5: 8467- 8476.
- Shi G, Rouabhia M, Wang Z, Dao LH, Zhang Z (2004). A novel electrically conductive and biodegradable composite made of polypyrrole nanoparticles and polylactide. *Biomaterials*, 25: 2477- 2488.
- Shin HJ, Kim KK, Benayad A, Yoon SM, Park HK, Jung IS, Jin MH, Jeong HK, Kim JM, Choi JY, Lee YH (2009). Efficient Reduction of Graphite Oxide by Sodium Borohydride and Its Effect on Electrical Conductance. *Adv. Funct. Mater.*, 19: 1987- 1992.
- Shirakawa H, Louis EJ, MacDiarmid AG, Chiang CK, Heeger AJ (1977). Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. *Chemical Communications*, 0: 578- 580.
- Simon P, Burke A (2008). Nanostructured carbons: double-layer capacitance and more. *Electrochem. Soc. Interface*, 17: 38- 44.
- Snauwaert P, Lazzaroni R, Riga J, Verbist JJ (1990). A photoelectron spectroscopic study of the electrochemical processes in polyaniline. *Journal of Chemical Physics* 92: 2187.
- Snook GA, Kao P, Best AS (2011). Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. *J. Power Sources*, 196: 1- 12.

- Sofer Z, Simeka P, Pumera M (2013). Complex organic molecules are released during thermal reduction of graphite oxides. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15: 9257- 9264.
- Song H-K, Hwang H-Y, Lee K-H, Dao LH (2000). Effect of pore size distribution on the frequency dispersion of porous electrodes. *Electrochimica Acta*, 45: 2241- 2257.
- Soni M, Kumar P, Kumar R, Sharma SK, Soni A (2017). Photo-catalytic reduction of oxygenated graphene dispersions for supercapacitor applications. *J. Phys. D Appl. Phys.*, 50: 124003.
- Spyrou K, Rudolf P (2014). *An Introduction to Graphene V*. Georgakilas (Ed.), *Functionalization of Graphene* (first ed.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1-20.
- Spanou S, Pavlatou EA (2010). Pulse electrodeposition of Ni/nano-TiO₂ composites: effect of pulse frequency on deposits properties. *J. Appl. Electrochem.*, 40: 1325.
- Stankovich S, Dikin DA, Piner RD, Kohlhaas KA, Kleinhammes A, Jia Y, Wu Y, Nguyen SBT, Ruoff RS (2007). Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 45: 1558- 1565.
- Stankovich S, Dikin DA, Piner RD, Kohlhaas KA, Kleinhammes A, Jia Y, Wu Y, Nguyen ST, Ruoff RS (2012). Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Nanoscale*, 4: 1558- 1565.
- Staroszczyk H, Sztuka K, Wolska J, Wojtasz-Pająk A, Kołodziejska I (2014). Interactions of fish gelatin and chitosan in uncrosslinked and crosslinked with EDC films: FT-IR study. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 117: 707– 712.
- Staudenmaier L (1898). Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 31: 1481- 1487.
- Stejskal J, Gilbert RG (2002). Polyaniline. Preparation of a conducting polymer (IUPAC technical report). *Pure and Applied Chemistry*. 74: 857- 867.
- Stern O (1924). The theory of the electrolytic double shift. *Z Elektrochem, Angew Phys Chem*, 30: 508- 516.
- Stillier M, Barzola-Quiquia J, Esquinazi P, So S, Hwang I, Schmuki P, Böttner J, Estrela-Lopis I (2017). Electrical transport properties of polycrystalline and amorphous TiO₂ single nanotubes. *Nano-Struct. Nano-Objects*, 10: 51- 56.
- Stobinski L, Lesiak B, Zemek J, Jiricek P, Biniak S, Trykowski G (2010). Studies of oxidized carbon nanotubes in temperature range RT–630 °C by the infrared and electron spectroscopies. *Journal of Alloys and Compounds* 505: 379– 384.

- Stoller MD, Ruoff RS (2010). Best practice methods for determining an electrode material's performance for ultracapacitors. *Energy & Environmental Science*, 3: 1294– 1301.
- Su H, Zhang H, Liu F, Chun F, Zhang B, Chu X, Huang H, Deng W, Gu B, Zhang H, Zheng X, Zhu M, Yang W (2017). High power supercapacitors based on hierarchically porous sheet-like nanocarbons with ionic liquid electrolytes. *Chemical Engineering Journal*, 322:73- 78.
- Sun XJ, Li JG (2007). Friction and wear properties of electrodeposited nickel-titania nanocomposite coatings. *Tribol. Lett.*, 28: 223.
- Syed AA, Dinesan MK (1991). Review: polyaniline-A novel polymeric material. *Talanta*, 38: 815- 837.
- Syed Zainol Abidin SNJ, Azman NHN, Kulandaivalu S, Sulaiman Y (2017). Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) doped with carbon materials for high-performance supercapacitor: A comparison study. *J. Nanomater.*, 8: 1- 13.
- Syrový T, Kuberský P, Sapurina I, Pretl S, Bober P, Syrová L, Hamáček A, Stejskal J (2016). Gravure-printed ammonia sensor based on organic polyaniline colloids. *Sensors Actuators, B Chem.*, 225: 510- 516.
- Tao S, Hong B, Kerong Z (2007). An infrared and Raman spectroscopic study of polyanilines co-doped with metal ions and H⁺. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 66: 1364- 1368.
- Tehrani RMA, Ghani SA (2012). MWCNT-Ruthenium oxide composite paste electrode as non-enzymatic glucose sensor. *Biosensors and Bioelectronics*, 38: 278- 283.
- Teng H, Chang Y-J, Hsieh C-T (2001). Performance of electric double-layer capacitors using carbons prepared from phenol-formaldehyde resins by KOH etching. *Carbon*, 39: 1981- 1987.
- Tiwaria A, Kumar R, Prabaharan M, Pandey RR, Kumari P, Chaturvedi A, Mishra AK (2010). Nanofibrous polyaniline thin film prepared by plasma-induced polymerization technique for detection of NO₂ gas. *Polymers for Advanced Technologies*, 21: 615- 620.
- Trivedi DC (1997). Polyanilines H.S. Nalwa (Ed.), *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Wiley, 2: 505.
- Trogadas P, Fuller TF, P. Strasser P (2014). Carbon as catalyst and support for electrochemical energy conversion. *Carbon*, 75: 5- 42.
- Uchoyuk B, Karakisla M, Sacak M (2012). Preparation of poly(o-toluidine)/ polyacrylonitrile composite fibres using CrO₃. *Indian J. Fibre Tex. Res.*, 37: 120- 126

- Vazquez S, Lukic SM, Galvan E, Franquelo LG, Carrasco JM (2010). Energy storage systems for transport and grid applications. *IEEE Trans Ind Electron*, 57: 3881– 3895.
- Veerapandian M, Yun KS (2010). Ultrasonochemically conjugated metalloid/triblock copolymer nanocomposite and subsequent thin solid laminate growth for surface and interface studies. *Langmuir*, 26: 14216- 14222.
- Verbrugge M, Liu P (2005). Microstructural analysis and mathematical modeling of electric double-layer supercapacitors. *Journal of the Electrochemical Society*, 152: 79- 87.
- Von Helmholtz H (1879). Studien über elektrische grenzschichten. *Ann Phys*, 243: 337- 382.
- Wallace G, Spinks G (2007). Conducting polymers — bridging the bionic interface. *Soft Matter*, 3: 665- 671.
- Wallace GG (2009). *Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Polymer Systems*. Boca Raton, United States: CRC Press.
- Wang C, Xiong Y, Wang H, Sun Q (2018). All-round utilization of biomass derived all-solid-state asymmetric carbon-based supercapacitor. *Journal of Colloid and Interface Science*, 528: 349-359.
- Wang C-H, Lin S-S (2004). (Preparing an active cerium oxide catalyst for the catalytic incineration of aromatic hydrocarbons. *Appl. Catal. A Gen.*, 268: 227- 233.
- Wang G, Yang Y, Han D, Li Y (2017). Oxygen defective metal oxides for energy conversion and storage. *Nanotoday*, 13: 23- 39.
- Wang GM, Lu XH, Ling YC, Zhai T, Wang HY, Tong YX, Li Y (2012). LiCl/PVA Gel Electrolyte Stabilizes Vanadium Oxide Nanowire Electrodes for Pseudocapacitors. *ACS Nano*, 6: 10296– 10302.
- Wang H, Lee H-W, Deng Y, Lu Z, Hsu PC, Liu Y, Lin D, Cui Y (2015). Bifunctional non-noble metal oxide nanoparticle electrocatalysts through lithium-induced conversion for overall water splitting. *Nature Communications*, 6: 7261- 7269.
- Wang H, Pilon L (2011). Accurate simulations of electric double layer capacitance of ultra microelectrodes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115: 16711- 16719.
- Wang H, Pilon L (2013). Mesoscale modeling of electric double layer capacitors with three-dimensional ordered structures. *J Power Sources*, 221: 252- 260.
- Wang S, Yu D, Dai L, Chang DW, Baek J-B (2011). Poly electrolyte-functionalized graphene as metal-free electrocatalysts for oxygen reduction. *ACS Nano*, 5: 6202- 6209.
- Wang SF, Yang H, Hsu Y, Hsieh C (2015). Effects of SnO₂, WO₃, and ZrO₂ addition on the magnetic and mechanical properties of NiCuZn ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 374: 381- 387.

- Wang X-F, Zhang H-P, Xiao X-Y, Chen H-Q (2005). Research progress of high specific surface area activated carbon. *J. Funct. Mater.*, 36: 975.
- Weng D, Lee HK, Levon K, Mao J, Scrivens WA, Stephens EB, Tour JM (1999). The influence of Buckminsterfullerenes and their derivatives on polymer properties. *Eur. Polym. J.*, 35: 867- 878.
- Wicaksana Y, Liu S, Scott J, Amal R (2014). Tungsten trioxide as a visible light photocatalyst for volatile organic carbon removal. *Molecules*, 19: 17747- 17762.
- Wigmans T (1989). Industrial aspects of production and use of activated carbons. *Carbon*, 27: 13- 22.
- Wong CHA, Ambrosi A, Pumera M (2012). Thermally reduced graphenes exhibiting a close relationship to amorphous carbon. *Nanoscale* 4: 4972– 4977.
- Wu M, Kempaiah R, Huang PJJ, Maheshwari V, Liu J (2011). Adsorption and desorption of DNA on graphene oxide studied by fluorescently labeled oligonucleotides. *Langmuir*, 27: 2731- 2738.
- Wu ZS, Wang D-W, Ren W, Zhao J, Zhou G, Li F, Cheng H-M (2010). Anchoring Hydrous RuO₂ on Graphene Sheets for High-Performance Electrochemical Capacitors. *Advanced Functional Materials*, 20: 3595- 3602.
- Xiao L, Kerry JG, Simon EM, Gordon GW (2009). Electrical stimulation promotes nerve cell differentiation on polypyrrole/poly (2-methoxy-5 aniline sulfonic acid) composites. *Journal of Neural Engineering*, 6: 065002.
- Xie L-H, Deng X-YU, Chen L, Chen S-F, Liu R-R, Hou X-YA, Wong K-Y, Ling QI-D, Huang W (2009). A π -Stacked and conjugated hybrid based on poly(N-vinylcarbazole) Postfunctionalized with terfluorene for stable deep-blue hole-transporting materials. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 47: 5221- 5229.
- Xu J, Zhou X, Chen M, Shi S, Cao Y (2018). Preparing hierarchical porous carbon aerogels based on enzymatic hydrolysis lignin through ambient drying for supercapacitor electrodes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 265: 258- 265
- Yan XB, Han ZJ, Yang Y, Tay BK (2007). NO₂ gas sensing with polyaniline nanofibers synthesized by a facile aqueous/organic interfacial polymerization. *Sensors Actuators B*, 123: 107- 113.
- Yang D, Bock C (2017). Laser reduced graphene for supercapacitor applications. *Journal of Power Sources*, 337:73- 81.

- Yang Y, Chiang K, Burke N (2011). Porous carbon-supported catalysts for energy and environmental applications: A short review. *Catalysis Today*, 178: 197- 205.
- Yao X, Kou X, Qiu J (2016). Nano-Al₂O₃/PANI composites with high negative permittivity. *Org. Electron.*, 39: 133- 137.
- Yin J, Cao H, Zhang J, Qu M, Zhou Z (2013). Synthesis and applications of γ -tungsten oxide hierarchical nanostructures. *Cryst Growth Des*, 13: 759- 769.
- Yu A, Chabot V, Zhang J (2013). Electrochemical supercapacitors for energy storage and delivery: fundamentals and applications. Taylor & Francis, Boca Raton.
- Yu M, Lin D, Feng H, Zeng Y, Tong Y, Lu X. (2017). Boosting the Energy Density of Carbon-Based Aqueous Supercapacitors by Optimizing the Surface Charge. *Angewandte Chemie International Edition*, 59: 5454- 459.
- Zequine C, Ranaweera CK, Wang Z, Singh S, Tripathi P, Srivastava ON, Gupta BK, Ramasamy K, Kahol PK, Dvornic PR, Gupta RK (2016). High Performance and Flexible Supercapacitors based on Carbonized Bamboo Fibers for Wide Temperature Applications. *Scientific Reports*, 6: 31704.
- Zhai W, Srikanth N, Kong LB, Zhou K (2017). Carbon nanomaterials in tribology. *Carbon*, 119: 150- 171.
- Zhang X, Wang X, Jiang L, Wu H, Wu C, Su J (2012). Effect of aqueous electrolytes on the electrochemical behaviors of supercapacitors based on hierarchically porous carbons. *Journal of Power Sources*, 216: 290- 296.
- Zhang J, Chen M, Li H, Li Y, Ye J, Cao Z, Fang M, Kuang Q, Zheng J, Xie Z (2018). Stable palladium hydride as a superior anode electrocatalyst for direct formic acid fuel cells. *Nano Energy*, 44: 127- 134.
- Zhao J, Xie Y, Yu C, Le Z, Zhong R, Qin Y, Pan J, Liu F (2013). Preparation and characterization of the graphene/carbon nanotube/ CoFe₂O₄/polyaniline composite with reticular branch structures. *Materials Chemistry and Physics*. 142: 395- 402.
- Zhao SH, Wu F, Yang LX, et al. (2010). A measurement method for determination of dc internal resistance of batteries and supercapacitors. *Electrochemistry Communications*, 12 (2): 242– 245.
- Zholobak NM, Ivanov VK, Shcherbakov AB, Shaporev AS, Polezhaeva OS, Baranchikov AYE, Spivak NYa, Tretyakov YuD (2011). UV-shielding property, photocatalytic activity and photocytotoxicity of ceria colloid solutions. *J. Photochem. Photobiol. B*, 102: 32- 38.

- Zhong C, Deng Y, Hu W, Qiao J, Zhang L, Zhang J (2015). A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews*. Vol., 44: 7431- 7920.
- Zhou XT, Lu HZ (2018). Studies on a novel anion-exchange membrane based on chitosan and ionized organic compounds with multiwalled carbon nanotubes for alkaline fuel cells. *Journal of Applied Polymer Science*, 135: 46323.
- Zhu H, Jin Y, Zhu H, Shen W, Xu Y, Zhou H (2015). Sintering, microstructures and magnetic properties of low temperature co-fired NiCuZn ferrites with B₂O₃ and WO₃ additions. *Materials Research Bulletin*, 61: 32- 35.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans yapma şansını veren ekibine dahil ettiği için yüksek lisans öğrenimimde bilgi birikimini ve desteğini benden esirgemeyen, sabırla ilgiyle bu süreci takip eden çok kıymetli danışman hocam Prof. Dr. Murat ATEŞ, üniversite öğrenimim boyunca bilgi birikimimde, donanımda büyük katkıları olan üniversite hocalarıma, yazdığım tez yazımında anlam bozukluğunu düzelten Türkçe Öğretmeni Filiz GÜNAL, benim kadar emeği geçen arkadaşım Özge KUZGUN, Alpay GARİP ve Ozan YÖRÜK, maddi manevi her zaman her koşulda yanımda olan varlıklarını hissetmemle bile mutlu ve güvende hissettiğim, annem Melahat YILDIRIM, babam Nihat YILDIRIM, kardeşim Burak YILDIRIM eş, dost ve tüm sevdiklerime sonsuz saygı, sevgi, şükran ve teşekkürlerimi sunuyorum. İyi ki varsınız.

Tezimin oluşmasında katkı sağlayan TÜBİTAK 1001 (117M042) numaralı proje ile TÜBİTAK'a desteklerinden dolayı ayrıca TEŞEKKÜR ederim.

ÖZGEÇMİŞ

14/05/1990 yılında Malkara/Tekirdağ'da doğdu. 1994 yılında Gelibolu / Çanakkale ilçesine taşındı. 1997 yılında Namık Kemal İlköğretim okulunda okudu ve 2004 yılında mezun oldu. 2004-2007 yılları arasında Mehmet Akif Ersoy Endüstri Meslek lisesini okudu. 2008-2010 yılları arasında Selçuk Üniversitesi Ereğli Kemal Akman Meslek Yüksekokulunda Elektronik Haberleşme Teknolojisi okudu. 2010-2012 yılları arasında Çanakkale 18 Mart Üniversitesi Biga Meslek Yüksekokulunda Gıda Teknolojisi okudu. 2012-2016 yılları arasında Denizli Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü 3. olarak mezun oldu. 2016 yılında Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümünde Yüksek Lisansa başladı.