



**rGO, rGO/MnO₂, rGO/CuO, rGO/MnO₂/PANI, rGO/CuO/PANI İKİLİ VE ÜÇLÜ
NANOKOMPOZİT SENTEZLERİ, SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARI**

ZERRİN DÜLGER

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

**Danışman: Prof. Dr. Murat ATEŞ
2023**

T.C.
TEKİRDAĞ NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



rGO, rGO/MnO₂, rGO/CuO, rGO/MnO₂/PANI, rGO/CuO/PANI İKİLİ VE ÜÇLÜ
NANOKOMPOZİT SENTEZLERİ, SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARI

ZERRİN DÜLGER

ORCID: 0000-0002-6977-128X

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Danışman: Prof. Dr. Murat ATEŞ

ŞUBAT-2023
Her hakkı saklıdır.

ÖZET

rGO, rGO/MnO₂, rGO/CuO, rGO/MnO₂/PANI, rGO/CuO/PANI İKİLİ VE ÜÇLÜ NANOKOMPOZİT SENTEZLERİ, SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARI

Zerrin DÜLGER

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Murat ATEŞ

Süperkapasitörler, geleneksel kapasitörlere kıyasla yüksek güç ve enerji yoğunlukları ve uzun ömürleri ile önem kazanmış ve daha fazla kullanılmaya başlamıştır. Süperkapasitörler için genellikle karbon ve karbon bazlı malzemeler, iletken polimerler ve metal oksitli malzemeler kullanılmıştır. Bu tez çalışmasının amacı yeni nanokompozit sentezleriyle süperkapasitör cihazlar geliştirmektir. İkili elektrot sistemleri ile süperkapasitör cihazlar üzerinde uygulanabilirliğini göstermek amacı ile rGO, rGO/MnO₂, rGO/CuO, rGO/MnO₂/PANI, rGO/CuO/PANI ikili ve üçlü nanokompozitler başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. SEM-EDX, FTIR-ATR, termal gravimetrik analiz (TGA-DTA), 4-nokta prob katı iletkenlik ölçümleri ve yüzey analizi (BET) gibi çeşitli karakterizasyon yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Elde edilen elektroaktif malzemeler süperkapasitör cihazlar yapılarak elektrokimyasal performansları (döngülü voltametri (CV), galvanostatik yükleme / boşalma (GCD) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri ile 3 farklı elektrokimyasal performans ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Stabilitate testleri 1000 döngüye kadar yapılarak süperkapasitör cihazın kararlılık testleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca eşdeğer devre analizleri $R(C(R(QR)))(CR)$ ile teorik ve deneysel veriler karşılaştırılarak elektrik devre parametreleri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: MnO₂, CuO, PANI, Süperkapasitör, İndirgenmiş grafen oksit, Eşdeğer devre

ABSTRACT

rGO, rGO / MnO₂, rGO / CuO, rGO / MnO₂ / PANI, rGO / CuO / PANI BINARY AND TERNARY NANOCOMPOSITE SYNTHESIS, SUPERCAPACITOR APPLICATIONS

Zerrin DÜLGER

Department of Chemistry

MSc. Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Murat ATEŞ

Nowadays, supercapacitors have been gained more importance than conventional capacitors due to their high power and energy densities and long lifetimes. Carbon and carbon-based materials, conductive polymers and metal oxides are generally used as electrode active materials for supercapacitors. The aim of this thesis study is to develop supercapacitor devices with new electrode active materials. Applicability of two electrode systems on supercapacitor devices were successfully showed with the synthesis of rGO, rGO/MnO₂, rGO/CuO, rGO/MnO₂/PANI, rGO/CuO/PANI binary and ternary nanocomposites. They were characterized using various characterization methods, such as SEM-EDX, FTIR-ATR, TGA-DTA, Four-point probe conductivity measurements and BET surface analysis. Electrochemical performances (cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge/discharge (GCD) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS)) measurements were carried out by designing supercapacitor devices. Stability tests were performed up to 1000 cycles and long-term stability of supercapacitor devices were carried out. In addition, electrical parameters were examined by fitting the theoretical and experimental data with equivalent circuit model analyses of R(C(R(QR)))(CR).

Keywords: MnO₂, CuO, PANI, Supercapacitor, Reduced graphene oxide, Equivalent circuit

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	i
İÇİNDEKİLER	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
SİMGELER DİZİNİ	viii
KISALTMALAR DİZİNİ	ix
TEŞEKKÜR	xi
1. GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	6
2. KULLANILAN MALZEME VE METOTLAR	8
2.1 Kullanılan malzemeler	8
2.2 Kullanılan cihazlar	8
3. MALZEME SENTEZLERİ	9
3.1 GO ve rGO sentezi	9
3.2 MnO ₂ sentezi	9
3.3 rGO/MnO ₂ nanokompozit sentezi	9
3.4 PANI sentezi	10
3.5 rGO/MnO ₂ /PANI nanokompozit sentezi	10
3.6 CuO sentezi	10
3.7 rGO/CuO sentezi	10
3.8 rGO/CuO/PANI nanokompozit sentezi	11
4. MALZEMELERİN KARAKTERİZASYONLARI	12
4.1 FTIR-ATR analizleri	12
4.2 SEM-EDX analizleri	13
4.3 AFM analizleri	18
4.4 TGA-DTA analizleri	20
4.5 BET analizleri	21
4.6 Katı iletkenlik analizleri	23
5. SÜPERKAPASİTÖR CİHAZ VE PERFORMANSLARI	25
5.1 Süperkapasitör cihaz yapımı	25
5.2 Elektrokimyasal ölçümler	25

5.2.1. CV ölçümleri.....	25
5.2.2. GCD ölçümleri.....	27
5.2.3. EES ölçümleri.....	30
5.2.4. Stabilite ölçümleri.....	33
6. EŞDEĞER DEVRE ANALİZLERİ.....	35
6.1 R(C(R(QR)))(CR) devre analizi.....	35
7. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	38
KAYNAKLAR.....	39
TEZDEN ÜRETİLMİŞ ESERLER.....	49
ÖZGEÇMİŞ.....	50



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. rGO, PANI, rGO/MnO ₂ , ve rGO/MnO ₂ /PANI malzeme ve nanokompozitlerinin EDX analizleri.....	15
Çizelge 4.2. rGO, PANI, rGO/CuO, ve rGO/CuO/PANI malzeme ve nanokompozitlerinin EDX analizleri.....	17
Çizelge 4.3. rGO, PANI, rGO/MnO ₂ , ve rGO/MnO ₂ /PANI malzeme ve nanokompozitlerinin AFM analizleri.....	18
Çizelge 4.4. rGO, PANI, rGO/CuO, ve rGO/CuO/PANI malzeme ve nanokompozitlerinin AFM analizleri.....	19
Çizelge 4.5. rGO, PANI, rGO/MnO ₂ , rGO/MnO ₂ /PANI nanokompozitlerinin BET analizleri.....	21
Çizelge 4.6. rGO, PANI, rGO/CuO, rGO/CuO/PANI nanokompozitlerinin BET analizleri...	23
Çizelge 4.7. Katı iletkenlik ölçümlerinden elde edilen rGO, PANI, rGO/MnO ₂ , rGO/MnO ₂ /PANI nanokompozitlerinin elektrik özellikleri.....	24
Çizelge 4.8. Katı iletkenlik ölçümlerinden elde edilen rGO, PANI, rGO/CuO, rGO/CuO/PANI nanokompozitlerinin elektrik özellikleri.	24
Çizelge 4.9. GCD ölçümlerinden elde edilen rGO, PANI, rGO/MnO ₂ ve rGO/MnO ₂ /PANI nanokompozitlerinin C _{sp} , E, P ve ESR değerleri.....	29
Çizelge 4.10. GCD ölçümlerinden elde edilen rGO, PANI, rGO/CuO ve rGO/CuO/PANI nanokompozitlerinin C _{sp} , E, P ve ESR değerleri.	30
Çizelge 4.11. EES ölçümlerinden elde edilen rGO, rGO/MnO ₂ ve rGO/MnO ₂ /PANI nanokompozitlerinin elektriksel özellikleri.....	35
Çizelge 4.12. EES ölçümlerinden elde edilen rGO, rGO/CuO ve rGO/CuO/PANI nanokompozitlerinin elektriksel özellikleri.....	36

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3. 1. 1. Grafen oksitin indirgenme reaksiyonu (Subhashree, Swaraj, Sumit, Srirupa ve Monalisa, 2018).	9
Şekil 4. 2. rGO, PANI, rGO/MnO ₂ ve rGO/MnO ₂ /PANI malzeme ve nanokompozitlerinin FTIR-ATR spektrumları.....	12
Şekil 4. 3. rGO, rGO/CuO,PANI, ve rGO/CuO/PANI malzeme ve nanokompozitlerinin FTIR-ATR spektrumları.....	13
Şekil 4. 4. a) rGO, büyütme:5 µm, ek: 2 µm, b) PANI, büyütme:5 µm, ek: 2 µm, c) rGO/MnO ₂ büyütme:5 µm, ek: 2 µm, ve d) rGO/MnO ₂ /PANI, büyütme:5 µm, ek: 2 µm, malzeme ve nanokompozitlerinin SEM görüntüleri.....	14
Şekil 4. 5. a) rGO, b) PANI, c) rGO/MnO ₂ , d) rGO/MnO ₂ /PANI nanokompozitlerinin EDX görüntüleri. Ek: C, N, Mn, O elementleri.....	14
Şekil 4. 6. a) rGO, b) PANI, c) rGO/CuO, ve d) rGO/CuO/PANI, malzeme ve nanokompozitlerinin SEM görüntüleri.....	16
Şekil 4. 7. a) rGO, b) PANI, c) rGO/CuO, d) rGO/CuO/PANI nanokompozitlerinin EDX görüntüleri.....	17
Şekil 4. 8. a) rGO, b) PANI, c) rGO/MnO ₂ , ve d) rGO/MnO ₂ /PANI, malzeme ve nanokompozitlerinin AFM görüntüleri.....	18
Şekil 4. 9. a) rGO, b) PANI, c) rGO/CuO, ve d) rGO/CuO/PANI, malzeme ve nanokompozitlerinin AFM görüntüleri.....	19
Şekil 4. 10. rGO, PANI, rGO/MnO ₂ ve rGO/MnO ₂ /PANI, malzeme ve nanokompozitlerinin a) Termal gravimetrik analizi (TGA), b) Diferansiyel termal analizi (DTA).....	20
Şekil 4. 11. rGO, PANI, rGO/CuO ve rGO/CuO/PANI, malzeme ve nanokompozitlerinin a) Termal gravimetrik analizi (TGA), b) Diferansiyel termal analizi (DTA).....	20
Şekil 4. 12. a) rGO, PANI, rGO/MnO ₂ ve rGO/MnO ₂ /PANI nanokompozitlerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği, b) rGO/PANI, rGO/MnO ₂ ve rGO/MnO ₂ /PANI nanokompozitlerinin gözenek boyutu dağılımları.....	21
Şekil 4. 13. a) rGO, PANI, rGO/CuO ve rGO/CuO/PANI nanokompozitlerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği, b) rGO/PANI, rGO/CuO ve rGO/CuO/PANI nanokompozitlerinin gözenek boyutu dağılımları.....	22
Şekil 4. 14. rGO için CV grafikleri, a) 2-75 mV×s ⁻¹ , b) 100-1000 mV×s ⁻¹ , PANI için c) 2-75 mV×s ⁻¹ , d) 100-1000 mV×s ⁻¹ , rGO/MnO ₂ nanokompoziti için e) 2-75 mV×s ⁻¹ , f) 100-1000 mV×s ⁻¹ , rGO/MnO ₂ /PANI nanokompoziti için g) 2-75 mV×s ⁻¹ , h) 100-1000 mV×s ⁻¹	26

- Şekil 4. 15. a) rGO, rGO/MnO₂ nanokompoziti ve PANI, b) rGO/MnO₂/PANI nanokompozitin C_{sp} 'ye karşı tarama hızı grafikleri. CV ölçümleri 0.002 V×s⁻¹'den 1 V×s⁻¹'e kadar alınmıştır. Tüm süperkapasitörlerde 1 M H₂SO₄ elektrolit çözeltisi kullanılmıştır.....26
- Şekil 4. 16. a) rGO, b) PANI, c) rGO/CuO nanokompoziti ve d) rGO/CuO/PANI nanokompozitin CV grafikleri. Tarama hızı 2-1000 mV×s⁻¹ de ölçümler alınmıştır.....27
- Şekil 4. 17. GCD ölçüm grafikleri, a) rGO, b) PANI, c) rGO/MnO₂ nanokompoziti ve d) rGO/MnO₂/PANI nanokompozit. Süperkapasitör cihaz performansları 2 elektrotlu sistemde sırasıyla 0.015, 0.03, 0.075 ve 0.15 A×g⁻¹ sabit akım yoğunluğunda alınmıştır.....28
- Şekil 4. 18. GCD ölçüm grafikleri, a) rGO, b) PANI, c) rGO/CuO nanokompoziti ve d) rGO/CuO/PANI nanokompozit. Süperkapasitör cihaz performansları 2 elektrotlu sistemde farklı sabit akım yoğunluğunda alınmıştır.....29
- Şekil 4. 19. EES ölçümleri Nyquist grafiği için, a) PANI, rGO/MnO₂ ve rGO/MnO₂/PANI nanokompozitleri, b) rGO, c) Bode-Magnitude grafikleri, d) Bode-faz grafikleri, e) Admitans grafikleri. Süperkapasitör cihazlar için 1 M H₂SO₄ çözeltisinde 1 mHz ile 100 kHz frekans aralığında deneyler gerçekleştirilmiştir.....31
- Şekil 4.20. EES ölçümleri Nyquist grafiği için, a) rGO, PANI, rGO/CuO ve rGO/CuO/PANI nanokompozitleri, b) Bode-Magnitude grafikleri, c) Bode-faz grafikleri, d) Admitans grafikleri. Süperkapasitör cihazlar için 1 M H₂SO₄ çözeltisinde 1 mHz ile 100 kHz frekans aralığında deneyler gerçekleştirilmiştir.....32
- Şekil 4. 21. rGO, PANI, rGO/MnO₂ ve rGO/MnO₂/PANI nanokompozitlerinin stabilite grafikleri. Ölçümler 1000 defa yükleme/boşalma ile CV metodu ile 1 M H₂SO₄ elektrolit çözeltisinde 100 mV×s⁻¹ tarama hızında alınmıştır.33
- Şekil 4. 22. rGO, rGO/CuO ve rGO/CuO/PANI nanokompozitlerinin stabilite grafikleri. Ölçümler 1000 defa yükleme/boşalma ile CV metodu ile 1 M H₂SO₄ elektrolit çözeltisinde 100 mV×s⁻¹ tarama hızında alınmıştır.....34
- Şekil 4. 23. Bode-magnitude grafikleri için R(C(R(R(QR)))) (CR) devresinin eşdeğer devre modeli, a) rGO, b) rGO/MnO₂ ve c) rGO/MnO₂/PANI nanokompozitleri.....35
- Şekil 4. 24. Bode-magnitude grafikleri için R(C(R(QR)))) (CR) devresinin eşdeğer devre modeli, a) rGO, b) rGO/CuO ve c) rGO/CuO/PANI nanokompozitleri.....36

SİMGELER DİZİNİ

A	Amper
F	Farad
Ω	Ohm
P	Güç Yoğunluğu
E	Enerji Yoğunluğu
t	Zaman
θ	Faz Açısı
Y'	Gerçek İletkenlik
-Y''	Hayali İletkenlik
Z'	Gerçek Direnç
-Z''	Hayali Direnç
Z	Empedans Modülü
μl	Mikrolitre
M	Molar
V	Volt
L	Litre
f	Frekans
eV	Elektro Volt
α	Ayrışma Derecesi
$^{\circ}\text{C}$	Santigrad Derece
nm	Nanometre
cm	Santimetre
I	Deşarj Akımı
R	Direnç
v	Tarama Hızı
DI	Deiyonize
t_c	Şarj Süresi
t_d	Deşarj Süresi
ΔV	Potansiyel Aralığı

KISALTMALAR DİZİNİ

APS	Amonyum Persülfat
GO	Grafen Oksit
CuO	Bakır (II) Oksit
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
FTIR	Fourier-transform İnfared Spektroskopisi
GRAM	Gram
KMnO ₄	Potasyum Permanganat
rGO	İndirgenmiş Grafen Oksit
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu
MnO ₂	Mangandioksit
DTA	Diferansiyel Termal Analizi
H ₂ SO ₄	Sülfürik Asit
HCl	Hidroklorik Asit
NaOH	Sodyum Hidroksit
NH ₄ F	Amonyum Florür
PANI	Polianilin
BET	Yüzey Alanı Ölçümü
EDX	Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi
KOH	Potasyum Hidroksit
TGA	Termal Gravimetrik Analizi
DİP	Doğal İletken Polimer
NH ₃	Amonyak
H ₂ O ₂	Hidrojen Peroksit
EDX	Enerji Dağılımlı X-ışınları Spektroskopisi
EES	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopik
C _{dl}	Çift Katmanlı Kapasitans
C _{sp}	Spesifik Kapasitans

CPE	Sabit Faz Elemanı
ESR	Eşdeğer Seri Direnç
EÇKK	Elektrokimyasal Çift Katmanlı Kapasitör
EÇK	Elektrokimyasal Çift Katmanlı
CV	Döngüsel Voltametri
GCD	Galvanostatik Şarj / Deşarj
$\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$	Bakır Sülfat Penta Hidrat
EDLC	Elektrik Çift Katman Kapasitör
RuO_2	Rutenyum Oksit
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Etil Alkol
CH_3OH	Metil Alkol
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	Aseton

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimimde çalışmalarımnda, planlamalarımnda bilgisini ve desteğini benden esirgemeyen, yüksek lisans yapma şansı vererek bitireceğime her zaman inanan Sayın Prof.Dr. Murat ATEŞ hocama teşekkürlerimi borç bilirim. Ayrıca yüksek lisans öğrenimime başlamamda bana maddi ve manevi desteğini esirgemeyen babam Sami PANDIR, annem Zehra PANDIR, her zaman yanımda olan eşim Ender DÜLGER ve oğlum Demir DÜLGER'e sevgi ve teşekkürlerimi sunuyorum. İyi ki varsınız.

Zerrin DÜLGER

Kimyager

1. GİRİŞ

Süperkapasitörler enerji ve güç yoğunluğu bakımından konvensiyonel kapasitörlere göre daha yüksek değerlere sahiptirler. Ayrıca diğer enerji depolama aygıtlarına göre daha hızlı yükleme ve boşalma kabiliyetine sahiptirler (Karimi vd., 2020). Bu özellikleri ile konvensiyonel kapasitörler ile pil/bataryalar arasında yer alırlar (Eeu vd., 2013).

Fosil yakıtlar hızla tükenmektedir. 2035 yılında 18,30 milyar ton petrol eşdeğeri (BTOE)'ye yaklaşması tahmin edilmektedir (Singh vd., 2015). Bu fazla tüketimden dolayı karbon salınımı ve karbon ayak izinde hızla artış olmaktadır. Son yıllarda biyoyakıt kaynakları dışında, yenilenebilir enerjiler (rüzgar, güneş vb.) elektrik üretmede kullanılmaktadır. Bu enerjinin depolanması için piller (Wang vd., 2013; Fang vd., 2021), yakıt hücreleri ve elektrokimyasal süperkapasitörler (Tasnin ve Saikia, 2018) büyük önem kazanmıştır. Özellikle süperkapasitörler hızlı yükleme performanslarından dolayı öne çıkmaktadırlar ve birçok alanda kullanılmaktadırlar (Street vd., 1983).

Süperkapasitörlerin elektrokimyasal sonuçları, cihaz yapımı için birçok faktörden (elektrolit, elektrot vb.) etkilenir. Bu malzemelerin kimyasal yapısı (yüzey büyüklüğü, por büyüklüğü ve yapıdaki fonksiyonel gruplar) aygıt performansı üzerinde son derece önemli etkiye sahiptirler. Süperkapasitörler için mekanizma 3 şekilde açıklanabilir. Bunlar, 1) elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler (EÇKK), 2) yalancı (pseudo) kapasitörler ve 3) hibrit kapasitörlerdir.

1.1. Literatür Özeti

Elektrikli Çift Katmanlı Süperkapasitör:

EÇKK'ler konvensiyonel kapasitör mekanizmasına benzerdir (Guidi vd.,2008). Geniş ara yüzey alanına sahip olmaları nedeniyle fazla miktarda enerji depolayabilirler. Bu mekanizmada elektrot / elektrolit ara yüzeyinde polarizasyon nedeniyle meydana gelen yükleme ayrılmasının sonucu olarak üretilir (Samartzis vd., 2023). Biriken yük ara yüz boyunca doğrudan gerçekleşir.

Helmholtz (Helmholtz 1879) EÇKK modelinde elektrot-elektrolit ara yüzeyindeki atomik mesafede eşit ayrılmaları sağlayarak iki karşıt yük tabakası oluşturulur (Petreus vd., 2008; (Kruusma vd.,2016). 1957 yılından itibaren General Electric'in sulu elektrolit gözenekli

karbon elektrotlar olarak modifiye edilmiştir. Araya bir membran kullanılmıştır (Ania vd., 2009). Bu modifikasyon Gouy ve Chapman (Gouy 1910) tarafından yükün hem elektrolit hem de katman boyunca sürekli olması gerekliliği düşünülerek yapıldı (Burke 2007). Bu model yüksek kapasitans değerleri sağlamaktadır. Stern modeline göre iyonlar iç kısımda bulunan kompakt katman (Stern katmanı) ve dış katman (difüz katman) dan oluşmaktadır (Endo vd., 2001). Kompakt katmandan iyonların ayrımı iç ve dış Helmholtz düzleminin bölünerek ayrılması ile elde edilir (Xu vd., 2007).

Literatürde karbon nanotüpler (KNT) açık bir merkezi kanalı olan karışık ağlar nedeniyle daha yüksek kapasitans değerler vermektedir (Pankaj vd., 2017). Ayrıca literatürde metal oksitlerde yüksek enerjili EÇKK'lerin oluşturulmasını sağlamak için yüksek spesifik kapasitans ve düşük direnç sağlamaktadırlar (Shaikh vd., 2018).

Pseudo Süperkapasitör:

Pseudokapasitörler, pseudo elektrotta enerjinin yükselmesini Faradaik redoks reaksiyonları nedeniyle sağlarlar (Zhao vd., 2008). Bu kapasite tamamen elektrostatik özellikte olmayıp, sulu miktarda aktif malzemenin elektrokimyasal şarj transferinin sonucu olarak ortaya çıkar. Enerji depolama redoks reaksiyonlarından kaynaklandığından pseudokapasitans bir aküye benzerdir (Xu vd., 2007; Balducci vd., 2004). Pseudokapasitif davranış Faradik yük depolama mekanizmasının uygulandığı elektrot yüzeyinde oluşur (Fang vd., 2010). Pseudokapasitör elektrotlar metal oksitler, karbon bazlı malzemeler ve iletken polimerlerden, karbon bazlı hetero atomlar (Zhang vd., 2008) gibi iletken polimerler, (Qin vd., 2011), polianilin (PANI) (Nallappan ve Gopalan 2018), oluşurlar. Diğer geçiş metali oksitleri (Uvarov vd., 2010) ve elektrosorbe edilmiş hidrojene sahip nano gözenekli karbonlar yalancı kapasite gösterir (Fang vd., 2006). Redoks reaksiyonlarının sebebi termodinamik niteliktedir (Banerjee ve Sharma 2013). Kapasitans, RuO₂ (Li ve He 2019), Co₃O₄, vanadyum nitrür (Frackowiak ve Begium 2001), mangan oksit (Cottineau vd., 2006), seryum oksit (Oskueyan vd., 2019) vb. metal oksitlerin elektrosorpsiyon veya redoks reaksiyonları gibi reaksiyonlardan ileri gelir. Cl⁻, Br⁻, vb. elektrot yüzeyindeki anyonların elektrosorpsiyon reaksiyonu ile birlikte katkıda bulunur (Chen vd., 2017).

Yüzeyde adsorpsiyon ve gözenek boyutları ile ilgili kimyasal affinitesi ile elektrolit malzemenin bazı kimyasal emme reaksiyonları pseudokapasite verir (Lota ve Frackowiak 2009; (Reddy vd., 2009).

Hibrit Süperkapasitör:

Hibrit süperkapasitörler enerji yoğunluğu $20-30 \text{ Wh} \times \text{kg}^{-1}$ arasındadır (Burke 2007). Hibrit süperkapasitörlerde EÇKK enerji yoğunluğunun artması ile uygun elektrot, elektrolit seçimi sonucu yüksek elektrokimyasal performans elde edilir. Tez çalışmasında hibrit süperkapasitörler kullanılmıştır (Wang vd., 2016). Hibrit süperkapasitörlerde Faradaik ve Faradaik olmayan malzemeler kullanılabilir (Naoi ve Nagano 2013). Böylece süperkapasitör aygıtların potansiyel pencereleri artabilmektedir (Machida vd., 2008).

Literatürde hibrit süperkapasitörlerin sınıflandırılmasına ile ilgili açıklamalar mevcuttur (Cericola ve Kötz 2012). Cericola ve Kötz'e göre hibrit süperkapasitörler simetrik ve asimetrik yapıda olabilirler. Her iki sistemde kullanılan elektrot aktif malzemesine göre üstünlükleri vardır. Asimetrik sistemin hibrit süperkapasitörlerde güç performansı ve elektrolit direncine karşı olan iç direnç elektrolit seri direnci (ESR) (Park vd., 2002) ile avantajları vardır. Uzun döngü performansları daha zayıftır. Sonuç olarak hibrit süperkapasitörlerin elektrokimyasal performansı elektrot ve elektrolit madde seçimine oldukça bağlıdır (Ye vd., 2021).

Metal Oksitler:

Metal oksitler iyi optik, elektrik ve elektronik özellikleri nedeni ile elektrot aktif malzemesi olarak kullanılmaktadırlar (Uppuluri vd., 2018). Metal oksitler başta enerji olmak üzere sensör, fotokataliz gibi alanlarda kullanılmaktadırlar (Sun vd., 2016). Metal oksit nanomalzemeleri hazırlama teknolojisinin nanomalzemelerin mikro yapı ve makroskobik özelliklerine oldukça bağlı olduğu bilinmektedir. Metal oksit nanopartikülerinin sentezinde kullanılan yöntemler; solvotermal veya hidrotermal ve buhar fazı yaklaşımı gibi zengin bir çeşitlilikte yöntemler literatürde mevcuttur (Wojnarowicz vd.,2018).

Metal Oksit Sentezi:

Laboratuvar çalışmalarının ilerlemesiyle birçok araştırmacı, çeşitli metal oksitlerin sentezinde yenilikçi teknikler kullanmışlardır. Bu materyalleri sentezlemek için yeni yaklaşımlar ve yeni protokollerde de değişikliklere ihtiyaç duyulmaktadır. Metal oksit sentezi ile ilgili olarak en yaygın kullanılan teknik olan mikrodalga yöntemi tez çalışmasında kullanılmıştır. Günümüzde metal oksitlerin mikrodalga yöntemiyle sentezlenmesi oldukça popülerdir.

Mikrodalga Destekli Yöntem:

Mikrodalga yöntemiyle, farklı malzeme sentezlerinin kullanımları artmaktadır. Metal oksitlerin mikrodalga tekniği ile sentezlenmesi enerji depolama uygulamaları için ilk tercih olabilmektedir (Xia vd., 2014). Toplu ve sürekli akışlı mikrodalga ısıtma sistemlerini içeren ve iyi bilinen iki farklı mikrodalga ısıtma modu vardır. Her iki teknikte eşit derecede yararları olan ve nanomalzemeleri hazırlamakta tercih edilmektedir (Meher vd., 2011). Mikrodalga yöntemi kullanımı ile zamandan tasarrufun yanında, aynı zamanda maliyet etkin olduğu ve ek olarak malzemelerin partikül büyüklüğü ve morfolojisinin kontrol edilmesine yardımcı olduğu bilinmektedir (Hwang vd., 2005). Mikrodalga yöntemi metal bazlı kompozit malzemeleri sentezlemek için kullanılabilir (Vijayakumar vd., 2015).

Bakır oksit (CuO), geçiş metalleri ile bant aralığı 1.2 eV'lik olan bir p tipi yarı iletken olarak ve çeşitli yüksek sıcaklıktaki süper iletkenlerde ve dev manyeto dirençli malzemelerde kullanılabilirler (Lignier vd., 2012). Geniş yüzey alanlı ve potansiyele sahip CuO nanoyapıları, mikro veya dökme yöntemlerinden elde edilenden farklı olan üstün fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptirler. CuO nanoyapıları yeni nesil şarj edilebilir lityum-iyon piller için elektrot malzemeleri olarak kullanılabilirler (Song vd., 2011). Ayrıca, yüksek UV absorbanası, düşük termal emisyon, nispeten iyi elektriksel özellikler ve yüksek taşıyıcı konsantrasyonları güneş pillerinin üretimi için tercih edilebilirler (Kislyuk ve Dimitriev 2008). CuO metal oksitleri farklı alanlarda da kullanılabilirler. Örneğin, gaz sensörleri (Choi vd., 2019), nano-akışkan (Zhou vd., 2010), biyo-sensörler (Rahman vd., 2010), enerjik malzemeler (Rossi vd., 2007), alan emisyonları (Zhu vd., 2005), süperkapasitörler (Chakraborty vd., 2018), foto-detektörler (Wang vd., 2011), inorganik kirleticilerin (Yu vd., 2012), fotokatalizin (Liu vd., 2012), ve manyetik depolama ortamının (Kumar vd., 2000), uzaklaştırılması dahil birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır (Zhang vd., 2008; (Zhou ve Li 2012; Rout vd., 2007). CuO 'nun süperhidrofobik özellikleri, bu malzemeleri Lotus'da kendi kendini temizleyen kaplamalar gibi etkileyici malzemeler olarak ortaya koymaktadır (Mumm vd., 2009; Ching vd., 1989). Cu₂O, çeşitli eksitonik seviyeler sergileyen, kübik yapı (uzay grubu, = pn₃m) hem iyonik hem de kovalent yapıdaki kırmızımsı p tipi bir yarı iletken (Ito vd., 1998). CuO, Cu₂O'dan daha yüksek elektrik iletkenliğine sahiptir. Ancak daha düşük mobiliteye sahip olduğu raporlanmıştır (Jayatissa vd., 2009; Debbichi vd., 2012). Son yıllarda, Cu₂O ve CuO'nun morfoloji uygulaması detaylı araştırılmıştır (Filipic̆ ve Cvelbar 2012). Ayrıca, CuO, Cu₂O'dan daha karardır.

İletken Polimer:

Doğal iletken polimerler (DİP'ler), yalıtkan polimerlerin tersine herhangi bir metalik dolgu ilavesi olmadan elektrik ileten özellikli polimerlerdir (Fakirov 2018; Saçak, 2002). DİP'lerle ilgili ilk çalışmalar McDiarmid ve grubu tarafından halojenlerle doplama yapılarak poliasetilenin iletkenliğinin artırılmasıyla başlanmıştır (Shirakawa vd., 1977; Chiang vd., 1977). Katkılanmamış bir poliasetilenin normal şartlarda cis (CH)_x ve trans (CH)_x izomerleri için iletkenlik değerleri sırasıyla, 1.7×10^{-9} S/cm ve 4.4×10^{-5} S/cm'dir (Ferraro ve Williams, 1987). Poliasetilen iyodür ile katkılandığında iletkenliği 1.43×10^5 S/cm'dir ve bu değer yaklaşık olarak bakırın iletkenliğiyle aynıdır. Bundan kaynaklı iletkenliğin 10^{14} mertebesinde artması demektir (Naarmann ve Theophilou, 1987). McDiarmid, Shirakawa ve Heeger'e DİP'lerin icadı için 2000 yılında Nobel Kimya Ödülü verilmiştir. Literatürde, polipirol (Júnior vd., 2019, Ates vd., 2022), polianilin (Pati vd., 2019), politiyofen (Kula vd., 2019) ve daha sonra poli(3,4-etilendioksiyofen) (Ni vd., 2019) gibi diğer konjuge polimerlerle çok sayıda yayın yapılmıştır (Nezakati vd., 2018). İletken polimerler, miyokard dokusunun yenilenmesini destekleyen veya kalp pili olarak kullanılan sentetik yapı iskelelerinde önemli bir bileşen olarak kullanılmıştır (Nezakati vd., 2018). İletken polimerler, parkinson hastalığı gibi nörolojik hastalıkların tedavisi içinde kullanılmaktadırlar. Ayrıca, biyosensörlerden ve biyo-düzenleyicilerden ilaç dağıtım sistemlerine ve sinir protezlerine kadar, iletken polimerlerin diğer birçok potansiyel kullanımları vardır (Yang vd., 2017). Yeni iletken polimerler, politiyofen (Diaz, 1981; Tourillon ve Garnier, 1982), polifuran (Tourillon ve Garnier, 1982), polipirol (Diaz, 1979), poli-p-fenilen (Grem, 1992), poli-p-fenilen vinilen (Burroughes vd., 1990), polifloren (Berthelot ve Simonet, 1985) ve polianilin (PA) (Mac Diarmid ve Epstein, 1989)'dir.

PANI İletken Polimer:

Polianilin ilk çalışmalarda, anilini oksitleyerek elde edilmiştir. Polianilin ile ilgili yol gösterici olarak yapılan ilk çalışma, Jazefowicz ve arkadaşları tarafından yapılmış ve daha sonra da değişik elektrokimya çalışma grupları tarafından bu konuyla ilgili bir çok problem sonuçlanabilmiştir (Mac Diarmid vd., 1985; Genies vd., 1985). Polianilin ile ilgili çalışmaların büyük bir kısmı sulu ortamda yapılmıştır. İlk defa Runge tarafından elde edilmiş olan polianilin, daha sonra Fritzsche tarafından anilin siyahı olarak isimlendirilmiş ve analiz edilmeye çalışılmıştır (Genies vd., 1990; Özaslan, 2004; Uzun, 2006).

İndirgenmiş Grafen Oksit (rGO):

Grafen bazlı karbon malzemeler, yüksek yüzey alanları ($\sim 2630 \text{ m}^2/\text{g}$), iyi elektrokimyasal stabiliteleri, yüksek adsorpsiyon kapasiteleri, yüksek gerilme mukavemetleri (130 GPa) (Asl ve Namdar, 2019), düşük özdirençlerine $10^{-6} \Omega \times \text{cm}$, iyi katalitik aktivite gibi avantajlarından dolayı kullanılmıştır (Kamat, 2011; Geim ve Novoselov 2007).

Tezde karbon bazlı indirgenmiş grafen oksit (rGO), geçiş metal oksitlerinden (CuO ve MnO₂) ile iletken polimerlerden polianilin'den (PANI) oluşan hibrit nanokompozit sentezlenmiştir.

Nanokompozit:

Nanokompozitler birden fazla malzemenin tek malzeme haline getirilmesiyle oluşur (Thostenson vd., 2005) ve genellikle 100 nm'den küçük boyuta sahip olan malzemelerdir (Hasnain ve Nayak, 2019). Sentezlenmeleri fiziksel olarak karıştırma, film dökümü, jelleşme, çökeltme, koloidal yapı, ve elektrospınleme ile olabilmektedir (Zheng vd., 2015; Kasirga vd., 2012; Hu vd., 2014).

1.2 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Grafitten başlayarak grafen oksit (GO) ve mikrodalga metodu kullanılarak indirgemesi sonucu indirgenmiş grafen oksit (rGO), indirgenmiş grafen oksit ile mangan dioksit (rGO/MnO₂), indirgenmiş grafen oksit ile bakır oksit (rGO/CuO), indirgenmiş grafen oksit ile mangan dioksit ve polianilin (rGO/MnO₂/PANI), indirgenmiş grafen oksit ile bakır (II) oksit ve polianilin (rGO/CuO/PANI) ikili ve üçlü nanokompozitleri sentezlenmiştir. FTIR-ATR, SEM,-EDX, BET yüzey alanı ve por büyüklüğü, katı iletkenlik ve TGA-DTA analizleri uygulanmıştır. İki elektrotlu süperkapasitör cihazlar yapılmıştır. Süperkapasitör cihazların elektrokimyasal performans testleri CV, GCD ve EES gibi yöntemlerle gerçekleştirilip hibrit süperkapasitörlerden elde sonuçların eşdeğer devre modellemesi gerçekleştirilmiştir. Süperkapasitör alanında gerçekleştirilen bu tez çalışması ile enerji depolama alanına önemli katkılar sağlayacağına inanmaktayız. Elde ettiğimiz ikili ve üçlü nanokompozitlerden süperkapasitörler yüksek elektrokimyasal performans göstermişlerdir. Sonraki araştırmalarla ticarileştirilmesi sağlanabilirse tezin ulusal ekonomiye önemli katkı sağlayacağı düşünülmektedir. Hedeflenen süperkapasitör cihazlar endüstride çok önemli olan enerji depolama ve pil teknolojileri ile birçok farklı disiplinlerdeki alanlara yardımcı olabilecektir.

Buna örnek olarak, robot, araba, uçak ve uzay teknolojilerinde kullanılabilir. Bu tez çalışmamızda yeni geliştirilen nanokompozit sentezleriyle yüksek elektrokimyasal performans gösteren süperkapasitör cihazlar geliştirilmiştir. Süperkapasitörlerin devre simülasyon programları ile elektrik devre parametreleri detaylı olarak yorumlanabilmiştir.



2. KULLANILAN MALZEME VE METOTLAR

2.1 Kullanılan Malzemeler

KMnO₄ (≥ 99.0 Sigma Aldrich), Grafit (Sigma Aldrich), CuSO₄×5H₂O (≥ 99.0 Sigma Aldrich), H₂O₂ (%35-37 Sigma Aldrich), Amonyum persülfat (≥99.9 Sigma Aldrich), methanol (≥99.8 sigma Aldrich), sülfürik asit (≥ 99.9 Sigma Aldrich), anilin (≥99.0, ANI, Sigma Aldrich), hidroklorik asit (Sigma Aldrich), amonyak (%99.0-99.4, Merck) and NaOH (%95-97 Sigma Aldrich), CH₃OH (Sigma-Aldrich), C₂H₅OH (Sigma Aldrich) and aseton (Merck) malzemelerin sentezlerinde kullanılmak üzere temin edildi.

2.2 Kullanılan Cihazlar

Tez çalışmasında, potansiyostat/Galvanostat cihazı (IVIUMSTAT model) kullanıldı. Malzemelerin karakterizasyonları için FTIR-ATR cihazı (Bruker, Vertex 70 ATR) malzemelerin kızılötesi ışınları altında spektroskopik ölçümlerinde, SEM-EDX (Fei, Quanta FEG 250) malzemelerin morfolojik görüntüleme analizlerinde, BET yüzey analizleri malzemelerin por büyüklükleri ve yüzey alanları, TGA-DTA malzemelerin bozunma sıcaklıkları (degradasyon) ve ısıl davranışlarını ve AFM (NanoMagnetics Instruments) analizleri malzemelerin yüzey pürüzlüklerini ve rms değerleri hakkında bilgiler vermektedirler.

Ayrıca, katı iletkenlik cihazı (Qiatek, FFP 4), ultrasonik banyo (Elma, E3OH, Elmasonic), deiyonize su makinesi (purelab Option-Q, Elga, CV25), vakum fırını (Qiatek, QVO55), pres makinesi (MTI Corporation, YLJ-24T), mikrodalga fırın (Bosch, HMT84G421), manyetik karıştırıcı (Heidolph) ve dijital kumpas (Mitutoyo) deney süresince çeşitli aşamalarında kullanılmıştır.

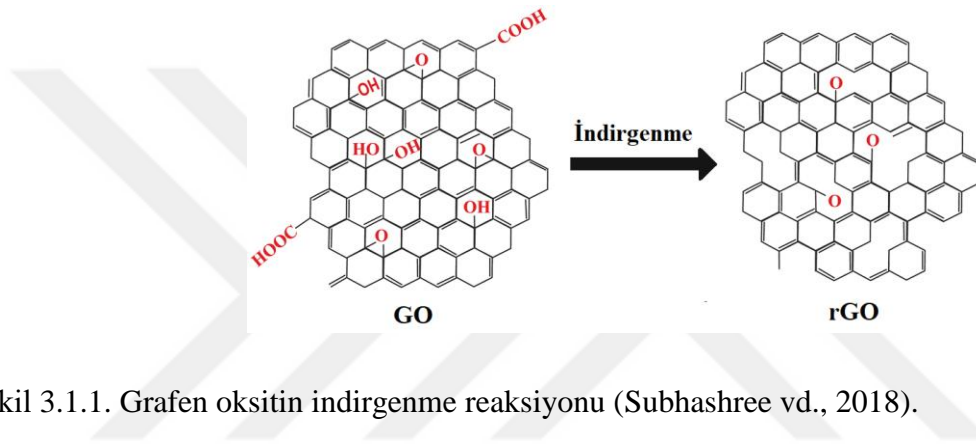
3. MALZEME SENTEZLERİ

3.1 GO ve rGO Sentezi

Grafitten başlayarak grafen oksit (GO) Hummers metodunu modifiye ederek sentezlenmiştir (Ates vd., 2019).

3.1.1 İndirgenmiş Grafen Oksit (rGO) Sentezi

Grafen oksitin (GO) mikrodalga fırında mikrodalga işlemi ile (180 Watt'da 10 dk) indirgenmesi sonucu indirgenmiş grafen oksit (rGO) elde edilmiştir (Ates vd., 2019).



Şekil 3.1.1. Grafen oksitin indirgenme reaksiyonu (Subhashree vd., 2018).

3.2 MnO₂ Sentezi

63,2 mg KMnO₄ ve 14,8 mg NH₄F bir beher içine alınır ve 50 ml destile su içerisinde çözünür. Çözelti autoklav içerisine aktarılır ve 180°C'de 48 saat süreyle hidrotermal işleme maruz bırakılır. Elde edilen katı süzülür ve oda sıcaklığında kurutulur.

3.3 rGO/MnO₂ Sentezi

rGO/MnO₂ nanokompoziti hidrotermal metod ile hazırlanacaktır. 0,3 gram GO alınır ve 50 ml destile su içerisinde 2 saat sonikasyon ile dispers edilir. Daha sonra 63,2 mg KMnO₄ ve 14,8 mg NH₄F karıştırma altında GO çözeltisine ilave edilir. Elde edilen karışım autokalva aktarılır ve 180°C'de 48 saat süreyle hidrotermal işlem uygulanır. Elde edilen katı toplanır ve 180 Watt'da 10 dakika indirgenerek rGO/MnO₂ elde edilir.

3.4 PANI Sentezi

0.1M 100 ml anilin monomeri DI su içerisinde çözüldü. Başka bir beher içerisinde 200 mg Amonyum persülfat (APS) 10 ml 2 M H_2SO_4 ile karıştırıldı. APS çözeltisi polimerizasyonu başlatmak için anilin monomerinin üzerine yavaş yavaş eklendi. 60 °C'de 8 saat karıştırılarak yeşil renkli çökelti oluştu. Oluşan PANI birkaç kez DI su, metil alkol, etil alkol ile yıkanarak filtre kâğıdından süzüldü ve 80 °C'de etüvde kurutuldu.

3.5 rGO/MnO₂/PANI Nanokompozit Sentezi

Elde edilen GO/MnO₂ nanokompozitinin anilin monomeri ile polimerleşmesi için 1,1 M anilin 1 M HCl ile 0,625 g Amonyum persülfat (APS) başlatıcı ile 4 saat süresince oda sıcaklığında karıştırılarak 95 °C'de 4 saat boyunca hidrotermal işleme tabi tutuldu. Daha sonra 180 Watta 10 dakika süresince GO/MnO₂/PANI nanokompozitindeki GO indirgenerek rGO/MnO₂/PANI nanokompoziti elde edildi. Elde edilen nanokompozit hidroklorik asit (HCl), etil alkol (C₂H₅OH), amonyak (NH₃) ve DI su çözücüleri ile safsızlıklardan yıkanarak giderildi.

3.6 CuO Sentezi

CuO nano-yapılarındaki son gelişmelere geniş bir alandaki uygulamalar için yapı taşı olarak odaklanılmaktadır. Bu alanlar Li iyon bataryalar, süperkapasitörler, sensörler, güneş pilleri, foto-detektörler, kataliz, nano-akışkan, nano-enerjik malzemeler, alan emisyonları, süperhidrofobik yüzeyler ve arsenik ve organik kirleticilerin atık sudan uzaklaştırılması gibi uygulama alanlarını içerirler.

CuO metal oksitleri ısı işlem uygulayarak ultrasonikasyon metodu ile sentezlendi. Bunun için 2,4 g bakır sülfat penta hidrat (CuSO₄×5H₂O), 100 ml DI suda çözüldürüldü. Karışıma 100 ml, 0,2 M NaOH çözeltisi eklendi ve 2 saat süresince ultrasonikasyon işlemine tabi tutuldu. 60 °C ısıtma işlemi uygulandı. Sentezlenen koyu kahverengi çöken madde santrifüj ve DI suda yıkanıp, 80 °C de etüvde 24 saat kurutuldu.

3.7 rGO/CuO Nanokompozit Sentezi

GO (0,5 g) 200 ml DI suda ile 40 dakika süresince ultrasonikasyon ile dispers edildi. Bakır sülfat penta hidrat (CuSO₄×5H₂O, 2,5 g) karışıma 4 saat süresince, 1:1 amonyum hidroksit koyu mavi rengine dönüşüncüye kadar damla damla ilave edildi. Karışım 24 saat

karıştırılarak bekletildi ve dekante edildi. Daha sonra damla damla 0.1 M iyonik NaOH çözeltisi ilavesi ile karışımın rengi siyaha döndürüldü. Baz etkisi sonucu GO, rGO ya indirgendi. Elde edilen ürün bir kaç defa DI su ve son olarak etil alkol ile yıkanarak süzgeç kağıdın da süzüldü. 100 °C de vakum etüvünde kurutulularak rGO/CuO nanokompoziti elde edildi.

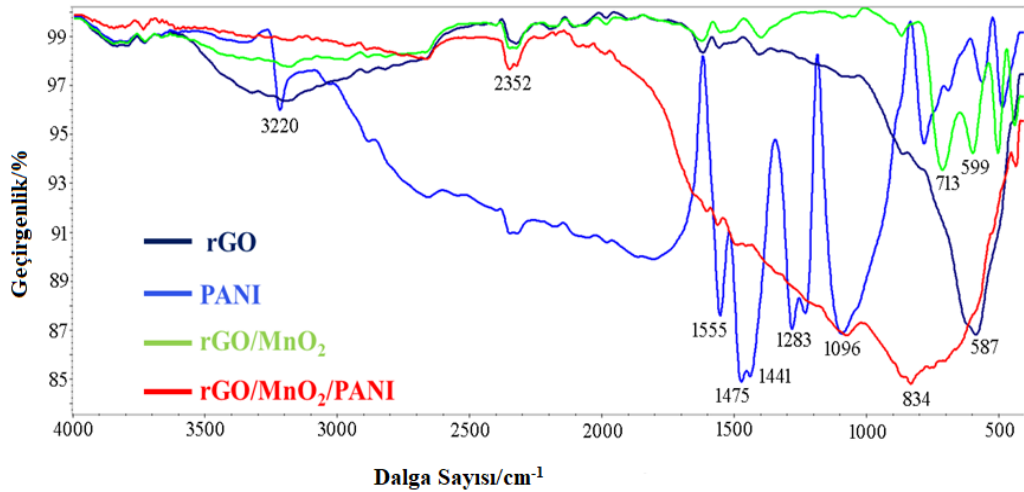
3.8 rGO/CuO/PANI Nanokompozit Sentezi

5 mg GO ile, 8 ml DI su ile dispers edilip, 0,1 M $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ ve 0,1 M, 100 ml PANI monomeri, 25 ml su içinde çözünüp eklendi. Ayrı bir beherde 200 mg Amonyum persülfat (APS), 10 ml, 2 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde oda sıcaklığında homojen dağılım sağlanarak damla damla ilk çözelti ile 5 saat süresince magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Çözelti pH'ı, 2 M KOH ilavesiyle oldukça bazik hale getirildi. pH=13 ve 90 °C'de hidrazin hidrat indirgeyici ilavesiyle 2 saat süresince karıştırıldı ve GO indirgendi. Elde edilen GO/CuO/PANI nanokompoziti DI su, metil alkol, etil alkol, ve aseton gibi çözücülerle yıkanarak safsızlıklardan giderildi (Ates vd., 2019; Chodankar vd., 2017).

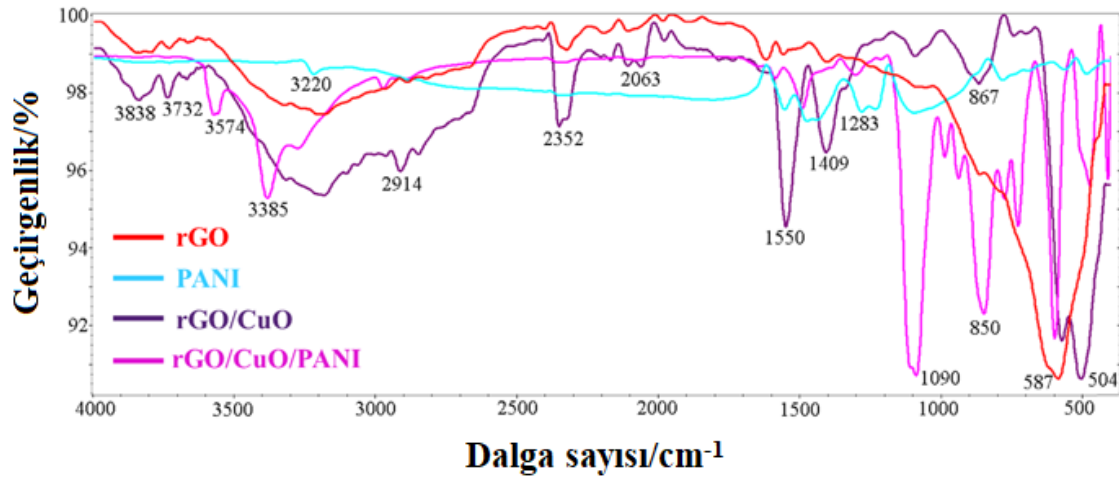
4. MALZEMELERİN KARAKTERİZASYONLARI

4.1 FTIR-ATR Analizleri

rGO, PANI, rGO/MnO₂ ve rGO/MnO₂/PANI malzeme ve nanokompozitlerinin FTIR-ATR spektrumları Şekil 4.1'de verilmiştir. rGO/MnO₂/PANI nanokompozitleri için 834, 713 ve 869 cm⁻¹'deki pikler O-C=O gerilme bağına ait olup, rGO/MnO₂ nanokompozitleri (Stankovich vd., 2007; , Low vd., 2015) ve GO malzemeleri için 587 cm⁻¹'deki pike karşılık gelmektedir (Deveraj vd Munichandraiah, 2008). rGO/MnO₂ nanokompozitleri için 441, 531 ve 599 cm⁻¹ ve rGO/MnO₂/PANI nanokompozitleri için 435 cm⁻¹'deki pikler Mn-O (Jamal vd., 2016) ve Mn-O-Mn bağlarının gerilme titreşimine karşılık gelmektedir (Chen ve He, 2008). PANI için 1096, 1233 ve 1283 cm⁻¹'deki pikler elektron delokalizasyonuna atıfta bulunarak N=Q=N (Q, kinit halkayı veya C-N gerilme titreşimlerini belirtir) ile ilgilidir (Gao vd., 2014; Fei vd., 2009). 1555, 1475 ve 1441 cm⁻¹'deki pikler sırasıyla benzonoid ve kinit halkalarının titreşimine karşılık gelir (Hung vd., 2010). rGO/MnO₂ için 1624 cm⁻¹ ve rGO/MnO₂/PANI nanokompozitleri için 1606 cm⁻¹'deki piklerde bazı kaymalar vardır. 2352 cm⁻¹ civarındaki tepe noktası, C-H bağının gerilme titreşimlerini ortaya çıkartır (Zheng vd., 2010). rGO/MnO₂'e ait 2352 cm⁻¹'deki pik rGO için sırasıyla 2351 cm⁻¹ ve 2326 cm⁻¹ değerlerine kaymaktadır. Ayrıca, 3220 cm⁻¹ civarındaki absorpsiyon pikleri PANI için N-H gerilme titreşimlerine aittir (Kim vd., 2012; Biswas vd., 1999).



Şekil 4. 2. rGO, PANI, rGO/MnO₂ ve rGO/MnO₂/PANI malzeme ve nanokompozitlerinin FTIR-ATR spektrumları

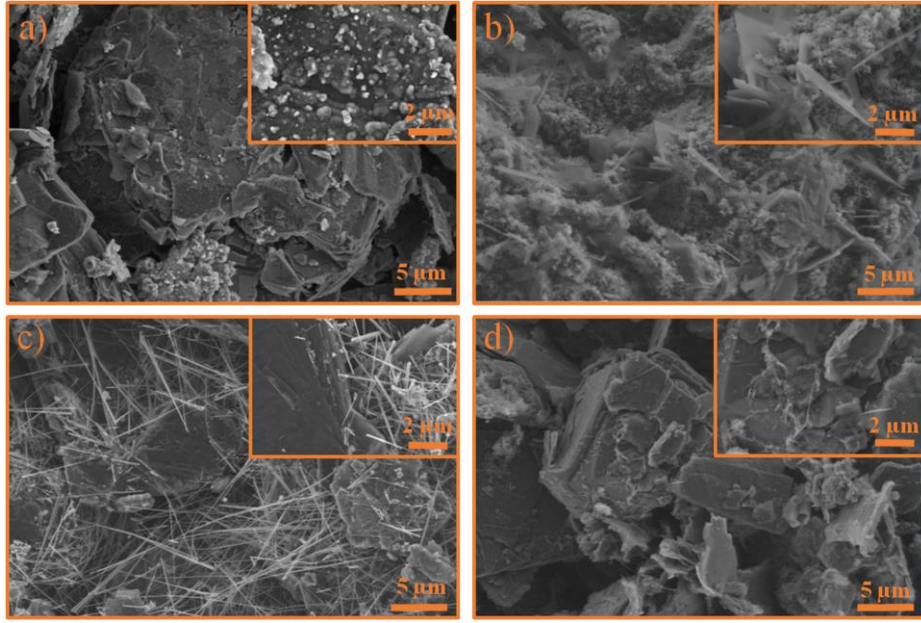


Şekil 4. 3. rGO, rGO/CuO, PANI, ve rGO/CuO/PANI malzeme ve nanokompozitlerinin FTIR-ATR spektrumları

rGO, PANI, rGO/CuO ve rGO/CuO/PANI nanokompozitlerinin FTIR-ATR spektrumları Şekil 4.2 ve Çizelge 4.1'de verilmiştir. 867 cm^{-1} ve 850 cm^{-1} 'deki pikler rGO/CuO ve rGO/CuO/PANI nanokompozitlerinin O-C=O gerilme bağına karşılık gelmektedir (Low vd., 2015). PANI için 3220 cm^{-1} 'deki N-H gerilme titreşimine ait absorpsiyon pikleri rGO/CuO/PANI nanokompozitinde 3385 cm^{-1} değerine kaymıştır (Jeon vd., 2010). rGO/CuO nanokompoziti için $\sim 2352 \text{ cm}^{-1}$ C-H bağının gerilme titreşimini göstermektedir. Bu pik rGO için 2326 cm^{-1} 'de elde edilmiştir. rGO/CuO/PANI için 1090 cm^{-1} 'deki pik N=Q=N (Q, kinoa halkayı veya C-N gerilme titreşimini gösterir. rGO/CuO nanokompoziti için 1550 cm^{-1} ve rGO için 1620 cm^{-1} , PANI için 1555 cm^{-1} ve rGO/CuO/PANI nanokompoziti için 1492 cm^{-1} 'e karşılık gelen pikler benzoid ve kinoa halkalarının titreşimine karşılık gelmektedir.

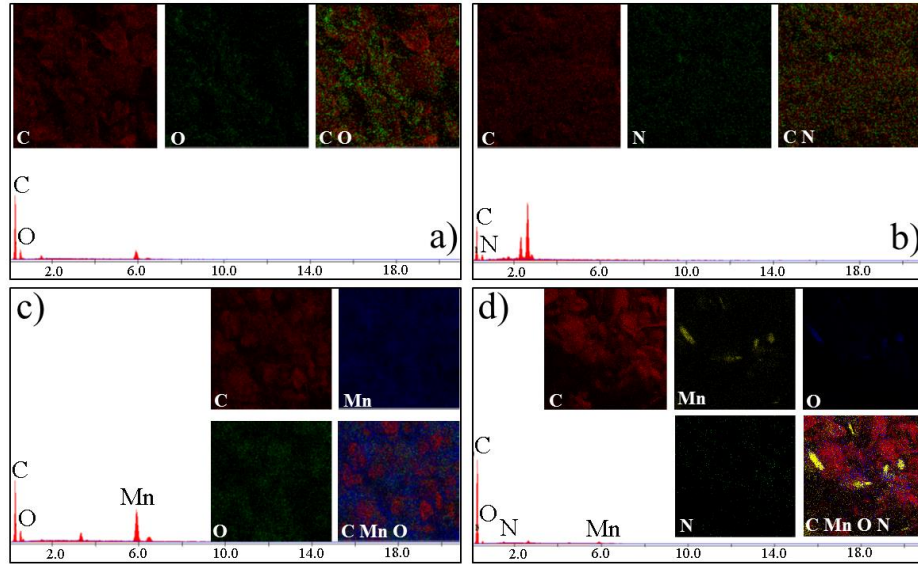
4.2 SEM-EDX Analizleri

rGO, PANI, rGO/MnO₂ ve rGO/MnO₂/PANI malzemelerinin SEM görüntüleri Şekil 4.3'te verilmiştir. rGO'nun SEM görüntüsü incelendiğinde kırışık ve kıvrımlı morfolojiye sahiptir (Liu vd., 2020) (Şekil 4.3a). PANI Şekil 4.3b ile Şekil 4.3d rGO/MnO₂/PANI nanokompoziti benzer morfoloji göstermektedir. rGO/MnO₂ nanokompozitinde rGO tabakalı yüzeyin üzerinde çubuk benzeri bir yapı vardır (Şekil 4.3c). Bu yapı MnO₂ nanopartiküllerinden kaynaklanmaktadır. rGO/MnO₂/PANI nanokompozitinde bu çubuk yapıları görülmemektedir. Aynı şekilde de PANI SEM görüntülerinde de mevcut değildir (Şekil 4.3b). Dolayısıyla PANI yüzeyde çubuk malzemeyi kapatmaktadır.



Şekil 4.4. a) rGO, büyütme:5 μm, ek: 2 μm, b) PANI, büyütme:5 μm, ek: 2 μm, c) rGO/MnO₂ büyütme:5 μm, ek: 2 μm, ve d) rGO/MnO₂/PANI, büyütme:5 μm, ek: 2 μm, malzeme ve nanokompozitlerinin SEM görüntüleri.

Enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi (EDX) element haritalama analizinde malzemelerin karbon elementine ait ağırlıkça yüzdelerinin birbirinden farklı olduğu görülmektedir. Bu element haritalama analizleri malzemelerin yüzdesel birleşim dağılımını anlamak için yapılmıştır (Şekil 4.4).

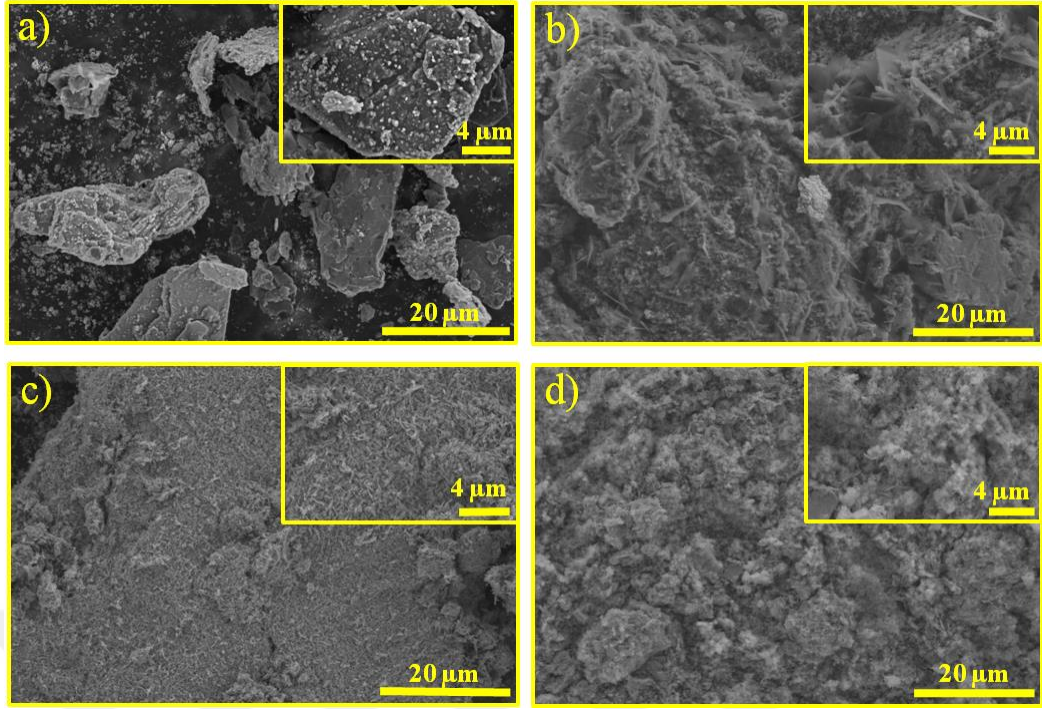


Şekil 4.5. a) rGO, b) PANI, c) rGO/MnO₂, d) rGO/MnO₂/PANI nanokompozitlerinin EDX görüntüleri. Ek: C, N, Mn, O elementleri.

Çizelge 4.1. rGO, PANI, rGO/MnO₂, ve rGO/MnO₂/PANI malzeme ve nanokompozitlerinin EDX analizleri.

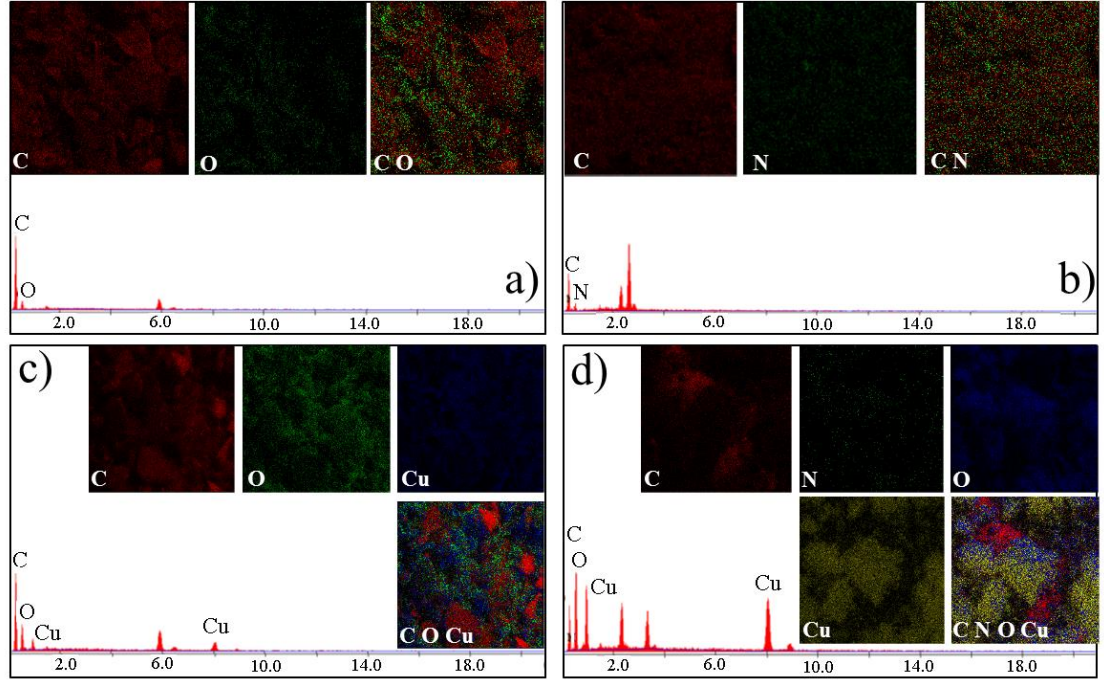
Elementler	Malzemelerin ağırlıkça vüzdeleri / %			
	rGO	PANI	rGO/MnO ₂	rGO/MnO ₂ /PANI
C	73.83	71.25	68.90	87.02
O	26.17	-----	28.03	10.13
N	-----	28.75	-----	2.54
Mn	-----	-----	3.07	0.31

Şekil 4.5a-d'de farklı renklere EDX görüntüleri bulunmaktadır. C, N, Mn ve O elementlerine ait ağırlıkça yüzde bileşimlerini veren görüntüler Şekil 4.4 ve Çizelge 4.1'de verilmiştir. Karbon elementine ait ağırlıkça yüzde rGO için % 73.83, PANI için % 71.25, rGO/MnO₂ için % 68.90 ve rGO/MnO₂/PANI nanokompoziti için % 87.02'dir. Öte yandan N elementi PANI için %28.75 ve rGO/MnO₂/PANI nanokompozitleri için %2.54 ağırlık yüzdesine sahiptir. Ancak Çizelge 4.1'de verildiği gibi rGO ve rGO/MnO₂ nanokompozitleri için Mn elementi yoktur. Ayrıca Mn elementinin renk yoğunluğunun en zayıf olması, Mn elementinin ağırlık yüzdesinin rGO/MnO₂/PANI nanokompozitinde minimum olduğunu gösterir (Çizelge 4.1).



Şekil 4.6. a) rGO, b) PANI, c) rGO/CuO, ve d) rGO/CuO/PANI, malzeme ve nanokompozitlerinin SEM görüntüleri.

rGO, PANI, rGO/CuO ve rGO/CuO/PANI nanokompozitlerinin SEM görüntüleri Şekil 4.6'da verilmiştir. rGO parça parça buruşuk ve kıvrık bir görünüme sahiptir. Sentez sırasında tek nano-tabaka halinde elde edilmediği görülmektedir. Bu durum aglomerasyonların olması ile açıklanabilir (Liu vd., 2020). Literatürde PANI'nin çubuk benzeri bir yapıya sahip olduğu bildirilmiştir (Imran vd., 2014). rGO/CuO nanokompoziti saf PANI SEM görüntüsüne göre daha homojen ve tabaka halinde gözlemlenirken (Şekil 4.6c), rGO/CuO/PANI nanokompozitinde grafen katmanları üzerinde dağılmış PANI globülleri ile pürüzlü bir yüzey gözlemlenmiştir (Şekil 4.6d). Ayrıca saf PANI'deki gibi birkaç çubuk benzeri yapı rGO/CuO/PANI nanokompozit SEM görüntüsünde de vardır.



Şekil 4.7. a) rGO, b) PANI, c) rGO/CuO, d) rGO/CuO/PANI nanokompozitlerinin EDX görüntüleri.

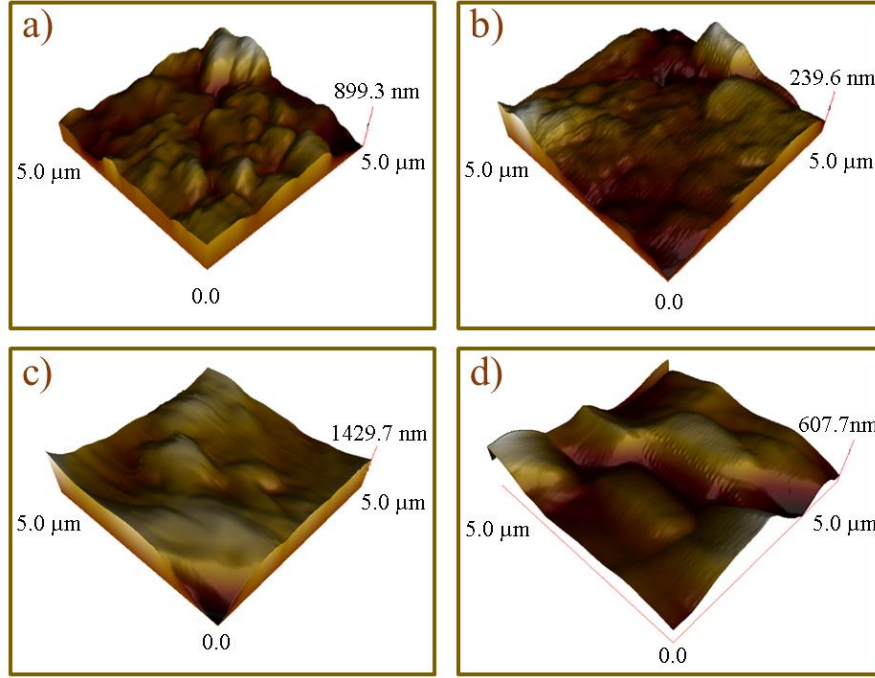
Çizelge 4.2. rGO, PANI, rGO/CuO, ve rGO/CuO/PANI malzeme ve nanokompozitlerinin EDX analizleri.

Elementler	Malzemelerin ağırlıkça yüzdeleri / %			
	rGO	PANI	rGO/CuO	rGO/CuO/PANI
C	76.94	72.55	61.30	33.43
O	23.06	-----	37.82	59.17
N	-----	27.45	-----	3.27
Cu	-----	-----	0.88	4.13

Şekil 4.7a-d'de farklı renklerde EDX görüntüleri bulunmaktadır. C, N, Cu ve O elementlerine ait ağırlıkça yüzde bileşimlerini veren görüntüler Şekil 4.5 ve Çizelge 4.2'de verilmiştir. Karbon elementine ait ağırlıkça yüzde rGO için % 76.94, PANI için % 72.55, rGO/CuO için % 61.30 ve rGO/CuO/PANI nanokompoziti için % 33.43'dir. Öte yandan N elementi PANI için %27.45 ve rGO/CuO/PANI nanokompozitleri için %3.27 ağırlık yüzdesine sahiptir. Ayrıca Cu elementi rGO/CuO için %0.88 ve rGO/CuO/PANI nanokompozitleri için %4.13 oranlarına sahiptir (Çizelge 4.2).

4.3 AFM Analizleri

rGO, PANI, rGO/MnO₂ ve rGO/MnO₂/PANI nanokompozitlerinin atomik kuvvet mikroskobu (AFM) görüntüleri Şekil 4.7 ve Çizelge 4.3'te verilmiştir.

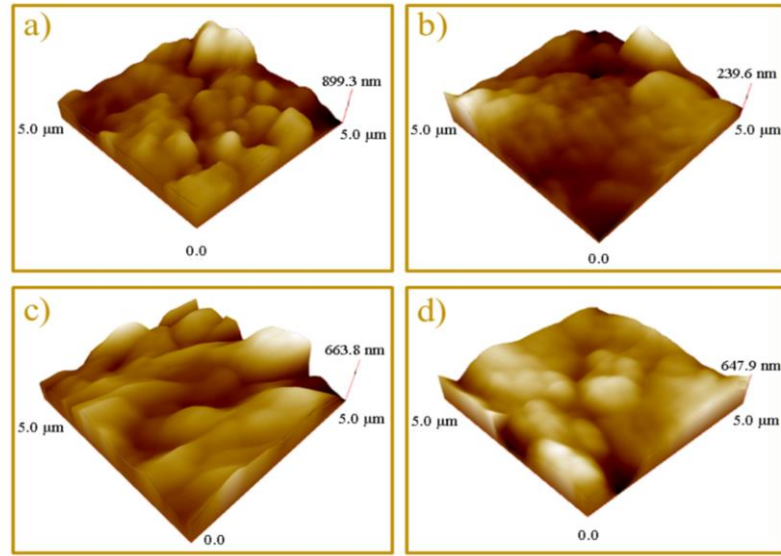


Şekil 4.8. a) rGO, b) PANI, c) rGO/MnO₂, ve d) rGO/MnO₂/PANI, malzeme ve nanokompozitlerinin AFM görüntüleri.

Çizelge 4.3. rGO, PANI, rGO/MnO₂, ve rGO/MnO₂/PANI malzeme ve nanokompozitlerinin AFM analizleri.

Numune adı	Karekök ortalama (R _q)/nm	Ortalama (R _a)/nm	Maksimum (R _p)/nm
rGO	125.72	93.54	899.33
PANI	35.74	27.32	239.58
rGO/MnO ₂	160	130	1430
rGO/MnO ₂ /PANI	100	80	1050

rGO, PANI, rGO/MnO₂ ve rGO/MnO₂/PANI nanokompozitlerinin ortalama karekök değerleri (rms) sırasıyla 125.7; 35.74; 160 ve 100 nm olarak tespit edilmiştir. Bu değerler malzemelerin pürüzlülüğü hakkında bilgi vermektedir. PANI'den (rms:35.74 nm, rGO/MnO₂'ye (rms: 160 nm) ve rGO/MnO₂/PANI'ye (rms:100 nm) rms pürüzlülüğündeki artış, film pürüzlülüğünü arttırabilen rGO dolgu partiküllerinin varlığına bağlanır. Bunun yanında rms değerlerindeki yüzey pürüzlülüğü artışı BET analizlerinden elde edilen gözenek boyutunun ve gözenek hacminin artmasından da açıklanabilir (Khasim vd., 2020).



Şekil 4.9. a) rGO, b) PANI, c) rGO/CuO, ve d) rGO/CuO/PANI, malzeme ve nanokompozitlerinin AFM görüntüleri.

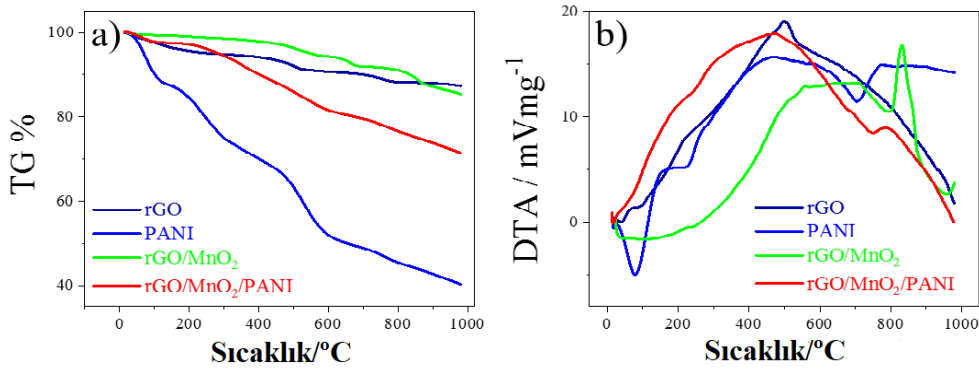
Çizelge 4.4. rGO, PANI, rGO/CuO, ve rGO/CuO/PANI malzeme ve nanokompozitlerinin AFM analizleri.

Numune adı	Karekök ortalama (R _q) / nm	Ortalama (R _a) / nm	Maksimum (R _p) / nm
rGO	125.72	93.54	899.33
PANI	35.74	27.32	239.58
rGO/CuO	83.82	64.22	647.89
rGO/CuO/PANI	100.13	76.54	663.84

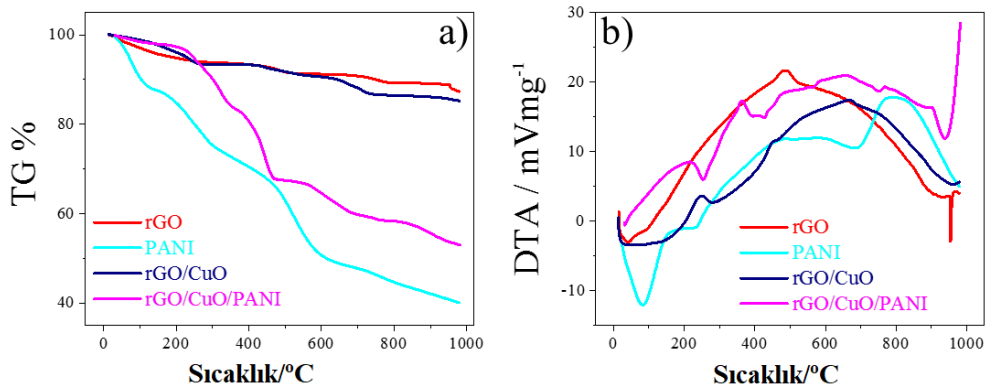
rGO, PANI, rGO/CuO ve rGO/CuO/PANI nanokompozitlerinin ortalama karekök değerleri (rms) sırasıyla 125.72; 35.74; 83.82 ve 100.13 nm olarak tespit edilmiştir. Bu değerler malzemelerin yüzey morfolojisine ait pürüzlülüğü hakkında bilgi vermektedir. PANI'den (rms:35.74 nm, rGO/CuO'ya (rms: 83.82 nm) ve rGO/CuO/PANI'ye (rms:100.13 nm) rms değerlerindeki artış, malzemelerin yüzey pürüzlülüğünü arttırabilen rGO nanotabakalı partiküllerinin nanokompozit içerisindeki yapısından kaynaklanmaktadır.

4.4. TGA-DTA Analizleri

rGO, PANI, rGO/MnO₂ ve rGO/MnO₂/PANI, malzeme ve nanokompozitlerinin Termal gravimetrik analizi (TGA) ve Diferansiyel termal analizi (DTA) (Şekil 4.9. a&b) ile rGO, PANI, rGO/CuO ve rGO/CuO/PANI, malzeme ve nanokompozitlerinin Termal gravimetrik analizi (TGA) ve Diferansiyel termal analizleri (DTA) (Şekil 4.10. a&b)'de verilmiştir.



Şekil 4.10. rGO, PANI, rGO/MnO₂ ve rGO/MnO₂/PANI, malzeme ve nanokompozitlerinin a) Termal gravimetrik analizi (TGA), b) Diferansiyel termal analizi (DTA).

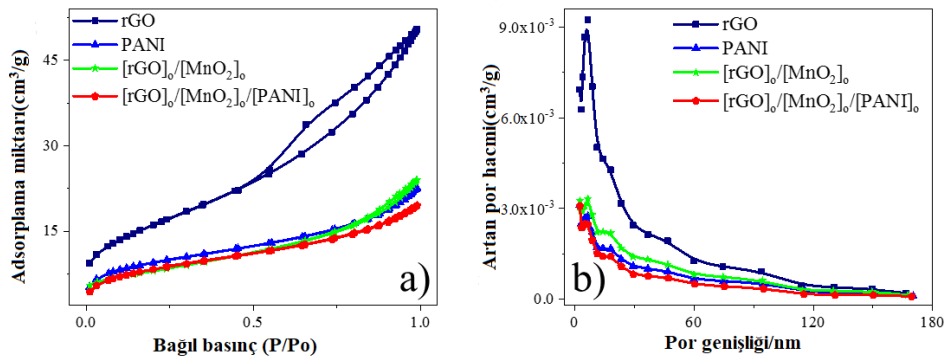


Şekil 4.11. rGO, PANI, rGO/CuO ve rGO/CuO/PANI, malzeme ve nanokompozitlerinin a) Termal gravimetrik analizi (TGA), b) Diferansiyel termal analizi (DTA).

En kararlı malzeme 100 °C’de rGO/MnO₂ nanokompozit için elde edilmiştir. Uygulanan ısıl işlemden 100 °C’ye kadar % 0.43 kütle kaybı olmuştur. Ancak rGO, PANI, rGO/MnO₂/PANI nanokompozitinde kütle kaybı sırasıyla % 2.57, % 2.57 ve % 9.50 olarak bulunmuştur. Bu kütle kayıpları suyun buharlaşmasından dolayı meydana gelmektedir. TGA sıcaklık grafiğinde PANI için 500 °C’de kütle kaybı ~% 40’dır. Sıcaklık 1000 °C’ye çıktığında PANI için kütle kaybı ~% 60 seviyelerindedir. Diğer malzemeler için en yüksek kütle kayıpları sırasıyla rGO/MnO₂/PANI, rGO ve rGO/MnO₂ nanokompozitleridir (Şekil 4.9a). DTA-Sıcaklık grafiğinden elde edilen tüm malzemelere ait ısıl davranışların ekzotermik olduğu görülmektedir (Şekil 4.9b).

4.5. BET Analizleri

Hazırlanan rGO, PANI, rGO/MnO₂, rGO/MnO₂/PANI nanokompozitlerinin yüzey alanları Brunauer-Emmett Teller (BET) yöntemiyle hesaplanmıştır. Barrett-Joyner-Halenda (BJH) gözenek boyutu dağılım grafiği ve azot adsorpsiyon / desorpsiyon izotermi grafiği Şekil 4.11’de verilmiştir.



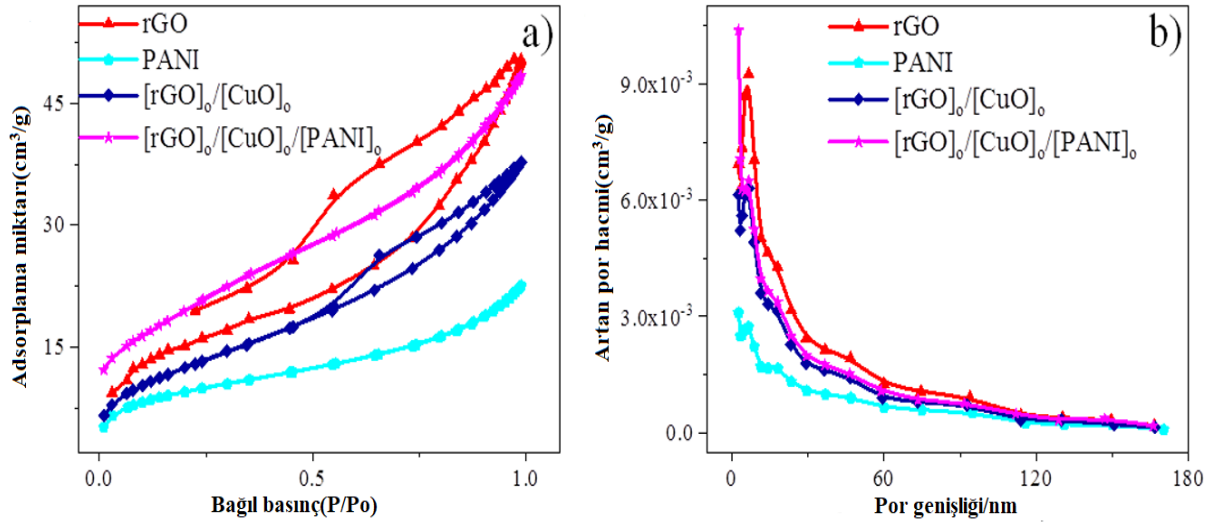
Şekil 4. 12 . a) rGO, PANI, rGO/MnO₂ ve rGO/MnO₂/PANI nanokompozitlerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği, b) rGO/PANI, rGO/MnO₂ ve rGO/MnO₂/PANI nanokompozitlerinin gözenek boyutu dağılımları.

Çizelge 4.5. rGO, PANI, rGO/MnO₂, rGO/MnO₂/PANI nanokompozitlerinin BET analizi.

BET parametreleri	rGO	PANI	rGO/MnO ₂	rGO/MnO ₂ /PANI
Yüzey alanı/m ² ×g ⁻¹	58.62	33.92	28.26	30.20
Por Hacmi/cm ³ ×g ⁻¹	0.077	0.034	0.037	0.030
Averaj por genişliği	5.27	4.06	5.17	3.95

rGO/PANI, rGO/MnO₂/PANI nanokompozitlerinin BET analizi literatürde gözenek boyutu (çapı) 2 nm'den küçük ise mikro-gözenekli olarak adlandırılır. Ayrıca gözenek boyutunun 50 nm'den büyük olması durumunda mezo gözenekli yapı olarak adlandırılır (Stengl vd., 2013). İzoterm sınıflandırmasına göre tip (IV) izotermi ve E tipi histerisiz döngüsü, De Boer sınıflandırmasına göre mezo gözeneklilere atıfta bulunur (de Boer, 1958; Sing vd., 1985). Tüm nanokompozitler, mezo gözenekli yapıyı içerir (por hacmi <0.4) Şekil 4.11a aralıklarında histerisiz döngülerine sahiptir (Tip IV) adsorpsiyon izotermidir (Zhang vd., 2015). Mezo gözenekli yapı şarj/deşarj işlemi sırasında iyon difüzyon direncini azaltır (Zhang vd., 2015). Malzemelerin yüzey alanı gözenek hacmi ve ortalama gözenek genişliği Şekil 4.11b ve Çizelge 4.5'da verilmiştir. Sentezlediğimiz maddelerde ortalama gözenek boyutu 4-6 nm arasındadır.

Tez kapsamında hazırlanan rGO, PANI, rGO/CuO, rGO/CuO/PANI nanokompozitlerinin yüzey alanları, gözenek boyutu dağılım grafiği ve azot adsorpsiyon / desorpsiyon izotermi grafikleri Şekil 4.12'de verilmiştir. rGO, PANI, rGO/CuO, rGO/CuO/PANI nanokompozitleri, mezo gözenekli yapıyı içerir (por hacmi <0.4) Şekil 4.12a aralıklarında histerisiz döngülerine sahiptir (Tip IV) adsorpsiyon izotermidir.



Şekil 4.13. a) rGO, PANI, rGO/CuO ve rGO/CuO/PANI nanokompozitlerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği, b) rGO/PANI, rGO/CuO ve rGO/CuO/PANI nanokompozitlerinin gözenek boyutu dağılımları.

Çizelge 4.6. rGO, PANI, rGO/CuO, rGO/CuO/PANI nanokompozitlerinin BET analizi.

BET parametreleri	rGO	PANI	rGO/CuO	rGO/CuO/PANI
Yüzey alanı/m ² ×g ⁻¹	58.62	33.92	46.11	70.14
Por hacmi/cm ³ ×g ⁻¹	0.077	0.034	0.058	0.074
Averaj por genişliği BET/nm	5.27	4.06	5.02	4.23

Malzemelerin yüzey alanı gözenek hacmi ve ortalama gözenek genişliği Şekil 4.12b ve Çizelge 4.6'de verilmiştir. Sentezlediğimiz maddelerde ortalama gözenek boyutu 4-6 nm arasındadır.

4.6. Katı İletkenlik Analizleri

Malzemelerin katı elektrik iletkenlikleri Çizelge 4.7'de verilmiştir. Tüm malzemeler pelet makinesinde pelet yapılarak hazırlanmış ve 4-nokta prob cihazı ile ölçülmüştür. Ayrıca tüm malzemelerin kalınlıkları dijital kumpas (Mitutoyo) ile ölçülmüştür. Denklem 4.1 ve 4.2'ye göre 4 nokta prob tekniği (Lakeshare direnç ve Hall ölçüm denklemlerine göre yapılmıştır (Ren vd., 2016).

$$\text{Resistivity } (\rho, \Omega\text{-cm}) = \pi \times t / \ln 2 (V/I) = 4.53 \times t \times (\text{resistance}) \quad (4.1)$$

$$\text{Conductivity } (\sigma, \text{S/cm}) = 1/\rho \quad (4.2)$$

Denklemden t numunenin kalınlığı, V ölçülen voltaj ve I uygulanan akım değeridir. En yüksek iletkenlik sonucu rGO/MnO₂/PANI nanokompozit için 9.54×10⁻⁴ S/cm olarak elde edilmiştir. Diğer iletkenlikler ise rGO/MnO₂ için 2.20×10⁻⁵ S/cm, PANI için 6.99×10⁻⁶ S/cm ve rGO için 3.83×10⁻⁶ S/cm olarak elde edilmiştir.

Çizelge 4.7. Katı iletkenlik ölçümlerinden elde edilen rGO, PANI, rGO/MnO₂, rGO/MnO₂/PANI nanokompozitlerinin elektrik özellikleri.

Malzemeler	Kalınlık /mm	Tabaka direnci / Ω /sq	Direnç (ρ) / Ω -cm	İletkenlik (σ) / $S \times cm^{-1}$
rGO	0.95	$2.74 \times 10^{+6}$	260750.8	3.83×10^{-6}
PANI	1.39	NaN	143056.4	6.99×10^{-6}
rGO/MnO ₂	0.19	$2.39 \times 10^{+6}$	45541.3	2.20×10^{-5}
rGO/MnO ₂ /PANI	0.37	$2.83 \times 10^{+4}$	1047.3	9.54×10^{-4}

Çizelge 4.8. Katı iletkenlik ölçümlerinden elde edilen rGO, PANI, rGO/CuO, rGO/CuO/PANI nanokompozitlerinin elektrik özellikleri.

Malzemeler	Kalınlık /mm	Tabaka direnci / Ω /sq	Direnç (ρ) / Ω -cm	İletkenlik (σ) / $S \times cm^{-1}$
rGO	0.95	$2.74 \times 10^{+6}$	260750.8	3.83×10^{-6}
PANI	1.39	----	143056.4	6.99×10^{-6}
rGO/CuO	0.54	$1.91 \times 10^{+5}$	10334.9	9.68×10^{-5}
rGO/CuO/PANI	0.45	$2.67 \times 10^{+5}$	12028.9	8.31×10^{-5}

Malzemelerin katı elektrik iletkenlikleri Çizelge 4.8'da verilmiştir. En yüksek iletkenlik sonucu rGO/CuO nanokompozit için 9.68×10^{-5} S/cm olarak elde edilmiştir. Diğer iletkenlikler ise rGO/CuO/PANI nanokompoziti için 8.31×10^{-5} S/cm, PANI için 6.99×10^{-6} S/cm ve rGO için 3.83×10^{-6} S/cm olarak elde edilmiştir.

5. SÜPERKAPASİTÖR CİHAZ VE PERFORMANSLARI

5.1 Süperkapasitör Cihaz Yapımı

Süperkapasitör iki elektrot, bir membran ve bir elektrolitten oluşturulmuş olup 3 farklı yöntemle (CV, GCD, EES) elektrokimyasal performans testler ölçülmüştür. Depolanan elektrik enerjisinin miktarı elektrodun yüzeyine ve elektrolitin cinsine bağlıdır. Elektrotlar iyonların geçişine izin veren ama elektriksel bağlantının olmadığı membran ile ayrılmıştır. Bu amaçla çalışma ve yardımcı elektrotlar birbirinden Celgard 3501 membran ile ayrılmıştır. Kullanılan 1 M H₂SO₄ elektrolit ise ortama Helmholtz bölge içerisinde iyon hareketi katkıları ve bu iyonların elektrotlar arasındaki hareketliliği nedeniyle elektriksel iletkenlik sağlar. Tez çalışmamızda 2 elektrot sistemi kullanılmıştır. Çalışma elektrodu ve diğer elektrot olarak referans elektrot ise yardımcı elektrot ile birbirine bağlanmıştır. Literatürde polipropilenden yapılmış membranlar kullanıldığı rapor edilmiştir.

5.2 Kullanılan Elektrokimyasal Yöntemler

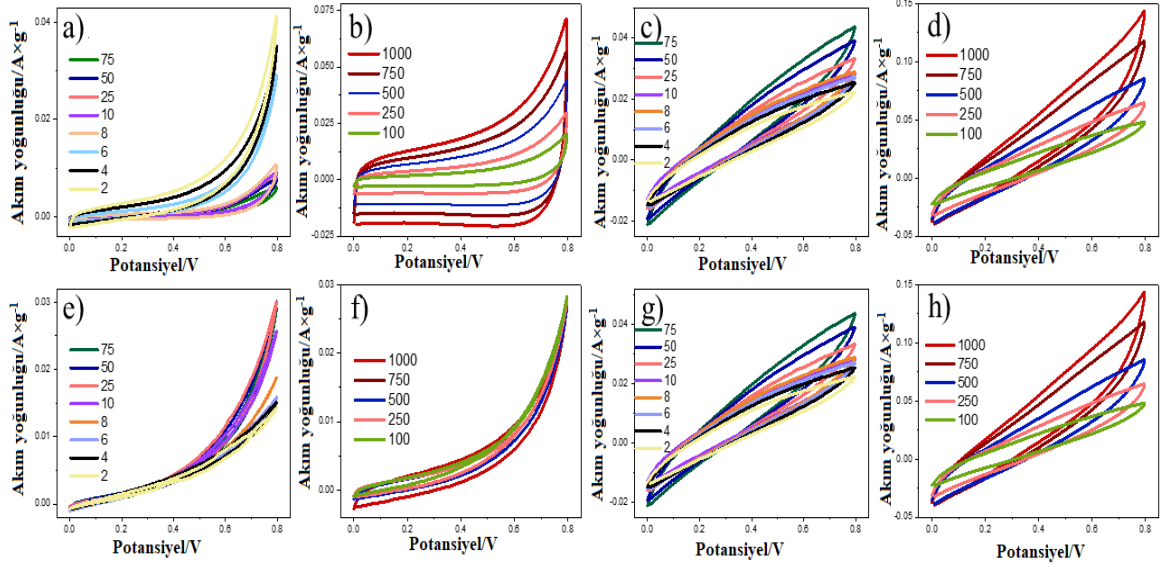
Sentezlenen nanokompozit elektrokimyasal performanslarının belirlenmesi için CV, GCD, EES ve stabilite ölçümleri yapılmıştır.

5.2.1. CV Ölçümleri

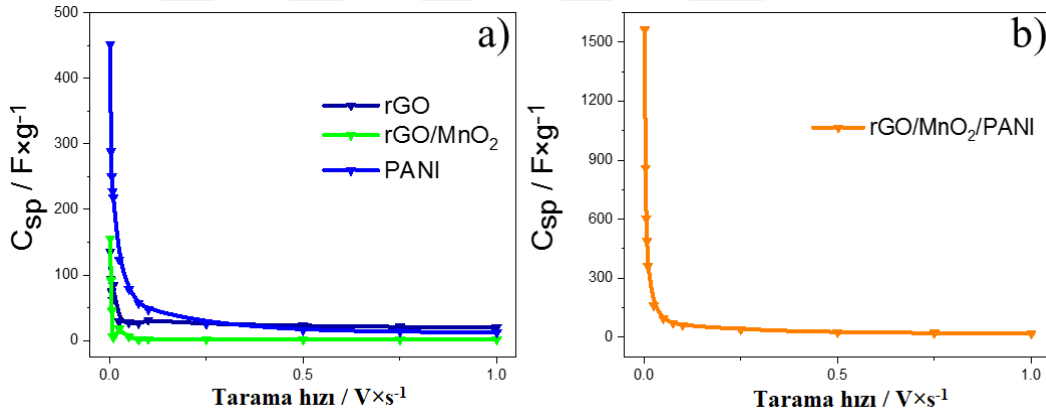
Elektrotların kapasitif performansı döngüsel voltamogram (CV) ile ölçülmüştür. Tüm örneklerde ideal dikdörtgen kutu model şekli elde edilmemiştir. Yalnız 100-1000 mV×s⁻¹ tarama hızında rGO için yakın değer olarak elde edilmiştir (Şekil 4.13b). Hem pseudo-kapasitif hem de elektrik çift katman kapasitör (EDLC) davranışları gösterirler. Numunelerin spesifik kapasitansları Denklem 1'den hesaplanabilir (Xu vd., 2015).

$$C_{sp} = \int (I \times dV) / (v \times m \times \Delta V) \quad (5.1)$$

Bu formülde spesifik kapasitans (C_{sp}) (F/g), I deşarj akımı (A), ΔV potansiyel aralığı (V), v tarama hızı (V/s) ve m toplam elektrot aktif kütlelerdir (g).

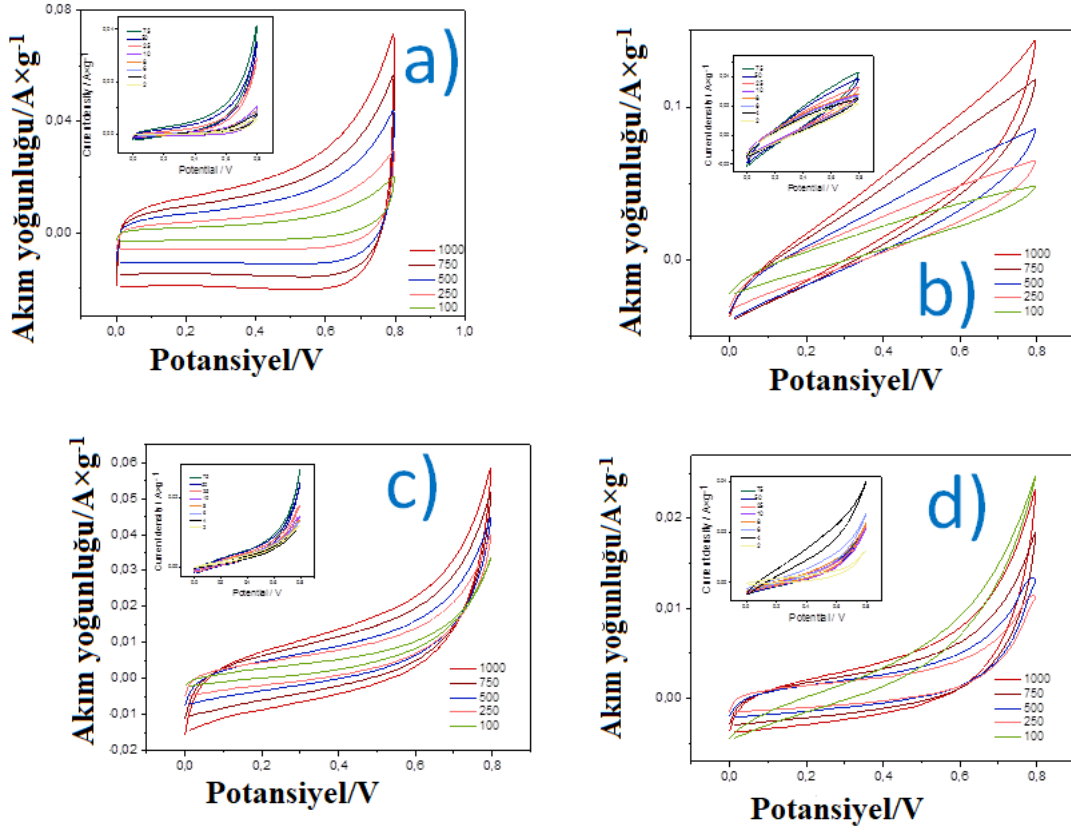


Şekil 4.14. rGO için CV grafikleri, a) 2-75 $\text{mV} \times \text{s}^{-1}$, b) 100-1000 $\text{mV} \times \text{s}^{-1}$, PANI için c) 2-75 $\text{mV} \times \text{s}^{-1}$, d) 100-1000 $\text{mV} \times \text{s}^{-1}$, rGO/MnO₂ nanokompoziti için e) 2-75 $\text{mV} \times \text{s}^{-1}$, f) 100-1000 $\text{mV} \times \text{s}^{-1}$, rGO/MnO₂/PANI nanokompoziti için g) 2-75 $\text{mV} \times \text{s}^{-1}$, h) 100-1000 $\text{mV} \times \text{s}^{-1}$.



Şekil 4.15. a) rGO, rGO/MnO₂ nanokompoziti ve PANI, b) rGO/MnO₂/PANI nanokompozitin C_{sp} 'ye karşı tarama hızı grafikleri. CV ölçümleri $0.002 \text{ V} \times \text{s}^{-1}$ 'den $1 \text{ V} \times \text{s}^{-1}$ 'e kadar alınmıştır. Tüm süperkapasitörlerde $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ elektrolit çözeltisi kullanılmıştır.

CV yöntemi ile rGO, PANI, rGO/MnO₂ ve rGO/MnO₂/PANI nanokompozitlerinin en yüksek spesifik kapasitansları sırasıyla $2 \text{ mV} \times \text{s}^{-1}$ 'de $C_{sp} = 135,62; 452,29; 155,47$ ve $1565 \text{ F} \times \text{g}^{-1}$ elde edilmiştir (Şekil 4.14).



Şekil 4.16. a) rGO, b) PANI, c) rGO/CuO nanokompoziti ve d) rGO/CuO/PANI nanokompozitin CV grafikleri. Tarama hızı 2-1000 mV×s⁻¹ de ölçümler alınmıştır.

CV yöntemi ile rGO, PANI, rGO/CuO ve rGO/CuO/PANI nanokompozitlerinin en yüksek spesifik kapasitansları sırasıyla 2 mV×s⁻¹'de C_{sp}= 135,62; 452,29; 142,18 ve 261.04 F×g⁻¹ elde edilmiştir (Şekil 4.15).

5.2.2. GCD Ölçümleri

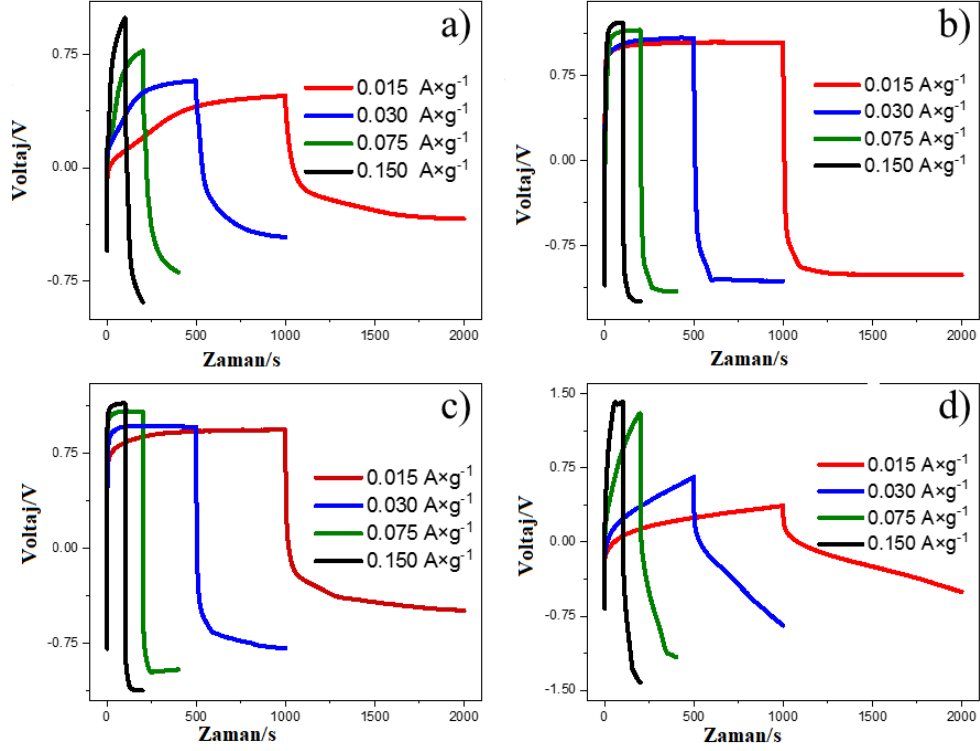
Simetrik süper kapasitörlerin farklı akım yoğunluklarında (0.015, 0.03, 0.075 ve 0.15 A×g⁻¹) galvanostatik şarj-deşarj grafikleri Şekil 4.16'da verilmiştir. Şarj-deşarj testleri sonuçlarına göre enerji yoğunluğu (E) ve güç yoğunlukları (P) denklem 2, 3 ve 4'e göre hesaplanmıştır (Huang vd., 2016).

$$C_{sp} = I \times \Delta t / m \times \Delta V \quad (5.2)$$

$$E = C_{sp} \times (\Delta V)^2 / (2 \times 3.6) \quad (5.3)$$

$$P = E \times 3600 / \Delta t_d \quad (5.4)$$

Bu formülde C_{sp} ($F \times g^{-1}$) hücrenin gravimetrik (spesifik) kapasitansıdır. I ($A \times g^{-1}$) deşarj akım yoğunluğudur. m (g) aktif malzemenin toplam kütlesidir. Δt (s) deşarj süresidir ve ΔV (V) deşarj işleminden sonraki voltaj düşüştür. Ayrıca bu formülde t_d (s) cinsinden deşarj süresidir.



Şekil 4.17. GCD ölçüm grafikleri, a) rGO, b) PANI, c) rGO/MnO₂ nanokompoziti ve d) rGO/MnO₂/PANI nanokompozit. Süperkapasitör cihaz performansları 2 elektrotlu sistemde sırasıyla 0.015, 0.03, 0.075 ve 0.15 $A \times g^{-1}$ sabit akım yoğunluğunda alınmıştır.

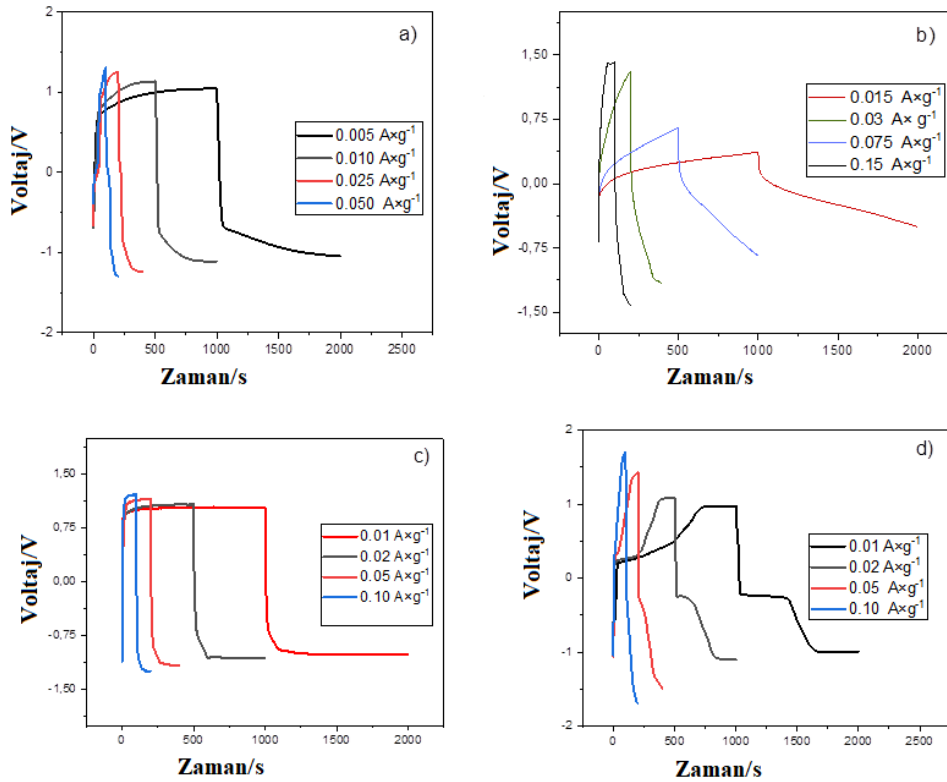
rGO, rGO/MnO₂ ve rGO/MnO₂/PANI nanokompozitlerinin eşdeğer seri direnci (ESR / Ω) denklem 5 kullanılarak deşarj eğrilerinden hesaplanmıştır (Hu vd., 2019).

$$ESR = I \times R_{drop} / 2 \times I \quad (5.5)$$

Denklem 5.5'te I şarj/deşarj ölçümleri sırasında uygulanan sabit akım yoğunluğudur. rGO/MnO₂/PANI nanokompozitinin elektrolit ilavesiyle iyon difüzyon yolunu kısaltarak ESR'deki elektrolit çözeltisinin R_s direncini azaltır (Fu vd., 2012). Tez çalışmasında, GCD ölçümlerinden elde edilen rGO, PANI, rGO/MnO₂ ve rGO/MnO₂/PANI nanokompozitlerinin C_{sp} , E, P ve ESR değerleri Çizelge 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.9. GCD ölçümlerinden elde edilen rGO, PANI, rGO/MnO₂ ve rGO/MnO₂/PANI nanokompozitlerinin C_{sp}, E, P ve ESR değerleri.

Parameters	rGO	PANI	rGO/MnO ₂	rGO/MnO ₂ /PANI
C _{sp} / F×g ⁻¹	2.63	4.78	12.49	4.58
E / Wh×kg ⁻¹	2.51	2.73	3.23	6.78
P / W/kg	913.25	1003	882.75	418.25
ESR / Ω	38.45	1.55	57.56	22.37



Şekil 4.18. GCD ölçüm grafikleri, a) rGO, b) PANI, c) rGO/CuO nanokompoziti ve d) rGO/CuO/PANI nanokompozit. Süperkapasitör cihaz performansları 2 elektrotlu sistemde farklı sabit akım yoğunluğunda alınmıştır.

GCD ölçümlerinden elde edilen rGO, PANI, rGO/CuO ve rGO/CuO/PANI nanokompozitlerinin C_{sp} , E, P ve ESR değerleri Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.10. GCD ölçümlerinden elde edilen rGO, PANI, rGO/CuO ve rGO/CuO/PANI nanokompozitlerinin C_{sp} , E, P ve ESR değerleri.

Parameters	rGO	PANI	rGO/CuO	rGO/CuO/PANI
$C_{sp} / F \times g^{-1}$	2.63	4.78	7.17	5.27
$E / Wh \times kg^{-1}$	2.51	2.73	4.09	5.02
$P / W/kg$	913.25	1003	1504.5	1826.5
ESR / Ω	38.45	1.55	1.55	38.45

5.2.3. EES Ölçümleri

Elektrokimyasal empedans spektroskopik (EES) ölçümleri İviumstat model potansiyostat / galvanostat cihazı ile 1 M H_2SO_4 çözeltisinde 2 elektrotlu bir süperkapasitör cihaz için alınmıştır. Ölçümler 10 mHz-100 kHz aralığında 10 mV voltaj genliği ile gerçekleştirilmiştir. rGO, rGO/MnO₂ ve rGO/MnO₂/PANI nanokompozitlerinin spesifik kapasitansları Çizelge 4.11'de Nyquist grafiklerinden elde edilmiştir. Empedans ve direnç ölçümleri denklem 6 ile hesaplanmıştır (Ghorai vd., 2022).

$$C_{sp} = -1 / (2\pi \times f \times Z'') \quad (5.6)$$

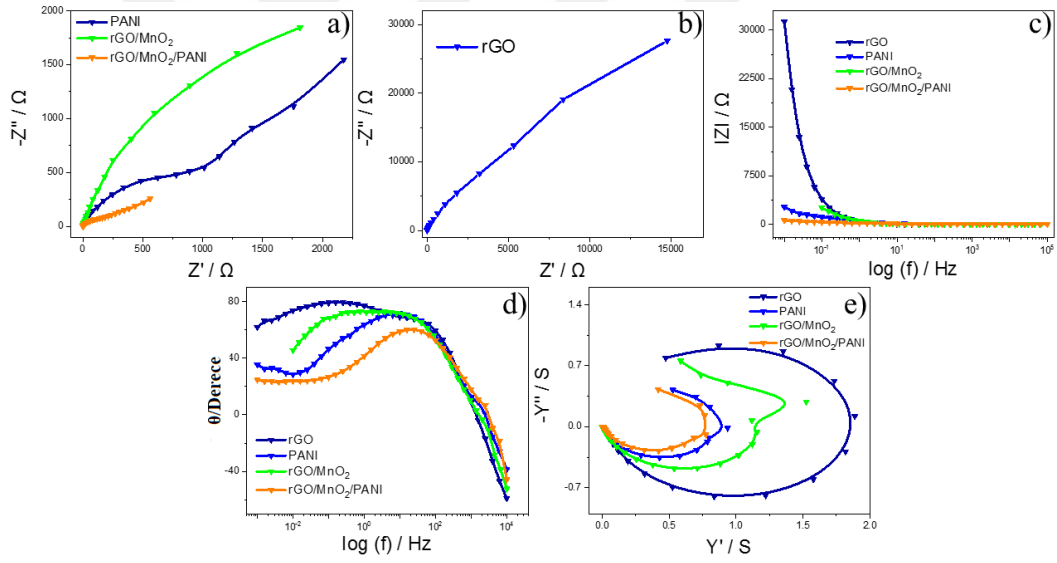
Denklem 5.6'da $\pi = 3,14$ f ise Hz cinsinden frekanstır. $-Z''$ empedansın sanal kısmıdır (Ω). En yüksek spesifik kapasitans (C_{sp}) rGO/MnO₂/PANI nanokompoziti için $C_{sp} = 3.08 F \times g^{-1}$ olarak elde edilmiştir. Ayrıca diğer C_{sp} değerleri Çizelge 4.18a ve b'de verilmiştir. Nyquist grafiğinden elde edilen PANI için $8.70 \times 10^{-3} F \times g^{-1}$, rGO/MnO₂ nanokompoziti için $1.54 \times 10^{-2} F \times g^{-1}$ ve rGO için $2.88 \times 10^{-2} F \times g^{-1}$ elde edilmiştir.

Çift katmanlı kapasitans (C_{dl}) değeri Bode-magnitude grafiğinden Denklem 5.7'ye göre $w=1$ ($\log w=0$) değerinde lineer ekstrapolasyon yapılarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.18c).

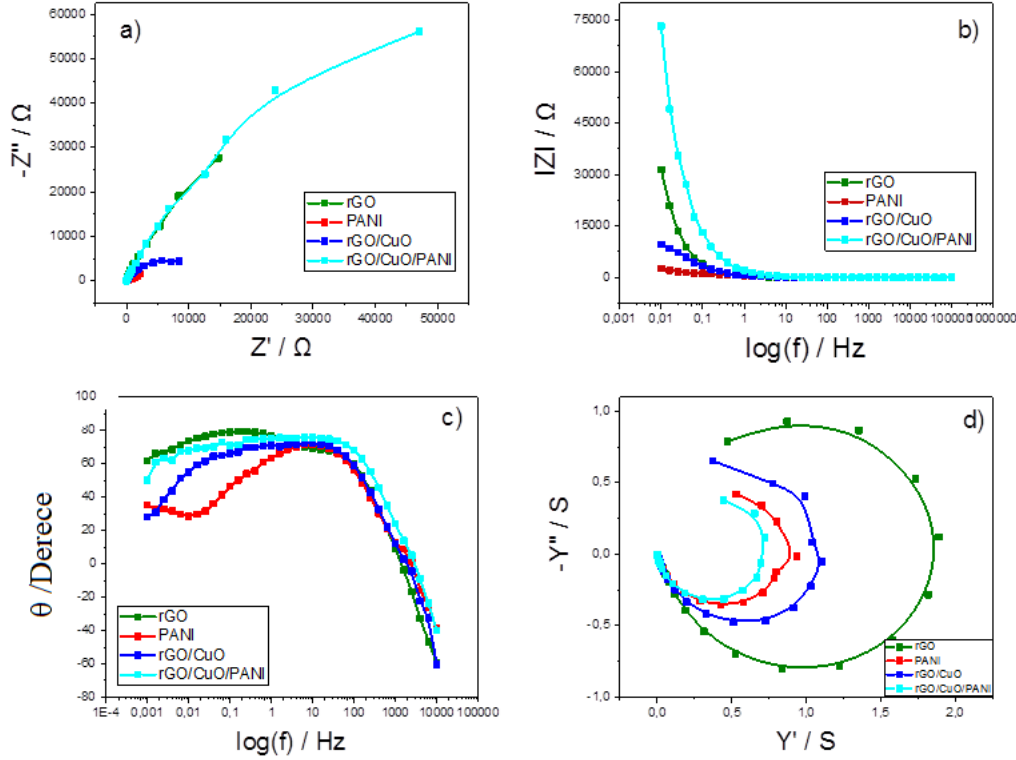
$$|Z| = 1/C_{dl} \quad (5.7)$$

En yüksek çift katmanlı kapasitans (C_{dl}) değeri rGO/MnO₂/PANI nanokompoziti için $C_{dl} = 0.276 \text{ F} \times \text{g}^{-1}$ olarak elde edilmiştir. Ayrıca diğer C_{dl} değerleri Çizelge 4.18c'de verilmiştir. Bode-Magnitude grafiğinden elde edilen PANI için $C_{dl} = 0.0321 \text{ F} \times \text{g}^{-1}$, rGO/MnO₂ nanokompoziti için $C_{dl} = 0.121 \text{ F} \times \text{g}^{-1}$ ve rGO için $C_{dl} = 0.102 \text{ F} \times \text{g}^{-1}$ elde edilmiştir.

Bode-faz açıları (θ) Çizelge 4.18d'de açısal frekansın logaritma değerlerine karşı çizilmiştir. En yüksek faz açısı (θ) rGO için 0.152 Hz'de $\theta = 79.44^\circ$ olarak elde edilmiştir. Diğer faz açıları PANI için 0.785 Hz'de $\theta = 72.93^\circ$, 10.147 Hz'de $\theta = 71.40^\circ$ ve rGO/MnO₂/PANI nanokompoziti için 22.47 Hz'de $\theta = 60.12^\circ$ olarak elde edilmiştir. rGO, rGO/MnO₂ ve rGO/MnO₂/PANI nanokompozitlerinin Admitans grafikleri Çizelge 4.18e'de verilmiştir. İletkenlik sırası rGO > rGO/MnO₂ > PANI > rGO/MnO₂/PANI olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.19. EES ölçümleri Nyquist grafiği için, **a)** PANI, rGO/MnO₂ ve rGO/MnO₂/PANI nanokompozitleri, **b)** rGO, **c)** Bode-Magnitude grafikleri, **d)** Bode-faz grafikleri, **e)** Admitans grafikleri. Süperkapasitör cihazlar için 1 M H₂SO₄ çözeltisinde 1 mHz ile 100 kHz frekans aralığında deneyler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.20. EES ölçümleri Nyquist grafiği için, **a)** rGO, PANI, rGO/CuO ve rGO/CuO/PANI nanokompozitleri, **b)** Bode-Magnitude grafikleri, **c)** Bode-faz grafikleri, **d)** Admitans grafikleri. Süperkapasitör cihazlar için 1 M H₂SO₄ çözeltisinde 1 mHz ile 100 kHz frekans aralığında deneyler gerçekleştirilmiştir.

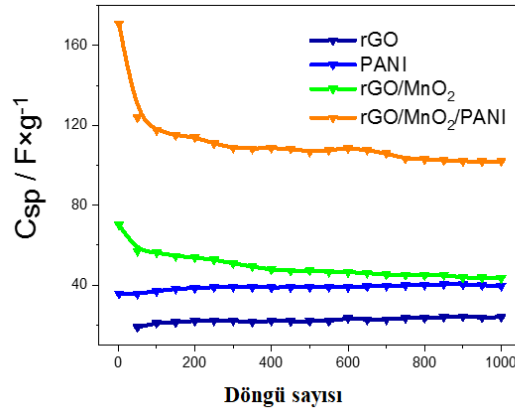
En yüksek spesifik kapasitans (C_{sp}) rGO/CuO/PANI nanokompoziti için $C_{sp} = 4.35 \times 10^{-3} \text{ F} \times \text{g}^{-1}$ olarak elde edilmiştir. Ayrıca diğer C_{sp} değerleri Çizelge 4.19a'da verilmiştir. Nyquist grafiğinden elde edilen PANI için $8.70 \times 10^{-3} \text{ F} \times \text{g}^{-1}$, rGO/CuO nanokompoziti için $1.31 \times 10^{-2} \text{ F} \times \text{g}^{-1}$ ve rGO için $2.12 \times 10^{-2} \text{ F} \times \text{g}^{-1}$ elde edilmiştir.

En yüksek çift katmanlı kapasitans (C_{dl}) değeri rGO/CuO/PANI nanokompoziti için $C_{dl} = 0.0161 \text{ F} \times \text{g}^{-1}$ olarak elde edilmiştir. Ayrıca diğer C_{dl} değerleri Çizelge 4.19b'de verilmiştir. Bode-Magnitude grafiğinden elde edilen PANI için $C_{dl} = 0.0321 \text{ F} \times \text{g}^{-1}$, rGO/CuO nanokompoziti için $C_{dl} = 0.0482 \text{ F} \times \text{g}^{-1}$ ve rGO için $C_{dl} = 0.102 \text{ F} \times \text{g}^{-1}$ elde edilmiştir.

Bode-faz açıları (θ) Çizelge 4.19c'de açısal frekansın logaritma değerlerine karşı çizilmiştir. En yüksek faz açısı (θ) rGO için 0.16 Hz'de $\theta = 79.78^\circ$ olarak elde edilmiştir. Diğer faz açıları PANI için 0.16 Hz'de $\theta = 50.85^\circ$, rGO/CuO için 0.16 Hz'de $\theta = 67.25^\circ$ ve rGO/CuO/PANI nanokompoziti için 0.16 Hz'de $\theta = 72.03^\circ$ olarak elde edilmiştir. rGO, rGO/CuO ve rGO/CuO/PANI nanokompozitlerinin Admitans grafikleri Çizelge 4.19d'de verilmiştir. İletkenlik sırası rGO > rGO/CuO > PANI > rGO/CuO/PANI olarak elde edilmiştir.

5.2.4. Stabilité Ölçümleri

rGO, PANI, rGO/MnO₂, rGO/MnO₂/PANI malzemelerine ait stabilite grafikleri (C_{sp} -döngü sayısı) 1000 döngüye kadar Şekil 4.20'de verilmiştir. Stabilité testlerinden 1000 defa yükleme / boşalma sırasında bazı süperkapasitörler için (rGO için %122 ve PANI için %109.3) %100'ün üzerinde kapasitans değerleri elde edilmiştir. Aynı zamanda rGO/MnO₂ için ilk kapasitansın %60'ı, rGO/MnO₂/PANI nanokompoziti için ~%62 kapasitans tutma elde edilmiştir (Şekil 4.20).

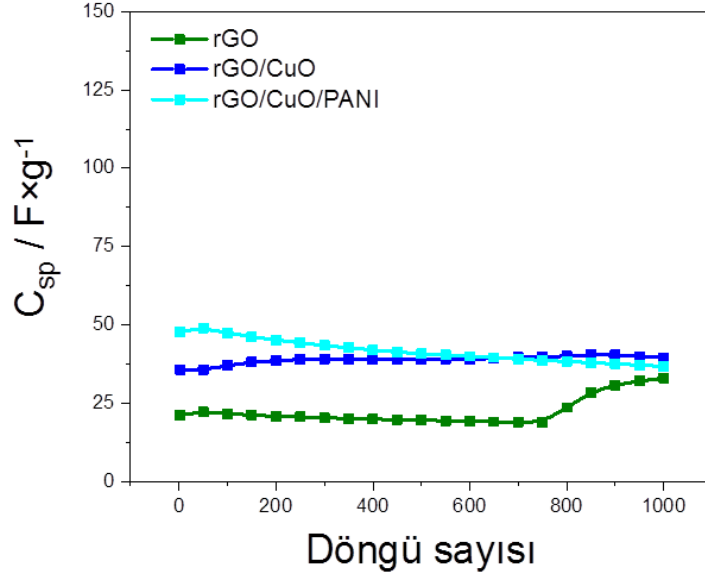


Şekil 4.21. rGO, PANI, rGO/MnO₂ ve rGO/MnO₂/PANI nanokompozitlerinin stabilite grafikleri. Ölçümler 1000 defa yükleme/boşalma ile CV metodu ile 1 M H₂SO₄ elektrolit çözeltisinde 100 mV×s⁻¹ tarama hızında alınmıştır.

Kulombik verim Denklem 8 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\eta = t_d / t_c \quad (5.8)$$

Denklemdé t_c ve t_d sırasıyla şarj ve deşarj sürelerini tanımlar. rGO ve PANI'nin kulombik etkinlikleri 1000 döngü içerisinde %100'ün üzerinde kalmaktadır. GO ve PANI için ilk kapasitansa göre 1000 döngü sonrası kapasitansın %100'ün üzerinde olmasının nedeni elektrolitlerdeki iyonların interkalasyonundan kaynaklanmaktadır (Chen vd., 2018). Bu durum aktif malzemelerin paslanmaz çelik (SS) akım toplayıcı ile iyi bir teması olduğunu göstermektedir.



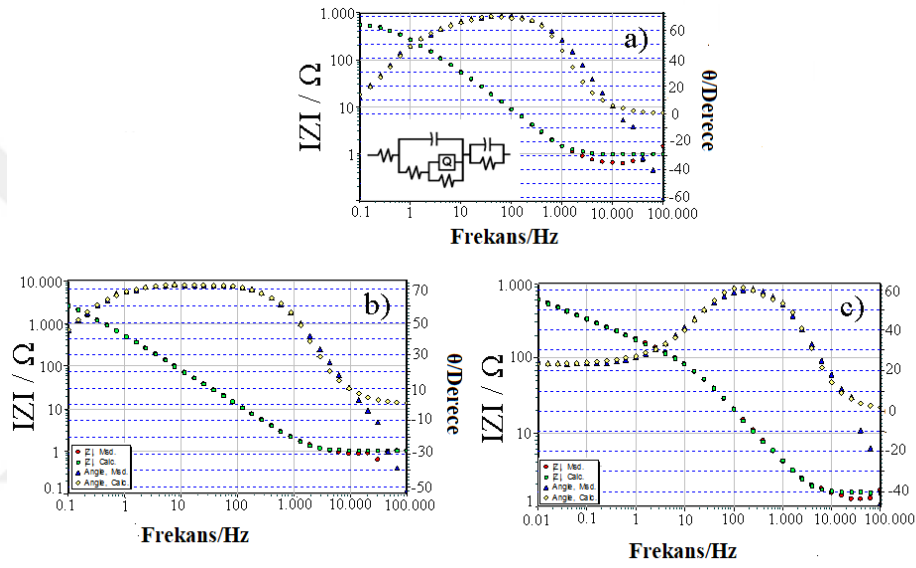
Şekil 4.22. rGO, rGO/CuO ve rGO/CuO/PANI nanokompozitlerinin stabilite grafikleri. Ölçümler 1000 defa yükleme/boşalma ile CV metodu ile 1 M H_2SO_4 elektrolit çözeltisinde $100 \text{ mV} \times \text{s}^{-1}$ tarama hızında alınmıştır.

rGO, rGO/CuO ve rGO/CuO/PANI malzemelerine ait stabilite grafikleri (C_{sp} -döngü sayısı) 1000 döngüye kadar Şekil 4.21’de verilmiştir. Stabilite testlerinden 1000 defa yükleme / boşalma sırasında bazı süperkapasitörler için (rGO için %122 ve GO/CuO nanokompoziti için %110.86) %100’ün üzerinde kapasitans değerleri elde edilmiştir. rGO/CuO/PANI nanokompoziti için %76.46 kapasitans tutma elde edilmiştir (Şekil 4.21).

6. EŞDEĞER DEVRE ANALİZLERİ

rGO, rGO/MnO₂ ve rGO/MnO₂/PANI nanokompozitlerinin teorik ve deneysel EES verileri Şekil 4.21’de verilmiştir. EES verileri ZsimpWin 3.21 yazılım programı kullanılarak çeşitli elektrik bileşenlerinin değerlerini belirlemek için R(C(R(QR)))(CR)) devresi ile gerçekleştirilmiştir. Yerleştirilen deneysel ve teorik verilerin doğruluğunu bulmak için Kramers-Kronig testleri kullanılmıştır (Yoo vd., 2019).

6.1. R(C(R(QR)))(CR) Devre Analizi

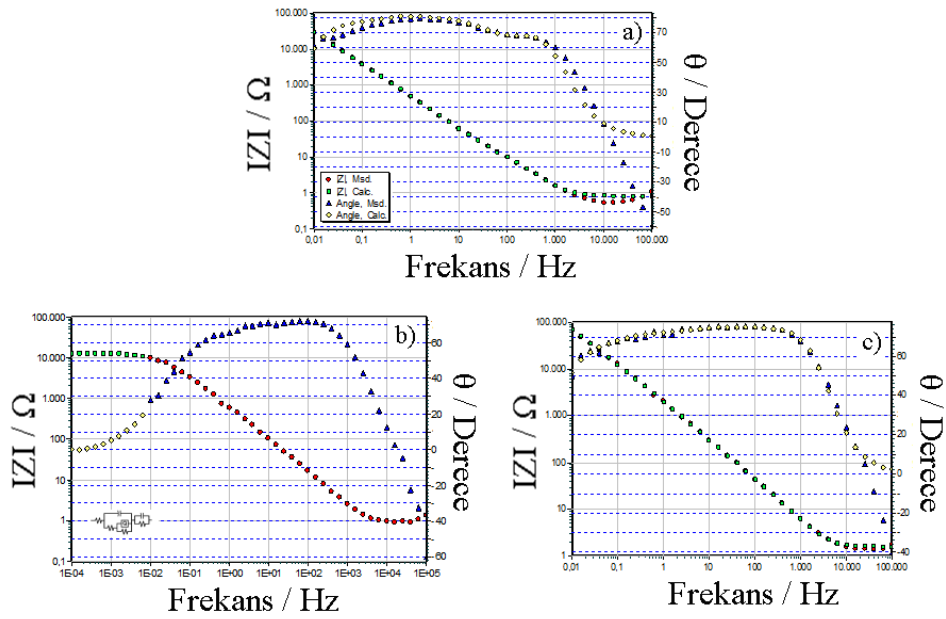


Şekil 4.23. Bode-magnitude grafikleri için R(C(R(QR)))(CR)) devresinin eşdeğer devre modeli, a) rGO, b) rGO/MnO₂ ve c) rGO/MnO₂/PANI nanokompozitleri.

Çizelge 4.11. EES ölçümlerinden elde edilen rGO, rGO/MnO₂ ve rGO/MnO₂/PANI nanokompozitlerinin elektriksel özellikleri.

Malzemeler	R ₁ / Ω	C ₁ / F	CPE, Y ₀ / S-sec ⁿ	n	R ₂ / Ω	C ₂ / F	R ₃ / Ω
rGO	1.001	2.23×10 ⁻⁴	6.36×10 ⁻⁴	0.74	542.7	4.45×10 ⁻⁴	2.7
rGO/MnO ₂	1.022	1.28×10 ⁻⁴	3.14×10 ⁻⁴	0.72	5613	3.78×10 ⁻⁴	1.16
rGO/MnO ₂ /PANI	1.558	6.77×10 ⁻⁵	7.82×10 ⁻⁴	0.77	1082	9.44×10 ⁻⁵	2.41

Devre elemanları incelendiğinde, R_1 çözelti direnci, R_2 ve R_3 yük transfer dirençleri, C_1 ve C_2 ise kapasitans parametreleridir. Sabit faz elemanı (CPE) nispeten ideal olmayan bir davranışta atıfta bulunarak deneysel verileri $R(C(R(QR)))(CR)$ eşdeğer devresine benzetmek için kullanılmıştır. CPE'nin n değeri ($0.70 < n < 1$) kompozit malzemenin homojen olmadığını açıklamak için kullanılır (Girija vd., 2006). EES ölçümlerinden elde edilen rGO, rGO/MnO₂ ve rGO/MnO₂/PANI nanokompozitlerinin elektriksel özellikleri Çizelge 4.11'da verilmiştir.



Şekil 4.24. Bode-magnitude grafikleri için $R(C(R(QR)))(CR)$ devresinin eşdeğer devre modeli, a) rGO, b) rGO/CuO ve c) rGO/CuO/PANI nanokompozitleri.

Çizelge 4.12. EES ölçümlerinden elde edilen rGO, rGO/CuO ve rGO/CuO/PANI nanokompozitlerinin elektriksel özellikleri.

Malzemeler	R_1/Ω	C_1/F	R_2/Ω	CPE, $Y_0/Ssec^n$	n	R_2/Ω	C_2/F	R_3/Ω
rGO	0.83	1.58×10^{-4}	9.46	9.5×10^{-4}	0.77	2282	5.1×10^{-4}	5.84×10^4
rGO/CuO	1.16	7.48×10^{-5}	16.7	4.2×10^{-4}	0.66	1909	1.9×10^{-3}	1.3×10^4
rGO/CuO/PA NI	1.59	2.88×10^{-5}	27.31	1.46×10^{-4}	0.68	2.81 $\times 10^4$	2.56×10^{-4} 4	1.12×10^5

rGO, rGO/CuO ve rGO/CuO/PANI malzemelerinin EES verilerinden elde edilen ZSimpWin 3.22 devre programı sonuçlarına göre teorik ve deneysel verilerin Bode-magnitude grafiğine göre çakışma durumları Şekil 4.23'te verilmiştir. Malzemelerin R(C(R(QR)))(CR)) eşdeğer devresinde çok iyi çakıştığı (% hata < 25 ve $\chi^2 < 10^{-3}$ veya 10^{-4}) tespit edilmiştir (Çizelge 4.12).

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında rGO, MnO₂, CuO, PANI, rGO/MnO₂, rGO/CuO, rGO/MnO₂/PANI ve rGO/CuO/PANI malzemelerinin sentezleri gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen malzemelerin karakterizasyonları FTIR-ATR, SEM-EDX, AFM, TGA-DTA, BET yüzey analizi, 4-nokta prob katı iletkenlik yöntemleriyle incelenmiştir. 2 elektrot sistemli süperkapasitör cihazlar yapılarak elektrokimyasal performans testleri CV, GCD, EES ve stabilite ölçümleriyle gerçekleştirilmiştir. CV ölçümlerinden elde edilen en yüksek spesifik kapasitans sonuçlarına göre en yüksek değer 2 mV×s⁻¹ tarama hızında C_{sp}=1565 F×g⁻¹ rGO/MnO₂/PANI nanokompoziti için ve C_{sp}=261.04 F×g⁻¹ rGO/CuO/PANI nanokompozitinde elde edilmiştir. R(C(R(QR)))(CR)) eşdeğer devre modeli üzerinde devre parametreleri detaylıca incelenmiştir.

KAYNAKLAR

- Ates, M., Yildirim, M., Kuzgun, O. Ozkan, H. (2019). The synthesis of rGO/RuO₂ and rGO/RuO₂/PVK nanocomposites, and their supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 787, 851-864.
- Ates, M., Yoruk, O., Bayrak, Y. (2022) Symmetric supercapacitor device applications of rGO/Co₃O₄/polypyrrole nanocomposites. *Ionics*, 28, 5558-5598.
- Ates, M., Garip, A., Yoruk, O., Bayrak, Y., Kuzgun, O., Yildirim, M. (2019) rGO/CuO/PEDOT nanocomposite formation, its characterization and electrochemical performances for supercapacitors, *Plastics, Rubber and Composites*, 48(4), 168-184.
- Ania, C.O., Pernak, J., Stefaniak, F., Raymundo-Piñero, E., Béguin, F. (2009). Polarization-induced distortion of ions in the pores of carbon electrodes for electrochemical capacitors. *Carbon*, 47, 3158-3166.
- Asl, S.K., Namdar, M. (2019). Preparation of graphene/graphene oxide microsupercapacitors by using laser-scribed method. *Chem. Methodologies*, 3, 183-193.
- Burke, A. (2007). R&D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, 53, 1083-1091.
- Biswas, M., Ray, S.S., Liu, Y. (1999). Water dispersible conducting nanocomposites of poly(*N*-vinylcarbazole), polypyrrole and polyaniline with nano-dimensional manganese (IV) oxide. *Synth. Met.*, 105, 99-105.
- Balducci, A., Bardi, U., Caporali, S., Mastragostino, M., Soavi, F. (2004). Ionic liquids for hybrid supercapacitors. *Electrochemistry Communications*, 6, 566-570.
- Banerjee, S., Sharma, Y.C. (2013). Equilibrium and kinetic studies for removal of malachite green from aqueous solution by a low cost activated carbon. *J. Industrial Eng. Chemistry*, 19, 1099-1105.
- Burroughes, J.H., Bradley, D.D.C., Brown, A.R., Marks, R.N., Mackay, K., Friend, R.H., Burn, P.L., Holmes, A.B. (1990) Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, 347, 539-541.
- Berthelot, J.R., Simonet, J. (1985). The anodic oxidation of fluorene and some its derivatives: conditions for the formation of any conducting polymer. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 182, 187-192.
- Chodankar, N.R., Ji, S.H., Kim, D.H., et al. (2017). Low-cost superior or symmetric solid-state supercapacitors based on MWCNT/MnO₂ nanocomposite thin film, *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineering*, 80, 503-510.
- Chen, H.M., He, J.M. (2008). Facile synthesis of monodisperse manganese oxide nanostructures and their application in water treatment. *J. Phys. Chem. C.*, 112, 17540-17545.

- Chen, Y.F., Zhang, J.J., Li, M.X., Yang, C.Y., Zhang, L., Wang, C.C., Lu, H.B. (2018). Strong interface coupling and few-crystalline MnO₂/reduced graphene oxide composites for supercapacitors with high cycle stability. *Electrochem. Acta*, 292, 115-124.
- Chen, L., Shi, G., Shen, J., Peng, B., Zhang, B., Wang, Y., Bian, F., Wang, J., Li, D., Qian, Z., Xu, G., Liu, G., Zeng, J., Zhang, L., Yang, Y., Zhou, G., Wu, M., Jin, W., Li, J., Fang, H. (2017). Ion sieving in graphene oxide membranes via cationic control of interlayer spacing. *Nature*, 550, 380-383
- Cottineau, T., Toupin, M., Delahaye, T., Brousse, T., Belanger, D. (2006). Nanostructured transition metal oxides for aqueous hybrid electrochemical supercapacitors. *Applied Physics A*, 82, 599-606.
- Cericola, D., Kötz, R. (2012). Hybridization of rechargeable batteries and electrochemical capacitors: Principles and limits. *Electrochimica Acta*, 72, 1-17.
- Choi, Y.M., Cho, S.Y., Jang, D., Koh, H.J., Choi, J., Kim, C.H., Jung, H.T. (2019). Ultrasensitive Detection of VOCs Using a High-Resolution CuO/Cu₂O/Ag Nanopattern Sensor. *Advanced Functional Materials*. 1808319, 1-9.
- Chakraborty, I.K., Chakrabarty, N., Senapati, A., Chakraborty, A.K. (2018). CuO@NiO/Polyaniline/MWCNT nanocomposite as high performance electrode for supercapacitor. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122, 27180-27190.
- Ching, W., Xu, Y., Wong, K. (1989). Ground-state and optical properties of Cu₂O and CuO crystals. *Phys. Rev. B Condens. Matter.*, 40, 7684-7695.
- Chiang, C.K., Fincher, C.R., Park, Y. W., Heeger, A. J., Shirakawa, H., Louis, E.J., Gau, S. C., Mac Diarmid, A. G., (1977). Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.*, 39,1098.
- Debbichi, L., Marco de Lucas, M., Pierson, J., Kruger, P. (2012). Vibrational properties of CuO and Cu₄O₃ from first-principles calculations, and Raman and infrared spectroscopy. *J Physical Chemistry C*, 116, 10232-10237.
- Devaraj, S., Munichandraiah, N. (2008). Effect of crystallographic structure of MnO₂ on its electrochemical properties. *J. Phys. Chem. C.*, 112, 4406-4417.
- Eeu, Y.C., Lim, H.N., Lim, Y.S., Zakarya, S.A., Huang, N.M. (2013). Electrodeposition of polypyrrole / reduced graphene oxide / iron oxide nanocomposite as supercapacitor electrode material. *Journal of Nanomaterials*, 2013, Article number:653890.
- Endo, M., Takeda, T., Kim, Y.J., Koshiba, K., Ishii, K. (2001). High power electric double layer capacitor (EDLC's); from operating principles to pore size control in advanced activated carbons. *Carbon Science*, 1, 117-128.
- Fang, L., Bahlawane, N., Sun, W., Pan, H., Xu, B.B., Yan, M., Jiang, Y. (2021). Conversion-alloying anode materials for sodium ion batteries, *Small*, 17, Article number: 2101137.
- Fang, Y., Liu, J., Yu, D.J., Wicksted, J.P., Kalkan, K., Topal, C.O., Flanders, B.N., Wu, J., Li, J. (2010). Self-supported supercapacitor membranes: Polypyrrole-coated carbon nanotube networks enabled by pulsed electrodeposition. *J. Power Sources*, 195, 674-679.

- Fu, Y., Cai, X., Wu, H., Lv, Z., Hou, S., Peng, M., Yu, X., Zou, D.C. (2012). Fiber supercapacitors utilizing pen ink for flexible / wearable energy storage. *Adv. Mater.*, *24*, 5713-5718.
- Frackowiak, E., Beguin, F. (2001). Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon*, *39*, 937-950.
- Fang, B., Zhou, H., Honma, I. (2006). Ordered porous carbon with tailored pore size for electrochemical hydrogen storage application. *J. Phys. Chemistry B*, *110*, 4875-4880.
- Fei, J.B., Cui, Y., Yan, X.H., Yang, Y., Wang, K.W., Li, J.B. (2009). Controlled fabrication of polyaniline spherical and cubic sheels with hierarchical nanostructures. *ACS Nano*, *3*, 3714-3718.
- Filipic, G., Cvelbar, U. (2012). Copper oxide nanowires: a review of growth. *Nanotechnology*, *23*, 194001.
- Fakirov, S. (2018). Nanofibrillar polymer-polymer and single polymer composites via the “converting instead of adding” concept-Examples of true polymer nanocomposite. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, *1*, 40-47.
- Fan, L.Q., Liu, G.J., Wu, J.H., Liu, L., Lin, J.M., Wei, Y.L. (2014). Asymmetric supercapacitor based on graphene oxide / polypyrrole composite and activated carbon electrodes. *Electrochimica Acta*. *137*, 26-33.
- Ferraro, J.R., Williams, J. M. (1987). Introduction to synthetical electrical conductors. Academic Pres. Inc., Orlando, Florida.
- Girija, T.C., Sanganarayanan, M.V. (2006). Investigation of polyaniline-coated stainless steel electrodes for electrochemical supercapacitors. *Synth. Met.*, *156*, 244-250.
- Guidi, G., Undeland, T.M., Hori, Y. (2008). An Interface Converter with Reduced Volt-Ampere Ratings for Battery-Supercapacitor Mixed Systems. *IEEEJ Transacions Industry Applications*, *128*, 418-423.
- Gouy, M.J. (1910). Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. *Journal of Theoretical and Applied Physics*, *9*, 457-468.
- Ghorai, A., Midya, A., Kuila, S.K., Tiwary, C.S., Kundu, T.K. (2022). Chemisorption of gadolinium ions on 2D-graphitic carbon nitride nanosheet for enhanced solid-state supercapacitor. *Chemical Physics Letters*, *796*, 139572.
- Gao, Z., Wang, F., Chang, J., Wu, D., Wang, X., Wang, X., Xu, F., Gao, S., Jiang, K. (2014). Chemically grafted graphene polyaniline composite for application in supercapacitor. *Electrochim. Acta*, *133*, 325-334.
- Grem, G., Leditzky, G., Ullrich, B., ve Leising, G. (1992). Blue electroluminescent device based on a conjugated polymer. *Synthetic Metals*, *51*, 383-389.
- Genies, E.M., Syed, A.A., Tsmtavis, C. (1985). Electrochemical study of polyaniline in aqueous and organic medium-redox and kinetic-properties. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, *121*(1-4), 181-186.

- Genies, E.M., Böyle, A., Lapkowski, M., Tsmtavis, C. (1990). Polyaniline: A historical survey. *Synth. Met.*, *36*, 139-182.
- Geim, A.K., Novoselov, K.S. (2007). The rise of graphene. *Nat. Mater.*, *6*, 183-191.
- Hu, W., Chen, S., Yang, J., Li, Z. Wang, H. (2014). Functionalized bacterial cellulose derivatives and nanocomposites. *Carbohydr. Polymer*, *101*, 1043-1060.
- Hasnain, M.S. Nayak, A. K. (2019). Nanocomposites for improved orthopedic and bone tissue engineering applications. *Applications of Nanocomposite Materials in Orthopedics*, 145-177.
- Helmholtz, H.V. (1879). Studien über elektrische Grenzschichten. *Annalen der Physik*, *165*, 211-233.
- Huang, Y., Lai, F., Zhang, L., Lu, H., Miao, Y., Liu, T. (2016). Elastic carbon aerogels reconstructed from electrospun nanofibers and graphene as three-dimensional networked matrix for efficient energy storage/conversion. *Scientific Reports*, *6*, 31541.
- Hu, S., Lee, C.Y., Chiu, H.T. (2019). Chemical vapor deposition of carbon nanocoils three-dimensionally in carbon fiber cloth for all-carbon supercapacitors. *ACS Omega*, *4*, 195-202.
- Hwang, Y.K., Chang, J.S., Park, S.E., Kim, D.S., Kwon, Y.U., Jung, S.H., Hwang, J.S., Park, M.S. (2005). Microwave fabrication of MFI zeolite crystals with a fibrous morphology and their applications. *Angewandte Chemie Int. Edition*, *44*, 556-560.
- Imran, S.M., Kim, Y., Shao, G.N., Hussein, M., Choa, Y.H., Kim, H.T. (2014). Enhancement of electro-conductivity of polyaniline / graphene oxide nanocomposites through in-situ emulsion polymerization. *J. Mater. Sci.*, *49*, 1328-1335.
- Ito, T., Yamaguchi, H., Okabe, K., Masumi, T. (1998). Single-crystal growth and characterization of Cu₂O and CuO. *J. Materials Science*, *33*, 3555-3566.
- Jayatissa, A.H., Guo, K., Jayasuriya, A.C. (2009). Fabrication of cuprous and cupric oxide thin films by heat treatment. *Applied Surface Science*, *255*, 9474-9479.
- Jeon, I.Y., Kang, S.W., Tan, L.S., Baek, J.B. (2010). Grafting of polyaniline onto the surface of 4-aminobenzoyl-functionalized multi-walled carbon nanotube and its electrochemical properties. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, *48*, 3103-3112.
- Júnior, L.P.C., Silva, D.B.R.S., Aguiar, M.F., Melo, C.P., Alves, K.G.B. (2019). Preparation and characterization of polypyrrole/organophilic montmorillonite nanofibers obtained by electrospinning. *Journal of Molecular Liquids*, *275*, 452-462.
- Jamal, R., Zhang, L., Wang, M., Zhao, Q., Abdiryim, T. (2016). Synthesis of poly(3,4-propylenedioxythiophene)/MnO₂ composites and their applications in the adsorptive removal of methylene blue. *Progress in Natural Science: Materials International*, *26*, 32-40.

- Karimi, A., Kazeminezhad, I., Naderi, L., Shahrokhian, S. (2020). Construction of a ternary nanocomposite, polypyrrole / Fe-Co sulfide-reduced graphene oxide / nickel foam, as a novel binder-free electrode for high-performance asymmetric supercapacitors. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124, 4393-4407.
- Kruusma, J., Tõnisoo, A., Pärna, R., Nõmmiste, E., Tallo, I., Romann, T., Lust, E. (2016). Influence of the negative potential of molybdenum carbide derived carbon electrode on the in situ synchrotron radiation activated X-ray photoelectron spectra of 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate. *Electrochimica Acta*, 206, 419-426.
- Kislyuk, V.V., Dimitriev, O.P. (2008). Nanorods and nanotubes for solar cells. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8, 131-148.
- Kim, S.Y., Kim, B.H., Yang, K.S., Oshida, K. (2012). Supercapacitive properties of porous carbon nanofibers via the electrospinning of metal alkoxide-graphene in polyacrylonitrile. *Materials Letters*, 87, 157-161.
- Kumar, R., Diamant, Y., Gedanken, A. (2000). Sonochemical synthesis and characterization of nanometer-size transition metal oxides from metal acetates. *Chemistry of Materials*, 12, 2301-2305.
- Khasim, S., Pasha, A., Badi, N., Lakshmi, M., Mishra, Y.K. (2020). High performance flexible supercapacitors based on secondary doped PEDOT-PSS- graphene nanocomposite films for large area solid state devices. *RSC Adv*, 10, 10526.
- Kula, S., Kula, A.S., Krompiec, S., Gancarz, P., Filapek, M. (2019). An electrochromic behavior of novel polythiophenes obtained from unsymmetrical monomers- a comprehensive study. *Synthetic Metals*, 247, 202-211.
- Kamat P.V. (2011). Graphene-based nanoassemblies for energy conversion. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2, 242-251.
- Kasirga, Y., Oral, A. Caner, C. (2012). Preparation and characterization of chitosan/montmorillonite-K10 nanocomposites films for food packaging applications. *Polym. Composites*, 33, 1874-1882.
- Li, H., He, H. (2019). Hydrous RuO₂ nanoparticles coated on Co(OH)₂ nanoflakes as advanced electrode material of supercapacitors. *Applied Surface Science*, 470, 306-317.
- Lota, G., Frackowiak, E. (2009). Striking capacitance of carbon/iodide interface. *Electrochemistry Communications*, 11, 87-90.
- Lignier, P., Bellabarba, R., Tooze, R.P.R. (2012). Scalable strategies for the synthesis of well-defined copper metal and oxide nanocrystals. *Chem. Soc. Reviews*, 41, 1708-1720.
- Liu, J., Jin, J., Deng, Z., Huang, S.Z., Hu, Z.Y., Wang, L., Wang, C., Chen, L.H., Li, Y., Tendeloo, G.V., Su, B.L. (2012). Tailoring CuO nanostructures for enhanced photocatalytic property. *J. Colloid Interface Science*, 384, 1-9.
- Liu, Y.Y., Luo, S.H., Yan, S.X., Feng, J., Yi, T.F. (2020). Green synthesis of reduced graphene oxide as high-performance electrode materials for supercapacitors. *Ionics*, 26, 415-422.

- Low, F.W., Lai, C.W., Abd, H.S.B. (2015). Easy preparation of ultrathin reduced graphene oxide sheets at a high stirring speed. *Ceram Int*, 41, 5798-5806.
- Machida, K., Suematsu, S., Ishimoto, S., Tamamitsu, K. (2008). High-voltage asymmetric electrochemical capacitor based on polyfluorene nanocomposite and activated carbon. *Journal of the Electrochemical Society*. 115, A970-A974.
- Meher, S.K., Justin, P., Rao, G.R. (2011). Microwave-mediated synthesis for improved morphology and pseudocapacitance performance of nickel oxide. *ACS Appl Mater Interfaces*, 3, 2063-2073.
- Macdiarmid, A.G., Epstein, A.J. (1989). Faraday Discuss. *Chem. Soc.* 88, 31.
- Macdiarmid, A.G., Somasiri, N.L.D., Wu, Q., Mu, S.L. (1985). Electrochemical Characteristics of polyaniline cathodes and anodes in aqueous-electrolytes. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 121(1-4), 187-190.
- Mumm, F., Helvoort, A.T.J.V., Sikorski, P. (2009). Easy route to superhydrophobic copper-based wire-guided droplet microfluidic systems. *ACS Nano*, 3, 2647-2652.
- Nallappan, M., Gopalan, M. (2018). Fabrication of CeO₂/PANI composites for high energy density supercapacitors. *Materials Research Bulletin*, 106, 357-364.
- Naoui, K., Nagano, Y. (2013). Li-Ion-Based Hybrid Supercapacitors in Organic Medium. *Supercapacitors: materials, systems, and applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 239-256.
- Ni, D., Song, H., Chen, Y., Cai, K. (2019). Free-standing highly conducting PEDOT films for flexible thermoelectric generator. *Energy*, 170, 53-61.
- Naarmann, H., Theophilou, N. (1987). New process for the production of metal-like, stable polyacetylene. *Synthetic Metals*, 22, 1-8.
- Nezakati, T., Seifalian, A., Tan, A., Seifalian, A.M. (2018). Conductive Polymers: Opportunities and Challenges in Biomedical Applications. *Chemical Reviews*, 118, 6766-6843.
- Oskueyan, G., Lakouraj, M.M., Mahyari, M. (2019). Nitrogen and sulfur Co-Doped graphene quantum dots decorated CeO₂ nanoparticles/ polyaniline: As high efficient hybrid supercapacitor electrode materials. *Electrochimica Acta*, 299, 125-131.
- Özaslan, H. (2004). Piriol Monomerinin Değişik Ortamlarda Kimyasal olarak Polimerizasyonu (Yüksek Lisans Tezi), Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Tokat.
- Petreus, D., Moga, D., Galatus, R., Munteanu, R.A. (2008). Modeling and Sizing of Supercapacitors. *Advances Electrical Computer Engineering*, 8, 15-22.
- Pankaj, Chavhan M.P., Ganguly, S. (2017). Charge transport in activated carbon electrodes: the behaviour of three electrolytes vis-à-vis their specific conductance. *Ionics*, 23, 2037-2044.

- Paradee, N., Sirivat, A. (2013). Synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanoparticles via chemical oxidation polymerization. *Polymer International*, 63, 106-113.
- Park, J.H., Park, O.O., Shin, K.H., Jin, C.S., Kim, J.H. (2002). An electrochemical capacitor based on a Ni(OH)₂/activated carbon composite electrode. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 5, H7-H10.
- Pati, S., Kumar, V., Goto, T., Takahashi, T., Yokozeki, T. (2019). Introducing a curable dopant with methacrylate functionality for polyaniline based composites. *Polymer Testing*, 73, 171-177.
- Qin, C., Lu, X., Yin, G., Jin, Z., Tan, Q., Bai, X. (2011). Study of activated nitrogen-enriched carbon and nitrogen-enriched carbon/carbon aerogel composite as cathode materials for supercapacitors. *Materials Chem. Physics*, 126, 453-458.
- Reddy, A.L.M., Shaijumon, M.M., Gowda, S.R., Ajayan, P.M. (2009). Coaxial MnO₂/carbon nanotube array electrodes for high-performance lithium batteries. *Nano Letters*, 9, 1002-1006.
- Ren, H., Zhu, J., Bi, Y., Xu, Y., Zhang, L. (2016). Facile fabrication of flexible graphene / porous carbon microsphere hybrid films and their application in supercapacitors. *RSC Adv.*, 6, 89140-89147.
- Rahman, M.M., Saleh Ahammad, A.J., Jin, J.H., Ahn, S.J., Lee, J.J. (2010). A comprehensive review of glucose biosensors based on nanostructured metal-oxides. *Sensors* (Basel, Switzerland), 10, 4855-4886.
- Rossi, C., Zhang, K., Esteve, D., Alphonse, P., Tailhades, P., Vahlas, C. (2007). Nanoenergetic materials for MEMS: a review. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 16, 919-931.
- Rout, L., Jammi, S., Punniyamurthy, T. (2007). Novel CuO nanoparticle catalyzed C-N cross coupling of amines with iodobenzene. *Organic Letters*, 9, 3397-3399.
- Saçak, M. (2002). İletken polimerler. Polimer Kimyası, Ankara Üniversitesi, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Street, G.B., Clarke, T.C., Geiss, R.H., et al. (1983). Characterization of polypyrrole, *Le Journal De Physique Colloques*, 44, 599-606.
- Samartzis, N., Bhorkar, K., Athanasiou, M., Sygellou, L., Dracopoulos, V., Ionnides, T., Yannopoulos, S.N. (2023). Direct laser-assisted fabrication of turbostratic graphene electrodes: Comparing symmetric and zinc-ion hybrid supercapacitors, *Carbon*, 201, 941-951.
- Shaikh, F.F.M., Jadakar, S.R., Kamat R.K., Pathan, H.M., Inamuddin, Ahmer M.F., Zaidi, S. (2018). Activated carbon/transition metal oxides thin films for supercapacitors. *Electrochemical capacitors: Theory, materials and applications*, 26, 63-92.

- Sun, M.H., Huang, S.Z., Chen, L.H., Li, Y., Yang, X.Y., Yuan, Z.Y., Su, B.L. (2016). Applications of hierarchically structured porous materials from energy storage and conversion, catalysis, photocatalysis, adsorption, separation, and sensing to biomedicine. *Chemical Society Reviews*, 45, 3479-3563.
- Song, M.K., Park, S., Alamgir, F.M., Cho, J., Liu, M. (2011). Nanostructured electrodes for lithium-ion and lithium-air batteries: the latest developments, challenges, and perspectives. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 72, 203-252.
- Stengl, V., Bakardjieva, S., Grygar, T.M., Bluddska, J., Kormunda, M. (2013). TiO₂-graphene oxide nanocomposites as advanced photocatalytic materials. *Chem. Central J.*, 7, 41.
- Singh, D.P., Neti, N.R., Sinha, A., Srivastava, O.N. (2007). Growth of different nanostructures of Cu₂O (nanothreads, nanowires, and nanocubes) by simple electrolysis based oxidation of copper. *J. Physical Chemistry C*, 111, 1638-1645.
- Shirakawa, H., Louis, E.J., MacDiarmid, A.G., Chiang, C.K., Heeger, A.J. (1977). Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. *Journal of the Chemical Society. Chemical Communications*, 16, 578-580.
- Stankovich S., Dikin D.A., Piner R.D., Kohlhaas K.A., Kleinhammes A., Jia Y. (2007). Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon*, 45, 1558-1565.
- Subhashree, P., Swaraj, M., Sumit, M., Srirupa, B., Monalisa, M. (2018). Graphene and graphene oxide as nanomaterials for medicine and biology application. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 8, 123-137.
- Tourillon, G., Garnier, F. (1982). New electrochemically generated organic conducting polymers. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 135, 173-178.
- Thostenson, E.T., Li, C., Chou, T.W. (2005). Nanocomposites in context. *Compos. Sci. Technol.* 65, 491-516.
- Uzun, S., (2006). Anilin, 3-Metiltiyofen Ve Pirel Monomerlerinin Asidik Ortamlardaki Davranışları Ve Kimyasal Polimerizasyonları (Yüksek Lisans Tezi), Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Tokat.
- Uvarov, N.F., Mateyshina, Y.G., Ulihin, A.S., Yusin, S.I., Varentsova, V.I., Varentsov, V.K. (2010). Surface electrochemical treatment of carbon materials for supercapacitors. *ECS Transactions*, 25, 11-16.
- Uppuluri, R., Sen, A.G., Rosas, A.S., Mallouk, T.E. (2018). Soft chemistry of ion-exchangeable layered metal oxides. *Chemical Society Reviews*, 47, 2401-2430.
- Vijayakumar, S., Lee, S.H., Ryu, K.S. (2015). Synthesis of Zn₃V₂O₈ nanoplatelets for lithium ion battery and supercapacitor applications. *RSC Advances*, 5, 91822-91828.
- Wang, J.Z., Du, N., Wu, H., Zhang, H., Yu, J.X., Yang, D.R. (2013). Order-aligned Mn₃O₄ nanostructures as super high-rate electrodes for rechargeable lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 222, 32-37.

- Wang, Q., Nie, Y., Xiao, Z.H., Chen, X.Y., Zhang, Z.J. (2016). Controllable synthesis of 2D amorphous carbon and partially graphitic carbon materials: Large improvement of electrochemical performance by the redox additive of sulfanilic acid azochromotrop in KOH electrolyte. *Electrochimica Acta*, 200, 247-258.
- Wojnarowicz, J., Chudoba, T., Gierlotka, S., Lojkowski, W. (2018). Effect of microwave radiation power on the size of aggregates of ZnO NPs prepared using microwave solvothermal synthesis. *Nanomaterials*, 8, 343.
- Wang, Z., Zhao, S., Zhu, S., Sun, Y., Fang, M. (2011). Photocatalytic synthesis of M/Cu₂O (M=Ag, Au) heterogeneous nanocrystals and their photocatalytic properties. *CrystEngComm*, 13, 2262-2267.
- Xu, M., Kong, L., Zhou, W., Li, H. (2007). Hydrothermal synthesis and pseudocapacitance properties of α -MnO₂ hollow spheres and hollow urchins. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111, 19141-19147.
- Xu, P., Ye, K., Du, M., Liu, J., Cheng, K., Yin, J., Wang, G., Cao, D. (2015). One-step synthesis of copper compounds on copper foil and their supercapacitive performance. *RSC Adv.*, 5, 36656-36664.
- Xu, B., Wu, F., Chen, S., Zhang, C., Cao, G., Yang, Y. (2007). Activated carbon fiber clots as electrodes for high performance electric double layer capacitors. *Electrochimica Acta*, 52, 4595-4598.
- Xia, X., Zhang, Y., Chao, D., Guan, C., Zhang, Y., Li, L., Ge, X., Bacho, I.M., Tu, J., Fan, H.J. (2014). Solution synthesis of metal oxides for electrochemical energy storage applications. *Nanoscale*, 6, 5008-5048.
- Yoo, C.Y., Yoon, H., Park, S.H. (2019). Direct comparison of thermoelectric devices using impedance spectroscopy. *J. Electronic Mater.*, 48, 1833-1839.
- Ye, W.Q., Wang, H.Y., Ning, J.Q., Zhang, Y.J., Hu, Y. (2021). New types of hybrid electrolytes for supercapacitors. *Journal of Energy Chemistry*, 57, 219-232.
- Yu, X.Y., Xu, R.X., Gao, C., Luo, T., Jia, Y., Liu, J.H., Huang, X.J. (2012). Novel 3D hierarchical cotton-candy-like CuO: surfactant-free solvothermal synthesis and application in As (III) removal. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 4, 1954-1962.
- Yang, C., Zhang, L., Hu, N., Yang, Z., Su, Y., Xu, S., Li, M., Yao, L., Hong, M., Zhang, Y. (2017). Rational design of sandwiched polyaniline nanotube/layered graphene/polyaniline nanotube papers for high-volumetric supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*, 309, 89-97.
- Zhao, Y., Zheng, M.B., Cao, J.M., Ke, X.F., Liu, J.S., Chen, Y.P. (2008). Easy synthesis of ordered meso/ macroporous carbon monolith for use as electrode in electrochemical capacitors. *Materials Letters*, 62, 548-551.
- Zhu, Y.W., Yu, T., Cheong, F.C., Xu, X.J., Lim, C.T., Tan, V.B.C., Thong, J.T.L., Sow, C.H. (2005). Large-scale synthesis and field emission properties of vertically oriented CuO nanowire films. *Nanotechnology*, 16, 88-92.

- Zheng, M.T., Liu, Y.L., Jiang, K.M., Xiao, Y., Yuan, D.S. (2010). Alcohol-assisted hydrothermal carbonization to fabricate spheroidal carbons with a tunable shape and aspect ratio. *Carbon*, 48, 1224-1233.
- Zhang, Y., Jiang, Z., Huang, J., Lim, L.Y., Li, W., Deng, J., Gong, D., Tang, Y., Lai, Y., Chen, Z. (2015). Titanate and titania nanostructured materials for environmental and energy applications: a review. *RSC Adv.*, 5, 79479-79510.
- Zhang, Y., Han, C., Zhang, G., Dionysiou, D.D., Nadagouda, M.N. (2015). PEG-assisted synthesis of crystal TiO₂ nanowires with high specific surface area for enhanced photocatalytic degradation of atrazine. *Chem. Eng. J.*, 268, 170-179.
- Zhang, H., Cao, G., Wang, Z., Yang, Y., Shi, Z., Gu, Z. (2008). Growth of manganese oxide nanoflowers on vertically-aligned carbon nanotube arrays for high-rate electrochemical capacitive energy storage. *Nano Letters*, 8, 2664-2668.
- Zhou, L.P., Wang, B.X., Peng, X.F., Du, X.Z., Yang, Y.P. (2010). On the specific heat capacity of CuO nanofluid. *Advances in Mechanical Engineering*, 2010, 1-4.
- Zhang, H., Cao, G., Wang, Z., Yang, Y., Shi, Z., Gu, Z. (2008). Growth of manganese oxide nanoflowers on vertically-aligned carbon nanotube arrays for high-rate electrochemical capacitive energy storage. *Nano Letters*, 8, 2664-2668.
- Zhou, K., Li, Y. (2012). Catalysis based on nanocrystals with well-defined facets. *Angewandte Chemie International Edition (English)*, 51, 602-613.
- Zheng, Y., Monty, J. ve Linhardt, R.J. (2015). Polysaccharide-based nanocomposites and their applications. *Carbohydr. Res.*, 405, 23-32.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ ESERLER

A. Uluslararası Konferans Bildirileri

- 1- Ates, M., Dulger, Z. (2022). A ternary rGO/MnO₂/PANI nanocomposite synthesis and characterizations, Proceeding book, syf. 805-810, 1st International Conference on Engineering, Natural and Social Sciences ICENSOS 2022, 20-23 Aralık, 2022, Konya, Türkiye.
- 2- Ates, M., Dulger, Z. (2022). rGO/CuO/PANI electrode material synthesis and their characterizations, Proceeding book, syf. 811-816, 1st International Conference on Engineering, Natural and Social Sciences ICENSOS 2022, 20-23 Aralık, 2022, Konya, Türkiye.

