

**POLİKARBAZOL VE TÜREVLERİNİN GRAFEN  
İLE NANOKOMPOZİT SENTEZLERİ,  
KARAKTERİZASYONLARI VE KAPASİTÖR  
DAVRANIŞLARI**

**Esin ÖZTEN**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Murat ATEŞ**

**2018**

**T.C.**

**NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**POLİKARBAZOL VE TÜREVLERİNİN GRAFEN İLE  
NANOKOMPOZİT SENTEZLERİ, KARAKTERİZASYONLARI VE  
KAPASİTÖR DAVRANIŞLARI**

**Esin ÖZTEN**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN: Prof. Dr. Murat ATEŞ**

**TEKİRDAĞ-2018**

**Her hakkı saklıdır**

Bu tez NKÜBAP tarafından NKUBAP.01.YL.17.090 numaralı proje ile desteklenmiştir.

Prof. Dr. Murat ATEŞ danışmanlığında, Esin ÖZTEN tarafından hazırlanan "Polikarbazol ve Türevlerinin Grafen ile Nanokompozit Sentezleri, Karakterizasyonları ve Kapasitör Davranışları" isimli bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Juri Başkanı : Prof. Dr. Yüksel BAYRAK

*İmza :*

Üye : Prof. Dr. Murat ATEŞ

*İmza :*

Üye : Doç. Dr. Yelda YALÇIN GÜRKAN

*İmza :*

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu adına

Prof. Dr. Fatih KONUKCU

**Enstitü Müdürü**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### POLİKARBAZOL VE TÜREVLERİNİN GRAFEN İLE NANOKOMPOZİT SENTEZLERİ, KARAKTERİZASYONLARI VE KAPASİTÖR DAVRANIŞLARI

**Esin ÖZTEN**

Namık Kemal Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Murat ATEŞ

Bu tezin amaçları arasında Karbazol ve türevlerinin monomerlerinin (karbazol (Cz), metilkarbazol (MCz), vinilkarbazol (VCz)) Grafen (GN) ile kompozitleri ((PCz/GN, PCz/nanokil/GN), (PMCz/GN), (PCz/Zn/GN), (PVCz/nanokil/GN)) sentezlenmesidir. Elde edilen nanokompozitlerin karakterizasyonları DV, FTIR-ATR, SEM-EDX, EES gibi yöntemlerle gerçekleştirildi. İkili elektrot kullanılarak süperkapasitör hazırlandı. rGO/nanokil/PCz nanokompoziti için DV metoduna göre  $C_{sp}= 187.78$  F/g elde edilirken, rGO/PCz nanokompoziti için EES sonuçlarına göre spesifik kapasitans  $C_{sp}= 256.10$  F/g elde edilmiştir. PMCz/rGO nanokompoziti için  $C_{sp}= 31.09$  F/g DV metodu ile 0.1 V/s tarama hızında elde edilmiştir. rGO/nanokil/PVK nanokompoziti için 10 mV/s tarama hızında  $C_{sp}= 168.64$  F/g elde edilmiştir. rGO/Zn/PCz nanokompoziti için yine 10 mV/s tarama hızında  $C_{sp}= 33.88$  F/g elde edilmiştir. Ayrıca, galvanostatik yükleme/boşalma ölçümleri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi metodlarıyla herbir nanokompozitin elektrokimyasal performans sonuçları karşılaştırılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Karbazol; iletken polimer; süperkapasitör; grafen; empedans spektroskopisi; nanokompozit.

**2018, 57 sayfa**

## ABSTRACT

MSc. Thesis

NANOCOMPOSITE SYNTHESIS of POLYCARBAZOLE and ITS DERIVATIVES WITH GRAPHENE, CHARACTERIZATION and CAPACITOR BEHAVIOURS

**Esin ÖZTEN**

Namık Kemal University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor : Prof. Dr. Murat ATES

The aim of this thesis is to synthesize carbazole based derivatives of monomers such as carbazole (Cz), methylcarbazole (MCz), vinylcarbazole (VCz), graphene (GN) and their nanocomposites (PCz/GN, PCz/nanoclay/GN, PMCz/GN, PCz/Zn/GN and PVK/nanoclay/GN) were studied in thesis. The characterizations of obtained nanocomposites were taken by FTIR-ATR, SEM-EDX, and EIS. Two electrode systems were used for supercapacitor devices. As a result, according to CV method results of rGO/nanoclay/PCz, the highest  $C_{sp}$  was obtained as  $C_{sp}= 187.78$  F/g and  $C_{sp}= 256.10$  F/g for EIS results. For PMCz/rGO nanocomposite, the  $C_{sp}$  value was obtained as  $C_{sp}= 31.09$  F/g by CV method at 0.1 V/s. Moreover, for rGO/nanoclay/PVK nanocomposite, the highest  $C_{sp}$  was obtained as  $C_{sp}= 168.64$  F/g at 10 mV/s. In addition, the highest  $C_{sp}$  was obtained as  $C_{sp}= 33.88$  F/g at 10 mV/s. In addition, galvanostatic charge/discharge measurements and electrochemical impedance spectroscopic methods were compared as electrochemical performances of each nanocomposite materials.

**Keywords** : Carbazole; conducting polymers; supercapacitors; graphene; impedance spectroscopy; nanocomposites.

**2018, 57 pages**

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa No

<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iii</b>
<b>ÇİZELGE DİZİNİ</b> .....	<b>vi</b>
<b>ŞEKİL DİZİNİ</b> .....	<b>vi</b>
<b>KISALTMA VE SEMBOL DİZİNİ</b> .....	<b>x</b>
<b>ÖNSÖZ</b> .....	<b>xvii</b>
<b>1.GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1.İletken polimerler .....	1
<b>2. LİTERARÜR TARAMASI</b> .....	<b>1</b>
2.1.Karbazol.....	1
2.1.1.Karbazol'ün tanımı ve sentezi.....	1
2.1.2. Karbazol'ün özellikleri ve Polikarbazol.....	2
2.1.3. Karbazol'ün kullanım alanları.....	3
2.2.Polimetilkarbazol.....	4
2.3.Polivinilkarbazol.....	4
2.4.Nanokompozit sentezi.....	4
2.4.1.Grafen oksit (GO) sentezi.....	5
2.4.2.Grafen Sentezi.....	5
2.4.3. Nanokil.....	6
2.4.4.Zn nanopartikül.....	6
2.5. Süperkapasitörler.....	7
<b>3. MATERYAL ve YÖNTEM</b> .....	<b>7</b>
3.1. Kullanılan Materyaller.....	7
3.2.Kullanılan Cihazlar.....	7
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA</b> .....	<b>8</b>
4.1. Grafen Oksit (GO) sentezi.....	8
4.2. Grafen (rGO) Sentezi.....	9
4.3. PCz/rGO/Nanokompozit sentezi ve Karakterizasyonu.....	9
4.3.1. PCz/rGO/Nanokompozit sentezi.....	9
4.3.2. PCz/nanokil/Grafen'in hazırlanması.....	10

4.3.3. PCz/nanokil/Grafen'in FTIR-ATR analizi.....	10
4.3.4. PCz/nanokil/Grafen'in SEM-EDX analizi.....	12
4.3.5. PCz/nanokil/Grafen'in DV metoduna göre Kapasitans analizi.....	13
4.3.6. PCz/nanokil/Grafen'in GCD metoduna göre Kapasitans analizi.....	15
4.3.7. PCz/nanokil/Grafen'in EES metoduna göre Kapasitans analizi.....	18
4.3.8. PCz/nanokil/Grafen'in Stabilite testi analizi.....	20
4.4. Polimetil karbazol (PMCz)/rGO nanokompozit sentezi.....	21
4.4.1. PMCz/rGO'nun SEM Aanalizi.....	22
4.4.2. PMCz/rGO'nun FTIR-ATR Analizi.....	22
4.4.3. PMCz/rGO'nun DV Analizi.....	23
4.4.4. PMCz/rGO'nun GCD Analizi.....	25
4.5. Polivinilkarbazol (PVK)/nanokil/rGO nanokompoziti.....	26
4.5.1. Polivinilkarbazol (PVK)/nanokil/rGO nanokompoziti Sentezi.....	26
4.5.2. Polivinilkarbazol (PVK)/nanokil/rGO nanokompozitinin Cihaz Oluşumu.....	28
4.5.3. Polivinilkarbazol (PVK)/nanokil/rGO nanokompozitinin FTIR-ATR Analizi.....	28
4.5.4. Polivinilkarbazol (PVK)/nanokil/rGO nanokompozitinin SEM Analizi.....	29
4.5.5. Polivinilkarbazol (PVK)/nanokil/rGO nanokompozitinin DV Analizi.....	31
4.5.6. Polivinilkarbazol (PVK)/nanokil/rGO nanokompozitinin GCD Analizi.....	32
4.5.7. Polivinilkarbazol (PVK)/nanokil/rGO nanokompozitinin EES Analizi.....	33
4.5.8. Polivinilkarbazol (PVK)/nanokil/rGO nanokompozitinin Stabilite Analizi.....	34
4.6.. Polikarbazol (PCz)/Zn nanopartikül/rGO Nanokompoziti.....	35
4.6.1. Polikarbazol (PCz)/Zn nanopartikül/rGO Nanokompozitinin Sentezi.....	35
4.6.2. Polikarbazol (PCz)/Zn nanopartikül/rGO Nanokompozitinin FTIR-ATR Analizi.....	36
4.6.3. Polikarbazol (PCz)/Zn nanopartikül/rGO Nanokompozitinin SEM Analizi.....	37
4.6.4. Polikarbazol (PCz)/Zn nanopartikül/rGO Nanokompozitinin DV Analizi.....	37
4.6.5. Polikarbazol (PCz)/Zn nanopartikül/rGO Nanokompozitinin GCD Analizi.....	39
4.6.6. Polikarbazol (PCz)/Zn nanopartikül/rGO Nanokompozitinin EES Analizi.....	39
4.6.7. Polikarbazol (PCz)/Zn nanopartikül/rGO Nanokompozitinin Eşdeğer Devre Analizi....	41
4.6.8. Polikarbazol (PCz)/Zn nanopartikül/rGO Nanokompozitinin Stabilite Test Analizi.....	41
<b>5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>42</b>
<b>6.KAYNAKLAR .....</b>	<b>44</b>
<b>TEŞEKKÜRLER .....</b>	<b>56</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>57</b>



## ÇİZELGE DİZİNİ

### Sayfa No

Çizelge. 4.1. FTIR-ATR sentezlenen malzemelerin pik analizleri, rGO, PCz/rGO, PCz/nanokil/rGO.....	11
Çizelge. 4.2. rGO, PCz/ rGO, ve PCz/nanokil/rGO EDAX analizi.....	13
Çizelge. 4.3. rGO, PCz/rGO, PCz/nanokil/rGO'un eşdeğer devre (R(Q(RW))) parametreleri...	20
Çizelge. 4.4. rGO, rGO/nanokil/PVK nanocompozitlerinin EDX analizi [rGO] <sub>o</sub> /[VCz] <sub>o</sub> = 1/1..	30
Çizelge. 4.5. rGO, ve rGO/Zn/PCz nanokompozitinin EDX alan analizi.....	37
Çizelge. 4.6. rGO ve rGO/Zn/PCz nanokompozitine ait (R(QR) Eşdeğer devre modeli analizi.....	41

## ŞEKİL DİZİNİ

### Sayfa No

Şekil 2.1. Karbazolün yapısı.....	1
Şekil.2.2. poli(2,7-karbazol) ve poli(3,6-karbazol) polimerlerinin yapıları.....	2
Şekil.4.1. Grafitten Hummers metodu ile GO sentezi.....	8
Şekil.4.2. Grafenoksitten indirgenmiş Grafenoksit sentezi.....	9
Şekil 4.3. rGO'dan PCz/nanokil/rGO sentez şeması .....	10
Şekil.4.4. FTIR-ATR görüntüleri; rGO, PCz/ rGO ve PCz/nanokil/rGO.....	10
Şekil.4.5. SEM görüntüleri; a) rGO, b) PCz/ rGO, ve c) PCz/nanokil/rGO.....	12
Şekil.4.6. rGO, PCz/ rGO, ve PCz/nanokil/rGO EDAX analizi .....	12
Şekil.4.7. CV grafikleri a) rGO, b) rGO/PCz ve c) rGO/nanokil/PCz. Ölçümler monomersiz çözeltide (1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) farklı tarama hızlarında (10, 20, 40, 60, 80, ve 100 mV/s). [GO] <sub>0</sub> = 1.33 g, ve 2% nanokil, potansiyel aralığı: 0.0-0.8.....	14
Şekil.4.8. C <sub>sp</sub> ile farklı tarama hızlarında (10, 20, 40, 60, 80, ve 100 mV/s) rGO, rGO/PCz ve rGO/nanokil/PCz nanokompozitinin karşılaştırma grafiği. Ölçümler CV metoduna göre elde edilmiş.....	15
Şekil. 4.9. Galvanostatik yükleme/boşalma (GCD) eğrileri a) rGO, b) rGO/PCz, c) rGO/nanokil/PCz. Ölçümler 2 elektrot sistemi ile 0.1 mA sabit akım yoğunluğunda elde edilmiştir.....	16
Şekil.4.10. rGO, rGO/PCz, ve rGO/nanokil/PCz nanokompozitlerinin Ragone grafikleri. Ölçümler CV methodu ile 2 elektrot sistemi ile alınmıştır.....	17
Şekil. 4.11. rGO, rGO/PCz, rGO/nanokil/PCz'in EES grafikleri a) Nyquist, b) Bode-magnitud, c) Bode-faz. [GO] <sub>0</sub> = 1.33 g. [Cz] <sub>0</sub> = 50 mM, 2% nanokil. EIS analizleri 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde alınmıştır.....	19
Şekil. 4.12. rGO, rGO/PCz, rGO/nanokil/PCz nanokompozitlerinin stabilite testleri. Ölçümler her 50 döngüde 1000 döngü için 0.0 V ile +0.8 V potansiyel aralığında alınmıştır.....	21
Şekil. 4.13. GO'dan PMCz/rGO sentez şeması.....	21
Şekil.4.14. SEM görüntüleri a) rGO, b) PMCz ve c) PMCz/rGO.....	22

Şekil.4.15. FTIR-ATR görüntüleri rGO, PMCz, PMCz/rGO.....	23
Şekil.4.16. DV grafikleri a) rGO, b) PMCz ve c) PMCz/rGO. Ölçümler monomersiz çözeltide farklı tarama hızlarında (10, 20, 40, 60, 80, ve 100 mVs <sup>-1</sup> ). [GO] <sub>0</sub> = 1.33 g, [MCz] <sub>0</sub> = 25 mM, 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , potansiyel aralığı: 0.0-0.8.....	24
Şekil.4.17. rGO, PMCz ve PMCz/rGO'un farklı tarama hızları ve kapasitans karşılaştırma grafiği. Grafik DV ölçümlerinden elde edilmiştir.....	25
Şekil. 4.18. Galvanostatik yükleme/boşalma grafikleri, a) rGO, b) PMCz, c) PMCz/rGO. Ölçümler 0.2 A sabit akım yoğunluğunda 2 elektrot sistemli süperkapasitör cihaz ile alınmıştır.....	25
Şekil. 4.19. rGO, PMCz, ve PMCz/rGO'nun Ragone grafikleri. Ölçümler CV metodu ile 2 elektrot sistemi ile alınmıştır.....	26
Şekil. 4.20. rGO/nanokil/PVK nanokompozitinin şematik deneysel sentezi.....	27
Şekil. 4.21. Süperkapasitör device'in görüntüsü .....	28
Şekil. 4.22. rGO, ve rGO/nanokil/PVK nanocompozitinin FTIR-ATR spektrumu.....	29
Şekil. 4.23. SEM görüntüleri a) rGO, b) rGO/nanokil/PVK .....	29
Şekil. 4.24. CV grafikleri a) rGO, b) rGO/nanokil/PVK nanocompoziti. Deneyler 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltide farklı tarama hızlarında (10, 20, 40, 60, 80, ve 100 mV/s). Potansiyel aralığı: 0.0-0.8 V.....	31
Şekil. 4.25. rGO ve rGO/nanokil/PVK nanocompozitinin tarama hızı ile C <sub>sp</sub> grafiği. Veriler CV ölçümlerinden elde edilmiştir.....	31
Şekil. 4.26. GCD grafikleri a) rGO, b) rGO/nanokil/PVK nanocompoziti. Ölçümler 0.1 mA sabit akımda 2 elektrot sistemi ile alınmıştır .....	32
Şekil. 4.27. rGO ve rGO/nanokil/PVK nanocompozitinin Ragone grafiği. Ölçümler CV metodu ile alınmıştır .....	33
Şekil. 4.28. rGO, rGO/nanokil/PVK nanokompozitinin EIS grafikleri, a) Nyquist grafiği b) Bode-magnitud, c) Bode-faz. EIS ölçümler 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde alınmıştır.....	34
Şekil. 4.29. rGO, rGO/nanokil/PVK nanokompozitlerinin stabilite testleri. C <sub>sp</sub> değerleri her 50 döngüde 1000 döngü ile alınmıştır.....	35
Şekil. 4.30. rGO/Zn/PCz nanokompozitinin şematik sentez gösterimi.....	36
Şekil. 4.31. FTIR-ATR spektrumlar a) rGO b) rGO/Zn/PCz nanokompozit.....	36
Şekil.4.32. SEM görüntüleri a) rGO b) rGO/Zn/PCz nanokompoziti.....	37
Şekil. 4.33. DV garfikleri a) rGO, b) rGO/Zn/PCz nanokompoziti. Ölçümler monomersiz ortamda farklı tarama hızlarında (10, 20, 40, 60, 80, ve 100 mV/s) alınmıştır.....	38

Şekil. 4.34. a) rGO, ve rGO/Zn/PCz nanokompozitlerinin $C_{sp}$ ile tarama hızı değişimleri, b) Ragone grafiği. Ölçümler 2'li elektrot sisteminde DV metoduna göre alınmıştır.....	38
Şekil.4.35. Galvanostatik yükleme/boşalma (GCD) grafikleri a) rGO, b) rGO/Zn/PCz nanokompoziti. Ölçümler 0.2 mA sabit akımda 2'li elektrot sistemi ile alınmıştır.....	39
Şekil. 4.36. rGO ve rGO/Zn/PCz nanocompozitinin EES grafikleri, a) Nyquist grafiği, b) Bode-magnitude grafiği, c) Bode-faz grafiği. EES ölçümleri 1 M $H_2SO_4$ çözeltisinde alınmıştır .....	40
Şekil. 4.37. rGO, ve rGO/Zn/PCz nanokompozitinin stabilite test analizi. Ölçümler her 50 döngüde alınıp, toplamda 1000 döngü test edilmiştir.....	41

## KISALTMA VE SEMBOL DİZİNİ

ACN	: Asetonitril
CAN	: Seryum amonyum nitrat
$C_{sp}$	: Spesifik kapasitans
$C_{dl}$	: Çift katmanlı kapasitans
$C_{yükleme}$	: Yükleme kapasitans
$C_{boşalma}$	: Boşalma kapasitans
CPE	: Sabit faz elemanı
$C_m$	: Santimetre
CV (DV)	: Dönüşümlü voltometri
$^{\circ}C$	: Santigrat derece
DETA	: Dietilentriamin
DI	: Deionize su
E	: Enerji yoğunluğu
EÇKK	: Elektrik çift katmanlı kapasitör
EDLC	: Elektrik çift katmanlı kapasitör
EDX	: X ışınları analizi
EES (EIS)	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
EDOT	: 3,4 etilendioksitiyofen
ESR	: Eşdeğer seri direnci
FTIR	: Fourier- transform infrared reflektans spektroskopisi
GCD	: Galvanostatik sarj dissarj
GO	: Grafen oksit
HDA	: Hekzadesilamin
HCl	: Hidroklorik asit
I	: Akım
K	: Kelvin
KNT	: Karbon nanotüp
KOH	: Potasyum hidroksit
$LiClO_4$	: Lityum perklorat
NIR	: Yakın infrared reflektans spektroskopisi
$NaBH_4$	: Sodyum bor hidrür
P	: Güç yoğunluğu
PCz	: Poli karbazol
PEO	: Polietilen
PVCz (PVK)	: Polivinilkarbazol
PMCz	: Polimetil karbazol

PANİ	: Polianilin
PPy	: Polipirol
Pt	: Platin
rGO	: İndirgenmiş grafen oksit
Rs	: Çözelti direnci
Rct	: Yük transfer direnci
S	: Simens
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SWCNT	: Tek duvarlı karbon nanotüp
Zn	: Çinko
ZnO	: Çinko oksit

## ÖNSÖZ

Tez kapsamında 6 farklı malzemenin Grafen oksit (GO), PCz/rGO, PCz/nanokil/grafen, PMCz/rGO, PVCz/nanokil/rGO ve PCz/Zn/rGO nanokompozitleri sentezlendi. Sentezlenen malzemeler çeşitli metodlarla Fourier-transform kızılötesi reflektans spektroskopisi (FTIR-ATR), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EES), döngülü voltametri (DV), Taramalı elektron mikroskobu-enerji dağılımlı X-ışınları analizi (SEM-EDX) ile gerçekleştirilmiştir. 6 farklı nanokompozit için süperkapasitör cihaz performansları karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Sonuçlar için yayınlar hazırlanmış ve hazırlanmakta olup, tez Namık Kemal Üniversitesi, Bilimsel Araştırmalar ve Projeler birimi tarafından da bir yüksek lisans projesi ile desteklenmiştir. Bu tez çalışmasından elde edilen ve hazırlanan çalışmalar şunlardır:

- 1-**Ates, M., Ozten, E., The supercapacitor device performances of Polycarbazole / Graphene and Polycarbazole / nanoclay/graphene, acticle, submitted (2017).
- 2-**Ates, M., Ozten, E., The comparison of capacitor behaviors of Polymethylcarbazole and polymethylcarbazole/graphene, Journal of Alloys and Compounds, 714 (2017) 433-442.
- 3-**Ates, M., Caliskan, S., Ozten, E., Grafen poli(3,4-etilendioksitiyofen), poliopirol ve poli(tiyofen) ile nanokompozitlerinin sentezi, karakterizasyonları ve süperkapasitör uygulamaları, NKUBAP.01.GA.16.076 nolu Araştırma projesi tamamlandı (2017).

Ocak, 2018

Esin ÖZTEN

# 1.GİRİŞ

## 1.1.İletken polimerler

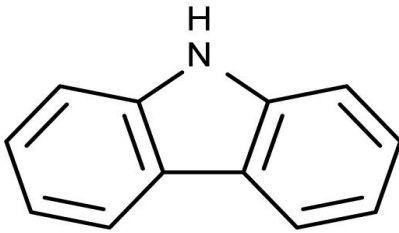
İletken polimerlerin endüstride birçok uygulama alanı vardır. Bu alanlar arasında, antistatik ve antikorozyon kaplamalar (Feliu ve ark. 1998; Caldas ve ark. 2017), biyosensörler (Raj ve Goyal 2017; Sarac ve ark. 2017), süperkapasitörler (Vorotynsev ve ark. 1999; Phattharasupakun ve ark. 2017), ışık yayıcı diyotlar (Kim ve ark. 1999; Mucur ve ark. 2017), enerji dönüşümü ve depolanması (Lanzi ve ark. 2011; Chen ve ark. 2017), ilaç dağıtım sistemleri ve saydam elektrot malzemeleri (Boehler ve Asplund 2015; Kiene ve ark. 2018) gibi uygulama alanlarıyla oldukça popülerdirler. Toplam kapasitansın maksimum pseudokapasitans etkisi özellikle çalışılmıştır. Hızlı faradaik pseudokapasitans etkiden dolayı iletken polimerlerin grafen ile toplam kapasitansı arttırdığı bilinmektedir (Frackowiak ve Beguin 2001; Islam 2018).

## 2. LİTERATÜR TARAMASI

### 2.1. Karbazol

#### 2.1.1. Karbazol'ün Tanımı ve Sentezi

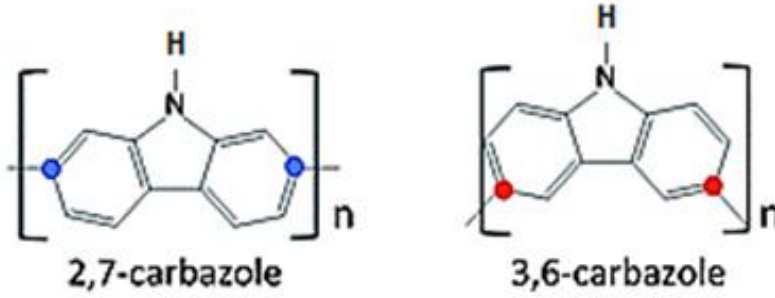
Karbazol, kapalı formülü  $C_{12}H_9N$  olan beyaz ile bej arası renkte bir toz malzemedir; erime ve kaynama noktaları, sırası ile  $246,1\text{ }^{\circ}C$  ve  $354,7\text{ }^{\circ}C$  tır. Birçok piridin, kinolin, aseton, eter gibi organik çözücüde ve sıcak alkolde çözünür, su da ise çözünmez. Klorlanmış hidrokarbonlar, petrol eteri, ve asetik asitte kısmen çözünmektedir. UV ışık altında güçlü floresans ve uzun fosforesans özelliğe sahiptir. UV ışığa duyarlı boya üretiminde ve fotoğrafik levhaların yapımında kullanılmaktadırlar. Azot içeren 5-елеmanlı bir halkanın her iki tarafına da altı üyeli iki benzen halkasının kaynaşması ile oluşmuş trisiklik bir yapısı vardır. Karbazolün yapısal formülü aşağıda **Şekil 2.1**'de verilmektedir.



**Şekil 2.1.** Karbazolün yapısı.



Karbazol ve karbazol içeren nanokompozitlerin elektrokimyasal oksidasyonları ve kimyasal analizleri birçok bilim insanı tarafından çalışılmıştır (Ates ve Özyılmaz 2015; Sirbu ve ark. 2016). Polimerizasyonu sırasında, genelde 3- ve 6- pozisyonlarından bağlanmalarla poli(3,6 karbazol) polimerleri elde edilirken 2- ve 7- pozisyonlarından bağlanmasıyla ise poli(2,7 karbazol) türevleri elde edilebilir (Hu ve ark. 2017).



Şekil 2.2. poli(2,7-karbazol) ve poli(3,6-karbazol) polimerlerinin yapıları.

3,4-etilendioksitiyofen ile karbazol türevleri elektrokimyasal yolla polimerleştirildi. Spektroelektrokimyasal özellikleri birçok elektrokromik özellik sergiledi.

### 2.1.2. Karbazol'ün Özellikleri ve Polikarbazol

Karbazol molekülü birçok farklı özelliklere sahiptir ve bunlardan bazıları aşağıdaki verilmiştir;

**İletkenlik:** Endüstriyel amaçlı kullanılan ilk yarıiletken madde karbazoldür. İletkenlik özelliği yapısında bulundurduğu azot atomunda bir paylaşılmayan elektron çifti ile birlikte 14  $\pi$  elektronuna sahip olmasından ve heteroaromatik yapıda olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca karbazol içeren boyalar mükemmel foton-iletkenlik özellik gösterirler ve bu özelliklerin dolayı diğer boyalara göre çok daha parlaktırlar (Bovill 2014).

**Fonksiyonelleşme:** Karbazol'ün 2,7 ve 3,6 ve *N*-pozisyonları kolay fonksiyonellendirilebilen ve iyi elektrokimyasal stabilite ve kuvvetli elektron verici özelliklere sahiptir (Yang ve ark. 2012; Hsiao ve Wu 2016; Oguzturk ve ark. 2015). 2,7-sübstitüe karbazol 3,6 sübstitüe karbazole daha küçük band boşluğuna sahiptir. Poli(3,6-karbazol) konjugasyonun iyi olmasından dolayı elektrokromik özelliklerinde birçok renk gösterir.

**Optik:** Karbazol ve türevleri mükemmel foton-iletkenliklerinin, doğal elektron verici yapılarının yanında nonlinear optik özelliklere sahiptirler (Fell ve ark. 2004).

**Isıl Karahlık:** Karbazol grubunun organik bir bileşiğin çekirdek yapısına eklenmesiyle bileşiğin camsı geçiş sıcaklığı ve termal stabilitesi büyük oranda artması sağlanabilmektedir (Xu ve ark. 2001).

**Polimerleşme:** Elektron verici karbazol grubunun UV bölgede ışığı absorplama kapasitesinin yüksek olması (mavi emisyon olarak bilinir), elektropolimerizasyon sırasında elektroaktif monomer özellik göstermesi, boşluk transfer özelliği, ve oluşan polimerin fotoaktif özelliğinin iyi olması sebebiyle karbazol önemli monomerlerden biri haline gelmiştir. Ayrıca saf karbazol düşük düzeyde floresans özellik göstermektedir. Polikarbazol koyu yeşil renkli iletken bir polimer olup polipirol, politiyofen gibi iletken polimerlerinin tersine bu film oldukça kırılmalıdır. Polikarbazolün bu dezavantajını gidermek için türevleri ve grafen ve nanopartiküllerle nanokompozitleri yapılması hedeflenmektedir. Elektriksel iletkenliği ise  $300 \text{ K de } 10^{-4} < s < 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$  (Erginer 2010).

### 2.1.3. Karbazol'ün Kullanım Alanları

Karbazol ve türevleri doğal elektron verici yapıları, mükemmel fotoiletkenlik ve nonlinear optik özellikleri nedeniyle çeşitli elektronik ve fotonik uygulamalarda kullanılmaktadırlar;

- yük transfer ajanları,
- ışık yayan materyaller,
- solar enerji toplayıcılar,
- non-linear optik materyaller,
- ikili-foton absorplayıcı materyaller gibi uygulamalardır (Sathiyar ve Sakthivel 2017).

Karbazol ve türevlerinin elektronik ve fotonik uygulamalarının yanı sıra endüstriyel alanda da uygulamalarına rastlanmaktadır. Örneğin; inşaat sektöründe esnek yapı blokları olarak kullanıldıkları gibi boya sektöründe de kullanım kolaylığı ve düşük maliyetli olması açısından boyaların sentezinde ham madde olarak sıklıkla kullanılmaktadır (Chen ve ark. 2018). Bu nedenle karbazole ilgili olarak özellikle boya sektörü üzerine birçok araştırma yapılmaktadır (Giannopoulos ve ark. 2018).

## 2.2. Polimetilkarbazol

Polikarbazol (PCz) ve polimetilkarbazol (PMCz) süperkapasitör uygulamalarda kullanılmıştır (Lei ve ark. 2013). PMCz ve grafen ile nanokompozitleri sentezlenmiş ve bu tezde de verildiği üzere galvanostatik yükleme/boşalma sonuçlarına göre, rGO/PMCz'ün spesifik kapasitansı 10 mA da,  $C_{sp}= 526.84$  F/g elde edilmiştir. Bu değer PMCz için  $C_{sp}= 350$  F/g iken rGO için  $C_{sp}= 359.06$  F/g'dır (Ates ve Ozten 2017).

## 2.3. Polivinilkarbazol

*N*-vinilkarbazol'ün karbon nanotüp üzerine elektrokimyasal polimerizasyonu CV metodu ile  $LiClO_4$ /asetonitril çözeltilinde çalışılmıştır (Baibarac ve ark. 2006). Tek duvarlı karbon nanotüp ve Pt elektrot üzerine biriktirilen filmlerin elektrokimyasal özellikleri karşılaştırılmıştır. Raman spektroskopisi, UV-vis NIR spektroskopisi testleri ile süperkapasitör davranışları incelenmiştir. 100 mA/g sabit akım yoğunluğu elde edilen yükleme/boşalma deneylerine göre 2000 döngü sırasında kapasitans 100 F/g'dan 70 F/g'a düşmüştür. Boşalma kapasitansı 1000 döngü sonrası %30 kapasitansta kayıp meydana gelmiştir. Poli(*N*-vinilkarbazol)-Polipirol/grafen oksit (PNVC-PPy/GO) nanokompozit malzemesi fiberin üzerine lazer kullanılarak absorbe edildi. Kaplama 3 mm uzunluğunda ve 6,5 cm fiyere gerçekleştirilmiştir (Ahmad ve ark. 2018). 2 farklı metotla manganez sulfid ( $MnS$ )/polivinilkarbazol (PVCz) sentezlenmiştir (Moloto ve ark. 2009). İlk metotda hekzadesilamin (HDA) molekülü  $MnS$  nanopartiküllerini ağırlıkça %3 tutar. 2. metotda  $MnS$ /PVCz nanokompoziti in-situ polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. FE-SEM, EDX, FTIR spektroskopisi metotları ile nanokompozitler karakterize edilmiştir.  $MnS$  geniş band genişliğine sahip yarı iletken ( $E_g= 3.1$  eV). Baibarac ve ark. PVK/CNT kompoziti ve tekrar doldurulabilir lityum batarya sistemleri üzerine çalışmışlardır (Baibarac ve ark. 2007). Spesifik boşalma kapasitesi tek duvarlı karbon nanotüp için (SWCNT) ~45 mAh/g, çok duvarlı karbon nanotüp için ~115 mAh/g elde edilmiştir.

## 2.4. Nanokompozit sentezi

rGO, Zn nanopartikül ve iletken polimer temelli nanokompozitlerin iyi sinerjetik etki gösterir, nanomalzemelerin elektrik, ve elektrokimyasal davranışlarını geliştirir (Gupta ve ark. 2017; Yan ve ark. 2016; Nguyen ve ark. 2015). Karbon quantum dot / PANI nanokompozitlerinin spesifik kapasitansları oldukça yüksek olarak  $C_{sp}= 7383$  F/g olarak 1

A/g elde edilirken PANI için  $C_{sp} = 432.5$  F/g elde edilmiştir (Zhao ve Xie 2017). Literatürde, PVK/CNT kompozitinin sentezi için 2 farklı metod önerilmiştir. Bunlardan birincisi, KNT ile polimer karışımının direk uygulamasıdır. İkincisi ise karbon nanopartiküllerinin bulunduğu ortamda monomerin kimyasal polimerleşmesidir (Wu ve ark. 2002; Wang ve ark. 2005; Baibarac ve ark. 2006). Titanium ve PVK-titania güneş hücresi, hafıza cihazları, foto-detektör gibi nano-cihazları üretimi geniş bir alanda çalışılmıştır (Cho ve ark. 2009; Kaune ve ark. 2008).

#### **2.4.1. Grafen oksit (GO) sentezi**

Grafen oksit (GO) oksijen gruplarınca oldukça zengindir (-OH, -COOH, -CHO, epoksi grupları) içerir (Rahman ve ark. 2017). Bu madde çözücülerde çözünür ve nanofiller olarak etkinliği yüksektir (Guo ve Dong 2011). Günümüzde, araştırmacılar GO temelli nanokompozitlerin çözünürlük problemlerini çözmek ve organik çözücüler içinde dağılımı arttırmak için çalışmaktadırlar (Qi ve ark. 2010; Huang ve ark. 2011). GO'nun önemli dezavantajlarından biri de düşük iletkenliğe sahip olmasıdır. C-O bağlarının kovalent karakterine atfeder ve hegzagonal grafen yapısının  $sp^2$  konjugasyonunu bozar. Oksijen gruplarının uzaklaştırılması ile iletkenliği yüksek indirgenmiş GO elde edilmiştir (Xu ve ark. 2011). Farklı çözücü etkileri ve yapıya grafen oksidin, ve elektrik özellikleri üzerine etkilerini inceleyen bir çalışma yapılmıştır (Zaaba ve ark. 2017).

#### **2.4.2. Grafen sentezi**

Grafen malzemesi arı peteği şeklinde iki boyutlu tek nanotabakadan oluşan oldukça yüksek yüzey alanına sahip ( $2675 \text{ m}^2/\text{g}$ ) (Geim and Novoselov, 2007), teorik kapasitansı oldukça yüksek  $550 \text{ F/g}$ ' a çıkabilen nobel ödülü almış önemli bir malzemedir (Liu ve ark., 2010a, (Wang ve ark. 2011).

Grafenin mükemmel elektronik, mekanik ve termal özelliklere sahiptir (Alam ve ark. 2017). Grafenin spesifik yüzey alanı  $2620 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dır. Young modülü 1 TPa ve intrinsik direnç  $130 \text{ GPa}$  dır. Grafen, elektrokimyasal süperkapasitör cihazın performansını artırırken aynı zamanda stabilite, ve kapasitif davranışları iletir (Kuilla ve ark. 2010). İndirgenmiş grafen oksit (rGO) ile iletken polimerler yaygınlaşarak çalışıldı ve literatürde rapor edilmiştir (Liu ve ark. 2017; Chauhan ve ark. 2016; Liang ve ark. 2015; Bae ve ark. 2017). GO ve iletken polimer nanokompozitleri malzemenin mekanik özelliklerini, iyi elektrik iletkenliği, yüksek

yüzey alanı ve düşük maliyet sağlar. Mikrodalga yöntemi ile inorganik katıların sentezi ve sentetik reaksiyonlar çok hızlı uygulanabilir (Rao ve ark. 1999; Lindstam ve ark. 2001). Grafenin fonksiyonel yapısı hem kovalent hem de kovalent olmayan yaklaşımla ele alınmıştır (Layek ve Nandi 2013). Kovalent olmayan yaklaşımlar ( $\pi$ - $\pi$ , H bağları, ve hidrofobik etkileşimler gibi) detaylıca incelenmiştir.

### 2.4.3. Nanokil

Oraon ve ark. KNT/nanokil/PANI nanokompozitini sentezledi ve 1 A/g sabit akımda maksimum spesifik kapasitansı  $C_{sp}= 605$  F/g elde etti (Oraon ve ark. 2017). Enerji yoğunluğu  $E= 53.77$  Wh/kg, güç yoğunluğu ise  $P= 399$  W/kg olarak elde edildi. Spesifik kapasitansta %28 artış sağlandı. KNT/PANI nanokompozitinde Cloisite 30B ilavesiyle 2000 döngü sonrası spesifik kapasitans %92 başlangıç değerine göre korundu (Oraon ve ark. 2016). PPy/KNT nanokompoziti in-situ polimerizasyonu ile elde edilmiştir (Oraon ve ark. 2016). In-situ kompozit sentezi sonucu  $C_{sp}= 425$  F/g, ex-situ kompozit sentezi sonucu  $C_{sp}= 317$  F/g elde edilmiştir. Nnanokil temelli grafen / PANI hibrit nanokompoziti hem in-situ hem de ex-situ yöntemle sentezlendi. Nanokilin enerji depolama kapasitesi üzerine etkisi incelendi. 3'lü elektrot sistemi ile 1 M KCl elektrolit çözeltisinde maksimum spesifik kapasitans  $C_{sp}= 375$  F/g, 10 mV/s tarama hızında elde edilmiştir (Oraon ve ark. 2015). Polietilen (PEO) / kil nanokompozit sentezlendi (Ratna 2011).

### 2.4.4. Zn nanopartikül

Grafen-ZnO nanokompoziti solvatermal yöntemle hazırlanmıştır (Saranya ve ark. 2016). Kristal haldeki ZnO nanopartikülleri 30-70 nm tek bir yapıda grafen tabakasına biriktirilmiştir. Spesifik kapasitans ölçümleri 6 M KOH çözeltisinde CV metodu ile en yüksek  $C_{sp}= 122.4$  F/g olarak elde edilirken, GO için  $C_{sp}= 2.13$  F/g ve rGO için  $C_{sp}= 102.5$  F/g, 5 mV/s de elde edilmiştir. Omer ve ark (Omer ve ark. 2014) ZnO/GO nanokompozitlerini dietilentriamin (DETA) ile mikrodalga yöntemi ile sentezlemiştir. ZnO fotokataliz olarak çalışır ve grafen elektron alıcı/verici malzemedir. Foto-üretilen elektronun göçünü ve elektron hole tekrar bileşimini engeller (Lv ve ark 2012; Tran ve ark. 2012). ZnO/grafen nanokompozitinin spesifik kapasitansı  $C_{sp}=786$  F/g olarak, 500 döngüde kapasitif koruma % 92 olarak raporlanmıştır (Fang ve ark. 2014). ZnO'nun geçiş metal oksit olarak geniş bir bant aralığı vardır ( $E_g= 3.37$  eV) ve oda sıcaklığında binding enerjisi 60 meV'tur (Gao ve Wang 2015).

## 2.5. Süperkapasitörler

Süperkapasitörler ile ilgili birçok makale literatürde rapor edilmiştir (Obraje 2008; Simon ve Gogotsi 2008; Cho ve Lee 2008; Jayalakshmi ve Balasubramanian 2008; Liu ve ark 2008). Süperkapasitörler, pillerden farklı olarak kimyasal reaksiyonlara sahip değildir. Enerji yoğunluğu malzemeye yük olarak depolanırlar (Aradilla ve ark. 2011). Elektrik çift katmanlı kapasitör (EÇKK) içindeki enerji elektrot ve elektrolit arasındaki fazda yük ayırımı olarak depolanır. Karbon malzemeler örneğin grafen (Pandey ve ark.2018), aktif karbon (Bispo-Fonseca ve ark. 1999), karbon fiber (Nikagawa ve ark. 2000), karbon aerogel (Mayer ve ark. 1993) ve karbon nanotüp (Ma ve ark. 1999) EÇKK elektrotlarda yüksek yüzey alanlarından dolayı genişçe kullanılırlar. Spesifik kapasitans bu malzemelerde 280 F/g iyonik elektrolit için ve 120 F/g iyonik olmayan elektrolitler için tespit edilmiştir (Lipka 1994).

## 3. MATERYAL ve YÖNTEM

### 3.1. Kullanılan Materyaller

Deneylerde kullanılan kimyasallar; polikarbazol , polimetilkarbazol, nanokil (Montmorillonite nanokil [(Na,Ca)(Al, Mg)<sub>6</sub>(Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>6</sub>-nH<sub>2</sub>O]), Graphit, polivinilkarbazol, Zn nanopartikül, seryum amonyum nitrat (CAN), potassium permanganat, NaBH<sub>4</sub> , selülöz ester membran Sigma-Aldrich firmasından tedarik edilmiştir. Asetonitril, sülfürik asit (98%), metanol, Etil alkol, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%), Hidroklorik asit çözücüleri Merck'ten satın alınmıştır. Bütün kimyasallar analitik derecede saflıktadır ve başka bir işlem yapılmadan deneylerde kullanılmıştır.

### 3.2. Kullanılan Cihazlar

Galvanostatik yükleme/boşalma (GCD), DV ve EES ölçümleri 2 elektrotlu süperkapasitör cihazlar yapılarak PARSTAT 2273 (yazılım, power suit ve Faraday kafesi, BASI cell stand C<sub>3</sub>) ve vertex-Iviumstat cihazları kullanılarak uygulanmıştır.

FTIR-ATR spektroskopisi (Bruker, Vertex 70 ATR) kullanılarak pelet haline getirilmiş elektroaktif malzemelerin karakterizasyonu elde edilmiştir. Bruker spektrum yazılımı 650-4000 cm<sup>-1</sup> arasında FTIR-ATR ölçümü yapmak için kullanılmıştır. Enerji dağılımlı X-ışınları

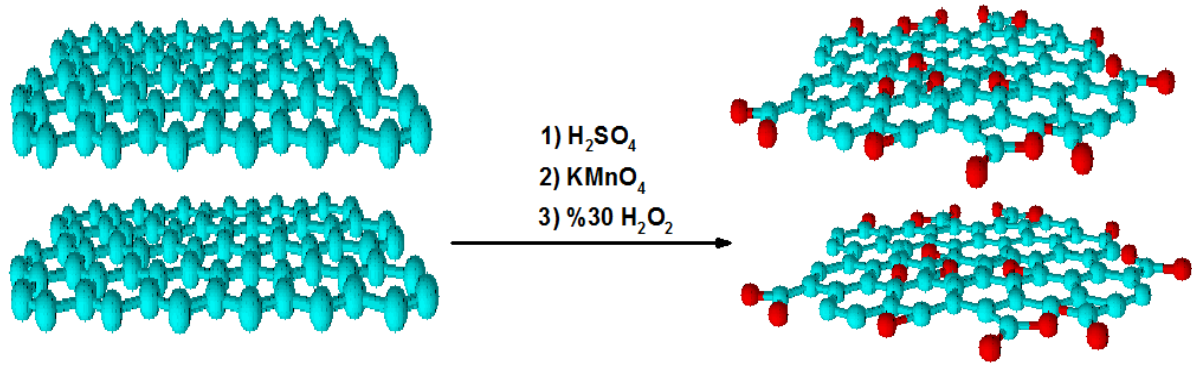
analiz (EDX) ve Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümleri FEI Marka Quanta FEG 250 Model cihazı ile yapılmıştır.

Isıticılı karıştırıcı (Heidolph MRHei-Standard), etüv (Memmert), ultrasonik banyo (Elma) ve saf su cihazı (ELGA DV25), hassas terazi (Precisa XB 620M) cihazları deneylerin değişik aşamalarında kullanılmıştır.

#### 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

##### 4.1. Grafen Oksit (GO) sentezi

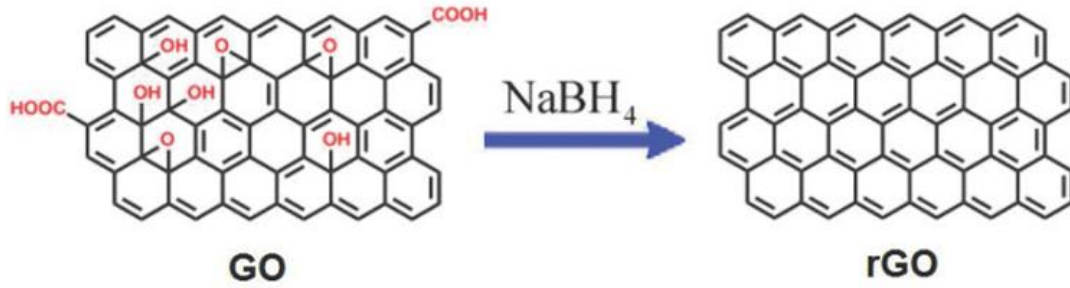
GO sentezi grafitten yola çıkılarak modifiye edilmiş Hummers metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde  $H_2SO_4$  ve  $KMnO_4$  karışımlarında grafitin muamelesi sonucu GO elde edilmiştir (Hummers ve Offeman 1958). Bunun için 6 gram grafit 140 ml, 0.5 M  $H_2SO_4$  ile buz banyosuna konulur, ve karıştırılır. Yaklaşık 18 g  $KMnO_4$  karışıma yavaşça ilave edilir ve sabit hızla 20 °C'nin altında  $KMnO_4$  ilavesi bitene kadar devam edilir. Sonra karışım 35 °C'ye yükseltilecek 1/2 saat karıştırılmaya devam edilir. Sonra 300 ml DI su ilavesi ile karışım 95 °C'ye artırılır ve 1 L su ile 30 ml %30'luk  $H_2O_2$  süspansiyon karışıma eklenerek reaksiyon sonlandırılır. Santrifüj işlemi ile GO yıkanarak elde edilir.



Şekil. 4.1. Grafitten Hummers methodu ile GO sentezi.

## 4.2. Grafen (rGO) Sentezi

Sodyumborhidrür ( $\text{NaBH}_4$ ) ile GO indirgenmiştir (Huang ve ark. 2018). 100 mg GO ile 100 ml DI su ultrasonikasyonda karıştırılır. 32.1 mmol hidrazin hidrat ilavesi ve yağ banyosu yardımıyla 100 °C sıcaklıkta 24 saatte GO indirgenerek siyah katı ürün elde edilir. Süzülüp, yıkanarak vakum atmosferi altında kurutma işlemine tabi tutulur.



Şekil 4.2. Grafenoksitten indirgenmiş Grafenoksit sentezi.

## 4.3. PCz / rGO Nanokompozit Sentezi ve Karakterizasyonu

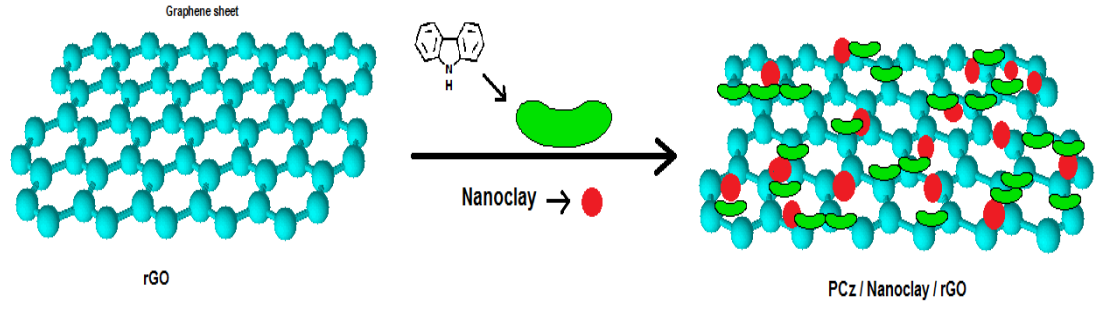
### 4.3.1. PCz / rGO Nanokompozit sentezi

PCz / rGO kompozit, grafenin yüzeyi üzerinde seryum amonyum nitrat (CAN) oksidantı kullanılarak karbazolün oksidatif polimerizasyonu yoluyla sentezlenecektir. 200 mg indirgenen grafen oksit, 20 ml metanol içinde ultrasonic banyoda çözündürülecektir. Sonrasında tepkime kabına başlatıcı (CAN, 1.46 g + 10 ml asetonitril) damla damla eklenecek ve bu çözelti oda sıcaklığında 6-8 saat boyunca bekletilecektir. Sentezlenen kompozitler su ile yıkanarak temizlenecek ve ~12 saat vakum atmosferi ile kurutulacak. Kurutulan nanokompozit malzeme ince toza öğütülüp karakterizasyonu gerçekleştirilecektir.

### 4.3.2. PCz / nanokil / Grafenin Hazırlanması

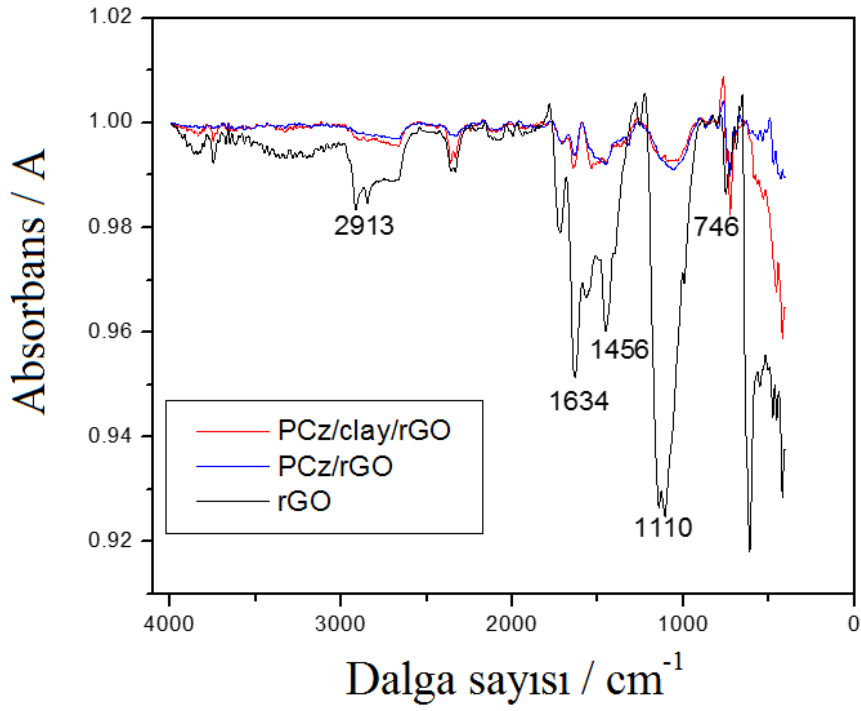
PCz / rGO kompozit karışımına % 2 nanokil de karıştırılarak eklenmiştir (Ates ve Ozyılmaz 2015). Daha sonra temizlenen kompozit temizlenerek yaklaşık ~12 saat vakum etüvünde kurutulacaktır.





Şekil. 4.3. rGO'dan PCz/nanokil/rGO sentez şeması

#### 4.3.3. PCz / nanokil / Grafenin FTIR-ATR analizi



Şekil. 4.4. FTIR-ATR görüntüleri; rGO, PCz/ rGO ve PCz/nanokil/rGO.

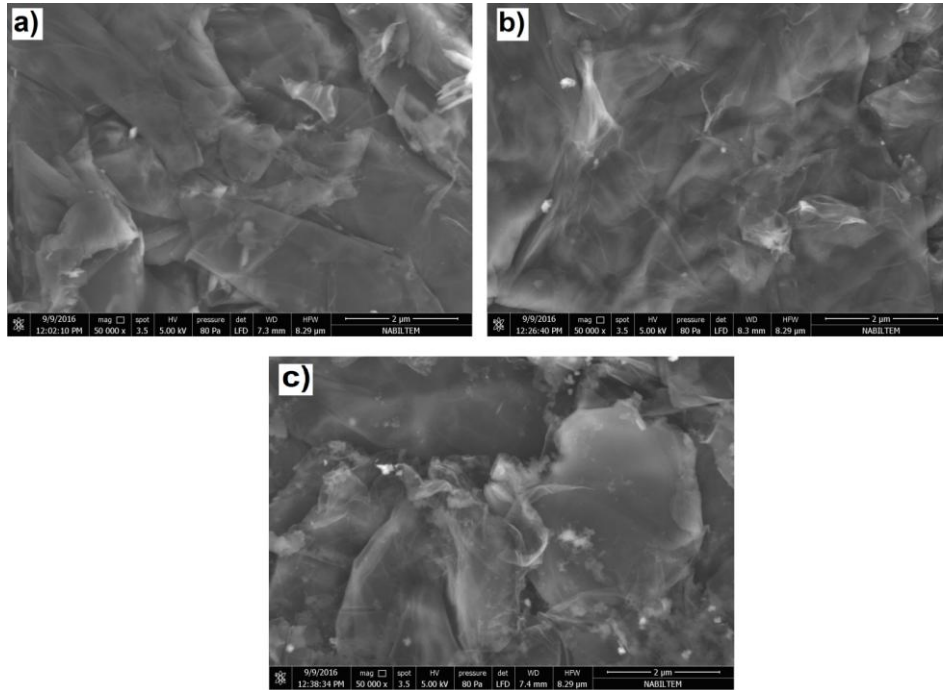
Çizelge 4.1. FTIR-ATR sentezlenen malzemelerin pik analizleri, rGO, PCz/rGO, PCz/nanokil/rGO.

Pik durumları / $\text{cm}^{-1}$			Bağları
rGO	PCz / rGO	PCz / kil/ rGO	
746	727	727	4H 1,2,3,4- karbazol yapısının disüstitüsyonun sonunda düzlem dışı C-H şekil değiştirmesi (Kumar ve ark. 2015).
1110	1082	1054	Karbanil (C-O) bağı
1456	1531	1456	Karbazol halkasının C-N bağının titreşim gerilmesi (Saraswathi ve ark. 1999).
1634	1642	1642	Aromatik C=C bağı gerilmesi (Lim ve ark. 2011).
—	—	1708	C=C grubu (Ates 2015).
2913	2886	2876	C=C pikleri

Kimyasal yolla sentezlenen rGO, rGO/PCz ve PCz/kil/rGO nanokompozitlerinin FTIR-ATR analizleri **şekil 4.4**'de verilmiştir. GO tabakasının üzerinde fonksiyonel OH ve COOH grupları mevcuttur (Loh ve ark. 2010). Daha detaylı Tablo analizleri **Çizelge 4.1**'de verilmiştir.  $727 \text{ cm}^{-1}$  e ait olan pik, 4H 1,2,3,4- karbazol yapısının disüstitüsyonun sonunda düzlem dışı C-H şekil değiştirmesidir. Buna karşılık, rGO için  $727 \text{ cm}^{-1}$  deki pikte bir kayma gözlemlenmiştir. Yeni pik  $746 \text{ cm}^{-1}$  de elde edilmiştir. rGO için, karbanil gruplarının C-O pikleri  $1110 \text{ cm}^{-1}$  de, rGO/PCz için  $1082 \text{ cm}^{-1}$  de ve PCz/nanokil/rGO için  $1054 \text{ cm}^{-1}$  de elde edilmiştir.

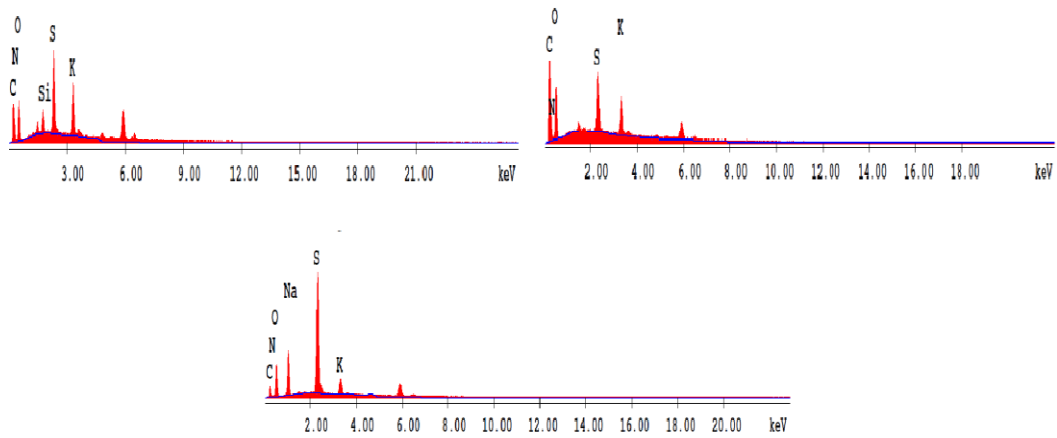
$1456 \text{ cm}^{-1}$  deki pik karbazol halkasındaki C-N bağının titreşim gerilmesini gösterir (Papez ve ark. 1990). Buna karşılık rGO/PCz nanokompoziti için, pik  $1531 \text{ cm}^{-1}$  e kayar. Sırasıyla, rGO, PCz/rGO ve PCz/nanokil/rGO nanokompoziti için,  $1634$ ,  $1642$ , ve  $1642 \text{ cm}^{-1}$  e karşılık gelen pikler aromatik C=C çift bağının gerilmesidir (Ates ve Uludag 2015).  $3224$ ,  $2686$  ve  $2676 \text{ cm}^{-1}$  e karşı gelen pikler ise C=C pikleri olup sırasıyla rGO, PCz/rGO ve PCz/nanokil/rGO ya aittir.

#### 4.3.4. PCz / nanokil / Grafenin SEM-EDX analizi



Şekil 4.5. SEM görüntüleri; a) rGO, b) PCz/ rGO, ve c) PCz/nanokil/rGO.

Sentezlenen örneklerin morfolojik görüntüleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenerek, rGO, PCz/rGO ve PCz/nanokil/rGO nanocompozitleri Şekil 4.5 de verilmiştir. Nanokompozitlerin SEM görüntüleri başarılı bir polimerleşme gerçekleştirildiğinin kanıtı olup, EDX analiz sonuçları ile desteklenmiştir (Tablo 4.8). GO/nanokil/PCz nanokompoziti için nanokil parçacıklarının kaybı ile elektrot yüzeyinin üzerinde sınırlı bir kümelenme vardır (Zhou ve ark. 2011). PCz/rGO nanokompozitinin görüntüsü 2 boyutlu nano-tabakaların birbiriyle bağlantılı olduğunu gösterir.



**Şekil 4.6.** rGO, PCz/ rGO, ve PCz/nanokil/rGO EDAX analizi.

Literatürde, C/O elementlerinin ağırlıkça yüzde oranı %~1-2 EDX analizlerinden elde edildi (Schniepp ve ark. 2006). Bu çalışmada, ağırlıkça % C/O oranı %1.53 elde edilmiştir. Montmorillonite nanokilinin moleküler formülü (Na, Ca)<sub>0.33</sub> (Al, Mg)<sub>2</sub> (Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>) dür. Diğer ağırlıkça % Si, Na ve N elementlerinin rGO/nanokil/PCz nanocompozitinin oluştuğunu **Çizelge 4.2.** ye göre desteklediğini göstermektedir.

**Çizelge 4.2.** rGO, PCz/ rGO, ve PCz/nanokil/rGO EDAX analizi.

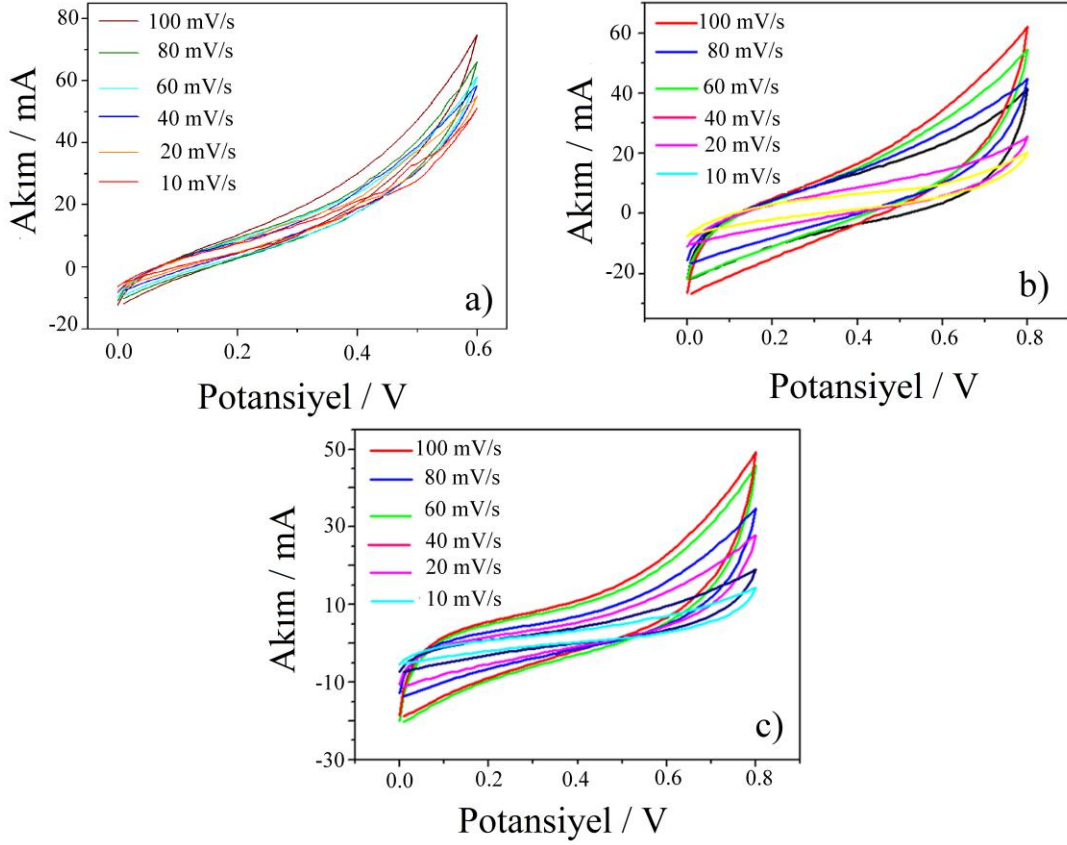
Element	rGO	PCz/rGO	PCz/nanokil/rGO
C	16.41	49.29	38.71
N	1.37	4.63	3.48
O	16.93	42.62	18.78
S	55.64	2.51	33.74
Si	—	—	5.3
K	—	0.95	—
Na	9.66	—	—

**4.3.5. PCz/nanokil/Grafenin'in DV metoduna göre Kapasitans analizi**

Spesifik kapasitans ( $C_{\text{yükleme}}$ ) ve boşalma ( $C_{\text{boşalma}}$ ) kapasitansları CV grafiğinin yüklenme ve boşalma bölgelerinin integrasyonları alınarak hesaplanmıştır. Elektrotların spesifik kapasitansının toplam kütle ağırlığı farklı tarama hızlarında Denklem 1 e göre hesaplanmıştır.

$$C_{\text{sp}} = (1/2 \int i \times dv) / (m \times \Delta V \times \vartheta) \quad (1)$$

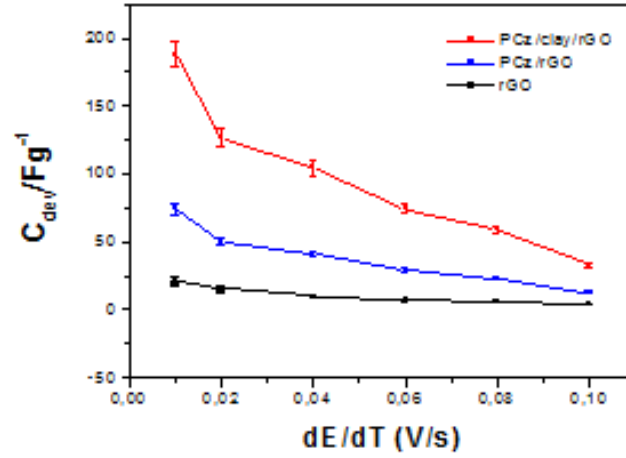
Bu denklemde  $C_{\text{sp}}$  kütlece spesifik kapasitans (F/g),  $\int i \times dv$  CV grafiği için integralia alınmış alan, m ise aktif malzemenin ağırlığıdır.  $\Delta V$  taranan potansiyel pencere ve  $\vartheta$  tarama hızıdır (V/s) (Wang ve ark. 2016; Zhou ve ark. 2016). CV yükseltgenme ve indirgenme eğrileri ile yüklenme/boşalma işlemlerinden sorumludur. rGO, rGO/PCz ve rGO/nanokil/PCz nanokompozitlerinin CV grafikleri **Şekil 4.7** te verilmiştir.



**Şekil 4.7.** CV grafikleri **a)** rGO, **b)** rGO/PCz ve **c)** rGO/nanokil/PCz. Ölçümler monomersiz çözeltide (1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) farklı tarama hızlarında (10, 20, 40, 60, 80, ve 100 mV/s). [GO]<sub>0</sub>= 1.33 g, ve 2% nanokil, potansiyel aralığı: 0.0-0.8 V alındı.

Düşük tarama hızlarında örneğin 10 mV/s de,  $C_{sp}$  değerleri en yüksek değeri olan  $C_{sp}= 187.78$  F/g olarak rGO/nanokil/PCz için,  $C_{sp}= 74.18$  F/g olarak rGO/PCz için,  $C_{sp}= 14.28$  F/g olarak rGO için **Şekil 4.8** teki datalara göre hesaplanmıştır. Deneyler tekrarlanabilirliği elde etmek için birkaç kere tekrar edilmiştir. **Şekil 4.8** te rGO için CV grafiğinde potansiyel pencere 0.0 V ile +0.8 V arasındadır. 100 mV/s tarama hızında  $C_{sp}$  değerleri sırasıyla  $C_{sp}= 32.75$  olarak rGO/nanokil/PCz,  $C_{sp}= 12.94$  F/g olarak rGO/PCz ve  $C_{sp}= 4.34$  F/g olarak rGO için elde edilmiştir. rGO, rGO/PCz ve rGO/nanokil/PCz nanokompozitinin spesifik kapasitans değerleri tarama hızının artmasıyla dereceli olarak azalır. Bunun sebebi elektrot üzerindeki iyonların difüzyon hızıdır (Li ve ark. 2015). H<sup>+</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> ve SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> iyonları yüksek tarama hızlarında örneğin 0.1V/s de, elektrodun yüzeyine yeterli zamana sahip değildir. Sonuçta,  $C_{sp}$  değerleri yüksek tarama hızlarında düşük tarama hızlarına göre daha düşük  $C_{sp}$  değerleri olarak elde edilir (Gao ve ark. 2014). Nanokil ve rGO ile PCz'ün üçlü nanokompoziti ile

malzemenin iletkenliği artar ve daha yüksek elektrokimyasal kapasitif performans elde edilir (Lu ve ark. 2012).



**Şekil 4.8.**  $C_{sp}$  ile farklı tarama hızlarında (10, 20, 40, 60, 80, ve 100 mV/s) rGO, rGO/PCz ve rGO/nanokil/PCz nanokompozitinin karşılaştırma grafiği. Ölçümler CV metoduna göre elde edilmiştir.

#### 4.3.6. PCz/nanokil/Grafenin'in GCD metoduna göre Kapasitans analizi

Galvanostatik yükleme/boşalma ölçümleri sabit akım yoğunluğunda  $6.17 \times 10^{-3}$  A/g dan 0.617 A/g a boşalma kapasitansı ( $C_{boşalma}$ ) değerlerinde Denklem 2'e göre elde edilmiştir (Liang ve ark. 2013).

$$C_{boşalma} = (I \times \Delta t) / (\Delta V \times m) \quad (2)$$

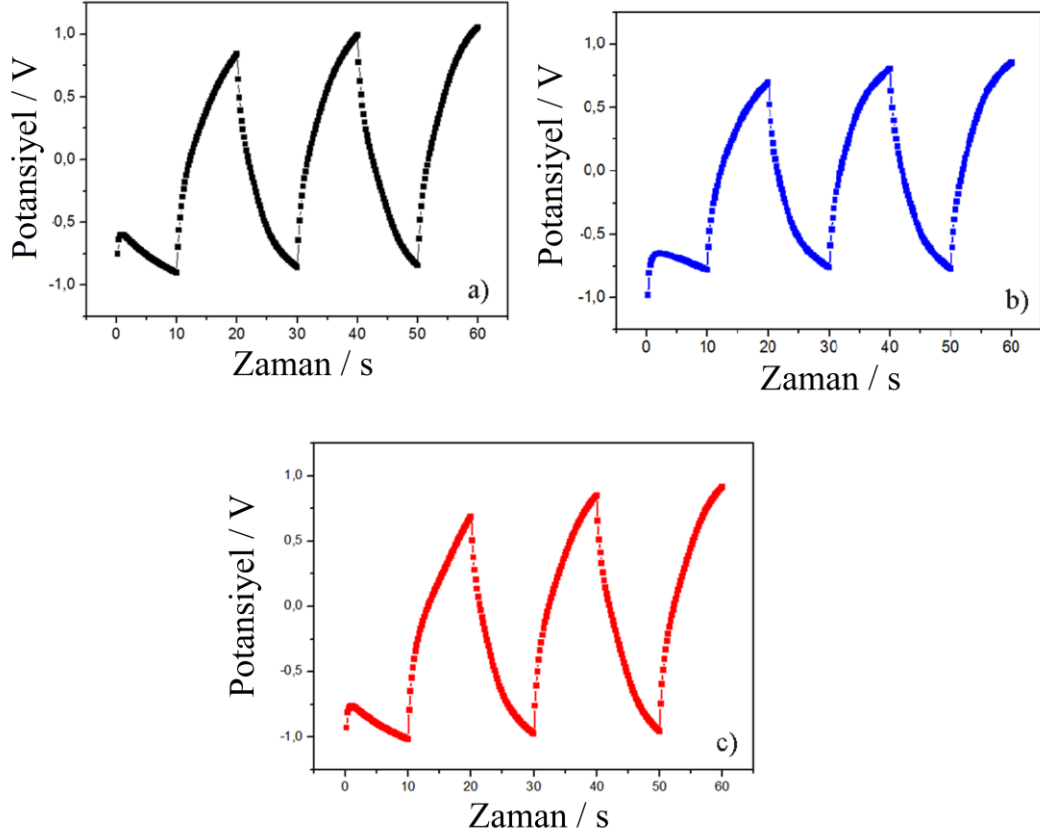
Bu denklemde,  $I$  sabit akım yoğunluğudur.  $\Delta t$  yüksek potansiyelden düşük potansiyele boşalma zaman farkı,  $\Delta V$  potansiyel aralığıdır.  $m$  ise aktif elektrot malzemenin toplam ağırlığıdır. Süperkapasitör cihazın enerji yoğunluğu (E) CV grafiğinden Denklem 3'e göre hesaplanmıştır.

$$E = \frac{1}{2} C_{sp} \times \Delta V^2 \quad (3)$$

Süperkapasitörün güç yoğunluğu ( $P$ ) CV grafiğinden Denklem 3'e göre hesaplanmıştır. Bu formülde E modifiye elektrodun enerji yoğunluğudur.

$$P = E / \Delta t = (C_{boşalma} \times \Delta V^2) / 2\Delta t = (I \times \Delta V) / (2m) \quad (4)$$

Sabit akım ölçümlerinden spesifik kapasitans değerleri  $C_{sp} = 67.03$  F/g olarak rGO/nanokil/PCz nanokompoziti için,  $C_{sp} = 30.43$  F/g olarak rGO/PCz nanokompoziti için, ve  $C_{sp} = 24.56$  F/g olarak rGO için 0.1 mA sabit akımda elde edilmiş ve **Şekil 4.9'**te verilmiştir.



**Şekil 4.9.** Galvanostatik yükleme/boşalma (GCD) eğrileri **a)** rGO, **b)** rGO/PCz, **c)** rGO/nanokil/PCz. Ölçümler 2 elektrot sistemi ile 0.1 mA sabit akım yoğunluğunda elde edilmiştir.

Uygulanan sabit akımın yükselmesi ile, spesifik kapasitanslar artmıştır. Örneğin, 0.5 A sabit akımda,  $C_{sp}$  değerleri,  $C_{sp}= 173.43, 59.75$  ve  $67.25$  F/g olarak rGO/nanokil/PCz, rGO/PCz ve rGO sırasıyla elde edilmiştir. Bazı yayınlarda, örneğin Mi ve ark. (Mi ve ark 2008) galvanostatik yükleme/boşalma ölçümleri ile sabit akımda spesifik kapasitans artmıştır. Bunun nedeni ise elektrolit çeşidi, ve elektrodun iç direncinin düşürülmesidir. Örneğin, PPy/PANI kompozitin spesifik kapasitansı PPy/PANI kompoziti için  $C_{sp}= 416$  F/g dan  $3 \text{ A/cm}^2$  de  $C_{sp}= 419$  F/g a  $5 \text{ A/cm}^2$  de asidik elektrolit ortamında elde edilmiştir. Buna karşılık, spesifik kapasitans sonuçları  $C_{sp}= 291$  F/g dan  $3 \text{ mA/cm}^2$  de  $C_{sp}= 275$  F/g a,  $5 \text{ mA/cm}^2$  de nötral elektrolit ortamında düşmüştür. Buna karşılık, literatürdeki birçok çalışmada, sabit akım ile yükleme ve boşalma ölçümlerinin kapasitansı arasında ters ilişki vardır.

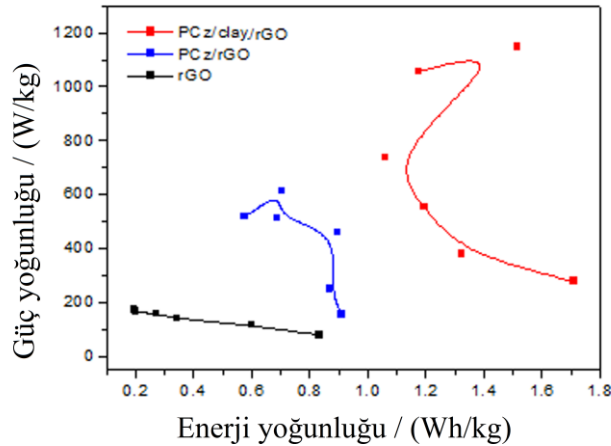
Spesifik kapasitansın artışı eşdeğer seri direncine (ESR) önemli ölçüde bağlıdır (Kötz ve Carlen 2000). ESR değerleri rGO/nanokil/PCz için  $0.9 \Omega$ , rGO/PCz için  $0.8 \Omega$  ve rGO için  $1.0 \Omega$  elde edilmiştir. Ancak, 0.5 mA sabit akımda ESR değerleri PCz/nanokil/rGO için  $0.7$

$\Omega$ , PCz/rGO için  $0.65 \Omega$ 'a ve rGO için  $0.72 \Omega$ 'a düşmüştür. Sonuçta, ESR mikropor yapıların iyon difüzyonu iç direnci olarak tanımlanır (Teng ve ark. 2001). ESR değerleri boşalma işleminin tepe noktasından potansiyel düşmesi (IR drop) ile ölçülür (Zhang ve ark. 2012).

rGO, rGO/PCz ve rGO/nanokil/PCz nanokompozitlerinin toplam elektrokimyasal performansını göstermek için Ragon grafiği Şekil 4.10 da verilmiştir. rGO/nanokil/PCz için en yüksek güç yoğunluğu  $0.08 \text{ V/s}$  tarama hızında  $P = 1146.87 \text{ W/kg}$ , enerji yoğunluğu ise  $E = 1.71 \text{ Wh/kg}$  elde edilmiştir. rGO/PCz ve rGO için  $0.08 \text{ V/s}$ 'de güç yoğunlukları sırasıyla  $P=613.58 \text{ W/kg}$  ve  $P= 167.83 \text{ W/kg}$  elde edilmiştir. Yükleme/boşalma grafiklerinden (Şekil 4.9) elde edilen ESR Denklem 5 ile hesaplanabilir.

$$ESR = I \times R_{\text{drop}} / 2 \times I \quad (5)$$

Düşük ESR değerleri yüksek spesifik kapasitans ve güç yoğunluğunun elde edilmesini sağlar (Yuksel ve ark. 2014). Ragon grafiğine göre, enerji ve güç yoğunlukları ters orantılıdır.  $0.1 \text{ mA}$  sabit akımda, düşük enerji yoğunlukları  $E = 0.013 \text{ Wh/kg}$  rGO/nanokil/PCz,  $E = 0.0051 \text{ Wh/kg}$  rGO/PCz için ve  $E = 0.0052 \text{ Wh/kg}$  rGO için elde edilmiştir. Bu durumun sebebi yüksek iyon difüzyon direncidir (Karhhikeyan ve ark. 2014).



**Şekil 4.10.** rGO, rGO/PCz, ve rGO/nanokil/PCz nanokompozitlerinin Ragone grafikleri. Ölçümler CV methodu ile 2 elektrot sistemi ile alınmıştır.

Yüksek akım yoğunluğu için, yükleme/boşalma eğrilerinin eğimi EDLC için lineer bir doğrudur. Bizim çalışmamızda galvanostatik yükleme/boşalma ölçümlerinde  $6.17 \times 10^{-3}$ ,  $0.012$ ,  $0.03$ ,  $0.046$ ,  $0.061$ ,  $0.185$ ,  $0.308$  ve  $0.617 \text{ A/g}$  akım yoğunlukları kullanılmıştır. Sonuçlar göstermiştir ki, elektrokimyasal performanslar asidik ortamda ilerlemiştir. Asit



ortamında, karbon malzemeler oksijen gruplarına sahiptir ve bu kompleks faradaik reaksiyonlara neden olur ve pseudokapasitansın artmasını sağlar (Lang ve ark. 2011).

#### 4.3.7. PCz/nanokil/Grafen'in EES metoduna göre Kapasitans analizi

rGO, rGO/PCz ve rGO/nanokil/PCz nanokompozitlerinin spesifik kapasitans değerleri Nyquist grafiğinden elde edilmiştir (**Şekil 4.11**). En yüksek spesifik kapasitans değeri  $C_{sp}=412.99$  F/g rGO/PCz nanokompoziti için 0.010 Hz'de elde edilmiştir. Modifiye elektrodun EIS ölçümleri 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılmıştır. Spesifik kapasitans hesaplamaları Denklem 6'ya göre hesaplanmıştır.

$$C_{sp} = -1 / (2\pi \times f \times Z'' ) \quad (6)$$

Bu formülde,  $\pi=3.14$ , (f) frekans olarak Hz, frequency in Hz, and  $-Z''$  is the imaginary part of the impedance (Miller ve ark. 2011).  $-Z''$  düşük frekanslarda kompleks düzlemde dik bir doğru ise, ideal bir kapasitördür (Buller ve ark. 2002). Orta bölge frekanslarda küçük bir yarım daire gözlemlenebilir, bu durum yük transfer direncini meydana çıkarır (Ates ve ark. 2014). Nyquist grafiği yüksek ve düşük frekans bölgesinde 2 farklı mekanizma içerir. Yüksek frekanslarda, bir yarım daire gözlemlenir bu durum elektrot malzemesinin elektronik direncinden elde edilmiştir. Aynı zamanda, elektrot ve akım toplayıcı arasında kontak direnç elde edilmiştir. Düşük frekanslarda, açı ( $\theta > 45^\circ$ ) iyon hareketinden kaynaklı elektrot-elektrolit ara yüzeyinde bir doğru gösterir (Das ve ark. 2015).

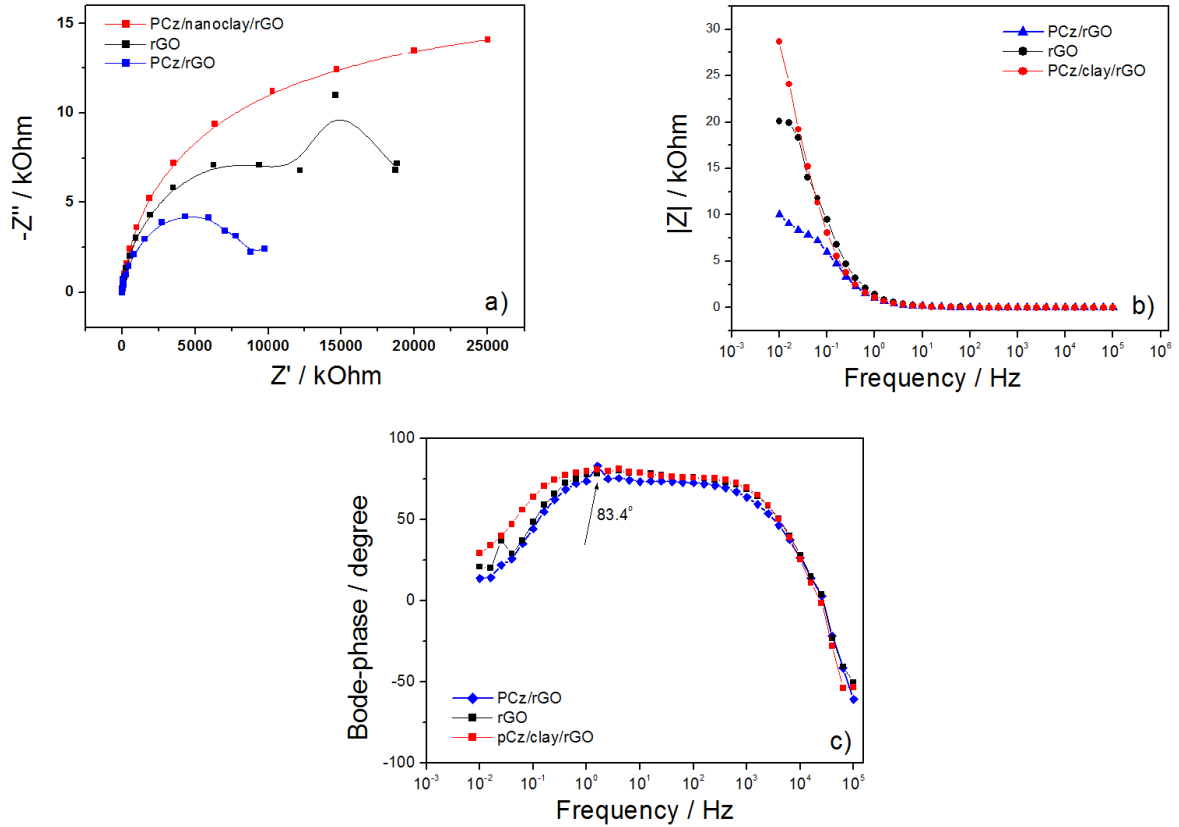
10 mHz deki spesifik kapasitans rGO/nanokil/PCz için  $C_{sp}=69.71$  F/g ve rGO için  $C_{sp}=137.10$  F/g toplam yük birikmesi olarak elde edilmiştir. rGO/PCz nanokompozitinin düşük frekanslı kapasitansı 412.99 F/g olarak hesaplanmıştır. Bu değer rGO'den 3.05 kat daha büyüktür. Yüksek frekanslı nanokompoziti filmler, geniş yüzey alanını gösterir. Nano-yapılı elektrot malzemeleri geleneksel olanlarına göre daha iyi hız kapasitesine sahiptir (Wu ve ark. 2007) (**Şekil 4.11a**).

Elektrot ve membran arasında bir Helmholtz alanı vardır. Bu bölgede, çift katmanlı kapasitans ( $C_{dl}$ ), Bode-magnitud grafiğinden ölçülür. Denklem 7'ye göre  $C_{dl}$  değerleri ölçülmüştür (**Şekil 4.11b**).

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

rGO, rGO/PCz ve rGO/nanokil/PCz nanokompozitleri için çift katmanlı kapasitans değerleri  $C_{dl} = \sim 0.054$  F/g olarak elde edilmiştir.

Faz açıları Bode-faz grafiğinden elde edilir, ve faz açısına karşı angular frekans logaritma değerlerine karşı çizilir. rGO/nanokil/PCz nanokompoziti için maksimum faz açısı  $\theta = 81.0^\circ$  ( $\sim 4.5$  Hz) de **Şekil 4.11c** elde edilmiştir. rGO/PCz için maksimum faz açısı  $\theta = 75.68^\circ$  ( $\sim 115.61$  Hz) ve rGO için  $\theta = 80.73^\circ$  (100.5 Hz) elde edilmiştir.



**Şekil 4.11.** rGO, rGO/PCz, rGO/nanokil/PCz'in EES grafikleri **a)** Nyquist, **b)** Bode-magnitüt, **c)** Bode-faz.  $[GO]_0 = 1.33$  g.  $[Cz]_0 = 50$  mM, 2% nanokil. EIS analizleri 1 M  $H_2SO_4$  çözeltisinde alınmıştır.

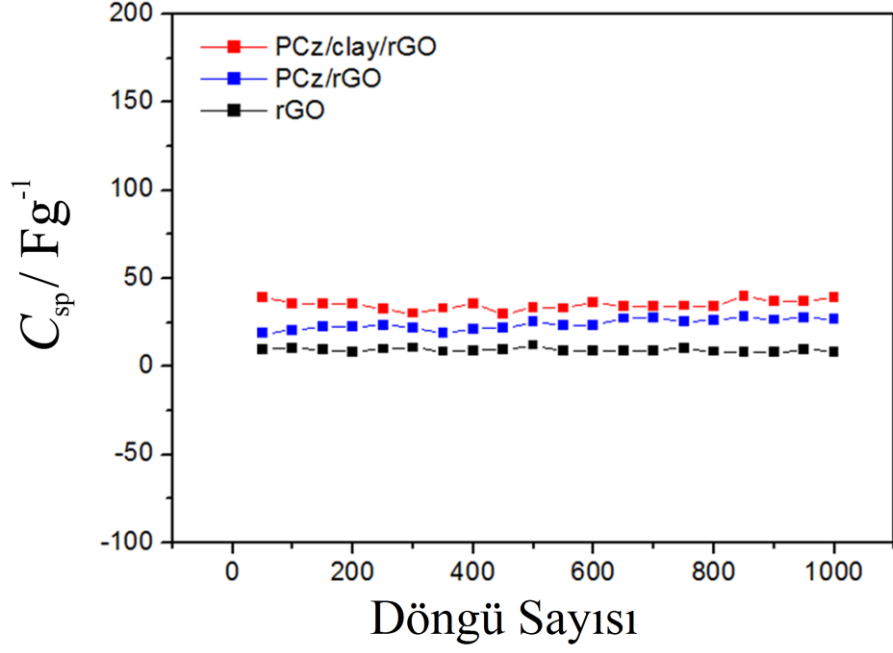
$R(Q(RW))$  eşdeğer devre modeli EES verilerini yorumlamak için kullanılmıştır. Eşdeğer devre parametrelerine göre çözelti direnci ( $R_s$ ), yük transfer direnci ( $R_{ct}$ ), sabit faz elemanı (CPE)  $C_{dl}$ 'nin yerine kullanılmıştır. Bu durum devredeki malzemenin homojen olmaması, pürüzlülük ve geometrisi ile elektrot porozitesinden kaynaklanmaktadır. Warburg elemanı (W) empedans spektruma fit etmektedir (Guler ve Sarac 2016). Eşdeğer devre parametreleri **Çizelge 4.3'**da verilmiştir.

**Çizelge 4.3.** rGO, PCz/rGO, PCz/nanokil/rGO'un eşdeğer devre (R(Q(RW))) parametreleri.

Parametreler	rGO	PCz/rGO	PCz/nanokil/rGO
$R_s / \Omega$	0.86	1.01	0.75
$CPE, Y_0 / S\text{-sec}^n$	$9.73 \times 10^{-5}$	$1.86 \times 10^{-4}$	$1.73 \times 10^{-4}$
$n$	0.94	0.86	0.90
$R_{ct} / \Omega$	$5.09 \times 10^4$	$1.04 \times 10^4$	$2.88 \times 10^4$
$W, Y_0 / S\text{-sec}^5$	$2.30 \times 10^{-4}$	$4.61 \times 10^{-4}$	$8.40 \times 10^{-4}$

#### 4.3.8.PCz/nanokil/Grafen'in Stabilite Test analizi

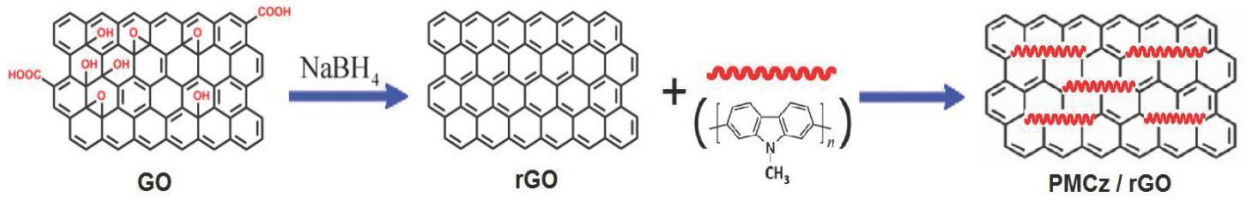
rGO, rGO/PCz ve rGO/nanokil/PCz nanokompozitlerinin stabilite ölçümleri süperkapasitörler için alınmıştır (Gnanakan ve ark. 2011). Uzun süreli stabilite test deneyleri CV metodu ile 1000 döngü alınarak gerçekleştirilmiştir. rGO/nanokil/PCz nanokompoziti filmi için önemli bir kapasitif kayıp (~1.96%) yoktur. Buna karşılık, rGO/PCz için kapasitif koruma %70.83 iken rGO için %79.7'dir (**Şekil 4.12**). Faradaik reaksiyonlardan dolayı, pseudokapasitör ve kısa döngü süresine EDLC'lere göre sahiptir (Wang ve ark. 2012). PCz ve nanokompozitleri genellikle pseudokapasitörler içinde elektrot aktif malzemesi olarak kullanılırlar (Meng ve ark. 2009; Ramya ve ark. 2013) Faradaik reaksiyonlar pseudokapasitörler içinde elektrosorpsiyon, redoks reaksiyonları ve interkalasyon reaksiyonları ile meydana gelir.



Şekil 4.12. rGO, rGO/PCz, rGO/nanokil/PCz nanocompositlerinin stabilite testleri. Ölçümler her 50 döngüde 1000 döngü için 0.0 V ile +0.8 V potansiyel aralığında alınmıştır.

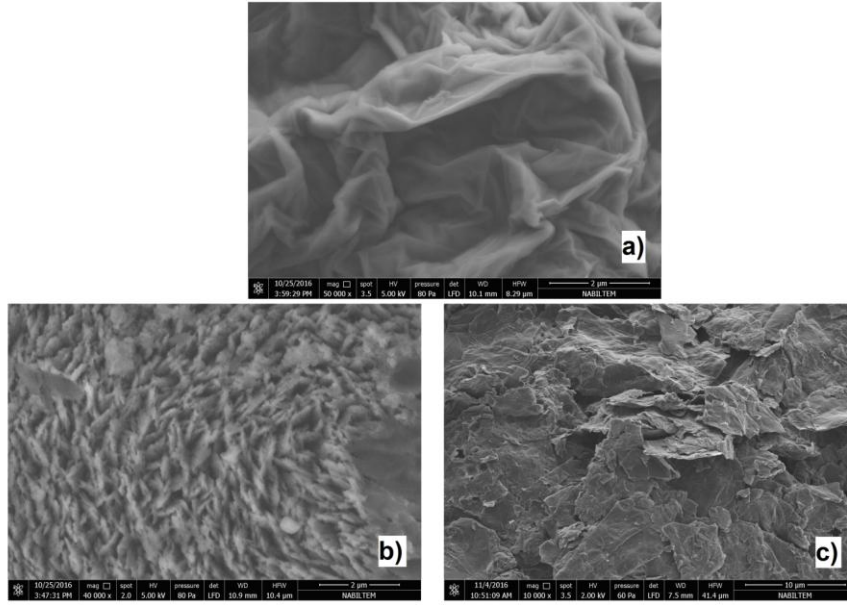
#### 4.4. Polimetil karbazol (PMCz) / rGO nanokompozit sentezi

Metilkarbazol monomeri (25 mM), 200 mg indirgenmiş grafen oksidin içerisine ilave edilecektir ve bu, 20 ml metanol içinde ultrasonik banyoda çözündürülecektir. 1.46 g seryum amonyum nitrat 10 ml asetonitril içerisinde çözünerek ve hazırlanmış olan diğer çözeltinin içine damla damla eklenecektir. Oksidasyon in-situ polimerizasyonu ~6-8 saat oda sıcaklığında karıştırılarak polimerizasyon tamamlanacaktır.



Şekil 4.13. GO'dan PMCz/rGO sentez şeması.

#### 4.4.1.PMCz/rGO'nun SEM analizi



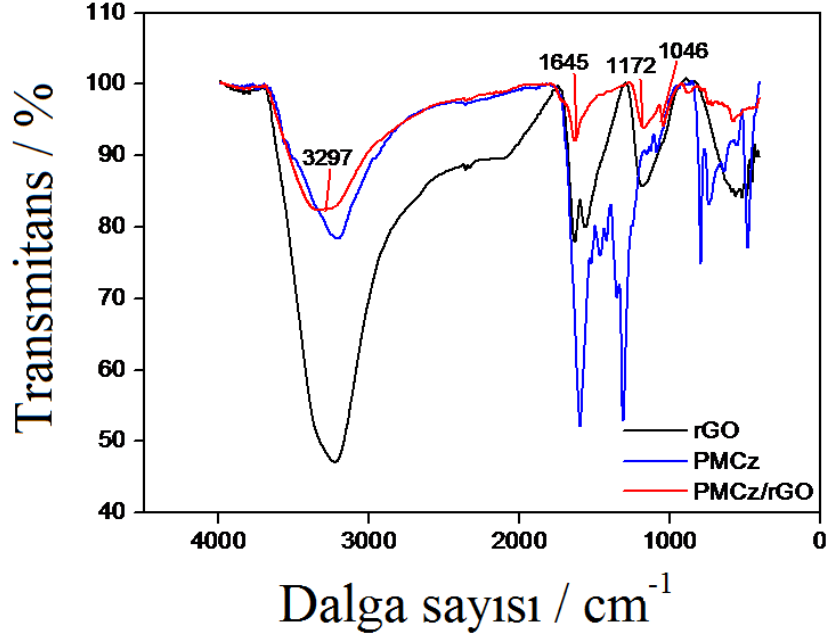
**Şekil 4.14.** SEM görüntüleri a) rGO, b) PMCz ve c) PMCz/rGO.

GO, rGO, PMCz ve PMCz/rGO'nun SEM görüntüleri **Şekil 4.14**'te verilmiştir. Polimerizasyon, rGO nanotabakaları üstüne gerçekleşir. SEM görüntülerine göre GO ve rGO görüntüleri tamamen birbirinden farklıdır. GO iyonik  $\text{NaBH}_4$  çözeltisi ile başarılı bir şekilde indirgenmiştir. PMCz/rGO kompozit filmleri içine  $\text{H}^+$  ve  $\text{SO}_4^{2-}$  iyonları difüzyon ederler. Yapının porlu olması buna imkan sağlar ve elektrot yüzeyinde kolay iyon değişimine sebep olur (Zhu ve ark. 2015). **Şekil 4.14a** ve **Şekil 4.14b**'ye göre  $\text{NaBH}_4$  ile indirgenme sonrası, yeni ince buruşuk ve kırışık tabakalar ve porlu kabarık tüylü network yapıya benzer, süngerimsi yapıya benzer, hem GO, hem de rGO için morfoloji ortaya çıkar (Wang ve ark. 2016). Pul pul ayrılma işlemi sırasında GO indirgenirken yapıda genel olarak bozunmalar meydana gelir. GO ve rGO'nun pul pul ayrılmaları sırasında parçalanma ve ufalanmalar olabilir (Obreja ve ark. 2016). PMCz'ün SEM görüntüsü şerit çizgili bir görüntüye sahiptir (**Şekil 4.14c**). Buna karşılık, PMCz/rGO ise nanotabaka yapısı gösterir (**Şekil 4.14d**).

#### 4.4.2.PMCz/rGO'nun FTIR-ATR analizi

Kimyasal sentezlenen rGO, PMCz ve PMCz/rGO kompozitlerinin yüzey karakterizasyonları Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR-ATR) yöntemiyle **Şekil 4.15**'te gösterildiği gibi yapılmıştır.  $\text{NaBH}_4$  ile GO'nun kimyasal indirgenmesinden sonra, FTIR-ATR spektrumununun çoğu oksijen fonksiyonel karakteristik pikleri daha düşük değerlere düşer (Lai ve ark. 2012). Epoksi, alkoksi, hidroksi, ve karbonil fonksiyonel pikler

GO'dan ayrılır ve rGO'nun oluşumunu gösterir (Saraswathi ve ark. 1999). rGO için  $3225 \text{ cm}^{-1}$  ve PMCz için  $3205 \text{ cm}^{-1}$ , PMCz/rGO için  $3297 \text{ cm}^{-1}$  de GO yüzeyinde yapıdaki suyun olduğunu göstermektedir. Aynı zamanda, rGO spektrumunda, C=C pikleri  $1642$ ,  $1600$  ve  $1645 \text{ cm}^{-1}$  de yapıdaki  $\text{sp}^2$  hibritleşmesinden kaynaklı piklerdir (Lim ve ark. 2011).  $1087$  ve  $1046 \text{ cm}^{-1}$  deki pikler C-O gerilme titreşim pikleridir.  $1179 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1172 \text{ cm}^{-1}$  deki pikler GO nanotabakalarındaki epoksi gruplarını gösterir.



**Şekil 4.15.** FTIR-ATR görüntüleri rGO, PMCz, PMCz/rGO.

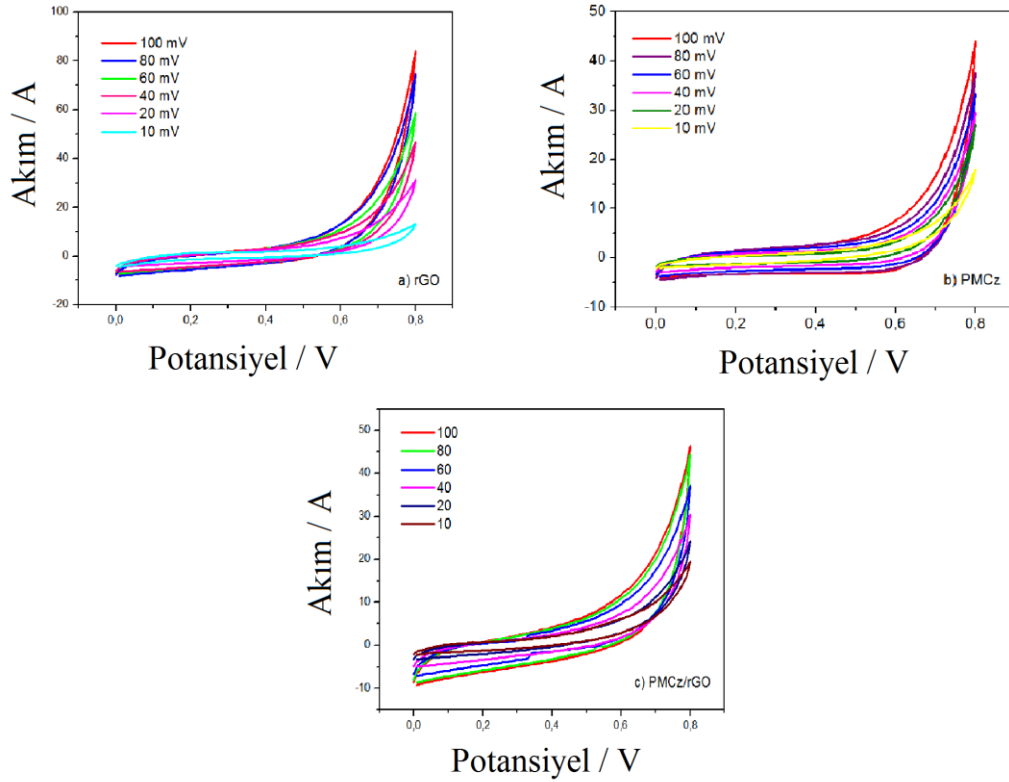
#### 4.4.3. PMCz/rGO'nun DV analizi

Döngülü voltametri (DV) testleri Ivium-vertex potentiostat/galvanostat (Ivium Technologies, Holland) kullanılarak  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  elektrolit çözeltisinde  $10 \text{ mV/s}$  ile  $100 \text{ mV/s}$  tarama hızı aralığında gerçekleştirildi. Yükleme ( $C_{\text{charge}}$ ) ve boşalma spesifik kapasitansları ( $C_{\text{discharge}}$ ) DV'nin akım eğrisinin yükleme ve boşalma kısımlarının integrali alınarak gerçekleştirildi. **Şekil 4.16'**da pseudokapasitif süperkapasitör DV grafikleri görülmektedir. Elektrokimyasal kapasitör performansları 2 elektrotlu sistem kullanılarak gerçekleştirildi. Bunlardan biri çalışma elektrodu, diğeri ise yardımcı (counter) ve referans elektrottur. DV sonuçları rGO, PMCz, ve PMCz/GO için  $0.0$ - $0.8 \text{ V}$  potansiyel aralığında küçük bir dikdörtgen şekli elde edilecek şekilde **Şekil 4.16 b ve c'**de elde edilmiştir. Küçük ideal dikdörtgen şekilden sapmalar olmasına rağmen, yükleme ve boşalma işlemleri bu sistemde tersinir olarak elde edilmektedir (Vorotyntsev ve ark. 1994).

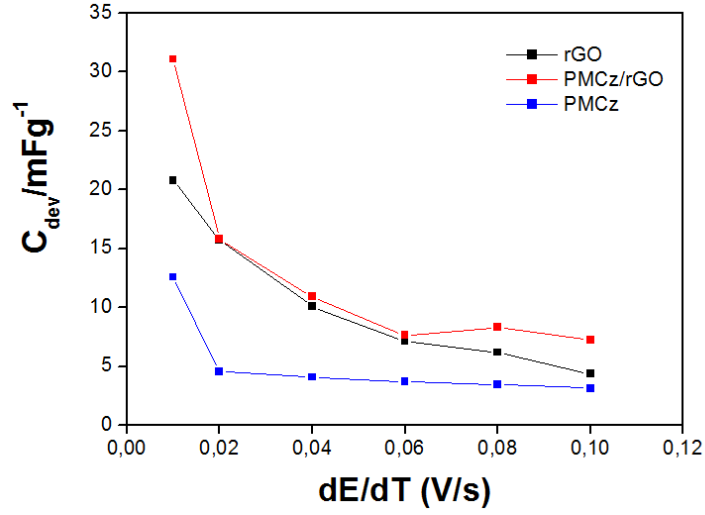
Modifiye elektrodun spesifik kapasitansı DV eğrisinden aşağıdaki Denklem 8 ile hesaplanır (Yan ve ark. 2010).

$$C_{sp} = \int idv / 2m\vartheta\Delta V \quad (8)$$

Bu formülde,  $\int idv$  DV eğrisinin integral alanı,  $m$  aktif malzemenin toplam kütlesi;  $\vartheta$  tarama hızı,  $\Delta V$  uygulanan potansiyel penceresidir. rGO, PMCz, ve PMCz/rGO kompozitlerinin spesifik kapasitans değerleri  $C_{sp} = 4.33, 3.13$  ve  $7.24$  F/g olarak  $0.1$  V/s tarama hızında hesaplanmıştır. Tarama hızı  $0.1$  V/s rGO için  $C_{sp} = 20.78$  F/g, PMCz için  $C_{sp} = 12.78$  F/g ve PMCz/rGO için  $C_{sp} = 31.09$  F/g' a yükselmiştir (Şekil 4.17).

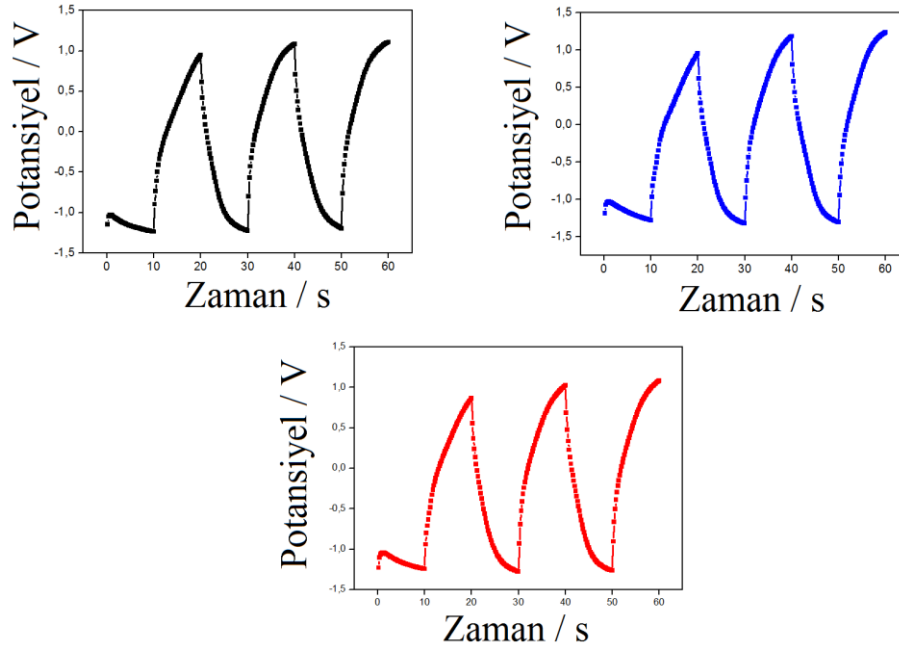


**Şekil 4.16.** DV grafikleri a) rGO, b) PMCz ve c) PMCz/rGO. Ölçümler monomersiz çözeltide farklı tarama hızlarında ( $10, 20, 40, 60, 80, \text{ve } 100 \text{ mVs}^{-1}$ ).  $[GO]_0 = 1.33 \text{ g}$ ,  $[MCz]_0 = 25 \text{ mM}$ ,  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ , potansiyel aralığı:  $0.0\text{-}0.8 \text{ V}$ .



**Şekil 4.17.** rGO, PMCz ve PMCz/rGO'un farklı tarama hızları ve kapasitans karşılaştırma grafiği. Grafik DV ölçümlerinden elde edilmiştir.

#### 4.4.4. PMCz/rGO'nun GCD analizi



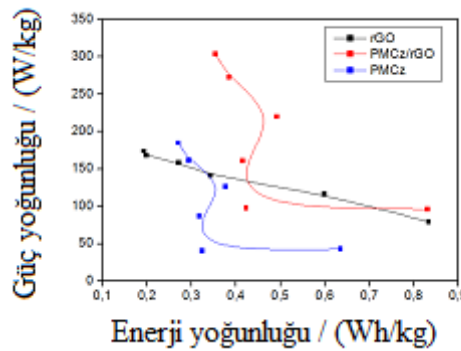
**Şekil 4.18.** Galvanostatik yükleme/boşalma grafikleri, **a)** rGO, **b)** PMCz, **c)** PMCz/rGO. Ölçümler 0.2 A sabit akım yoğunluğunda 2 elektrot sistemli süperkapasitör cihaz ile alınmıştır.

rGO, PMCz ve PMCz/rGO nanokompozit malzemelerinin toplam elektrokimyasal performansını göstermek için Ragon grafiği (spesifik enerji ve güç) farklı tarama hızlarında



**Şekil 4. 18'**de gösterilmektedir. PMCz/rGO için grafiklerde görüldüğü üzere, 0.1 V/s tarama hızında en yüksek spesifik güç  $P= 303.85 \text{ W/kg}$  ve 0.01 V/s'de enerji yoğunluğu  $E= 0.83 \text{ Wh/kg}$  elde edilmiştir. rGO için en yüksek spesifik güç  $P=173.68 \text{ W/kg}$  , PMCz için 0.1 V/s de  $P= 184.71 \text{ W/kg}$  elde edilmiştir.

En yüksek enerji yoğunlukları rGO için  $E= 0.83 \text{ Wh/kg}$ , PMCz için  $E= 0.64 \text{ Wh/kg}$  ve PMCz/rGO nanokompoziti için  $E= 0.83 \text{ Wh/kg}$  elde edildi. Süperkapasitörlerin en önemli dezavantajı pillere göre daha düşük enerji yoğunluğuna sahip olmalarıdır (**Şekil 4.19**). Bizim örneklerimizde en yüksek maksimum spesifik enerji  $E= 1 \text{ Wh/kg}$  elde edilirken, pillerde en yüksek enerji yoğunluğu  $E= \sim 35\text{-}40 \text{ Wh/kg}$  seviyesindedir (Buller ve ark. 2002).

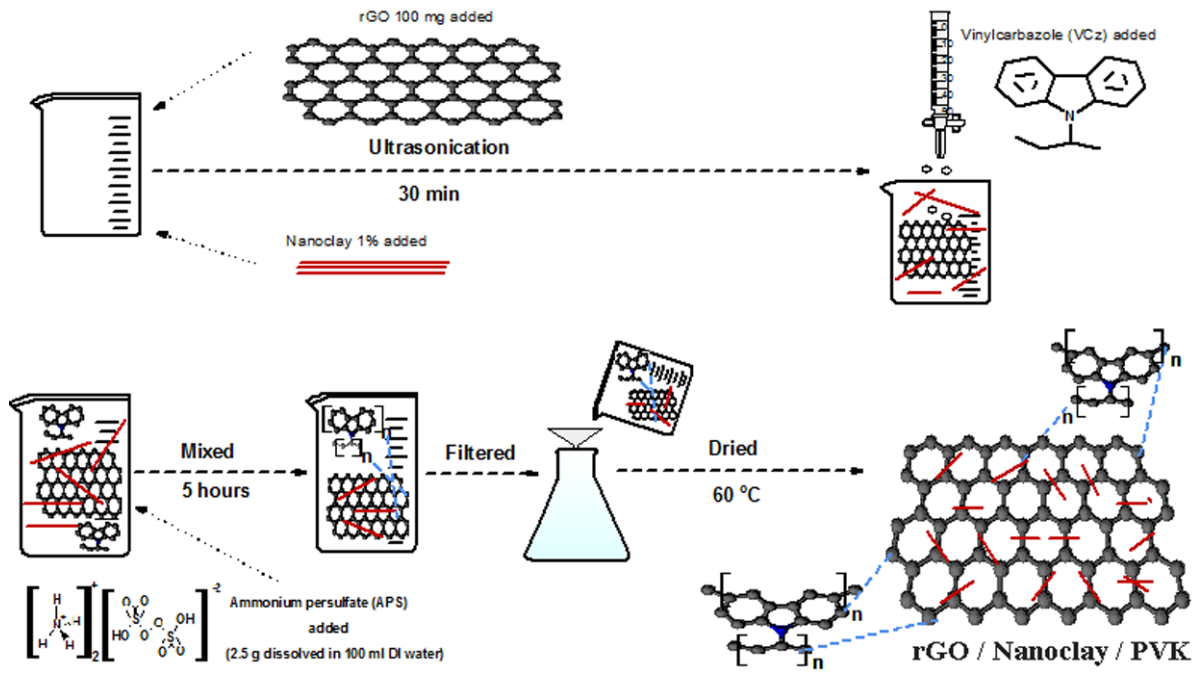


**Şekil 4.19.** rGO, PMCz, ve PMCz/rGO'nun Ragone grafikleri. Ölçümler CV metodu ile 2 elektrot sistemi ile alınmıştır.

#### 4.5. Polivinilkarbazol (PVK) / nanokil / rGO Nanokompoziti

##### 4.5.1 Polivinilkarbazol (PVK) / nanokil / rGO Nanokompozit Sentezi:

200 mg indirgenen grafen oksit, 20 ml metanol içinde ultrasonic banyoda çözündürülüp sonrasında tepkime kabına 1 M, 50 ml VCz monomer ve %2 nanokil 50 ml ACN çözeltisinde toplam konsantrasyon 1 M olacak şekilde hazırlanacaktır. Reaksiyon, bir kap içinde yaklaşık 1 saat karıştırılacak ve yaklaşık 30 dakika ultrasonik banyoda oda sıcaklığında çözünecektir. 10 ml ACN içerisinde çözündürülen seryum amonyum nitrat (1.46 g), damla damla çözeltiye ilave edilip reaksiyon oda sıcaklığında ~6-8 saat karıştırılacaktır. PVK/nanokil/rGO nanokompoziti metanol ile yıkanarak safsız hale getirilecektir ve vakum atmosferi altında kurutulacaktır (Ates ve Ozten 2017).

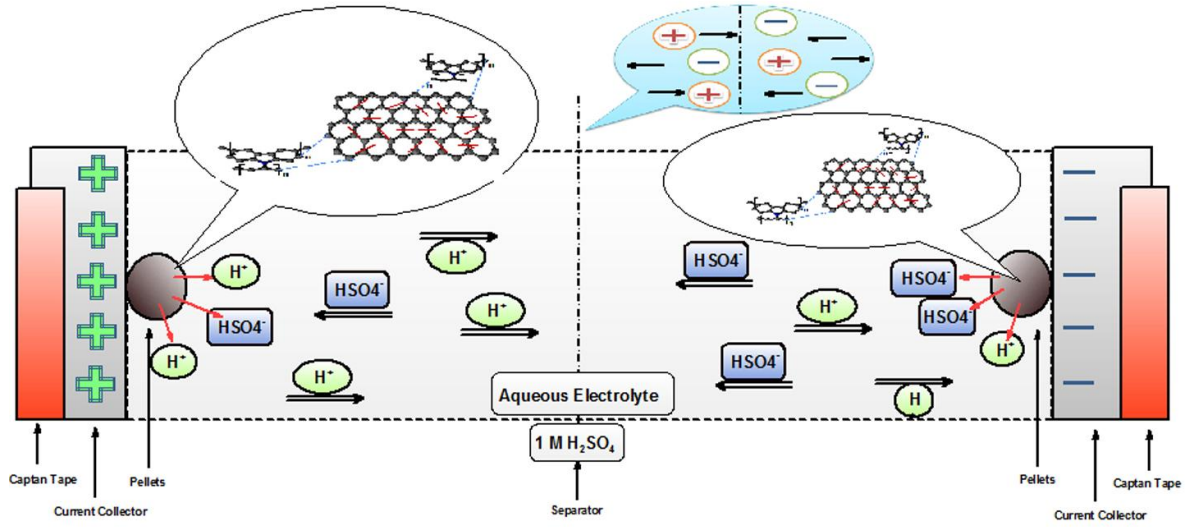


**Şekil 4.20.** rGO/nanokil/PVK nanokompozitinin şematik deneysel sentezi.

GO literatürden bazı değişiklikler yapılarak Hummers metoduna benzer şekilde grafitten sentezlenmiştir (Hirata ve ark. 2004). Sonrasında, GO kimyasal indirgeme yöntemi ile rGO'ya düşük maliyetli bir yöntemle indirgenmiştir (Zhang ve ark. 2010). Deneysel aşamada, 500 mg GO ile 50 mM indirgeyici ajan  $NaBH_4$  çözeltisi 2 saat süresince karıştırılmıştır. Elde edilen siyah çöken katı birkaç kere DI su, etanol ile yıkanmış ve 60 °C'de 2 saat süresince etüvde kurutulmuştur. Bir önceki makalemizde sentez prosedürü verilmiştir (Ates ve Ozten 2017).

rGO/nanokil/PVK nanokompoziti in-situ polimerizasyon işlemi ile elde edildi. rGO (100 mg) ve nanokil (%1) sabit magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Ayrıca 30 dakikada ultrasonikasyon işlemi uygulandı. Vinilkarbazol (VCz) monomeri damla damla karışıma eklendi. Amonyum persulfat başlatıcısı (APS, 2.5 g / 100 ml DI su) polimerizasyon işlemi başlatmak için eklendi ve 5 saat karıştırma ile polimerizasyon gerçekleştirildi. Elde edilen ürün, süzülerek bir kaç kere DI su ile yıkandı ve vakum atmosferi altında 60 °C de kurutuldu. Sentez şeması **Şekil 4.20'** de verilmiştir.

#### 4.5.2. Polivinilkarbazol (PVK) / nanokil / rGO Nanokompoziti Cihaz Oluşumu



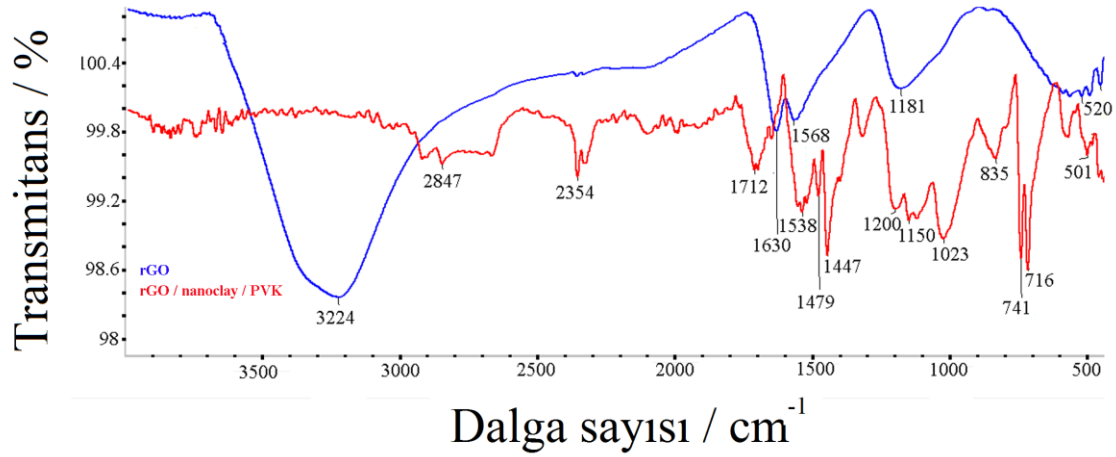
Şekil 4.21. Süperkapasitör device'in görüntüsü.

Süperkapasitör cihazlar paslanmaz çelik (SS, paslanmaz çelik, Trinity Brand, Industries, Inc., IL, USA), membran separatör (Celgard 3501, Charlotte, NC, USA), Kapton tape'den yapılmaktadır. Elektroaktif malzemeler 2 benzer parçanın tabakalar arasında elektrotların yerleştirilmesi ile oluşturulmuştur. Bu 2 bölüme mikropipet yardımı ile 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolit çözeltisi eklenmiştir. Süperkapasitör cihaz bağlantı kabloları ile iviumstat Potansiyostat cihazına bağlanmıştır. Süperkapasitör cihaz oluşturulurken herhangi bir bağlayıcı kullanılmamıştır (Abbas ve ark. 2014; Wang ve ark. 2017) (Şekil 4.21).

#### 4.5.3. Polivinilkarbazol (PVK) / nanokil / rGO Nanokompozitinin FTIR-ATR analizi

rGO, ve rGO/nanokil/PVK nanokompozitinin FTIR-ATR analizi Şekil 4.22'de verilmiştir. rGO'ya ait az miktardaki oksijen fonksiyonellenmiş gruplar (alkoksi, hidroksi, karbonil ve epoksi) grupları GO'dan çıkarak bulunmaktadır (Aralraj ve ark. 2016; Toh ve Loh 2014). 3224 cm<sup>-1</sup> deki geniş pikler OH bağına ait ve sudan kaynaklıdır. rGO spektrumunda 1630'da C=C piki ve 1568 cm<sup>-1</sup>'de sp<sup>2</sup> karakteristik pikleri mevcuttur (Atkinson ve Curthoys 1979). 1619 cm<sup>-1</sup> deki C=C bağının piki rGO/nanokil/PVK nanokompoziti için 1150 cm<sup>-1</sup> deki pik C-O gerilim titreşimi veya GO nanotabakalarının epoksi gruplarına aittir. 1181 cm<sup>-1</sup> deki rGO'ya ait pik quinoid halkanın C-H bükülmesine aittir (Bhattacharya ve ark. 2014). 2847, ve 1200 cm<sup>-1</sup> deki pikler sırasıyla C-H gerilim titreşim ve benzoid halkası için C-N bağının rGO/nanokil/PVK nanokompozitine aittir (Verma ve Dutta 2007; Kalasad ve Rabinal

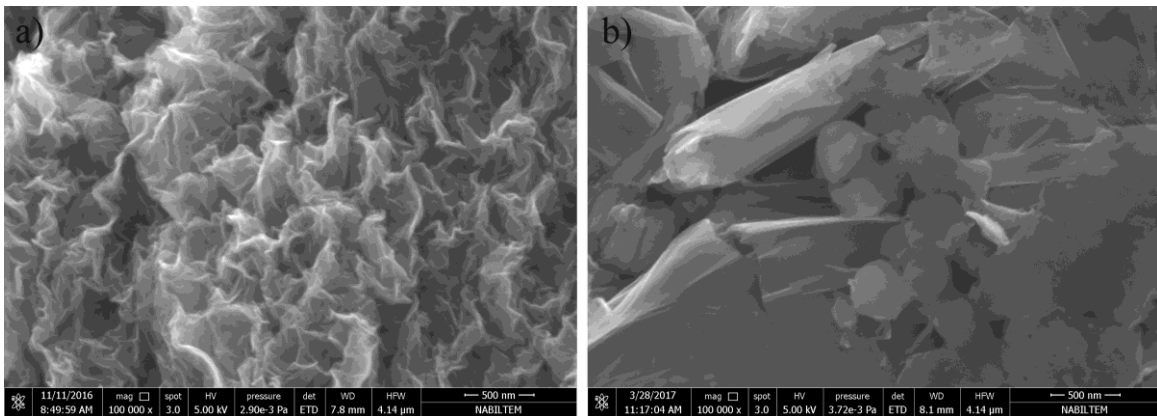
2009). Nanokil, GO ve PVK'deki malzeme yapısına girmiştir. Nanokilin varlığı  $1023\text{ cm}^{-1}$  deki asimetrik Si-O-Si bağına ait gerilim titreşim pikinden ve  $835\text{ cm}^{-1}$  deki C-H bağına ait 1,4-disubstituted aromatik halkanın düzlem dışı bükülme titreşiminden anlaşılmaktadır. (Oraon ve ark. 2016).



Şekil 4.22. rGO, ve rGO/nanokil/PVK nanocompozitinin FTIR-ATR spektrumu.

#### 4.5.4. Polivinilkarbazol (PVK) / nanokil / rGO Nanokompozitinin SEM analizi

rGO, ve rGO/nanokil/PVK nanokompozitlerinin SEM görüntüleri Şekil 4.23'te verilmiştir. SEM görüntülerine göre nanokompozit oluşumu başarılı bir şekilde ispatlanmış ve görüntü rGO'dan tamamen farklıdır. Ayrıca GO tam olarak  $\text{NaBH}_4$  kullanımı ile indirgenmiştir. SEM görüntülerinden nanokil malzemesi ile rGO yapısının daha dolgun ve farklı olduğu bu durumda rGO ve PVK'e göre elektrokimyasal performansı arttırdığı sonucuna ulaşılmıştır (Li ve ark. 2017). Ayrıca GO'da bazı kırılma ve parçalanmalar meydana gelmiştir. Bunun için yüksek elektrokimyasal performans sonuçları yüksek spesifik yüzey alanından elde edilir (Xu ve ark. 2011).



**Şekil 4.23.** SEM görüntüleri **a)** rGO, **b)** rGO/nanokil/PVK.

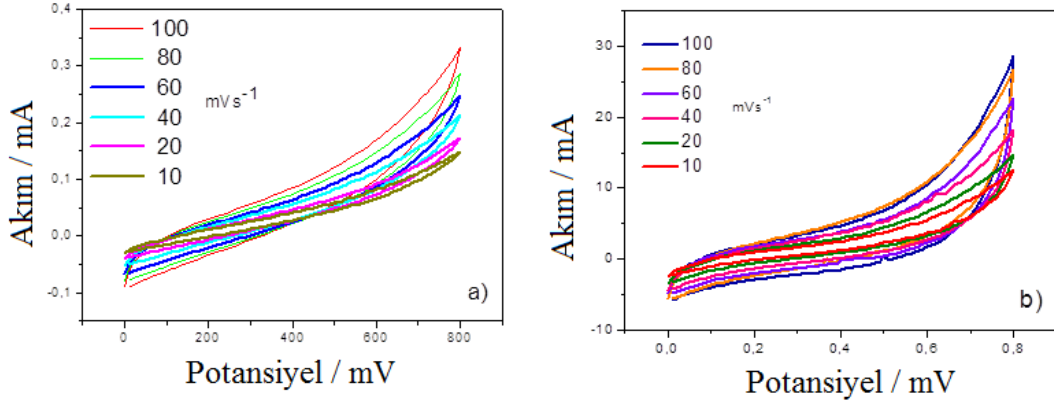
rGO, ve rGO/nanokil/PVK nanokompozitlerinin EDX analiz sonuçları **Çizelge 4.4**'te sunulmuştur.

**Çizelge 4.4.** rGO, rGO/nanokil/PVK nanocompozitlerinin EDX analizi.  $[rGO]_o/[VCz]_o = 1/1$ .

Elementler	rGO	rGO/nanokil/PVK
<b>C</b>	52.64	42.49
<b>O</b>	47.36	46.96
<b>N</b>	----	3.56
<b>Na</b>	----	0.26
<b>Si</b>	----	1.82
<b>S</b>	----	4.92

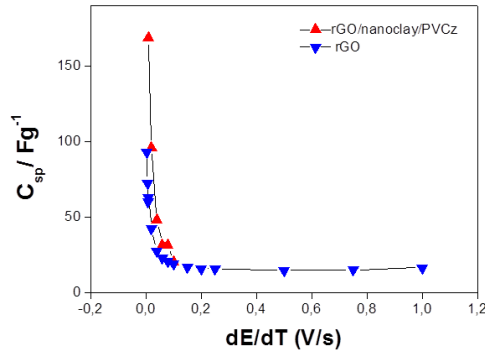
#### **4.5.5. Polivinilkarbazol (PVK) / nanokil / rGO Nanokompozitinin DV analizi**

DV ölçümleri 0.0 V ile +0.8 V potansiyel aralığında 10 mV/s tarama hızından 100 mV/s tarama hızına alındı. Spesifik kapasitans ( $C_{sp}$ ) değerleri DV'ın boşalma kısmının integrali alınarak hesaplandı. DV grafikleri **Şekil 4.24**'te verilmiştir.



**Şekil 4.24.** CV grafikleri **a)** rGO, **b)** rGO/nanokil/PVK nanocompoziti. Deneyler 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltide farklı tarama hızlarında (10, 20, 40, 60, 80, ve 100 mV/s). Pot. aralığı: 0.0-0.8 V.

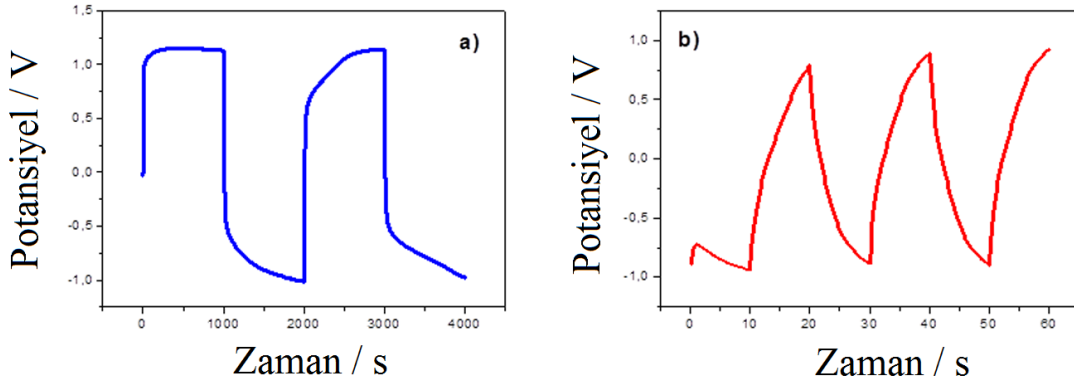
rGO, rGO/nanokil/PVK nanokompozitinin 10 mV/s tarama hızında spesifik kapasitans değerleri sırasıyla  $C_{sp} = 63.26$  F/g ve  $C_{sp} = 168.64$  F/g elde edilmiştir. rGO/nanokil/PVK nanokompozitinin  $C_{sp}$  değeri  $C_{sp} = 20.21$  F/g, 10 mV/s tarama hızında elde edilirken, rGO için  $C_{sp} = 16.65$  F/g, 1 mV/s'de elde edilmiştir (**Şekil 4.25**). Tarama hızının değişimi DV grafiğinin akım yoğunluğu ile potansiyel değişimi elektrolit çözeltisinin difüzyon iyonlarından kaynaklanmaktadır. Sonuçta, düşük tarama hızlarında uzun zaman geçer ve elektrot yüzeyinin difüzyon tabakasının boyutu değişir. DV grafiğinde düşük tarama hızlarında, difüzyon kinetik işleminden dolayı yüksek  $C_{sp}$  değeri elde edilmesini sağlar.



**Şekil 4.25.** rGO ve rGO/nanokil/PVK nanocompozitinin tarama hızı ile  $C_{sp}$  grafiği. Veriler CV ölçümlerinden elde edilmiştir.

#### 4.5.6. Polivinilkarbazol (PVK) / nanokil / rGO Nanokompozitinin GCD analizi

GCD ölçümlerinde çeşitli sabit akım değerlerinde (0.1 mA den 10 mA a) boşalma kapasitans ( $C_{boş}$ ) değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen rGO için  $C_{sp}$  değeri  $C_{sp}= 2.01$  F/g ve rGO/nanokil/PVK nanokompozitinin  $C_{sp}=6.87$  F/g' 10 mA de elde edilmiştir. rGO/nanokil/PVK nanokompoziti için spesifik kapasitans değeri 0.1 mA de  $C_{sp}= 0.55$  F/g'a düşmüştür. Bu durum yalnız dış yüzeyden kaynaklanmaktadır (Zhu ve ark 2015). GCD metodu ile rGO ve rGO/nanokil/PVK nanokompozitine ait grafikler **Şekil 4.26'**da verilmiştir.

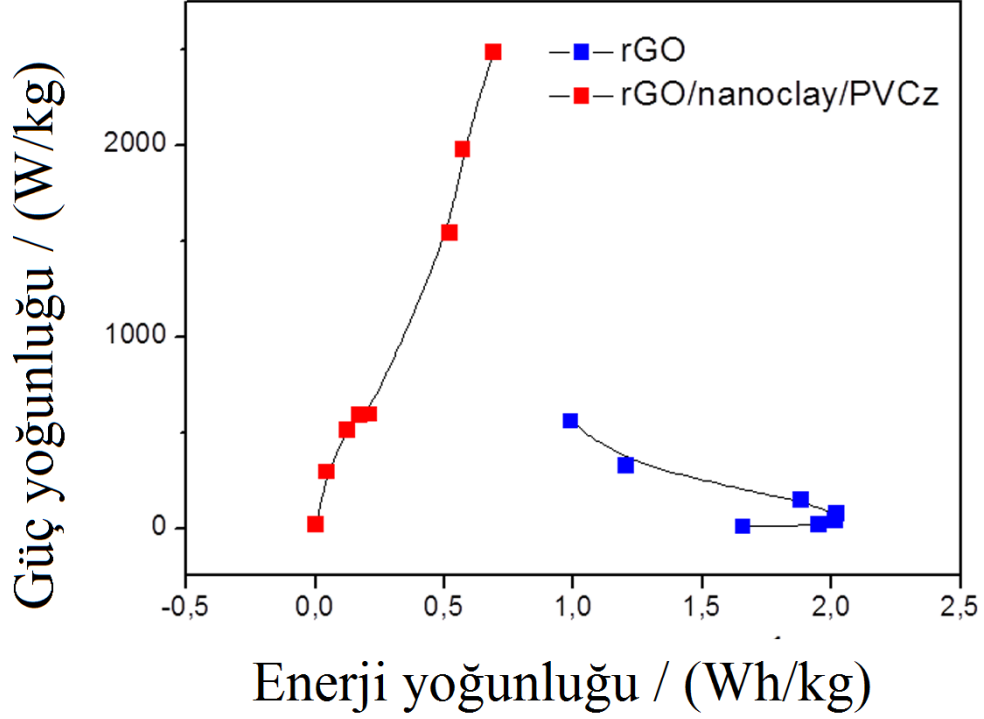


**Şekil 4.26.** GCD grafikleri a) rGO, b) rGO/nanokil/PVK nanocompoziti. Ölçümler 0.1 mA sabit akımda 2 elektrot sistemi ile alınmıştır.

Küçük voltaj düşüşü iç direnci tanımlar (Male ve ark. 2015). Bu durum, yüksek enerji ve güç yoğunluğu sağlar. Yüksek sabit akım değerlerinde örneğin, 10 mA de, elektrik seri direnci (ESR) rGO için  $0.25 \Omega$ , rGO/nanokil/PVK nanokompoziti için  $0.073 \Omega$  elde edildi. Buna karşılık, düşük akım değerlerinde örneğin, 0.1 mA de ESR değeri rGO için  $0.82 \Omega$  ve rGO/nanokil/PVK nanokompoziti için  $0.77 \Omega$ 'a yükselir.

rGO, ve rGO/nanokil/PVK nanokompozitine ait toplam elektrokimyasal performanslar Ragon grafiği ile açıklanır (spesifik güç ile spesifik enerji). Bu grafik farklı tarama hızlarına karşı alınır (**Şekil 4.27**). rGO/nanokil/PVK nanokompoziti yüksek güç yoğunluğu ( $P= 2480.95$  W/kg), 0.1 mA'da, enerji yoğunluğu ise  $E= 0.69$  Wh/kg olarak 0.01 mA'da elde edilmiştir. rGO için 10 mA sabit akımda en yüksek güç yoğunluğu ( $P=460$  W/kg) elde edilirken 1 mA için  $E= 1.6$  Wh/kg elde edilmiştir.

Süperkapasitörler, pillerden daha düşük enerji yoğunluğuna sahiptirler (Obreja ve ark. 2010).



**Şekil 4.27.** rGO ve rGO/nanokil/PVK nanokompozitinin Ragone grafiği. Ölçümler CV metodu ile alınmıştır.

#### 4.5.7. Polivinilkarbazol (PVK) / nanokil / rGO Nanokompozitinin EES analizi

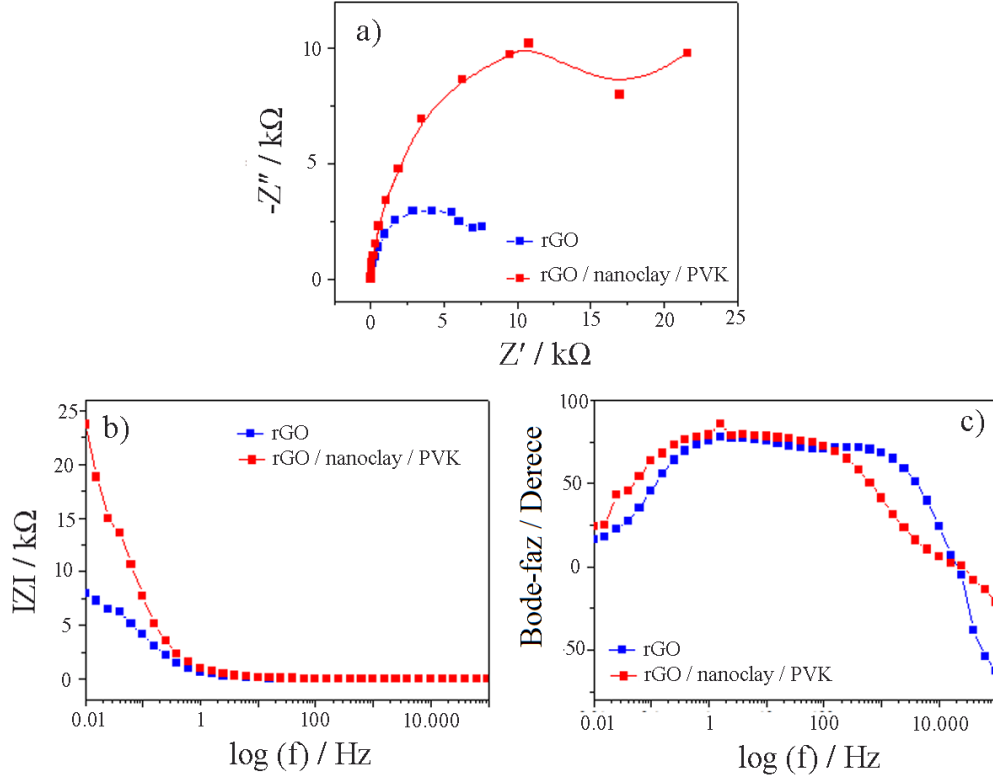
EES metodu süperkapasitör cihazın elektrokimyasal performansını tanımlar (Kötz ve ark. 2006). rGO, ve rGO/nanokil/PVK nanokompozitinin  $C_{sp}$  değeri 1 M  $H_2SO_4$  çözeltisinde Nyquist grafiğine göre **Şekil 4.28a**'dan elde edilmiştir. Yük transfer direncine işaret eden bir başlangıç yarım daire vardır (Sun ve ark. 2011). 0.01 Hz'de rGO ve rGO/nanokil/PVK nanokompoziti için en yüksek spesifik kapasitans  $C_{sp} = 0.38$  F/g ve  $C_{sp} = 0.29$  F/g sırasıyla elde edilmiştir. rGO, ve rGO/nanokil/PVK nanokompozitinin spesifik kapasitansı Nyquist grafiğinden hesaplanmıştır (Buller ve ark. 2002).

Yüksek frekanslarda, EES Nyquist grafiği spektrumunun, yarım daire yarıçapı vardır. Bu durum elektrot yüzeyinde redoks probun electron-transfer kinetiğine refer eder (Li ve ark. 2017). Bu çalışmada **Şekil 4.28a**'da verildiği üzere Helmholtz düzleminde iyonların difüzyonundan kaynaklı linear bir doğru (Nyquist) elde edildi.

Çift katmanlı kapasitans ( $C_{dl}$ ) Bode-magnitüt grafiğinden **Şekil 4.28b**'deki gibi elde edilir. rGO için  $C_{dl} = 0.096$  F/g elde edilirken, rGO/nanokil/PVK nanokompoziti için  $C_{dl} = 0.24$  F/g elde edilmiştir. rGO/nanokil/PVK nanokompozitinin  $C_{dl}$  değeri rGO'nun  $C_{dl}$  değerinden 2.5 kat daha büyüktür.



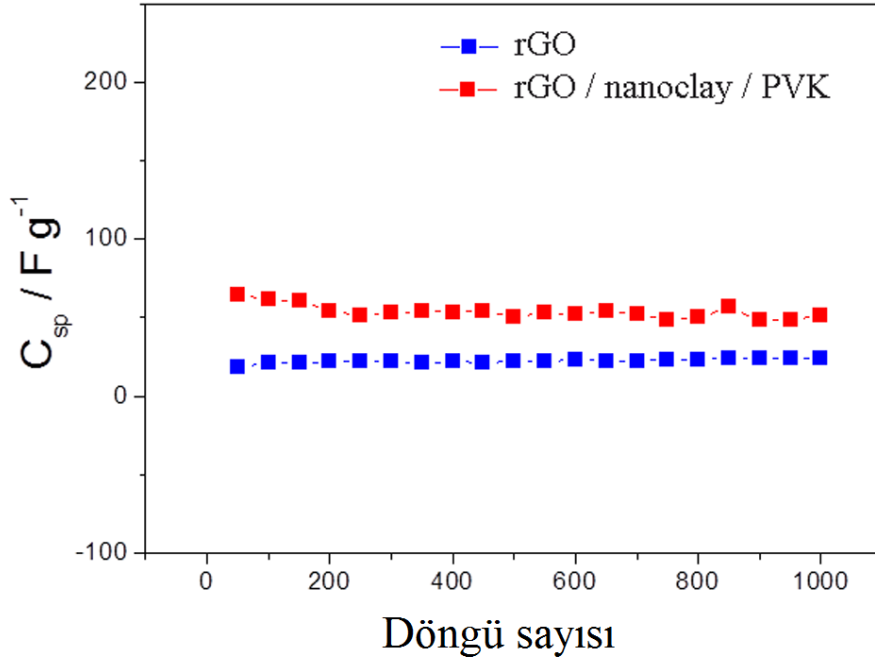
Faz açısı ( $\theta$ ) Bode-faz grafiğinden gözlemlenir. rGO/nanokil/PVK nanokompoziti için maksimum faz açısı  $\theta = 81.66^\circ$  olarak  $f = \sim 4.52$  Hz'de **Şekil 4.28c'**e göre elde edildi. Bunun yanında, rGO için maksimum faz açısı  $\theta = 75.95^\circ$  olarak  $f = \sim 5.03$  Hz'te ölçülmüştür.



**Şekil 4.28.** rGO, rGO/nanokil/PVK nanokompozitinin EIS grafikleri, **a)** Nyquist grafiği **b)** Bode-magnitüt, **c)** Bode-faz. EIS ölçümler 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisinde alınmıştır.

#### 4.5.8. Polivinilkarbazol (PVK) / nanokil / rGO Nanokompozitinin Stabilité analizi

Süperkapasitör cihazın yükleme/boşalma kapasitesi cihazın performansını açıklamak için gereklidir. Bundan dolayı, uzun süreli DV ölçümlerinde rGO, ve rGO/nanokil/PVK nanokompoziti 1000 döngüde 0.0 ile +0.8 V potansiyel aralığında **Şekil 4.29'**da verilmiştir. 1000 döngü sonrası, rGO elektrot malzemesinin  $C_{sp}$  değeri %79.7'e kalır. Buna karşın, rGO/nanokil/PVK nanokompoziti  $C_{sp}$ 'nin değeri düşer. Malzemelerdeki kırılma ve çatlama meydana gelir ve  $C_{sp}$  değerini düşürür (Wu ve ark. 2016). 1000 döngü sonrası, rGO/nanokil/PVK nanokompozitinin  $C_{sp}$  değeri başlangıç kapasitesinin yalnız %77.53'üne iner. Bu durum nanokompozitin PVK ve rGO ile karşılaştırıldığında daha tersinir olduğunu gösterir (**Şekil 4.29**).

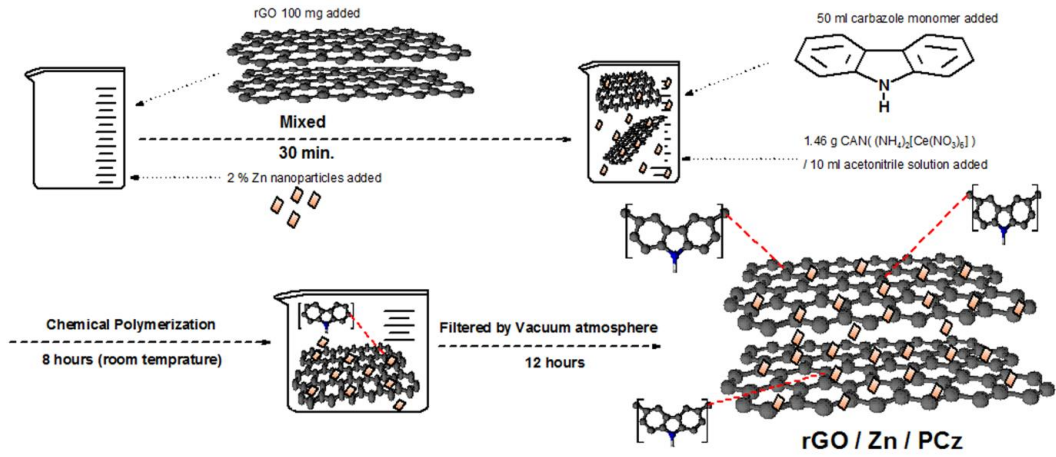


Şekil 4.29. rGO, rGO/nanokil/PVK nanokompozitlerinin stabilite testleri.  $C_{sp}$  değerleri her 50 döngüde 1000 döngü ile alınmıştır.

#### 4.6. Polikarbazol (PCz) / Zn nanopartikül / rGO Nanokompoziti

##### 4.6.1. rGO / Zn / PCz nanokompozitinin Sentezi

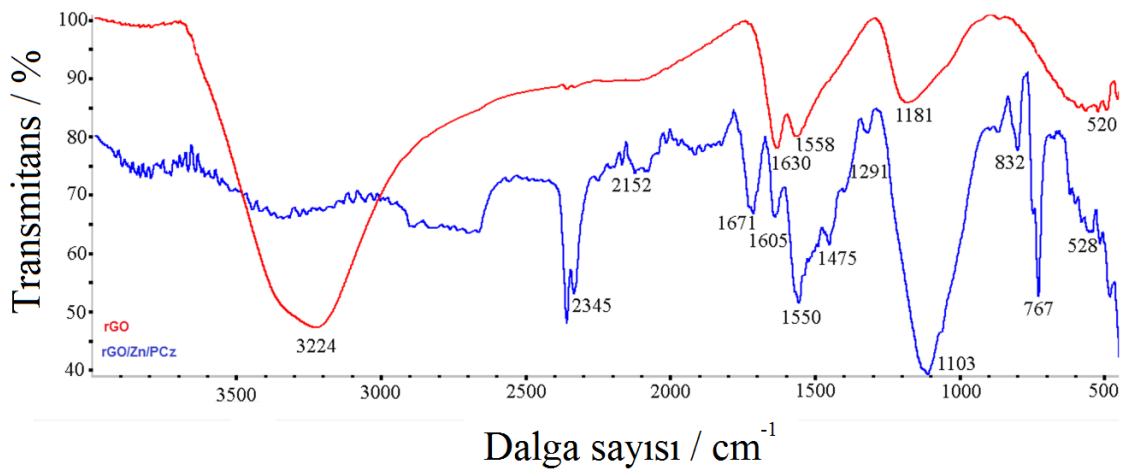
rGO (100 mg) ve %2 Zn nanopartikülleri bir behere sabit magnetik karıştırıcı ile 30 dakika karıştırıldı. 50 ml karbazol monomer ve 1.46 g seryum amonyum nitrat (CAN), 10 ml asetonitril çözeltisinde reaksiyonun gerçekleşmesi için behere eklenir ve kimyasal polimerizasyon işlemi 8 saat süresince oda sıcaklığında gerçekleşir. Elde edilen rGO/Zn/PCz nanokompoziti DI su ile yıkanır ve 12 saat süresince vakum atmosferinde süzülür. Sentez prosedürü Şekil 4.30'da verilmiştir.



Şekil 4.30. rGO/Zn/PCz nanokompozitinin şematik sentez gösterimi.

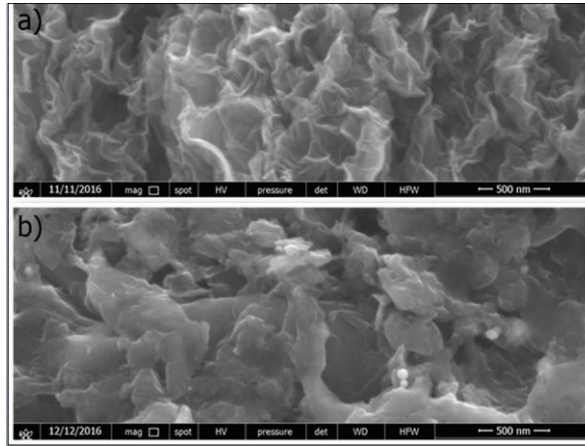
#### 4.6.2. rGO / Zn / PCz nanokompozitinin FTIR-ATR Analizi

rGO, ve rGO/Zn/PCz nanokompozitinin yüzey karakterizasyonu Fourier transform kızılötesi spektroskopisi (FTIR-ATR) ile Şekil 4.31’de tanımlanmıştır. GO’nun  $\text{NaBH}_4$  ile kimyasal indirgenmesinden sonra, oksijence fonksiyonellenmiş çoğu pik yoğunluğu düşmüştür (Arulraj ve ark. 2016).  $3224 \text{ cm}^{-1}$ ’deki rGO’ya ait olan geniş pik GO yüzeyindeki suyun absorbansından kaynaklanmaktadır. Bunun yanında,  $1630 \text{ cm}^{-1}$  de C=C piki,  $1558 \text{ cm}^{-1}$ ’deki  $\text{sp}^2$  karakteristiğe ait piklerdir (Sarac ve ark. 2006). GO nanotabakasının epoksi gruplarına ait pik  $1181 \text{ cm}^{-1}$ ’de C-O gerilme titreşimine aittir.  $1291 \text{ cm}^{-1}$ ’deki pik C-N bağının gerilim titreşimi olup, disubstituted benzene halkasına aittir.  $2345$  ve  $2152 \text{ cm}^{-1}$ ’deki pikler  $\text{sp}^3$  hibritleşmesine ait C-H gerilimine aittir (Sarac ve ark. 2006).



Şekil 4.31. FTIR-ATR spektrumlar a) rGO b) rGO/Zn/PCz nanokompozit.

#### 4.6.3. rGO / Zn / PCz nanokompozitinin SEM-EDX Analizi



Şekil 4.32. SEM görüntüleri a) rGO b) rGO/Zn/PCz nanokompozit.

rGO, ve rGO/Zn/PCz nanokompozitinin EDX analizleri **Tablo 4.5**'te verilmiştir.

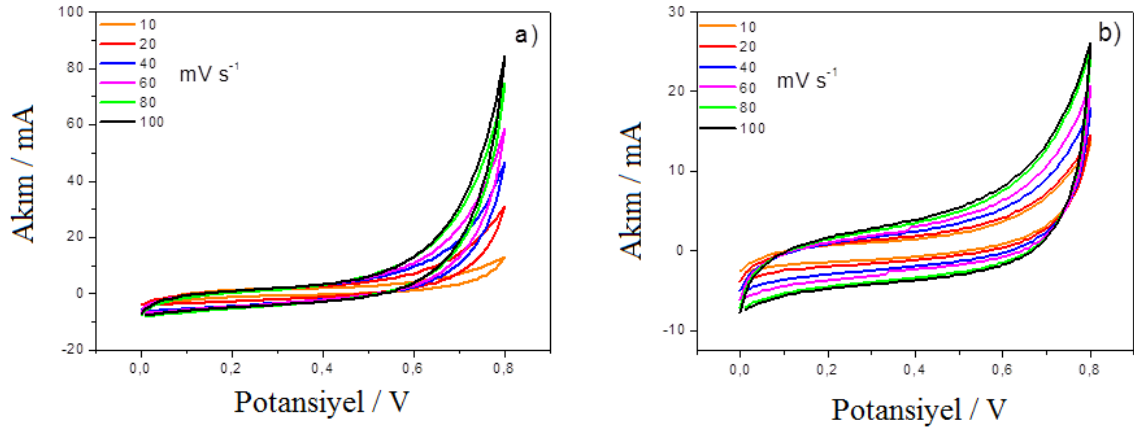
**Tablo 4.5.** rGO, ve rGO/Zn/PCz nanokompozitinin EDX alan analizi.

Elementler	rGO	rGO/Zn/PCz
C	52.64	44.57
O	47.36	45.29
N	----	8.01
Zn	----	2.13

#### 4.6.4. rGO / Zn / PCz nanokompozitinin DV Analizi

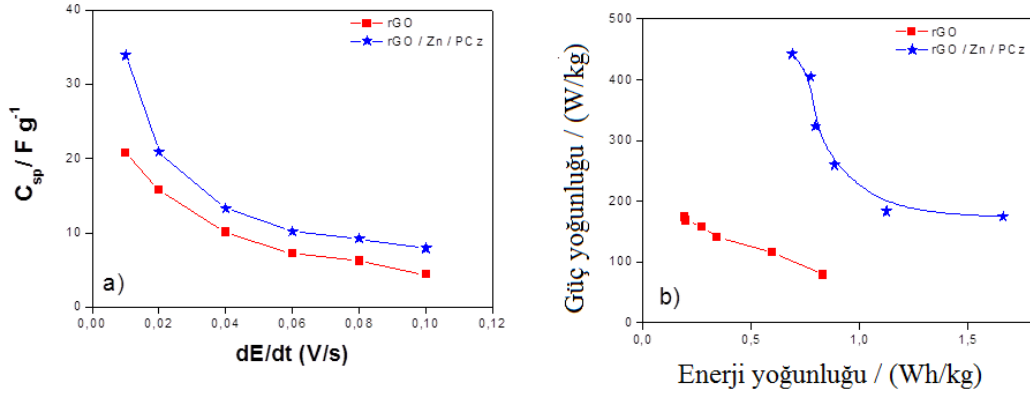
DV ölçümleri Ivium-vertex Potansiyostat/Galvanostat (Ivium Technologies, Hollanda) cihazı ile 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde 10 mV/s ile 100 mV/s tarama hızı aralığında gerçekleştirilmiştir. Spesifik kapasitans değerleri yükleme/boşalma DV eğrisinin yükleme veya boşalma alanlarının integrali alınarak hesaplandı. DV grafikleri **Şekil 4.33**'te verilmiştir. 2 elektrot konfigürasyonu elektrokimyasal kapasitör performansları için kullanıldı. 1 elektrot çalışma elektrodu, diğeri yardımcı (counter) ve referans elektrottur. rGO için DV potansiyel

aralığı 0.0-0.8 V ve rGO/Zn/PCz nanokompoziti küçük dikdörtgene benzer şekile sahiptir (Şekil 4.33b and c).



Şekil 4.33. DV garfikleri a) rGO, b) rGO/Zn/PCz nanokompoziti. Ölçümler monomersiz ortamda farklı tarama hızlarında (10, 20, 40, 60, 80, ve 100 mV/s) alınmıştır.

rGO, ve rGO/Zn/PCz nanokompozitlerinin spesifik kapasitansları sırasıyla 20.78 F/g ve 33.88 F/g olarak 10 mV/s tarama hızında elde edilmiştir. Buna karşılık, tarama hızı 0.010 V/s'den 0.1 V/s'e yükseldiğinde, rGO, ve rGO/Zn/PCz nanokompozitinin  $C_{sp}$  değerleri 4.34 F/g, ve 7.91 F/g'a sırasıyla düşmüştür (Şekil 4.34a).



Şekil 4.34. a) rGO, ve rGO/Zn/PCz nanokompozitlerinin  $C_{sp}$  ile tarama hızı değişimleri, b) Ragone grafiği. Ölçümler 2'li elektrot sisteminde DV metoduna göre alınmıştır.

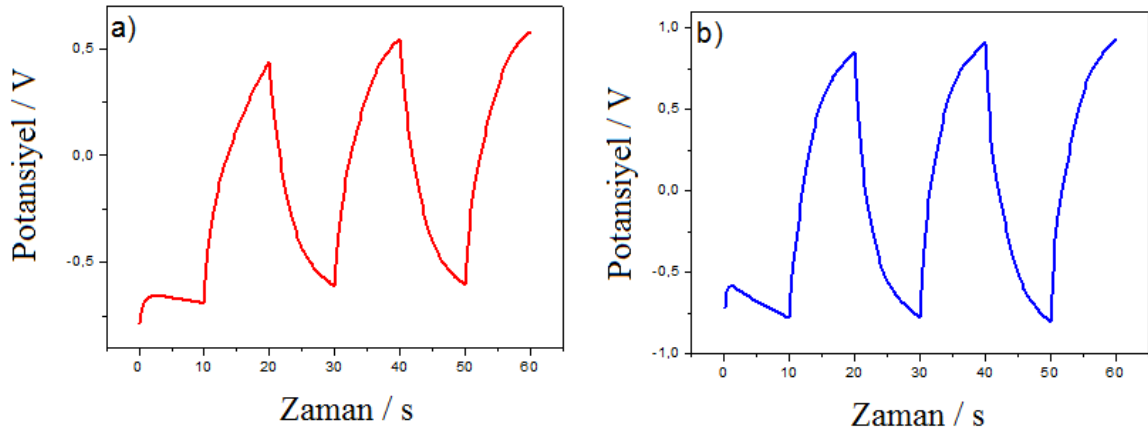
rGO ve rGO/Zn/PCz nanokompozit malzemelerinin toplam performansını incelemek için Ragone grafiği farklı tarama hızlarına karşı Şekil 4.34b'de verilmiştir. rGO/Zn/PCz nanokompoziti için 0.1 V/s tarama hızında yüksek güç yoğunluğu  $P= 442.5$  W/kg ve 0.01 V/s tarama hızında enerji yoğunluğu  $E= 1.66$  Wh/kg elde edilmiştir. En yüksek güç yoğunluğu  $P=173.68$  W/kg olarak 0.1 V/s'de  $E= 0.83$  Wh/kg olarak 0.01 V/s'de rGO malzemesi için elde edilmiştir.

Pillere göre süperkapasitörlerin en önemli dezavantajı düşük spesifik enerjiye sahip olmalarıdır. rGO/Zn/PCz nanokompoziti için en yüksek enerji yoğunluğu  $E= 1.66 \text{ Wh/kg}$  olarak  $0.01 \text{ V/s}$ 'de elde edilirken piller için enerji yoğunluğu  $E= \sim 35\text{-}40 \text{ Wh/kg}$  aralığında değişkenlik göstermektedir (Obreja ve ark. 2010).

#### 4.6.5. rGO / Zn / PCz nanokompozitinin GCD Analizi

Galvanostatik yükleme / boşalma eğrileri sabit akım değerlerinde (0.1 mA den 10 mA'a kadar) Şekil 4.35'te elde edilmiştir. GO için spesifik kapasitans  $C_{sp}= 24.56 \text{ F/g}$  elde edilirken, rGO/Zn/PCz nanokompoziti için  $C_{sp}= 45 \text{ F/g}$  olarak 1 mA sabit akımda elde edilmiştir.

Düşük IR düşüşü iç direncin az olduğunu bunun sonucunda yüksek enerji ve güç yoğunluğu değerleri elde edilir (Wang ve ark. 2016). 1 mA gibi düşük sabit akım değerlerinde, elektrik seri direnci (ESR) rGO için  $0.49 \Omega$  ve rGO/Zn/PCz nanokompoziti için  $0.416 \Omega$  elde edilmiştir. Buna karşılık, 10 mA gibi yüksek akım yoğunluğu değerlerinde ESR rGO için  $1 \Omega$  ve rGO/Zn/PCz nanokompoziti için  $0.076 \Omega$  elde edilmiştir.



Şekil 4.35. Galvanostatik yükleme/boşalma (GCD) grafikleri a) rGO, b) rGO/Zn/PCz nanokompoziti. Ölçümler 0.2 mA sabit akımda 2'li elektrot sistemi ile alınmış

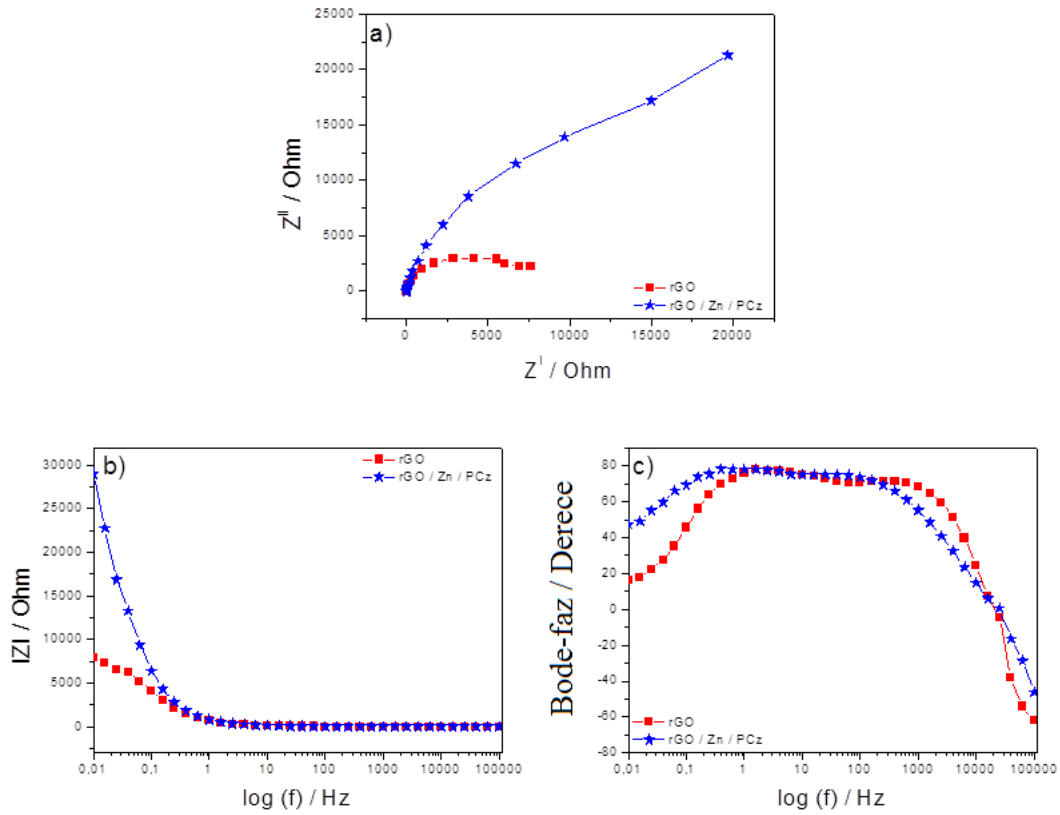
#### 4.6.6. rGO / Zn / PCz nanokompozitinin EES Analizi

rGO, ve rGO/Zn/PCz nanokompozitinin Nyquist grafiğinden elde edilen spesifik kapasitans değerleri Şekil 4.36'da verilmiştir. En yüksek spesifik kapasitans rGO/Zn/PCz

nanokompoziti için 0.01 Hz de  $C_{sp}= 0.093$  F/g elde edilirken rGO için  $C_{sp}= 0.87$  F/g olarak hesaplanmıştır. EES ölçümleri 1 M  $H_2SO_4$  çözelti ortamında alınmıştır.

Çift katmanlı kapasitans ( $C_{dl}$ ) değerleri Bode-magnitüt grafiğinden  $w= 1$  ( $\log w= 0$ ) değerinde ekstrapolasyon çizilerek **Şekil 4.36b**'de elde edildi. rGO ve rGO/Zn/PCz nanokompoziti için  $C_{dl}$  değeri  $\sim 0.170$  F/g olarak elde edilmiştir.

Faz açısı açısal frekansın değerinin logaritmasına karşı çizilmiştir. rGO/Zn/PCz nanokompozitinin maksimum faz açısı  $\theta= 79.78^\circ$  olarak  $f= \sim 1.23$  Hz'de **Şekil 4.36c**'den elde edilmiştir. Diğer maksimum faz açıları rGO için  $\theta= 79.17^\circ$  (6.23 Hz)'de ve rGO/Zn/PCz nanokompoziti için  $\theta= 82.05^\circ$ ,  $f= \sim 6.23$  Hz'te elde edilmiştir.



**Şekil 4.36.** rGO ve rGO/Zn/PCz nanokompozitinin EES grafikleri, **a)** Nyquist grafiği, **b)** Bode-magnitüt grafiği, **c)** Bode-faz grafiği. EES ölçümleri 1 M  $H_2SO_4$  çözeltisinde alınmıştır.

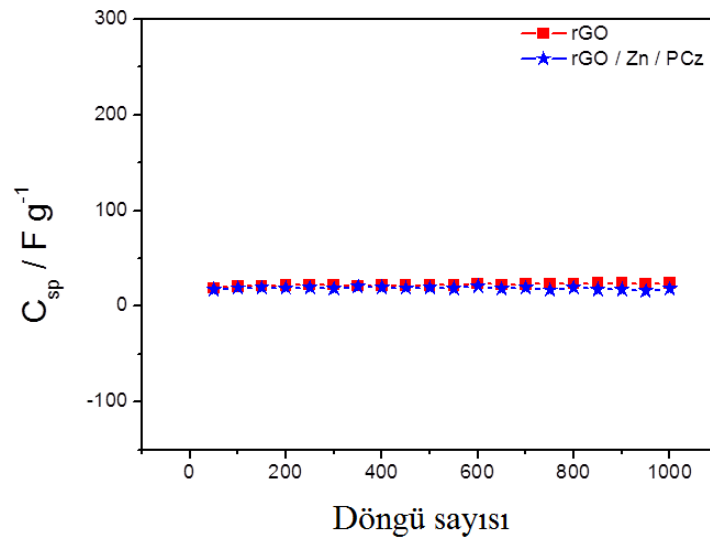
#### 4.6.7. rGO / Zn / PCz nanokompozitinin Eşdeğer Devre Analizi

**Tablo 4.6.** rGO ve rGO/Zn/PCz nanokompozitine ait (R(QR)) Eşdeğer devre modeli analizi.

Malzemeler	Devre parametreleri	
	rGO	rGO/Zn/PCz
$R_1 / \Omega$	0.71	1.06
$Q-Y_0$	$2.8 \times 10^{-4}$	$2.4 \times 10^{-4}$
$Q-n$	0.86	0.87
$R_2 / \Omega$	8143	$4.7 \times 10^4$

#### 4.6.8. rGO / Zn / PCz nanokompozitinin Stabilité test Analizi

Uzun zamanlı süperkapasitörün stabilite testi cihaz uygulamaları için oldukça önemlidir. Sonuçta, rGO, ve rGO/Zn/PCz nanokompoziti için stabilite DV ölçümlerinden 1000 döngüde 0.0 ile +0.8 V potansiyel aralığında alınmıştır. Csp değerleri döngü sayısının fonksiyonu olarak **Şekil 4.37**'de verilmiştir. 1000 döngü sonrası, GO'un Csp değeri %95.7 başlangıç Csp değerinde korunurken, rGO/Zn/PCz nanokompoziti Csp değerinde %96.53 korunmuştur. Kayıplar uygulanan potansiyel ve akım ile malzemedeki çatlak ve bozunmalardan kaynaklanmaktadır (Wu ve ark.2016).





**Şekil 4.37.** rGO, ve rGO/Zn/PCz nanokompozitinin stabilite test analizi. Ölçümler her 50 döngüde alınıp, toplamda 1000 döngü test edilmiştir.

## 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tezde, rGO, rGO/PCz, rGO/nanokil/PCz, PMCz/rGO, rGO/nanokil/PVK, rGO/Zn ve rGO/Zn/PCz nanokompozitleri kimyasal yöntemlerle sentezlenerek, çeşitli yöntemlerle (FTIR-ATR, SEM-EDX, DV, GCD, ve EES vb.) karakterize edilmiştir. Elektrokimyasal performans sonuçları DV, GCD ve EES ile stabilite test analizleri ile karşılaştırılarak ele alınmıştır. Elde edilen sonuçlarına göre, en yüksek spesifik kapasitans sonuçları rGO/nanokil/PCz nanokompozitinin DV ölçümlerinden elde edilen sonuçlardır ( $C_{sp}= 187.78$  F/g) ve GCD yöntemine göre ( $C_{sp} = 173.44$  F/g, 0.5 mA sabit akımda) elde edilmiştir. EES sonuçlarına göre, rGO/PCz nanokompozitinin en yüksek spesifik kapasitans değeri ( $C_{sp} = 256.10$  F/g) olarak elde edilmiştir.

rGO için 0.1 V/s tarama hızında en yüksek spesifik kapasitans değeri  $C_{sp}= 20.78$  F/g elde edilirken, PMCz için bu değer  $C_{sp}= 12.78$  F/g ve PMCz/rGO nanokompoziti için  $C_{sp}= 31.09$  F/g' a yükselmiştir. rGO malzemesine göre rGO/PMCz nanokompozitinde spesifik kapasitansta önemli bir artış söz konusudur. PMCz/rGO için grafiklerde görüldüğü üzere, 0.1 V/s tarama hızında en yüksek spesifik güç  $P= 303.85$  W/kg ve 0.01 V/s'de enerji yoğunluğu  $E= 0.83$  Wh/kg elde edilmiştir. rGO için en yüksek spesifik güç  $P=173.68$  W/kg , PMCz için 0.1 V/s de  $P= 184.71$  W/kg elde edilmiştir. En yüksek enerji yoğunlukları (E), rGO için  $E=0.83$  Wh/kg, PMCz için  $E=0.64$  Wh/kg ve PMCz/rGO nanokompoziti için  $E=0.83$  Wh/kg olarak hesaplanmıştır.

rGO/nanokil/PVK nanokompoziti kimyasal polimerleşme ile GO'nun  $\text{NaBH}_4$  kullanımı ile indirgenmesi sonucu sentezlendi. Nanokil ve PVK ile rGO'nun elektrokimyasal performansında sinerjik etki sonucu daha yüksek cihaz performans sonuçları elde edildi. rGO/nanokil/PVK nanokompoziti için GCD metodu ile en yüksek spesifik kapasitans 10 mA sabit akımda  $C_{sp}= 6.87$  F/g, enerji yoğunluğu  $E= 0.69$  W/kg ve güç yoğunluğu  $P= 2480.95$  W/kg olarak elde edildi. DV metoduna göre, en yüksek  $C_{sp}$  değeri 10 mV/s tarama hızında  $C_{sp}= 168.64$  F/g olarak elde edildi. 1000 döngü sonra, başlangıç kapasitansı %77.53'ü korunurken rGO/nanokil/PVK nanokompozitinin iyi bir süperkapasitör elektrot malzemesi olabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

Diğer bir çalışmada, rGO, rGO/Zn ve rGO/Zn/PCz nanokompoziti in-situ kimyasal polimerizasyon yöntemi ile sentezlenmiştir. Elde edilen malzeme pellet haline getirilmeden FTIR-ATR, SEM-EDX, metodları ile karakterizasyonları gerçekleştirilip, pellet yapıldıktan sonra, 2 elektrotlu cihaz yapılarak DV, GCD, ve EES ölçümleri elde edilmiştir. Elde edilen DV sonuçlarına göre, 10 mV/s tarama hızında rGO/Zn/PCz nanokompoziti için spesifik kapasitans  $C_{sp}= 33.88$  F/g elde edilmiştir. Bu değer rGO için  $C_{sp}= 20.78$  F/g'dır. Ragone grafiği sonuçlarına göre, en yüksek güç yoğunluğu  $P= 442.5$  W/kg ve enerji yoğunluğu  $E=1.66$  Wh/kg olarak rGO/Zn/PCz nanokompoziti için elde edilmiştir. Yine stabilite test sonuçları 1000 döngü ile DV metodu ile elde edilmiştir.

Sonuç olarak önerilen malzemeler süperkapasitör cihaz yapımlarında aktif malzeme olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

## 6.KAYNAKLAR

- Abbas, O., Pajak, D., Frackowiak, E., Beguin, F. (2014) Effect of binder on the performance of carbon/carbon symmetric capacitors in salt aqueous electrolyte, *Electrochim. Acta*, 140, 132-138.
- Ahmad, H., Faruki, M.J., Jasim, A.A., Ooi, S.I., Thambiratnam, K. (2018) Poly(*N*-vinylcarbazole)-polypyrrole/graphene oxide nanocomposite material on tapered fiber for Q-switched pulse generation, *Optics and laser Technology*, 99, 184-190.
- Alam, S.N., Sharma, N., Kumar, L. (2017) Synthesis of graphene oxide (GO) by modified Hummers method and its thermal reduction to obtain reduced graphene oxide (rGO), *Graphene*, 6, 1-18.
- Aradilla D., Estrany F., Aleman C. (2011) Symmetric supercapacitors based on multilayers of conducting polymers, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115, 8430-8438.
- Ates, M., Özyılmaz, A.T. (2015) The application of polycarbazole, Polycarbazole/nanoclay and Polycarbazole/Zn nanoparticles as corrosion inhibitions for SS304 in salt water, *Progress in Organic Coatings*, 84, 50-58.
- Ates, M., Uludag, N., Arican, F. (2014) Synthesis of 9*H*-carbazole-9-carbothioic methacylic thioanhydride, electropolymerization, characterization and supercapacitor applications, *Polym. Bull.*, 71, 1557-1573.
- Ates M, Ozten E, The comparison of capacitor behaviors of polymethylcarbazole and polymethylcarbazole/graphene, *J. Alloys Compds.*, 714 (2017) 433-442.
- Ates, M., Uludag, N. (2015) Poly(9*H*-Carbazole-9-carbothioic dithioperoxyanhydride) formation and capacitor study, *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.*, 64, 755-761.
- Ates, M. (2015) Comparison of corrosion protection of chemically and electrochemically synthesized poly(*N*-vinylcarbazole) and its nanocomposites on stainless steel, *J. Solid State Electrochem.*, 19, 533-541.
- Ates, M., Ozten, E. (2017) The comparison of capacitor behaviors of polymethylcarbazole and polymethylcarbazole/graphene, *Journal of Alloys and Compounds*, 714, 433-442.
- Atkinson, D., Curthoys, G. (1979) The acidity of solid surfaces and its determination by amine titration and adsorption of coloured indicators, *Chem. Soc. Rev.*, 8, 475-497.
- Arulraj AD, Arunkumar A, Vijayan M, Viswanath KB, Vasantha VS, A simple route to develop highly porous nanopyrrole/reduced graphene oxide composite film for selective determination of dopamine, *Electrochim. Acta*, 206 (2016) 77-85.

- Bae J, Park JY, Kwon OS, Lee CS, Energy efficient capacitors based on graphene / conducting polymer hybrids, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 51 (2017) 1-11.
- Baibarac, M., Gomez-Romero, P., Lira Cantu, M., Casan-Pastor, N., Lefrant, S. (2006) Electrosynthesis of the poly(N-vinylcarbazole)/carbon nanotubes composite for applications in the supercapacitors field, *European Polymer Journal*, 42, 2302-2312.
- Baibarac, M., Lira-Cantu, M., Ora-Sol, J., Baltog, I., Casan-Pastor, N., Gomez-Romero, P. (2007) Poly(N-vinylcarbazole) and carbon nanotubes based composites and their application to rechargeable lithium batteries, *Composites Science and Technology*, 67, 2556-2563.
- Baibarac, M., Gomez-Romero, P., Lira-Cantu, M., Casan-Pastor, N., Mestres, N., Lefrant, S. (2006) Electrosynthesis of the poly(N-vinylcarbazole)/carbon nanotubes composite for applications in the supercapacitor field, *European Polymer Journal*, 42, 2302-2312.
- Bhattacharya, P., Dhibar, S., Hatui, G., Mandal, A., Das, T., Das, C.K. (2014) Graphene decorated with hexagonal shaped M-type ferrite and polyaniline wrapper: a potential candidate for electromagnetic wave absorbing and energy storage device applications, *RSC Adv.*, 4, 17039-17053.
- Bispo-Fonseca, I., Aggar, J., Sarrazin, C., Simon, P., Fauvarque, J.F. (1999) Possible improvements in making carbon electrodes for organic supercapacitors, *J. Power Sources*, 79(2), 238-241 (1999).
- Boehler, C., Asplund, M. (2015) A detailed insight into drug delivery from PEDOT based on analytical methods: Effects and side effects, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 103, 1200-1207.
- Bovill, E., Yi, H., Iraqi, A., Lidzey, D.G. (2014) The fabrication of polyfluorene and polycarbazole-based photovoltaic devices using air-stable process route, *Appl. Phys. Lett.*, 105(22) Article number: 223302.
- Buller, S., Karden, E., Kok, D., De Doncker, R.W. (2002) Modeling the dynamic behavior of supercapacitors using impedance spectroscopy, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, 38, 1622-1626.
- Caldas, C.M., Calheiros, L.F., Soares, B.G. (2017) Silica-polyaniline hybrid materials prepared by inverse emulsion polymerization for epoxy-based anticorrosive coating, *J. Appl. Polym. Sci.*, 134, Article number: 45505.
- Chen, C.X., Gan, Z.Y., Xu, C., Lu, L., Liu, Y.Q., Gao, Y.H. (2017) Electrosynthesis of poly(aniline-co-azure B) for aqueous rechargeable zinc-conducting polymer batteries, *Electrochimica Acta*, 252, 226-234.

- Chen, Y.Q., Lin, K.D., Chen, D., Wang, K., Zhou, W.X., Wu, Y., Huang, X.W. (2018) Formation of environmentally relevant polyhalogenated carbazoles from chloroperoxidase-catalyzed halogenation of carbazole, *Environmental Pollution*, 232, 264-273.
- Chauhan NPS, Mozafari M, Chundawat NS, Meghwal K, Ameta R, Ameta SC, High performance supercapacitors based on polyaniline graphene nanocomposites: Some approaches, challenges and opportunities, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 36 (2016) 13-29.
- Cho, S., Lee, S.B. (2008) Fast electrochemistry of conductive polymer nanotubes: Synthesis, mechanism, and application, *Accounts of Chemical Research*, 41, 699-707.
- Cho, B., Kim, T.W., Choe, M., Wang, G., Song, S., Lee, T. (2009) Unipolar nonvolatile memory devices with composites of poly(9-vinylcarbazole) and titanium dioxide nanoparticles, *Org. Electron.*, 10, 473-477.
- Das, B., Behm, M., Lindbergh, G., Reddy, M.V., Chowdari, B.V.R. (2015) High performance metal nitrides, MN (M=Cr, Co) nanoparticles for non-aqueous hybrid supercapacitors, *Advanced Powder Technology*, 26, 783-788.
- Erginer, M. İndol-Karbazol ve İndol-Tiyofen Komonomerlerinin Sentezi, Elektropolimerizasyonu ve Karakterizasyonu, Istanbul Technical University. Institute of Science and Technology. Department of Chemistry, Doctoral Thesis, 2010.
- Fang, L., Zhang, B., Li, W., Zhang, J., Huang, K., Zhang, Q. (2014) Fabrication of highly dispersed ZnO nanoparticles embedded in graphene nanosheets for high performance supercapacitors, *Electrochimica Acta*, 148, 164-169.
- Feliu, V., Gonzalez, J.A., Andrade, C. (1998) Equivalent circuit for modelling the steel-concrete interface. II. Complications in applying the Stern-Geary equation to corrosion rate determinations, *Corrosion Science* 40, 995-1006.
- Frackowiak, E., Beguin, F. (2001) Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors, *Carbon*, 39, 937-950.
- Fell, V.H.K., Mikosch, A., Steppert, A.K., Ogieglo, W., Senol, E., Canneson, D., Bayer, M., Schoenebeck, F., Greilich, A., Kuehne, J.C. (2017) Synthesis and optical characterization of hybrid organic-inorganic heterofluorene polymers, *Macromolecules*, 50(66), 2338-2343.
- Gao, P.X., Wang, Z.L. (2015) High-yield synthesis of single-crystal nanosprings of ZnO, *Small*, 1, 945-949.
- Gao, X., Xing, W., Zhou, J., Wang, G., Zhuo, S., Liu, Z., Xue, Q., Yan, Z. (2014) Superior capacitive performance of active carbons derived from *Enteromorpha prolifera*, *Electrochim. Acta*, 133, 459-466.
- Geim, A.K., Novoselov, K.S. (2007) The rise of graphene, *Nature Materials*, 6(3), 183-191.

- Giannopoulos, P., Raptis, D., Theodosiou, K., Andreopoulou, A.K., Anastasopoulos, C., Dokouzis, A., Leftheriotis, G., Liaros, P., Kallitris, J.K. (2018) Organic dyes end-capped with perfluorophenyl anchors: Synthesis, electrochemical properties and assessment of sensitization capacity of titania photoanodes, *Dyes and Pigments*, 148, 167-179.
- Guler, Z., Sarac, A.S. (2016) Electrochemical impedance and spectroscopy study of the EDC / NHS activation of the carboxyl groups on poly(epsilon-caprolactone)/poly(m-anthranilic acid) nanofibers, *Express Polymer Letters*, 10, 96-110.
- Guo, S., Dong, S. (2011) Graphene nanosheet synthesis, molecular engineering, thin film, hybrids, and energy and analytical applications, *Chem. Soc. Rev.*, 40(5), 2644-2672.
- Gupta S, Carrizosa SB, McDonald B, Jasinski J, Dimakis N, Graphene-family nanomaterials assembled with cobalt oxides and cobalt nanoparticles as hybrid supercapacitive electrodes and enzymeless glucose detection platforms, *Journal of Materials Research*, 32 (2017) 301-322.
- Gnanakan, S.R.P., Muruganatham, N., Subramania, A. (2011) Organic acid doped polythiophene nanoparticles as electrode material for redox supercapacitors, *Polym. Adv. Technol.*, 22 (2011) 788-793.
- Hirata, M., Gotou, T., Horiuchi, S., Fujiwara, M., Ohba, M. (2004) Thin film particles of graphite oxide 1: high-yield synthesis and flexibility of the particles, *Carbon*, 14, 2929-2934.
- Hu, B., Zhang, X., Liu, J., Chen, X., Zhao, J., Jin L. (2017) Effects of the redox group of carbazole-EDOT derivatives on their electrochemical and spectroelectrochemical properties, *Synthetic Metals*, 228 (2017) 70-78.
- Huang, L., Liu, B.C., Hou, H.J., Wu, L.S., Zhu, X.L., Hu, J.P., Yang, J.K. (2018) Facile preparation of flower-like NiMn layered double hydroxide / reduced graphene oxide microsphere composite for high-performance asymmetric supercapacitors, *730*, 71-80.
- Hummers, W.S., Offeman, R.E. (1958) Preparation of graphitic oxide, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 1339-1339.
- Hsiao, S.H., Wu, L.C. (2016) Fluorescent and electrochromic polymers from 2,8-di(carbazole-9-yl) dibenzothiophene and its S,S-dioxide derivative, *Dyes and Pigments*, 134, 51-63.
- Huang, X., Yin, Z., Wu, Z., Qi, S., He, X., Zhang, Q., Yan, Q., Boey, F., Zhang, H. (2011) Graphene-based materials: synthesis, characterization, properties, and applications, *Small*, 7(14), 1876-1902.
- Islam, N., Warzywoda, J., Fan, Z.Y. (2018) Edge-oriented graphene on carbon nanofiber for high-frequency supercapacitors, *Nano-micro Letters*, 10(1), Article number: 9.

- Jayalakshmi, M., Balasubramanian, K. (2008) Simple capacitors to supercapacitors-An overview, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 3, 1196-1217.
- Kaune, G., Wang, W., Metwalli, E., Rudener, M., Robner, R., Roth, S.V., Muller, Buschbaum, P. (2008) Layered TiO<sub>2</sub>-PVK nanocomposite thin films for photovoltaic applications, *Eur. Phys. J.E. Soft Matter.*, 26, 73-79.
- Kalasad, M.N., Rabinal, M.K. (2009) Tunnelling conductivity in conducting polymer composites: A manifestation of chemical interaction, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 42, 065414.
- Karhhikeyan, K., Amaresh, S., Lee, S.N., Sun, X.L., Aravindan, V., Lee, Y.G., Lee, Y.S. (2014) Construction of high energy density supercapacitors from pine-cone derived high surface area carbons, *Chemsuschem*, 7, 1435-1442.
- Kim, J.S., Ho, P.K.H., Thomas, D.S. (1999) X-ray photoelectron spectroscopy of surface-treated indium-tin oxide thin films, *Chemical Physics Letters*, 315, 307-312.
- Kiene, K., Porta, F., Topacogullari, B., Detampel, P., Huwyler, J. (2018) Self-assembling chitosan hydrogel: A drug delivery device enabling the sustained release of proteins, *J. Appl. Polym. Sci.*, 135(1), Article number: 45638.
- Kötz, R., Carlen, M. (2000) Principles and applications of electrochemical capacitors, *Electrochim. Acta*, 45, 2483-2498.
- Kötz, R., Hahn, M., Gallay, R. (2006) Temperature behavior and impedance fundamentals of supercapacitors, *J. Power Sources*, 154, 550-555.
- Kuilla T, Bhadra S, Yao D, Kim NH, Bose S, Lee JH, Recent advances in graphene based polymer composites, *Prog. Polym. Sci.*, 35(11) (2010) 1350-1375.
- Kumar, A., Tiwari, M., Prakash, R. (2015) Electrochemical study of interfacially synthesized polycarbazole with different oxidants, *ChemElectroChem*, 2, 2001-2010.
- Lai, L., Yang, H., Wang, L., Teh, B.K., Zhong, J., Chou, H., Chen, L., Chen, W., Shen, Z., Ruoff, R.S., Lin, J. (2012) Preparation of supercapacitor electrodes through selection of graphene surface functionalities, *ACS Nano*, 6, 5941-5951.
- Lanzi, M., Paganin, L., Caretti, D., Setti, L., Errani, F. (2011) Synthesis of new methoxy-functionalized polythiophenes charge transport in organic solar cells, *Reactive and Functional Polymers*, 71, 745-755.
- Layek, R.K., Nandi, A.K. (2013) A review on synthesis and properties of polymer functionalized graphene, *Polymer*, 54, 5087-5103.
- Lang, J.W., Yan, X.B., Yuan, X.Y., Yang, J., Xu, Q.J. (2011) Study on the electrochemical properties of cubic ordered mesoporous carbon for supercapacitors, *J. Power Sources*, 196: 10472-10478.

- Li, Y.T., Pi, Y.T., Lu, L.M., Xu, S.H., Ren, T.Z. (2015) Hierarchical porous active carbon from fallen leaves by synergy of  $K_2CO_3$  and their supercapacitor performance, *J. Power Sources*, 299, 519-528.
- Li, Y., Zhang, H., Wu, B., Guo, Z. (2017) Improving the oxidation resistance and stability of Ag nanoparticles by coating with multilayered reduced graphene oxide, *Applied Surface Science*, 425, 194-200.
- Liang BL, Qin ZY, Li T, Dou ZJ, Zeng FX, Cai YM, Zhu MF, Zhou Z, Poly(aniline-co-pyrrole) on the surface of reduced graphene oxide as high-performance electrode materials for supercapacitors, *Electrochimica Acta*, 177 (2015) 335-342.
- Liang, Y., Liang, F., Zhong, H., Li, Z., Fu, R., Wu, D. (2013) An advanced carbonaceous porous network for high-performance organic electrolyte supercapacitor, *J. Mater. Chem. A.*, 1, 7000-7005.
- Lim, H.N., Huang, N.M., Lim, S.S., Harrison, I., Chia, C.H. (2011) Fabrication and characterization of graphene hydrogel via hydrothermal approach as a scaffold for preliminary study of cell growth, *Int. J. Nanomedicine*, 6, 1817-1823.
- Liu, J., Cao, G., Yang, Z., Wang, D., Dubois, D., Zhou, X., Graff, G.L., Pederson, L.R., Zhang, J.G. (2008) Oriented nanostructures for energy conversion and storage, *ChenSusChem.*, 1, 676-697.
- Liu ZS, Li DH, Li ZS, Liu ZH, Zhang ZY, Nitrogen-doped 3D reduced graphene oxide / polyaniline composite as active material for supercapacitor electrodes, *Applied Surface Science*, 422 (2017) 339-347.
- Lindstam, P., Tierney, J., Wathey, B., Westman, J. (2001) Microwave assisted organic synthesis-a review, *Tetrahedron*, 57(45), 9225-9283.
- Lipka, S.M., in *Proceeding of the 4<sup>th</sup> International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices*, Florida Educational Seminar, 1994.
- Lei, W., Wu, Q., Si, W., Gu, Z., Zhang, Y., Deng, J., Hao, Q. (2013) Electrochemical determination of imidachloride using poly(carbazole) / chemically reduced graphene oxide modified glassy carbon electrode, *Sens. Actuators B.*, 183, 102-109.
- Li, Z., Jeanmainet, G., Mendez-Morales, T. (2017) Confinement effects on an electron transfer reaction in nanoporous carbon electrodes, *Journal of Physical Chemistry Chemistry Letters*, 8, 1925-1931.
- Liu, C.G., Yu, Z.N., Neff, D., *et al.* (2010) Graphene-based super-capacitor with an ultrahigh energy density, *Nano Letters*, 10(12), 4863-4868.
- Loh, K.P., Bao, Q.L., Eda, G., Chhowalla, M. (2010) Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications, *Nat. Chem.*, 2, 1015-1024.
- Lu, X.J., Dou, H., Yuan, C.Z., Yang, S.D., Hao, L., Zhang, F., Shen, L.F., Zhang, L.J., Zhang, X.G. (2012) Polypyrrole / carbon nanotube nanocomposite enhanced the



electrochemical capacitance of flexible graphene film for supercapacitors, *J. Power Sources*, 197, 319-324.

- Lv, T., Pan, L., Liu, X., et al. (2012) One-step synthesis of CdS-TiO<sub>2</sub>-chemically reduced graphene oxide composites via microwave-assisted reaction for visible-light photocatalytic degradation of methyl orange, *Catalysis Science and Technology*, 2(4) (2012) 754-758.
- Ma, R., Liang, J., Wei, B., Zhang, B., Xu, C., Wu, D. (1999) Processing and performance of electric double-layer capacitors with block-type carbon nanotube electrodes, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 72(11), 2563-2566.
- Male, U., Uppugalla, S., Srinivasan, P. (2015) Effect of reduced graphene oxide-silica composite in polyaniline electrode material for high-performance supercapacitor, *J. Solid State Electrochem.*, 19, 3381-3388.
- Mayer, S.T., Pekala, R.W., Kasehmitter, J.L. (1993) The aerocapacitor-an electrochemical double-layer energy storage device, *J. Electrochem. Soc.*, 140(2), 446-451.
- Meng, C., Liu, C., Fan, S. (2009) Flexible carbon nanotube/polyaniline paper-like films and their enhanced electrochemical properties, *Electrochemistry Communications*, 11, 186-189.
- Mi, H., Zhang, X., Ye, X., Yang, S. (2008) Preparation and enhanced capacitance of core-shell polypyrrole / polyaniline composite electrode for supercapacitors, *J. Power Sources*, 176:403-409.
- Miller, J.R., Outlaw, R.A., Holloway, B.C. (2011) Graphene electric double layer capacitor with ultra-high-power performance, *Electrochim. Acta*, 56, 10443-10449.
- Mucur, S.P., Kacar, R., Meric, C., Koyuncu, S. (2017) Thermal annealing effect on light emission profile on polyfluorenes containing double bond subunit, *Organic Electronics*, 50, 55-62.
- Moloto, N., Coville, N.J., Ray, S.S., Moloto, M.J. (2009) Morphological and optical properties of MnS/polyvinylcarbazole hybrid composites, *Physica B*, 404, 4461-4465.
- Nakagawa, H., Shudo, A., Miura, K. (2000) High-capacity electric double-layer capacitor with high-density-activated carbon fiber electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 147(1), 38-42.
- Nguyen VH, Shim JJ, Ultrasmall SnO<sub>2</sub> nanoparticle-intercalated graphene@polyaniline composites as an active electrode material for supercapacitors in different electrolytes, *Synthetic Metals*, 207 (2015) 110-115.
- Obreja, V.V.N. (2008) On the performance of supercapacitors with electrodes based on carbon nanotubes and carbon activated material-A review, *Physica E. Low dimensional Systems & Nanostructures*, 40, 2596-2605.

- Obreja, V.V.N., Dinescu, A., Obreja, A.C. (2010) Activated carbon based electrodes in commercial supercapacitors and their performance, *International Review of Electrical Engineering*, 5, 272-281.
- Oguzturk, H.E., Tirkes, S., Onal, A.M. (2015) Electrochemical synthesis of new conjugated polymers based on carbazole and furan units, *J. Electroanal. Chem.*, 750, 1-8.
- Obreja VVN, Dinescu A, Obreja AC, Activated carbon based electrodes in commercial supercapacitors and their performance, *International Review of Electrical Engineering*, 5(1) (2010) 272-281.
- Omar, F.S., Ming, H.N., Hafiz, S.M., Ngee, L.H. (2014) Microwave synthesis of zinc oxide / reduced graphene oxide hybrid for adsorption photocatalysis application, *Int. J. Photoenergy*, 2014, Article ID: 176835, 8 pages.
- Oraon, R., De Adhikari, A., Tiwari, S.K., Nayak, G.C. (2017) Nanoclay Co-doped CNT/Polyaniline nanocomposite: A high-performance electrode material for supercapacitor applications, *Chemistryselect*, 2(28), 8807-8817.
- Oraon, R., De Adhikari, A., Tiwari, S.K., Nayak, G.C. (2016) Enhanced specific capacitance of self-assembled three-dimensional carbon nanotube / layered silicate / polyaniline hybrid sandwiched nanocomposite for supercapacitor applications, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 4, 1392-1403.
- Oraon, R., De Adhikari, A., Tiwari, S.K., Nayak, G.C. (2015) Nanoclay based graphene polyaniline hybrid nanocomposites: promising electrode materials for supercapacitors, *RSC Advances*, 5(84), 68334-68344.
- Oraon, R., De Adhikari, A., Tiwari, S.K., Nayak, G.C. (2016) Nanoclay-based hierarchical interconnected mesoporous CNT/PPy electrode with improved specific capacitance for high performance supercapacitors, *Dalton Transactions*, 45(22), 9113-9126.
- Pandey, C.A., Ravuri, S., Ramachandran, R., Santhosh, R., Ghosh, S., Sitaraman, S.R., Grace, A.N. (2018) Synthesis of NiS-graphene nanocomposites and its electrochemical performance for supercapacitors, *Int. J. Nanosci.*, 17(1-2), Article number: 1760021.
- Phattharasupakun, N., Wutthiprom, J., Kaenket, S., Maihom, T., Limrakul, J., Probst, M., Nagarkar, S.S., Harike, S., Sawangphruk, M. (2017) A proton-hopping charge storage mechanism of ionic one-dimensional coordination polymers for high-performance supercapacitors, *Chemical Communications*, 53, 11786-11789.
- Papez, V., Inganas, O., Cimrova, V., Nespurek, S. (1990) Electrochemical preparation and study of thin poly(*N*-vinylcarbazole) layers, *J. Electroanal. Chem.*, 282, 123-139.
- Rahman, M.S., Hammed, W.A., Yahyah, R., Mahmud, H.N.M.E. (2017) Optoelectrical and photoluminescence quenching properties of poly(*N*-vinylcarbazole)-polypyrrole /reduced graphene oxide nanocomposites, *Synthetic Metals*, 226, 188-194.

- Raj, M., Goyal, R.N. (2017) A poly(melamine)/poly(glutamic acid) based electrochemical sensor for sensitive determination of 2-Thioxanthine, *Sensors and Actuators B-Chemical*, 250, 552-562.
- Ramya, R., Sivasubramanian, R., Sangaranarayanan, M.V. (2013) Conducting polymers-based electrochemical supercapacitors-Progress and prospects, *Electrochim. Acta*, 101 (2013) 109-129.
- Rao, K.J., Vaidhyanathan, B., Ganguli, M., Ramakrishnan, P.A. (1999) Synthesis of inorganic solids using microwaves, *Chem. Mater.*, 11(4), 882-895.
- Ratna D. (2011) Processing and characterization of poly(ethylene oxide) clay nanocomposites, *Journal of Polymer Engineering*, 31(4), 323-327.
- Sarac, A.S., Ates, M., Kilic, B. (2008) Electrochemical impedance spectroscopic study of polyaniline on platinum, glassy carbon and carbon fiber microelectrodes, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 3, 777-786.
- Sarac AS, Dogru E, Ates M, Parlak EA, Electrochemical synthesis of *N*-methylpyrrole and *N*-methylcarbazole copolymer on carbon fiber microelectrodes and their characterization, *Turk J Chem.*, 30 (2006) 401-418.
- Sarac AS, Ates M, Parlak EA, Electrolyte and solvent effects of electrocoated polycarbazole thin films on carbon fiber microelectrodes, *J. Appl. Electrochem.*, 36 (2006) 889-898.
- Saranya, M., Ramachandran, R., Wang, F. (2016) Graphene-zinc oxide (G-ZnO) nanocomposite for electrochemical supercapacitor applications, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 1, 454-460.
- Saraswathi, R., Gerard, M., Mahotra, B.D. (1999) Characteristic of aqueous polycarbazole batteries, *J. Appl. Polym. Sci.*, 74, 145-150.
- Sathiyam, G., Sakthivel, P. (2017) Synthesis and characterization of triazine linked carbazole derivatives green-light emitting molecules, *Dyes and Pigments*, 143, 444-454.
- Schniepp, H.C., Li, J.L., McAllister, M.J., Sai, H., Herrera-Alonso, M., Adamson, D.H., Prud'Homme, R.K., Car, R., Saville, D.A., Aksoy, I.A. (2006) Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide, *J. Phys. Chem. B*, 119, 8535-8539.
- Simon, P., Gogotsi, Y. (2008) Materials for electrochemical capacitors, *Nat. Mater.*, 7, 845-854.
- Sirbu, E., Eyley, S., Thielemans, W. (2016) Coumarin and carbazole fluorescently modified cellulose nanocrystals using a one-step esterification procedure, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 94(11), 2186-2194.
- Sun, Y., Wu, Q., Shi, G. (2011) Supercapacitor based on self-assembled graphene organogel, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 17249-17254.

- Teng, H., Chang, Y.J., Hsieh, C.T. (2001) Performance of electric double-layer capacitors using carbons prepared from phenol-formaldehyde resins by KOH etching. *Carbon*, 39, 1981-1987.
- Tran, P.D., Batabyal, S.K., Pramana, S.S., Barber, J., Wong, L.H., Loo, S.C.J. (2012) Cuprous oxide-reduced graphene oxide (Cu<sub>2</sub>O-GO) composite photocatalyst for hydrogen generation: employing GO as an electron acceptor to enhance the photocatalytic activity and stability of Cu<sub>2</sub>O, *Nanoscale*, 4, 3875-3878.
- Toh, S.Y., Loh, K.S. (2014) Kamarudin SK, Ramli W, David W, Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide: synthesis and characterization, *Chemical Eng. J.*, 251, 422-434.
- Verma, D., Dutta, V. (2007) Novel microstructure in spin coated polyaniline thin films, *J. Phys. Condens. Matter.*, 19, 186212.
- Vorotyntsev, M.A., Badiali, J.P., Inzelt, G. (1999) Electrochemical impedance spectroscopy of thin films with two mobile charge carriers: effects of the interfacial charging, *J. Electroanal. Chem.*, 472, 7-19.
- Vorotyntsev, M.A., Daikhin, L.I., Levi, M.D. (1994) Modeling the impedance properties of electrodes coated with electroactive polymer films, *J. Electroanal. Chem.*, 364, 37-49.
- Xu, J., Yang, Y., Hu, L.W., Guo, T., Zhang, B., Yang, W., Cao, Y. (2017) Blue light emitting polymers containing ortho-linking carbazole-based benzothiophene-S, S-dioxide derivative, *Dyes and Pigments*, 138, 245-254.
- Xu, B., Yue, S., Sui, X., Zhang, X., Hou, S., Cao, G., Yang, Y. (2011) What is the choice for supercapacitors: graphene or graphene oxide?, *Energy Environ. Sci.*, 4(8), 2826-2830.
- Wang, G., Zhang, L., Zhang, J. (2012) A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors, *Chemical Society Reviews*, 41, 797-828.
- Wang, W., Lin, Y., Sun, Y.P. (2005) Poly(N-vinylcarbazole)-functionalized single-walled carbon nanotubes: synthesis, characterization, and nanocomposite thin films, *Polymer*, 46(20), 8634-8640.
- Wang H, Ma L, Gan M, Zhou T, Sun X, Dai W, Wang H, Wang S, Design and assembly of reduced graphene oxide/polyaniline/urchin-like mesoporous TiO<sub>2</sub> spheres ternary composite and its application in supercapacitors, *Composites Part B*, 92 (2016) 405-412.
- Wang, H., Ma, L., Gan, M., Zhou, T., Sun, X., Dai, W., Wang, H., S. Wang, Design and assembly of reduced graphene oxide/polyaniline/urchin-like mesoporous TiO<sub>2</sub> spheres ternary composite and its application in supercapacitors, *Composites Part B*, 92 (2016) 405-412.

- Wang, J.W., Chen, Y., Chen, B.Z. (2016) Synthesis and control of high-performance MnO<sub>2</sub>/carbon nanotubes nanocomposites for supercapacitors, *J. Alloys Compd.*, 688, 184-197.
- Wang, H., Liu, D., Du, P., Wei, W., Wang, Q., Liu, P. (2017) Comparative study on polyvinyl chloride film as flexible substrate for preparing free-standing polyaniline-based composite electrodes for supercapacitors, *Journal of Colloid and Interface Science*, 506, 572-581.
- Wang, Y., Wu, Y.P., Huang, Y., *et al.* (2011) Preventing graphene sheets from restacking for high-capacitance performance, *Journal of Physical Chemistry C*, 115(46), 23192–23197.
- Wu, W., Li, J., Liu, L., Yanga, L., Guo, Z.X., Dai, L., *et al.* (2002) The photoconductivity of PVK-carbon nanotube blends, *Chem. Phys. Lett.*, 364 (1-2), 196-199.
- Wu, Q.F., He, K.X., Mi, H.Y., Zhang, X.G. (2007) Electrochemical capacitance of polypyrrole nanowire prepared by using cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as soft template, *Mat. Chem. Phys.*, 101, 367-371.
- Wu, Q., Chen, M., Wang, S., Zhang, X., Huan, L., Diao, G. (2016) Preparation of sandwich-like ternary hierarchical nanosheets manganese dioxide / polyaniline / reduced graphene oxide as electrode material for supercapacitors, *Chem. Eng. J.*, 304, 29-38.
- Wu Q, Chen M, Wang S, Zhang X, Huan L, Diao G, Preparation of sandwich-like ternary hierarchical nanosheets manganese dioxide/polyaniline/reduced graphene oxide as electrode material for supercapacitors, *Chem. Eng. J.*, 304 (2016) 29-38.
- Qi, X., Pu, K.Y., Zhou, X., Li, H., Liu, B., Boey, F., Huang, W., Zhang, H. (2010) Conjugated polyelectrolyte functionalized reduced graphene oxide with excellent solubility and stability in polar solvents, *Small*, 6(5), 663-669.
- Xu, Z., Gao, H., Guoxin, H. (2011) Solution-based synthesis and characterization of a silver nanoparticle-graphene hybrid film, *Carbon*, 49, 4731-4738.
- Yan, J., Wei, T., Fan, Z., Qian, W., Zhang, M., Shen, X., Wei, F. (2010) Preparation of graphene nanosheet / carbon nanotube / polyaniline composite as electrode material for supercapacitor, *J. Power Sources*, 195, 3041-3045.
- Yang, C.H., Sun, Y.K., Chung, Y.Y., Wang, T.L., Shioh, Y.T., Chen, W.J. (2012) Electrochemical impedance parameters elucidate performance of carbazole-triphenylamine-ethylenedioxythiophene-based molecules in dye-sensitized solar cells, *Electrochim. Acta*, 69 (2012) 256-267.
- Yan J, Huang Y, Chen XF, Wei C, Conducting polymers-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> coated on reduced graphene oxide sheets as electromagnetic (EM) wave absorption materials, *Synthetic Metals*, 221 (2016) 291-298.

- Yuksel, R., Sarioba, Z., Cirpan, A., Hiralal, P., Unalan, H.E. (2014) Transparent and flexible supercapacitors with single walled carbon nanotube thin film electrodes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6, 15434-15439.
- Zaaba, N.I., Foo, K.L., Hashim, U., Tan, S.J., Liu, W.W., Voon, C.H. (2017) Synthesis of graphene oxide using modified Hummers method solvent influence, *Advances in Material & Processing Technologies Conference, Procedia Engineering*, 184, 469-477.
- Zhang, X.Y., Wang, X.Y., Jiang, L.L., Wu, H., Wu, C., Su, J.C. (2012) Effect of aqueous electrolytes on the electrochemical behaviors of supercapacitors based on hierarchically porous carbons, *J. Power Sources*, 216, 290-296.
- Zhang, K., Zhang, L.L., Zhao, X.S., Wu, J. (2010) Graphene/polyaniline nanofiber composites as supercapacitor electrodes, *Chem. Mater.*, 22, 1392-1401.
- Zhao ZC, Xie YB, Enhanced electrochemical performance of carbon quantum dots-polyaniline hybrids, *J. Power Sources*, 337 (2017) 54-64.
- Zhou, W., Xu, J., Du, Y., Yang, P. (2011) Polycarbazole as an efficient promoter for electrocatalytic oxidation of formic acid on Pt and Pt-Ru nanoparticles, *Int. J. Hyd. Energy*, 36, 1903-1912.
- Zhou, H., Zhai, H.J., Han, G. (2016) Superior performance of highly flexible solid-state supercapacitor based on the ternary composites of graphene oxide supported poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-carbon nanotubes, *J. Power Sources*, 323, 125-133.
- Zhu, Y., Wu, Z., Jing, M., Hou, H., Yang, Y., Zhang, Y., Yang, X., Song, W., Jia, X., Ji, X. (2015) Porous NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spheres tuned through carbon quantum dots utilized as advanced materials for a asymmetric supercapacitors, *J. Mater. Chem. A.*, 3, 866-877.

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans yaptığım süre boyunca bana her türlü yardımı, desteği ve bilimsel katkıyı sağlayan, kıymetli zamanını ayırıp sabırla tezimi şekillendirmeme yardımcı olan değerli danışman hocam Prof. Dr. Murat ATEŞ'e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca yüksek lisansım boyunca bilgisini, tecrübesini ve yardımını esirgemeyen sevgili hocam Doc. Dr. Yelda YALÇIN GÜRKAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Yüksek lisans tez çalışmam Namık Kemal Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projesi (NKUBAP.01.YL.17.090) olarak desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı Namık Kemal Üniversitesi yönetimine ve BAP birimi çalışanlarına teşekkür ederim.

Hayatım boyunca eğitimimde ve akademik çalışmalarım da daima yanımda olan, bu tezin bitmesinde bana yürekten destek olan sevgili annem Mükerrerem ÖZTEN'e, babam Hilmi ÖZTEN'e, desteklerini üzerimden esirgemeyen diğer aile bireylerime ve laboratuvar arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ocak 2018

Esin ÖZTEN

## **ÖZGEÇMİŞ**

Esin ÖZTEN 1990 yılında Çorlu'da doğdu. İlköğretim ve Ortaöğretimini Uncular Süleyman Peker İlköğretim okulunda Lise'yi ise Çorlu Ticaret Borsası Süper Lisesinde okudu. 2008 yılında Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne başladı. 2013 yılında mezun oldu. 2016 yılında Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya anabilim dalında yüksek lisansa başladı. Yüksek lisans boyunca BAP projelerinde araştırmacı olarak görev aldı.