T.C.

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GRAFEN BAZLI NANO YAPILARDAN SİMETRİK VE ASİMETRİK SÜPERKAPASİTÖR ÜRETİMİ

OZAN YÖRÜK

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Yüksel BAYRAK

EDİRNE – 2023

Ozan YÖRÜK'ün hazırladığı "**Grafen Bazlı Nano Yapılardan Simetrik ve Asimetrik Süperkapasitör Üretimi**" başlıklı bu tez, tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından **Kimya Anabilim Dalında** bir **Doktora tezi** olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri İmza

Prof. Dr. Yüksel BAYRAK

Prof. Dr. Temine ŞABUDAK

Prof. Dr. Yelda YALÇIN GÜRKAN

Doç. Dr. Sedat ŞENGÜL

Dr.Ögr.Üyesi Taliha SİDİM

Tez Savunma Tarihi: 19/01/2023

Bu tezin Doktora tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.

İmza

Prof. Dr. Yüksel BAYRAK

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Murat ATEŞ

İkinci Tez Danışmanı

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü onayı

Prof. Dr. Hüseyin Rıza Ferhat KARABULUT

Enstitü Müdürü

T.Ü. FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI DOKTORA PROGRAMI

DOĞRULUK BEYANI

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında, tüm verilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini, kullanılan verilerde tahrifat yapılmadığını, tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını, kullanılan tüm literatür bilgilerinin bilimsel normlara uygun bir şekilde kaynak gösterilerek ilgili tezde yer aldığını ve bu tezim tamamının ya da herhangi bir bölümünün daha önceden Trakya Üniversitesi ya da farklı bir üniversitede tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

19/01/2023

Ozan YÖRÜK

İmza

Doktora Tezi

Grafen Bazlı Nano Yapılardan Simetrik ve Asimetrik Süperkapasitör Üretimi

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

ÖZET

Günümüzde, enerji tüketiminin giderek artması, enerjinin üretiminin yanında depolanması sorunlarını da beraberinde getirmektedir. Enerji depolama sistemlerinde kullanılan elektroaktif malzemelerin farklı özellikteki maddelerin sentezi ve çeşitli cihazlarla karekterizasyonu sonucu elde edilen veriler birçok araştırmacıya ışık olmaktadır. Bu doktora tezinde rGO/TiO_2, rGO/Co_3O_4 gibi ikili ve rGO/TiO_2/PANI ve rGO/Co_3O_4/PPy gibi üçlü nanokompozitlerin sentezleri gerçekleştirilmiş olup, ayrıca kendi içlerinde farklı oranlardaki ($[rGO]_o/[TiO_2]_o$=1:1, 1:2, 1:5, 1:10, $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$ = 1:5:1, 1:5:2, 1:5:3, 1:5:4 ve 1:5:5, $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$ = 1:1, 1:2, 1:5, 1:10 ve $rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$ = 1:5:1, 1:5:2, 1:5:5 ve 1:5:10) nanokompozitlerin sentezleri de tamamlanmıştır. Sentezi tamamlanan nanokompozitlerin BET yüzey alanı, FTIR-ATR, TGA-DTA, XPS, SEM-EDX, TEM, XRD, Raman ve katı iletkenlik gibi çeşitli cihazlarla karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilerek gerekli grafik ve çizelgeler oluşturulmuştur. Ayrıca nanokompozitlerin elektrokimyasal performans testleri öncesi elektroaktif malzemeler pelet, çamur gibi iki farklı yöntem kullanılarak elektrotlara birleştirilmiştir. Nanokompozit aktif malzemeler, paslanmaz çelik elektrotlarda ve düğme pil elektrotları (bakır ve alüminyum folyo) gibi farklı elektrot malzemelerinin de süperkapasitörlere olan katkısı incelenmiştir. Ayrıca süperkapasitör cihaz tasarımı olarak simetrik ve bir adet asimetrik düğme pil süperkapasitör cihaz elde edilmiştir. Elde edilen farklı oranlardaki rGO/TiO_2 ve rGO/TiO_2/PANI nanokompozitleri 1M H_2SO_4 elektrolitinde, rGO/Co_3O_4 nanokompozitleri 3M KOH, rGO/Co_3O_4/PPy nanokompozitleri ise hem 2M KOH hem de 6M KOH elektrolitinde ve

rGO/Co_3O_4/PPy//rGO/CuO nanokompozitleri iyonik sıvı elektrolitinde elektrokimyasal testleri (EIS, DV, GCD, ve DV'den elde edilen döngü kararlılığı performansları) başarıyla tamamlanmıştır. Nanokompozitlerin elektrokimyasal test sonuçlarından enerji ve güç yoğunluğu ve spesifik kapasitans grafikleri oluşturulmuştur. Ayrıca, ikili ve üçlü nanokompozitlerde metal oksit oranının arttırılmasının etkisi ve iletken polimer oranının arttırılmasının süperkapasitör cihaz performansı parametrelerine etkisi incelenmiştir. Nanokompozitlerin diğer parametreleri (farklı elektrot hazırlama teknikleri, elektrolit, düğme pil, paslanmaz çelik elektrot, simetrik ve asimetrik cihaz tasarımı vb.) incelenerek elde edilen veriler yorumlanmış süperkapasitör üretiminde araştırmacılara da önemli oranda katkı sağlanmıştır.

Yıl : 2023

Sayfa Sayısı : 120

Anahtar Kelimeler : Grafen oksit, TiO_2, Co_3O_4, indirgenmiş grafen oksit, Polianilin, Süperkapasitör, Nanokompozit.

PhD Thesis

Production of Symmetric and Asymmetric Supercapacitorsfrom Graphene Based Nanostructures.

Trakya University Institute of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

ABSTRACT

Today, the gradual increase in energy consumption brings along the problems of energy storage as well as production. The data obtained as a result of the synthesis of substances with different properties and the characterization of the electroactive materials used in energy storage systems with various devices are a light for many researchers. In this doctoral thesis, the syntheses of binary nanocomposites such as rGO/TiO_2, rGO/Co_3O_4 and ternary nanocomposites such as rGO/TiO_2/PANI and rGO/Co_3O_4/PPy were carried out, and also in different ratios ($[rGO]_o/[TiO_2]_o$=1:1). , 1:2, 1:5, 1:10, $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$ = 1:5:1, 1:5:2, 1:5:3, 1:5: 4 and 1:5:5, $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$ = 1:1, 1:2, 1:5, 1:10 and $rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$ = 1: 5:1, 1:5:2, 1:5:5 and 1:5:10) syntheses were performed. The necessary graphs and charts were created by performing the characterization processes of the synthesized nanocomposites with various devices such as BET surface area, FTIR-ATR, TGA-DTA, XPS, SEM-EDX, TEM, XRD, Raman and solid conductivity. In addition, before electrochemical performance tests of nanocomposites, electroactive materials were combined with electrodes using two different methods such as pellets and mud. The contribution of different electrode materials such as nanocomposite active materials, stainless steel electrodes and button cell electrodes (copper and aluminum foil) to supercapacitors has been investigated. In addition, as the supercapacitor device design, a symmetric and one asymmetric button cell supercapacitor device was obtained. Different ratios of rGO/TiO2 and rGO/TiO_2/PANI nanocomposites obtained in 1M H_2SO_4 electrolyte, rGO/Co_3O_4 nanocomposites in 3M KOH, rGO/Co_3O_4/PPy nanocomposites in both 2M KOH and 6M

KOH electrolytes and rGO/Co_3O_4/PPy//CuO nanocomposites in ionic liquid electrolyte electrochemical tests (cycle stability performances from EIS, DV, GCD, and DV) of have been successfully completed. Energy and power density and capacitance graphs were created from the electrochemical test results of nanocomposites. In addition, the effect of increasing the metal oxide ratio in binary and triple nanocomposites and the effect of increasing the conductive polymer ratio on the supercapacitor device performance parameters were investigated. The data obtained by examining other parameters of nanocomposites (different electrode preparation techniques, electrolyte, button cell, stainless steel electrode, symmetric and asymmetric device design, etc.) have been interpreted and a significant contribution has been made to the researchers in the production of supercapacitors.

Year : 2023

Number of Pages : 120

Keywords : Graphene oxide, TiO_2, Co_3O_4, reduced graphene oxide, Polyaniline, Supercapacitor, Nanocomposite.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının yürütülmesi sırasında hiçbir zaman desteğini eksik etmeyen, tecrübesi ve bilgi birikimiyle beni her zaman motive eden, tüm zorluklara rağmen beni öğrencisi olarak almayı kabul eden danışmanım sayın Prof. Dr. Yüksel BAYRAK'a, tez süresince bana her konuda destek olup yol gösterdiği için sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Tezin, Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi'nde gerçekleştirilen kısımlarında beni ekibine dahil eden ve her türlü imkanını seferber edip gece geç saatlere kadar vakit ayıran, sabırla ve tüm içtenliğinle bilgi birikimini bizlere aktaran her yönüyle saygı duyduğum çok kıymetli ikinci danışmanım Prof. Dr. Murat ATEŞ'e de sonsuz saygı ve teşekkürlerimi bir borç bilirim. Laboratuvar çalışmalarında çok emeği geçen Ateş Polimer Araştırma grubu çalışanları, Fatih NACAK, Efkan GÜL, Yeliz YÜRÜK, Özge KUZGUN ve emeği geçen bütün çalışma arkadaşlarıma, akademik çalışmalarımda yanımda olan ve maddi manevi her zaman desteğini esirgemeyen eşim Cennet YÖRÜK'e, kızım Nehir Naz YÖRÜK'e, oğlum Mustafa Demir YÖRÜK'e, annem, babam ve arkadaşlarıma, Murat ve Çiğdem BATIGÖÇ'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Doktora tezim Trakya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi (2018-138) tarafından desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı Trakya Üniversitesi yönetimine ve TÜBAP birimi çalışanlarına teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET iv
ABSTRACT vi
TEŞEKKÜR viii
İÇİNDEKİLER ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ xii
ŞEKİLLER DİZİNİ xv
ÇİZELGELER DİZİNİ xx
BÖLÜM 1 1
GİRİŞ 1
BÖLÜM 2 6
GENEL BİLGİLER 6
2.1. Süperkapasitörler 6
2.1.1. Elektrokimyasal Çift Tabakalı Kapasitörler (EDLC) 7
2.1.2. Pseudo (Yalancı) Kapasitörler 9
2.1.3. Hibrid Süperkapasitörler 11
2.2. Süperkapasitör Cihaz Üretimi 13
2.2.1. Akım Tutucular 14
2.3. Elektrokimyasal Performans Testleri 14
2.3.1. (DV) Döngülü Voltametri Yöntemi 14
2.3.2. (GCD) Galvanostattik Şarj-deşarj Yöntemi 15
2.3.3. (EIS) Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi Yöntemi 16
2.3.4. Döngü Kararlılığı Yöntemi 17
2.4. Süperkapsitörlerde Kullanılan Hesaplama ve Formüller 18
BÖLÜM 3 20
MATERYAL VE METOT 20
3.1. Kullanılan Materyaller 20

3.2. Kullanılan Cihazlar 20
BÖLÜM 4 22
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA 22
4.1. rGO/TiO_2 Nanokompozitlerinin Sentezi 22
4.1.1. rGO/TiO_2 Nanokompozitlerinin FTIR-ATR Ölçümü 23
4.1.2. rGO/TiO_2 Nanokompozitlerinin SEM-EDX Ölçümü 24
4.1.3. rGO/TiO_2 nanokompozitlerinin TGA-DTA Ölçümü 27
4.1.4. rGO/TiO_2 Nanokompozitlerinin BET Ölçümü 28
4.1.5. rGO/TiO_2 nanokompozitlerinin DV ölçümü 29
4.1.6. rGO/TiO_2 Nanokompozitlerinin GCD Ölçümü 30
4.1.7. rGO/TiO_2 Nanokompozitlerinin EIS Ölçümü 32
4.1.8. rGO/TiO_2 Nanokompozitlerin Stabilite Ölçümü 32
4.2. rGO/TiO_2/PANI Nanokompozitlerinin Sentezi 33
4.2.1. rGO/TiO_2/PANI Nanokompozitlerinin FTIR-ATR Ölçümü. 34
4.2.2. rGO/TiO_2/PANI Naokompozitlerinin SEM-EDX Ölçümü. 35
4.2.3. rGO/TiO_2/PANI Nanokompozitlerinin BET Ölçümü. 37
4.2.4. rGO/TiO_2/PANI Nanokompozitlerinin TGA-DTA Ölçümü. 39
4.2.5. rGO/TiO_2/PANI Nanokompozitlerinin Raman Ölçümü 40
4.2.6. rGO/TiO_2/PANI Nanokompozitlerinin XRD Ölçümü. 41
4.2.7. rGO/TiO_2/PANI Nanokompozitlerinin XPS Ölçümü. 42
4.2.8. rGO, Farklı Orandaki rGO/TiO_2/PANI Nanokompozitlerinin TEM Ölçümü. 43
4.2.9. rGO/TiO_2/PANI Nanokompozitlerinin DV Ölçümü. 44
4.2.10. rGO/TiO_2/PANI Nanokompozitlerinin GCD Ölçümü. 46
4.2.11. rGO/TiO_2/PANI Nanokompozitlerinin EIS Ölçümü. 47
4.2.12. rGO/TiO_2/PANI Nanokompozitlerinin Stabilite Ölçümü. 48
4.3. rGO/Co_3O_4 Nanokompozitlerinin Sentezi 49
4.3.1. rGO/Co_3O_4 Nanokompozitlerin FTIR-ATR Ölçümü 50
4.3.2. rGO/Co_3O_4 Nanokompozitlerinin SEM-EDX Ölçümü 50
4.3.3. rGO/Co_3O_4 Nanokompozitlerinin BET Ölçümü. 52
4.3.4. rGO/Co_3O_4 Nanokompozitlerinin TGA-DTA Ölçümü. 54
4.3.5. rGO/Co_3O_4 Nanokompozitlerinin Raman Ölçümü. 55

4.3.6. rGO/Co_3O_4 Nanokompozitlerinin XRD Ölçümü. 56
4.3.7. rGO/Co_3O_4 Nanokompozitlerinin XPS Ölçümü 57
4.3.8. rGO/Co_3O_4 Nanokompozitlerinin TEM Ölçümü 58
4.3.9. rGO/Co_3O_4 Nanokompozitlerinin DV Ölçümü 59
4.3.10. rGO/Co_3O_4 Nanokompozitlerinin GCD Ölçümü 61
4.3.11. rGO/Co_3O_4 Nanokompozitlerinin EIS Ölçümü 63
4.3.12. rGO/Co_3O_4 Nanokompozitlerinin Stabilite Ölçümü 64
4.4. rGO/Co_3O_4/PPy Nanokompozitlerinin Sentezi..... 65
4.4.1. rGO/Co_3O_4/PPy Nanokompozitlerinin FTIR-ATR Ölçümü 66
4.4.2. rGO/Co_3O_4/PPy Nanokopozitlerinin SEM-EDX Ölçümü..... 67
4.4.3. rGO/Co_3O_4/PPy Nanokompozitlerinin BET Ölçümü 70
4.4.4. rGO/Co_3O_4/PPy Nanokompozitlerinin TGA-DTA Ölçümü..... 71
4.4.5. rGO/Co_3O_4/PPy Nanokompozitlerinin TEM Ölçümü..... 72
4.4.6. rGO/Co_3O_4/PPy nanokompozitlerinin katı iletkenlik ölçümü 73
4.4.7. rGO/Co_3O_4/PPy Nanokompozitlerinin DV Ölçümü 74
4.4.8. rGO/Co_3O_4/PPy Nanokompozitlerinin GCD Ölçümü..... 76
4.4.9. rGO/Co_3O_4/PPy Nanokompozitlerinin EIS Ölçümü 78
4.4.10. rGO/Co_3O_4/PPy Nanokompozitlerinin Stabilite Ölçümü 80
4.4.11. rGO/Co_3O_4/PPy//rGO/CuO Nanokompozitinin DV Ölçümü 81
4.4.12. rGO/Co_3O_4/PPy//rGO/CuO Nanokompozitinin GCD Ölçümü..... 83
4.4.15. rGO/Co_3O_4/PPy//rGO/CuO Nanokompozitinin EIS Ölçümü 84
4.4.16. rGO/Co_3O_4/PPy//rGO/CuO Nanokompozitinin Stabilite Ölçümü..... 85
BÖLÜM 5 87
TARTIŞMA..... 87
KAYNAKLAR..... 89
ÖZGEÇMİŞ…….98
TEZ ÖĞRENCİSİNE AİT TEZ İLE İLGİLİ BİLİMSEL FAALİYETLER ……..... 99

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

°	: derece
A	: Amper
Ag	: Gümüş
AgCl	: Gümüş klorür
Al	: Alüminyum
ANI	: Anilin
APS	: Amonyum persülfat
BET	: Yüzey alanı ölçümü
C	: Karbon
C_{dl}	: Çift tabaka kapasitans
CNT	: Karbon nanotüp
cm	: Santimetre
C_{sp}	: Spesifik kapasitans
Co	: Kobalt
Co_3O_4	: Kobalt (II-III) oksit
CuO	: Bakır (II) oksit
dk	: Dakika
DV	: Döngülü voltametri
E	: Enerji yoğunluğu

EDLC : Elektrik çift katman kapasitör

EDX : Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi

EIS : Elektrokimyasal empedans spektroskopisi

eV : Elektron volt

F : Farad

$FeCl_3$: Demir (III) klorür

Fe_2O_3 : Demir (III) oksit

FTIR : Fouirer Transform Infrared spektroskopisi

g : gram

GCD : Galvanostatik şarj-deşarj yöntemi

GO : Grafen oksit

h : Saat

HCl : Hidroklorik asit

Hz : Herz

H_2SO_4 : Sülfürik asit

KE : Karşıt elektrot

L : Litre

m : Metre

M : Molarite

N : Azot

NaOH : Sodyum hidroksit

Na_2SO_4 : Sodyum sülfat

NiO : Nikel (II) oksit

nm : Nanometre

O : Oksijen

P : Güç yoğunluğu

PANI : Polianilin

PPy : Polipirol

Pt : Platin

Py : Pirol

R_{ct} : Şarj transfer direnci

R_s : Çözelti direnci

rGO : İndirgenmiş grafen oksit

RuO_2 : Rutanyum oksit

S : Simens

SDBS : Sodyum dodesil benzen sülfonat

SEM : Taramalı elektron mikroskopu

TEM : Transmisyon elektron mikroskopu

TGA : Termogravimetrik analiz

TiO_2 : Titanyum dioksit

V : Volt

W : Watt

XPS : X-ray fotoelektron spektroskopisi

XRD : X-ışını kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Elektrik çift katmanlı kapasitörlerin yapısı 7
Şekil 2.2. Pseudo (Yalancı) süperkapasitörlerin yapısı. 9
Şekil 2.3. Hibrid süperkapasitörleri yapısı..... 11
Şekil 2.4. Süperkapasitörlerin karakteristik DV eğrileri..... 15
Şekil 2.5. Süperkapasitörlerin tipik GCD eğrileri 16
Şekil 2.6. EIS'den elde edilen a) Bode-faz b) Bode-magnitude eğrileri 16
Şekil 4.1. rGO/TiO_2 nanokompozitlerinin sentez prosedürü. 23
Şekil 4.2. GO, rGO ve $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:1; 1:2; 1:5 ve 1:10 nanokompozitlerinin FTIR-ATR spektrumu. 24
Şekil 4.3. SEM görüntüleri, **a)** GO, **b)** rGO, farklı orandaki rGO/TiO_2 nanokompozitleri **c)** $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:1, **d)** $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:2, **e)** $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:5 ve **f)** $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:10..... 25
Şekil 4.4. Farklı orandaki rGO/TiO_2 nanokompozitlerinin EDX sperktrumları ve renkli alan görüntüleri, **a)** $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ =1:1; **b)** $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:2; **c)** $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:5 ve **d)** $[GO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:10. 26
Şekil 4.5. TGA-DTA analizleri **a)** GO, **b)**TiO_2, farklı oranlardaki rGO/TiO_2 nanokompositleri , **c)** $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:1; **d)** $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:2; **e)** $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:5 ve **f)** $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:10..... 27
Şekil 4.6. GO, $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:1; 1:2; 1:5 ve 1:10 nanokompozitlerinin BET analizleri. **a)** Nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon dağılımı, **b)** Por hacmi ve genişliği dağılımı..... 28
Şekil 4.7. Farklı orandaki rGO/TiO_2 nanokompozitlerinin DV ölçümleri. **a)** $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:1; **b)** $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:2; **c)** $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:5 ve **d)** $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:10. 1 mVs^{-1}'den 60 mVs^{-1}'e ve 80 mVs^{-1}'den 1000 mVs^{-1}'e kadar farklı tarama hızlarında ölçümler gerçekleştirilmiştir..... 29
Şekil 4.8. rGO, farklı orandaki rGO/TiO_2 nanokompozitlerinin DV ölçümlerinden elde edilen C_{sp}-tarama hızı grafiği. 30
Şekil 4.9. rGO, farklı oranlardaki rGO/TiO_2 nanokompozitlerinin GCD ölçümlerinden elde edilen grafikler **a)** rGO, **b)** $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:1, **c)** $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:2, **d)** $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:5 ve **e)** $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:10..... 31
Şekil 4.10. rGO, farklı oranlardaki rGO/TiO_2 nanokompozitlerinin GCD ölçümlerinden elde edilen enerji ve güç yoğunluğu grafiği. 31
Şekil 4.11. Farklı orandaki rGO/TiO_2 nanokompozitlerinin EIS ölçümlerinden elde edilen **a)** Nyquist grafiği, **b)** Bode-magnitude ve **c)** Bode-faz grafiği. 32

Şekil 4.12. rGO, farklı orandaki rGO/TiO_2 nanokompozitlerin DV yöntemiyle elde edilen döngü kararlılığı grafiği, ölçümler her 50 döngüde 100 mV/s tarama hızında alındı. ... 33
Şekil 4.13. rGO/TiO_2/PANI nanokompozitlerinin sentez prosedürü. 34
Şekil 4.14. rGO, PANI, $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[PANI]_o$ = 1:5:1; 1:5:2; 1:5:3; 1:5:4 ve 1:5:5 nanokompozitlerinin FTIR-ATR spektrumları. 35
Şekil 4.15. Farklı orandaki rGO/TiO_2/PANI nanokompozitlerinin farklı büyütme oranlarından elde edilen SEM görüntüleri, a) $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$ = 1:5:1, b) $[rGO]_o[TiO_2]_o/[ANI]_o$ = 1:5:2, c) $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$ = 1:5:3, d) $[rGO]_o/[TiO_2]_o[ANI]_o$ =1:5:4 ve e) $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$= 1:5:5. 36
Şekil 4.16. a) $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$ = 1:1, **b**) $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$= 1:2, **c)** $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$=1:3, **d)** $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$= 1:4 ve **e)** $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$= 1:5 nanokompozitlerinin EDX spektrumları ve renkli alan taramaları. 37
Şekil 4.17. $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$ = 1:5:1; 1:5:2; 1:5:3; 1:5:4 ve 1:5:5 oranındaki nanokompozitlerin **a)** Nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon dağılımı, **b)** Por hacmi ve genişliği dağılımı. 38
Şekil 4.18. Farklı orandaki rGO/TiO_2/PANI nanokompozitlerinin TGA-DTA analizleri, **a)** Nanokompozitlerin sıcaklık artışına göre % ağırlık kayıpları, **b)** Nanokompozitlerin sıcaklığa göre termogram değişimleri. 40
Şekil 4.19. Farklı orandaki rGO/TiO_2/PANI nanokompozitlerinin Raman spektrumları. 41
Şekil 4.20. Farklı orandaki rGO/TiO_2/PANI nanokompozitlerinin XRD spektrumları. 42
Şekil 4.21. Farklı orandaki rGO/TiO_2/PANI nanokompozitlerinin XPS spektrumları. . 43
Şekil 4.22. rGO ve farklı orandaki rGO /TiO_2/PANI nanokompozitlerinin TEM görüntüleri. **a)** rGO, **b)** $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$ =1:5:1, c) $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$ = 1:5:2, d) $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$ = 1:5:3, e) $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$ = 1:5:4 ve f) $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$ = 1:5:5. 44
Şekil 4.23. Farklı orandaki rGO/TiO_2/PANI nanokompozitlerinin DV ölçümü. **a)** $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$ = 1:5:1, **b)** $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$ = 1:5:2, **c)** $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$ = 1:5:3, **d)** $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$ = 1:5:4 ve **e)** $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$ = 1:5:5. 45
Şekil 4.24. Farklı orandaki rGO/TiO_2/PANI nanokompozitlerinin DV ölçümlerinden elde edilen C_{sp}-tarama hızı grafiği. 45
Şekil 4.25. Farklı orandaki rGO/TiO_2/PANI nanokompozitlerinin GCD ölçümlerinden elde edilen grafikler. 46
Şekil 4.26. Farklı orandaki rGO/TiO_2/PANI nanokompozitlerinin GCD ölçümlerinden elde edilen enerji ve güç yoğunluğu grafiği. 47
Şekil 4.27. Farklı orandaki rGO/TiO_2/PANI nanokompozitlerinin EIS ölçümleri. **a)** Nyquist grafiği, **b)** Bode-magnitude grafiği, **c)** Bode-faz grafiği ve **d)** Admittans grafiği. 48
Şekil 4.28. Farklı orandaki rGO/TiO_2/PANI nanokompozitlerinin DV ölçümlerinden elde edilen döngü kararlılığı grafiği. 49

Şekil 4.29. $[rGO]_o/[Co_3O_4]$ = 1:1, 1:2, 1:5 ve 1:10 oranındaki nanokompozitlerinin FTIR-ATR spektrumu. 50
Şekil 4.30. Farklı orandaki rGO/Co_3O_4 nanokompozitlerinin farklı büyütme oranlarından elde edilen SEM görüntüleri, **a)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$ = 1:1, **b)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$ = 1:2, **c)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$ = 1:5 ve **d)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$ = 1:10..... 51
Şekil 4.31. Farklı orandaki rGO/Co_3O_4 nanokompozitlerinin EDX spektrumları ve renkli alan görüntüleri, **a)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$ = 1:1, **b)** $[rGO]_o[Co_3O_4]_o$ = 1:2, **c)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$ = 1:5 ve **d)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$ = 1:10. 52
Şekil 4.32. Farklı orandaki rGO/Co_3O_4 nanokompozitlerinin BET analizleri. **a)** Nitrojen adsopsiyon-desorpsiyon dağılımı. **b)** Por hacmi ve genişliği dağılımı. 53
Şekil 4.33. rGO, Co_3O_4 ve farklı orandaki rGO/Co_3O_4 nanokompozitlerinin TGA-DTA analizleri. **a)** Sıcaklık artışına göre % ağırlık kayıpları. **b)** Sıcaklığa göre termogram değişimi. 55
Şekil 4.34. Farklı orandaki rGO/Co_3O_4 nanokompozitlerinin Raman spektrumları. 56
Şekil 4.35. Farklı orandaki rGO/Co_3O_4 nanokompozitlerinin XRD spektrumları. 57
Şekil 4.36. Farklı orandaki rGO/Co_3O_4 nanokompozitlerinin XPS analizleri. 58
Şekil 4.37. rGO ve farklı orandaki rGO/Co_3O_4 nanokompozitlerinin TEM görüntüleri **a)** rGO, **b)** $[rGO]_o[Co_3O_4]_o$= 1:1 **c)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$= 1:2, **c)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$= 1:5 ve **d)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$ = 1:10. 59
Şekil 4.38. Farklı orandaki rGO/Co_3O_4 nanokompozitlerinin DV ölçümü. **a)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$=1:1, b) $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$=1:2, **c)** $[rGO]_o[Co_3O_4]_o$=1:5 ve **d)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$=1:10. 60
Şekil 4.39. Farklı orandaki rGO/Co_3O_4 nanokompozitlerinin DV ölçümlerinden elde edilen **a)** C_{sp}-akım grafiği ve **b)** Enerji ve Güç yoğunluğu grafiği. 61
Şekil 4.40. Co_3O_4 ve farklı orandaki rGO/Co_3O_4 nanokompozitlerinin GCD ölçümlerinden elde edilen grafikler. **a)** Co_3O_4, **b)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$=1:1, **c)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$=1:2, **d)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$=1:5 ve **f)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$=1:10. 62
Şekil 4.41. Farklı orandaki rGO/Co_3O_4 nanokompozitlerinin GCD ölçümlerinden elde edililen **a)** C_{sp}-tarama hızı grafiği ve **b)** Enerji ve güç yoğunluğu grafiği. 63
Şekil 4.42. Farklı orandaki rGO/Co_3O_4 nanokompozitlerinin EIS ölçümleri. **a)** Nyquist grafiği, **b)** $[rGO]_o[Co_3O_4]_o$=1:2 oranındaki nanokompozitin Nyquist grafiği, **c)** Bode-magnitude grafiği, **d)**Bode-faz grafiği. 64
Şekil 4.43. Farklı orandaki rGO/Co_3O_4 nanokompozitlerinin DV yöntemiyle elde edilen döngü kararlılığı grafiği. 65
Şekil 4.44. Co_3O_4, PPy ve farklı orandaki rGO/Co_3O_4/PPy nanokompozitlerinin FTIR-ATR spektrumları. 66
Şekil 4.45. rGO, saf Co_3O_4 ve farklı orandaki rGO/Co_3O_4/PPy nanokompozitlerinin SEM görüntüleri. **a)** rGO, inset: saf Co_3O_4, **b)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$=1:5:1, **c)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$=1:5:2, **d)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$=1:5:5 ve **e)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o[Py]_o$=1:5:10. 67

Şekil 4.46. $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$=1:5.1 nanokompozitinin EDX spektrumu ve renkli alan görüntüleri, a) $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$=1:5:1, b) C,N,O ve Co elementleri, C elementi, d) O elementi, e) Co elementi ve f) N elementi. 68
Şekil 4.47. Farklı orandaki rGO/Co_3O_4/PPy nanokompozitlerinin BET analizleri. **a)** Nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon dağılımı, **b)** Por hacmi ve genişliği dağılımı. 69
Şekil 4.48. rGO, $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$=1:5 ve farklı orandaki rGO/Co_3O_4/PPy nanokompozitlerinin TGA-DTA analizleri. **a)** Sıcaklık artışına göre % ağırlık kayıpları, **b)** Sıcaklığa göre termogram değişimi. 71
Şekil 4.49. rGO, $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$=1:5 ve farklı orandaki rGO/Co_3O_4/PPy nanokompozitlerinin TEM görüntüleri. **a)** rGO, **b)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$=1:5, **c)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$=1:5:1, **d)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$=1:5:2, **e)** $[rGO]_o[Co_3O_4]_o/[Py]_o$=1.5:5 ve **f)** $[rGO]_o[Co_3O_4]_o/[Py]_o$=1:5:10..... 72
Şekil 4.50. Farklı oranlardaki rGO/Co_3O_4/PPy nanokompozitlerinin 2M KOH elektrolidi kullanılarak elde edilen DV analizi, **a)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o[Py]_o$=1:5:1 tarama hızı 100-1000 mV/s, **b)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$=1:5:1 tarama hızı 2-75 mV/s, **c)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$=1:5:2 tarama hızı 100-1000 mV/s, **d)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$=1:5:2 tarama hızı 2-75 mV/s, **e)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$=1:5:5 tarama hızı 100-1000 mV/s, **f)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$=1:5:5 tarama hızı 2-75 mV/s, **g)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$=1:5:10 tarama hızı 100-1000 mV/s ve **h)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$=1:5:10 tarama hızı 2-75 mV/s. 74
Şekil 4.51. Farklı oranlardaki rGO/Co_3O_4/PPy nanokompozitlerinin 6M KOH elektrolidi kullanılarak elde edilen DV analizi, **a)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o[Py]_o$=1:5:1 tarama hızı 100-1000 mV/s, **b)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$=1:5:1 tarama hızı 2-75 mV/s, **c)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$=1:5:2 tarama hızı 100-1000 mV/s, **d)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$=1:5:2 tarama hızı 2-75 mV/s, **e)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$=1:5:5 tarama hızı 100-1000 mV/s, **f)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$=1:5:5 tarama hızı 2-75 mV/s, **g)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$=1:5:10 tarama hızı 100-1000 mV/s ve **h)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$=1:5:10 tarama hızı 2-75 mV/s. 74
Şekil 4.52. Farklı orandaki rGO/Co_3O_4/PPy nanokompozitlerinin DV ölçümlerinden elde dilen C_{sp}-tarama hızı grafikleri, **a)** 2M KOH elektrolidi kullanılarak elde edilen sonuçlar, **b)** 6M KOH elektrodi kullanılarak elde edilen sonuçlar. 75
Şekil 4.53. Farklı orandaki rGO/Co_3O_4/PPy nanokompozitlerinin GCD ölçümlerinden elde edilen grafikler, **a)** $[rGO]_o[Co_3O_4]_o[Py]_o$=1:5:1, **b)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$=1:5:2, **c)** $[rGO]_o[Co_3O_4]_o/[Py]_o$=1:5:5 ve **d)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$=1:5:10..... 76
Şekil 4.54. Farklı oranlardaki rGO/Co_3O_4/PPy nanokompozitlerinin GCD ölçümleriyle elde edilen **a)** 2M KOH elekrolitinde C_{sp}-akım grafiği, **b)** 2M KOH elektrolinde Enerji-güç yoğunluğu grafiği, **c)** 6M KOH elektrolitinde C_{sp}-akım grafiği, **d)** 6M KOH elektrolitinde Enerji-güç yoğunluğu grafiği. 77
Şekil 4.55. Farklı oranlardaki rGO/Co_3O_4/PPy nanokompozitlerinin EIS ölçümlerinde elde edilen **a)** 2M KOH elektrolitinde Nyquist grafiği, **b)** 6M KOH elektrolitinde Nyquist grafiği, **c)** 2M KOH elektrolitinde Bode-magnitude grafiği, **d)** 6M KOH elektrolitinde Bode-magnitude grafiği. 78

Şekil 4.56. Farklı oranlardaki rGO/Co_3O_4/PPy nanokompozitlerinin EIS ölçümlerinden elde edilen **a)** 2M KOH elektolitinde Bode-faz grafiği, **b)** 6M KOH elektrolitinde Bode-faz grafiği, **c)** 2M KOH elektrolitinde Atmittans grafiği ve **d)** 6M KOH elektrolitinde Admittans grafiği. 79
Şekil 4.57. Farklı orandaki rGO/Co_3O_4/PPy nanokompozitlerinin DV ölçümlerinden elde edilen, **a)** 2M KOH elektrolitinde döngü kararlılığı grafiği ve **b)** 6M KOH elektrolitinde döngü kararlılığı grafiği. 80
Şekil 4.58. rGO/Co_3O_4/PPy//rGO/CuO nanokompozitinin DV ölçümü, **a)** Tarama hızı 2-75 mV/s arası DV grafikleri, **b)** Tarama hızı 100-1000mV/s arası DV grafikleri. 81
Şekil 4.59. rGO/Co_3O_4/PPy//rGO/CuO nanokompozitinin DV ölçümlerinden elde edilen C_{sp}-tarama hızı grafiği. 81
Şekil 4.60. rGO/Co_3O_4/PPy//rGO/CuO nanokompozitinin GCD ölçümü, **a)** 0.1-1 A/g akım yoğunluğunda elde edilen GCD grafiği ve **b)** 2-10 A/g akım yoğunluğunda elde edilen GCD grafiği. 82
Şekil 4.61. rGO/Co_3O_4/PPy//rGO/CuO nanokompozitinin enerji ve güç yoğunluğu grafiği. 83
Şekil 4.62. rGO/Co_3O_4/PPy//rGO/CuO nanokompozitinin EIS ölçümleri, **a)** Nyquist grafiği, **b)** Bode-magnitude grafiği, **c)** Bode-faz grafiği ve **d)** Admittans grafiği..... 84
Şekil 4.63. rGO/Co_3O_4/PPy//rGO/CuO nanokompozitinin DV ölçümlerinden elde edilen döngü kararlılığı grafiği. 85

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Farklı orandaki rGO/TiO_2 nanokompozitlerin EDX sonuçları 26
Çizelge 4.2. GO, $[GO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:1; 1:2; 1:5 ve 1:10 oranlarındaki rGO/TiO_2 nanokompozitlerinin BET analizi ile elde edilen sonuçlar. 28
Çizelge 4.3. rGO/TiO_2/PANI nanokompozitlerinin EDX sonuçları. 37
Çizelge 4.4. rGO, rGO/TiO_2, farklı orandaki rGO/TiO_2/PANI nanokompozitlerinin BET ölçümüyle elde edilen parametreler. 39
Çizelge 4.5. rGO/TiO_2/PANI nanokompozitlerinin XPS sonuçları 43
Çizelge 4.6. rGO/Co_3O_4 nanokompozitlerinin EDX sonuçları. 52
Çizelge 4.7. rGO/Co_3O_4 nanokompozitlerinin BET sonuçları. 53
Çizelge 4.8. rGO/Co_3O_4/PPy nanokompozitlerinin EDX sonuçları 69
Çizelge 4.9. rGO/Co_3O_4/PPy nanokompozitlerinin BET sonuçları. 70
Çizelge 4.10. Maddelerin katı iletkenlik analizi sonucu elde edilen elektriksel özellikleri 73

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Günümüzde, insan nüfusunun giderek artması, yeni elektrikli ve elektronik cihazların üretimi ve kullanımı, konforlu bir yaşam için enerji tüketiminin giderek artması gibi nedenlerden enerjinin üretimi kadar ihtiyaç durumunda kullanımı da önem kazanmaktadır. Bu sebeplerle, uygun maliyetli, uzun döngü ömrüne sahip, kolay sentezlenebilen, yüksek enerji ve güç yoğunluğu barındıran, çevreye dost yeni nesil enerji depolama sistemlerine ihtiyaç giderek artmaktadır. Süperkapasitörler, yüksek kapasitanssa sahip olmaları, hızlı şarj olmaları, çok uzun döngü kararlılığına sahip olmaları, yüksek güç yoğunluğu içermeleri ve çevre dostu olmaları gibi önemli özelliklerine karşın enerji yoğunluklarının düşük olması birçok enerji depolama sistemlerinde tek başlarına yaygın olarak kullanımını kısıtlamaktadır.

Süperkapasitörler, karbon bazlı malzemelerden bir araya getiriliyorsa elektrik çift katman kapasitörler (EDLC) olarak isimlendirilirler. Bu süperkapasitörlerin genelde enerji yoğunlukları yüksek fakat tek başına kapasitans değerleri düşüktür. Eğer süperkapasitör, geçiş metallerinin oksitleri/hidroksitleri ve iletken polimerlerin tek başına veya farklı oranlarda birleşiminden oluşuyorsa yalancı kapasitörler olarak adlandırılırlar. Bu süperkapasitörler ise genelde kapasitans değerleri yüksek fakat döngü ömürleri kullanılan malzemelerin iletkenliklerinin düşük olmasından dolayı kısadır. Bir de bu iki süperkapasitörün avantajlarının (yüzey alanı, por hacmi ve genişliği, iletkenlik, spesifik kapasitans vb) birleşimiyle daha üstün özelliklere sahip hibrid süperkapasitörler elde edilmesiyle süperkapasitörler üç sınıfta gruplandırılmış olurlar.

Karbon türevli malzemeler (grafen oksit, indirgenmiş grafen oksit, aktif karbon, nanofiberler vb) boşluklu yapıya sahip olmaları ve yüksek yüzey alanı, por hacmi ve genişliği gibi önemli parametreleri sayesinde süperkapasitörün şarj-deşarj proseslerinde iyonların boşluklara kolay girip-çıkabilmelerine olanak sağladığından süperkapasitör aktif malzeme üretiminde çok önemlidirler (Raccichini vd., 2015).

Grafen, bal peteği şeklinde sp^2 karbon atomlarından meydana gelen iki boyutlu tabakalardan oluşur. Enerji depolama cihazları üretiminde yüksek teorik yüzey alanı (~2630 m^2/g), mükemmel iletkenlik, üstün kimyasal kararlılık ve yüksek mekanik dayanım özellikleriyle grafen karbon bazlı malzemeler arasında ilgi çekmektedir (Raccichini vd., 2015).

TiO_2, yüksek spesifik kapasitansa sahip (C_{sp}=280 F/g), düşük şarj transfer direnci (R_{ct}= 0.34 Ω), uygun maliyetli toksik olmayan, ve stabilitesi yüksek olan n tipi yarı iletken bir metal oksittir (Ates vd., 2017). Süperkapasitör elektro-aktif malzeme üretiminde nano boyutta TiO_2 partiküllerinin kullanılmasıyla yüksek kapasitans sonuçları elde edilmiştir (Volfkovic vd., 2022).

Co_3O_4, yüksek teorik kapasitansa sahip (C_{sp}= 3560 F/g), redoks aktivitesi yüksek olması gibi özellikleriyle süperkapasitörlerin elektrokimyasal performanslarına pozitif yönde etki edebilecek yegane metal oksitlerden biridir. Ayrıca Co_3O_4, yüksek yüzey alanı, kübik spinel yapısı ve por büyüklüğü gibi yüzey morfoloji parametreleriyle süperkapasitörlerin şarj-deşarjları sırasında iyon transferinde diğer metal oksitlerden açıkça farklılık göstermektedir. Co_3O_4'ün zayıf iletkenlik ve düşük döngü kararlılığı gibi dezavantajları da tek başına kullanımını kısıtlamaktadır.

İletken polimerlerden biri olan polianilin (PANI), süperkapasitörlere elektroaktif malzeme üretiminde mükemmel fizikokimyasal özellikleri nedeniyle yüksek potansiyele sahiptir. Bu özellikler sırasıyla, uygun maliyet, kolay sentez, yüksek termal kararlılık, yüksek iletkenlik ve yüksek teorik kapasitans (C_{sp}=2000 F/g) gibidir (Li vd., 2009).

Polipirol (PPy) süperkapasitörlerde yaygın olarak kullanılan yalancı kapasitif özelliklere sahip iletken polimerlerden biridir. Spesifik kapasitansının yüksek olması (C_{sp}= 200 F/g), yüksek iletkenliğe ve düşük yoğunluğa sahip olması, kolay

sentezlenebilmesi, uygun maliyetli ve çevre dostu olması gibi etkin özellikleriyle PPy'ün süperkapasitör üretiminde yaygın olarak tercih edilmesini açıklayabilir.

Mikrodalga metodu, grafen oksitten indirgenmiş grafen oksit eldesinde yaygın olarak kullanılan kimyasal gerektirmeyen indirgeme metodudur. Bu metod, uygun maliyetli, hızlı bir şekilde enerjiyi çözeltiye iletmesi nedeniyle süperkapasitörler ve diğer enerji depolama sistemlerindeki elektrot aktif malzeme sentezlerinde büyük oranda tercih edilmektedir (Liu vd., 2011).

rGO/TiO_2 nanokompozitlerinin literatür taraması yapılmıştır. TiO_2 nanoteller ile rGO farklı oranlarda hazırlanmış ve TiO_2 nanoteller/rGO =1:4 oranında 6M KOH elektrolitinde elektrokimyasal testleri gerçekleştirilmiş ve spesifik kapasitansı 1 A/g'da C_{sp}=572 F/g olarak bulunmuştur. Ayrıca 10 A/g'da 5000 döngü performansı sonucunda ~84 % kapasitans koruması sağladığı tespit edilmiştir (Yu vd., 2019). 2018 yılında yapılan rGO/TiO_2 nanotel nanokompoziti çalışmasında hidrotermal yöntem kullanılarak 1 A/g akım yoğunluğunda C_{sp}=202.5 F/g kapasitans değeri elde edilmiş ve GCD yöntemiyle döngü performası testleri gerçekleştirilmiş olup 10 A/g akım yoğunluğunda 5000 döngü sonucunda % 81.9 kapasitans koruması sonucuna varılmıştır (Yu vd., 2018). 2013 yılında yayınlanan diğer bir çalışmada rGO/TiO_2 nanoçubuk/rGO nanokompoziti için elektrokimyasal testler 1M Na_2SO_4 elektrolitinden gerçekleştirilmiş ve 5 mV/s tarama hızında C_{sp}=114.5 F/g kapasitans değeri sunulmuştur. 4000 döngü ile GCD yöntemiyle elde edilen döngü performansı testleri sonucunda süperkapasitörün % 85 kapasitansını koruduğu tespit edilmiştir (Ramados vd., 2013). rGO/diken şeklindeki TiO_2 nanoçubuklarından oluşan nanokompozitin 1 A/g akım yoğunluğunda C_{sp}=178 F/g'a ulaştıkları bildirilmiştir. Ayrıca nanokompozitin döngü ömrü testleri 3000 döngüde gerçekleştirilmiş ve kapasitansının sadece % 10'u kadarını kaybettiği rapor edilmiştir (Kim ve Park, 2017).

rGO/TiO_2/PANI üçlü nanokompozitin literatürde rGO/PANI/kestaneye benzeyen mezopor TiO_2 nanokompozitinin 0.62 A/g akım yoğunluğunda kapasitans değeri C_{sp}=464 F/g olduğu kaydedilmiştir. 12.4 A/g akım yoğunluğunda gerçekleştirilen döngü performansı testleri 2000 döngüde gerçekleştirilmiş olup sadece %13.5 kapasitans kayıbı yaşanmıştır. Ayrıca üçlü nanokompozitin enerji yoğunluğu E=34 Wh/kg ve güç yoğunluğu da P=3720 W/kg olduğu bulunmuştur (Wang vd., 2016). 2019 yılında yapılan

GO/TiO_2 nanokompozitlerini PTh, PPy ve PANI gibi iletken polimerlerle sentezleri sonucunda elektrokimyasal testleri yapılmış kapasitans değerleri sırasıyla iletken polimer ilavesiz GO/TiO_2 için C_{sp}=62.3 F/g, rGO/TiO_2/PTh nanokompoziti için C_{sp}=162.5 F/g, GO/TiO_2/PPy için C_{sp}=201.8 F/g ve GO/TiO_2/PANI nanokompoziti için ise 291.5 F/g olarak bulunmuştur. 100 döngü sonucunda polimersiz GO/TiO_2 ve GO/TiO_2/PANI nanokompoziti kapasitanslarının %100'ünü korumayı başarmıştır. Ancak GO/TiO_2/PTh nanokompozitinde % 4 ve GO/TiO_2/PPy nanokompozitinde ise %23.5 kapasitans kayıbı gerçekleşmiştir (Jiang vd., 2019). 1M H_2SO_4 elektroliti kullanılarak karbon/PANI/nanotüp/TiO_2 nanokompozitinin kapasitans değeri C_{sp}=270 F/g olarak hesaplanmıştır. Aynı elektrolit ile tek başına karbon nanotüpün kapasitans değeri C_{sp}=30 F/g ve PANI'nin ise C_{sp}=210 F/g olarak bulunduğu rapor edilmiştir. 4 A/g akım yoğunluğunda 6000 döngü sonucunda kapitasının % 33'ünü kaybederek C_{sp}=151 F/g kapasitans değeri bulunmuştur. Enerji yoğunluğu 0.4 A/g akım yoğunluğunda P=13.5 Wh/kg ve güç yoğunluğu E=2034 W/kg değerlerine ulaşılmıştır (Singu vd., 2017).

rGO/Co_3O_4 nanokompozitinin literitürde benzer çalışmalarına bakıldığında rGO/Co_3O_4=0.22:1 kütle oranında 1 A/g akım yoğunluğunda ve 6M KOH elektroliti kullanılarak elde edilen kapasitans değeri C_{sp}=291 F/g olarak bulunmuştur. Aynı çalışmada -0.4 ile 0.55 V potansiyel fark aralığında rGO'nun kapasitans değeri tek başına C_{sp}=56 F/g ve Co_3O_4'ün kapasitansı ise C_{sp}=161 F/g olarak bulunmuştur. rGO/Co_3O_4=0.22:1 oranındaki nanokompozitin 1 A/g akım yoğunluğunda 1000 döngü sonucunda % 10 kapasitans kayıbı yaşadığı tespit edilmiştir (Wang vd., 2011). Diğer bir çalışmada iğneye benzeyen Co_3O_4/grafen oksit=1:5 kütle oranındaki nanokompozitin 2M KOH elektrolitinde 0.1 A/g akım yoğunluğunda hesaplanan kapasitans C_{sp}=157 F/g olarak bulunmuştur. 0.2 A/g akım yoğunluğunda 4000 döngüde gerçekleştirilen döngü performansı testlerinde superkapasitörün % 70 oranında kapasitansını koruduğu hesaplanmıştır (Guang vd., 2014).

rGO/Co_3O_4/PPy nanokompozitine benzer literatür çalışmalarına bakıldığında graphene/PPy ikili nanokomopozitin 0.2 A/g akım yoğunluğunda C_{sp}=514 F/g değeri elde edilmiştir (Kashani vd., 2016). Hidrotermal metodla sentezlenen $rGO/Co_3O_4/Ni(OH)_2$ üçlü nanokompozit filmin nikel köpükteki kapasitans değeri 2.3 A/g tarama hızında C_{sp}=2133.3 F/g olduğu rapor edilmiştir (Min vd. 2014). Bu doktora

tezinde farklı oranlardaki rGO/TiO_2, rGO/TiO_2/PANI, rGO/Co_3O_4 ve rGO/Co_3O_4/PPy nanokompozitlerin sentezleri gerçekleştirilmiş olup, BET yüzey alanı, TGA-DTA, FTIR-ATR, SEM-EDX, TEM, XPS, Raman, XRD ve katı iletkenlik gibi çeşitli cihazlarla karakterizasyon işlemleri başarıyla tamamlanmıştır. Elde edilen farklı oranlardaki ikili ve üçlü elektroaktif malzemelerden üretilen süperkapasitör cihazların, GCD, DV, DV'den elde edilen döngü kararlılığı ve EIS testleri ile elektrokimyasal testler tamamlanmıştır. Elde edilen elektrokimyasal test verilerinden kapasitans, enerji ve güç yoğunluğu grafikleri çizilmiştir. Ayrıca, farklı orandaki nanokompozitlerin birçok farklı parametreleri incelenmiş, elde edilen veriler yorumlanmış ve yeni enerji depolama sistemleri araştırmalarına önemli oranda katkı sağlamıştır.

BÖLÜM 2

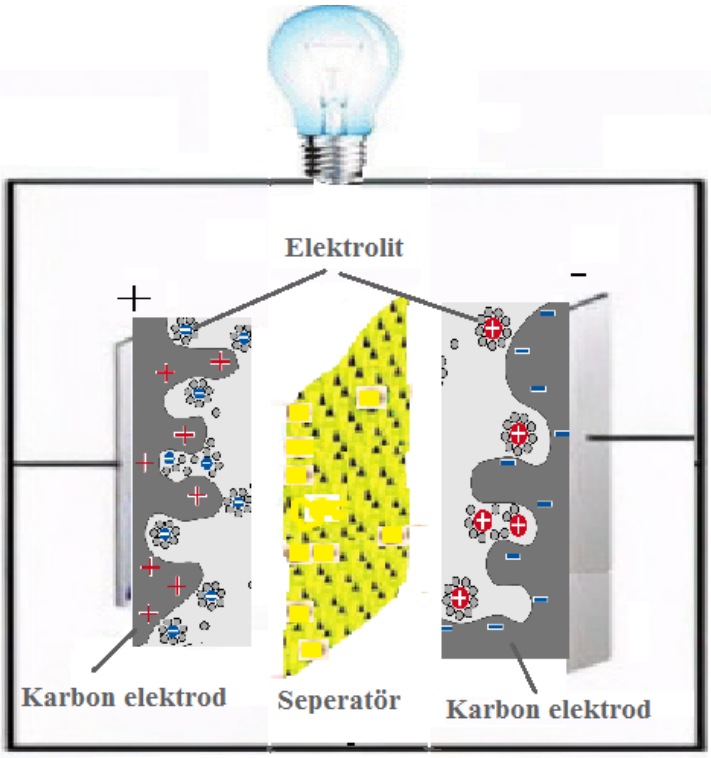
GENEL BİLGİLER

2.1. Süperkapasitörler

Birçok teknolojik, elektrikli ve eletronik cihazların piller, uzun süre kullanımlarınını sağlayabilirler. Fakat hızlı şarj-deşarj ve anlık güç gerektiren cihazlarda süperkapasitörler daha fazla tercih edilebilir (Lin vd., 2013). Hibrid araçlarda frenleme uygulamalarında ısı enerjisi geri kazanılarak elektriğe dönüştürülür. Bu uygulamalarda süperkapasitörlerin hızlı şarj-deşarj özelliği öne çıkmasına rağmen birim kütle ve yüzey alanı başına elde edilen enerji depolama kapasiteleri düşük kalmaktadır. Süperkapasitörler ve bataryaların çalışması, içerisinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlara bağlıdır. Enerji depolama alanlarında yeni farklı elektrod aktif malzemelerin araştırmalarının artmasıyla pillerin yüksek enerji depolama ve süperkapasitörlerin hızlı-şarj olma özelliklerinde önemli mesafeler katedilmiştir. Süperkapasitörler veya EDLC kapasitörler yüklerini elektrod aktif malzeme üzerinde elektrolit iyonlarının adsorplamasıyla yük depolama işlemini gerçekleştiriler. Bu durumda süperkapasitörlerde potansiyel fark hızlı bir şekilde değiştiğinden anlık olarak yüksek güç elde edilir. Bataryalar ve süperkapasitörler, galvanostatik ve potansiyostatik metodlarla birbirinden ayrılabilirler. Süperkapasitörlerde çift tabaka kapasitansa ulaşmak için farklı tarama hızlarında lineer potansiyel değişimleri ve döngülü voltametride dikdörtgene benzer şekildeki şarj-deşarj eğrileri elde edilebilir. Elektrod aktif malzemenin yüzeyinde ve yakınında tersinir şekilde gerçekleşen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları EDLC tipi süperkapasitörlerin önemli özelliklerinden biridir ve bu sayede yüksek miktarda enerji depolanabilir. TiO_2, Co_3O_4, NiO, RuO_2, MnO_2 vb. pseudo kapasitans özellik gösteren en önemli metal oksitlerden bazılarıdır. Ayrıca bu metallerin nitrür, karbür ve oksitleri pseudo kapasitans özellik göstermektedir. Pseudo kapasitif malzemelerin EDLC malzemelerden enerji-güç yoğunluğu ve döngü kararlılığı

daha yüksek seviyededir. Piller ve süperkapasitörler arasındaki diğer bir fark nano boyutta elekteroaktif malzemeler kullanıldığında farklı özellik göstermeleridir. Süperkapasitörlerde nano boyutta elektroaktif malzeme kullanıldığında iyon ve elektronları katedeceği mesafe daha kısalarak elektron tranfer hızı artacak bu da süperkapasitörün güç yoğunluğunun artmasına neden olabilecektir.

2.1.1. Elektrokimyasal Çift Tabakalı Kapasitörler (EDLC)



Şekil 2.1. Elektrik çift katmanlı kapasitörlerin yapısı.

Elektrokimyasal çift tabaka kapasitörler (EDLC), iki adet karbon türevli elektrod, elektrolit ve bu iki karbon bazlı elektrodu birbirinden ayıran membrandan oluşurlar. EDLC kapasitörler, geleneksel kapasitörler gibi Faradaik olmayan elektrostatik olarak yükü depolarlar. Elektrotlar ile elektrolit arasında yük transferi gerçekleşmez. Yük birikimi elektrot/elektrolit arayüzü içindeki yük ayrımı yoluyla sağlanır (Wang vd., 2016). Farklı yüklerin birbirini çekmesi ilkesi nedeniyle elektrolit çözeltisindeki iyonlar zıt yüklü porlu yapıdaki elektrotların boşluklarına nüfuz ederler. Böylece süperkapasitör içerisinde her elektrotta iki katmanlı yük tabakası elde edilmiş olur. Bu iki katman, elektrodlar arasındaki mesafeyi kısaltır ve yüzey alanını arttırır. EDLC kapasitörlerin bu özelliği onlara geleneksel kapasitörlerden daha yüksek enerji yoğunluğu elde etmelerine

imkan sağlar. Elektrod ile elektrolit arasında yük tranferi olmaması Faradaik olmayan işlemlerin bileşimi ve kimyasını değiştirmez. Bahsedilen bu önemli özellikler EDLC kapasitörlerin döngü kararlılığı sonuçlarının çok iyi hatta mükemmele yakın olmasına neden olur. EDLC kapasitörler bazen 10^6 defa şarj-deşarj olmalarına rağmen kapasitans değerlerini koruyabilirler. Elektrokimsal pillerin döngü kararlılığı ise ~10^3 civarındadır.

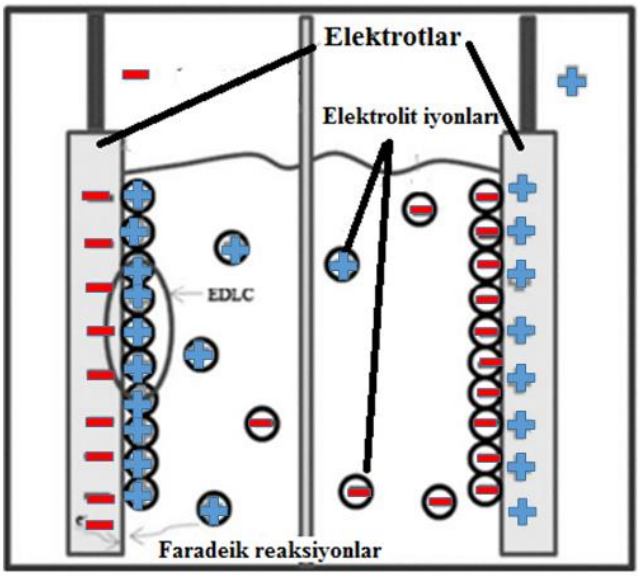
2.1.1.1. Grafen Oksit (GO)

Grafen oksit, çeşitli kimyasal yöntemlerle grafitin okside edilmiş halidir. Brodie, çalışmalarını grafit üzerinde gerçekleştirirken grafiti poasyum klorür ve nitrik asit karışımıyla oksitlereyerek ilk kez grafen oksiti bulan kimyacıdır (Hummers ve Offeman, 1958). Günümüzde grafit çeşitli oksitleme yöntemleriyle grafen oksit elde edilir. Bunların en yaygın olarak kullanılanı Hummers Metodudur. Grafen oksit, bal peteği şeklinde sp^2 karbon atomlarından meydana gelmesi ve iki boyutlu tabakalardan oluşması mekanik dayınım açısından malzemeye büyük katlı sağlamaktadır. Ayrıca porlu yapıya sahip olması ve yüksek teorik yüzey alanı (~2630 m^2/g) elektronların elektrot aktif malzeme içerisinde toplanması veya dağıtılması aşamalarında oldukça önemlidir. Yüksek iletkenlik ve düşük direnç (10^{-6} Ω.cm) elektronların rahat taşınmasını ve üstün kimyasal kararlılık da süperkapasitörün şarj-deşarj sırasında grafen karbon bazlı malzemelerin döngü performansını, dolayısıyla cihazın ümrünü uzatmaktadır (Stoller vd., 2008).

2.1.1.2. İndirgenmiş Grafen Oksit (rGO)

İndirgenmiş grafen oksit, grafen oksitin inert veya indirgeyici ortamda kimyasal veya termal olarak elde edilebilir. Ayrıca kimyasal kullanmadan hızlı bir şekilde mikrodalga ışınlarıyla indirgeme sağlayan mikrodalga metodu da grafenin indirgenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Grafen oksit, epoksi ve karbonil grupları sayesinde yüksek sayıda oksijen bulundurur. Grafen oksitte bulunan kovalent karakterdeki C-O bağları, altıgen yapıdaki grafen halkasının sp^2 konjugasyonunu etkiler. Grafen oksit indirgenerek elektrik iletkenliği ve çözücülerle daha kararlı bir yapı olan indirgenmiş grafen oksit elde edilmiş olur. İndirgeme öncesinde grafenin Wander wals kuvvetlerinin etkisiyle tabakalarının üst üste binmesi veya kırılması önlemek için metal oksitlerle bağlandıktan sonra indirgeme yapılması tercih edilebirir (Liu Vd., 2011).

2.1.2. Pseudo (Yalancı) Kapasitörler



Şekil 2.2. Pseudo (Yalancı) süperkapasitörlerin yapısı.

Pseodokapasitörler de diğer kapasitör çeşitleri gibi elektrotlar ve elektrolitten oluşur. Fakat diğerlerinden fark yaratan husus, elektrotlar birbirlerinden elektrolit ile ayrılmış şekilde olmalarıdır. Elektrotlarda kimyasal reaksiyonlar gerçekleşebilir ama iyonlar ile elektrotlar etkileşime girmezler (Simon ve Gogotsi, 2020). Yük depolama işlemi de elektrostatik olarak meydana gelir. Ortamda çözünmüş yada adsorplanmış halde bulunan iyonlardaki elektronlar elektrolit ile elektrot arasında yük transferi gerçekleştirdiğinde pseudokapasite elde edilmiş olur. Bir başka değişle pseudokapasite, elektrot malezmelerinde gerçekleşen indirgenme-yükseltgenme reaksiyonları sonucunda elde edilen iyonların tranferinin sonucudur. Pseudo kapasitörler, elektrot ve elektrolit arasındaki yük transferi Faradeik yollarla gerçektirerek enerjilerini depolarlar. Yani pseudokapasitörlerin çalışma prensibi, EDLC kapasitörlerde gerçekleşen olayların tam tersi olarak açıklanabilir. Pseudo kapasitörlerde gerçekleşen Faradeik süreçler EDLC kapasitörlerden daha yüksek kapasitans ve enerji yoğunluğu değerlerine ulaşmasına neden olur. Pseudokapasitörlerde yükü depolamak için kullanılan elektrot aktif malzemeler iki tür malzemeden meydana gelir. Bunlar metal oksit ve iletken polimerlerdir.

2.1.2.1. TiO_2

Titanyum dioksit (TiO_2), enerji depolama uygulamalarında yüksek oranda tercih edilen metal oksitlerdendir. TiO_2, kimyasal kararlılığı, düşük maliyetli olması, düşük toksisite içermesi, fotokatalitik aktivitesi, kirleticileri kısa sürede minarelleştirebilmesi ve çevre dostu olması gibi özellikleriyle pseudokapasitif elektrod malzemesi olarak geniş kullanım alanları vardır. Bu alanlar, güneş enerji sistemleri (Tiwana vd., 2011), hidrojen üretimi (Yu vd., 2010), bataryalar (Kim vd., 2013), süperkapasitörler (De Oliveria ve De Oliveria, 2014) diğer enerji depolama sistemleri gibi sıralanabilir.

2.1.2.2. Kobalt Oksit

Kobalt bazlı malzemeler doğada yüksek oranda bulunma ve mükemmel katalitik aktiviteleri nedeniyle süperkapasitör, elektrokromik ince filmler, manyetoresistif cihazlar ve heterojen kataliz uygulamaları gibi birçok alanda görev alırlar (Dong vd., 2012). Co_3O_4'ün redoks aktivitesi süperkapasitörlerin elektrokimyasal performanslarını iyileştirebilir (Li vd., 2020). Kobalt oksitler farklı valans durumlarında redoks aktivitelerine sahiptir ve teorik kapasitansları C_{sp}= 3560 F/g gibi yüksek değere sahiptirler (Ding vd., 2017). Düşük elektronik iletkenlik ve özellikle süperkapasitörün döngü performansı testlerinde hacimlerinde meydana gelen değişikler döngü kararlılığının azaltması gibi negative özellikler de kobalt oksitlerin dezavantajlarındandır (Yi vd., 2016).

2.1.2.3. Polianilin

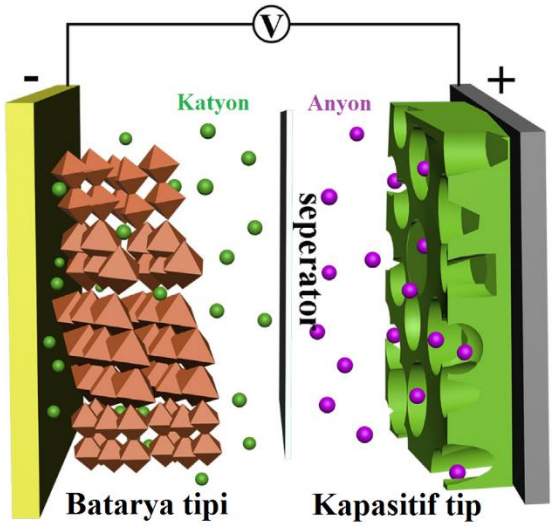
Polianilin (PANI), kolay sentezi, uygun üretim maliyeti, yüksek termal ve çevresel kararlılığı, özellikle yüksek iletkenliği ve kapasitesi nedeniyle enerji depolama alanında geniş yer tutan bir iletken polimerdir (Peng vd., 2013). PANI, polimer zincirinde pozitif yüklü amin ve imin grupları barındıran iletken polimerdir. Bu gruplar da grafen gibi yüzey alanı ve por büyüklüğü yüksek olan karbon türevi malzemelere adsorplanmayı kolaylaştırabilmektedir (Li vd., 2013). PANI zayıf mekanik özellikler, düşük işlenebilirlik ve döngü performanının düşüklüğü nedeniyle elektroaktif malzeme olarak tek başına kullanımı sınırlanmaktadır (Ryu vd., 2002). Fakat PANI'nin π konjuge yapısı elektroaktif malzemelerle birleşerek hibrid malzemeler oluşturmak için oldukça

elverişlidir. Bu nedenle kolay polimerize olan malzemelerle yüksek kapasitans değerleri elde edilmiş olur.

2.1.2.4. Polipirol

Polipirol (PPy), süperkapasitörlerin çoklu elektrot malzemesi üretiminde iletkenliği arttırmak için sıklıkla başvurulan uygun maliyetli bir iletken polimerdir (Snook vd., 2011). Ayrıca kolay polimerleşmesi nedeniyle sentezi kolay aynı zamanda da çevreyle dost bir malzemedir. PPy, diğer iletken polimerlerden daha esnek bir karaktere sahip olması nedeniyle özellikle esnek elektrot malzemesi üretimi gerektiren enerji depolama sistemlerinde aranan iletlen polimer malzemedir. Fakat spesifik kapasitansı oldukça düşüktür ve süperkapasitörün şarj-deşarj olduğu durumlarda polimerin yüzeyinde değişimler (şişme ve büzülerek küçülme vb.) meydana gelmesi döngü performansında ciddi düşüşlere neden olduğundan cihaz uygulamalarında tek başına kullanımını kısıtlamaktadır (Ansari vd., 2017).

2.1.3. Hibrid Süperkapasitörler



Şekil 2.3. Hibrid süperkapasitörleri yapısı (Liu vd., 2020).

Superkapasitör üretiminde kullanılan karbon türevli elektroaktif malzemeler, iletken polimerler ve geçiş metali oksitleri bir araya getirilerek herbirinin üstün özelliklerinin birleşimiyle hibrid elektroaktif malzeme üretimi gerçekleştirilmiştir (Yu vd., 2013). Aynı zamanda da iki süperkapasitör çeşidinin dezavantajları minimize

edilmiştir. Bu sayede, maliyeti düşük, iyi elektriksel iletkenlik ve kimyasal dayanıma sahip, döngü performansı yüksek hibrid süperkapasitör eldesi mümkün olmuştur. Hibrid elektroaktif malzemeler, iki ya da daha fazla bileşimin farklı oranlarında yada aynı oranlarında oluşturulabilmektedirler. Hibrid süperkapasitörler, EDLC ve yalancı süperkapasitörlerin avantajlarının desteğiyle elektrokimyasal olarak yüksek performans değerlerine ulaşabilirler. Hibrid süperkapasitörlerde gerçekleşen Faradeik ve Faradeik olmayan prosesler ışığında döngü performansı açısından yalancı süperkapasitörlerden ve enerji-güç yoğunluğu bakımından EDLC süperkapasitörlerden daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Hibrid süperkapasitörlerde elektrot konfigürasyonları üçe ayrılır. Bunlar, nanokompozit, simetrik ve pil tipidir.

2.1.3.1. Nanokompozitler

Nanokompozit elektrotlar, karbon türevi malzemeler (grafen oksit, karbon nanotüp, aktif karbon, fulleren, grafit vb.), iletken polimerler (polyanilin, polipirol, politiyofen, politertiyofen, polivinilkarbazol vb.) ve metal oksitlerin (TiO_2, Co_3O_4, NiO, Fe_2O_3, RuO_2 vb.) çeşitli yöntemlerle bir araya getirilerek elde edilen elektroaktif malzeme çeşitleridir (Jung vd., 2012). Bu sayede herbir nano malzemenin fiziksel ve kimyasal yük depolama mekanizmaları tek bir elektrotta toplanmış olur. Karbon türevli malzemeler çift tabakalı kapasitif özellikleri sayesinde şarjı kolaylaştırırlar ve ayrıca yüksek yüzey alanlarının da desteğiyle pseudo kapasitif malzemeler ile elektrolit arasında iletkenliği arttırlar. Pseudo kapasitif malzemeler Faradeik reaksiyonlar sayesinde nanokompozit elektrodun kapasitansını daha da arttırabilirler.

2.1.3.2. Asimetrik Süperkapasitör

Süperkapasitörler iki adet elektrot içerirler. Elektrotlar aynı malzemelerden oluşuyorsa simetrik, farklı mazlemelerden meydana geliyorsa asimetrik süperkapasitör olarak adlandırılırlar. Faradeik ve Faradeik olmayan süreçlerin bir arada kullanıldığı ve Pseudo kapasitif ve EDLC elektrotlarının birarada kullanılmasıyla hibrid süperkapasitörler elde edilmiş olur. Bu tip süperkapasitörlerde negatif tarafta karbon türevli mazlemeler, potizit tarafta ise pseudo kapasitif özellik (metal oksit, iletken polimer vb.) gösteren malzemeler genellikle tercih sebebidir. Simetrik süperkapasitörlerle karşılaştırıldığında asimetrik süperkapasitörlerde, daha yüksek enerji ve güç yoğunluğu değerlerine ayrıca döngü performansı olarak da daha iyi sonuçlara ulaşılmıştır.

2.1.3.3. Batarya Tipi Süperkapasitörler

Batarya tipi süperkapasitörler de asimetrik süperkapasitörlere benzemektedirler. Her ikisi de farklı elektrot malzemesinin birleşimiyle meydana gelemektedir. Bu elektrod aktif malzemenin bir tanesi pillerde (NiO, $Li_4Ti_5O_{12}$ vb.) diğeri ise süperkapasitörlerde kullanılan elektroaktif malzemelerden (karbon bazlı malzemeler) oluşmaktadır (Pell ve Conway). Bu birleşim ile ortaya çıkan süperkapasitör, pillerin yüksek enerji yoğunluğu ve döngü performansı ve süperkapasitörlerin hızlı şarj olma özellikleri ile donatılmış olur. Bu tip süperkapasitör çeşidine araştırmaların artmasıyla piller ve süperkapasitörlerin elektrokimyasal özellikleri birbirine yaklaşabilir.

2.2. Süperkapasitör Cihaz Üretimi

Süperkapasitörlerin elektrokimyasal testlerinin yapılabilmesi için hangi tür elektrot hücresiyle hazırlanacağı önemlidir. Süperkapasitörler, ikili elektrot olarak ya da üçlü elektrod olarak hazırlanabilirler. Üçlü elektrot sistemi adından da anlaşılacağı üzere üç ayrı eletrottan oluşur. Bunlar karşıt elektrot (KE), çalışma elektrodu (ÇE) ve referans elektrot (RE) olarak sıralanabilir. ÇE, altın, platin gibi inert malzemelere elektrokimyasal testleri yapılacak olan elektroaktif malzemenin bu elektrot üzerine kaplanması veya biriktilmesi ile elde edilir. KE'larda Pt levha veya çubuk şeklinde grafit gibi yüzey alanı yüksek elektrotlar kullanılabilir ve bu elektrotlar elektrokimyasal testler sırasında açığa çıkan akımı sağlarlar. RE ise iyi bir indirgenme-yükseltgenme potansiyeli içeren ve kararlı yapısı olan bir malzeme seçilmelidir ve genelde çalışmalarda Ag ve AgCl elektrotlar kullanılır. Üçlü elektrod sisteminde, DV ölçümlerinden önce elektrotlar kullanılacak elektrolitin içine daldırılır ve ÇE ve KE arasında bir potansiyel fark uygulanırken ÇE ve RE arasındaki akım değeri kaydedilerek ölçüm tamamlanır.

İkili elektrot hücre yapısı, akım toplayıcıların üzerine genelde çamur şeklinde sürülmüş ya da pelet halinde bağlayıcılarla tutturulmuş pozitif ve negatif olmak üzere iki elektrot ve bu iki elektrodu birbirinden ayıran seperatörden oluşur. Bu iki elektrot bileşimi aynı elektroaktif malzemeleri içeriyorsa simetrik, farklı ise asimetrik olarak adlandırılır. İkili elektrot sisteminde elektrokimyasal performansa anot ve katotudun ikisi de katkıda bulunurken üçlü elektrotlu sistemlerde ÇE bütün işlemleri üstlenir.

2.2.1. Akım Tutucular

Süperkapasitörler için üretilen elektrot aktif malzemeler esnek, yüzey alanı yüksek, özellikler iletkenliği çok iyi olan tutturuculara bağlayıcı kullanılarak birleştirilmeleri gerekir. Maksimum iletkenlik süperkapasitörün çalışması sırasında çok önemlidir. Elektroaktif malzeme ile akım tutucu arasında boşluk olması istenmeyen bir olaydır. Süperkapasitörlerde genelde iki tip akım tutucu kullanılır. Bunlar metal ve karbondan üretilen akım tutucudardır. Metal akım tutuculardа uygun maliyetli, düşük ağırlığa sahip, mekanik dayanımı yüksek olması gibi nedenlerle yaygın olarak paslanmaz çelik levhalar tercih edilir. Ayrıca nikel köpük, batarya tipi uygulamalarda ise ince yapıda bakır ve alüminyum folyolar da kullanılabilir. Karbondan üretilmiş akım tutucular, yüksek yüzey alanı, mükemmel iletkenlik, çevreyle dost olma ve uygun maliyetli olmaları ile sıklıkla kullanım alanı bulmuşlardır. Bu tip akım tutuculara çok nano yapıda liflerden meydana gelen karbon fiber kağıtlar örnek gösterilebilir.

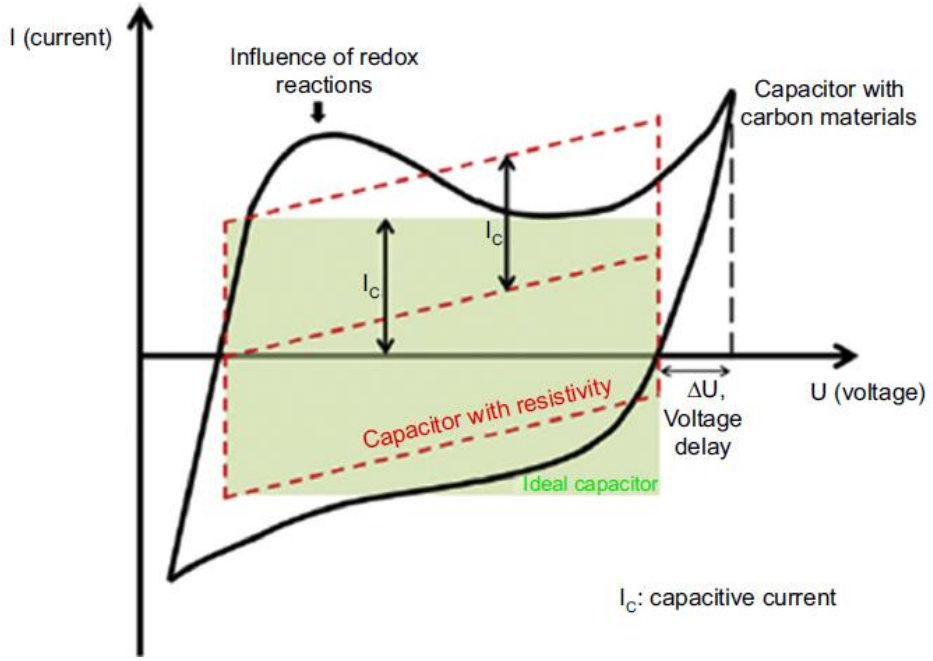
2.3. Elektrokimyasal Performans Testleri

Süperkapasitörlerin elektrokimyasal parametreleri (enerji ve güç yoğunluğu, spesifik kapasitansi, döngü sonrası kapasitans koruması), kullanılan aktif malzemelerden elde edilen sonucun kütlece ağırlığı ya da sürüldüğü elektrodun alan ve hacmine oranıyla açıklanırlar. Elektrokimyasal testler, Galvanostatik şarj-deşarj (GCD) yöntemi, Döngülü voltametri (DV) yöntemi, Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemi ve döngü kararlılığı yöntemi olarak dört testten oluşmaktadır.

2.3.1. (DV) Döngülü Voltametri Yöntemi

Döngülü voltametri yönteminde, analizi yapılacak süperkapasitör cihazın farklı tarama hızlarında uygulanan akıma karşı belirli bir potansiyel penceredeki voltaj arasında şarj-deşarj uygulanmasıyla ideal koşullarda diktörtgene benzeyen eğriler elde edilir. Bu eğrilerden elde edilen verilerden eğrilerin çeşitli alan hesaplamalarıyla süperkapasitörlerin, spesifik kapasitans, enerji ve güç yoğunluğu gibi önemli elektrokimyasal sonuçları hesaplanır. Süperkapasitörin DV testlerinde ise genelde diktörtgen şeklinden daha dar yapıda eğriler elde edilir. Bunun nedeni olarak şarj-deşarj sırasında gerçekleşen Faradeik reaksiyonlar ve süperkapasitörlerde kullanılan elektroaktif

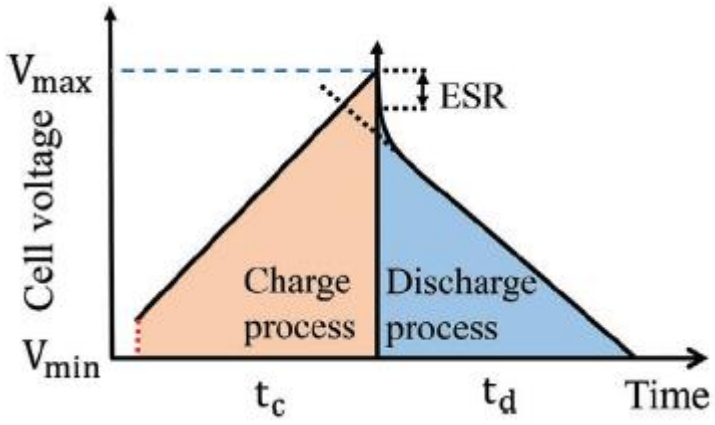
maddelerin pseudo kapasitif özellik göstermeleri olabilir. Süperkapasitörlerde genelde daha düşük tarama hızlarında daha yüksek kapasitans sonuçları elde edilir.



Şekil 2.4. Süperkapasitörlerin karakteristik DV eğrileri (Choi vd., 2012).

2.3.2. (GCD) Galvanostattik Şarj-deşarj Yöntemi

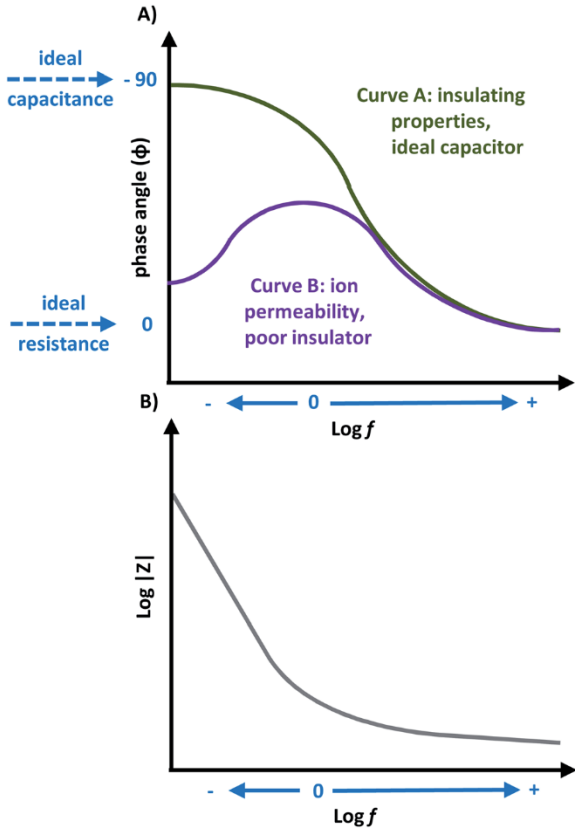
GCD yöntemi, süperkapasitörlerdeki elektroaktif malzemelerin direnci, dış ve iç yüzeylerinin şarj-deşarj sırasındaki davranışı gibi önemli parametreler hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlar. Bu yöntemde süperkapasitör cihaz sabit bir akımda belirli süre ve potansiyel penceredeki voltajda şarj-deşarj olur. Bunun sonucunda farklı akımlarda elde edilen voltaja karşı zaman şarj-deşarj eğrileri grafiği çizilir. İdeal koşullarda GCD eğrileri üçgene benzer yapıdadırlar. İdeal koşulların dışında GCD eğrileri daha yayvan üçgen şekillerini oluşturular. Ayrıca süperkapasitörün şarj-deşarj işlemleri sırasındaki yüksek akım yoğunluğunda uygulandığında elektroaktif malzemelerin sadece yüzeyi şarj-deşarj prosesine dahil olduğundan elde edilen kapasitans değerlerinde düşüş meydana gelmektedir. Düşük akım yoğunluğundaki proseslerde ise elektrolitin, elektroaktif malzemenin hem yüzeyinde hem de iç kısımlarındaki iyonlara ulaşmasıyla daha yüksek spesifik kapasitans değerleri elde edilmiş olur.



Şekil 2.5. Süperkapasitörlerin tipik GCD eğrileri (Zhao ve Burke, 2021).

2.3.3. (EIS) Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi Yöntemi

EIS yönteminin temelini farklı frekanslarda sabit potansiyelde empedans ölçümlerini oluşturur. Bu yöntem ile elde dilen verilerden dört farklı grafik çizilir. Bunlar, Nyquist, Bode-magnitude, Bode-faz ve Admittans eğrileridir. Bu grafiklerdeki veriler yardımıyla elektroaktif malzemelerin, şarj transfer direnci (R_{ct}), spesifik kapasitansı (C_{sp}), çift tabaka kapasitansı (C_{dl}), çözelti direnci (R_s), faz açısı (θ), direnç (ESR) gibi özellikleri yardımıyla şarj depolama prosesleri aydınlatılabilmektedir.



Şekil 2.6. EIS'den elde edilen a) Bode-faz b) Bode-magnitude eğrileri (Laschuk vd., 2021).

2.3.4. Döngü Kararlılığı Yöntemi

Döngü kararlılığı, süperkapasitör cihazın belirli bir sayıda şarj-deşarj olduktan sonra kapasitans değerlerindeki değişimin hesaplanmasına dayanmaktadır. Süperkapasitörlerde elektroaktif malzemelerin istenmeyen reaksiyonlara karşı kararlılığı, elektrolitin yapısı, safsızlıklar ve karbon bazlı malzemelerin oksijen içermesi gibi sebepler döngü kararlılığı proseslerini etkilemektedir (Bittner vd., 2012). Oksijen gruplarının oluşturduğu istenmeyen redoks reaksiyonları azaltmak için grafen oksitin oksijenlerinin bir kısmı indirgeme sonucunda azaltılarak indirgenmiş grafen oksit enerji depolama uygulamarında daha çok yer bulmaktadır. Ayrıca süperkapasitör elektroaktif malzeme sentezlerinde yüksek oranda iletken polimer kullanımı, şarj ve deşarj sırasında yüzey morfolojisinde meydana gelen (katlanma, kırılma ve şisme vb.) değişimler döngü kararlılığını negatif yönde etkilemektedir. Yüksek orandan döngü kararlılığı elde etmek

için elektroaktif malzemelerin yüksek oranda az miktarda oksijen içeren veya mümkünse hiç içermeyen karbon bazlı materyeller kullanılmalıdır (Kumagai vd., 2015).

2.4. Süperkapsitörlerde Kullanılan Hesaplama ve Formüller

Süperkapasitörlerin spefisifik kapasitans, enerji ve güç yoğunluğu, ESR, C_{dl} gibi önemli parametrelerin hesaplanmasında kullanılan formüller aşağıda verilmiştir. Süperkapasitörlerde, DV yönteminde kapasitans değerlerini hesaplamak için denklem 2.1'e göre hesaplama yapılır (Ates vd., 2018)

$$C_{sp} = \int (i \times dV/\vartheta \times m \times \Delta V) \quad (2.1)$$

Burada m: nanokompozitin kütlesi, ϑ: tarama hızı, ΔV: potansiyel fark, $\int (i \times dV)$ DV eğrilerinin integral alanı.

GCD yöntemi kullanılarak süperkapasitörlerin kapasitans değerlerini hesaplama yönteminde kullanılan formül denklem 2.2'de verilmiştir (Ates vd., 2015).

$$C_{dis} = (I \times \Delta t)/(\Delta V \times m) \quad (2.2)$$

C_{sp}: spesifik kapasitans, i: akım yoğunluğu, Δt: deşarj zamanı, m: nanokompozitin kütlesidir.

Süperkapasitörlerin ESR değerlerini hesaplamak için kullanılan formül denklem 2.3'te verilmiştir.

$$ESR = V_{drop} / 2 \times i_{app} \quad (2.3)$$

Burada ESR: direnç, V_{drop}: voltaj düşüşü ve i_{app}: deşarj akımıdır.

EIS yöntemiyle süperkapasitörlerin elektotlarının spesifik kapasitans hesaplarında kullanılan formül denklem 2.4'te verilmiştir (Ates ve Yuruk, 2021).

$$C_{sp} = -1 / (2 \times \pi \times m_e \times f \times Z'') \quad (2.4)$$

Bu formülde f: frekans, m_e: elektrodun toplam kütlesi, Z'': hayali empedanstır.

Süperkapasitörlerin diğer önemli elektrokimyasal performans kriterlerinden biri de enerji yoğunluğudur. Süperkapasitör cihazın toplam enerji yoğunluğunun elektroaktif malzemenin kütlesine oranıyla bulunur ve genelde birim olarak Wh/kg kullanılır. Enerji yoğunluğu hesaplamalarındaki formül denklem 2.5'te sunulmuştur (Ates vd., 2017).

$$E = C_{sp} \times (\Delta V)^2/2 \qquad (2.5)$$

Formülde, C_{sp}: spesifik kapasitans, ΔV: deşarj sırasındaki potansiyel farktır.

Süperkapasitörlerdeki güç yoğunlu ise cihazdaki toplam gücün elektroaktif malzemenin kütlesine bölünmesi sonucunda genelde W/kg birimindeki değerdir. Güç yoğunluğu hesaplamaları için kullanılan formül denklem 2.6'da verilmiştir (Ates vd., 2018).

$$P = E/t \qquad (2.6)$$

P: güç yoğunluğu, E: enerji yoğunluğu ve t: deşarj zamanıdır.

BÖLÜM 3

MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Materyaller

Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar aşağıda verilmiştir.

Grafit (parçacık boyutu < 20 µm, Sigma Aldrich), H_2SO_4 (>%98, Merck), HCl (≥%37, Merck), NaOH (>%98, Tekkim), H_2O_2 (>%98Merck), aseton (Sigma-Aldrich), TiO_2 (>%99.99, Merck), $KMnO_4$ (Sigma-Aldrich), metil alkol (>%99.5, Merck), etil alkol (>%96 Carlo Elba), amonyak (%25, Merck), N-metil pirolidon (%99.5 Sigma-Aldrich), aniline (Sigma-Aldrich), amonyum persülfat (APS, %98, Sigma-Aldrich), polyvinylidene difluoride (PVDF, ≥ 86%, Sigma-Aldrich), sodyum dodesil sülfonat (SDBS, Sigma-Aldrich), Co_3O_4 (Sigma-Aldrich), pirol (%98, Sigma-Aldrich),

3.2. Kullanılan Cihazlar

Yapılan deneysel işlemlerin analizlerini gerçekleştirmek için aşağıdaki cihazlar kullanılmıştır.

Deiyonize su cihazı purelab Option-Q Elga DV25, ultrasonik banyo Elma Elmasonic E3OH, mikrodalga fırın Samsung ME711K, cihazları ile nanokompozitlerin sentezi aşamasında ve diğer farklı aşamalarda kullanılmışlardır.

TGA-DTA Exstar 6300, SEM-EDX Zeiss EVO LS 10, FTIR-ATR Perkin Elmer, TEM Hitachi HichTeck HT7700, BET yüzey alanı, por hacmi ve por genişliği Micromeritics Tristar II, XRD PANanalytical Netherlands, XPS Specs-Flex cihazları ile

sentezlenen nanokompozitlerin karakterizasyon analizleri gerçekleştirilmiştir. Daha sonta pelet makinesi Graseby Specac ile nanokompozitler pelet haline getirilerek elektrokimyasal ölçümlere ön hazırlık yapılmıştır.

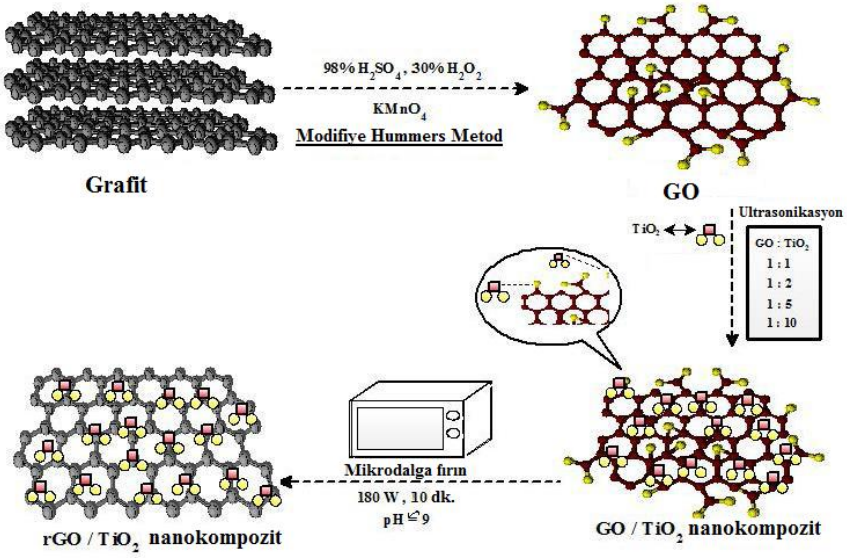
Nanokompozitlerin DV, GCD, EIS ve döngü kararlılığı gibi elektrokimyasal performans analizleri IVIUMSTAT potansiyostat/galvanostat cihazı ile iki elektrotlu sistem kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

BÖLÜM 4

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. rGO/TiO_2 Nanokompozitlerinin Sentezi

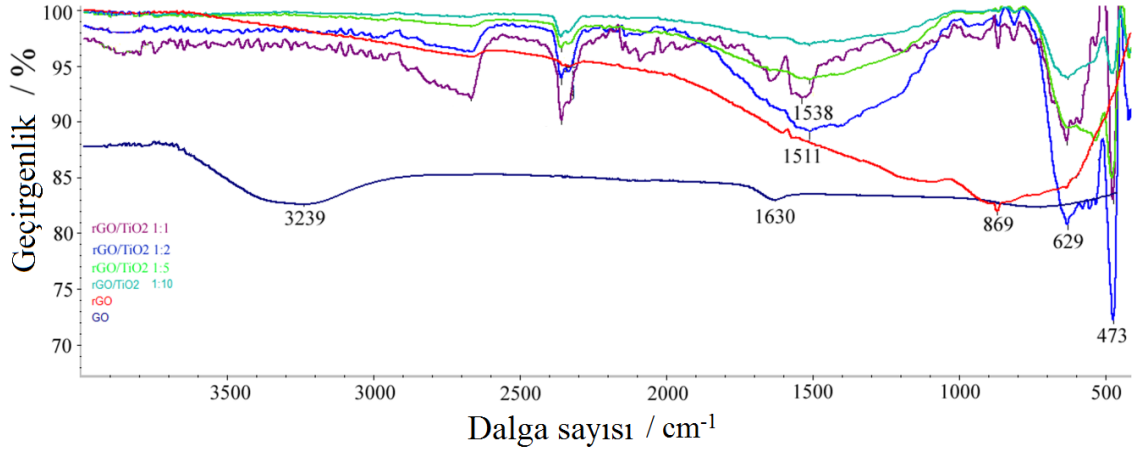
Farklı oranda indirgenmiş grafen oksit/TiO_2 nanokompozitleriyle sentezlenmiştir. Grafit, modifiye edilmiş Hummers Metodu yardımıyla ile grafen oksite dönüştürüldü. 90 mg GO alınarak 50 mL deiyonize suda 30 dk ultrasonikasyon cihazında homojenize edildi. Çözeltiye 40 mg TiO_2 eklenerek 30 dk daha ultrasonikasyonda homojenize edildi. Çözeltinin ağırlıkça GO/TiO_2 oranı 2:1'dir. Optimum koşulları belirlemek için ağırlıkça 1:1, 1:2, 1:5 ve 1:10 oranlarındaki GO/TiO_2 nanokompozitler gerekli hesaplamalar yapılarak hazırlandı. Çözeltilerin pH~9 olana kadar damla damla 0.5 M NaOH ilave edilerek siyah-kahverengi çözeltiler elde edildi. Çözeltiler ev tipi mikrodalga fırına koyularak 180 Watta 10 dk mikrodalga ışınlara maruz bırakıldı. Reaksiyon sonunda çözeltinin rengi kahverenginden gri-siyaha döndü böylece grafenden indirgenmiş grafen elde edilmiştir. Elde edilen ürünler süzgeç kağıdıyla süzülür ve birçok defa deiyonize suyla yıkanarak 60 ^oC'de etüvde kurutuldu.



Şekil 4.1. rGO/TiO_2 nanokompozitlerinin sentez prosedürü.

4.1.1. rGO/TiO_2 Nanokompozitlerinin FTIR-ATR Ölçümü

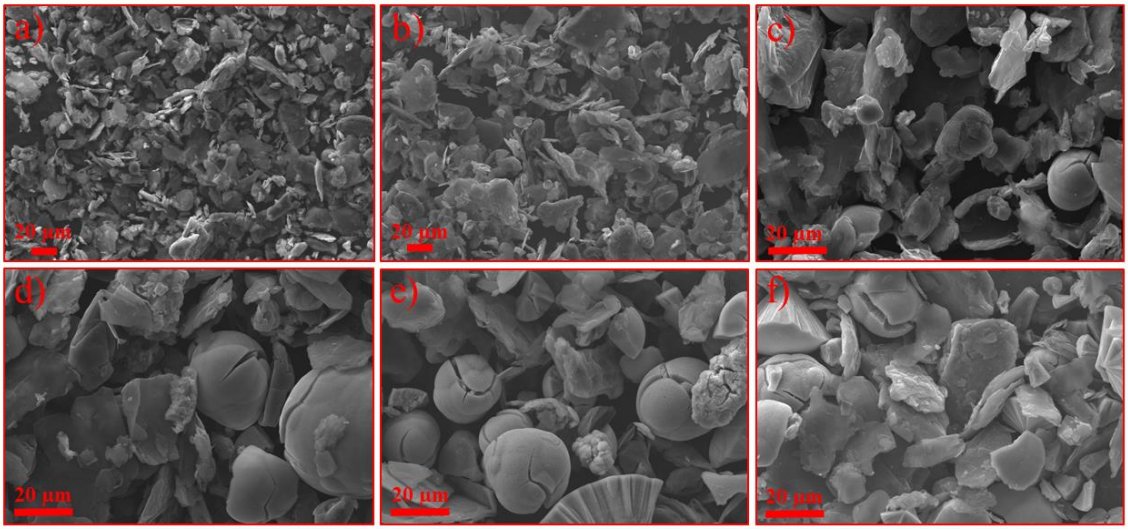
GO, rGO ve rGO/TiO_2 1:1; 1:2; 1:5 ve1:10 nanokompozitlerinin FTIR-ATR spektrumları Şekil 4.1.1 de gösterilmiştir. GO'daki 3239 cm^{-1} deki pik –OH gruplarını belirtir (Hu vd., 2011). 1630 cm^{-1} deki pik GO'nun C=O pikidir. GO'ya TiO_2 ilave edildikten sonra 500 cm^{-1} ile 900 cm^{-1} arasındaki Ti-O ve O-Ti-O bağları arasındaki titreşimden kaynaklı pikler görülmektedir (Liu vd., 2015). 473 cm^{-1} ve 629 cm^{-1} deki pikler Ti-O bağı gerilmelerine aittir (Liu Vd., 2011). 829 cm^{-1} deki pik ise benzen halkasındaki C-C ve C-H bağlarındaki gerilmelerden kaynaklanmaktadır (Murugan vd., 2009). 1511 cm^{-1} ve 1538 cm^{-1} deki pikler grafen tabakalarının iskelet yapısındaki titreşimlerden kaynaklı C=C pikleridir.



Şekil 4.2. GO, rGO ve $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:1; 1:2; 1:5 ve 1:10 nanokompozitlerinin FTIR-ATR spektrumu.

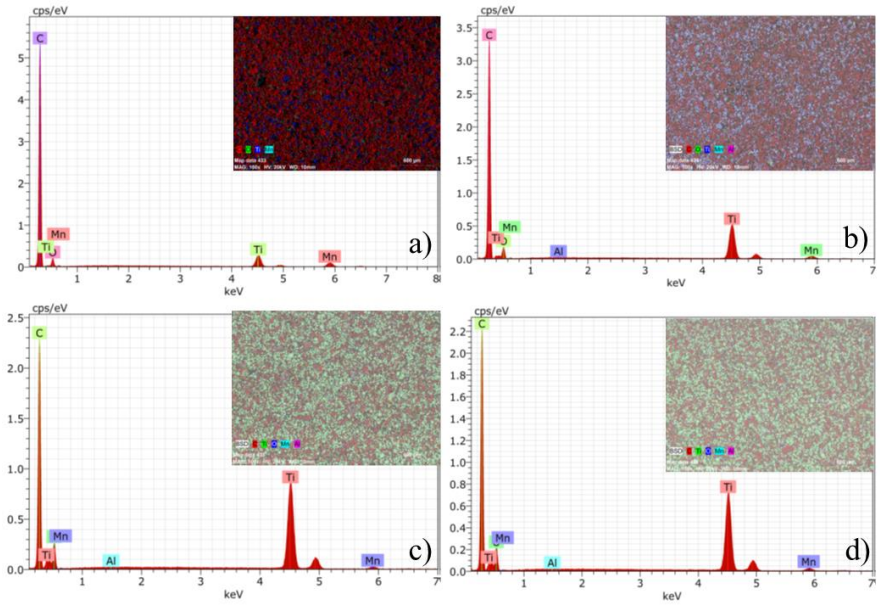
4.1.2. rGO/TiO_2 Nanokompozitlerinin SEM-EDX Ölçümü

Şekil 4.3.a-f'de GO, rGO ve rGO/TiO_2 nanokompozitlerinin SEM görüntüleri verilmiştir. Literatürde grafenin mikrodalga ışınlarına maruz bırakılması sonucunda elde edilen maddelerin görüntülerine benzer görüntüler elde edilmiştir (Kusiak vd., 2017). Şekil 4.2.b'de rGO nano tabakaların kıvrımlı ve boşluklu yapısı görülmektedir. Şekil 4.2.c-f'deki görüntülerde rGO tabakalarına kütlece farklı oranda TiO_2 nanopartiküllerin eklenmesiyle küresel formdaki çatlak kurabiyeye benzer TiO_2 nanoparçacıklarıyla rGO tabakalarının boşluklarını doldurduğu görülmektedir.



Şekil 4.3. SEM görüntüleri, **a)** GO, **b)** rGO, farklı orandaki rGO/TiO_2 nanokompozitleri **c)** $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:1, **d)** $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:2, **e)** $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:5 ve **f)** $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:10.

Şekil 4.4. ve Çizelge 4.1 deki EDX analizi sonuçlarında rGO/TiO_2 nanokompozitlerindeki Ti, C, ve O'in yüzde oranları görülmektedir. Sonuçlar, rGO tabakalarında TiO_2 nanopartiküllerinin tutunduğunu birkez daha bize göstermektedir. Farklı orandaki nanokompozitlerde Ti oranı $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:1'de %5.11 iken $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:5'te %21.17'ye kadar çıkmaktadır. Nanokompozitlerdeki C oranı ise $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:1'de %80.38 iken $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:5'de ise %57.37'ye kadar azalmaktadır. $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:10'daki nanokompozitteki C oranı ise artarak %60.59 olduğu tespit edilmiştir.



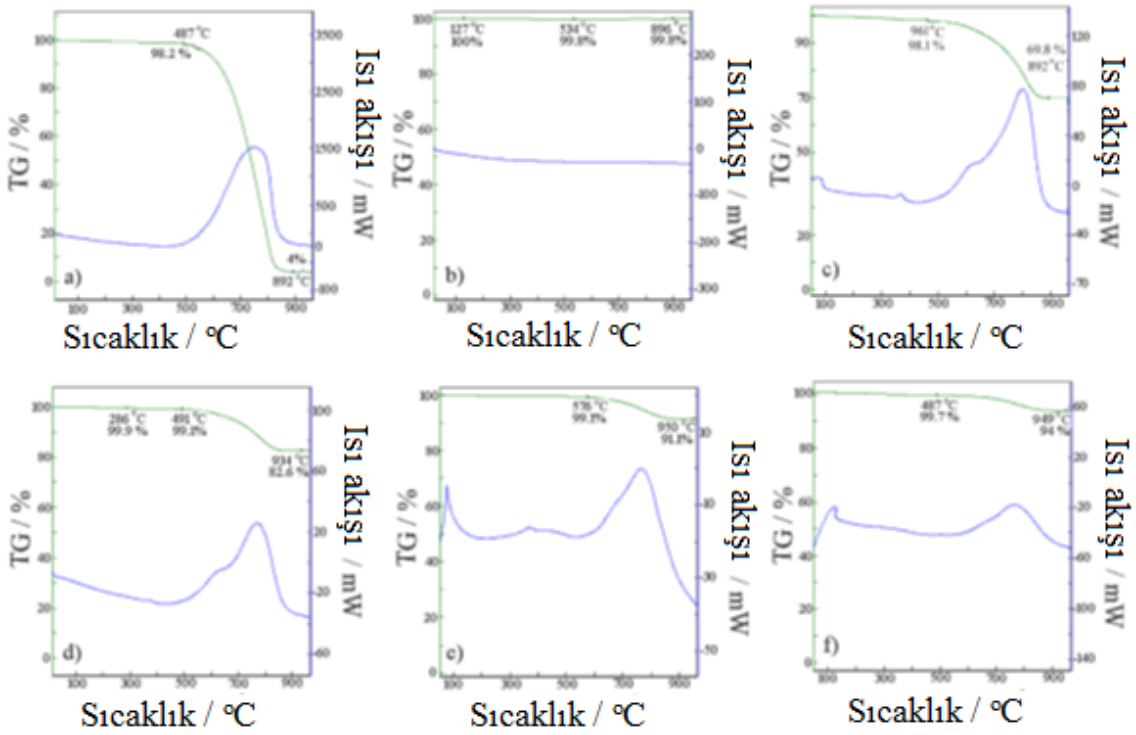
Şekil 4.4. Farklı orandaki rGO/TiO_2 nanokompozitlerinin EDX sperktrumları ve renkli alan görüntüleri, **a)** $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ =1:1; **b)** $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:2; **c)** $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:5 ve **d)** $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:10.

Çizelge 4.1. Farklı orandaki rGO/TiO_2 nanokompozitlerin EDX sonuçları

Elementler	**Farklı ağırlık oranlarındaki rGO/TiO_2 nanokompozitler**			
	$[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:1	$[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:2	$[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:5	$[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:10
C	80.38	71.87	57.37	60.59
O	11.64	13.99	**20.52**	**18.86**
Ti	5.11	12.39	**21.17**	**19.41**
Mn	2.87	1.75	0.94	1.14

4.1.3. rGO/TiO_2 Nanokompozitlerinin TGA-DTA Ölçümü

GO, TiO_2 ve farklı orandaki rGO/TiO_2 nanokompozitlerinin TGA-DTA analizleri Şekil 4.5.'te verilmiştir. TGA-DTA analizleriyle artan sıcaklıkla maddelerin kütle kayıpları rapor edildi. Maddelerdeki 100 C^o civarındaki kütle kayıpları maddelerde adsorplanan sudan kaynaklanmaktadır (Sankovich vd., 2007). Madddelerdeki daha sonraki sıcaklıklardaki kütle kayıpları ise CO ve CO_2 buharlaşması sonucu yaşanan kütle kayıplarıdır ve literatürle benzerdir (Pham vd., 2010). Saf TiO_2 nanoparçacıklarında ise çok küçük miktarda kütle kaybı gerçekleşmiştir(896 ^oC'de % 0.2). TGA-DTA analizi sonucunda farklı orandaki nanokompozitlerin kalan kütle oranları, $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:1'de 892 ^oC'de %69.8, $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ =1:2'de 934 ^oC'de %82.6, $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:5'de 951 ^oC'de %91.1 ve r$[GO]_o/[TiO_2]_o$=1:10'da 949 ^oC'de %94 olarak bulunmuştur. 890 ^oC civarında termal bozunma sonucunda GO kütlesinin ~%96'sını kaybetmiştir. Analizi yapılan malzemelerin hepsi dakikada 10^oC sıcaklık artışı sağlanarak 1000 ^oC'ye kadar ısıtılmıştır.



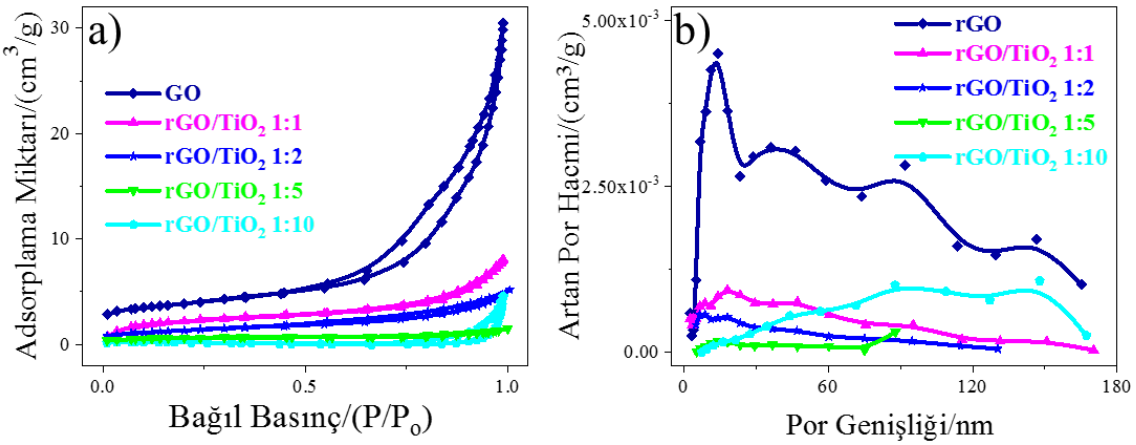
Şekil 4.5. TGA-DTA analizleri **a)** GO, **b)**TiO_2, farklı oranlardaki rGO/TiO_2 nanokompositleri , **c)** $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:1; **d)** $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:2; **e)** $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:5 ve **f)** $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:10.

4.1.4. rGO/TiO_2 Nanokompozitlerinin BET Ölçümü

GO ve rGO/TiO_2 nanokompozitlerinin BET yüzey alanı analizlerine ait sonuçlar Şekil 4.1.5. ve Çizelge 4.2'de verilmiştir. GO tabakalarının boşluklarına TiO_2 nanoparçaçıklarının girmesiyle nanokompozitlerdeki yüzey alanı 7.06 m^2/g.'dan 0.61 m^2/g.'a kadar düşmüştür. Nanokompozitlerdeki artan TiO_2 miktarıyla por hacmi ve yüzey alanı düşme eğilimindeyken ortalama por genişliği 5.95 nm'den 33.29 nm'ye artmıştır.

Çizelge 4.2. GO, $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:1; 1:2; 1:5 ve 1:10 oranlarındaki rGO/TiO_2 nanokompozitlerinin BET analizi ile elde edilen sonuçlar.

BET parametreleri	**GO**	**$[rGO]_o/[TiO_2]_o$ 1:1**	**$[rGO]_o/[TiO_2]_o$ 1:2**	**$[rGO]_o/[TiO_2]_o$ 1:5**	**$[rGO]_o/[TiO_2]_o$ 1:10**
Yüzey alanı($m^2 \times g^{-1}$)	13.44	7.06	4.86	2.27	0.61
Por hacmi($cm^3 \times g^{-1}$)	0.043	0.012	0.007	0.0001	0.005
Ort. por genişliği(nm)	12.86	6.88	5.95	20.59	33.29



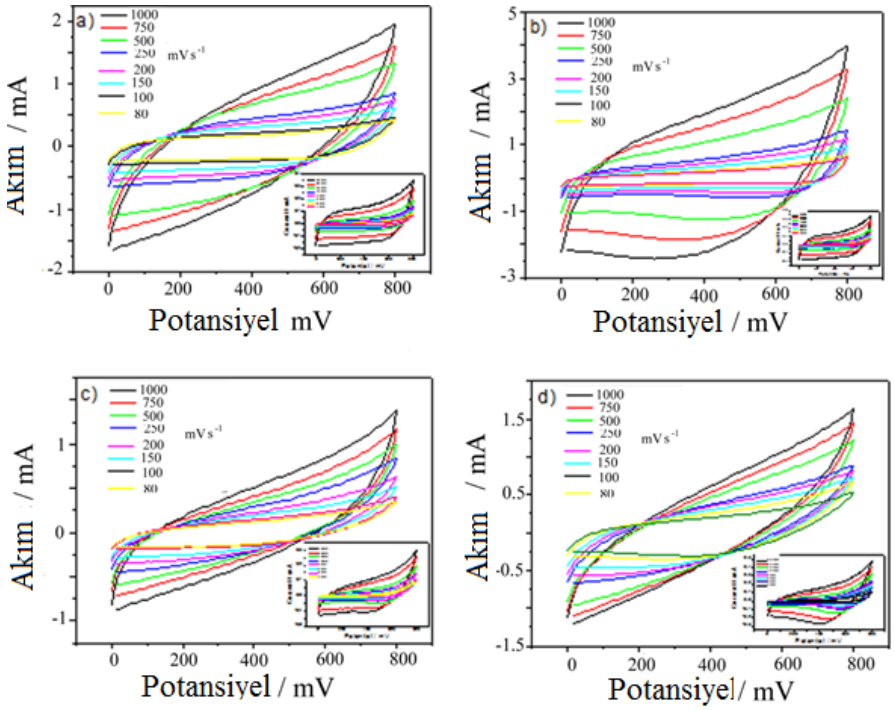
Şekil 4.6. GO, $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:1; 1:2; 1:5 ve 1:10 nanokompozitlerinin BET analizleri. **a)** Nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon dağılımı, **b)** Por hacmi ve genişliği dağılımı.

4.1.5. rGO/TiO_2 Nanokompozitlerinin DV Ölçümü

DV ölçümlerinde elde edilen spesifik kapasitans (C_{sp}), aşağıdaki denkleme göre boşalma eğrilerinden hesaplanmıştır (Davies vd., 2011).

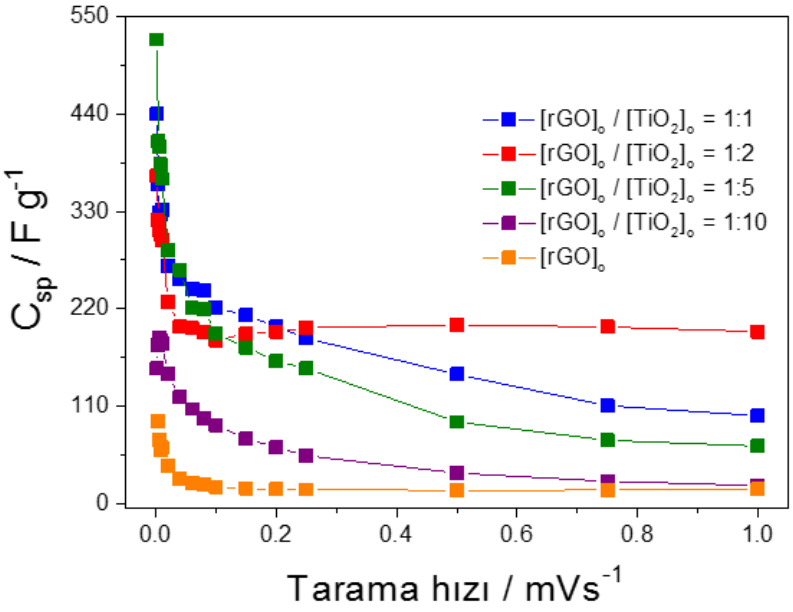
$$C_{sp} = (I \times \Delta t) / (\Delta V \times m) \quad (4.1)$$

I sabit deşarj akımı (A), Δt deşarj zamanı (t), ΔV deşarj sırasındaki potansiyel değişim (V) ve m hem rGO hem de TiO_2'yi içeren kütledir. Şekil 4.1.6'da farklı oranlardaki rGO/TiO_2 nanokompozitlerinin farklı tarama hızlarındaki DV grafikleri verilmiştir. Nanokompozitlerin DV eğrileri sonuçlarına bakıldığında en yüksek spesifik kapasitansın 4 mV/s'de $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:5'te C_{sp}=409.3 F/g olarak bulunmuştur. Nanokompozitlerin DV eğrilerine bakıldığında kapasitif özellik gözteren diktörtgen şekillere benzediği görülmektedir. Bu da bize farklı orandaki nanokompozitlerin süperkapasitör üretimi için ideal nano malzemelerden biri olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.7. Farklı orandaki rGO/TiO_2 nanokompozitlerinin DV ölçümleri. **a)** $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:1; **b)** $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:2; **c)** $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:5 ve **d)** $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:10. 1 mVs^{-1}'den 60 mVs^{-1}'e ve 80 mVs^{-1}'den 1000 mVs^{-1}'e kadar farklı tarama hızlarında ölçümler gerçekleştirilmiştir.

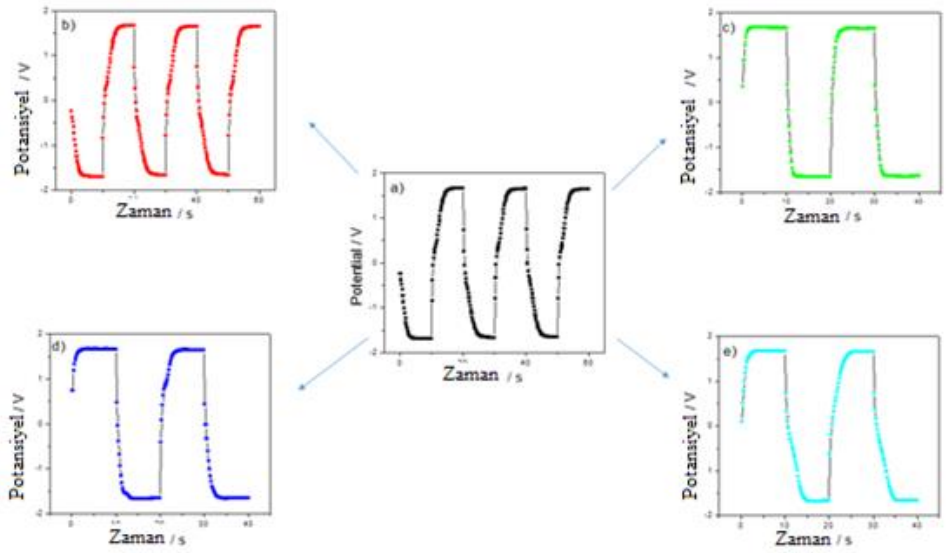
Şekil 4.1.7'de 4mV tarama hızında hesaplanan spesifik kapasitans (C_{sp}) sonuçları, GO C_{sp}=45.2 F/g, rGO C_{sp}=93.2 F/g, $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:1'de C_{sp}=360.3 F/g, $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:2'de C_{sp}=320.2 F/g, $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:5'te C_{sp}=409,3 F/g ve $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:10'da C_{sp}=179.1 F/g olarak bulunmuştur. Nanokompozitlerin 0.2 mV/s'de küçük tarama hızlarında spesifik kapasitans değerlerinin arttığı fakat 0.2 mV/s'den yüksek tarama hızlarında ise spesifik kapasitans değerlerinin azalamaya başladığı görülmektedir. Bunun nedeni düşük tarama hızlarında iyonların elektrotlardaki aktif yüzeye giriş-çıkışı daha kolay gerçekleşirken yüksek tarama hızlarında durum tersine döner.



Şekil 4.8. rGO, farklı orandaki rGO/TiO_2 nanokompozitlerinin DV ölçümlerinden elde edilen C_{sp}-tarama hızı grafiği.

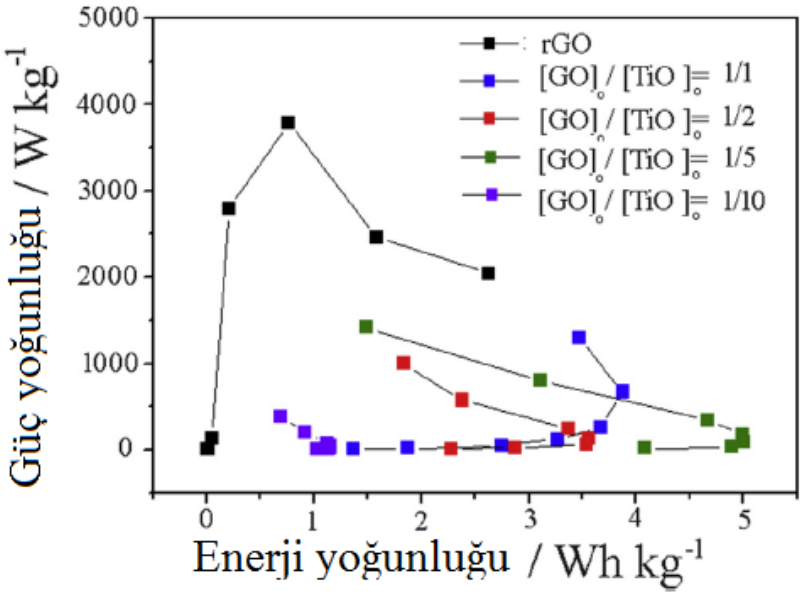
4.1.6. rGO/TiO_2 Nanokompozitlerinin GCD Ölçümü

rGO, rGO/TiO_2 nanokompozitlerinin GCD analizleri iki elektrotlu sistemle gerçekleştirildi ve elde edilen sonuçlara ait grafikler Şekil 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.9. rGO, farklı oranlardaki rGO/TiO_2 nanokompozitlerinin GCD ölçümlerinden elde edilen grafikler **a)** rGO, **b)** $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:1, **c)** $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:2, **d)** $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:5 ve **e)** $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:10.

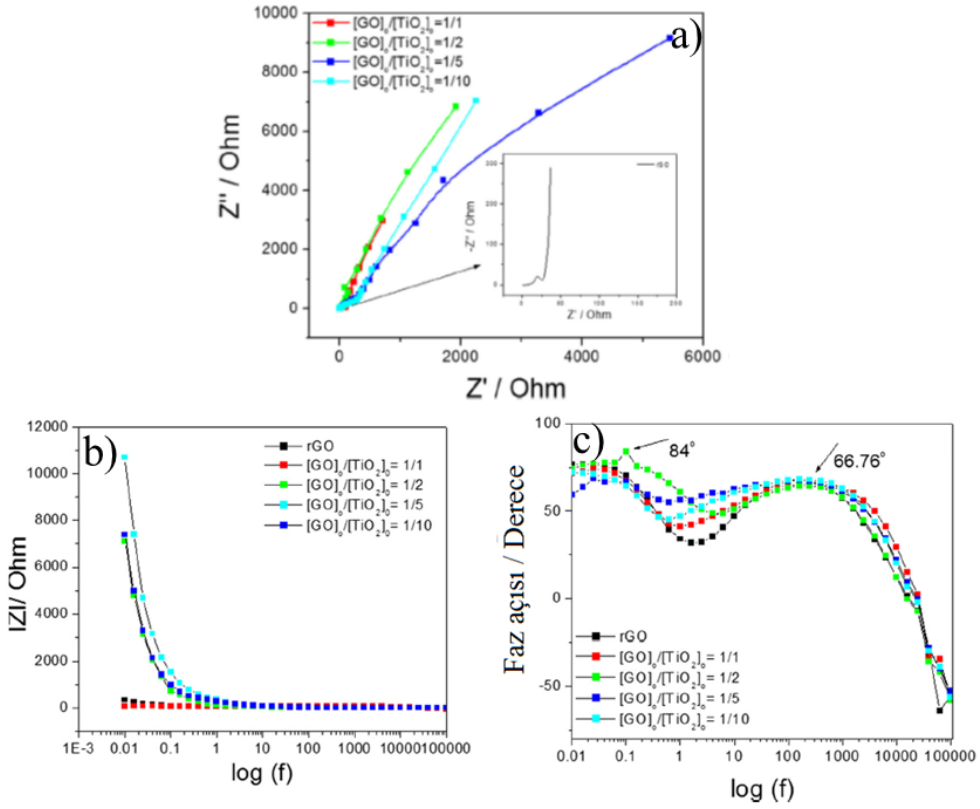
rGO, farklı orandaki rGO/TiO_2 nanokompozitlerinin GCD yönteminden elde edilen enerji ve güç yoğunluğu grafiği Şekil 4.10'da verilmiştir. Ragone grafiği yardımıyla rGO için enerji yoğunluğu E=2.63 Wh/kg, güç yoğunluğu P=3792.25 W/kg olarak bulunmuştur. Ayrıca $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:1 nanokompoziti için enerji yoğunluğu E= 3.44 Wh/kg ve güç yoğunluğu P=1322 W/kg olarak bulunmuştur.



Şekil 4.10. rGO, farklı oranlardaki rGO/TiO_2 nanokompozitlerinin GCD ölçümlerinden elde edilen enerji ve güç yoğunluğu grafiği.

4.1.7. rGO/TiO_2 Nanokompozitlerinin EIS Ölçümü

Nanokompozitlerin indirgenme-yükseltgenme prosesleri boyunca kapasitans performansları ve iyonik, elektronik iletkenlik gibi önemli parametreleri EIS analizi sonuçlarıyla açıklanabilir. rGO ve farklı oranlardaki rGO/TiO_2 nanokompozitlerinin EIS ölçümlerinden elde edilen grafikler Şekil 1.4.10'da verilmiştir. EIS ölçümlerinden elde edilen kapasitans değerleri sırasıyla rGO için C_{sp} = 2.36 F/g, $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:1 için C_{sp} = 0.54 F/g, $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:2 için C_{sp} = 0.23 F/g, $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:5 için C_{sp} = 0.23 F/g ve $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:10 için C_{sp} = 0.70 F/g olarak hesaplanmıştır.

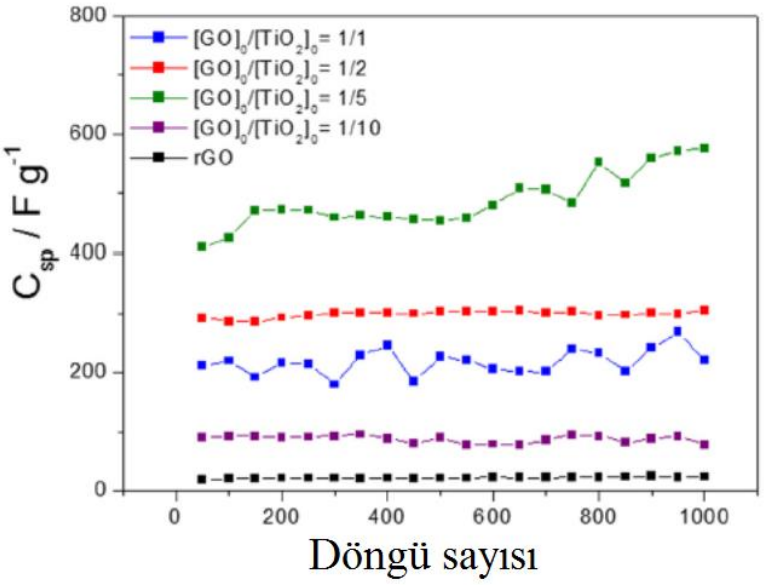


Şekil 4.11. Farklı orandaki rGO/TiO_2 nanokompozitlerinin EIS ölçümlerinden elde edilen **a)** Nyquist grafiği, **b)** Bode-magnitude ve **c)** Bode-faz grafiği.

4.1.8. rGO/TiO_2 Nanokompozitlerin Stabilite Ölçümü

rGO, rGO/TiO_2 nanokompozitlerinin DV analizi yöntemiyle stabilite ölçümleri her 50 devirde, 100 mV/s tarama hızında 1000 döngü sayısında alunmıştır, sonuçlar Şekil 1.12'de verilmiştir. Stabilite analizleri sonucunda rGO ve rGO /TiO_2 nanokompozitlerinin kapasitans değeri kayıpları rGO için % 8.75, $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:1 için % 6.6, $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:2 için % 3.3, $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:10 için % 16.6 olarak

hesaplanmıştır. $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:5 oranındaki nanokompozitin ise 1000 döngü sonucunda kapasitans değeri %28 artmıştır.

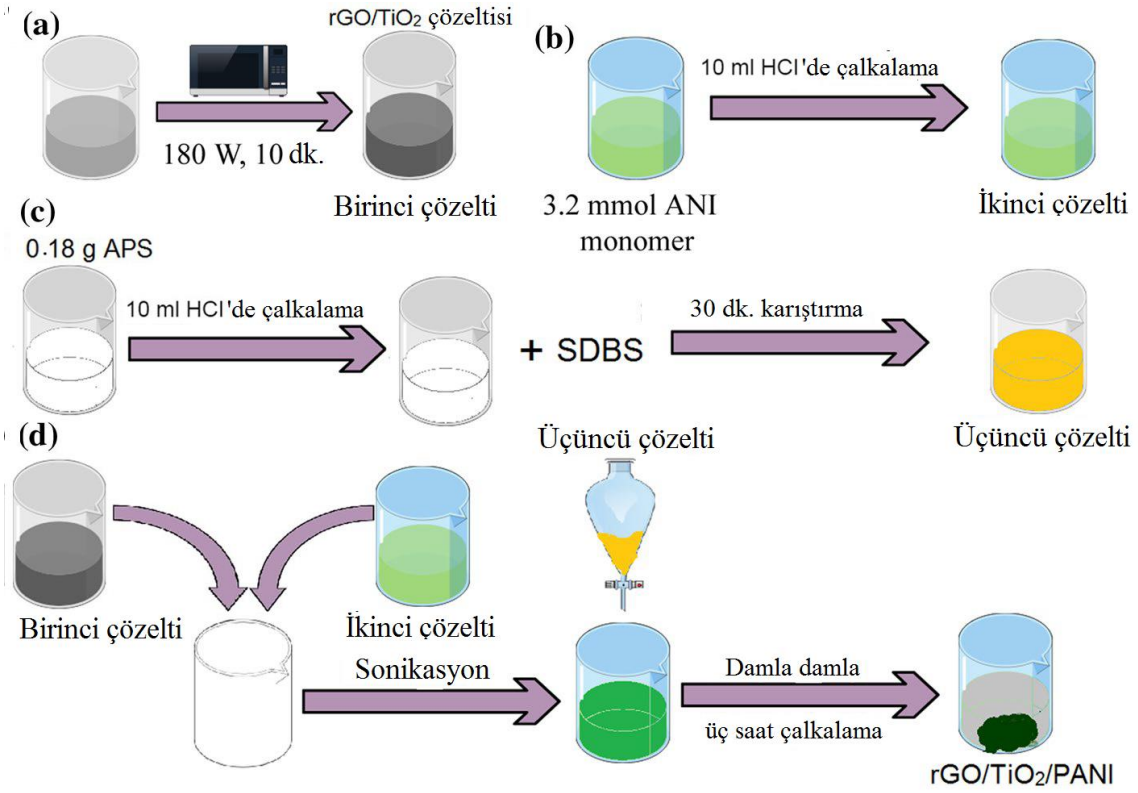


Şekil 4.12. rGO, farklı orandaki rGO/TiO_2 nanokompozitlerin DV yöntemiyle elde edilen döngü kararlılığı grafiği, ölçümler her 50 döngüde 100 mV/s tarama hızında alındı.

4.2. rGO/TiO_2/PANI Nanokompozitlerinin Sentezi

Bu çalışmamızda, farklı oranda hazırladığımız rGO/TiO_2 nanokompozitlerden en yüksek kapasitans değerine sahip $[GO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:5 oranındaki nanokompozit seçilerek üzerine belirli oranlarda iletken polimer ilave edilmesiyle üçlü nanokompozit eldesi amaçlanmıştır. Grafitten başlayarak modifiye edilmiş Hummers metodu yardımıyla grafen oksit elde edilmiştir. Elde edilen GO'dan 45 mg alınarak 50 mL deiyonize suda ultrasonikasyon cihazında 30 dk. dispers edildi. Daha sonra çözeltinin üzerine 200 mg TiO_2 ilave edilerek ultrasonikasyon cihazında 30 dk. daha dispers edildi. Çözeltinin pH~9 civarına getirmek için çözeltiye damla damla 0.5 M NaOH ilave edildi. Elde edilen çözelti mikrodalga fırınında 180 W 10 dk. boyunca mikrodalga ışını yardımıyla grafen oksitin(GO), indirgenmiş grafen oksite(rGO) dönüşmesi sağlanmıştır. Ayrı bir erlende 0.3 mL anilin monomeri alınarak 10 mL HCl çözeltisinde magnetik karıştırıcıda 15 dk. boyunca karıştırılarak çözünmesi sağlamıştır. Anilin çözeltisi, indirgenmiş grafen oksit ve titanyum dioksit içeren çözeltiye ilave edilerek ultrasonikasyon yardımıyla 30 dk. dispers edilmiştir. Ayrı bir erlende 0.18g. Amonyum persulfat (APS) 10 mL 1M HCl ile

çözülmüş ve daha sonra çözeltiye 0.9 g. sodyum dodosil benzen sülfat (SDBS) ilave edilerek 30 dk.boyunca magnetik karıştırıda balık yardımıyla karıştırıldı. Daha sonra APS ve SDBS içeren çözelti damla damla diğer çözeltiye ilave edilerek magnetik karıştırıcıda 3 saat boyunca karıştırıldı. Deneyin sonunda koyu yeşil renkli rGO/TiO_2/PANI nanokompoziti elde edilmiştir. Elde edilen nanokompozit 0.1 M HCl, etil alkol, metanol ve deiyonize suyla tekrar tekrar yıkama yapılarak safsızlıklar uzaklaştırılmıştır. Nanokompozitlerde olması gereken anilin miktarı hesaplanarak $[GO]_o/[TiO_2]_o$ =1:5:1; 1:5:2; 1:5:3; 1:5:4 ve 1:5:5 olarak farklı oranlarda üçlü nanokompozitler sentezlenmiştir.

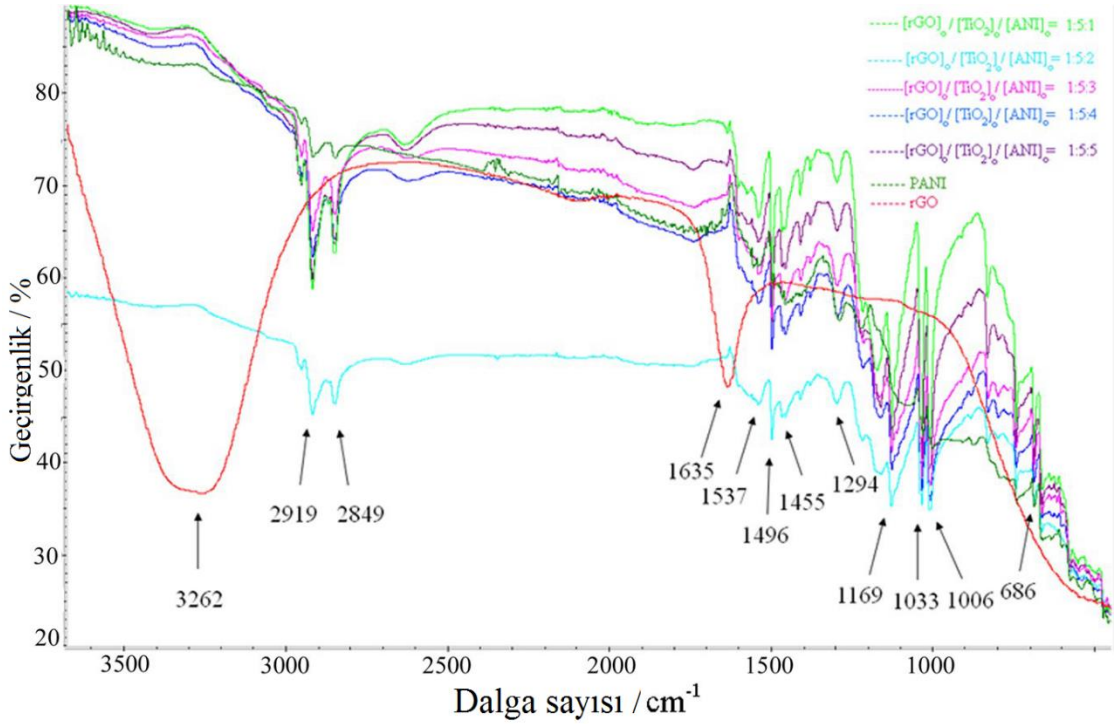


Şekil 4.13. rGO/TiO_2/PANI nanokompozitlerinin sentez prosedürü.

4.2.1. rGO/TiO_2/PANI Nanokompozitlerinin FTIR-ATR Ölçümü

rGO/TiO_2/PANI nanokompozitlerinin FTIR-ATR spektrumları Şekil 4.14'te verilmiştir. 2849 cm^{-1} ve 2919 cm^{-1} deki pikler GO-NH_2'deki metil ve metilen gruplarının simetrik ve asimetrik gerilmelerinden kaynaklanmaktadır (Nquen vd., 2015). 1455 cm^{-}

$^{-1}$'deki pik GO'ya baglı amin bileşiklerini açıklayan metilen gruplarının titreşim bandıdır (Kavitha vd., 2013). 1496 cm^{-1} ve 1537 cm^{-1} piklerinin benzenoid ve kinoid halkaların C=C gerilmeleriden kaynaklandığı bulunmuştur (Xia vd., 2012). 1294 cm^{-1} ve 1033 cm^{-1}'deki pikler PANI'nin benzenoid halkalarındaki C-H ve N-H gerilmelerinin sonucudur (Liu vd., 2012). Ayrıca 686 cm^{-1}'deki pik TiO_2'nin karakteristik Ti-O-Ti titreşimleri sonucunda ortaya çıkmıştır (Liu vd., 2015) 1006 cm^{-1}'deki pik düzlemdeki benzenoid halkalarının deformasyonu sonucudur, 1169 cm^{-1}'deki pik ise benzenoid halkalarının titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Wang vd., 2013).

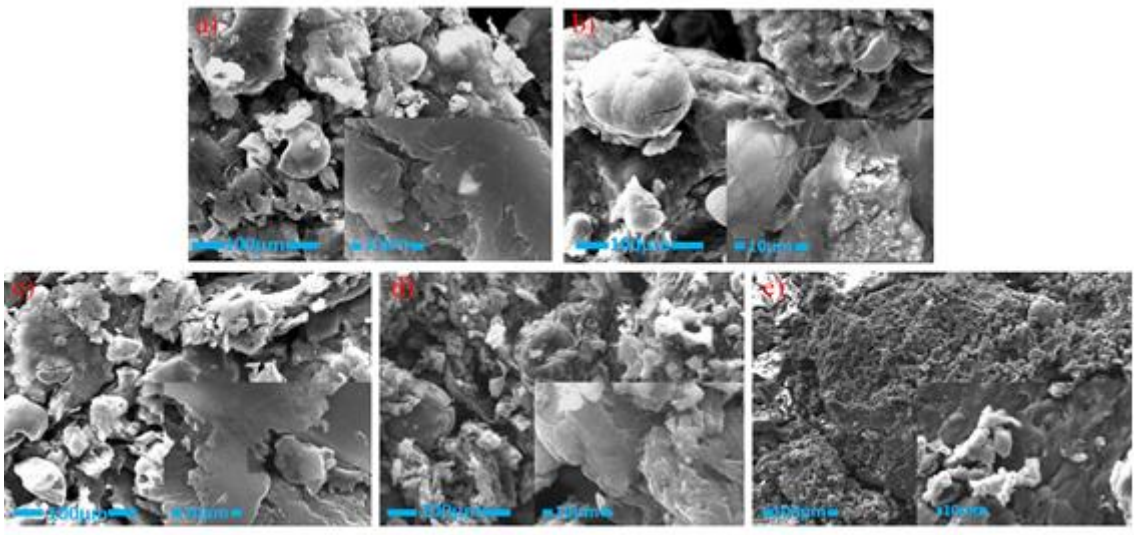


Şekil 4.14. rGO, PANI, $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[PANI]_o$ = 1:5:1; 1:5:2; 1:5:3; 1:5:4 ve 1:5:5 nanokompozitlerinin FTIR-ATR spektrumları.

4.2.2. rGO/TiO_2/PANI Naokompozitlerinin SEM-EDX Ölçümü

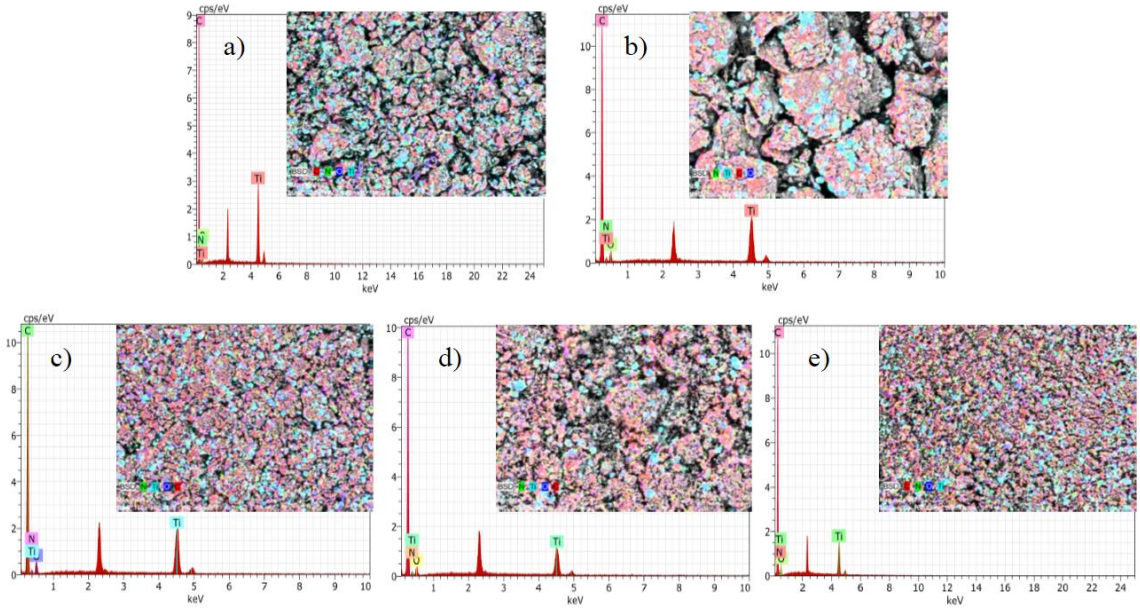
rGO/TiO_2/PANI nanokompozitlerinin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri Şekil 4.15'te verilmiştir. SEM görüntüleri, farklı orandaki nanokompozitlerin düzensiz yüzey morfolojisinden ve birçok farklı şekilden oluştuğunu göstermiştir (Kumar vd., 2012). SEM görüntülerinde çatlak kurabiyeye benzeyen şekiller TiO_2 nanoparçaçıklarının şekilleridir. Nanokompozitlerdeki PANI miktarının artmasıyla rGO tabakalarına ve TiO_2 nanoparçaçıklarına adsorplanan beyaz püf PANI şekillerinin artışı

SEM görüntülerinde görülmektedir. SEM görüntüleri nanokompozitlerin porlu yapıya sahip olduğunu göstermiştir. PANI'nin rGO nano tabakaları üzerindeki adsoprsiyonu ve interkalasyonu nanokompozitin morfolojisini belirlemektedir (Wang vd., 2013).



Şekil 4.15. Farklı orandaki rGO/TiO_2/PANI nanokompozitlerinin farklı büyütme oranlarından elde edilen SEM görüntüleri, a) $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$ = 1:5:1, b) $[rGO]_o[TiO_2]_o/[ANI]_o$ = 1:5:2, c) $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$ = 1:5:3, d) $[rGO]_o/[TiO_2]_o[ANI]_o$ =1:5:4 ve e) $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$= 1:5:5.

$[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$ = 1:5:1, 1:5:2, 1:5:3, 1:5:4 ve 1:5:5 oranlarındaki rGO/TiO_2/PANI nanokompozitlerinin EDX spektrumları, renkli alan görüntüleri ve yüzde element oranları Şekil 4.16 ve Çizelge 4.3'te verilmiştir. Nanokompozitlere PANI iletken polimeri ilavesiyle N elementinin miktarı $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$=1:5:1'de %3.63'ten $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$=1:5:5'te %8.36'ya kadar çıkmıştır. Nanokompozitlerdeki Ti elementi yüzdesi ise $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$ = 1:5:1 oranında %10.80'den $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$ = 1:5:5 oranında % 5.63'e düşmüştür.



Şekil 4.16. a) $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$ = 1:1, **b**) $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$= 1:2, **c)** $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$=1:3, **d)** $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$= 1:4 ve **e)** $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$= 1:5 nanokompozitlerinin EDX spektrumları ve renkli alan taramaları.

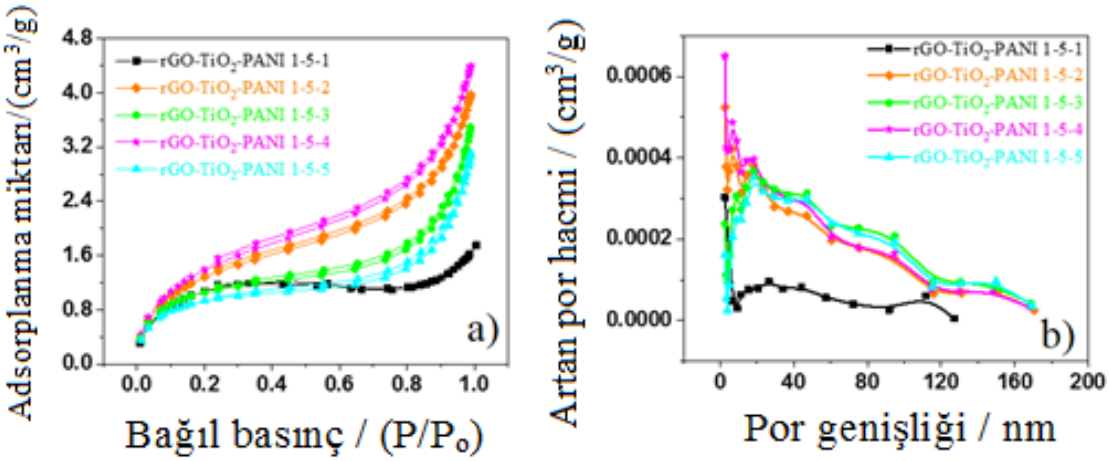
Çizelge 4.3. $rGO/TiO_2/PANI$ nanokompozitlerinin EDX sonuçları.

Nanokompozitler	Elementler			
	C	O	N	Ti
$[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$ =1:5:1	68.10	17.47	3.63	10.80
$[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$ =1:5:2	71.17	13.75	6.43	8.65
$[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$ =1:5:3	70.19	14.34	7.14	8.33
$[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$=1:5:4	76.18	11.91	6.53	5.38
$[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$=1:5:5	73.39	12.62	8.36	5.63

4.2.3. rGO/TiO_2/PANI Nanokompozitlerinin BET Ölçümü

rGO/TiO_2/PANI nanokompozitlerinin BET yüzey ölçümü analiziyle elde edilen yüzey alanı, por hacmi ve por genişliği verileri ve bu veriler yardımıyla çizilen grafikler Şekil 4.17 ve Çizelge 4.4'te verilmiştir. rGO/TiO_2/PANI nanokompozitlerinin yüzey alanı sonuçları $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$ = 1:5:1'de 4.19 m^2/g, $[rGO]_o/[TiO_2]o/[ANI]_o$ = 1:5:2'de 5.07 m^2/g, $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$ = 1:5:3'de 4.34 m^2/g, $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$ = 1:5:4'te 5.54 m^2/g ve $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$ = 1:5:5'te 4.43 m^2/g olarak bulunmuştur.

rGO'nun üzerine TiO_2 ve PANI ilavesiyle rGO tabakalarındaki boşluklar, TiO_2 nanoparçacıklarıyla ve PANI iletken polimeriyle doldurulup kaplanması sonucunda nanokompozitlerin yüzey alanı ve por genişliği azalmış, fakat en büyük azalma por hacminde görülmüştür. DV sonuçlarında en yüksek kapasitans $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$ = 1:5:4 oranıdaki nanokompozitte (C_{sp}= 692.87 F/g 2 mV/s^{-1}) ölçülmüştür. Tablo 3'e bakıldığında en yüksek yüzey alanı, por hacmi ve por genişliği $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$ = 1:5:4 oranındaki nanokompozite ait olduğu görülmektedir. Bu da bize BET analizi sonuçlarının kapasitans sonuçları ile doğrudan ilişkili olduğunu göstermiştir.



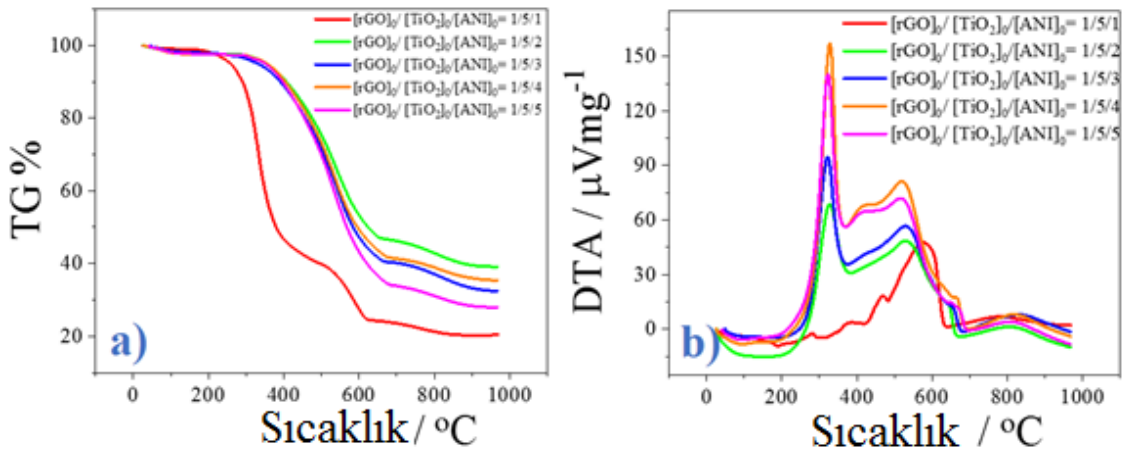
Şekil 4.17. $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$ = 1:5:1; 1:5:2; 1:5:3; 1:5:4 ve 1:5:5 oranındaki nanokompozitlerin **a)** Nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon dağılımı, **b)** Por hacmi ve genişliği dağılımı.

Çizelge 4.4. rGO, rGO/TiO_2, farklı orandaki rGO/TiO_2/PANI nanokompozitlerinin BET ölçümüyle elde edilen parametreler.

Madde	Yüzey Alanı	Pore Hacmi	Pore Genişliği
rGO	17.36	0.065	15.04
$[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:5	2.40	0.002	3.34
$[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$= 1:5:1	4.19	0.0025	2.39
$[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$= 1:5:2	5.07	0.0060	4.73
$[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$= 1:5:3	4.34	0.0031	2.82
$[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$= 1:5:4	5.54	0.0066	4.79
$[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$= 1:5:5	4.33	0.0034	3.12

4.2.4. rGO/TiO_2/PANI Nanokompozitlerinin TGA-DTA Ölçümü

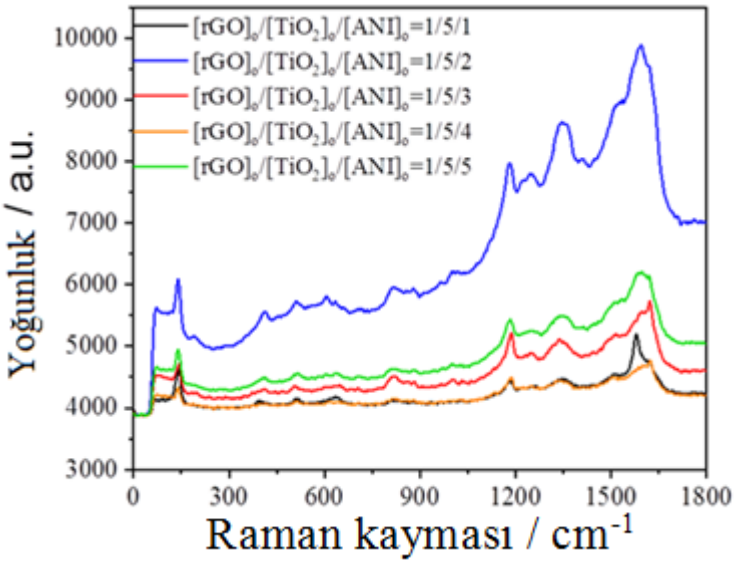
rGO/TiO_2/PANI nanokompozitlerinin dakikada 10 ^oC sıcaklık artış hızıyla 25-1000 ^oC'ye kadar N_2 ortamında elde edilen TGA-DTA sonuçlarından elde edilen grafikler Şekil 4.18'de verilmiştir. 50-100 ^oC arasındaki sıcaklık artışlarında nanokompozitlerdeki kütle kayıbı ortamdaki su ve reaksiyon sonucu ortamda kalan çözücünün buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. Nanakompozitlerde hızlı kütle kayıbı ~300 ^oC'de başlayarak ~600 ^oC'ye kadar hızlı bir şekilde gerçekleşmiştir. Bu da literatüre bakıldığında PANI' bozunmasına benzerdir (Sahoo vd., 2016). Nakompozitlerdeki TGA-DTA ölçümü sonrası kalan kütleler $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$ = 1:5:1 oranında 949 ^oC'de %20.3, $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$ = 1:5:2'de 951 ^oC'de %39.2, $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$ = 1:5:3'de 944 ^oC'de % 32.6, $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$ = 1:5:4'te 950 ^oC'de % 39 ve $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$ = 1:5:5'te 945 ^oC'de %28 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.18. Farklı orandaki rGO/TiO_2/PANI nanokompozitlerinin TGA-DTA analizleri, **a)** Nanokompozitlerin sıcaklık artışına göre % ağırlık kayıpları, **b)** Nanokompozitlerin sıcaklığa göre termogram değişimleri.

4.2.5. rGO/TiO_2/PANI Nanokompozitlerinin Raman Ölçümü

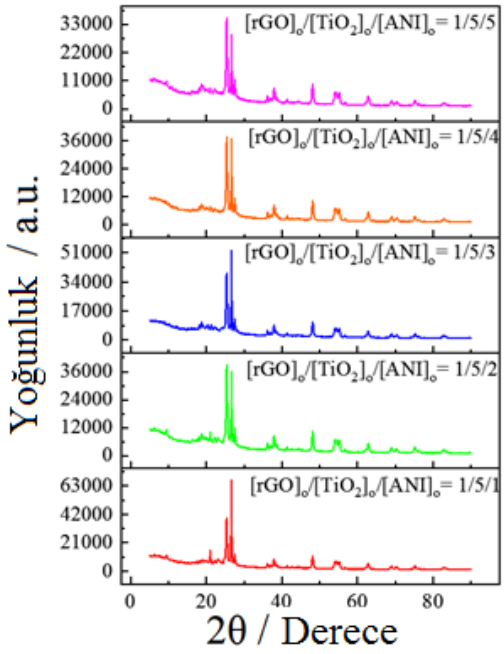
$[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$ = 1:5:1, 1:5:2, 1:5:3, 1:5:4 ve 1.5:5 oranındaki nanokompozitlerin Raman ölçümlerinden elde edilen veriler yardımıyla çizilen Raman spektrumları Şekil 4.19'da verilmiştir. Raman spektroskopisi, sp^2 ve sp^3 hibriti yapmış carbon atomlarının ve bir, iki ya da çoklu grafen tabakalarının belirlenmesinde önemli bir tekniktir. 192, 413 ve 607 cm^{-1}'deki Raman pikleri TiO_2'den kaynaklanmaktadır. rGO/TiO_2/PANI nanokompozitlerinin Raman spektrumlarındaki 1348 cm^{-1}'deki pik D Bandı ve 1592 cm^{-1}'deki pik ise G Bandıdır. D Bandı, grafenin sp^2 C atomlarının E_{gg} fotonları ve sp^3 C atomlarının titreşimlerini gösterir. 1181 cm^{-1}'deki pik, kinoid yapıdaki PANİ'nin C-H titreşimleri sonucu oluşmuştur. Bu da bize grafen tabakalarında PANI zincirlerinin oluştuğunu gösterir.



Şekil 4.19. Farklı orandaki rGO/TiO_2/PANI nanokompozitlerinin Raman spektrumları.

4.2.6. rGO/TiO_2/PANI Nanokompozitlerinin XRD Ölçümü

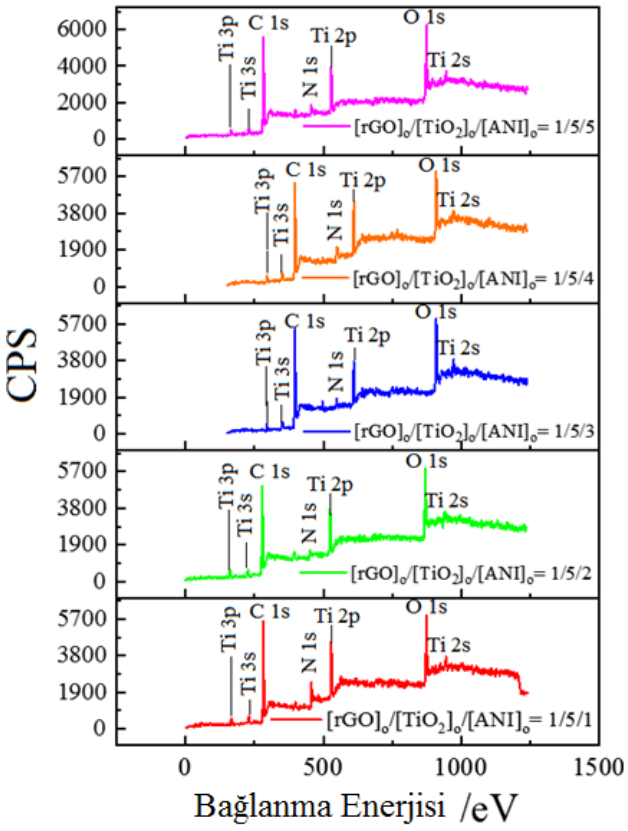
$[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$ = 1:5:1, 1:5:2, 1:5:3, 1:5:4 ve 1:5:5 oranındaki nanokompozitlerin XRD analizinden elde edilen veriler yardımıyla çizilen grafikleri Şekil 4.20'de verilmiştir. 26.85°'deki 2θ değeri amorf PANI'den kaynaklanmaktadır. Ayrıca 2θ = 24° ve 43°'deki pikler ise rGO'dan kaynaklanmaktadır. 25.4°, 38°, 48°, 54°, 55° ve 63°'deki pikler, anatas formundaki TiO_2'e aittir.



Şekil 4.20. Farklı orandaki rGO/TiO_2/PANI nanokompozitlerinin XRD spektrumları.

4.2.7. rGO/TiO_2/PANI Nanokompozitlerinin XPS Ölçümü

$[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$ = 1:5:1, 1:5:2, 1:5:3, 1:5:4 ve 1:5:5 oranındaki nanokompozitlerin XPS spektrumları Şekil 4.20'de ve yüzde element içerikleri Çizelge 4.5'te verilmiştir. rGO/TiO_2/PANI nanokompozitlerdeki Ti-C bağlarından elde edilen C1S spekrumları ~285 eV civarındadır. Farklı orandaki rGO/TiO_2/PANI nanokompozitlerinin XPS spektrumlarında Ti 2p çekirdek seviyesi için 455 ve 461 eV bağlanma enerjilerine sahip iki pik sırasıyla Ti $2p^{3/2}$ ve Ti $2p^{1/2}$'dir. XPS spektrumlarında elde edilen ~529 eV'daki pike sahip O 1s spekturmları TiO_2 nanoparçacıklarındaki Ti-O bağından kaynaklanmaktadır.



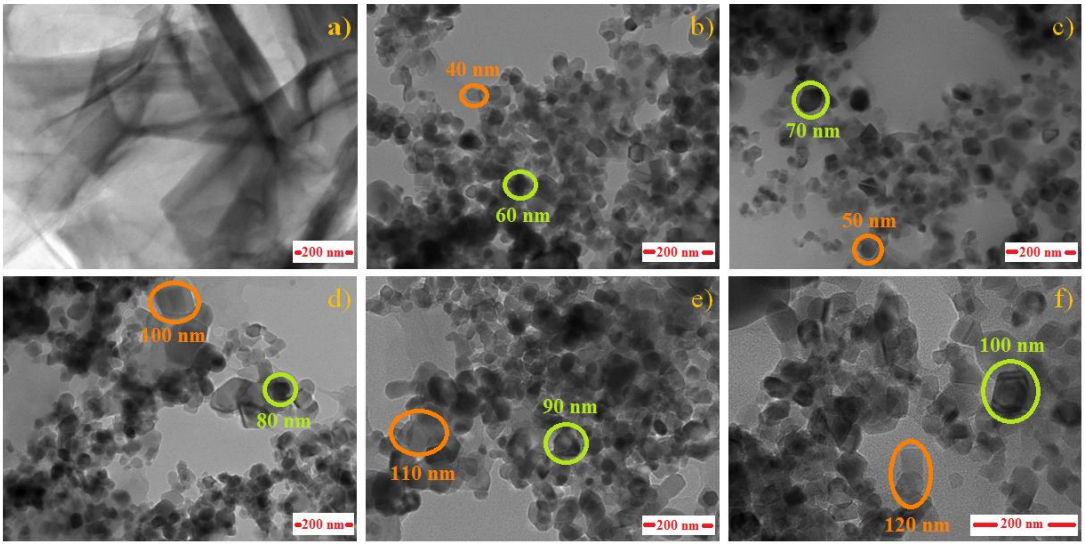
Şekil 4.21. Farklı orandaki rGO/TiO_2/PANI nanokompozitlerinin XPS spektrumları.

Çizelge 4.5. rGO/TiO_2/PANI nanokompozitlerinin XPS sonuçları

Elementler	$[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$=				
	1:5:1	**1:5:2**	**1:5:3**	**1:5:4**	**1:5:5**
C	77.88	80.96	80.98	79.83	80.66
N	3.63	4.86	5.13	3.25	4.60
O	15.92	13.08	12.56	15.40	13.39
Ti	2.57	1.10	1.33	1.52	1.35

4.2.8. rGO, Farklı Orandaki rGO/TiO_2/PANI Nanokompozitlerinin TEM Ölçümü

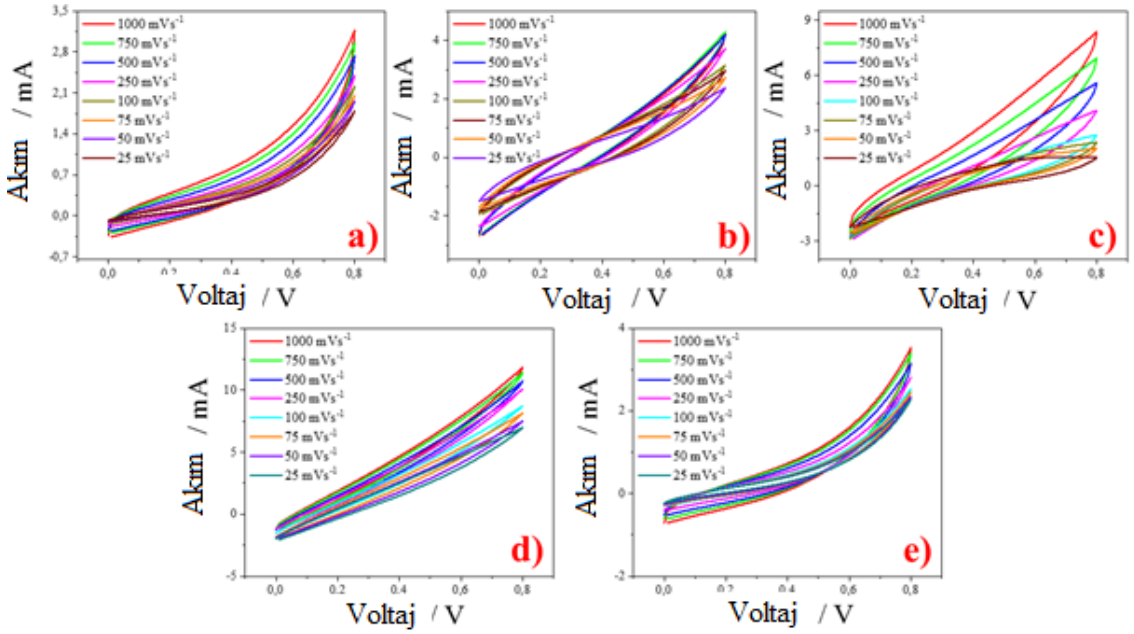
rGO ve $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$ = 1:5:1, 1:5:2, 1:5:3, 1:5:4 ve 1:5:5 oranındaki nanokompozitlerin TEM görüntüleri Şekil 4.22'de verilmiştir. TiO_2 nanoparçacıklarının çapı ~40-~120 nm arasında değişmektedir ve turuncu renkli halka ile gösterilmiştir. PANI'nin çapı ise ~50-~100 nm arasında değişmektedir ve açık yeşil renkli halka ile gösterilmiştir.



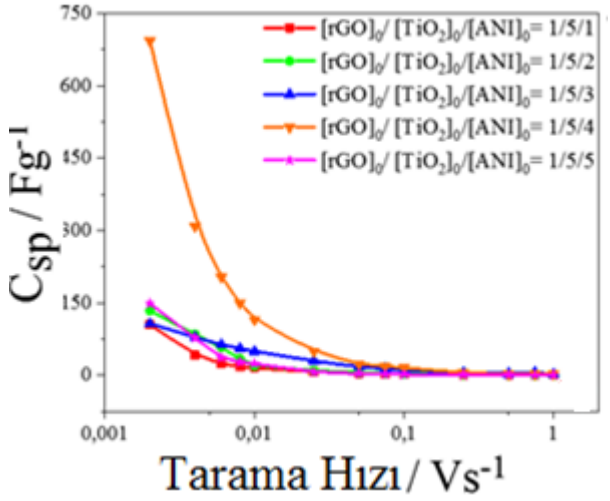
Şekil 4.22. rGO ve farklı orandaki rGO /TiO_2/PANI nanokompozitlerinin TEM görüntüleri. **a)** rGO, **b)** $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$ =1:5:1, c) $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$ = 1:5:2, d) $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$ = 1:5:3, e) $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$ = 1:5:4 ve f) $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$ = 1:5:5.

4.2.9. rGO/TiO_2/PANI Nanokompozitlerinin DV Ölçümü

Farklı orandaki rGO/TiO_2/PANI nanokompozitlerinin 1M H_2SO_4 elektrolitinde, 0-0.8V potansiyel pencerede ve 2-1000 $mVxs^{-1}$ tarama hızında gerçekleştirilen DV sonuçlarından elde edilen veriler yardımıyla çizilen grafikler Şekil 4.23'te verilmiştir. Yüksek kapasitans özellikli malzemelerde genelde dikdörtgen şekline benzeyen DV sonuçlarından elde edilmektedir. Nanokompozitlerin DV ölçümleri sonucunda kapasitans değerleri sırasıyla $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$=1:5:1 için C_{sp}=104.8 F/g, $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$=1:5:2 için C_{sp}=133.5 F/g, $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$=1:5:3 için C_{sp}=106.9 F/g, $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$=1:5:4 için C_{sp}=692.9 F/g ve $[rGO]_o/[TiO_2]_o[ANI]_o$= 1:5:5 için C_{sp}=148.6 F/g olarak bulunmuştur.



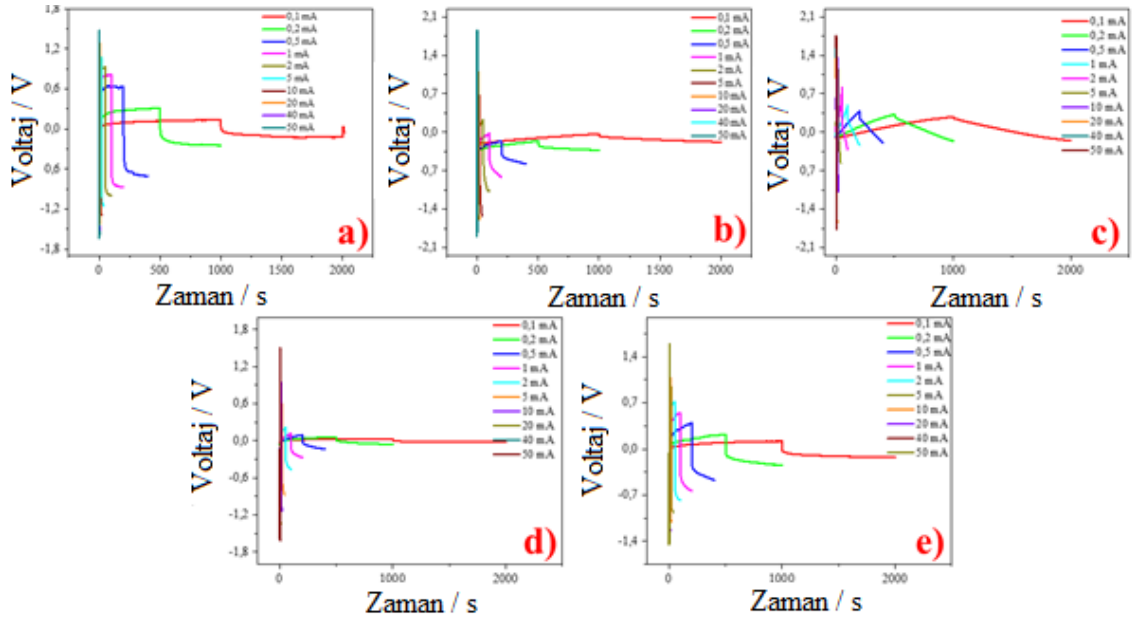
Şekil 4.23. Farklı orandaki rGO/TiO_2/PANI nanokompozitlerinin DV ölçümü. **a)** $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$=1:5:1, **b)** $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$=1:5:2, **c)** $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$=1:5:3, **d)** $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$=1:5:4 ve **e)** $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$ = 1:5:5.



Şekil 4.24. Farklı orandaki rGO/TiO_2/PANI nanokompozitlerinin DV ölçümlerinden elde edilen C_{sp}-tarama hızı grafiği.

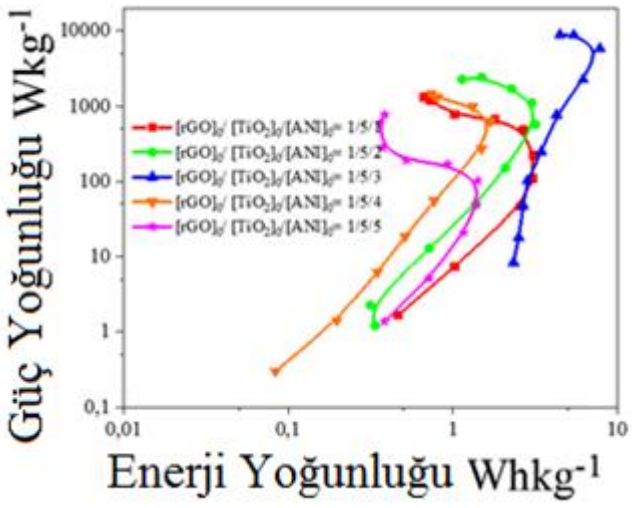
4.2.10. rGO/TiO_2/PANI Nanokompozitlerinin GCD Ölçümü

rGO/TiO_2/PANI nanokompozitlerinin 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10, 20, 40 ve 50 mA sabit akımda ve 1M H_2SO_4 elektroliti kullanılarak GCD ölçümleri gerçekleştirilmiş olup elde edilen veriler yardımıyla çizilen grafikler Şekil 4.25'te verilmiştir. Nanokompozitlerin ESR değerleri, $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$=1:5:1 için 28Ω, $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$=1:5:2 için 31.9Ω, $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$=1:5:3 için 26.2Ω, $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$=1:5:4 için 28.2Ω ve $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$ =1:5:5 için 28.8Ω olarak bulunmuştur. Yüksek kapasiteli enerji depolama cihazları elde etmek için düşük iç direnç (ESR) gereklidir. ESR, elektrot elektrolit direnci ve şarj transfer direncinden (R_{ct}) meydana gelmektedir.



Şekil 4.25. Farklı orandaki rGO/TiO_2/PANI nanokompozitlerinin GCD ölçümlerinden elde edilen grafikler.

rGO/TiO_2/PANI nanokompozitlerinin GCD yöntemiyle elde edilen enerji ve güç yoğunlukları $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$=1:5:1 için 2 mA'de E=3.07 Wh/kg, 50 mA'de P=8910 W/kg, $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$=1:5:2 için 5 mA'de E=3.17 Wh/kg, 40 mA'de P=2444 W/kg, $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$=1:5:3 için 20 mA'de E=7.79 Wh/kg, 5 mA'de P=1480 W/kg, $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$=1:5:4 için 5 mA'de E=1.68 Wh/kg, 50 mA'de P=1325 W/kg ve $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$=1:5:5 için 2 mA'de E=1.41 Wh/kg, 2 mA'de P=770W/kg olarak bulunmuştur.

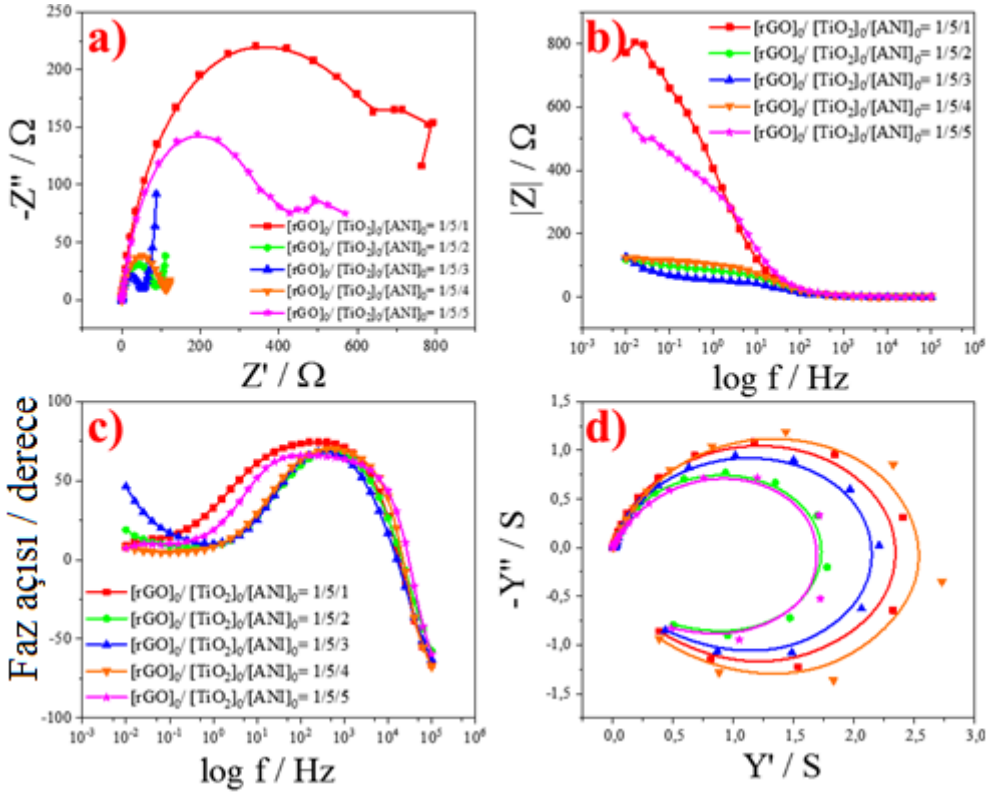


Şekil 4.26. Farklı orandaki rGO/TiO_2/PANI nanokompozitlerinin GCD ölçümlerinden elde edilen enerji ve güç yoğunluğu grafiği.

4.2.11. rGO/TiO_2/PANI Nanokompozitlerinin EIS Ölçümü

Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS), süperkapasitörlerdeki elektrokimyasal difüzyon prosesleri ve iyon difüzyonunu ölçmede en önemli tekniklerden biridir. rGO/TiO_2/PANI nanokompozitlerinin 100 mHz ile 100 kHz frekans aralığındaki EIS ölçümleri sonucu elde edilen verilenden çizilmiş grafikler Şekil 4.27'de verilmiştir. EIS analizleriyle şarj transfer direnci (R_{ct}), çift katman kapasitansı (C_{dl}), spesifik kapasitans (C_{sp}) ve faz açısı (θ) gibi süperkapasitörler için önemli parametreler hakkında bilgi edinilmesini sağlamıştır. Nanokompozitlerin EIS ölçümleriyle elde edilen spesifik kapasiyans değerleri sırasıyla $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$ = 1:5:1, 1:5:2, 1:5:3, 1:5:4 ve 1:5:5 C_{sp}= 21, 81, 21, 177 ve 43 F/g olarak bulunmuştur. Nanokompozitlerin çift katman kapasitanslar ise sırasıyla $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$ = 1:5:1, 1:5:2, 1:5:3, 1:5:4 ve 1:5:5 C_{dl} = 0.54, 2.42, 0.72, 1.93 ve 0.63 F/g olarak hesaplanmıştır. Literatürde, elektrokimyasal ölçümlerde diğer bir önemli parametre olan faz açısının 90°'ye yaklaştığında genel olarak süperkapasitörlerin yüksek kapasitans değerlerine sahip olduğu tespit edilmiş olup 45°'ye yakın olduğunda ise psödokapasitif karakter gösterdiği raporlanmıştır. Nanokompozitlerin EIS ölçümleriyle elde edilen faz açıları ve frekansları sırasıyla $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$ = 1:5:1, 1:5:2, 1:5:3, 1:5:4 ve 1:5:5, 364 Hz'de θ=74.6°, 364 Hz'de θ=68°, 364 Hz'de θ=65°, 349 Hz'de 70.3° ve 364 Hz'de θ=65° olarak bulunmuştur.Bu

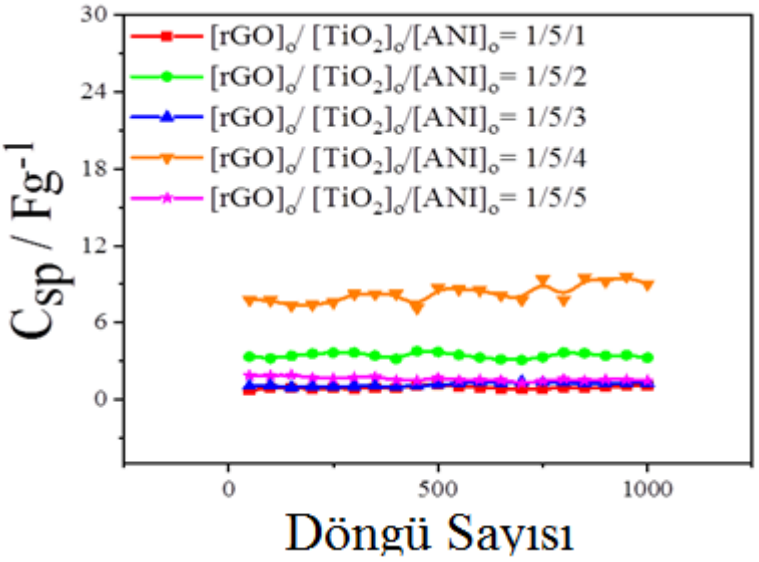
sonuçlar farklı orandaki rGO/TiO_2/PANI nanaokompozitlerinin elektrokimyasal olarak süperkapasitör için ideal mazlemelerden biri olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.27. Farklı orandaki rGO/TiO_2/PANI nanokompozitlerinin EIS ölçümleri. **a)** Nyquist grafiği, **b)** Bode-magnitude grafiği, **c)** Bode-faz grafiği ve **d)** Admittans grafiği.

4.2.12. rGO/TiO_2/PANI Nanokompozitlerinin Stabilite Ölçümü

DV yöntemiyle $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$ = 1:5:1, 1:5:2, 1:5:3, 1:5:4 ve 1:5:5 oranındaki nanokompozitlerin 1M H_2SO_4 elektrolitinde 1000 döngüdeki stabilite sonuçları Şekil 4.28'de verilmiştir. Nanokompozitlerin stabilite deneylerinde potansiyel fark 0-0.8V ve tarama hızı 100 mV/s olarak alınmıştır. $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$=1:5:1, 1:5:2, 1:5:3, 1:5:4 ve 1:5:5 oranındaki nanokompozitlerden elde edilen beş ayrı simetrik süperkapasitörün 1000 defa şar-deşarj edilerek elde edilen yüzde kapasitans koruma değerleri sırasıyla %100, %95.8, %86.5, %85.6 ve %76 olarak hesaplanmıştır. Nanokompozitlerin kapasitans kayıpları 200 şarj-deşarja kadar %~5 civarındadır. Daha sonraki şarj-deşarjlardaki kapasitans kayıpları nanokompozitlerdeki PANI'ın büzülme, şişme ve çatlama gibi mekaniksel deformasyonları nedeniyle artmaktadır.



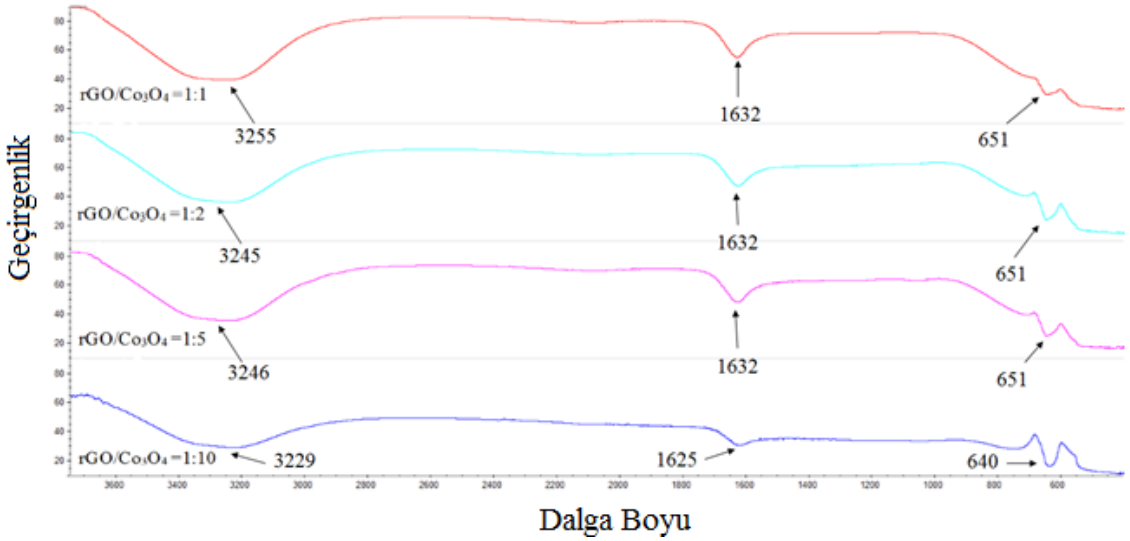
Şekil 4.28. Farklı orandaki rGO/TiO_2/PANI nanokompozitlerinin DV ölçümlerinden elde edilen döngü kararlılığı grafiği.

4.3. rGO/Co_3O_4 Nanokompozitlerinin Sentezi

Grafitten başlayarak modifiye edilmiş Hummers Metoduyla grafen oksit elde edilmiştir. 90 mg GO, 50 mL deiyonize suda 30 dk. sonikasyona maruz bırakılmıştır. Daha sonra çözeltinin üzerine 40 mg Co_3O_4 ilave edilerek 30 dk. daha sonikasyona devam edilmiştir. Bu çözeltinin ağırlıkça oranı GO/Co_3O_4=2:1'dir. Gerekli hesaplamalar yapılarak GO/Co_3O_4 nanokompozitlerinin 1:1, 1:2; 1:5 ve 1:10 oranında çözeltileri hazırlanmıştır. Çözeltilerin Ph'ı 0.5 M NaOH çözeltisi yardımıyla Ph ~ 9 olacak şekilde ayarlandıktan sonra mikrodalga fırına konularak 180 W ve 10 dk. boyunca mikrodalga ışınlarına maruz bırakılarak grafenden indirgenmiş grafen eldesi gerçekleştirilmiştir. Mikrodalga metodundan sonra çözeltilerin rengi siyahtan kahverengi-siyaha dönmüştür. Bu da bize grafenin indirgemesinin başarılı bir şekilde gerçekleştiği göstermektedir. Elde edilen çözeltiler süzgeç kağıdıyla süzülerek birçok defa deiyonize suyla ve seyreltik metanolle yıkanmış ve 60°'de 24 saat etüvde kurutulmuştur.

4.3.1. rGO/Co_3O_4 Nanokompozitlerin FTIR-ATR Ölçümü

$[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$ = 1:1, 1:2, 1:5 ve 1:10 oranındaki nanokompozitlerin FTIR-ATR spektrumları Şekil 4.29'da verilmiştir. 3229 cm^{-1} ile 3255 cm^{-1} arasındaki pikler rGO'dan kaynaklanan –OH titreşim pikleridir (Naveen ve Selladurai, 2015). 1625 cm^{-1} ve 1632 cm^{-1}'deki pikler rGO'deki aromatik C=C bağlarının kaynaklanmaktadır (Sudhakar vd., 2017). 640 cm^{-1} ve 651 cm^{-1}'deki keskin pikler Co_3O_4'ün spine yapısındaki Co-O bandına ait esneme ve titreşimlerin sonucu oluşan piklerdir (Wang vd., 2014). Bu oluşum farklı orandaki rGO/Co_3O_4 nanokompozitlerinin güçlü bir şekilde biraraya geldiğini göstermiştir.

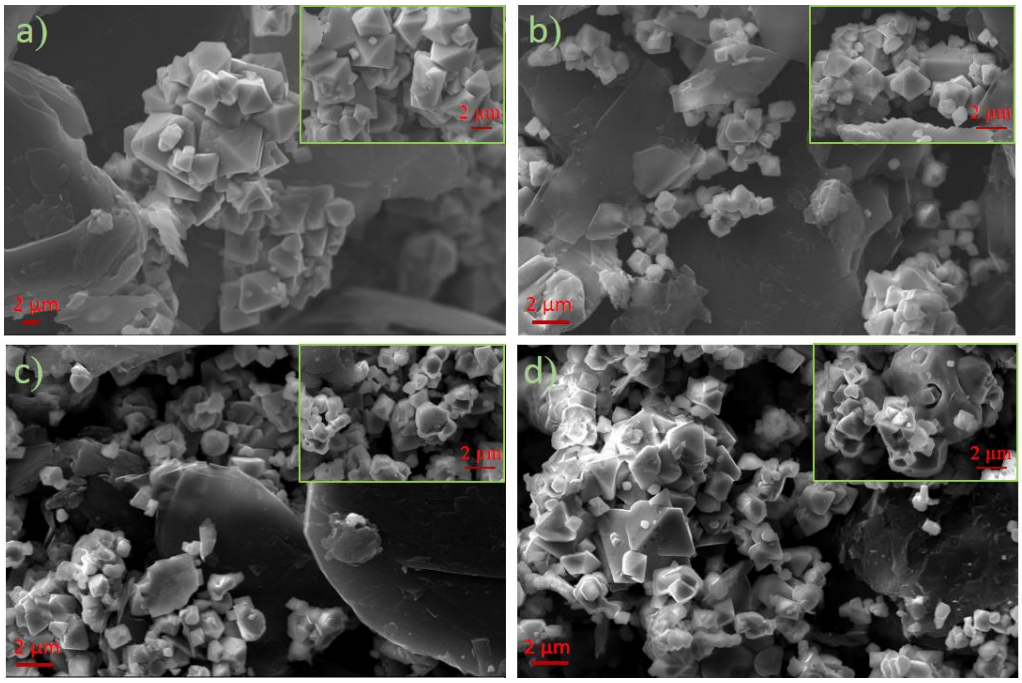


Şekil 4.29. $[rGO]_o/[Co_3O_4]$ = 1:1, 1:2, 1:5 ve 1:10 oranındaki nanokompozitlerinin FTIR-ATR spektrumu.

4.3.2. rGO/Co_3O_4 Nanokompozitlerinin SEM-EDX Ölçümü

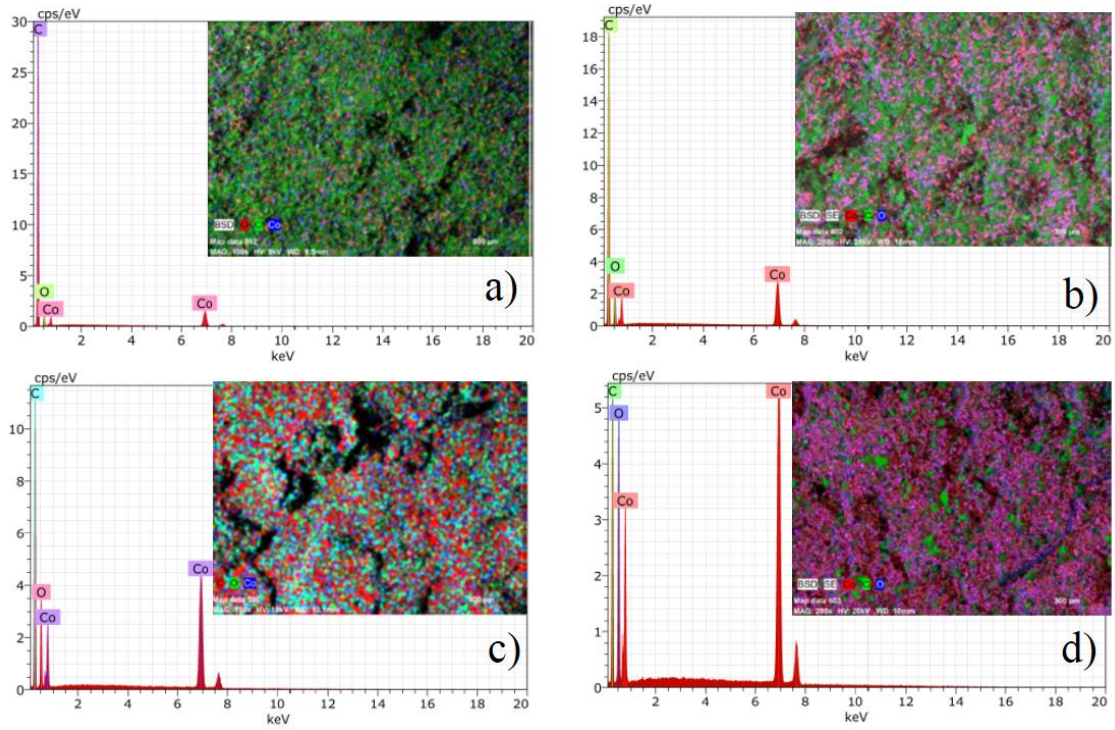
rGO/Co_3O_4 nanokompozitlerinin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri Şekil 4.30'da verilmiştir. Görüntülere bakıldığında indirgenmiş grafen oksit nano tabakaları üzerine kübik benzeri morfolojiye sahip Co_3O_4 nano parçacıklarının homejene yakın bir dağılım gösterdiği görülmektedir. Grafen tabakalarına Co_3O_4 nano partiküllerinin adsorplanması ve porlu yapılarının doldurulup sarılması grafen tabakalarının mukavemetini ve iletkenliğini arttırabilir (Kumar vd., 2014). Bu durum da

süperkapasitörlerde iyi bir iletkenlik ve elektrokimyasal performansa neden olmaktadır. Farklı orandaki nanokompozitlerde Co_3O_4 miktarının artmasıyla kümeleşmiş kübik şekillerin de arttığı SEM görüntülerinden açıkça görülmektedir.



Şekil 4.30. Farklı orandaki rGO/Co_3O_4 nanokompozitlerinin farklı büyütme oranlarından elde edilen SEM görüntüleri, **a)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$ = 1:1, **b)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$ = 1:2, **c)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$ = 1:5 ve **d)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$ = 1:10.

rGO/Co_3O_4 nanokompozitlerinin EDX analizi ile C, O, Co elementlerinin spektrumları, renkli alan görüntüleri ve yüzde element içerikleri gibi önemli parametreler Şekil 4.31 ve Çizelge 4.6'da verilmiştir. Nanokompozitlerin EDX renkli alan görüntülerine bakıldığında nanokompozitlerdeki elementlerin homojen olarak dağılım gösterdiği saptanmıştır. Nanokompozitledeki Co_3O_4 miktarının artmasıyla % C oranının azaldığı, % Co ve % O oranlarının ise giderek arttığı Çizelge 4.6'daki verilerden görülmektedir. Bu da bize Co_3O_4 nano parçacıklarının katmanlı yapıdaki indirgenmiş grafen oksit tabakalarına başarılı bir şekilde tutunduğunu göstermektedir.



Şekil 4.31. Farklı orandaki rGO/Co_3O_4 nanokompozitlerinin EDX spektrumları ve renkli alan görüntüleri, **a)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$ = 1:1, **b)** $[rGO]_o[Co_3O_4]_o$ = 1:2, **c)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$ = 1:5 ve **d)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$ = 1:10.

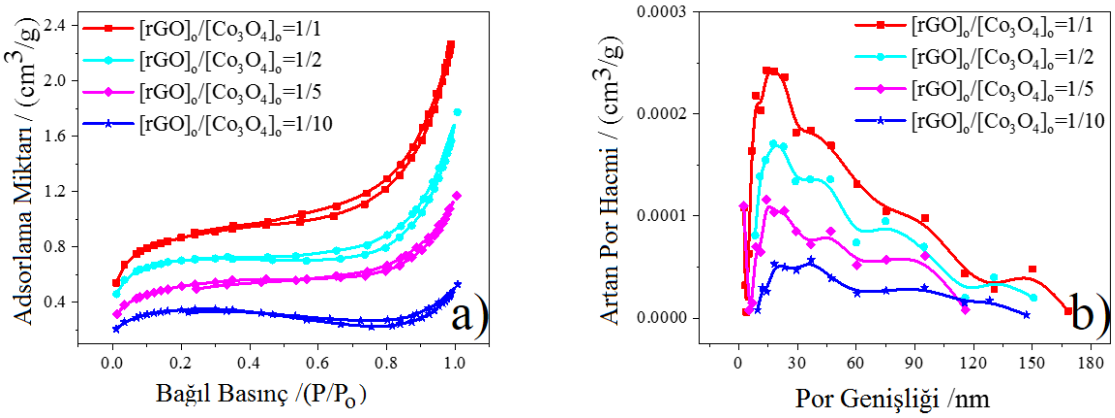
Çizelge 4.6. rGO/Co_3O_4 nanokompozitlerinin EDX sonuçları.

	rGO/Co_3O_4 nanokompozitlerin % oranları			
Elementler	**$[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$ = 1:1**	**$[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$ = 1:2**	**$[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$ = 1:5**	**$[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$ = 1:10**
C	79.65	66.88	49.70	34.02
O	9.59	14.28	18.53	21.37
Co	10.76	18.84	31.77	44.61

4.3.3. rGO/Co_3O_4 Nanokompozitlerinin BET Ölçümü

Porlu yapıya sahip farklı orandaki rGO/Co_3O_4 nanokompozitlerinin BET analiziyle elde edilen yüzey alanı, por genişliği ve hacmi gibi önemli parametreler yardımıyla çizilen grafikler Şekil 4.32 de ve diğer önemli datalar Çizelge 4.7'de sunulmuştur. Nanokompozitlerin BET analizinde Barret-Joyner Halende modeli kullanılmış ve ortalama por genişliği 3.59 nm olarak bulunmuştur. rGO/Co_3O_4 nanokompozitlerinin P/P_o değerleri 0.99 dan küçük olduğundan tip IV tipi izoterme uygundur ve mezopor yapıdadırlar (Li vd., 2016). Nanokompozitlerde artan Co_3O_4

miktarıyla yüzey alanı 3.02 m^2/g'dan 1.22 m^2/g'a, por hacmi 0.0034 cm^3/g'dan 0.0007 cm^3/g'a ve por genişliği 4.54 nm'den 2.29 nm'ye kadar düşmüştür. Bu da grafenin nanokompozitlerdeki yüzey alanını arttırarak porlu yapılara neden olduğunu ve nankompozitlere süperkapasitif madde özelliği kazandırdığını göstermektedir. Teorik olarak süperkapasitörlerin elektrokimyasal performansı elektrot ile elektrolit arasındaki iyon tranferine bağlıdır bu da yüzey alanı ile doğru orantılıdır (Li vd., 2016).



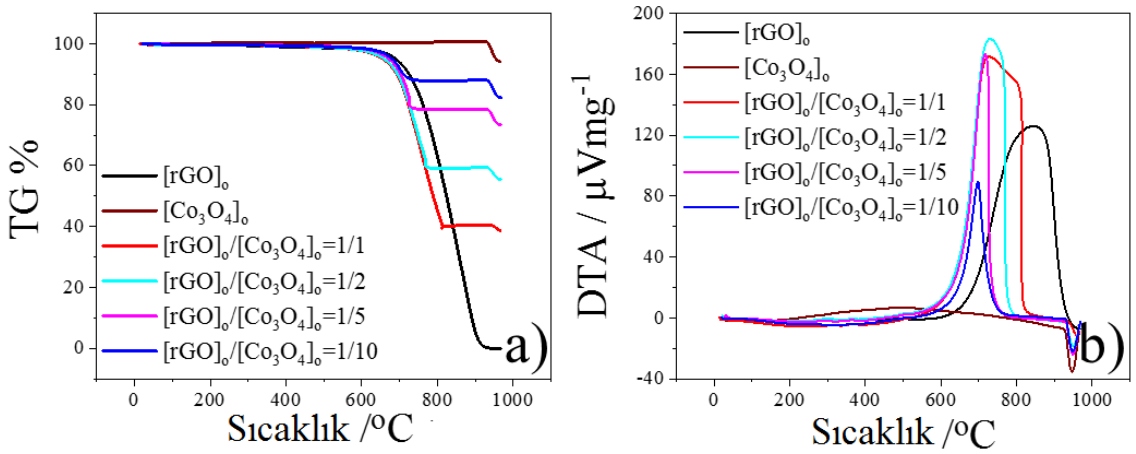
Şekil 4.32. Farklı orandaki rGO/Co_3O_4 nanokompozitlerinin BET analizleri. **a)** Nitrojen adsopsiyon-desorpsiyon dağılımı. **b)** Por hacmi ve genişliği dağılımı.

Çizelge 4.7. rGO/Co_3O_4 nanokompozitlerinin BET sonuçları.

BET parametreleri	$[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$=			
	1:1	1:2	1:5	1:10
Yüzey Alanı /m^2g^{-1}	3.02	2.43	1.84	1.22
Mikropor Alanı / m^2g^{-1}	1.37	1.40	0.54	0.54
P/P_0 (cm^3/g^{-1})	0.984	0.984	0.984	0.984
Por Hacmi / cm^3/g	0.0034	0.0024	0.0017	0.0007
Mikropor Hacmi/ cm^3/g	0.00062	0.00063	0.00023	0.00024
4V/A BET tarafından belirlenen adsorpsiyon ortalama gözenek genişliği (nm)	4.54	3.91	3.62	2.29

4.3.4. rGO/Co_3O_4 Nanokompozitlerinin TGA-DTA Ölçümü

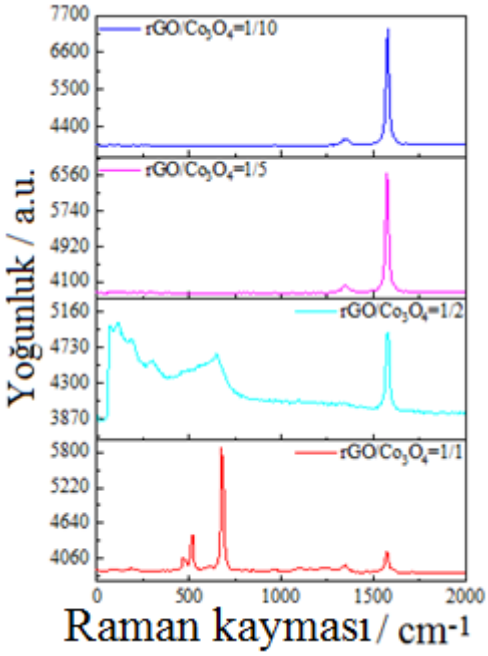
rGO, Co_3O_4 ve farklı orandaki rGO/Co_3O_4 nanokompozitlerin oda sıcaklığından başlayarak 1000^oC'ye kadar dakikada 25 ^oC artışla N_2 atmosferindeki TGA-DTA spektrumları Şekil 4.32'de verilmiştir. Nakompozitler ~200^oC'ye kadar ısıtıldığında ortalama % ~0.3 kütle kaybına uğramışlardır. Bu küçük orandaki kütle kaybı da nanokompozitler içinde adsorplanan çözücü ve sudan kaynaklanmakatadır. Co_3O_4 yüksek oranda termal stabiliteye sahip olup 1000^oC'ye yakın sıcaklıkta çok küçük oranda kütlesini kaybettiği belirlenmiştir. rGO ve nanokompozitlerin ısıtılmasıyla ~600^oC den sonraki sıcaklıklarda indirgenmiş grafen oksitteki C=O, OH ve CO_2 gruplarının çıkmasıyla hızlı kütle kayıpları gerçekleşmiştir (Xu vd., 2008). Bu kütle kayıpları ~950^oC'ye kadar sürmüş daha sonra stabil hale gelmiştir. Maddelerin 1000^oC'e kadar ısıtılması sonucunda kalan kütle yüzde oranları, Co_3O_4 %94, $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$ = 1:1 % 40, $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$ =1:2 % 59.2, $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$ =1:5 % 78.4 ve $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$ = 1:10 % 87.9 olarak bulunmuştur. Nanokompozitlere Co_3O_4 ilavesiyle termal dayanımlarının arttığı sonucuna varılmıştır. Şekil 4.32-b'de maddelerin sıcaklığa göre termogram değişimleri verilmiştir. Eğrilerin aşağı yönlü olması reaksiyonun endotermik olduğunu, yukarı yönlü ise ekzotermik olduğunu gösteririr. 200 ^oC civarında maddelerdeki nem ve reaksiyon sonucu kalan çözücülerin uzaklaştırılması için enerji harcanacağından endotermik reaksiyonun gerçekleştiği görülmektedir. 600 ^oC'den sonra maddelerde hızlı kütle kayıplarının gerçekleşmesiyle şiddetli egzotermik reaksiyonların gerçekleştiği tespit edilmiştir.



Şekil 4.33. rGO, Co_3O_4 ve farklı orandaki rGO/Co_3O_4 nanokompozitlerinin TGA-DTA analizleri. **a)** Sıcaklık artışına göre % ağırlık kayıpları. **b)** Sıcaklığa göre termogram değişimi.

4.3.5. rGO/Co_3O_4 Nanokompozitlerinin Raman Ölçümü

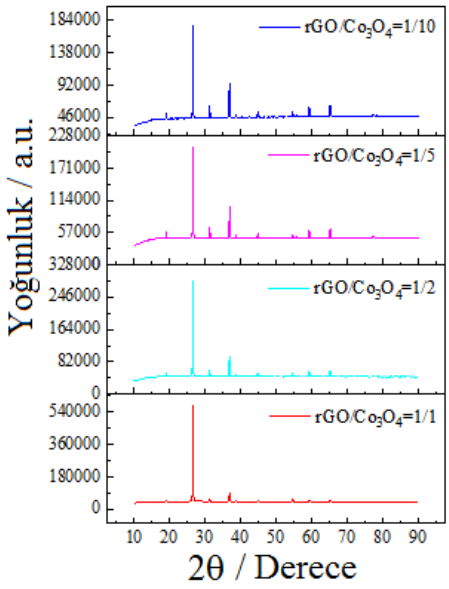
$[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$ = 1:1, 1:2, 1:5 ve 1:10 oranındaki nanokompozitlerin Raman pikleri Şekil 4.33'te verilmiştir. 1351 cm^{-1} ve 1571 cm^{-1}'deki D ve G bandları rGO'nun sp^3 C atomlarının titreşimi ve sp^2 C atomunun E_{2g} fonunu gösterir (Wang vd., 2017). Ayrıca 466, 520, ve 676 cm^{-1} pikleri Co_3O_4'in tipik titreşim pikleridir (Lin vd., 2016). $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$=1:1, 1:2, 1:5, 1:10 nanokompozitlerinin I_d/I_g oranları sırasıyla 0.25, 0.044, 0.054, 0.057 olarak bulunmuştur. Nanokompozitlerdeki Co_3O_4 konsantrasyonunun artmasıyla I_d/I_g oranları azalmaktadır bu da grafen tabakalarda meydana gelen kırışıklıklardan kaynaklanabilir (Cai vd., 2015). Raman spektrumları, sp^2 C atomları ağının yeniden oluşturulduğunu ve rGO nanotabakalarının elde edildiğini doğrulamaktadır.



Şekil 4.34. Farklı orandaki rGO/Co_3O_4 nanokompozitlerinin Raman spektrumları.

4.3.6. rGO/Co_3O_4 Nanokompozitlerinin XRD Ölçümü

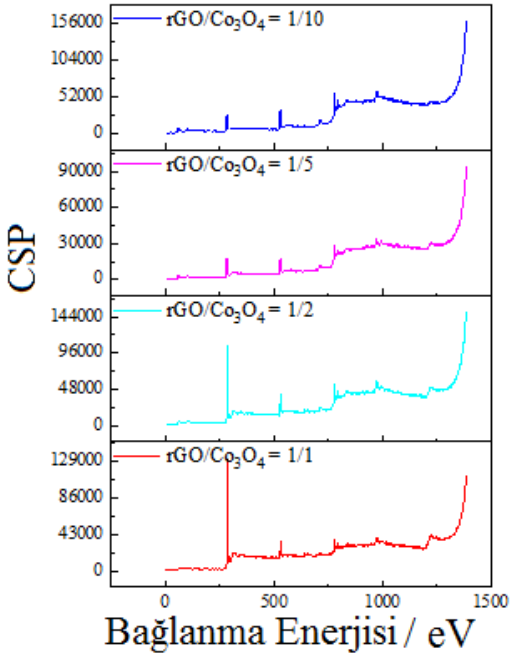
Farklı orandaki rGO/Co_3O_4 nanokompozitlerinin açıkça ayırt edilen XRD pikleri Şekil 4.34'te verilmiştir. $[rGO]_o[Co_3O_4]_o$=1:1; 1:2; 1:5 ve 1:10 nanokompozitlerinden gözlemlenen XRD tepe noktaları sırasıyla 2θ=19.1°, 26,6° 31.5°, 36.8°, 44.9°, 54.7°, 59,5°, 64,4° ve 77.6°'dir. XRD sonuçlarında elde edilen 2θ= 26.6° and 44.9°'daki keskin pikler nanokompozitlerin yapısındaki rGO'dan ileri gelmektedir (Liu vd., 2013). Literatürde 2θ= 42.36'da ikinci bir pik bulunmuştur (Pan vd., 2016). Bu farklılık nanokompozitlerde Co_3O_4 konsantrasyonunn artmasından kaynaklanmakta olduğu düşünülmektedir. 2θ= 26.6°'daki kırınım zirvesi grafen oksit yapısındaki grafit için karakteristiktir ve d boşluğu 3.34 A°'dür. Bu karbon nano yapısında epoksi ve karbonil fonksiyonel grupları yapının ortasında toplanmıştır.



Şekil 4.35. Farklı orandaki rGO/Co_3O_4 nanokompozitlerinin XRD spektrumları.

4.3.7. rGO/Co_3O_4 Nanokompozitlerinin XPS Ölçümü

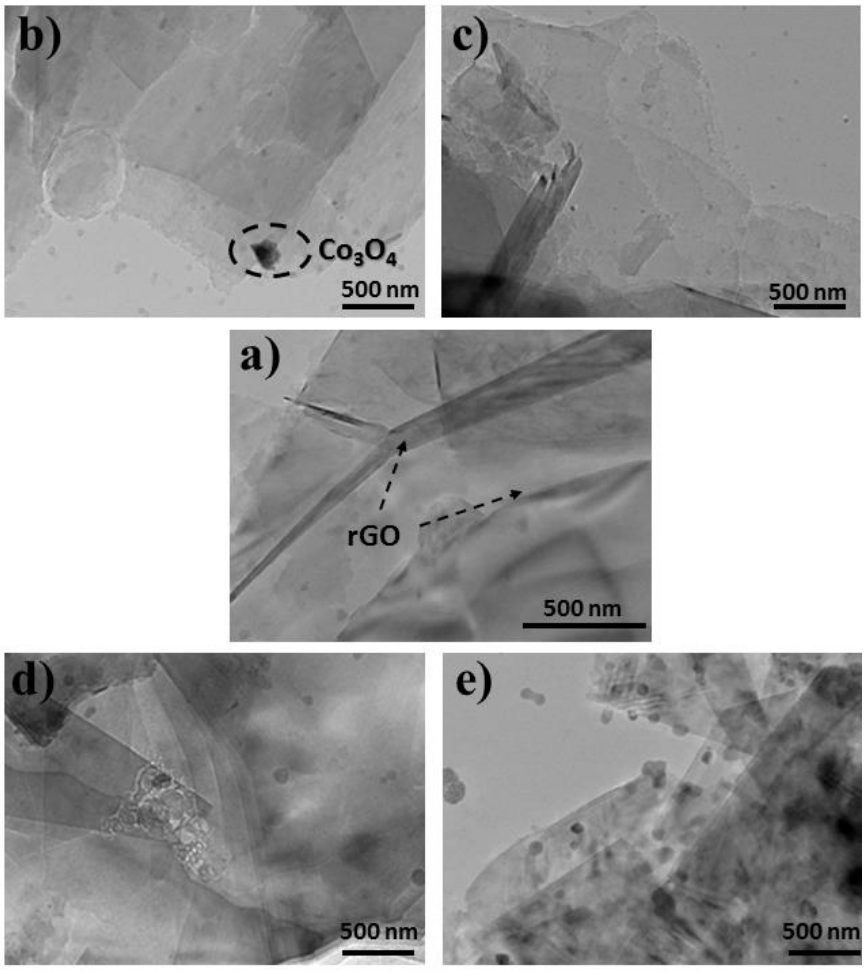
Farklı orandaki rGO/Co_3O_4 nanokompozitlerinin XPS spektrumları Şekil 4.35'te verilmiştir. $rGO]_o/[Co_3O_4]_o$= 1:1, 1:2, 1:5, 1:10 nanokompozitlerinin C-C bağlarının 283.9 eV, 284.2 eV, 281 eV, and 281.4 eV'de (1s) C'ların keskin dört zirvesi görülmektedir (Dai vd., 2014). Özellikle $rGO]_o/[Co_3O_4]_o$= 1:1, 1:2 oranlı nanokompozitlede C oranının diğer nanokompozitlere göre yüksek olmasının da etkisiyle pikler daha keskindir. C_{1s} carbon atomlarının fonksiyonel gruplara göre XPS spektrumları üç gruba ayrılır. Bunlar 282.3 eV'da sp^2 C atomlarının piki, 283.9 eV epoksi piki ve 286.9eV'da karbonil pikidir. Farklı orandaki nanokompozitlerin Co $2p_{3/2}$ and Co $2p_{1/2}$ pikleri, $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$= 1:1 için ~779.4 eV ve 797.5 eV, $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$= 1:2 için 780.2 ve 795.6 eV, $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$= 1:5 için 778.7 ve 793.2 eV ve $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$= 1:10 için 777 ve 796 eV olarak bulunmuştur. Co $2p_{1/2}$ ve Co $2p_{3/2}$ arasındaki 15.4 eV'luk spin kayma değerleri Co^{+2} ve Co^{+3}'ün birarada bulunduğunu göstermektedir (Zhi vd., 2018).



Şekil 4.36. Farklı orandaki rGO/Co_3O_4 nanokompozitlerinin XPS analizleri.

4.3.8. rGO/Co_3O_4 Nanokompozitlerinin TEM Ölçümü

rGO ve farklı orandaki rGO/Co_3O_4 nanokompozitlerinin partikül boyutlarını belirlemek için 500 nm'de çekilmiş TEM görüntüleri Şekil 4.36'da verilmiştir. rGO'nun tabakalı ve dalgalı morfolojisi Şekil 4.36-a'da görülmektedir. TEM görüntülerinde ~60 nm boyutunda Co_3O_4 nanopartiküllerinin rGO tabakaları üzerinde dağılımı görülmektedir. Çok ince yapıdaki Co_3O_4 nano parçacıklarının grafen tabakalarının iki tarafında da homojen bir şekilde tutunabilmiştir (Sagadevan vd., 2020). Nanokompozitlerde farklı oranda Co_3O_4 artışı TEM görüntüleri ile de desteklenmektedir.

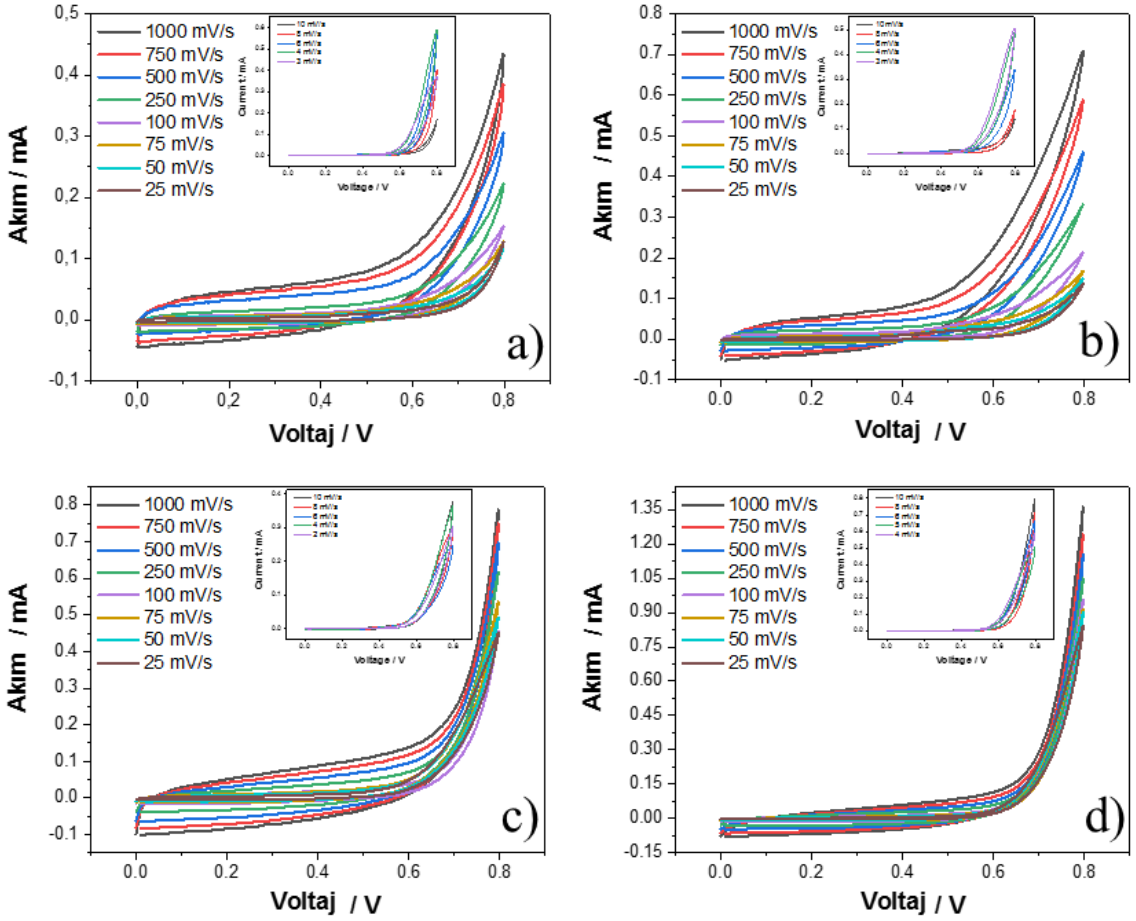


Şekil 4.37. rGO ve farklı orandaki rGO/Co_3O_4 nanokompozitlerinin TEM görüntüleri **a)** rGO, **b)** $[rGO]_o[Co_3O_4]_o$= 1:1 **c)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$= 1:2, **c)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$= 1:5 ve **d)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$ = 1:10.

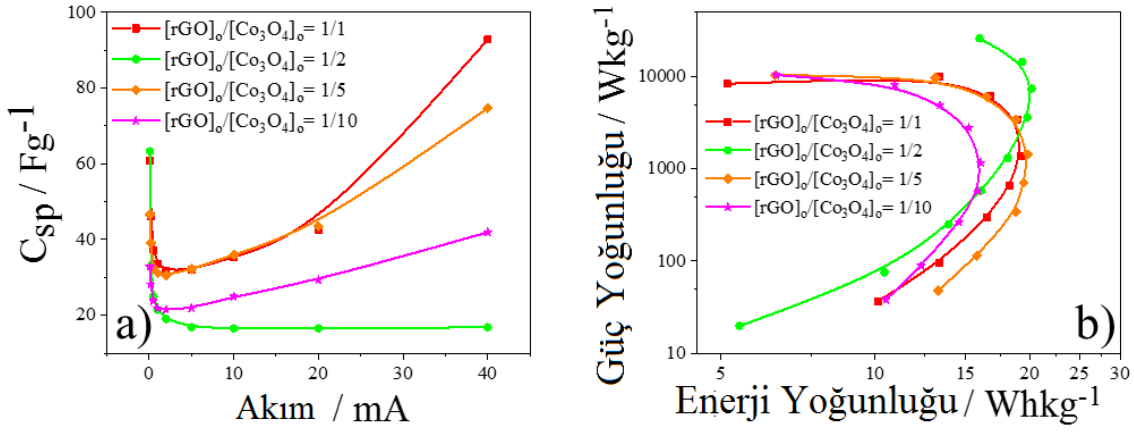
4.3.9. rGO/Co_3O_4 Nanokompozitlerinin DV Ölçümü

$[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$= 1:1, 1:2, 1:5 ve 1:10 oranındaki nanokompozitlerin 3M KOH elektrolitinde 0-0.8 V potansiyel pencere ve 2-1000 $mVxs^{-1}$ tarama hızında DV ölçümleri gerçekleştirilmiş olup elde edilen verilerden çizilen grafikler Şekil 4.37'de gösterilmiştir. Nanokompozitlerden DV yöntemiyle elde edilen en yüksek kapasitans değeri $[rGO]_o[Co_3O_4]_o$=1:2 oranından 2 mV/s tarama hızında C_{sp}=115.35 F/g olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan diğer nanokompozitlerin kapasitans değerleri $[rGO]_o[Co_3O_4]_o$=1:1 için C_{sp}=68.96 F/g, $[rGO]_o[Co_3O_4]_o$=1:5 için C_{sp}=64.90 F/g ve $[rGO]_o[Co_3O_4]_o$=1:10 için C_{sp}=58.04 F/g olarak bulunmuştur. Saf Co_3O_4'ün tek başına kapasitans değeri ise 3 mV/s tarama hızında C_{sp}= 67.23 F/g olarak bulunmuştur. Tarama

hızının 6'dan 1000 mV/s artmasıyla spesifik kapasitans değerleri çok fazla değişmez. Genelde daha düşük kapasitans değerleri elde edilir. Tarama hızının düşmesiyle kapasitans değerleri de yükselmektedir. Farklı tarama hızlarında alınan DV grafiklerinden rGO/Co_3O_4 nanokompozitlerinin literatürdekilere benzer tersinir özelliğe sahip olduğu görülmektedir (Ramesh vd., 2018). rGO/Co_3O_4 nanokompozitlerinin DV grafikleri diktörtgen şekline benzememektedir bu da nanokompozitlerin pseudokapasitif özellikler taşıdığı sonucuna varılır.



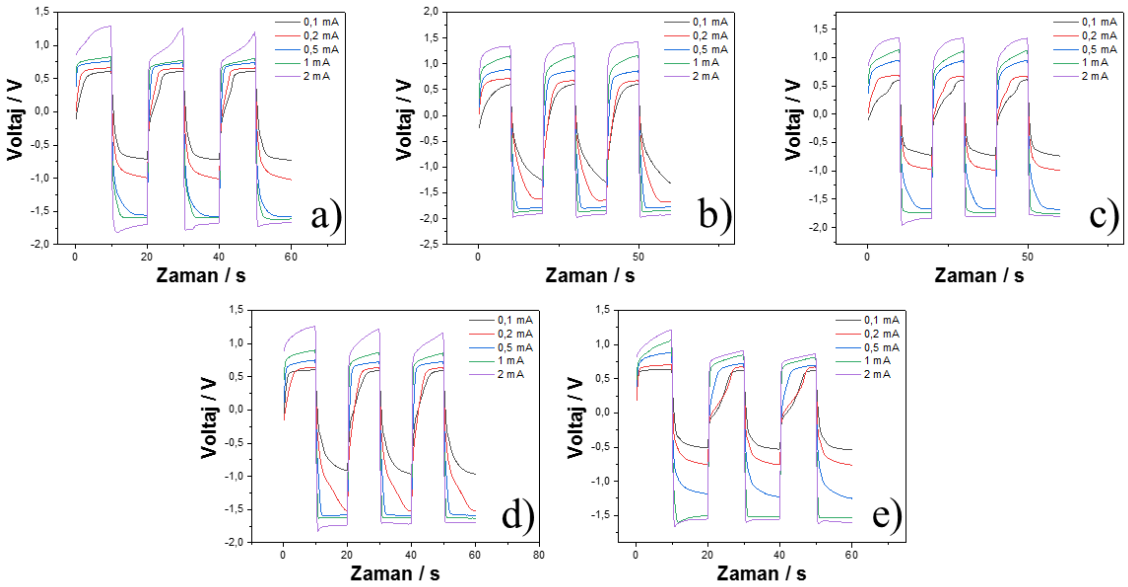
Şekil 4.38. Farklı orandaki rGO/Co_3O_4 nanokompozitlerinin DV ölçümü. **a)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$=1:1, b) $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$=1:2, **c)** $[rGO]_o[Co_3O_4]_o$=1:5 ve **d)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$=1:10.



Şekil 4.39. Farklı orandaki rGO/Co_3O_4 nanokompozitlerinin DV ölçümlerinden elde edilen **a)** C_{sp}-akım grafiği ve **b)** Enerji ve Güç yoğunluğu grafiği.

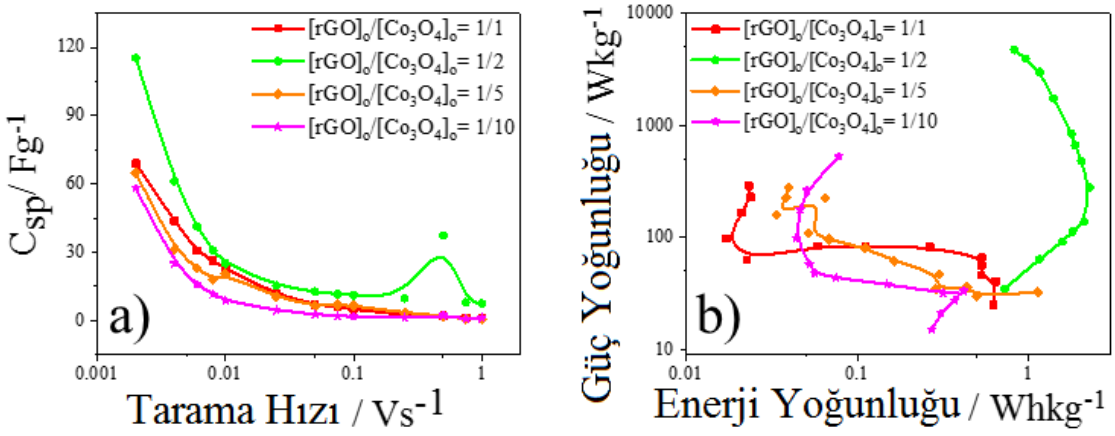
4.3.10. rGO/Co_3O_4 Nanokompozitlerinin GCD Ölçümü

Farklı orandaki rGO/Co_3O_4 nanokompozitlerinin 0.1, 0.2, 0.5, 1 ve 2 mA sabit akımda ve 3M KOH elektroliti kullanılarak GCD ölçümleri gerçekleştirilmiş olup elde edilen veriler yardımıyla çizilen grafikler Şekil 4.39'da verilmiştir. Elde edilen en yüksek spesifik kapasitans değerleri $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$=1:1 için 40 mA tarama hızında C_{sp}= 92.8 F/g olarak bulunmuştur. Diğer spesifik kapasitans değerleri, $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$=1:2 için 0.1 mA sabit akımda C_{sp}=63.3F/g, $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$=1:5 için 40 mA sabit akımda C_{sp}=74.7 F/g ve $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$=1:10 için 40 mA sabit akımda C_{sp}=41.94 F/g olarak hesaplanmıştır. Elektrod yüzeyinde düşük iyon etkisi nedeniyle spesifik kapasitans değerlerinde bir düşüş gözlenmiştir (Li vd., 2011).



Şekil 4.40. Co_3O_4 ve farklı orandaki rGO/Co_3O_4 nanokompozitlerinin GCD ölçümlerinden elde edilen grafikler. **a)** Co_3O_4, **b)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$=1:1, **c)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$=1:2, **d)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$=1:5 ve **f)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$=1:10.

Elde edilen en yüksek enerji ve güç yoğunluğu değerleri $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$=1:2 nanokompozitinde 10 mA akım yoğunluğunda *E*=20.15 Wh/kg ve 40 mA akım yoğunluğunda *P*=26140 W/kg olarak bulunmuştur. Nanokompozitlerden elde edilen diğer enerji yoğunluğu değerleri ise $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$=1:1 için 2 mA sabit akımda *E*=19.2 Wh/kg, $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$=1:5 için 2 mA sabit akımda 19.85 Wh/kg ve $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$=1:10 oranı için 2 mA sabit akımda 16.07 Wh/kg değerleri elde edilmiştir.



Şekil 4.41. Farklı orandaki rGO/Co_3O_4 nanokompozitlerinin GCD ölçümlerinden elde edililen **a)** C_{sp}-tarama hızı grafiği ve **b)** Enerji ve güç yoğunluğu grafiği.

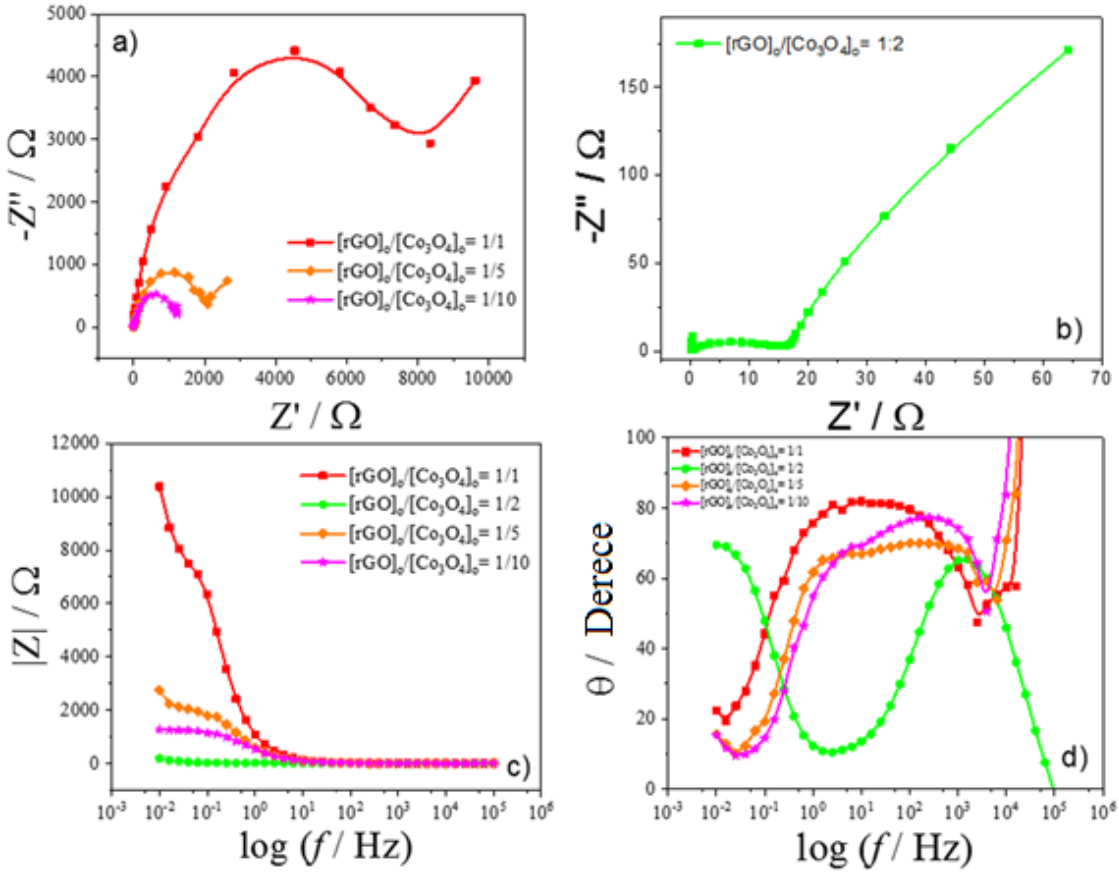
4.3.11. rGO/Co_3O_4 Nanokompozitlerinin EIS Ölçümü

EIS ölçümleriyle sonucunda nanokompozitlerin film/elektrolit ara yüzünde, şarj transferi, spesifik kapasitans, çift katmanlı kapasitans, faz açısı ve iletkenlik gibi önemli parametre değerlerine bakılarak elektrik özellikleri aydınlatılmaktadır (Hoshi vd., 2015). Farklı orandaki rGO/Co_3O_4 nanokompozitlerinin EIS sonuçlarından elde edilen verilerle çizilen grafikler Şekil 4.41'de verilmiştir. Nanokompozitlerin Şekil 4.41a'daki Nyquist grafiği verilerinden elde edilen spesifik kapasitans degerleri sırasıyla, $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$=1:1 için C_{sp}=0.004 F/g, $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$=1:2 için C_{sp}=0.092 F/g, $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$=1:5 için C_{sp}=0.022 F/g ve $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$=1:10 için C_{sp}=0.045 F/g olarak hesaplanmıştır.

Nanokompozitlerin Şekil 4.41c'deki Bode-magnitude grafiğinden elde edilen çift tabaka kapasitans değerlerin en yükseği $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$=1:2 nanokompozitte C_{dl}= 8.27×10^{-3} F/g olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan diğer nanokompozitlerin çift tabaka kapasitans değerleri $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$= 1:1 için C_{dl}= 7.3×10^{-4} F/g, $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$= 1:5 için 9.66×10^{-4} F/g ve $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$= 1:10 için 1.31×10^{-3} F/g olarak hesaplanmıştır.

Farklı orandakiş nanokompozitlerin Bode-faz grafiği Şekil 4.41d'de verilmiştir. Süperkapasitörlerde faz açısı (θ) 90°'e yaklaşması ideal süperkapasitör olarak tanımlanır (Wang vd., 2009). Nanokompozitlerde elde edilen en yüksek faz açısı ise $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$= 1:1 nanokompozitinde θ= 81.54° olarak bulunmuştur.

Nanokompozitlerdeki diğer faz açıları, $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$= 1:2 için θ= 65.09°, $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$= 1:5 için θ= 69.32° ve $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$= 1:10 için θ=77.89° değerleri elde edilmiştir.

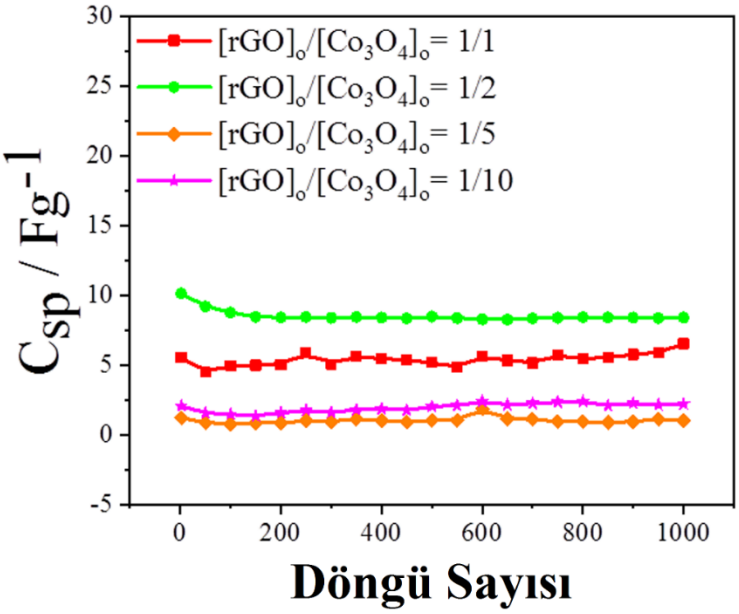


Şekil 4.42. Farklı orandaki rGO/Co_3O_4 nanokompozitlerinin EIS ölçümleri. **a)** Nyquist grafiği, **b)** $[rGO]_o[Co_3O_4]_o$=1:2 oranındaki nanokompozitin Nyquist grafiği, **c)** Bode-magnitude grafiği, **d)**Bode-faz grafiği.

4.3.12. rGO/Co_3O_4 Nanokompozitlerinin Stabilite Ölçümü

DV yöntemiyle elde edien $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$=1:1, 1:2, 1:5 ve 1:10 oranındaki nanokompozitlerin 1000 döngüdeki kapasitans korumalarını gösteren grafik Şekil 4.42'de verilmiştir. Nanokompozitlerin stabilite deneyleri 0-0.8V potansiyel pencerede ve 100 mV/s tarama hızında 3M KOH elektrolidi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Nanokompozitlerin 1000 döngü sonucundaki kapasitans koruma yüzdeleri $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$=1:1 için % 111.7, $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$=1:2 için % 81.8, $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$=1:5 için % 88.5 ve $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$=1:10 için % 106.1 olarak

bulunmuştur. $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$=1:1 ve 1:10 oranlarındaki nanokompozitlerde 1000 defa şarj-deşarj sonunda sırasıyla % 11.7 ve % 6.1 oranında kapasitans artışı gerçekleşmiştir. Bu da süperkapasitörün stabilite deneylerinde sürekli şarj deşarj oluşumu sonucunda elektrotların aktifliğinin ve ıslatılabirliğinin artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Shieh ve Duffy, 2002).



Şekil 4.43. Farklı orandaki rGO/Co_3O_4 nanokompozitlerinin DV yöntemiyle elde edilen döngü kararlılığı grafiği.

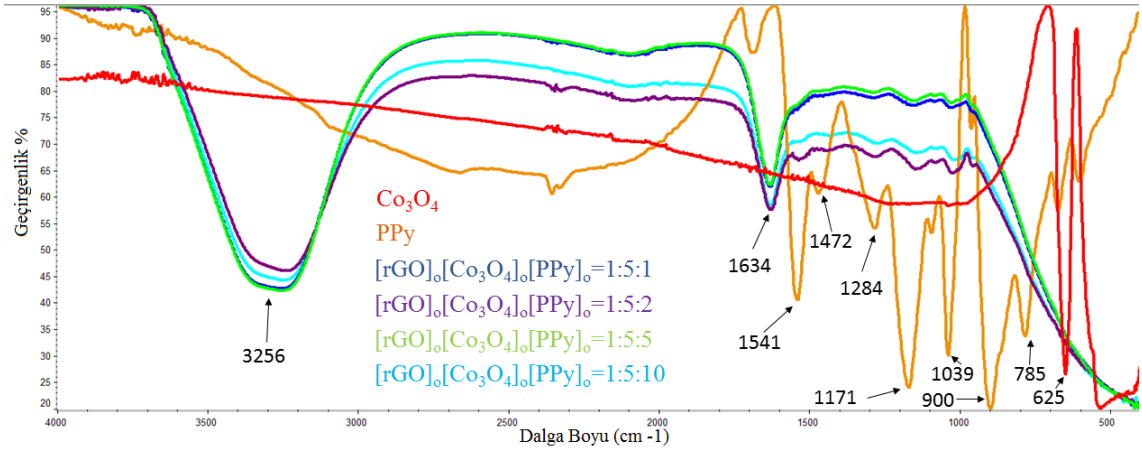
4.4. rGO/Co_3O_4/PPy Nanokompozitlerinin Sentezi

1mL polyetilen glikol, 45 mg grafen oksit(GO) ve 6mL etil alkol erlende karıştırılarak oda sıcaklığında 2 saat ultrasonikasyon yapıldı ve kahverengi-siyah kolloid çözelti elde edildi. Daha sonra çözeltiye 200 mg Co_3O_4 ve 400 µL pirol monomeri ilave edilerek 15 dakika ultrasonikasyon yapıldı. Çözeltiye 2mmol P-toluen sülfonik asit ilave edilerek sıcaklık 5 C°'in altında tutularak 15 dakika magnetik karıştırıcıda karıştırmaya devam edildi. Nanotabakaların arasında iletken polimerin bulunmasıyla grafen nanotabakalarının ve ayırıcının toplanması önlenmiş olur (Rajagopalan vd., 2015). Tüm karışım ağırlığının %1'i kadar karbon siyahı çözeltiye eklendi. Ayrı bir beherde 0.3M $FeCl_3.6H_2O$ hazırlandı ve 40 mL damla damla çözeltiye eklendi (Başlatıcı). Katı-sıvı süspansiyon çözeltisinin sıcaklığı 5 C°'in altında tutularak 2 saat boyunca magnetik

karıştırıcıda karıştırıldı. Daha sonra çözelti, 22 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılarak polimerleşmenin gerçekleşmesi sağlandı. Polimerleşme sonrası çözelti 0.5M NaOH ile pH~9'ayarlanarak mikrodalga fırında çözelti 180W 10 dakika boyunca mikrodalga ışınlarına maruz bırakılarak grafen oksitin, indirgenmiş grafen oksite (rGO) dönüşmesi sağlandı. Bu sayede rGO/Co_3O_4/PPy nanokompoziti elde edildi. Katı süzgeç kağıdından süzüldü, ultra saf su ve etanol ile birçok defa yıkayarak etüvde kurutuldu. Pirol konsantrasyonu hesaplanarak aynı yolla $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o[PPy]$=1:5:1; 1:5:2; 1:5:5 ve 1:5:10 nanokompozitleri elde edildi.

4.4.1. rGO/Co_3O_4/PPy Nanokompozitlerinin FTIR-ATR Ölçümü

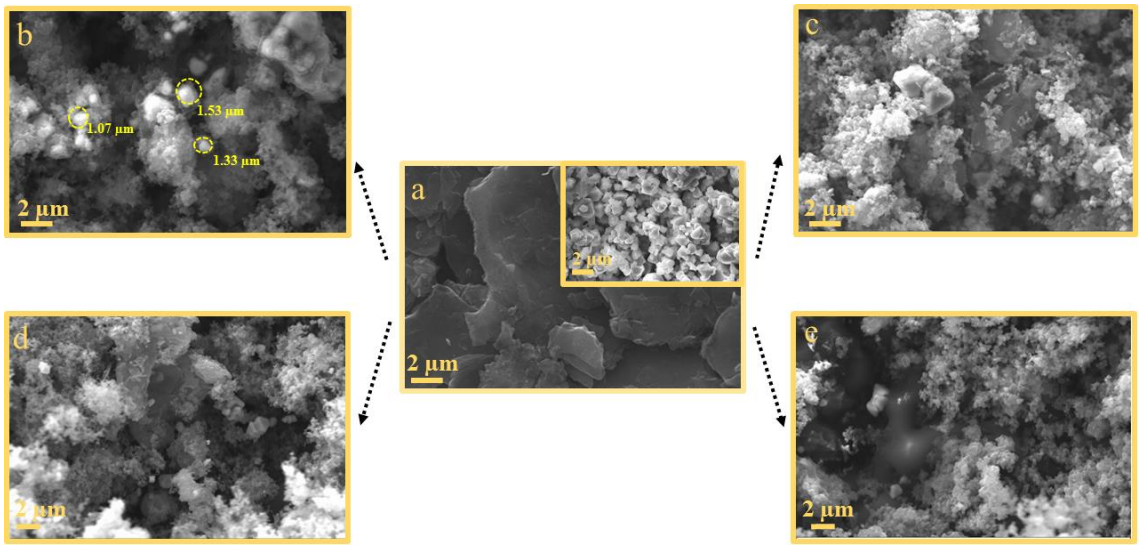
Co_3O_4, PPy ve farklı orandaki rGO/Co_3O_4/PPy nanokompozitlerinin FTIR-ATR spektrumları sonucunda elde edilen krakteristik pikler Şekil 4.43'te verilmiştir. 1634 cm^{-1} dalga boyundaki pik garfen oksitin C=C bağlarının sonucudur (Xu vd., 2009) 3256 cm^{-1}'deki pik grafen oksitin -OH titreşim piki (Wang vd., 2003), 1152 cm^{-1}'deki pik C-N gerilme ve ttireşim piki (Zuo vd., 2016) ve 1028 cm^{-1}'deki pik ise epoksi (C-O-C) gerilme pikidir. 960 cm^{-1}'de pik, polipirol halkasının karakteristik N-H sallanma pikidir (Zhou vd., 2018). 1540 ve 1286 cm^{-1}'deki pikler polimer halkasının titreşim bandındaki C-N gerilmeleridir (Si vd., 2011). 1634 cm^{-1}'deki pik, grafen oksit tabakalarının iskelet yapısındaki C=C titreşşimleridir. 570 ve 652 cm^{-1}'ise Co_3O_4'ün Co-O titreşimleri sonucu elede ediler piklerdir (Dong vd., 2007).



Şekil 4.44. Co_3O_4, PPy ve farklı orandaki rGO/Co_3O_4/PPy nanokompozitlerinin FTIR-ATR spektrumları.

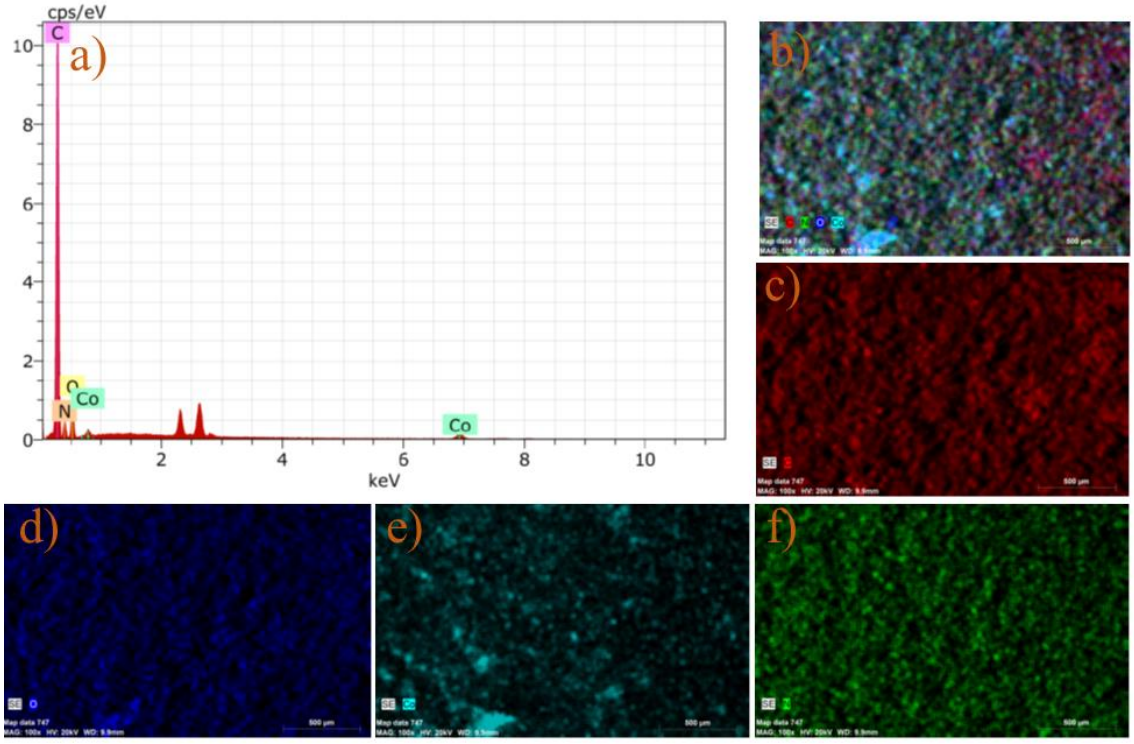
4.4.2. rGO/Co_3O_4/PPy Nanokopozitlerinin SEM-EDX Ölçümü

rGO, Co_3O_4 ve farklı orandaki rGO/Co_3O_4/PPy nanokompozitlerinin SEM görüntüleri Şekil 4.44'te gösterilmiştir. Görüntülerde, rGO nanotabakalarının Co_3O_4 nanoparçacıkları ve kar tanesine benzer beyaz PPy iletken polimeri tarafından çevrelendiği açıktır. rGO tabakaları, Van der Waals kuvvetlerinin etkisiyle geri dönüşümü mümkün olmayan yığılma ve topaklanma eğilimindedirler (Li vd., 2008). PPy iletken polimerinin çoğunun homojen olmayan bir şekilde rGO/Co_3O_4/PPy nanotabakalarının iki tarafında da bulunduğu görüntülerde mevcuttur. Co_3O_4'in partikül boyutu 1.07 µm ile 1.53 µm arasında değişmektedir. Küçük küp benzeri morfolojiye sahip Co_3O_4 şekilleri Şekil 4.44a'da görülmektedir. Co_3O_4 nanoparçacıkları, rGO ve PPy arasında iyi yüzey morfolojisi sağlamasıyla süperkapasitör cihazının iyon transferinin gerçekleşmesini sağlar (Jang vd., 2018).



Şekil 4.45. rGO, saf Co_3O_4 ve farklı orandaki rGO/Co_3O_4/PPy nanokompozitlerinin SEM görüntüleri. **a)** rGO, inset: saf Co_3O_4, **b)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$=1:5:1, **c)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$=1:5:2, **d)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$=1:5:5 ve **e)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o[Py]_o$=1:5:10.

$[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$=1:5:1 oranındaki nanokompozitinin EDX spektrumu, renkli alan görüntüleri ve farklı orandaki rGO/Co_3O_4/PPy nanokompozitlerinin % element içerikleri Çizelge 4.8. ve Şekil 4.45'te verilmiştir. EDX haritalama analizi, elektrod yüzeyinde nanokompoziti oluşturan elementlerin düzgün ve homojen dağılımını görmek için yapılmaktadır.



Şekil 4.46. $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$=1:5.1 nanokompozitinin EDX spektrumu ve renkli alan görüntüleri, a) $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$=1:5:1, b) C,N,O ve Co elementleri, C elementi, d) O elementi, e) Co elementi ve f) N elementi.

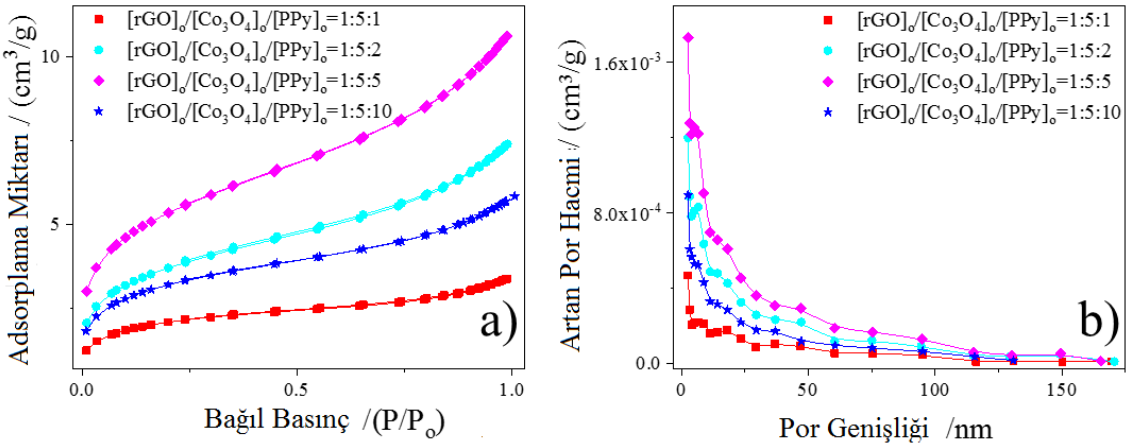
Nanokompozitlerde PPy halkasından (C_4H_5N) kaynaklı N elementi yüzdesi $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$=1:5:1 için % 16.6 iken $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$=1:5:10 oranında % 26.3' a kadar çıkmıştır. Bu durum, PPy'nin rGO/Co_3O_4/PPy malzemelerine katıldığının kanıtıdır. rGO/Co_3O_4/PPy nanokompozitlerindeki Oksijen elementi hem rGO hem de Co_3O_4'dan gelmektedir. Nanokompozitlere PPy'nin girmesiyle toplam kütle miktarı arttığından Co elementinin % ağırlığı giderek azalmıştır.

Çizelge 4.8. rGO/Co_3O_4/PPy nanokompozitlerinin EDX sonuçları

	rGO/Co_3O_4/PPy nanokompozitlerin % oranları			
Elementler	**$[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$ 1:5:1**	**$[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$= 1:5:2**	**$[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$= 1:5:5**	**$[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$= 1:5:10**
C	55.5	55.8	60.8	56.3
O	17.1	18.7	18.3	14.1
N	16.6	17.2	16.5	26.3
Co	10.8	8.3	4.4	3.3

4.4.3. rGO/Co_3O_4/PPy Nanokompozitlerinin BET Ölçümü

Por analizleri, teorik adsorpsiyon izotermleri ve deneysel Brunauer-Emmet-Teller (BET) analizlerinden elde edilen verilerden hesaplanmıştır. Nanokompozitlerin gözenek boyutu dağılımını belirlemek için desorpsiyon izotermleri ve Barret-Joyner-Halenda (BJH) modeli kullanılmıştır (Jyothibasu vd., 2021). Nanokompozitlerin, nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon dağılımı ve por hacmi ve genişliği dağılımı grafikleri ve elde edilen BET parametreleri Çizelge 4.9 ve Şekil 4.45'de verilmiştir. rGO/Co_3O_4/PPy nanokompozitlerinin tamamı BET analizinden önce 150 C°'de 10 saat N_2 gazı ile degaz işlemine maruz bırakılmış ve daha sonra BET analizleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.47. Farklı orandaki rGO/Co_3O_4/PPy nanokompozitlerinin BET analizleri. **a)** Nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon dağılımı, **b)** Por hacmi ve genişliği dağılımı.

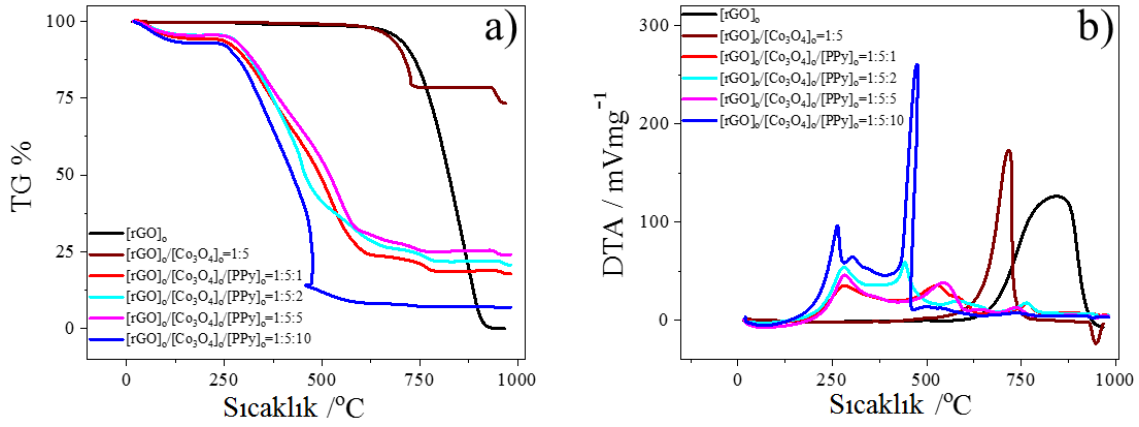
Azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri, mezopor gözenekli olup tip (IV) yani (Brunauer-Deming-Deming-Teller (BDDT) sınıfındandır. Mezogözenekli partiküller, hem gözeneklere nüfuz eden elektrolit içinde dağılır hem de şarj-deşarj prosesleri boyunca hacim değişimi ve düşük direnç sağlayarak verimi arttırmaktadırlar (Yin vd., 2016).

Çizelge 4.9. rGO/Co_3O_4/PPy nanokompozitlerinin BET sonuçları.

BET parametreleri	$[rGO]_o/[Co_3O_4]_o[PPy]_o$=			
	1:5:1	1:5:2	1:5:5	1:5:10
Yüzey Alanı /m^2g^{-1}	7.42	13.37	19.24	11.47
Mikropor Alanı / m^2g^{-1}	2.13	1.90	3.03	2.35
P/P_0 (cm^3/g^{-1})	0.984	0.984	0.984	0.984
Por Hacmi / cm^3/g	0.0052	0.0113	0.0163	0.0088
Mikropor Hacmi/ cm^3/g	0.0009	0.0007	0.0012	0.0009
4V/A BET tarafından belirlenen adsorpsiyon ortalama gözenek genişliği (nm)	2.80	3.39	3.39	3.06

4.4.4. rGO/Co_3O_4/PPy Nanokompozitlerinin TGA-DTA Ölçümü

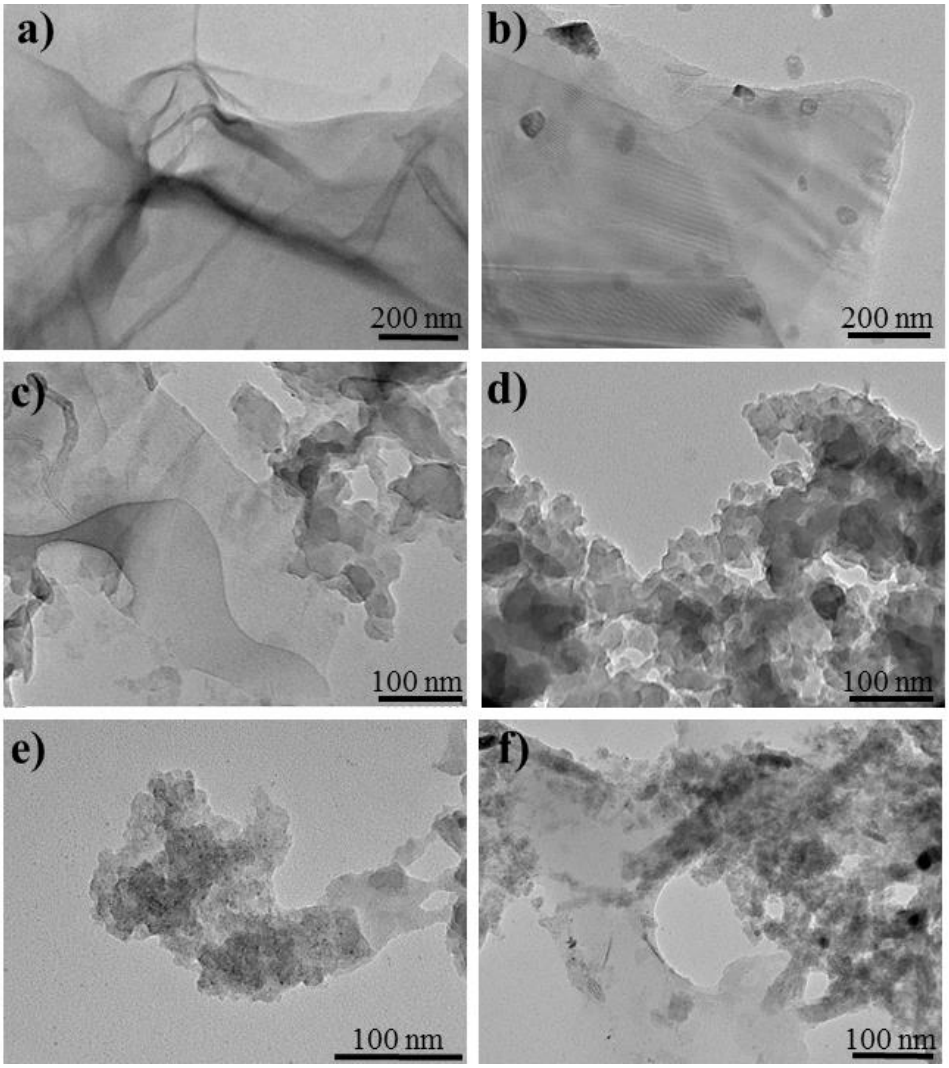
Farklı orandaki rGO/Co_3O_4/PPy nanokompozitlerinin 1000 ºC'e kadar olan kütle kayıpları ve termogram değişimleri Şekil 4.46'da verilmiştir. $rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$ = 1:5:1, 1:5:2, 1:5:5 ve 1:5:10 nanokompozitlerinin 25 ºC'den ~200 ºC olan sıcaklık artışında meydana gelen kütle kayıpları absorplanan sudan kaynaklanmaktadır (Parnell vd., 2019). ~250 ºC sıcaklıktan sonra ~600ºC 'e kadar nanokompozitlerin kütle kayıpları hızlı bir şekilde artış göstermiştir. Bu da PPy'nin hızlı bir şekilde bozulmasından kaynaklanmaktadır. rGO ve $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$= 1:5 oranındaki nanokompozit ~600 ºC'e kadar termal kararlılık göstermektedir. rGO, 600 ºC'den 944 ºC' e kadarki sıcaklıklarda kütlesinin tamamını kaybetmiştir. ~200 ºC'den sonraki sıcaklıklarda rGO, $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$ =1:5, $[rGO]_o[Co_3O_4]_o/[Py]_o$ =1:5:1, 1:5:2, 1:5:5 ve 1:5:10 oranlarındaki nanokompozitlerin DTA-sıcaklık eğrileri ekzotermik davranış göstermektedirler.



Şekil 4.48. rGO, $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$=1:5 ve farklı orandaki rGO/Co_3O_4/PPy nanokompozitlerinin TGA-DTA analizleri. **a)** Sıcaklık artışına göre % ağırlık kayıpları, **b)** Sıcaklığa göre termogram değişimi.

4.4.5. rGO/Co_3O_4/PPy Nanokompozitlerinin TEM Ölçümü

Co_3O_4, PPy ve sarılmış rGO tabakalarınının TEM analizi sonucunda homejen dağılımları Şekil 4.47'de verilmiştir. rGO/Co_3O_4/PPy nanokompozitlerinin TEM görüntülerinde ince yapılı ve solucana benzeyen mezopor yapılardan oluştukları görülmektedir. Görüntülerde rGO tabakaları üzerinde koyu renkli, heterojen ve gözeneksiz görüntüler PPy'ye aittir. Saf PPy, rGO nanotabakaları üzerinde karnabahar benzeri toplar şeklinde yüzey morfolojisi gösterir (Chang vd., 2012). TEM görüntülerinde elde edilen bu top şeklindeki PPy'in genişliği ~30-80 nm arasındadır. Nanokompozitlere PPy ilavesiyle rGO nano tabakaları daha düz hale gelir ve PPy rGO nano tabakaları üzerinde çubuk şeklini alır. Küçük nano partiküllerden oluşan nanokompozitler, yüksek yüzey alanı ve elektrokimyasal özellikleri nedeniyle elektrokimyasal performansa olumlu katkıda bulunurlar (Machefaux vd., 2007). TEM görüntülerinde, porlu rGO nano tabakalarının ince Co_3O_4 nano partikülleri ve ince PPy tabakalarıyla kaplandığı sonucuna varılmaktadır.



Şekil 4.49. rGO, $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$=1:5 ve farklı orandaki rGO/Co_3O_4/PPy nanokompozitlerinin TEM görüntüleri. **a)** rGO, **b)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$=1:5, **c)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$=1:5:1, **d)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$=1:5:2, **e)** $[rGO]_o[Co_3O_4]_o/[Py]_o$=1.5:5 ve **f)** $[rGO]_o[Co_3O_4]_o/[Py]_o$=1:5:10.

4.4.6. rGO/Co_3O_4/PPy Nanokompozitlerinin Katı İletkenlik Ölçümü

rGO/Co_3O_4/PPy nanokompozitlerinin katı iletkenlik analizi sonuçları Çizelge 4.10'da verilmiştir. Bütün malzemeler pelet makinesinde pelet haline getirildikten sonra kalınlıkları kaydedilerek analiz gerçekleştirilmiştir. Nano malzemelerin katı iletkenlik analizi Four Point Probe Metoduyla eşitlik 1 ve 2'deki formüllere göre hesaplanmıştır.

Öz direnç (ρ, Ω-cm) = $\pi \times t / \ln 2 \, (V/I) = 4.53 \times t \times$(direnç) (4.2)

İletkenlik (σ,S/cm)=$1 \times \rho^{-1}$ (4.3)

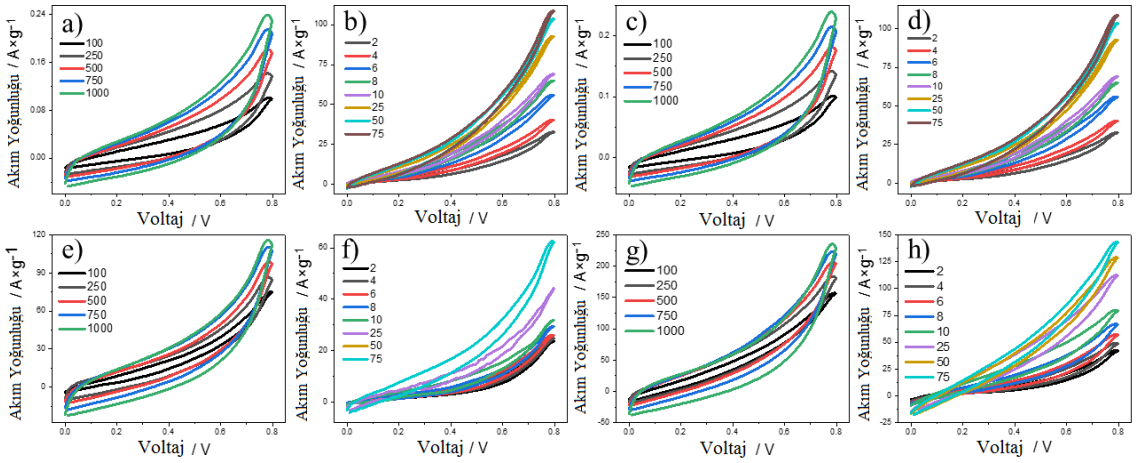
Burada t peletin kalınlığı, V ölçüm sırasında uygulanan potansiyel fark, I, analiz sırasındaki akımdır (Bose vd., 2010). En yüksek katı iletkenlik değeri $\sigma=29.2\times10^{-4}$ S×cm^{-1} olarak $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$ = 1:5:10 nanokompozitinde elde edilmiştir. PPy ve rGO tabakaları arasında π-π etkileşimi GO/PPy kompozitin uzunluğunun konjugasyonunu uzatarak iletkenliği arttırır (Zhu vd., 2012). Literatürde PPy'nin katı iletkenliği $\sigma=1.7\times10^{-3}$ S/cm olarak bulunmuştur (Shumaila vd., 2020).

Çizelge 4.10. Maddelerin katı iletkenlik analizi sonucu elde edilen elektriksel özellikleri

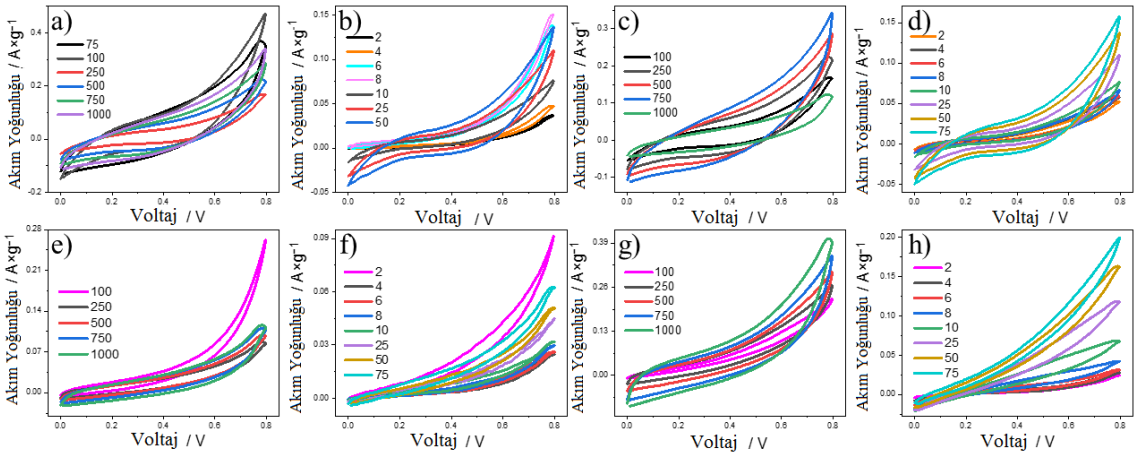
Elektriksel Özellikler	**rGO**	**Co_3O_4**	**rGO/Co_3O_4 1:5**	**rGO/Co_3O_4 /PPy 1:5:1**	**rGO/Co_3O_4/ PPy 1:5:2**	**rGO/Co_3O_4/ PPy 1:5:5**
Kalınlık(μm)	58	60	76	59	57	22
Tabaka Direnci(R) (Ω.sq)	5.04 10^{+5}	6.83 E^{+5}	9.01 E^{+5}	4.14 E^{+5}	3.41 E^{+5}	1.73 E^{+5}
Özdirenç(ρ) (Ω.cm)	2923.2	4093	6847.6	2442.6	1943.7	380.6
İletkenlik(σ) (S/cm)	3.42 10^{-4}	2.44 10^{-4}	1.46 10^{-4}	4.09 10^{-4}	5.14 10^{-4}	26.3 10^{-4}

4.4.7. rGO/Co_3O_4/PPy Nanokompozitlerinin DV Ölçümü

rGO/Co_3O_4/PPy nanokompozitlerinin 2-1000 mV×s^{-1} arasındaki farklı tarama hızlarında, 0-0.8 V potansiyel pemcerede ve 2 M KOH elektrolidi kullanılarak simetrik yapıdaki süperkapasitörün DV sonuç eğrileri Şekil 4.48'de verilmiştir. Nanokompozitlerin spesifik kapasitans değerleri, tarama hızının artmasıyla elektrodlardaki direncin arttırması sebebiyle azalmaktadır (Kulandaivalu vd., 2019). Ayrıca, nanokompozitlerin spesifik kapasitansları, malzemelerin aktif alanlarının etkisiyle düşük tarama hızlarında artmaktadır. Bu nedenlerle nanokompozitlerde, elektrod materyallerinin yüzeyinde yüksek tarama hızlarında iyon difüzyonu gerçekleşmesi nedeniyle spesifik kapasitans değerleri düşmektedir.

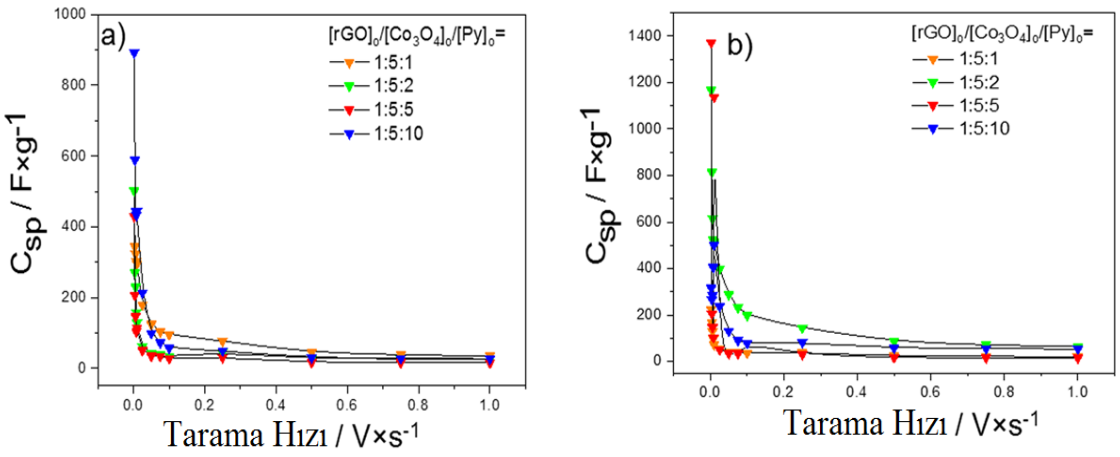


Şekil 4.50. Farklı oranlardaki rGO/Co_3O_4/PPy nanokompozitlerinin 2M KOH elektrolidi kullanılarak elde edilen DV analizi, **a)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o[Py]_o$=1:5:1 tarama hızı 100-1000 mV/s, **b)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$=1:5:1 tarama hızı 2-75 mV/s, **c)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$=1:5:2 tarama hızı 100-1000 mV/s, **d)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$=1:5:2 tarama hızı 2-75 mV/s, **e)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$=1:5:5 tarama hızı 100-1000 mV/s, **f)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$=1:5:5 tarama hızı 2-75 mV/s, **g)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$=1:5:10 tarama hızı 100-1000 mV/s ve **h)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$=1:5:10 tarama hızı 2-75 mV/s.



Şekil 4.51. Farklı oranlardaki rGO/Co_3O_4/PPy nanokompozitlerinin 6M KOH elektrolidi kullanılarak elde edilen DV analizi, **a)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o[Py]_o$=1:5:1 tarama hızı 100-1000 mV/s, **b)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$=1:5:1 tarama hızı 2-75 mV/s, **c)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$=1:5:2 tarama hızı 100-1000 mV/s, **d)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$=1:5:2 tarama hızı 2-75 mV/s, **e)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$=1:5:5 tarama hızı 100-1000 mV/s, **f)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$=1:5:5 tarama hızı 2-75 mV/s, **g)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$=1:5:10 tarama hızı 100-1000 mV/s ve **h)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$=1:5:10 tarama hızı 2-75 mV/s.

Farklı orandaki rGO/Co_3O_4/PPy nanokompozitlerinden en yüksek spesifik kapasitans değeri C_{sp}=896.9 F×g^{-1} olarak $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$=1:5:10 oranındaki nanokompozitte 2M KOH elektrolidi kuyllanılarak elde edilmiştir. Aynı orandaki nanokompozitlerde spesifik kapasitans değeri, 6M KOH elektrolidi kullanıldığında C_{sp}=1370 F×g^{-1}olarak $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$=1:5:5 oranında bulunmuştur.

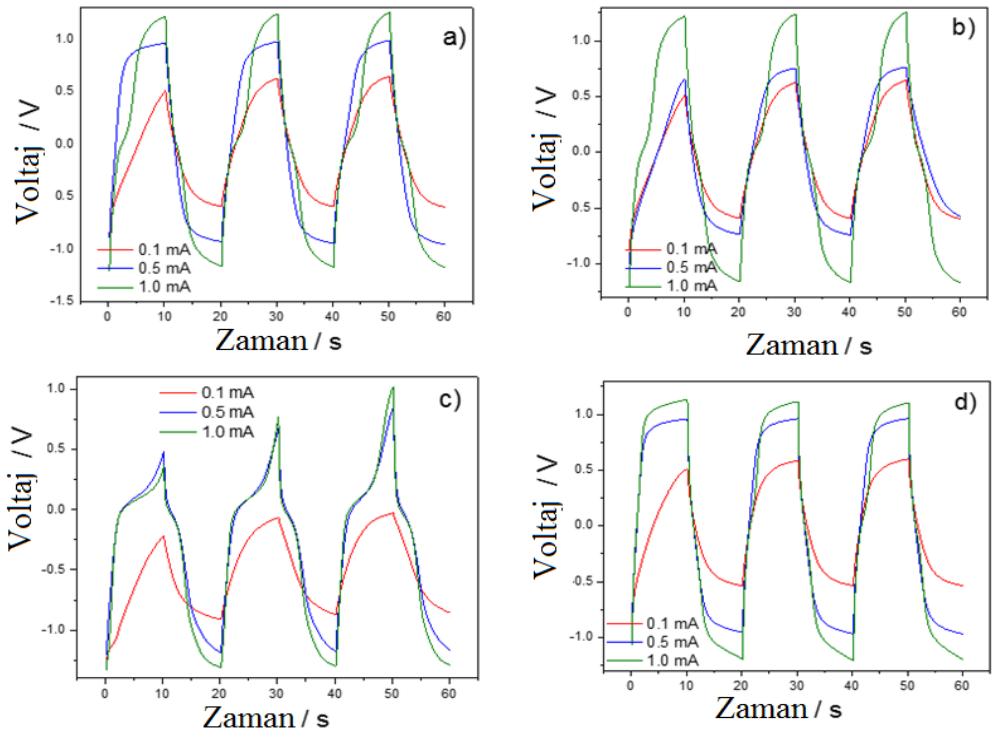


Şekil 4.52. Farklı orandaki rGO/Co_3O_4/PPy nanokompozitlerinin DV ölçümlerinden elde dilen C_{sp}-tarama hızı grafikleri, **a)** 2M KOH elektrolidi kullanılarak elde edilen sonuçlar, **b)** 6M KOH elektrodi kullanılarak elde edilen sonuçlar.

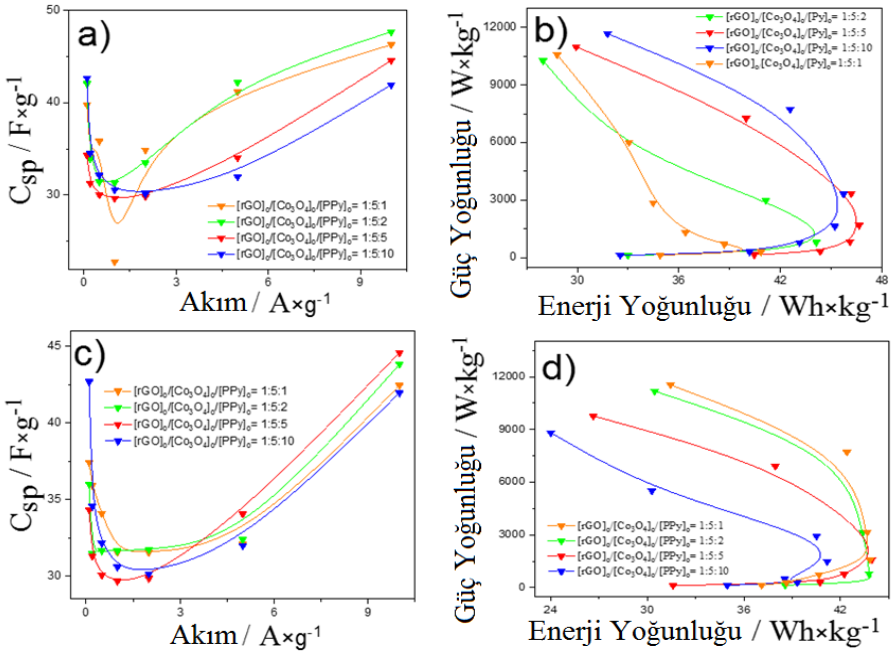
4.4.8. rGO/Co_3O_4/PPy Nanokompozitlerinin GCD Ölçümü

rGO/Co_3O_4/PPy nanokompozitlerinin 0.1 mA, 0.5 mA ve 1 mA sabit akım değerlerinde GCD analizleri verilerden çizilen eğriler Şekil 4.51'de sunulmuştur. Nanokompozitlerin 2M KOH elektrolidinde elde edilen enerji yoğunluğu E= 31.75 Wh×kg^{-1} ve güç yoğunluğu P= 11705W×kg^{-1} $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$ = 1:5:10 oranında bulunmuştur. 6M KOH elektrolidi kullanıldığında ise enerji yoğunluğu E= 31.43 Wh×kg^{-1} ve güç yoğunluğu P= 11600 W×kg^{-1} olarak $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$ = 1:5:1 oranında elde edilmiştir. Hız kapasitesi, 6M KOH elektrolid çözeltisinin iyon difüzyon direncini düşürmesi ve BET sonuçlarından elde edilen porlu yapıların oluşturulmasına bağlıdır (Mao vd., 2019). Hibrid süperkapasitörler daha yüksek akım yoğunluğunda hız kapasitelerini arttırırlar. Simetrik olarak üretilmiş süperkapasitörün GCD sonuçları,

yüksek performanslı enerji depolama uygulamaları için ideal bir aday olabileceğini göstermiştir.



Şekil 4.53. Farklı orandaki rGO/Co_3O_4/PPy nanokompozitlerinin GCD ölçümlerinden elde edilen grafikler, **a)** $[rGO]_o[Co_3O_4]_o[Py]_o$=1:5:1, **b)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$=1:5:2, **c)** $[rGO]_o[Co_3O_4]_o/[Py]_o$=1:5:5 ve **d)** $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$=1:5:10.



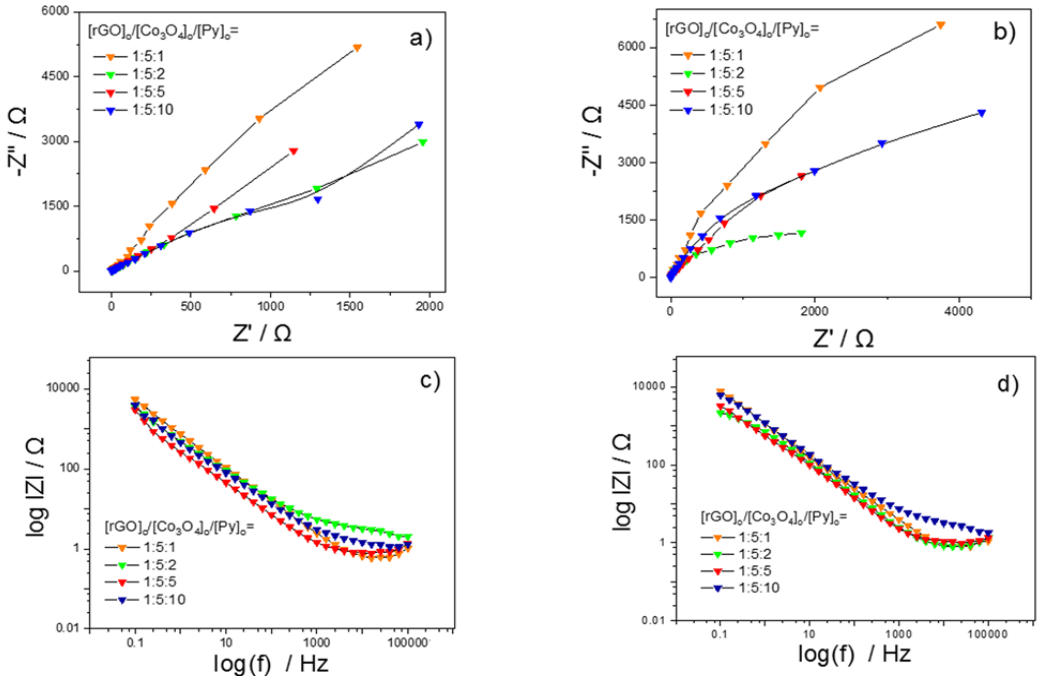
Şekil 4.54. Farklı oranlardaki rGO/Co_3O_4/PPy nanokompozitlerinin GCD ölçümleriyle elde edilen **a)** 2M KOH elekrolitinde C_{sp}-akım grafiği, **b)** 2M KOH elektrolinde Enerji-güç yoğunluğu grafiği, **c)** 6M KOH elektrolitinde C_{sp}-akım grafiği, **d)** 6M KOH elektrolitinde Enerji-güç yoğunluğu grafiği.

4.4.9. rGO/Co_3O_4/PPy Nanokompozitlerinin EIS Ölçümü

rGO/Co_3O_4/PPy nanokompozitlerinin EIS analizleriyle elde edilen 2M KOH ve 6M KOH elektrolit çözeltilerinden Nyquist ve Bode-magnitude eğrileri Şekil 4.53'te ve , Bode-faz ve Atmittans eğrileri ise Şekil 4.54'te verilmiştir. rGO/Co_3O_4/PPy nanokompozitlerinin iletkenliği ve porlu yapısında rGO ve Co_3O_4 nanoparçacıklarının etkilerini görmek için EIS analizi yapılmıştır. Bu tür konjuge sistemlerdeki güçlü etkileşimler, PPy ve rGO arasındaki yük transfer direncini (R_{ct}) oldukça arttırmıştır. Bu da iyonların etkileşim yolunuı nm boyutuna kadar indirmesiyle daha hızlı yük transferi ve daha düşük direnç sağlar (Zhou vd., 2010).

Nyquist eğrilerinden $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$= 1:5:1; 1:5:2; 1:5:5 ve1:5:10 oranındaki nanokompozitlerin 2M KOH çözeltisinde elde edilen spesifik kapasitans değerleri sırasıyla, C_{sp}= 1.02, 1.77, 5.71 ve 1.56 F×g^{-1} olarak bulunmuştur. Aynı orandaki nanokompozitlerin 6M KOH çözeltisindeki spesifik kapasitans değerleri ise C_{sp}= 0.81, 4.54, 1.99 ve 1.23 F×g^{-1} olarak hesaplanmıştır.

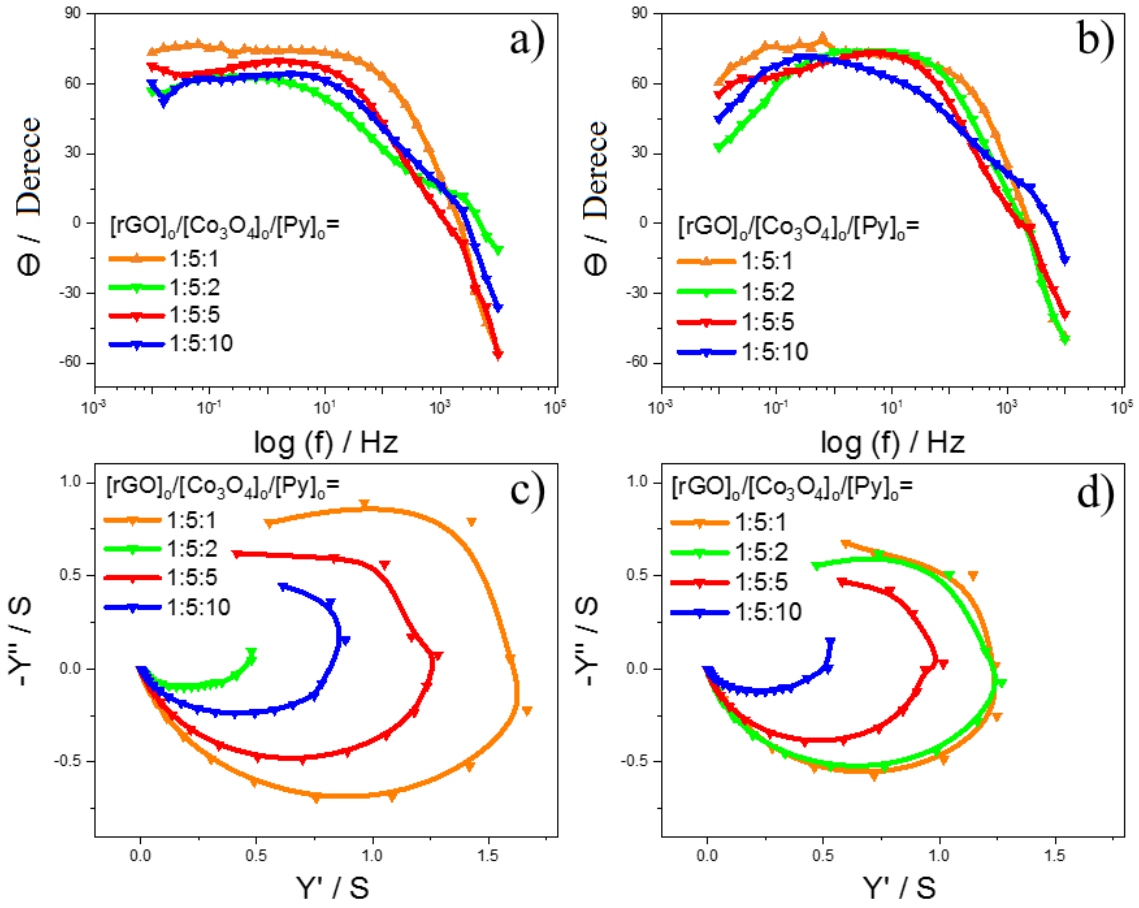
Bode-magnitude grafiğinden rGO/Co_3O_4/PPy nanokompozitlerin çift tabaka kapasitans değerleri 2M KOH çözeltisinde sırasıyla, C_{dl}= 0.5, 0.6, 1.3 ve 0.8 $F \times g^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. 6M KOH çözeltisindeki çift tabaka kapasitans değerleri ise C_{dl}= 0.3, 0.5, 0.6 ve 0.3 $F \times g^{-1}$ olarak bulunmuştur.



Şekil 4.55. Farklı oranlardaki rGO/Co_3O_4/PPy nanokompozitlerinin EIS ölçümlerinde elde edilen **a)** 2M KOH elektrolitinde Nyquist grafiği, **b)** 6M KOH elektrolitinde Nyquist grafiği, **c)** 2M KOH elektrolitinde Bode-magnitude grafiği, **d)** 6M KOH elektrolitinde Bode-magnitude grafiği.

Bode-faz eğrilerinden 2M KOH elektrolitinde $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$= 1:5:1; 1:5:2; 1:5:5 ve1:5:10 nanokompozitlerinin faz açısı değerleri sırasıyla, θ= 75°, 62.25°, 67.25° ve 63° olarak hesaplanmıştır. Aynı orandaki nanokompozitlerin 6M KOH elektrolitindeki faz açısı sonuçları ise, θ= 77.7°, 68.17°, 65.91° ve 70.91° olarak bulunmuştur.

2M KOH çözeltisinde rGO/Co_3O_4/PPy nanokompozitlerinin Atmittans eğrilerinden elde edilen iletkenlik sırası, $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$ = 1:5:1> 1:5:5> 1:5:10>1:5:2 olarak bulunmuştur. 6M KOH çözeltisindeki iletkenlik sırası ise, $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$ = 1:5:1> 1:5:2> 1:5:5>1:5:10 olarak tespit edilmiştir.

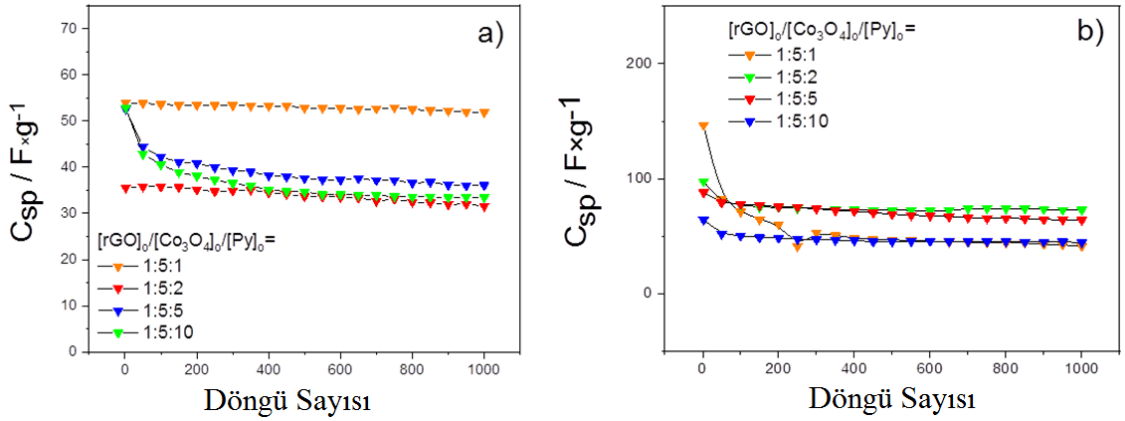


Şekil 4.56. Farklı oranlardaki rGO/Co_3O_4/PPy nanokompozitlerinin EIS ölçümlerinden elde edilen **a)** 2M KOH elektolitinde Bode-faz grafiği, **b)** 6M KOH elektrolitinde Bode-faz grafiği, **c)** 2M KOH elektrolitinde Atmittans grafiği ve **d)** 6M KOH elektrolitinde Admittans grafiği.

4.4.10. rGO/Co_3O_4/PPy Nanokompozitlerinin Stabilite Ölçümü

rGO/Co_3O_4/PPy nanokompozitlerinin kapasitans korumalarını iki farklı konsatrasyondaki elektrolit kullanımıyla elde edilen sonuçlar Şekil 4.55'te verilmiştir. 2M KOH elektrolitinden elde edilen kapasitans koruma eğrileri Şekil 4.55a'da ve 6M KOH elektrolitinden elde edilen kapasitans koruma eğrileri ise Şekil 4.55b'de verilmiştir. Ölçümler, DV yöntemiyle 1000 döngüde iki farklı elektrolit konsantrasyonunda gerçekleştirilmiştir. 2M KOH elektrolitinde $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$= 1:5:1; 1:5:2; 1:5:5 ve1:5:10 nanokompozitlerinin kapasitans korumaları sırasıyla % 3.7, % 11.2, % 18.6 ve % 37.0 olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar göstermiştir ki nanokompozitlerdeki PPy konsantrasyonun artması süperkapasitörün döngü kararlılığını zayıflatmaktadır. 6M KOH elektrolitindeki sonuçlar ise % 71.7, % 22.8, % 27.7 ve % 30.1'dir. İki farklı

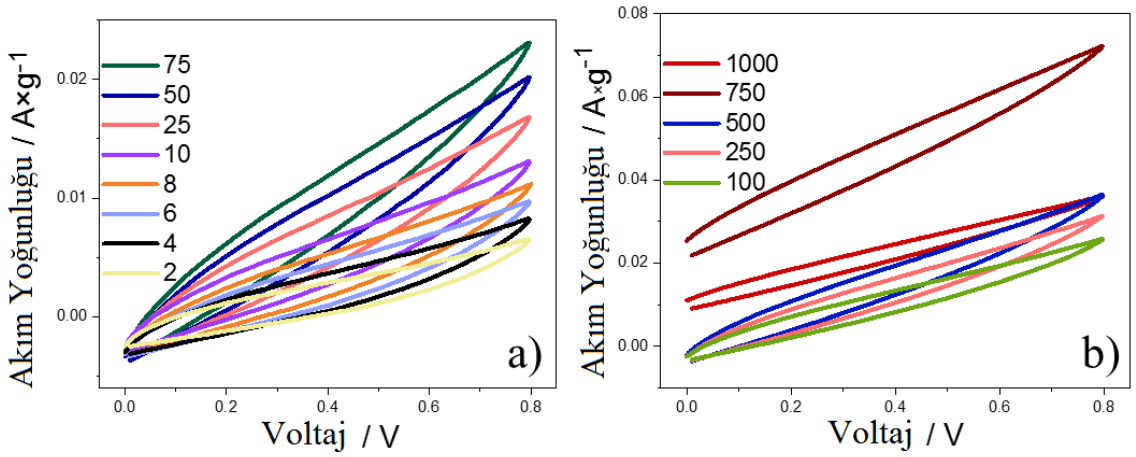
elektrolit konsantrasyonundan elde edilen sonuçlara bakıldığında süperkapasitördeki elektroaktif malzemelerin elektrolit konsatrasyonu artışıyla kolayca bozunmaya başladığını söyleyebiliriz. PPy'nin düşük mekanik özellikleri nedeniyle şarj-deşarj ölçümlerinde bozulmalara uğrar ve bu da nanokompozitlerde yüksek oranda kullanılmasını kısıtlamaktadır (Kashani vd., 2016)



Şekil 4.57. Farklı orandaki rGO/Co_3O_4/PPy nanokompozitlerinin DV ölçümlerinden elde edilen, **a)** 2M KOH elektrolitinde döngü kararlılığı grafiği ve **b)** 6M KOH elektrolitinde döngü kararlılığı grafiği.

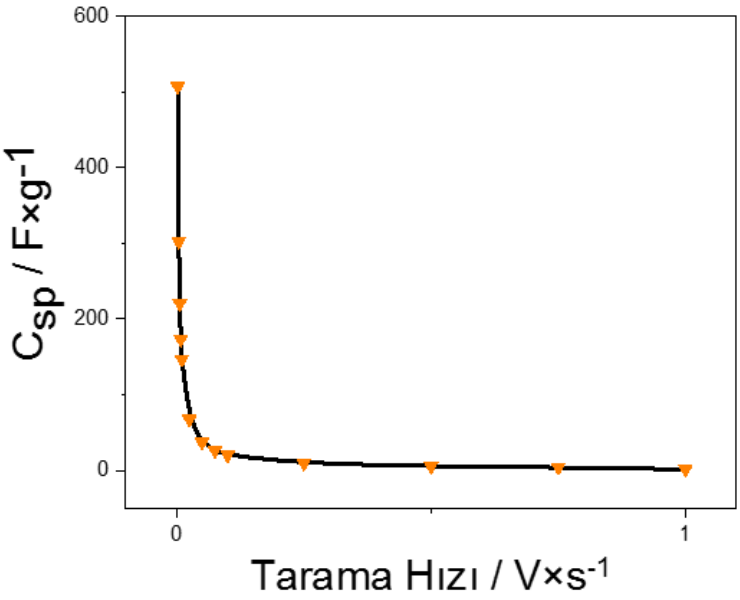
4.4.11. rGO/Co_3O_4/PPy//rGO/CuO Nanokompozitinin DV Ölçümü

rGO/Co_3O_4/PPy//rGO/CuO nanokompozitlerinden asimetrik olarak dizayn edilen veiyonik sıvı elektrolidi kullanılarak 2-1000 mV/s tarama hızı kullanılarak 0-0.8V potansiyel pencerede elde edilen DV eğrileri Şekil 4.56'da verilmiştir. DV eğrileri simetrik diğer uygulamalarızla karşılaştırıldığında daha dar yapıda olduğu görülmektedir. Bu da spesifik kapasitans değerlerinin diğerlerine göre daha düşük olabileceğini bize söylemektedir.



Şekil 4.58. rGO/Co_3O_4/PPy//rGO/CuO nanokompozitinin DV ölçümü, **a)** Tarama hızı 2-75 mV/s arası DV grafikleri, **b)** Tarama hızı 100-1000mV/s arası DV grafikleri.

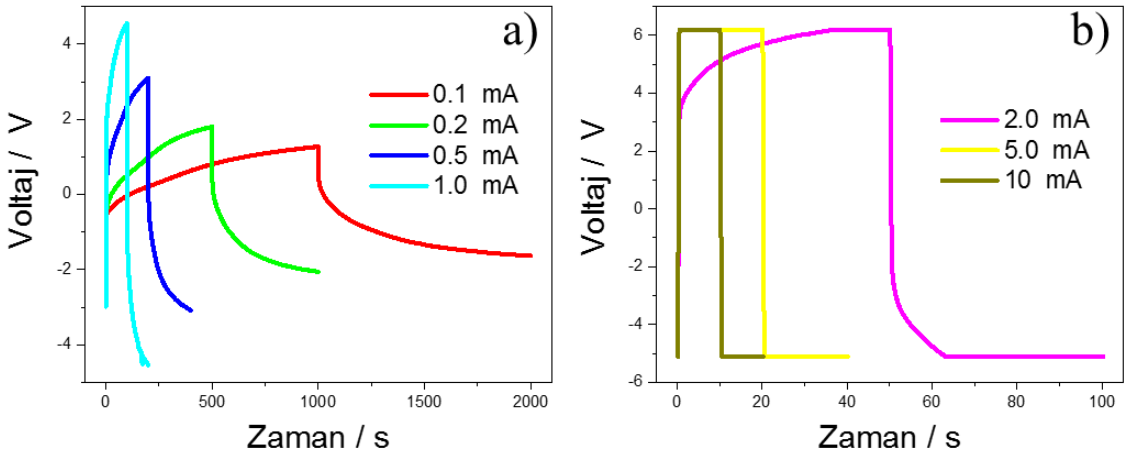
$[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$= 1:5:5/$[rGO]_o/[CuO]_o$=1:1 oranına sahip asimetrik süperkapasitörün kapasitans değeri C_{sp}= 507.1 F×g^{-1} olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.59. rGO/Co_3O_4/PPy//rGO/CuO nanokompozitinin DV ölçümlerinden elde edilen C_{sp}-tarama hızı grafiği.

4.4.12. rGO/Co_3O_4/PPy//rGO/CuO Nanokompozitinin GCD Ölçümü

rGO/Co_3O_4/PPy//rGO/CuO nanokompozitinin 0.1-10 mA/g sabit akımda iyonik sıvıda gerçekleştirilen GCD ölçümlerinden elde edilen verilerle çizilen GCD eğrileri Şekil 4.58'de verilmiştir. GCD eğrileri önceki çalışmalarımızla karşılaştırdığımızda en belirgin fark şarj-deşarj sırasında ortaya çıkan yüksek potansiyel farklardır. İyonik sıvı kullanımı potansiyel fark aralığının 6V'a kadar çıkmasını mümkün kılmaktadır. Fakat diğer çözücüsü su olan elektrolitlerin süperkapasitörlerde kullanımı suyun yapısından dolayı 1.4-1.5 V potansiyeli geçememelerine neden olmaktadır.

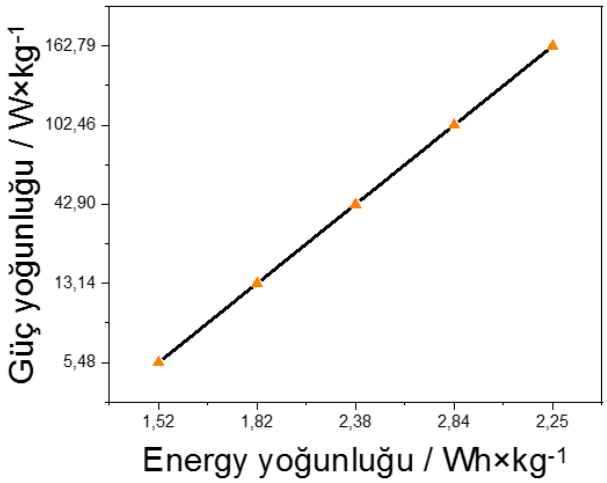


Şekil 4.60. rGO/Co_3O_4/PPy//rGO/CuO nanokompozitinin GCD ölçümü, **a)** 0.1-1 A/g akım yoğunluğunda GCD grafiği ve **b)** 2-10 A/g akım yoğunluğunda GCD grafiği.

rGO/Co_3O_4/PPy//rGO/CuO nanokompozitinin enerji-güç yoğunluğu grafiği

Şekil 4.59'da verilmiştir. rGO/Co_3O_4/PPy nanokompoziti bakır elektroda ve rGO/CuO nanokompoziti ise alüminyum elektrodlar üzerine N-metil2-pirolidon çözücüsüyle kullanılarak çamur yapılmıştır. Çamur, Dr Blade yöntemiyle elektrodlara sürülmüştür. Elektrodlar, etüvde 40°'de 12 saat bekletilerek elektrot ile aktif malzeme arasında iyi bir tutunma oluşması sağlanmıştır. Kurutulan anod ve katot malzemeler iyonik sıvı elektroliti damlatılıp araya memran (Celgard 3501) konularak 2032 düğme pil, pil kapatma makinesinda belirli bir basınç altında kapatılmıştır. 2032 düğme pilin elektrokimyasal performans sonuçları incelendiğinde GCD medoduna göre 0.1 A/g'da 10 mA/g akım

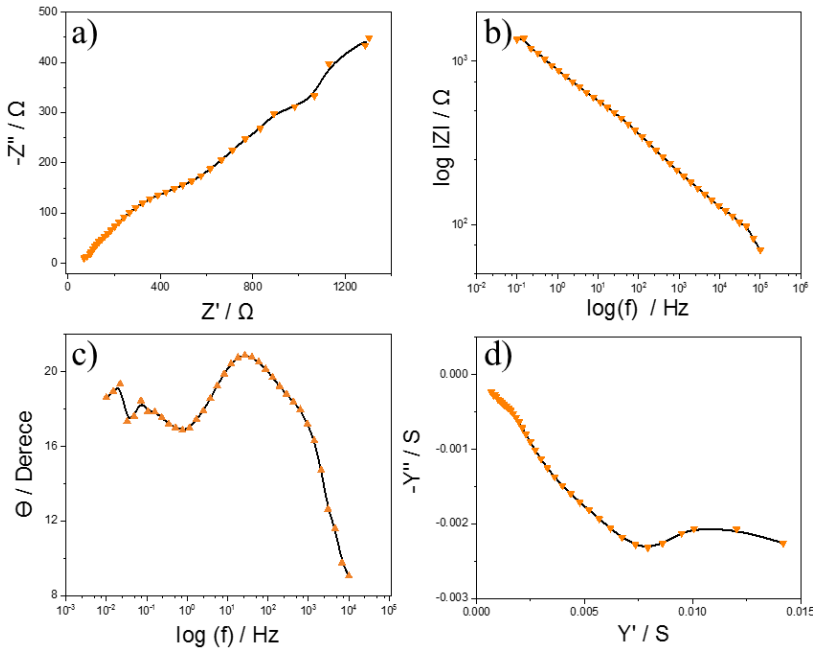
yoğunluğunda enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğunun akım yoğunluğu artışına bağlı olarak arttığı görülmüştür.



Şekil 4.61. rGO/Co_3O_4/PPy//rGO/CuO nanokompozitinin enerji ve güç yoğunluğu grafiği.

4.4.15. rGO/Co_3O_4/PPy//rGO/CuO Nanokompozitinin EIS Ölçümü

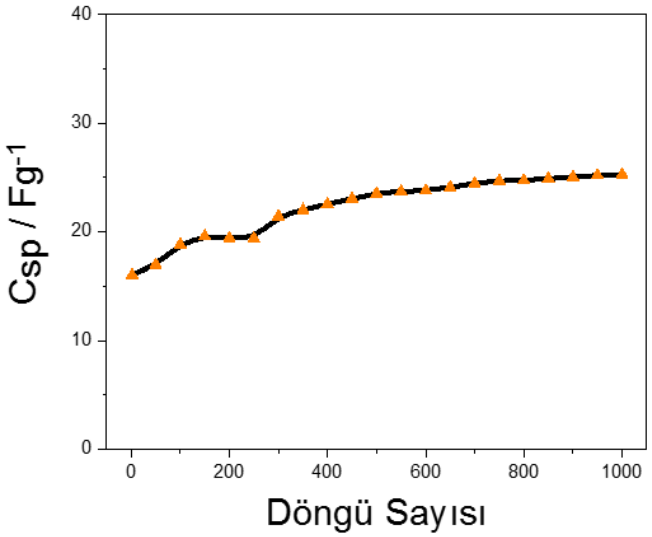
rGO/Co_3O_4/PPy//rGO/CuO nanokompozitinin EIS analizleriyle elde edilen verilerden çizilen Nyquist, Bode-magnitude, Bode-faz ve Admittans eğrileri Şekil 4.60'da verilmiştir.



Şekil 4.62. rGO/Co_3O_4/PPy//rGO/CuO nanokompozitinin EIS ölçümleri, **a)** Nyquist grafiği, **b)** Bode-magnitude grafiği, **c)** Bode-faz grafiği ve **d)** Admittans grafiği.

4.4.16. rGO/Co_3O_4/PPy//rGO/CuO Nanokompozitinin Stabilite Ölçümü

rGO/Co_3O_4/PPy//rGO/CuO nanokompozitinden oluşan asimetrik süperkapasitörün DV ölçümleriyle elde edilen 1000 döngüde ve 100 mV/s tarama hızında iyonik sıvı elektrolitinde gerçekleştirilen kapasitans koruma değerleri eğrileri Şekil 4.61'de verilmiştir. Eğrilere bakıldığında 300 döngü civarına kadar kapasitansın ciddi şekilde arttığı daha sonra ise kapasitans artış hızının azaldığı görülmektedir. Düğme pillerde bu tarz sorunlar elektrolitin elektrotların içerisine kadar nüfuz etmesiyle performansları arttırarak özellikler iyon tarnfer yolunun daha da kısa olması gibi nedenlerle ölçümler sırasında kapasitans artışları görülebilmektedir.



Şekil 4.63. rGO/Co_3O_4/PPy//rGO/CuO nanokompozitinin DV ölçümlerinden elde edilen döngü kararlılığı grafiği.

BÖLÜM 5

TARTIŞMA

Tez çalışmasında rGO/TiO_2, rGO/TiO_2/PANI, rGO/Co_3O_4 ve rGO/Co_3O_4/PPy nanokompozitlerinin farklı oranlarda (metal oksit ve iletken polimer konsatrasyonu artışı) farklı metodlarla sentezleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen nanokompozitlerin BET yüzey alanı, TGA-DTA, FTIR-ATR, SEM-EDX, TEM, XPS, Raman, XRD ve katı iletkenlik gibi cihazlarla karakterizasyonları gerçekleştirilerek sentezlerin kontrolü sağlanmıştır. Farklı oranlardaki nanokompozitlerin elektrokimyasal testleri, EIS, DV, GCD, ve DV'den elde edilen döngü kararlılığı yöntemleriyle tamamlanmıştır.

GO, rGO ve rGO/TiO_2 nanokompozitlerinin 4mV tarama hızında elde edilen spesifik kapasitans ($C_{sp)}$ değerleri sırasıyla GO 45.2 F/g, rGO 93.2 F/g, $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:1'de 360.3 F/g, $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:2'de 320.2 F/g, $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:5'te 409,3 F/g ve $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:10'da 179.1 F/g olarak bulunmuştur. Döngü kararlılığı sonuçları rGO için % 8.75, $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:1 için % 6.6, $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:2 için % 3.3, $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:10 için % 16.6 olarak hesaplanmıştır. $[rGO]_o/[TiO_2]_o$ = 1:5 oranındaki nanokompozitin ise 1000 döngü sonucunda kapasitans değeri %28 artmıştır. Literatürde, rGO/TiO_2 nanotel nanokompoziti için 1 A/g akım yoğunluğunda C_{sp}=202.5 F/g (Yu vd., 2018), rGO/TiO_2 nanoçubuk/rGO nanokompoziti için 1M Na_2SO_4 elektrolitinde 5 mV/s tarama hızında C_{sp}=114.5 F/g (Ramados vd., 2013) ve rGO/diken şeklindeki TiO_2 nanoçubuklarından oluşan nanokompozitin 1 A/g akım yoğunluğunda C_{sp}=178 F/g (Kim ve Park, 2017) gibi çalışmamızdan daha düşük kapasitans değerleri elde edilmiştir. rGO/TiO_2/PANI nanokompozitlerinin spesifik kapasitans değerleri sırarsıyla $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$ = 1:5:1 için 104.8 F/g, $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$ = 1:5:2 için 133.5 F/g, $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$ = 1:5:3 için 106.9 F/g, $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$ =

1:5:4 için 692.9 F/g ve $[rGO]_o/[TiO_2]_o[ANI]_o$ = 1:5:5 için 148.6 F/g olarak bulunmuştur. $[rGO]_o/[TiO_2]_o/[ANI]_o$ = 1:5:1, 1:5:2, 1:5:3, 1:5:4 ve 1:5:5 oranındaki nanokompozitlerinin yüzde kapasitans koruma değerleri sırasıyla %100, %95.8, %86.5, %85.6 ve %76 olduğu tespit edilmiştir. Sonuçlardan rGO/TiO_2 nanokompozitlerine polianilin ilavesinin spesifik kapasitans değerlerini arttırdığı görülmektedir. Literatürde, rGO/PANI/kestaneye benzeyen mezopor TiO_2 nanokompozitinin 0.62 A/g akım yoğunluğunda C_{sp}=464 F/g (Wang vd., 2016) ve başka bir çalışmada GO/TiO_2/PANI nanokompoziti için ise 291.5 F/g (Jiang vd., 2019) elde edilmiştir.

rGO/Co_3O_4 nanokompozitlerinin 2 mV/s tarama hızındaki spesifik kapasitans değerleri, $[rGO]_o[Co_3O_4]_o$=1:1 için C_{sp}=68.96 F/g, $[rGO]_o[Co_3O_4]_o$=1:2 için C_{sp}=115.35 F/g, $[rGO]_o[Co_3O_4]_o$=1:5 için C_{sp}=64.90 F/g ve $[rGO]_o[Co_3O_4]_o$=1:10 için C_{sp}=58.04 F/g olarak bulunmuştur. Nanokompozitlerin kapasitans koruma yüzdeleri $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$=1:1 için % 111.7, $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$=1:2 için % 81.8, $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$=1:5 için % 88.5 ve $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o$=1:10 için % 106.1 olarak bulunmuştur. rGO/Co_3O_4=0.22:1 oranında 1 A/g akım yoğunluğunda 6M KOH elektrolitinde C_{sp}=291 F/g (Wang vd., 2011) ve Co_3O_4/grafen oksit=1:5 oranında nanokompozitin 2M KOH elektrolitinde 0.1 A/g akım yoğunluğunda C_{sp}=157 F/g olarak bulunmuştur (Guang vd., 2014). rGO/Co_3O_4/PPy nanokompozitlerinin en yüksek spesifik kapasitans değeri 2M KOH elektrolidinde C_{sp}= 896.9 $F\times g^{-1}$ olarak $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$ = 1:5:10 oranında, 6M KOH elektrolidinde C_{sp}= 1370 $F\times g^{-1}$olarak $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$ = 1:5:5'te heaplanmıştır. 2M KOH elektrolitinde $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$= 1:5:1; 1:5:2; 1:5:5 ve 1:5:10 nanokompozitlerinin döngü kararlılığı sonucu kapasitans kayıpları sırasıyla % 3.7, % 11.2, % 18.6 ve % 37.0 ve 6M KOH elektrolitindeki sonuçlar ise % 71.7, % 22.8, % 27.7 ve % 30.1 olarak bulunmuştur. Literatürde benzer nanokompozit kombinasyonlarında 6M KOH elektrolitinde C_{sp}=422 F/g (Khalaj vd., 2019) ve C_{sp}=532.8 F/g (Jiang vd., 2019) kapasitans değerleri ile çalışmamızdan daha düşük kapasitans değerlerine ulaşıldığı saptanmıştır. $[rGO]_o/[Co_3O_4]_o/[Py]_o$= 1:5:5/$[rGO]_o$/[CuO]o=1:1 oranında düğme pil içine asimetrik olarak üretilen süperkapasitörün kapasitans değeri de C_{sp}= 507.1 $F\times g^{-1}$ olarak bulunmuştur. Tezde yapılan çalışmalardan her bir nanokompozitin ayrı ayrı önemli özellikleri araştırılmış olup yeni enerji depolama sistemlerinde elektroaktif malzeme olarak kullanılabileği sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

Ansari, S.A., Fouad, H., Ansari, S.G., Sk M.P., & Cho, M.H. (2017). Mechanically exfoliated MoS_2 sheet coupled with conductive polyaniline as a superior supercapacitor electrode material. *J Colloid Interface Sci. 504,* 276-282.

Ates, M., Bayrak, Y., Yoruk, O., & Çalışkan, S. (2017). Reduced graphene oxide/Titatnium oxide nanocompoiste synthesis via microwave assisted-method and supercapasitor behaviors. *Journal Alloys and Compaunds. 728*, 541-551.

Ates M., Caliskan S., & Ozten S. (2018). Supercapacitor study of reduced graphene oxide / Zn nanoparticle / polycarbazole electrode active materials and equivalent circuit models. *J. Solid State Electrochem. 22*, 3261-3271.

Ates, M., Caliskan, S., & Ozten, E. (2018). Synthesis of ternary polypyrrole/Ag nanoparticle/graphene nanocomposites for symmetric supercapacitor devices, *J Solid Electrochem, 22*, 773-784.

Ates M., Serin M.A., Ekmen I., & Ertas Y.N. (2015). Supercapacitor behaviors of polyaniline/CuO, polypyrrole/CuO and PEDOT/CuO nanocomposites. *Polymer Bulletin 72*, 2573-2589.

Ates M., & Yuruk Y. (2021). Facile preparation of reduced graphene oxide polypyrrole, carbon black and polyvinyl alcohol nanocomposite by electrospinning: A low-cost and sustainable approach for supercapacitor application. *Ionics, 27*, 2659-2672.

Bittner A.M., Zhu M., Yang Y., Waibel H.F., Konuma M., Starke U., & Weber C.J. (2012). Ageing of electrochemical double layer capacitors. *J. Power Sources. 203*, 262-273.

Bose S., Kuila T., Uddin M.E., Kim N.H., Lau A.K.T., & Lee J.H. (2010). In-situ synthesis and characterization of electrically conductive polypyrrole/graphene nanocomposites. *Polymer, 5,* 5921-5928.

Cai X., Shen X., Ma L., Ji Z., Xu C., & Yuan A. (2015). Solvothermal synthesis of NiCo-layered double hydroxide nanosheets decorated on RGO sheets for high performance supercapacitors. *Chem. Eng. J., 268,* 251-259.

Chang H.H., Chang C.K., Tsai Y.C., & Liao C.S. (2012). Electrochemically synthesized graphene/polypyrrole composites and their use in supercapacitor. *Carbon, 50*, 2331-2336.

Choi H.J., Jung S.M., Seo S.M., Chang D.V., Dai L., & Baek J.B. (2012). Graphene for energy conversion and storage in fuel cells and supercapacitors. *Nano Energy, 1,* 534-551.

Dai K., Li D.P., Lu L.H., Liu Q., Lv J.L., & Zhu G.P. (2014). Facile synthesis of a reduced graphene oxide/cobalt sulfide hybrid and its electrochemical capacitance performance. *RSC Adv., 4,* 29216-29222.

Davies, A., Audette, P., Farrow, B., Hassan, F., Chen, Z., Choi, J.Y., & Yu, A. (2011). Graphene-based flexible supercapacitors: Pulse-electropolymerization of polypyrrole on free-standing graphene films. *The Journal of Physical Chemistry C, 115,* 17612-17620.

De Oliveira A.H.P., & de Oliveira H.P. (2014). Carbon nanotube/polypyrrole nanofibers core-shell composites decorated with titanium dioxide nanoparticles for supercapacitor electrodes. *J. Power Sources. 268,* 45-49.

Ding K., Yang P., Hou P., Song X., Wei T., Cao Y., & Chen X. (2017). Ultrathin and highly crystalline Co_3O_4 nanosheets in-situ grown o n graphene toward enhanced supercapacitor performance. *Advanced Materials Interfaces. 4(3),* Article number:1600884.

Dong X.C., Xu C, Xu H, Wang X.W., Huang Y.X., Chan-Park M.B., Zhang H, & Chen P. (2012). 3D graphene-cobalt oxide electrode for high-performance supercapacitor and enxymeles glucose detection. *ACS Nano. 6,* 3206-3213.

Dong Z, Fu Y.Y., Han Q., Xu Y.Y., & Zhang H. (2007). Synthesis and physical properties of Co_3O_4 nanowires. *J. Phys. Chem. B. 111,* 18475-18478.

Guan Q., Cheng J., Wang B., Ni W., Gu G., Li X., Yang G., & Nie F. (2014). Needle-like Co_3O_4 anchored on the graphene with enhanced electrochemical performance for aqueous supercapacitors. *Appl. Mater. Interfaces. 6,* 7626-7632.

Hoshi Y., Narita Y., Honda K., Ohtaki T., Shitanda I., & Hagaki M. (2015). Optimization of reference electrode position in a three-electrode cell for impedance measurements in lithium-ion rechargeable battery by infinite element method. *J. Power Sources, 288,* 168-175.

Hu H., Wang X., Liu F., Wang J., & Xu C. (2011). Rapid microwave-assisted synthesis of graphene nanosheets-zinc sulfide nanocomposites: Optical and photocatalytic. *Syntetic Metal. 161,* 404-410.

Hummers W.S. and Offeman R.E. 1958. Prepariton of graphitic acid. *National Lead Company* 1339.

Jang G.S., Ameen S., Akhtar M.S., & Shin H.S. (2018). Cobalt oxide nanocubes as electrode material for the performance evaluation of electrochemical supercapacitor. *Ceramics Int. 44,* 588-595.

Jiang L., Li y., Luo D., Zhang Q., Lai F., Wan G., Xiang L., & Ren Z. (2019). Freestanding RGO-Co_3O_4-PPy composite films as electrodes for supercapacitors. *Energy Technol. 7,* 1800606-1800612.

Jiang L., Luo D., Zhang Q., Ma S., Wan G., Lu X., & Ren Z. (2019). Electrochemical performance of free-satnding and flexible graphene and TiO_2 composites with different conductive polymers as electrodes for supercapacitors. *Chem. Eur. J. 25,* 7903-7911.

Jung H.Y., Karimi M.B., Hahm M.G., Ajayan P.M., & Jung Y.J. (2012). Transparent, flexible supercapacitors from nano-engineered carbon films. *Sci. Rep. 2,* Article number: 773.

Jyothibasu J.P., Chen M.Z., Tien Y.C., Kuo C.C., Chen E.C., Lin Y.C., Chiang T.C., & Lee R.H. (2021). V_2O_5 carbon nanotube/polypyrrole based freestanding negative electrodes for high-performance supercapacitors. *Catalysts, 11,* Article number: 980.

Khalaj M., Sedghi A., Miankushki H.N., & Golkhatmi S.Z. (2019). Synthesis of novel garaphene/Co_3O_4/polypyrrole ternary nanocomposies as electrochemically enhanced supercapacitor electrodes. *Energy. 188,* 116088.

Kashani H., Chen L., Ito Y., Hirata A., & Chen M. (2016). Bicontinuous nanotubular graphene-polypyrrole hybrid for high-performance flexible supercapacitors. *Nano Energy, 19,* 391-400.

Kavitha T., Abdi S.I.H., & Park S.Y. (2013). pH-sensitive nanocargo based on smart polymer functionalized graphene oxide for site-specific drug delivery. *Phys. Chem. Chem. Phys, 15,* 5176-5185.

Kim, H., Cho, M.Y., Kim, M.H., Park, K.Y., Gwon, H., Lee, Y., Roh, K.C., & Kang, K. (2013). A novel high-energy hybrid supercapacitor with an anatase TiO_2-reduced graphene oxide anode and an activated carbon cathode. *Advanced Energy Materials. 3(11),* 1500-1506.

Kim T., Park S. (2017). Synthesis of reduced graphene oxide/thorn-like titanium dioxide nanofiber aerogels with enhanced electrochemical performance for supercapacitor. *Journal of colloid and Interface Science. 486,* 287-295.

Kulandaivalu S., Hossein M.Z., Jaafar A.M., Mohd Abdah M.A.A., Azman N.H.B., & Sulaiman Y. (2019). A simple strategy to prepare a layer-by-layer assembled composite of Ni-Co LDHs on polypyrrole/rGO for a high specific capacitance supercapacitor. *RSC Adv. 9,* Article number:40478.

Kumagai S., Mukaiyachi K., & Tashima d. (2015). Rate and cycle performance of supercapacitors with different electrode thikness using non-aqueus electrode. *Journal of Energy Storage, 3,* 10-17.

Kumar N.A., Choi H.J., Shin Y.R., Chang D.W.; Dai L., & Baek J.B. (2012). Polyaniline-grafted reduced graphene oxide for efficient electrochemical supercapacitors. *ACS Nano, 6,* 1715-1723.

Kumar R., Kim H.J., Park S., Srivastava A., & Oh I.K. (2014). Graphene-wrapped and cobalt oxide-intercalated hybrid for extremely durable supercapacitor with ultrahigh energy and power densities. *Carbon, 79,* 192-202.

Kusiak Nejman E., Wanag A., Kowalezyk L., Kapica Kozar J., Colbeu Justin C., Medrana MGM., & Morawski AW. (2017). Graphene oxide-TiO_2 and reduced graphene oxide-TiO_2 nanocomposites: Insight in charge-carrier lifetime measurements, *Catalysis Today. 287,* 189-195.

Laschuk N.O., Easton E.B., & Zenking O.V. (2021). Reducing the resistance for the use of electrochemical impedance spectroscopy analysis in materials chemistry. *RCS Adv. 11,* 27925.

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

Li H., Wangh S., Chu Q., Wang Z., Zhang F., & Wang S. (2009). Theoretical and experimental specific capacitance of polaniline in sulfuric acid. *J. Power Sources. 190:* 578-586.

Li T., Li R., & Luo H. (2016). Facile in-situ growth of Ni/Co-LDH arrays by hydrothermal chemical co-precipitation for all-solid state asymmetric supercapacitors. *J. Mater. Chem. A, 4,* 18922-18930.

Lin H.L., Huang Q., Wang J.Z., Jiang J.Z., Liu J.Z., Chen Y.W., Wang C., Lu D.L., & Han S. (2016). Self-assembled graphene/polyaniline/Co_3O_4 ternary hybrid aerogels for supercapacitors. *Electrochim. Acta, 191,* 444-451.

Lin S.P., Huaang N.M., & Lim H.N. (2013). Solvethermal synthesis of SnO_2/graphene nanocomposites for supercapacitor application, *Ceram Int. 39,* 6647-6655.

Liu H., Lio X., Wang S., Liu H.K., & Li L. (2020). Transition metal based battery-type electrodes in hibrid supercapacitors. *Energy Storage Materials. 28,* 122-145.

Liu, X., Pan, L., Lv, T., Zhu, G., Sun, Z., & Sun, C. (2011). Microwave-assisted synthesis of ZnO-graphene composite for photocatalytic reduction of Cr(VI). *Catal. Sci. Technol.* 11189-1193.

Liu X., Pan L., Lv T., Zhu G., Lu T., Sun Z., & Sun C. (2011). Microwave-assisted synthesis of TiO_2-reduced graphene oxide composites for the photocatalytic reduction of Cr(VI). *RSC Advances. 1,* 1245–1249.

Liu Y., Sun D., Askari S., Patel J., Macias-Montero M., Mitra S., Zhang R., Lin W.F., Mariotti D., & Maquire P. (2015). Enhanced dispersion of TiO_2 nanoparticles in a

TiO_2/PEDOT:PSS hybrid nanocomposite via plasma liquid interactions. *Sci. Rep., 5,* 15765-15776.

Liu Y., Wang H., Zhou J., Bian L., Zhu E., & Hai J., et al. (2013). Graphene/polypyrrole intercalating nanocomposites as supercapacitors electrode. *Electrochim. Acta, 112,* 44-52.

Li X., Zhao Y., Yu J., Liu Q., Chen R., Zhang H., Song D., Liu J, & Wang J. (2020). Layer by layer inkjet printing reduced graphene oxide film supported for supercapacitors. *Appl. Surf. Sci. 509,* Article number: 144872.

Liu, Y., Sun, D., Askari, S., Patel, J., Macias-Montero, M., Mitra, S., Zhang, R., Lin, W.F., Mariotti, D., & Maguire, P. (2015). Enhanced dispersion of TiO_2 nanoparticles in a TiO_2/PEDOT:PSS hybrid nanocomposite via plasma liquid interactions. *Scientific Reports. 5,* 15765-15776.

Li X., Song H., Zhang Y., Wang H., Du K., Li H., Yuan Y., & Huang J. (2012). Enhanced electrochemical capacitance of graphene nanosheets coating with polyaniline for supercapacitors. *Int. J. Electrochem. Sci., 7,* 5163-5171.

Li X., Zhang C., Xin S., Yang Z., Li Y., Zhang D., & Yao P. (2016). Facile synthesis of MoS_2 / reduced graphene oxide@ polyaniline for high-performance supercapacitors. *ACS Appl. Mater. Interfaces, 8,* 21373-21380.

Li Z, Wan J., & Liu X., et al. (2011). Electrostatic layer by layer self assembly multi-layer films bassed on graphene and manganese dioxide sheets as novel electrode materials for supercapacitors. *J. Mater. Chem. 21,* 3397-3403.

Li Z., Zhang H., Liu Q., Sun L., Stanciu L., & Xie J. (2013). Fabrication of high surface area graphene/polyaniline nanocompositeand their application in supercapacitor. *Appl. Mater. Interfaces. 5,* 2685-2691.

Machefaux E., Brousse T., Belanger D., & Guyomard D. (2007). Supercapacitor behavior of new substituted manganese dioxides. *J Power Sources. 165,* 651-655.

Mao Z.X., Zhang W., Wang M.J., Peng L., Hong W., Deng J., Li J., & Wei Z. (2019). Enhancing rate performances of carbon based supercapacitors. *Chemistry Select, 4,* 6827-6832.

Min S., Zaho C., Chen G., Zhang Z., & Qian X. (2014). One-pot hydrothermal synthesis of 3D flower-like RGO/Co_3O_4/$Ni(OH)_2$ composite film on nickel foam for high performance supercapacitors. *Electrochim. Acta. 135,* 336-344.

Murugan, A.V., Muraliganth, T., & Manthiram, A. (2009). Rapid, facile microwave-solvoterm synthesis of graphene nanosheets and their polyaniline nanocomposites for energy storage. *Chem. Mater. 21,* 5004-5006.

Naveen A.N., Selladurai S. (2015). Novel low temperature synthesis and electrochemical characterization of mesoporous nickel cobaltite-reduced graphene oxide (rGO) composite for supercapacitor application. *Electrochim. Acta, 173,* 290-301.

Nquen V.H., Lamiel C., Kharismadewi D., Tran V.C., & Shim J.J. (2015). Covalently bonded reduced graphene oxide/polyaniline composite for electrochemical sensors capacitors. *J. Electroanal. Chem, 758,* 148-155.

Pan C., Cu H., & Dong L. (2016). Synthesis and electrochemical performance of polyaniline@MnO_2/graphene ternary composites for electrochemical supercapacitors. J. *Power Sources, 303,* 175-181.

Parnell C.M., Chhetri B.P., Mitchell T.B., Watanabe F., Kannarpady G., RanguMagar A.B., Zhou H., Alghazali K.M., Biris A.S., & Ghosh A. (2019). Simultaneous electrochemical deposition of cobalt complex and poly(pyrrole) thin films for supercapacitor electrodes. *Scientific Reports, 9,* Article number:5650.

Pham, T.A., Kumar, N.A., Jeong, & Y.T. (2010). Covalent functionalization of graphene oxide with polyglycerol and their use as templates for anchoring magnetic nanoparticles. *Synth. Met. 160,* 2028.

Pell W.G., Conway B.E. (2004). Peculiarties and requirements of asymmetric capacitor devices based on combination of capacitor and battery-type electrodes, *Journal of Power Sources. 136,* 334-345.

Peng C, Zhang S.W., Jewell D., & Chen G.Z. (2013). Carbon nanotube and conducting polymer composites for supercapacitors. *Prog. Nat. Sci. 18,* 777-788.

Raccichini, A., Varzi, S., Passerini, B., & Scarosati. (2015). The role of graphene for electrohemical energy storage. *Nat. Mat. 14,* 271-279.

Rajagopalan B., Hur S.H., & Chung J.S. (2015). Surfactant-treated graphene covered polyaniline nanowires for supercapacitor electrode. *Nanoscale Research Letters, 10,* Article number:183.

Ramadoss A., Kim G., & Kim S.J. (2013). Fabrication of reduced graphene oxide/TiO_2 nanorod/reduced graphene oxide hybrid nanostructures as electrode materials for supercapacitors applications. *Cryst. Eng. Comm. 15,* 10222.

Ramesh S., Karuppasamy K., Kim H.S., Kim H.S., & Kim J.H. (2018). Hierarchical flowerlike 3D nanostructure of Co_3O_4/MnO_2/N doped graphene oxide(NGO) hybrid composite for a high-performance supercapacitor. *Scientific Reports, 8,* 16543-16554.

Ryu K.S., Kim K.M., Park N.G., Park Y.J., & Chang S.H. (2002). Symmetric redox supercapacitor with conducting polyaniline electrodes. *J. Power Sources. 103,* 305-309.

Sahoo S., Zhang S., & Shim J.J. (2016). Porous ternary high performance supercapacitor electrode based on reduced graphene oxide, $NiMn_2O_4$ and polyaniline. *Electrochim. Acta, 216,* 386-396.

Sagadevan S., Malinda A.R., Johan M.R., Umar A., Fouad H., Abthman O.Y., Khaled U., Akhtar M.S., & Shahid M.M. (2020). Reduced graphene / nanostructured

cobalt oxide nanocomposite for enhanced electrochemical performance of supercapacitor applications. *J. Colloid Interface Sci., 558,* 68-77.

Shieh S.R., Duffy T.S. (2002). Raman spectroscopy of $Co(OH)_2$ at high pressures:Implications for amorphization and hydrogen repulsion. *Physical Review B 66,* 134301/1-134301/8.

Shumaila, Khan S., Khan Z.M.S.H., Husain M., & Zufequar M. (2020). Facile synthesis of highly conducting polypyrrole and reduced graphene oxide nanocomposites for low-turn-on electron field emitters. *J. Phys Chem Solids, 143,* Article number: 109522.

Si P., Chen H., Kannan P., & Kim D.H. (2011). Selective and sensitive determination of dopamine by composites of polypyrrole and graphene modified electrodes. *Analyst, 136,* 5134-5138.

Simon P., Gogotsi Y. (2020). Perspectives for eletrochemical capacitors and related devices *Nat. Mater. 19,* 1151-1163.

Singu B.S., Male U., Srinivasan P., & Yoon K.R. (2017). Preparetion and performance of polyaniline-multiwall carbon nanotubes-titanium dioxide ternary composites electrode material for supercapacitors. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 49,* 82-87.

Snook G.A, Kao P., & Best AS. (2011). Conducting polymer based supercapacitor devices and electrodes. *J. Power Sources. 196,* 1-12.

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

Stoller, M. D., Park, S.J., Zhu, Y.W., An, J. H.R., & Ruoff, S. (2008). Graphene-based ultracapacitors. *Nanolett. 8,* 3498-3502.

Sudhakar Y.N., Hemant H., Nitinkumar S.S., Poornesh P., & Selvakumar M. (2017). Green synthesis and electrochemical characterization of rGO-CuO nanocomposites for supercapacitor applications. *Ionics, 23,* 1267-1276.

Tiwana P., Docampo P., Johnston M.B., Staith H.J., & Herz L.M. (2011). Electron mobility and ınjectiond in mesoporous ZnO, SnO_2, and TiO_2 films used in dye-sensitized solar cells. *ACS Nano. 5(6),* 5158-5166.

Volfkovic Y. M., Rychagov A.Y., Sosenkin V.E., Boskalov S.A., Kabachkov E.N., & Shulga Y.M. (2022). Supercapacitor properties of rGO-TiO_2 nanokomposite in two-component acidic electrolyte, *Materials, 15(21)* 7856.

Wang C.Y., Groenzin H., & Shultz M.J. (2003). Molecular species on nanoparticulate anatase TiO_2 film detected by sum frequency generation: Trace hydrocarbons and hydroxyl groups. *Langmuir, 19,* 7330-7334.

Wang G., Tang Q., Bao H., Li X., & Wang G. (2013). Synthesis of hierarchical sulfonated graphene/MnO_2/polyaniline ternary composite and its improved electrochemical performance. *J. Power Sources. 24,* 231-238.

Wang H., Guo Z., Yao S., Li Z., & Zhang W. (2017). Design and synthesis of ternary graphene/polyaniline/Co_3O_4 hierarchical nanocomposites for supercapacitors. *Int. J. Electrochem. Sci., 12,* 3721-3731.

Wang H., Hu Z., Chan Y., Chen Y., & Zhang Z. (2011). Preparation of reduced graphene oxide/cobalt oxide composites and their enhanced capacitive behaviors by homogeneous incorporation of reduced graphene oxide sheets in cobalt oxide matrix. *Materials Chemistry and Physics. 130,* 672-679.

Wang H., Ma L., Gan M., Zhou T., Sun X., Dai W., Wang H., & Wang S. (2016). Design and assembly of reduced graphene oxide/polyaniline/urchin-like mesoporous TiO_2 spheres ternary composite and its application in supercapacitors. *Composites Part B. 92,* 405-412.

Wang L., Ye Y., Lu X., Wen Z., Li Z., Hou H., & Song Y. (2013). Hierarchical nanocomposites of polyaniline nanowire arrays on reduced graphene oxide sheets for supercapacitors. *Sci. Reports, 3,* 3568-3576.

Wang Y., Shi Z., & Huang Y., et al. (2009). Supercapacitor devices based on graphene materilas. *J. Phys. Chem. C., 113,* 13103-13107.

Wang Y., Song Y., & Xia Y. (2016). Electrochemical capacitors: Mechanism, materials, systems, characterization and applications. *Chem. Sa. Rev.* 45, 5925-5950.

Wang Y.Y., Lei Y., Li Y., Gu L., Yuan H.Y., & Xiao D. (2014). Synthesis of 3D-nanonet hollow structured Co_3O_4 for high capacity supercapacitor. *Appl. Mater. Interfaces, 6,* 6739-6747.

Xia X., Hao Q., Lei W., Wang W., Wang H., & Wang X. (2012). Reduced graphene oxide/molybdenum oxide/polyaniline ternary composite for high density supercapacitors: Synthesis and properties. *J. Mater. Chem, 22,* 8314-8319.

Xu C., Wang X., Zhu C., Yang X., & Lu L. (2008). Deposition of Co_3O_4 nanoparticles onto exfoliated graphite oxides sheets. *Journal of Materials Chemistry, 18(46),* 5625-2629.

Xu Y.F., Wang Y., Liang J.J., Huang Y., Ma Y.E., Wan X.J., & Chen Y.S. (2009). A hybrid material of graphene and poly (3,4-ethylenedioxythiophene) with high conductivity, flexibility, and transparency. *Nano Res., 2,* 343-348.

Yin D, Huang G, Sun Q, Li Q, Wang X, Yuan D, Wang C, & Wang L. (2016). RGO/Co_3O_4 composites prepared using GO-MOFs as precursor for advanced lithium-ion batteries and supercapacitor electrodes. *Electrochim. Acta. 215,* 410-419.

Yu G.H., Xie X., & Pan L.J. (2013). Hybrid nanostructured materials for high-performance electrochemical capacitor. *Nano Energy. 2,* 213-234.

Yu H.Y., Guan E.H., Yao X., Yao F., Wang W.Q., Zhang vT., Wang Z., Song S.S., & Zhang H. (2018) Hydrothermal synthesis of TiO2 nanowires-reduced graphene oxide nanocomposite to enhance electrochemical performance in supercapacitor. *Chemistry Select. 3,* 12455-12460

Yu H.Y., Guan E.H., Yao X., Yao F., Wang W.Q., Zhang vT., Wang Z., Song S.S., & Zhang H. (2019). One-step hydrothermal synthesis of TiO_2 nanowires-graphene oxide nanocomposite for supercapacitor. *Ionics. 25,* 52411-2418.

Yu J., Qi L., & Jaroniec M. (2010). Hydrogen production by photocatalytic water splitting over Pt/TiO_2 nanosheets with exposed (001) facets. *J. Phys. Chem. C. 114,* 13118-13125.

Zhao J., Burke A.F. (2021). Electrochemical capacitors: performance metrics and evaluation by testing and analysis. *Adv. Energy Mater. 11,* 2002192.

Zhi L., Zhang W., Dang L., Sun J., Shi F., Xu H., Liu Z., & Lei Z. (2018). Holey nickel-cobalt layered double hydroxide thin sheets with ultrahigh areal capacitance. *J. Power Sources, 387,* 108-116.

Zhou Y., Qin Z.Y., Li L., Zhang Y., Wei Y.L., Wang L.F., & Zhu M.F. (2010). Polyaniline/multi-walled carbon nanotube composites with core-shell structures as supercapacitor electrode materials. *Electrochim Acta, 55,* 3904-3908.

Zhou H., Zhai H.J., & Zhi X. (2018). Enhanced electrochemical performances of polypyrrole/carboxyl graphene/carbon nanotubes ternary composite for supercapacitors. *Electrochim. Acta, 290,* 1-11.

Zhu C., Zhai J., Wen D., & Dong S. (2012). Graphene oxide/polypyrrole nanocomposites: one step electrochemical doping, coating and synergistic effect for energy storage. *J. Mater Chem, 22,* 6300-6306.

Zuo X., Zhang Y., Si L., Zhou B., Zhao B., Zhu L., & Jiang X. (2016). One-step electrochemical preparation of sulfonated graphene / polypyrrole composite and its application to supercapacitor. *J Alloys Compds. 68,* 140-148.

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Edirne'de doğdum. 1996-2000 yılları arasında Edirne Lisesi'nde okudum. 2000-2004 yılları arasında Uludağ Üniversitesi Kimya Bölümünde lisans eğitimini tamamladım. 2005-2008 yılları arasında Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümünde yüksek lisans öğrenimini tamamladım. 2008 yılında Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümünde doktora eğitimine başladım. 2005-2014 yılları arasında Trakya Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde Araş.Gör. olarak görev yaptım. Trakya Üniversitesi Zorunlu Ortak Servis Dersleri Koordinatörlüğünde görev yapmaktayım. Evli ve 2 çocuk babasıyım.

,

TEZ ÖĞRENCİSİNE AİT TEZ İLE İLGİLİ BİLİMSEL FAALİYETLER

Ates M., Bayrak Y., Yoruk O., Çalışkan S. (2017). Reduced graphene oxide/Titanium oxide nanocompoiste synthesis via microwave assisted-method and supercapasitor behaviors. *Journal Alloys and Compaunds. 728,* 541-551.

Ates M., Bayrak Y., Ozkan H., Yoruk O., Yildirim M., Kuzgun O. (2019). Synthesis of rGO/TiO_2/PEDOT nanocomposites, supercapacitor device performances and equivalent electrical circuit models, *Journal of Polymer Research, 26:*49.

Ates M., Garip A., Yoruk O., Bayrak Y., Kuzgun O., Yildirim M. (2019) rGO/CuO/PEDOT nanocomposite formation, its characterisation and electrochemical performance for supercapacitors. *Plastics, Rubber and Composites, Vol:48,* No:4 168-184.

Ates M., Kuzgun O., Yildirim M., Yoruk O., Bayrak Y. (2019) Supercapacitor performance of RuO_2/MWCNT, RuO_2/Fullerene nanocomposites, *Energy Storage. 1,* 86.

Yoruk O, Bayrak Y., Ates M. (2022). Design and assembly of supercapacitor based on reduced graphene oxide/TiO_2/polyaniline ternary nanocomposite and its application in electrical circuit. *Polymer Bulletin, 79,* 2969-2993.

Ates M., Yoruk O., Bayrak Y. (2022). Binary nanocomposites of reduced graphene oxide and cobalt (II, III) oxide for supercapacitor devices. *Materials Technology, 9,* 1168-1182.

Ates M., Yoruk O., Bayrak Y. (2022). Symmetric supercapacitor device applications of rGO/Co_3O_4/polypyrrole nanocomposites, *Ionics, 28,* 5581-5598.

Bayrak Y., Yoruk O, Ates M., 'GO/TiO_2 Nanocomposite Synthesis Via Microwave assisted Method and Supercapacitor Applications' ICTE'17 International Conference on Energy and Thermal Engıneering, Istanbul, 2017.

Bayrak Y., Yoruk O, Ates M., 'Synthesis of Graphene Oxide by Modification of Hummers Method and Reduction of GO via Microwave Assisted Method' ICTE'17 International Conference on Energy and Thermal Engıneering, Istanbul, 2017.

Ates M., Yoruk O., Bayrak Y., Kuzgun O., Yildirim M. Ozkan H., Synthesis of rGO/TiO_2/PEDOT nanocomposites and their characterizations, International Conference on Physical Chemistry and Functional Materials (PCFM18) Fırat University Elazığ Turkey.

Ates M., Yoruk O., Bayrak Y., Kuzgun O., Yildirim M. Ozkan H., supercapacitor devise performences of rGO/TiO_2/PEDOT nanocomposites and equivalent electrical circuit models, International Conference on Physical Chemistry and Functional Materials (PCFM18) Fırat University Elazığ Turkey.

Yoruk O., Bayrak Y., Ates M., Supercapacitor behavior of rGO/TiO_2 nanocomposites ıts BET Surface Area Analysis, 1st International Balkan Chemistry Congress (IBCC-2018) Trakya University Edirne Turkey.

Yoruk O., Bayrak Y., Ates M., rGO/TiO_2/PANI nanocomposite formation and Its Characterizations with SEM-EDX, FTIR-ATR, BET Surface, Raman, XRD, TGA-DTA, TEM Analysis, 1st International Balkan Chemistry Congress (IBCC-2018) Trakya University Edirne Turkey.

Yoruk O., Bayrak Y., Ates M., The supercapacıtor devıce performences of rGO/TiO_2/PANI nanocomposıtes and electrıcal cırcuıt model analysıs, 3rd International Conference on Organic Electronic Material Technologies (OEMT 2018) Kırklareli 2018.

Yoruk O., Bayrak Y., Ates M., Synthesis of rGO/Co_3O_4 Nanocomposites and Supercapacitor Characterizations, 2nd International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences (Eurasian Biıchem 2019) 28- 29 June 2019 Ankara.

Yoruk O., Bayrak Y., Ates M., Synthesis of rGO/TiO_2/PANI nanocomposites and their supercapacitor properties., 2nd International Conference on Physical Chemistry & Functional Materials (PCFM 2019) 25-27 June 2019 Cappadocia.

Yoruk O., Bayrak Y., Ates M., Asymmetric supercapacitor of rGO/Co_3O_4/PPy//rGO/CuO nanocomposite, International Conference on New Trends in Science and Applications (NTSA 2021) 12-13 October 2021.

Yoruk O., Bayrak Y., Ates M., The characterizations of solid-state conductivity, surface area and pore size analysis of rGO/Co_3O_4/PPy and rGO/CuO nanocomposites, 4th International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences (EURASIANBIOCHEM 2021) 24-26 November 2021.

Yoruk O., Bayrak Y., Ates M., rGO /Co_3O_4 nanocomposite formation for high energy storage systems, 4th International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences (EURASIANBIOCHEM 2021) 24-26 November 2021.

Yoruk O., Ates M., Bayrak Y., Reduced graphene oxide based Hybrid Supercapacitors, 1st International Conference on Scientific and Academic Research, 10-13 December 2022, Konya, Turkey.