

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**GRAFEN TEMELLİ NANOKOMPOZİTLERİN SÜPERKAPASİTÖR
UYGULAMALARI İÇİN PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ**

Zafer ÇIPLAK

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2020**

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Zafer ÇIPLAK tarafından hazırlanan “Grafen Temelli Nanokompozitlerin Süperkapasitör Uygulamaları İçin Performanslarının İncelenmesi” adlı tez çalışması 21/01/2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Nuray YILDIZ
Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı



Jüri Üyeleri:

Başkan: Prof. Dr. Selma MUTLU
Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı



Üye : Prof. Dr. Zeki AKTAŞ
Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı



Üye : Prof. Dr. Mustafa GÜLLÜ
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı



Üye : Prof. Dr. Muzaffer BALBAŞI
Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı



Üye : Prof. Dr. Nuray Yıldız
Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı



Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Özlem YILDIRIM
Enstitü Müdürü

ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

21/01/2020



Zafer ÇIPLAK

ÖZET

Doktora Tezi

GRAFEN TEMELLİ NANOKOMPOZİTLERİN SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARI İÇİN PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ

Zafer ÇIPLAK

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Nuray YILDIZ

Bu tez çalışmasında, süperkapasitör uygulamasına yönelik, yüksek spesifik kapasitans, yüksek enerji ve güç yoğunluğu ile uzun döngü ömrüne sahip grafen temelli nanokompozitlerin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Grafen oksitin (GO) çevre dostu bir indirgeyici ve stabilizör ajan olan liken özütü (*Cetraria islandica* (L.) Ach.) ile indirgenmiş grafen oksit (rGO) yapısı elde edilmiştir. Çalışma kapsamında ayrıca GO, rGO ve azot katkılı indirgenmiş grafen oksit (N-rGO) yüzeyinde, metal nanotanecik (Ag, Au), bimetallik nanotanecik (AgAu), metal oksit nanotanecik (Fe_3O_4) ve iletken polimer (PANI) yapılarının sentezlenmesi ile süperkapasitör uygulamasına yönelik olarak hem elektriksel çift tabaka hem de psödokapasitans mekanizmaları ile enerji depolama özeliğine sahip, yüksek iletkenlik ve mekanik dayanımı olan hibrit elektrot nanomalzemeleri başarıyla sentezlenmiştir. Hazırlanan nanokompozitler Fourier-dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR), Raman spektroskopisi, UV-görünür bölge spektrofotometre analizi, X-ışınları kırınımı (XRD), X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS), elementel analiz, Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve EDX analizi, Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) ve Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu (HR-TEM) analizleri ile karakterize edilmiştir. Nanokompozitlerin sentez parametreleri ve kompozit bileşiminin elektrokimyasal performanslarına etkileri incelenmiştir. Elektrokimyasal özellikler üçlü ve ikili elektrot konfigürasyonlarında dönüşümlü voltammetri (CV), galvanostatik şarj-deşarj (GCD) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) analizleri ile belirlenmiştir.

Literatürde ilk kez *Cetraria islandica* (L.) Ach. ekstraktı ile hazırlanmış olan LrGO-AgAu bimetallik nanotanecik nanokompoziti yüzeyinde DBSA sulu çözeltisinde anilin monomerinin polimerizasyonu ile hazırlanmış olan LrGO-AgAu-PANI nanokompoziti, ikili elektrot konfigürasyonunda 1 A/g akım yoğunluğu değerinde, LrGO-PANI (428.9 F/g) ve saf PANI (61 F/g) gibi bileşenlerinden daha üstün elektrokimyasal performans sergileyerek, 592.2 F/g spesifik kapasitans ortaya koymuş ve 3000 tekrarlı şarj-döngüsünün ardından kapasitansının 93.1%'ini koruyarak yüksek kapasitans ve döngü kararlılığı ortaya koymuştur. Bu nedenle literatürde ilk kez sentezlenmiş olan LrGO-AgAu-PANI nanokompoziti başta olmak üzere tez çalışması kapsamında hazırlanmış olan elektrot malzemeleri süperkapasitör uygulamaları için önemli potansiyele sahiptir. Elde edilen bulgular elektrot malzemelerinin birbirleri ile oluşturdukları kompozitlerin, sahip oldukları dezavantajları önemli ölçüde gidermenin yanında, birbirleri arasındaki sinerjik etkiler yoluyla kompozitin elektrokimyasal performansını kayda değer şekilde geliştirdiğini göstermektedir.

Ocak 2020, 391 sayfa

Anahtar kelimeler: grafen, süperkapasitör, polianilin, metal oksit nanotanecikler, bimetallik nanotanecikler, nanokompozitler

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

INVESTIGATION OF PERFORMANCE OF GRAPHENE BASED NANOCOMPOSITES FOR SUPERCAPACITOR APPLICATIONS

Zafer ÇIPLAK

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Nuray YILDIZ

In this thesis, it is aimed to prepare graphene based nanocomposites that have high specific capacitance, high energy and power densities, and long cycle life. Reduced graphene oxide (rGO) was prepared by reduction of graphene oxide with lichen extraxt (*Cetraria islandica* (L.) Ach.), which is environmentally friendly reducing and stabilizing agent. In addition, to prepare hybrid electrode materials having high electrical conductivity and excellent mechanical strength, that can store energy with both electrical double layer and pseudocapacitance mechanisms towards supercapacitor application, metal nanoparticles (Ag, Au), bimetallic nanoparticles (AgAu), metal oxide nanoparticles (Fe_3O_4) and conducting polymer (PANI) structures were synthesized succesfully on the surfaces of GO, rGO and nitrogen doped reduced graphene oxide (N-rGO). The prepared nanocomposites were characterized with Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy, UV visible spectrofotometer analysis, X-ray diffraciton (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), elemental analysis, Scanning electron microscope (SEM) and EDX analysis, Transmission electron microscope (TEM) and High resolution transmission electron microscope (TEM) analyses. The effects of synthesis parameters and composite composition of nanocomposites on electrochemical performance were investigated. Electrochemical properties of electrode materials were determined in both two-electrode and three-electrode configurations with cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge-discharge (GCD), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) analyses.

LrGO-AgAu bimetallic nanoparticle nanocomposite was prepared with *Cetraria islandica* (L.) Ach. extract for the first time in the literature. LrGO-AgAu-PANI nanocoposite was prepared with polymerization of aniline monomer on LrGO-AgAu surface in DBSA aqueous media. The LrGO-AgAu-PANI nanocomposite exhibited superior specific capacitance (592.2 F/g), compared to LrGO-PANI (428.9 F/g) and pristine PANI (61 F/g) in two-electrode configuration. In addition, the LrGO-AgAu-PANI electrode have long-cycle life and maintained 93.1% of its capacitance after 3000 charge-discharge cycles. Because of their superior electrochemical properties LrGO-AgAu-PANI nanocomposite which was prepared for the first time in the literature and other nanocomposites that were prepared in the concept of the thesis are promising electrode materials toward supercapacit applications. As a result, the formed nanocomposite structures were significantly remove the disadvantages of the components. In addition the synergistic effects between the components enhanced the electrochemical performance of the nanocomposite considerably.

January 2020, 391 pages

Key Words: graphene, supercapacitor, polyaniline, metal oxide nanoparticles, bimetallic nanoparticles, nanocomposites

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Deneysel çalışmalarımda beni yönlendiren ve destek olan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Nuray YILDIZ'a (Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı), ihtiyacım olduğu her an yardımlarını esirgemeyen çalışma arkadaşlarım Dr. Öğr. Üyesi Furkan SOYSAL, Ceren GÖKALP ve Bengü GETİREN'e, son olarak desteklerini hep hissettiğim sevgili aileme en samimi duygularıyla teşekkürlerimi sunuyorum.

Bu tez çalışması Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 115M456 kod nolu "Grafen temelli nanokompozitlerin süperkapasitör uygulamaları için performanslarının incelenmesi" ve Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) tarafından 17L0443003 kod nolu "Azot Katkılı Grafen Temelli Nanokompozitlerin Sentezi ve Süperkapasitör Uygulamaları İçin Performanslarının İncelenmesi" konulu projeler tarafından desteklenmiştir.

Zafer ÇIPLAK

Ankara, Ocak, 2020

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI

ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR.....	iv
İÇİNDEKİLER	v
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xxii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ	3
2.1 Süperkapasitörler.....	3
2.1.1 Süperkapasitörlerde elektrot performansının belirlenmesi.....	7
2.1.2 Elektriksel çift tabaka kapasitansı (EÇTK)	16
2.1.3 Psödokapasitans (Redoks kapasitansı)	21
2.1.4 Süperkapasitör test hücresi ve elektrot konfigürasyonu	30
2.1.5 Elektrolit	33
2.2 Süperkapasitör Elektrot Malzemeleri.....	35
2.2.1 Aktif karbon	36
2.2.2 Aktif karbon lifleri	39
2.2.3 Karbon nanotüpler.....	39
2.2.4 Grafen	39
2.2.5 Grafen oksit	47
2.2.6 İndirgenmiş grafen oksit.....	56
2.2.7 Azot katkili grafen	65
2.2.8 İletken polimerler	75
2.2.9 Metal oksit nanotanecikler	93
2.2.10 Metal nanotanecikler	99
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	109
3.1 Materyal	109
3.2 Yöntem	109
3.2.1 Liken özütünün hazırlanması.....	110
3.2.2 Grafit oksitten grafen oksit (GO) eldesi.....	110

3.2.3 Grafen oksitten indirgenmiş grafen oksit (rGO) eldesi	111
3.2.4 Monometalik Ag, Au ve bimetalik AgAu nanotaniciklerinin sentezlenmesi	111
3.2.5 GO temelli metal nanotanicik nanokompozitleri (GO-AgAu)	111
3.2.6 rGO temelli metal nanotanicik nanokompozitlerinin sentezi (rGO-Ag, rGO-Au ve rGO-AgAu)	112
3.2.7 Polianilin (PANI) Sentezi.....	113
3.2.8 PANI-Ag sentezi	114
3.2.9 PANI-Au sentezi.....	114
3.2.10 GO-Ag-PANI nanokompozitinin sentezi	115
3.2.11 GO-Au-PANI nanokompozitinin sentezi	115
3.2.12 rGO-Ag-PANI nanokompozitinin sentezi.....	116
3.2.13 rGO-Au-PANI nanokompozitinin sentezi	116
3.2.14 rGO-AgAu-PANI nanokompozitinin sentezi.....	117
3.2.15 Azot katkılı indirgenmiş grafen oksitin (NrGO) sentezlenmesi.....	117
3.2.16 rGO-Ag@Fe ₃ O ₄ çekirdek@kabuk nanokompozitinin sentezlenmesi.....	118
3.2.17 NrGO-Ag@Fe ₃ O ₄ çekirdek@kabuk nanokompozitinin sentezlenmesi	119
3.3 Karakterizasyon	119
3.4 Elektrokimyasal Ölçüm	120
4. BULGULAR	123
4.1 Grafen Oksitten Grafen Eldesi	123
4.1.1 Liken özütü kullanılarak gerçekleştirilen indirgeme çalışmaları.....	123
4.1.2 Glikoz kullanılarak gerçekleştirilen indirgeme çalışmaları.....	132
4.2 Liken Özütü Kullanılarak Metal Nanotaniciklerin (Ag, Au ve AgAu) Sentezi	139
4.3 Grafen oksit/metal (Ag, Au ve AgAu) nanokompozitlerinin sentezlenmesi	146
4.4 Grafen /metal (Ag, Au ve AgAu) Nanokompozitlerinin Sentezi.....	161
4.4.1 Liken özütü ile gerçekleştirilen çalışmalar	161
4.4.2 Glikoz ile gerçekleştirilen çalışmalar	186
4.5 Polianilin Sentezi	210
4.6 Grafen Oksit-Polianilin (GO-PANI) Nanokompozitinin Sentezi	215
4.7 Polianilin-Au Sentezi.....	218
4.8 Polianilin-Ag Sentezi.....	225
4.9 Grafen Oksit-Au- Polianilin Nanokompozitin Sentezi	229
4.10 Grafen Oksit-Ag- Polianilin Nanokompozitin Sentezi	236
4.11 Grafen-Au-Polianilin Nanokompozitinin Sentezi	243
4.12 Grafen-Ag-Polianilin Nanokompozitinin Sentezi	245

4.13 Grafen-AgAu-Polianilin Naokompozitinin Sentezi.....	253
4.14 rGO-Ag@Fe ₃ O ₄ çekirdek@kabuk nanokompozitinin sentezlenmesi.....	257
4.15 Azot Katkılı Grafen (N-grafen) Sentezi	267
4.16 N-rGO-Ag@Fe ₃ O ₄ nanokompozitinin sentezlenmesi	277
4.17 Elektrokimyasal karakterizasyon.....	286
4.17.1 Üçlü elektrot konfigürasyonu.....	286
4.17.2 İkili elektrot konfigürasyonu	339
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	362
KAYNAKLAR	367
EK 1 GŞD Analizi Yoluyla Kapasitansın Hesaplanması.....	387
ÖZGEÇMİŞ.....	388



KISALTMALAR DİZİNİ

AK	Aktif karbon
APS	Amonyum persülfat
CKE	Camsı karbon elektrotu
CV	Dönüşümlü voltammetri
CVD	Kimyasal buhar biriktirme
ÇE	Çalışma elektrotu
DBSA	Dodesil benzen sülfonik asit
E	Enerji yoğunluğu
EDX	Enerji yayımlı X-ışını analizi (energy dispersive x-ray spectroscopy)
EIS	Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
EÇTK	Elektriksel çift tabaka kapasitansı
ESR	Eşdeğer seri direnç (equivalent series resistance)
FTIR	Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi
HRTEM	Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu
GO	Grafen oksit
GŞD	Galvanostatik şarj-deşarj
HOMO	En yüksek işgal edilmiş moleküler orbital
HR-TEM	Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu
KE	Karşıt elektrot
KNT	Karbon nanotüp
LUMO	En yüksek işgal edilmemiş moleküler orbital
ÇDKNT	Çok duvarlı karbon nanotüp
OFET	Organik alan etkili transistör
P	Güç Yoğunluğu
PANI	Polianilin
PEDOT	Poli(3,4-etilen dioksitiyofen)
PPy	Polipirol
PTh	Politiyofen
PVP	Polivinilpirolidon
rGO	İndirgenmiş grafen oksit
RE	Referans elektrot
RSM	Cevap yüzey yöntemi
LrGO	Liken özütü ile indirgenmiş grafen oksit
N-rGO	Azot katkılı indirgenmiş grafen oksit
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SPR	Yüzey plazmon rezonansı (surface plasmon resonance)
STEM	Taramalı geçirimli elektron mikroskobu
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
TGA	Termogravimetrik analiz
XPS	X-Işınları fotoelektron spektroskopisi
XRD	X-Işınımı kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Kapasitörler (elektrostatik), elektrokimyasal kapasitörler (süperkapasitörler), piller ve yakıt hücrelerinin spesifik enerji ve güç kapasiteleri (Pandolfo ve Hollenkamp 2006)	4
Şekil 2.2 Süperkapasitörlerin temel uygulamaları (Salunkhe vd. 2014).....	6
Şekil 2.3 İki elektrotlu bir süperkapasitör hücresinin ve direnç-kapasitans eşdeğer devresinin şematik gösterimi (Zhang ve Zhao 2012)	7
Şekil 2.4 Aktif karbon temelli bir süperkapasitörün CV eğrisi.....	9
Şekil 2.5 Bir süperkapasitör hücresine sabit akım uygulanması ile elde edilen zamana karşı voltaj değişimi eğrisi (Lu vd. 2013)	12
Şekil 2.6 Bir aktif karbon elektrot malzemesi için Nyquist grafiği ve ilgili eşdeğer devre (Raza vd. 2018).....	13
Şekil 2.7 Enerji yoğunluğuna etki eden parametrelerin şematik gösterimi (Yan vd. 2013).....	15
Şekil 2.8 EÇT modelleri, a) Helmholtz modeli, b) Gouy-Chapman Modeli, c) Stern Modeli (Raza vd. 2018)	17
Şekil 2.9 EÇT mekanizması ile yük depolayan bir süperkapasitörün a) farklı tarama hızlarından elde edilen CV eğrileri, b) farklı akım değerlerinden elde edilen GSD eğrileri (Chen 2013).....	21
Şekil 2.10 Süperkapasitörlerde elektrokimyasal çift tabaka kapasitansı, b. redoks kapasitansı (Yu vd. 2013).....	22
Şekil 2.11 Psödokapasitans oluşumunu sağlayan farklı faradaik proseslerin şematik diagramı (Liu vd. 2018).....	23
Şekil 2.12 Bir redoks psödokapasitör malzemesinin a) CV ve b) GCD profili (Chen 2013).....	27
Şekil 2.13 İdeal çift tabaka kapasitörü ve farklı tarama hızlarındaki tersinir psödokapasitörlerin CV profilleri (Liu vd. 2018).....	29
Şekil 2.14 Üçlü elektrot konfigürasyonun şematik gösterimi (Meng vd. 2017).....	30
Şekil 2.15 İkili elektrot konfigürasyonun şematik gösterimi (Stoller ve Ruoff 2010) ...	31
Şekil 2.16 Süperkapasitör araştırma etkinliklerine yönelik istatistiksel çalışma a) Google Scholar veri tabanında süperkapasitör anahtar kelimesi ile aranarak bulunan yayın sayısı (2000 – 2018 (tahmini)), b) Bu temelde bulunan yayınlarda kullanılmış olan elektrot malzemelerinin türleri (Raza vd. 2018)	36
Şekil 2.17 Grafen, (a) fulleren (0D), (b) nanotüp (1D) ve (c) grafitin (3D) yapısı (Geim ve Novoselov 2007).....	41
Şekil 2.18 Grafenin yapısal özellikleri (Zhao vd. 2019)	41
Şekil 2.19 Grafen tabakasında düzlemsel σ bağları ve düzleme dik π orbitallerinin şematik gösterimi (Dubois vd. 2009)	42
Şekil 2.20 (a) Grafenin hekzagonal kristal kaves yapısı ve iki atomdan (A ve B) oluşan birim hücre, (b) grafenin 3D band yapısı, (c) grafenin konik düşük enerji spektrumu (Avouris 2010)	43
Şekil 2.21 a) tek tabakalı grafen, b) iki tabakalı grafen, c) üç tabakalı grafen ve d) grafitin düşük enerji DFT 3D band yapısı ve k noktası etrafı k_x izdüşümü (Xu vd. 2013).....	44

Şekil 2.22 En yaygın grafen üretim yöntemlerinin şematik gösterimi. Her yöntem üretim prosesinin grafen kalitesi (G), maliyeti (C; düşük değer yüksek maliyetli üretime karşılık gelmektedir), ölçeklenebilirlik (S), saflık (P) ve verim (Y) boyutlarıyla karşılaştırılması (Racicchini vd. 2015).....	47
Şekil 2.23 Grafit oksit için önerilen kimyasal yapılar (Chua ve Pumera 2014)	49
Şekil 2.24 Elektrokimyasal uygulamalar için grafen temelli malzemelerin (grafen oksit, rGO, grafen oksit- ve rGO- temelli bileşikler) elektroaktif malzeme olarak üretilmesi konusunda en yaygın uygulanan sentetik yol izleri (Racicchini vd. 2014)	57
Şekil 2.25 Grafitin grafene kimyasal indirgenme yolu ile dönüşümünün şematik gösterimi (Eigler ve Hirsch 2014).	58
Şekil 2.26 Grafen oksitin glikoz tarafından indirgenmesi (Zhu vd. 2010)	60
Şekil 2.27 Cetraria islandica (L.) Ach.....	62
Şekil 2.28 a) Azot dopantının grafen ile olası konfigürasyonları 1-grafitik, 2- piridinik, 3- tek piridinik boşluğu, 4- üçlü piridinik boşluğu, 5- pirolük, 6- arada N ya da adatom, 7- amin, 8- nitril (Wang vd. 2014a). b) piridinik N (N-6), pirolük N/piridin N (N-5), quaternary N (N-Q) ve piridin-N-oksit (N-X) (Salunkhe vd. 2014).....	68
Şekil 2.29 Farklı konfigürasyonlardaki N katkılanmanın grafen elektronik yapısı üzerine etkileri (Wang vd. 2014a)	69
Şekil 2.30 N-katkılı grafenin 6 M KOH içerisinde elektrokimyasal tepkimesi (Rao vd. 2014)	72
Şekil 2.31 Grafendeki yükseltgenme-indirgenme tepkimeleri (Salunkhe vd. 2014)	73
Şekil 2.32 Yaygın olarak incelenen iletken polimerlerin kimyasal yapıları (Guimard vd. 2007)	75
Şekil 2.33 İletken polimerde yükseltgenme (p tipi katkılama) ile oluşan polaron ve bipolaron yapısı X = S, N ya da O (Guimard vd. 2007).....	77
Şekil 2.34 İletken polimerlerinin katkılanma sonrası iletkenliklerindeki değişim ve yaygın olarak kullanılan malzemelerle iletkenliklerinin karşılaştırılması (Moliton ve Hiorns 2004)	78
Şekil 2.35 a) Polianilinin tekrarlanmış indirgenmiş ve yükseltgenmiş tekrarlayan birimlerden oluşan kimyasal yapısı, b) tamamen indirgenmiş polimer, c) yarı-yükseltgenmiş polimer, d) tamamen yükseltgenmiş polimer (MacDiarmid 2001).....	80
Şekil 2.36 Elektrokimyasal sentezde üçlü elektrot düzeneği: Monomer ve elektrot çözeltisine batırılmış referans, çalışma ve zıt elektrotlar (Guimard vd. 2007)	81
Şekil 2.37 Anilinin polimerizasyonunda monomerin yükseltgenmesi (Molopo vd. 2012).....	82
Şekil 2.38 Anilinin polimerizasyonunda radikal birleşmesi ve yeniden-aromatikleştirme prosesleri (Molopo vd. 2012)	83
Şekil 2.39 Anilinin polimerizasyonunda zincir ilerlemesi basamağı (Molopo vd. 2012)	83
Şekil 2.40 Anilinin polimerizasyonunda pernigranilin tuzunun emeraldin tuzuna indirgenmesi (Molopo vd. 2012)	84
Şekil 2.41 Polianilinin HCl ile katkılanması (MacDiarmid 2001).....	85
Şekil 2.42 Emeraldin bazı iletkenliğinin HCl katkı çözeltisinin pH'na bağlı olarak değişimi (MacDiarmid 2001).	85

Şekil 2.43 Tipik bir PANI elektrotunun a) dönüşümlü voltamogramı b) deşarj eğrisi (Eftekharı vd. 2017).....	86
Şekil 2.44 Bir iletken polimerin (p3-MTh) şişme/büzülme prosesi adımlarının dönüşümlü voltamogram üzerinde şematik gösterimi (Ibanez vd. 2018).	87
Şekil 2.45 Yük depolamada kullanılan PANI elektrodu için çekirdek-kabuk modeli (Li vd. 2009).....	88
Şekil 2.46 Farklı metal oksit/hidroksit malzemelerin sulu elektrolitlerde (a; asidik, b; bazik, n; nötr) çalışma voltaj aralıkları (Zeng vd. 2016).	94
Şekil 2.47 Bimetalik nanotaneçiklerin a) çekirdek/kabuk, b) heteroyapı ve c) alaşım yapılarının şematik gösterimi (Duan ve Wang, 2013).	105
Şekil 3.1 Hidrotermal-solvotermal sentez çalışmalarında kullanılan yüksek basınçlı reaktör sistemi	118
Şekil 3.2 Paslanmaz çelik levha elektrotu.....	120
Şekil 3.3 Elektrokimyasal karakterizasyon için kullanılan üçlü elektrot hücresi	121
Şekil 3.4 Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan coin cell.....	122
Şekil 4.1 Grafen oksit örneğinin UV görünür bölge spektrumu	123
Şekil 4.2 Liken özütü/GO 1.4 mL özüt/mg GO ile 95 °C sıcaklıkta indirgenmiş grafen oksit örneğinin UV görünür bölge spektrumu.....	125
Şekil 4.3 Liken ö/GO, 0.3 mL özüt /mg GO ile 95 °C sıcaklıkta indirgenmiş grafen oksit örneğinin UV görünür bölge spektrumu.....	126
Şekil 4.4 Cetraria Islandica (L.) Ach özütünün UV-spektrumu	128
Şekil 4.5 Grafen oksitin FTIR spektrumu	129
Şekil 4.6 Grafen oksit, Liken özütü/GO (0.3 mL özüt/mg GO) ile 95 °C sıcaklıkta PVP varlığında (mg PVP/ mg GO 8:1) (rGO-liken-PVP) ve yokluğunda (rGO-liken) indirgenmiş grafen oksit örneklerinin FTIR spektrumu	130
Şekil 4.7 GO ve LrGO'nun dijital fotoğrafları	131
Şekil 4.8 GO ve LrGO'nun Raman spektrumları	132
Şekil 4.9 Farklı glikoz miktarları (glikoz/GO (mg glikoz/mg GO) 12,5/1 (rGO12.5), 25/1 (rGO25), 50/1 (rGO50) ile 1 saat, 95 °C sıcaklıkta, NaOH (1.25 mL) ile indirgenen grafen oksit örneklerinin UV-görünür bölge spektrumu ...	133
Şekil 4.10 Farklı glikoz miktarları (glikoz/GO (mg glikoz/mg GO) 12,5 (rGO12.5), 25 (rGO25), 50 (rGO50) ile 1 saat, 95 °C sıcaklıkta PVP varlığında (mg PVP/ mg GO 8:1), NaOH (1.25 mL) ile indirgenen grafen oksit örneklerinin FTIR spektrumu	134
Şekil 4.11 Farklı NaOH miktarları ile hazırlanan rGO50 (glikoz/GO 50 mg glikoz/mg GO) örneklerinin UV spektrumları (NaOH0 - 0 mL NaOH-95 °C 24 saat), (NaOH1.25 – 1.25 mL, 0.5 M NaOH-95 °C 1 saat), (NaOH5 – 5 mL, 0.5 M NaOH-95 °C 1 saat)	135
Şekil 4.12 GO, LrGO, NaOH1.25 (1.25 mL NaOH/ 25 mg GO (NaOH1.25) (pH~ 11.5) ve NaOH5 (5 mL NaOH/ 25 mg GO (NaOH1.25) (pH~ 12.5) örneklerinin XRD kırınım desenleri	137
Şekil 4.13 rGO (NaOH1.25 (5 mL NaOH/ 25 mg GO (NaOH5) (pH~ 12.5)) örneğinin a,b) SEM ve c,d) TEM görüntüleri	138
Şekil 4.14 Grafen oksit, liken özütü ile indirgenmiş grafen oksit (Liken ö/GO 0.3 mL/mg) ve glikoz ile indirgenmiş grafen oksitin (glikoz/GO 50 mg glikoz/mg GO-1.25 mL NaOH) a) UV- görünür bölge spektrumu b) FTIR spektrumu.....	139

Şekil 4.15 Liken özütü ile indirgenmiş Ag monometalik ($\text{Ag}_{100}\text{Au}_0$), Au monometalik ($\text{Ag}_0\text{Au}_{100}$) ve AgAu bimetalik ($\text{Ag}_{67}\text{Au}_{33}$, $\text{Ag}_{50}\text{Au}_{50}$ ve $\text{Ag}_{33}\text{Au}_{67}$) nanotaneçik örneklerinin UV-görünür bölge spektrumları	140
Şekil 4.16 Au monometalik ($\text{Ag}_0\text{Au}_{100}$) nanotaneçiklerinin a,b) TEM görüntüleri c) taneçik boyut dağılımları	142
Şekil 4.17 Ag monometalik ($\text{Ag}_{100}\text{Au}_0$) nanotaneçiklerinin a,b) TEM görüntüleri c) taneçik boyut dağılımları	143
Şekil 4.18 $\text{Ag}_{67}\text{Au}_{33}$ bimetalik nanotaneçiklerinin a,b) TEM görüntüleri c) taneçik boyut dağılımları	144
Şekil 4.19 $\text{Ag}_{33}\text{Au}_{67}$ bimetalik nanotaneçiklerinin a, b) TEM görüntüleri c) taneçik boyut dağılımları	145
Şekil 4.20 Farklı sıcaklıklarda sentezlenmiş GO-Au nanokompozitleri (Au/GO: 0.5 mg HAuCl_4 /mg GO; glikoz/GO 50 mg glikoz/ mg GO; 1.25 mL, 0.5 M NaOH- ~pH 11.5; 1 saat tepkime süresi) (GOAu_{25} ; 25 °C – GOAu_{40} ; 40 °C – GOAu_{60} ; 60 °C – GOAu_{80} ; 80 °C).....	147
Şekil 4.21 GOAu_{60} örneğinin a) SEM görüntüsü b) EDX spektrumu c-d) TEM görüntüleri	148
Şekil 4.22 GO-Ag nanokompozitinin (GOAg_{60}) (Ag/GO: 0.5 mg AgNO_3 /mg GO; glikoz/GO 50 mg glikoz/ mg GO; 1.25 mL, 0.5 M NaOH;1 saat tepkime süresi; 60 °C tepkime sıcaklığı).	149
Şekil 4.23 GOAg_{60} örneğinin a) SEM görüntüsü b) EDX spektrumu c-d) TEM görüntüleri	150
Şekil 4.24 GOAu_{60} ($\text{GOAg}_0\text{Au}_{100}$), GOAg_{60} ($\text{GOAg}_{100}\text{Au}_0$) ve farklı derişimlerde AgNO_3 ve HAuCl_4 içeren bimetalik nanotaneçiklerin ($\text{GOAg}_{80}\text{Au}_{20}$, $\text{GOAg}_{67}\text{Au}_{33}$, $\text{GOAg}_{50}\text{Au}_{50}$) UV spektrumu (50 mg glikoz/ mg GO; 1.25 mL, 0.5 M NaOH; 1 saat tepkime süresi; 60 °C tepkime sıcaklığı).	152
Şekil 4.25 $\text{GOAg}_{67}\text{Au}_{33}$ örneğinin a) SEM görüntüsü b) EDX spektrumu	153
Şekil 4.26 $\text{GOAg}_{67}\text{Au}_{33}$ örneğinin a-c) TEM görüntüleri d) taneçik boyut dağılımı.	154
Şekil 4.27 GOPAu_{60} ($\text{GOPAg}_0\text{Au}_{100}$), GOPAg_{60} ($\text{GOPAg}_{100}\text{Au}_0$) ve farklı derişimlerde AgNO_3 ve HAuCl_4 içeren bimetalik nanotaneçiklerin ($\text{GOPAg}_{80}\text{Au}_{20}$, $\text{GOPAg}_{67}\text{Au}_{33}$, $\text{GOPAg}_{50}\text{Au}_{50}$ ve $\text{GOPAg}_{33}\text{Au}_{67}$) UV spektrumu (4 mg PVP/mg GO; 50 mg glikoz/ mg GO; 1.25 mL, 0.5 M NaOH; 1 saat tepkime süresi; 60 °C tepkime sıcaklığı).....	156
Şekil 4.28 Farklı indirgeyici miktarları ile hazırlanan $\text{GOPAg}_{67}\text{Au}_{33}(\text{rGO-G}_{20})$; 20 mg glikoz/mg GO), $\text{GOPAg}_{67}\text{Au}_{33}(\text{rGO-G}_{30})$; 30 mg glikoz/mg GO), $\text{GOPAg}_{67}\text{Au}_{33}(\text{rGO-G}_{50})$; 50 mg glikoz/mg GO) örneklerinin UV-görünür bölge spektrumları (4 mg PVP/mg GO; 1.25 mL, 0.5 M NaOH; 1 saat tepkime süresi; 60 °C tepkime sıcaklığı).	157
Şekil 4.29 Farklı indirgeyici miktarları ile hazırlanan a) $\text{GOPAg}_{67}\text{Au}_{33}(\text{rGO}_{20})$; 20 mg glikoz/mg GO), b) $\text{GOPAg}_{67}\text{Au}_{33}(\text{rGO}_{30})$; 30 mg glikoz/mg GO) ve c) $\text{GOPAg}_{67}\text{Au}_{33}(\text{rGO}_{50})$; 50 mg glikoz/mg GO) örneklerinin SEM görüntüleri	158
Şekil 4.30 $\text{GOPAg}_{67}\text{Au}_{33}$ örneğinin a-b) TEM görüntüleri c) taneçik boyut dağılımı	159
Şekil 4.31 $\text{GOPAg}_{67}\text{Au}_{33}$ örneğinin a,c) STEM- karanlık alan görüntüleri b,d) çizgisel EDX profilleri.....	160

Şekil 4.32 Liken özütü ile bazik ortamda (pH 11) 30 dk ve 24 saat indirgenmiş olan LrGO-Ag, LrGO-Ag67Au33, LrGO-Ag50Au50, LrGO-Ag33Au67, LrGO-Ag20Au80 ve LrGO-Au nanokompozitlerinin UV-görünür bölge spektrumları	162
Şekil 4.33 Liken özütü ile hazırlanmış (24 h tepkime süresi; 95 °C) LrGO temelli monometalik (LrGO-Ag ve LrGO-Au) ve farklı metal bileşimlerindeki bimetalik (LrGO-AgAu) nanokompozitlerinin UV-görünür bölge spektrumu	164
Şekil 4.34 Liken özütü ile indirgenmiş olan a) LrGO-Ag (pH 2.5) ve LrGO-Ag (pH 11), b) LrGO-Au (pH 2.5) ve LrGO-Au (pH 11), c) LrGO-Ag67Au33 (pH 2.5) ve LrGO-Ag67Au33 (pH 11) nanokompozitlerinin UV-görünür bölge spektrumları	166
Şekil 4.35 Liken özütü ile indirgenmiş olan a) LrGO-Ag (pH 2.5) b) LrGO-Au (pH 2.5) c) LrGO-Ag67Au33 (pH 2.5) nanokompozitlerinin SEM görüntüleri	168
Şekil 4.36 Liken özütü ile indirgenmiş olan a) LrGO-Ag (pH 2.5) b) LrGO-Au (pH 2.5) c) LrGO-Ag67Au33 (pH 2.5) nanokompozitlerinin EDX spektrumları	169
Şekil 4.37 Liken özütü ile indirgenmiş olan a-d) LrGO-Ag (pH 2.5) nanokompozitinin TEM görüntüleri e) tanecik boyut dağılımları	171
Şekil 4.38 Liken özütü ile indirgenmiş olan a-d) LrGO-Au (pH 2.5) nanokompozitinin TEM görüntüleri e) tanecik boyut dağılımı.....	172
Şekil 4.39 Liken özütü ile indirgenmiş olan a-d) LrGO-Ag67Au33 (pH 2.5) nanokompozitinin TEM görüntüleri e) tanecik boyut dağılımı.....	173
Şekil 4.40 Liken özütü ile indirgenmiş olan a,b) LrGO-Ag (pH 11.5) c,d) LrGO-Au (pH 11.5) e,f) LrGO-Ag67Au33 (pH 11.5) nanokompozitlerinin FE-SEM görüntüleri	175
Şekil 4.41 Liken özütü ile indirgenmiş olan a) LrGO-Ag (pH 11.5) b) LrGO-Au (pH 11.5) c) LrGO-Ag67Au33 (pH 11.5) nanokompozitlerinin EDX spektrumları	176
Şekil 4.42 Liken özütü ile indirgenmiş olan a-d) LrGO-Ag (pH 11.5) nanokompozitinin TEM görüntüleri e) tanecik boyut dağılımları	179
Şekil 4.43 Liken özütü ile indirgenmiş olan a-d) LrGO-Au (pH 11.5) nanokompozitinin TEM görüntüleri e) tanecik boyut dağılımları	180
Şekil 4.44 Liken özütü ile indirgenmiş olan a-d) LrGO-Ag67Au33 (pH 11.5) nanokompozitinin TEM görüntüleri e) tanecik boyut dağılımları	181
Şekil 4.45 LrGO-Ag67Au33 örneğinin a,c) STEM- karanlık alan görüntüleri b,d) çizgisel EDX profilleri.....	183
Şekil 4.46 GO, LrGO-Ag50Au50 (pH 2.5) ve LrGO-Ag50Au50 (pH 11.5) örneklerinin FTIR spektrumu	184
Şekil 4.47 GO ve LrGO-Ag67Au33 nanokompozitinin XRD kırınım deseni.....	185
Şekil 4.48 a) LrGO-Ag33Au67 örneğinin STEM- karanlık alan görüntüsü, b) çizgisel EDX profilleri.....	186
Şekil 4.49 GP Au (Ag0Au100), GP Ag (Ag100Au0) ve farklı derişimlerde AgNO ₃ ve HAuCl ₄ içeren bimetalik nanotaneciklerin (GP Ag80Au20, GP Ag67Au33, GP Ag50Au50, GP Ag33Au67, GP Ag25Au75) UV spektrumu (4 mg PVP/mg GO; 50 mg glikoz/ mg GO; 1.25 mL, 0.5 M NaOH; 1 saat tepkime süresi; 95°C tepkime sıcaklığı).	188

Şekil 4.50 a) GAg80Au20, b) GAg67Au33 ve c) GAg50Au50 nanokompozitlerinin FE-SEM görüntüleri.....	189
Şekil 4.51 a) GAg80Au20, b) GAg67Au33 ve c) GAg50Au50 nanokompozitlerinin EDX spektrumları	189
Şekil 4.52 GAg67Au33 örneğinin a-b) TEM görüntüleri c) tanecik boyut dağılımı..	190
Şekil 4.53 GAg33Au67 nanokompozitinin STEM görüntüleri ve UV-görünür bölge spektrumu	191
Şekil 4.54 GAg67Au33 örneğinin a,b) STEM- karanlık alan görüntüleri c,d) çizgisel EDX profilleri.....	192
Şekil 4.55 GAu (Ag0Au100), GAg (Ag100Au0) ve farklı derişimlerde AgNO ₃ ve H ₂ SO ₄ içeren bimetalik nanotaneceklerin (GAg67Au33, GAg50Au50 ve GAg33Au67) UV spektrumu 50 mg glikoz/ mg GO; 1.25 mL, 0.5 M NaOH; 1 saat tepkime süresi; 95 °C tepkime sıcaklığı)	193
Şekil 4.56 a,b) GAg67Au33 nanokompozitinin TEM görüntüleri c) tanecik boyut dağılımı.....	195
Şekil 4.57 GAg67Au33 örneğinin a,c) STEM- karanlık alan görüntüleri b,d) çizgisel EDX profilleri.....	197
Şekil 4.58 Grafen Oksit, GOAg67Au33 (PVPsiz), GOPAg67Au33 (PVPlı), GAg67Au33 (PVPsiz) ve GAg67Au33 (PVPlı) nanokompozitlerinin FTIR spektrumları	198
Şekil 4.59 GO, GOAg67Au33 ve GAg67Au33 nanokompozitlerinin Raman spektrumları.....	199
Şekil 4.60 Farklı miktarlarda AgNO ₃ (GO/AgNO ₃ mg GO/mg AgNO ₃ ; 0.5 – 4) ile hazırlanmış olan rGO4-Ag (mg GO:mg AgNO ₃ 4:1), rGO2-Ag (mg GO:mg AgNO ₃ 2:1), rGO1-Ag (mg GO:mg AgNO ₃ 1:1) ve rGO0.5-Ag (mg GO:mg AgNO ₃ 0.5:1) nanokompozitlerinin UV-görünür bölge spektrumları	200
Şekil 4.61 GO, rGO, rGO2-Ag (mg GO:mg AgNO ₃ ; 2:1) nanokompozitinin FTIR spektrumu	201
Şekil 4.62 Farklı miktarlarda AgNO ₃ (mg GO/ mg AgNO ₃ ; 0.5 – 2) ile hazırlanmış olan rGO2-Ag, rGO1-Ag ve rGO0.5-Ag nanokompozitlerinin XRD kırınım desenleri	202
Şekil 4.63 GO ve rGO-Ag2 nanokompozitinin TGA eğrileri.....	203
Şekil 4.64 rGO4-Ag (GO/AgNO ₃ mg GO/mg AgNO ₃ ; 4), c,d) rGO2-Ag (GO/AgNO ₃ mg GO/ mg AgNO ₃ ; 2) nanokompozitlerinin FE-SEM görüntüleri e) rGO4-Ag ve f) rGO2-Ag örneklerinin EDX spektrumu.....	204
Şekil 4.65 rGO1-Ag (mg GO/ mg AgNO ₃ ; 1), c,d) rGO0.5-Ag (mg GO/ mg AgNO ₃ ; 0.5) ve e,f) rGO0.25-Ag (mg GO/ mg AgNO ₃ ; 0.25) nanokompozitlerinin FE-SEM görüntüleri.....	207
Şekil 4.66 a) rGO1-Ag (mg GO/ mg AgNO ₃ ; 1), b) rGO0.5-Ag (mg GO/ mg AgNO ₃ ; 0.5) ve c) rGO0.25-Ag (mg GO/ mg AgNO ₃ ; 0.25) nanokompozitlerinin EDX spektrumları	208
Şekil 4.67 rGOAg2 (mg GO/ mg AgNO ₃ ; 2) nanokompozitinin TEM görüntüleri.....	209
Şekil 4.68 a,b) rGO1-Ag (GO/AgNO ₃ mg GO/ mg AgNO ₃ ; 1) ve c,d) rGO0.5-Ag (GO/AgNO ₃ mg GO/ mg AgNO ₃ ; 0.5) nanokompozitinin TEM görüntüleri	210
Şekil 4.69 PANI-HCl ve PANI-DBSA örneklerinin FTIR spektrumu	212
Şekil 4.70 PANI-DBSA örneğinin UV-görünür bölge spektrumu	213

Şekil 4.71 PANI-DBSA örneğinin a-b) FE-SEM görüntüleri c) EDX spektrumu	214
Şekil 4.72 GO-PANI nanokompozitlerinin (GO-PANI2) (anilin/GO 2:1 w/w), GO-PANI4 (anilin/GO 4:1 w/w), GO-PANI8 (anilin/GO 8:1 w/w) UV-görünür bölge spektrumu.....	215
Şekil 4.73 GO, PANI-DBSA ve GO-PANI2 nanokompozitlerinin FTIR spektrumu ..	216
Şekil 4.74 GO (a) PANI-DBSA, GO-PANI2, GO-PANI4 (b) nanokompozitlerinin XRD kırınım desenleri	217
Şekil 4.75 a,b) GO-PANI2 ve c,d) GO-PANI8 nanokompozitlerinin SEM görüntüleri	218
Şekil 4.76 PANI-DBSA ve Au-PANI örneklerinin Au-PANI4 (anilin:Au 4:1 n/n); Au-PANI8 (anilin:Au 8:1 n/n); Au-PANI16 (anilin:Au 16:1 n/n) UV- görünür bölge spektrumu.....	219
Şekil 4.77 Au-PANI4 ve Au-PANI8 örneklerinin XRD kırınım desenleri	220
Şekil 4.78 PANI ve Au-PANI8 örneklerinin FTIR spektrumu.....	221
Şekil 4.79 a) saf PANI, b) Au-PANI4, c) Au-PANI8 ve d) Au-PANI16 nanokompozitlerinin SEM görüntüleri.....	222
Şekil 4.80 a,b) Au-PANI4, c,d) Au-PANI8 nanokompozitlerinin TEM görüntüleri, e) Au-PANI4 ve f) Au-PANI8 nanokompozitlerinin tanecik boyut dağılımı	224
Şekil 4.81. PANI ve Au-PANI8 örneklerinin TGA eğrileri.....	225
Şekil 4.82 Ag-PANI1 (AgNO ₃ /anilin 1:1 n/n), Ag-PANI2 (AgNO ₃ /anilin 2:1 n/n) ve Ag-PANI4 (AgNO ₃ /anilin 4:1 n/n) nanokompozitlerinin UV-görünür bölge spektrumları	227
Şekil 4.83 PANI-DBSA, Ag-PANI2 (AgNO ₃ /anilin 2:1 n/n) ve Ag-PANI4 (AgNO ₃ /anilin 4:1 n/n) nanokompozitlerinin FTIR spektrumu	227
Şekil 4.84 Ag-PANI4 nanokompozitinin TEM görüntüleri.....	229
Şekil 4.85 GO-Au0.125-PANI2.5 (anilin/GO (mg anilin/ mg GO 2.5:1) ; HAuCl ₄ / anilin (mol HAuCl ₄ / mol anilin 1:8)), GO-Au0.25-PANI0.25 (anilin/GO (mg anilin/ mg GO 1:4) ; HAuCl ₄ /anilin (mol HAuCl ₄ / mol anilin 1:4)) GO-Au0.062-PANI4 ((anilin/GO (mg anilin/ mg GO 4:1) ; HAuCl ₄ /anilin (mol HAuCl ₄ / mol anilin 1:16)) nanokompozit örneklerinin UV-görünür bölge spektrumları	230
Şekil 4.86 GO-Au0.125-PANI2.5 (anilin/GO (mg anilin/ mg GO 2.5:1) ; HAuCl ₄ / anilin (mol HAuCl ₄ / mol anilin 1:8)), GO-Au0.25-PANI0.25 (anilin/GO (mg anilin/ mg GO 1:4) ; HAuCl ₄ /anilin (mol HAuCl ₄ / mol anilin 1:4)) GO-Au0.062-PANI4 ((anilin/GO (mg anilin/ mg GO 4:1) ; HAuCl ₄ / anilin (mol HAuCl ₄ / mol anilin 1:16)) nanokompozit örneklerinin FTIR spektrumları	231
Şekil 4.87 a-d) GO-Au0.062-PANI4 ((anilin/GO (mg anilin/ mg GO 4:1) ; HAuCl ₄ /anilin (mol HAuCl ₄ / mol anilin 1:16)) TEM görüntüleri e) tanecik boyut dağılımı	233
Şekil 4.88 a-d) GO-Au0.25-PANI0.25 (anilin/GO (mg anilin/ mg GO 1:4) ; HAuCl ₄ /anilin (mol HAuCl ₄ / mol anilin 1:4))TEM görüntüleri e) tanecik boyut dağılımı.....	234
Şekil 4.89 a-d) GO-Au0.125-PANI2.5 (anilin/GO (mg anilin/ mg GO 2.5:1) ; HAuCl ₄ /anilin (mol HAuCl ₄ / mol anilin 1:8)) örneğinin TEM görüntüleri e) tanecik boyut dağılımı	235

Şekil 4.90 GO-Ag0.5-PANI1.5 (GO/anilin (mg anilin/mg GO 1.5:1); AgNO ₃ /anilin (mol AgNO ₃ / mol anilin 0.5:1)), GO-Ag1-PANI1.5 (GO/anilin (mg anilin/mg GO 1:1); AgNO ₃ /anilin (mol AgNO ₃ / mol anilin 0.5:1)), GO-Ag2-PANI1.5 (GO/anilin (mg anilin/mg GO 1.5:1); AgNO ₃ /anilin (mol AgNO ₃ / mol anilin 2:1)), GO-Ag4-PANI1.5 (GO/anilin (mg anilin/mg GO 1.5:1); AgNO ₃ /anilin (mol AgNO ₃ / mol anilin 4:1)) ve GO-Ag0.125-PANI8 (GO/anilin (mg anilin/mg GO 8:1); AgNO ₃ /anilin (mol AgNO ₃ / mol anilin 0.125:1)) nanokompozit örneklerinin UV-spektrumları	236
Şekil 4.91 GO-Ag0.5-PANI1.5 (II) (GO/anilin (mg anilin/mg GO 1.5:1); AgNO ₃ /anilin (mol AgNO ₃ / mol anilin 0.5:1)), GO-Ag1-PANI1.5 (GO/anilin (mg anilin/mg GO 1:1); AgNO ₃ /anilin (mol AgNO ₃ / mol anilin 0.5:1)) nanokompozit örneklerinin FTIR spektrumu	237
Şekil 4.92 a,b) GO-Ag4-PANI1.5 (GO/anilin (mg anilin/mg GO 1.5:1); AgNO ₃ /anilin (mol AgNO ₃ / mol anilin 4:1)) ve c,d) GO-Ag0.15-PANI8 (GO/anilin (mg anilin/mg GO 8:1); AgNO ₃ /anilin (mol AgNO ₃ / mol anilin 0.15:1)) nanokompozit örneklerinin SEM görüntüleri	238
Şekil 4.93 GO-Ag4-PANI1.5 (GO/anilin (mg anilin/mg GO 1.5:1); AgNO ₃ /anilin (mol AgNO ₃ / mol anilin 4:1) nanokompozitinin TEM görüntüleri	239
Şekil 4.94 GO-Ag1-PANI1.5 (GO/anilin (mg anilin/mg GO 1.5:1); AgNO ₃ /anilin (mol AgNO ₃ / mol anilin 4:1) nanokompozitinin TEM görüntüleri.....	241
Şekil 4.95 GO-Ag0.5-PANI1.5 (GO/anilin (mg anilin/mg GO 1.5:1); AgNO ₃ /anilin (mol AgNO ₃ / mol anilin 4:1) nanokompozitinin TEM görüntüleri	242
Şekil 4.96 PANI ve LrGO-Au0.125-PANI8 (anilin/LrGO (mg anilin/ mg LrGO 8:1) ; HAuCl ₄ /anilin (mol HAuCl ₄ / mol anilin 1:8)) nanokompozitinin FTIR spektrumu	243
Şekil 4.97 LrGO-Au0.125-PANI8 anilin/LrGO (mg anilin/ mg LrGO 8:1) ; HAuCl ₄ /anilin (mol HAuCl ₄ / mol anilin 1:8)) ve GO-Au0.125-PANI8 anilin/GO (mg anilin/ mg GO 8:1) ; HAuCl ₄ /anilin (mol HAuCl ₄ / mol anilin 1:8)) nanokompozitlerinin XRD kırınım desenleri	244
Şekil 4.98 LrGO-Au0.125-PANI8 anilin/LrGO (mg anilin/ mg LrGO 8:1) ; HAuCl ₄ /anilin (mol HAuCl ₄ / mol anilin 1:8)) nanokompozitinin HR-TEM görüntüleri	245
Şekil 4.99 LrGOAgPANI örneklerinin (LrGO16.5Ag16.5PANI495.5 (RSM6), LrGO8Ag25PANI400 (RSM10) ve LrGO16.5Ag30.8PANI260 (RSM 16)) UV-görünür bölge spektrumu	248
Şekil 4.100 PANI ve rGOAgPANI örneklerinin (LrGO16.5Ag16.5PANI495.5 (RSM6), LrGO8Ag25PANI400 (RSM10)) FTIR spektrumu	249
Şekil 4.101 PANI ve rGOAgPANI örneklerinin (rGO16.5Ag16.5PANI495.5 (RSM6), rGO8Ag25PANI400 (RSM10)) XRD kırınım desenleri	250
Şekil 4.102 a,b rGO16.5Ag16.5PANI495.5 (RSM6) c,d; rGO8Ag25PANI400 (RSM10) nanokompozitinin SEM görüntüleri e) rGO16.5Ag16.5PANI495.5 (RSM6) f) rGO8Ag25PANI400 (RSM10) nanokompozitlerinin EDX spektrumları	252
Şekil 4.103 LrGO-AgAu-PANI2 (mg LrGO-AgAu/mg anilin 1:2), LrGO-AgAu-PANI4 (mg LrGO-AgAu/mg anilin 1:4) ve LrGO-AgAu-PANI8 (mg LrGO-AgAu/mg anilin 1:8) nanokompozitlerinin UV spektrumu	254

Şekil 4.104 LrGO-PANI8 ve LrGO-AgAu-PANI8 nanokompozitlerinin XRD kırınım desenleri.....	255
Şekil 4.105 LrGO-AgAu-PANI4 (mg LrGO-AgAu/mg anilin 1:4) nanokompozitinin TEM görüntüleri.....	256
Şekil 4.106 LrGO-AgAu-PANI8 (mg LrGO-AgAu/mg anilin 1:8) nanokompozitinin HR-TEM görüntüleri.....	257
Şekil 4.107 GO, Ag@Fe ₃ O ₄ (1:4) ve rGO-Ag@Fe ₃ O ₄ (1:1:4) örneklerinin FTIR spektrumu	259
Şekil 4.108 Ag@Fe ₃ O ₄ (1:4), Ag@Fe ₃ O ₄ (1:8) ve rGO-Ag@Fe ₃ O ₄ (1:1:4) örneklerinin UV-vis spektrumu.....	260
Şekil 4.109 a) Ag@Fe ₃ O ₄ (1:4) ve b) rGO-Ag@Fe ₃ O ₄ (1:1:4) örneklerinin XRD kırınım desenleri.....	261
Şekil 4.110 a) Ag@Fe ₃ O ₄ (1:4), b) rGO-Fe ₃ O ₄ (1:4) c,d) rGO-Ag@Fe ₃ O ₄ (1:1:4) örneklerinin SEM görüntüleri	263
Şekil 4.111 Ag@Fe ₃ O ₄ (1:4), b) rGO-Fe ₃ O ₄ (1:4) c) rGO-Ag@Fe ₃ O ₄ (1:1:4) örneklerinin EDX spektrumları	264
Şekil 4.112 a) rGO-Ag@Fe ₃ O ₄ (1:1:8) ve b) rGO-Ag@Fe ₃ O ₄ (1:1:16) örneklerinin SEM görüntüleri	265
Şekil 4.113 a,b) Ag@Fe ₃ O ₄ (1:4) c,d) rGO-Ag@Fe ₃ O ₄ (1:1:4) örneklerinin TEM görüntüleri	266
Şekil 4.114 a,b) rGO-Ag@Fe ₃ O ₄ (1:1:4) örneklerinin HRTEM görüntüleri	266
Şekil 4.115 NrGO-200-8h (üre:GO 200:1; tepkime süresi 8 h), NrGO-200-12h (üre:GO 200:1; tepkime süresi 12 h) ve NrGO-300-8h (üre:GO 300:1; tepkime süresi 8 h) örneklerinin UV spektrumları.....	268
Şekil 4.116 GO ve NrGO-200-12h örneklerinin FTIR spektrumu	269
Şekil 4.117 GO, NrGO-200-4h ve NrGO-200-12h örneklerinin XRD kırınım desenleri	270
Şekil 4.118 GO, NrGO-200-4h ve NrGO-200-12h örneklerinin XPS analizlerinden elde edilmiş olan survey spektrumları.....	272
Şekil 4.119 Grafen tabakalarına bağlanan azot atomlarının farklı bağlanma türleri	273
Şekil 4.120 GO örneğinin XPS C1s spektrumu	274
Şekil 4.121 NrGO-200-4h, NrGO-200-12h ve NrGO-300-12h örneklerinin XPS C1s spektrumları	275
Şekil 4.122 NrGO-200-4h, NrGO-200-12h ve NrGO-300-12h örneklerinin XPS N1s spektrumları	276
Şekil 4.123 a) GO yapısına azot girişi b) hidrotermal proseste grafitik-N yapısının oluşumu (Sun vd. 2012)	277
Şekil 4.124 N-rGO-Ag@Fe ₃ O ₄ (1:0.5:4) (mg N-rGO-200-12h:mg AgNO ₃ :mg Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O; 1:0.5:4), N-rGO-Ag@Fe ₃ O ₄ (1:0.5:3) (mg N-rGO-200-12h:mg AgNO ₃ :mg Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O; 1:0.5:3) ve N-rGO-Ag@Fe ₃ O ₄ (1:0.5:2) (mg N-rGO-200-12h:mg AgNO ₃ :mg Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O; 1:0.5:2) örneklerinin UV spektrumları.....	278
Şekil 4.125 Fe ₃ O ₄ , N-rGO-Ag@Fe ₃ O ₄ (1:1:4) ve N-rGO-Ag@Fe ₃ O ₄ (1:0.5:4) nanokompozit örneklerinin FTIR spektrumları.....	279
Şekil 4.126 N-rGO-Ag@Fe ₃ O ₄ (1:1:4) örneğinin XRD kırınım deseni	280
Şekil 4.127 a,b) Fe ₃ O ₄ nanotaneçikleri, c,d) N-rGO-Ag (1:1) nanokompozitinin SEM göründüleri, e) Fe ₃ O ₄ nanotaneçiklerinin f) N-rGO-Ag (1:1) nanokompozitinin EDX spektrumu.....	281

Şekil 4.128 a,b) N-rGO-Ag@Fe ₃ O ₄ (1:1:4) c,d) N-rGO-Ag@Fe ₃ O ₄ (1:1:8) örneklerinin SEM görüntüleri e) N-rGO-Ag@Fe ₃ O ₄ (1:1:4) ve f) N-rGO-Ag@Fe ₃ O ₄ (1:1:8) EDX spektrumu	283
Şekil 4.129 N-rGO-Ag@Fe ₃ O ₄ (1:0.5:4) (mg N-rGO-200-12h:mg AgNO ₃ :mg Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O; 1:0.5:4) nanokompozitinin SEM görüntüleri.....	285
Şekil 4.130 N-rGO-Ag@Fe ₃ O ₄ (1:0.5:4) (mg N-rGO-200-12h:mg AgNO ₃ :mg Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O; 1:0.5:4) nanokompozitinin HR-TEM görüntüleri.....	286
Şekil 4.131 GO, rGO50-pH11.5, GAg100Au0, GAg0Au100 ve GAg33Au67 örneklerinin 10 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramları	289
Şekil 4.132 Farklı tarama hızlarında (5, 10, 20, 50, 100, 200 mV/s) GAg33Au67 nanokompozitinin döngüsel voltamogramları.....	290
Şekil 4.133 GAg33Au67 nanokompozitinin 1 M H ₂ SO ₄ elektrolitinde farklı akım yoğunluklarında (0.5 A/g, 1 A/g ve 2 A/g) galvanostatik şarj-deşarj ölçümleri.....	291
Şekil 4.134 GAg33Au67 ve GPAg33Au67 örneklerinin 10 mV/s tarama hızında ve 1 M H ₂ SO ₄ elektrolitinde elde edilen döngüsel voltamogramları.....	293
Şekil 4.135 a) GAg33Au67 nanokompozitinin 1 A/g akım yoğunluğunda döngü kararlılığı b) 1. ve 3000. döngü GŞD eğrileri	294
Şekil 4.136 rGO pH11.5 (NaOH1.25 (1.25 mL NaOH/ 25 mg GO (pH~ 11.5))) rGO pH12.5 (NaOH5 (5 mL NaOH/ 25 mg GO (pH~ 12.5))) ve LrGO örneklerinin 10 mV/s tarama hızındaki döngüsel voltamogramları.....	295
Şekil 4.137 rGO pH11.5 (NaOH1.25 (1.25 mL NaOH/ 25 mg GO (pH~ 11.5))) rGO pH12.5 (NaOH5 (5 mL NaOH/ 25 mg GO (pH~ 12.5))) ve LrGO örneklerinin 1 M H ₂ SO ₄ elektrolitinde 1 A/g akım yoğunluğunda a) 1. Ve b) 1000. döngü galvanostatik şarj-deşarj ölçümleri.....	297
Şekil 4.138 rGO pH11.5 (NaOH1.25 (1.25 mL NaOH/ 25 mg GO (pH~ 11.5))) rGO pH12.5 (NaOH5 (5 mL NaOH/ 25 mg GO (pH~ 12.5))) ve LrGO örneklerinin Nyquist grafikleri.....	298
Şekil 4.139 a) Farklı miktarlarda AgNO ₃ (GO/AgNO ₃ mg GO/mg AgNO ₃ ; 0.5 – 4) ile hazırlanmış olan rGO4-Ag (mg GO:mg AgNO ₃ 4:1), rGO2-Ag (mg GO:mg AgNO ₃ 2:1), rGO1-Ag (mg GO:mg AgNO ₃ 1:1) ve rGO0.5-Ag (mg GO:mg AgNO ₃ 0.5:1) nanokompozitlerinin 20 mV/s tarama hızı değerindeki CV eğrileri, b) rGO2-Ag nanokompozitinin 5-200 mV/s tarama hızı aralığından elde edilen CV eğrileri	300
Şekil 4.140 a) rGO4-Ag, rGO2-Ag, rGO1-Ag, rGO0.5-Ag ve rGO örneklerinin 1 M H ₂ SO ₄ elektrolitinde 1 A/g akım yoğunluğunda galvanostatik şarj-deşarj ölçümleri b) rGO2-Ag nanokompozitinin farklı akım yoğunluklarında (0.5 A/g, 1 A/g, 2 A/g ve 5 A/g) galvanostatik şarj-deşarj ölçümleri.....	302
Şekil 4.141 a) rGO, b) rGO4-Ag ve c) rGO2-Ag nanokompozitinin 1 A/g akım yoğunluğunda döngü kararlılığı	303
Şekil 4.142 rGO, rGO2-Ag ve rGO1-Ag nanokompozit örneklerinin Nyquist grafiği	304
Şekil 4.143 rGO-Ag2Au2 (mg GO/ mg AgNO ₃ 2:1; mg GO/ mg HAuCl ₄ 2:1)rGO-Ag4Au4 (mg GO/ mg AgNO ₃ 4:1; mg GO/ mg HAuCl ₄ 4:1), LrGO-Ag4Au4 (mg GO/ mg AgNO ₃ 4:1; mg GO/ mg HAuCl ₄ 4:1) nanokompozitlerinin 1 M H ₂ SO ₄ elektrolitinde a) 10 mV/s tarama hızındaki CV eğrileri, b) 1 A/g akım yoğunluğundaki GŞD eğrileri.....	307

Şekil 4.144 a) çıplak GCE, PANI, Au-PANI4, Au-PANI8 ve Au-PANI16 nanokompozitlerinin 10 mV/s tarama hızında ve 1 M H ₂ SO ₄ elektrolitindeki CV eğrileri b) Au-PANI8 ve c) PANI ile modifiye edilmiş CK elektrotlarının farklı tarama hızlarındaki (5 -200 mV/s) CV eğrileri d) PANI ve Au-PANI8 elektrotunun farklı tarama hızlarındaki (5 -200 mV/s) kapasitans değerleri	309
Şekil 4.145 a) Au-PANI8 nanokompozitinin farklı akım yoğunluğu (0.5 – 5 A/g) değerlerindeki GŞD eğrileri, b) Au-PANI8 nanokompozitinin spesifik kapasitansının 0.5 – 5 A/g akım yoğunluğu aralığındaki değişimi, c) saf PANI ve Au-PANI8 elektrotlarının Nyquist grafiği.....	311
Şekil 4.146 a) GO-Au0.125-PANI8 ve LrGO-Au0.125-PANI8 ile modifiye edilmiş paslanmaz çelik levha elektrotlarının 10 mV/s tarama hızı değerindeki CV eğrileri b) LrGO-Au0.125-PANI8 ve c) GO-Au0.125-PANI8 elektrotlarının 5-200 mV/s tarama hızı aralığındaki CV eğrileri d) GO-Au0.125-PANI8 ve LrGO-Au0.125-PANI8 nanokompozitlerinin spesifik kapasitanslarının tarama hızı ile değişimi e) GO-Au0.125-PANI8 ve LrGO-Au0.125-PANI8 nanokompozitlerinin Nyquist grafikleri	314
Şekil 4.147 rGO ve AgNO ₃ miktarının nanokompozitlerin kapasitans değerleri üzerine etkisi (anilin miktarı sabit).....	318
Şekil 4.148 rGO ve anilin miktarının nanokompozitlerin kapasitans değerleri üzerine etkisi (AgNO ₃ miktarı sabit).....	319
Şekil 4.149 Anilin ve AgNO ₃ miktarının nanokompozitlerin kapasitans değerleri üzerine etkisi (LrGO miktarı sabit)	319
Şekil 4.150 a) Farklı tarama hızlarında (5,10,20, 50, 100, 200 mV/s) LrGO8Ag25PANI120 (RSM2) nanokompozitinin döngüsel voltamogramları, b) Farklı tarama hızlarında (5-200 mV/s) PANI ve LrGO8Ag25PANI120 (RSM2) nanokompozitinin kapasitans değerleri ..	321
Şekil 4.151 LrGO8Ag25PANI120 (RSM2) nanokompozitinin 1 M H ₂ SO ₄ elektrolitinde farklı akım yoğunluklarında (0.5 A/g, 1 A/g, 2 A/g ve 5 A/g) galvanostatik şarj-deşarj ölçümleri	322
Şekil 4.152 LrGO-PANI (mg LrGO/mg anilin 1:8), LrGO-AgAu-PANI4 (mg LrGO-AgAu/anilin 1:4), LrGO-AgAu-PANI8 (mg LrGO-AgAu/anilin 1:8) ve LrGO-AgAu-PANI16 (mg LrGO-AgAu/anilin 1:16) nanokompozitleri ile kaplanmış paslanmaz çelik levha elektrotlarının 10 mV/s tarama hızı değerinde 1 M H ₂ SO ₄ elektrolitinde elde edilen CV eğrileri.....	324
Şekil 4.153 LrGO-AgAu-PANI nanokompoziti ile kaplanmış paslanmaz çelik elektrotunun a) 0.5 A/g, 1 A/g, 2 A/g, b) 5 A/g, 10 A/g, ve 20 A/g akım yoğunluğu değerlerindeki GŞD eğrileri c) LrGO-AgAu-PANI elektrotunun 0.5-20 A/g akım yoğunluğu aralığında spesifik kapasitansının değişimi	326
Şekil 4.154 a) GO, rGO ve NrGO-200-12h örneklerinin 1 M H ₂ SO ₄ elektrolitinde 20 mV/s tarama hızı değerindeki CV eğrileri b) NrGO-200-12h örneğinin farklı tarama hızlarındaki (5-500 mV/s) dönüşümlü voltamogramları	327

Şekil 4.155	rGO ve NrGO-200-12h örneklerinin 1 M H ₂ SO ₄ elektrolitinde ve 1 A/g akım yoğunluğundaki GŞD eğrileri, b) NrGO-200-12h elektrotunun farklı akım yoğunluklarındaki (0.5 -20 A/g) GŞD eğrileri c) NrGO-200-12h örneğinin farklı akım yoğunluklarındaki (0.5 – 20 A/g) kapasitans değerleri.....	329
Şekil 4.156	NrGO-200-12h elektrotunun 1 A/g akım yoğunluğunda a) 1. döngü b) 1000.döngü GŞD eğrileri c) döngü sayısı ile kapasitans değişimi.....	330
Şekil 4.157	NrGO-200-12h elektrotunun 1 M Na ₂ SO ₄ elektrolitinde a) 20 mV/s tarama hızındaki b) farklı tarama hızlarından (10-500 mV/s) elde edilen CV eğrileri c) farklı tarama hızlarından (10-500 mV/s) elde edilen kapasitans değerleri d) farklı akım yoğunluğu değerlerindeki (0.5 – 10 A/g) GŞD eğrileri.....	331
Şekil 4.158	a) rGO-Fe ₃ O ₄ (1:4), Ag@Fe ₃ O ₄ (1:4) ve rGO-Ag@Fe ₃ O ₄ (1:1:4) nanokompozitleri ile modifiye CK elektrotunun 1 M Na ₂ SO ₄ elektrolitinde 10 mV/s tarama hızındaki döngüsel voltamogramları, b) farklı tarama hızlarında (5,10,20, 50, 100, 200 mV/s) rGO-Ag@Fe ₃ O ₄ (1:1:4) nanokompozitinin döngüsel voltamogramları	334
Şekil 4.159	a) rGO-Ag@Fe ₃ O ₄ (1:1:4) nanokompozitleri ile modifiye paslanmaz çelik levha elektrotunun 1 M Na ₂ SO ₄ elektrolitinde 10 mV/s tarama hızındaki döngüsel voltamogramları, b) farklı tarama hızlarında (5, 10, 20, 50, 100, 200 mV/s) N-rGO-Ag@Fe ₃ O ₄ (1:1:4) nanokompozitinin CV eğrileri.....	336
Şekil 4.160	a) N-rGO-Ag@Fe ₃ O ₄ (1:0.5:2), N-rGO-Ag@Fe ₃ O ₄ (1:0.5:3) ve N-rGO-Ag@Fe ₃ O ₄ (1:0.5:4) örnekleri ile kaplanmış paslanmaz çelik levha elektrotlarının 10 mV/s tarama hızı ve 1 M Na ₂ SO ₄ elektrolitindeki CV eğrileri, b) N-rGO-Ag@Fe ₃ O ₄ (1:0.5:2) 2-200 mV/s tarama hızı aralığındaki CV eğrileri c) N-rGO-Ag@Fe ₃ O ₄ (1:0.5:2) nanokompozitinin 2-200 mV/s tarama hızı aralığında spesifik kapasitansının değişimi	338
Şekil 4.161	İkili elektrot hücresinde Au-PANI8 nanokompozitinin 1 M H ₂ SO ₄ elektrolitinde a) 10 mV/s değerinde b) 5-200 mV/s tarama hızı aralığındaki CV eğrileri, c) Au-PANI8 nanokompozitinin 0.25 A/g – 5 A/g akım yoğunluğu aralığındaki GŞD eğrileri ve d) döngü kararlılığı	341
Şekil 4.162	a) LrGO-Au0.125-PANI nanokompozit örneğinin 1 M H ₂ SO ₄ elektroliti içinde 10 mV/s tarama hızında a) 0 – 0.8 V çalışma voltaj aralığında b) -0.2 – 0.8 V çalışma voltaj aralığında işletilen hücrenin CV eğrileri; 1 A/g akım yoğunluğunda c) 0 – 0.8 V çalışma voltaj aralığında d) -0.2 – 0.8 V çalışma voltaj aralığında işletilen hücrenin GŞD eğrileri	343
Şekil 4.163	Saf PANI ve LrGO-Au0.125-PANI nanokompozit örneklerinin 1 M H ₂ SO ₄ elektroliti içinde 10 mV/s tarama hızında -0.2 – 0.8 V çalışma voltaj aralığındaki CV eğrileri, b) LrGO-Au0.125-PANI örneğinin farklı tarama hızı değerlerindeki (5 -200 mV/s) CV eğrileri c) Saf PANI ve LrGO-Au0.125-PANI nanokompozit örneklerinin 1 A/g akım yoğunluğu değerindeki GŞD eğrileri	344
Şekil 4.164	a) LrGO-Au0.125-PANI8 nanokompozit örneğinin 0.5 A/g – 5 A/g akım yoğunluğu aralığındaki GŞD eğrileri, b) 2 A/g akım yoğunluğu değerinde tekrarlı 3000 şarj-deşarj döngüsü ile kapasitansının değişimi....	345

Şekil 4.165 a) 0 – 0.8 V, b) -0.2 – 0.8 V çalışma voltaj aralığında 1 A/g akım yoğunluğu değerinde LrGO-PANI8 nanokompozitinin GŞD eğrileri	347
Şekil 4.166 LrGO-PANI8 ve LrGO-AgAu-PANI8 nanokompozitlerinin 1 M H ₂ SO ₄ elektrolitindeki a) 10 mV/s tarama hızı değerindeki CV eğrileri, b) 1 A/g akım yoğunluğu değerindeki GŞD eğrileri, c) LrGO-AgAu-PANI8 nanokompozitinin 1-5 A/g akım yoğunluğu aralığındaki GŞD eğrileri d) 1-20 A/g akım yoğunluğu aralığında spesifik kapasitansının değişimi	349
Şekil 4.167 a) LrGO-PANI8, b) LrGO-AgAu-PANI8 nanokompozitlerinin, 2 A/g akım yoğunluğu değerinde tekrarlı 3000 şarj-deşarj döngüsü ile spesifik kapasitanslarının değişimi, c) LrGO-PANI8 ve LrGO-AgAu-PANI8 nanokompozitlerinin Nyquist grafikleri	350
Şekil 4.168 a) Ag@Fe ₃ O ₄ (1:4) nanotanicikleri, rGO-Ag@Fe ₃ O ₄ (1:1:4) ve NrGO-Ag@Fe ₃ O ₄ (1:1:4) nanokompozitlerinin 6 M KOH elektrolitinde 10 mV/s tarama hızındaki döngüsel voltamogramları, b) farklı tarama hızlarında (5,10,20, 50, 100, 200 mV/s) NrGO-Ag@Fe ₃ O ₄ (1:1:4) nanokompozitinin döngüsel voltamogramları, c) NrGO-Ag@Fe ₃ O ₄ (1:1:4) örneğinin kapasitans değerinin tarama hızına bağlı olarak değişimi	354
Şekil 4.169 a) NrGO-Ag@Fe ₃ O ₄ nanokompozitinin farklı akım yoğunluğu değerlerindeki (0.5 – 2 A/g) GŞD eğrileri b) NrGO, rGO-Ag@Fe ₃ O ₄ ve NrGO-Ag@Fe ₃ O ₄ nanokompozit örneklerinin Nyquist grafikleri	355
Şekil 4.170 a) NrGO, N-rGO-Ag@Fe ₃ O ₄ (1:0.5:2) ve N-rGO-Ag@Fe ₃ O ₄ (1:0.5:4) nanokompozitlerinin 6 M KOH elektrolitinde 10 mV/s tarama hızındaki döngüsel voltamogramları, b) farklı tarama hızlarında (5,10,20, 50, 100, 200 mV/s) NrGO-Ag@Fe ₃ O ₄ (1:0.5:2) nanokompozitinin döngüsel voltamogramları, c) NrGO-Ag@Fe ₃ O ₄ (1:0.5:2) örneğinin kapasitans değerinin tarama hızına bağlı olarak değişimi	357
Şekil 4.171 a) NrGO, N-rGO-Ag@Fe ₃ O ₄ (1:0.5:2) ve N-rGO-Ag@Fe ₃ O ₄ (1:0.5:4) nanokompozitlerinin 6 M KOH elektrolitinde 1 A/g akım yoğunluğu değerindeki GŞD eğrileri, b) farklı akım yoğunluğu değerinde (0.4 A/g, 1 A/g, 2 A/g ve 4 A/g) NrGO-Ag@Fe ₃ O ₄ (1:0.5:2) nanokompo nanokompozitinin GŞD eğrileri, c) NrGO, N-rGO-Ag@Fe ₃ O ₄ (1:0.5:2) ve N-rGO-Ag@Fe ₃ O ₄ (1:0.5:4) örneklerinin Nyquist grafikleri	359
Şekil 4.172 NrGO-Ag@Fe ₃ O ₄ (1:0.5:2) (0.4 - 10 A/g), LrGO-Au0.125-PANI8 (0.5 - 5 A/g), LrGO-PANI8 (0.5 – 10 A/g) ve LrGO-AgAu-PANI8 (1 – 20 A/g) nanokompozitlerinin Ragone grafiği	361

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Çalışma Elektrot Malzemesi Elektrot Konfigürasyonu Elektrolit Spesifik Kapasitans (F/g) Döngü Kararlılığı (Raza vd. 2018)	5
Çizelge 2.2 GC, GŞD ve EIS tekniklerinin avantaj ve dezavantajları (Raza vd. 2018) ...	8
Çizelge 2.3 Grafit oksit sentez yöntemlerinin karşılaştırılması (Dreyer vd. 2014)	50
Çizelge 2.4 Literatürdeki bazı GO temelli nanokompozitler ve elektrokimyasal performansları	55
Çizelge 2.5 Literatürde hidrazin hidratla indirgenerek hazırlanmış bazı süperkapasitör elektrotlarının elektrokimyasal performansları	63
Çizelge 2.6 Literatürdeki NrGO temelli bazı elektrot malzemelerinin elektrokimyasal performansları	74
Çizelge 2.7 Yaygın iletken polimerlerin iletkenlikleri ve katkılanma şekilleri (Guimard vd. 2007).....	76
Çizelge 2.8 Süperkapasitör uygulamasına yönelik literatürde rapor edilmiş olan bazı çalışmalar	92
Çizelge 2.9 Hidrotermal/solvotermal yaklaşım ile hazırlanmış grafen temelli Fe ₃ O ₄ nanotanecek nanokompozitlerinin elektrokimyasal performansları	99
Çizelge 2.10 Literatürde Ag ve Au nanotaneceklerini içeren bazı karbon nanomalzeme, metal oksit nanotanecek ve iletken polimer temelli nanokompozitlerin elektrokimyasal performansları	103
Çizelge 4.1 Literatürde grafen oksitin biyolojik indirgeyici ajanlar kullanılarak indirgenmesine yönelik çalışmalarda $\pi \rightarrow \pi^*$ geçiş pikinin absorpsiyon pik pozisyonları	127
Çizelge 4.2 rGOAg nanokompozitleri için C/Ag oranları	206
Çizelge 4.3 Bağımsız değişkenlerin gerçek ve kodlanmış değerleri.....	247
Çizelge 4.4 Tasarım matrisinin kodlanmış ve gerçek değişkenler cinsinden oluşturulması	247
Çizelge 4.5 GO, NrGO-200-4h ve NrGO-200-12h örneklerinin elementel analiz sonuçları	271
Çizelge 4.6 GO, NrGO-200-4h, NrGO-200-12h ve NrGO-300-12h örneklerinin XPS analizlerinden elde edilmiş elementel bileşimleri	272
Çizelge 4.7 Literatürde süperkapasitör uygulamasına yönelik rGO-Ag nanokompozit elektrotlarının elektrokimyasal performansları	305
Çizelge 4.8 Kodlanmış ve gerçek değerler cinsinden deney programı ve elde edilen yanıt.....	315
Çizelge 4.9 Modelin ANOVA testi sonuçları	316
Çizelge 4.10 Literatürde süperkapasitör uygulamasına yönelik rGO-Ag-PANI elektrotlarının elektrokimyasal performansları	323
Çizelge 4.11 Literatürde DBSA ile katkılanmış PANI yapılarını temel alan süperkapasitör uygulamasına yönelik çalışmalar	352
Çizelge 4.12 Literatürde Fe ₃ O ₄ -karbon malzeme temelli nanokompozitleri içeren süperkapasitör uygulamasına yönelik bazı çalışmalar	360

1. GİRİŞ

Yüksek spesifik güç ve uzun ömüre sahip süperkapasitörler, çevre kirliliğinin arttığı ve geleneksel enerji kaynaklarının tükendiği günümüzde, portatif elektronik ve otomotiv uygulamaları için ilgi çekici alternatiflerdir. Süperkapasitör uygulamaları için yüksek spesifik kapasitans, yüksek enerji ve güç yoğunluğuna sahip uzun döngü ömrü sergileyen, düşük maliyetli, kolay ve çevre dostu yöntemlerle üretilen, ayrıca güvenle işletilebilecek malzemelere büyük bir gereksinim vardır. Özellikle süperkapasitörlerin düşük enerji yoğunluğu probleminin giderilmesi, pek çok ticari uygulama için verimliliklerini artırırken, alternatif başka uygulamalarda da kullanımlarına imkan sağlayacaktır. Grafen üstün elektronik özellikleri, geniş yüzey alanı ve yüksek mekanik dayanıma sahip olan iki boyutlu bir malzeme olarak süperkapasitörlerin bu gereksinimlerinin karşılanabilmesi açısından oldukça yüksek potansiyele sahip elektrot malzemeleridir.

Süperkapasitörlerin elektriksel çift tabaka kapasitansı (EÇTK) ve pseudokapasitans (redoks kapasitansı) adıyla ifade edilen iki tür enerji depolama mekanizması bulunmaktadır. EÇTK mekanizmasında kapasitans, elektrot/elektrolit ara yüzeyine biriken yükten ileri gelmektedir. EÇT kapasitörleri için genellikle geniş yüzey alanına sahip olan karbon temelli malzemeler kullanılır. Redoks süperkapasitörlerinde ise kapasitans elektrot malzemesi yüzeyinde, tersinir ve hızlı redoks tepkimeleri yoluyla depolanan yükten kaynaklanmaktadır. Redoks süperkapasitörlerinde hızlı ve tersinir redoks tepkimelerine uğrayan rutenyum oksit (RuO_2), mangan oksit (MnO_2), demir oksit (Fe_3O_4), nikel oksit (NiO) gibi geçiş metal oksitleri yada iletken polimerlerin (polianilin, polipirrol, PEDOT, politiyofen ve türevleri) yüksek esneklik ve oldukça yüksek teorik spesifik kapasitansları nedeniyle elektrot malzemesi olarak kullanımları yaygındır. Ancak tek bileşenli elektrot malzemeleri kendilerine özgü bazı kısıtlamalar nedeniyle yüksek enerji ve güç yoğunluğu, uzun döngü ömrü gibi pratik uygulamalar için gerekli olan özellikleri ortaya koyamazlar. Örneğin, saf hallerinde EÇTK elektrot malzemeleri sahip oldukları düşük enerji yoğunluğu ve elektrolit iyonları için ulaşılabilir yüzey alanının sınırlı olmasından ileri gelen düşük hız performansları, redoks kapasitör malzemeleri ise özellikle düşük döngü kararlılıkları ve nispeten düşük

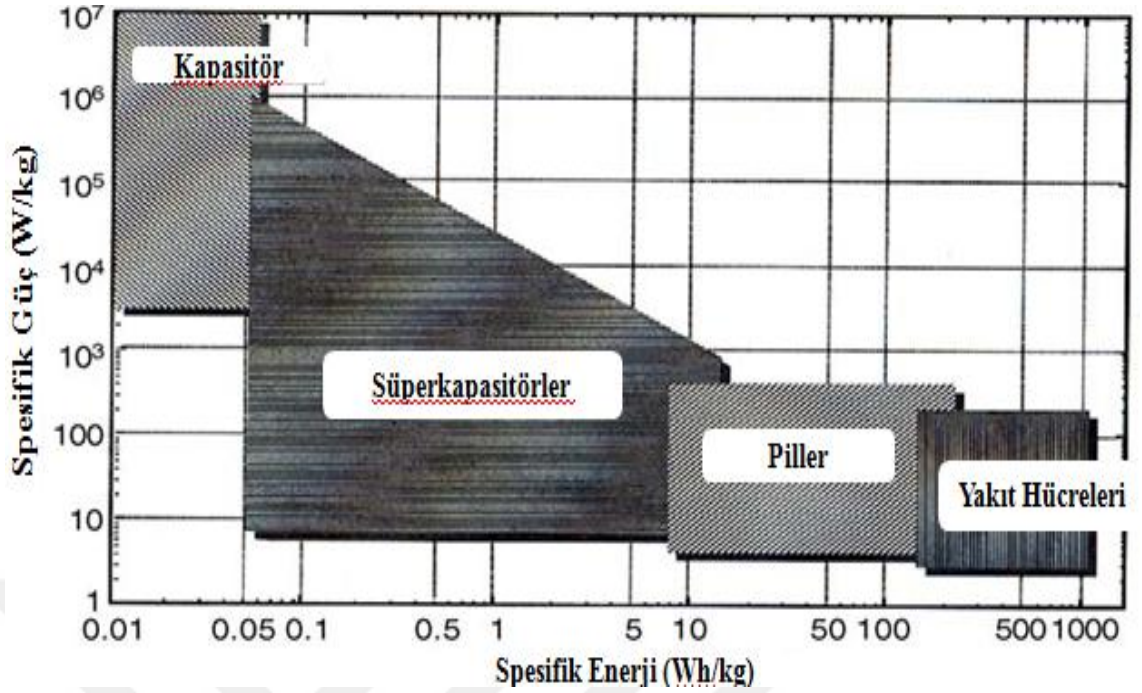
ilektenlikleri nedeniyle pratik uygulamalar için tatmin edici elektrokimyasal performans ortaya koyamamaktadır. Bu nedenle süperkapasitör uygulamaları için yüksek spesifik kapasitans, yüksek enerji yoğunluğu, yüksek güç yoğunluğu ve döngü ömrü sergileyen, düşük maliyetli, kolay ve çevre dostu yöntemlerle üretilen elektrot malzemelerine büyük bir gereksinim vardır.

Süperkapasitör uygulamalarında temel bileşenler olan karbon yapılar, metal oksitler ve iletken polimerlerin birlikte kullanımıyla hazırlanan grafen temelli nanokompozitlerin süperkapasitör özelliklerine yönelik çalışmalar, süreli yayınlarda ilgi uyandırmaya başlamıştır. Tez çalışması kapsamında, kompozit bileşenleri arasındaki sinerjik etkiler ve kompozit bileşenlerinin sahip olduğu dezavantajların giderilmesinde ortaya konan katkılar nedeniyle, grafen oksit, indirgenmiş grafen oksit ve azot katkılı indirgenmiş grafen oksit temelli nanokompozitlerin, saf bileşenler ile karşılaştırıldığında önemli ölçüde yüksek performans sergiledikleri belirlenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Süperkapasitörler

Yüksek spesifik güç ve uzun ömüre sahip süperkapasitörler, çevre kirliliğinin arttığı ve geleneksel enerji kaynaklarının tükendiği günümüzde, portatif elektronik ve otomotiv uygulamaları için ilgi çekici alternatiflerdir. Şekil 2.1’de çeşitli enerji depolama cihazlarına ait basitleştirilmiş Ragone grafiği gösterilmiştir. Süperkapasitörler birim zamanda sarf edilen enerjinin ölçüsü olan yüksek spesifik güce (W/kg), yakıt hücreleri ise bir sistemin enerji içeriğinin ölçüsü olan yüksek spesifik enerjiye (Wh/kg) sahiptirler. Piller ise orta seviyede enerji ve güç içeriğine sahip sistemlerdir. Geleneksel dielektrik kapasitörleri ise yük depolama/boşaltma özeliğine sahip olan güç sistemleridir. Süperkapasitörler geleneksel kapasitörler ile karşılaştırıldığında birim kütle ya da hacimde 20-200 kat daha fazla kapasitansa sahiptirler. Bu nedenle geleneksel dielektrik kapasitörler ile piller arasındaki boşluğu doldururlar. Döngü ömürleri uzun ve tersinirlikleri oldukça yüksektir. Süperkapasitörler, pillere göre daha yüksek şarj-deşarj verimi, daha kısa şarj-deşarj süresi ve daha uzun döngü ömrüne sahiptirler. Bu nedenlerle süperkapasitörler, piller ve yakıt hücreleri gibi diğer enerji depolama sistemlerinin eksikliklerini tamamlayıcı alternatiflerdir. Buna bağlı olarak dijital iletişim aygıtları, dijital kameralar, cep telefonları, elektrik hibrid araçlar, puls lazer tekniği, bilgisayarlar için kesintisiz güç kaynağı ve güneş pillerinden elde edilen enerjinin depolanması gibi pek çok uygulama için kullanımlar söz konusudur (Pandolfo ve Hollenkamp 2006, Raza vd. 2018).



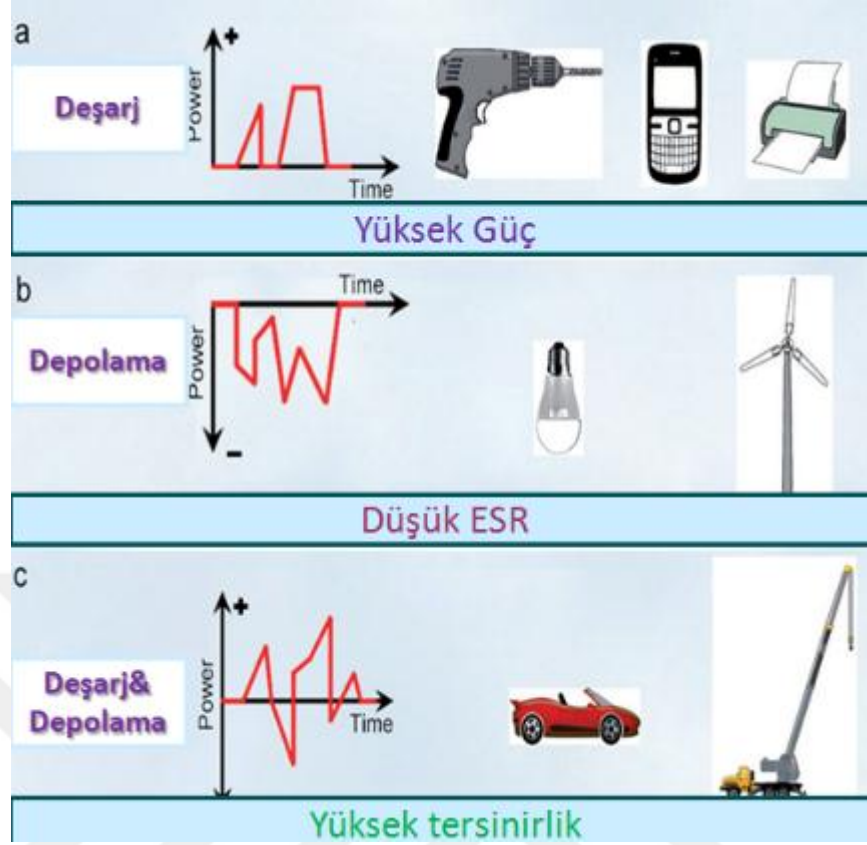
Şekil 2.1 Kapasitörler (elektrostatik), elektrokimyasal kapasitörler (süperkapsitörler), piller ve yakıt hücrelerinin spesifik enerji ve güç kapasiteleri (Pandolfo ve Hollenkamp 2006)

Ragone grafiği her ne kadar enerji depolama performansının tahmininde yararlı olsa da maliyet, döngü ömrü ve güvenlik gibi diğer kritik faktörleri içermemektedir. Çizelge 2.1’de geleneksel kapasitörler, tersinir kimyasal tepkimelerle enerji depolamayan süperkapsitörler ve pillerin bazı anahtar özellikleri (spesifik enerji, döngü ömrü, şarj/deşaj süresi ve yük depolama mekanizmaları) birbirleriyle karşılaştırılmıştır. Süperkapsitörler ile piller birbirlerinden yük depolama mekanizması, güç kısıtlamaları, enerji depolama, şarj hızı ve döngü ömrü kısıtlamaları gibi faktörler ile birbirlerinden ayrılmaktadır. Örneğin pillerde şarj hızı kinetik olarak kısıtlyken, süperkapsitörlerdedeşarj hızı kadar hızlıdır. Süperkapsitörler (30000 – 1000000 h), pillere (500 h) göre çok daha uzun döngü ömrüne sahiptir. Enerji depolama cihazları için bir başka önemli faktör ise işletme sıcaklık aralığıdır. Uygun elektrot malzemesi ve elektrolit seçimiyle elektrokimyasal proses boyunca süperkapsitörlerin geniş bir ısı kararlılığı bulunmaktadır. Süperkapsitörler – 40 – 100 °C arasında işletilebilirken, piller sadece - 20 – 60 °C aralığında işletilebilir (Raza vd. 2018).

Çizelge 2.1 Çalışma Elektrot Malzemesi Elektrot Konfigürasyonu Elektrolit Spesifik Kapasitans (F/g) Döngü Kararlılığı (Raza vd. 2018)

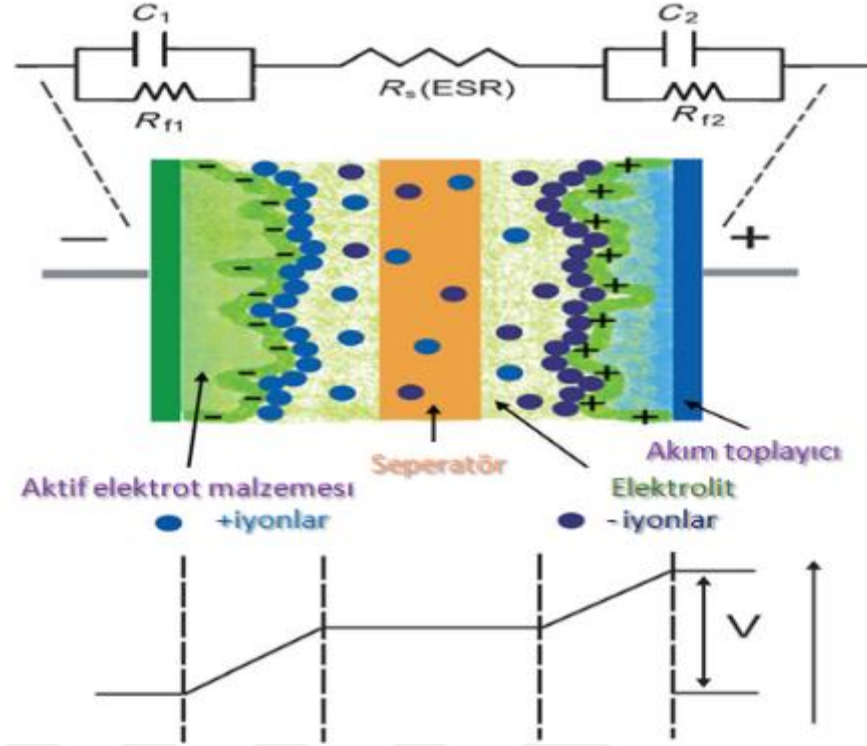
Özellik	Kapasitör	Süperkapasitör	Pil
Spesifik enerji (Wh kg ⁻¹)	< 0.1	1091'e kadar	1606'ya kadar
Spesifik güç (W kg ⁻¹)	>10000	19600'e kadar	< 1000
Deşarj süresi	10 ⁻⁶ – 10 ⁻³ s	s – min	1-5 h
Şarj süresi	10 ⁻⁶ – 10 ⁻³ s	s – min	1-5 h
Coulombic verim (%)	~ 100	99'a kadar	70 - 85
Döngü ömrü	Neredeyse sonsuz	>500000	~ 1000
Yük depolama belirteci	Elektrot alanı ve dielektrik	Elektrot mikroyapısı ve elektrolit	Termodinamik ve aktif kütle

Günlük hayatta süperkapasitörlerin uygulamaları üç başlık altında incelenebilir. Şekil 2.2.a' da görüldüğü gibi olağan dışı puls şeklinde güç özellikleri, kabul edilebilir enerji yoğunluğu ve çok uzun şarj-deşarj ömürleri nedeniyle süperkapasitörler, milisaniyeler içerisinde puls gerektiren dijital iletişim sistemleri ya da elektrikli aletler ve ofis gereçleri gibi birkaç saniye içerisinde maksimum güce ihtiyaç duyan sistemlerde kullanılırlar. Şekil 2.2.b süperkapasitörlerin şarj prosesi boyunca elektrik kaybını ve ısı üretimini önleyen düşük eşdeğer seri dirençleri nedeniyle, güneş hücreleri ve rüzgar güç sistemlerinden elde edilen enerjinin etkin bir şekilde depolanmasını ve elektrik seviyesinin dengelenmesini göstermektedir. Süperkapasitörler çok yüksek tersinirlikleri nedeniyle gecikmesiz güç kaynağı ve geri kazanım yeteneğine sahiptirler (Şekil 2.2.c). Bu nedenle, hibrid elektrikli araçlar/elektrikli araçlar, yük taşıyıcı vinçler, toplu taşıma araçları ve asansörler gibi dur-kalk sistemlerinde, enerji verimliliğinin artırılması ve elektiriğin kazanılması konularında önemli enerji kazanım cihazları olarak düşünülürler (Salunkhe vd. 2014).



Şekil 2.2 Süperkapasitörlerin temel uygulamaları (Salunkhe vd. 2014)

Şekil 2.3'de iki elektrotlu bir süperkapasitör hücresinin yapısı şematik olarak gösterilmiştir. Kapasitör, kimyasal form yerine bir elektrostatik alan içerisinde enerji depolayan pasif bir bileşendir. Kapasitör, elektrotlara bir potansiyel fark uygulanması sonucunda yüklenir. Bu pozitif ve negatif yüklerin zıt polaritedeki elektrot yüzeylerine göç etmesini sağlar. Yüklendiğinde devre ile temastaki kapasitör, kısa süreliğine voltaj kaynağı gibi davranır. Bir süperkapasitör hücresi, akım toplayıcılar üzerindeki bir çift polarize edilebilen elektrot, bir seperatör ve bir elektrottan oluşmaktadır. Tüm bu bileşenler, cihazın toplam performansını belirlemede önemli faktörlerdir (Zhang ve Zhao 2012, Lu vd. 2013).



Şekil 2.3 İki elektrotlu bir süperkapasitör hücresinin ve direnç-kapasitans eşdeğer devresinin şematik gösterimi (Zhang ve Zhao 2012)

2.1.1 Süperkapasitörlerde elektrot performansının belirlenmesi

Süperkapasitörlerin performansları kapasitans, seri direnç, enerji yoğunluğu, güç yoğunluğu, zaman ve çalışma voltajı gibi parametrelerin değerlendirilmesi neticesinde ortaya konur. Bu parametrelerin belirlenmesi konusunda pek çok teknik uygulanmaktadır ancak, bu farklı değerlendirme yöntemleri arasındaki uyumsuzluklar, yeni süperkapasitör teknolojisinin ticari uygulamaya dönüşümü konusunda zıtlıkların ve güçlüklerin oluşmasına yol açmaktadır. Genel olarak süperkapasitörlerde elektroaktif malzemenin elektrokimyasal performansının belirlenmesi konusunda dönüşümlü voltammetri (CV), galvanostatik şarj-deşerj (GŞD) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) olmak üzere üç temel ölçüm tekniği uygulanır. Bu üç tekniğin avantaj ve dezavantajları Çizelge 2.2’de özetlenmiştir.

Çizelge 2.2 GC, GŞD ve EIS tekniklerinin avantaj ve dezavantajları (Raza vd. 2018)

Teknik	Avantaj ve dezavantajlar
CV	Avantajlar • Bozunma prosesinin gözlenebilmesi • Spesifik kapasitansın belirlenebilmesi • Elektriksel çift tabaka kapasitansı ve psödokapasitans ayrımının yapılabilmesi Dezavantajlar • Olayların sadece kinetik boyutunu gösterir, termodinamik boyut ihmal edilir
GŞD	Avantajlar • Spesifik kapasitansın belirlenebilmesi • Elektriksel çift tabaka kapasitansı ve psödokapasitans ayrımının yapılabilmesi Dezavantajlar • Tüm çift tabaka kapasitif malzemeler için aynı üçgen şekli vermesi
EIS	Avantajlar • Tek sistem içerisinde farklı dirençleri inceleyebilme • Spesifik kapasitansın belirlenebilmesi • Rezistif ve endüktif davranışın ayırt edilebilmesi • Hasarsız inceleme tekniği • Bozunma prosesinin gözlenebilmesi Dezavantajlar • Sadece küçük voltaj değerlerinde inceleme • 10^6 Hz'den daha yüksek frekans değerlerinde kesintili davranış

Her üç tekniğin de temel amacı enerji depolama cihazlarının elektrokimyasal özelliklerinin farklı bakış açıları ile ortaya çıkarılmasıdır. Tez çalışması kapsamında etkin bir şekilde kullanılmış olan her üç tekniğin temel özellikleri aşağıda ayrıntılı bir şekilde açıklanmıştır.

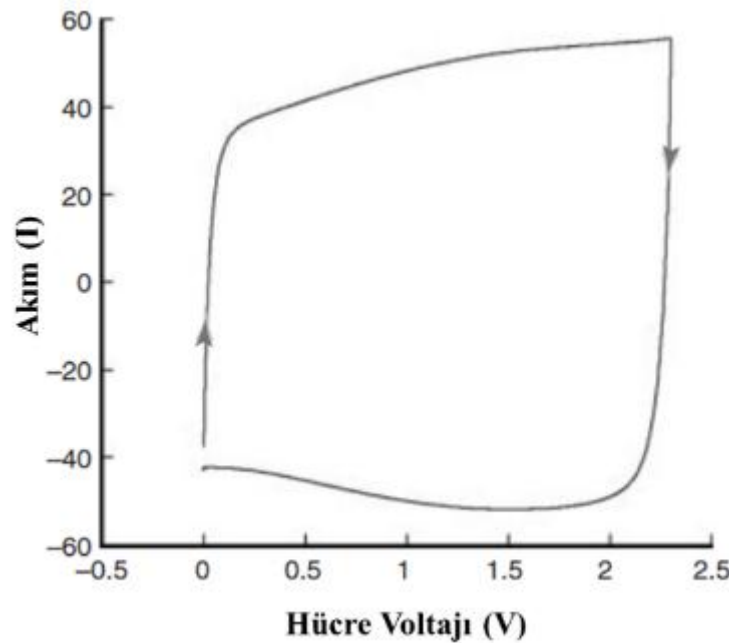
Dönüşümlü Voltametre; dönüşümlü voltametre çok yönlülüğü nedeniyle yaygın olarak tercih edilen bir elektrokimyasal tekniktir. Laboratuvar ölçeğinde, kalitatif ve psödo-kantitatif çalışmalar, geniş bir tarama hızı aralığında tarama yoluyla kinetik analiz ve voltaj aralığının belirlenmesi gibi konularda isabetli ölçüme olanak tanıyan bir tekniktir.

Bu tekniğin temel prensibi, bir elektroda iki voltaj limiti arasında lineer bir voltaj rampası uygulamak ve bu durumda oluşan akımı ölçmektir. Uygulanan voltaj aşağıdaki şekilde ifade edilebilir;

$$V \leq V_1 \text{ için } V(t) = V_0 + \nu t$$

$$V \geq V_2 \text{ için } V(t) = V_0 - \nu t$$

Burada ν ; tarama hızı (V s^{-1}), V_1 ve V_2 ise iki voltaj sınırıdır. CV ölçümü ile bir I-V eğrisi elde edilir (şekil 2.4)



Şekil 2.4 Aktif karbon temelli bir süperkapasitörün CV eğrisi

Kapasitans (C), farad (F) birimiyle ölçülür, her elektrottaki elektrik yükünün (Q), elektrotlar arasındaki potansiyel farka (V) oranıdır.

$$C = \frac{Q}{V} \quad (2.1)$$

Eşitlik 2.1'den yararlanılarak yük/voltaj oranı yardımıyla kapasitansın hesaplanması mümkündür. Ancak özellikle psödokapasitans mekanizması ile yük depolayan elektrot malzemelerinde kapasitans voltaja bağlı olarak değişir. Bu durumda lineer regresyon kapasitansın isabetli olarak hesaplanması konusunda yetersiz kalır. Bu anlamda kapasitansın hesaplanabilmesi için eşitlik 2.2 kullanılabilir.

$$C = \frac{\int_{V_1}^{V_2} Idt}{\int_{V_1}^{V_2} Vdt} (F) \quad (2.2)$$

Böylece ortalama kapasitans değeri dönüşümlü voltametre analizinden elde edilen CV eğrisinden voltametrik yükün entegre edilmesi yardımıyla hesaplanabilir (Lu vd. 2013; Xu vd. 2013).

$$C = \frac{1}{m\nu(V_2 - V_1)} \int_{V_1}^{V_2} I(V)dV \quad (2.3)$$

Denklemden m, elektrot yüzeyindeki toplam elektroaktif madde, ν ; potansiyel tarama hızı, V_2 ve V_1 voltametrik eğrideki integrasyon sınırları, $I(V)$ ise cevap akım yoğunluğudur.

Dönüşümlü voltametre bir süperkapasitörün (ve/veya elektrotun) döngü kararlılığının incelenmesinde ve döngü sayısı ile kapasitans arasındaki ilişkinin incelenmesi

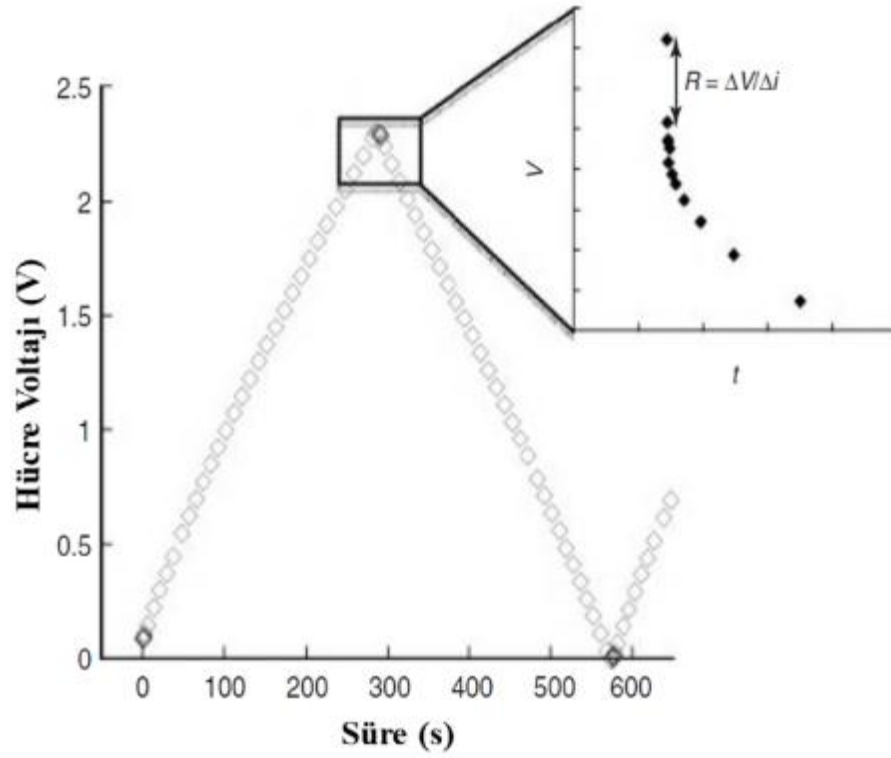
konusunda da yararlı bir tekniktir. Ancak, galvanostatik şarj-deşarj analizi bu tür ölçümler için daha çok tercih edilen bir tekniktir.

Galvanostatik şarj-deşarj; galvanostatik şarj-deşarj analizi, dönüşümlü voltametre analizinden farklı olarak akımı kontrol ederek voltajı ölçer. Bu teknik kronopotentiometri olarak da adlandırılır ve kapasitans, direnç ve döngü kararlılığı gibi süperkapasitörler için son derece önemli olan parametrelerin belirlenmesine olanak tanır. Burada süperkapasitöre istenilen bir voltaj değerine kadar çalışma elektrotu ve referans elektrotu (üçlü elektrot konfigürasyonu için) ya da karşıt elektrot (ikili elektrot konfigürasyonu için) arasındaki voltaj farkı 0.0 V olana kadar sabit akım uygulanarak şarj ya dadeşarj edilir. Şekil 2.5'te süperkapasitörler için sabit akıma bağlı voltaj değişimi verilmiştir. Süperkapasitör için kapasitans GŞD analizinden elde edilen t-V eğrisinin eğiminden yararlanılarak hesaplanabilir.

$$C_s = \frac{I}{\left(\frac{dV}{dt}\right) \times m} \quad (2.4)$$

Eşitlik 2.4'te dV/dt ($V s^{-1}$)deşarj eğrisinin eğimidir. Bu eğri lineer bir davranış ortaya koyabileceği için dV/dt ortalama değeri olan $\Delta V/\Delta t$ 'ye yakın kabul edilebilmektedir. Δt (s),deşarj eğrisinde potansiyelin tamamen azalması için geçen süreye karşılık gelmektedir. Bu durumda eşitlik 4'ten eşitlik 5 türetilebilir (Xu vd. 2013).

$$C_s = \frac{I \times \Delta t}{\Delta V \times m} \quad (2.5)$$



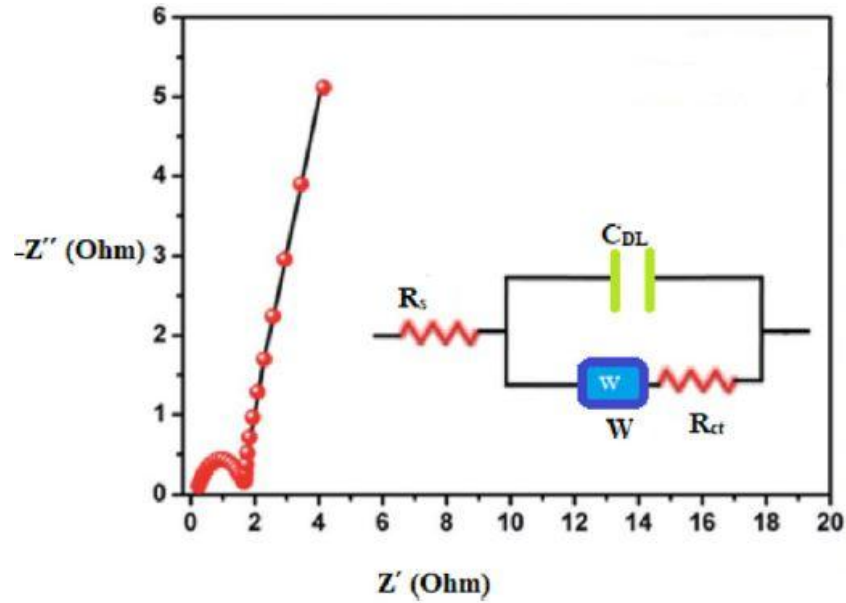
Şekil 2.5 Bir süperkapasitör hücresine sabit akım uygulanması ile elde edilen zamana karşı voltaj değişimi eğrisi (Lu vd. 2013)

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi; EIS tekniği süperkapasitör uygulamalarında elektrot malzemelerinin elektrokimyasal karakterizasyonu konusunda bir diğer önemli yöntemdir. EIS genellikle geniş bir frekans (f) aralığında (örneğin 1mHz – 1 MHz), açık devre potansiyelinde, küçük büyüklüklere sahip alternatif potansiyelin ($\pm 5 - \pm 10$ mV) uygulanması yoluyla icra edilir. Bu teknik kompleks bir elektrokimyasal sistemin uygun bir şekilde doğrusallaştırılmasıdır. Bu lineerleştirme çalışılan elektrokimyasal hücreye benzer bir davranış sergileyen analog bir elektriksel devrenin ortaya konabilmesine olanak sağlar. Böylece sistem davranışı tahmin edilebilir. Bununla birlikte diğer fiziksel analizler vasıtasıyla tepkime kinetiklerinin anlaşılması adına ipuçları ortaya koyar (Inagaki vd. 2010, Lu vd. 2013).

Elektrokimyacılar EIS yardımıyla Bode ve Nyquist grafiklerini elde edebilirler. Bu grafikler sırasıyla $|Z|$ - f ve $Z(f)$ ' 'ye karşı $Z(f)$ ' grafikleridir. Kapasitans EIS analizi ile Bode grafiğinin lineer kısmı ($\log|Z| - \log f$) vasıtası ile de hesaplanabilir (eşitlik 2.6).

$$C = \frac{1}{2\pi f |Z|} \quad (2.6)$$

Bu eşitlikte $|Z|$ impedansın sanal kısmına karşılık gelmektedir. Bode grafiği, frekansın artması ile birlikte kapasitans değerinin azaldığını ortaya koymaktadır. Daha yüksek frekans değerlerinde süperkapasitörler saf direnç özeliğine sahip olurlar ve yüksek frekansta elektrolit iyonları mikrogözeneklerden içeri giremezler. Nyquist diagramı ise EIS'in ifade edilmesi konusunda başka bir açıklamadır. Bu diyagram grafiksel olarak impedansın sanal kısmına ($Z(f)''$) karşılık impedansın gerçek kısmını ($Z(f)'$) verir. Nyquist diyagramı yardımıyla yük transfer direnci yüksek frekans bölgesinde oluşan yarımdaire yardımıyla kolaylıkla hesaplanabilir (şekil 2.6). Elektrotların gözenekli yapısı ile ilişkili olan psödo-yük transfer direnci, yüksek frekanstan düşük frekansa doğru ($10^4 - 1$ Hz) gözlenebilir. Diğer taraftan, çok düşük frekans değerlerinde (< 1 Hz) impedans grafiğinin en önemli özeliği saf kapasitif davranıştır. Teorik olarak saf bir kapasitör, Nyquist grafiğinin sanal eksenini ile tam olarak paralel halledir. İdeal durumdan farklı olarak normal durumlarda ise, grafik çizgisi ve gerçek eksen arasında, iyon difüzyon mekanizmaları ile ilişkili olan (Warburg ve ideal kapasitif iyon difüzyonu) bir açı söz konusudur ($45 - 90^\circ$) (Raza vd. 2018)



Şekil 2.6 Bir aktif karbon elektrot malzemesi için Nyquist grafiği ve ilgili eşdeğer devre (Raza vd. 2018)

Süperkapasitörlerin performansları genel anlamda aşağıdaki parametrelere bağlı olarak geliştirilebilir. 1) yüksek spesifik kapasitans; 2) yüksek güç yoğunluğu; 3) yüksek enerji yoğunluğu; 4) üstün döngü kararlılığı; 5) saniye mertebesinde şarj/deşarj; 6) düşük kendiliğindendeşarj; 7) güvenli işletim; 8) düşük maliyet (Yan vd. 2013).

Bu performans parametreleri arasında kapasitans gibi enerji yoğunluğu, güç yoğunluğu ve döngü kararlılığı temel performans göstergeleridir.

Enerji yoğunluğu; Elektrik kuvveti, elektrik potansiyel farkı, akım ve iş kavramlarının kombinasyonu ile süperkapasitörde depolanan enerji (E) hesaplanabilir (eşitlik 2.7)

$$E = I \int_{t_1}^{t_2} dV(t)dt \quad (2.7)$$

Burada t_1 ve t_2 sırasıyla kapasitif voltaj düşmesinin başladığı an ve hücre voltajının 0 V'a ulaştığı andır. Ideşarj akımı (GŞD testinde sabittir), dV (t) ise diferansiyel süre (dt) sırasında gerçekleşen diferansiyel voltaj düşüşüdür.

İdeal bir elektriksel çift tabaka (EÇT) kapasitörüne benzer şekildedeşarj süresinin, hücre voltajı ile lineer olarak değişmesi durumunda eşitlik 2.8 elde edilir.

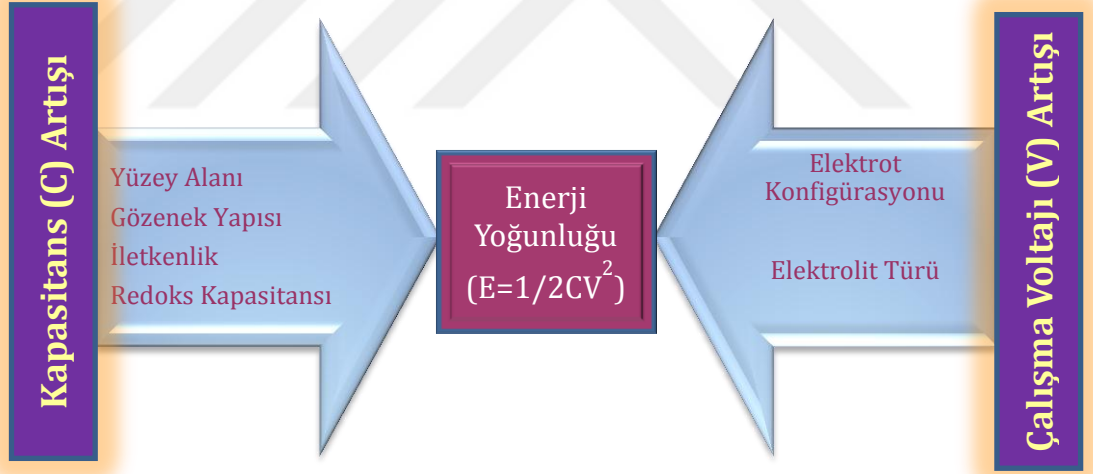
$$E = \frac{CV^2}{2} \quad (2.8)$$

Burada C (F) hücrenin toplam kapasitansıdır (Bu değer elektrot kapasitansı ile karıştırılmamalıdır). V (V) ise hücre çalışma voltajıdır. Eşitlik 2.8 bir süperkapasitörün enerji yoğunluğunun ($W h kg^{-1}$) artırılması için kapasitansın ve daha önemlisi hücre çalışma voltajının artırılması gerektiğini ortaya koymaktadır (Baptista vd. 2019).

Güç yoğunluğu; bir süperkapasitörden elde edilen maksimum güç (P; $W kg^{-1}$) eşitlik 2.9 yardımıyla hesaplanabilir.

$$P = \frac{V^2}{4R} \quad (2.9)$$

Burada V , elektroaktif elektrot malzemeleri ile etkileşen elektrolitin termodinamik kararlılığına bağlı olan hücre çalışma voltajı (V) ve R , eşdeğer seri dirençtir (ESR, Ω). Eşdeğer seri direnç, elektroaktif malzemelerin dirençleri, elektroaktif malzemeler ve akım toplayıcı arasındaki temas direnci, iyonların elektroaktif malzemeler ve seperatör içerisindeki difüzyon direnci ve elektrolitin iyonik direncinden oluşmaktadır. Bu nedenlerle bir süperkapasitörden yüksek performans elde edebilmek için aynı anda hem yüksek spesifik kapasitans, hem geniş çalışma voltaj aralığı hem de minimum ESR elde edilmelidir. Buna göre eşitlik 2.8 temel alınarak süperkapasitörün enerji yoğunluğunun yükseltilmesi için önemli parametreler, şekil 2.7'de gösterilmiştir (Zhang ve Zhao 2012, Yan vd. 2013).



Şekil 2.7 Enerji yoğunluğuna etki eden parametrelerin şematik gösterimi (Yan vd. 2013)

Döngü kararlılığı; döngü kararlığı çok yüksek kapasitans kayıpları olmaksızın, elektrot malzemesinin tekrarlı şarj/deşarj döngüleriyle hangi ölçüde kapasitansını koruduğunun göstergesidir. Bu kapasitans kayıpları elektrolitin buharlaşması ve/veya elektrot yapısının bozunmasından (genellikle psödokapasitif elektrotlar) ileri gelmektedir. Yüksek döngü kararlılığına sahip olma, süperkapasitörlerin pillere göre sahip olduğu en önemli üstün özelliklerden birisidir. Bu indikatör, çok sayıda şarj/deşarj döngüsü

uygulanarak ve ilgili döngülerde kapasitans değerlerinin hesaplanması ile belirlenmektedir. Genel olarak metal oksit ve iletken polimer temelli süperkapasitör elektrotları karbon malzeme temelli elektrotlara göre daha düşük döngü kararlılığına sahiptir (Yan vd. 2013, Raza vd. 2018).

2.1.2 Elektriksel çift tabaka kapasitansı (EÇTK)

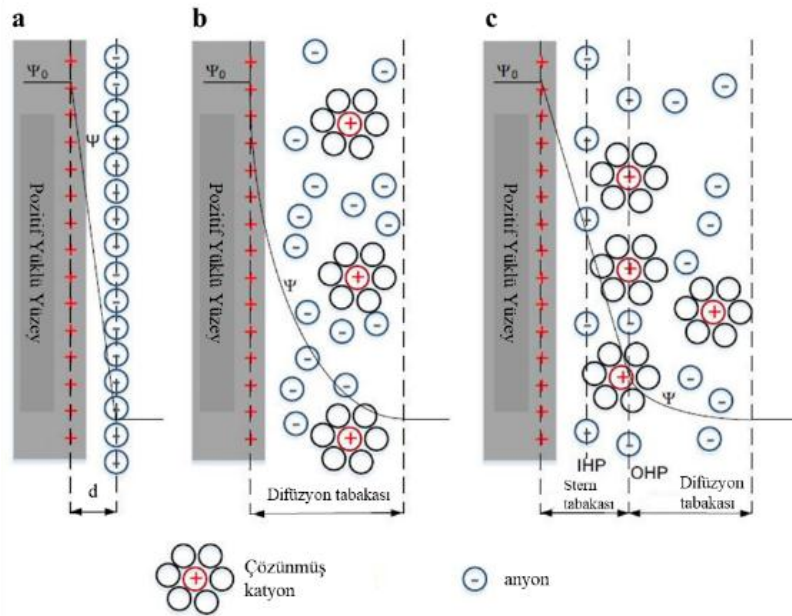
Süperkapasitörlerin elektriksel çift tabaka kapasitansı (EÇTK) ve pseudokapasitans (redoks kapasitansı) adıyla ifade edilen iki tür enerji depolama mekanizması bulunmaktadır. Elektriksel çift tabaka kapasitansında kapasitans, elektrot/elektrolit ara yüzeyine biriken yükten ileri gelmektedir. Bu mekanizmada yüzeye yakın gerçekleşen çok hızlı elektrokimyasal prosesler yoluyla çok yüksek güç ve çok uzun döngü ömrü elde edilir. Aktif elektrot malzemesi ve elektrolit arasında elektriksel yük ayrımının sınırlı olması ve uygulanan gerilimin elektrolitin kararlılığını bozmayacak bir aralıkta olması zorunluluğu gibi nedenler elektriksel çift tabaka kapasitansı ile depolanan enerjinin sınırlı olmasına yol açmaktadır.

Elektriksel çift tabaka, yüklü katı bir objenin su ortamına daldırılması sonucu oluşan bir yapıdır. Sıvı içerisinde bu yükü dengeleyen zıt yük, katı yüzeyine yaklaştıkça artan bir profil sergileyerek oluşmaktadır. Elektriksel çift tabaka için en basit model Helmholtz modelidir (Şekil 2.8-a). Bu model, elektrot yüzeyinin elektrolit tarafının zıt iyonların kompakt tabakasından (Helmholtz tabakası) ibaret olduğunu ve bu tabakanın elektrot yüzey yükünü tamamen dengelediğini varsaymaktadır. Günümüzde, Helmutz modeli elektriksel çift tabakayı yaklaşık olarak ifade eden en basit teori olup, gerçekleşen olayları tam olarak açıklamaktan uzaktır.

Gouy-Chapman modeli ise sıvı ortamındaki yüklü katı etrafında aynı miktarda zıt iyonlu yükün var olduğunu ancak bu yükün katı yüzeyine rijit bir şekilde bağlı olmadığını önermektedir (Şekil 2.8-b). Zıt iyonlu bu yükler çözelti içerisine difüzyon eğilimi göstermektedir ancak katının zıt potansiyeli bu eğilimi kısıtlamaktadır. Çözelti içerisindeki iyonların kinetik enerjisi kısmi olarak difüzyon tabakasının kalınlığını belirlemektedir. Gouy-Chapman modeline göre difüzyon tabakasında katı yüzeyi

komşuluğundaki iyon derişimi Boltzman dağılımı ile ifade edilebilir. Bu model oldukça yüklenmiş haldeki çift tabakalar için başarısızdır. Deneysel olarak elde edilmiş bulgular, çift tabakanın hesaplanandan çok daha kalın olduğunu göstermiştir.

Gouy-Chapman modeli, Helmutz modeli ile karşılaştırıldığında gerçeğe daha yakın bir yaklaşım sunmaktadır. Diğer taraftan, iyonları noktasal yükler olarak varsayması nedeniyle katı yüzeyine herhangi bir kısıtlama olmadan ulaştığını önermektedir ki bu gerçekçi bir varsayım değildir. Stern, Gouy-Chapman modelini modifiye etmiş ve iyonların katı yüzeyine ulaşımını sınırlayan sonlu ve kayda değer büyüklüğe sahip olduğunu vurgulamıştır. Gouy-Chapman modelinde ilk iyonlar, yüzeyden δ uzunluğu kadar uzakta bulunmaktadır. Stern modeli ise δ düzlemi içinde yüzeyde adsorplanmış iyonların bulunabileceğini varsaymıştır. Bu düzlem Stern tabakası olarak da bilinir. İyonlar bu kompakt tabakada elektroda kuvvetli bir şekilde adsorplanmıştır. Bu kompakt tabaka içerisinde tamamen adsorplanmış iyonlar bir başka deyişle elektrot yükünden bağımsız olarak genellikle anyonlar (iç Helmutz tabakası) ve adsorplanmamış zıt iyonlar (dış Helmutz tabakası) bulunmaktadır. Stern modeli önceki Helmutz ve Gouy-Chapman modellerinin kombinasyonu olup iç Stern tabakası (Helmutz tabakası) ve dış difüzyon tabakası (Gouy-Chapman tabakasından ibarettir (Şekil 2.5-c).



Şekil 2.8 EÇT modelleri, a) Helmholtz modeli, b) Gouy-Chapman Modeli, c) Stern Modeli (Raza vd. 2018)

Difüzyon tabakası bölgesi Gouy-Chapman modeli temel alınarak ifade edilebilir. Zıt iyonların kinetik enerjileri, difüzyon tabakası kalınlığına bağlı olarak çift tabaka içerisindeki difüzyondan ileri gelmektedir. Buna göre EÇTK (C_{dl}), Stern tabakası kapasitansı (C_H) ve difüzyon tabakası (C_{diff}) kapasitansının toplamına eşittir. Matematiksel olarak C_{dl} eşitlik 2.10 şeklinde yazılabilir.

$$\frac{1}{C_{dl}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{diff}} \quad (2.10)$$

EÇT kapasitörlerinde elektrot yüzeyinde elektriksel iletkenlik, elektrot ve elektrolit boyunca elektriksel alan ve aralarındaki kimyasal etkileşimler tarafından kontrol edilir. Elektrotlar geniş spesifik yüzey alanına sahip gözenekli yapılardır. Bu nedenle partiküllerin sistem içerisinde taşınımı, dolambaçlı kütle aktarım yolu, gözenekler içerisinde kısıtlanmış yüzey alanı, çözeltinin sahip olduğu elektriksel özellikler ve çözelti ile gözenek yüzeylerinin ıslanabilirliği gibi faktörlere bağlıdır. Yüklerin bu iki tabakalı yapısı geleneksel paralel tabaka kapasitörünü yansıtmaktadır (Şekil 2.3). Bu yaklaşım ile EÇT kapasitansı eşitlik 2.11 ile ifade edilir.

$$C_{dl} = \frac{Q}{V} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{D} \quad (2.11)$$

C_{dl} : Tek elektrottaki EÇT kapasitansı

Q: V potansiyelinde aktarılan toplam yük

A: Elektrolit içerisindeki iyonik türlerin ulaşabildiği elektrot yüzey alanı

ϵ_0 : Vakum geçirimsizliği (permittivity)

ϵ_r : Elektrolitin dielektrik sabiti

D: EÇT etkin kalınlığı (Debye uzunluğu)

2.11 eşitliğinden de anlaşılacağı üzere kapasitansı artırmanın temel yollarından birisi elektrot yüzey alanını artırmaktan geçmektedir. Bu nedenle elektriksel çift tabaka kapasitörleri için genellikle geniş yüzey alanına sahip olan karbon temelli malzemeler kullanılır. Bu açıdan çok geniş yüzey alanı, yüksek iletkenlik ve mükemmel kimyasal

kararlılığa sahip olan grafen önemli potansiyele sahip bir süperkapasitör malzemesidir. Diğer taraftan, araştırmacılar pratikte yüzey alanı ile kapasitans arasındaki bu lineer ilişkinin doğru olmadığını belirlemişlerdir. Bu çelişkinin nedeni mikrogözenekten daha küçük gözenek yapısına sahip olan elektrotlarda EÇT oluşumunun gerçekleşmemesidir. Bu durum iyon büyüklüğü gibi sterik faktörler nedeniyle bu boyutlardaki gözeneklere iyonların ulaşamamasından ileri gelmektedir. Literatürde gerçekleştirilmiş olan çalışmalar 1 nm'den daha küçük boyuta sahip olan karbon temelli elektrotlarda kapasitans ve yüzey alanı arasında uyumlu bir ilişki olmadığını ortaya koymuştur. Ayrıca 0.5 nm'den daha küçük boyuta sahip olan gözenekler, sulu iyonlar (1 nm) için ulaşılabilir değildir. Mikrogözenek (< 2 nm) ve mezogözenek (2-50 nm) yapısında gözenek boyut dağılımına sahip olan elektrotlarda kapasitans artış göstermektedir. Mikrogözenekli karbon malzemeler daha yüksek yüzey alanı/hacim oranı ve daha geniş yüzey alanı sağladıkları için EÇTK uygulamaları için son derece popülerlerdir. Bununla birlikte kısmi mezogözeneklilik iyi gözenek ulaşılabilirliği sağladığı için avantajlıdır. Makrogözenekler farklı moleküllerin adsorpsiyonu için etkin olmamalarına rağmen, aktivasyon prosesi öncesindeki varlıkları, mezogözenek ve mikrogözeneklerin oluşturulması adına tercih edilir. Karbon malzemeler için kapasitans, gözenek şekli ve boyutu ile elektrolit ile etkileşimine bağlı olarak ifade edilebilir. Silindirik gözenek şekline sahip olan mezogözenekli karbonlar için geleneksel model eşitlik 2.12'de verilmiştir.

$$\frac{C}{A} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{b \ln\left(\frac{b}{b-d}\right)} \quad (2.12)$$

Burada b, gözenek çapı d ise karbon yüzeyi ile elektrolit arasındaki uzaklığa karşılık gelmektedir. Diğer taraftan, mikrogözenekler için, iyonların silindirik gözenekler içerisinde sıraya girdikleri varsayılmaktadır (eşitlik 2.13).

$$\frac{C}{A} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{b \ln\left(\frac{b}{a_0}\right)} \quad (2.13)$$

Burada a_0 , etkin iyon boyutudur. Bu iyonik çap değerinin, çıplak iyon çapına yakın olduğu düşnlmektedir. Ancak daha gerçekçi bir yaklaşım için karbon içerisindeki gözenek şekilleri silindir yerine iyonların içerilerinde sandvilendiği bir yarık olarak düşnlebilir. Bu durumda sandviç kapasitans modeli eşitlik 2.14'deki halini alır (Zhang vd. 2009, Raza vd. 2018).

$$\frac{C_{tot}}{2A} = \frac{C_s}{A} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{b - a_0} \quad (2.14)$$

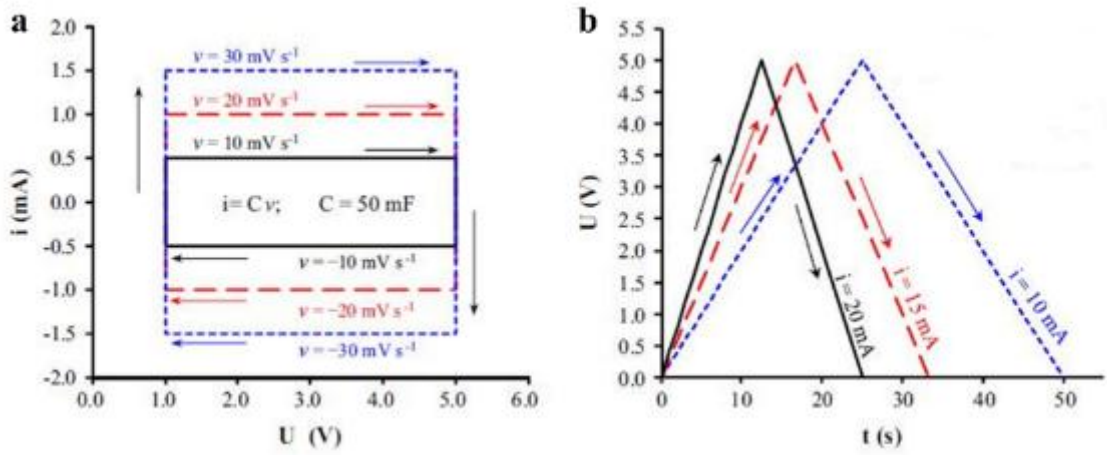
ET kapasitörleri için C_{dl} değeri sabit olduğunda, eşitlik 2.11'den elde edilen ve cevap akımını (I) açıklayan eşitlik 2.15 elde edilir.

$$I = \frac{dQ}{dt} = C_{dl} \frac{dV}{dt} \quad (2.15)$$

Bu eşitlikte t şarj süresine karşılık gelmektedir. Eğer uygulanan voltaj (V) t ile lineer bir şekilde değişiyorsa, $V = V_0 + vt$ (V_0 ; başlangıç voltajı, v ; tarama hızı ($V s^{-1}$ ya da $mV s^{-1}$)). Bu ilişki eşitlik 2.16 halini alır.

$$I = C_{dl}v \quad (2.16)$$

Eşitlik 2.16, akım cevabının tarama hızı ile lineer olarak değiştiğini ancak voltajdan bağımsız olduğunu göstermektedir. CV analizinde v , voltaj taramasının yönüne bağlı olarak artan voltaj için pozitif, azalan voltaj için ise negatiftir. Özellikle voltaj taraması sabit tarama hızında zıt yöne dönerse, akım değeri pozitif değerden, negatif değere atlar. Bu ilişki farklı tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramlarda tam anlamıyla dikdörtgen şekline sahip olan akım (I) – voltaj (V) grafiğinin oluşumuna neden olur (şekil 2.9-a). Ayrıca eşitlik 2.16'a göre eğer kapasitör sabit akımda şarj (pozitif akım) ya da deşarj (negatif akım) edilirse, voltaj sabit hızda artar (şarj etme) ya da azalır (deşarj etme). Bu nedenle üçgen şekle sahip olan şarj/deşarj eğrileri elde edilir (şekil 2.9-b) (Chen 2013, Liu vd. 2018).



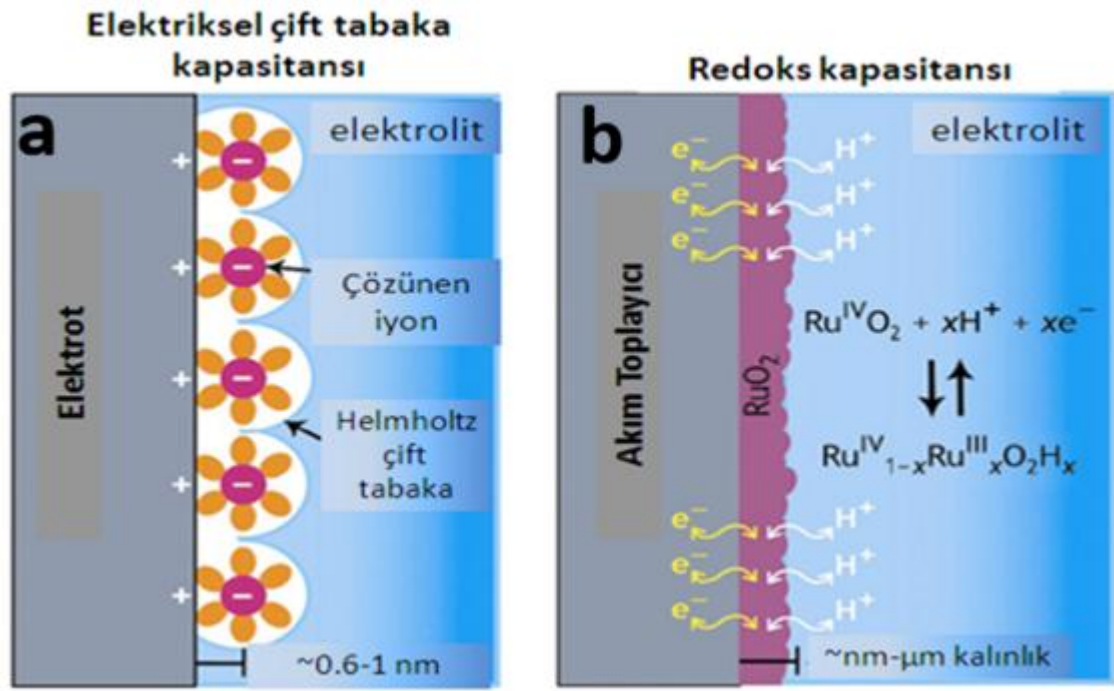
Şekil 2.9 EÇT mekanizması ile yük depolayan bir süperkapasitörün a) farklı tarama hızlarından elde edilen CV eğrileri, b) farklı akım değerlerinden elde edilen GŞD eğrileri (Chen 2013)

EÇT kapasitörleri için aktif elektrot malzemesi olarak yüksek elektrik iletkenliği, yüksek spesifik yüzey alanı, ayarlanabilir gözeneklilik ve düşük maliyete sahip olan karbon malzemeler tercih edilmektedir. $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 'den daha düşük iletkenliğe sahip olan geleneksel yarıiletkenler ile karşılaştırıldığında EÇT kapasitörleri için kullanılan karbon malzemeler 1 S cm^{-1} 'den de daha yüksek iletkenliğe sahiptirler. Bu yüksek değer, Fermi enerji seviyesinde yüksek elektronik hal yoğunluğuna (density of electronic state) sahip olmalarıyla ifade edilir. Karbon malzemeler yüksek iletkenliklerine karşın metallere göre şarj durumuna bağlı diferansiyel kapasitans açısından farklılık gösterir. Galvanostatik yöntem tipik karbonlarda uygulanan potansiyelle voltajın lineer olarak arttığını dönüşümlü voltametre taraması ise akımın neredeyse sabit kaldığını ve bu nedenle dikdörtgen şeklinde bir voltamogram verdiğini ortaya koymaktadır. Bu durum karbon temelli malzemelerde EÇT kapasitansının şarj durumundan bağımsız olduğunu gösterir (Béguin ve Frackowiak 2013).

2.1.3 Psödokapasitans (Redoks kapasitansı)

Redoks süperkapasitörlerinde kapasitans redoks malzemesi üzerinde, tersinir ve hızlı redoks tepkimeleri yoluyla depolanan yükten kaynaklanmaktadır. EÇT kapasitörleri ile karşılaştırıldığında redoks kapasitörleri daha fazla spesifik kapasitans ve enerji yoğunluğuna sahiptir, ancak güç yoğunluğu daha düşüktür ve döngü ömrü daha kısadır. Redoks süperkapasitörlerinde hızlı ve tersinir redoks tepkimelerine uğrayan rutenyum

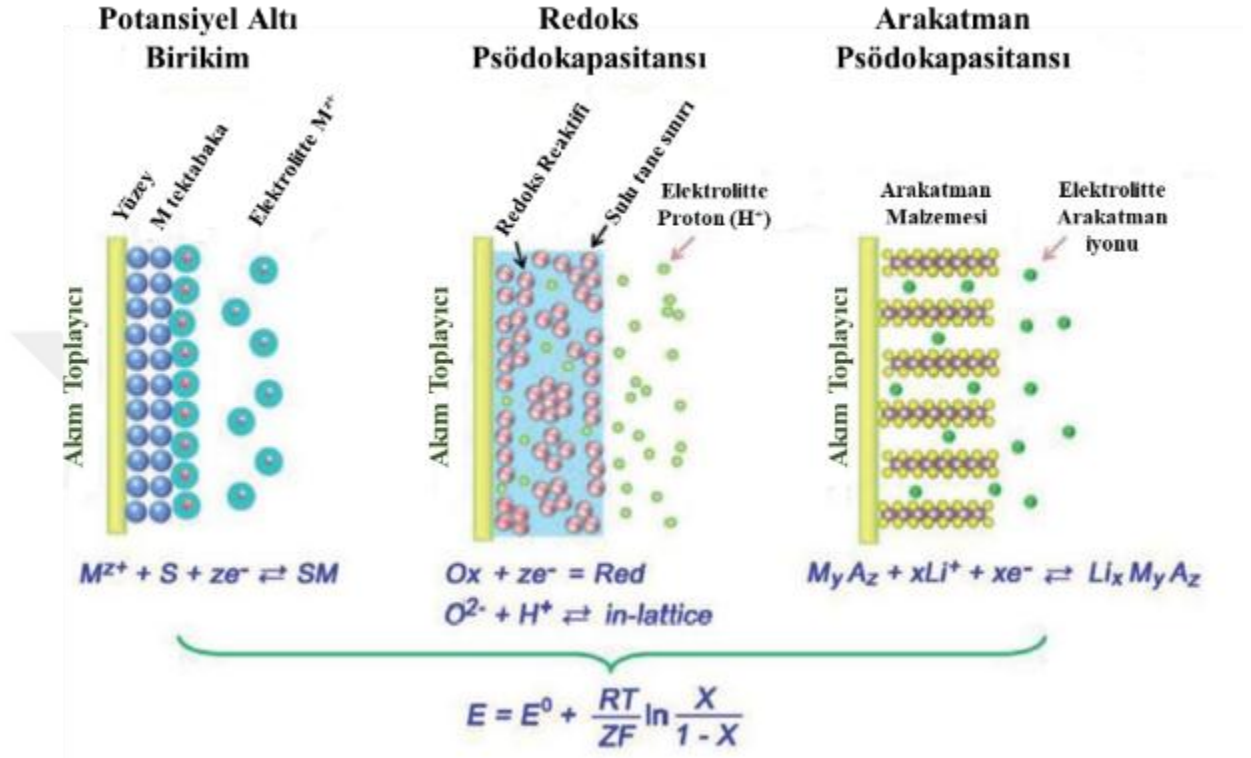
oksit (RuO_2), mangan oksit (MnO_x), demir oksit (Fe_3O_4), nikel oksit (NiO) gibi geçiş metal oksitleri ya da iletken polimerlerin (polianilin, polipirrol, PEDOT, politiyofen ve türevleri) yüksek esneklik ve oldukça yüksek spesifik kapasitansları nedeniyle elektrot malzemesi olarak kullanımları yaygındır. Şekil 2.10'da her iki süperkapasitör mekanizması Şematik olarak gösterilmiştir (Pandolfo ve Hollenkamp 2006, Yu vd. 2013).



Şekil 2.10 Süperkapasitörlerde elektrokimyasal çift tabaka kapasitansı, b. redoks kapasitansı (Yu vd. 2013)

Psödokapasitans, elektrosorpsiyon/elektrodesorpsiyonun yük transferi ile gerçekleştiği ancak şarj/deşarj sırasında yığın katı faz aktarımının olmadığı elektrotun yüzey ya da yüzeye yakın bölgelerinde hızlı redoks tepkimelerini temel alan faradaik enerji depolama yöntemidir. şarj durumu (state of charge) (q), elektrottan geçen faradaik şarj/deşarjın (Q) büyüklüğüne bağlı elektrot potansiyelinin fonksiyonudur. Q değerinin potansiyele bağlı olarak değişimi (dQ/dV) psdokapasitansa karşılık gelmektedir. Potansiyele bağlı elektrostatik yük birikimi olan ET kapasitansından farklı olarak, psödokapasitansın doğası faradaiktir.

Psödokapasitans, potansiyel altı birikim (underpotential deposition) (UPD), yüzey redoks sistemi (2D) ve ara katman sistem (2D benzeri) olmak üzere üç sınıfa ayrılır (Şekil 2.11).

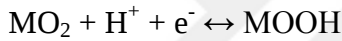


Şekil 2.11 Psödokapasitans oluşumunu sağlayan farklı faradaik proseslerin şematik diagramı (Liu vd. 2018)

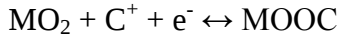
Bir metale potansiyel uygulandığında, farklı bir metal iyonunun indirgenmesi sonucunda yüzeyde adsorplanmış bir tek tabaka meydana gelir. Bu nedenle denge potansiyeli değerinden daha negatif potansiyel oluşur. Bu proses UPD olarak adlandırılır. Pb'nin Au üzerinde biriktirilmesi UPD için tipik bir örnektir. Pb-Au etkileşimi kristal Pb metalindeki Pb-Pb etkileşimden daha kuvvetli olduğu için, Pb Au yüzeyinde kendi yüzeyine göre çok daha kolay birikir. UPD hem metal biriktirme hem de diğer adsorplanmış tabakalarda uygulanabilir (örneğin H_3O^+ ya da H_2O psödokapasitansı ile H eldesi).

Redoks sistemi psödokapasitansın tipik formudur. Bu mekanizmada elektroaktif iyonların yüzeye ya da yüzey yakını bölgelere adsorpsiyonu ile yük transferine neden faradaik tepkimeler oluşur.

Metal oksitler, süperkapasitör uygulamaları için redoks sistemi psödokapasitansı mekanizması yoluyla enerji depolayan önemli bileşenlerdir. Co_3O_4 , SnO_2 , NiO_2 ve Fe_3O_4 nanotanecekleri düşük maliyet, kolay üretilme ve yüksek spesifik kapasitansa sahip olma gibi avantajları ile süperkapasitör malzemeleri açısından umut verici bileşenlerdir. Bununla birlikte metal oksit nanotanecekler çok düşük elektrik iletkenliğine sahip yapılardır ve iletken polimerlere benzer şekilde döngü ömürleri de düşüktür (Huang vd. 2012; Yan vd. 2013). Geçiş metal oksitleri aşağıda belirtildiği üzere protonların (H^+) ya da alkali metal katyonların ($\text{C}^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+$ vd.) araya girmesi sonucu oluşan hızlı redoks tepkimeleri yoluyla psödokapasitans ortaya koyarlar.



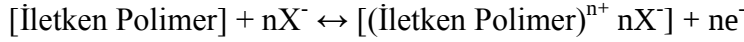
ya da



Şarj/deşarj esnasında kimyasal dönüşüm gerçekleşmemesine rağmen, faradaik tepkimelerin sonucunda elektrot yüzeyinde bir tersinir fonksiyonelleştirilmiş moleküler tabaka oluşur. Elektrot potansiyeli yüke lineer olarak bağlıdır ve aynı zamanda elektroaktif iyonlar ile kaplanmış olan elektrot yüzey alanı ile orantılı olarak değişir. Bu özellikler psödokapasitörleri pil-tipi elektrotlardaki redoks tepkimelerinden ayıran temel farklılıklardır.

İletken polimerler, düşük maliyet, kolay sentez ve oldukça yüksek iletkenlikleri nedeniyle bu alanda en çok umut veren redoks elektrot malzemelerindendir; İletken polimerler, metal ve yarı iletkenlere benzer elektriksel ve optik özelliklere sahip olup geleneksel polimerler gibi kolay sentezlenebilirler. Diğer taraftan iletken polimerler,

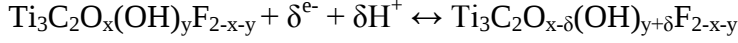
aşağıda ifade edilen tepkime ile elektrokimyasal doplanma-undoplanma sırasında π -konjuge zincirlerinde gerçekleşen redoks prosesleri ile yükleri depolar ve bırakırlar.



Oksidasyon (p-doplanma) prosesi sırasında elektrolit içerisindeki anyonik türler X^- , polimer iskeletine giriş yaparlar ve indirgenme sırasında tekrar elektrolite salınırlar. Zıt iyonların emilmesi ve soyulması prosesi pil-tipi tepkimelere benzer şekilde yüksek spesifik kapasitans değerleri elde edilmesine olanak tanır. Ancak, kırılğan yapılarından kaynaklanan düşük mekanik dayanımları nedeniyle, bu tepkimelerde oluşan hacim değişimlerinden olumsuz etkilenerek düşük döngü kararlılığı ortaya koyarlar. Bu nedenle araştırmacılar, bu dezavantajın giderilmesi konusunda büyük çaba sarfetmektedirler. Bu konuda en çok başvurulanan yaklaşım iletken polimerlerin yüksek mekanik dayanıma sahip karbon malzemeler (karbon siyahı, karbon nanotüpler, grafen vd.) ile kompozitlerinin hazırlanmasıdır. Özellikle son yıllarda yapılan çalışmalar 2D yapıya sahip grafenin geniş yüzey alanı, mekanik sağlamlığı ve mükemmel iletkenliği, grafeni iletken polimerler için oldukça iyi bir destek malzemesi yapmaktadır (Pandolfo ve Hollenkamp 2006, Zhang vd. 2009, Li ve Shi 2011).

Ara katman psödokapasitansı ise, 2D benzeri yapıdaki elektroaktif türlerin araya girme (intercalation) sorpsiyonundan ileri gelen ve kristalografik faz değişiminin olmadığı bir başka faradaik prosestir. Bu bakımdan pillerde gerçekleşen ve yük transferi sırasında kristalografik faz değişimlerinin olduğu arakatman prosesinden farklıdır. Psödokapastörlerdeki arakatman sistemi Li^+ iyonlarının TiS_2 , MoS_2 ve V_6O_{13} gibi yapıların (host) arasına girme ya da H^+ 'nin Pd ve Pd-Ag alaşımına eklenmesini içermektedir. Günümüzde bu konuda yeni 2D malzemeler geliştirilmektedir. Bunların arasında $M_{n+1}X_nT_n$ (burada M geçiş metali, X karbon ve/veya N, T_n ise yüzey modifikasyonuna karşılık gelmektedir.) kimyasal formülüne sahip olan geçiş metal karbidleri (Mxenler) arakatman psödokapasitörleri için benzersiz ev sahibi malzemeleridir. Bu “Mxen” tabakalarının arasına Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ ya da Al^{3+} iyonlarının girmesi yoluyla yüksek performans psödokapasitörleri geliştirilebilmektedir. Örneğin tipik bir Mxen malzemesi olan $Ti_3C_2T_n$ aşağıda verilen tepkimede belirtildiği

gibi araya girme/ayrılma prosesleri sırasında Ti yükseltgenme basamaklarının değişmesi neticesinde yüksek volumetrik kapasitans ortaya koyar.



Her üç psödokapasitans mekanizması da farklı faradaik proseslere dayanır ve farklı malzemelerce gerçekleştirilir. Ancak, üç mekanizma da benzer termodinamik özelliklere sahiptir. Psödokapasitörlerde eşitlik 2.17’de gösterildiği gibi elektrot potansiyeli ve şarj/deşarj büyüklüğü arasında logaritmik bir ilişki bulunmaktadır.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{X}{1-X} \quad (2.17)$$

Burada E, elektrot potansiyeli (V), R, ideal gaz sabiti ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T, sıcaklık (K), n elektron sayısı, F, Faraday sabiti (96485 C mol^{-1}) ve X ise yüzey ya da kafes katmanının doluluk oranıdır.

Eğer elektroaktif türlerin elektrokimyasal sorpsiyonu eşitlik 2.18’deki gibi bir elektrokimyasal Langmuir izotermini izlerse, Psödokapasitans eşitlik 2.19’da ifade edildiği gibi yazılabilir. Burada q^* terimi tek tabaka sorpsiyonunun tamamlanması için gerekli olan yüke karşılık gelmektedir.

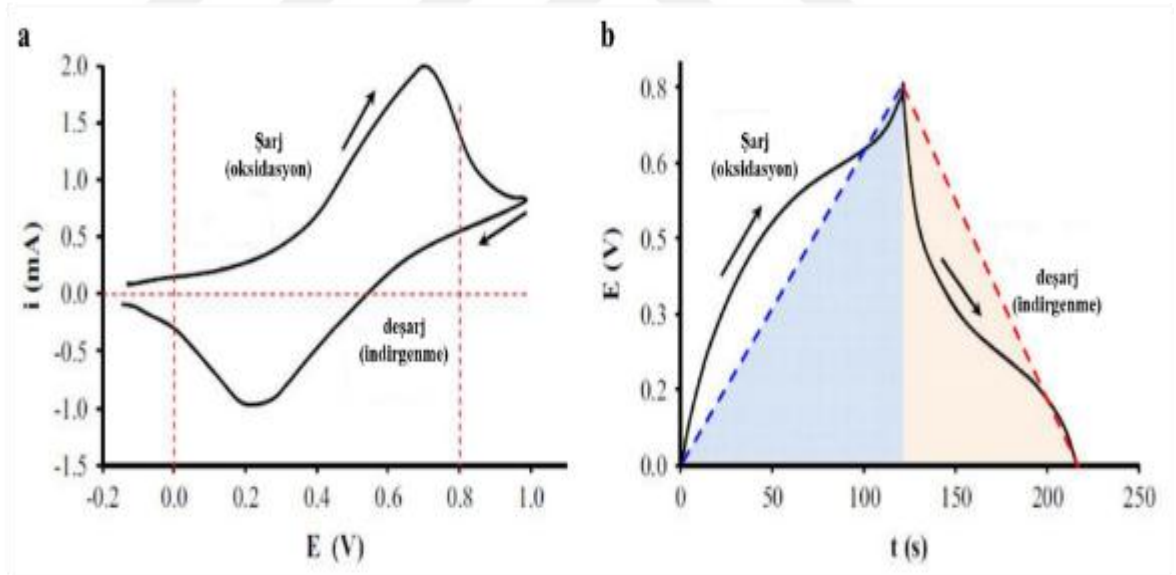
$$\frac{X}{1-X} = k \cdot \exp\left(\frac{VF}{RT}\right) \quad (2.18)$$

$$C_\Phi = q^* \frac{dX}{dV} \quad (2.19)$$

Eşitlik 2.18 ve 2.19 psödokapasitansın (C_Φ) sabit bir değer olmadığını ve $X=0.5$ için maksimum değere ulaştığını göstermektedir. Psödokapasitörler EÇT kapasitörlerine benzer bir yolla yük depolarlar (EÇT kapasitörlerinde depolanan yük E’nin sürekli

fonksiyonudur) ancak iki mekanizma arasındaki temel farklılık psödokapasitansın faradaik yük dönüşümü içermesidir. Özellikle psödokapasitansta elektrod potansiyeli elektroaktif malzemenin dönüşümü ile ilişkilidir.

EÇT kapasitörlerinde, potansiyele karşı kapasitansın tam olarak lineer bir değişim profiline sahip olduğu eşitlik 2.15 ve 2.16’da vurgulanmıştı. Psödokapasitörlerde ise EÇT’deki bu lineer davranıştan farklı olarak elektrosorplanan türler ile ilişkili elektrot potansiyeli, sorpsiyonun büyüklüğüne bağlı bir sürekli logaritmik fonksiyondur. Bu nedenle iletken polimer ve metal oksit temelli pek çok redoks psödokapasitörü elektrot malzemesinde CV profilleri ideal EÇT kapasitörü malzemesinin sahip olduğu dikdörtgen şeklinden sapma göstererek belirgin şarj (oksidasyon) ve deşarj (indirgenme) piklerine sahiptir (Şekil 2.12-a). Ayrıca sabit akım GCD prosesinde, ideal EÇT kapasitörlerinin üçgen şeklinden farklı ve pillerdeki gibi belirgin platolar içermeyen düzgün şarj/deşarj profillerine sahiplerdir (Şekil 2.12-b).

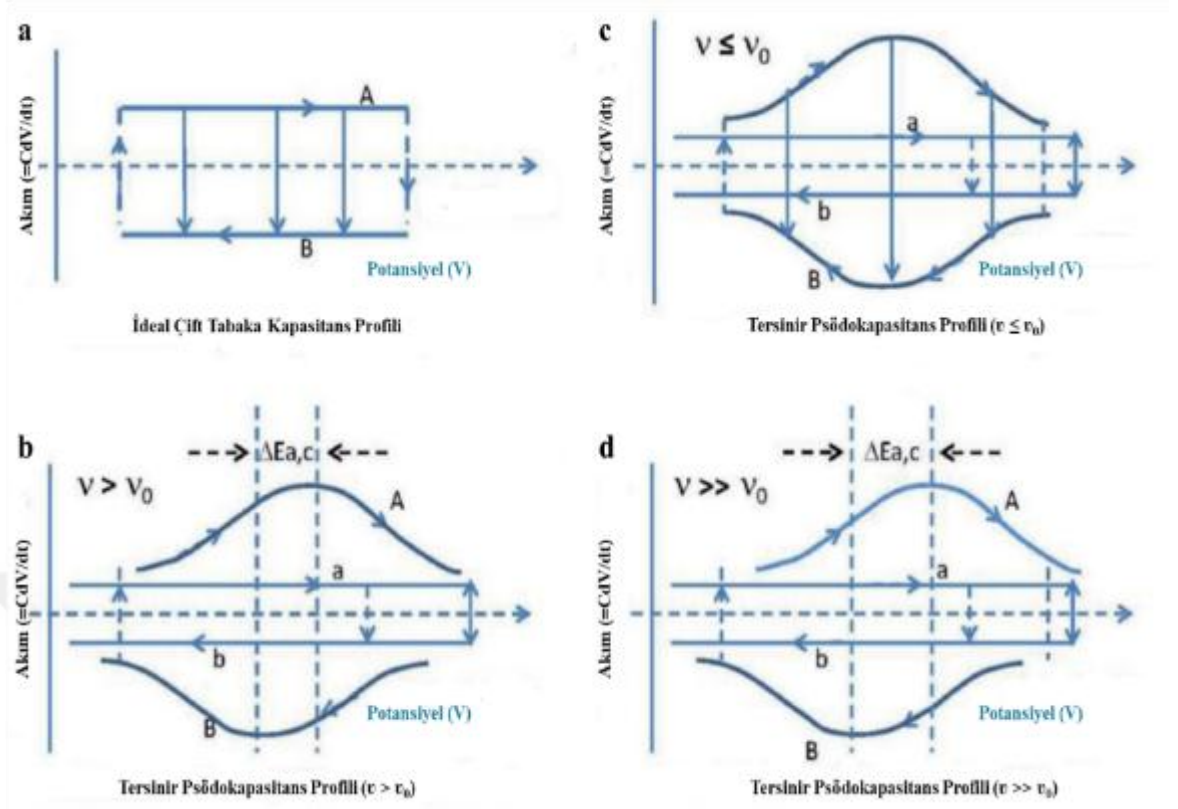


Şekil 2.12 Bir redoks psödokapasitör malzemesinin a) CV ve b) GCD profili (Chen 2013).

Yük transfer mekanizmalarındaki farklılıklar dönüşümlü voltammetri (CV) ve sabit akım galvanostatik şarj/deşarj (GŞD) uygulamalarındaki kinetik davranışların da farklı olmasına neden olmaktadır. CV ölçümleri sırasında, ideal kapasitif sistem düşük tarama hızı değerlerinde simetrik dönüşümlü voltammogramlar ortaya koyarlar. Ayrıca ideal

olarak farklı tarama hızlarının uygulanması ile anodik ve katodik pikler arasında çok küçük potansiyel kaymaları gözlenir ya da hiç gözlenmez (Şekil 2.13-a,b).

Hava ve vakum dielektrik kapasitörleri dışındaki tüm elektrokimyasal kapasitörler etkin bir eşdeğer seri dirence sahiptir. Bu direnç polarizasyon etkilerinin oluşmasına ve ideal kapasitif davranışlardan sapmaya neden olmaktadır. Psödokapasitörlerde yük transfer direncinin varlığı kinetik kısıtlamaların ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Yüzey faradaik prosesleri içeren bir psödokapasitöre artan tarama hızı uygulanması durumunda, kinetik tersinirlik tarama hızının artması neticesinde azar azar kaybolur. Bu durum açıkça pik potansiyeline yansır (E_p). E_p , kritik tarama hızı değerine v_0 (v_0 değerinde kinetik davranış radikal bir şekilde değişir) ulaşılan kadar v 'dan bağımsızdır ve bu değerin ardından $\log v$ ile değişim gösterir. Örneğin uygulanan tarama hızının v_0 değerinden daha yüksek olduğu $v > v_0$ değerinde katodik ve anodik pik voltajları arasındaki fark artar ve tersinirden tersinmez kinetik proseslere doğru geçiş yaşanır. Dönüşümlü voltamogramlar artık birbirlerinin ayna görüntüleri olmaktan çıkarlar (Şekil 2.13-c,d). Ancak, bir psödokapasitörde kinetik tersinirlik tarama hızının düşürülmesi sonucunda tekrar kazanılabilir. Kinetik kısıtlamanın varlığı elektrokimyasal kapasitörler için etkin şarj/deşarj hızını bir başka deyişle güç performansını belirler (Liu vd. 2018).

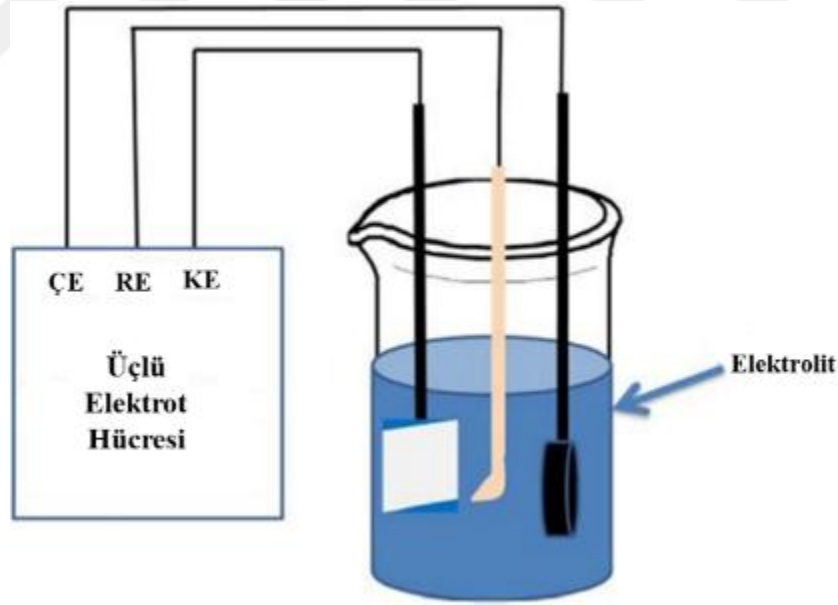


Şekil 2.13 İdeal çift tabaka kapasitörü ve farklı tarama hızlarındaki tersinir psödokapasitörlerin CV profilleri (Liu vd. 2018)

EÇT kapasitörlerinde dönüşümlü voltammogramlar her zaman eşitlik 2.16'dan da elde edildiği üzere her zaman dikdörtgen şekle sahiptir ve tarama hızının artması çok az değiştirir ya da hiç değiştirmez. Diğer taraftan psödokapasitörlerde de CV eğrileri de elektrot malzemesinin türüne bağlı olarak anodik/katodik pikleri içeren ya da içermeyen dikdörtgen şeklinde olabilir. Polianilin, polipirol ve PEDOT gibi iletken polimerler ve MoO_3 , V_2O_5 , $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ gibi geçiş metal oksitleri geniş redoks piklerine sahip olma eğilimindedirler. RuO_2 ve MnO_2 ise sulu elektrolitlerde, belirgin redoks pikleri içermeyen neredeyse ideal CV eğrileri sergilerler. Bir arakatman kapasitör malzemesi olan $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_n$ Mxeni ise sülfürik asit elektrolitinde dikdörtgen şekilli CV eğrilerine sahiptir. Bu nedenle bu tür tersinir faradaik tepkimeler ortaya koyan elektrot malzemeleri, EÇT kapasitörlerine benzer elektrokimyasal davranış sergileyebilirler. Bu nedenle özellikle hem EÇT hem de psödokapasitans mekanizmaları ile enerji depolayan elektrot malzemelerinde bu iki yük depolama mekanizmasının ayrımını yapmak güçtür (Liu vd. 2018).

2.1.4 Süperkapasitör test hücresi ve elektrot konfigürasyonu

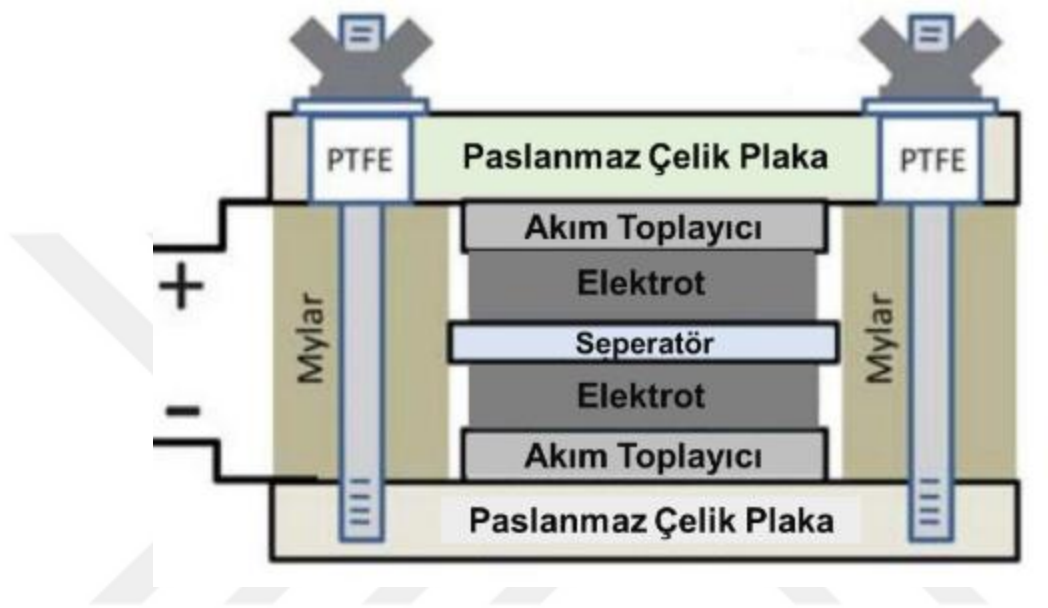
Süperkapasitör uygulamalarında elektrokimyasal çalışmalar ikili ve üçlü elektrot konfigürasyonları olmak üzere iki temel yöntemde gerçekleştirilmektedir. Üçlü elektrot konfigürasyonu elektroaktif malzemelerin elektrokimyasal özelliklerinin karakterize edilmesi konusunda yaygın olarak tercih edilen test hücresidir. Şekil 2.14’de üçlü elektrot konfigürasyonunun şematik olarak gösterimi verilmiştir. Bu konfigürasyon, bir adet çalışma elektrotu (ÇE), bir adet referans elektrotu (RE), bir adet karşıt elektrot (KE) ve elektrolitten ibarettir. Aktif malzemelerin kaplanmış olduğu elektrot çalışma elektrotu olarak kullanılır. Bazı durumlarda aktif malzemeler doğrudan çalışma elektrotu olarak da kullanılabilir. Doygun kalomel elektrotu, Ag/AgCl gibi elektrotlar referans elektrotu olarak kullanılırken, Pt elektrot ise karşıt elektrot olarak kullanılır. Üçlü elektrot konfigürasyonunda elektrolitler genellikle sulu ve organik elektrolitlerdir. Atık organik çözücülerin çevresel problemlere neden olması nedeniyle sulu elektrolitler daha fazla tercih edilir (Meng vd. 2017).



Şekil 2.14 Üçlü elektrot konfigürasyonunun şematik gösterimi (Meng vd. 2017)

Şekil 2.15’de ikili elektrot konfigürasyonunun şematik olarak gösterimi verilmiştir. Tipik bir ikili elektrot hücresi, gözenekli bir seperatör yardımıyla elektriksel temastan izole edilmiş olan iki elektrottan oluşur. Elektrotlar elektriksel iletkenliğin artırılması

için genellikle karbon siyahı gibi düşük yüzey alanına sahip olan katkı maddeleri içerir. Metal folyo ya da karbon doldurulmuş polimer yapıları her iki elektottaki elektrik akımının iletilmesi için akım toplayıcı olarak kullanılır. Elektrotlar ve seperatör elektrolitle emdirilmiş haldedir. Böylece iyonik akımın elektrotlar arasında akışı sağlanır.



Şekil 2.15 İkili elektrot konfigürasyonunun şematik gösterimi (Stoller ve Ruoff 2010)

İkili elektrot ve üçlü elektrot konfigürasyonları birbirlerinden bazı temel konularda farklılaşır. Üçlü elektrot konfigürasyonunda aktif maddeyi içeren ve çalışma elektrotu olarak adlandırılan tek bir elektrot bulunmaktadır. Örneğin CV analizinde bu çalışma elektrotuna uygulanan voltaj potansiyeli (CV analizinin X-ekseninde verilir), referans elektrota bağımlı olarak verilir. Simetrik ikili elektrot hücresinde ise, her iki elektrota uygulanan potansiyel fark, CV grafiğinde X-ekseninde gösterilen değerin yarısına karşılık gelmekte olup her iki elektrot için eşittir. Bu nedenle, CV analizinde X-ekseninde verilen potansiyel aralık, üçlü elektrot konfigürasyondaki çalışma elektrotunda, ikili elektrot hücresindeki elektrotların iki katı olup kapasitansın iki katına çıkmasına neden olur (Stoller ve Ruoff 2010).

Örneğin, EÇT kapasitörler piller gibi bir elektrolite daldırılmış olan iki elektrot ve bu elektrotları birbirinden ayıran iyon geçiren bir seperatörden oluşmaktadır. Seperatör

elektriksele teması önler (Şekil 2.15). Yüklü haldeyken elektrolit anyonları pozitif, katyonları ise negatif elektrota ilerler ve her elektrot-elektrolit ara yüzeyinde çift tabaka oluşmasına neden olur. Her elektrot-elektrolit ara yüzeyi kapasitör rolündedir, bu nedenle hücre seri bağılı iki kapasitör olarak düşünölebilir. Bu nedenle simetrik (aynı elektrot malzemesini içeren eşdeğer elektrotlar) bir iki elektrot konfigürasyonuna sahip bir süperkapasitör için hücre kapasitansı (C_{cell}) eşitlik 2.20 ile ifade edilebilir.

$$\frac{1}{C_{cell}} = \frac{1}{C_{+}} + \frac{1}{C_{-}} \quad (2.20)$$

Burada C_{+} ve C_{-} sırasıyla pozitif ve negatif elektrotlar için kapasitans olarak tanımlanabilir. Bu durumda ikili elektrot konfigürasyonuna sahip simetrik bir cihazda pozitif elektrot (C_{+}) ve negatif elektrot (C_{-}) kapasitans değeri eşit olduğu için; $C_{+} = C_{-} = C_e$ olarak elde edilir. Bu durumda hücre kapasitans değeri her elektrottaki kapasitans değeriinin yarısı olur (eşitlik 2.21).

$$C_{cell} = \frac{C_e}{2} \quad (2.21)$$

Bu nedenle literatür ile karşılaştırma yaparken rapor edilen kapasitans ifadesinin hücre kapasitansı mı yoksa elektrot kapasitans değeri mi olduğuna dikkat edilmelidir. Literatürdeki spesifik kapasitans değeri genel anlamda tek elektrotun bir başka deyişle referans ve karşıt elektrotların kullanıldığı üçlü elektrot sisteminde ölçümünden elde edilen değeri olarak kabul edilmektedir. Ancak bu değeri gerçek hücre kapasitansından (ikili elektrot sistemi ölçümü) daha yüksektir. Ayrıca spesifik kapasitans değeri birim ağırlık (gravimetrik kapasitans) ya da hacim cinsinden verilebilir. İkili elektrot konfigürasyonu için elektrot spesifik (gravimetrik) kapasitans (C_e) değeri eşitlik 2.22 ile ifade edilebilir (Béguin ve Frackowiak 2013).

$$C_e (F / g) = \frac{2C_{cell}}{m_e} \quad (2.22)$$

Burada m_e , tek bir elektrotun yüzeyindeki aktif maddenin ağırlığıdır (g). Buna karşın, C_e değerinin 4'e bölünmesi yoluyla tüm hücrenin gravimetrik kapasitansı (toplam aktif madde üzerinden) elde edilebilir. Kapasitans ayrıca normalize kapasitans olarak da verilebilir (birim yüzey alanı başına) (eşitlik 2.23).

$$C(\mu F cm^{-2}) = \frac{C_e(F/g)}{SA(m^2/g)} 100 \quad (2.23)$$

Bu eşitlikte SA aktif elektrot malzemesinin yüzey alanına karşılık gelmektedir (Béguin ve Frackowiak 2013).

2.1.5 Elektrolit

Süperkapasitör uygulamaları için elektrot malzemeleri ve elektrot konfigürasyonu kadar hücre çalışma voltajını belirleyen elektrolit seçimi de elektrokimyasal performans üzerinde etkindir.

Süperkapasitör hücresindeki elektrolit hücre çalışma voltajını belirleyen en önemli parametredir. İdeal bir elektrolit, geniş bir çalışma voltaj aralığına, yüksek elektrokimyasal kararlılığa, yüksek iletkenliğe, yüksek iyonik derişime, düşük boyutlu çözünmüş iyon çapına, çevre dostu olma ve düşük maliyet gibi niteliklere sahiptir. Genel olarak süperkapasitör elektrolitleri üç başlık altında incelenir; 1) sulu elektrolitler, 2) organik elektrolitler, 3) iyonik sıvı elektrolitler (Zhang ve Zhao 2012, Yan vd. 2013).

Sulu elektrolitler düşük maliyetli, yanıcı olmayan, düşük viskoziteli ve güvenle kullanılabilir elektrolitlerdir. Organik elektrolitlerle karşılaştırıldıklarında çözünmüş iyonlarının çapları düşük, iyonik derişimleri yüksek ve iyonik iletkenlikleri yüksektir. Ayrıca büyük ölçekte üretilebilirler ve nem girişini önlemek için sert koşullar ya da kompleks prosesler gerektiren organik elektrolitlerin aksine özel koşullara ihtiyaç yoktur. Bazik, asidik ve nötr çözeltiler için en yaygın sulu elektrolitler sırasıyla KOH, H_2SO_4 ve Na_2SO_4 'tür. Sulu elektrolitlerin en önemli dezavantajı suyun 1.229 V'ta

termodinamik olarak bozunması nedeniyle çalışma voltajlarının yaklaşık 1 V seviyesinde olmasıdır (Zhang ve Zhao 2012, Yan vd. 2013).

Organik elektrolitler Et_4NBF_4 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{PBF}_4$ ve TEABF_4 gibi organik tuzların, organik çözücüler içerisinde çözünmesi ile elde edilir. Sulu elektrolitlerle karşılaştırıldıklarında, organik elektrolitlerin hücre çalışma voltajları 2.5-3.0 V seviyesindedir. Yüksek maliyet, yanıcılık ve toksiklikten kaynaklanan güvenlik sorunu, düşük iletkenlik, yüksek viskozite ve çözünmüş iyonların çaplarının büyük olması organik elektrolitlerin önemli dezavantajları olup kapasitansı ve güç verimini olumsuz yönde etkiler. Ayrıca organik elektrolitler, su tutar ve neme duyarlılardır. Bu nedenle süperkapasitörler, yüksek voltaj ve kararlılıklarını koruyabilmek için su ve oksijen içermeyen atmosferde tutulmalıdır (Yan vd. 2013).

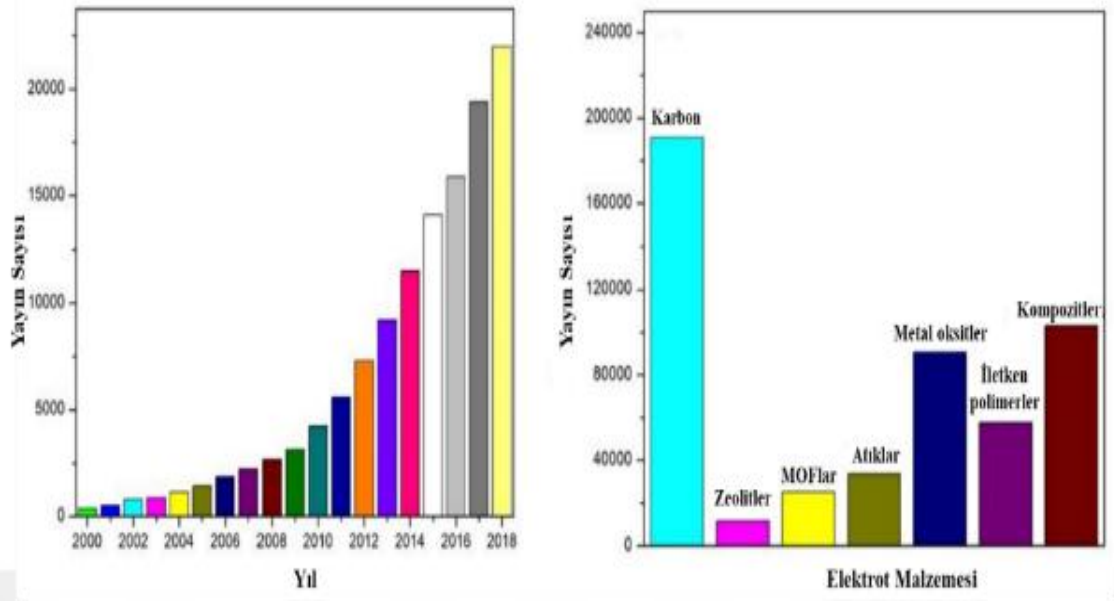
İyonik sıvılar, moleküllerden oluşan su ve organik çözücülerin aksine, pozitif ve negatif yüklü iyonlardan oluşmuşlardır. İyonik sıvıların oda sıcaklığında sıvı halde bulunmalarının nedeni iyonların iyi sıkışmamasından ileri gelmektedir. Yığın ve asimetric yapıdaki organik katyonlar ve eşit şekilli inorganik anyonlar ile bir araya gelerek muntazam yapıdaki sıvı fazı oluştururlar. İyonik sıvılar sahip oldukları düşük buhar basıncı, yüksek ısı ve kimyasal dayanım, yanıcı olmama, geniş elektrokimyasal voltaj aralığı ve organik elektrolitlere göre yüksek iletkenlik gibi kendine özgü üstün özellikleri nedeniyle süperkapasitör uygulamalarına yönelik yüksek potansiyele sahip elektrolitlerdir. Anyon ve katyonlarının uygun tasarımı ile 4 V'a kadar yüksek voltajlı iyonik sıvıların sentezlenmesi mümkündür. Diğer taraftan, iyonik sıvılar yüksek maliyet, yüksek viskozite ve oda sıcaklığında düşük iletkenliğe sahip olma gibi önemli dezavantajlara da sahiptir; ayrıca nem kapalı maddeler oldukları için inert atmosferde saklanmalıdırlar. Bu nedenle geniş voltaj aralığına sahip, geniş bir sıcaklık aralığında iletken ve düşük maliyetli iyonik sıvıların tasarımı önemli bir problemdir (Yan vd. 2013).

Hücre çalışma voltajını artırarak enerji ve güç yoğunluğunu artırmanın bir diğer yolu elektrot konfigürasyonunu değiştirmek olabilir. Süperkapasitör hücrelerinde elektrot konfigürasyonu simetrik ve asimetric olmak üzere iki çeşittir. Simetrik

süperkapasitörlerde negatif ve pozitif elektrot aynı malzemeden yapılmışlardır. Asimetrik süperkapasitörlerde ise pozitif ve negatif elektrot olarak aynı elektrolit içerisinde farklı potansiyel aralıklarda işletilebilecek olan farklı malzemelerden yapılmış elektrotlar kullanılır. Burada amaç suyun düşük olan hücre çalışma voltajını artırmaktır. Elektrot malzemelerinin doğru seçilmesi ile hücre çalışma voltajı 1.6-2.4 V seviyesine yükseltilebilir (Zhang ve Zhao 2012, Yan vd. 2013).

2.2 Süperkapasitör Elektrot Malzemeleri

Şekil 2.16-a'da Nisan 2018 itibariyle Google Scholar veri tabanında süperkapasitör anahtar kelimesi ile erişilebilen yayın sayısının (makale, kitap, patent) yıllara göre değişim bar grafiği verilmiştir. Enerji depolama sistemlerine yönelik artan ilgi, özellikle de piller ile karşılaştırıldığında süperkapasitörlerin sahip olduğu hızlı yük depolama kapasitesi ve daha yüksek döngü kararlılığı süperkapastörleri ilgi odağı haline getirmiştir. Süperkapasitör uygulaması konusunda elektrokimyasal performans üzerine yukarıda ifade edilen elektrolit türü, elektrot için çalışma potansiyeli aralığı gibi elektrot malzemesinin türü de büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle süperkapasitör elektrotları için etkin elektron transferi ve iyonik difüzyon ortaya koyan gelişmiş elektrot malzemelerinin yapısal olarak tasarımı büyük ilgi gören bir konudur. Son yıllarda enerji depolama uygulamaları başta gelmek üzere pek çok elektrokimyasal uygulama için önemli bir araştırma konusu olan karbon temelli malzemeler (aktif karbon, karbon nanotüpler, grafen vd.) ve psödokapasitans mekanizması ile enerji depolama özeliğine sahip olan metal oksitler ve iletken polimerler ile kompozit nanomalzemeler süperkapasitör uygulamalarına yönelik çalışmalar için ilgi odağı konumundadır (Şekil 2.16-b) (Raza vd. 2018).



Şekil 2.16 Süperkapasitör araştırma etkinliklerine yönelik istatistiksel çalışma a) Google Scholar veri tabanında süperkapasitör anahtar kelimesi ile aranarak bulunan yayın sayısı (2000 – 2018 (tahmini)), b) Bu temelde bulunan yayınlarda kullanılmış olan elektrot malzemelerinin türleri (Raza vd. 2018)

Bu tez çalışması kapsamında da çok önemli bir karbon nanomalzeme olan grafen ailesi üyesi (grafen oksit, indirgenmiş grafen oksit, azot katkılı indirgenmiş grafen oksit) ile iletken polimer (polianilin), metal oksit nanotanecek (Fe_3O_4) ve metal nanotanecek (Ag, Au) nanokompozit malzemelerinden yüksek elektrokimyasal performans ortaya koyabilen elektrot malzemelerinin üretilmesi amaçlanmıştır.

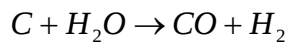
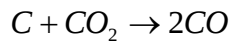
Yukarıda ifade edildiği gibi EÇT kapasitörlerinde spesifik kapasitansı belirleyen en önemli faktörlerin başında elektrolit iyonlarının erişebileceği elektro aktif yüzey alanı gelmektedir. Bu nedenle düşük maliyetli ve yüksek iletkenliğe sahip olan aktif karbon, karbon nanotüp ve grafen gibi karbon temelli malzemeler EÇT mekanizması ile enerji depolayan süperkapasitörler için elektrot malzemeleridir.

2.2.1 Aktif karbon

Aktif karbon (AK), yüksek iletkenliğe, geniş yüzey alanına sahip pek çok karbon kaynağından elde edilebilen, fiziksel ya da kimyasal aktivasyonla ya da her ikisi ile yüzey alanı geliştirilebilen bir malzemedir. BET alanları genellikle $500 - 3000 \text{ m}^2/\text{g}$

mertebesindedir. Bu geniş yüzey alanının kaynağı birbirine bağlı mikrogözenek (< 2nm), mezogözenek (2-50 nm) ve makrogözenek (> 50 nm) içeren gözenek ağıdır. Mikrogözenekli karbon malzemeler daha yüksek (yüzey alanı / hacim) ve daha geniş yüzey alanı sağladıkları için EÇTK uygulamaları için son derece popülerlerdir. Bununla birlikte kısmi mezogözeneklilik iyi gözenek ulaşılabilirliği sağladığı için avantajlıdır. Makrogözenekler farklı moleküllerin adsorpsiyonu için etkin olmamalarına rağmen, aktivasyon prosesi öncesindeki varlıkları, mezogözenek ve mikrogözeneklerin oluşturulması adına tercih edilir. Makrogözenekler ve mezogözenekler, yükseltgeyici ajanlar için mikrogözeneklerin oluşturulması için aktivasyon prosesi sırasında ve ayrıca adsorbat molekülleri ve iyonların adsorpsiyon/elektrosorpsiyon sırasında geçiş yolu sağlarlar (Béguin ve Frackowiak 2013).

Aktif karbonlar geniş yüzey alanlı ve düşük maliyetli malzemelerdir. Pillerde olduğu gibi malzeme maliyeti EÇTK uygulamaları için sınırlayıcı bir faktördür. Bu da yüksek maliyetli karbon kaynakları ve sentez yöntemlerinin kullanımını önler. Aktif karbonlar, inert atmosfer altında karbonca zengin organik öncüllerin ısı işlemi (karbonizasyon) ve bu prosesi takip eden yüzey alanını artıran fiziksel ya da kimyasal aktivasyon işlemi ile elde edilir. Aktif karbonlar meyve kabukları vb. gibi doğal kaynaklar ya da polimerler gibi sentetik kaynaklardan elde edilebilir. Fiziksel aktivasyon prosesi CO₂ ya da buhar yardımıyla karbon kaynağı taneciklerinin kontrollü olarak gazlaştırılmasını içerir.



Kimyasal (KOH, ZnCl₂ ve H₃PO₄) aktivasyon yaygın kullanılan yöntemlerdendir. KOH aktivasyonu kompleks bir proses olup, karbon ile redoks tepkimeleri ve bunları izleyen yapı içerisinde K girişini içerir. H₃PO₄ ile aktivasyon durumunda karbonizasyon ve aktivasyon eş anlı olarak 600 °C'den daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirir. Aktivasyon prosesi yüzey alanını 3000 m²/g seviyesine kadar çıkarabilir.

Elektrot yapılırken, elektrot için aktif malzeme olan aktif karbon tozları, iletken karbon siyahı ve organik bir bağlayıcı ile karıştırılır. Elektrotların elde edilmesi için hazırlanan filmler metalik akım toplayıcıların yüzeyine kaplanır.

Teorik olarak aktif malzemenin daha geniş yüzey alanına sahip olması cihazın daha yüksek spesifik kapasitansa sahip olmasına neden olur. Ancak gerçekte yüzey alanı ile kapasitans ilişkisi bu kadar basit ve lineer değildir. Değişken ve çok ince gözenekler yüzey alanı-performans orantısını bozar, bununla birlikte gözenek boyut dağılımı, elektrolit iyon çapı, yüzey ıslanabilirliği ve gözenek ulaşılabilirliği gibi parametreler de göz önünde bulundurulmalıdır.

Gaz adsorpsiyon verileri yüzey alanı açısından yararlı bir rehber ama her zaman Kapasitans için güvenilir bir indikatör değildir. Bu konuda aşağıdaki parametreler de göz önüne alınmalıdır (Béguin ve Frackowiak 2013).

- BET ölçümünden kaynaklanan hatalar. BET özellikle mikrogözenekli malzemeler için azot gazı yüzeyde adsorplanmaktan ziyade mikrogözenekler içerisinde yoğunlaştığı için gerçek değerden daha yüksek sonuç verebilmektedir.
- Farklı karbon kaynakları AK'ların farklı performans sergilemesine neden olur. Düzlem karbon/köşe karbon performans üzerinde etkilidir. Köşe kısımları kapasitans üzerinde daha etkindir.
- Karbon kaynakları ya da aktivasyon yöntemleri AK'ların heteroatomlarca (O, N gibi) zengin olmasına yol açar, heteroatomlar faradik yük-transfer tepkimeleri nedeniyle ilave kapasitans sağlarlar. Ayrıca karbonun ıslanabilirlik, iletkenlik, deşarj özellikleri ve uzun vadeli performansları üzerinde de etkindir.
- Gözenek özellikleri; 0.5 nm'den büyük gözenekler sulu çözeltiler için ulaşılabilir.
- Boşluk sıkışmaları (space constraints) nedeniyle gözenek duvarları içinde yük birikimi
- AK performansı yüzey alanı, gözenek çapı, kimyasal bileşim, iletkenlik parametrelerine bağlıdır.

2.2.2 Aktif karbon lifleri

Tozların aksine, aktif karbon nanofiberleri her hangi bir bağlayıcı kullanımına gerek duyulmaksızın aktif malzeme olarak kullanılabilirler. Aktif karbon fiberleri yüksek iletkenliğe (200 – 1000 S/cm) sahip olup, rayon ve poliakrilonitril gibi polimerlerden elde edilirler. Aktive edildiklerinde yüzey alanları 1000-2000 m²/g seviyesine ulaşır. Ancak maliyetleri yüksek olduğundan EÇTK uygulamaları için kullanımları sınırlıdır (Béguin ve Frackowiak 2013).

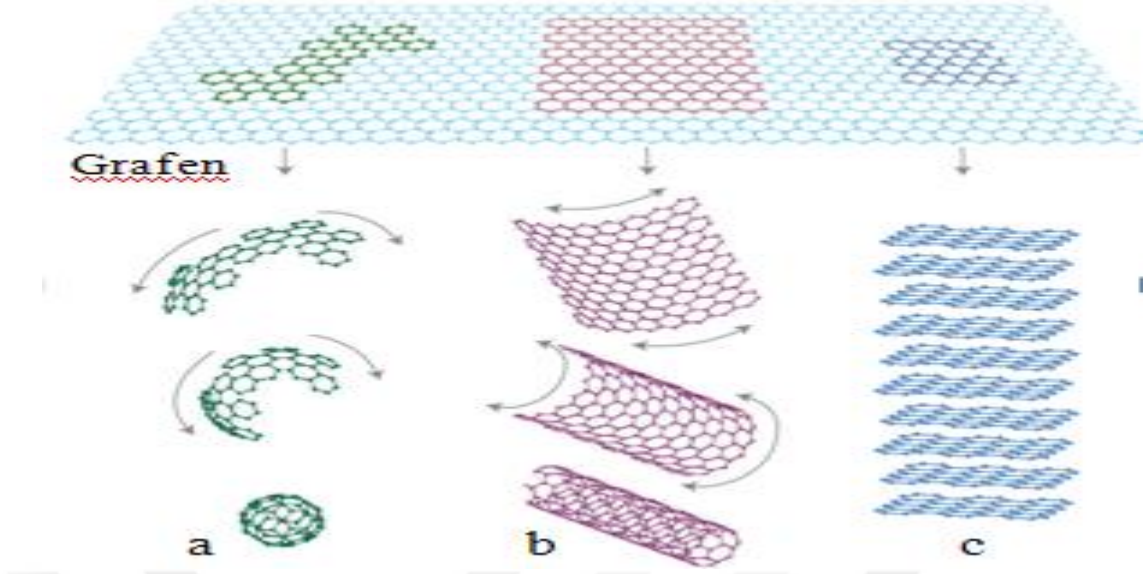
2.2.3 Karbon nanotüpler

Karbon nanotüpler (KNT) tamamen ulaşılabilen dış (external) yüzey alanı ve çok yüksek iletkenliğe sahip malzemelerdir. Ancak saf KNT tozlarının kapasitans değerleri çok etkileyici seviyelerde değildir (20 – 80 F/g). Bunun nedeni KNT'lerin yetersiz gelişmiş mikrogözenek hacimleridir. Çok duvarlı karbon nanotüplerde (ÇDKNT) bu hacim nanotüplerin aktivasyonu yoluyla artırılabilir. Bu durumda bile KNT kapasitans değerleri AK'a ulaşamaz. Oksidasyon işlemleri yoluyla yüzey modifikasyonu ile psödokapasitans katkısının eklenmesi protik ortamda kapasitif davranışın önemli ölçüde gelişmesini sağlar. Fakat bu durumda da döngü ömrü sınırlı kalır. Son yıllarda çalışmalar yoğun, nanoordered (nanodüzenli) ve akım toplayıcıya dik yönelmiş olan KNT ormanlarının geliştirilmesine yoğunlaşmıştır. Bu şekilde tüpler arası uzaklık iyi ayarlanarak kapasitans önemli ölçüde geliştirilebilir. Bu tür KNT temelli nanoyapılar mikroelektronik uygulamaları konusunda oldukça ümit vaat eden malzemelerdir (Béguin ve Frackowiak 2013).

2.2.4 Grafen

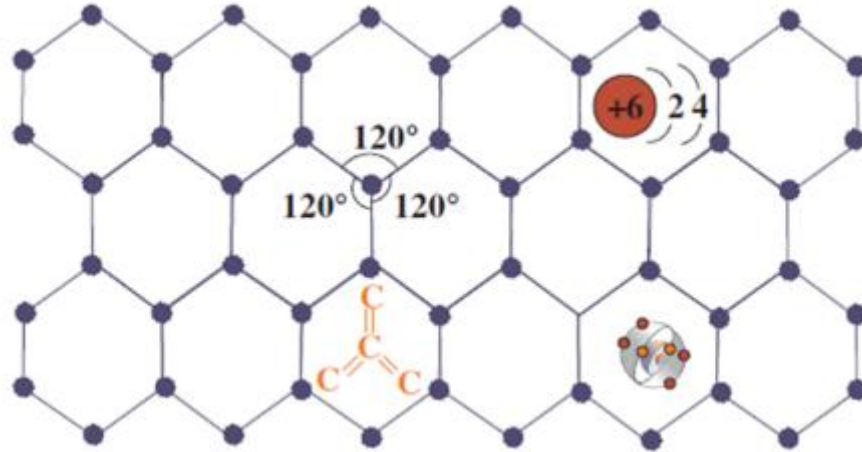
Bundan 70 yıl kadar önce Landau ve Peierls, iki boyutlu kristallerin termodinamik olarak kararsız olduklarını ve bu nedenle var olamayacaklarını ortaya atmışlardır. Teorilerine gerekçe olarak herhangi bir sonlu (finite) sıcaklıkta, düşük boyutlardaki kristal kafes yapılarındaki ısı dalgalanmalar sonucu, atomlar arası uzaklıklara kadar

atomların yer değiştirebileceğini göstermişlerdir. Bu kavram daha sonra, geniş kapsamlı deneysel çalışmaların ardından Mermin (1968) tarafından genişletilmiştir. Buna göre ince filmlerin erime sıcaklığının, film kalınlığının azalmasına bağlı olarak hızlı bir şekilde azaldığı ve bunun sonucunda düzinelerce atomik tabaka kalınlığında dahi filmlerin kararsız olduğu (adacıklara ayrıldığı ya da bozunduğu) öne sürülmüştür. Bu nedenle atomik monotabakalar uzun yıllar boyunca daha büyük üç boyutlu yapıların integral parçaları olarak düşünülmüşlerdir ve böyle 3D temelleri olmaksızın var olabileceğine ihtimal verilmemiştir. Bu ortak akıl grafenin deneysel olarak bulunuşuyla çürütülmüştür. Grafen, 2004 yılında Geim ve Novoselov tarafından keşfedilmiş ve kısa bir süre içerisinde teorik ve deneysel çalışan bilim insanlarınca büyük ilgi görmeye başlamıştır. Bu ilginin nedeni atomik kalınlıktaki bu malzemenin sahip olduğu mükemmel mekanik, ısı, optik, elektronik ve elektrokimyasal özelliklerdir. Grafen, çok yüksek ısı ve elektrik iletkenliğine ve yüksek optik geçirgenliğe sahiptir. Atomik kalınlıkta olması nedeniyle evrendeki en ince ve bilinen en yüksek mekanik dayanıma sahip malzemedir. İki boyutlu yapısı nedeniyle yüzey alanı çok geniştir. Grafen, karbon atomlarının bir araya gelerek oluşturduğu iki boyutlu bir yapıdır. Bal peteği şeklinde bir kristal kafes yapısına sahiptir ve diğer tüm boyutlardaki grafit temelli malzemelerin temel yapı taşıdır. Grafen ve diğer boyutlardaki karbon malzemelerin yapıları şekil 2.17’de verilmiştir. Grafen sıfır boyutlu fullerenlere sarmalanabilir (a), bir boyutlu karbon nanotüplere silindirik şekilde katlanabilir (b) ya da üç boyutlu grafit şeklinde kümelenebilir (c) (Wei ve Liu 2010, Geim ve Novoselov 2007, Çıplak 2013).



Şekil 2.17 Grafen, (a) fulleren (0D), (b) nanotüp (1D) ve (c) grafitin (3D) yapısı (Geim ve Novoselov 2007)

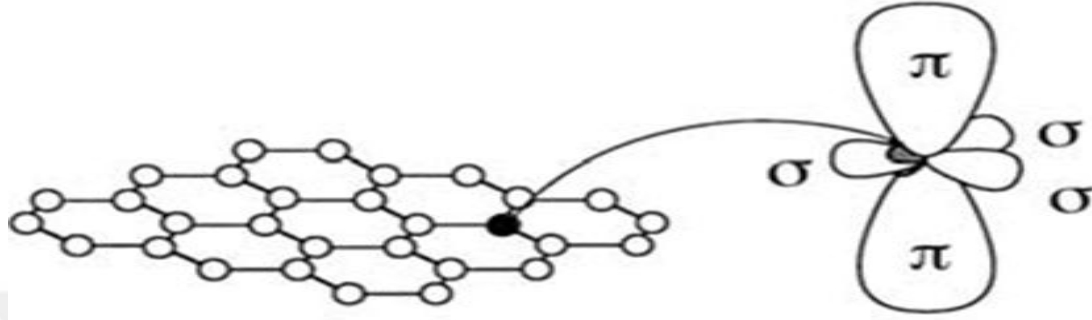
Grafen tabakaları içerisindeki karbon atomları aksel simetri ve merkezi simetriye sahiptir. Karbonun atom numarası 6 ve değerlik elektron sayısı 4'tür (Şekil 2.18). Bu nedenle grafen yapısı içerisindeki karbon atomları kolaylıkla kovalent bağ oluşturur (Zhao vd. 2019)



Şekil 2.18 Grafenin yapısal özellikleri (Zhao vd. 2019)

Grafen hibritleşmiş sp^2 bağlarına sahiptir. Grafen yapısındaki karbon atomları düzlemde üç σ bağı ve bu düzleme dik olarak uzanan bir π orbitaline sahiptir. Güçlü σ bağları, hekzagonal yapının katı omurgasını oluşturmaktadırlar. Bu nedenle grafenin

mekanik özellikleri ve esnekliği üzerinde etkilidirler. Düzleme dik haldeki π bağı ise farklı grafen tabakaları ile etkileşimi ve grafenin iletkenliğini kontrol eder. Şekil 2.19'da grafenin kimyasal yapısı gösterilmiştir (Choi vd. 2010, Dubois vd. 2009, Çıplak 2013).

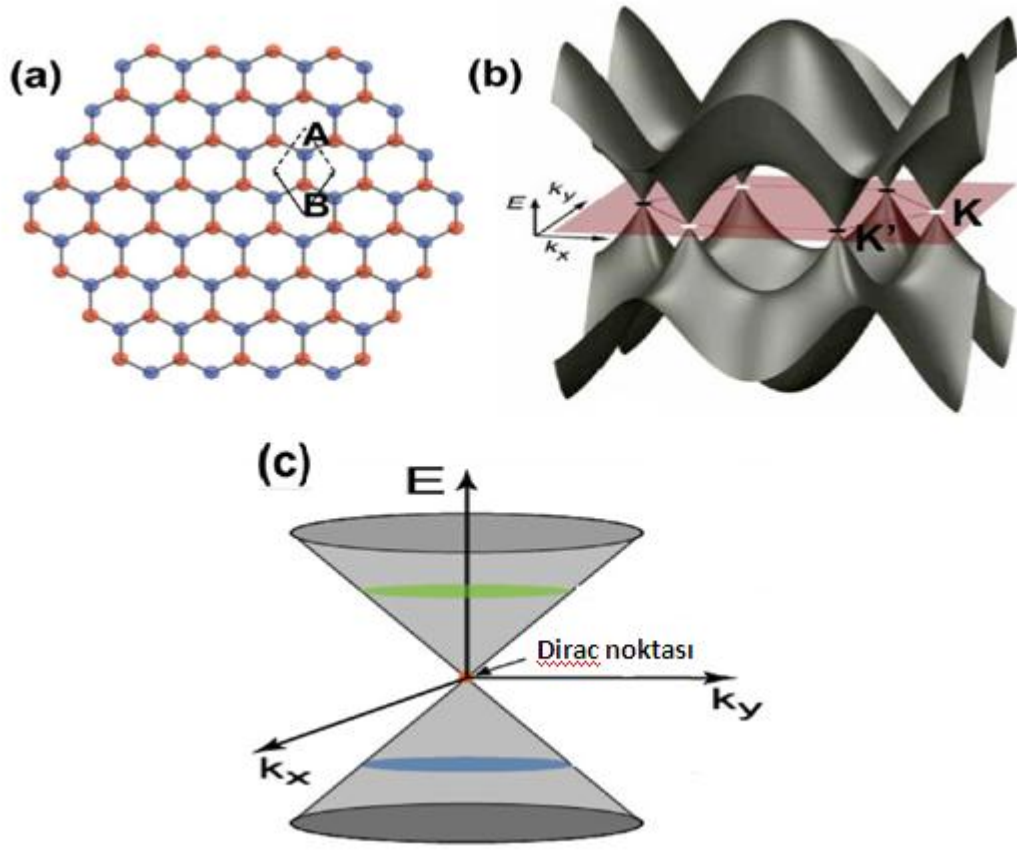


Şekil 2.19 Grafen tabakasında düzlemsel σ bağları ve düzleme dik π orbitallerinin şematik gösterimi (Dubois vd. 2009)

Grafen genelde kümelenmiş tabakalarının sayısına göre sınıflandırılır: tek tabaka, çift tabaka ve birkaç tabaka (2-10 tabaka) grafen. Tabaka sayısı 10 dan fazla olan grafen ince grafit olarak adlandırılır. Grafen belirgin olan özelliklerini, tek, çift ve ya birkaç tabaka halindeki morfolojisinde korur. Ancak avantajlı özellikler ince grafit formunda hala gözlenebilmektedir. Tabaka sayısının daha da artırılması ile grafenin özellikleri tamamen üç boyutlu yığın grafitin özellikleri ile uyumlu hale gelir (Artiles vd. 2011, Çıplak 2013).

Grafene yönelik ilginin temel nedenlerinden bir tanesi sahip olduğu olağan dışı elektronik özellikleridir. Tek atom kalınlığında birbirleriyle etkileşmeyen π ve π^* halleri nedeniyle, grafen yapısında bulunan π elektronları ideal bir 2D sistem sağlar. Gömülü haldeki yarıiletken arayüzeylerinde oluşan geleneksel 2D sistemlerinin aksine bu yapı fiziksel ve kimyasal modifikasyonlar ve ölçümler için uygundur. Grafenin hekzagonal kristal kafes yapısında iki karbon atomundan oluşan birim hücreler bulunmaktadır (Şekil 2.20-a). Bu nedenle grafen kendine özgü bir band yapısına sahiptir. π halleri valans bandı, π^* halleri ise iletkenlik bandı olarak ifade edilir. Bu iki band Dirac ya da nötrülük noktaları denilen altı ayrı noktada birbirleriyle çakışır. Yapının simetrikliği nedeniyle bu altı nokta K ve K' olarak ifade edilen ve birbirlerinden tamamen bağımsız

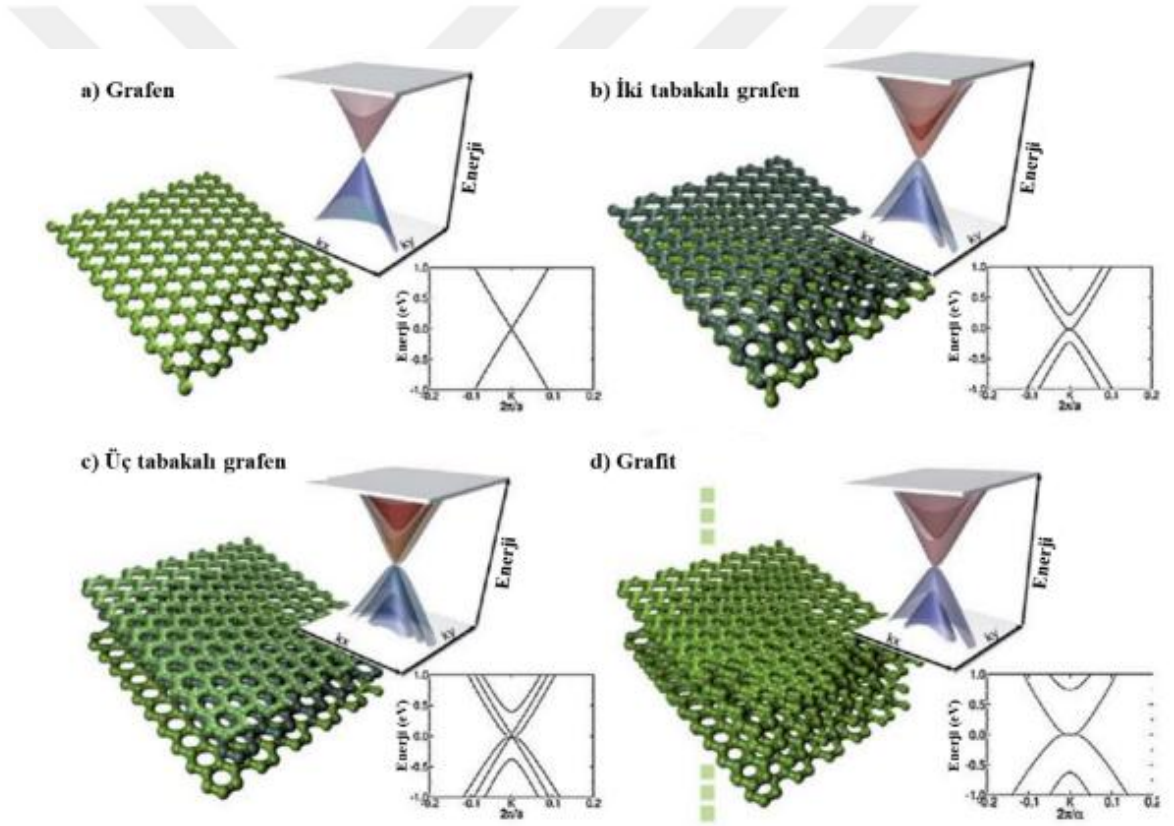
halde bulunan iki ayrı noktaya indirgenir (Şekil 2.20-b). Elektron aktarımı ile ilişkili olan düşük enerji seviyelerinde lineer bir dağılıma sahiptirler ve Şekil 2.20-c'de verildiği gibi band yapısı E_{Dirac} 'da birbirleriyle çakışan iki koni olarak görülmektedir. Bunun nedeni π ve π^* hallerinin etkileşmemelerine rağmen çakışmalarının mümkün olmasıdır. Bu bandların E_{Dirac} noktasında çakışmaları dolayısıyla grafende band aralığı sıfırdır. Bu nedenle grafen band açıklığı olmayan bir yarıiletken olarak tanımlanmaktadır (Avouris 2010, Çıplak 2013).



Şekil 2.20 (a) Grafenin hekzagonal kristal kaves yapısı ve iki atomdan (A ve B) oluşan birim hücre, (b) grafenin 3D band yapısı, (c) grafenin konik düşük enerji spektrumu (Avouris 2010)

Tek tabakalı saf grafen band açıklığı olmayan bir yarıiletkendir. Bununla birlikte grafenin elektronik band yapısı yarıiletken ve metalik davranışlar gösterir. Grafen band açıklığı olmayan bir yalıiletken olmanın yanında Fermi yüzeyi olmayan bir metal olarak da düşünülebilir (Şekil 2.21-a). Grafenin oda sıcaklığı yük devinirliği $15000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ seviyesindedir. Tutuklu grafende safsızlık saçılımının minimize edilmesi ile devinirlik

200000 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ değerini de aşar. Grafen yapısında tabaka sayısının değişimi ve sıkışma mertebesi ile belirlenen komşu tabakalardaki atomların birbirlerine göre pozisyonu elektronik özelliklerin önemli ölçüde değişimine neden olmaktadır. İki tabakalı grafen Fermi seviyesine temas eden parabolik bir band ortaya koyar (Şekil 2.21-b). Ancak elektrik alanının varlığında band açıklığı iki tabakalı grafende açılabilir. Üç tabakalı grafen tek tabakalı ve iki tabakalı grafenin kombinasyonu olan ilginç bir band yapısına sahiptir (Şekil 2.21-c). Tabaka sayısı daha da artığında band yapısı daha kompleks bir hal alır ve iletkenlik ile valans bandları üst üste örtüşür. Grafitte ise parabol benzeri bandların oluşturduğu bir yarımetalik band yapısı elde edilir (Şekil 2.21-d) (Xu vd. 2013).



Şekil 2.21 a) tek tabakalı grafen, b) iki tabakalı grafen, c) üç tabakalı grafen ve d) grafitin düşük enerji DFT 3D band yapısı ve k noktası etrafı k_x izdüşümü (Xu vd. 2013)

Grafenin optik özellikleri, elektronik özelliklerinde olduğu gibi, iki boyutlu bal peteği şeklindeki kristal yapısı ile kuvvetli biçimde ilişkilidir. Grafen oldukça yüksek ışık geçirgenliğine sahiptir. Tek tabakalı grafenin ışık geçirgenliği kendine özgü yapısı nedeniyle 97.7 % dir (Beyaz ışığın sadece 2.3% nü absorplar). Bu absorpsiyon değeri

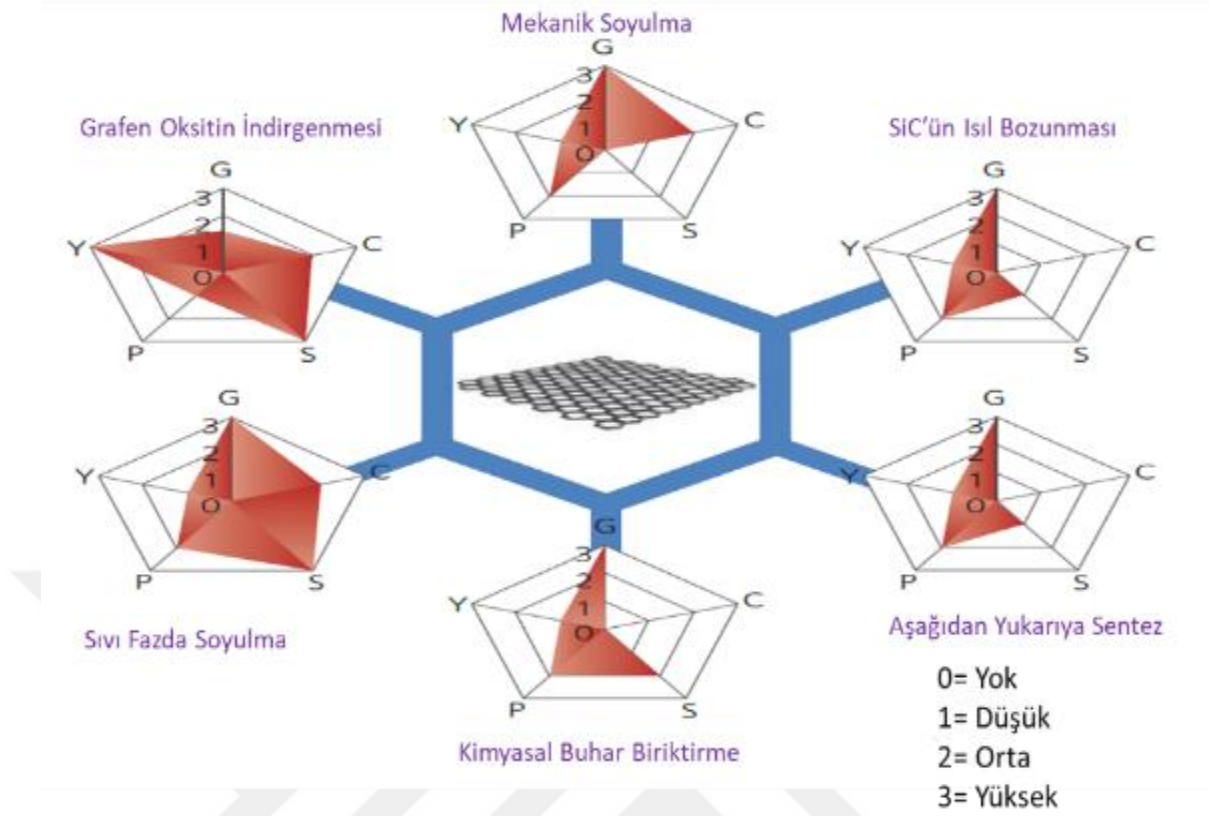
tek bir karbon atomu kalınlığındaki grafen göz önüne alındığında oldukça ilgi çekicidir. Görünür bölgede, ince grafen filmlerinin ışık geçirgenliği film kalınlığının artışıyla azalır. Bu azalma tabaka sayısının beş tabakaya kadar artması durumunda kuvvetli bir şekilde doğrusaldır (Soldano vd. 2010, Chang ve Wu 2012, Çıplak 2013). Grafen sahip olduğu bu üstün elektronik ve optik özellikler nedeniyle indiyum kalay oksit gibi ticari saydam elektrotlar için yüksek potansiyele sahip olan alternatif bir malzemedir (Xu vd. 2013).

Tutuklu (suspended) grafenin ısı iletkenliği son derece yüksektir. Isıl iletkenlik katsayısı $4840 - 5300 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ aralığında olup karbon nanotüpler ve elmas için deneysel olarak elde edilen değerlerden daha yüksektir. Grafenin çok yüksek ısı iletkenliğe sahip olması onu seramikler ve polimerlerin ısı iletkenliklerinin artırılması konusunda iyi bir malzeme yapmaktadır (Xu vd. 2013).

Sahip olduğu kuvvetli σ bağları (C-C bağları), yüksek Young modülü ve güçlü kırılma dayanımı gibi üstün mekanik özelliklere sahip olmasına neden olmaktadır. Kimyasal soyulma yöntemi ile hazırlanan grafen tabakalarının elastisite modülü yaklaşık 0.25 TPa'dır. Kusursuz tek tabakalı grafenin elastisite modülü ve iç gücü (intrinsic strength) sırasıyla 1.0 TPa ve 130 GPa seviyesindedir. Kağıt benzeri grafen filmler 217 kgf mm^{-2} ile karbon çeliğinin yaklaşık iki katı olan çok yüksek sertlik derecesine sahiptir. Grafen ayrıca karbon çeliğinin birkaç katı daha yüksek akma mukavemetine (yielding strength) ($\sim 6.4 \text{ TPa}$) sahiptir (Xu vd. 2013).

Grafen kusursuz, ince tek tabakalı bir karbon yapısıdır ve çok daha geniş olan 2D karbon formlarının temel üyesidir. Grafen ailesi, morfoloji, yanal boyut (lateral dimension), tabaka sayısı ve kusurlar anlamında farklı özelliklere sahip malzemeleri bünyesinde bulundurmaktadır. Bu karakteristik özellikler arasında son ürün malzemesinin kalitesini ve dolayısıyla elektronik özelliklerini en çok etkileyen faktör kusurların varlığıdır. Grafen sentezi için uygulanan yöntemler son ürünün özelliklerini belirleme konusunda büyük rol oynamaktadır (Şekil 2.22). Çok yüksek maliyetleri ve çok düşük ölçekte üretim kapasiteleri nedeniyle mekanik soyulma, SiC'ün ısı bozunması ve organik bileşiklerin kullanıldığı aşağıdan-yukarıya sentez gibi yöntemler

grafenin kullanımını yalnızca temel araştırmalarla sınırlandırır ve temel uygulamalar konusunda kısıtlarlar. Benzer şekilde hidrokarbonların kimyasal buhar biriktirmesi (CVD), endüstride yerleşmiş bir teknik olmasına karşın, genel olarak yüksek maliyeti, orta seviyedeki saflığı ve düşük verimi gibi nedenlerle elektrokimyasal uygulamalar konusunda grafen üretimi için tercih edilen bir yöntem değildir. Belirtilen bu yöntemlerin dışında sıvı faz soyulma ve grafen oksitin indirgenmesi yöntemleri grafenin büyük ölçekte üretimi konusunda yaygın olarak uygulanan iki temel yöntemdir. Sıvı faz soyulma yönteminde, saf ya da genleşmiş grafit (expanded graphite) tanecikleri, grafit arakatman bileşiklerinin (graphite intercalation compounds) ısı genleşmesi sonucunda elde edilir ve bir çözücü ortamında grafen tabakaları arasındaki van der Waals çekim kuvvetinin azaltılması için dispers edilir. Daha sonra ultrasonikasyon, elektrik alanı ya da sürtünme gibi bir dış kuvvet yardımıyla grafitin yüksek kalite grafen tabakalarına soyulması gerçekleştirilir. Tüm bu avantajlara rağmen, bu proses uzaklaştırılması gereken, kayda değer miktarda grafiti geride bırakan düşük verimli bir yöntemdir. İkinci yöntemde ise saf grafitin kuvvetli oksidasyonu ile bozulmuş bir sp^2 -bağ ağına sahip grafenin kusurlu bir formu olan grafen oksit elde edilir. İletken grafenin karakteristik bir özeliği olan π ağının restore edilmesi için grafen oksitin indirgenmesi gerekmektedir. İndirgenmiş grafen oksitin (rGO) elde edilmesinde kimyasal, ısı ve elektrokimyasal prosesler yaygın olarak uygulanır. Sahip olduğu iç kusurlar (uçlar ve deformasyonlar) ve dış kusurlardan (O- ve H- içeren gruplar) düşük-orta kaliteye rağmen, grafen oksitin indirgenmesi yöntemi yığın miktarda, yüksek verimde ve düşük maliyetle ürün elde edilmesine olanak tanır (Racicchini vd. 2015).



Şekil 2.22 En yaygın grafen üretim yöntemlerinin şematik gösterimi. Her yöntem üretim prosesinin grafen kalitesi (G), maliyeti (C; düşük değer yüksek maliyetli üretime karşılık gelmektedir), ölçeklenebilirlik (S), saflık (P) ve verim (Y) boyutlarıyla karşılaştırılması (Racicchini vd. 2015)

Yukarıda ifade edildiği gibi grafen üretimi konusunda yığın miktarda, yüksek verimde ve düşük maliyetle grafen üretim yöntemi olan grafen oksitin indirgenmesi prosesi tez çalışması kapsamında grafen eldesi için kullanılmıştır. Bu nedenle grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit ile grafen ailesinin bu önemli üyelerinin nanokompozitlerinin süperkapasitör uygulamasına yönelik performansları incelenmiştir.

2.2.5 Grafen oksit

Grafen oksit, tabakalı bir yapı olan grafit oksitin, sonikasyon veya mekanik karıştırma gibi yöntemler ile tabakalarına ayrılması sonucunda elde edilen tek tabakalı grafit oksittir. Grafit oksit temel olarak karbon, oksijen ve hidrojen atomlarından oluşur. Genel olarak grafit oksit yapısında karbon-oksijen oranı 1.5- 2.5 aralığındadır. Her ne kadar grafit oksit sentez yöntemi yaklaşık 150 yıldır biliniyor olsa da, gerçek kimyasal

yapısı hala tam olarak ifade edilememektedir. Grafit oksit yapısı için Hofmann, Ruess, Scholz-Boehm, Nakajima-Matsuo, Lerf-Klinowski, Dekany ve Ajayan modelleri gibi bazı kimyasal yapılar önerilmektedir (Şekil 2.23).

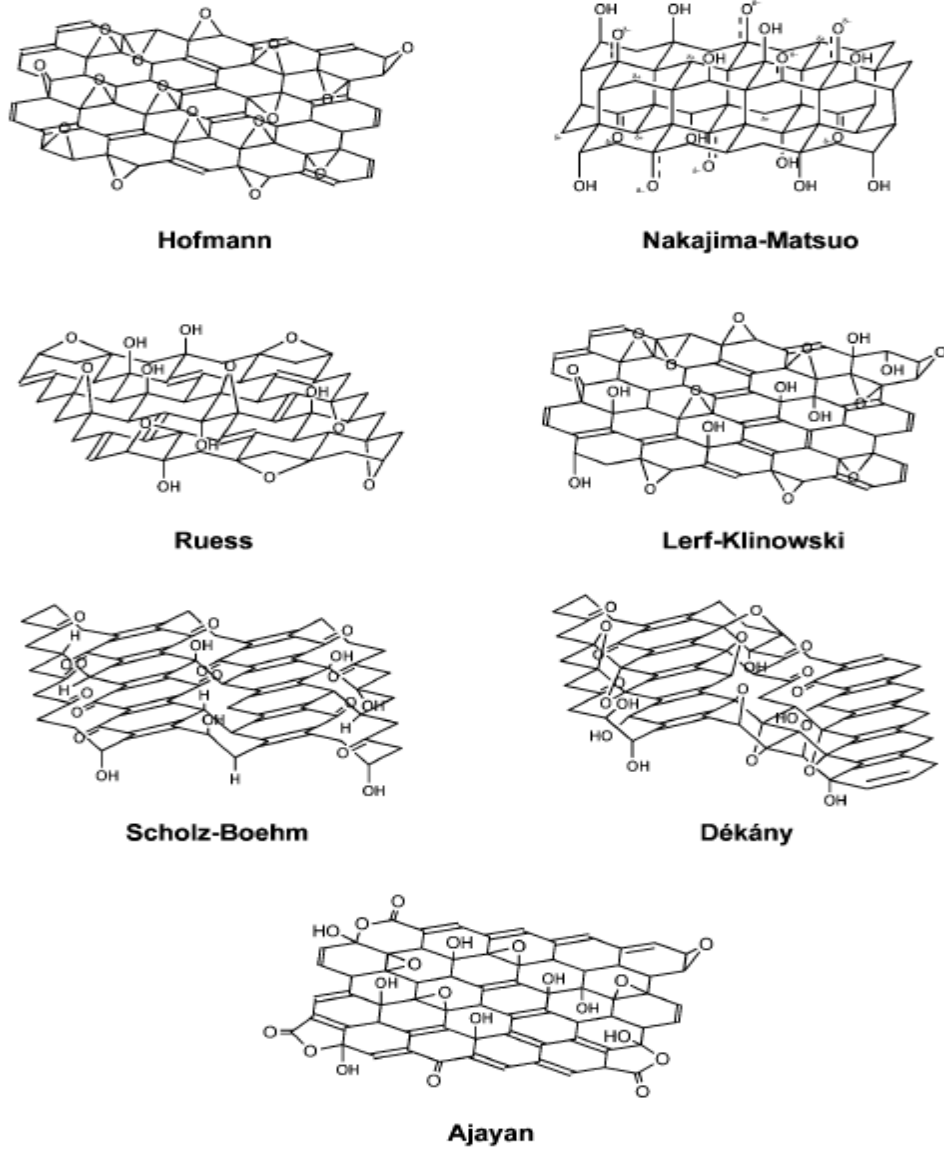
Grafit oksit için ilk model Hofmann ve Holst tarafından önerilmiştir. Bu modelde grafen düzleminin tamamında 1,2 epoksileri içerdiği öne sürülmüştür. 1946'da Ruess, Hofmann ve Holst'un sp^2 hibrit sisteminin aksine sp^3 hibritleşmiş taban düzlemi yapısını önermiştir. Bu model, 1,3 epoksi ve grafit oksit yapısında hidrojen atomu varlığını öne süren hidroksil gruplarından ibarettir. Yirmi yıl sonra 1969'da Scholz ve Boehm yapıda sadece hidroksil ve keton gruplarının var olduğu yeni bir model önermişlerdir. Sonrasında Nakajima ve Matsuo, grafit arakatman bileşiklerine (graphite intercalation compounds) çok benzer bir model ortaya koymuşlardır. Bu modeli elementel bileşim, kimyasal reaktivite ve XRD çalışmalarına dayandırmışlardır (Chua ve Pumera 2014).

Bundan sonraki modeller çalışmalarını ^{13}C ve 1H magic-angle spinning magnetic resonance (MAS NMR) analizine dayandıran Lerf ve Klinowski tarafından önerilmiştir. Bu modele göre grafit oksit birbirinden farklı yapıda iki ayrı bölgeden oluşmaktadır. Grafit oksitin oksidasyona uğramamış benzen halkalarından oluşan aromatik bölge ve alifatik altı-üyelik halkalardan oluşan diğer bölgeden oluştuğunu öne sürmüşlerdir. 1,2 epoksiler ve hidroksil grupları gibi oksijenli fonksiyonel gruplar taban düzleminde yoğunlaşmışken, kenar düzlemi çoğunlukla karboksil ve hidroksil gruplarını içermektedir. Son yıllarda yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskopu (HR-TEM) ile yapılmış çalışmalar Lerf-Klinowski modelini desteklemiştir.

Bu konuda bir başka model ise Dekany tarafından elementel analiz, X-ışınları fotoelektron spektroskopisi, "diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy", elektron spin rezonans, TEM, XRD ve ^{13}C MAS NMR analizlerine dayandırılarak ortaya konulmuştur. Dekany modeli de grafit oksitin trans bağlı sikloheksan koltukları (chair) ve kırışık heksagon bantları (ribbon) olmak üzere iki farklı bölgeden oluştuğunu öne sürmektedir. Sikloheksan koltukları 1,3 epoksi ve tersiyer hidroksil grupları içerirken heksagon bantları siklik ketonlar ve kinonlarca

zengindir. Ayrıca grafit oksitin sahip olduğu asitlik fenolik grupların varlığı ile ifade edilmiştir.

Ajayan ve arkadaşlarının önerdikleri model ^{13}C MAS NMR analizine dayandırılarak laktoller özellikle de 1,3-dihidroksinaftalik anhidridler ve 1,3-dihidroksiantronların varlığını öne sürmüştür. Bu modele göre grafit oksit yapısındaki fonksiyonel grupların bağıl oranlarının 115 (hidroksil ve epoksi): 3 (laktol O-C-O): 63 (grafitik sp^2 karbon): 10 (laktol + ester + karbonil asit): 9 (keton karbonil) olduğu önerilmiştir (Chua ve Pumera 2014).



Şekil 2.23 Grafit oksit için önerilen kimyasal yapılar (Chua ve Pumera 2014)

Yukarıda belirtilmiş olan modeller arasında Lerf-Klinowski modeli grafit oksit yapısı için en çok kabul gören modeldir. Grafit oksit kimyasal yapısı ile ilgili farklı yorumların oluşmasına yol açan temel nedenlerden birisi Staudenmaier, Brodie, Hofmann, Hummers ve Tour yöntemleri olmak üzere grafit oksit sentezi için farklı beş temel yaklaşımın uygulanmasıdır. Bu beş yöntemin temel özellikleri Çizelge 2.3’de karşılaştırılmıştır. Grafit oksitin yapısı başlangıçta kullanılan grafit malzemesine ve oksidasyon koşullarına bağlıdır. Bu nedenle grafit oksit tek bileşime sahip olan bir malzeme olarak düşünülemez (Dreyer vd. 2014).

Çizelge 2.3 Grafit oksit sentez yöntemlerinin karşılaştırılması (Dreyer vd. 2014)

Yöntem	Oksidasyon Ajanı	Tepkime Ortamı	Karbon/ Oksijen oranı	Raman spektrumu I_D/I_G oranı	Yük transfer direnci R_{CT} (k Ω)
Staudenmaier	KClO ₃	Dumanlı HNO ₃	1.17	0.89	1.74
Brodie	KClO ₃	HNO ₃ + H ₂ SO ₄	-	-	-
Hofmann	KClO ₃	Dumansız HNO ₃	1.15	0.87	1.68
Hummers	KMnO ₄ + NaNO ₃	Derişik H ₂ SO ₄	0.84	0.87	1.98
Tour	KMnO ₄	H ₂ SO ₄ +H ₃ PO ₄	0.74	0.85	2.15

Grafen temelli bir kafes yapısı ve farklı oksijen içeren fonksiyonel grupları bünyesinde bulunduran grafen oksit pek çok ilginç özeliğe sahiptir. Öncelikle grafen oksit yapısındaki fonksiyonel gruplar etkin etkileşim merkezi rolünü üstlenerek pek çok aktif grubun immobilizasyonu sağlarlar. Grafen oksit ayarlanabilir elektronik özelliklere sahiptir. Önemli miktarda sp³ hibirtleşmiş karbonun oksijen içeren fonksiyonel gruplara bağlanmış olması nedeniyle yalıtıcıdır bu da çok yüksek film direncine (sheet resistance) sahip olmasına yol açar. Ancak indirgenme prosesi sonrasında oluşan indirgenmiş grafen oksitte film direnci önemli ölçüde azalır ve malzeme yarıiletken ve hatta grafen benzeri yarımetal özeliği kazanır. Bunun yanında epoksi ve hidroksil gruplarının miktarı, dizilimi ve bağlı oranlarına bağlı olarak ayarlanabilir band açıklığına sahiptir (Li vd. 2015a).

Grafen oksit ayrıca pek çok uygulama alanı için üstün optik ve mekanik özellikler sergiler. Grafen oksit filmlerinin optik geçirgenlikleri film kalınlığı ve indirgenme mertebesi ile kolaylıkla ayarlanabilir. Sulu ortamda grafen oksit film süspansiyonu derişime bağılı olarak açık sarı ile koyu kahverengi arasında renge sahiptir. Diğer taraftan, 30 nm'den daha az kalınlığa sahip olan indirgenmiş grafen oksit ince filmleri yarı saydamdır. Grafen oksitin optik absorpsiyonu π - π^* geçişı ile belirlenir. Bu karakteristik geçiş 225 – 275 nm (4.5 – 5.5 eV) arasında karakteristik bir absorpsiyon pikinin oluşmasına yol açar. İndirgenme prosesi boyunca optik absorpsiyonun kuvveti artar ve bu bant ~270 nm'ye doğru kayar. Bu durum yapısal düzenin ve π -elektronu derişiminin artığını ortaya koyar (Li vd. 2015a).

Oksidasyon derecesi (epoksi ve hidroksil gruplarının miktarı) ve kalınlık gibi faktörler grafen oksitin mekanik özelliklerini belirler. Literatürde yapılan çalışmalar bu nedenle grafen oksit tabakalarının Young modülünün ve iç gücünün sırasıyla 6-42 GPa ve 76-293 MPa gibi geniş bir aralıkta dağıldığını göstermektedir.

Grafen oksit, grafen tabakalarının düzlem ve köşelerinde oksijenli fonksiyonel gruplar içeren bir tür modifiye grafen olarak düşünülebilir. Grafen oksitte grafit yapısındaki sp^2 hibrit karbon atomları sp^2 - sp^3 hibrit atomları halinde kısmen bozulmuş haldedir. Grafen oksitin π - π istiflenme kararlılığı (stacking stability) daha zayıf, iletkenliği ise daha düşüktür. Bu nedenlerle teorik olarak süperkapasitörler için uygun bir elektrot malzemesi olmadığı öne sürülür; ancak spesifik yüzey alanı, gözenek geometrisi ve elektrik iletkenliği dışında karbon malzemelerin kimyasal özellikleri de elektrot malzemesinin süperkapasitif performansının belirlenmesinde önemli rol oynarlar. Oksijen, azot ve fosfor içeren fonksiyonel grupların ayrıca faradaik tepkimeler sağlamaları ve bunun yanında karbon malzemelerin elektrolit ile ıslanabilirliğini artırmaları yoluyla toplam kapasitansı kayda değer ölçüde artırabilirler. Grafen oksit hem geniş yüzey alanı hem de oksijen içeren fonksiyonel gruplarca zengin yapısı nedeniyle süperkapasitör elektrot malzemeleri için iyi bir seçim olabilir.

Grafen oksitin süperkapasitör uygulamalarına yönelik etkin bir malzeme olarak kullanılabilmesi için bir başka yaklaşım ise kısmi olarak indirgenmesidir. Kısmi

indirgenme prosesi iletkenliği kayda değer ölçüde artırırken psödokapasitif davranışın da korunmasına yardımcı olur. Kısmi indirgenmiş grafen oksitin yapısındaki artık fonksiyonel gruplar elektrot için kayda değer ölçüde psödokapasitans katkısı sağlayabilmektedir. Ayrıca suda daha iyi dağılabilen bu örneklerde EÇT kapasitansı ile oksijenli gruplardan kaynaklanan psödokapasitans katkısı eşanlı olarak gerçekleşebilmektedir. Diğer taraftan tabakaların indirgenme derecesi süperkapasitör performansını doğrudan etkileyen tabakalar arası uzaklık, oksijen içeriği, BET spesifik yüzey alanı gibi faktörler üzerinde belirleyici rol oynamaktadır (Li vd. 2015a).

Saf grafen oksit düşük iletkenliği nedeniyle süperkapasitör uygulaması için elektrot malzemesi olarak tercih edilmez. Ancak, sahip olduğu su ve organik çözücü ortamında dağılabilme, geniş yüzey alanı, farklı moleküler yapılarla iyi etkileşim kurabilme gibi yetenekleri nedeniyle yüksek işlenebilirliğe sahiptir. Bu nedenle süreli yayınlarda grafen oksit yüzeyinde elektroaktif maddelerin kaplanması ile hazırlanan grafen oksit temelli nanokompozitler oldukça ilgi çeken bir konudur.

Süperkapasitör uygulaması için grafen oksit temelli nanokompozitler genel olarak grafen oksit-karbon temelli malzeme, grafen oksit-metal oksit ve hidroksitleri ve grafen oksit-iletken polimer nanokompozitlerini içermektedir.

GO-karbon temelli malzeme (rGO, ÇDKNT vb.) nanokompozitleri, GO sulu dispersiyonu ile karbon temelli malzeme dispersiyonunun magnetik ya da ultrasonik olarak karıştırılması temeline dayanmaktadır. Bu karıştırma işlemi kompozit bileşenleri olan GO ve karbon temelli malzemenin π - π etkileşimi gibi kovalent olmayan yollarla etkileşmesine yol açar. Bu etkileşim ile psödokapasitif gruplara sahip olan ve yüzey aktif madde rolü oynayan GO yardımıyla grafen gibi hidrofobik yapıların stabilizasyonuna yardımcı olarak özellikle sulu elektrolitlerde elektrot malzemesinin ıslanabilirliğini artırır. Ayrıca GO ile karşılaştırıldığında daha hızlı elektron transfer kinetiğine sahip olan bir elektrot malzemesi elde edilebilir (Du vd. 2014, Zhang vd. 2015). Ancak bu nanoyapıların nispeten düşük spesifik kapasitans ve enerji yoğunluğuna sahip olması GO temelli nanokompozitler konusundaki ilgiyi GO-metal oksit/hidroksit ve GO-iletken polimer nanokompozitlerine yönlendirmektedir.

GO-metal oksit/hidroksit ve GO-iletken polimer nanokompozitlerinin hazırlanması GO dispersiyonu ile iletken polimer ya da metal oksit/hidroksit dispersiyonlarının doğrudan mekanik, manyetik ya da ultrasonik olarak karıştırılması şeklinde gerçekleştirilebileceği gibi geniş yüzey alanına sahip olan GO tabakalarının yüzeyinde nanotanecik sentezi ve iletken polimer monomerinin GO yüzeyinde yerinde (in-situ) polimerizasyonu ile de gerçekleştirilebilir.

Javed vd. 2018 mezogözenekli silika nanotanecikleri (MSN), GO ve PANI kablolarının ayrı haldeki sulu dispersiyonunun ultrasonik okarak etkileştirilmesi sonucunda MSN-GO-PANI üç bileşenli nanokompozitini hazırlamışlardır. GO'in elektrot yapısal bütünlüğünü koruması ve ayrı taneciklerde yük transferi için köprü rolü üstlenmesinin elektrokimyasal performansa katkı sağladığını saptamışlardır. CK elektrotunun kompozit ile kaplanması ile hazırlanan çalışma elektrotunu içeren üçlü elektrot sistemini temel alan elektrokimyasal ölçümlerde saf PANI ve MSN-GO-PANI üç bileşenli nanokompoziti için spesifik kapasitans değerinin 1 A/g akım yoğunluğu değerinin sırasıyla 384 F/g ve 412 F/g olduğunu belirlemişlerdir.

Luo vd. 2013a, GO yüzeyinde anilin:GO (30:1) oranlarında anilin monomerinin HCl katkılıyıcı asidi yardımıyla polimerizasyonu ile GO-PANI nanokompozitini hazırlamışlardır. Üçlü elektrot konfigürasyonunda camısı karbon (CK) elektrotunun rGO-PANI kompoziti ile kaplanması ile hazırlanan çalışma elektrotunu içeren temel alan ölçümlerde nanokompozitin CV yöntemi ile 723 F/g (1 mV/s) GCD yöntemi ile 797 F/g (3.6 A/g) olduğunu belirlemişlerdir.

Gui vd. 2014, GO-PANI nanokompozitini GO nanotabakalarının yüzeyinde farklı anilin:GO (1000:1 – 10:1 ağırlıkça) oranlarında HCl katkılıyıcı asidi yardımıyla polimerizasyonu ile hazırlamışlardır. İkili elektrot konfigürasyonunu uygulayarak gerçekleştirdikleri elektrokimyasal ölçümlerde 1 A/g akım yoğunluğu değerinde saf PANI, PANI-GO (1000:1), PANI-GO (100:1) ve PANI-GO (10:1) elektrotları için elektrot kapasitansı değerlerini sırasıyla 257.7 F/g, 300 F/g, 296.4 F/g ve 271.2 F/g olarak belirlemişlerdir. En yüksek performansı ortaya koyan PANI-GO (1000:1) örneğinde döngü kararlılığının 80% (1000 döngü) olduğunu belirlemişlerdir.

Shulga vd. 2013, grafen oksit yüzeyinde anilinin polimerizasyonu ile grafen oksit/polianilin nanokompozitinin sentezini gerçekleştirmişlerdir. Polimerizasyon prosesi esnasında grafen oksitin tepkime ortamında farklı yükseltgeyicilerin bulunmasına rağmen kısmen indirgenmiş olduğunu belirlemişlerdir. Kısmen indirgenme sonucu kompozit iletkenliğinin artış gösterdiğini öne sürmüşlerdir. Hazırlanan grafen oksit-PANI nanokompozitinin üçlü elektrot konfigürasyonunda ve 0.035 A/g akım yoğunluğu değerinde 547 F/g spesifik kapasitansa sahip olduğunu belirlemişlerdir.

Çizelge 2.4'te literatürde son yıllarda hazırlanmış olan GO temelli nanokompozitlere ait bazı çalışmalar rapor edilmiştir. Literatürde yapılan çalışmalar GO temelli nanokompozitlerde elektroaktif maddenin (metal oksit/iletken polimer) elektrokimyasal performansının saf hallerine göre önemli ölçüde arttığını göstermektedir. Elektrokimyasal performanstaki bu artış birkaç temel faktörden ileri gelmektedir. Bunlardan birincisi GO tabakalarının sahip olduğu geniş yüzey alanı ve sahip olduğu anyonik oksijenli fonksiyonel gruplar yardımıyla, GO nanotabakalarının, katyonik metal tuzları (Fe^{2+} , Fe^{3+} vb.) ve monomer molekülleri ile kuvvetli elektrostatik etkileşim kurulmasına olanak tanır. Böylece metal oksit sentezi ya da polimerizasyon prosesi için çekirdekleşme merkezi sayısı artar ve GO nanotabakalarının yüzeyi küçük boyutlu ve dar tanecik boyut dağılımına sahip metal oksit nanotanecikleri ya da çok ince film halinde polimerik tabaka ile kaplanır. Bu morfolojik yapıya sahip olan elektrot malzemesi geniş elektroaktif yüzey alanına sahiptir. Bu durum elektrot malzemesi için iyon transfer göç uzaklığının azalmasına, spesifik kapasitansın ve elektrot için hız kararlılığının artmasına önemli katkı sağlamaktadır. GO nanotabakaları ayrıca elektrot malzemeleri için mekanik dayanımı yüksek olan üstün destek malzemeleridir. Bu yüksek mekanik dayanımları yardımıyla tekrarlı şarj-deşarj prosesi sırasında elektroaktif malzemelerde gerçekleşen şişme-büzülme döngülerinin önüne geçerek elektrot malzemesinin fiziksel deformasyonun önüne geçerler ve elektrotun döngü kararlılığını önemli ölçüde artırır. GO nanotabakalarının bir diğer önemli avantajı sahip oldukları oksijenli fonksiyonel grupları nedeniyle özellikle sulu elektrolitler ile iyi etkileşim kurabilmeleri ve elektrot malzemesinin ıslanabilirliğini artırmalarıdır. Nanokompozitlerin elektrokimyasal performansı üzerinde anahtar öneme sahip olan bir başka faktör kompozit bileşenlerinin birbirleri ile kurmuş oldukları etkileşimdir. Her

hangi bir stabilizör ajan ya da GO gibi bir destek malzemesinin yüzeyinde sentezlenmeden hazırlanmış olan metal oksit/hidroksit nanotanecekleri daha büyük tanecik boyutu ve tanecik boyut dağılımına iletken polimerler ise ince film yerine mikrometre mertebesinde büyük taneciklere sahiptir. Bu nedenle GO dispersiyonu ve elektroaktif madde içeren dispersiyonların karıştırılması yaklaşımı ile hazırlanmış olan nanokompozitlerde, kompozit bileşenleri arasındaki etkileşim sınırlı seviyededir. Bu durum ayrıca iyon göç uzaklığının ve elektron transfer direncinin daha yüksek olmasına neden olmakta ve elektrokimyasal performansın GO yüzeyinde nanotanecek sentezi ya da yerinde polimerizasyonla iletken polimer sentezi yaklaşımına göre daha düşük seviyede kalmasına neden olmaktadır.

Çizelge 2.4 Literatürdeki bazı GO temelli nanokompozitler ve elektrokimyasal performansları

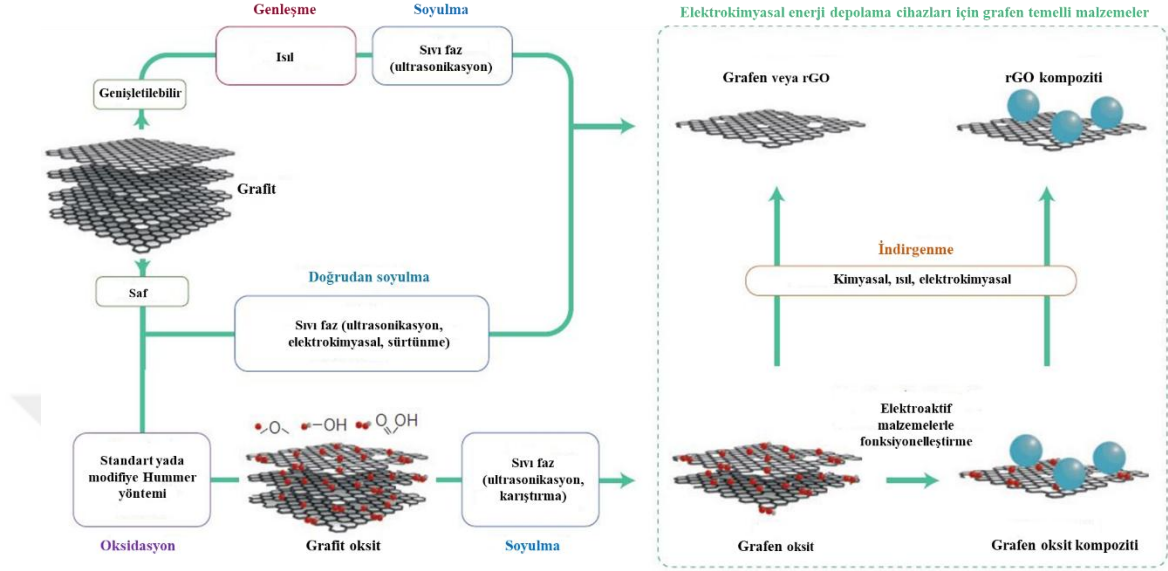
Çalışma	Elektrot Malzemesi	Elektrot Konfigürasyonu	Elektrolit	Spesifik Kapasitans (F/g)	Döngü Kararlılığı
Alabadi vd. 2015	S-katkılı GO-politiyofen	Üçlü	2 M KOH	296 F/g (0.3 A/g)	91.86% (4000 döngü)
Javed vd. 2018	MSN-GO-PANI	Üçlü (CK)	1 M H ₂ SO ₄	412 F/g (1 A/g)	-
Hosseini ve Shahryari 2017	Kitosan-GO-MWCNT-PANI	Üçlü	0.5 M Na ₂ SO ₄	610 F/g (10 mV/s)	96% (500 döngü)
Asen vd. 2017	V ₂ O ₅ -PPy-GO	Üçlü	0.5 M Na ₂ SO ₄	750 F/g (5 A/g)	83% (3000 döngü)
Ehsani vd. 2017	Sülfonlanmış GO-POAP	Üçlü	0.1 HClO ₄	234 F/g (1 mA)	90% (1000 döngü)
Zhang vd. 2016	GO-grafen-PANI	Üçlü (CK)	2 M H ₂ SO ₄	793.7 F/g (1 A/g)	80% (1000 döngü)
Deng vd. 2017	GO-CeO ₂	Üçlü	6 M KOH	382.9 F/g (3 A/g)	86% (500 döngü)
Kafy vd. 2017	Selüloz-GO	Üçlü	1 M KOH	17.33 F/g (10 mV/s)	
Nabilah Azman vd. 2016	GO-PEDOT	Üçlü	0.1 M KCl	115.15 F/g (0.3 A/g)	86% (1000 döngü)
Theophile ve Jeong 2017	GO-PVA	Üçlü (CK)	1 M H ₂ SO ₄	13 F/g (0.4 A/g)	
Wen vd. 2016	MnO ₂ -GO-diyatomik toprak	Üçlü	1 M Na ₂ SO ₄	152.5 F/g (0.5 A/g)	83.3% (2000 döngü)
Zhang vd. 2017a	GO-karbon nokta-PPy	İkili	1 M H ₂ SO ₄	216 F/g (0.5 A/g) (C _h)	

2.2.6 İndirgenmiş grafen oksit

Grafen üretim yöntemleri arasında grafen oksitin indirgenmesi yöntemi, büyük ölçekte üretime olanak tanınması ve düşük maliyeti nedeniyle en çok tercih edilen ve en çok gelecek vaad eden sentez yaklaşımıdır. Grafen oksitin indirgenmesi ile elde edilen indirgenmiş grafen oksit (rGO), grafene benzeyen ancak artık oksijen ve diğer heteroatomlar ile birlikte yapısal kusurları bünyesinde bulunduran bir yapıdır. İndirgenme prosesi süresince grafen oksit yapısında bulunan oksijenli fonksiyonel grupların önemli bir kısmı giderilir ve grafit yapısında bulunan aromatik sistemdeki π -elektron konjugasyonu kısmen restore edilir. Sonuçta elde edilen rGO ortaya çıkan grafitik bölgelerin sahip olduğu yüksek hidrofobiklik ve π -istiflenme etkileşimi nedeniyle tepkime ortamında çökmesi sonucu elde edilir. Kimyasal, ısı, foto, elektrokimyasal ve mikrodalga indirgenme gibi farklı yaklaşımlar uygulanarak elde edilen rGO yapıları benzer özelliklere sahiptir. rGO eldesi için grafen oksitin indirgenmesi yönteminde en çok tercih edilen yaklaşım grafen oksitin kimyasal olarak indirgenmesidir (Singh vd. 2016).

Son birkaç yıldır elektrokimyasal enerji depolama uygulamaları konusunda grafen temelli malzemelere yönelik çok sayıda çalışma rapor edilmiştir. Bu çalışmaların önemli bir bölümünde grafen grafitten üretilmiştir. Şekil 2.24'te görüldüğü gibi genişletilebilir grafitin (expandable graphite) ısı olarak genleştirilmesi ve sonrasında soyulması ile grafen elde edilebilir. Saf grafitin sıvı faz yöntemleri ile doğrudan soyulması yoluyla ayrı tabakalar halinde grafen ve kimyasal olarak oksidasyonu ile grafit oksit elde edilir. Grafit oksitin sıvı faz soyulması ile grafen oksit, grafen oksitin indirgenmesi ile de rGO oluşur. Bu yaklaşımın diğer yöntemlere göre enerji depolama uygulaması konusunda önemli avantajları bulunmaktadır. Her ne kadar oksidasyon, indirgenme prosesi ile tamamen giderilemeyecek kusurların oluşumuna neden olsa da, bu sentetik yol izi nanokompozitlerin sentezine olanak tanır. Grafenin aksine grafen oksit, pek çok çözücü ortamında kolaylıkla dispers edilebilir. Bu özellik grafen oksitin iletken polimerler ve metal oksitler gibi elektroaktif maddeler ile fonksiyonelleştirilmesine yol açar. Bu kompozitler doğrudan kullanılabilirdiği gibi

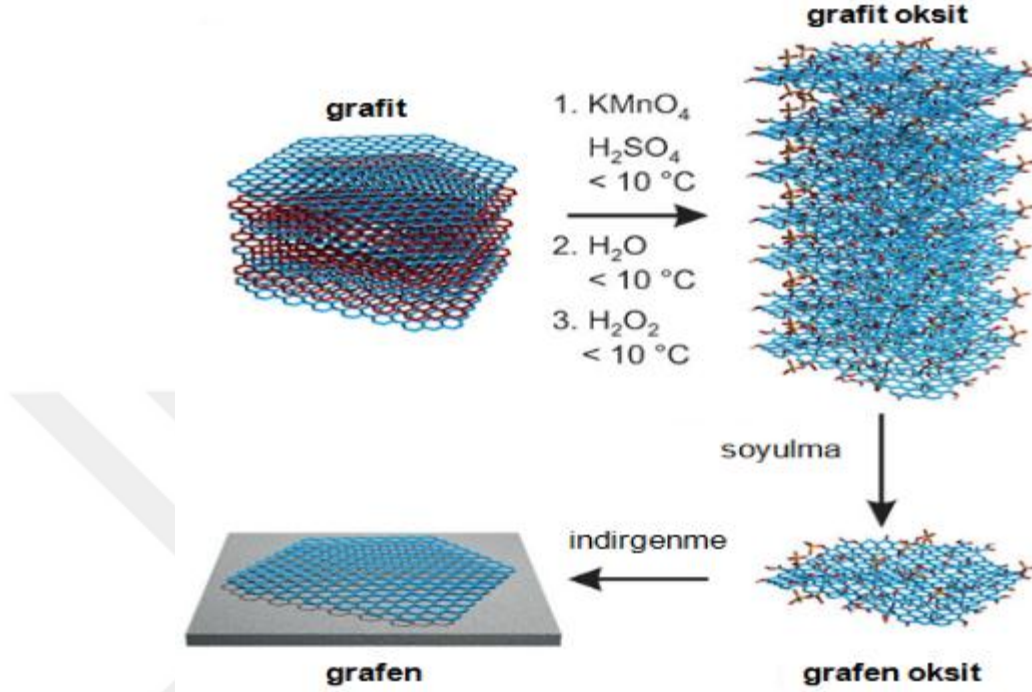
alternatif olarak indirgenerek rGO-temelli kompozitler üretilebilir (Raccichini vd. 2014).



Şekil 2.24 Elektrokimyasal uygulamalar için grafen temelli malzemelerin (grafen oksit, rGO, grafen oksit- ve rGO- temelli bileşikler) elektroaktif malzeme olarak üretilmesi konusunda en yaygın uygulanan sentetik yol izleri (Raccichini vd. 2014)

Grafen oksitin indirgenmesi yöntemi, grafit için bir kimyasal katman kaldırma yöntemidir. Bu yöntemde grafit içerisindeki grafen tabakalarının arasına küçük moleküllerin girişi van der Waals moleküler çekimini (cohesive force) zayıflatır. Araya giren moleküllerin bozunması, yüksek bir gaz basıncı üreterek tabakaların gevşemiş kümelenmesini dağıtır. Bunun sonucu olarak oluşmuş olan grafit oksit yapısında sp^2 kafesi kısmen sp^2 - sp^3 tabakası haline bozunur. Bu bozunma ile ayrıca tipik grafit tabakaları arasındaki uzaklık 0.34 nm den 0.65-0.75 nm ye kadar artar. Ultrasonikasyonla grafit oksitin daha ileri ayrışması ile ayrı grafen oksit tabakaları oluşur. Araya giren moleküllerin bozunması sonucunda grafen yapısına fenol, epoksi ve karboksil grupları girer. Bu fonksiyonel gruplar grafen oksitin polar çözücüler içerisinde kolloidal kararlılığa sahip süspansiyonlar oluşturmasını sağlar; ancak grafen oksit grafenin aksine yalıtkan bir malzemedir. Elektriksel olarak yalıtkan olan epoksi, hidroksil ve karboksil grupları içeren grafen oksitte, örneğin hidrazin yardımıyla oksijenli fonksiyonel gruplar kimyasal indirgenme yolu ile uzaklaştırılır. Böylece sp^2 ağı yeniden önemli ölçüde eski haline gelerek iletken grafen yapısı elde edilir. Şekil

2.25’da grafitin kimyasal indirgenme yolu ile eldesinin şematik gösterimi verilmiştir (Pumera 2009, Soldano vd. 2010).



Şekil 2.25 Grafitin grafit oksit ve grafen oksit ile dönüşümünün şematik gösterimi (Eigler ve Hirsch 2014).

Grafit oksit kimyasal olarak indirgenmesi yöntemi yüksek sıcaklıklarda ısıtma, özel makine-teçhizat ya da indirgenme ortamı gerektirmeyen bir yöntem olmasından dolayı düşük maliyetli bir yöntemdir. Bu yöntem basit, hızlı ve büyük ölçekte ürün elde edilebilmesi gibi avantajlara da sahip olması nedeniyle en çok tercih edilen yöntemdir (Pumera 2009, Soldano vd. 2010, Pei ve Cheng 2012).

Grafit oksit doğada doğal olarak bulunan bir bileşik değildir. Grafit oksit stokiometrik olmayan doğası ve oksijenli fonksiyonel grupların varlığından ileri gelen kuvvetli higroskopik özeliği oksidasyonun mekanizmasının ve kimyasal yapısının hala belirsiz olmasına neden olmaktadır. Bu oksijenli fonksiyonel grupların indirgenmesi, saf grafit benzeyen rGO son ürününün özelliklerinin belirlenmesi açısından son derece önemli bir konudur. Bu nedenle uygun bir indirgeyici ajanın bulunması önemlidir. Bilinen ilk indirgeyici ajan olan H_2S ilk kez 1934 yılında uygulanmış ve sonrasında

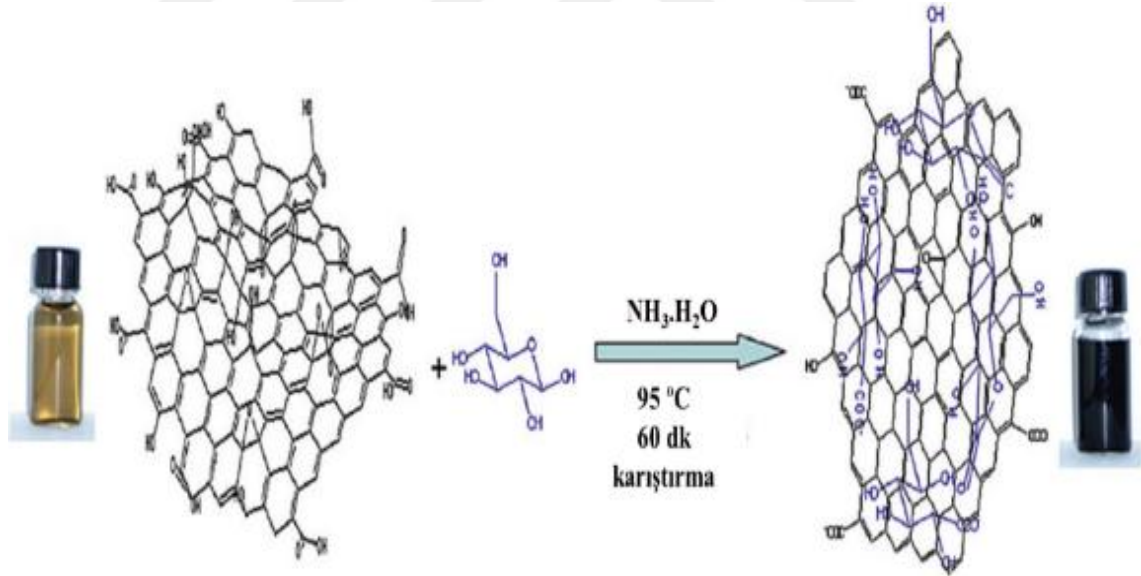
grafen oksitin indirgenmesi konusunda çok sayıda indirgeyici kullanılmıştır. Bu indirgeyici ajanlar arasında saf grafene elektriksel ve yapısal özellikleri nedeniyle benzeyen rGO eldesini sağlayan hidrazin ($N_2H_4.H_2O$) en iyi bilinen indirgeyicidir. Ancak, hidrazinin sahip olduğu bazı önemli problemler nedeniyle, araştırmacılar hidrazin ile karşılaştırılabilir seviyede performansa sahip alternatif indirgeyici ajanlara yönelmişlerdir. Hidrazin ve yan ürünleri çevre ve canlı organizmalar için toksiktir. Hidrazin ayrıca zararlı etkileri bulunan kararsız bir maddedir. Bu nedenle kullanımı özen gerektirmektedir. Ayrıca, bu tehlikeli atıkların giderimi endüstriyel ölçekte maliyetin artmasına neden olmaktadır. Diğer bir yandan, son ürün bu tehlikeli kimyasalları içerdiği takdirde, özellikle biyomedikal uygulamalar ve atık su giderimi başta olmak üzere pek çok uygulama için kullanımı uygun olmamaktadır. Yukarıda belirtilen problemlerin giderilmesi için bilim insanları indirgeyici gücü hidrazine eş değer ya da daha iyi çevre dostu indirgeyici ajanların kullanımı konusuna odaklanmışlardır (De Silva vd. 2017).

Bu ihtiyacın karşılanması adına özellikle geçtiğimiz on yıl içerisinde farklı pek çok “yeşil” indirgeyici ajan kullanılmıştır. Bu indirgeyici ajanlar, organik asitler, bitki ekstraktları, mikroorganizmalar, şekerler, antioksidanlar, amino asitler ve proteinlerdir. Tüm bu indirgeyici ajanlar, toksik olmayan yada bir başka deyişle çevre dostu özellikleri nedeniyle “yeşil indirgeyici ajanlar” olarak tanımlanır. Ancak bu indirgeyici ajanlarda kusursuz değildir ve bazı kısıtlamalara sahiptirler. Bazı durumlarda indirgeyici ajan indirgenme prosesinin tamamlanması ve rGO tabakalarının agglomerasyonunun önlenmesi için stabilizasyonun sağlanması konularında yardımcı bir indirgeyici ajana ihtiyaç duyar. Bu durum aşırı indirgeyici ajan ya da yan ürünlerin giderilmesi için tekrarlı santrifüjleme ve filtreleme gerektirmektedir. Bu nedenle büyük ölçekte rGO üretimi konusunda yeşil indirgeyicilerin uygulanabilirliği hala yoğun olarak çalışılan bir konudur (De Silva vd. 2017).

Sakkaritler, önemli besin maddeleri olup, grafen oksitin indirgenmesi konusunda yaygın olarak incelenmekte olan yeşil indirgeyici ajanlardır. Sakkaritler genel olarak mono-, di-, oligo- ve polisakkaritler olarak sınıflandırılırlar. Glikoz ve fruktoz gibi monosakkaritler sahip oldukları serbest karbonil ve hidroksil grupları nedeniyle Tollen

reaktifi ya da Fehling çözeltisini indirgeme yeteneğine sahip oldukları için yaygın olarak kullanılan indirgen şekerlerdir. Sakkaritlerin bu indirgeme kapasitesi açık-zincir yapılarını oluşturdukları bir redoks yolizini izlemelerinden ileri gelmektedir. Bu durum sükroz gibi indirgen olmayan şekerlerde gerçekleşmemektedir.

Tez çalışması kapsamında rGO temelli nanokompozitlerin hazırlanmasında grafen oksitin indirgenmesinde indirgeyici ajan olarak kullanılan bileşiklerden birisi glikozdur. İndirgen şekerler arasında glikoz grafen oksitin indirgenmesi konusunda en etkin indirgeyici ajandır (Şekil 2.26). Glikozun indirgeme performansının etkinliği konusunda bazik ortam büyük öneme sahiptir. Bazik ortamda glikoz aldonik asite yükseltgenir ve sonrasında rGO artık oksijenli fonksiyonel grupları ile H bağları oluşturabilen hidroksil ve karbonil gruplarınca zengin laktone dönüşür. Bu etkileşim π - π istiflenmesinin yol açtığı agglomerasyonun da önlenmesine yardımcı olarak rGO stabilizasyonuna katkı sağlar (Chua ve Pumera 2014, De Silva vd. 2017).



Şekil 2.26 Grafen oksitin glikoz tarafından indirgenmesi (Zhu vd. 2010)

Polisakkaritler de glikoz ve monosakkaritler gibi GO'nin indirgenmesi konusunda incelenmekte olan “yeşil” indirgeyici ajanlardır. Polisakkaritler ile GO'nin kimyasal olarak indirgenmesi glikoz gibi monosakkaritler ile benzer özelliklere sahiptir.

Kim vd. 2011 yaygın olarak kullanılan bir polisakkarit olan dekstran yardımıyla GO'ı amonyaklı sulu çözelti içerisinde indirgemişlerdir. Amonyakın glikozla indirgemedede olduğu gibi sinerjik bir etkisinin olduğunu belirlemişlerdir. İndirgenme tepkime süresinin amonyak olmayan ortamda üç gün olduğunu, amonyaklı ortamda ise üç saat olduğunu saptamışlardır.

Askorbik asit ve gallik asit gibi oksijen içeren organik asitler de GO'in deoksijenasyon prosesinin etkin bir şekilde gerçekleştirilmesi konusunda yaygın olarak incelenen çevre dostu indirgeyici ajanlar arasında gelmektedir.

Li vd. 2013a, gallik asit içeren amonyaklı su ortamında GO'in indirgenmesini gerçekleştirmişlerdir. Gallik asit yapısında bulunan üç hidroksil grubunun GO'in deoksijenasyonu prosesini tetiklediğini öne sürmüşlerdir. İndirgeme işlemini amonyak içeren ve amonyak içermeyen ortamda 95 °C sıcaklıkta gerçekleştirmişlerdir. Amonyak içermeyen ortamda tepkime süresinin 24 h amonyak içeren ortamda ise 6 h olduğunu saptamışlardır. Sadece gallik asitle indirgenmiş olan rGO'nun elektriksel iletkenliğinin 0.96 S m^{-1} , amonyaklı ortamda gallik asitle indirgenmiş olan örneğin iletkenliğinin ise 36 S m^{-1} olduğunu belirlemişlerdir. İndirgenme prosesinin mekanizması hala tam olarak bilinmemektedir.

C vitamini olarak da bilinen askorbik asit antioksidan özeliği ile bilinen önemli bir besindir. Gao vd. 2010, askorbik asiti indirgeyici ajan, triptofanı ise stabilizör ajan olarak kullandıkları çalışmada rGO'nun elektriksel iletkenliğini 14.1 S m^{-1} olarak belirlemişlerdir. Fernandez-Merino vd. 2010 ise askorbik asit ile indirgeme işlemini amonyak varlığında gerçekleştirmişlerdir. Hazırladıkları rGO örneğinin iletkenliğinin 7700 S m^{-1} olduğunu belirlemişlerdir.

Tez çalışması kapsamında rGO temelli metal nanotanecik nanokompozitlerinin (rGO-Ag, rGO-Au ve rGO-AgAu) hazırlanması konusunda kullanılan bir başka yeşil indirgeyici ajan ise önemli bir liken türü olan *Cetraria islandica* (L.) Ach.tır (şekil 2.27). Likenler, algler ve mantarlardan oluşan, yavaş büyüme özeliğine sahip simbiyotik birlikteliklerdir. Özellikle tıp uygulamalarında *Cetraria islandica* (Iceland moss),

Laboria pulmonaria ve *Cladonia* gibi liken türleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Tez çalışmasında *Cetraria islandica* (L.) Ach. liken özütü kullanılmıştır. Herhangi bir toksik etkisi olmadığı belirlenen bu liken türünün yapısında yüksek miktarda polisakkarit bulunmaktadır (Ingolfssdottir vd. 1998, Gülçin vd. 2002, Freysdottir vd. 2008).



Şekil 2.27 *Cetraria islandica* (L.) Ach

Literatürde rGO yapısının süperkapasitör uygulamasına yönelik elektrot malzemesi olarak kullanıldığı ilk çalışmalar, GO için indirgeyici ajan olarak hidrazin hidratın kullanıldığı çalışmalardır. Çizelge 2.5'te literatürdeki bazı hidrazin hidratın indirgeyici ajan olarak kullanılması ile hazırlanmış olan elektrot malzemelerinin elektrokimyasal performansları verilmiştir. Literatürdeki çalışmalar aynı indirgeyici ajan ile hazırlanmış olsada, hidrazin hidrat ile indirgenmiş olan rGO nanotabakalarının çok farklı elektrokimyasal performanslar sergilediklerini ortaya koymaktadır. Bunun nedenleri olarak kullanılan GO nanotabakalarının hazırlanış yöntemi ve kimyasal yapıları, hidrazin hidrat ile indirgenme koşulları (indirgeyici miktarı, tepkime süresi, sıcaklık vb.), hazırlanan rGO nanotabakalarının iletkenliği, kusur miktarı ve hidrofobikliği, stabilizör ajan varlığı ve indirgenme sonrası rGO tabakalarının agglomerasyonun hangi ölçüde olduğu, elektrot hazırlama tekniği, elektrot konfigürasyonu, elektrokimyasal ölçüm tekniği, ve elektrot karışımı içerisindeki bağlayıcı (PVDf, PTFE vb.) ve iletken ajan (karbon siyahı, asetilen siyahı vb.) miktarları sıralanabilir. Her ne kadar rGO

yapıları farklı spesifik kapasitans ve buna bağlı olarak enerji yoğunluğu gibi değerlere sahip olsa da, literatürdeki çalışmalar saf rGO nanotabakalarının yüksek döngü kararlılığına sahip olan elektrot malzemeleri olduklarını göstermektedir. Bu durum rGO nanotabakalarının sahip olduğu üstün mekanik dayanımdan ileri gelmektedir.

Çizelge 2.5 Literatürde hidrazin hidratla indirgenerek hazırlanmış bazı süperkapasitör elektrotlarının elektrokimyasal performansları

Çalışma	Elektrot Konfigürasyonu	Elektrolit	Spesifik Kapasitans (F/g)	Döngü Kararlılığı
Stoller vd. 2008	İkili	5.5 M KOH	100 F/g (20 mV/s)	-
Wang vd. 2009	İkili	%30 KOH (ağırlıkça)	205 F/g (0.1 A/g)	90% (1200 döngü)
Wu vd. 2010	İkili	1 M H ₂ SO ₄	57 F/g (0.3 A/g)	-
Zhang vd. 2010a	Üçlü (CK)	2 M H ₂ SO ₄	20 F/g (0.1 A/g)	-
Yan vd. 2010	Üçlü	1 M Na ₂ SO ₄	104 F/g (2 mV/s)	-
Zhang vd. 2014a	Üçlü	2 M H ₂ SO ₄	51.85 F/g (15 mV/s)	-
Banda vd. 2017	İkili	6 M KOH	190 F/g (0.5 A/g)	93% (2000 döngü)

Son yıllarda literatürde GO'nin indirgenmesi konusunda pek çok uygulama alanı için olduğu gibi süperkapasitör uygulaması üzerine de çevre dostu indirgeyici ajanlara yönelik ilgi önemli ölçüde artış göstermiştir. Bu “yeşil” indirgeyici ajanlar arasında biyolojik kökenli indirgeyici ajanları içeren çalışmalar sınırlı seviyededir.

Jana vd. 2015, GO'nin indirgenmesi için tütün yaprağı ekstraktını kullanmışlardır. GO'nin 100 °C sıcaklık ve 24 h tepkime süresi ile indirgenmesi sonucu rGO'ı elde etmişlerdir. İkili elektrot konfigürasyonunu uygulayarak gerçekleştirdikleri elektrokimyasal ölçümlerde rGO nanotabakalarının spesifik kapasitansının 1 A/g akım yoğunluğu değerinde 138 F/g olduğunu saptamışlardır. CV analizinde 10 mV/s – 200 mV/s tarama hızı aralığında kapasitansın 240 F/g'dan 40 F/g'a gerilediğini belirlemişlerdir. Ayrıca döngü kararlılığının 1000 tekrarlı döngü sonunda %118 olduğunu belirlemişlerdir.

Sudhakar vd. 2017, karabiber (*Piper nigrum*) ekstratı ile rGO-CuO nanokompozitini sentezlemişlerdir. Üçlü elektrot konfigürasyonunu uygulayarak gerçekleştirdikleri elektrokimyasal ölçümlerde saf rGO örneğinin spesifik kapasitansını 5 mV/s tarama hızı değerinde 105 F/g olarak belirlemişlerdir.

Chu vd. 2016, rGO sentezi için indirgeyici ajan olarak kara soya fasulyesi ekstraktını kullanmışlardır. Üçlü elektrot konfigürasyonunu uygulayarak gerçekleştirdikleri elektrokimyasal ölçümlerde kara soya fasulyesi ekstaktı ile indirgenmiş rGO nanotabakalarının spesifik kapasitansının 1 mV/s ve 100 mV/s tarama hızı değerinde sırasıyla 27 F/g ve 2.5 F/g olarak belirlemişlerdir. Hazırlanan rGO örneklerinin yüzeyindeki oksijenli fonksiyonel grupların daha iyi indirgenmesi ve rGO yüzeyindeki ekstrakte edilmiş bileşiklerin giderilmesi için elektrot malzemesi mikrodalga işlemine tabi tutmuşlar ve örneklerin spesifik kapasitans değerlerinin 1 mV/s ve 100 mV/s tarama hızı değerinde sırasıyla 180.4 F/g ve 29 F/g'a yükseldiği saptamışlardır. Hazırlanan bu örneklerin kapasitanslarının 90%'ından fazlasını koruduklarını 1000 tekrarlı döngü sonunda belirlemişlerdir.

Ramanathan vd. 2017, GO'nin indirgenmesi için Aloe vera (L.) Burm.f. (AV) ekstraktını kullanmıştır. Üçlü elektrot konfigürasyonunu uygulayarak gerçekleştirdikleri elektrokimyasal ölçümlerde rGO örneğinin spesifik kapasitansını 5 mV/s tarama hızı değerinde 142 F/g olarak belirlemişlerdir. Tarama hızının 100 mV/s tarama hızına ulaşmasıyla kapasitansın 31 F/g değerine gerilediğini belirlemişlerdir.

Sykam vd. 2018, GO'ı kutsal fesleğen (Holy Basil) ekstraktı ile indirgemişler ve sonrasında mikrodalga ile etkileştirerek rGO nanotabakalarını elde etmişlerdir. Üçlü elektrot konfigürasyonunu uygulayarak gerçekleştirdikleri elektrokimyasal ölçümlerde rGO örneğinin spesifik kapasitansının 1 A/g akım yoğunluğu değerinde 164.6 F/g olduğunu saptamışlardır. Kapasitans değerinin akım yoğunluğunun 10 A/g'a yükseltilmesi ile 98 F/g'a düştüğünü belirlemişlerdir. Örneğin 1-10 A/g akım yoğunluğu aralığında kapasitansını 59.6 % oranında koruduğunu bu nedenle iyi hız kararlılığına sahip olduğunu ortaya koymuşlardır. Ayrıca 3000 tekrarlı döngü sonrasında kapasitanstaki kaybın % 5'ten daha az olduğunu belirlemişlerdir.

Çok yüksek elektrik iletkenliğe ve yüzey alanına sahip grafen yüksek potansiyele sahip bir elektriksel çift tabaka kapasitörü malzemesidir. Yüksek mekanik dayanıma sahip malzemeler oldukları için gerek metal oksit nanotaniciklerin gerekse iletken polimerlerin şarj-deşarj esnasında gerçekleşen hacim değişimini engelleyerek elektrod malzemesinin ömrünü kayda değer ölçüde artırabilirler. Bununla beraber kimyasal indirgenme işleminin ardından grafen yüzeyinde kalan indirgenmemiş oksijen içeren gruplar, grafenin ıslanabilirliğini ve sulu elektrolitin grafen yapısına girişini sağlarken pseudokapasitif (pseudo-capacitive) etki sergilerler. Bununla birlikte yüksek kaliteli grafenin büyük ölçekte üretimi ve grafen tabakalarının yeniden bir araya gelerek kümelenmesi grafenin süperkapasitör uygulamalarına yönelik en önemli problemlerdir (Huang vd. 2012; Yan vd. 2013).

Literatürdeki biyolojik temelli indirgeyici ajanlar kullanılarak indirgenmiş olan rGO örneklerinin hidrazin hidrat ya da diğer toksik indirgeyici ajanlar ile karşılaştırıldığında benzer spesifik kapasitans değerlerine sahip olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca bu örnekler eşdeğerlerine benzer şekilde yüksek döngü kararlılığı ortaya koymaktadır. Diğer taraftan biyolojik temelli indirgeyici ajanlarla hazırlanmış olan kısıtlı sayıdaki rGO örneklerinde artan tarama hızı ve akım yoğunluğu ile kapasitans değerinin önemli ölçüde düşüş gösterdiği görülmektedir. Bunun temel nedeninin rGO yüzeyinde önemli ölçüde bulunabilecek olan ekstrakt ya da indirgeyici ajan kalıntılarının hem yalıtkanlıkları ile hem de elektrolit iyonlarının iç gözeneklere ulaşmasını önlemeleri nedeniyle yük transfer direncini artırmalarından ileri geldiği ön görülmektedir. İlgili çalışmalarda verilmiş olan EIS spektrumları (Jana vd. 2015, Chu vd. 2016) bu varsayımı doğrulamaktadır.

2.2.7 Azot katkıli grafen

Saf grafen pek çok üstün niteliğe sahip bir malzeme olmasına rağmen tek tabakalı grafenin yasak enerji bandının olmaması ve katalitik yeteneğinin bulunmaması grafenin pratik uygulamalarda kullanımını sınırlamaktadır. Yeni özellikler ve uygulama imkanları 2D yapıli saf grafenin 0D (grafen kuantum noktaları), 1D (grafen nanoribbonlar ve 3D

(grafen foam) yapılarına dönüşümü ile söz konusu olabilmektedir. Ayrıca, grafenin fizikokimyasal ve elektronik özellikleri moleküler ya da atomik katkılama yoluyla önemli ölçüde değiştirilebilmektedir.

Grafenin katkılanması, grafitik karbon atomlarının değişmesi ya da yabancı atomlar ile kovalent bağlanması anlamına gelmektedir. Heteroatomların grafen yapısına girişi grafenin ısı kararlılığı, yük transferi, fermi enerji seviyesi, yasak enerji bandı, yerleşik elektronik hali, spin yoğunluğu, optik özellikleri ve manyetik özellikleri gibi pek çok temel niteliğinde önemli değişimleri beraberinde getirmektedir.

Grup IIIa elementi (B);

Bor IIIA grubu elementleri arasında bulunan tek ametal elementtir. Bor atomları grafen yapısı içerisinde “hole”ler oluşturdukları için p-tipi katkılayıcılardır. Bor ($2s^2 2p^1$), komşu karbon ($2s^2 2p^2$) elementinden sadece bir valans elektronu daha eksiktir. Bu nedenle grafenin katkılanması açısından oldukça uygundur. Düzlem içerisindeki yer değişimli (substitutional) katkılama (Düzlem içerisinde BC_3) düzlem dışındaki katkılama ile karşılaştırıldığında en kararlı olanıdır. B atomu karbon kafesi içerisinde sp^2 hibritleşmesi oluşturduğu için grafenin düzlem yapısı korunur. Ancak, elektron eksikli B atomu ile komşu karbon atomu arasında yük polarlaşması gerçekleşir. Bununla birlikte, grafen içerisinde B-C bağı (1.50 Å) C-C bağına (1.40 – 1.42 Å) göre daha uzun olduğu için kafes parametreleri kısmen değişir. Daha düşük gerilme enerjisi (lower induced strain energy) nedeniyle homojen yer değişimli bor katkılama düzlemdeki N- katkılamaya göre daha kolaydır. Bağ uzunluğunun artışına rağmen B katkılamanın grafenin mükemmel mekanik özelliklerine olumsuz etkisi oldukça sınırlıdır. Diğer taraftan B katkılama grafenin ısı iletkenliğini önemli ölçüde düşürür. Grafitik B bağlamanın aksine boşluk kısımlarına B bağlanması yapısal bozulmalara ve buna bağlı olarak özelliklerin değişimine yol açar.

Heteroatom katkılama grafenin elektronik özelliklerinin ayarlanmasına da olanak tanır. B atomlarının elektron eksikli yapısı p- katkılama etkisi ile beraber Fermi enerji seviyesinin Dirac noktasına doğru düşmesine neden olur. Hole katkılama etkisi

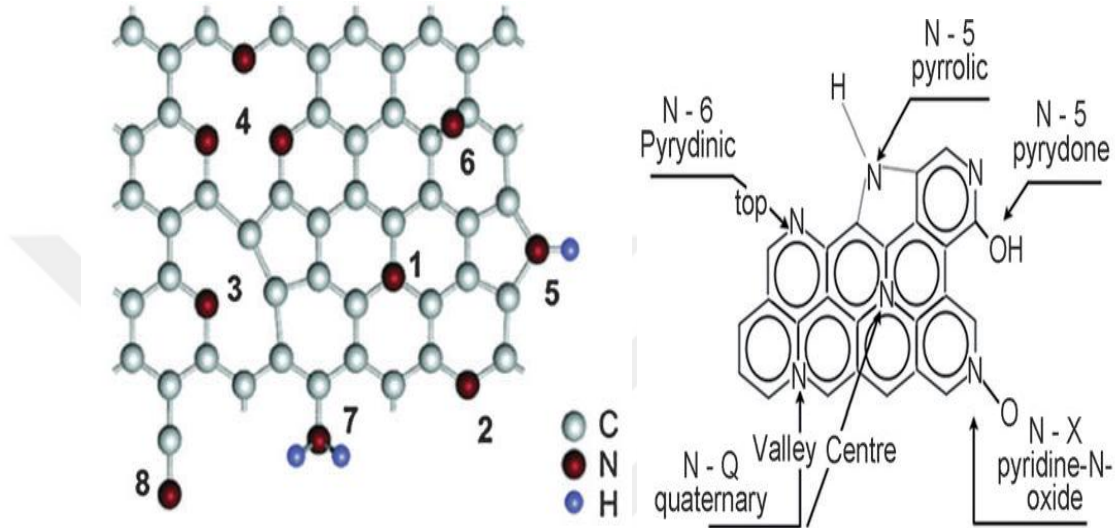
nedeniyle B katkılama daha fazla durum yoğunluğunu (density of states) Fermi enerji seviyesinin üzerine taşır. Teorik çalışmalar bir B atomunun 50-C atom matrisi içerisine girişiyle birlikte 0.14 eV'luk bir band açıklığı oluştuğunu göstermektedir. Bu oluşum grafenin bir yarımetalden yarı iletkene dönüşümünü sağlar. Band açıklığı açılmasına ve karbon kafesi içerisindeki simetrinin yıkılmasına neden olmaktadır. Band açıklığı açılması B atomlarının aynı altkafes (sublattice) pozisyonlarına yerleşmesi ile birlikte maksimum hale gelir. Band açıklığı açılması ayrıca katkılanma derişimi ve grafen kalınlığına (tabaka sayısı) da bağlıdır. Yapılan bazı çalışmalar B ya da N katkılamanın 1 eV lik Fermi seviyesi içerisinde elektronik bağların lineer dispersiyonunda ciddi bir değişime neden olmadığını göstermektedir. Bu durum B ya da N katkılanma durumunda grafenin bazı kendine özgü elektronik niteliklerinin korunduğunun göstergesidir. Ancak B katkılama nedeniyle oluşan anizotropi (eşyönsüzlük) yerleşik hallerin (localized states) ve böylece manyetizmanın uyarılması için yetersizdir.

Yüksek B ya da N katkılanma seviyesinde dahi grafenin üstün taşınım özellikleri korunmaktadır. Ancak, elektron ve holelerin hareketliliği yani mobilitesi (buna bağlı olarak iletkenlik) Dirac noktasına göre asimetrik hale gelir. B ya da N katkılı grafende elektrik iletkenliği düşük sıcaklıkta dopant derişimine bağlı olarak artarken yüksek sıcaklıkta safsızlık atomlarından kaynaklanan artan saçılma etkisi (scattering effect) nedeniyle azalır (Wang vd. 2014a).

Grup Va elementi (N);

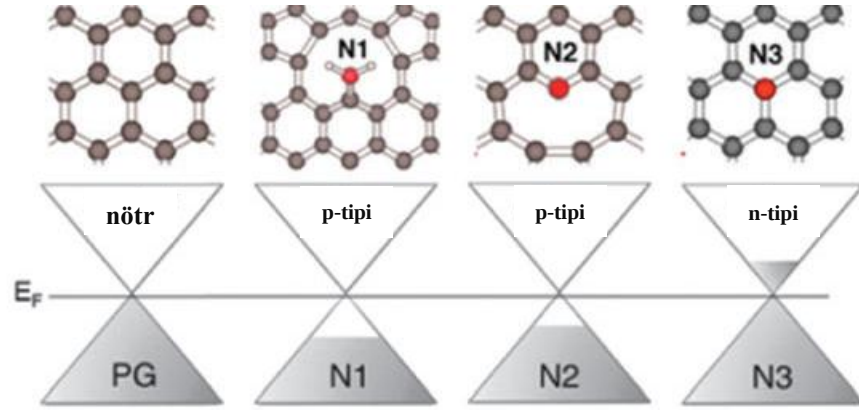
N de periyodik tabloda karbona komşu olan bir elementtir. N'nin elektronca zengin yapısı ($1s^2 2s^2 2p^3$) N katkılı grafeni B katkılı grafenden farklı kılmaktadır. N'nin grafen yapısına bağlanma türleri şekil 2.28'de gösterilmiştir. Piridinik N (2)(398.5 eV), Pirolik N (5) (400 eV), Grafitik N (1) (410.2 eV) ve piridin-N-oksit (403 eV) önemli bağlanma şekilleridir. Genel anlamda üç temel N doplanma şekli mevcuttur. Bunlar grafitik, piridinik ve pirolük N bağlanmalarıdır. C-N (1.41 Å) ve C-C (1.42 Å) gibi benzer bağ uzunlukları nedeniyle piridinik ve grafitik N grafen yapısı üzerine çok az etki eder. Ancak sp^3 bağlı pirolük N grafenin düzlemsel yapısını bozar. Piridinik N konfigürasyonu monoboşluk (monovacancy) durumunda en kararlı konfigürasyondur.

Karbon atomlarının spin yoğunluğu ve yük dağılımları komşu azot dopantları nedeniyle değiştiği için grafen yüzeyinde aktivasyon bölgeleri oluşur. Bu aktif kısımlar oksijen indirgenme tepkimeleri gibi katalitik tepkimelere doğrudan katılmanın yanı sıra katalitik tepkimelerde yer alan metal nanotaneçiklerin tutturulmasını da sağlarlar (Wang vd. 2012, Wang vd. 2014a).



Şekil 2.28 a) Azot dopantının grafen ile olası konfigürasyonları 1-grafitik, 2- piridinik, 3- tek piridinik boşluğu, 4- üçlü piridinik boşluğu, 5- pirolik, 6- arada N ya da adatom, 7- amin, 8- nitril (Wang vd. 2014a). b) piridinik N (N-6), pirolik N/piridin N (N-5), quaternary N (N-Q) ve piridin-N-oksit (N-X) (Salunkhe vd. 2014).

Azotun (3.04 eV) karbona (2.55 eV) göre daha yüksek elektronegatifliğe sahip olması karbon ağı içerisinde polarizasyon yaratarak, grafenin elektronik, manyetik ve optik özellikleri üzerinde etkili olmaktadır. N katkılama Dirac noktası yakınındaki durum yoğunluklarını (density of states) yok ederek (suppressing) band açıklığının açılmasına neden olarak grafene yarı iletken özeliği kazandırır. N-katkılı grafenin yarı iletken davranışı katkılanma konfigürasyonuna bağlıdır. Grafitik N’de azotun üç valans elektronu komşu karbon atomları ile üç σ bağı oluşturur, bir elektron π bağı halinde bağlı (engaged) tutulurken beşinci elektron kısmi olarak iletkenlik bandının π^* halinde bulunmaktadır. Her grafitik N atomu grafen kafesinin π ağına 0.5 elektron katkıda bulunur. Bu şekilde n-katkılanma etkisi ortaya koyar. Buna karşın piridinik ve pirolik N kusurlu kısımlarda oluşur, bu kusurlar grafen tabakalarından elektronları uzaklaştırarak p-katkılanma etkisine yol açarlar (şekil 2.29).



Şekil 2.29 Farklı konfigürasyonlardaki N katkılanmanın grafen elektronik yapısı üzerine etkileri (Wang vd. 2014a)

N katkılama ayrıca grafen malzemelerinin iş fonksiyonlarının ayarlanabilmesini sağlar. İş fonksiyonları organik alan etkili transistörler (OFETs) ve “light emitting diodes” (LEDs) gibi cihazlar için büyük öneme sahiptir. İş fonksiyonunun değişimi N-bağlanma konfigürasyonuna bağlı olarak malzemenin elektron alıcı ya da verici özelliğe sahip olması ile değiştirilir (Wang vd. 2014a).

Saf grafen oda sıcaklığında manyetik histeresis göstermektedir. Elektron alıcı ya da verici moleküller ile etkileşim ya da hidrojenasyon grafenin manyetik özelliklerini etkilemektedir. Son yıllarda heteroatom katkılama yolu ile grafende manyetik moment oluşturma spintronik uygulamalara yönelik olan ilgiyi artırmaktadır. Bağ yapmayan elektronlarının olmaması nedeniyle grafitik N manyetik moment üretemez. Hem pirolük hem de piridinik N bağ yapmayan elektron çiftine sahip olmalarına rağmen sadece pirolük N spin polarizasyonuna neden olan π ve π^* hallerini oluştururlar. Bu nedenle pirolük N güçlü manyetik moment oluşturabilirken, piridinik N’nin etkisi oldukça sınırlıdır. Sonuç olarak grafen yapısında pirolük azotların bulunması grafenin manyetizasyonunu artırır.

N katkılanma ayrıca grafenin optik özelliklerini de etkiler. Tek tabakalı grafen optik olarak saydamdır ve biyolojik uygulamalar için oldukça yararlı olan kendine özgü luminesans ve fotoluminesans özelliklerine sahiptir. Kimyasal olarak modifiye edilen grafende fotoluminesans gözlenmektedir. Azot ile katkılama grafenin fotoluminesans

emisyonusunu artırmaktadır. Emisyon azot içeriğinin artışıyla artar (Rao vd. 2014, Wang vd. 2014a).

Katkılı Grafenin Süperkapasitör Uygulamaları;

Grafen çok geniş yüzey alanına sahip olduğu için EÇT kapasitansı yüksek bir malzemedir. Saf grafen kimyasal olarak inert olduğu için elektrokimyasal kapasitans sağlayamaz (psödokapasitans). Bu nedenle katkılı grafen EÇT kapasitansını korurken, artan ıslanabilirlik ve psödokapasitans varlığı nedeniyle süperkapasitörler için ümit veren malzemelerdir.

B ve N'in özellikle de N'in grafene katkılanması daha yaygın olarak incelenmektedir. EÇTK uygulaması için P ve S'nin karbon malzemelere etkisine yönelik pek az çalışma vardır. Bunun nedeni, bu atomların büyük olmaları nedeniyle, grafenin yüzeyi ya da kenar kısımlarında fonksiyonel grup olarak bulunmalarının güçlüğüdür (Salunkhe vd. 2014).

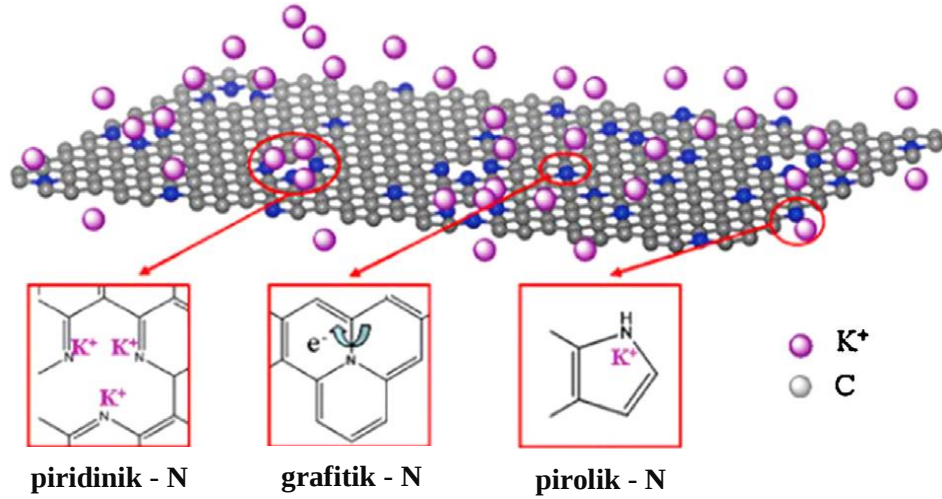
Yukarıda belirtildiği gibi rGO sahip olduğu oksijenli gruplar nedeniyle iyi seviyede spesifik kapasitans sağlayabildiği sürelili yayınlarda belirtilmiştir. GO ve rGO gibi O- katkılı grafene göre N, B ve P katkılı grafen daha iletken olmaları, kararlılıkları, kimyasal reaktivite ve tabakadan tabakaya ayrılmaları gibi özellikleri nedeniyle daha avantajlı malzemelerdir. Sürelili yayınlar bu yolla grafenin süperkapasitör performansını artırdığını göstermektedir.

Karbon malzemelerin heteroatom katkılanması a) elektriksel çift tabaka kapasitansını belirleyen yüzey elektronik hallerine (surface electronic states) b) elektrotun hız kararlılığı ve kapasitansın sürdürülebilirliği üzerinde etkin olan elektrik iletkenliği ve c) psödokapasitans mekanizması ile enerji depolamayı belirleyen grafen üzerindeki fonksiyonel grupların türü ve miktarı üzerinde etkilidir (Salunkhe vd. 2014).

N-katkılama, üretim yöntemlerinin iyi anlaşılmış olmasından dolayı en ümit vaat eden katkılama yöntemidir. N-katkılamada azot grafenin yüzey elektronik özelliklerini değiştirir ve katkılı karbon yapısının çift tabaka kapasitansını artırır (Salunkhe vd. 2014).

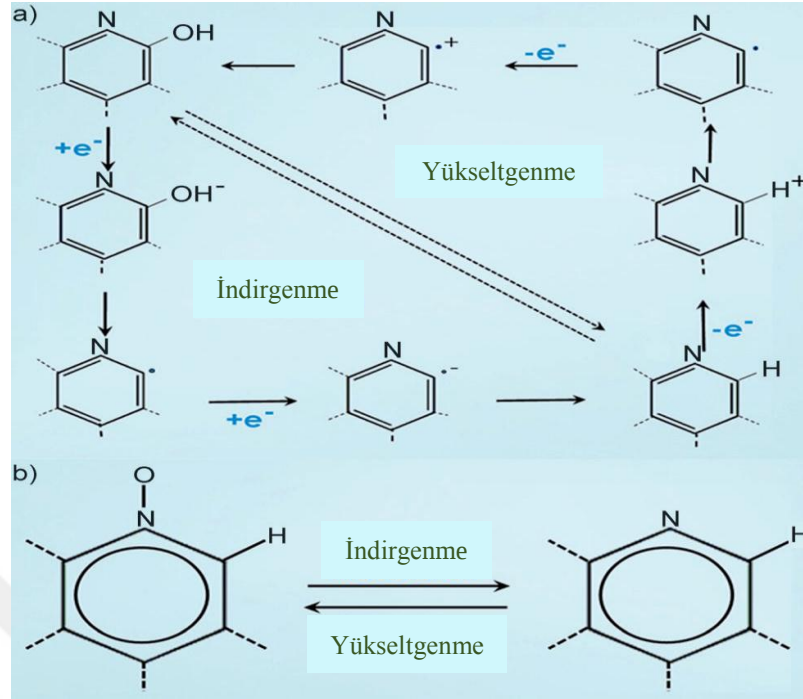
N-katkılı grafenin kapasitif performansı yalnız N içeriğine değil bağlanma konfigürasyonuna da bağlıdır. Grafitik ve piridinik N sahip oldukları yüksek dipol momentleri nedeniyle katkılı grafenin ıslanabilirliğini artırır. Karbon malzemelerin iletkenlikleri N katkılama yoluyla değiştirilebilir. Grafitik N, en yüksek işgal edilmiş moleküler orbital (HOMO) ile en düşük işgal edilmemiş moleküler orbital (LUMO) arasındaki enerji farkını küçülterek elektron transferi yeteneğini geliştirir. Ayrıca grafitik N, elektron transferini kolaylaştırarak yüksek akım yoğunluğunda elektrodun yük transfer direncini azaltır, grafenin iletkenliğini artırır ve böylece kapasitansını artırır. Elektrik iletkenliğindeki artış üzerinde katkılanan N derişimi belirleyicidir. Azot miktarının %12'yi geçmesiyle iletkenlik grafitik yapının zarar görmesi nedeniyle azalmaya başlar (Rao vd. 2014, Salunkhe vd. 2014).

Piridinik ve pirolük N alkali sulu çözeltilerde elektrokimyasal olarak aktif olup yüksek psödokapasitans sağlar. Katkılı kenar kısımlarına proton adsorpsiyonuna yönelik çalışmalar protonun B- ya da O-katkılı kısımlara göre N-katkılı kenarlarla daha güçlü bir etkileşim kurduğunu göstermektedir. Bu durum yüzeydeki N- içeren fonksiyonel grupların bazikliğinin artmasına neden olur. O- içeren fonksiyonel gruplar ise daha asidiktir (karboksilik gruplar ve laktonlar). N içeren gruplar özellikle pirolük ve piridinik olanlar elektron verici özellikleri nedeniyle daha baziktir. Diğer taraftan N- içeren fonksiyonel grupların türü ve konumu iyonların yüzeye adsorpsiyonu üzerinde belirleyicidir. Örneğin KOH elektroliti içerisinde elektrokimyasal olarak aktif olan azot atomları (pirolük ve piridinik N) elektronik yapıyı ve K^+ iyonlarının elektrot yüzeyine yerleşimini kontrol eder (şekil 2.30). Çünkü her iki grupta elektrot yüzeyindeki potasyum iyonlarıyla güçlü bağlanma enerjisine sahiptirler. K^+ iyonlarının yakınındaki su molekülleri elektrot yüzeyi yakınına getirilmesi sonucunda elektrokimyasal olarak aktif fonksiyonel gruplar ile su arasında redoks tepkimeleri gerçekleşir (Rao vd. 2014, Salunkhe vd. 2014).



Şekil 2.30 N-katkılı grafenin 6 M KOH içerisinde elektrokimyasal tepkimesi (Rao vd. 2014)

Elektriksel çift tabaka kapasitansı ve kapasitans sürdürülebilirliği dışında N katkılamanın sağladığı en büyük avantaj, psödokapasitansa olan katkısıdır. Piridinik ve pirolik N'in proton içeren redoks tepkimeleri ile psödokapasitans sağladığına inanılmaktadır. Katkılı karbonlarda piridinik ve pirolik N'in kinon fonksiyonel grupları boyunca varlığının kapasitif performans üzerine ciddi etkisi vardır. Bu konuda iki elektrokimyasal redoks tepkimesi mekanizması önerilmektedir (Şekil 2.31). 1) piridon N-5 ile piridinik N (N-6) arasındaki redoks tepkimesi ve 2) piridin-N-oksit (N-X) ile piridinik N (N-6) arasındaki redoks tepkimesi. N içeren fonksiyonel grupların redoks tepkimeleri proton içerdiği için psödokapasitans asidik elektrolitlerde düşük pozitif potansiyellerde gözlenir. Alkali çözeltiler proton içermemesine rağmen, örneğin potasyum iyonlarını içeren redoks tepkimeleri gerçekleştiği için bu koşulda kayda değer psödokapasitans hala elde edilebilmektedir. O-içeren fonksiyonel gruplarla karşılaştırıldığında N-içeren fonksiyonel grupların redoks tepkimeleri hem daha karardır, hem de çevrim esnasında kapasitans düşüşü daha düşük seviyededir. Ancak, N-içeren fonksiyonel gruplar nötr elektrolitler ve sulu olmayan elektrolitlerde psödokapasitans ortaya koyamazlar (Salunkhe vd. 2014).



Şekil 2.31 Grafendeki yükseltgenme-indirgenme tepkimeleri (Salunkhe vd. 2014)

Azot katkılı indirgenmiş grafen oksit (NrGO) süperkapasitör uygulaması için en çok incelenen azot katkılı grafen türevidir. NrGO sentezi genel olarak GO'nin azot kaynağı olarak kullanılan moleküller ile hidrotermal ortamda tepkimeye girmesi sonucu elde edilmektedir. NrGO yapısında azot atomlarının katkılanmasını sağlayan azot kaynağı olarak da ifade edilen bileşikler aynı zamanda GO yapısında bulunan oksijenli fonksiyonel grupların da giderilmesinden sorumlu olan indirgeyici ajan rolünü de üstlenmektedirler. Bu nedenle hidrotermal koşulda hem azot atomları ile katkılanma hem de deoksijenasyon prosesi tek basamakta birlikte gerçekleştirilmektedir.

Çizelge 2.6'da literatürde GO'nin farklı azot katkıları ile katkılanması sonucunda hazırlanmış NrGO yapılarının süperkapasitör uygulamasına yönelik elektrokimyasal performansları sunulmuştur. Literatürdeki çalışmalar NrGO temelli örneklerinde rGO nanotabakalarına benzer şekilde kullanılan GO kimyasal yapısı ve fiziksel özellikleri (çap, kalınlık vb.), azot kaynağının türü, indirgenme koşulları (sıcaklık, basınç, tepkime süresi, azot kaynağı miktarı), azot içeriği ve azot atomlarının bağlanma şekli gibi parametrelere bağlı olarak birbirlerinden farklı performansa sahip olduklarını göstermektedir. Bununla birlikte NrGO temelli örneklerin, rGO temelli eşdeğerleri

(çizelge 2.5) ile karşılaştırıldığında daha üstün elektrokimyasal performansa sahip oldukları gözlenmiştir. Bu performans artışı birkaç temel faktörle ifade edilebilir. Bunlardan birincisi, hidrotermal koşullarda azot kaynağı ile indirgenme prosesi sonucunda elde edilen örneklerin oksijenli fonksiyonel grup içeriğinin daha düşük bir başka deyişle C/O oksijen oranının daha yüksek olması ve buna bağlı olarak elde edilen grafen yapısının π -ağının daha iyi restore olmasıdır. İkincisi azot ile katkılanma grafen tabakalarının aromatik halkalarının elektron yoğunluğunu artırarak iletkenliği yükseltir. Üçüncüsü azot ile katkılanma prosesi elektrot malzemesinin sulu elektrolitler ile ıslanabilirliğini artırır. Dördüncüsü ise pirolitik ve piridinik fonksiyonel gruplar psödokapasitif etkileri ile elektrot malzemesinin kapasitansına katkı sağlarlar.

Çizelge 2.6 Literatürdeki NrGO temelli bazı elektrot malzemelerinin elektrokimyasal performansları

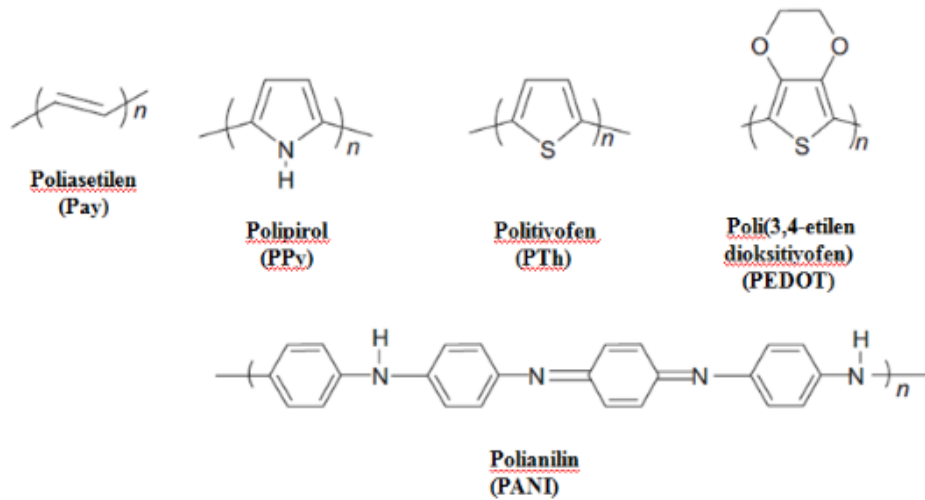
Çalışma	Azot Kaynağı	Elektrot Konfigürasyonu	Elektrolit	Spesifik Kapasitans (F/g)	Döngü Kararlılığı
Du vd. 2013	Amonyak	Üçlü (CK)	1 M H ₂ SO ₄	233 F/g (0.5 A/g)	~100% (1300 döngü)
Cao vd. 2013	Amonyum Bikarbonat	İkili	5 M KOH	170 F/g (0.5 A/g)	96.4% (10000 döngü)
Guo vd. 2013	Üre	Üçlü	6 M KOH	308 F/g (3 A/g)	92% (1200 döngü)
Wang vd. 2014b	Etilendiamin	Üçlü	6 M KOH	197 F/g (0.5 A/g)	98% (5000 döngü)
Kumar vd. 2014	Hidrazin hidrat	Üçlü	1 M H ₂ SO ₄	242 F/g (2 mA/cm ²)	-
Wang vd. 2014c	Amonyum oksalat	İkili	1 M H ₂ SO ₄	242 F/g (1 A/g)	97.6% (5000 döngü)
Liu vd. 2016a	Hekzametilentetramin	İkili	6 M KOH	205.3 F/g (0.1 A/g)	92.5% (3500 döngü)
Śliwak vd. 2017	Amitrol	Üçlü	6 M KOH	239 F/g (0.2 A/g)	92% (5000 döngü)
Lee vd. 2017	3-4 diaminopiridin	Üçlü (CK)	1 M H ₂ SO ₄	214 F/g (0.1 A/g)	>100% (10000 döngü)

Heteroatom katkılama sadece grafen malzemelerinin elektrot kapasitanslarını artırmakla kalmaz, ayrıca psödokapasitif metal oksitlerin çekirdeklenmesi ve bağlanması için aktif

kısımlar sağladığı için metal oksitlerin grafen üzerine uniform ve bol miktarda yüklenmesine de olanak tanır. Bu nedenle NrGO yapıları tez çalışması kapsamında Ag gibi metal ve Fe₃O₄ gibi metal oksit nanotaneceklerin sentezi için destek malzemesi olarak da kullanılmıştır.

2.2.8 İletken polimerler

İletken polimerler bir başka deyişle sentetik metaller ilk kez 1977 yılında, Alan MacDiarmid, Hideki Shirakawa ve Alan Heeger tarafından poliasetilenin (PAC) iyotla katkılanmasıyla iletkenliğinin 10 milyon kat artması sonucunda keşfedilmiştir. İletken polimerler, metal ve yarı iletkenlere benzer elektriksel ve optik özelliklere sahipler ve geleneksel polimerler gibi kolay sentezlenebilirler. Bu üstün özellikler iletken polimerlerin, pil teknolojisi, fotovoltaiik cihazlar, mikroelektronik endüstrisi ve biyolojik alanda olmak üzere geniş bir uygulama alanına sahip olmasını sağlamıştır. İletken polimerler organik zincirlerinin ardışık olarak dizilmiş çift ve tek bağlı sp² hibritleşmiş atomlardan oluşmuş olması nedeniyle benzersizlerdir. Bu ardışık tek ve çift bağlardan oluşan kimyasal yapı sayesinde iletken polimerler metalik ya da yarıiletken özelliklerine sahip olabilmektedir. Tipik iletken polimerler, polianilin (PANI), poliasetilen (PAC), polipirol (PPy), poli(3,4-etilen dioksitiyofen) (PEDOT), politiyofen (PTh) ve onun türevleridir. Yaygın olarak kullanılan iletken polimerlerin kimyasal yapıları Şekil 2.32’de gösterilmiştir (Guimard vd. 2007, Çıplak 2013).



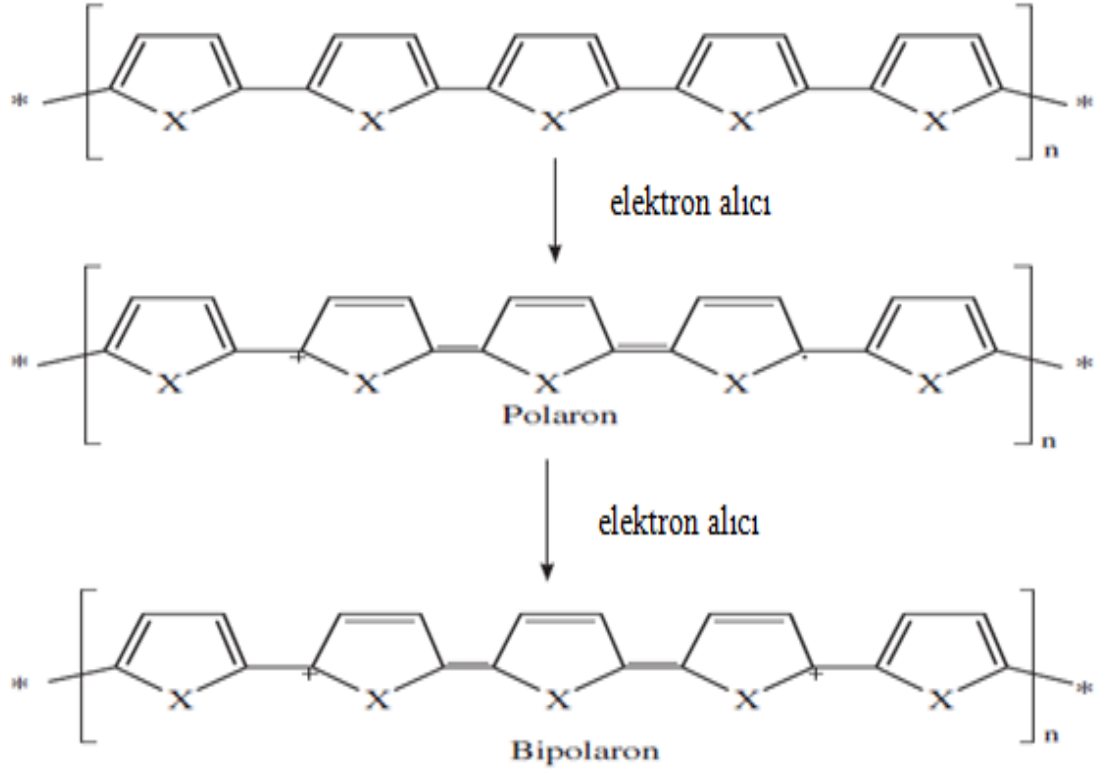
Şekil 2.32 Yaygın olarak incelenen iletken polimerlerin kimyasal yapıları (Guimard vd. 2007)

Yüksek iletkenlik halini sağlamak için iletken polimerler katkılanmalıdır. Katkılama kavramı iletken polimerleri geleneksel polimerlerden ayıran temel özeliştir. Katkılama prosesi ile iletkenliği 10^{-10} - 10^{-5} S cm⁻¹ aralığında olan bir organik polimerin iletkenliği çok büyük bir artış sonucunda metalik iletkenlik bölgesine (10^4 S cm⁻¹) ulaşır. Katkılayıcı kimyasal bileşenlerin düşük miktarlarda kullanılması, polimerin elektronik, manyetik, optik ve yapısal özelliklerini belirgin şekilde değiştirir. Katkılama işlemi tersinir bir olaydır ve polimer zinciri üzerindeki bozunma etkisi ya çok zayıftır ya da hiç yoktur. Katkılama nötral polimerin yükseltgenmesi (p-tipi katkılama) ya da indirgenmesi (n-tipi katkılama) ve sırasıyla zıt anyon ya da katyon sağlanması işlemidir. Çizelge 2.7’ de yaygın iletken polimerlerin iletkenlikleri ve katkılanma şekilleri verilmiştir (MacDiarmid 2001, Guimard vd. 2007, Çıplak 2013).

Çizelge 2.7 Yaygın iletken polimerlerin iletkenlikleri ve katkılanma şekilleri (Guimard vd. 2007)

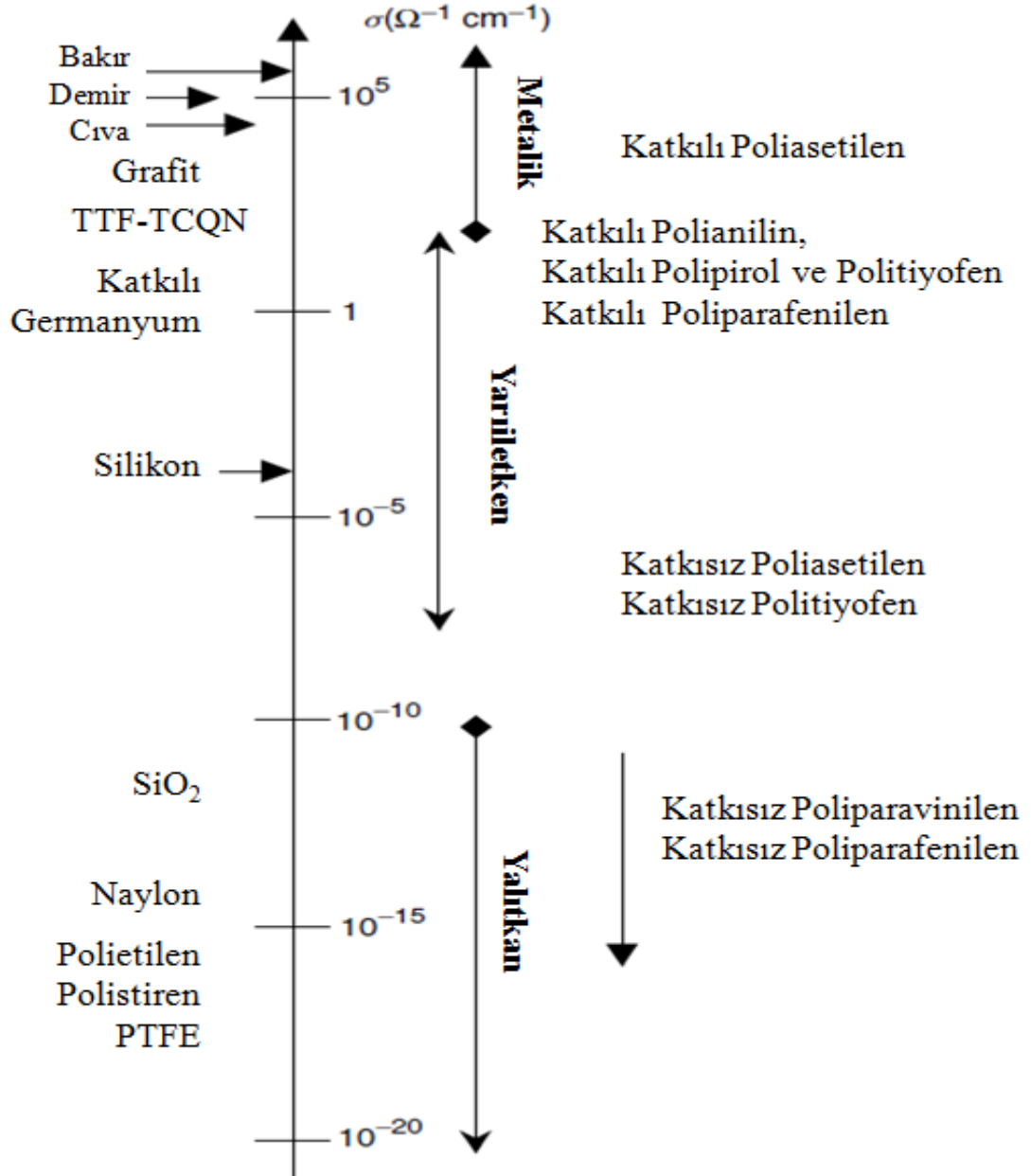
İletken Polimer	Maksimum İletkenlik (S/cm)	Katkılanma Şekli
Poliasetilen (PA)	200-1000	n,p
Poliparafenilen (PPP)	500	n,p
Poliparafenilen sülfid (PPS)	3-300	p
Poliparavinilen (PPv)	1-1000	p
Polipirol (PPy)	40-200	p
Politiyofen (PT)	10-100	p
Poliizotiyonaften (PITN)	1-50	p
Polianilin (PANI)	5	n,p

Katkılama ile yüklü iletken polimer iskeleti ile zıt iyonlar arasındaki yakın ilişki nedeniyle net yükü sıfır olan bir iletken polimer sistemi oluşur. Bu proses yüklü polaronlar (radikal iyonlar gibi) ya da bipolaronlar (dikasyonlar ya da dikasyonlar gibi) halinde yük taşıyıcılarının polimer yapısına girişini sağlar (Şekil 2.33). Nötral iletken polimerler, $0.1-10^4$ S/cm iletken hallerine protonasyon ya da redoks tepkimeleri yolu ile getirilirler.



Şekil 2.33 İletken polimerde yükseltgenme (p tipi katkılama) ile oluşan polaron ve bipolaron yapısı X = S, N ya da O (Guimard vd. 2007)

Tekrarlayan birimdeki elektronların, komşu birimin çekirdeğine doğru çekilmesi zincir boyunca ve zincirler arasında yük hareketliliğine neden olur. Yük taşıyıcılarının konjuge iletken polimer iskeleti boyunca sıralı hareketi elektriksel iletkenliği üretir. Bunun sonucunda polimerin iletkenliği katkılanmamış haline göre çok üst düzeylere ulaşır. Şekil 2.34 'de iletken polimerlerinin katkılanma sonrası iletkenliklerindeki değişim ve yaygın olarak kullanılan malzemelerle iletkenliklerinin karşılaştırılması verilmiştir (Guimard vd. 2007, Çıplak 2013).



Şekil 2.34 İletken polimerlerinin katkılanma sonrası iletkenliklerindeki değişim ve yaygın olarak kullanılan malzemelerle iletkenliklerinin karşılaştırılması (Moliton ve Hiorns 2004)

Günümüze değin iletken polimerler kendilerine özgü özellikleri nedeniyle umut vaat eden psödokapasitif elektrot malzemeleri olarak görülmüşlerdir. PANI, PPy ve PTh süperkapasitör uygulaması konusunda önemli iletken polimerlerdir. İyi iletkenlik, esneklik, düşük maliyet ve kolay sentezlenebilme gibi avantajları nedeniyle bu malzemeler kullanılarak süperkapasitör elektrotları hazırlanmaktadır. Pek çok araştırmacı bu iletken polimer elektrotlarının elektrokimyasal performanslarının geliştirilmesi ve iletken polimerlerin özelliklerinin daha üst seviyeye çıkarılması

konularında çalışmaktadır. Süperkapasitör uygulaması konusunda bu üç temel iletken polimerler türünün avantaj ve dezavantajları Çizelge 2.8’de özetlenmiştir (Meng vd. 2017, Raza vd. 2018, Baptista vd. 2019).

Çizelge 2.8 PANI/PPy/PTh temelli iletken polimerlerin süperkapasitör uygulaması konusunda avantaj ve dezavantajları

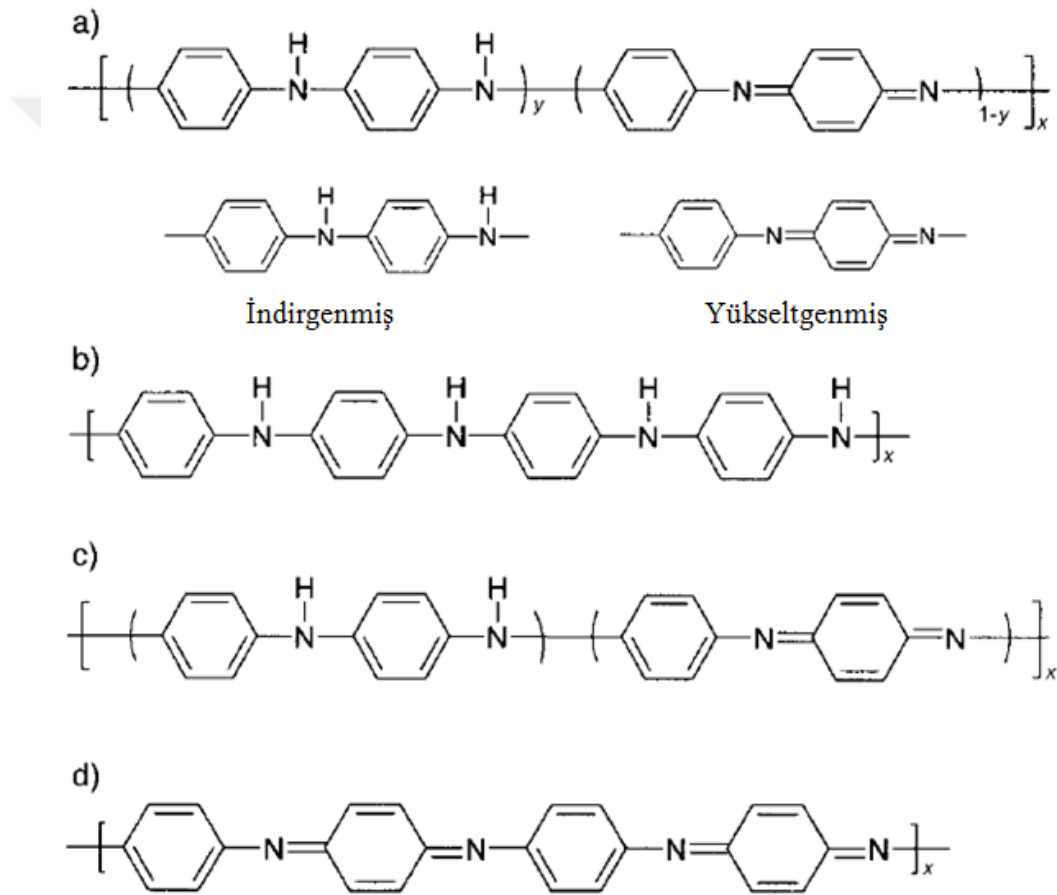
İletken Polimer	Avantajlar	Dezavantajlar
PANI	• Esneklik • Geniş spesifik kapasitans aralığı • Kolay sentezlenebilme • Kolay katkılanma/dedoplanma • Yüksek teorik spesifik kapasitans • Kontrol edilebilir iletkenlik	• Spesifik kapasitans sentez koşullarına çok bağlı • Düşük döngü kararlılığı • Sadece proton tipi elektrolitler için uygun olma
PPy	• Esneklik • Kolay sentezlenebilme • Birim hacimde yüksek spesifik kapasitansa sahip olma • Yüksek döngü kararlılığı • Nötr elektrolitlerde kullanılabilme	• Katkılanma ve dedoplanmasının güç olması • Birim kütle başına düşük spesifik kapasitans
PTh	• Esneklik • Kolay sentezlenebilme • İyi döngü kararlılığı	• Düşük iletkenlik • Düşük spesifik kapasitans

Bu iletken polimerler arasında anilin monomerinin farklı yaklaşımlar uygulanarak polimerizasyonu ile kolaylıkla sentezlenebilen PANI, ayrıca basit asit/baz katkılanma/dedoplanma kimyasına ve çevresel kararlılığa sahiptir. Bu nedenle psödokapasitör elektrotları için en umut vaad eden aktif malzemeler arasında gelmektedir.

Polianilin;

Polianilin ilk kez 1834 yılında Runge tarafından keşfedilmiştir ve anilin siyahı (aniline black) olarak adlandırılmıştır. Polianilin indirgenmiş benzoid birimleri ve oksitlenmiş quinoid birimlerinden oluşan bir karışık oksidasyon hali polimeridir. Şekil 2.35’de polianilin tekrarlayan birimlerinin ve farklı oksidasyon hallerinin kimyasal yapıları

verilmiştir. Ortalama yükseltgenme haline göre ($y=1$) tamamen indirgenmiş polimer (leucoemeraldine), ($y=0,5$) yarı yükseltgenmiş polimer (emeraldin) ve ($y=0$) tamamen yükseltgenmiş polimer (pernigraniline) halinde bulunurlar. Emeraldin bazı oda sıcaklığında yüksek kararlılığa sahip olması nedeniyle polianilin'in en yararlı formudur. Ayrıca emeraldin bazı asidik ortamda redoks olmayan bir tepkime yoluyla katkılanarak emeraldin tuzuna dönüşür. Diğer taraftan leucoemeraldine kolaylıkla yükseltgenirken, pernigraniline kolaylıkla bozunur (MacDiarmid 2001, Molopo vd. 2012, Çıplak 2013).



Şekil 2.35 a) Polianilin'in tekrarlanmış indirgenmiş ve yükseltgenmiş tekrarlayan birimlerden oluşan kimyasal yapısı, b) tamamen indirgenmiş polimer, c) yarı-yükseltgenmiş polimer, d) tamamen yükseltgenmiş polimer (MacDiarmid 2001).

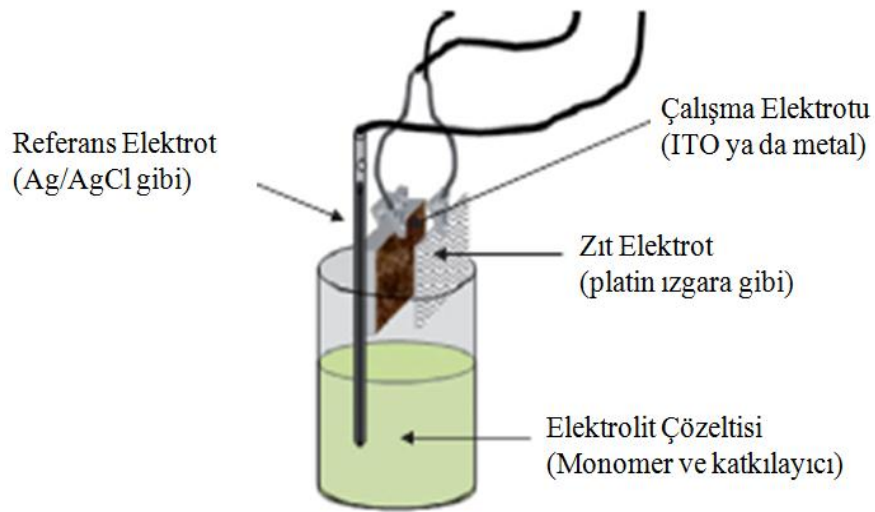
Polianilin'in ısı kararlılığı diğer iletken polimerlere göre çok daha fazladır. İşlenebilirliği ve iletkenliği de oldukça iyidir. Ekonomik bakış açısından da polianilin diğer iletken polimerlere göre daha üstündür. Bunun nedeni anilin monomerinin diğer

monomerlere göre daha ucuz olmasıdır. Ayrıca sentezlenmesi kolaydır ve özellikleri kolaylıkla ayarlanabilir (Bhadra vd. 2009, Çıplak 2013).

Polianilin sentezi;

İletken polimerlerin sentezlenmesi için monomerlerin elektrokimyasal olarak yükseltgenmesi ve kimyasal sentez gibi bazı yaygın sentez yöntemleri uygulanabilmektedir. Bazı istisnalarda enzim katalizli polimerizasyon ve fotokimyasal olarak başlatılmış polimerizasyon gibi yaygın olmayan yöntemler de kullanılabilmektedir.

Elektrokimyasal Polimerizasyon; elektrokimyasal sentez iletken polimer sentezinde yaygın olarak uygulanan bir yöntemdir. Elektrokimyasal polimerizasyon sistemi monomer çözeltisi içerisindeki bir üçlü elektrot konfigürasyonu (çalışma, zıt ve referans elektrotlar), uygun bir çözücü ve elektrolitten (katkılayıcı) oluşmaktadır (Şekil 2.36). Bu düzenekte akım çözücü içerisinde geçer ve pozitif yüklü çalışma elektrodu ya da anot üzerinde elektrokaplama olayı gerçekleşir. Çalışma elektrodu yüzeyindeki monomerler yükseltgenerek radikal katyonları oluştururlar. Radikal katyonlar diğer monomerler ile tepkimeye girerek elektrot yüzeyinde çözünmeyen polimer zincirlerini oluştururlar (Guimard vd. 2007, Çıplak 2013).



Şekil 2.36 Elektrokimyasal sentezde üçlü elektrot düzeneği: Monomer ve elektrot çözeltisine batırılmış referans, çalışma ve zıt elektrotlar (Guimard vd. 2007)

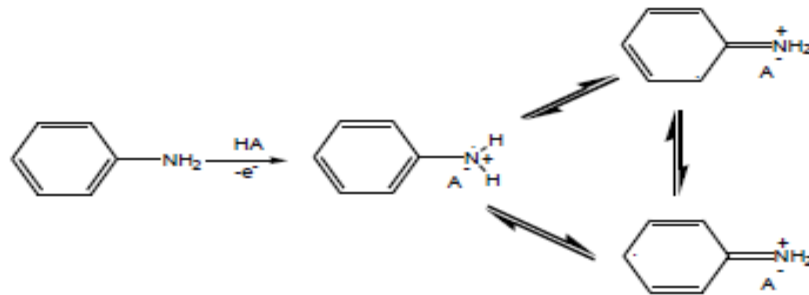
Kimyasal polimerizasyon; kimyasal polimerizasyon ile PANI sentezinde tepkimenin başlaması için öncelikle monomerlerin yükseltgenmesi gerekir. Bu amaçla bazı yükseltgen bileşenler kullanılmaktadır. Bunların arasında amonyum persülfat $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ ve demir klorür (FeCl_3) yaygın olarak kullanılan yükseltgen ajanlardır. Bunların dışında hidrojen peroksit (H_2O_2), seryum (IV) sülfat $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2]$ ve potasyum dikromat $[\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7]$ gibi kimyasal bileşenlerde yükseltgen olarak kullanılabilir. Kimyasal polimerizasyonun gerçekleşmesi için asidik koşullar ($\text{pH} < 3$) gereklidir. Asidik koşullar anilin monomerinin su içerisinde çözünmesini ve aşırı miktarda istenmeyen yan ürünlerin dışında katkılı emeraldin tuzunun sentezlenmesini sağlar. Polimerizasyon süresi boyunca başlangıç malzemeleri olarak kullanılan monomerler düşük molekül ağırlıklı oligomerleri oluştururlar. Monomerlerin yükseltgendiği potansiyellerden daha düşük potansiyellerde düşük molekül ağırlıklı oligomerler daha ileri bir yükseltgenme sonucunda polimerleri oluştururlar (Molopo vd. 2012, Çıplak 2013).

Polianilin polimerizasyonunun mekanizması;

Anilinin kimyasal polimerizasyonu radikal polimerizasyonu üzerinden gerçekleşmektedir.

1. Basamak: Monomerin Yükseltgenmesi

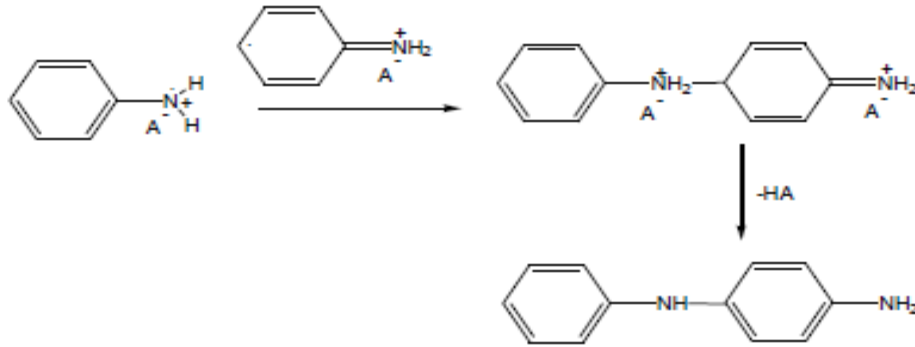
Bu başlangıç aşamasında anilinin yükseltgenmesi yoluyla üç farklı rezonan formunda bulunabilen radikal katyonu oluşur (Şekil 2.37). Bu basamak anilin polimerizasyon tepkimesinin en yavaş aynı zamanda hız belirleyici aşamasıdır.



Şekil 2.37 Anilinin polimerizasyonunda monomerin yükseltgenmesi (Molopo vd. 2012)

2. Basamak: Radikal birleşmesi ve yeniden-aromatikleştirme

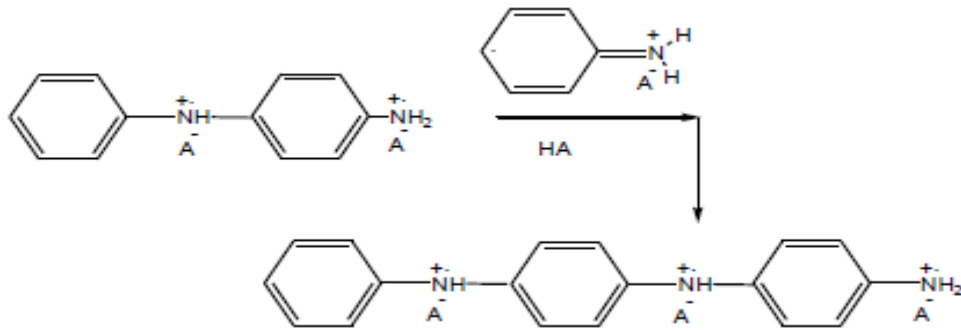
N- ve para- radikal katyonlarının baş-kuyruk birleşmesi ile dikatyonik dimer bileşenleri oluşur. Bu dimer daha sonra nötr hale dönmesine ve p-aminodifenilamin (PADPA) adı verilen bir ara ürün oluşturmaya neden olan yeniden aromatikleştirme prosesine uğrar. Bu proses sırasında yapıdan iki adet proton ayrılır (Şekil 2.38).



Şekil 2.38 Anilinin polimerizasyonunda radikal birleşmesi ve yeniden-aromatikleştirme prosesleri (Molopo vd. 2012)

3. Basamak: Zincir ilerlemesi

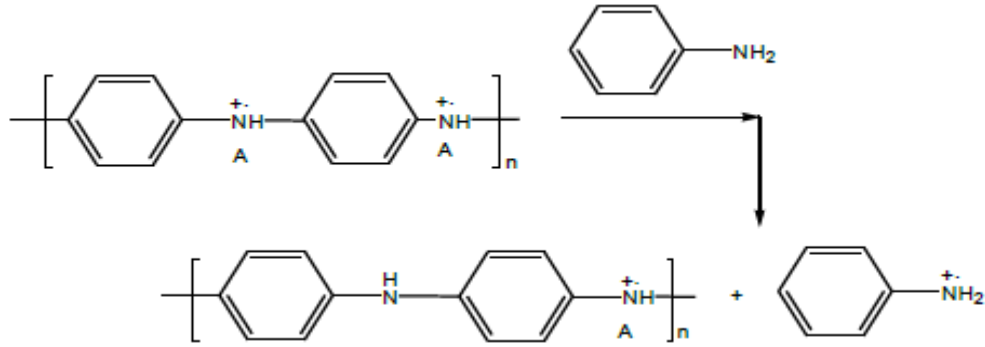
Polianilinin kimyasal sentezi süresince zincir ilerlemesi basamağında, başlangıç ürünü Şekil 2.39 'da gösterilen tamamen yükseltgenmiş pernigranilin tuzudur.



Şekil 2.39 Anilinin polimerizasyonunda zincir ilerlemesi basamağı (Molopo vd. 2012)

4. Basamak: Pernigranilin tuzunun emeraldin tuzuna indirgenmesi

Reaksiyon karışımındaki tüm yükseltgen bileşen harcandığı zaman 3. Basamakta elde edilen pernigranilin tuzu tepkimeye girmeyen anilin monomerleriyle indirgenerek yeşil renkli emeraldin tuzunu oluşturur (Şekil 2.40).

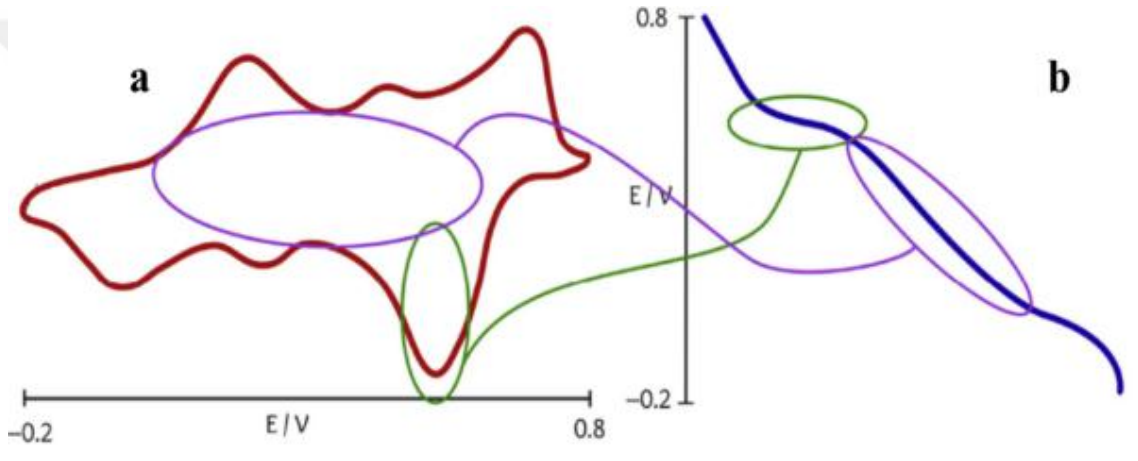


Şekil 2.40 Anilinin polimerizasyonunda pernigranilin tuzunun emeraldin tuzuna indirgenmesi (Molopo vd. 2012)

Polianilinin katkılanması;

Polianilinin katkılanması, emeraldin bazının HCl gibi sulu protonik asitlerle tepkimesi sonucunda gerçekleşir (Şekil 2.41). Katkılanma işleminde imin gruplarının azot atomları kısmen ya da tamamen protonlanarak ilgili tuzları verir. Polimerik bazın protonlanma derecesi yükseltgenme haline ve sulu asitin pH'ına bağlıdır. Emeraldin bazındaki imin azotlarının tamamen protonlanması sulu HCl ile gerçekleşir ve HCl çözeltisinin pH'ına bağlı olarak iletkenlikte 10¹⁰ kadar artış gözlenir (MacDiarmid 2001, Çıplak 2013).

(yalıtkan) ve protonlanmış emeraldin (iletken) redoks geçişi, p-benzokinon ve hidrokinon geçişi, ve emeraldin ile pernigranilin arasındaki redoks geçişleridir (Şekil 2.43). Voltamogramdaki bu redoks pikleri PANI'nin psödokapasitif performansını ortaya koymaktadır. Literatürdeki PANI süperkapasitörlerini içeren çoğu çalışma esas olarak PANI temelli elektrotların 0.8-1.0 V potansiyel aralığında şarj-deşarj prosesini gerçekleştirdiğini ortaya koymaktadır. Potansiyel aralığı 0.6 V'tan daha düşük olan PANI temelli süperkapasitörler, süperkapasitör uygulamasına yönelik çok düşük enerji yoğunluğuna sahip oldukları için pratik önemleri bulunmamaktadır (Eftekharı vd. 2017).

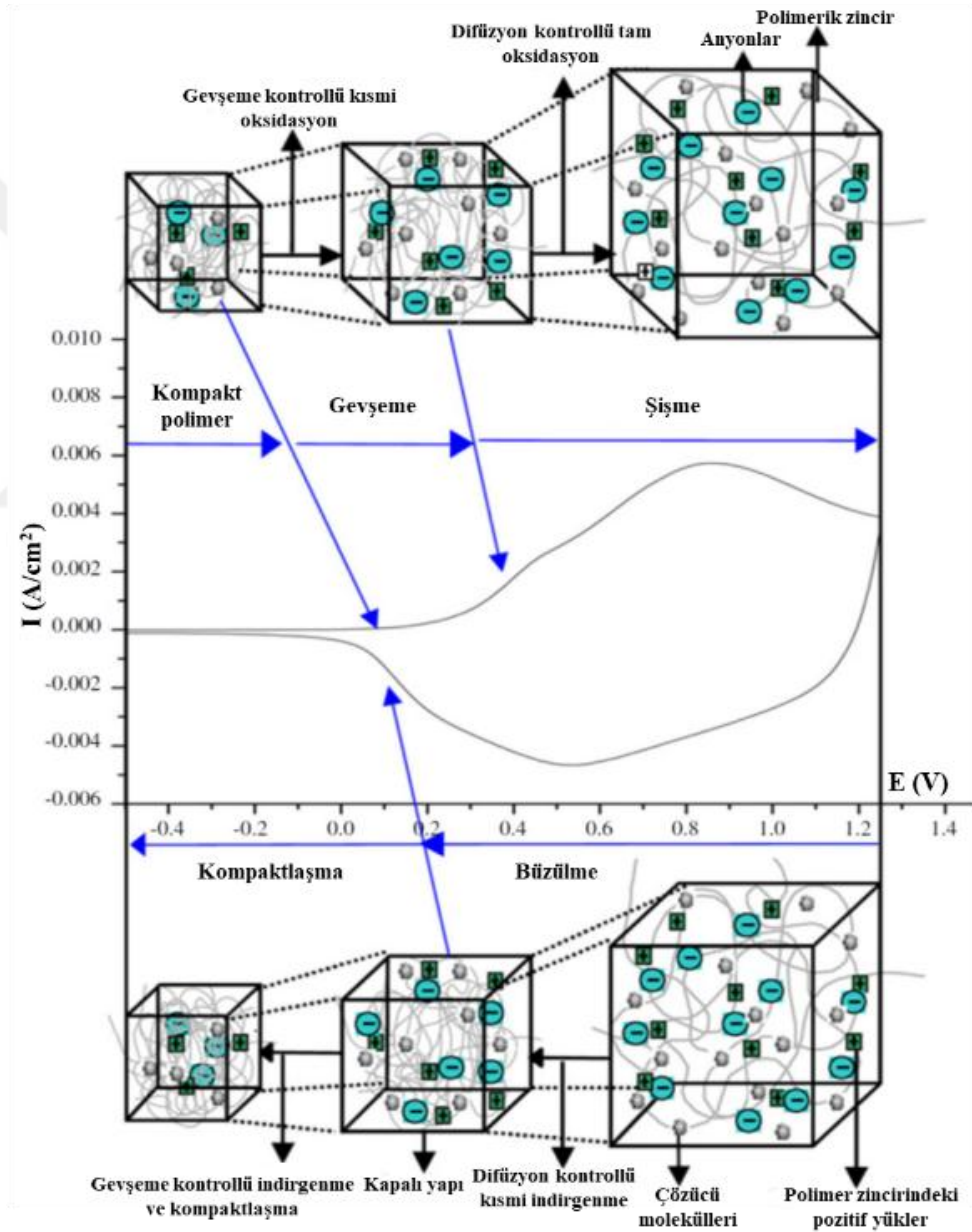


Şekil 2.43 Tipik bir PANI elektrotunun a) dönüşümlü voltamogramı b)deşarj eğrisi (Eftekharı vd. 2017)

PANI, diğer iletken polimerler gibi saf hallerinde özellikle pratik uygulamalar için ihtiyaç duyulan spesifik kapasitans ve elektrokimyasal özelliklere sahip değildir. Bunun başlıca nedenleri saf PANI'nın sahip olduğu nispeten daha düşük elektrik iletkenliği ve morfolojik özellikleridir. Saf PANI ele alındığında PANI iletkenliği inorganik asidik ortamda (HCl) katkılanma durumunda kayda değer miktarda artırılabilir. Bu koşullarda üretilen polimerik yapının morfolojisi döngü kararlılığının azalmasına yol açmaktadır. Diğer taraftan zayıf organik asitler ile katkılanan PANI daha iyi morfolojik özelliklere sahipken, daha düşük iletkenliğe sahiptir (Yan vd. 2013, Baptista vd. 2019).

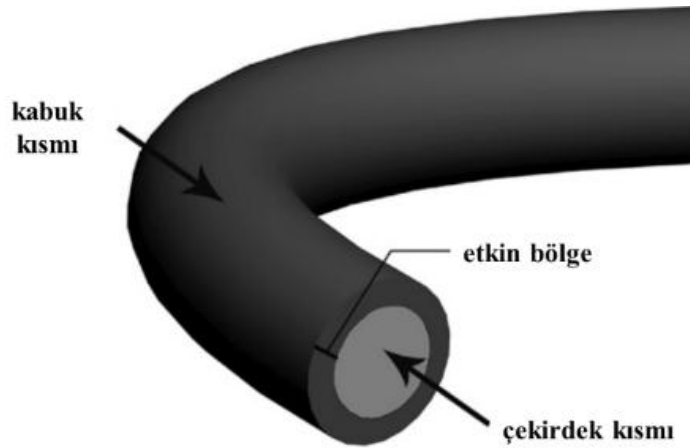
PANI ve diğer iletken polimerlerin sahip olduğu bir başka önemli dezavantaj iletken polimerlerin tekrarlı döngüler sonucunda uğradıkları şişme/büzülme prosesinin

elektrotun yapısal olarak bozunmasına neden olarak döngü kararlılığını önemli ölçüde düşürmesidir (Şekil 2.44). Bu nedenle kararlı iletken polimer elektrotları için gerçekçi bir yapısal tasarım son derece büyük önem arz etmektedir. İletken polimerlerin gözenekli, rijit omurgalarla entegre edilmesi etkin bir yaklaşımdır. Bu konuda literatürde gerçekleştirilmiş olan çalışmalar iletken polimerlerin karbon, metal ve metal oksit malzemeler ile hibritleştirilmesi neticesinde elektrokimyasal performanslarının önemli ölçüde artış sergilediğini göstermektedir (Yan vd. 2013).



Şekil 2.44 Bir iletken polimerin (p3-MTh) şişme/büzülme prosesi adımlarının dönüşümlü voltamogram üzerinde şematik gösterimi (Ibanez vd. 2018)

PANI elektrotlarının elektrokimyasal performansları için, morfolojik özellikler en az iletkenlik kadar büyük önem taşımaktadır. Li vd. 2009 H_2SO_4 elektrolitinde elektrokimyasal olarak kazırladıkları PANI için teorik maksimum spesifik kapasitans değerinin yaklaşık olarak 2000 F/g olduğunu belirlemişlerdir. Gerek bu çalışmada gerekse literatürdeki diğer çalışmalarda bu teorik değer çok gerisinde performanslar elde edilmektedir. Teorik ve deneysel çalışmalar arasındaki bu büyük farkın temel nedeni saf PANI'nın sahip olduğu morfolojik özelliklerdir. Şekil 2.45'te süperkapasitör uygulaması için işletilen saf PANI elektrotunun çekirdek-kabuk modeli verilmiştir. Bu model doğrudan elektrolit içerisindeki katkılایıcıların (zıt anyonların) difüzyonundan etkilenmektedir. PANI'in redoks tepkimeleri sırasında hız kısıtlayıcı basamak bu iyonların difüzyonudur. CV analizinde tarama hızının azaltılması ya da GSD analizinde akım değerinin azaltılması PANI içerisine ve dışına difüzlenen iyon miktarını artırdığı için PANI kapasitansını artırmaktadır. Modelde siyah renkli dış kabuk zıt anyonların giriş/çıkışının bir başka deyişle enerji depolama prosesinin gerçekleştiği etkin bölgeye karşılık gelmektedir. Gri renkli çekirdek ise şarj/deşarj prosesinden etkilenmeyen her hangi bir değişikliğin gerçekleşmediği bölgeye karşılık gelmektedir. Bu nedenle gri renkli çekirdek kapasitansa katkı sağlamazken, sadece elektrolitin difüzlenebildiği siyah kabuk kısmı kapasitans üretebilmektedir. Siyah kısmın, tüm PANI nanofiberine oranı, PANI yapısında kapasitans üretme oranını vermektedir (Li vd. 2009).



Şekil 2.45 Yük depolamada kullanılan PANI elektrodu için çekirdek-kabuk modeli (Li vd. 2009)

Tez çalışması kapsamında incelenmiş olan PANI temelli nanokompozitlerin başında literatürde de yaygın olarak incelenmekte olan rGO içeren PANI nanokompozitleri

gelmektedir. Bu nanokompozitler yukarıda verilmiş olan GO-PANI nanokompozitlerine benzer şekilde farklı yaklaşımlar uygulanarak farklı fiziksel ve morfolojik özelliklere sahip olacak şekilde hazırlanabilmektedir.

Bu yöntemlerin birisi GO yapısının bir indirgeyici ajan yardımıyla indirgenmesi sonucu elde edilmiş olan rGO sulu dispersiyonu ile ayrı bir ortamda hazırlanmış olan PANI polimerik yapısının sulu dispersiyonlarının birbirleri ile ultrasonikasyon gibi bir yöntem yardımıyla karıştırılması sonucunda rGO tabaklarının yüzeyinin PANI yapısı ile kaplanmasıdır.

Örneğin, Wu vd. 2010, PANI nanofiber (0.3 mg/mL) ve hidrazin hidrat ile indirgenerek hazırlanmış rGO (0.2 mg/mL) eş hacimli sulu dispersiyonlarının ultrasonikasyon yardımıyla karıştırılması ile rGO-PANI nanokompozitini hazırlamışlardır. İkili elektrot konfigürasyonu ile gerçekleştirilen elektrokimyasal ölçümlerde hücre spesifik kapasitansını rGO, PANI nanofiber ve rGO-PANI nanokompozitleri için 0.3 A/g akım yoğunluğu değerinde sırasıyla 57 F/g, 214 F/g ve 210 F/g olarak belirlemişlerdir. Diğer taraftan 3 A/g'da 800 döngü sonunda PANI nanofiber ve rGO-PANI nanokompozitleri için döngü kararlılığı değerlerinin sırasıyla 71% ve 79% olduğunu saptamışlardır. Kompozit için artan döngü kararlılığının rGO tabakalarının döngü sırasında PANI polimerik yapısının şişme ve büzülmesini zayıflatmasından ileri geldiğini ortaya koymuşlardır.

İki basamaklı bu yöntem GO-PANI nanokompozitine benzer şekilde daha büyük PANI yapıları içerdiğinden, nispeten yığın PANI özeliğine sahip kompozit yapıları elde edilir. rGO ve PANI arasındaki etkileşim de sınırlı seviyede olduğu için spesifik kapasitansı ve döngü kararlılığı daha düşük olan elektrot malzemeleri elde edilmektedir.

rGO-PANI kompozitinin sentezi için uygulanan yaklaşımlardan bir diğeri ise ilk basamakta GO yüzeyinde anilin monomerinin polimerizasyonu ile GO-PANI yapısının elde edilmesi, ikinci basamakta bir indirgeyici ajan yardımıyla kompozitteki GO yapılarının indirgenmesidir. Ancak sentezin ikinci basamağında GO ile birlikte PANI'nin

iletken emeraldin tuzu da indirgenmiş olduğu için üçüncü basamakta rGO-PANI örneği asidik ortamla etkileştirilerek yeniden katkılanır.

Li vd. 2013b, farklı GO ve PANI sulu dispersiyonlarının manyetik ve ultrasonik olarak karıştırılması, hazırlanan karışımdaki GO yapısının hidrazin hidrat ile kimyasal olarak indirgenmesini ve rGO tabaklarının yüzeyindeki PANI'nin asidik olarak yeniden katkılanmasını temel alan bir üç basamaklı sentez yaklaşımını uygulamışlardır. Camsı karbon (CK) elektrotunun rGO-PANI kompoziti ile kaplanması ile hazırlanan çalışma elektrotunu içeren üçlü elektrot sistemini temel alan ölçümlerde, nanokompozitin 257 F/g spesifik kapasitansa (0.1 A/g) ve 98% döngü kararlılığına (1000 döngü) sahip olduğunu belirlemişlerdir. Nanokompozitin aynı koşullarda saf rGO'dan (138 F/g) daha üstün elektrokimyasal performansa sahip olduğunu belirlemişlerdir.

Bu yöntemde anilin monomerinin polimerizasyonu oksijenli gruplarca zengin GO yüzeyinde gerçekleştirildiği için hazırlanan PANI ile GO arasındaki etkileşim daha kuvvetli, ayrıca anilin monomerinin miktarına bağlı olarak GO yüzeyindeki polimerik film kalınlığı daha incedir. Bu nedenle rGO ve PANI'nin doğrudan karıştırıldığı ilk yönteme göre özellikle döngü kararlılığı daha yüksektir. Diğer taraftan, polimerizasyon sonrası GO-PANI yapısının indirgenmesi ile rGO-PANI eldesi, emeraldin tuzunun da düşük iletkenliğe sahip emeraldin bazına dönüşümüne yol açması ek olarak bir yeniden katkılama ve saflaştırma işlemini gerektirmektedir. Bu tekrarlı işlemler proses süresi ve maliyetini artırmanın yanında, hazırlanan PANI yapısında zarar görmesine neden olabilmektedir.

rGO-PANI sentezinde literatürde uygulan bir başka önemli yaklaşım ise yüzeyi modifiye edilmiş rGO ya da GO nanotabakalarının yüzeylerinde anilin monomerinin polimerizasyonudur. Sülfonlama gibi yaygın olarak rGO nanotabakaları için uygulanan modifikasyon tekniği rGO tabakalarının suda dağılılabilirliğini artırır ayrıca iletkenliğinin grafit ile benzer seviyede olmasını sağlar. Ayrıca grafen yapısındaki sülfonik gruplar asidik doğaları nedeniyle PANI'nin katkılanmasına yardımcı olurlar.

Li vd. 2013c, sülfonlanmış rGO yüzeyinde anilin:GO (8:1-1:1) oranlarında anilin monomerinin HCl katkılıyıcı asidi yardımıyla polimerizasyonu ile srGO-PANI nanokompozitini hazırlamışlardır. Sülfonlama işlemi ile daha geniş yüzey alanına sahip rGO yüzeyinin polimerik yapı ile daha homojen olarak kaplanmasını amaçlamışlardır. Üçlü elektrot konfigürasyonunda gerçekleştirdikleri ölçümlerde 0.5 A/g akım yoğunluğu değerinde srGO, srGO-PANI (1:8), srGO-PANI (1:4) ve srGO-PANI (1:1) örnekleri için kapasitans değerlerini sırasıyla 125 F/g, 342 F/g, 435 F/g ve 410 F/g olarak belirlemişlerdir.

rGO tabakalarının modifikasyonunu temel alan bir diğer yaklaşım ise, rGO ile PANI'in kovalent olarak bağlanmasıdır. PANI ve grafen tabakalarının kovalent bağlanmasındaki temel amaç kompozit bileşenleri arasındaki etkileşimi en üst düzeye çıkarmaktır. Kovalent modifikasyon bir azotlu bileşik ile GO yapısında amin gruplarının oluşumunu temel almaktadır. Amin grupları grafen tabakası ile PANI'in birbirlerine kovalent olarak bağlanmasını sağlayan aktif merkez rolünü üstlenirler.

Qiu vd. 2016, GO'ı 95 °C sıcaklıkta 6 saat süreyle etilendiamin ile etkileştirerek hem GO nanotabakalarını amin grupları ile modifiye etmişler hem de kısmi olarak indirgemişlerdir. Hazırlanan modifiye rGO yüzeyinde anilin monomerinin HCl katkılıyıcı ortamında polimerizasyonu ile kovalent bağlı rGO-PANI nanokompozitini hazırlamışlardır. Üçlü elektrot konfigürasyonunu kullandıkları elektrokimyasal çalışmalarda saf PANI, GO-PANI ve rGO-PANI nanokompozitleri için 1 A/g akım yoğunluğu değerinde spesifik kapasitans değerlerinin sırasıyla 179 F/g, 313 F/g ve 410 F/g olduğunu saptamışlardır.

rGO temelli PANI içeren nanokompozitlerin sentezlenmesinde en çok uygulanan yöntem ise GO nanotabakalarının indirgenmesi sonucu elde edilen iletken rGO nanotabakalarını içeren asidik sulu dispersiyon içerisinde anilin monomerinin polimerizasyonudur. Bu yöntem PANI yapısının indirgenmesi ve yeniden katkılanması gibi polimerik yapıya da zarar veren prosedürler gerektirmediği gibi, grafen modifikasyonunu temel alan yöntemler gibi ek işlemler de gerektirmez. Bu nedenle daha kolay ve nispeten düşük maliyetlidir. Ayrıca rGO yüzeyinde kalan artık oksijenli

fonksiyonel gruplar hem suda dağılabilirliğin hem de rGO tabakalarının polimerik yapı ile etkileşiminin artmasına katkı sağlar.

Çizelge 2.8’de literatürdeki bazı rGO-PANI temelli nanokompozitleri içeren nanokompozitlerin süperkapasitör performansları özetlenmiştir. rGO içeren PANI temelli bu nanokompozitlerin elektrokimyasal performansları özellikle sentez prosesleri ve morfolojik yapılarına bağlı olarak farklı elektrokimyasal performans ortaya koyduğu saptanmıştır. rGO-PANI nanokompoziti genel olarak rGO tabakalarının yüksek iletkenliği nedeniyle GO-PANI kompozitine göre daha avantajlı bir malzemedir. Diğer taraftan GO nanotabakalarının oksijenli fonksiyonel gruplarca zengin olması, hem GO’ın sulu ortamda daha iyi dispers olması hem de monomer ile grafen tabakaları arasındaki kuvvetli elektrostatik etkileşime yol açtığından, GO-PANI nanokompozitinde kompozit bileşenleri arasındaki etkileşim ise daha kuvvetlidir. rGO-PANI nanokompoziti ise özellikle rGO tabakalarının yüksek esnekliği ve mekanik dayanımı nedeniyle PANI’in şarj-deşarj prosesi sırasında şişme-büzülme özeliğini önemli ölçüde kısıtladığından yüksek döngü kararlılığına sahiptir.

Çizelge 2.8 Süperkapasitör uygulamasına yönelik literatürde rapor edilmiş olan bazı çalışmalar

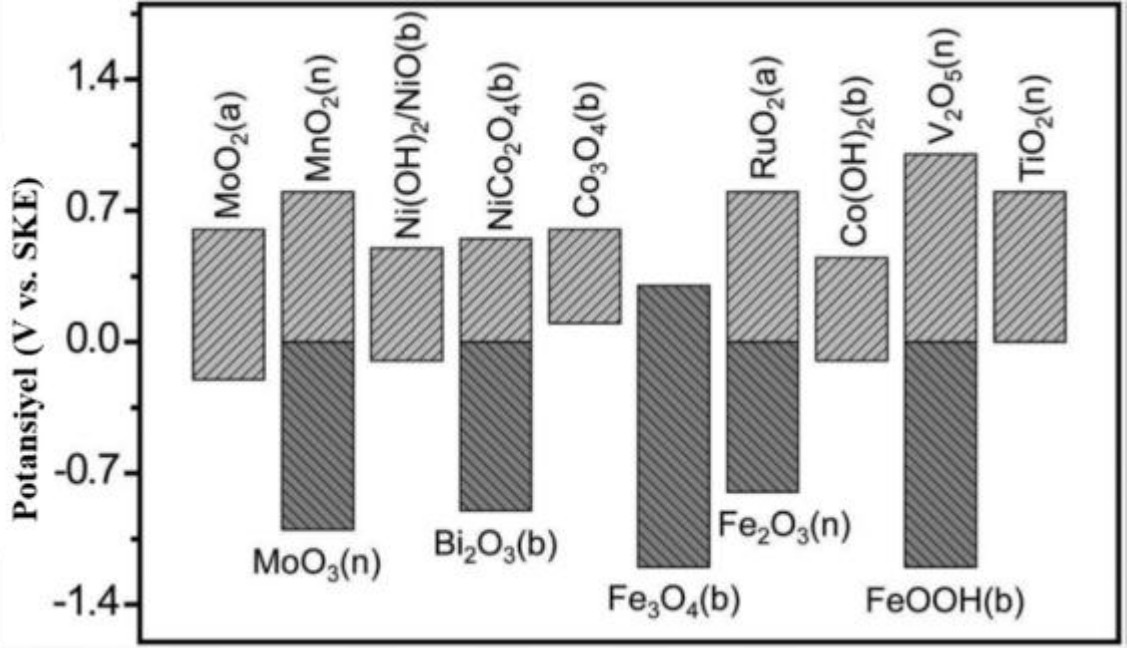
Çalışma	Elektrot Malzemesi	Elektrot Konfigürasyonu	Spesifik Kapasitans (F/g)	Döngü Kararlılığı
Qiu vd. 2016	rGO-PANI	Üçlü	489 F/g (0.5 A/g)	85% (1000 döngü)
Luo vd. 2016	rGO-PANI hidrojel	Üçlü	610 F/g (1 A/g)	94.4 (1000 döngü)
Fu vd. 2017	3D rGO-MnO ₂ -PANI	Üçlü	1181 F/g (1 A/g)	89.1% (1000 döngü)
Liu vd. 2017a	3D NrGO-PANI	Üçlü (CK)	282 F/g (1 A/g)	69.9% (1000 döngü)
Yu vd. 2017	rGO-PANI kağıdı	Üçlü	838 F/g (1 A/g)	93.7% (5 A/g)
Liu vd. 2017b	Grafen karbon küreleri-PANI-rGO	Üçlü	446.19 F/g (5 mV/s)	88.7% (5000 döngü)
Viswanathan ve Shetty 2017	rGO-CuO-PANI	İkili	213 F/g (0.25 A/g)	97.6 (5000 döngü)
Xiong vd. 2017	3D-rGO-KNT-PANI	İkili	710 F/g (10 mV/s)	95% (5000 döngü)
Mondal vd. 2017	rGO-Fe ₃ O ₄ -PANI	İkili	283.4 F/g (1 A/g)	78% (5000 döngü)
Chen vd. 2017	rGO- PANI	Üçlü	258.5 F/g (2 mV/s)	90% (1000 döngü)

Çizelge 2.9 Süperkapasitör uygulamasına yönelik literatürde rapor edilmiş olan bazı çalışmalar (devam)

Li ve Zheng 2018	rGO- PANI	Üçlü (CK)	797.5 F/g (0.5 A/g)	92.4% (1000 döngü)
Tang vd. 2017	rGO- PANI	Üçlü	596 F/g (1 A/g)	85% (2000 döngü)
Yu vd. 2018	rGO- PANI	Üçlü	752 F/g (1 A/g)	90.8% (10000 döngü)
Boddula vd. 2018	rGO-MnO ₂ -PANI	İkili	460 F/g (1 A/g)	89% (4000 döngü)
Zhu vd. 2018	NrGO-PANI	Üçlü	528 F/g (0.1 A/g)	95.9% (5000 döngü)
Chang vd. 2018	PANI tüp-rGO	Üçlü	437.8 F/g (4 A/g)	90% (2000 döngü)

2.2.9 Metal oksit nanotanicikler

Psödokapasitans mekanizması ile enerji depolayan bir diğer aktif elektrot malzeme grubu ise RuO₂, MnO₂, NiO/Ni(OH)₂, Co₃O₄/Co(OH)₂, FeO_x vd. gibi metal oksitler ve hidroksitleridir. Bu malzemeler arasında en çok çalışılmış olan metal oksit, sahip olduğu çok yüksek teorik kapasitans (~2000 F/g), geniş potansiyel aralık (1.4 V), oda sıcaklığında neredeyse metalik seviyede iletkenlik (~10⁵ S/cm) ve çok yüksek kimyasal kararlılığı nedeniyle RuO₂'dir. Ancak sahip olduğu yüksek maliyet ve çevreye yönelik toksikliği, RuO₂'nin süperkapasitör uygulamasındaki kullanımını önemli ölçüde kısıtlamaktadır. Bu nedenle düşük maliyetli ve çevre dostu metal oksit/hidroksit yapıları her geçen gün daha fazla ilgi görmektedir. Son yıllarda bu konuda önemli gelişmeler kaydedilmiş olup, temel olarak incelenen önemli metal oksit/hidroksit yapılarının çalışma voltaj aralıkları şekil 2.46'de verilmiştir. Bu metal oksit/hidroksit yapıları arasında Fe₃O₄ nanotanicikleri süperkapasitör uygulamasına yönelik önemli potansiyele sahiptir (Xiong vd. 2015, Zeng vd. 2016).



Şekil 2.46 Farklı metal oksit/hidroksit malzemelerin sulu elektrolitlerde (a; asidik, b; bazik, n; nötr) çalışma voltaj aralıkları (Zeng vd. 2016).

Fe₃O₄ nanotanecekleri;

Psödokapasitörler, elektrot/elektrolit arayüzeyinde yük ayrımı ve birikimini temel alan elektriksel çift tabaka kapasitörlerinin (EÇTK) aksine elektrot malzemesinin hızlı redoks tepkimeleri vasıtasıyla yük depolarlar. Bu nedenle psödokapasitörler, EÇTK ile karşılaştırıldığında daha üstün spesifik kapasitans ve enerji yoğunluğu (EÇTK ile karşılaştırıldığında 10-100 kat daha yüksek) gibi özelliklere sahiplerdir. Metalik iyonlarının çoklu değerlik hali (valance state) ve kendine özgü kristal yapılarının sağladığı hızlı faradaik redoks reaksiyonları geçiş metal oksitleri ve hidroksitlerinin psödokapasitör elektrot malzemesi olarak değerlendirilmesine olanak tanımıştır. Tüm bu metal oksit/hidroksitler arasında demir oksit/hidroksitler (Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeOOH vb.) sahip oldukları aşağıdaki temel nitelikler nedeniyle süperkapasitör uygulaması konusunda büyük ilgi görmektedir.

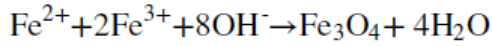
- 1- Demir, yüksek spesifik kapasitans ortaya koymasını sağlayan çoklu değerlik hali (Fe⁰, Fe²⁺, Fe³⁺ vb.) ve zengin redoks kimyasına (Fe⁰/Fe²⁺, Fe⁰/Fe³⁺, Fe²⁺/Fe³⁺ vb.) sahiptir. Tez çalışması kapsamında incelenmekte olan Fe₃O₄ çok yüksek teorik spesifik kapasitans değerine sahiptir (2299 F/g)

- 2- Çoğu metal oksit/hidroksit pozitif elektrot olarak kullanılabilirken, demir oksit/hidroksitleri negatif potansiyelde kararlı negatif elektrotlar olup, özellikle asimetrik kapasitörler için yüksek performans sergileme potansiyeline sahip elektrot malzemeleridir.
- 3- Fe_3O_4 geniş çalışma potansiyel aralığına sahiptir (-1.2 – 0.25 V)
- 4- Diğer metal oksit/hidroksitler ile karşılaştırıldığında, demir oksit/hidroksitleri daha az toksik ve çevre dostudur.
- 5- Demir metal oksit/hidroksitler bolca bulunur (demir yerkabuğunda en çok bulunan geçiş metal oksitidir) ve düşük maliyetlidir (1 kg Fe_3O_4 1 \$'dan daha düşük maliyete sahiptir). Bu nedenle ticari uygulamalar için uygundur.

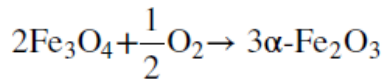
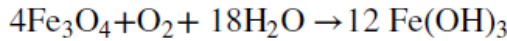
Tez çalışması kapsamında incelenmekte olan Fe_3O_4 diğer demir oksit/hidroksitler gibi, sahip olduğu bu avantajlara rağmen, düşük elektrik iletkenliği ve şarj/deşarj prosesi sürecindeki düşük yapısal kararlılığı nedeniyle saf halinde zayıf elektrokimyasal performans ve düşük döngü kararlılığına sahiptir. Demir temelli elektrot malzemelerinin bu önemli dezavantajlarının giderilmesi için iki yaygın yaklaşım uygulanmaktadır. Bunlardan birincisi, demir temelli malzemelerin nanoçubuk, nanotabaka, nanotüp, nanokablo, nanoçiçek vb. gibi nanoboyutlarda hazırlanmasıdır. Bu yolla elektrot malzemesinin aktif yüzey alanı artarken, elektron ve iyon transferi için difüzyon uzaklığı azalmaktadır. Demir temelli elektrot malzemelerinin elektrokimyasal performansının artırılması konusundaki bir diğer temel strateji ise demir temelli malzemelerin grafen, karbon nanotüp, aktif karbon, polianilin ve PEDOT gibi malzemeler ile kompozitlerinin hazırlanmasıdır. Tez çalışması kapsamında Fe_3O_4 nanotaneceklerinin yüksek iletkenlik ve yüzey alanına sahip olan azot katkılı indirgenmiş grafen oksit yüzeyinde hazırlanması amaçlanmıştır (Zeng vd. 2016; Nithva ve Arul, 2016; Ma vd. 2018. Xu vd. 2019)

Grafen temelli Fe_3O_4 nanotanecek nanokompozitlerinin sentezlenmesinde birlikte çöktürme yöntemi, hidrotermal yöntem ve solvotermal yöntem yaygın olarak uygulanan sentez yöntemleridir.

Birlikte çöktürme yöntemi Fe_3O_4 nanotaneciklerinin sentezlenmesi konusunda en çok uygulanan yöntemdir. Ferröz (Fe^{2+}) ve Ferrik (Fe^{3+}) tuzlu su çözeltilerinin NaOH ya da amonyum hidroksit (NH_4OH) gibi alkaliler ile birlikte çöktürülmesi temeline dayanmaktadır. Birlikte çöktürme prosesi Fe^{2+} ve Fe^{3+} demir tuzlarının 1:2 molar oranı ile çöktürülmesini içermektedir. Kimyasal birlikte çöktürme prosesi aşağıdaki tepkime ile ifade edilir.



Hazırlanan demir oksit nanotaneciklerinin boyutu, şekli ve bileşimi kullanılan tuzun türü (klorür, sülfat, nitrat vs.), $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ oranı, tepkime sıcaklığı, kullanılan stabilizer ajanın türü, pH değeri, reaksiyon ortamının iyonik gücü ve diğer reaksiyon parametrelerine bağlı olarak değişir. Tepkime termodinamiği göz önüne alındığında, pH 9 ve 14 arasında, oksijensiz ortamda ve $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ oranının 1:2 olması durumunda demir tuzlarının Fe_3O_4 halinde tamamen çökmesi söz konusudur. Dikkat edilmesi gereken konu hazırlanan, Fe_3O_4 ’ün oksijene karşı duyarlı olması ve hava ortamında $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ya da $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ’e oksidasyona uğrayabilmesidir. Hava ile oksidasyon tepkimelere aşağıda verilmiştir.



Birlikte çöktürme prosesi süresince hava ile Fe^{2+} nin oksidasyonunun önlenmesi ve tanecik boyutunun düşük seviyede kalması amacıyla tepkime azot gazı ortamında gerçekleştirilmektedir (Pang vd. 2016).

Hidrotermal sentez yöntemi, organik bir çözücü yerine suyun dispersiyon ortamı olarak kullanıldığı spesifik bir solvotermal prosestir. Hidrotermal proses, süperkritik koşullara benzer şekilde yüksek ısı enerjisi ve yüksek basınç sağlar. Bu üstün koşullar demir tuzlarının dağılımını artırırken makro büyüklükteki çekirdeklerin nanoboyutta

çekirdekler halinde parçalanmasına neden olur. Hidrotermal sentez yönteminin en önemli avantajları düşük maliyetli ve yüksek verimde ürün elde edilebilmesi, kontrol edilebilir tanecik büyüklüğü ve tanecik şekline olanak tanınması ve hazırlanan nanotaneciklerin çok yüksek kristallığe sahip olmalarıdır (Pang vd. 2016).

rGO-Fe₃O₄ nanokompozitin sentezi için uygulanan bir başka yöntem ise solvotermal sentez yöntemidir. Solvotermal proste tepkimeler, kapalı bir sistemde, methanol, etanol ve poliol gibi bir organic çözücü ortamında, çözücünün kaynama noktasından daha yüksek bir sıcaklıkta gerçekleşir. Etilen glikol, dietilen glikol, trietilen glikol ve propilen glikol gibi yüksek kaynama noktasına ve aynı zamanda metal tuzlarını indirgeme özeliğine de sahip olan yüksek kaynama noktalı poliollerin kullanıldığı prosesler poliol prosesi olarak da adlandırılır. Nanokompozitlerin sentezlenmesinde poliollerin yüksek kaynama noktalı çözücü, indirgeyici ajan ve stabilizer ajan olmak üzere üç temel rolü bulunmaktadır. Solvotermal yöntemde poliolün kullanılması Fe₃O₄ nanotaneciklerinin tanecik boyutu ve morfolojisinin kontrolünde en kolay ve en etkin yöntemdir. Bu yöntemle elde edilen Fe₃O₄ nanotanecikleri hidrofilik poliol ligandları ile kaplandıkları için hidrofilik özeliğe sahiplerdir. Bu nedenle su ve diğer polar çözücüler içerisinde kolaylıkla dağılabilirler. Bunun yanında yüksek tepkime sıcaklığı yüksek kristallığe, tek düze boyut dağılımına ve agglomerasyona uğramayan nanotaneciklerin sentezlenmesini sağlar. Çöktürücü olarak kullanılan NaOH derişimi ve kullanılıyorsa yüzey aktif madde miktarı nanotanecik boyutunun ayarlanmasını sağlayan temel parametrelerdir. Bu yöntemin diğer önemli avantajları sıvı poliol dışında ekstra indirgeyici ajan ve yüzey aktif madde gereksiniminin olmaması ve ölçek büyötmeye olanak tanınmasıdır (Pang vd. 2016).

Literatürde PANI ile karşılaştırıldığında Fe₃O₄ nanotaneciklerini içeren araştırmalar sınırlı sayıdadır. Bunun temel nedenlerinin düşük iletkenlik ve düşük kararlılıklarından kaynaklanan teorik değerin çok altındaki elektrokimyasal performanslarıdır.

Örneğin Wu vd. 2003 farklı sulu elektrolitlerde Fe₃O₄'in elektrokimyasal performanslarını incelemiştir. Üçlü elektrot konfigürasyonunda gerçekleştirdiği çalışmada 0.015 A/g akım yoğunluğu değeriinde 1 M Na₂SO₃, 1 NaCl, 1 M Na₂SO₄, 1

M KOH ve doymuş Na_3PO_4 elektrolitlerinde spesifik kapasitans değerlerini sırasıyla 27 F/g, 4.9 F/g, 5.3 F/g, 5.7 F/g ve 7.6 F/g olarak belirlemişlerdir.

Benzer bir çalışmada Wang vd. 2006 üçlü elektrot konfigürasyonunda gerçekleştirdikleri elektrokimyasal ölçümlerde, 2 mV/s tarama hızı değerinde Fe_3O_4 nanotaneceklerinin spesifik kapasitansı değerlerini 1 M Na_2SO_3 , 1 M Na_2SO_4 ve 1 M KOH elektrolitlerinde sırasıyla 170 F/g, 25 F/g ve 3 F/g olarak belirlenmişlerdir.

Sürekli yayınlar Fe_3O_4 nanotaneceklerinin elektrokimyasal performanslarını geliştirmek için en etkin yollardan birisinin rGO ve NrGO gibi yüksek iletkenliğe, geniş yüzey alanına ve yüksek kararlılığa sahip destek malzemeleri ile kompozitlerinin hazırlanması olduğunu göstermektedir. Grafen temelli Fe_3O_4 nanotaneceklerini içeren kompozitlerin sentezlenmesinde en çok tercih edilen yaklaşım hidrotermal ve solvotermal sentez yöntemleridir. Çizelge 2.9'da hidrotermal/solvotermal yöntem uygulanarak hazırlanmış olan grafen temelli Fe_3O_4 nanotaneceklerinin süperkapasitör performansları verilmiştir. rGO- Fe_3O_4 hibrit yapılarını içeren çalışmaların elektrokimyasal performansları PANI temelli kompozitlere benzer şekilde farklı elektrokimyasal performanslar ortaya koyduğu gözlenmektedir. rGO- Fe_3O_4 kompoziti elektrot malzemelerinin elektrokimyasal performanslarını belirleyen en önemli parametreler kullanılan elektrolit ve çalışma potansiyel aralığı, hidrotermal/solvotermal sentezde kullanılan GO:Fe tuzu oranı ve hazırlanan Fe_3O_4 nanotaneceklerinin tanecik boyut dağılımıdır. Çalışmalar Fe_3O_4 'ün rGO ile kompozitin hazırlanması ile elektrokimyasal performansı önemli ölçüde artırdığını göstermektedir. Bu performans artışının temel nedenleri rGO nanotabakalarının yüksek iletkenlikleri nedeniyle elektron ve iyon transferinin etkin bir şekilde gerçekleştirmeleri, GO yapısındaki oksijenli fonksiyonel grupların Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonları ile kuvvetli etkileşimi ile nanotanecek oluşumu için çekirdeklenme merkezi rolü oynaması sonucu küçük boyuta ve geniş yüzey alanına sahip nanotaneceklerin rGO tabakalarını homojen şekilde kaplamaları, hazırlanan Fe_3O_4 nanotaneceklerinin hidrotermal/solvotermal proses sırasında indirgenen kuvvetli agglomerasyon eğilimine sahip rGO tabakaları için aralayıcı rolü üstlenerek rGO tabakalarının istiflenmesini ve elektroaktif yüzey alanının azalmasını önemli ölçüde önlemeleri, benzer şekilde manyetik özeliğe sahip kuvvetli agglomerasyon eğilimine sahip Fe_3O_4 taneciklerinin

rGO tabakaları ile etkileşimi sonucu tekrarlı şarj-deşarj prosesi sırasında agglomerasyonun önemli şekilde önlenmesi elektrotun döngü kararlılığını da artırmaktadır. Diğer taraftan sentez parametreleri elektrokimyasal performans açısından büyük öneme sahiptir. Örneğin çalışmalar sentezde kullanılan Fe tuzu miktarının artması ile elektrokimyasal performansın arttığını ve bir maksimum değere ulaştığını bu değerden daha fazla Fe tuzu kullanımının ise elektrokimyasal performansını azalttığını göstermektedir.

Çizelge 2.10 Hidrotermal/solvotermal yaklaşım ile hazırlanmış grafen temelli Fe_3O_4 nanotanecek nanokompozitlerinin elektrokimyasal performansları

Çalışma	Elektrot Malzemesi	Elektrot Konfigürasyonu	Elektrolit	Spesifik Kapasitans (F/g)	Döngü Kararlılığı
Shi vd. 2010	rGO- Fe_3O_4	Üçlü	1 M KOH	480 F/g (5 A/g)	~100% (1000 döngü)
Cheng vd. 2013	rGO- Fe_3O_4	Üçlü	1 M Na_2SO_3	262 F/g (1 A/g)	~100% (1000 döngü)
Qi vd. 2013	rGO- Fe_3O_4	Üçlü	6 M KOH	160.5 F/g (0.5 A/g)	~100% (10000 döngü)
Wang vd. 2014d	rGO- Fe_3O_4	Üçlü	1 M KOH	220.1 F/g (0.5 A/g)	~100% (3000 döngü)
Ke vd. 2014	rGO- Fe_3O_4	Üçlü	1 M KOH	169 F/g (1 A/g)	88% (1000 döngü)
Li vd. 2014	NrGO- Fe_3O_4	Üçlü	1 M H_2SO_4	220 F/g (10 mV/s)	95% (1000 döngü)
Ullah vd. 2015	rGO- Fe_3O_4	Üçlü	1 M KOH	286.6 F/g (5 mV/s)	-
Ghasemi ve Ahmed 2015	rGO- Fe_3O_4	Üçlü	0.5 M Na_2SO_4 -Triton-X	236 F/g (1 A/g)	97% (500 döngü)
Yan vd. 2015	rGO- Fe_3O_4	Üçlü	6 M KOH	193 F/g (0.3 A/g)	90% (1000 döngü)
Li vd. 2016	rGO- Fe_3O_4	Üçlü	1 M KOH	241 F/g (1 A/g)	79% (1000 döngü)

2.2.10 Metal nanotanecekler

Nanotanecekler nanometre boyut aralığında tanecik boyut dağılımındaki ultrince taneciklerdir ve sahip oldukları üstün nitelikler nedeniyle nanomalzemeler alanında önemli yer tutan nanoyapılardır. Nemli havada oksidasyona ve korozyona dirençli soy

metallerden (atom numarasına göre rutenyum, rodyum, palladyum, gümüş, osmiyum, iridyum, platin ve altın) oluşan nanotanecikler en kıymetli nanotaneciklerdir. Metal nanotanecikler sahip oldukları kendilerine özgü elektrik, manyetik, katalitik ve optik özellikleri nedeniyle kimyadan fiziğe, malzeme bilimlerine, biyolojiye ve tıba kadar pek çok alanda ilgi odağı olan malzemelerdir. Gümüş (Ag), Platin (Pt), Altın (Au), Palladyum (Pd) ve Rutenyum (Ru) gibi metal nanotanecikler ve onların alaşımları olan Au-Ag, Au-Pt, Ag-Pt ve Pt-Pd gibi nanotanecikler yüksek kararlılıkları, iletkenlikleri, biyouyumlulukları, düşük sitotoksiteleri yanında boyutlarına bağlı olarak değişen elektronik, manyetik ve optik özellikleri nedeniyle çoğu nanomalzemeye göre oldukça avantajlıdır (Wu vd. 2011, Wang 2012).

Metal nanotanecikler karbon temelli malzemeler, iletken polimerler ve metal oksit/hidroksitler gibi genel elektrotmalzemeleri arasında olmamalarına rağmen özellikle yüksek iletkenlikleri ve elektrokimyasal kararlılıkları nedeniyle süperkapasitör uygulaması konusunda elektrot malzemelerine yönelik çalışmalarda büyük ilgi görmektedirler. Kıymetli metal nanotanecikler genellikle platin grubu (rutenyum, rodyum, palladyum, osmiyum, iridyum, platin), altın ve gümüşü kapsar. Günümüze kadar bu kıymetli metal nanotanecikler arasında rutenyum, rodyum, palladyum, platin, altın ve gümüş süperkapasitör uygulaması konusunda elektrot malzemesi olarak incelenmiştir. Kıymetli metal nanotanecikler çok yüksek iletkenlikleri nedeniyle psödokapasitörlerin oksidasyonu/indirgenmesi ile oluşan elektronların akım toplayıcıya etkin bir şekilde taşınmasını sağlarlar (Yan vd. 2017)

Altın (Au) ve Gümüş (Ag) nanotanecikleri ise çarpıcı özellikleri nedeniyle bilimsel çalışmalarda en çok incelenen kıymetli metal nanotaneciklerdir. Nanometre mertebesinde boyuta sahip olan metal nanotanecikler daha yüksek Fermi potansiyeline sahiptirler. Fermi potansiyelinin artması sonucunda taneciklerin indirgeme potansiyeli değeri düşer. Bu nedenle metal nanotanecikler pek çok elektron transferi tepkimesi için katalizör rolü üstlenebilirler (Sen vd. 2013).

Ag kıymetli metaller içerisinde en yüksek iletkenliğe sahip olan metaldir. Akım toplayıcı ile elektrot arasında nanoölçekte elektriksel temas sağlar. Ayrıca diğer

kıymetli metallere göre en düşük maliyetli metaldir. Bu nedenlerle son yıllarda süperkapasitörler ve lityum iyon pilleri için iletken katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Ag nanotaneciklerinin mezogözenekli karbon, karbon nanotüp, grafen, metal oksit/hidroksit, iletken polimerlerle yaptığı nanokompozitlerin süperkapasitör uygulaması ilgi gören bir konudur.

Ag gibi Au ‘da süperkapasitör elektrot malzemesi sistemlerinde yüksek iletkenliği, esnekliği ve kararlılığı nedeniyle yaygın olarak incelenmektedir. Au yakıt hücreleri, elektroanaliz ve süperkapasitör uygulaması konularında dahil olmak üzere elektrokimyasal uygulamalarda ilgi gören bir kıymetli metaldir (Yan vd. 2017).

Çizelge 2.10’da son yıllarda literatürde rapor edilmiş Au ve Ag nanotaneciklerini içeren karbon nanomalzeme, metal oksit nanotanecik ve iletken polimer temelli nanokompozitlerin elektrokimyasal performansları verilmiştir. Metal nanotaneciklerin elektroaktif malzemeler ile etkileştirilmesinin spesifik kapasitans değerlerini önemli ölçüde artırdığı görülmektedir. Bu artış özellikle karbon malzemeler ve iletken polimerlere göre daha düşük iletkenliğe sahip olan metal oksit nanotaneciklerde daha belirgin olmak üzere, yapıya giren metal nanotaneciklerin elektrot malzemesinin iletkenliğini önemli ölçüde artırması, yük ve iyon transferini hızlandırmasından ileri gelmektedir.

Yüksek iletkenliğe sahip metal nanotaneciklerin varlığı yük transfer hızını önemli ölçüde artırdığı için elektrot malzemesinin hız kararlılığını da artırmaktadır. Örneğin Wang vd. 2016 rGO/PANI iki bileşenli nanokompoziti için 0.1 ve 5 A/g akım yoğunluğu değerlerinde kapasitans değerinin sırasıyla 437 ve 198.97 F/g olduğunu ve akım yoğunluğundaki bu artışla kapasitansın 45.5%’inin korunduğunu saptamışlardır. rGO/Au/PANI üç bileşenli nanokompoziti için ise 0.1 ve 5 A/g akım yoğunluğu değerlerinde kapasitans değerinin sırasıyla 572 ve 425 F/g olduğunu ve akım yoğunluğundaki bu artışla kapasitansın 74.3%’ünün korunduğunu saptamışlardır.

Bununla birlikte metal nanotaneciklerin kompozit yapısına girişi psödokapasitans mekanizması ile yük depolayan metal oksitler ve iletken polimerlerin döngü kararlılığını

önemli oranda artırmaktadır. Bu artış metal nanotaneciklerin tekrarlı şarj-deşarj prosesi sırasında bariyer rolü üstlenerek elektroaktif malzemenin agglomerasyonunu ya da şişme-büzülme sonucunda yapısal olarak bozunmasını önlemesinden ileri gelmektedir.

Metal nanotanecik temelli nanokompozit elektrot malzemelerinde elektrokimyasal performansı belirleyen bir diğer faktör, kompozitin içerdiği metal nanotanecik miktarıdır. Örneğin Chaudhari vd. 2016 farklı miktarda Au nanotaneciği (5-40% ağırlıkça) içeren çok duvarlı karbon nanotüp (ÇDKNT) hazırlamışlar ve 5%, 10%, 20% ve 40% Au nanotaneciği içeren kompozitin kapasitans değerini 0.8 A/g akım yoğunluğu değerinde sırasıyla 110 F/g, 116 F/g, 83 F/g ve 16 F/g olarak belirlemişlerdir. Benzer şekilde Ma vd. 2014 farklı miktarlarda AgNO_3 tuzu (1-4 mL; 1 mg/mL) kullanarak $\text{Ag/MnO}_2/\text{rGO}$ üç bileşenli nanokompozitini hazırlamışlardır. 1, 2, 3 ve 4 mL AgNO_3 tuzu ile hazırladıkları nanokompozitlerde 5 mV/s tarama hızı değerinde sırasıyla 403.6 F/g, 467.5 F/g, 338.1 F/g ve 298.5 F/g spesifik kapasitans elde etmişlerdir. Metal nanotaneciklerin kompozit yapısına girişi, elektrot malzemesinin iletkenliğini önemli ölçüde artırırken, kompozit içinde yüksek miktarda metal nanotanecik varlığının (i) elektroaktif malzemenin elektrot malzemesi içerisindeki relatif kütlesini azaltması, (ii) tanecik boyut dağılımının artması ve elektroaktif yüzeyin ve iç gözenekleri bloke etmesi nedeniyle elektroaktif yüzey alanını azaltması elektrokimyasal performansı düşürmektedir.

Çizelge 2.11 Literatürde Ag ve Au nanotaneciklerini içeren bazı karbon nanomalzeme, metal oksit nanotanecik ve iletken polimer temelli nanokompozitlerin elektrokimyasal performansları

Çalışma	Elektrot Malzemesi	Elektrot Konfigürasyonu	Spesifik Kapasitans (F/g)	Döngü Kararlılığı
Bello vd. 2014	Grafen köpük/Ag	Üçlü	Grafen/Ag (110 F/g) Grafen (10 F/g) 0.5 A/g)	93% (1000 döngü)
Dai vd. 2014	MnO ₂ /Ag	Üçlü	MnO ₂ /Ag (396 F/g) MnO ₂ (85.1 F/g) (50 mV/s)	MnO ₂ /Ag (95%) MnO ₂ (74.6%) (2000 döngü)
Ma vd. 2014	Ag/MnO ₂ /rGO	Üçlü	Ag/MnO ₂ /rGO (467.5 F/g) MnO ₂ /rGO (293.2 F/g) (5 mV/s)	>100% (500 döngü)
Liu vd. 2015	Au/Fe ₃ O ₄ dumbbell	Üçlü	Au/Fe ₃ O ₄ (464 F/g) Fe ₃ O ₄ (160 F/g) (1 A/g)	Au/Fe ₃ O ₄ (86.4%) Fe ₃ O ₄ (72.8%) (1000 döngü)
Wang vd. 2016	rGO/Au/PANI	Üçlü	rGO/Au/PANI (572 F/g) rGO/ PANI (437 F/g) (0.1 A/g)	88.5% (10000 döngü)
Chaudhari vd. 2016	Au/ÇDKNT	İkili	Au/ÇDKNT (108 F/g) ÇDKNT (48 F/g) (0.8 A/g)	~100% (3000 döngü)
Pawar vd. 2017	Co ₃ O ₄ /Ag	Üçlü	Co ₃ O ₄ /Ag (958 F/g) Co ₃ O ₄ (542 F/g) 10 mV/s	104% (1000 döngü)
Dhibar ve Das 2017	Ag/PPy/rGO	İkili	Ag/PPy/rGO (472 F/g) PPy/rGO (339 F/g) (0.5 A/g)	Ag/PPy/rGO (95%) PPy/rGO (83%) (1000 döngü)
Chaudhary vd. 2017	Au/ZnO/rGO		Au/ZnO/rGO (746 F/g) ZnO/rGO (716 F/g) 5 mV/s	62% (1000 döngü)
Tan vd. 2017	Au/PANI	Üçlü	Au/PANI (285 F/g) PANI (115 F/g) (0.5 A/g)	Au/PANI (58.5%) PANI (38.5%) (2000 döngü)

Bimetalik nanotanecikler;

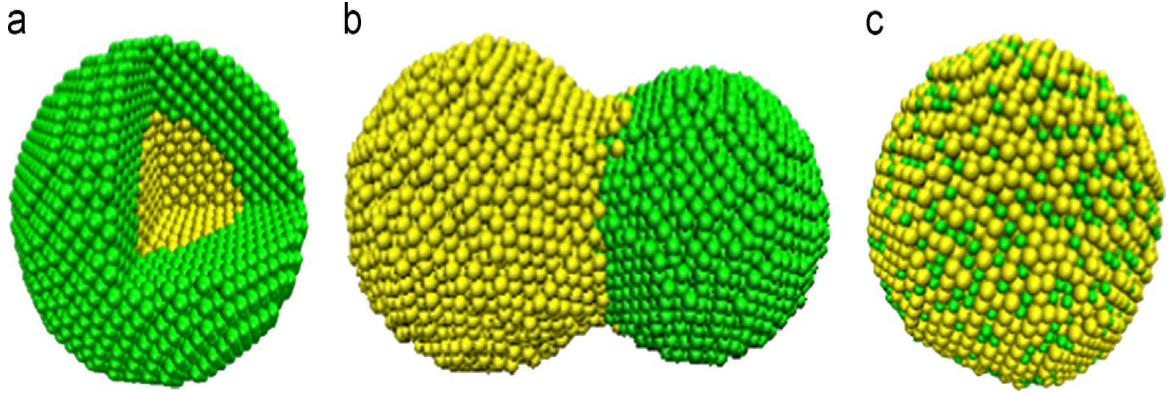
Tez çalışması kapsamında rGO ve PANI gibi elektroaktif maddelerin bimetalik nanotanecikler ile kompozitleri hazırlanacaktır. Çekirdek/kabuk, heteroyapı ya da alaşım yapısına sahip olabilen bimetalik nanotanecikler, monometalik nanotaneciklere göre daha önemli malzemelerdir. Bimetalik nanotanecikler iki farklı metalin sahip olduğu özelliklerin kombinasyonunu sergilemekle kalmazlar, iki metal arasındaki sinerji nedeniyle yeni özellikler ortaya koyarlar. Ayrıca, bimetalik nanotaneciklerin fiziksel ve

kimyasal özellikleri bu sinerjik etki sonucunda kayda değer ölçüde gelişebilir. Bileşenlerin ve morfolojik yapılarının değiştirilmesi ile fiziksel ya da kimyasal performansları modifiye edilebilir. Bunun yanında, bileşime bağlı yüzey yapısı ve atomik ayrışma (atomic segregation) davranışı gibi nitelikler bimetalik nanotaneciklerin elektronik, mühendislik ve katalizör gibi çeşitli uygulama alanlarında yüksek potansiyele sahip olmasına neden olmaktadır (Wang ve Li, 2011; Duan ve Wang, 2013).

İki farklı metalin karışım şekillerine göre bimetalik nanotanecikler çekirdek/kabuk, heteroyapı ya da alaşım olmak üzere üç temel yapıya sahiptir (Şekil 2.47). Çekirdek/kabuk yapısının oluşum sürecinde önce bir metal iyonu indirgenerek iç çekirdeği oluşturur. Diğer tür metal bu iç çekirdek etrafında çekirdekleşip büyüyerek iç çekirdeğin etrafında bir kabuk oluşturur. Çekirdek boyutu ve kabuk kalınlığının ayarlanması ile taneciklerin özellikleri ayarlanabilir (Li ve Wang, 2011; Duan ve Wang, 2013).

Heteroyapıya sahip bimetalik nanotaneciklerde taneciği oluşturan iki farklı metal atomu sadece bir arayüzeyi paylaşır. Sadece kabuk elementinin çevreyle etkileşimde bulunduğu çekirdek/kabuk yapısının aksine heteroyapıda her iki metal atomları da çevreyle temas halindedir. Heteroyapıya sahip bimetalik nanotaneciklerin özellikleri üzerinde farklı metal atomlarının temas halinde olduğu arayüzey belirleyici rol oynamaktadır (Li ve Wang, 2011; Duan ve Wang, 2013).

Çekirdek/kabuk yapısının aksine uygun koşullarda her iki tür metalin çekirdekleşme ve büyüme aşamalarının tek basamakta gerçekleşmesi durumunda tanecik içerisindeki atomlar homojen olarak karışarak alaşım yapısı oluştururlar. Tanecik yüzeyinin tek bir atom türünden ibaret olmaması yani yüzeyde çeşitlilik olması bimetalik alaşım nanotaneciklerinin çok üstün özelliklere sahip olmasını sağlar (Li ve Wang, 2011; Duan ve Wang, 2013).



Şekil 2.47 Bimetalik nanotaneceklerin a) çekirdek/kabuk, b) heteroyapı ve c) alaşım yapılarının şematik gösterimi (Duan ve Wang, 2013).

Bimetalik nanoyapıların sentezlenmesi genel anlamda çözelti, katı ve gaz hal yöntemleri ile gerçekleştirilir. Katı hal yöntem, iki farklı yığın metalin uygun koşullar altında ergitilmesinin içeren bir metalürjik yöntem olup, yüksek sıcaklıkta ısıtma, uzun süreli tavlama ve enerji, çevre ve katalizör gibi pek çok uygulama için hayati önem taşıyan geniş yüzey alanına sahip nanokristallerin hazırlanmasının güçlüğü gibi dezavantajlar içerir (Li ve Wang, 2011).

Gaz hal yöntemi ise moleküler ışın tekniklerine dayanır. Öncelikle karışım halindeki metal tuzları çeşitli yöntemlerle (lazer ışını, iyon püskürtme, atımlı ark v.b) buharlaştırılarak gaz fazda metal atomları elde edilir. Sonrasında metalik buharın soğuk bir taşıyıcı gaz ile etkileştirilmesi ile atomların yoğunlaşması (condensation) sağlanır ve son basamakta hazırlanan yapının bir nozuldan geçirilmesi yoluyla genleşme sonucunda daha büyük metal kümeleri elde edilir. Gaz hal yöntemin kompleks makine-teçhizat gerektirmesi ve düşük miktarda ürün sağlaması yöntemin en önemli dezavantajlarıdır (Li ve Wang, 2011).

Çözelti temelli yöntemler diğer yöntemler ile karşılaştırıldığında basit, düşük maliyetli ve yüksek verimli oldukları için oldukça avantajlıdırlar. Bu yöntem genel anlamda bir stabilizör ajan varlığında çözelti ortamında metal tuzlarının indirgenmesini temel almaktadır. Çözelti temelli sentetik sistemde, nanotaneceklerin çekirdeklenme ve büyüme prosesi, sıcaklık, basınç, çözücü türü, tepkime süresi, reaktiflerin derişimi,

indirgeyici ve stabilizör ajanlar ile kontrol edilebilmektedir (Li ve Wang, 2011, Petit ve Repain 2012).

Metal nanotaneciklerin sentezlenmesinde indirgeyici ajan olarak toksik kimyasalların kullanımına alternatif olarak biyolojik ajanların kullanımına yönelik ilgi giderek artmaktadır. Metal nanotaneciklerin biyosentezi çevre dostu bir yöntem olup, toksik ve pahalı kimyasalların kullanımını gerektirmez. Hidrazin hidrat, sodyum borhidrür, DMF ve etilen glikol gibi indirgeyicilerin kullanımı metal nanotaneciklerin yüzeyleri üzerinde bu zararlı kimyasalların adsorplanmasına neden olarak bu nanotaneciklerin kullanımı açısından ciddi bir toksisite probleminin ortaya çıkmasına yol açar (Iravani 2011, Suvith ve Philip 2014).

Önerilen tez çalışmasında ise monometalik Au, Ag ve bimetalik AuAg nanotaneciklerinin hazırlanmasında ve grafen oksit yapısındaki fonksiyonel grupların indirgenmesinde daha önce literatürde yer almayan *Cetraria islandica* liken özütü indirgeyici ajan olarak kullanılmıştır. Ayrıca tez çalışması kapsamında Au/Ag bimetalik nanotanecikleri ile modifiye edilmiş grafen temelli nanokompozitlerin (grafen-Au/Ag-polianilin) süperkapasitör performansları ilk kez incelenmiştir.

Bimetalik Au-Ag nanotanecikleri sahip oldukları üstün katalitik ve iletkenlik özellikleri nedeniyle yaygın olarak elektrokimyasal sensörler ve elektrokimyasal tepkimeler için katalizörler gibi elektrokimyasal uygulamalar için yaygın olarak incelenen elektrot malzemeleridir.

Zhang vd. 2010b, Elektrokimyasal sentez yöntemi ile Ag/Au bimetalik nanotaneciklerini sentezlemişler ve hazırlanan nanotaneciklerin benzil klorürün elektrokimyasal olarak indirgenmesi üzerine katalitik aktivitelerini incelemişlerdir. Hazırlanan nanotanecikleri SEM, EDX ve CV ile karakterize etmişlerdir. Elektrokimyasal indirgeme tepkimesi için Ag/Au bimetalik nanotaneciklerinin monometalik Ag ve Au nanotaneciklerine göre daha yüksek katalitik aktivite ve daha uzun ömürlü performans sergilediğini belirlemişlerdir.

Zeng vd. 2010, Au-Ag alaşım nanotaneciklerinin biyosentezini maya hücreleri kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Hazırlanan nanotanecikleri elektrokimyasal vanilin sensörü olarak kullanmışlardır. Karakterizasyon işlemlerini florasen mikroskobu, UV-görünür bölge spektrumu, TEM, EDX, XPS, EIS ve CV analizleri ile gerçekleştirmişlerdir. Au-Ag alaşım nanotaneciklerinin yüksek iletkenlik ve katalitik özeliklerinin saf Au ve Ag'ye göre elektroaktif yüzey alanının ve buna bağlı olarak, elektrokimyasal performansın önemli ölçüde arttığını belirlemişlerdir.

Li vd. 2013d, 100-160 nm çaplarındaki Ag-Au bimetallik nanotaneciklerini, askorbik asit ile eşanlı indirgeme yöntemi ile hazırlamışlar ve sentezlenen nanotanecikleri enzimsiz H₂O₂ sensörü olarak kullanmışlardır. Nanotaneciklerin karakterizasyonunu UV-görünür bölge spektrumu, SEM, TEM, EDX, ICP-AES ve CV analizleri ile gerçekleştirmişlerdir. Ag ve Au atomları arasındaki sinerjik etki nedeniyle Ag-Au bimetallik nanotaneciklerinin monometallik Ag ve Au nanotaneciklerine göre daha yüksek sensör performansı sergilediğini belirlemişlerdir. Bimetallik nanotaneciklerin sensör performansının nanotanecik bileşimi ile değiştiğini gözlemlemişlerdir.

Ag-Au bimetallik nanotaneciklerinin elektrokimyasal ve katalitik uygulamalarına yönelik süreli yayınlardan elde edilen sonuçlar Ag-Au bimetallik nanotaneciklerinin, nanotaneciği oluşturan monometallik bileşenleri ile karşılaştırıldığında daha yüksek elektrokimyasal ve katalitik özeliklere sahip olduğunu göstermektedir.

Literatürde Ag-Au bimetallik nanotaneciklerini içeren elektrot malzemelerinin süperkapasitör uygulamasına yönelik bir çalışma olmamasına karşın, Ag-Au  ekirdek@kabuk nanokablolarını içeren sınırlı sayıdaki  alışma Ag-Au hibrit yapılarının süperkapasitör uygulaması konusunda da yüksek potansiyele sahip olduğuna işaret etmektedir.

Lee vd. 2016, süperkapasitör uygulaması için gerilebilir ve saydam Ag  ekirdek – Au kabuk nanokablosunu sentezlemişler ve iyonizasyon yolu ile sulu elektrolitte kuvvetli bozunma eğilimi olan Ag nanokablosunun yüzeyinin ince Au katmanı ile kaplanması ile kimyasal ve elektrokimyasal kararlılığı yüksek olan bir elektrot malzemesi

hazırlamışlardır. Üçlü elektrot konfigürasyonunda gerçekleştirdikleri elektrokimyasal ölçümlerde $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ akım yoğunluğu değerinde, Ag çekirdek – Au kabuk nanokablosunun kapasitans değerinin $209.9 \text{ F}/\text{cm}^2$ olduğunu belirlemişlerdir.

Moon vd. 2017, Ag çekirdek – Au kabuk nanokablosunun yüzeyinde pirol monmerinin polimerizasyonu ile Ag-Au-PPy nanokompozitini hazırlamışlardır. İkili elektrot konfigürasyonunda gerçekleştirdikleri elektrokimyasal ölçümlerde $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ akım yoğunluğu değerinde, Ag-Au-PPy nanokompozitinin kapasitans değerinin $580 \text{ F}/\text{cm}^2$ olduğunu belirlemişlerdir. Yüksek iletkenliğe sahip olan Ag çekirdek – Au kabuk nanokablosunun yüksek elektron transferi sağlamasının PPy elektrokimyasal performansını önemli ölçüde artırdığını saptamışlardır.

Tez çalışması kapsamında GO ve rGO temelli nanokompozitlerin sentezinde, GO ve rGO yüzeyinde metal tuzu iyonlarının (HAuCl_4 ve AgNO_3) indirgenmesi ve/veya anilin monomerinin yerinde polimerizasyonu yaklaşımı ile grafen temelli-metal nanotanecik iletken polimer nanokompozitleri (rGO-Au-PANI, rGO-Ag-PANI, rGO-AgAu-PANI vb.) hidrotermal/solvotermal yöntem ile azot katkılı indirgenmiş grafen oksit (N-rGO) temelli metal (Ag)/metal oksit (Fe_3O_4) nanotanecikleri sentezlenecektir.

Elde edilen bulgular tez çalışması kapsamında hazırlanmış olan bu kompozit yapılarının süperkapasitör uygulaması konusunda yüksek potansiyele sahip olduklarını ortaya koymuştur.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Materyal

Grafit oksit, grafen nanotabakalarının hazırlanmasında, HAuCl_4 ve AgNO_3 sırasıyla Au ve Ag nanotaneciklerinin hazırlanmasında, Glikoz ve liken (*C. Islandica*) özütü grafen oksit ve metal tuzlarının indirgenmesi için indirgeyici ajan, NaOH grafen temelli nanokompozitlerin sentezlenmesinde alkali ortam oluşturma, polivinilpirolidon (PVP) ve sodyum asetat ($\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$) indirgenen grafen oksit ve sentezlenen nanotanecikler için stabilizör, üre, NrGO hazırlamada azot katkılama için azot kaynağı, anilin, polianilin sentezi için monomer, amonyum persülfat (APS) anilin oksidasyonunu sağlayarak polimerizasyonu başlatan oksidant, dodesil benzen sülfonik asit (DBSA) ve HCl polianilin için katkılayıcı olarak, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ise Fe_3O_4 nanotaneciklerini içeren nanokompozitlerin sentezinde, etilen glikol solvotermal teknikle NrGO-Ag- Fe_3O_4 kompozitlerinin sentezinde çözücü ve indirgeyici ajan olarak kullanılmıştır.

3.2 Yöntem

Tez çalışması kapsamında;

- Doğal ortamından toplanmış liken örneklerinin ayıklanarak liken özütünün hazırlanması
- Grafit oksitten grafen oksit (GO) elde edilmesi
- Grafen oksitten indirgenmiş grafen oksit (rGO) eldesi
- Monometalik Ag, Au ve bimetalik AgAu nanotaneciklerinin sentezi
- GO temelli metal nanotanecik nanokompozitlerinin (GO-AgAu) sentezi
- rGO temelli metal nanotanecik nanokompozitlerinin sentezi (rGO-Ag, rGO-Au ve rGO-AgAu)
- Polianilin (PANI) sentezi
- PANI-Ag sentezi
- PANI-Au sentezi

- GO-Ag-PANI sentezi
- GO-Au-PANI sentezi
- GO-AgAu-PANI sentezi
- rGO-Ag-PANI sentezi
- rGO-AgAu-PANI sentezi
- Azot katkılı indirgenmiş grafen oksit (NrGO) sentezi
- rGO-Ag@Fe₃O₄ çekirdek@kabuk nanokompozitinin sentezi
- NrGO-Ag-Fe₃O₄ nanokompozitlerinin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

3.2.1 Liken özütünün hazırlanması

Doğal ortamından (Çankırı, Yapraklı/Büyükyayla Mevkii) toplanan liken örnekleri, mikroskop altında içerdikleri doğal safsızlıklardan ayıklanarak temizlenmişlerdir. Ayıklanan liken örnekleri havan içerisinde sıvı azot altında ezilerek ince tanecikler haline getirilmişlerdir. İnce liken tanecikleri (3 g), etanol içerisinde (40 mL) 70 °C sıcaklıkta ekstrakte edilmiş, elde edilen ekstrakt süzülerek saflaştırılmıştır. Saflaştırılan liken özütü deneysel çalışmalarda kullanılmak amacıyla +4 °C’de saklanmıştır.

3.2.2 Grafit oksitten grafen oksit (GO) eldesi

Grafit oksit tabakaları ayrılarak grafen oksit elde edilmesi için ultrasonik banyo kullanılmıştır (Elmasonic S 70 H, 150 W). Grafit oksit karışımı oda sıcaklığında bir saat süre ile ultrasonik dalgalarla etkileştirilmiştir. İşlem sonucu elde edilen karışımda, tabakalarına ayrılamayan çok az miktarda grafit oksitin uzaklaştırılması amacıyla, karışım 3000 rpm hızda 30 dk süreyle santrifüjlenmiş ve çöken kısım ayrılmıştır (Li vd., 2008).

3.2.3 Grafen oksitten indirgenmiş grafen oksit (rGO) eldesi

Tez çalışması kapsamında grafen oksitin kimyasal olarak indirgenmesi ile grafen eldesinde indirgeyici ajan olarak liken özütü ya da glikoz kullanılmıştır.

Yukarıda belirtildiği gibi hazırlanan 0,5 mg/mL derişimdeki grafen oksit karışımının indirgenmesinde liken özütü ve glikoz indirgeyici ajan olarak kullanılarak indirgenme performansı üzerine olan etkileri incelenmiştir. Bunun için farklı miktarlarda indirgeyici çözeltisi liken özütü (1- 6 mL) ya da NaOH (0.5 M, 0.25 – 1.25 mL) içeren glikoz (500-1250 mg) çözeltisi ile karıştırılmış olan 95 °C sıcaklığa ısıtılmış grafen oksit dispersiyonuna eklenerek yağ banyosu içerisinde, geri soğutucu altında karıştırılmasıyla farklı sürelerde (1-24 saat) kimyasal indirgenme tepkimesi gerçekleştirilmiştir. İndirgeme sonrasında sentezlenen grafen nanotabakalarının yeniden bir araya gelerek aglomere olmasını engellemek amacıyla PVP (4 mg/mL) eklenmiş ve dispersiyon yaklaşık olarak 12 saat karıştırılmıştır.

3.2.4 Monometalik Ag, Au ve bimetalik AgAu nanotaneciklerinin sentezlenmesi

Monometalik Ag, Au ve bimetalik AgAu nanotanecikleri metal tuzlarının alkali ortamda (pH= 10) liken özütü ile yağ banyosunda geri soğutucu altında 80 °C sıcaklıkta 1 saat süreyle indirgenmesi sonucu elde edilmişlerdir. Metal tuzlarının molar oranının ($\text{AgNO}_3/\text{HAuCl}_4$ 0.5-2) bimetalik nanotaneciklerinin yapısı ve tanecik boyutu üzerine etkisi incelenmiştir. Örneğin molce 67% AgNO_3 ve 33% HAuCl_4 ile hazırlanmış olan örnek $\text{Ag}_{67}\text{Au}_{33}$ olarak ifade edilmiştir.

3.2.5 GO temelli metal nanotanecik nanokompozitleri (GO-AgAu)

Tez çalışması kapsamında grafen oksit/metal (Ag, Au ve AgAu) nanokompozitlerinin sentezlenmesinde indirgeyici ajan olarak glikoz kullanılmıştır.

Grafen oksit dispersiyonu içerisine farklı oranlarda metal tuzu (AgNO_3 , HAuCl_4 ve $\text{AgNO}_3/\text{HAuCl}_4$ (mol AgNO_3 /mol HAuCl_4) sulu çözeltileri eklenmiş ve karışım oda

sıcaklığında bir saat süreyle karıştırılmıştır. Hazırlanan dispersiyona indirgeyici ajan olarak glikoz eklenmiş ve karışım 1 saat süre ile geri soğutucu altında manyetik olarak karıştırmıştır. Grafen oksit/metal (Ag, Au ve AgAu) nanokompozitlerinin sentezlenmesi için indirgenme sıcaklığının (25 – 80 °C) ve nanotanecik oluşumu ve grafen oksitin indirgenmesi üzerine etkisi incelenmiştir. Elde edilen grafen oksit-Ag/Au nanokompoziti dispersiyonu vakumda filtre membranı (47 mm çapında, 0,22 µm gözenek çaplı) ile süzölmüş, hazırlanan filtrat defalarca deiyonize su ile yıkanmış ve 50 °C’de vakum etüvünde 24 saat süreyle kurutulmuştur.

3.2.6 rGO temelli metal nanotanecik nanokompozitlerinin sentezi (rGO-Ag, rGO-Au ve rGO-AgAu)

Tez çalışması kapsamında rGO /metal (Ag, Au ve AgAu) nanokompozitleri grafen oksitin ve metal tuzlarının eşanlı indirgenmesi yoluyla sentezlenmiştir. Nanokompozitin hazırlanmasında indirgeyici ajan olarak liken özütü ve glikozun kullanıldığı iki farklı yaklaşım temel alınmıştır.

Yöntem I: Grafen oksit dispersiyonu içerisine farklı oranlarda metal tuzu (AgNO_3 , HAuCl_4 ve $\text{AgNO}_3\text{-HAuCl}_4$) sulu çözeltileri eklenmiş ve karışım oda sıcaklığında bir saat süreyle karıştırılmıştır. Hazırlanan dispersiyona indirgeyici ajan olarak liken özütü eklenmiş ve karışım (1-24) saat süre ile geri soğutucu altında 95 °C tepkime sıcaklığında manyetik olarak karıştırmıştır. NaOH ile ayarlanmış tepkime pH’ının (pH 2.5 – 12.5) indirgenme işleminin etkinliği ve nanokompozit morfolojik yapısı üzerine etkisi incelenmiştir. Elde edilen liken özütü ile indirgenmiş rGO-Ag/Au nanokompoziti dispersiyonu vakumda filtre membranı (47 mm çapında, 0,22 µm gözenek çaplı) ile süzölmüş, hazırlanan filtrat tekrarlı olarak deiyonize su ile yıkanmış ve 50 °C’de vakum etüvünde 24 saat süreyle kurutulmuştur.

Yöntem II: Grafen oksit dispersiyonu içerisine farklı oranlarda metal tuzu (AgNO_3 , HAuCl_4 ve $\text{AgNO}_3\text{-HAuCl}_4$) çözeltileri eklenmiş ve karışım oda sıcaklığında bir saat süreyle karıştırılmıştır. İndirgeme işlemi NaOH (0.5 M, 0.25 – 5 mL) ile karıştırılmış olan farklı miktarlarda glikoz (500-1250 mg)) 95 °C sıcaklığa ısıtılmış grafen oksit

dispersiyonuna eklenerek yağ banyosu içerisinde, geri soğutucu altında karıştırılarak farklı sürelerde (1-24 saat) kimyasal indirgenme tepkimesi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen rGO-Ag/Au nanokompoziti dispersiyonu vakumda filtre membranı (47 mm çapında, 0,22 µm gözenek çaplı) ile süzülüş, hazırlanan filtrat tekrarlı olarak deiyonize su ile yıkanmış ve 50 °C’de vakum etüvünde 24 saat süreyle kurutulmuştur.

3.2.7 Polianilin (PANI) Sentezi

Tez çalışması kapsamında polianilinin sentezlenmesi iki farklı yöntemle gerçekleştirilmiştir. İlk yöntemde katkılایıcı protonik asit olarak HCl kullanılmış, ikinci yöntemde katkılایıcı olmasının yanı sıra suda yüksek çözünürlüğe sahip polianilinin sentezlenmesine olanak tanıyan dodesil benzen sülfonik asit (DBSA) yardımıyla polianilin sentezlenmiştir.

HCl katkılı polianilin sentezi: Polianilin sentezi için anilin, 1 M HCl sulu çözeltisine (20 mL) eklenerek 0.3 M derişimde monomer çözeltisi hazırlanır. Oda sıcaklığında şiddetli karıştırma sırasında 0.075 M derişimde amonyum persülfat içeren 1 M HCl sulu çözeltisi (20 mL) hızla monomer çözeltisine eklenir. Karışım oda sıcaklığında bir gece boyunca karıştırılır. Polimerizasyon tepkimesi sonucu elde edilen ürün 100 mL su ile seyreltilir. Çöken polimer filtreleme yoluyla toplanır, su, etanol ve hekzan ile yıkanır ve 60 °C’de vakumda kurutulur.

DBSA katkılı polianilin sentezi: DBSA katkılı polianilin sentezi için 0.01 M anilin monomeri 0.1 M DBSA içeren deiyonize suya (20 mL) eklenerek oda sıcaklığında karıştırılır. Hazırlanan çözelti üzerine anilin monomeri için oksidasyon ajanı olan APS çözeltisi (anilin:APS 1:1 molce (n/n)) eklenir. Karışım oda sıcaklığında bir gece boyunca karıştırılır. Oluşan kararlı yeşil renkteki dispersiyonun çöktürülmesi için polimer çözeltisinin üzerine etanol eklenir. Elde edilen çökelek filtreleme yoluyla toplanır, etanol ve su ile yıkanır ve 60 °C’de vakumda kurutulur.

3.2.8 PANI-Ag sentezi

Polianilin-Ag nanokompoziti AgNO_3 'ün APS'nin yanında yardımcı oksidasyon ajanı olduğu yaklaşım temel alınarak sentezlenmiştir.

AgNO_3 (20 mM), 0.1 M DBSA içeren deiyonize suya (20 mL) eklenerek oda sıcaklığında 30 dakika karıştırılır. Hazırlanan çözelti üzerine anilin monomeri içeren 0.1 M DBSA çözeltisi eklenerek oda sıcaklığında 5 saat boyunca karıştırılır. Hazırlanan çözelti üzerine anilin monomeri için oksidasyon ajanı olan APS çözeltisi (anilin:APS 1:1 n/n) eklenir. Karışım oda sıcaklığında bir gece boyunca karıştırılır. Hazırlanan kompozit dispersiyonun çöktürülmesi için polimer çözeltisinin üzerine etanol eklenir. Elde edilen çökelek filtreleme yoluyla toplanır, etanol ve su ile yıkanır ve 60 °C'de vakumda kurutulur.

3.2.9 PANI-Au sentezi

PANI-Au nanokompoziti HAuCl_4 'in anilin monomeri için doğrudan oksidasyon ajanı, anilin monomerinin ise Au nanotaneciklerinin sentezi için indirgeyici ajan olduğu tek basamaklı bir yaklaşım ile sentezlenmiştir.

PANI-Au nanotanecik nanokompozitinin sentezlenmesi için HAuCl_4 (20 mM), 0.1 M DBSA içeren deiyonize suya (20 mL) eklenerek oda sıcaklığında 30 dakika karıştırılır. Hazırlanan çözelti üzerine anilin monomeri içeren 0.1 M DBSA çözeltisi eklenerek oda sıcaklığında bir gece boyunca karıştırılır. Oluşan kararlı nanokompozit dispersiyonun çöktürülmesi için polimer çözeltisinin üzerine etanol eklenir. Elde edilen çökelek filtreleme yoluyla toplanır, etanol ve su ile yıkanır ve 60 °C'de vakumda kurutulur. HAuCl_4 /anilin (1/4 - 1/16 n/n) oranının PANI-Au nanokompoziti üzerine etkisi incelenmiştir.

3.2.10 GO-Ag-PANI nanokompozitinin sentezi

Grafen Oksit/Ag/Polianilin nanokompoziti PANI/Ag nanokompozitinin sentezinde (3.2.8) olduğu gibi anilin polimerizasyonu için AgNO_3 ile APS'nin birlikte oksidasyon ajanı rolü oynadığı yaklaşım temel alınarak sentezlenmiştir.

5 mg/mL derişimdeki grafit oksit sulu karışımına DBSA eklenerek (0.1 M) 1 saat boyunca ultrasonik banyoda sonikasyon yapılır. Asidik grafen oksit dispersiyonuna AgNO_3 çözeltisi eklenerek oda sıcaklığında bir saat karıştırılır. Hazırlanan karışıma anilin içeren DBSA çözeltisi damla damla eklenerek sonikasyon işlemine 5 saat daha devam edilerek monomerin grafen oksit dispersiyonu üzerinde homojen bir şekilde dağılması sağlanır. Hazırlanan çözelti üzerine anilin monomeri için oksidasyon ajanı olan APS çözeltisi (anilin:APS 1:1 n/n) eklenerek oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Hazırlanan kompozit dispersiyonun çöktürülmesi için polimer çözeltisinin üzerine etanol eklenir. Elde edilen çökelek filtreleme yoluyla toplanır, etanol ve su ile yıkanır ve 60 °C'de vakumda kurutulur.

3.2.11 GO-Au-PANI nanokompozitinin sentezi

GO-Au-PANI üç bileşenli nanokompoziti PANI-Au nanokompozitine benzer şekilde (3.2.9), HAuCl_4 'in anilin monomeri için doğrudan oksidasyon ajanı olarak kullanılmasıyla hazırlanmıştır.

5 mg/mL derişimdeki grafit oksit sulu karışımına DBSA eklenerek (0.1 M) 1 saat boyunca ultrasonik banyoda sonikasyon yapılır. Elde edilen asidik grafen oksit karışımına HAuCl_4 (20 mM), 0.1 M DBSA içeren deiyonize suya (20 mL) eklenerek oda sıcaklığında 1 saat karıştırılır. Hazırlanan çözelti üzerine anilin monomeri içeren 0.1 M DBSA çözeltisi eklenerek oda sıcaklığında bir gece boyunca karıştırılır. Hazırlanan son derece kararlı nanokompozit dispersiyonun çöktürülmesi için polimer çözeltisinin üzerine etanol eklenir. Elde edilen çökelek filtreleme yoluyla toplanır, etanol ve su ile yıkanır ve 60 °C'de vakumda kurutulur.

3.2.12 rGO-Ag-PANI nanokompozitinin sentezi

rGO-Ag-PANI nanokompoziti liken özütü tarafından indirgenmiş olan grafen oksit (LrGO) yüzeyinde anilin monomerinin polimerizasyonunda AgNO_3 ile APS'nin birlikte oksidasyon ajanı rolü oynadığı yaklaşım temel alınarak sentezlenmiştir.

LrGO dispersiyonuna sonikasyon sırasında AgNO_3 çözeltisi eklenerek oda sıcaklığında bir saat karıştırılır. Hazırlanan karışıma anilin içeren DBSA çözeltisi damla damla eklenerek sonikasyon işlemine 30 dakika daha devam edilerek monomerin grafen oksit dispersiyonu üzerinde homojen bir şekilde dağılması sağlanır. Hazırlanan çözelti üzerine anilin monomeri için oksidasyon ajanı olan APS çözeltisi (anilin:APS 1:1 n/n) eklenerek oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Hazırlanan kompozit dispersiyonunun çöktürülmesi için polimer çözeltisinin üzerine etanol eklenir. Elde edilen çökelek filtreleme yoluyla toplanır, etanol ve su ile yıkanır ve 60 °C'de vakumda kurutulur.

Kompozit bileşiminin nanokompozitin elektrokimyasal performansına etkisinin incelenmesi amacıyla nanokompozitin sentezlenmesi cevap yüzey yöntemi (RSM) temel alınarak gerçekleştirilmiştir. Kompozit hazırlanmasında tepkime karışımına eklenen rGO miktarı (8-25mg), AgNO_3 miktarı (8-25 mg) ve anilin monomeri miktarı (120- 400 mg) sentez parametreleri olarak belirlenmiştir.

3.2.13 rGO-Au-PANI nanokompozitinin sentezi

rGO-Au-PANI nanokompoziti liken özütü tarafından indirgenmiş olan grafen oksit (LrGO) yüzeyinde anilin monomerinin polimerizasyonunda HAuCl_4 'in doğrudan oksidasyon ajanı rolü oynadığı yaklaşım temel alınarak sentezlenmiştir.

LrGO dispersiyonuna sonikasyon sırasında HAuCl_4 çözeltisi eklenerek oda sıcaklığında bir saat karıştırılır. Hazırlanan karışıma anilin içeren DBSA çözeltisi damla damla eklenerek sonikasyon işlemine 30 dakika daha devam edilerek monomerin grafen oksit dispersiyonu üzerinde homojen bir şekilde dağılması sağlanır. Hazırlanan çözelti üzerine anilin monomeri için oksidasyon ajanı olan APS çözeltisi (anilin:APS 1:1 n/n)

eklenerek oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Hazırlanan kompozit dispersiyonun çöktürülmesi için polimer çözeltisinin üzerine etanol eklenir. Elde edilen çökelek filtreleme yoluyla toplanır, etanol ve su ile yıkanır ve 60 °C’de vakumda kurutulur.

3.2.14 rGO-AgAu-PANI nanokompozitinin sentezi

3.2.6’da belirtildiği gibi liken özütü ile hazırlanmış olan LrGO-AgAu nanokompoziti (20 mg) suda sonikasyon yolu ile yeniden dispers edilir. Hazırlanan kompozit karışımına anilin (40 – 160 mg) içeren DBSA çözeltisi damla damla eklenerek sonikasyon işlemine 30 dakika daha devam edilerek monomerin LrGO-AgAu dispersiyonu üzerinde homojen bir şekilde dağılması sağlanır. Hazırlanan çözelti üzerine anilin monomeri için oksidasyon ajanı olan APS çözeltisi (anilin:APS 1:1 n/n) eklenerek oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Hazırlanan kompozit dispersiyonun çöktürülmesi için polimer çözeltisinin üzerine etanol eklenir. Elde edilen çökelek filtreleme yoluyla toplanır, etanol ve su ile yıkanır ve 60 °C’de vakumda kurutulur.

3.2.15 Azot katkılı indirgenmiş grafen oksitin (NrGO) sentezlenmesi

GO’in, hidrotermal koşulda eş anlı olarak indirgenmesi ve N atomları ile katkılanması yoluyla NrGO sentezlenmiştir. GO dispersiyonuna farklı derişimlerde azot kaynağı (üre) (üre:GO 200-300 mg üre/mg GO) eklenmiş, hazırlanan karışım, teflon astarlı paslanmaz çelik otoklava eklenmiş (şekil 3.1) ve 4-12 saat boyunca 180°C sıcaklıkta tutulmuştur. Tepkime sonunda otoklav kendiliğinden oda sıcaklığına soğutularak elde edilen ürün su ve etanol ile tekrarlı olarak yıkanarak 60 °C’de vakumda kurutulmuştur. Bu iş planında sentez koşullarının (azot kaynağı/GO, ve tepkime süresi) NrGO oluşumuna etkisi incelenmiştir.



Şekil 3.1 Hidrotermal-solvotermal sentez çalışmalarında kullanılan yüksek basınçlı reaktör sistemi

3.2.16 rGO-Ag@Fe₃O₄ çekirdek@kabuk nanokompozitinin sentezlenmesi

rGO-Ag@Fe₃O₄ nanokompoziti grafen oksit (GO), gümüş nitrat (AgNO₃) ve demir nitratın Fe(NO₃)₃.9H₂O eş anlı olarak solvotermal (etilen glikol) ortamda indirgenmesi ile tek basamakta sentezlenmiştir. Grafite oksitin (100 mg), etilen glikol (60 mL) içerisinde sonikasyonu (30 dk) ile grafen oksit dispersiyonu elde edilmiştir. Elde edilen bu dispersiyona sırasıyla AgNO₃ (100 mg) ve Fe(NO₃)₃.9H₂O (200-1600 mg) eklenerek 30 dk daha sonikasyona devam edilmiştir. Elde edilen karışıma sodyum asetat C₂H₃NaO₂ (0.75 M) eklenerek 90 dk daha sonikasyona devam edilmiş, metal tuzlarının GO tabakalarının yüzeyinde dağılması ile homojen bir tepkime karışımı elde edilmiştir. Hazırlanan karışım teflon astarlı paslanmaz çelik otoklava eklenmiş ve 8 saat süreyle 200°C sıcaklıkta tutulmuştur. Tepkime sonunda otoklav kendiliğinden oda sıcaklığına soğutulmuş ve elde edilen ürün, su ve etanol ile defalarca yıkanarak 60 °C'de vakumda kurutulmuştur (Liu vd. 2015). Bu iş planı kapsamında ayrıca rGO-Ag, rGO-Fe₃O₄ ve

Ag@Fe₃O₄ iki bileşenli nanokompozitleride yukarıda ifade edildiği şekilde hazırlanmış ve karakterize edilmişlerdir.

3.2.17 NrGO-Ag@Fe₃O₄ çekirdek@kabuk nanokompozitinin sentezlenmesi

Üç bileşenli NrGO-Ag-Fe₃O₄ nanokompozitinin sentezine yönelik çalışmalarda hidrotermal yöntem ile hazırlanmış NrGO yüzeyinde, etilen glikol ortamında Ag@Fe₃O₄ nanotaneceklerinin sentezini amaçlayan iki basamaklı hidrotermal-solvotermal sentez yaklaşımı uygulanmıştır. Sentezin ilk aşamında yukarıda 3.2.15 basamağında belirtildiği gibi su ortamında (hidrotermal yöntem) azot kaynağı olarak ürenin kullanılması ile eş anlı olarak GO yapısındaki oksijenli fonksiyonel grupların indirgenmesi ve N atomları ile katkılanması gerçekleştirilmiştir. Tekrarlı olarak yapılan deneyler sonrası biriktirilen, saflaştırılan ve kurutulan NrGO'nun (50 mg) etilen glikol (60 mL) içerisinde sonikasyonu ile NrGO dispersiyonu elde edilmiştir. Elde edilen bu dispersiyona sırasıyla AgNO₃ (50 mg) ve Fe(NO₃)₃.9H₂O (100-400 mg) eklenerek 30 dk daha sonikasyona devam edilmiştir. Elde edilen karışıma sodyum asetat C₂H₃NaO₂ (0.75 M) eklenerek 90 dk daha sonikasyona devam edilmiş metal tuzlarının NrGO tabakalarının yüzeyinde dağılması ile homojen bir tepkime karışımı elde edilmiştir. Hazırlanan karışım teflon astarlı paslanmaz çelik otoklava eklenmiş ve 8 saat süreyle 200 °C sıcaklıkta tutulmuştur. Tepkime sonunda otoklav kendiliğinden oda sıcaklığına soğutularak elde edilen ürün, su ve etanol ile tekrarlı olarak yıkanmış 60 °C'de vakumda kurutulmuştur.

3.3 Karakterizasyon

Tez çalışması kapsamında sentezi gerçekleştirilmiş olan nanokompozit yapıları Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR), UV-görünür bölge spektrofotometre analizi, Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve EDX analizi, X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS), elementel analiz, X-ışınları kırınımı (XRD), Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) ve Taramalı-geçirimli elektron mikroskobu (STEM) ile karakterize edilmiştir.

3.4 Elektrokimyasal Ölçüm

Hazırlanan nanokompozitlerin süperkapasitör uygulamasına yönelik çalışmalar üçlü ve ikili elektrot sistemi temel alınarak gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal ölçümlerde Gamry marka Reference 3000 model potentiostat-galvanostat kullanılmıştır.

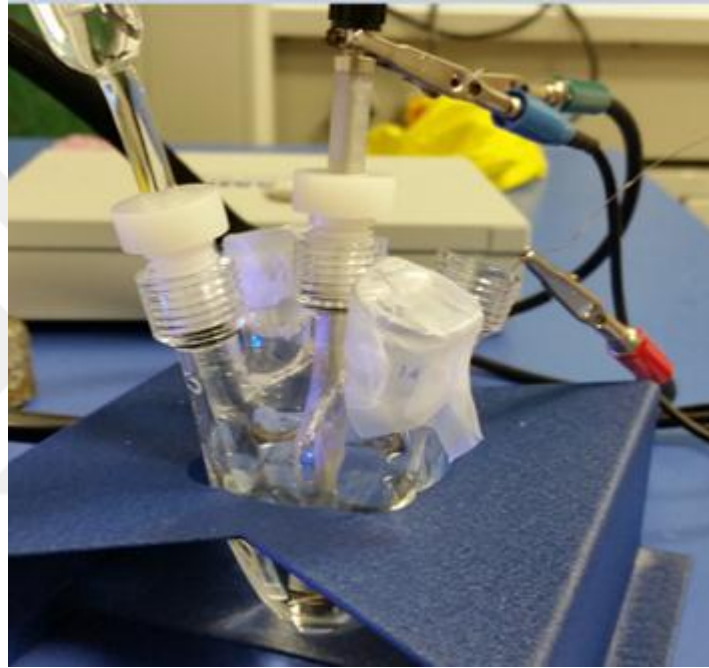
Üçlü Elektrot Sistemi: Üçlü elektrot konfigürasyonu için camsı karbon elektrotu (CKE) (3 mm çap) ve paslanmaz çelik levha (1x1 cm) çalışma elektrotu olarak kullanılmıştır. Modifiye CKE çalışma elektrotu 20 µL Nafion® (5% w/w suda) içeren 2 mL etanol içerisinde 4 mg elektrot malzemesinin ultrasonikasyon yardımıyla homojen bir şekilde dağılması ve hazırlanan karışımdan 10 µL dispersiyonun CKE yüzeyine damlatılıp, 60 °C sıcaklıkta kurutulması ile hazırlanmıştır.

Üçlü elektrot konfigürasyonundaki elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan paslanmaz çelik elektrotları ise levha yüzeyinin (şekil 3.2), aktif madde (80% w/w), karbon siyahı (10% w/w) ve polivinilidin florür (PVDF) (10% w/w) içeren homojen N-metil-2-pirolidon (NMP) dispersiyonu ile kaplanması ile hazırlanmıştır. Kaplanan elektrotlar vakum etüvünde 80 °C sıcaklıkta kurutulmuştur.



Şekil 3.2 Paslanmaz çelik levha elektrotu

Elektrokimyasal ölçümlerde platin tel ve Ag/AgCl elektrotları sırasıyla karşıt elektrot ve referans elektrot olarak kullanılmıştır. Ölçümlerde elektrolit olarak 1 M Na₂SO₄ ve 1 M H₂SO₄ kullanılmıştır. CV ölçümleri belirtilen elektrolitler için sırasıyla (-1.2 - 0.4 V) ve (0 - 0.8 V) aralıklarında 5 - 500 mV/s tarama hızları uygulanarak gerçekleştirilmiştir. EIS testleri 0.01 Hz - 150 kHz frekans aralığında gerçekleştirilmiştir. Galvanostatik şarj-deşarj ölçümleri için belirtilen çalışma potansiyel aralıklarında farklı akım yoğunlukları (0.5 - 20 A/g) uygulanmıştır (Şekil 3.3).



Şekil 3.3 Elektrokimyasal karakterizasyon için kullanılan üçlü elektrot hücresi

İkili Elektrot Sistemi: İkili elektrot sistemi için çalışma elektrotu olarak 1 cm² yüzey alanına sahip olan dairesel paslanmaz çelik levhalar kullanılmıştır. Çalışma elektrotları paslanmaz çelik levhaların yüzeylerinin, aktif madde (80% w/w), karbon siyahı (10% w/w) ve polivinilidin florür (PVDF) (10% w/w) içeren homojen N-metil-2-pirolidon (NMP) dispersiyonu ile kaplanması ile hazırlanmıştır. Kaplanan elektrotlar vakum etüvünde 60 °C sıcaklıkta kurutulmuştur.

Elektrokimyasal ölçümler coin cell (Hohsen, HS Test Cell) kullanılarak gerçekleştirilmiştir (şekil 3.4). Ölçümlerde elektrolit olarak 6 M KOH ve 1 M H₂SO₄

kullanılmıştır. CV ölçümleri belirtilen elektrolitler için sırasıyla (-1.2 - -0.2 V) ve (-0.2 – 0.8 V) aralıklarında 5 – 200 mV/s tarama hızları uygulanarak gerçekleştirilmiştir. EIS testleri 0.01 Hz – 150 kHz frekans aralığında gerçekleştirilmiştir. Galvanostatik şarj-deşarj ölçümleri için -1.2 – -0.2 V aralığında farklı akım yoğunlukları (0.4 – 5 A/g) uygulanmıştır.



Şekil 3.4 Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan coin cell

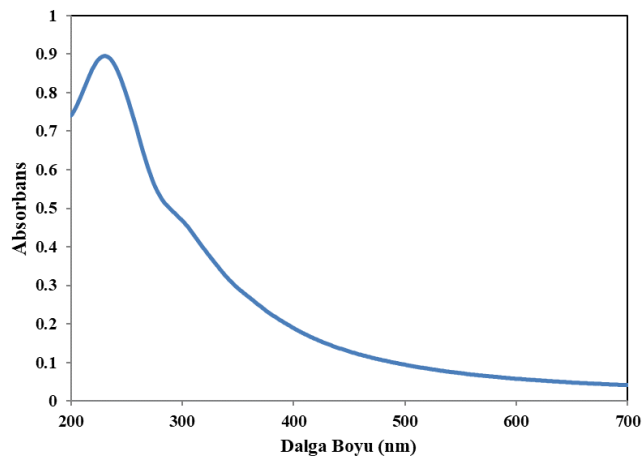
4. BULGULAR

4.1 Grafen Oksitten Grafen Eldesi

4.1.1 Liken özütü kullanılarak gerçekleştirilen indirgeme çalışmaları

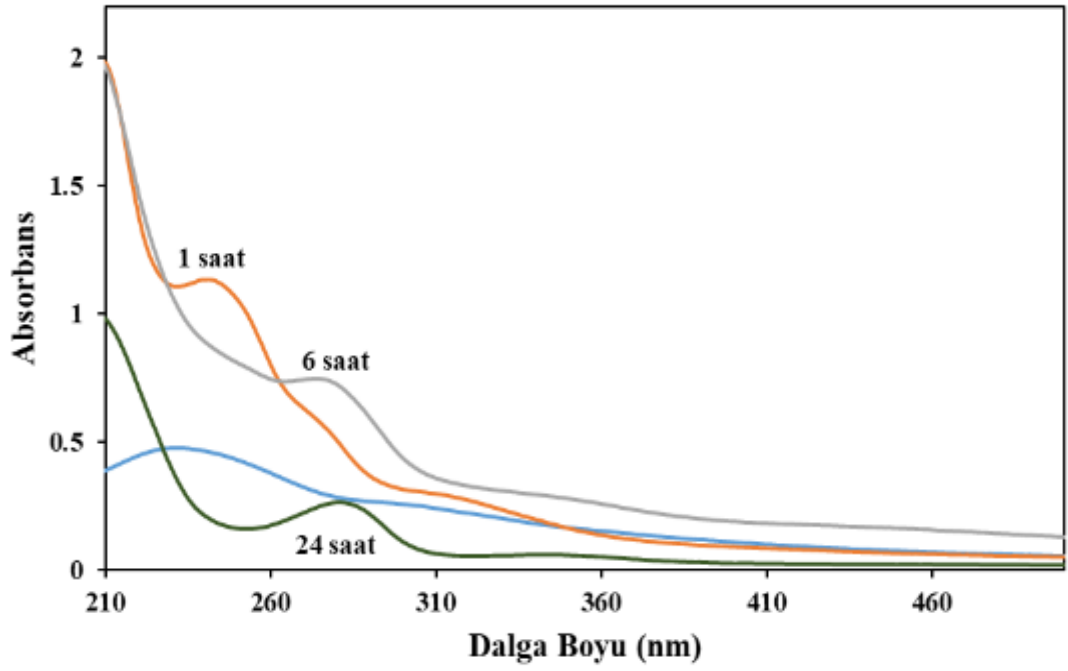
Çalışmanın bu aşamasında grafen oksitin indirgenmesinde indirgeyici ajan olarak liken özütü kullanılmış ve indirgenme performansı üzerine liken özütü miktarı ve tepkime süresinin etkileri incelenmiştir. Literatürde ilk kez gerçekleştirilen bu çalışmada grafen oksitin indirgenme performansı UV-görünür bölge ve FTIR analizleri yardımıyla incelenmiştir.

Şekil 4.1’de grafen oksitin UV-görünür bölge spektrumu görülmektedir. Grafen oksitin UV-görünür bölge spektrumunda iki pik gözlenmiştir. Bunlardan 230 nm maksimumunda bulunan pik aromatik C-C bağlarının $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır. 300 nm civarında bulunan omuz şeklindeki pik ise C=O bağlarının $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri nedeniyle oluşmuştur. Süreli yayınlar indirgenme sonucunda oksijen içeren fonksiyonel grupların uzaklaştırılması ve grafen tabakalarının elektronik bağlanımının (conjugation) restore edilmesi ile, bir başka deyişle grafen oksitin etkin bir şekilde indirgenmesi sonucunda 230 nm dalga boyundaki pikin 270 nm civarına kayacağını diğer taraftan 300 nm civarındaki omuz şeklindeki pikin kaybolacağını göstermektedir (Xu vd. 2011).



Şekil 4.1 Grafen oksit örneğinin UV görünür bölge spektrumu

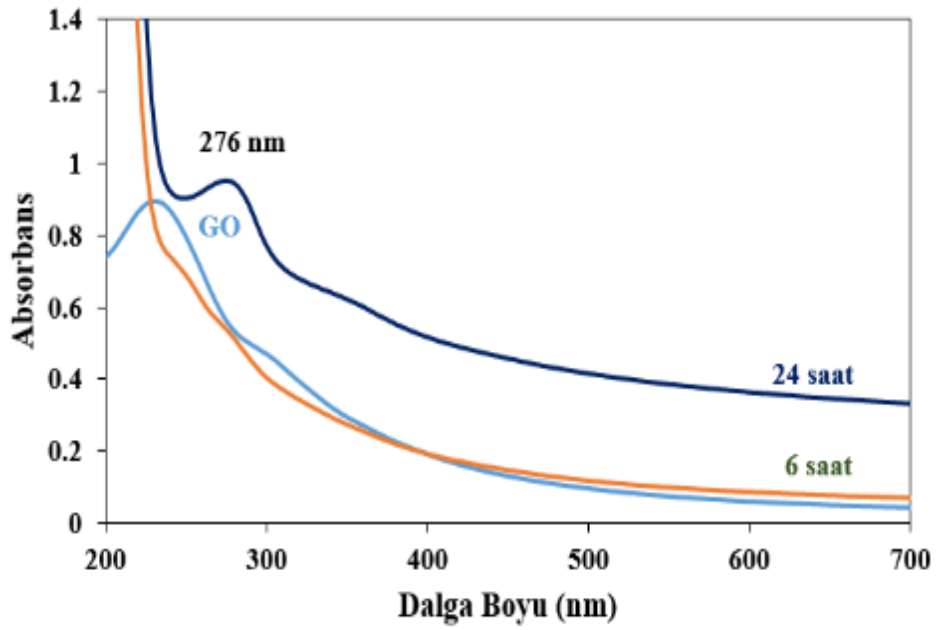
İndirgeyicinin niteliği ve indirgeme kapasitesi kadar miktarı da indirgeme etkinliği ve maliyet açısından büyük önem taşımaktadır. Bu kapsamda ilk olarak indirgeyici miktarının grafen oksitin indirgenmesi üzerine olan etkisi incelenmiştir. Liken özütü/grafen oksit oranı (Liken özütü/GO, 1.2 mL özüt/ mg GO) ile gerçekleştirilen çalışmalara ait tepkime süresi ile değişen UV-görünür bölge spektrumu Şekil 4.2’de verilmiştir. Buna göre tepkime süresi 1 saate ulaştığı zaman 230 nm maksimumunda bulunan pik aromatik C-C bağlarının $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine ait pikin merkezinin 241 nm’ye kaydığı gözlenmektedir. Bu pikin sağa kayışı grafen oksitin indirgenme etkinliğinin önemli ölçütlerinden birisidir. Bununla birlikte 1 saat sonunda spektrumun tüm dalga boylarında absorbans değerlerinin artış gösterdiği gözlenmektedir bu durum da grafen oksitin indirgenmeye başladığının bir başka önemli bulgusudur. Tepkime süresi 6 saate ulaştığında $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine ait pik 275 nm’ye kaymıştır. Bu durum süreli yayınlardaki pek çok çalışma ile karşılaştırıldığında indirgenme etkinliğinin daha üstün seviyelere ulaştığını göstermektedir. Ayrıca 300 nm civarında bulunan omuz şeklindeki C=O bağlarının $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait pik ise ortadan kaybolmuştur. Bu durumda indirgenme işleminin başarısına işaret etmektedir. Diğer taraftan 6 saat sonunda tüm dalga boylarındaki absorbans değerlerinin azalmaya başladığı gözlenmektedir. Bilindiği gibi grafen oksit yüzeyindeki oksijenli fonksiyonel gruplar grafen oksitin su ve organik çözücü ortamlarında homojen dispersiyonlar oluşturmamasından sorumludur. Bu fonksiyonel grupların indirgenerek grafen yapısından uzaklaşması grafen tabakalarına hidrofobik kimlik kazandırarak tabakaların van der Waals etkileşimleri ile aglomerasyona uğramasına neden olmaktadır. Absorbans değerlerindeki bu azalma indirgenen grafen oksit tabakalarının kısmen aglomerasyona uğramaları ile doğrudan ilişkilidir (Luo vd. 2013b). Tepkime süresinin 24 saate ulaşması durumunda $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine ait pik 276 nm dalga boyundaki yerini korumuştur. Bu durum daha ileri bir indirgenme olmadığını göstermektedir.



Şekil 4.2 Liken özütü/GO 1.4 mL özüt/mg GO ile 95 °C sıcaklıkta indirgenmiş grafen oksit örneğinin UV görünür bölge spektrumu

Grafen oksitin liken özütü ile indirgenmesi sonucu yüksek kararlılığa sahip bir rGO dispersiyonunun elde edilebilmesi için grafen oksitin indirgenmesine yönelik çalışmalarda PVP yardımcı stabilizör ajan olarak kullanılmıştır.

Günümüzde grafen üretimine yönelik en büyük ihtiyaçların başında yüksek miktarda grafenin üretilmesi gelmektedir. Bu kapsamda grafen oksit derişiminin arttırılması ile liken özütünün indirgenme etkinliğindeki değişim incelenmiştir. Şekil 4.3'te Liken özütü/grafen oksit oranı (Liken özütü/GO, 0.3 mL özüt/ mg GO) ile gerçekleştirilen çalışmalara ait tepkime süresi ile değişen UV-görünür bölge spektrumu verilmiştir. Tepkimenin ilk 6 saatlik bölümünde C=O bağlarının $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait pikin kaybolduğu, C-C bağlarının $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine ait pikin ise 240 nm'de omuz şeklinde bir pik oluşturduğu gözlenmiştir. Tepkime süresi 24 saate uzatıldığında ise C-C bağlarının $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine ait pikin 276 nm'ye kaydığı ve tüm dalga boylarında absorbandeğerlerinin önemli ölçüde arttığını göstermektedir. Bu durum grafen oksitin liken özütü ile etkin bir şekilde indirgenirken, PVP yardımıyla stabil yapısını koruduğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 4.3 Liken ö/GO, 0.3 mL özüt /mg GO ile 95 °C sıcaklıkta indirgenmiş grafen oksit örneğinin UV görünür bölge spektrumu

UV-görünür bölge spektrumları grafen oksitin indirgenme hızının doğrudan indirgeyici ajan miktarı ile ilişkili olduğunu göstermektedir. Liken özütü/grafen oksit oranının azalması indirgenme hızını yavaşlattığı belirlenmiştir. Buna bağlı olarak düşük miktarda özüt kullanılarak yüksek derişimde grafen oksitin etkin bir şekilde indirgenmesi için çalışmanın ilerleyen bölümlerinde liken özütü ile indirgenme için en uygun koşulların Liken özütü/GO, 0.3 mL/mg ve 24 saat tepkime süresi olduğu düşünülmektedir.

Grafen oksitin kimyasal olarak indirgenmesi konusunda UV- görünür bölge spektrumunda $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine ait pikinin sağa kayması indirgenmenin etkinliği ile doğru orantılıdır. Daha büyük bir sağa kayma indirgenme etkinliğinin daha yüksek olduğuna π ağının kısmi restorasyonunun daha üst seviyelere taşındığına işaret etmektedir (Fernandez-Merino vd. 2010, Maddinedi vd. 2015, Khan vd. 2015, Li vd. 2015b). Çizelge 4.1’de literatürde grafen oksitin biyolojik kaynaklı indirgeyiciler kullanılarak indirgenmesine yönelik çalışmalardan elde edilen $\pi \rightarrow \pi^*$ geçiş pikinin absorpsiyon pik pozisyonları verilmiştir. Çizelge 4.1’de görüldüğü gibi *Cetraria Islandica* (L.) Ach özütü literatürdeki çoğu çevre dostu indirgeyiciyi ile karşılaştırıldığında daha sağda bir pik pozisyonuna sahiptir. Bununla birlikte grafen oksitin kimyasal olarak indirgenmesinde yaygın olarak kullanılan sodyum borhidrür (NaBH_4) (268 nm;

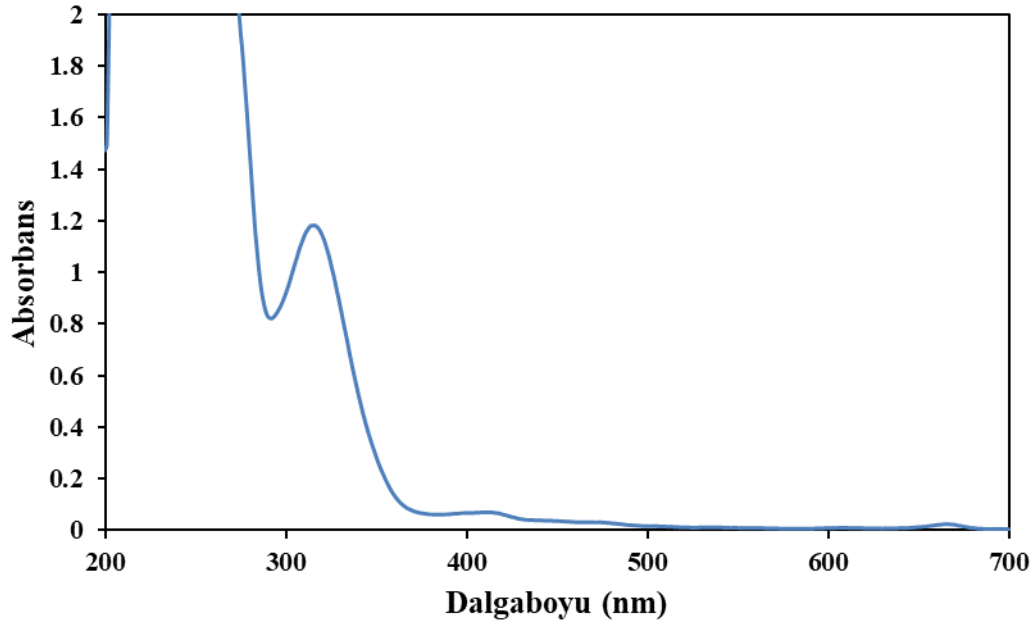
Fernandez-Merino vd. 2010) ve hidrazin hidrat (270 nm; Li vd. 2008) gibi insan sağlığı ve çevreye zarar veren toksik indirgeyiciler ile karşılaştırıldığında bu fark daha çarpıcı hale gelmektedir. Bu durum tez kapsamında kullanılan özütün grafen oksitin indirgenmesi ile indirgenmiş grafen oksit eldesi ve indirgenmiş grafen oksit temelli nanokompozitlerin hazırlanması konusunda yüksek bir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.1 Literatürde grafen oksitin biyolojik indirgeyici ajanlar kullanılarak indirgenmesine yönelik çalışmalarda $\pi \rightarrow \pi^*$ geçiş pikinin absorpsiyon pik pozisyonları

Çalışma	İndirgeyici ajan	Absorpsiyon pik pozisyonu (nm)
Maddienedi vd. 2015	<i>Terminalia chebula</i>	275
Lee ve Kim, 2013	<i>Kiraz yaprağı</i>	272
Manickam vd. 2015	<i>Ganoderma Lucidum</i>	260
Vusa vd. 2014	<i>Havuç ekstraktı</i>	270
Mhamane vd. 2011	<i>Potamogeton pectinatus</i> L.	267
Grunathan vd. 2014	<i>Ginkgo biloba</i>	270
Upadhyay vd. 2015	<i>Üzüm ekstraktı</i>	270
Khan vd. 2015	<i>Salvadora Persica</i> L. Kökü (Misvak) Ekstraktı	281
Thakur vd. 2012	<i>Colocasia esculenta</i> <i>Mesua ferrea</i>	270.9 268
Chu vd. 2014	<i>Hibiscus sabdariffa</i> L.	268
Yaragalla vd. 2014	<i>Üzüm tohumu ekstraktı</i>	280
Sharma vd. 2014	<i>Kappaphycus alvarezii</i> kırmızı algi	271
Khan vd. 2014	<i>Pulicaria glutinosa</i>	271
Sadhukhan vd. 2016	<i>Mangifera indica</i>	265
Mevcut Çalışma	<i>Cetraria Islandica</i> (L.) Ach	276

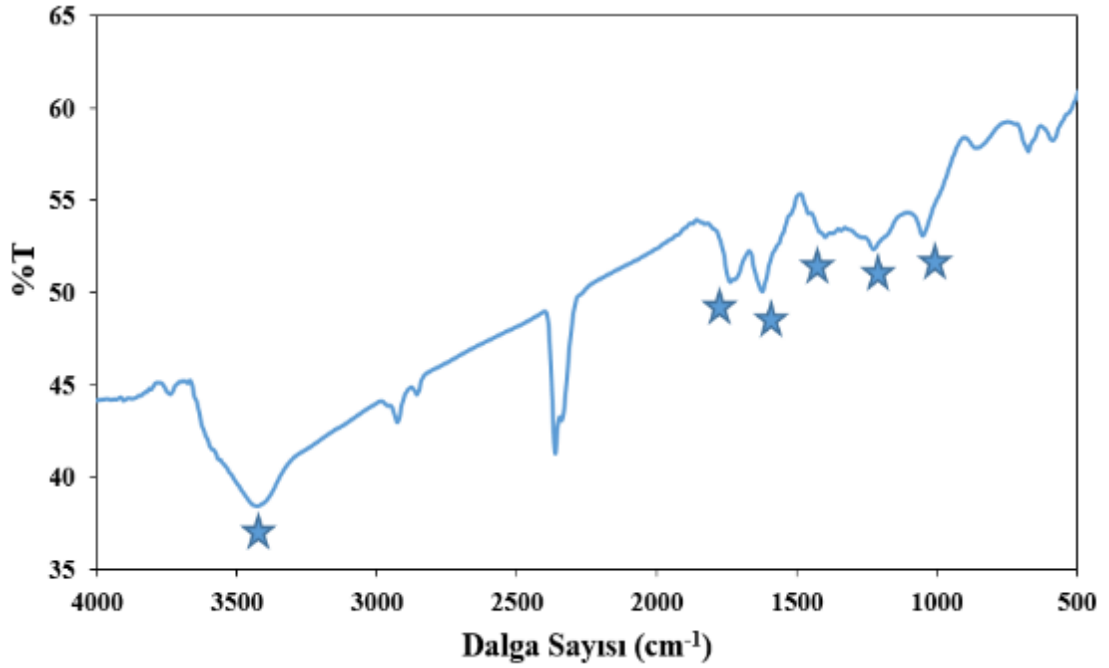
Liken gibi çevre dostu indirgeyicilere bu niteliklerini kazandıran yapılarında bol miktarda mevcut olan polisakkaritler ve ikincil metabolitlerdir (Gülçin vd. 2002, Yıldız vd. 2014). Tez kapsamında indirgeyici ajan olarak kullanılan *Cetraria Islandica* (L.)

Ach ise yapısında bol miktarda lichenan ve isolichenan gibi polisakkaritleri ile fumarprotocetraric asit ve protolichesterinic asit gibi ikincil metabolitleri içermektedir (Freysdottir vd. 2008, Yıldız vd. 2014). Şekil 4.4’de *Cetraria Islandica* (L.) *Ach* özütünün UV spektrumu verilmiştir. UV analizine göre 316 nm merkezli şiddetli pik özütün yüksek miktarda fumarprotocetraric asit, usnik asit gibi bileşenleri içerdiğini göstermektedir (Hauck vd. 2009a, Hauck vd. 2009b).



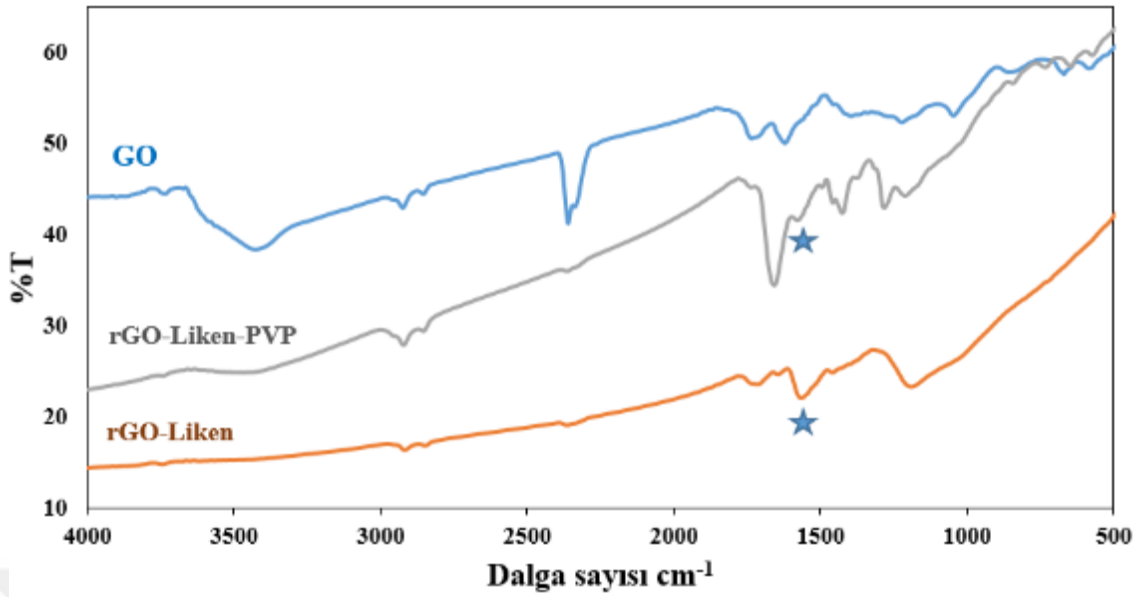
Şekil 4.4 *Cetraria Islandica* (L.) *Ach* özütünün UV-spektrumu

Grafen oksitin ve indirgenmiş grafen oksitin yapısal olarak karakterizasyonu için yaygın olarak kullanılan bir başka analiz yöntemi ise FTIR’dır. Şekil 4.6’da grafen oksit örneğinin FTIR spektrumu verilmiştir. Grafen oksitin FTIR spektrumunda, 3400 cm^{-1} deki (yayvan) ve 1396 cm^{-1} (dar) dalga sayılarındaki pikler O-H gerilme titreşimlerini, 1721 cm^{-1} deki pik, karboksil C=O gerilme titreşimini, 1621 cm^{-1} piki grafen oksit tabakaları üzerindeki oksidasyona uğramamış düzlemsel C-C titreşimi, 1220 cm^{-1} bandı epoksi (C-O-C) fonksiyonel gruplarına ait titreşimi ve 1042 cm^{-1} piki C-O gerilme titreşimini göstermektedir (Chu vd. 2014, Sadhukhan vd. 2016). Tepkime süresince oksijenli fonksiyonel grupların uzaklaşması nedeniyle grafen oksite ait karakteristik piklerin tamamen ortadan kalkması ya da kayda değer şekilde zayıflaması beklenmektedir.



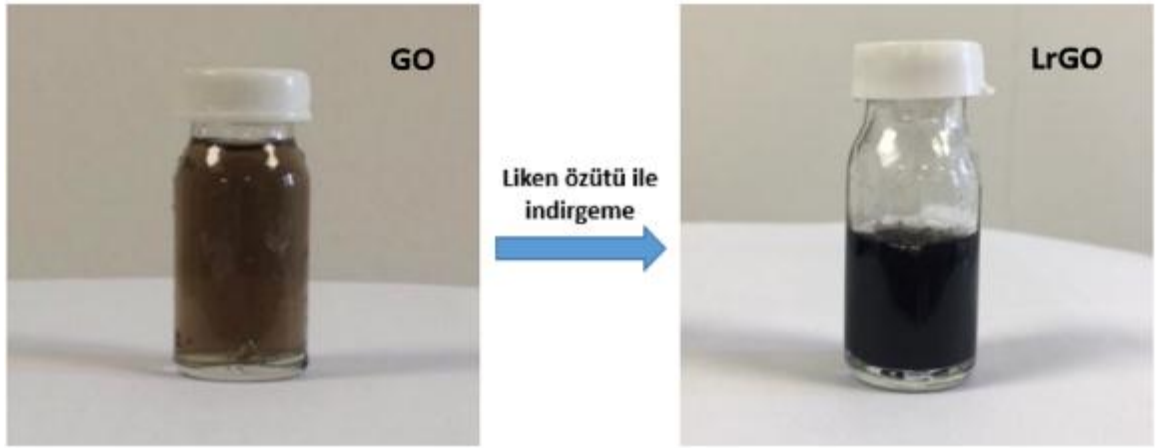
Şekil 4.5 Grafen oksitin FTIR spektrumu

Şekil 4.6’da liken özütü/GO (0.3 mL özüt/mg GO) ve liken özütü/GO (0.3 mL özüt/mg GO) ile indirgenmiş ve PVP ile stabilize edilmiş grafen örneklerinin FTIR spektrumları verilmiştir. Her iki indirgenen örnek için de GO’ya ait olan 3400 cm^{-1} O-H, 1721 cm^{-1} C=O, 1621 cm^{-1} bandı ve 1042 cm^{-1} C-O karakteristik piklerinin kayda değer ölçüde zayıfladığı gözlenmektedir. Bununla birlikte 1567 cm^{-1} dalga boyunda oluşan pik ise indirgeme sonucunda restore olan grafen tabakalarındaki C=C bağlarının titreşimlerine aittir (Li vd. 2010). İndirgenmiş grafen oksite özgü bu karakteristik piklerin yanı sıra PVP ile stabilize edilmiş olan örnekte PVP’ye ait karakteristik pikler de gözlenmiştir. Bu karakteristik pikler 1657 cm^{-1} ’deki C=O titreşimi, 1420 cm^{-1} ’deki asimetrik CH_2 eğrilmesi, 1281 cm^{-1} ’deki C-N titreşimi ve 1211 cm^{-1} ’deki C-H bükülme titreşimleridir (Feng vd. 2012). UV-görünür bölge spektrumu sonuçlarını doğrulayan FTIR sonuçları liken özütünün grafen oksit indirgeme konusunda önemli bir indirgeyici ajan olduğunu göstermektedir.



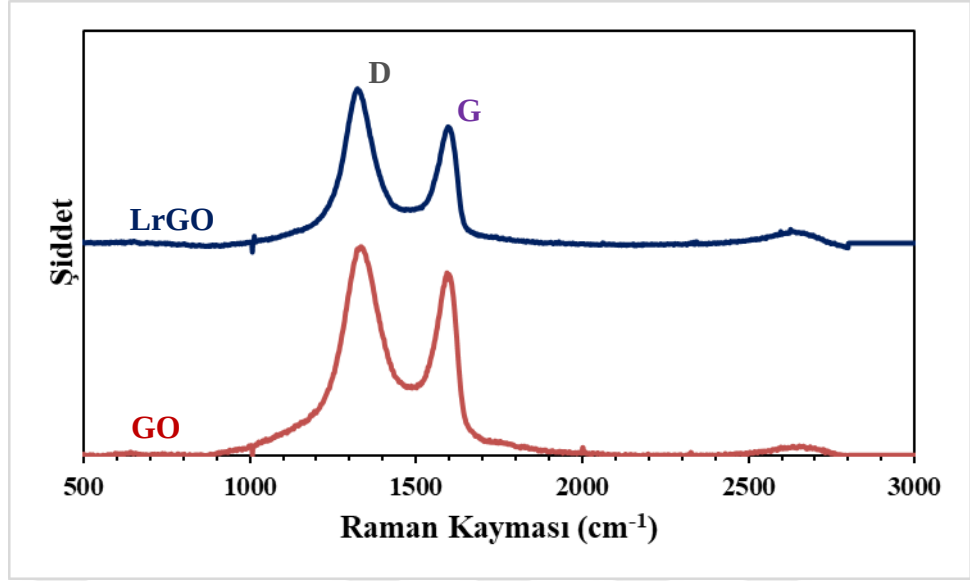
Şekil 4.6 Grafen oksit, Liken özütü/GO (0.3 mL özüt/mg GO) ile 95 °C sıcaklıkta PVP varlığında (mg PVP/ mg GO 8:1) (rGO-liken-PVP) ve yokluğunda (rGO-liken) indirgenmiş grafen oksit örneklerinin FTIR spektrumu

Liken özütünün kimyasal indirgeyicilere göre avantajı etkin bir indirgeyici ajan olmasının yanı sıra çevre dostu olması ve ayrıca etkin bir stabilizör olmasıdır. Şekil 4.7’de GO ve PVP içermeyen ortamda, liken ile indirgenme sonrasında elde edilmiş olan indirgenmiş grafen oksit (LrGO) (liken özütü/GO (0.3 mL/mg)) sulu dispersiyonun dijital fotoğrafları verilmiştir. Grafen oksitin liken ile 95 °C’de indirgenme tepkimesi sürecinde, kahverengi olan rengi siyaha dönüşmektedir. Bu durum grafen oksitteki fonksiyonel grupların önemli ölçüde uzaklaştırıldığı ve rGO yapısının elde edildiğinin göstergelerinden birisidir. İndirgenme tepkimesi süresince tabakaların yüzeyindeki oksijenli fonksiyonel grupların uzaklaşması grafen nanotabakalarının hidrofobikliğinin artmasına neden olur. Bu nedenle tersinmez aglomeratlar (yığılmalar) ya da tabakalar arası van der Waals etkileşimleri yoluyla grafen nanotabakaları yeniden bir araya gelirler. İndirgenmenin liken özütü aracılığı ile gerçekleştirilmesi ise tabakaların yeniden bir araya gelmesinin önemli ölçüde önüne geçerek kararlı dispersiyonlar oluşmasına neden olur. Bu durum liken özütünün monometalik (Yıldız vd. 2014) ve bimetalik nanotaneciklerin (Çıplak vd. 2018) hazırlanmasında ispatlanmış olduğu gibi grafen oksit indirgenme prosesi için de etkin bir indirgeyici ve stabilizör ajan olduğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 4.7 GO ve LrGO'nun dijital fotoğrafları

Şekil 4.8'de GO ve liken ile indirgenmiş grafen oksit (LrGO) Raman spektrumları verilmiştir. Grafen oksit kimyasal indirgenme prosesindeki yapısal değişimler örneklerin Raman spektrumlarına da yansımaktadır. GO örneğinin 1593 cm^{-1} Raman kayması civarında bulunan pik G bandı olarak adlandırılır ve E_{2g} modunun birinci dereceden saçılımına karşılık gelir. 1335 cm^{-1} Raman kayması civarında ortaya çıkan pike ise D bandı adı verilir. Bu pikin oluşum nedeni grafen nanotabakaları üzerindeki yaygın oksidasyonun sonucunda düzlemdeki sp^2 bölgelerinin boyutlarındaki azalmadır. İndirgenmiş grafen oksit Raman spektrumu da hem D hem de G bantları içerir; ancak D/G şiddet oranı (I_D/I_G) grafen oksitinkine göre artış göstermiştir. Grafen oksit Raman spektrumunda I_D/I_G 1,144 iken indirgenme tepkimesi sonucunda hazırlanan LrGO örneğinde 1,328'e yükselmiştir. I_D/I_G genellikle düzensiz (disordered) karbon yapıları için bir ölçüdür ve sp^3/sp^2 karbon oranı olarak ifade edilir. I_D/I_G 'deki bu artış grafitik malzemelerin kristalliklerinin bozunması anlamına gelmekte ve sp^2 bölgelerinin ortalama boyutlarında daha ileri bir azalmayı göstermektedir. Bu durum indirgenme öncesi grafit oksitine göre tepkime boyunca daha fazla sayıda ve daha küçük boyutlarda grafitik bölgelerin oluşumu ile ifade edilir. Bu sonuç grafen oksit yapısındaki oksijenli grupların kayda değer miktarda giderilerek grafenin elektronik yapısının önemli ölçüde restore edildiğinin bir başka göstergesidir. Süreli yayınlarda da benzer sonuçlara rastlanmaktadır (Stankovich vd. 2007, Pei ve Cheng 2011).



Şekil 4.8 GO ve LrGO'nun Raman spektrumları

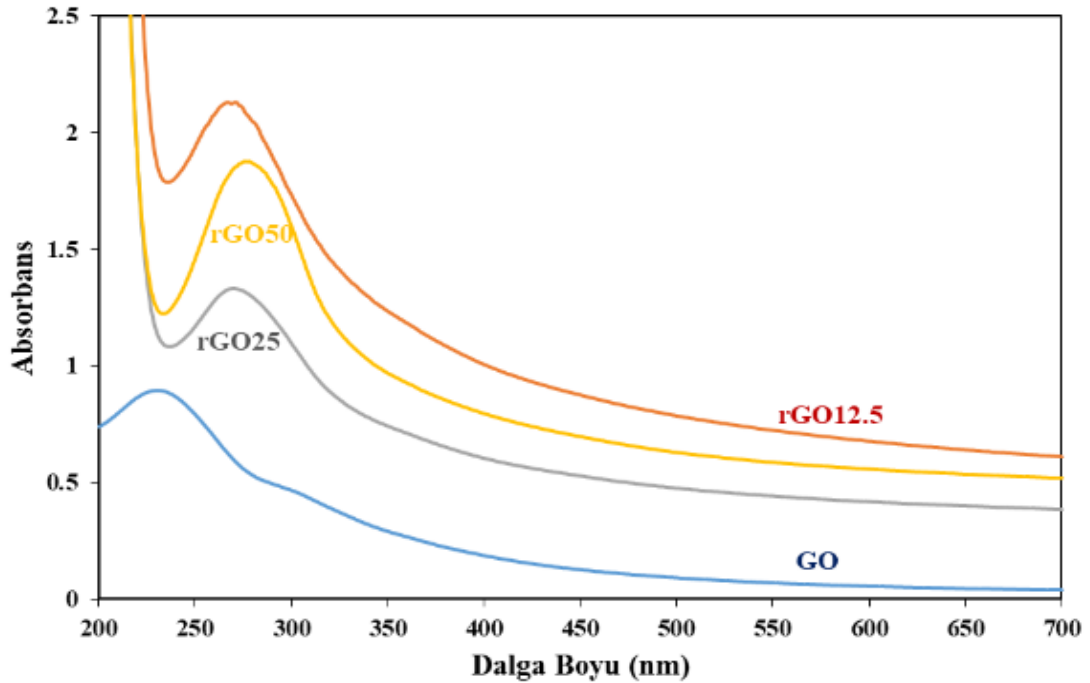
4.1.2 Glikoz kullanılarak gerçekleştirilen indirgeme çalışmaları

Tez çalışmasının bu kısmında doğal ve çevre dostu bir indirgeyici olan glikoz kullanılarak, glikoz miktarı ve NaOH miktarına bağlı olarak grafen oksitin indirgenmesi incelenmiştir.

Şekil 4.9'da sabit NaOH miktarıyla (0.5 M, 1.25 mL; ~11.5) indirgeyici olarak değişken miktarda glikozun (glikoz/GO (mg glikoz/mg GO) 12,5/1 (rGO12.5), 25/1 (rGO25), 50/1 (rGO50) kullanılmasıyla grafen oksitin indirgenmesi çalışmalarına ait UV-görünür bölge spektrumları verilmiştir. UV spektrumları liken özütünün aksine 1 saat gibi bir süre içerisinde her üç örneğin glikoz ile etkin bir şekilde indirgendiğini göstermektedir. Bu durum grafen oksitin indirgenmesinde glikoz kullanılarak elde edilen indirgeme hızının liken özütü ile karşılaştırıldığında çok daha yüksek olduğunu göstermektedir. Bu yüksek tepkime hızı, mevcut koşullarda grafen oksit temelli nanokompozitlerin sentezini güçleştirmektedir. Bu nedenle özellikle grafen oksit/metal nanotanecek ve grafen oksit/bimetalik nanotanecek nanokompozitlerinin sentezlenmesinde tepkime sıcaklığının düşürülmesinin grafen oksitin önemli ölçüde indirgenmesinin önüne geçilerek metal nanotaneceklerin grafen oksit nanotanecekleri yüzeyinde sentezlenmesini sağlayacağı öngörülmektedir.

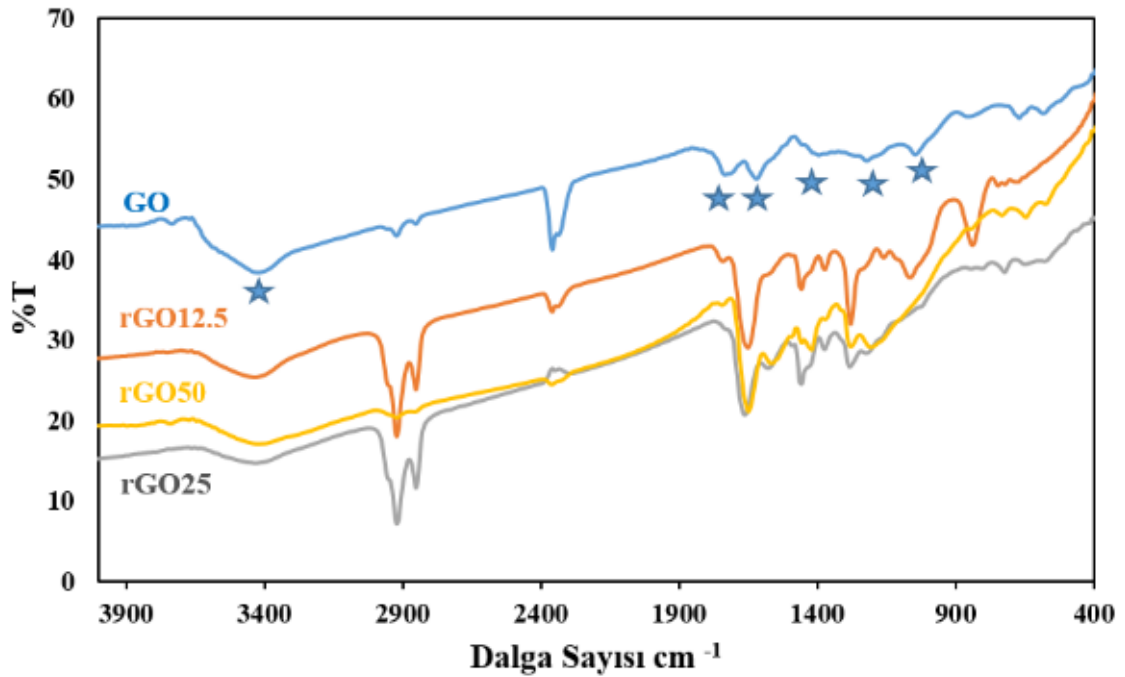
Bununla birlikte glikoz miktarının artırılması ile $\pi \rightarrow \pi^*$ geçiş pikinin absorpsiyon pik pozisyonunun sağa kaydığı gözlenmiştir. rGO12.5 örneği için bu pikin maksimum absorbans yaptığı dalga boyu 267 nm iken rGO25 örneği için 270 nm ve glikoz miktarının en yüksek seviyede olduğu rGO50 örneğinde ise 276 nm'dir. Bu durum glikoz miktarının artması ile indirgenme tepkime hızının arttığını ve buna bağlı olarak indirgenme performansının daha üst seviyeye ulaştığını göstermektedir.

Zhu vd. 2010 tarafından ilk kez grafen oksit için etkin bir indirgeyici olduğu ispatlanan glikoz ayrıca çevre dostu olduğu için grafen oksitin indirgenmesini içeren çalışmalarda önemli yer tutmaya başlamıştır. Bu çalışmalardan bazılarında $\pi \rightarrow \pi^*$ geçiş pikinin absorpsiyon pik pozisyonu, Zhu vd. 2010 (261 nm), Luo vd. 2013b (256 nm), Liu vd. 2016b (261 nm), He vd. 2014, (252 nm), Li vd. 2015b, (264 nm), Akhavan vd. 2012 (265 nm) olarak belirlenmiştir. Literatüre göre etkin bir indirgeyici ajan olan glikozun performansı glikoz/GO oranı ve NaOH miktarı gibi parametreler göz önüne alınarak daha üst seviyeye çıkarılmıştır.



Şekil 4.9 Farklı glikoz miktarları (glikoz/GO (mg glikoz/mg GO) 12,5/1 (rGO12.5), 25/1 (rGO25), 50/1 (rGO50) ile 1 saat, 95 °C sıcaklıkta, NaOH (1.25 mL) ile indirgenenen grafen oksit örneklerinin UV-görünür bölge spektrumu

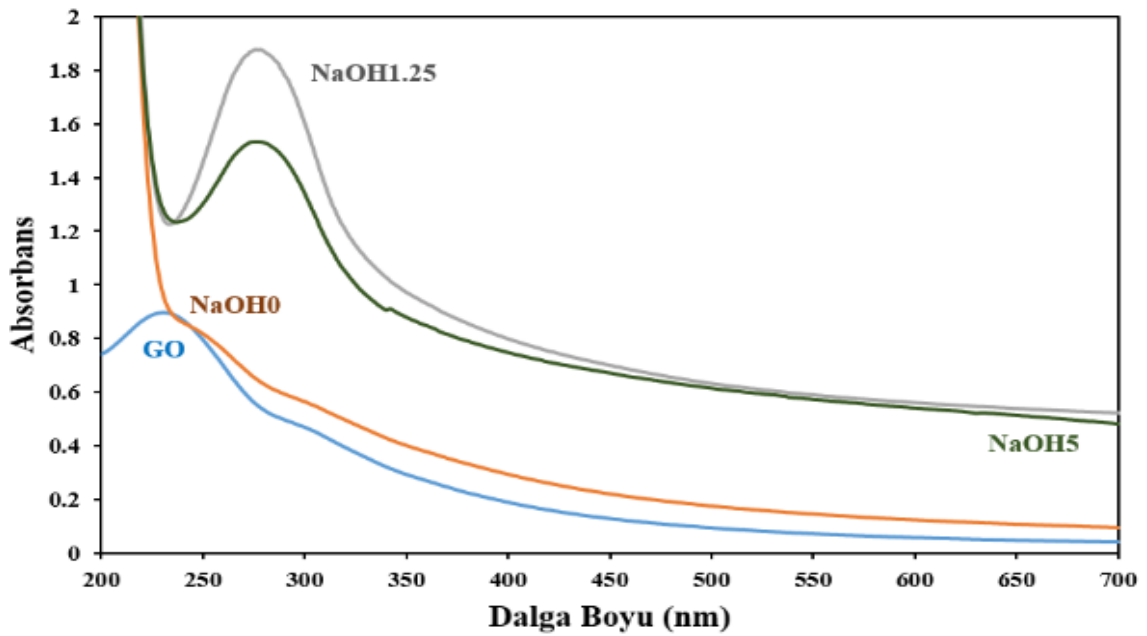
Şekil 4.10’da farklı glikoz miktarları kullanılarak indirgenen GO örneklerinin FTIR spektrumları verilmiştir. FTIR spektrumları, bu örneklerin UV-görünür bölge spektrumlarından farklı olarak rGO25 ve rGO50 örneklerinin düşük miktarda indirgeyici içeren rGO12.5 örneği ile karşılaştırıldığında grafen oksite ait karakteristik piklerin daha etkin bir şekilde indirgendiğini göstermektedir. Bu durum aynı örneklerin UV-spektrumlarından elde edilen bulgulara paralel olarak indirgeyici performansı üzerinde glikoz miktarının da önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Bu nedenle grafen temelli metal ya da bimetalik nanotaniciklerin hazırlanmasında glikozun gerek HAuCl_4 gerekse AgNO_3 gibi metal tuzları için de indirgeyici ajan olarak kullanımı göz önünde bulundurularak daha sonraki aşamalarda, nanokompozit sentezi için glikoz miktarının 50 mg glikoz/mg GO olması uygun görülmüştür.



Şekil 4.10 Farklı glikoz miktarları (glikoz/GO (mg glikoz/mg GO) 12,5 (rGO12.5), 25 (rGO25), 50 (rGO50) ile 1 saat, 95 °C sıcaklıkta PVP varlığında (mg PVP/ mg GO 8:1), NaOH (1.25 mL) ile indirgenen grafen oksit örneklerinin FTIR spektrumu

Glikoz ile gerçekleştirilen indirgeme tepkimesinin bu denli hızlı olmasının nedenlerinin başında NaOH ile sağlanan bazik ortamın tepkime hızını önemli ölçüde arttırması gelmektedir. Bu nedenle grafen oksitin indirgenmesi üzerine NaOH’ın etkisi incelenmiştir.

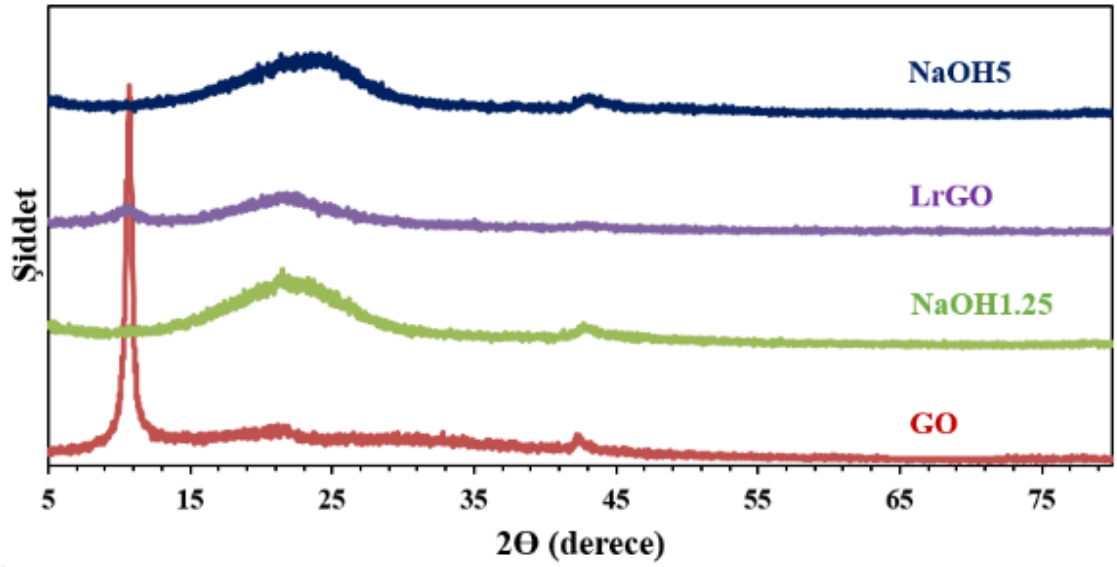
Şekil 4.11’de grafen oksitin glikoz ile indirgenmesi için farklı NaOH miktarı (0.5 M) ile gerçekleştirilen deneylere ait UV-görünür bölge spektrumları verilmiştir. Literatürde grafen oksitin glikoz ile indirgenmesine dair ilk çalışmayı gerçekleştiren (Zhu vd. 2010), glikozun grafen oksiti alkali ortamda, glikozun oksidasyona uğrayarak aldonik asite dönüşmesi, sonrasında ise aldonik asitin laktone dönüşmesi yoluyla indirgediğini öne sürmüşlerdir. Bu çalışmada da literatürdeki bu ve benzer örneklerle paralel olarak NaOH kullanılmadan grafen oksitin glikoz ile tepkime süresi 24 saate uzatılsa dahi etkin bir şekilde indirgenemediği belirlenmiştir. Bu nedenle glikoz ile grafen oksitin indirgenmesinde alkali ortam büyük önem taşımaktadır. Değişken miktarda NaOH kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalar 1 saat gibi bir süre içerisinde grafen oksitin etkin bir şekilde indirgendini göstermektedir.



Şekil 4.11 Farklı NaOH miktarları ile hazırlanan rGO50 (glikoz/GO 50 mg glikoz/mg GO) örneklerinin UV spektrumları (NaOH0 - 0 mL NaOH-95 °C 24 saat), (NaOH1.25 – 1.25 mL, 0.5 M NaOH-95 °C 1 saat), (NaOH5 – 5 mL, 0.5 M NaOH-95 °C 1 saat)

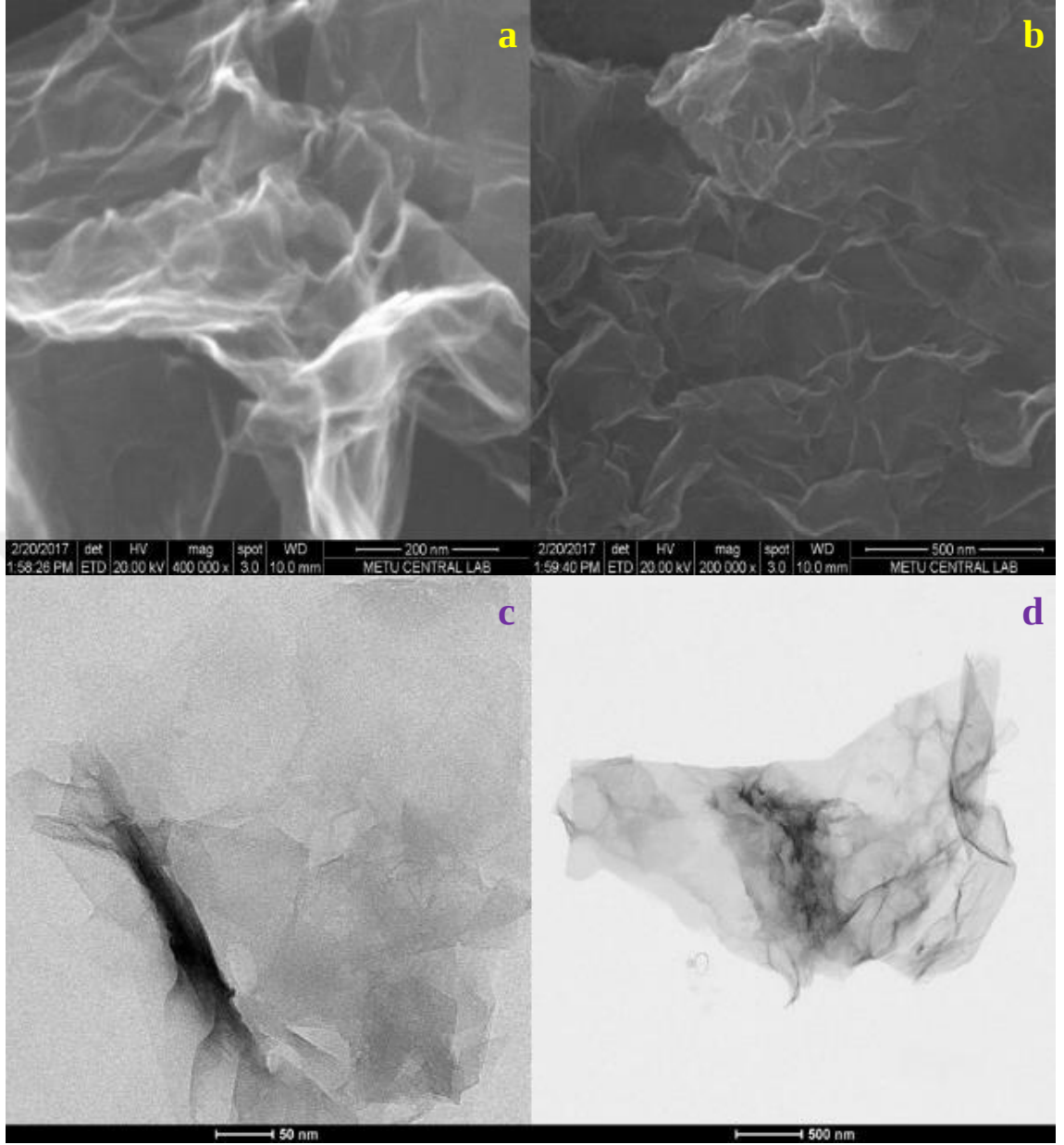
Şekil 4.12’de GO, farklı miktarda NaOH yardımıyla indirgenmiş olan 1.25 mL NaOH/ 25 mg GO (NaOH1.25) (pH~ 11.5) ve 5 mL NaOH/ 25 mg GO (NaOH5)) (pH~ 12.5) rGO örnekleri ve liken özütü ile indirgenmiş grafen oksit LrGO’in XRD kırınım desenleri verilmiştir. GO kırınım deseni merkezi 10.74° olan ince ve çok şiddetli bir pik vermiştir. GO tabakalarının düzlemsel yansıma (002) yapısına ait olan bu karakteristik

pik grafen tabakaları arasındaki uzaklığın (d-spacing) 0.822 nm olduğuna işaret etmektedir. Bilindiği gibi saf grafit yapısında grafen tabakaları arasındaki uzaklık 0.335 nm'dir. Grafitin tabakaları arasına su moleküllerinin girişi ve grafitin oksidasyonu ile grafit oksit eldesi prosesi esnasında tabakalar üzerinde oksijenli fonksiyonel grupların oluşması GO yapısında tabakalar arasındaki uzaklığın kusursuz grafit yapısına göre artış göstermesine neden olmuştur. İndirgenme tepkimesi sonucunda LrGO örneğinde GO'ya ait (002) bandının önemli ölçüde zayıfladığı ve $2\Theta = 22.15^\circ$ de yayvan bir pik olduğu gözlenmiştir. Oluşan bu yeni pik LrGO nanotabakaları için d-spacing değerinin ~ 0.4 nm olduğuna işaret etmektedir. Bu durum GO yapısındaki oksijenli fonksiyonel grupların önemli ölçüde giderildiğini göstermektedir. Diğer taraftan zayıf halde bulunan $2\Theta = 10.74^\circ$ pikinin varlığı LrGO yapısında grafen tabakalarının yüzeyinde hala bir miktar indirgenmemiş oksijenli grup olduğunu göstermektedir (Chu vd. 2014, Upadhyay vd. 2015). Alkali ortamda glikoz ile indirgenmiş NaOH1.25 (rGO_{pH11.5}) örneğinde 10.74° piki LrGO'ya göre daha da zayıflamış ve NaOH5 (rGO_{pH12.5}) örneğinde ise tamamen kaybolmuştur. Ayrıca GO'nun indirgenmesi sonucunda hazırlanmış olan NaOH1.25 ve NaOH5 örneklerinde ise merkezi sırasıyla 22.15° ve 24.20° olan yayvan birer pik elde edilmiştir. Bu durumda bu örnekler için tabakalar arası uzaklık sırasıyla 0.4 ve 0.365 nm olarak belirlenmiştir. Grafen tabakaları arasındaki uzaklığın azalması ve grafit yapısına yakın değerlere ulaşması ayrıca GO'ya ait olan pikin kaybolması, oksijenli fonksiyonel grupların önemli ölçüde giderildiğine işaret etmektedir. Daha alkali koşulda hazırlanmış (pH ~ 12.5) olan NaOH5 örneğinde bu uzaklık değerinin daha düşük olması ve 10.74° pikinin tamamen giderilmesi, indirgenme performansının daha yüksek olması ile ilişkilidir (Zhao vd. 2012). Bunun nedeni olarak alkali koşulun katalizör rolü üstlenerek glikoz ile GO yapısındaki fonksiyonel grupların indirgenme reaksiyonunun hızını arttırması, glikozun grafen oksiti alkali ortamda, glikozun oksidasyona uğrayarak aldonik asite dönüşmesi, sonrasında ise aldonik asitin laktone dönüşmesi yoluyla indirgemesi ve son olarak alkali bileşiklerin NaOH, KOH vd. de yardımcı indirgeyici ajan rolü üstlenerek GO'nun indirgenmesine katkı sağlamaları gösterilebilir (Fan vd. 2008, Zhu vd. 2010).



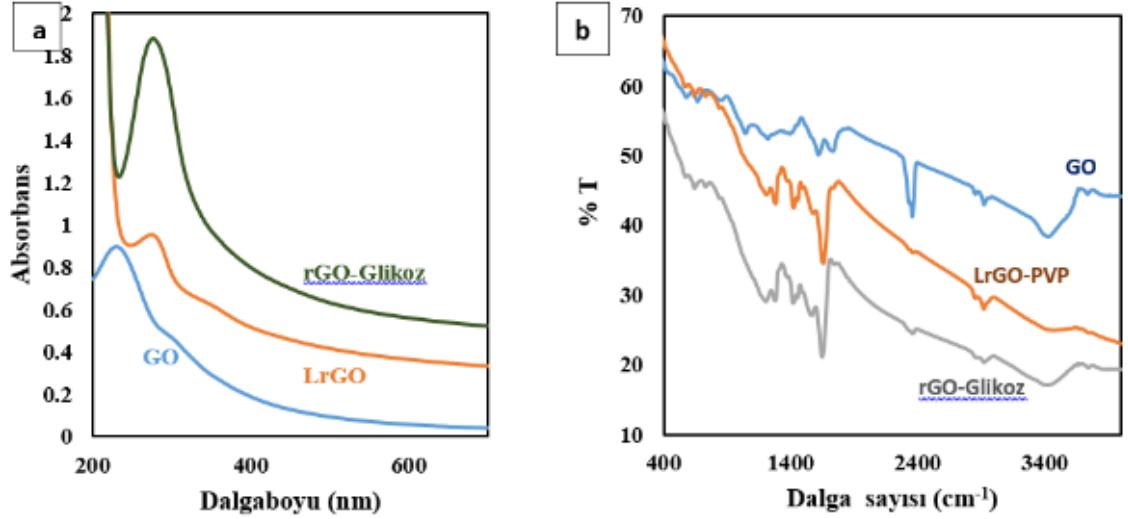
Şekil 4.12 GO, LrGO, NaOH1.25 (1.25 mL NaOH/ 25 mg GO (NaOH1.25) (pH~ 11.5) ve NaOH5 (5 mL NaOH/ 25 mg GO (NaOH1.25) (pH~ 12.5) örneklerinin XRD kırınım desenleri

Şekil 4.13’de herhangi bir stabilizör ajan kullanılmaksızın NaOH5 (5 mL NaOH/ 25 mg GO (NaOH5) (pH~ 12.5) ortamında glikoz yardımıyla hazırlanmış olan rGO örneğinin SEM ve TEM görüntüleri verilmiştir. Hem SEM hem de TEM görüntülerinde ayrı grafen tabakalarının eğri bükü ve kıvrımlı kısımları görülmekte olup, hazırlanmış olan rGO tabakalarının birkaç tabaka kalınlığında olduğu belirlenmiştir. İndirgeyici ajan olarak kullanılan glikozun, tepkime esnasında alkali ortamda GO tarafından oksidasyona uğrayarak aldonik asit ve sonrasında laktone dönüştüğü bilinmektedir. Elde edilen bu oksidasyon ürünleri, hidroksil ve karboksil gruplarınca zengin olup, rGO yüzeyinde kalmış artık oksijenli fonksiyonel gruplarla hidrojen bağları oluşturarak stabilizör ajan rolünü üstlendiği ve indirgenmiş olan grafen tabakalarının yeniden bir araya gelerek agglomerasyon olmasını önlediği düşünülmektedir (Zhu vd. 2010).



Şekil 4.13 rGO (NaOH1.25 (5 mL NaOH/ 25 mg GO (NaOH5) (pH~ 12.5)) örneğinin a,b) SEM ve c,d) TEM görüntüleri

Şekil 4.14’de tez çalışması kapsamında grafen oksitin indirgenmesi konusunda hem liken özütü hem de B planı olarak değerlendirilen glikoz yardımıyla indirgenen grafen oksitin UV-görünür bölge spektrumu ve FTIR spektrumu karşılaştırılmıştır. Her iki indirgeyici ajanın da etkin performans sergilediği gözlenmiş olup her iki indirgeyicinin de tezin ilerleyen basamaklarında kullanılabileceği düşünülmüştür.

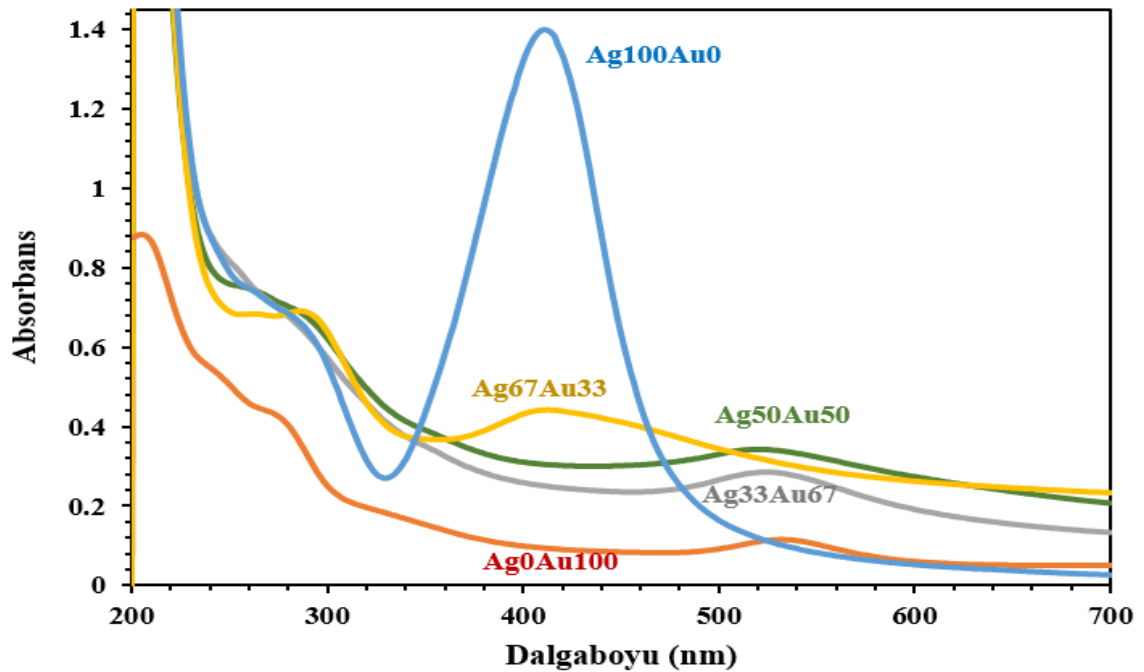


Şekil 4.14 Grafen oksit, liken özütü ile indirgenmiş grafen oksit (Liken ö/GO 0.3 mL/mg) ve glikoz ile indirgenmiş grafen oksitin (glikoz/GO 50 mg glikoz/mg GO-1.25 mL NaOH) a) UV- görünür bölge spektrumu b) FTIR spektrumu

4.2 Liken Özütü Kullanılarak Metal Nanotaniciklerin (Ag, Au ve AgAu) Sentezi

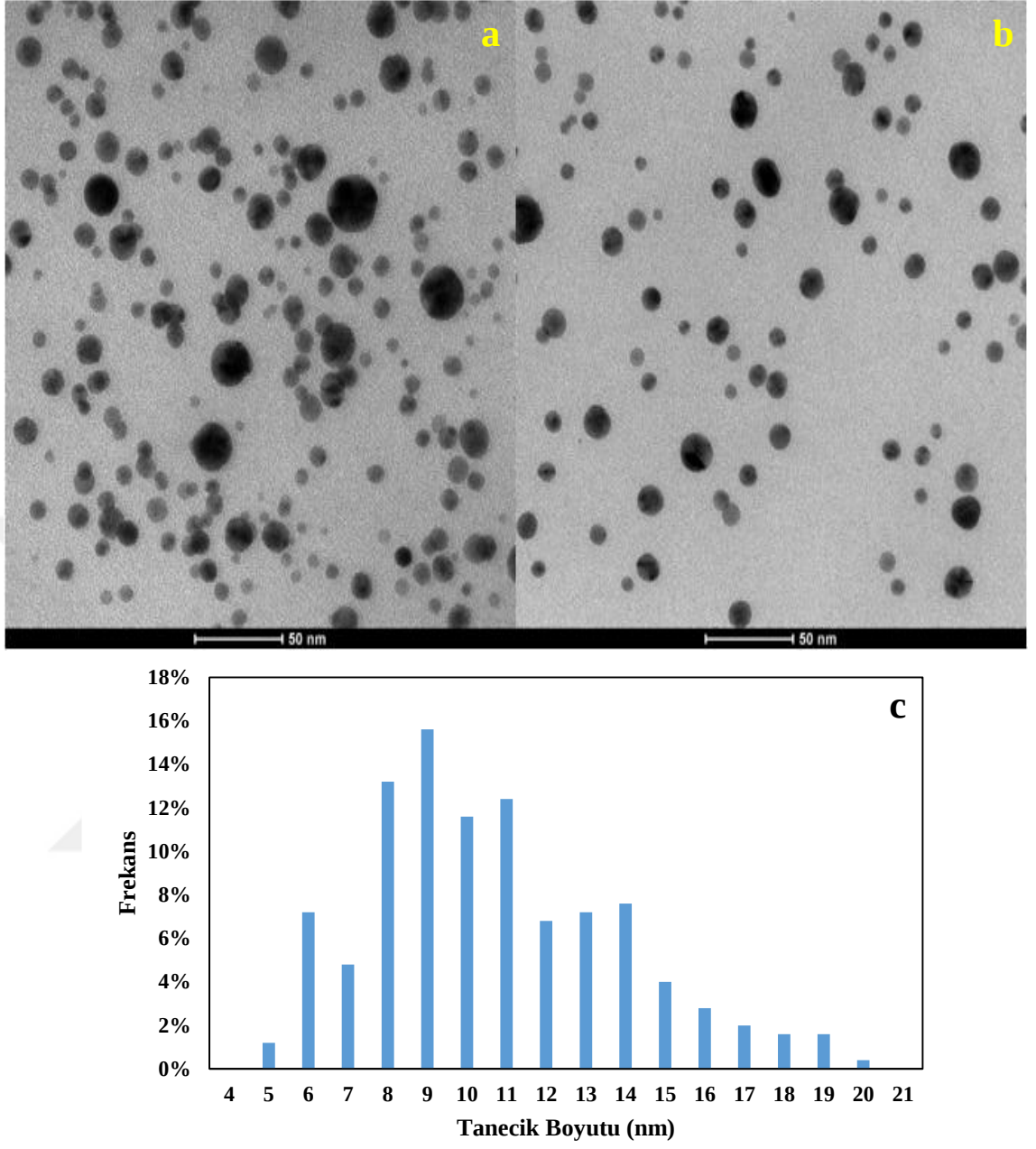
Çalışmanın bu aşamasında AgNO_3 , HAuCl_4 ya da $\text{AgNO}_3\text{-HAuCl}_4$ sulu çözeltilerinin liken özütü ile indirgenmesi ile sırasıyla Ag, Au ve AgAu bimetalik nanotanicikleri sentezlenmiştir. Ag nanotaniciklerinin liken özütü ile sentezlenmesi ilk kez araştırma grubumuz tarafından gerçekleştirilmiştir (Yıldız vd. 2014). Çalışma liken (*Cetraria Islandica* (L.) Ach) özütünün Ag nanotaniciklerinin sentezlenmesi açısından etkin bir indirgeyici ajan ve stabilizör olduğunu ortaya koymuştur. Tez kapsamında ise Au monometalik ve AgAu bimetalik nanotaniciklerinin liken (*Cetraria Islandica* (L.) Ach) özütü ile sentezlenmesi literatürde ilk kez gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.15’de Ag, Au ve farklı bileşimlerde hazırlanmış AgAu bimetalik nanotaniciklerinin UV-görünür bölge spektrumları verilmiştir. Bu örneklerde dalga boyu 400-600 nm arasında bulunan yeni bir pikin oluştuğu belirlenmiştir. Bu pik metal nanotaniciklerinin “surface plasmon rezonans” (SPR) absorpsiyon bandından kaynaklanmaktadır ve ortamda metal nanotaniciklerinin oluştuğunun göstergesidir. Yığın haldeki metalden farklı olarak nanotanicikler ışınlarla etkileştirildiklerinde yüzey plazmon rezonansı (surface plasmon resonance (SPR)) gösterirler. Yüzey plazmon rezonansının oluşma nedenleri (1) Gelen ışımının elektrik alanı etkisiyle metal atomlarının iletkenlik elektronlarının hızlanması, (2) Tanecik ve çevreleyen ortamda indüklenen kutuplaşmadan kaynaklanan denge

kuvvetleri (3) elektronların ışığın dalga boyundan daha küçük boyutlarda tutuklanmasıdır. Bu durum UV görünür bölge dalga boyunda SPR piklerinin oluşumuna neden olur. SPR piklerinin yeri ve genişliği nanotaneçiklerin boyutu, şekli ve dağılımına bağlı olarak değişir (Zhang vd. 2012, Yu vd. 2013, Ravindran vd. 2013). UV-görünür bölge spektrumunda metal nanotaneçiklerinin “surface plasmon rezonans” (SPR) absorpsiyon bandından kaynaklanan piklerin varlığı nanotaneçiklerin başarıyla sentezlendiklerinin göstergesidir. Buna göre monometalik Ag ($\text{Ag}_{100}\text{Au}_0$) ve monometalik Au ($\text{Ag}_0\text{Au}_{100}$) nanotaneçiklerinin maksimum absorbans yaptıkları dalga boyu sırasıyla 411 nm ve 532 nm’dir. AgAu bimetalik ($\text{Ag}_{67}\text{Au}_{33}$, $\text{Ag}_{50}\text{Au}_{50}$ ve $\text{Ag}_{33}\text{Au}_{67}$) nanotaneçik örnekleri için ise maksimum absorbans dalga boyu sırasıyla 411 nm, 519 nm ve 523 nm dir. Elde edilen bu sonuçlar Ag derişiminin artmasıyla beraber $\text{Ag}_{67}\text{Au}_{33}$ bimetalik nanotaneçikleri SPR band maksimumunun monometalik $\text{Ag}_{100}\text{Au}_0$ nanotaneçiklerinin maksimum absorbans yaptığı dalga boyu ile aynı ya da çok yakın olduğunu göstermektedir. Bimetalik nanotaneçikler için Au derişiminin artması ile de SPR band maksimumunun alayım yapısına sahip bimetalik nanotaneçiklerde olduğu gibi Au derişiminin artışıyla sağı kaydığı belirlenmiştir.

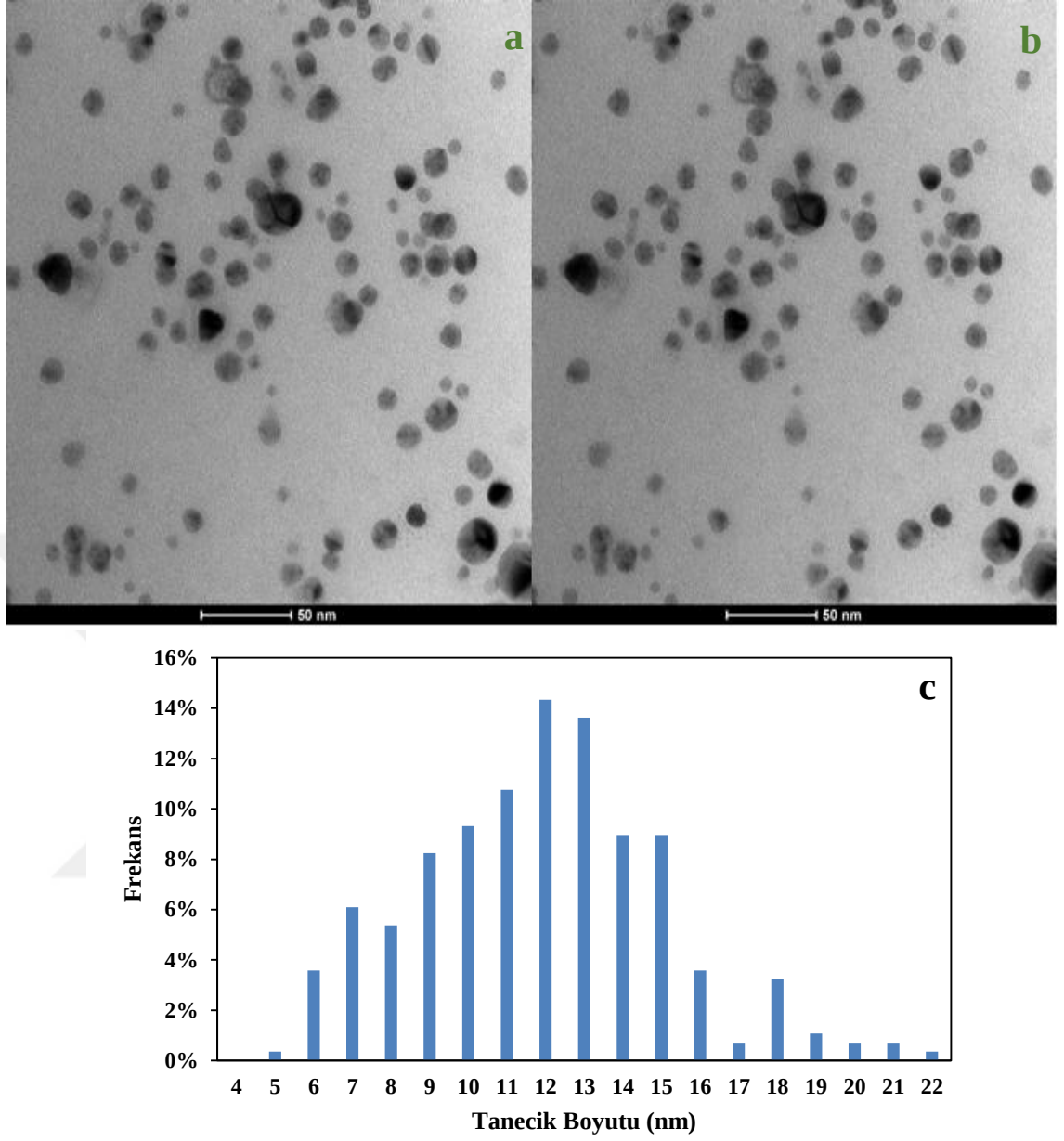


Şekil 4.15 Liken özütü ile indirgenmiş Ag monometalik ($\text{Ag}_{100}\text{Au}_0$), Au monometalik ($\text{Ag}_0\text{Au}_{100}$) ve AgAu bimetalik ($\text{Ag}_{67}\text{Au}_{33}$, $\text{Ag}_{50}\text{Au}_{50}$ ve $\text{Ag}_{33}\text{Au}_{67}$) nanotaneçik örneklerinin UV-görünür bölge spektrumları

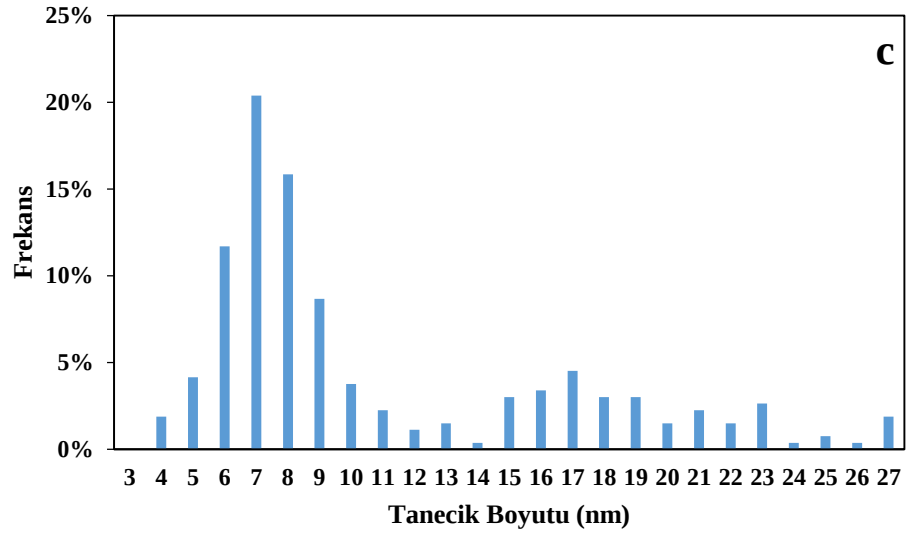
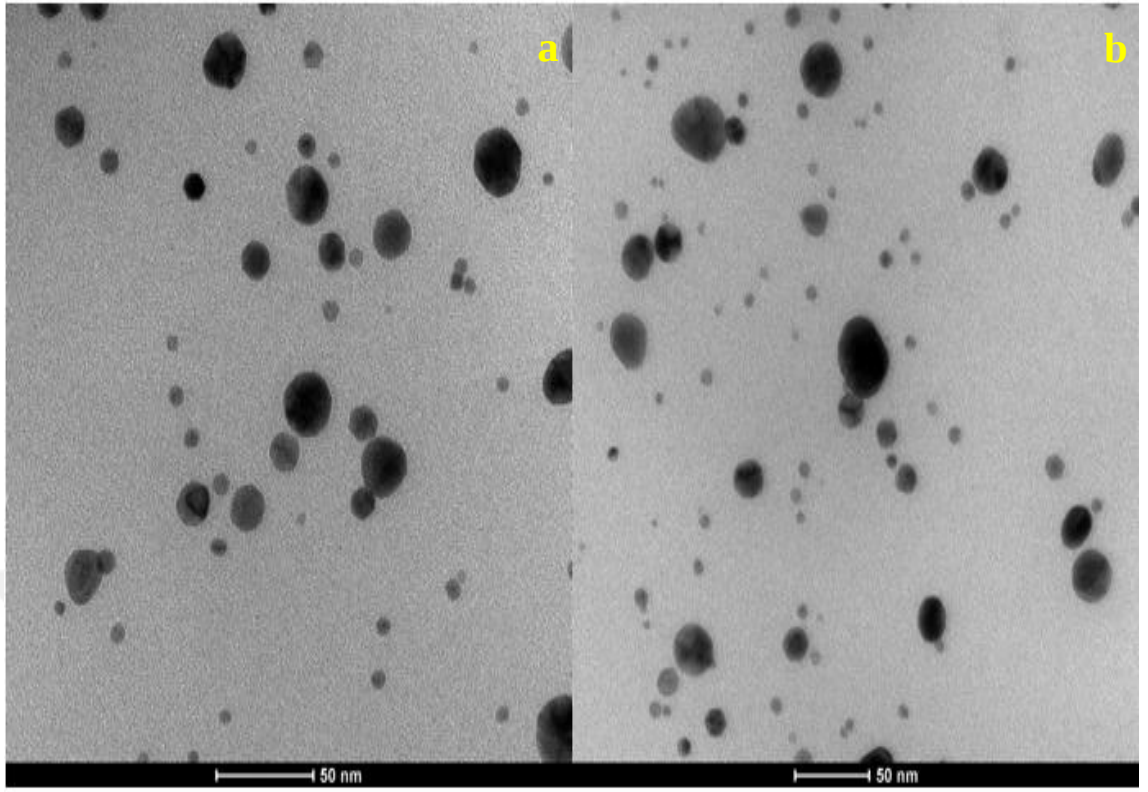
Hazırlanan nanotaneciklerin şekilleri, ortalama tanecik boyutları ve tanecik boyut dağılımlarının belirlenmesi amacıyla TEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 4.16 ve Şekil 4.17 de sırasıyla Au ve Ag monometalik nanotaneciklerinin TEM görüntüleri ve tanecik boyut dağılımları verilmiştir. Liken özütü ile hazırlanan monometalik nanotaneciklerin küresel yapıya sahip oldukları gözlenmiştir. Au nanotaneciklerinin 6-19 nm (Şekil 4.16-c) Ag nanotaneciklerinin ise 6-21 nm (Şekil 4.17-c) tanecik boyut dağılımına sahip olduğu belirlenmiştir. Bimetalik nanotanecikler için ise küresel nanotaneciklerin yanı sıra çokgen yapıda nanotanecik oluşumu ve nanotanecik boyut dağılımının (Ag₆₇Au₃₃, 6-27 nm; Ag₃₃Au₆₇, 6-23 nm) monometalik eşdeğerlerine göre daha geniş olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.18 ve Şekil 4.19). Bununla beraber bimetalik nanotaneciklerin küçük boyutlu nanotanecikler ve küçük boyutlu nanotaneciklerin büyüme prosesinin devam etmesi sonucu oluşan daha büyük boyutlu nanotanecikler olmak üzere iki fraksiyon halinde sentezlendikleri belirlenmiştir (Şekil 4.18-c ve 4.19-c). Hem monometalik hem de bimetalik nanotanecikler homojen dağılım gösteren dar bir tanecik boyut dağılımına sahiptir. Bu homojen dağılımının nedeninin, nanotanecik sentezi için indirgeyici ajan olan liken özütünün ayrıca stabilizör rolünü de üstlenmesinden ileri geldiği düşünülmektedir.



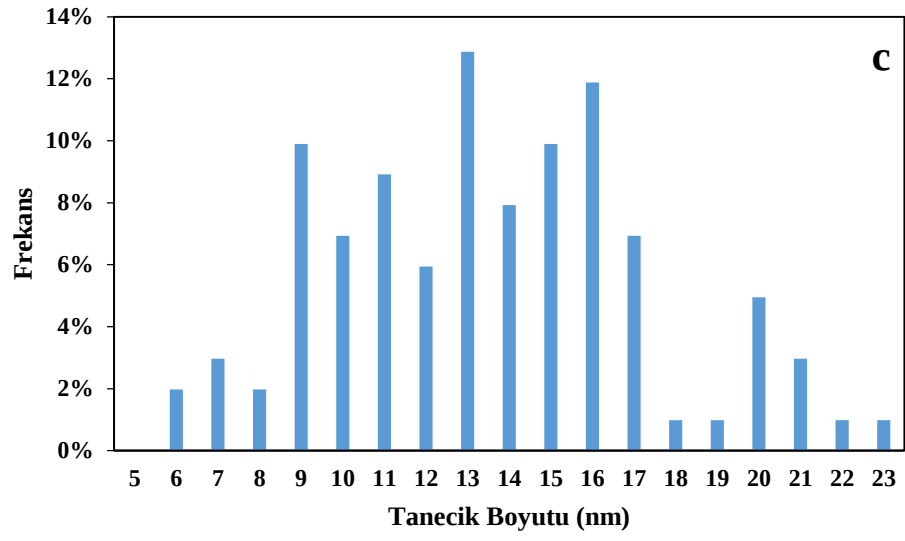
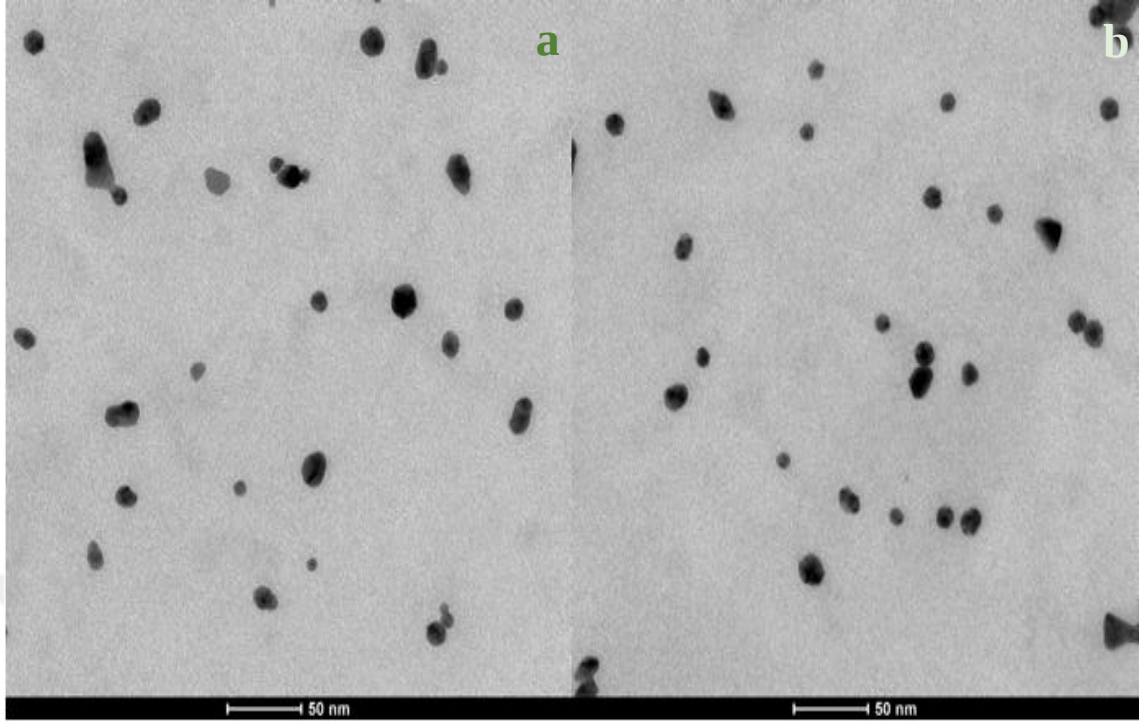
Şekil 4.16 Au monometalik ($\text{Ag}_0\text{Au}_{100}$) nanotaneciklerinin a,b) TEM görüntüleri c) tanecik boyut dağılımları



Şekil 4.17 Ag monometalik (Ag₁₀₀Au₀) nanotaneeklerinin a,b) TEM görüntüleri c) taneek boyut dağılımları



Şekil 4.18 Ag₆₇Au₃₃ bimetallik nanotaneçiklerinin a,b) TEM görüntüleri c) tanecik boyut dağılımları

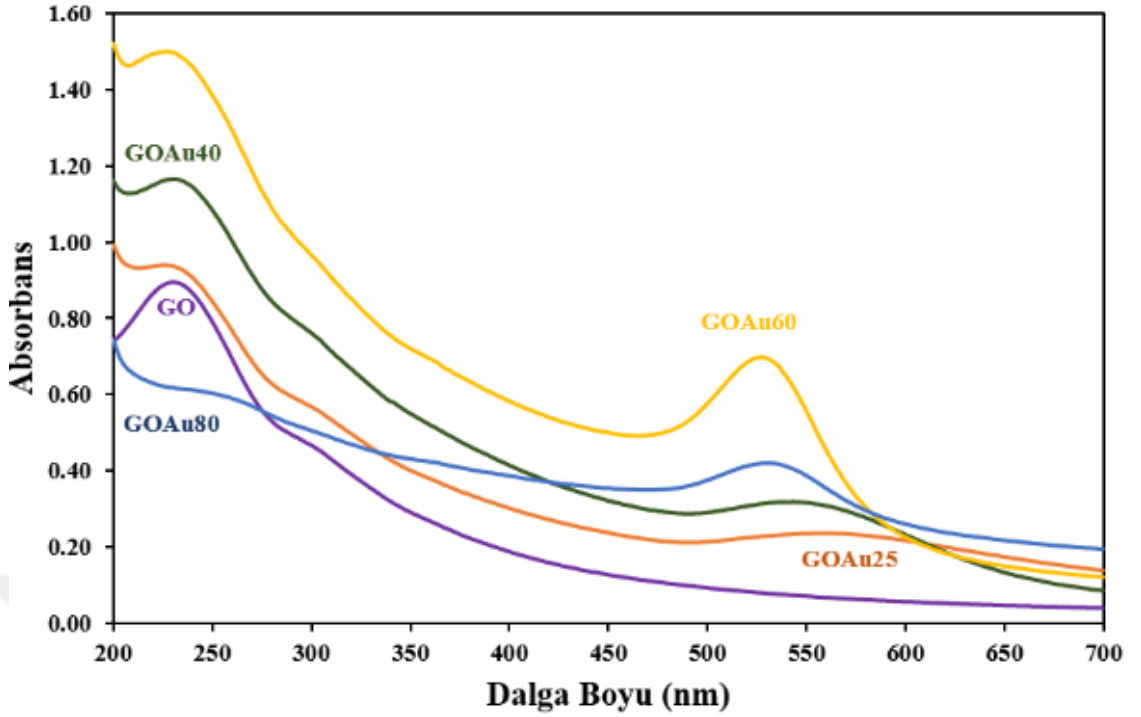


Şekil 4.19 Ag₃₃Au₆₇ bimetallik nanotaneceklerinin a, b) TEM görüntüleri c) tanecik boyut dağılımları

4.3 Grafen oksit/metal (Ag, Au ve AgAu) nanokompozitlerinin sentezlenmesi

Tez çalışmasının bu bölümünde grafen oksit temelli metal (Ag, Au) ve bimetalik (AgAu) nanotaneciklerinin sentezlenmesi indirgeyici ajan olarak glikoz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ancak glikoz, grafen oksit için de etkin bir indirgeyicidir. Bu nedenle grafen oksit temelli kompozitlerin sentezlenmesinde grafen oksitin indirgenmeyip metal tuzlarının indirgendiği koşulların işletme koşulu olarak belirlenmesi gerekmektedir. Bu nedenle öncelikli olarak düşük sıcaklıklarda grafen oksit varlığında metal tuzlarının indirgenmesi çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

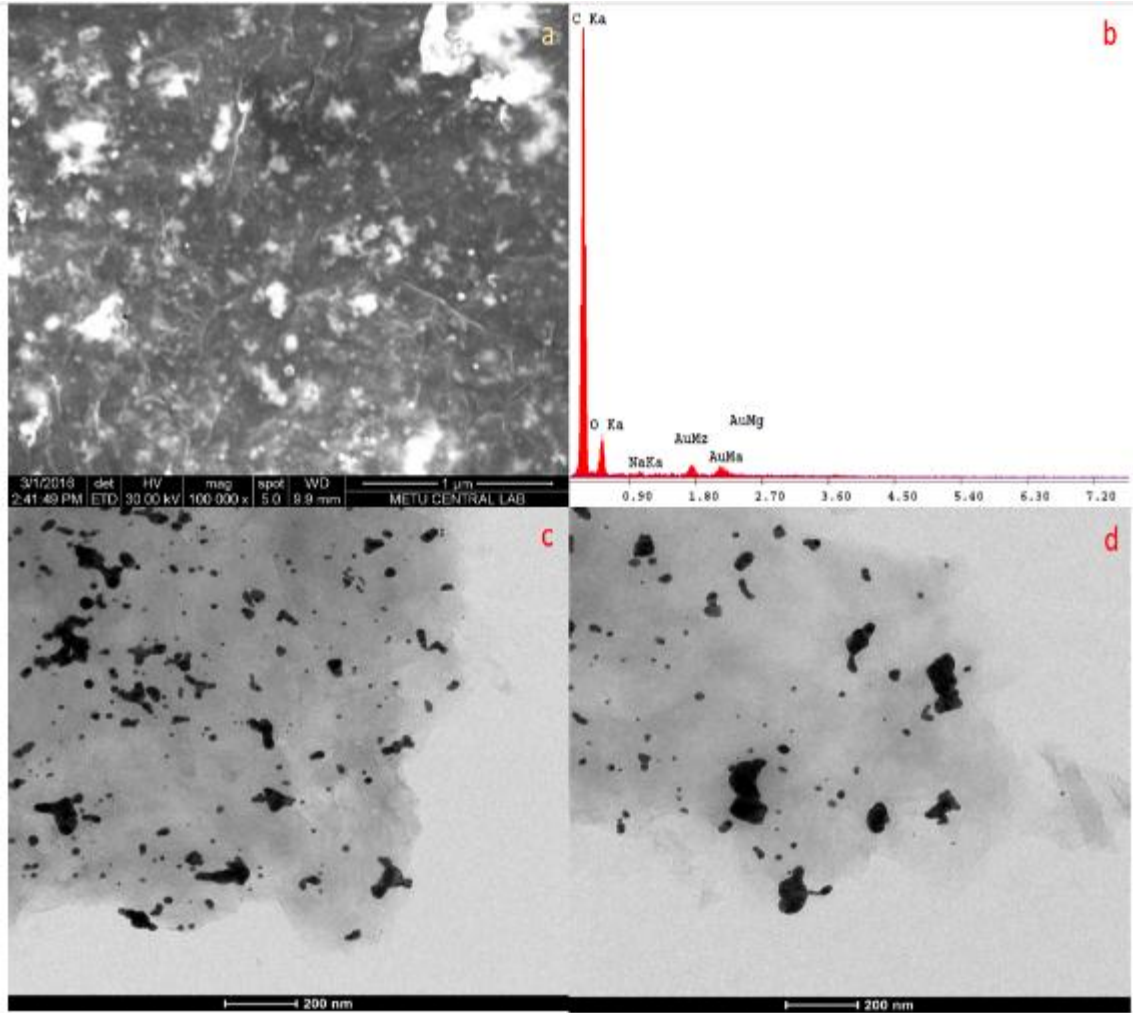
Şekil 4.20’de farklı sıcaklıklarda sentezlenmiş olan grafen oksit- Au nanotaneciklerinin UV-görünür bölge spektrumu verilmiştir 25 °C sıcaklıkta (GOAu25) Au nanotanecikleri için zayıf, yayvan ve merkezi 560 nm dalga boyunda olan bir SPR bandı elde edilmiştir. Sıcaklık 40 °C’ye (GOAu40) yükseltildiğinde bu pikin yayvanlığı azalmış ve pikin merkezi 544 nm’ye kaymıştır. 60 °C sıcaklıkta ise SPR bandının maksimumu daha da sola kaymış (528 nm), yayvanlığı daha da azalmış ve pik şiddeti daha da artmıştır. SPR bandının şiddeti ve maksimum absorbans yaptığı dalga boyuna nanotanecik miktarı, boyutu ve boyut dağılımı ile doğrudan ilişkilidir. Bu durum 60 °C sıcaklıkta düşük sıcaklıklara göre daha düşük boyut ve tanecik boyutu ile daha yüksek tanecik derişimine sahip nanokompozitlerin hazırlandığının göstergesidir (Li vd. 2010). Diğer taraftan 25-60 °C sıcaklık aralığında grafen oksite ait olan 230 nm ve 300 nm piklerinde herhangi bir değişimin gözlenmemesi bu koşullarda grafen oksitin indirgenmediğinin göstergesidir. Tepkime sıcaklığı 80 °C’ye yükseltildiğinde ise Au nanotaneciklerinin SPR bandı 60 °C’ye göre daha zayıf iken grafen oksitin 230 nm dalga boyundaki piki kaybolmuştur. Bu durum Au nanotaneciklerinin oluşumunun yanında grafen oksitin de indirgenmeye başladığını göstermektedir. UV sonuçları göz önüne alınarak grafen oksit temelli metal nanotaneciklerin sentezi için 60 °C sıcaklığın daha uygun bir tepkime koşulu olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.20 Farklı sıcaklıklarda sentezlenmiş GO-Au nanokompozitleri (Au/GO: 0.5 mg HAuCl₄/mg GO; glikoz/GO 50 mg glikoz/ mg GO; 1.25 mL, 0.5 M NaOH- ~pH 11.5; 1 saat tepkime süresi) (GOAu25; 25 °C – GOAu40; 40 °C – GOAu60; 60 °C – GOAu80; 80 °C)

Şekil 4.21-a’da 60 °C’de sentezlenmiş grafen oksit-Au (GOAu60) nanokompozitinin SEM görüntüsü verilmiştir. Görüntülerden kıvrımlı ve dalgalı halde görülen grafen oksit tabakalarının yüzeylerinde Au nanotaneciklerinin biriktirilebildiği görülmektedir. EDX spektrumu genel anlamda C ve O atomlarından oluşan grafen oksit tabakalarının üzerindeki nanotaneciklerin Au elementine ait olduğunu göstermektedir (Şekil 4.21-b). Nanotaneciklerin yapısı boyutları ile ilgili olarak daha somut fikir veren TEM görüntüleri (Şekil 4.21-c-d) SEM görüntüleri ile paralel olarak kenarları ve eğri bükürü kısımları belirgin bir şekilde görülmekte olan grafen oksit tabakaları üzerinde Au nanotaneciklerinin sentezlendiğini ve iki fraksiyon halinde bulunduklarını göstermektedir. İlk fraksiyonu 20-30 nm çapa sahip küresel Au nanotanecikleri oluşturmaktadır. İkinci fraksiyon ise küçük nanotaneciklerin birleşmesi ile oluşan daha büyük boyutlu aglomerasyonlardır. Bu tip bir morfolojinin oluşum nedeni olarak kompozitin sentezlenmesinde herhangi bir stabilizör kullanılmaması ve indirgenen metal tuzu miktarının yüksek olması düşünülmektedir. SEM ve TEM görüntülerinden elde edilen bir başka bulgu ise grafen tabakalarının mevcut indirgeme koşullarında

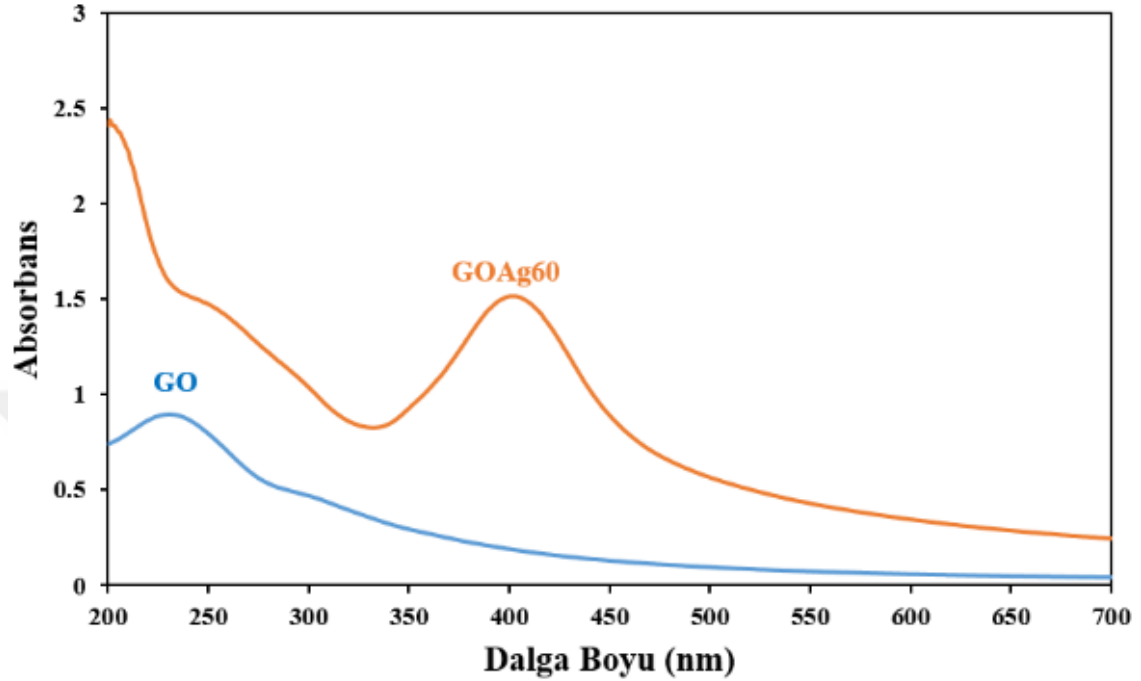
yoğun aglomerasyonlar göstermemesidir. Bunun nedeni grafen oksit tabakalarının mevcut koşullarda indirgenmemesi ve Au nanotaneçiklerinin grafen tabakaları için aralayıcı rolü üstlerek tabakaların birleşmelerini önlemeleridir.



Şekil 4.21 GOAu60 örneğinin a) SEM görüntüsü b) EDX spektrumu c-d) TEM görüntüleri

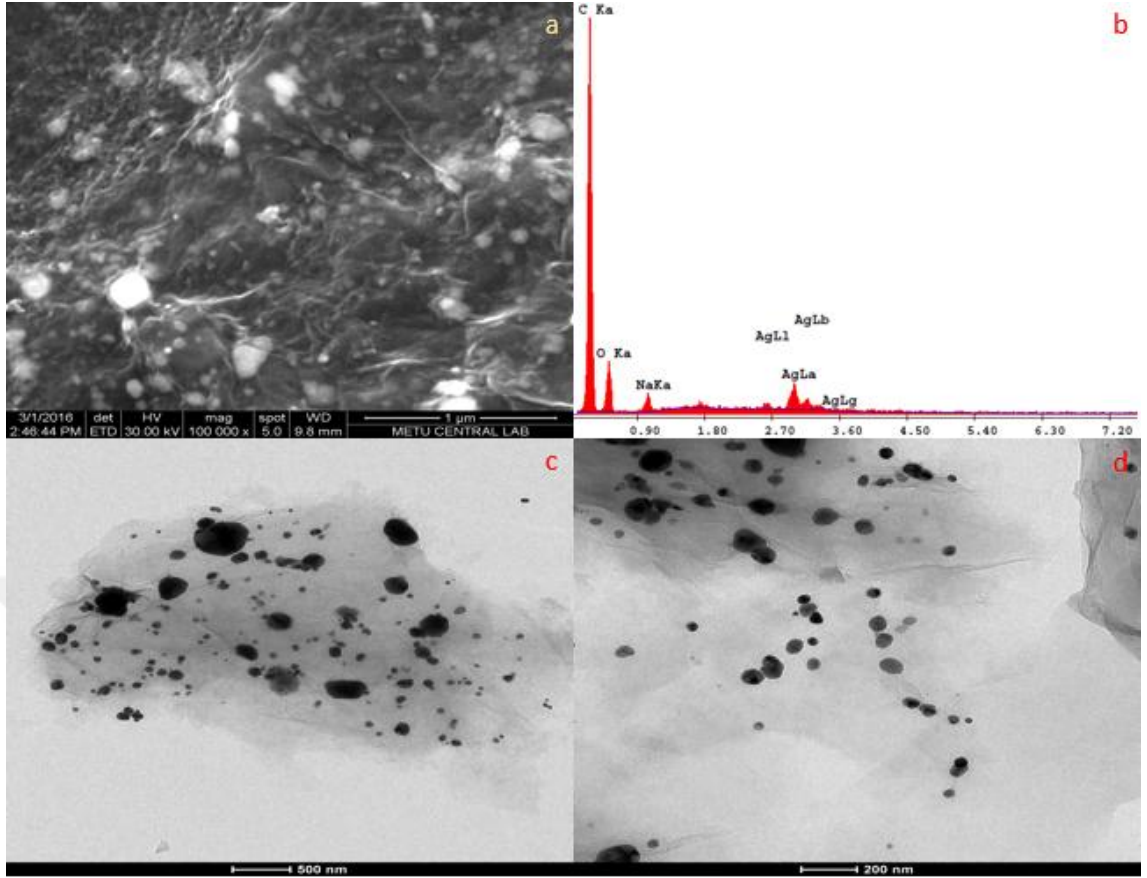
Tez çalışması kapsamında incelenen bir başka metal nanotaneçik ise Ag nanotaneçikleridir. Şekil 4.22’de GOAu60 nanokompoziti ile aynı koşullarda sentezlenmiş olan GOAg60 nanokompozitinin UV-görünür bölge spektrumu verilmiştir. Bu örnekte belirgin bir şekilde görülen ve merkezi 402 nm’de bulunan pik Ag nanotaneçiklerine ait olan karakteristik SPR bandıdır. Bu bandın varlığı Ag nanotaneçiklerinin GO nanotabakaları üzerine başarıyla çöktürüldüğünü göstermektedir.

Diğer taraftan grafen oksitin karakteristik 230 nm bandının kaybolması bu koşullarda grafen oksit nanotabakalarının kısmen indirgenmeye başladığına yönelik bir bulgudur.



Şekil 4.22 GO-Ag nanokompozitinin (GOAg60) (Ag/GO: 0.5 mg AgNO₃/mg GO; glikoz/GO 50 mg glikoz/ mg GO; 1.25 mL, 0.5 M NaOH; 1 saat tepkime süresi; 60 °C tepkime sıcaklığı).

Şekil 4.23-a'da 60 °C de sentezlenmiş grafen oksit-Ag (GOAg60) nanokompozitinin FE-SEM görüntüsü verilmiştir. Görüntülerden Ag nanotaneciklerinin kıvrımlı ve dalgalı halde görülen grafen oksit tabakalarının yüzeylerinde biriktirilebildiği görülmektedir. EDX spektrumu genel anlamda C ve O atomlarından oluşan grafen oksit tabakalarının üzerindeki nanotaneciklerin Ag elementine ait olduğunu göstermektedir (Şekil 4.23-b). TEM görüntüleri ise (Şekil 4.23-c,d) GOAu60 nanokompozitine benzer şekilde Ag nanotaneciklerinin düşük boyutlu (20-30 nm) ve büyük boyutlu aglomerasyonlar olmak üzere iki fraksiyon halinde grafen nanotabakaları üzerine çöktürüldüğü gözlenmiştir. Bu tanecik boyut dağılımındaki büyük değişimin yine GOAu60 örneğinde olduğu gibi hazırlanan nanotanecikler için stabilizör kullanılmamasından ileri geldiği düşünülmektedir.



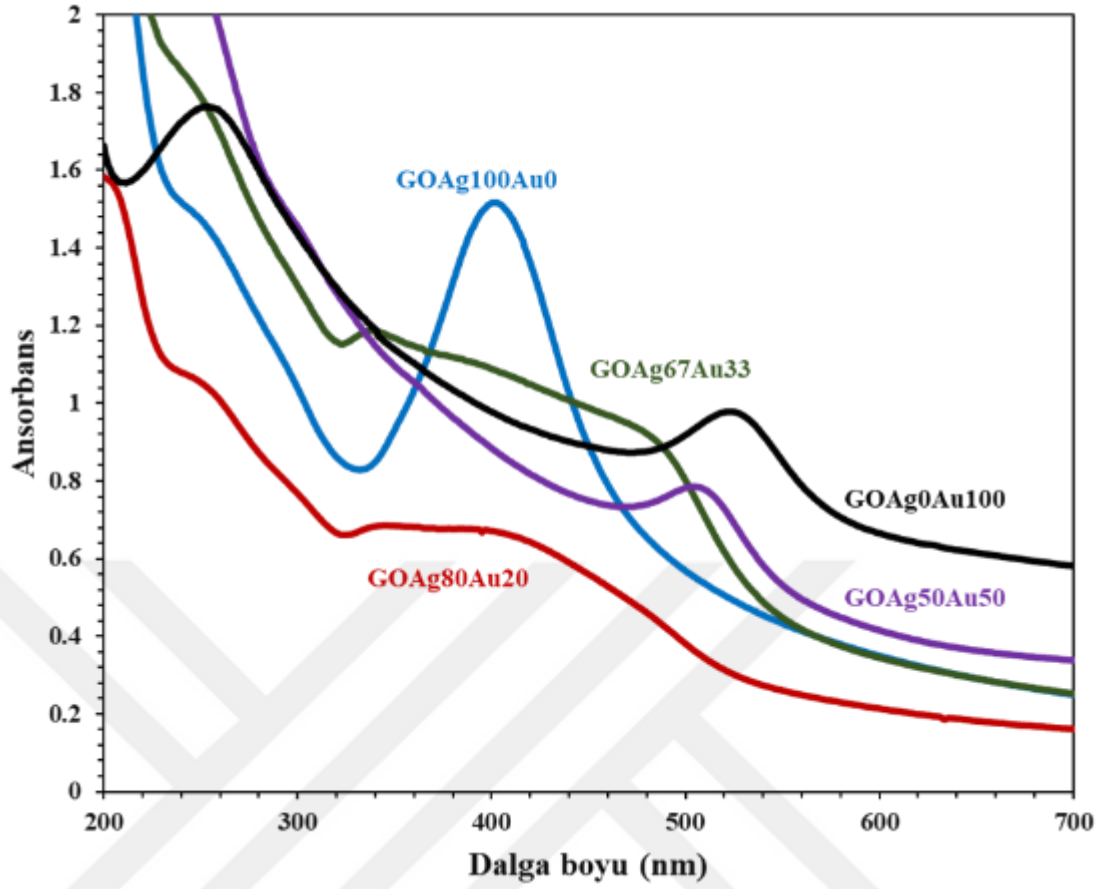
Şekil 4.23 GOAg60 örneğinin a) SEM görüntüsü b) EDX spektrumu c-d) TEM görüntüleri

GO-Ag ve GO-Au monometalik nanokompozitlerinin sentezlenmesi ile birlikte GO temelli bimetalik nanokompozitlerinin de sentezlenebileceği öngörülmüştür. Bu kapsamda öncelikli olarak Au ve Ag nanotaneciklerinin metal tuzları (HAuCl_4 ve AgNO_3) farklı bileşimlerde GOAu60 ve GOAg60 nanokompozitlerinin hazırlandığı işletme koşulları ile aynı koşullarda eşanlı olarak indirgenmişlerdir.

Sürelî yayınlarda grafen, grafen oksit ya da karbon temelli başka bir nanomalzeme üzerinde AgAu bimetalik nanotaneciklerinin sentezlenmesine yönelik çok sınırlı sayıda çalışma yer almaktadır. AgAu bimetalik nanotaneciklerin yapılarının belirlenmesinde uygulanan en önemli analizlerin başında UV-görünür bölge spektroskopisi gelmektedir. Çünkü monometalik hallerinde kendilerine özgü SPR bandlarına sahip olan bu iki metal, bimetalik hallerinde yapıları ve bileşimleri ile doğrudan ilişkili olarak farklı SPR bandları oluşturabilirler. Genel olarak alaşım yapısına sahip olan bimetalik nanotaneciklerin SPR bandı tek bir pikten oluşmaktadır ve bu pikin maksimum

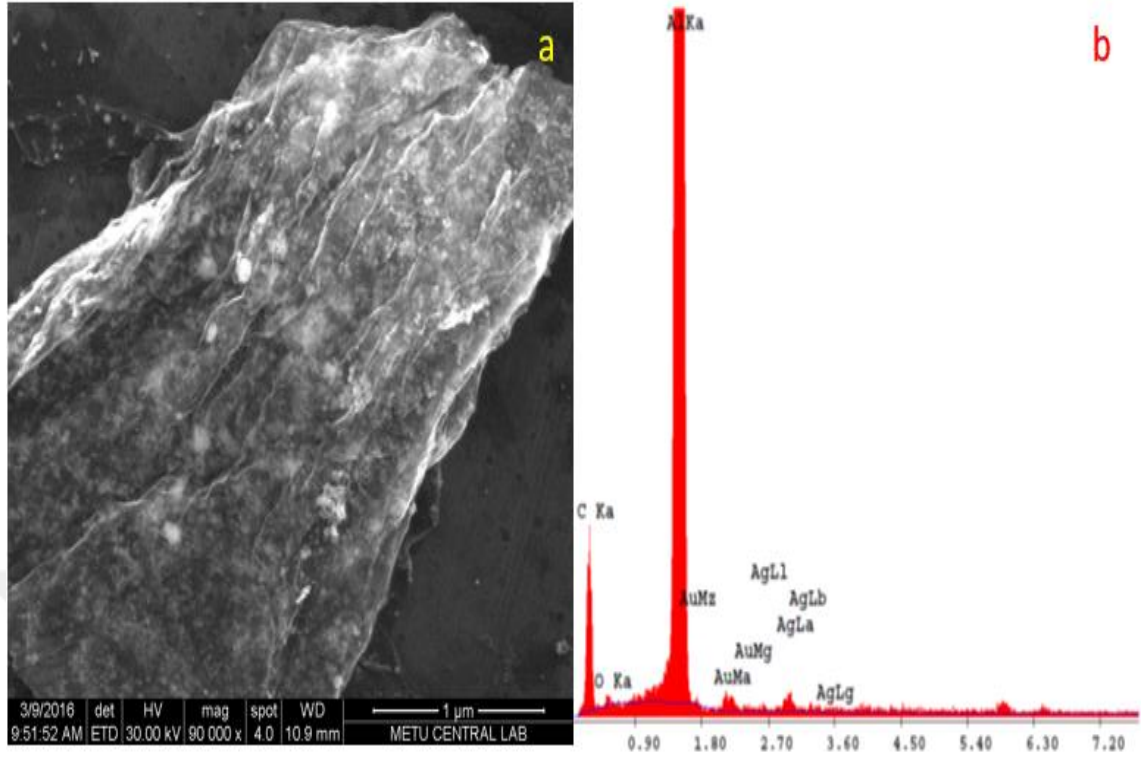
absorbans yaptığı dalga boyu saf Au ve saf Ag nanotaneciklerinin maksimum absorbans yaptığı dalga boylarının arasında bulunmaktadır. Diğer taraftan $Ag_{\text{çekirdek}}Au_{\text{kabuk}}$ ya da $Au_{\text{çekirdek}}Ag_{\text{kabuk}}$ gibi çekirdekte ve kabukta farklı türden metallerin bulunduğu bimetalik nanotaneciklerde genellikle iki absorbans piki gözlenmektedir.

Şekil 4.24’de GOAu60 (GOAg0Au100) ve GOAg60 (GOAg100Au0) nanokompozitleri ve bu kompozitler ile aynı koşullarda sentezlenmiş olan grafen oksit temelli bimetalik nanotaneciklerin UV-görünür bölge spektrumları verilmiştir. Grafen oksite ait olan karakteristik piklerde önemli bir değişim olmaması mevcut işletme koşullarında grafen oksitin kayda değer şekilde indirgenmediğinin göstergesidir. Molce Au miktarının en yüksek olduğu Ag50Au50 (mol $AgNO_3$ /mol $HAuCl_4$ 1:1) örneği karakteristik bir bimetalik alaşım SPR bandına benzer bir şekilde tek bir pik vermiştir ve bu pikin merkezi saf Ag ve saf Au SPR bandlarının merkezleri arasında bulunmaktadır (504 nm). Ancak bileşimin değişmesi ile birlikte bimetalik nanotaneciklerin de SPR bandlarında değişim gözlenmiştir. GOAg67Au33 örneğinde SPR bandı biri 340 nm diğeri 480 nm civarı arasında bulunan iki omuz arasında bulunmaktadır. GOAg80Au20 (mol $AgNO_3$ /mol $HAuCl_4$ 4:1) örneğinde ise 480 nm civarındaki omuzun zayıflayarak sola kaydığı gözlenmektedir. Bunun nanotanecik kompozisyonu içerisindeki Ag derişiminin artışından kaynaklandığı düşünülmektedir. Süreli yayınlarda benzer spektruma sahip olan AgAu bimetalik nanotaneciklere ait çalışmalar, bu nanotaneciklerin alaşım ve çekirdek-kabuk yapısına sahip nanotaneciklerin karışımı olabileceği gibi her iki metali hem çekirdek hem de kabukta farklı derişimlerde içeren çekirdek-kabuk bimetalik nanotanecikleri olabileceğini göstermektedir (Wu vd. 2011, Zhang vd. 2011).



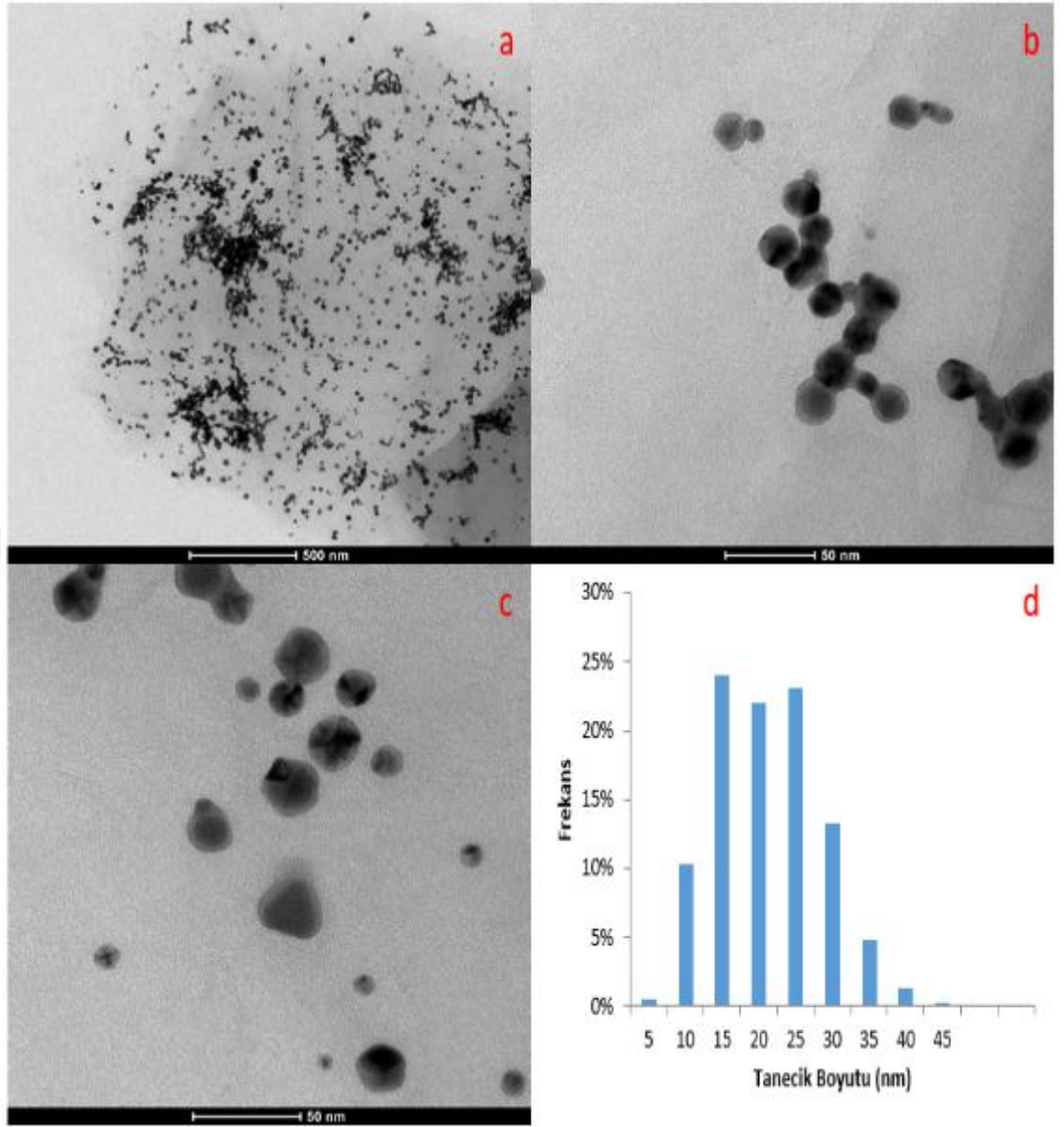
Şekil 4.24 GOAu60 (GOAg0Au100), GOAg60 (GOAg100Au0) ve farklı derişimlerde AgNO_3 ve HAuCl_4 içeren bimetalik nanotaneçiklerin (GOAg80Au20, GOAg67Au33, GOAg50Au50) UV spektrumu (50 mg glikoz/ mg GO; 1.25 mL, 0.5 M NaOH; 1 saat tepkime süresi; 60 °C tepkime sıcaklığı).

Şekil 4.25-a'da GOAg67Au33 (mol AgNO_3 /mol HAuCl_4 2:1) nanokompozit örneğinin SEM görüntüsü verilmiştir. GOAg100Au0 ve GOAg0Au100 örneklerine benzer şekilde metal nanotaneçiklerin grafen tabakaları üzerinde başarıyla sentezlendiği görülmektedir. EDX analizi grafen nanotabakaları üzerindeki nanotaneçiklerin Ag ve Au elementlerini içerdiğini göstermektedir ancak bu analiz nanotaneçiklerin yapısını verme konusunda yeterli değildir. GOAg67Au33 örneğinin EDX spektrumunda göze çarpan bir başka özellik son derece şiddetli Al pikidir. Bunun nedeni daha kaliteli görüntü elde edebilmek amacıyla örneğin karbon bant yerine Al folyo üzerine damlatılmasıdır (Şekil 4.25-b).



Şekil 4.25 GOAg67Au33 örneğinin a) SEM görüntüsü b) EDX spektrumu

Şekil 4.26-a-c’de GOAg67Au33 nanokompozit örneğinin TEM görüntüleri verilmiştir. GOAg100Au0 ve GOAg0Au100 örnekleri ile uyumlu olarak nanotaneciklerin grafen tabakalarının yüzeylerinde ayrı ayrı nanotaneciklerin birbirleriyle birleşerek aglomerasyonlar oluşturdukları gözlenmektedir. Bunun nedeninin yine benzer şekilde sentezlenen nanotanecikler için ortamda bir stabilizör kullanılmaması ve yüksek miktarda metal tuzlarının kullanılması olduğu düşünülmektedir. Ayrıca büyütülmüş görüntülerden nanotaneciklerin çekirdek ve kabukları arasında bir çözünürlük farkının bulunduğu gözlenmektedir. Bu durum bu nanotaneciklerin yapı olarak çekirdek-kabuk yapısında olabileceğine işaret etmektedir ancak çekirdek ve kabuk kısmında bulunan metallerin derişim olarak miktarları bu analizle belirlenememektedir. TEM görüntüleri kullanılarak elde edilen nanotanecik boyutlarına ait histogram Şekil 4.26-d’de verilmiştir. Ayrı halde bulunan ve daha büyük agglomerasyonları oluşturan nanotaneciklerin %97’sinin 10-35 nm aralığında olduğu gözlenmiştir. Hem çekirdek-kabuk hem alaşım yapısı TEM görüntülerinde gözlenmiş olup UV analiz sonuçlarını doğrulamaktadır.

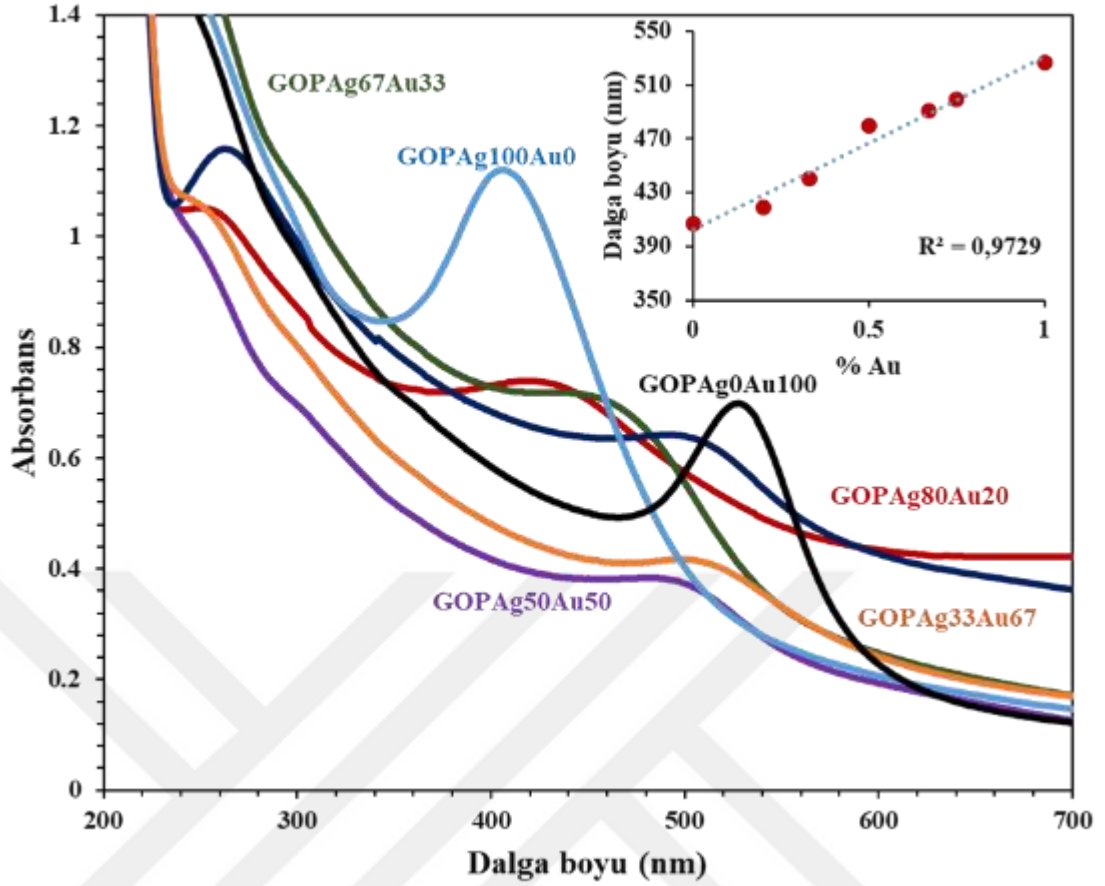


Şekil 4.26 GOAg67Au33 örneğinin a-c) TEM görüntüleri d) tanecik boyut dağılımı

Bu bölüme kadar gerçekleştirilmiş olan grafen oksit-metal ve bimetalik nanokompozitler üzerine yapılan çalışmalar ile herhangi bir stabilizör kullanılmaksızın Ag, Au ve AgAu nanotaneceklerinin grafen tabakaları üzerine çöktürülebildiği belirlenmiştir. PVP ya da herhangi bir stabilizör ajanın grafen temelli kompozitlerin sentezinde kullanılmaması süperkapasitör uygulamasına yönelik çalışmalarda elektrot malzemelerinin iletkenliklerinin olumsuz yönde etkilenmemesini sağlamaktadır. Bununla birlikte stabilizör kullanılmamasının grafen üzerine çöktürülen nanotaneceklerde belirgin agglomerasyonlara neden olduğu ve tanecik boyut dağılımının

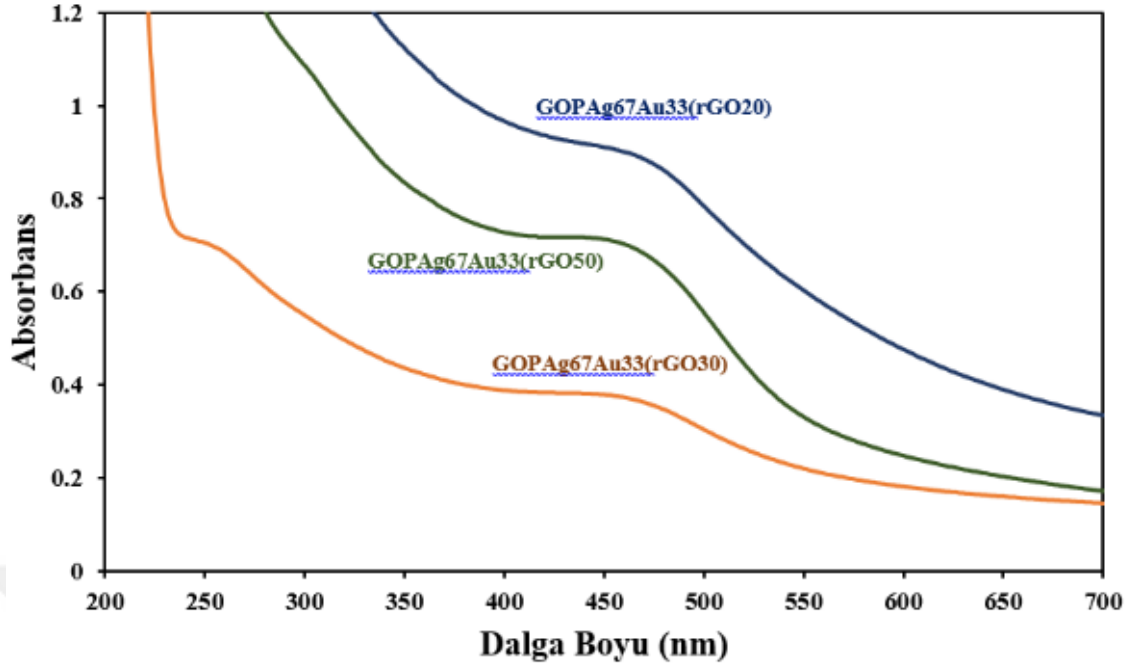
çok geniş olmasına neden olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bununla birlikte PVP gibi bir stabilizörün kullanımıyla bimetalik nanotaneciklerin yapısı üzerinde kayda değer değişimler sağlanabileceği düşünülmüştür. Bu nedenlerle çalışmanın bu aşamasında gerek grafen gerekse metal ve bimetalik nanotanecikler için etkin bir stabilizör olan PVP, grafen oksit temelli monometalik ve bimetalik nanotanecik nanokompozitlerinin sentezlenmesinde az miktarda kullanılmıştır.

Şekil 4.27’de PVP varlığında yukarıda ifade edilen $GOAg_xAu_y$ nanokompozitleri ile aynı koşullarda hazırlanmış olan grafen oksit –AgAu nanokompozitlerinin UV-görünür bölge spektrumları verilmiştir. Grafen oksite ait olan karakteristik piklerde önemli bir değişim olmaması mevcut işletme koşullarında grafen oksitin indirgenmediğinin göstergesidir. Kompozit hazırlamada stabilizör olarak PVP kullanıldığı ve kullanılmadığı duruma göre ($GOAg_xAu_y$ nanokompozitleri) metal nanotaneciklerin SPR bandları üzerinde önemli değişimlere yol açtığı belirlenmiştir. Bu değişimin başında $GOPAg_{80}Au_{20}$, $GOPAg_{50}Au_{50}$ ve $GOPAg_{33}Au_{67}$ örnekleri için maksimum absorbans yaptıkları dalga boyunun alaşım bimetalik nanotaneciklerinin SPR band yapıları ile uyumlu olarak saf Ag (406 nm) ve saf Au (527 nm) nanotaneciklerinin maksimum absorbans yaptıkları dalga boyu aralığında kalmaları ve Au miktarının artması ile birlikte sağa kaymaları gelmektedir. Bu kompozitlerin SPR band maksimumları $GOPAg_{80}Au_{20}$ (419 nm), $GOPAg_{67}Au_{33}$ (440 nm), $GOPAg_{50}Au_{50}$ (480 nm) ve $GOPAg_{33}Au_{67}$ (498 nm)’dir.



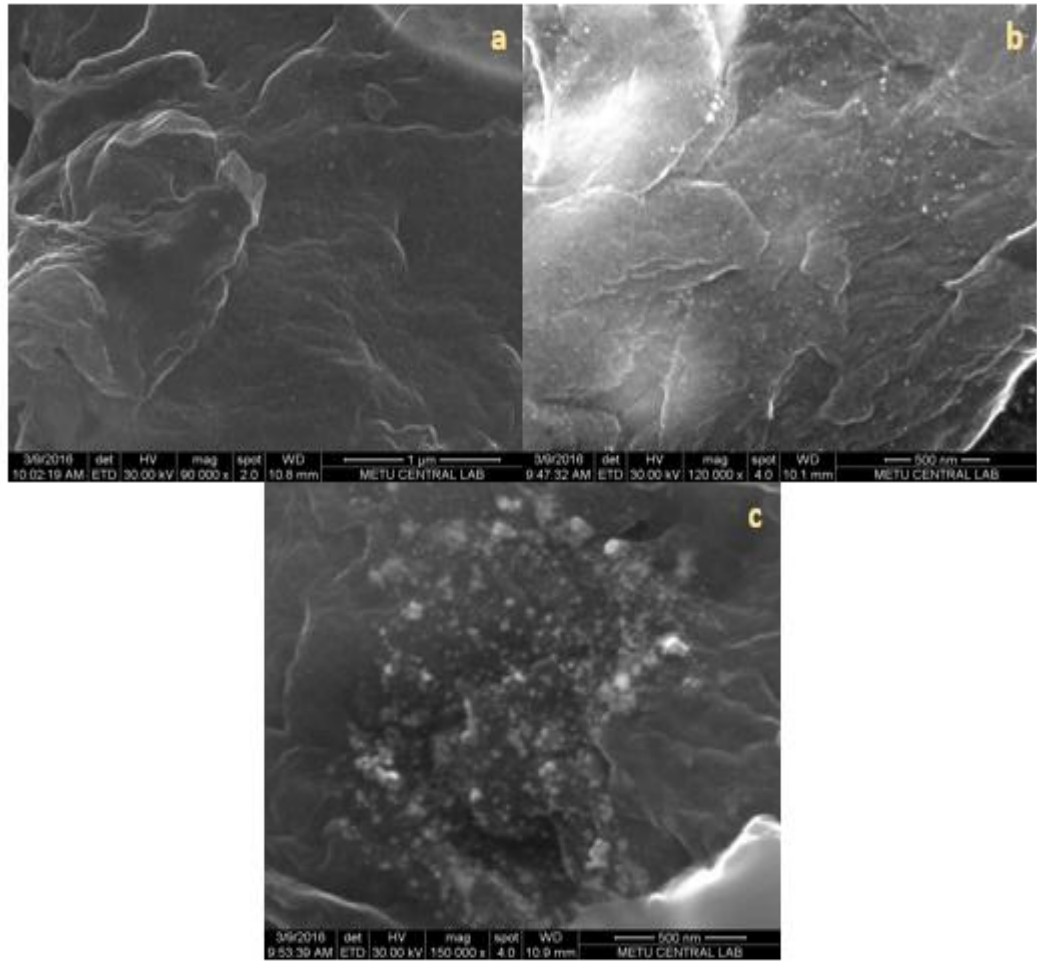
Şekil 4.27 GOPAu60 (GOPAg0Au100), GOPAg60 (GOPAg100Au0) ve farklı derişimlerde AgNO₃ ve HAuCl₄ içeren bimetalik nanotaneçiklerin (GOPAg80Au20, GOPAg67Au33, GOPAg50Au50 ve GOPAg33Au67) UV spektrumu (4 mg PVP/mg GO; 50 mg glikoz/ mg GO; 1.25 mL, 0.5 M NaOH; 1 saat tepkime süresi; 60 °C tepkime sıcaklığı)

GOPAg67Au33 nanokompozitinin SPR bandının üzerine işletme koşullarının etkisinin olup olmadığının anlaşılması amacıyla indirgeyici ajan olarak kullanılan glikozun miktarının nanotaneçik oluşumu üzerine etkisi incelenmiştir. Şekil 4.28’de farklı glikoz miktarları ile hazırlanmış olan GOPAg67Au33 nanokompozitlerinin UV-görünür bölge spektrumları verilmiştir. İndirgeyici miktarının SPR bandının şekli ve konumu üzerinde doğrudan bir etkisi olmadığı ancak GOPAg67Au33 örneğinin SPR bandının daha düşük miktarda indirgeyici ile hazırlanan örnekler ile karşılaştırıldığında daha belirgin olduğu gözlenmiştir. Gerek stabilizör kullanımı gerekse indirgeyici miktarının değiştirilmesi GOPAg67Au33 nanokompozitlerinin SPR bandı üzerinde ciddi bir etkiye sahip olmaması uygulanan tepkime koşulları kadar indirgenen metal tuzu miktarlarının da SPR bandının oluşumu üzerinde etkiye sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



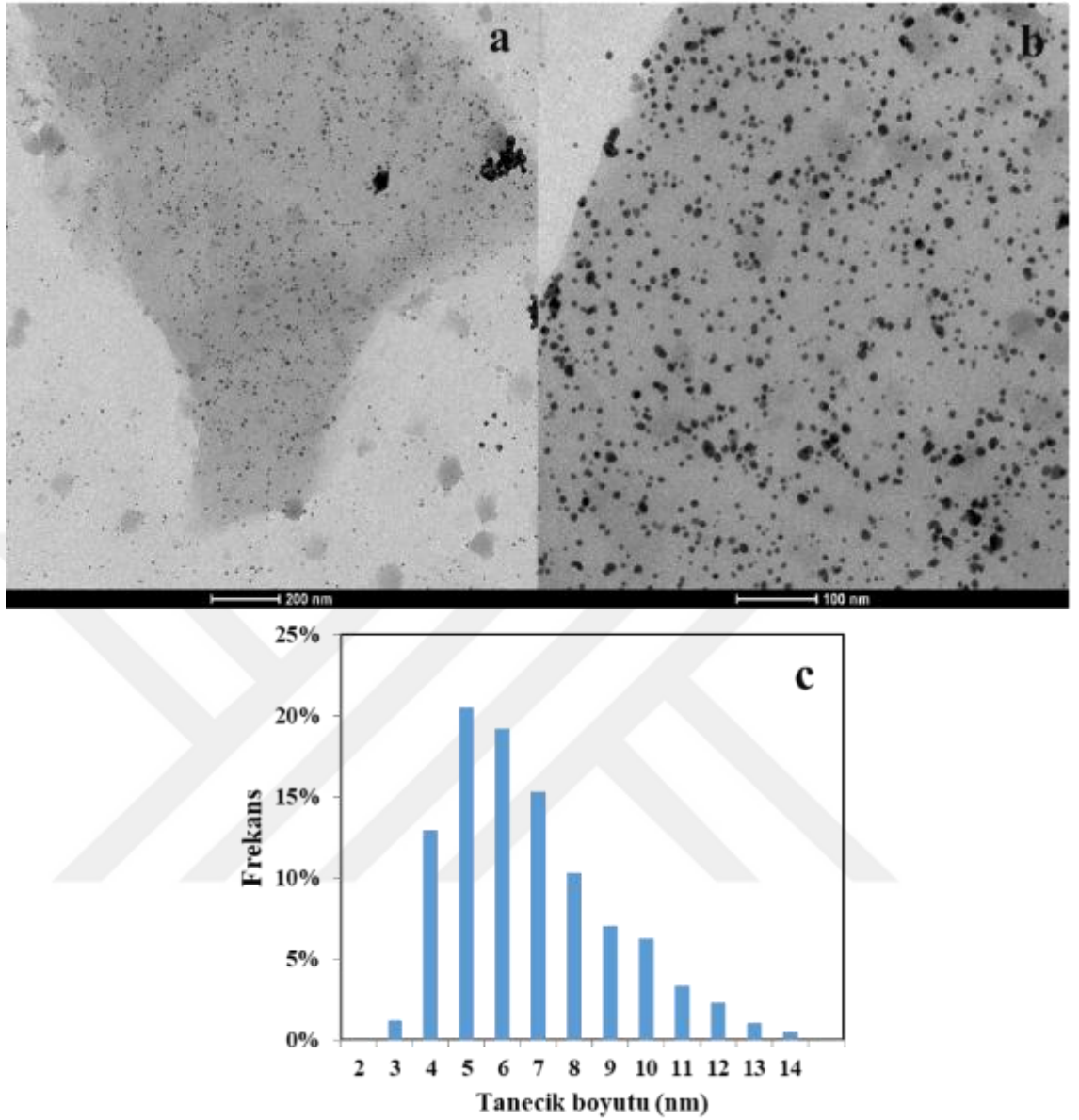
Şekil 4.28 Farklı indirgeyici miktarları ile hazırlanan GOPAg67Au33(rGO-G20; 20 mg glikoz/mg GO), GOPAg67Au33(rGO-G30; 30 mg glikoz/mg GO), GOPAg67Au33(rGO-G50; 50 mg glikoz/mg GO) örneklerinin UV-görünür bölge spektrumları (4 mg PVP/mg GO; 1.25 mL, 0.5 M NaOH; 1 saat tepkime süresi; 60 °C tepkime sıcaklığı).

Şekil 4.29'da yukarıda ifade edilen farklı miktarlarda glikoz ile hazırlanmış GOPAg67Au33 örneklerinin SEM görüntüleri verilmiştir. Her üç örnekte de nanotaneçiklerin grafen oksit nanotabakalarının yüzeyinde etkin ve homojen bir şekilde sentezlendiği gözlenmiştir. Elde edilen görüntüler aynı zamanda stabilizör kullanılmayan eşdeğerlerine göre (GOAg67Au33) PVP varlığında hazırlanmış bu kompozitler için nanotaneçik boyut dağılımının daha dar olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.29 Farklı indirgeyici miktarları ile hazırlanan a) GOPAg67Au33(rGO20; 20 mg glikoz/mg GO), b) GOPAg67Au33(rGO30; 30 mg glikoz/mg GO) ve c) GOPAg67Au33(rGO50; 50 mg glikoz/mg GO) örneklerinin SEM görüntüleri

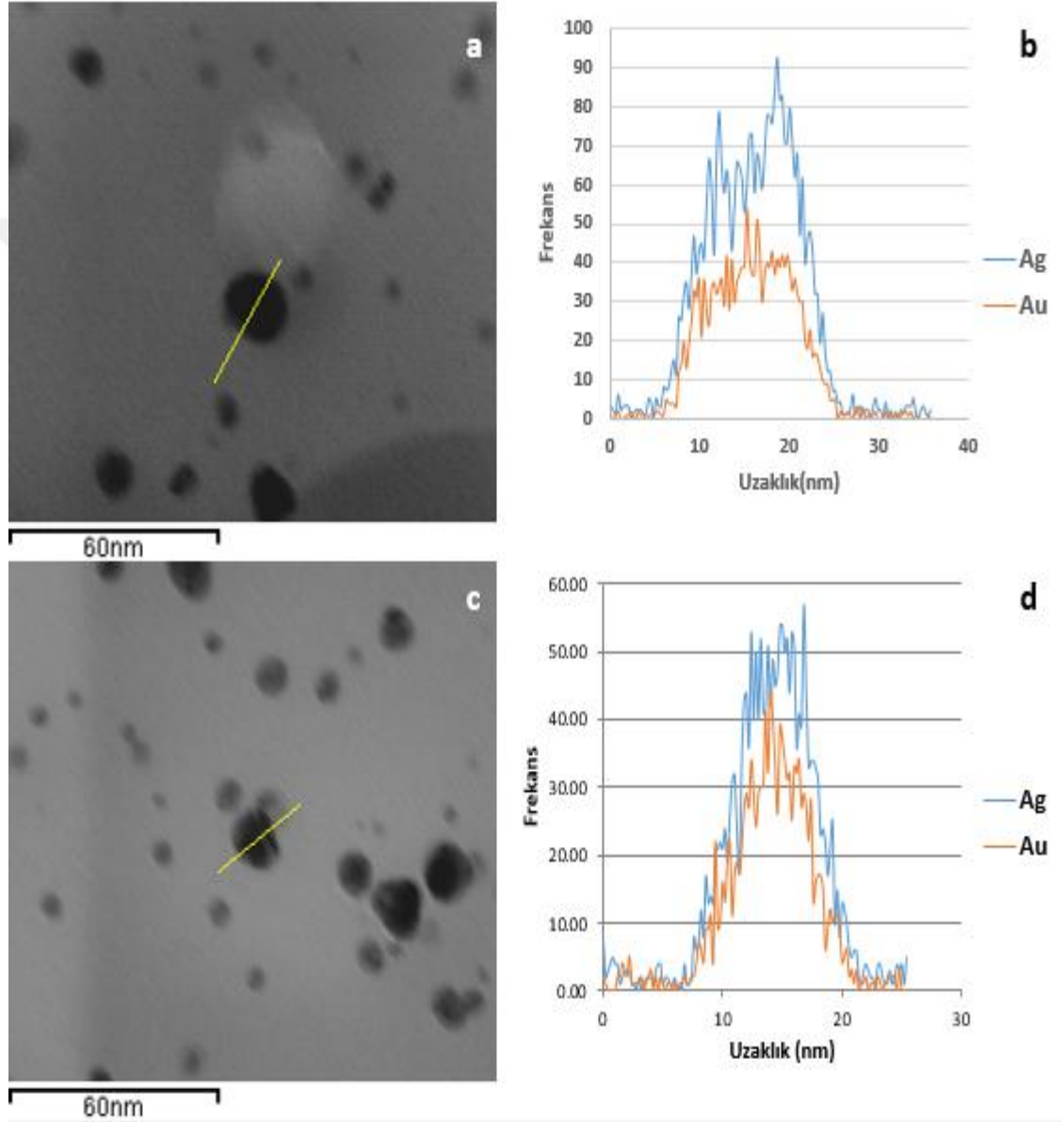
Şekil 4.30 a-b’de GOPAg67Au33 (rGO-G50; 50 mg glikoz/mg GO) örneğinin TEM görüntüleri verilmiştir. TEM görüntüleri stabilizör olarak PVP’nin kullanılmadığı GOAg67Au33 örneğinin aksine taneciklerin iki fraksiyon halinde değil tek düze bir şekilde oluştuğunu ve birleşerek aglomerasyonlar oluşturmadığını göstermektedir. Ayrıca nanotaneciklerin grafen tabakalarının yüzeyini tamamen ve tek düze bir şekilde kapladıkları gözlenmiştir. Bununla birlikte PVPsiz sentezlenen GOAg67Au33 nanokompozitinde tanecik boyut dağılımı 10-40 nm iken, PVP kullanılarak sentezlenen örnekte 3-16 nm arasında olduğu belirlenmiştir. Bu durum stabilizör etkisi ile daha geniş yüzey alanına sahip olan, daha dar tanecik boyut dağılımı ve tanecik boyutuna sahip monometalik ve bimetalik nanotaneciklerin grafen oksit ya da grafen tabakaları yüzeyinde sentezlenebileceğini göstermektedir.



Şekil 4.30 GOPAg67Au33 örneğinin a-b) TEM görüntüleri c) tanecik boyut dağılımı

Bimetalik nanotaneciklerin, monometalik eşdeğerlerinden yapısal farklılığı ve yapıların çekirdek@kabuk ya da alaşım olup olmadığının en net olarak belirlendiği karakterizasyon yöntemi Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu (HRTEM) bünyesinde bulunan Taramalı Geçirimli Elektron Mikroskobu (STEM) – EDX çizgi analizi yöntemidir (Wu vd. 2011, Zhang vd. 2013, Halder vd. 2014). Şekil 4.31-a,c de GOPAg67Au33 örneğinin STEM – karanlık alan görüntüleri, Şekil 4.31-b,d de bu görüntülerde belirtilen nanotaneciklere ait olan çizgisel EDX profilleri verilmiştir. Çizgisel EDX profilleri Ag ve Au metallerinin farklı miktarlarda olsada nanotaneciğin

her tarafında olduğunu göstermektedir. Bu nedenle bu koşullarda sentezlenmiş olan nanotaneceklerin bimetalik AgAu nanotanecekleri oldukları ve alaşım yapısına sahip oldukları gözlenmektedir. Bu durum UV-görünür bölge spektumu sonuçlarını doğrulayarak grafen oksit nanotabakaları üzerinde AgAu bimetalik nanotaneceklerinin başarıyla sentezlendiklerini göstermektedir.



Şekil 4.31 GOPAg67Au33 örneğinin a,c) STEM- karanlık alan görüntüleri b,d) çizgisel EDX profilleri

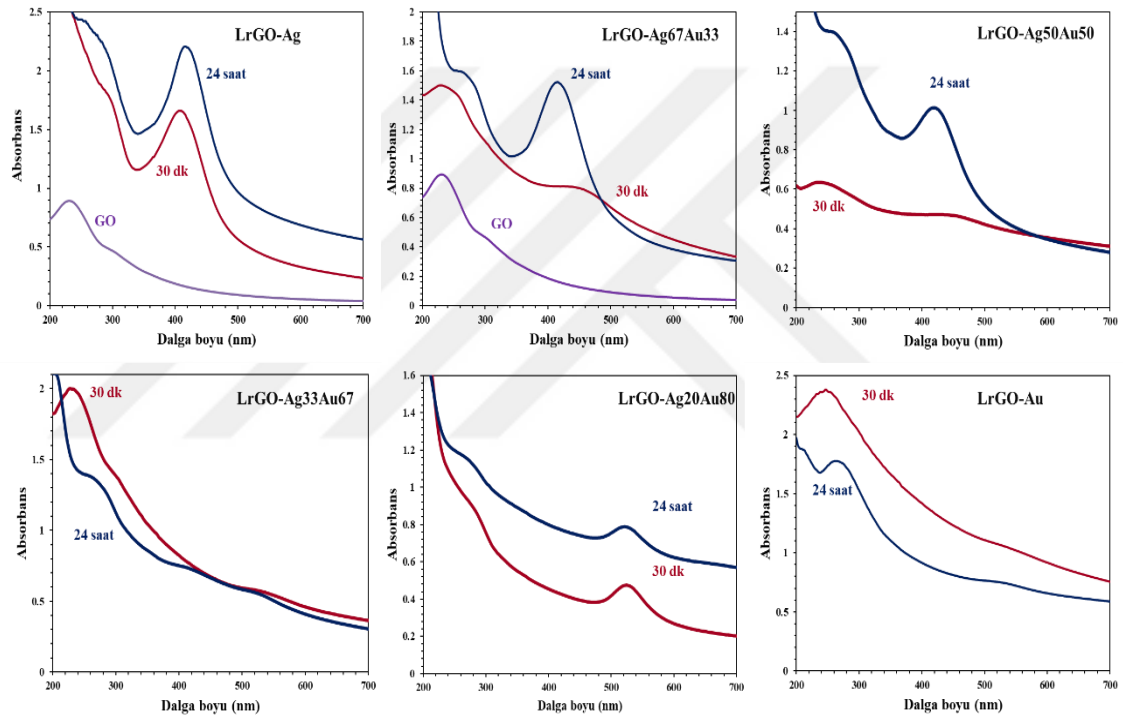
4.4 Grafen /metal (Ag, Au ve AgAu) Nanokompozitlerinin Sentezi

4.4.1 Liken özütü ile gerçekleştirilen çalışmalar

Metal nanotanecekler için etkin bir indirgeyici ajan ve stabilizör olduğu kanıtlanan liken özütü kullanılarak düşük tanecik boyutu ve tanecik boyut dağılımına sahip monometalik ve bimetalik nanotaneceklerin sentezlenmesinin ardından, grafen oksit ve metal tuzlarının liken özütü tarafından eşanlı olarak indirgenmesi ile grafen temelli monometalik (LrGO-Ag, LrGO-Au) ve bimetalik (LrGO-AgAu) nanotanecek nanokompozitlerinin sentezi çalışmalarına geçilmiştir. Tez kapsamında GO'nin liken (*Cetraria Islandica (L.) Ach*) özütü ile indirgenmesi yoluyla rGO sentezi ve GO ile birlikte metal tuzlarının, liken (*Cetraria Islandica (L.) Ach*) özütü kullanılarak eşanlı olarak indirgenmesiyle rGO-Ag, rGO-Au monometalik ve rGO-AgAu bimetalik nanotanecek nanokompozitlerinin hazırlanması literatürde ilk kez gerçekleştirilmiştir. rGO temelli bu nanokompozitlerin sentezlenmesi için liken özütü ile indirgenme tepkimesi yardımcı bir stabilizör ajan kullanılmaksızın asidik (pH 2.5) ve alkali (pH 11.5) ortamda 24 saat tepkime süresiyle gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.32'te liken özütü ile (0.3 mL özüt/mg GO) bazik ortamda (pH 11.5) indirgenmiş grafen temelli monometalik (LrGO-Ag (mg GO:mg AgNO₃ 2:1), LrGO-Au (mg GO:mg HAuCl₄ 2:1)) ve bimetalik (LrGO-AgAu) nanotanecek nanokompozitlerinin 30 dk ve 24 h tepkime süresi sonundaki UV-görünür bölge spektrumları verilmiştir. Tepkime süresinin 30 dakikadan 24 saate çıkarılması ile GO'ye özgü 230 nm'deki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçiş pikinin absorpsiyon pik pozisyonunun kayda değer bir sağa kaydığı (~ 270 nm) ve 300 nm'deki C=O bağlarının $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin ise kaybolduğu gözlenmiştir. Bu durum tepkime süresinin 24 saate çıkarılması ile yalnız metal tuzlarının değil ayrıca GO yapısındaki oksijenli fonksiyonel grupların da kayda değer ölçüde indirgendiğinin göstergesidir. Tepkime süresi GO'nin indirgenmesi prosesinde olduğu gibi metal nanotanecek oluşum prosesi üzerinde de etkindir. Örneğin indirgenme prosesinin başlangıcında (30 dk) Ag içeriğinin zengin olduğu LrGO-Ag₆₇Au₃₃ (mol AgNO₃/mol HAuCl₄ 2:1) ve LrGO-Ag₅₀Au₅₀ (mol AgNO₃/mol HAuCl₄ 1:1) örneklerinde SPR band pozisyonları sırasıyla 456 nm ve 457 nm iken, tepkime sonunda absorpsiyon

bandının sırasıyla 417 ve 419 nm'e kaydığı saptanmıştır. Au içeriğinin daha yüksek olduğu örneklerde banddaki bu kaymanın Au içeriğinin artması ile beraber azaldığı gözlenmiştir. Örneğin LrGO-Ag33Au67 (mol AgNO₃/mol HAuCl₄ 1:2) örneğinde başlangıçta SPR band pozisyonu 532 nm'de iken 24 h süren tepkime sonucunda 518 nm'ye kaymıştır. LrGO-Ag20Au80 (mol AgNO₃/mol HAuCl₄ 1:4) örneğinde ise band pozisyonu 524 nm'den 513 nm'e kaymıştır. Bu nedenle 24 h indirgenme süresi LrGO temelli metal nanotanecek nanokompozitlerinin hazırlanması konusunda en uygun tepkime süresi olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.32 Liken özütü ile bazik ortamda (pH 11) 30 dk ve 24 saat indirgenmiş olan LrGO-Ag, LrGO-Ag67Au33, LrGO-Ag50Au50, LrGO-Ag33Au67, LrGO-Ag20Au80 ve LrGO-Au nanokompozitlerinin UV-görünür bölge spektrumları

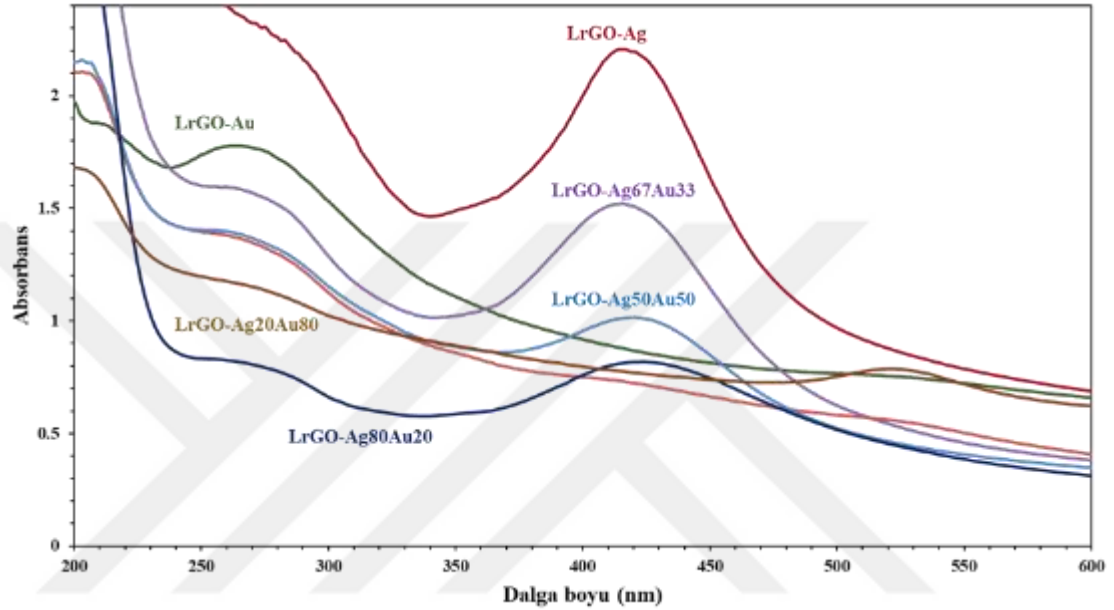
AgAu bimetalik nanotaneceklerin yapılarının belirlenmesinde uygulanan en önemli analizlerin başında UV-görünür bölge spektroskopisi gelmektedir. Çünkü monometalik hallerinde kendilerine özgü SPR bandlarına sahip olan bu iki metal, bimetalik hallerinde yapıları ve bileşimleri ile doğrudan ilişkili olarak farklı SPR bandları oluşturabilirler. Genel olarak alaşım yapısına sahip olan bimetalik nanotaneceklerin SPR bandı tek bir pikten oluşmaktadır ve bu pikin maksimum absorbans yaptığı dalga boyu saf Au ve saf Ag nanotaneceklerinin maksimum absorbans yaptığı dalga boylarının arasında

bulunmaktadır. Diğer taraftan $\text{Ag}_{\text{çekirdek}}\text{Au}_{\text{kabuk}}$ ya da $\text{Au}_{\text{çekirdek}}\text{Ag}_{\text{kabuk}}$ gibi çekirdekte ve kabukta farklı türden metallerin bulunduğu bimetalik nanotaneciklerde genellikle iki absorbans piki gözlenmektedir. Ancak kabuk kalınlığının çok ince olması durumunda, sadece tek bir absorpsiyon bandı elde edilebilir ve bu band kabuk metalinin karakteristik absorpsiyon bandına aittir (Csapo vd. 2012). Şekil 4.33 Ag-Au bileşiminin nanotanecik SPR band yapısı üzerine etkisini vermektedir.

Alkali koşulda LrGO yüzeyinde sentezlenmiş olan Ag monometalik nanotaneciklerinin (LrGO-Ag) SPR bandının maksimumu 416 nm iken sentez basamağında AgNO_3 ile zengin LrGO-Ag₆₇Au₃₃ (mol AgNO_3 /mol HAuCl_4 2:1) ve LrGO-Ag₅₀Au₅₀ (mol AgNO_3 /mol HAuCl_4 1:1) nanokompozitlerinin SPR band maksimumlarının sırasıyla 419 nm, 417 nm olduğu saptanmıştır. Ag ile zengin bu nanotaneciklerin absorpsiyon bandları saf Ag nanotaneciklerinin maksimum absorpsiyon dalga boyuna çok yakındır. Bu durum LrGO yüzeyinde çöktürülmüş olan Ag₆₇Au₃₃ ve Ag₅₀Au₅₀ bimetalik nanotaneciklerinin çekirdek-kabuk yapısında olabileceğine işaret etmektedir. Diğer taraftan sentez basamağında HAuCl_4 ile zengin LrGO-Ag₃₃Au₆₇ (mol AgNO_3 /mol HAuCl_4 1:2) ve LrGO-Ag₂₀Au₈₀ (mol AgNO_3 /mol HAuCl_4 1:4) nanokompozitlerinin SPR band maksimumları sırasıyla 518 nm ve 523 nm olup saf Au nanotaneciklerinden oluşan LrGO-Au nanokompozitinin maksimum absorbans yaptığı dalga boyunun (536 nm) kayda değer ölçüde solunda kalmaktadır. Ayrıca, yüksek miktarda HAuCl_4 sentezlenerek hazırlanmış olan bu örneklerde SPR band maksimum değerinin HAuCl_4 derişiminin artması ile birlikte sağa kayması, Au ile zengin LrGO-Ag₃₃Au₆₇ ve LrGO-Ag₂₀Au₈₀ nanokompozitlerinde nanotaneciklerin yapısının alaşım olabileceğine yönelik önemli bir bulgudur.

Monometalik ve bimetalik nanotaneciklerin SPR bandlarının varlığı grafen tabakaları yüzeyinde sentezlendiğinin göstergesidir. Nanokompozit örneklerinin UV-spektrumlarında 270 nm civarında bulunan şiddetli pik, C-C bağlarının $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine ait olup GO yapısındaki fonksiyonel grupların etkin bir şekilde indirgenmesi sonucunda grafen tabakalarının elektronik yapısının önemli ölçüde restore olduğunu göstermektedir. Bunun yanında, ~316 nm merkezli zayıf absorpsiyon bandı, liken özütünün yüksek miktarda fumarprotocetraric asit, usnik asit gibi bileşenleri içerdiğini

ve nanokompozit ile etkileşim halinde bulunduğunu bu yolla rGO ve metal nanotaneçikler için indirgeyici ajan olmanın yanında stabilizör rolünü de üstlendiğine işaret etmektedir (Hauck vd. 2009a, Hauck vd. 2009b). UV-görünür bölge spektrumu sonuçları liken özütü ile gerçekleştirilen eşanlı indirgeme sonucunda GO ve metal tuzlarının etkin bir şekilde indirgendiği yönünde önemli bir bulgudur.



Şekil 4.33 Liken özütü ile hazırlanmış (24 h tepkime süresi; 95 °C) LrGO temelli monometalik (LrGO-Ag ve LrGO-Au) ve farklı metal bileşimlerindeki bimetalik (LrGO-AgAu) nanokompozitlerinin UV-görünür bölge spektrumu

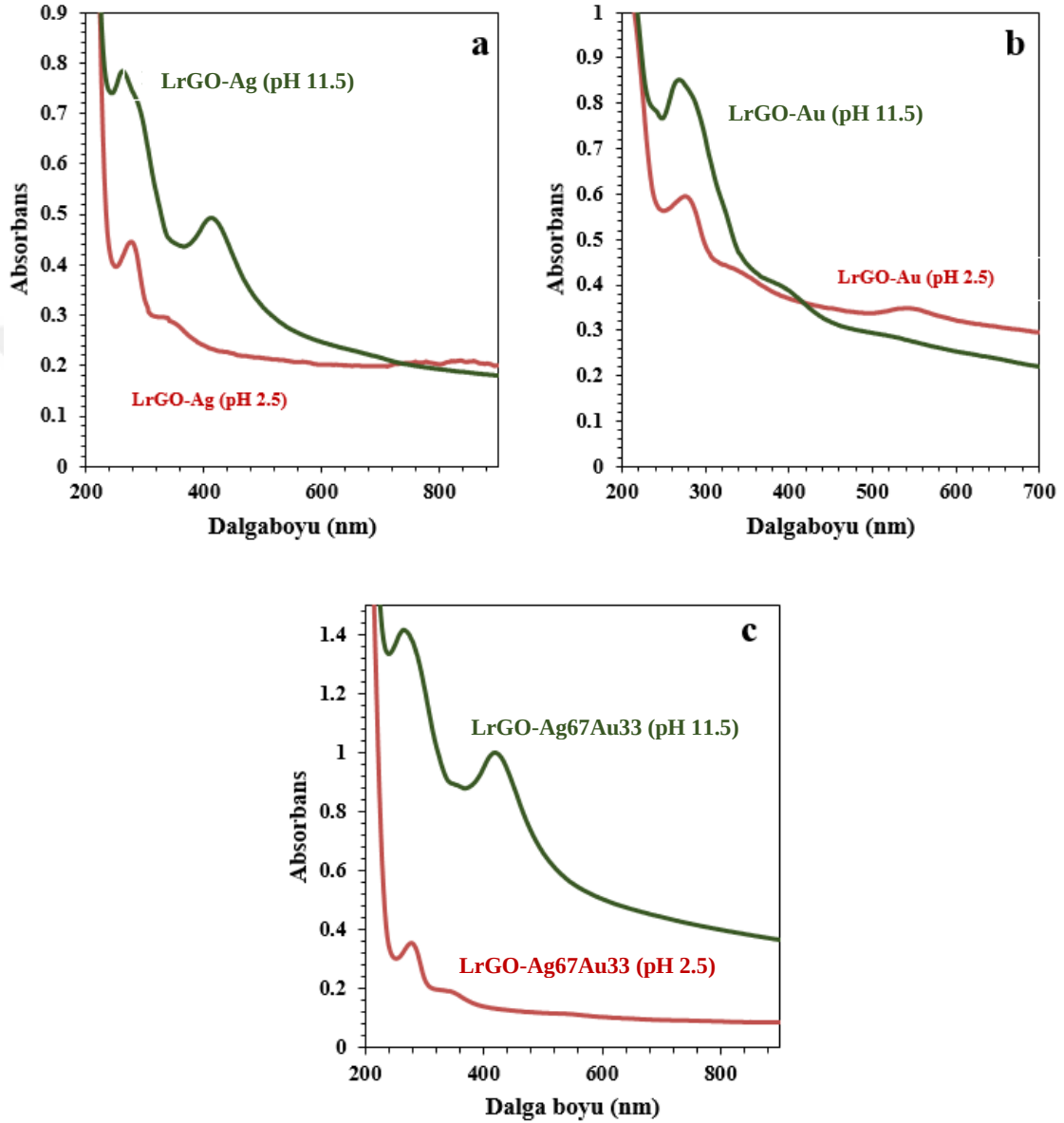
AgAu bimetalik nanotaneçiklerinin SPR band pozisyonlarının yanı sıra, band pozisyonun tepkime süresi ile ilişkili olarak değişimi de liken özütü ile indirgenme tepkime mekanizması hakkında fikir vermektedir. Bazı koşullarda sentezlenmiş olan Ag'ce zengin LrGO-Ag67Au33 ve LrGO-Ag50Au50 nanokompozitlerinin SPR band pozisyonu 30 dk sonucunda sırasıyla 456 nm ve 457 nm'dir. Bu durum tepkime başlangıcında band maksimumunun saf Ag ve saf Au monometalik nanotaneçiklerinin arasında olduğunu göstermekte olup, tepkimenin ilk aşamasında grafen nanotabakalarının yüzeyinde AgAu (alaşım) çekirdeklerinin oluştuğunu göstermektedir. Tepkime süresinin uzaması ile birlikte SPR band maksimumu sola kayarak Ag monometalik nanotaneçiklerinin band maksimumuna ulaşır. Bu durum AgAu (alaşım) çekirdeklerinin, indirgenme hızı nispeten daha düşük olan Ag^+ iyonlarınca kaplanması

sonucunda nanotanecik çekirdeğinin Ag kabuğu ile kaplanması sonucu oluşmaktadır. Diğer taraftan Au'ca zengin olan LrGO-Ag₃₃Au₆₇ ve LrGO-Ag₂₀Au₈₀ nanokompozitlerinde SPR band maksimumu tepkime süresi ile değişim göstermemektedir. Bu durum yüksek H₂AuCl₄/AgNO₃ molar oranı ile hazırlanmış olan bu nanotaneciklerin alaşım yapısına sahip olabileceğini gösteren bir başka önemli delildir.

Uygulanan sentez koşullarında bu yapının oluşabilmesinin temel nedeni, altının (standart indirgenme potansiyeli; Au³⁺/Au⁰, E⁰ = 1.498 V) gümüş (standart indirgenme potansiyeli; Ag⁺/Ag⁰, E⁰ = 0.7996 V) ile karşılaştırıldığında daha yüksek indirgenme potansiyeline sahip olması nedeniyle daha hızlı indirgenmesi, Ag nanoyapılarının daha önce sentezlenmiş Au nanotaneciklerinin yüzeylerinde oluşmalarıdır (Shankar vd. 2004, Som ve Karmakar, 2009). Tepkimenin başlangıcındaki metal tuzlarının indirgenme hızları arasındaki bu fark birlikte indirgenme yöntemi ile sentezlenen nanotaneciklerin yapılarının çekirdek-kabuk ya da alaşım mı olacaklarını belirlemektedir (Zhang vd. 2013).

Tez kapsamında nanokompozitlerin sentezlenmesine tepkime ortamının pH'nın etkisi de incelenmiştir. Bir liken türü olan *Cetraria Islandica* (L.) Ach yapısında bol miktarda lichenan ve isolichenan gibi polisakkaritleri ile fumarprotocetraric asit ve protolichesterinic asit gibi ikincil metabolitleri içermektedir (Freysdottir vd. 2008, Yıldız vd. 2014, Xu vd. 2016). Liken özütünün içerdiği bu aromatik hidroksil gruplarınca zengin bileşenler, özütün asidik özeliğe sahip olmasına neden olmaktadır. Ayrıca GO yapısındaki oksijenli fonksiyonel gruplarda GO sulu dispersiyonlarının asidik olmasına yol açmaktadır. Bu nedenle pH ayarlanmaksızın yapılan indirgeme çalışmaları tepkime karışımının asidik olmasıyla sonuçlanmaktadır (pH ~ 2.5). Şekil 4.34'de asidik ve alkali ortamda liken özütü ile indirgenmiş, LrGO-Ag ve LrGO-Au monometalik ve LrGOAg₆₇Au₃₃ bimetalik nanotanecik nanokompozitlerinin UV-görünür bölge spektrumları verilmiştir. Asidik koşullarda gerçekleşen indirgeme çalışmalarında Ag monometalik ve Ag₆₇Au₃₃ bimetalik nanotaneciklerine ait olan SPR bandının zayıf olduğu belirlenmiştir. NaOH yardımıyla tepkime karışımının pH'nın bazik koşula ayarlanmasıyla bu örneklerin SPR bandının daha belirgin ve şiddetli hale

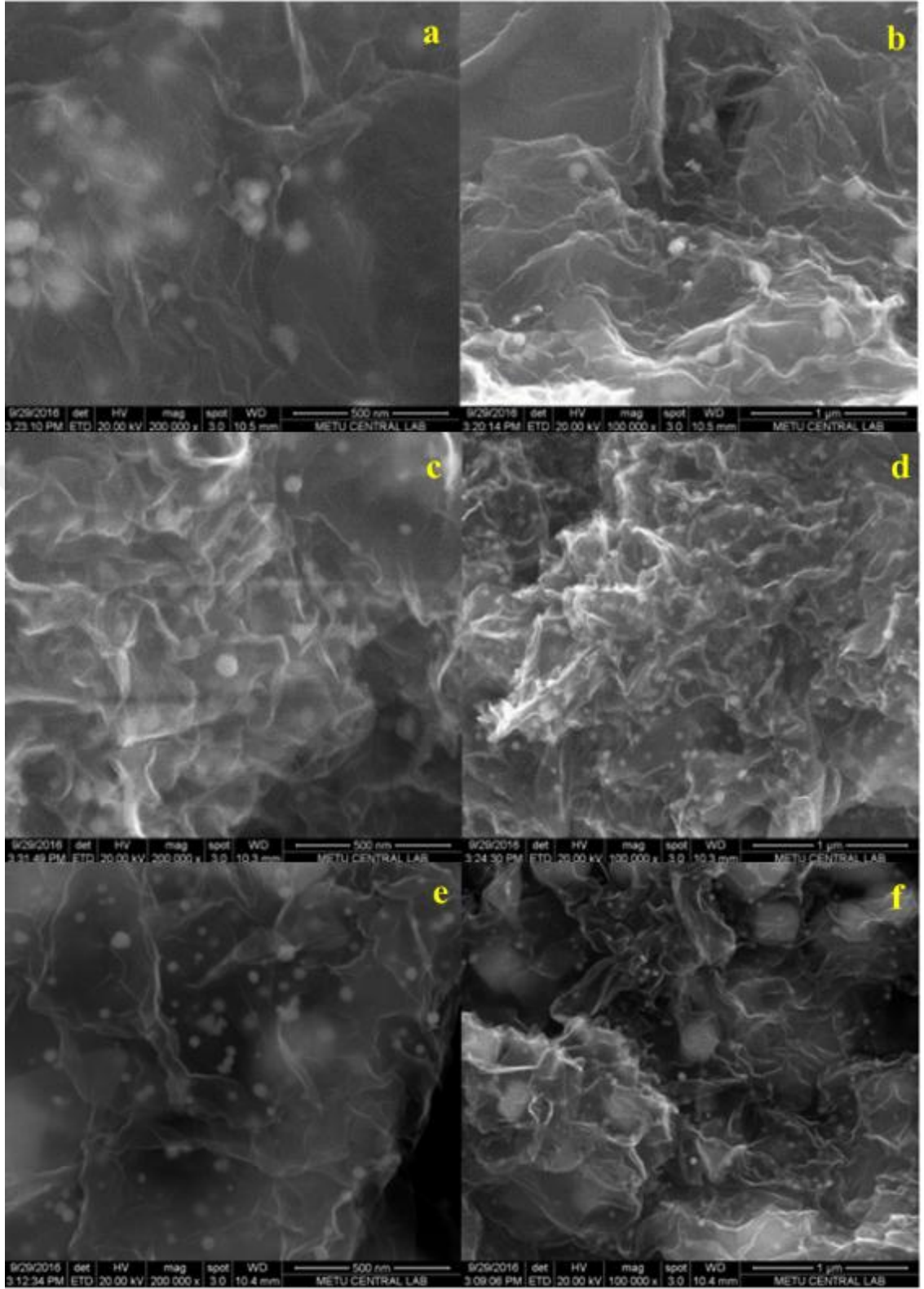
geldiği belirlenmiştir. Diğer taraftan asidik koşulda Au nanotaneceklerinin SPR bandı daha belirgin ve şiddetli iken, pH'nın artması ile beraber bu bandın absorbansının zayıfladığı belirlenmiştir.



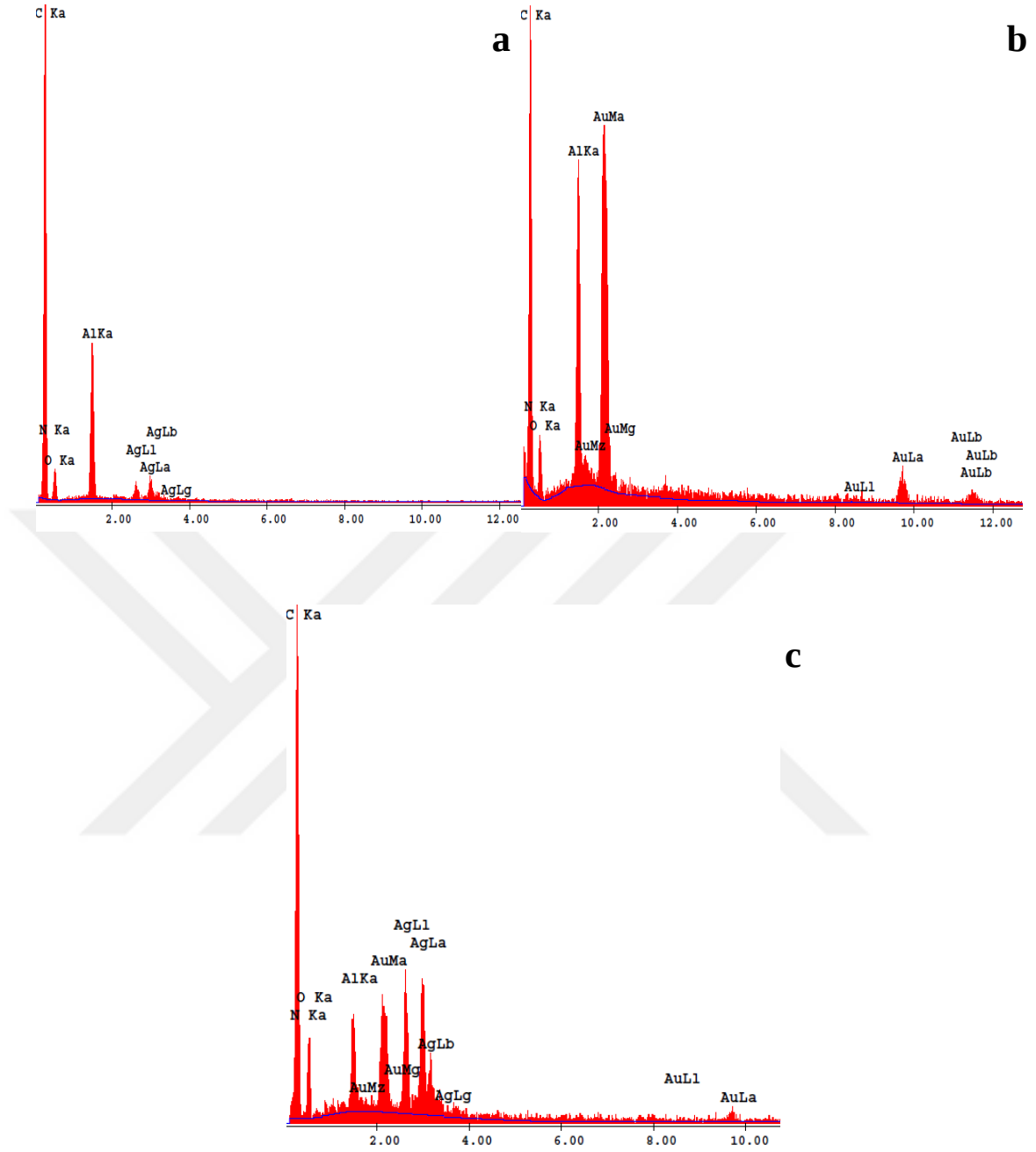
Şekil 4.34 Liken özütü ile indirgenmiş olan a) LrGO-Ag (pH 2.5) ve LrGO-Ag (pH 11), b) LrGO-Au (pH 2.5) ve LrGO-Au (pH 11), c) LrGO-Ag67Au33 (pH 2.5) ve LrGO-Ag67Au33 (pH 11) nanokompozitlerinin UV-görünür bölge spektrumları

Şekil 4.35’de asidik ortamda liken özütü ile indirgenmiş, LrGO-Ag (pH 2.5) ve LrGO-Au (pH 2.5) monometalik ve LrGOAg67Au33 (pH 2.5) bimetalik nanotanecek nanokompozitlerinin SEM görüntüleri, Şekil 4.36’da ise belirtilen örneklerin EDX

spektrumları verilmiştir. Görüntülerden grafen nanotabakalarının eğri büğrü ve kıvrımlı kenar kısımları açık bir şekilde görülmektedir. Ayrıca tabakalarının yüzeylerinde metal nanotaneceklerinin biriktirilebildiği gözlenmektedir. Hazırlanan nanotaneceklerin grafen nanotabakaları üzerinde ve aralarında homojen şekilde dağıldıkları saptanmıştır. SEM görüntüleri metal nanotaneceklerin grafen tabakalarının arasına yerleşerek tabakaların indirgenme tepkimesi sonunda yeniden aglomerasyonu önlediğini göstermektedir. EDX spektrumu genel anlamda C ve O atomlarından oluşan grafen tabakalarının üzerindeki nanoyapıların sırasıyla Ag ve Au monometalik ile AgAu bimetalik nanotaneceklerine ait olduğunu doğrulamaktadır. EDX spektumlarından elde edilen şiddetli Al piki, yüksek çözünürlüklü ve kaliteli görüntü elde etmek amacıyla SEM örneklerinin Alüminyum folyo kaplı stablar üzerinde hazırlanmasından ileri gelmektedir. SEM ve EDX sonuçları, UV-görünür bölge spketrumu sonuçları ile uyumlu olarak LrGO-Ag, LrGO-Ag ve LrGO-AgAu nanokompozitlerinin başarıyla sentezlendiğini göstermektedir.



Şekil 4.35 Liken özütü ile indirgenmiş olan a) LrGO-Ag (pH 2.5) b) LrGO-Au (pH 2.5) c) LrGO-Ag67Au33 (pH 2.5) nanokompozitlerinin SEM görüntüleri

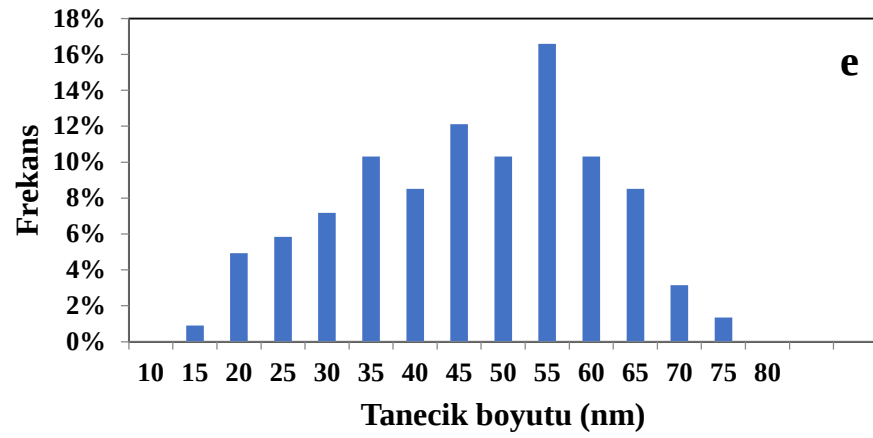
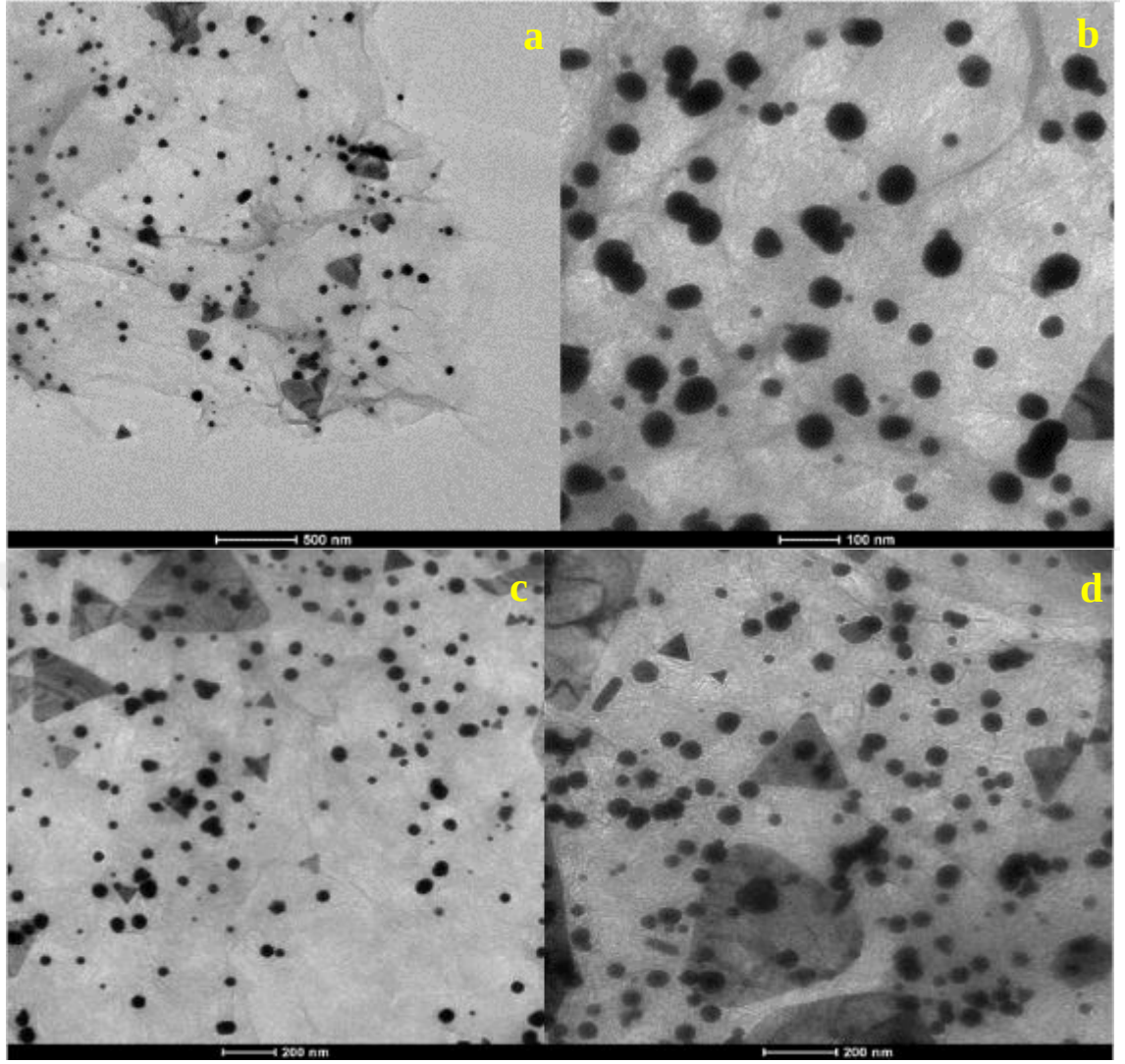


Şekil 4.36 Liken özütü ile indirgenmiş olan a) LrGO-Ag (pH 2.5) b) LrGO-Au (pH 2.5) c) LrGO-Ag67Au33 (pH 2.5) nanokompozitlerinin EDX spektrumları

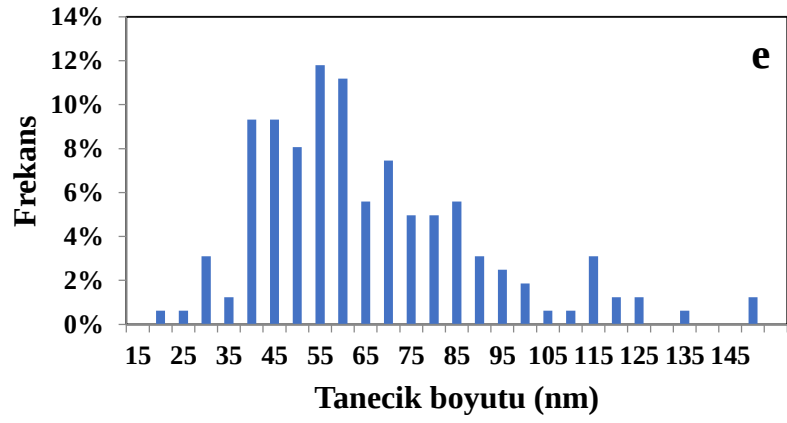
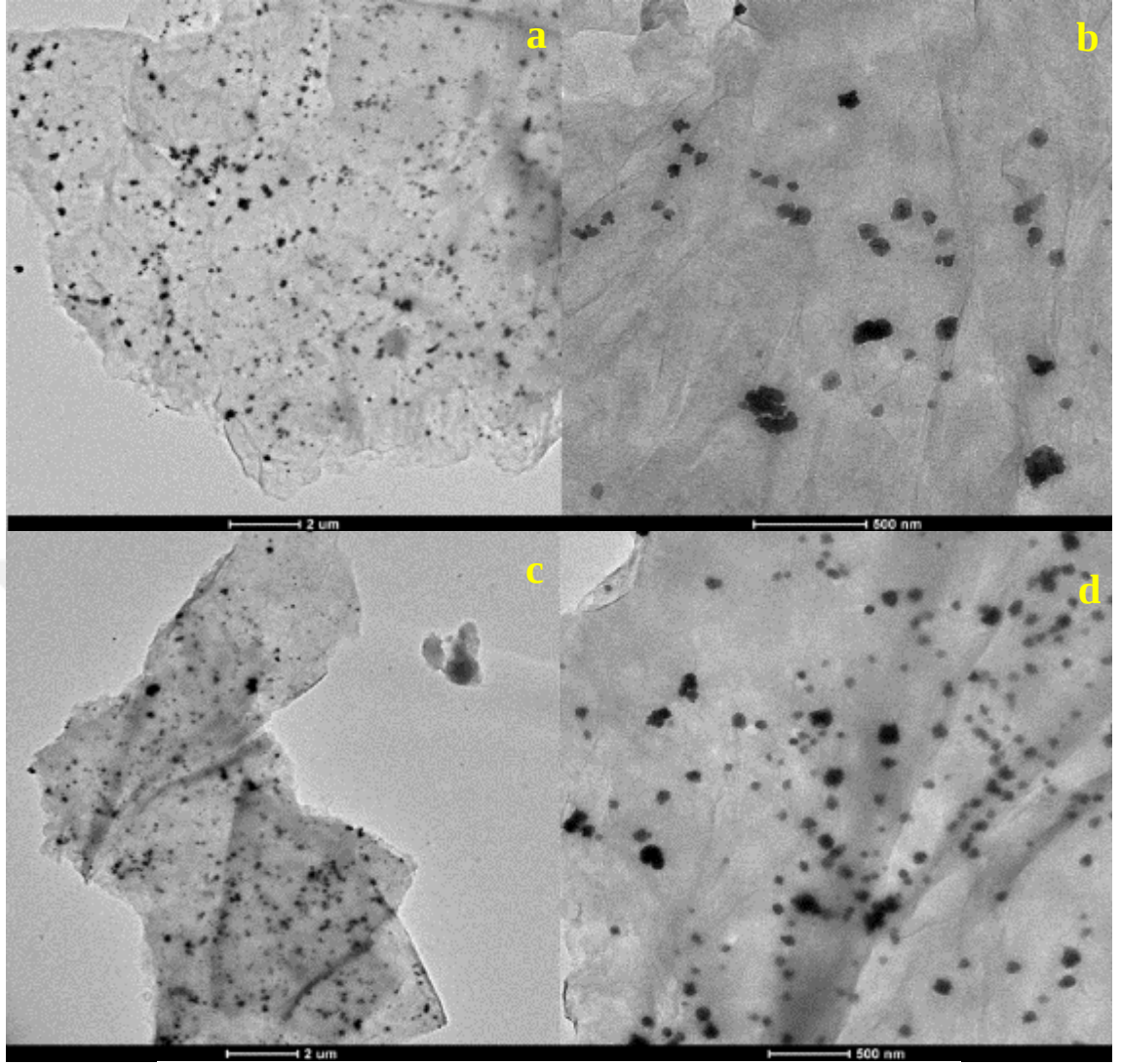
Şekil 4.37’de liken özütü ile indirgenmiş olan LrGO-Ag (pH 2.5) nanokompozitinin TEM görüntüleri verilmiştir. Grafen üzerinde sentezlenmiş olan Ag nanotaneceklerinin küresel şeklin yanında üçgen ya da çokgen şekillere de sahip olduğu gözlenmiştir. Sentez koşulları (indirgeyici türü ve gücü, stabilizör türü ve derişimi, metal tuzu derişimi, çözücü tipi, O₂ etkisi, tepkime sıcaklığı ve basıncı vb.) metal nanotaneceklerin tanecik boyutu ve tanecik boyut dağılımının yanı sıra nanotaneceklerin şekli üzerinde de

belirleyici rol oynamaktadır. Tepkime koşulları, Ag^+ iyonlarının indirgenmesi sonucunda oluşan taneciklerin, düşük derişimde Ag^+ iyonu varlığında kinetik kontrollü bir proses sonucunda tabaka şeklinde çekirdeklere dönüşümüne, sonrasında ise Ag atomlarının bu çekirdeklere katılımıyla daha büyük boyutlu altıgen, üçgen vb. şekle sahip metal nanolevhaların oluşumuna neden olmaktadır (Zhang vd. 2013).

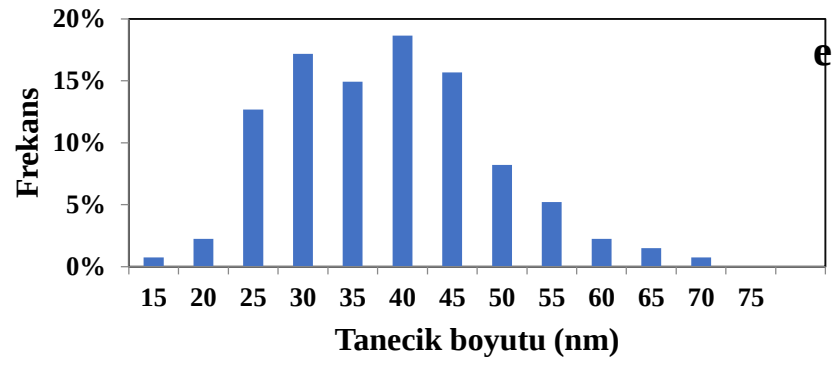
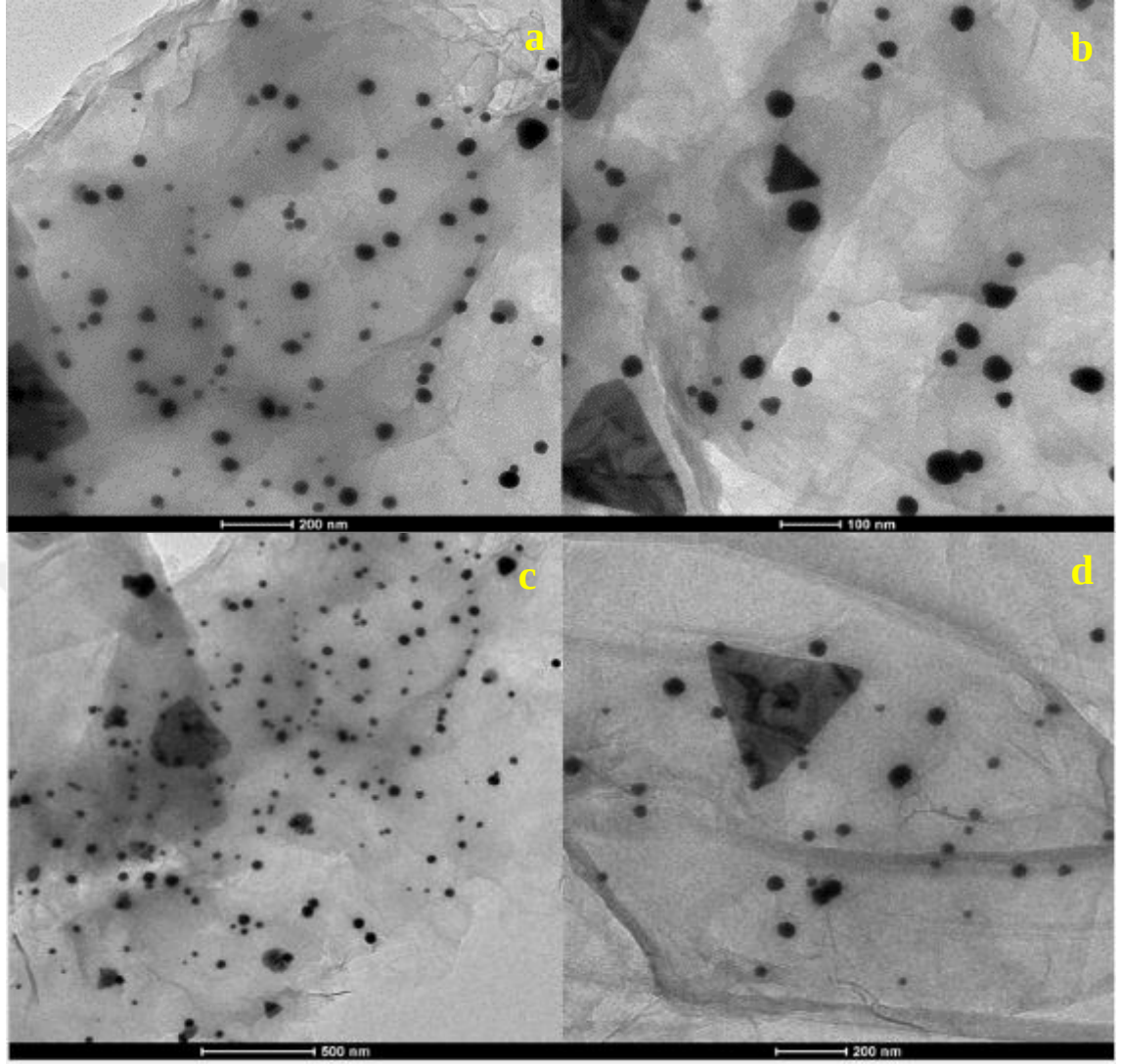
LrGO-Ag (pH 2.5) nanokompozitinin UV-görünür bölge spektrumunda gözlemlenen 800-900 nm arasındaki absorpsiyon bandı hazırlanan Ag nanotaneciklerinin bir kısmının küresel olmayan çokgen ve üçgen şekle sahip olduğunu göstermektedir (Şekil 4.34-a). TEM görüntüleri bu bulguyu doğrular niteliktedir. Asidik koşullarda liken özütü ile indirgenmiş olan bu örnekte Ag nanotaneciklerinin %95 inden fazlasının 20-70 nm boyut aralığında olduğu gözlenmiştir. Aynı koşullarda sentezlenmiş olan Au nanotanecikleri ise şekil ve tanecik boyutu açısından Ag nanotaneciklerinden farklılık göstermektedir (Şekil 4.38). İndirgenme tepkimesinin ilk basamağında Au^{3+} iyonlarının indirgenmesi sonucu oluşan küçük boyutlu Au nanotanecikleri Ag nanotaneciklerinde olduğu gibi bir araya gelerek daha büyük nanokristallerin oluşumuna neden olmuşlardır. TEM görüntülerinde büyük boyutlu Au nanotaneciklerinin etrafını çevreleyen küçük boyutlu nanotaneciklerin varlığı bu varsayımı doğrulamaktadır. Diğer taraftan birleşen küçük boyutlu Au nanotanecikleri Ag nanotaneciklerinde olduğu gibi düzlemsel olarak büyüyüp 30-150 nm boyutlarında (Şekil 4.38-e) nanolevhalar oluşturmak yerine daha küçük tanecik boyutuna sahip küresel şekle benzeyen çokgen nanotanecikler oluşturmuşlardır. Grafen tabakaları yüzeyinde sentezlenmiş olan $\text{Ag}_{67}\text{Au}_{33}$ bimetalik nanotaneciklerinde ise Ag nanotaneciklerine benzer şekilde üçgen yapıya sahip nanolevhaların oluşumu gözlenmekle birlikte, bu nanolevhaların monometalik Ag ile karşılaştırıldığında daha az miktarda olduğu belirlenmiştir. Bu durum LrGO- $\text{Ag}_{67}\text{Au}_{33}$ (pH 2.5) nanokompozitinin UV-görünür bölge spektrumunda da görülmekte olduğu gibi 700-900 nm dalga boyunda üçgen-çokgen yapıya sahip Ag nanokristallerinin karakteristik bandının önemli ölçüde zayıflaması ile de doğrulanmaktadır. Ayrıca $\text{Ag}_{67}\text{Au}_{33}$ nanotaneciklerinin %95 inden fazlası 20-70 nm boyut aralığında olmakla birlikte nanotanecikler ortalama ~40 nm boyuta sahiptir (Şekil 4.39-e).



Şekil 4.37 Liken özütü ile indirgenmiş olan a-d) LrGO-Ag (pH 2.5) nanokompozitinin TEM görüntüleri
e) tanecik boyut dağılımları

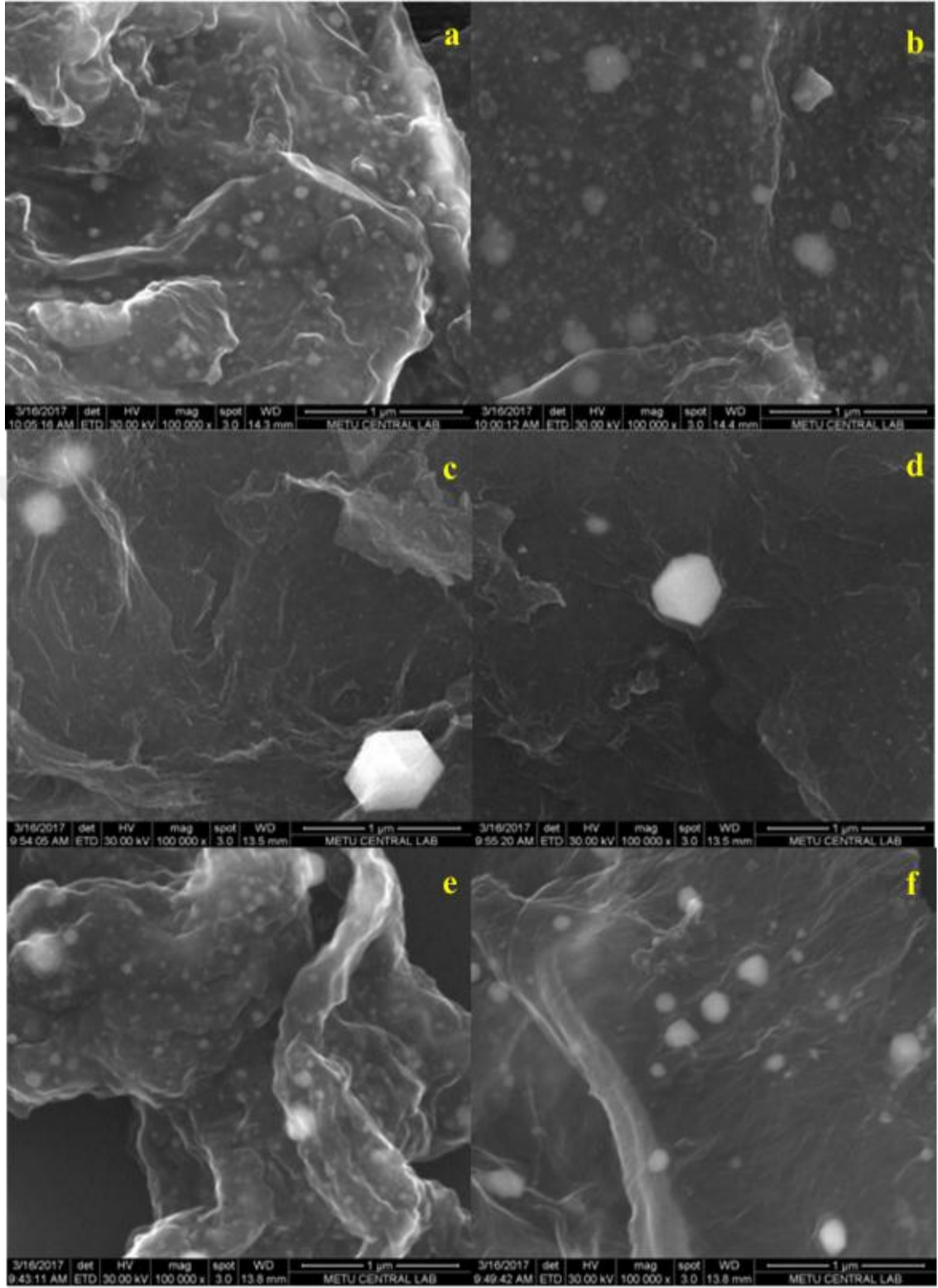


Şekil 4.38 Liken özütü ile indirgenmiş olan a-d) LrGO-Au (pH 2.5) nanokompozitinin TEM görüntüleri
e) tanecik boyut dağılımı

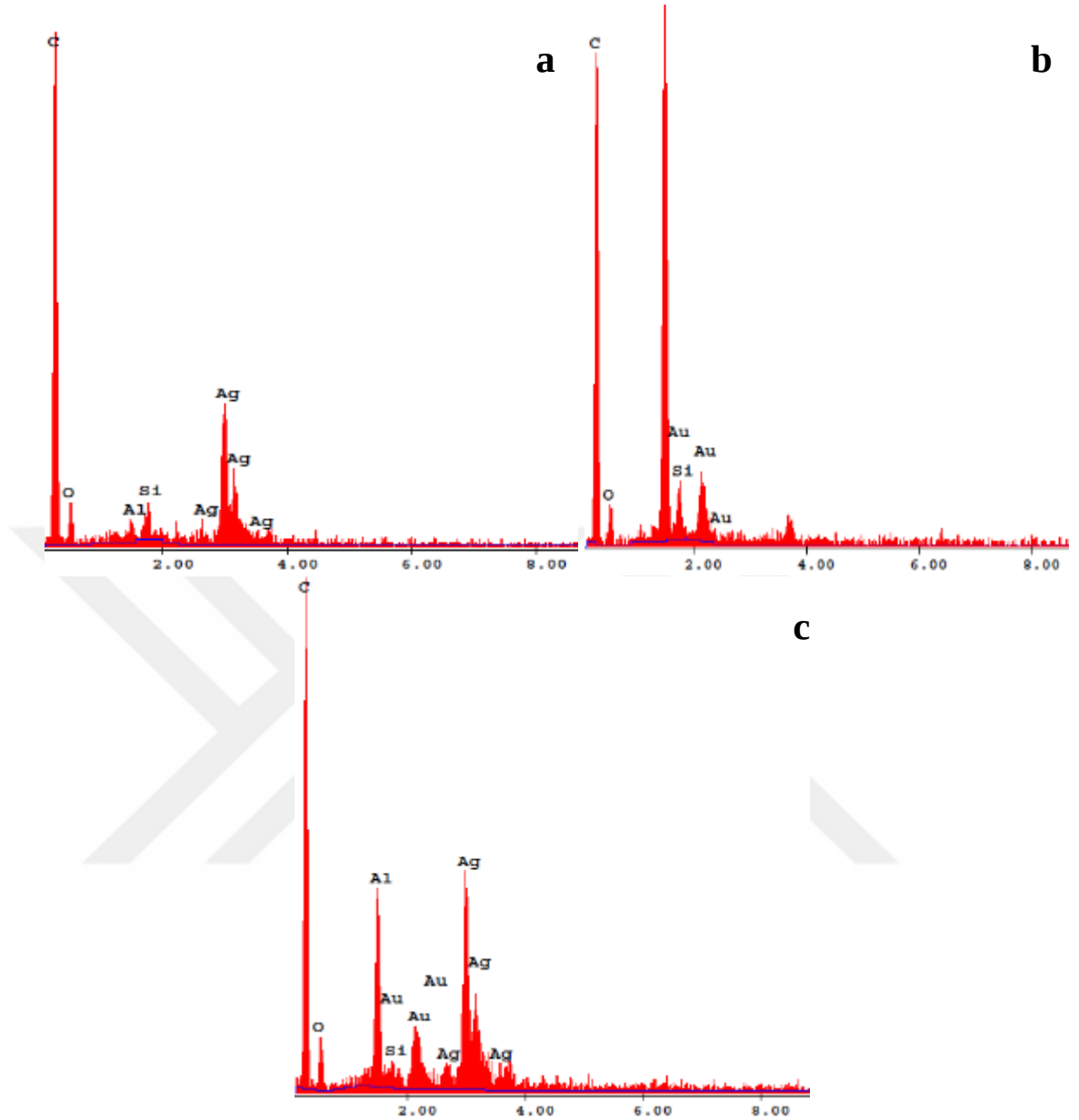


Şekil 4.39 Liken özütü ile indirgenmiş olan a-d) LrGO-Ag₆₇Au₃₃ (pH 2.5) nanokompozitinin TEM görüntüleri e) tanecik boyut dağılımı

Şekil 4.40’da alkali ortamda (pH 11.5) liken özütü ile indirgenmiş, LrGO-Ag (pH 11.5) ve LrGO-Au (pH 11.5) monometalik ve LrGOAg₆₇Au₃₃ (pH 11.5) bimetalik nanotanecek nanokompozitlerinin SEM görüntüleri, Şekil 4.41’de ise belirtilen örneklerin EDX spektrumları verilmiştir. SEM görüntüleri asidik ortamda sentezlenmiş olan örneklerde olduğu gibi grafen nanotabakalarının eğri büğrü ve kıvrımlı kenar kısımları açık bir şekilde görülmekte ve grafen tabakalarının yüzeylerinin metal nanotanecekler ile homojen şekilde kaplandığı gözlenmektedir. SEM görüntüleri asidik ortamda sentezlenmiş nanokompozitlerde olduğu gibi, metal nanotaneceklerin grafen tabakalarının arasına yerleşerek tabakaların indirgenme tepkimesi sonunda yeniden aglomerasyonu önlediğini göstermektedir. Nanokompozitlerin EDX spektrumları ise C ve O atomlarından oluşan grafen tabakalarının üzerindeki nanoyapıların sırasıyla Ag ve Au monometalik ile AgAu bimetalik nanotaneceklerine ait olduğunu doğrulamaktadır. FE-SEM ve EDX sonuçları, UV-görünür bölge spketrumu sonuçları ile uyumlu olarak LrGO-Ag, LrGO-Ag ve LrGO-AgAu nanokompozitlerinin başarıyla sentezlendiğini göstermektedir.



Şekil 4.40 Liken özütü ile indirgenmiş olan a,b) LrGO-Ag (pH 11.5) c,d) LrGO-Au (pH 11.5) e,f) LrGO-Ag₆₇Au₃₃ (pH 11.5) nanokompozitlerinin FE-SEM görüntüleri

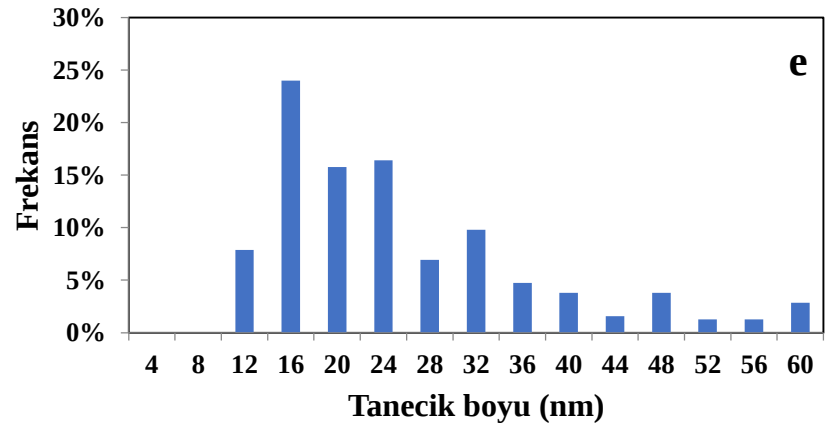
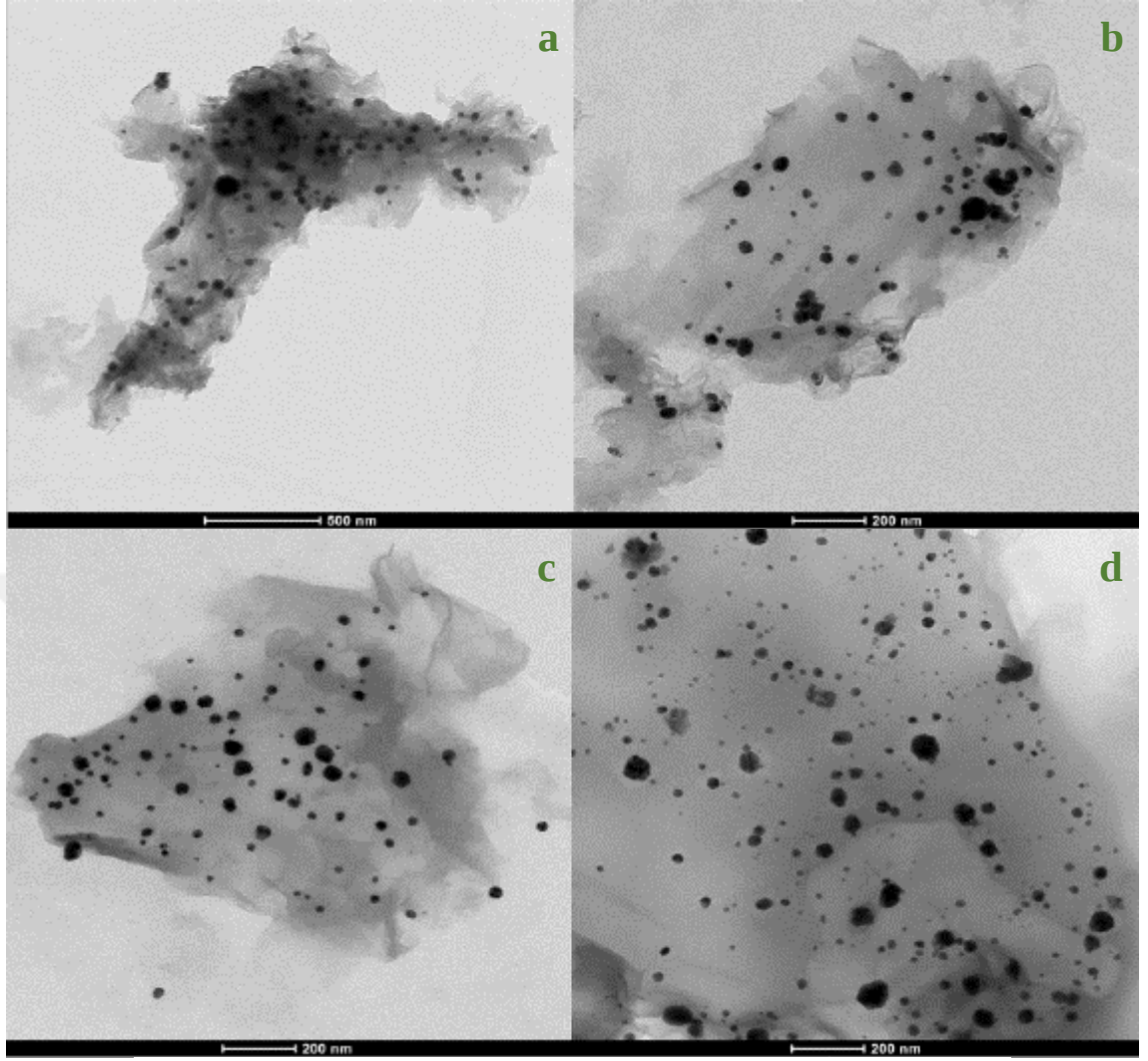


Şekil 4.41 Liken özütü ile indirgenmiş olan a) LrGO-Ag (pH 11.5) b) LrGO-Au (pH 11.5) c) LrGO-Ag₆₇Au₃₃ (pH 11.5) nanokompozitlerinin EDX spektrumları

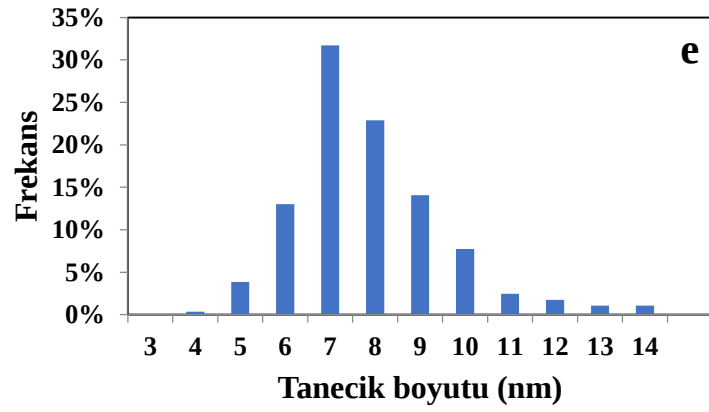
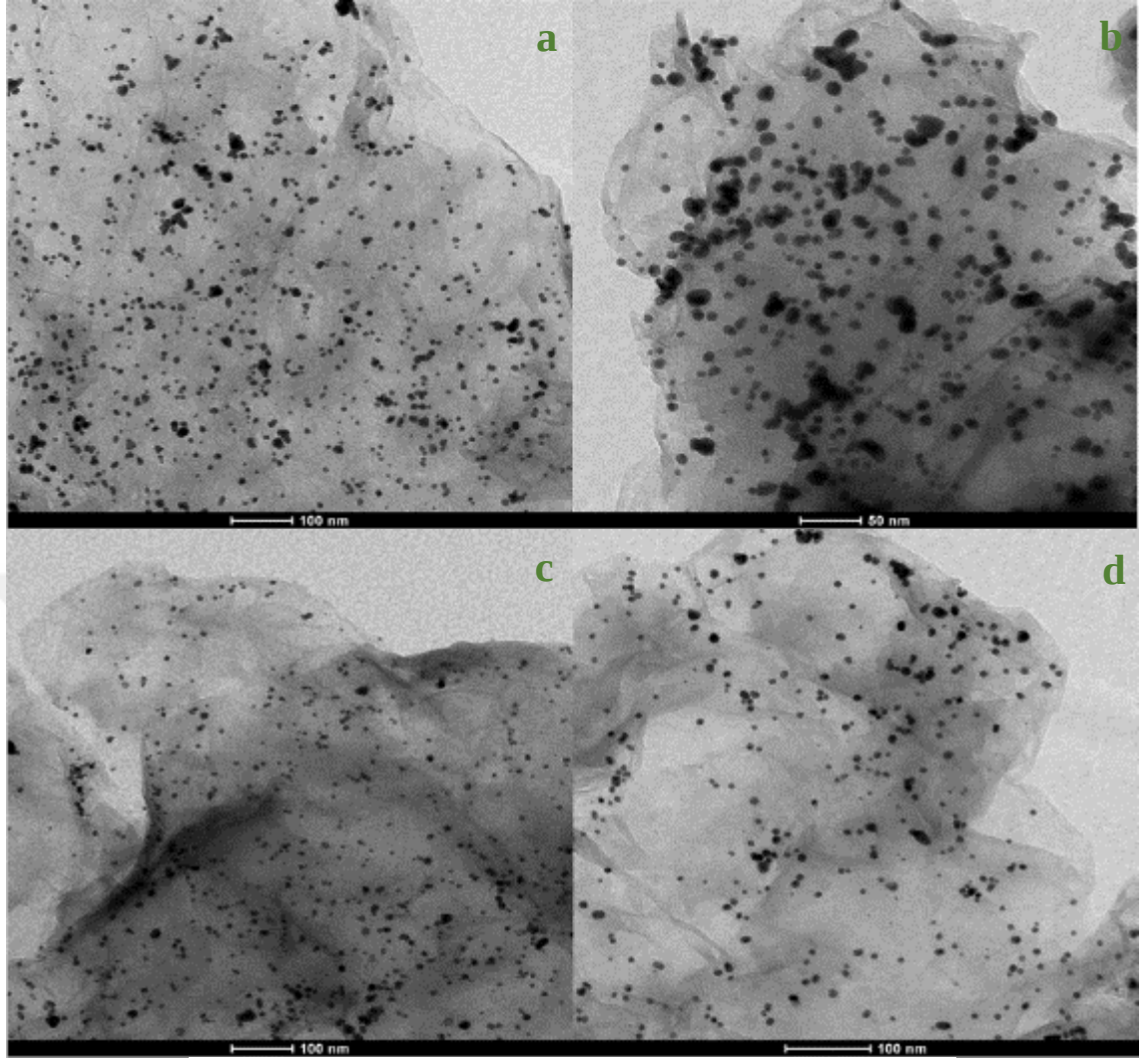
Şekil 4.42’de alkali ortamda liken özütü yardımıyla sentezlenmiş olan LrGO-Ag (pH 11.5) nanokompozitinin TEM görüntüleri verilmiştir. Asidik koşulda hazırlanan LrGO-Ag (pH 2.5) nanokompozitinde olduğu gibi Ag nanotaneciklerinin grafen tabakalarının yüzeyine başarıyla çöktürüldüğü gözlenmiştir. Ancak alkali ortamda sentezlenen Ag nanotanecikleri asidik ortamda sentezlenen Ag nanotaneciklerinden tanecik şekli ve tanecik boyutu olmak üzere iki temel konuda ayrılmaktadır. Alkali ortamda sentezlenmiş olan Ag nanotanecikleri genel anlamda küresel şekle sahip olmakla

birlikte asidik koşulda sentezlenen nanotaneciklerin aksine üçgen ya da çokgen şekle sahip nanolevhalar oluşturma eğilimi göstermemiştir. LrGO-Ag (pH 2.5) nanokompozitinin UV-görünür bölge spektrumunda gözlemlenen çokgen ve üçgen nanolevhalarla ait 800-900 nm arasındaki absorpsiyon bandının, alkali koşulda sentez ile birlikte tamamen kaybolması, bu bandın yerine 416 nm merkezli küresel Ag nanotaneciklerinin karakteristik bandının oluşması bu sonucu doğrulamaktadır (şekil 4.34-a). Bunun yanı sıra alkali koşulda sentezlenmiş olan Ag nanotaneciklerinin asidik koşulda hazırlanmış eşdeğerleri ile karşılaştırıldığında daha küçük ortalama tanecik boyutuna sahiptir (şekil 4.42-e). Grafen nanotabakalarının yüzeyinde alkali koşulda hazırlanmış olan Au nanotaneciklerinin ise asidik koşulda olduğu gibi küresel şekle sahip olduğu saptanmıştır. Ancak alkali koşulda sentezlenen Au nanotaneciklerinin grafen tabakalarını tekdüze bir şekilde kapladığı ortalama tanecik boyutunun çok daha küçük olduğu ve tanecik boyut dağılımının (5 - 11 nm) son derece dar olduğu belirlenmiştir. Herhangi bir ek stabilizör ajan ya da yüzey aktif madde kullanılmaksızın bu derece düşük nanotanecik boyutu ve boyut dağılımı elde edilmesi liken özütünün etkin bir indirgeyici ve stabilizör ajan olduğunu bir kez daha ortaya koymaktadır (şekil 4.43). Ayrıca biyosentez yolu ile grafen-Au nanotaneciklerinin sentezini temel alan benzer çalışmalar ile karşılaştırıldığında Au kuantum nokta mertebesinde daha küçük nanotanecik çapı ve daha dar tanecik boyut dağılımı elde edilmiştir. Şekil 4.44'de alkali ortamda liken özütü yardımıyla sentezlenmiş olan LrGO-Ag₆₇Au₃₃ (pH 11.5) bimetalik nanotanecik nanokompozitinin TEM görüntüleri verilmiştir. Üçgen ve çokgen şekle sahip nanolevhalar içeren asidik koşulda sentezlenmiş olan LrGO-Ag₆₇Au₃₃ (pH 2.5) nanokompozitinin aksine taneciklerin tamamen küresel şekle sahip olduğu gözlenmektedir. Bunun yanında tanecik boyutu açısından iki farklı fraksiyon halinde sentezlenmiş olan nanotaneciklerin çoğunlukla kuantum nokta büyüklüğünde oldukları (3-10 nm) gözlenmiştir (şekil 4.44-e). Ayrıca alkali koşulda sentezlenmiş monometalik Ag ve Au için geçerli olduğu gibi ortalama tanecik boyutunun çok daha küçük olduğu saptanmıştır. Tepkime ortamının pH'I, kullanılan indirgeyici ajan derişimi, metal tuzu ve grafen oksit derişimi ve sıcaklık gibi nanotaneciklerin şekli, tanecik boyutu ve dağılımını belirleyen önemli bir sentez parametresidir. Alkali koşulda sentezlenen nanotaneciklerin, asidik koşulda sentezlenmiş olan eşdeğerleri ile karşılaştırıldığında çok daha düşük ortalama tanecik boyuta sahip olmaları iki temel gerekçe ile ifade

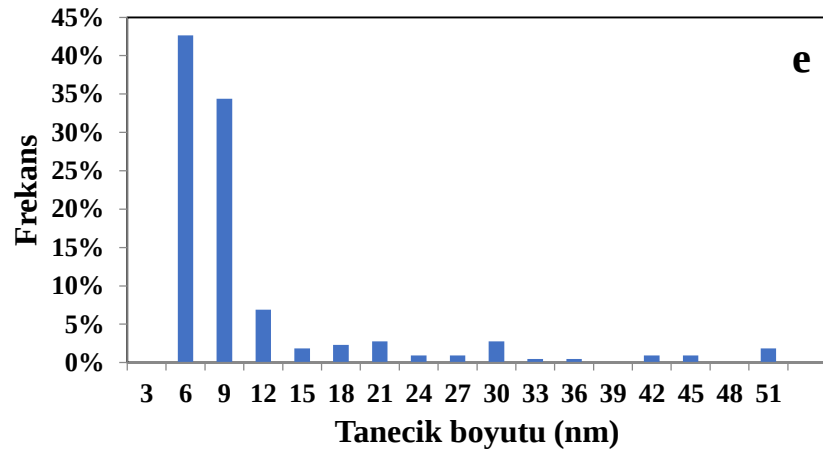
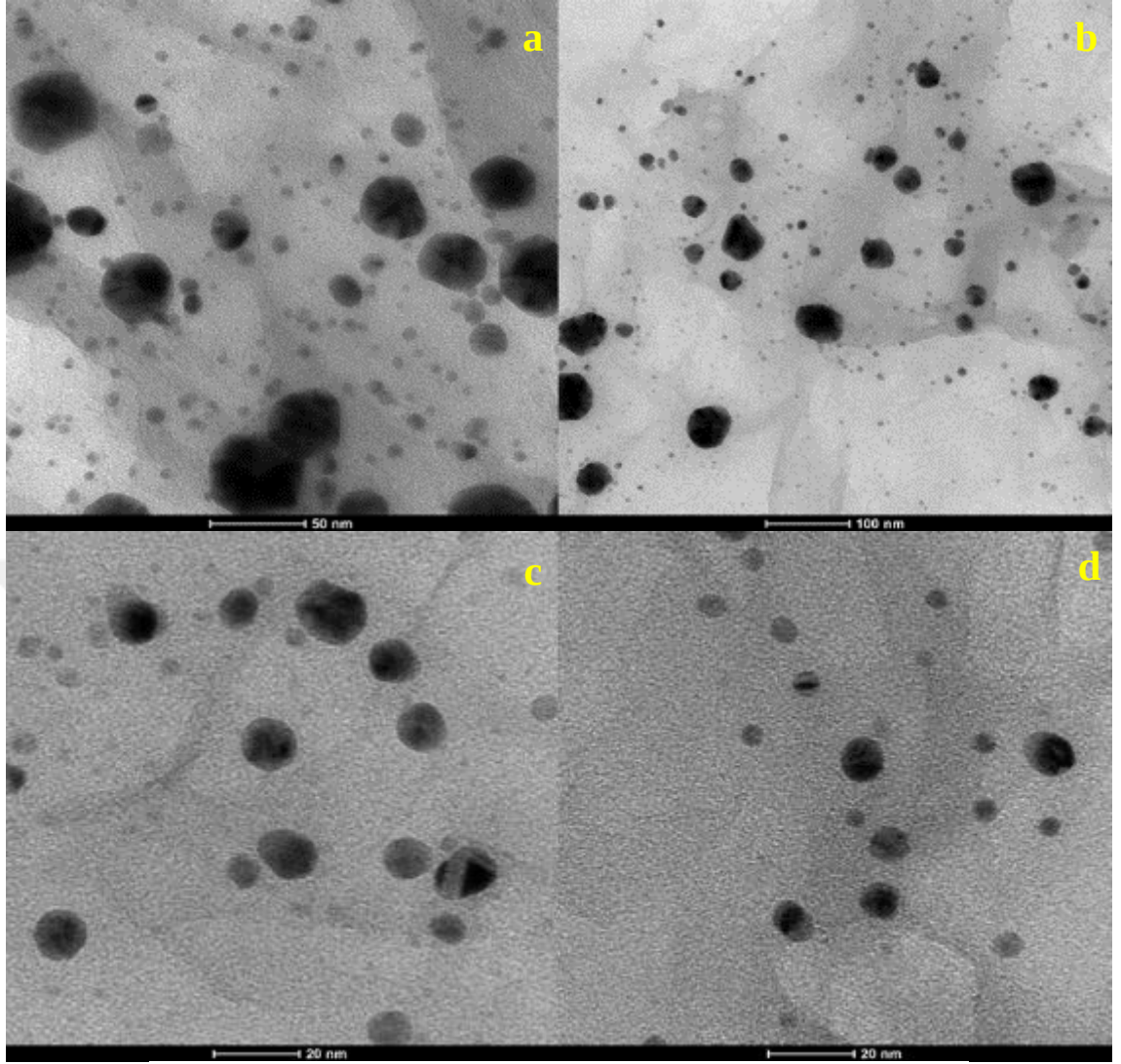
edilebilir. Bu gerekçelerden birincisi alkali ortamın, liken yapısında bulunan polisakkaritlerin oksidasyonu, fenolik grupların indirgeme yeteneklerinin artırması ve buna baēlı olarak metal tuzu iyonlarının indirgenmesi prosesi için katalizör rolü oynamasıdır. Bu durum başlangıç tepkime hızının artmasına ve buna baēlı olarak metal tuzu iyonlarının çekirdekleşme hızının ve nanotanecikleri oluşturacak çekirdek sayısının önemli ölçüde artmasına neden olmaktadır. Düşük ortalama nanotanecik boyutu oluşumunun bir diēer nedeni ise ortam pH'ının artmasının Ag nanotaneciklerinin yüzey ya da komşuluēunda negatif yükün artmasına yol açması, artan negatif kuvvetin oluřturduēu itici gücün, küçük boyutlu nanotaneciklerin biraraya gelerek daha büyük tanecikler oluşturmasının önüne geçmesi ile ifade edilebilir (Lukman vd. 2011).



Şekil 4.42 Liken özütü ile indirgenmiş olan a-d) LrGO-Ag (pH 11.5) nanokompozitinin TEM görüntüleri
e) tanecik boyut dağılımları



Şekil 4.43 Liken özütü ile indirgenmiş olan a-d) LrGO-Au (pH 11.5) nanokompozitinin TEM görüntüleri
e) tanecik boyut dağılımları

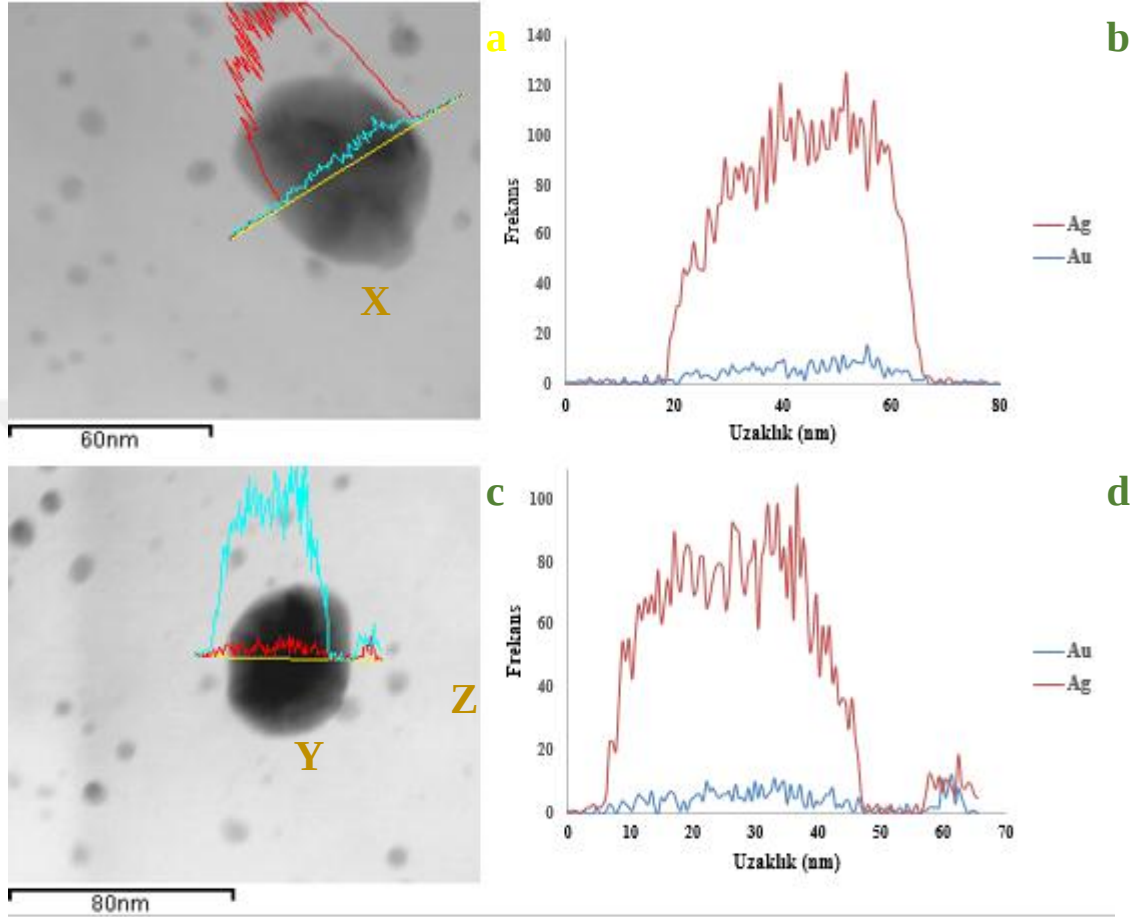


Şekil 4.44 Liken özütü ile indirgenmiş olan a-d) LrGO-Ag67Au33 (pH 11.5) nanokompozitinin TEM görüntüleri e) tanecik boyut dağılımları

Bimetalik nanotaneceklerin, monometalik eşdeğerlerinden yapısal farklılığı ve yapıların çekirdek@kabuk ya da alaşım olup olmadığının en net olarak belirlendiği

karakterizasyon yöntemlerinden birisi Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu (HRTEM) bünyesinde bulunan Taramalı Geçirimli Elektron Mikroskobu (STEM) – EDX çizgi analizi yöntemidir (Wu vd. 2013, Zhang vd. 2013, Halder vd. 2014). Şekil 4.45 a,c’de LrGO-Ag₆₇Au₃₃ (pH 11.5) nanokompozitinin STEM – karanlık alan görüntüleri, Şekil 4.45’ b,d de bu görüntülerde belirtilen nanotaneciklere ait olan çizgisel EDX profilleri verilmiştir. Çizgisel EDX profilleri Au atomlarının nanotaneciğin dış kısımlarında değil, Au elementine ait sinyallerin yalnızca iç kısımlarından elde edilmesi nedeni ile Au metalinin nanotaneciklerin çekirdek kısmında yer aldıklarını göstermektedir. Ag atomları ise nanotaneciğin kabuk kısmını oluşturmaktadır. Hazırlanan nanotaneciklerin önemli bir kısmını oluşturan küçük boyutlu nanotaneciklerde (Z parçacığı- şekil 4.45-c) Ag ve Au metaline ait frekans birbirine yakın seviyedeysen, büyük boyutlu nanotaneciklerde (X ve Y parçacıkları- şekil 4.45 a,c) Ag elementine ait şiddetin daha üst seviyede olduğu gözlenmektedir. Bu durumun büyük boyutlu nanotaneciklerde Ag kabuğunun kalınlığının büyük olmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. STEM – EDX çizgi analizi LrGO-Ag₅₀Au₅₀ (pH 11.5) nanokompozit örneğinde UV-görünür bölge spektrumu ile uyumlu olarak (Şekil 4.34-c) bimetalik nanotaneciklerin Au çekirdek-Ag kabuk yapısına sahip olduğunu göstermektedir. Altının, gümüş ile karşılaştırıldığında daha yüksek indirgenme potansiyeline sahip olması nedeniyle daha hızlı indirgenmesi, Ag nanoyapılarının daha önce sentezlenmiş olan Au nanotaneciklerinin yüzeylerinde oluşmasına neden olmuştur (Shankar vd. 2004, Som ve Karmakar, 2009). Tepkimenin başlangıcındaki metal tuzlarının indirgenme hızları arasındaki bu fark birlikte indirgenme yöntemi ile sentezlenen nanotaneciklerin yapılarının çekirdek-kabuk ya da alaşım mı olacaklarını belirlemektedir (Zhang vd. 2013). Liken özütü ile alkali ortamda, aynı sentez koşullarında indirgeme prosesi ile monometalik Au nanotanecikleri (LrGO-Au (pH 11.5)) grafen nanotabakalarını tekdüze bir şekilde çok küçük ortalama tanecik çapı ve tanecik boyut dağılımı ile kaplamışken, Ag monometalik nanotanecikleri (LrGO-Ag (pH 11.5)) daha büyük tanecik boyutu ve daha geniş tanecik boyut dağılımına sahiptir. Bu durum tepkimenin ilk safhasında Au nanotanecikleri için çekirdekleşme ve tepkime hızının mevcut koşullarda, Ag nanotaneciklerine göre çok daha hızlı olduğunu göstermektedir. Tepkime hızındaki bu büyük farkın sentezlenen Au çekirdeklerinin Ag

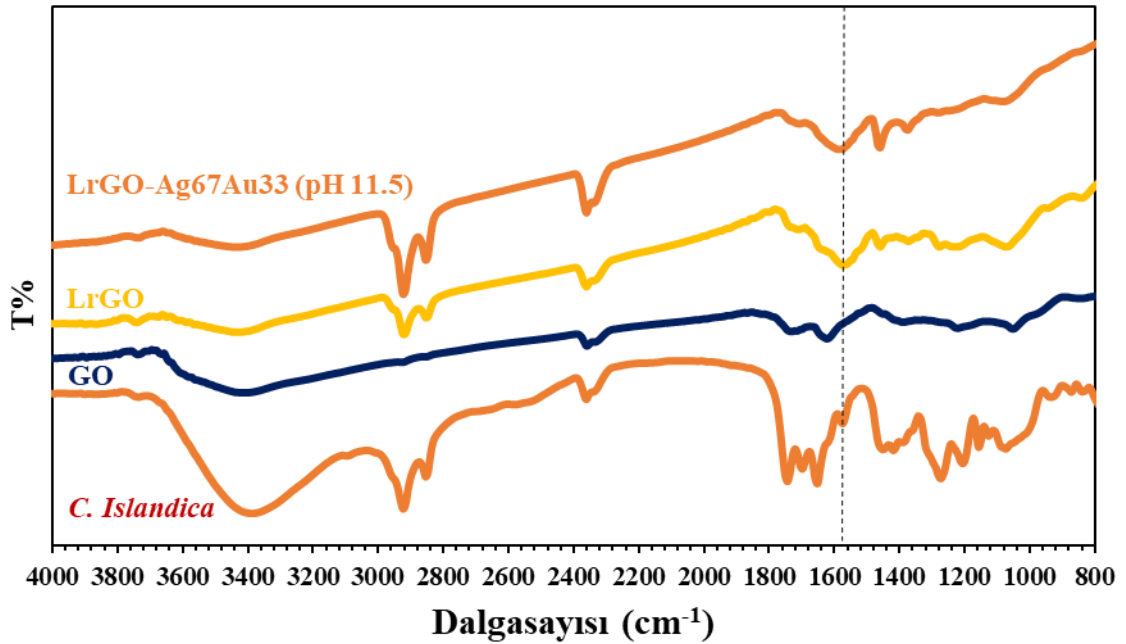
kabuğu ile kaplanmasına ve grafen tabakalarının Au@Ag çekirdek-kabuk bimetalik nanotaneçiklerinin oluşumuna neden olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.45 LrGO-Ag67Au33 örneğinin a,c) STEM- karanlık alan görüntüleri b,d) çizgisel EDX profilleri

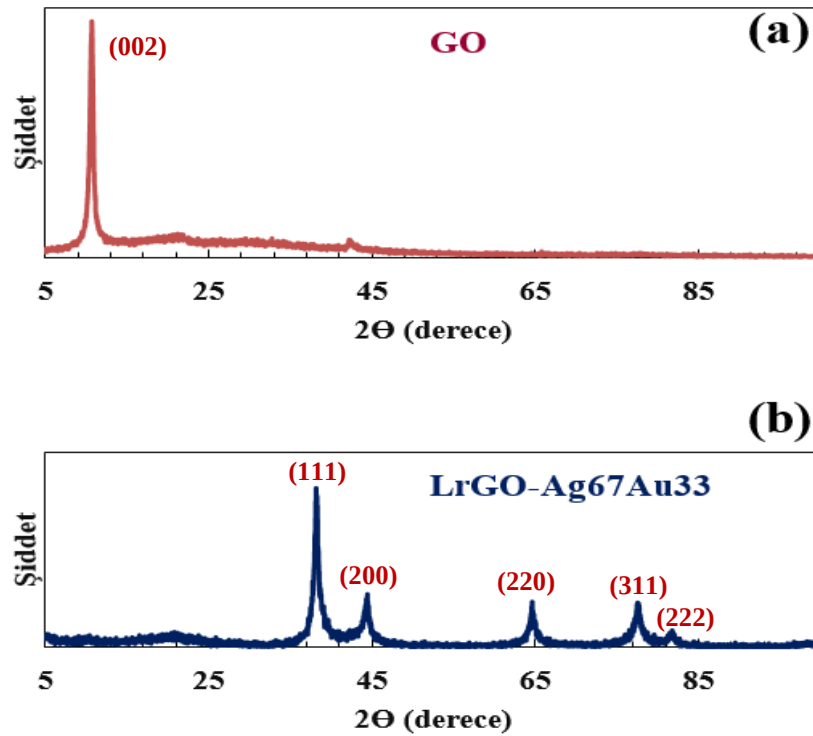
Şekil 4.46'da *Cetraria Islandica* ekstraktı, GO, LrGO ve LrGO-Ag63Au37 (pH 11.5) örneklerinin FTIR spektrumu verilmiştir. Grafen oksitin FTIR spektrumunda, 3400 cm^{-1} deki (yayvan) ve 1396 cm^{-1} (dar) dalga sayılarındaki pikler O-H gerilme titreşimlerini, 1721 cm^{-1} deki pik, karboksil C=O gerilme titreşimini, 1621 cm^{-1} piki grafen oksit tabakaları üzerindeki oksidasyona uğramamış düzlemsel C-C titreşimi, 1220 cm^{-1} bandı epoksi (C-O-C) fonksiyonel gruplarına ait titreşimi ve 1042 cm^{-1} piki C-O gerilme titreşimini göstermektedir (Chu vd. 2014, Sadhukhan vd. 2016). İndirgenme sırasında oksijenli fonksiyonel grupların uzaklaşması nedeniyle grafen oksite ait karakteristik piklerin tamamen ortadan kalkması ya da kayda değer şekilde zayıflaması

beklenmektedir. LrGO ve LrGO-Ag63Au37 (pH 11.5) FTIR spektrumunda da GO yapısındaki fonksiyonel gruplara ait karakteristik piklerin önemli ölçüde giderildiği gözlenmektedir. Ayrıca 1559 cm^{-1} dalga boyunda oluşan pik ise indirgeme sonucunda restore olan grafen tabakalarındaki C=C bağlarının titreşimlerine aittir (Li vd. 2010). Ayrıca, polisakkaritler ve protosetarik asit, fumarprotosetarik asit, usnik asit, likesterinik asit, protolikesterinik asit gibi ikincil metabolitlerce zengin *Cetraria Islandica* ekstraktının FTIR spektrumunda, 3400 cm^{-1} O-H bandı, 2924 cm^{-1} ve 2854 cm^{-1} alifatik asitlerin C-H bandı, 1743 cm^{-1} C=O zincir esteri, 1690 cm^{-1} C=O fenil esteri, 1651 cm^{-1} C=O aldehit bandı, 1573 cm^{-1} C=C bandı, 1443 cm^{-1} CH₂, CH₃ bandı, 1273 cm^{-1} ve 1072 cm^{-1} C-O titreşimlerine karşılık gelmektedir. Liken özütü ile indirgenmiş olan örneklerde özellikle likene ait olan karakteristik 2916 cm^{-1} , 2854 cm^{-1} ve 1451 cm^{-1} bandlarının varlığı, *Cetraria Islandica* ekstraktı ile LrGO ve LrGO temelli nanokompozitlerin etkileşimine ve bu etkileşimin LrGO yapılarının etkin bir şekilde stabilizasyonunu sağladığına işaret eden önemli bir bulgudur. UV-görünür bölge spektrumu sonuçlarını doğrulayan FTIR sonuçları liken özütünün metal nanotaneçikler için etkin bir indirgeyici ve stabilizör ajan olmasının yanında grafen oksit indirgeme konusunda da önemli bir indirgeyici ajan olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.46 GO, LrGO-Ag50Au50 (pH 2.5) ve LrGO-Ag50Au50 (pH 11.5) örneklerinin FTIR spektrumu

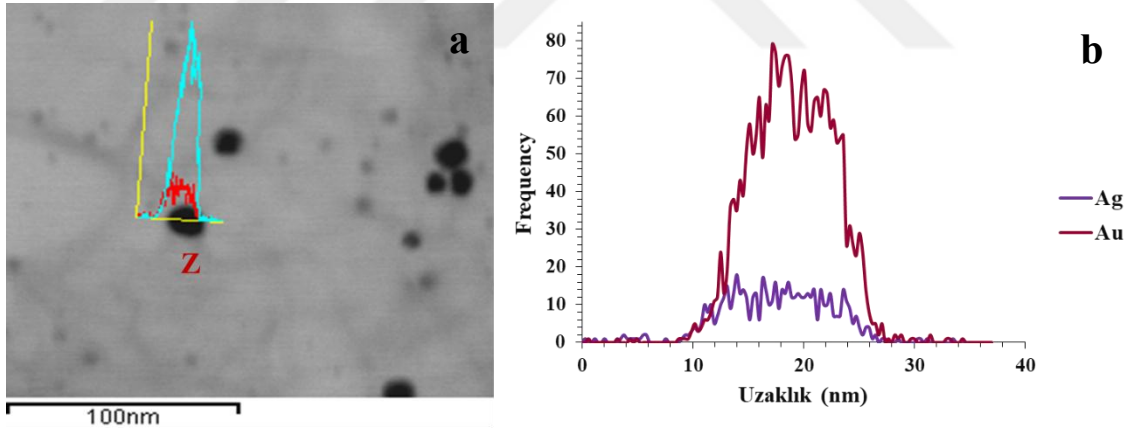
Şekil 4.47’de GO ve LrGO-Ag67Au33 nanokompozitinin XRD kırınım deseni verilmiştir. Liken özütü ile indirgenme prosesi sonucunda, GO tabakalarının düzlemsel yansıma (002) yapısına ait olan 10.74° karakteristik piki kayda değer ölçüde zayıflamış ve $2\Theta = 20.7^\circ$ ’de indirgenmiş GO’ya ait olan karakteristik pik oluşmuştur. Ag nanotanecikleri ile yüklü LrGO nanotabakalarının tabakalar arası uzaklığının 0.429 nm olduğu saptanmıştır. Bu durum LrGO tabakalarındaki oksijenli grupların kayda değer ölçüde indirgenliğini gösterirken, bir miktar oksijenli grubun hala LrGO yapısında bulunduğunu göstermektedir. Bunun yanında yüzey merkezli kübik yapıdaki AgAu bimetalik nanotaneciklerin $2\Theta = 38.19^\circ, 44.5^\circ, 64.58^\circ, 77.52^\circ$ ve 81.83° bantlarının varlığı, hazırlanan nanotaneciklerin LrGO yapısını etkin bir şekilde kapladığını doğrulamaktadır.



Şekil 4.47 GO ve LrGO-Ag67Au33 nanokompozitinin XRD kırınım deseni

Şekil 4.48-a’da LrGO-Ag33Au67 (pH 11.5) nanokompozitlerinin STEM – karanlık alan görüntüleri, Şekil 4.48-b’de ise bu görüntülerde belirtilen nanotaneciklere ait olan çizgisel EDX profilleri verilmiştir. LrGO-Ag33Au67 örneğinde çekirdek@kabuk yapısına sahip olduğu belirlenen LrGO-Ag67Au33 nanokompozitinden (şekil 4.45)

farklı olarak Au ve Ag elementleri taneciğin hem çekirdek hem de kabuk kısımlarında birlikte yer almaktadırlar (Z parçacığı – şekil 4.48-c). Bu koşulda sentezlenmiş olan nanotanicikler alaşım yapısına sahiptirler. STEM – EDX çizgi analizi LrGO-Ag67Au33 (pH 11.5) nanokompozit örneğinde UV-görünür bölge spektrumu ile uyumlu olarak (Şekil 4.32) bimetalik nanotaniciklerin Au çekirdek-Ag kabuk yapısına sahip olduğunu göstermektedir. Tepkimenin başlangıcındaki Au ve Ag metal tuzlarının indirgenme hızları arasındaki fark birlikte indirgenme yöntemi ile sentezlenen nanotaniciklerin yapılarının çekirdek-kabuk ya da alaşım mı olacaklarını belirlemektedir (Zhang vd. 2013). Başlangıç HAuCl₄ derişiminin daha yüksek olduğu LrGO-Ag33Au67 örneğinde ise indirgenme hızları arasındaki farkın önemli ölçüde kapanmış olması hazırlanan nanotaniciklerin alaşım yapısına sahip olması ile sonuçlanmıştır. Liken özütü kullanılarak grafen temelli AgAu bimetalik nanotaniciklerin sentezlenmesine yönelik bu tez çalışması tepkime süresi, tepkime pH'ı ve AgNO₃/HAuCl₄ metal tuzu oranlarının etkisi ile sentezlenen AgAu Bimetalik nanotaniciklerinin şekli, tanecik boyutu ve tanecik yapısının ayarlanabileceğini ortaya koymaktadır.

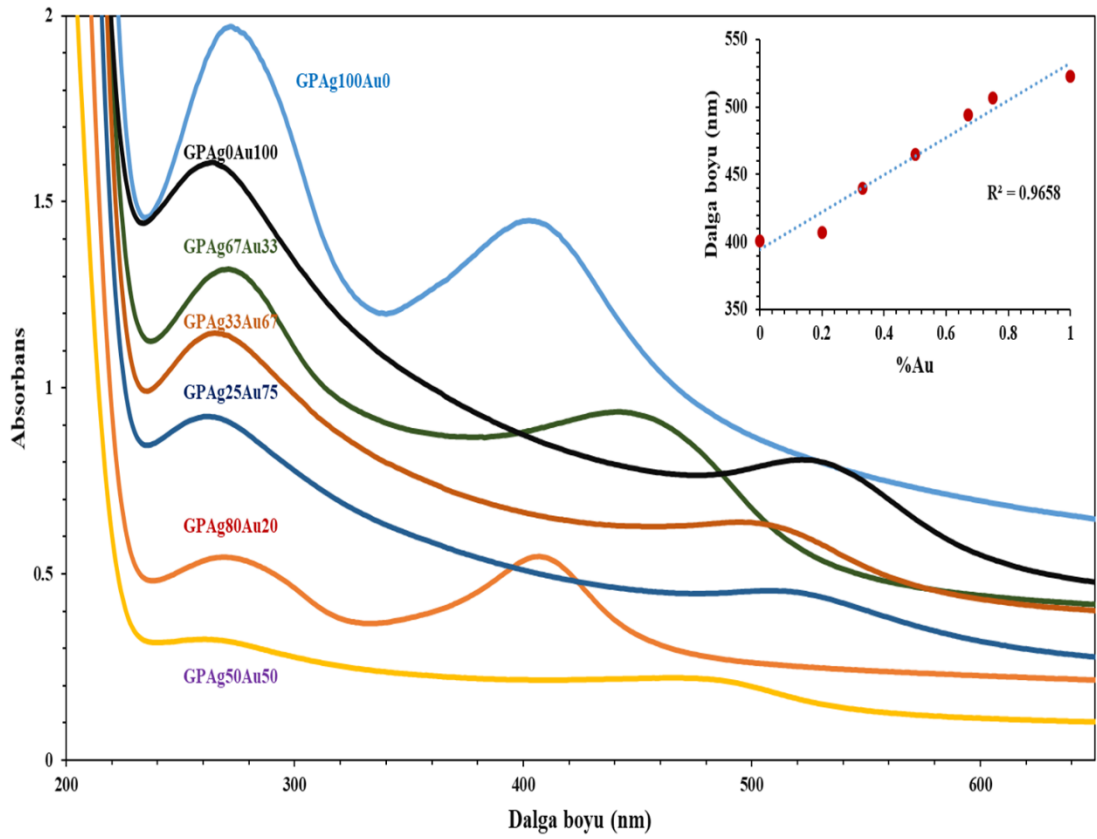


Şekil 4.48 a) LrGO-Ag33Au67 örneğinin STEM- karanlık alan görüntüsü, b) çizgisel EDX profilleri

4.4.2 Glikoz ile gerçekleştirilen çalışmalar

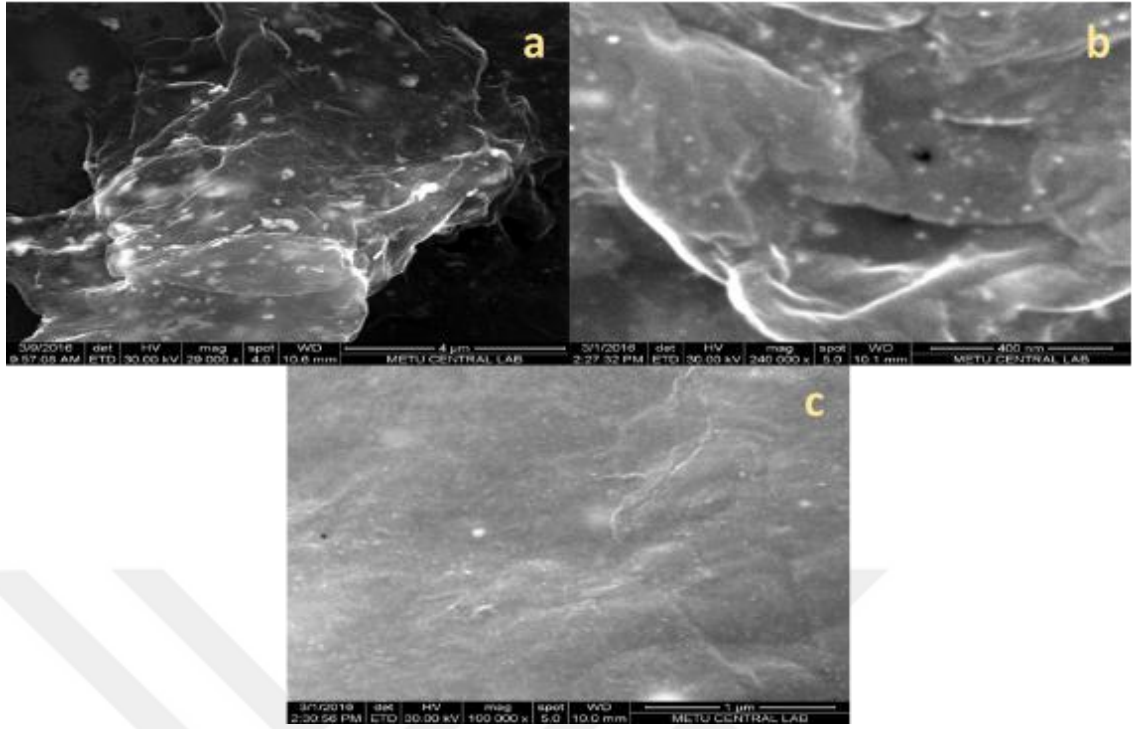
Tez çalışmasının bu bölümünde grafen oksit ve metal tuzlarının 95 °C sıcaklıkta glikoz ile eşanlı olarak indirgenmesi yoluyla grafen (rGO)/Ag, grafen(rGO)/Au ve grafen (rGO)/AgAu bimetalik nanotaniciklerinin hazırlanması amaçlanmıştır.

Şekil 4.49’da PVP varlığında farklı bileşimlerde metal tuzunun ve grafen oksitin eşanlı olarak indirgenmesi ile hazırlanan rGO-AgAu bimetalik nanotanecek nanokompozitlerinin UV-görünür bölge spektrumları verilmiştir. UV-spektrumları her örnek için grafen oksitin karakteristik 300 nm absorbansının kaybolması ve 230 nm pikinin 265-270 nm dalga boyuna kayması nedeniyle grafen oksitin etkin bir şekilde indirgendiğini göstermektedir. Her örnekte grafene ait karakteristik UV bandının yanında metal nanotanecekler için olan SPR bandı gözlenmektedir. Bu bandın maksimum absorbans yaptığı dalga boyu, saf Ag (GPAg100Au0) içeren nanokompozit için 401 nm iken, saf Au içeren (GPAg0Au100) nanokompozit için 523 nm’dir. Bimetalik nanotanecek içeren örneklerin spektrumu GPAgAu (şekil 4.27) ve GOAgAu (şekil 4.24) içeren nanokompozitler ile karşılaştırıldığında, bimetalik nanotanecek içeren kompozitlere ait SPR bandı maksimumunun Au içeriğinin artışıyla sağa kaydığı belirlenmiştir. Bu kompozitlerin SPR band maksimumları GPAg80Au20 (407 nm), GPAg67Au33 (440 nm) GPAg50Au50 (465 nm), GPAg33Au67 (494 nm) ve GPAg25Au75 (507 nm)’dir. Nanokompozitlerin tek bir absorbans bandına sahip olması, bu bandın maksimum absorbans yaptığı dalga boyunun saf Ag ve saf Au içeren örneklerin band maksimumlarının arasında bulunması ve Au içeriğinin artış göstermesi ile maksimum absorbans gözlenen dalga boyunun sağa kayması sentezlenen bimetalik nanotaneceklerinin alaşım yapısına sahip olduğuna işaret etmektedir. Ag ve Au bileşimleri değişen Grafen/AgAu bimetalik nanotaneceklerinin SPR bandlarının maksimumlarının Au mol fraksiyonu ile değişimi verilmiştir. Au mol fraksiyonu ile SPR band maksimumları arasındaki lineere yakın ilişki ($R^2=0.9658$) de grafen nanotabakaları üzerine çöktürülmüş olan bimetalik nanotaneceklerin alaşım yapısına sahip olduğuna yönelik bir başka önemli bulgudur (Mallin ve Murphy, 2002).

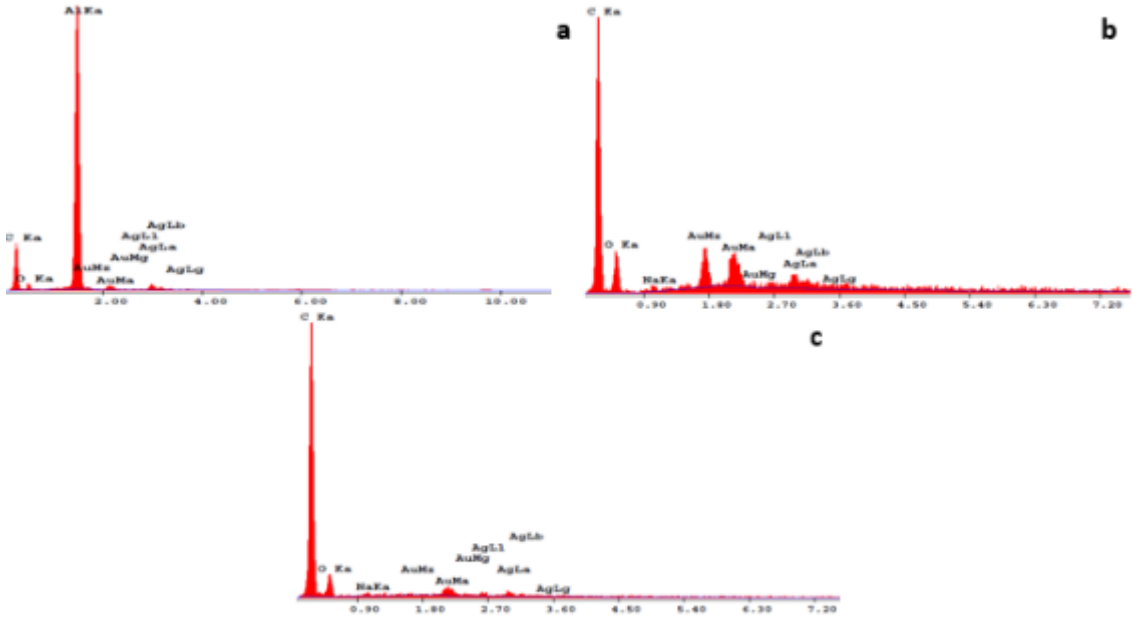


Şekil 4.49 GPAu (Ag0Au100), GPAg (Ag100Au0) ve farklı derişimlerde AgNO₃ ve HAuCl₄ içeren bimetalik nanotaneciklerin (GPAg80Au20, GPAg67Au33, GPAg50Au50, GPAg33Au67, GPAg25Au75) UV spektrumu (4 mg PVP/mg GO; 50 mg glikoz/ mg GO; 1.25 mL, 0.5 M NaOH; 1 saat tepkime süresi; 95°C tepkime sıcaklığı).

Şekil 4.50’de GPAg80Au20, GPAg67Au33 ve GPAg50Au50 örneklerinin SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntüler AgAu bimetalik nanotaneciklerinin grafen tabakaları üzerine etkin bir şekilde çöktürüldüğünü göstermektedir. Ayrıca bu görüntülerden elde edilen EDX spektrumları grafen nanotabakaları üzerine çöktürülmüş olan bu nanotaneciklerin Ag ve Au metallerini içerdiğini göstermektedir (Şekil 4.51).



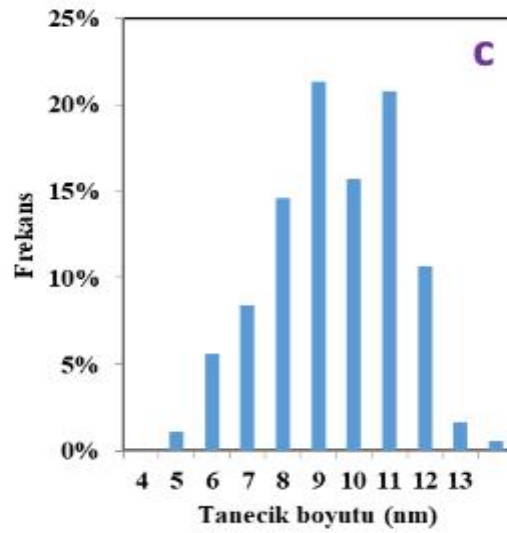
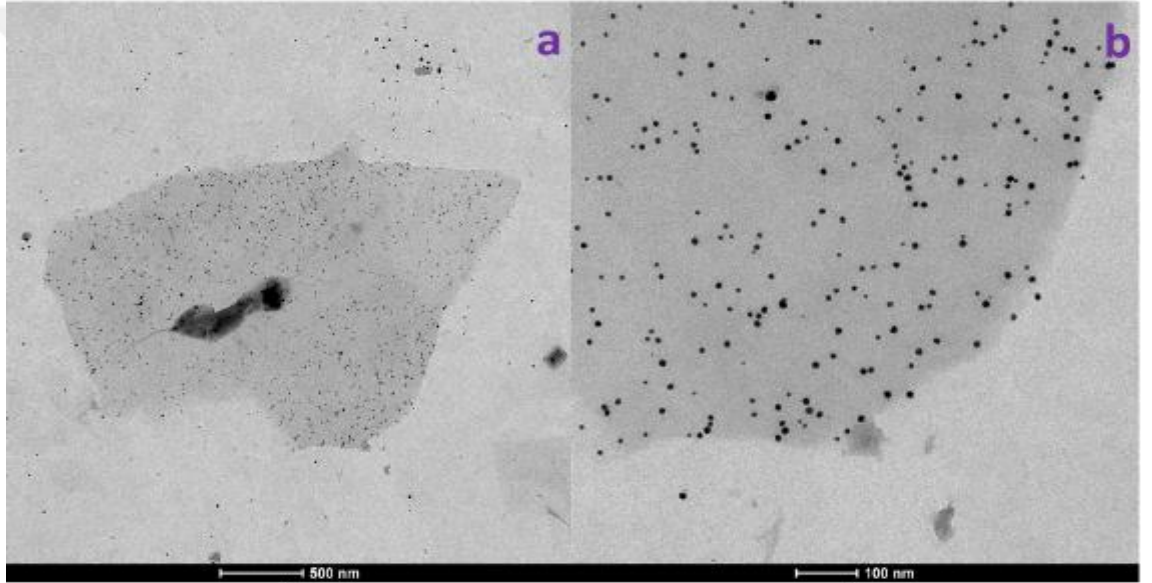
Şekil 4.50 a) GPAg80Au20, b) GPAg67Au33 ve c) GPAg50Au50 nanokompozitlerinin FE-SEM görüntüleri



Şekil 4.51 a) GPAg80Au20, b) GPAg67Au33 ve c) GPAg50Au50 nanokompozitlerinin EDX spektrumları

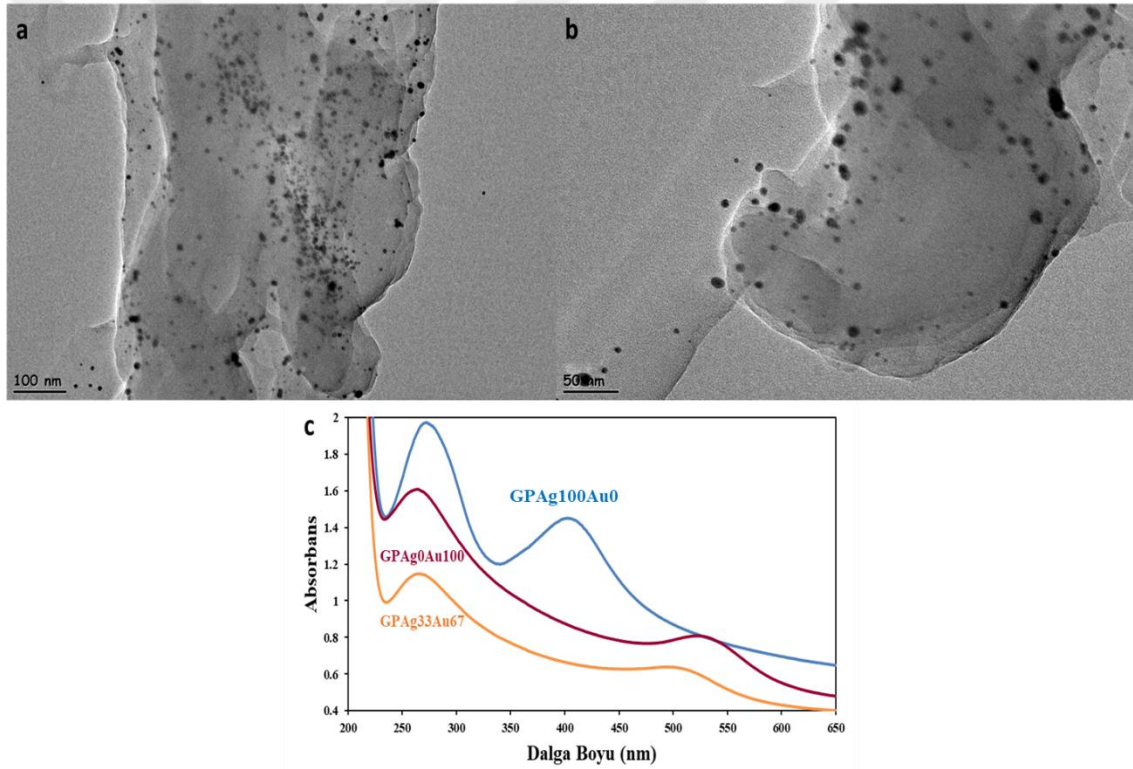
Şekil 4.52 a-b'de GPAg67Au33 nanokompozit örneğinin TEM görüntüleri verilmiştir. TEM görüntüleri stabilizör olarak PVP'nin kullanıldığı GPAg67Au33 örneği (şekil

4.30) ile uyumlu olarak taneciklerin tek düze bir şekilde oluştuğunu ve birleşerek aglomerasyonlar oluşturmadığını göstermektedir. Ayrıca nanotaneciklerin grafen tabakalarının yüzeyini tamamen ve tek düze bir şekilde kapladıkları gözlenmiştir. Bununla birlikte, GOPAg67Au33 (tanecik boyut dağılımı 3-14 nm) nanokompoziti ile karşılaştırıldığında taneciklerin (6-12 nm) boyutu ve boyut dağılım aralığının benzer olduğu belirlenmiştir. Bu durum stabilizör etkisi ile daha geniş yüzey alanına sahip olan, daha dar tanecik boyut dağılımı ve tanecik boyutuna sahip monometalik ve bimetalik nanotaneciklerin grafen oksit ya da grafen tabakaları yüzeyinde sentezlenebileceği varsayımını doğrular niteliktedir.



Şekil 4.52 GPAg67Au33 örneğinin a-b) TEM görüntüleri c) tanecik boyut dağılımı

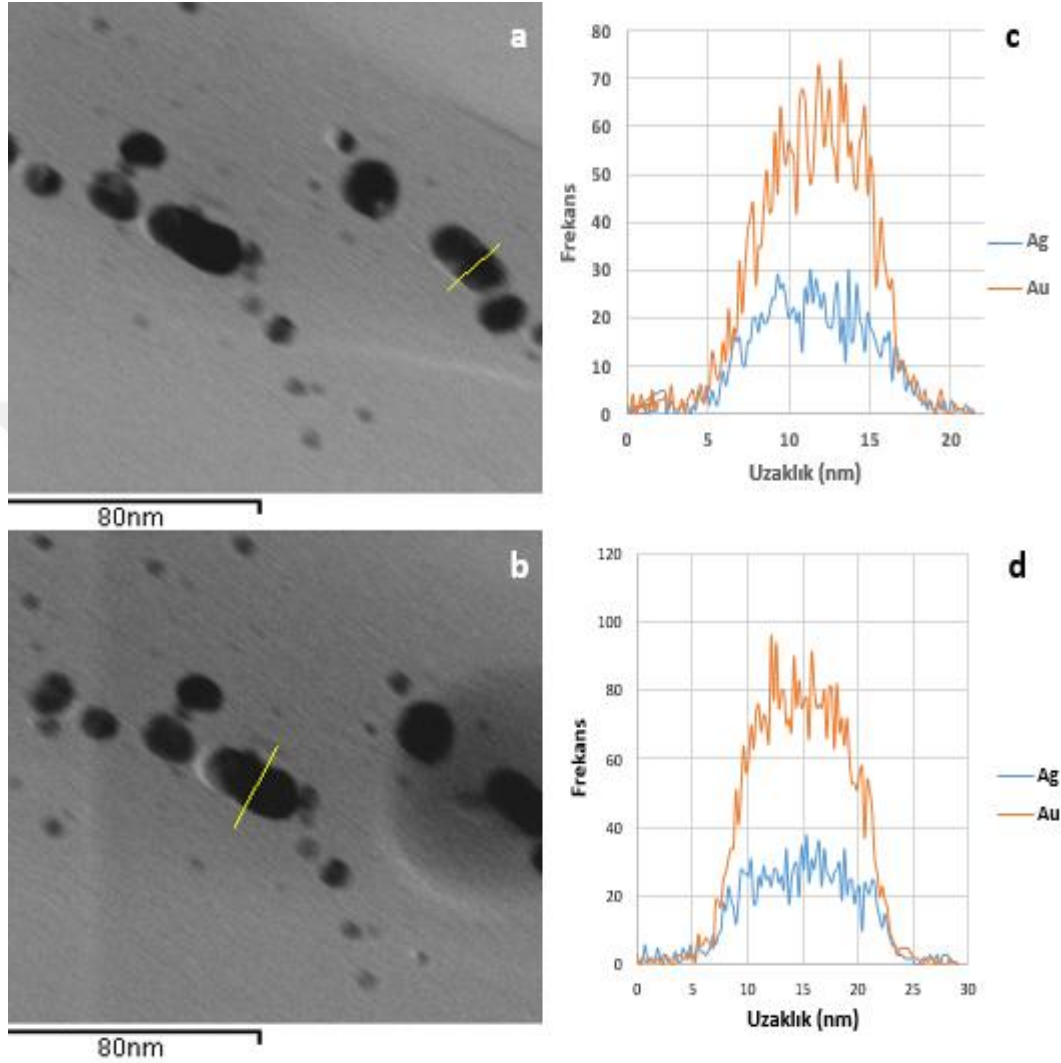
Şekil 4.53’de GPAg33Au67 örneğinin STEM görüntüleri ve UV-görünür bölge spektrumu verilmiştir. STEM görüntüleri homojen bir şekilde grafen tabakaları üzerinde bulunan bimetalik nanotaneciklerinin, birkaç katmanlı grafen tabakalarından oluşan bu yapıların tabakalarının arasına yerleşerek grafen temelli nanomalzemelerin en temel problemlerinden birisi olan agglomerasyon sorununun önüne geçtiklerini ve tabakalar arasında iletkenlik köprüsü rolünü gerçekleştirebileceklerini göstermektedir. Taneciklerin görüntü olarak iç kısımlarında ve kenar kısımlarında belirgin bir çözünürlük farkı olmaması yapısal olarak alaşım yapısında olabileceklerine işaret etmektedir. Ayrıca saf Ag ve saf Au nanotaneciklerinin SPR bandları arasında tek bir absorpsiyon piki vermeleri de bu varsayımı doğrulamaktadır.



Şekil 4.53 GPAg33Au67 nanokompozitinin STEM görüntüleri ve UV-görünür bölge spektrumu

Şekil 4.54 a,c de GPAg33Au67 örneğinin STEM – karanlık alan görüntüleri, Şekil b,d de bu görüntülerde belirtilen nanotaneciklere ait olan çizgisel EDX profilleri verilmiştir. Çizgisel EDX profilleri Ag ve Au metallerinin kullanılan metal tuzu miktarı ile paralel olarak nanotaneciklerin hem çekirdek hem de kabuk kısımlarında beraber olduklarını göstermektedir. Bu nedenle bu koşullarda sentezlenmiş olan nanotaneciklerin UV-

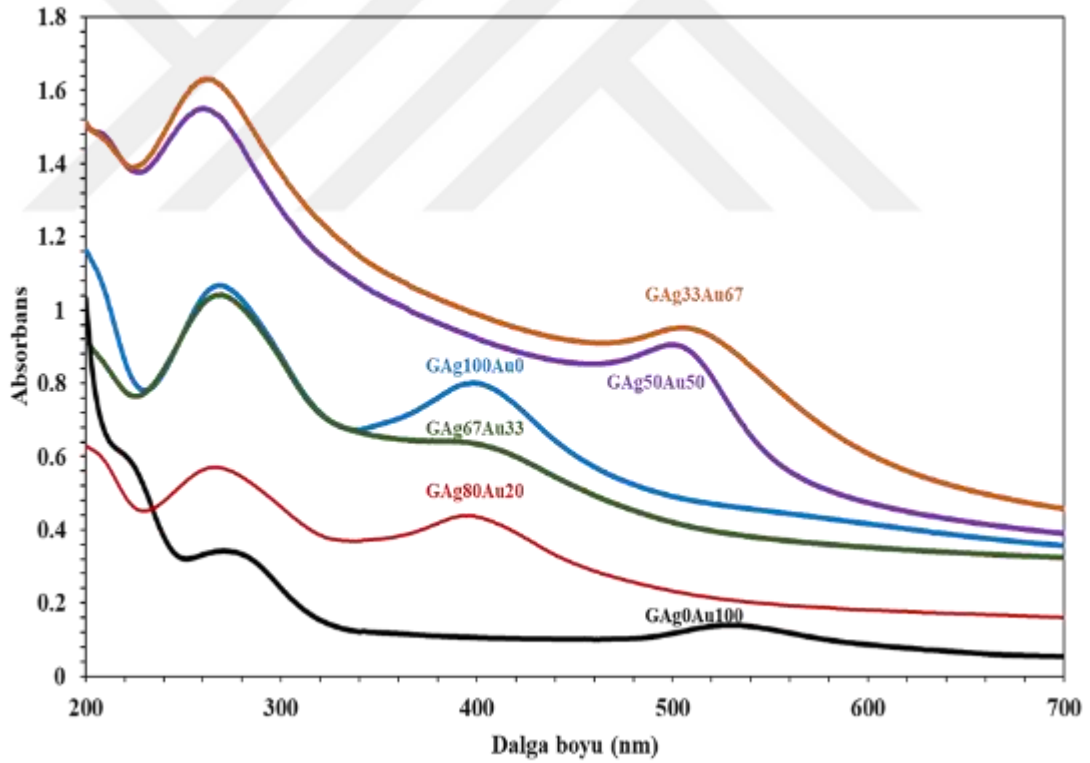
görünür bölge ve TEM analizlerini de doğrular şekilde bimetalik AgAu nanotanecekleri oldukları ve alaşım yapısına sahip oldukları sonucu ortaya çıkmaktadır.



Şekil 4.54 GPaAg67Au33 örneğinin a,b) STEM- karanlık alan görüntüleri c,d) çizgisel EDX profilleri

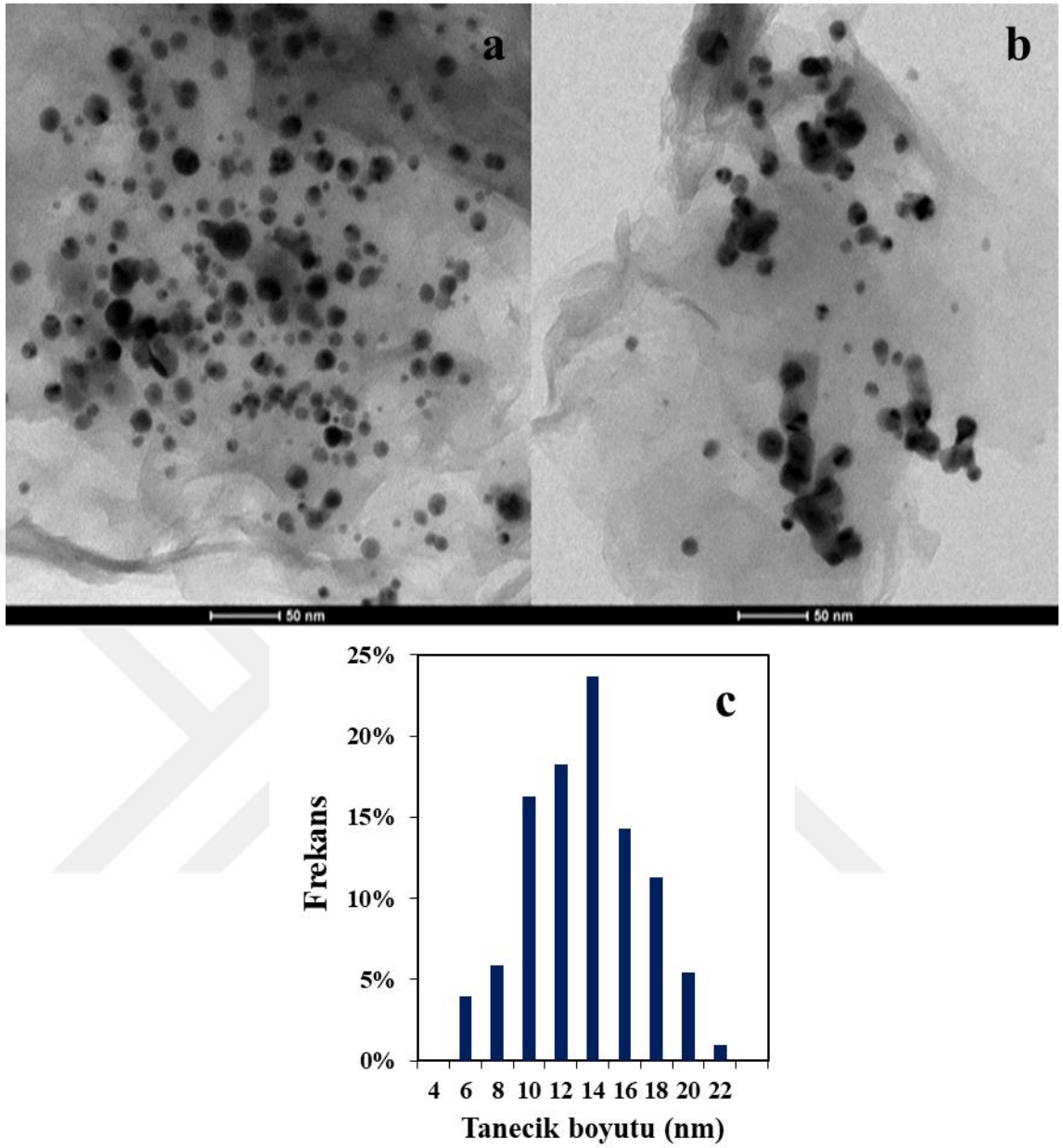
Grafen oksit temelli metal nanotanecek içeren nanokompozitlerde stabilizör olarak PVP'nin kullanılmaması sonucunda nanotaneceklerin küçük nanotanecekler ve bu küçük nanotaneceklerin oluşturduğu büyük agglomerasyonlar olmak üzere iki fraksiyon halinde grafen nanotabakaları üzerinde çöktürüldüğü belirlenmişti. Tepkime sıcaklığının artırılması ile metal tuzlarının grafen oksit ile eş anlı olarak indirgenmesi esnasında stabilizör kullanmamanın nanokompozit ve nanotaneceklerin yapıları üzerine etkilerinin incelenmesi amacıyla farklı bileşimlerde AgNO_3 ve HAuCl_4 tuzları grafen oksit

yüzeyinde PVP kullanılmaksızın indirgenerek grafen temelli bimetalik nanotanecek nanokompozitleri (GAg_xAu_y) hazırlanmıştır. Şekil 4.55’de bu nanokompozitlere ait UV-görünür bölge spektrumları verilmiştir. Grafen oksitli eşdeğerlerine benzer şekilde (şekil 4.24) sentezlenen nanokompozitler metal tuzu bileşimleri ile doğrudan ilişkili UV-spektrumları ortaya koymuşlardır. Molce Au miktarının yüksek olduğu $GAg50Au50$ ve $GAg33Au67$ örnekleri karakteristik bimetalik alaşım SPR bandına benzer tek bir pik vermiştir ve bu pikin merkezi saf Ag (398 nm) ve saf Au (530 nm) SPR bandlarının merkezleri arasında bulunmaktadır ($GAg50Au50$; 499 nm ve $GAg33Au67$, 504 nm). Ancak bileşimin değişmesi ile birlikte bimetalik nanotaneceklerin de SPR bandlarında değişim gözlenmiştir. Ag içeriğinin yüksek olduğu $GAg80Au20$ ve $GAg67Au33$ nanokompozitlerinde ise SPR bandı 400 nm civarındadır. Bunun nanotanecek kompozisyonu içerisindeki Ag derişiminin artışından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.55 GAu ($Ag0Au100$), GAg ($Ag100Au0$) ve farklı derişimlerde $AgNO_3$ ve $HAuCl_4$ içeren bimetalik nanotaneceklerin ($GAg67Au33$, $GAg50Au50$ ve $GAg33Au67$) UV spektrumu 50 mg glikoz/ mg GO; 1.25 mL, 0.5 M NaOH; 1 saat tepkime süresi; 95 °C tepkime sıcaklığı)

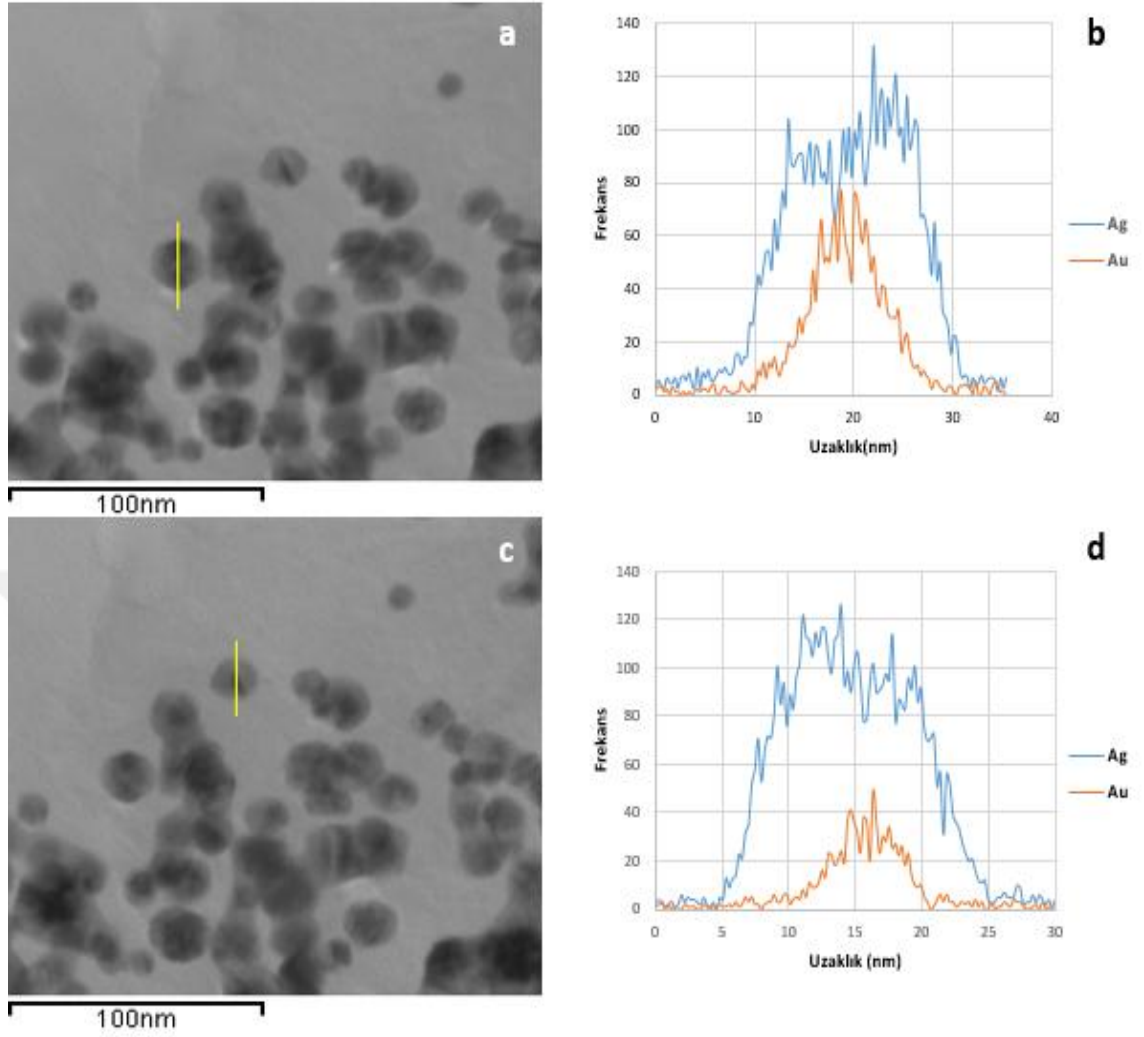
Şekil 4.56'da GAg67Au33 nanokompozitinin TEM görüntüleri verilmiştir. Diğer stabilizör kullanılmadan hazırlanan örneklerde olduğu gibi GAg67Au33 nanokompozitinde de grafen tabakaları üzerinde bulunan nanotanecikler 6-20 nm çapına sahip ayrı nanotanecikler ve bu nanotaneciklerin birleşmesi ile oluşan aglomerasyonlar olmak üzere iki farklı fraksiyon halinde sentezlenmişlerdir. Grafen oksitin indirgenmesi ile oluşan grafen bilindiği gibi hidrofobik bir yapıya sahip olup, fonksiyonel gruplarının kimyasal olarak indirgenmesi sonucunda, PVP gibi bir stabilizör kullanılmaması durumunda, grafen tabakalarının birleşmesi sonucunda yoğun aglomerasyonlar oluştururlar. GAg67Au33 nanokompozitinin TEM görüntüleri incelendiğinde ayrı ayrı ve ince grafen tabakaları belirgin bir şekilde görülmektedir. Herhangi bir stabilizör kullanılmaksızın bu denli stabil bir yapının ortaya konmasının nedeninin, grafen tabakaları üzerinde çöktürülmüş olan metal nanotaneciklerin tabakaların aralarına yerleşerek, bu tabakaların kimyasal indirgenme sonucunda yeniden birleşmelerinin önüne geçtikleri düşünülmektedir. Ayrıca nanotaneciklerin çekirdek kısımları ile kabuk kısımları arasındaki belirgin çözünürlük farkı hazırlanan nanotaneciklerin çekirdek@kabuk yapısına sahip olabileceğini göstermektedir.



Şekil 4.56 a,b) GAg67Au33 nanokompozitinin TEM görüntüleri c) tanecik boyut dağılımı

Şekil 4.57 a,c de GAg67Au33 örneğinin STEM – karanlık alan görüntüleri, Şekil 4.57 b,d de ise bu görüntülerde belirtilen nanotaneciklere ait olan çizgisel EDX profilleri verilmiştir. Çizgisel EDX profilleri Au atomlarının nanotaneciğin dış kısımlarında bulunmadığını yalnızca iç kısımlarında yer aldıklarını göstermektedir. Ag atomları ise nanotaneciğin kabuk kısmını oluşturmaktadır. Sentez koşullarında grafen nanotabakaları üzerinde sentezlenmiş AgAu nanotaneciklerinin Au@Ag (Au çekirdek-Ag kabuk) yapısına sahip çekirdek-kabuk nanotanecikleri oldukları görülmektedir. Au tuzunun Ag

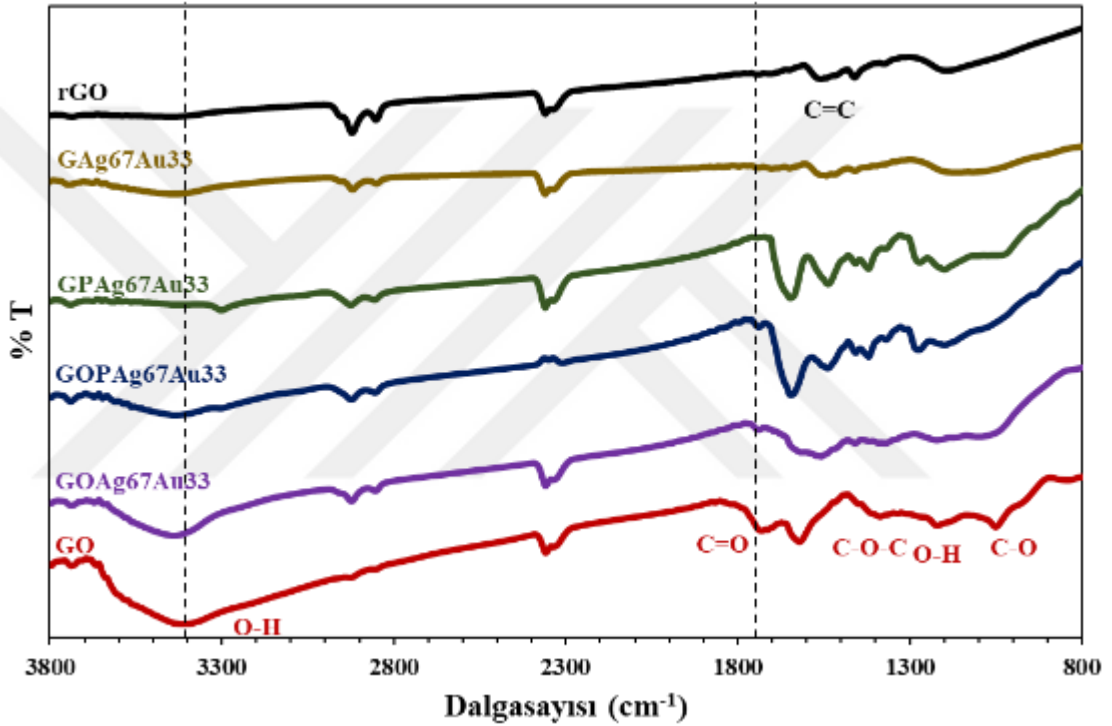
tuzuna göre indirgenme hızının çok daha yüksek olması çekirdek-kabuk yapısının oluşmasına yol açmaktadır. Tepkimenin başlangıcındaki metal tuzlarının indirgenme hızları arasındaki bu fark birlikte indirgenme yöntemi ile sentezlenen nanotaneciklerin yapılarının çekirdek-kabuk ya da alaşım mı olacaklarını belirlemektedir (Zhang vd. 2013) Bu nedenle GOPAg67Au33 ve GPAg33Au67 örneklerinde nanotaneciklerin alaşım yapısında olmasının temel nedeni Ag ve Au iyonlarının indirgenme hızlarının tepkime koşullarında birbirlerine yakın seviyelerde olmasıdır. Tepkime hızları arasındaki farklılığın yüksek olması da GAg67Au33 örneğinde olduğu gibi bimetalik nanotaneciklerin çekirdek-kabuk yapısında olmasıyla sonuçlanmıştır. Ag ve Au iyonlarının tepkime hızları üzerine etki eden parametreler, sıcaklık, karıştırma hızı, metal tuzu derişimi, indirgeyicinin türü, etkinliği ve metal tuzları ile arasındaki etkileşim olabileceği gibi metal tuzlarının bileşimidir. Örneğin Sheny vd. 2011 *Anacardium occilante* yaprağı ve özütünü kullanarak farklı bileşimlerde AgAu bimetalik nanotaneciklerini sentezlemişler, Au miktarı molce %66'ya arttırılana kadar hazırlanan nanotaneciklerin çekirdek-kabuk, bu orandan daha yüksek oranda Au nanotaneciği içeren örneklerde ise bimetalik nanotaneciklerin alaşım yapısında olduğunu belirlemişlerdir.



Şekil 4.57 GAg67Au33 örneğinin a,c) STEM- karanlık alan görüntüleri b,d) çizgisel EDX profilleri

Grafen temelli metal nanotanecek nanokompozitlerinin sentezlenmesinde, metal tuzlarının yanı sıra grafen oksitin de indirgenmesi tez çalışmasının önemli bir basamağını oluşturmaktadır. Şekil 4.58’de grafen oksit, GAg67Au33, GPAg67Au33, GOAg67Au33 ve GOPAg67Au33 örneklerinin FTIR spektrumları verilmiştir. Tepkime sıcaklığının 60 °C olması durumunda GO yapısındaki fonksiyonel grupların az da olsa zayıfladığı ve elde edilen ürünlerin hala önemli ölçüde oksijenli fonksiyonel grupları içerdiği belirlenmiştir. UV-görünür bölge spektrumları ile uyumlu olarak tepkime sıcaklığının arttırıldığı 95 °C sıcaklıkta GO ve metal tuzlarının eşanlı olarak indirgenmesi sonucunda GAg67Au33 ve GPAg67Au33 nanokompozitlerinde grafen oksitin etkin bir şekilde indirgendiği belirlenmiştir. Her iki indirgenen örnek için de GO’ya ait olan 3400 cm^{-1} O-H, 1721 cm^{-1} C=O, 1621 cm^{-1} bandı ve 1042 cm^{-1} C-O

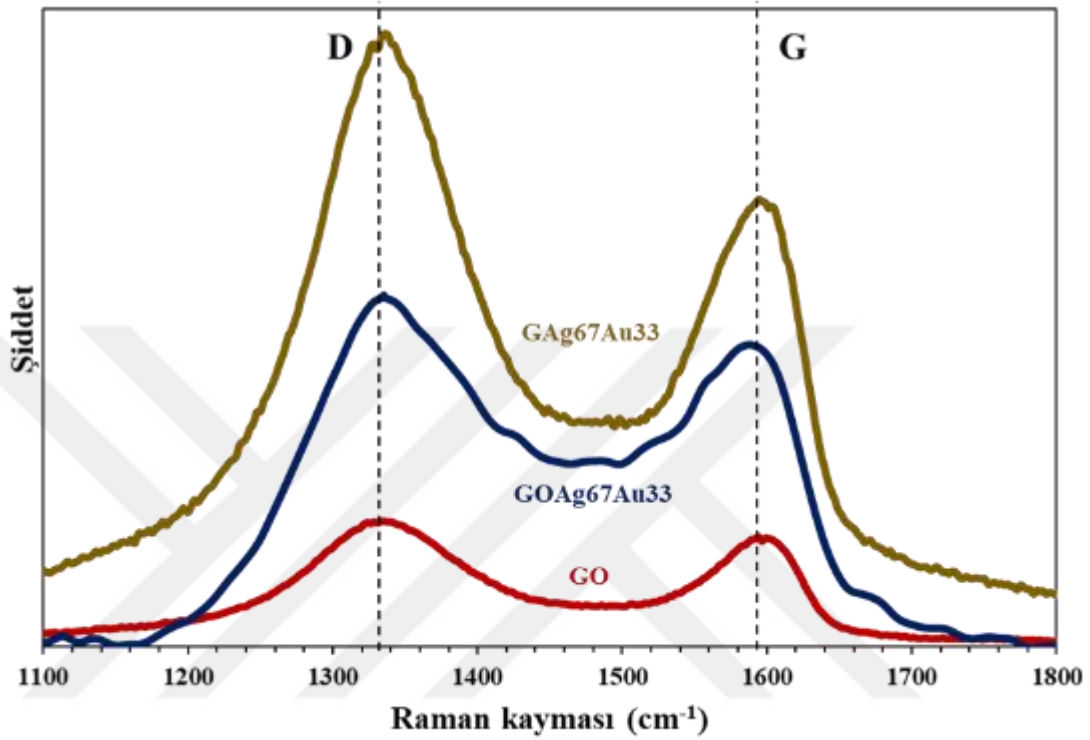
karakteristik piklerinin önemli ölçüde giderildiği gözlenmektedir. Özellikle stabilizör içermeyen GAg67Au33 örneğinde oksijenli fonksiyonel grupların son derece azalması ve PVP içermemesi nedeniyle GPAg67Au33 örneğinde olduğu gibi PVP'ye ait olan karakteristik piklerin bulunmaması nedeniyle neredeyse düz bir spektrum elde edilmiştir. Bu durum, grafen oksit indirgenmesi konusunda UV- görünür bölge spektrumu sonuçlarını doğrulamakta mevcut işletim parametreleri uygulanarak grafen oksit etkin bir şekilde indirgeniği sonucunu ortaya koymaktadır.



Şekil 4.58 Grafen Oksit, GOAg67Au33 (PVPsiz), GOPAg67Au33 (PVPlı), GAg67Au33 (PVPsiz) ve GPAg67Au33 (PVPlı) nanokompozitlerinin FTIR spektrumları

Şekil 4.59'da GO ve 60 °C sıcaklıkta hazırlanmış GOAg67Au33 ve 95 °C sıcaklıkta hazırlanmış GAg67Au33 nanokompozitlerinin Raman spektrumları verilmiştir. GOAg67Au33 örneğinde I_D/I_G oranı sınırlı indirgenme nedeniyle, GO (1.14) ile karşılaştırıldığında sadece 1.18'e yükselmiştir. Diğer taraftan UV-görünür bölge ve FTIR sonuçları ile uyumlu olarak, 95 °C sıcaklıkta hazırlanmış GAg67Au33 nanokompozitinde ise oksijenli fonksiyonel grupların etkin bir şekilde giderildiğinin göstergesi olarak I_D/I_G oranı 1.36'ya yükselmiştir. Raman spektroskopisi analizi ile ilgili bir başka önemli bulgu saf GO ile karşılaştırıldığında metal nanotanecikler ile GO ve

rGO yüzeylerinin kaplanması, D ve G bantlarının şiddetini artırmış olmasıdır. Şiddetteki bu artış grafitik nanotabakaların yüzeyinde hazırlanmış olan bimetalik nanotaneceklerin yoğun yerel (lokal) elektromanyetik alanlarından ileri gelmektedir.

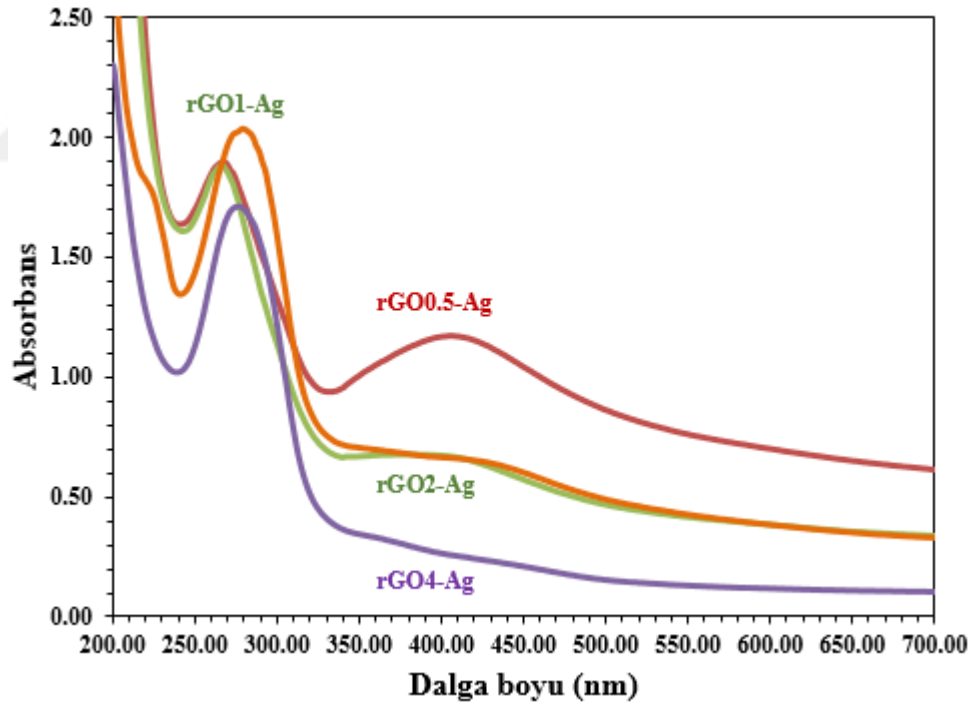


Şekil 4.59 GO, GOAg67Au33 ve GAg67Au33 nanokompozitlerinin Raman spektrumları

Tez kapsamında indirgeyici ajan olarak glikozun da kullanıldığı çalışmalar, liken özütünde olduğu gibi, işletme parametrelerine de bağlı olarak çekirdek-kabuk ya da alaşım yapısındaki AgAu bimetalik nanotaneceklerinin grafen tabakaları üzerinde düşük boyut ve tanecik boyut dağılımında homojen bir dağılımla sentezlendiğini göstermektedir.

Metal nanotanecekleri içeren süperkapasitör elektrotlarında yüklenen metal miktarı bir başka deyişle kompozit bileşimi de elektrot performansını belirleyen önemli bir parametredir. Çalışmanın bu aşamasında ayrıca NaOH5 (pH 12.5) ortamında glikoz aracılığıyla farklı miktarlarda AgNO₃'ün (mg GO/ mg AgNO₃; 0.5 – 4) GO ile indirgenmesi ile rGO-Ag nanokompoziti hazırlanmıştır. Şekil 4.60'da farklı AgNO₃ miktarları kullanılarak hazırlanmış olan rGO-Ag nanokompozitlerinin UV-görünür

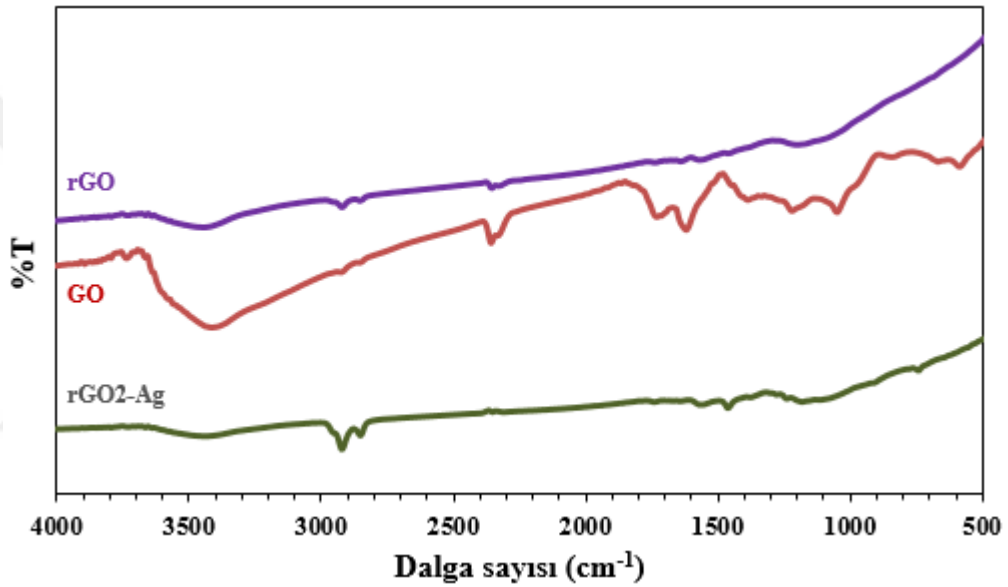
bölge spektrumları verilmiştir. Eşanlı indirgenme prosesi sonucu, GO'ye ait olan aromatik C-C bağlarının $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan 230 nm bandı 270-275 nm dalga boyuna kaymışken. 300 nm civarında bulunan omuz C=O bağlarının $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait absorpsiyon bandı ise tamamen kaybolmuştur. Bu durum GO yüzeyindeki oksijenli fonksiyonel grupların önemli ölçüde giderildiğini ve grafen tabakalarının elektronik yapısının önemli ölçüde restore edildiğini göstermektedir (şekil 4.60). Diğer taraftan örneklerin UV-görünür bölge spektrumunda 390-410 nm civarında Ag nanotaneçiklerinin karakteristik surface plasmon resonance (SPR) bandının oluşumu gözlenmektedir (şekil 4.60). Bu durum nanotaneçiklerin rGO yüzeyinde başarıyla hazırlandığını göstermektedir. Ayrıca tepkime ortamına eklenen AgNO_3 miktarının artması ile beraber, Ag nanotaneçiklerinin SPR bandının şiddetinin arttığı gözlenmekte olup, bu durumun GO yüzeyinde çöktürülmüş nanotaneçiklerin miktarının artması ile ilgili olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.60 Farklı miktarlarda AgNO_3 (GO/ AgNO_3 mg GO/mg AgNO_3 ; 0.5 – 4) ile hazırlanmış olan rGO4-Ag (mg GO:mg AgNO_3 4:1), rGO2-Ag (mg GO:mg AgNO_3 2:1), rGO1-Ag (mg GO:mg AgNO_3 1:1) ve rGO0.5-Ag (mg GO:mg AgNO_3 0.5:1) nanokompozitlerinin UV-görünür bölge spektrumları

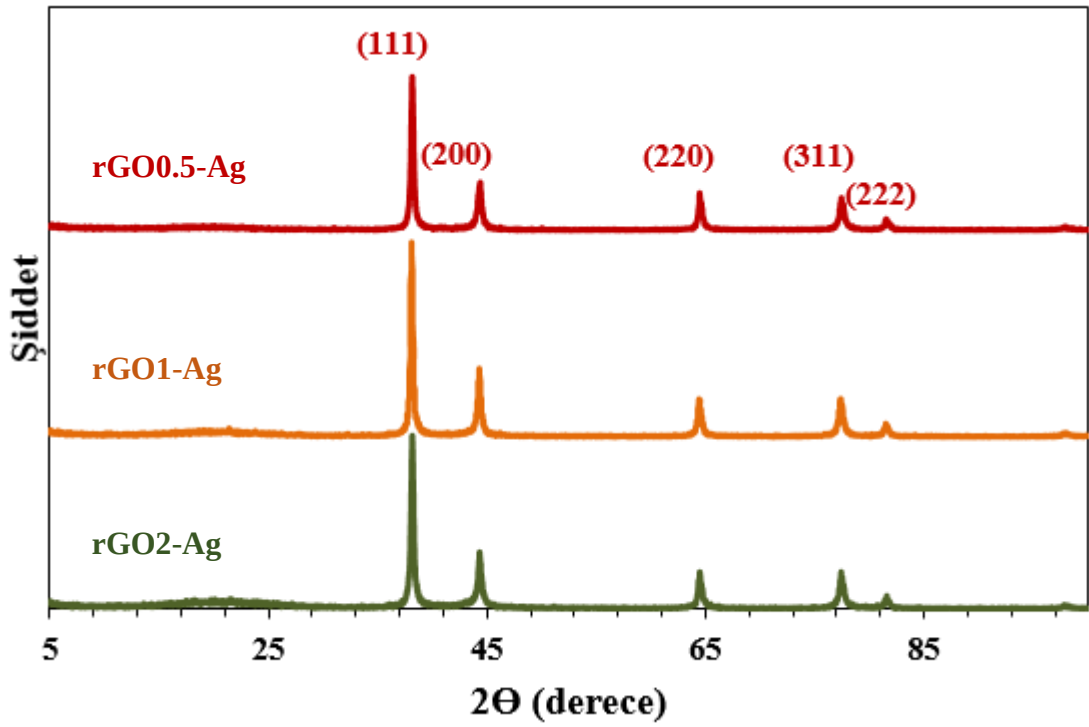
Şekil 4.61’de GO, (5 mL NaOH/ 25 mg GO (NaOH5) (pH~ 12.5) ortamında glikoz ile indirgenmiş olan rGO ve yine aynı ortamda AgNO_3 (rGO2-Ag; mg GO:mg AgNO_3 2:1)

ile indirgenerek hazırlanmış olan rGO2-Ag nanokompozitinin FTIR spektrumları verilmiştir. rGO ve rGO2-Ag nanokompozitinin FTIR spektrumu her iki örnek için de GO'ya ait olan 3400 cm^{-1} ve 1396 cm^{-1} O-H, 1721 cm^{-1} C=O, 1621 cm^{-1} bandı, 1220 cm^{-1} bandı epoksi (C-O-C) ve 1042 cm^{-1} C-O karakteristik piklerinin önemli ölçüde giderildiğini göstermektedir. Bu durum, GO yapısında bulunan oksijenli fonksiyonel grupların indirgenmesi konusunda UV-görünür bölge spektrumu sonuçlarını doğrulamakta, mevcut işletim parametreleri uygulanarak grafen oksitin etkin bir şekilde indirgendiği sonucunu ortaya koymaktadır.



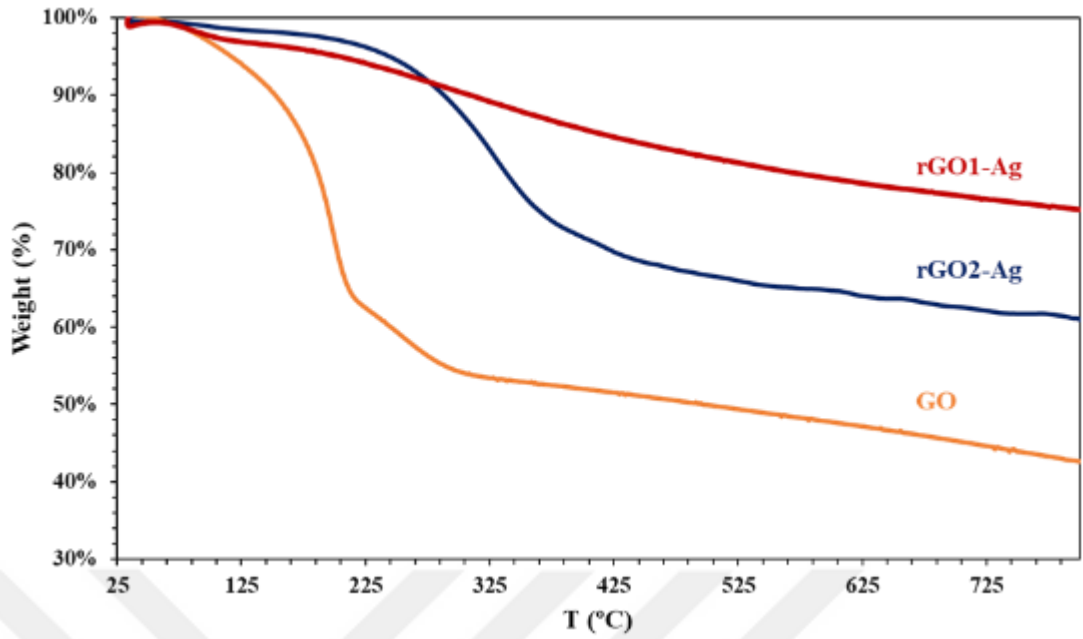
Şekil 4.61 GO, rGO, rGO2-Ag (mg GO:mg AgNO₃; 2:1) nanokompozitinin FTIR spektrumu

Şekil 4.62'de farklı derişimlerde AgNO₃ ile hazırlanmış olan rGO-Ag nanokompozitlerine ait XRD kırınım desenleri verilmiştir. Nanokompozitlerin kırınım desenlerinde göze ilk çarpan yüzey merkezli kübik kristal yapıları Ag nanotaneceklerinin kompozit yapı içerisinde varlığını belgeleyen beş çok şiddetli piktir. Sırasıyla 38.07° , 44.26° , 64.46° , 77.39° ve 81.52° de bulunan bu pikler Ag nanotaneceklerinin (111), (200), (220), (311) ve (222) kristal düzlemlerini ifade etmektedir. XRD kırınım desenlerinde bu karakteristik piklerin varlığı Ag nanotaneceklerinin grafen tabakaları üzerinde başarıyla hazırlandıklarının göstergesidir.



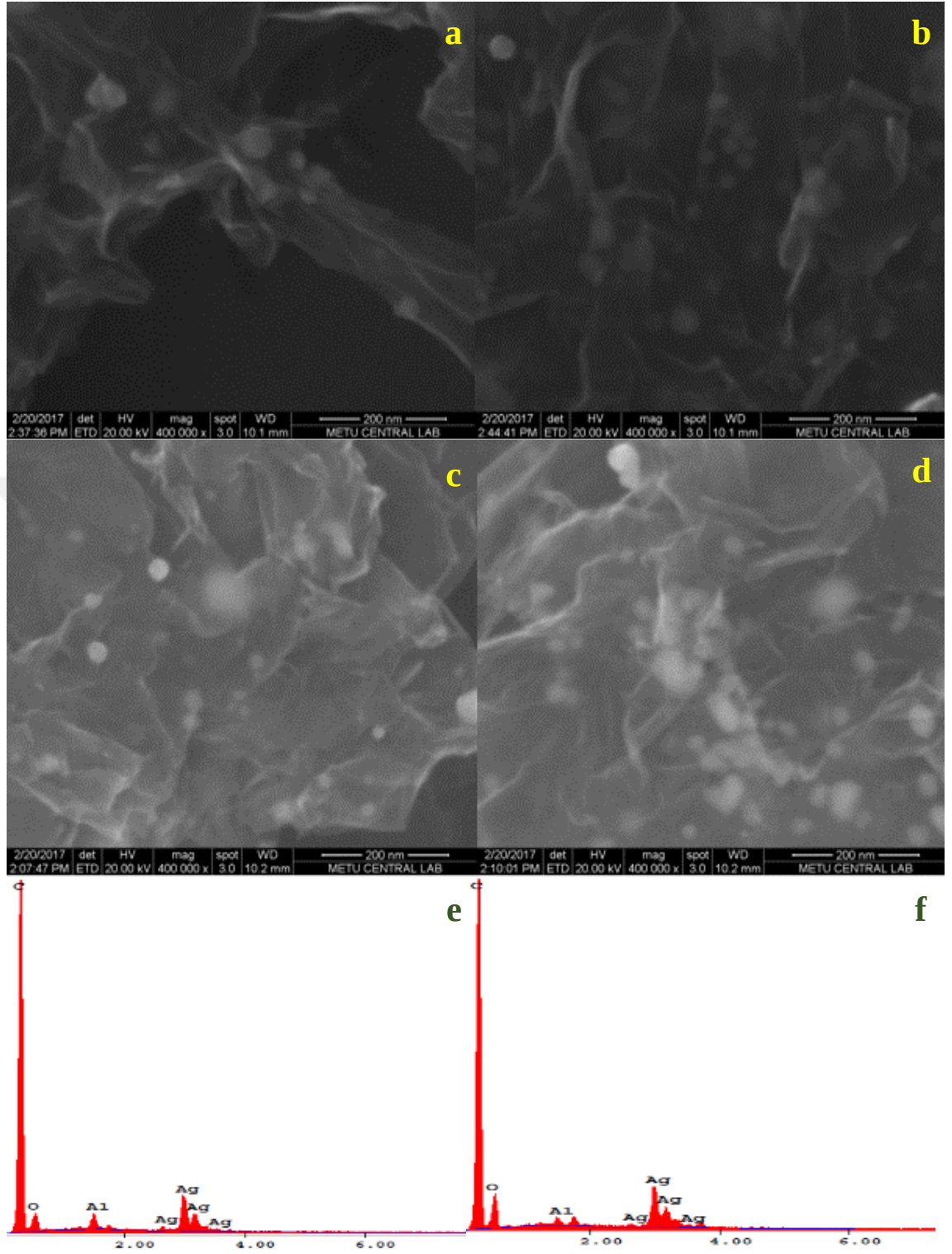
Şekil 4.62 Farklı miktarlarda AgNO₃ (mg GO/ mg AgNO₃; 0.5 – 2) ile hazırlanmış olan rGO2-Ag, rGO1-Ag ve rGO0.5-Ag nanokompozitlerinin XRD kırınım desenleri

TGA analizi grafen tabakaları üzerindeki metal yüklemesinin kantitatif olarak belirlenmesi için yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Şekil 4.63’de GO, rGO1-Ag ve rGO2-Ag nanokompozitlerinin TGA eğrileri verilmiştir. GO’nun azot atmosferi altında kütle kaybı profili dört temel basamaktan oluşmaktadır. İlk basamak 150 °C’nin altında GO yüzeyine adsorplanmış olan suyun uzaklaşmasıdır. İkinci basamak 150 – 215 °C aralığında nispeten daha düşük kararlılıktaki karboksil, epoksi ve lakton gruplarının giderilmesidir. Üçüncü basamak ise 215 – 600 °C aralığında daha kararlı kinon, fenol ve karbonil gruplarının bozunmasıdır. Dördüncü ve son basamak ise 600 °C civarında karbon iskelet yapısının bozunmasıdır. GO için toplam kütle kaybı ~57.38% seviyesindedir. rGO1-Ag ve rGO2-Ag örneğinde ise etkin indirgenme prosesi nedeniyle 600 °C’den düşük sıcaklık değerlerinde kütle kaybı GO’ye göre çok daha düşük seviyededir. 800 °C sıcaklığa kadar rGO1-Ag ve rGO2-Ag örnekleri için toplam kütle kaybının sırasıyla ~24.02% ve ~38.78% olduğu belirlenmiştir. Bu durum Ag nanotanecekleri ile rGO tabakaları arasındaki kuvvetli etkileşimin göstergesidir.



Şekil 4.63 GO ve rGO-Ag2 nanokompozitinin TGA eğrileri

Şekil 4.64 (a-f)'de rGO4-Ag ve rGO2-Ag örneklerinin SEM görüntüleri ve EDX spektrumları verilmiştir. Her iki örnekten elde edilen görüntüler, grafen tabakaları üzerinde sentezlenmiş olan Ag nanotaneceklerinin 10 - 40 nm tanecik boyutu aralığında olduğunu göstermektedir. Ayrıca grafen tabakalarının tek düze bir şekilde Ag nanotanecekleri tarafından kaplandığı belirlenmiştir. Diğer taraftan nanokompozit örneklerinin EDX spektrumları, örneklerin yapısında Ag elementinin bulunduğunu göstermekte ve grafen tabakaları üzerinde görülmekte olan bu nanotaneceklerin Ag nanotanecekleri olduğu yorumunu desteklemektedir (Şekil 4.64 e,f).



Şekil 4.64 rGO4-Ag (GO/AgNO₃ mg GO/mg AgNO₃; 4), c,d) rGO2-Ag (GO/AgNO₃ mg GO/ mg AgNO₃; 2) nanokompozitlerinin FE-SEM görüntüleri e) rGO4-Ag ve f) rGO2-Ag örneklerinin EDX spektrumu

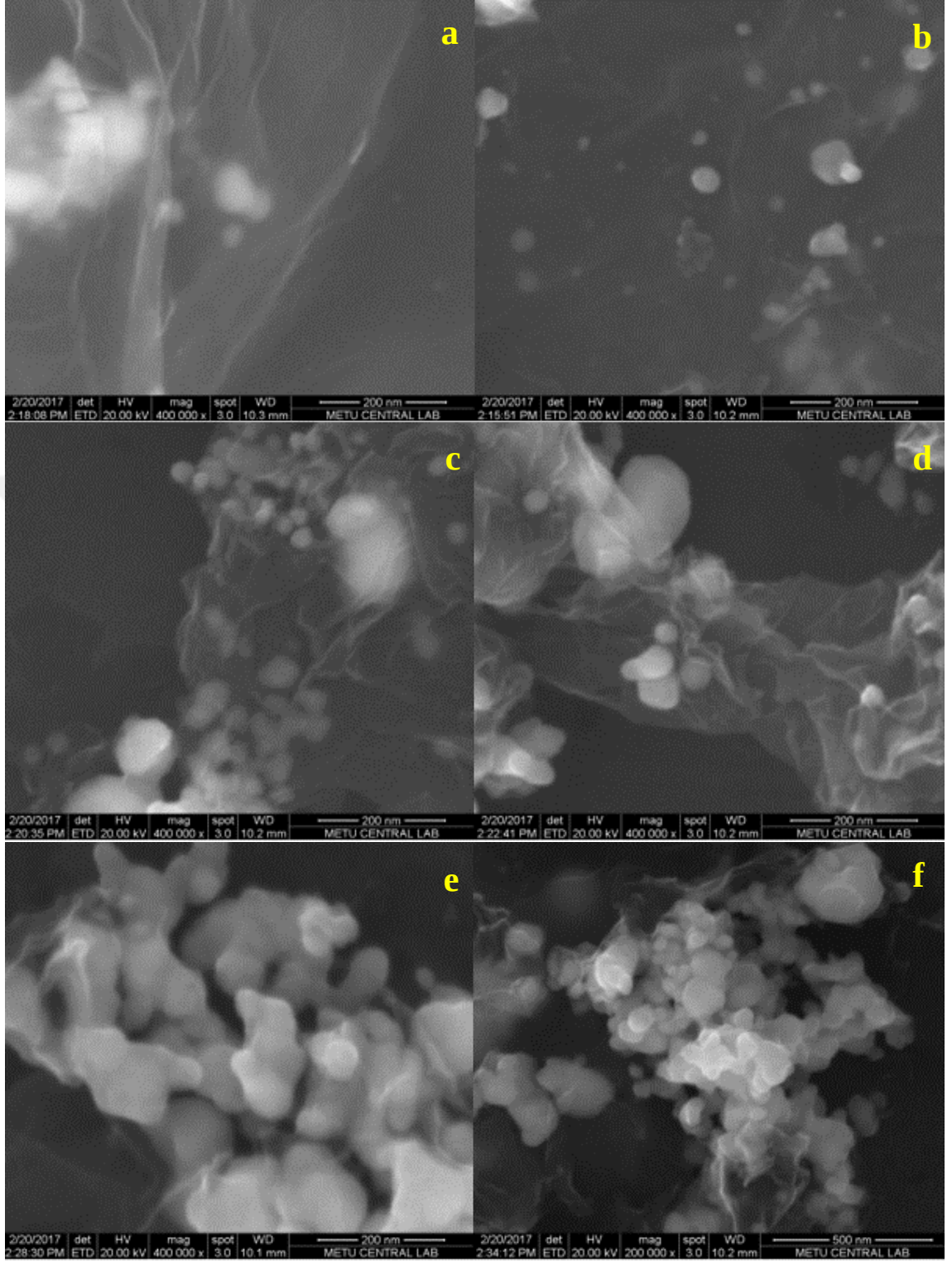
Şekil 4.65’de rGO1-Ag, rGO0.5-Ag ve rGO0.25-Ag örneklerinin FE-SEM görüntüleri, şekil 4.66’de ise aynı örneklerin EDX spektrumları verilmiştir. Her üç örnekte de grafen

yüzeyinde Ag nanotaneceklerinin başarıyla hazırlandığı belirlenmiştir. rGO1-Ag örneğinin görüntülerinden rGO4-Ag ve rGO2-Ag örneklerinden farklı olarak Ag nanotaneceklerin ortalama tanecik boyutunun arttığı ve tanecik boyut dağılımının da genişlediği (10-70 nm) gözlenmektedir. AgNO₃ miktarının daha fazla olduğu rGO0.5-Ag örneğinde ise ortalama tanecik boyutu ve tanecik boyut dağılımı (20 – 110 nm) daha da artış göstermiştir. AgNO₃ miktarının en yüksek derişimde olduğu rGO0.25-Ag örneğinde ise artık grafen tabakaları yüzeyinde hazırlanmış olan Ag nanotaneceklerin bir araya gelerek >100 nm boyutlu büyük kristaller oluşturmaya başlamıştır. Bilindiği gibi nanotanecek oluşumu çekirdekleşme ve büyüme olmak üzere iki basamaklı bir prosesten oluşmaktadır. İndirgenme tepkimesinin ilk basamağında glikoz yardımıyla indirgenen Ag⁺ iyonları nanotanecek çekirdeklerini oluştururlar. Sonrasında tepkime ortamında bulunan diğer Ag⁺ iyonlarının bu çekirdeklere katılması ile beraber Ag nanotanecekleri oluşur. Nanotanecek boyutuna ve tanecik boyut dağılımına etki eden parametrelerden en önemlilerinden birisi AgNO₃ derişimidir. Tepkime ortamında bulunan Ag⁺ iyonlarının miktarının artması, başlangıçta oluşan Ag çekirdeklerin büyüme prosesinin uzamasına ayrıca küçük boyutlu nanotaneceklerin de birbirleri ile birleşerek daha büyük boyutlu yapılar oluşturmalarına neden olur. Bu nedenle Ag nanotaneceklerinin ortalama tanecik boyutu artar ve tanecik boyut dağılımı genişler. Başlangıç AgNO₃ derişimi grafen tabakaları üzerinde hazırlanmış olan Ag nanotaneceklerinin tanecik boyutu ve tanecik boyut dağılımı üzerinde son derece etkinen nanokompozit yapısındaki Ag bileşimi açısından da belirleyici rol oynamaktadır. Nanokompozit örneklerinin EDX spektrumları incelendiğinde Ag pikinin şiddeti artış gösterirken C pikinin şiddetinin azaldığı gözlenmektedir. Her ne kadar EDX analizi nanokompozit yapısındaki Ag miktarı açısından çok hassas kantitatif sonuçlar vermese de, nanokompozit miktarının kalitatif olarak değerlendirilmesi açısından yararlı bir tekniktir. Çizelge 4.2’de rGOAg nanokompozit örneklerinden elde edilen C/Ag oranları verilmiştir. Burada C elementi grafen ile ilişkili olduğundan kompozitteki grafen miktarı hakkında bilgi verir. Ag elementi ise grafen tabakaları üzerinde biriktirilmiş Ag miktarını temsil etmektedir. Çizelge 4.2’de de görüldüğü gibi tepkime ortamındaki AgNO₃ derişiminin artması ile kompozit bileşimindeki Ag miktarının uyumlu bir şekilde artış gösterdiği belirlenmiştir. Kompozit yapısındaki Ag miktarının, nanokompozitlerin elektrokimyasal performansı konusunda önemli etkisi olduğu düşünüldüğünden tez çalışması kapsamında farklı

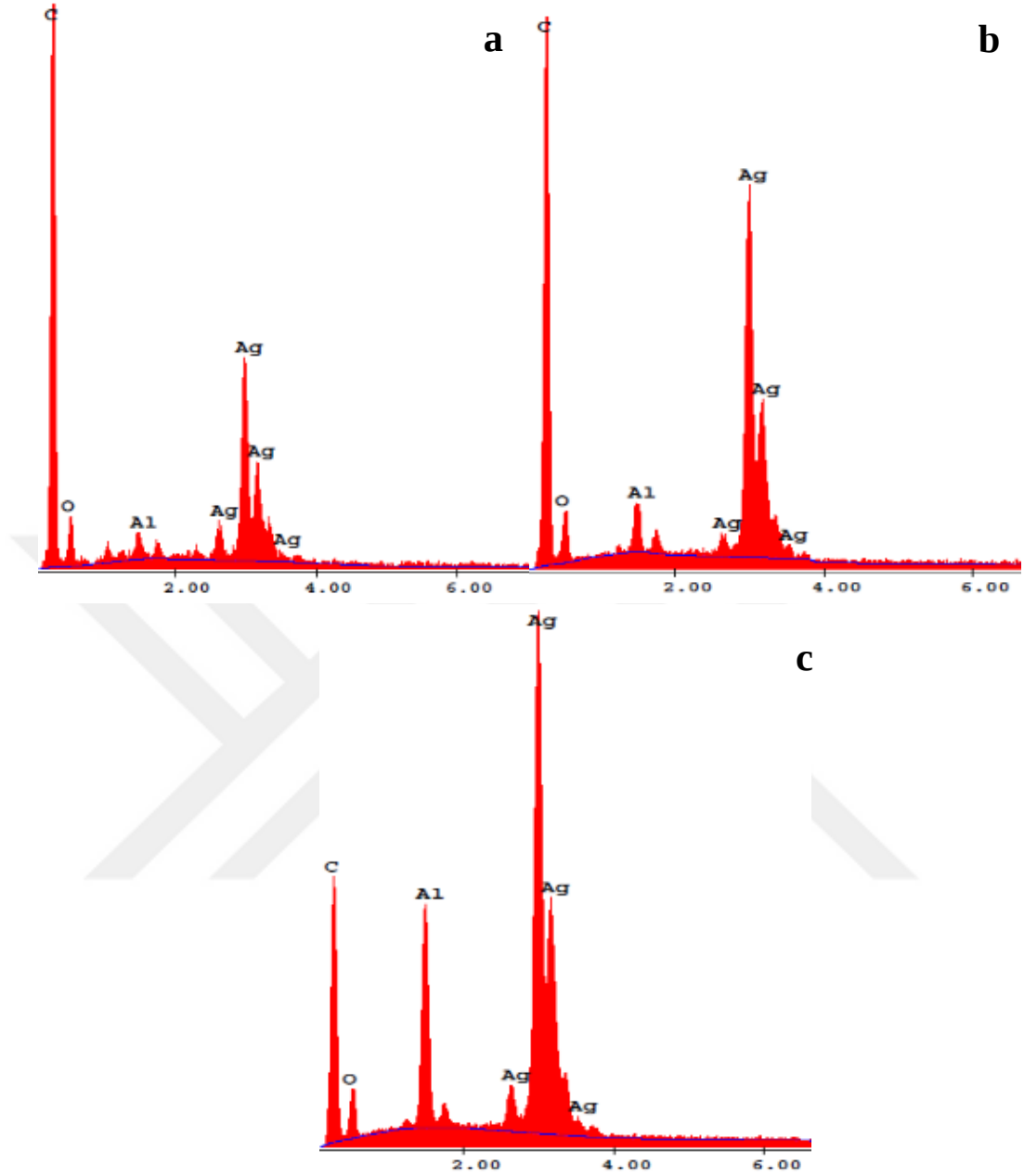
miktarlarda AgNO_3 ile hazırlanmış olan rGOAg nanokompozitlerinin elektrokimyasal karakterizasyonları gerçekleştirilmiş ve Ag miktarının elektrot malzemesinin süperkapasitör uygulamasına yönelik etkisi incelenmiştir.

Çizelge 4.2 rGOAg nanokompozitleri için C/Ag oranları

Örnek	C/Ag (elementel)	C/Ag (kütlece)
rGO4-Ag	91.01	10.15
rGO2-Ag	66.90	7.45
rGO1-Ag	20.98	2.34
rGO0.5-Ag	12.26	1.36
rGO0.25-Ag	6.89	0.77

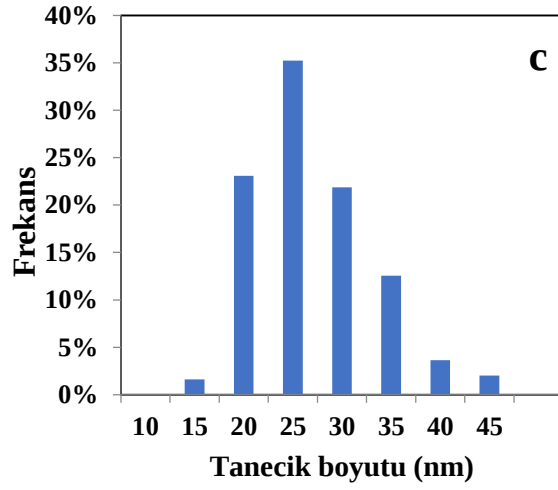
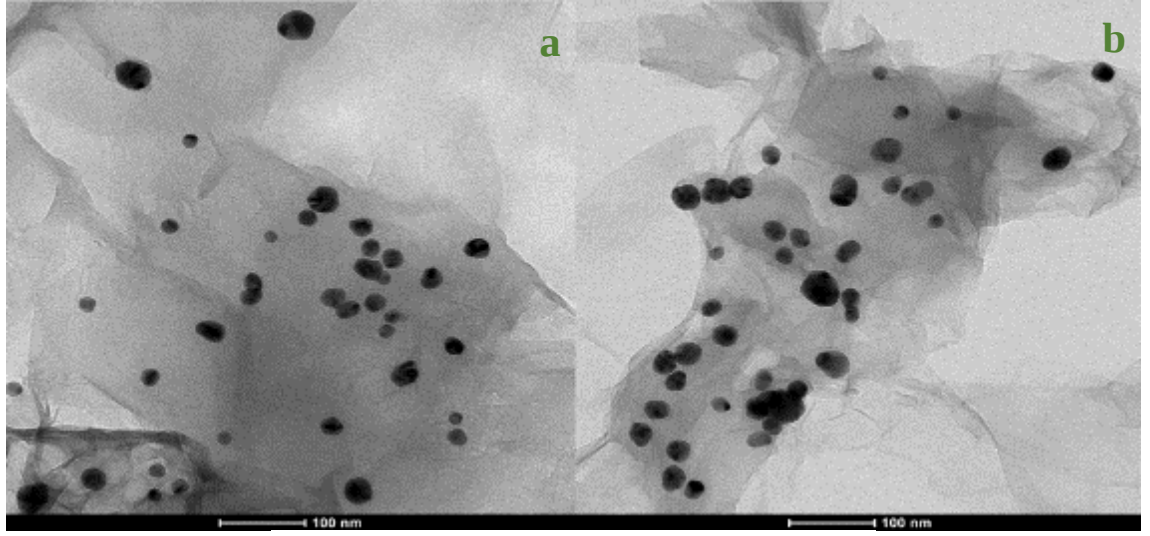


Şekil 4.65 rGO1-Ag (mg GO/ mg AgNO₃; 1), c,d) rGO0.5-Ag (mg GO/ mg AgNO₃; 0.5) ve e,f) rGO0.25-Ag (mg GO/ mg AgNO₃; 0.25) nanokompozitlerinin FE-SEM görüntüleri



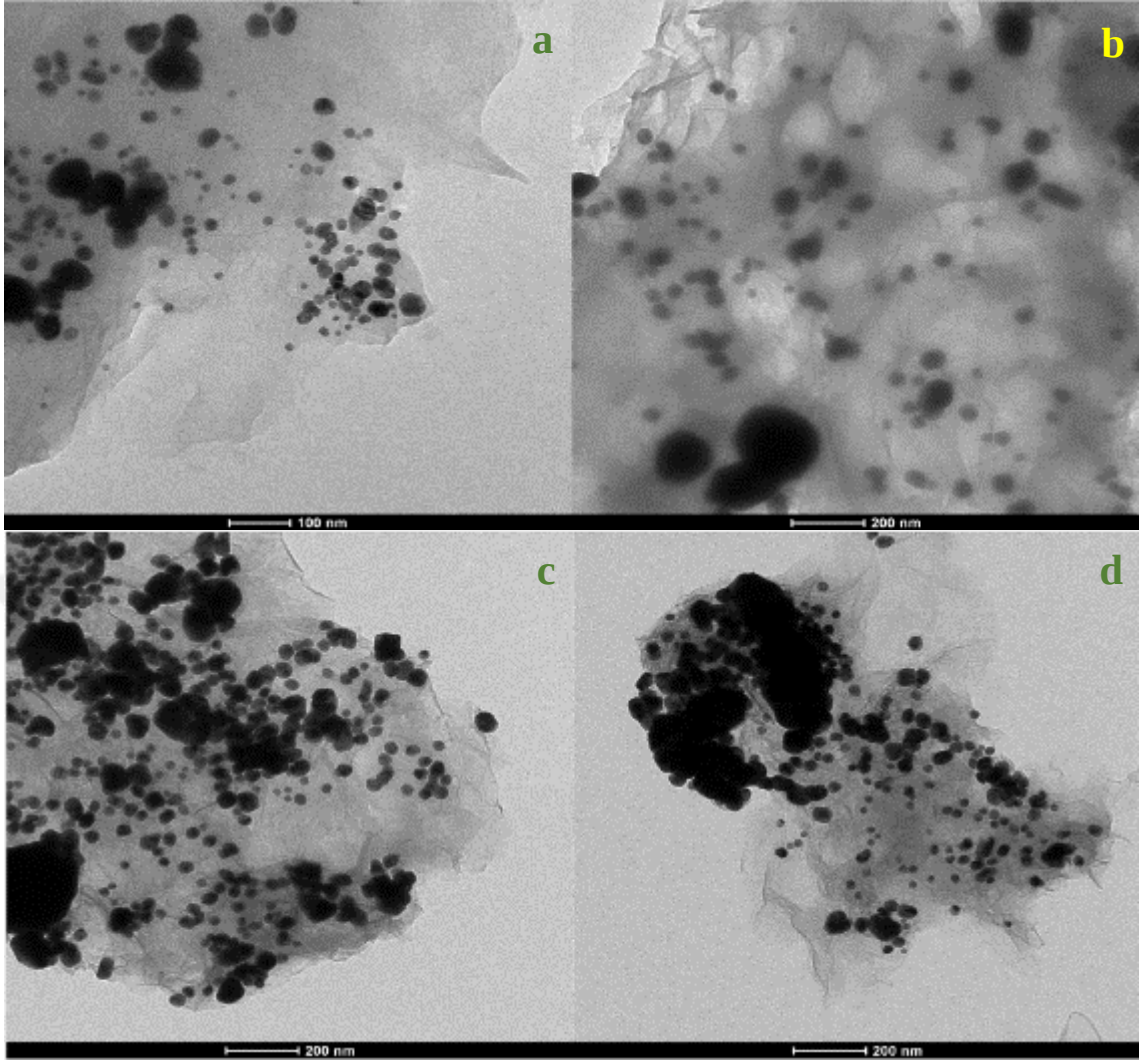
Şekil 4.66 a) rGO1-Ag (mg GO/ mg AgNO₃; 1), b) rGO0.5-Ag (mg GO/ mg AgNO₃; 0.5) ve c) rGO0.25-Ag (mg GO/ mg AgNO₃; 0.25) nanokompozitlerinin EDX spektrumları

Şekil 4.67’de rGO2-Ag (mg GO/ mg AgNO₃; 2) nanokompozitinin TEM görüntüleri verilmiştir. TEM görüntüleri, SEM görüntüleri ile uyumlu olarak grafen nanotabakalarının Ag nanotanecekleri tarafından homojen bir şekilde kaplandığı, düşük ortalama tanecik boyutuna (~ 25 nm) sahip olan nanotaneceklerin aynı zamanda dar bir tanecik boyut dağılımına (15-40 nm) sahip oldukları belirlenmiştir (Şekil 4.67-c).



Şekil 4.67 rGOAg2 (mg GO/ mg AgNO₃; 2) nanokompozitinin TEM görüntüleri

Şekil 4.68’de rGO1-Ag (mg GO/ mg AgNO₃; 1) ve rGO0.5-Ag (mg GO/ mg AgNO₃; 0.5) nanokompozit örneklerinin TEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntüleri ile uyumlu olarak başlangıç AgNO₃ derişiminin artması ile birlikte nanotaneçiklerin büyüme prosesinin devam ettiğı, ortalama tanecik boyutunun AgNO₃ derişimi ile doğru orantılı olarak arttığı ve tanecik boyut dağılımının genişlediğı gözlenmiştir. Bunda yüksek AgNO₃ derişimi nedeniyle Ag çekirdeklerinin büyüme prosesinin devamı ve başlangıçta oluşan küçük nanotaneçiklerin biraraya gelerek daha büyük boyutta nanokristaller oluşturmalarının rol oynadığı düşünülmektedir. Her iki örneğın de TEM görüntülerinde büyük boyuta sahip olan taneciklerin etrafının yoğun bir şekilde küçük boyutlu nanotaneçikler tarafından çevrili olması bu varsayımı doğrular niteliktedir.



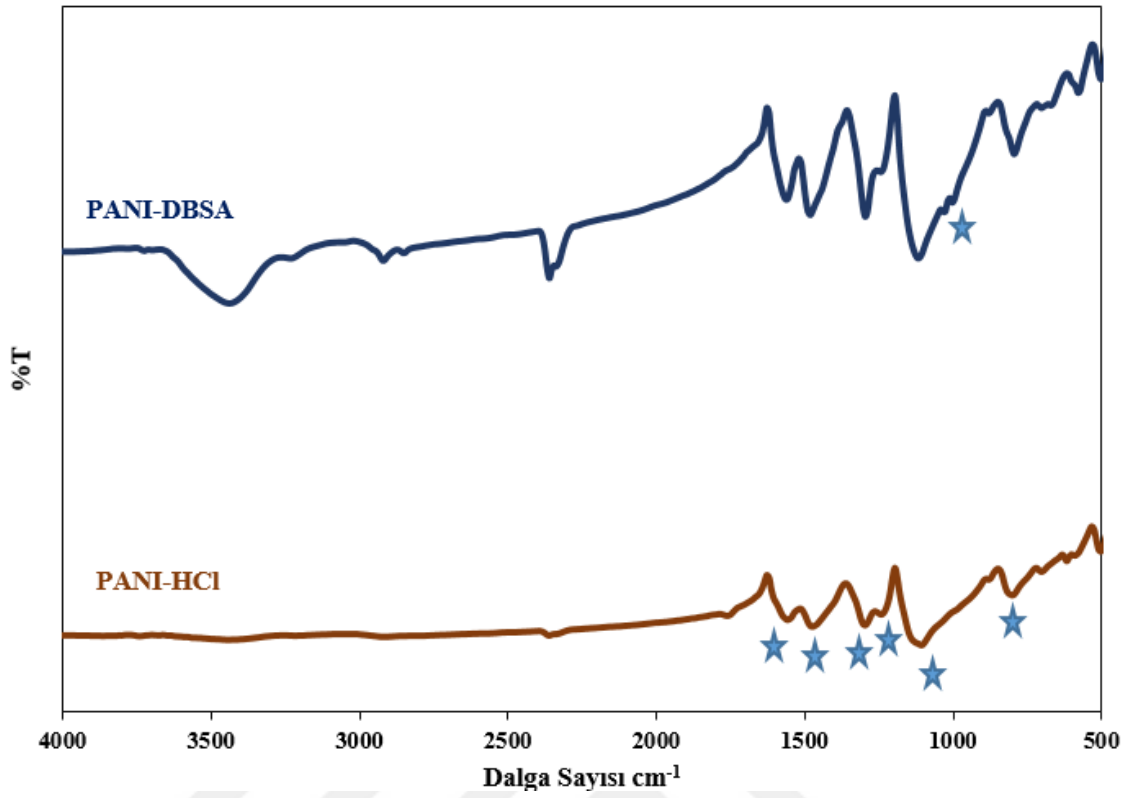
Şekil 4.68 a,b) rGO1-Ag (GO/AgNO₃ mg GO/ mg AgNO₃; 1) ve c,d) rGO0.5-Ag (GO/AgNO₃ mg GO/ mg AgNO₃; 0.5) nanokompozitinin TEM görüntüleri

4.5 Polianilin Sentezi

Çalışmanın bu aşamasında süperkapasitör uygulaması için önemli bir iletken polimer olan polianilin sentezlenmesi iki farklı yöntemle gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda ilk yöntemde katkılایıcı protonik asit olarak HCl kullanılmışken, ikinci yöntemde katkılایıcı olmasının yanı sıra suda ve diğer polar çözücülerde yüksek çözünürlüğe sahip polianilin sentezlenmesine olanak tanıyan bununla birlikte metal nanotaneçikler için de etkin bir stabilizör rolü üstlenen fonksiyonel bir protonik asit olan dodesil benzen sülfonik asit (DBSA) yardımıyla polianilin sentezlenmiştir (Haba vd. 1999, Wang vd. 2014e). DBSA ortamında hazırlanan ve HCl gibi inorganik asitlerle

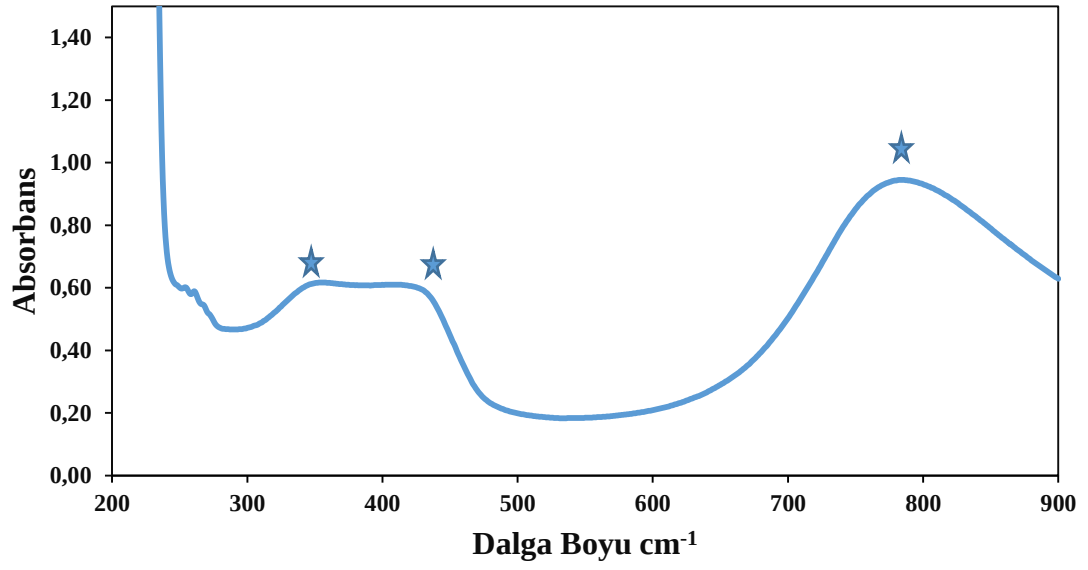
karşılaştırıldığında daha düşük iletkenliğe sahip polianilinin su gibi çözücülerde dağılma yeteneğini artırdığı için polianilin temelli nanoyapıların işletilebilirliği ve nanokompozit oluşturma yeteneğini arttırdığı düşünülmektedir. Diğer taraftan literatürde DBSA katkılı polianilin ve kompozitlerini içeren süperkapasitör uygulamasına yönelik çalışmalar, bu yöntemin önemini artırmaktadır (Radhakrishnan vd. 2011, Misoon ve Seok 2012, Wang vd. 2015a).

Şekil 4.69'da PANI-HCl ve PANI-DBSA örneklerinin FTIR spektrumu verilmiştir. FTIR spektrumunda 1559 cm^{-1} kinon halka deformasyonu, 1484 cm^{-1} benzenoid halka deformasyonu, 1296 cm^{-1} C-N gerilme titreşimi, 1242 cm^{-1} C-N⁺ gerilme titreşimi, 1103 cm^{-1} -NH⁺= gerilme titreşimi ve 802 cm^{-1} C-H bağının düzlem dışı eğilme titreşimi olarak ifade edilmektedir (Feng vd. 2015). PANI-DBSA örneğinde de yukarıda ifade edilen titreşimler sırasıyla 1559 cm^{-1} , 1481 cm^{-1} , 1296 cm^{-1} , 1242 cm^{-1} , 1119 cm^{-1} ve 802 cm^{-1} 'de bulunmaktadır. PANI-DBSA örneğinin FTIR spektrumunun PANI-HCl'den iki temel farkı bulunmaktadır. Bunlardan birincisi DBSA moleküllerinin sülfonik asit grubunda bulunan S=O titreşiminden kaynaklanan 1003 cm^{-1} pikidir. Bu bandın varlığı PANI ile DBSA arasındaki kuvvetli etkileşime işaret eder. Diğer fark ise 3500 cm^{-1} civarında bulunan PANI zincirlerindeki protonlanmış iminler (-NH⁺) ve aminler (-NH-) arasındaki hidrojen bağlarından kaynaklanan yayvanlaşmış piktir. Polianilin yapısına ait bu karakteristik piklerin belirgin şekilde varlığı yapılan çalışmada polianilinin başarıyla sentezlendiğinin göstergesidir (Misoon ve Seok 2012).



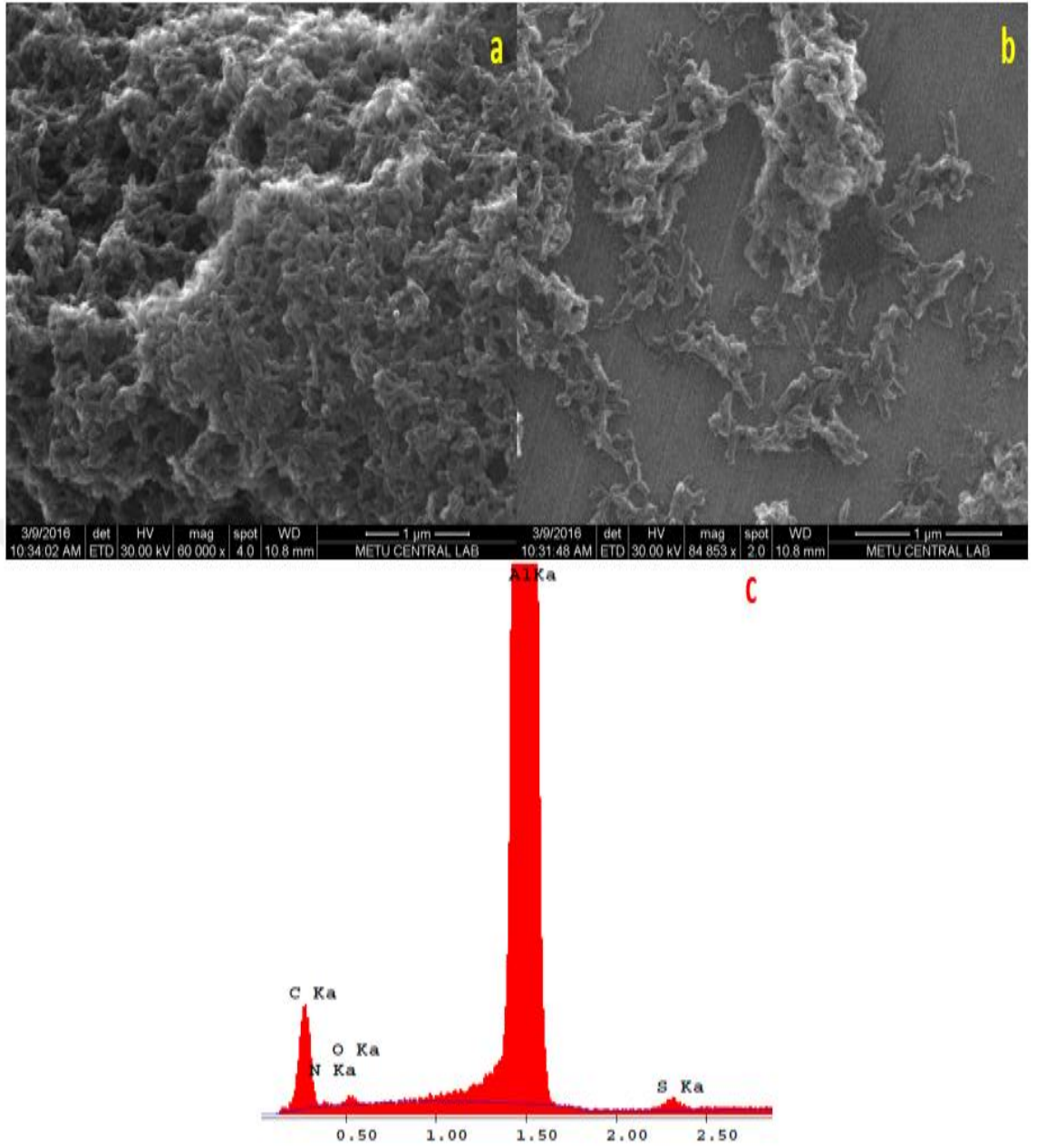
Şekil 4.69 PANI-HCl ve PANI-DBSA örneklerinin FTIR spektrumu

Şekil 4.70’de PANI-DBSA örneğinin UV-görünür bölge spektrumu verilmiştir. DBSA ile katkılanmış PANI’nın üç karakteristik absorpsiyon bandından söz edilebilir. Bunlardan birincisi 325-360 nm arasında omuz şeklinde bulunan benzenoid bölümlerindeki elektron geçişlerinden kaynaklanan piktir. İkincisi 400-430 nm arasında omuz şeklinde bulunan yalnızca pH < 7’de bulunan ve PANI zincirlerinin protonlanma basamağı ile ilişkili absorpsiyon bandıdır. Son karakteristik pik ise 780-800 nm arasında bulunan katkılama prosesi sonucu oluşan polaronların varlığından kaynaklanan absorpsiyon bandıdır. Bu her üç karakteristik pikin PANI-DBSA örneğinde bulunuyor olması PANI’nın başarıyla sentezlendiğinin bir başka göstergesidir.



Şekil 4.70 PANI-DBSA örneğinin UV-görünür bölge spektrumu

Şekil 4.71’de hazırlanan PANI-DBSA örneğinin SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntüleri saf polianilin örneğinin genel anlamda birkaç yüz nanometre uzunlukta büyük boyutlu çubuksu yapılardan oluştuğunu göstermektedir. Örneğin EDX spektrumunda gözlenen N ve S ortamda polianilin bulunması ve DBSA ile etkileşimine yönelik önemli bir bulgudur (Şekil 4.71-c).

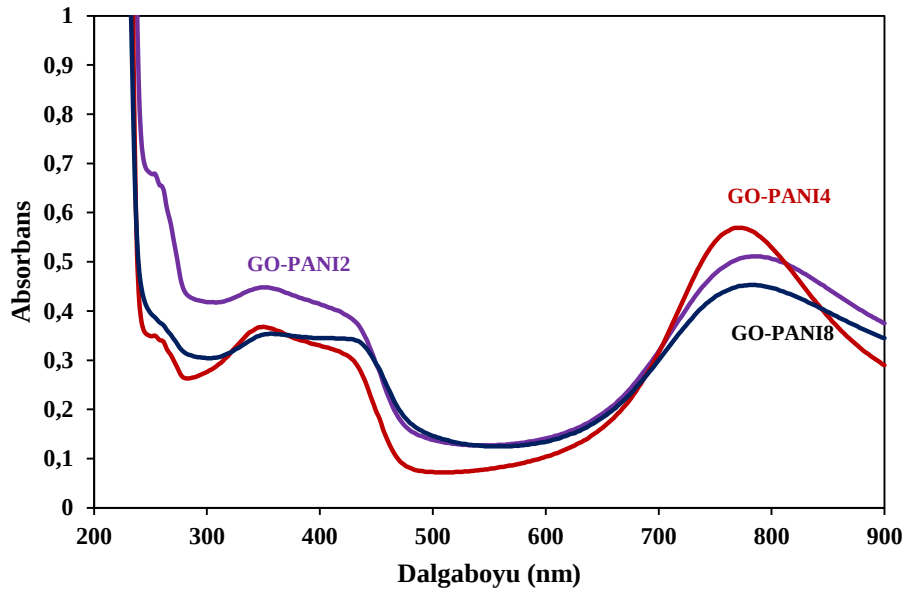


Şekil 4.71 PANI-DBSA örneğinin a-b) FE-SEM görüntüleri c) EDX spektrumu

4.6 Grafen Oksit-Polianilin (GO-PANI) Nanokompozitinin Sentezi

Grafen oksit- Polianilin nanokompozitinin sentezlenmesinde ön çalışmalar katkılıyıcı protonik asit olarak HCl ve DBSA'nın kullanılmasıyla iki farklı şekilde gerçekleştirilmiştir. Ön bulgulara HCl ortamında grafen oksitin stabil halde kalmasının oldukça güç olduğu belirlendiği için sentez çalışmalarına DBSA ile devam edilmiştir.

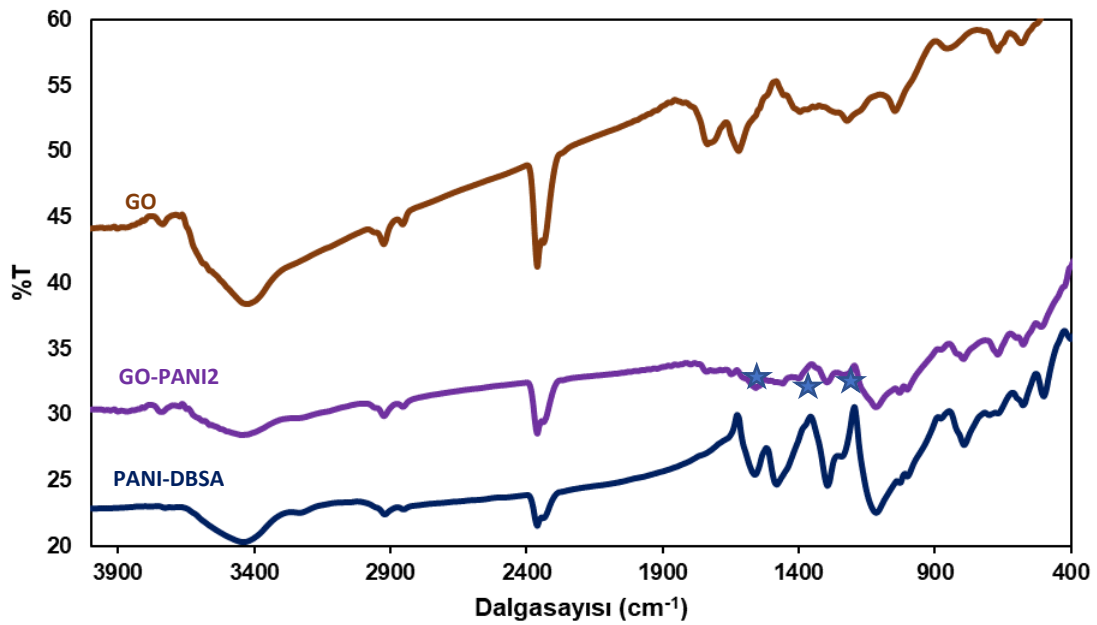
Şekil 4.72'de grafen oksite göre farklı miktarlarda monomer kullanılarak sentezlenen GO-PANI (anilin/GO 2-8 w/w) nanokompozitlerinin UV-görünür bölge spektrumları verilmiştir. Polianiline ait olan her üç karakteristik pikin UV spektrumunda mevcut oluşu GO-PANI nanokompozitinin başarıyla sentezlendiğini göstermektedir.



Şekil 4.72 GO-PANI nanokompozitlerinin (GO-PANI2) (anilin/GO 2:1 w/w), GO-PANI4 (anilin/GO 4:1 w/w), GO-PANI8 (anilin/GO 8:1 w/w) UV-görünür bölge spektrumu

Şekil 4.73'de GO, PANI-DBSA ve GO-PANI2 nanokompozitlerine ait FTIR spektrumu verilmiştir. GO-PANI2 nanokompozitinin FTIR spektrumunun polianilinin tüm karakteristik piklerini içermesinin yanı sıra, grafen oksite ait 1404 cm^{-1} (dar) dalga sayılarındaki O-H gerilme titreşimlerini, 1741 cm^{-1} deki karboksil C=O gerilme titreşimini, 1651 cm^{-1} piki grafen oksit tabakaları üzerindeki oksidasyona uğramamış düzlemsel C-C titreşimi gibi pikleri içermektedir. Bu durum nanokompozitin her iki

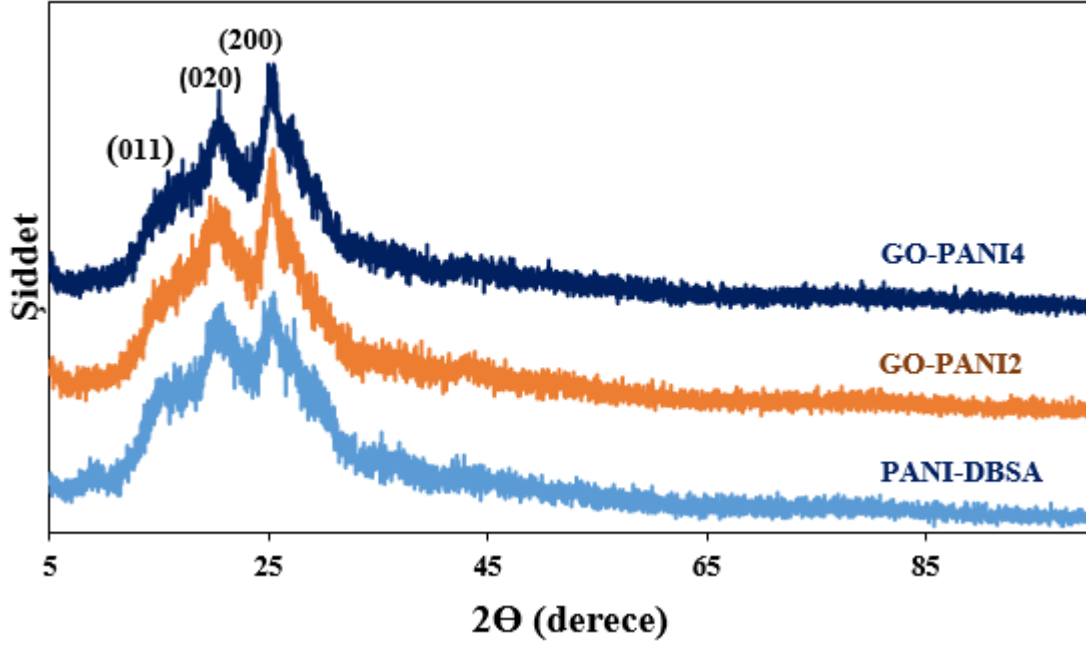
kompozit bileşenini içererek başarıyla sentezlendiği göstermektedir. Ayrıca O-H pikinin 1396 cm^{-1} den 1404 cm^{-1} 'e, C=O pikinin 1721 cm^{-1} 'den 1741 cm^{-1} 'e, GO üzerindeki artık su ya da C-C pikinin 1621 cm^{-1} den 1651 cm^{-1} 'e kayması polimer ile grafen oksit arasındaki kuvvetli etkileşime işaret etmektedir. Bu kuvvetli etkileşimin nedeni olarak polimerizasyon öncesinde anilin monomerinin π - π etkileşimi yoluyla grafen oksit tabakaları üzerinde adsorpsiyonu homojen olarak dağılması ve polimerizasyonun grafen oksit yüzeyindeki pek çok çekirdekleşme merkezi üzerinden gerçekleşmesi gösterilebilir.



Şekil 4.73 GO, PANI-DBSA ve GO-PANI2 nanokompozitlerinin FTIR spektrumu

Grafen temelli nanokompozitlerin kristal yapılarına yönelik en önemli karakterizasyon yöntemlerinin başında XRD yöntemi gelmektedir. Şekil 4.74'de PANI-DBSA, GO-PANI2, GO-PANI4 nanokompozitlerinin XRD kırınım desenleri verilmiştir. DBSA ortamında sentezlenmiş olan saf PANI örneği kırınım deseninde üç karakteristik pik göze çarpmaktadır. Bu pikler 14.6° , 20.7° ve 25.4° merkezli sırasıyla (0 1 1), (0 2 0) ve (2 0 0) kristal düzlemlerine karşılık gelmektedir. GO-PANI2 ve GO-PANI4 nanokompozit yapılarına ait kırınım desenleri saf PANI'nin kırınım deseniyle örtüşmekte olup, GO pikinin kaybolduğu görülmektedir (Şekil 4.47-a). Bu durum GO yüzeyini kaplayan PANI'nin kristal yapısını koruduğunu belirtmekte ve GO

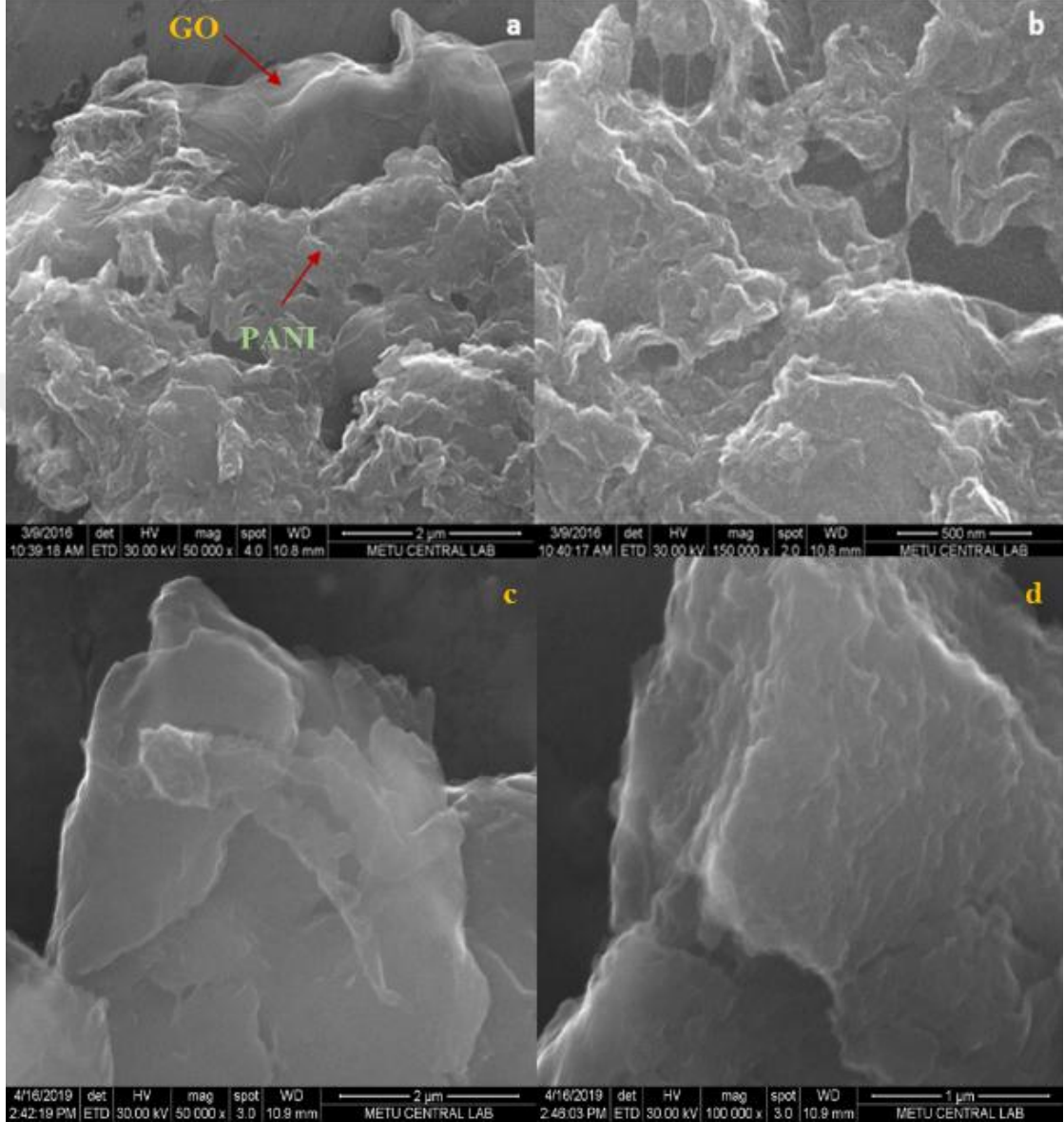
arayüzeyinde yerinde polimerizasyon prosesi ile GO nanoyapılarının tamamen tabakalarına ayrıldığını göstermektedir (Shi vd. 2011, Chauhan vd. 2016).



Şekil 4.74 GO (a) PANI-DBSA, GO-PANI2, GO-PANI4 (b) nanokompozitlerinin XRD kırınım desenleri

FTIR spektrumu ve XRD analizi ile gözlenen kompozit bileşenleri arasındaki bu kuvvetli etkileşim SEM görüntüleri ile de doğrulanmıştır. Şekil 4.75’de GO-PANI2 ve GO-PANI8 nanokompozitlerinin SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntülerden ince ve kıvrımlı kenar kısımları görünen GO tabakalarının PANI polimerik yapısı tarafından kaplandığı saptanmıştır. Bunun yanı sıra GO yüzeyinde polimerizasyona uğrayarak sentezlenmiş olan polianilin morfolojik yapısının, çözücü ortamında doğrudan sentezlenmiş saf polianilin yapısından farklı olduğu gözlenmektedir. Saf polianilin, büyük boyutlu çubuksu bir yapıya sahipken (Şekil 4.71), GO yüzeyinde yerinde polimerizasyon yoluyla hazırlanan polianilin grafen oksit yüzeyini ince katmanlar halinde kaplamıştır. Ayrıca bu polimerik katmanların GO üzerindeki kaplanma kalınlığı, kullanılan anilin monomerinin miktarı ile artış göstermektedir. Bu morfolojik yapı süperkapasitör uygulamaları için elektrolit difüzyon uzaklığını kısaltacağı için oldukça avantajlıdır. Ayrıca kaplama kalınlığı anilin/GO w/w oranının ayarlanması ile kontrol edilebilir. Kaplama şeklinde elde edilen bu morfolojik yapı, yukarıda ifade edildiği gibi anilin monomerinin grafen oksit tabakalarının yüzeyinde homojen olarak

dağılımları ve bu yolla polimerizasyon için çok sayıda aktif çekirdek oluşması sonucunda elde edilmiştir.



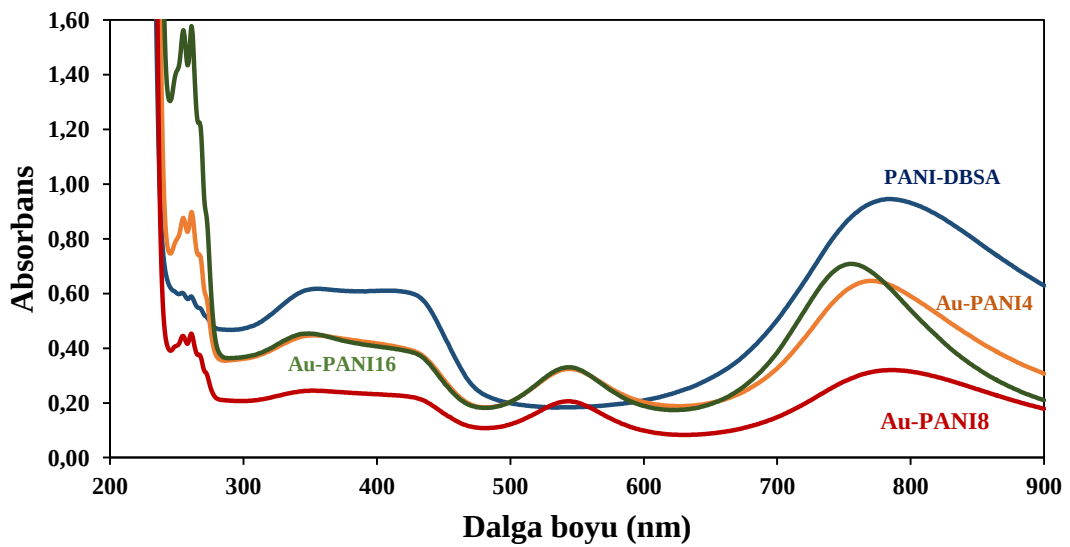
Şekil 4.75 a,b) GO-PANI2 ve c,d) GO-PANI8 nanokompozitlerinin SEM görüntüleri

4.7 Polianilin-Au Sentezi

Çalışmanın bu bölümünde süperkapasitör uygulamaları için önemli bir potansiyele sahip olan Polianilin-Au nanokompoziti DBSA varlığında herhangi bir oksidasyon ajanı kullanılmadan sentezlenmiştir. Polianilin'in gerek DBSA, gerekse HCl ile sentezinde

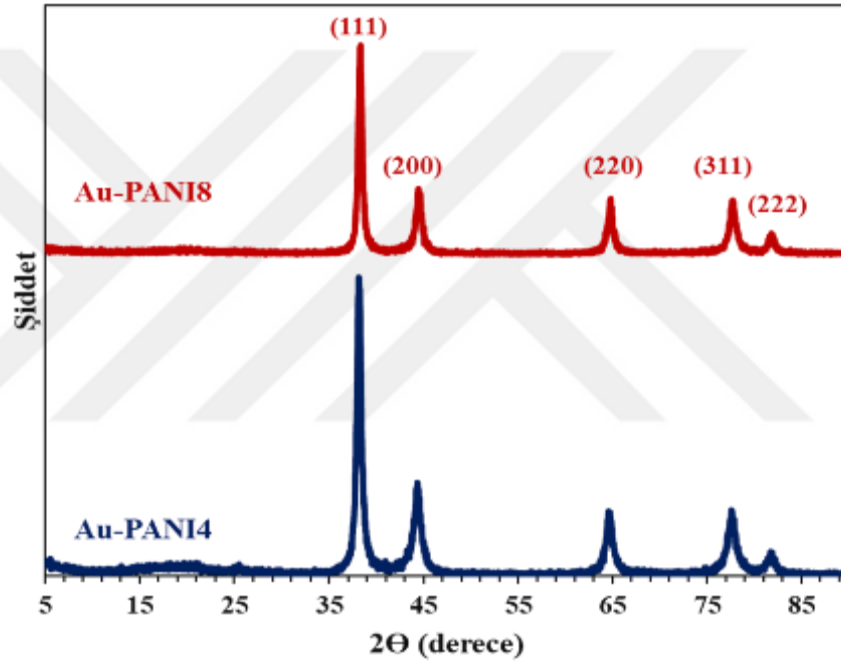
anilin monomerinin oksidasyonu yoluyla polimerizasyonunu başlatan APS (amonyum persülfat) güçlü bir oksidanttır. Bunun dışında HAuCl_4 'te oksidasyon potansiyeli yüksek olan bir oksidasyon ajanıdır. Çalışmanın bu kısmında HAuCl_4 , DBSA varlığında anilinin polimerizasyonu için oksidasyon ajanı olarak kullanılmıştır. Metal tuzunun anilini oksidasyona uğratıp polimerizasyonu başlatırken, kendisinin de indirgenmesi yoluyla polimer zincirleri arasında Au nanotaneceklerinin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Bu yöntem uygulanarak kompozit bileşenleri AuNPs ve PANI arasında güçlü bir etkileşim oluşturulmasına olanak tanımaktadır.

Şekil 4.76'da PANI-DBSA ve PANI-Au örneklerinin (4-16 mol anilin/mol HAuCl_4) UV-görünür bölge spektrumları verilmiştir. PANI-Au nanokompoziti polimerin karakteristik absorpsiyon bandlarını korumakla birlikte, her üç örnekte Au nanotaneceklerine özgü SPR bandına (544 nm) da sahiptir. Bu durum polimer zincirleri üzerinde Au nanotaneceklerinin başarıyla sentezlendiğini göstermektedir. Ayrıca nanokompozit örneklerinde SPR band pozisyonunun ve band genişliğinin tüm örneklerde birbirine çok yakın olması, kompozit yapısı içerisindeki Au nanotaneceklerinin PANI yapısı tarafından etkin bir şekilde stabilize edildiğini, nanotaneceklerin çok yakın tanecik boyutu ve tanecik boyutuna sahip olduğunu gösteren önemli bir bulgudur.



Şekil 4.76 PANI-DBSA ve Au-PANI örneklerinin Au-PANI4 (anilin:Au 4:1 n/n); Au-PANI8 (anilin:Au 8:1 n/n); Au-PANI16 (anilin:Au 16:1 n/n) UV-görünür bölge spektrumu

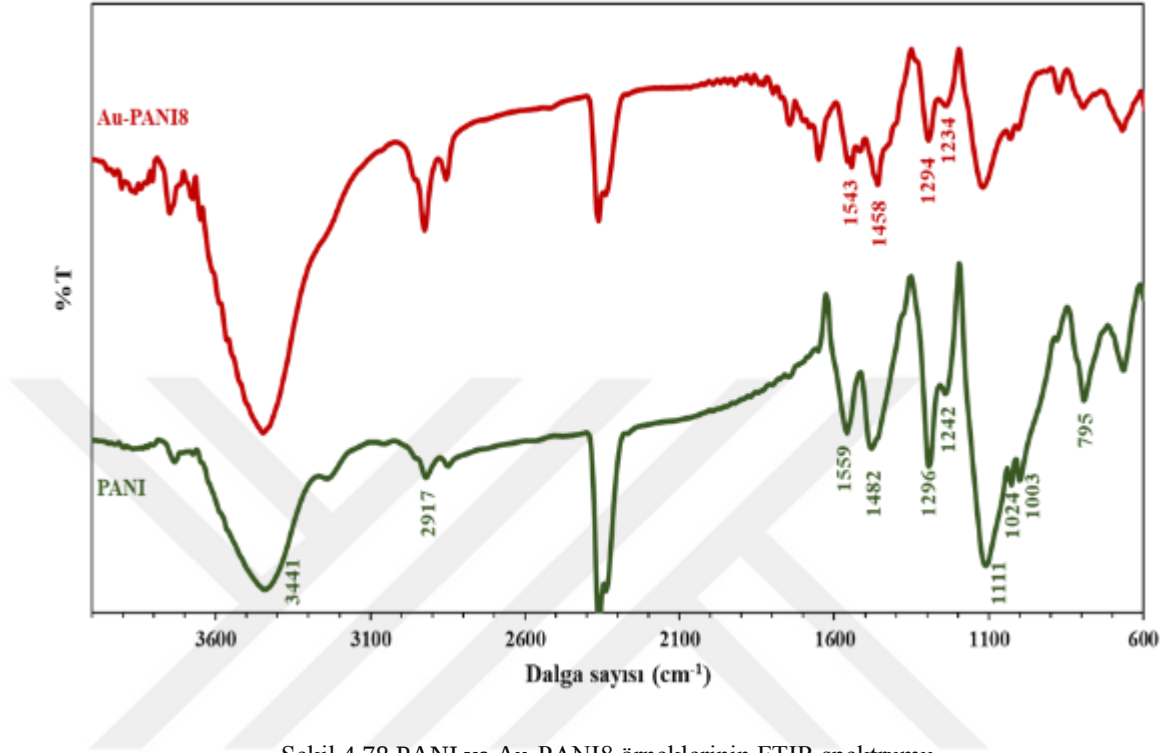
Şekil 4.77’de Au-PANI4 ve Au-PANI8 örneklerinin XRD kırınım desenleri verilmiştir. Saf PANI XRD kırınım deseninin aksine (şekil 4.74) kompozit yapısında, PANI’ya ait olan karakteristik bandların Au nanotaneçiklerinin kuvvetli SERS etkisi ile zayıfladığı belirlenmiştir. Au-PANI nanokompozitlerinin XRD kırınım desenlerinde Au nanotaneçiklerinin karakteristik (111), (200), (220), (311) ve (222) kristal düzlemlerine karşılık gelen şiddetli $2\theta = 38.18, 44.37, 64.56, 77.54$ ve 81.70 piklerinin varlığı gözlenmiştir. Bu durum Au nanotaneçiklerinin polimerik yapı içerisindeki varlığının göstergesidir.



Şekil 4.77 Au-PANI4 ve Au-PANI8 örneklerinin XRD kırınım desenleri

Şekil 4.78’de saf PANI ve Au-PANI8 nanokompozitinin FTIR spektrumları karşılaştırılmıştır. Au-PANI8 nanokompozitinin saf PANI’e ait olan tüm karakteristik piklere sahip olmakla birlikte, PANI yapısındaki 1559 cm^{-1} kinon halka deformasyonu nanokompozitte 1543 cm^{-1} , 1484 cm^{-1} benzenoid halka deformasyonu bandı 1458 cm^{-1} ’e, 1296 cm^{-1} C-N gerilme titreşimi 1294 cm^{-1} ’e ve 1242 cm^{-1} C-N⁺ gerilme titreşimi 1234 cm^{-1} ’e kaymıştır. PANI karakteristik piklerinin nanokompozitte varlığı anilin polimerizasyonun DBSA ortamında HAuCl₄ oksidasyon ajanı tarafından başarıyla gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. Ayrıca, bu karakteristik bandların nanokompozit

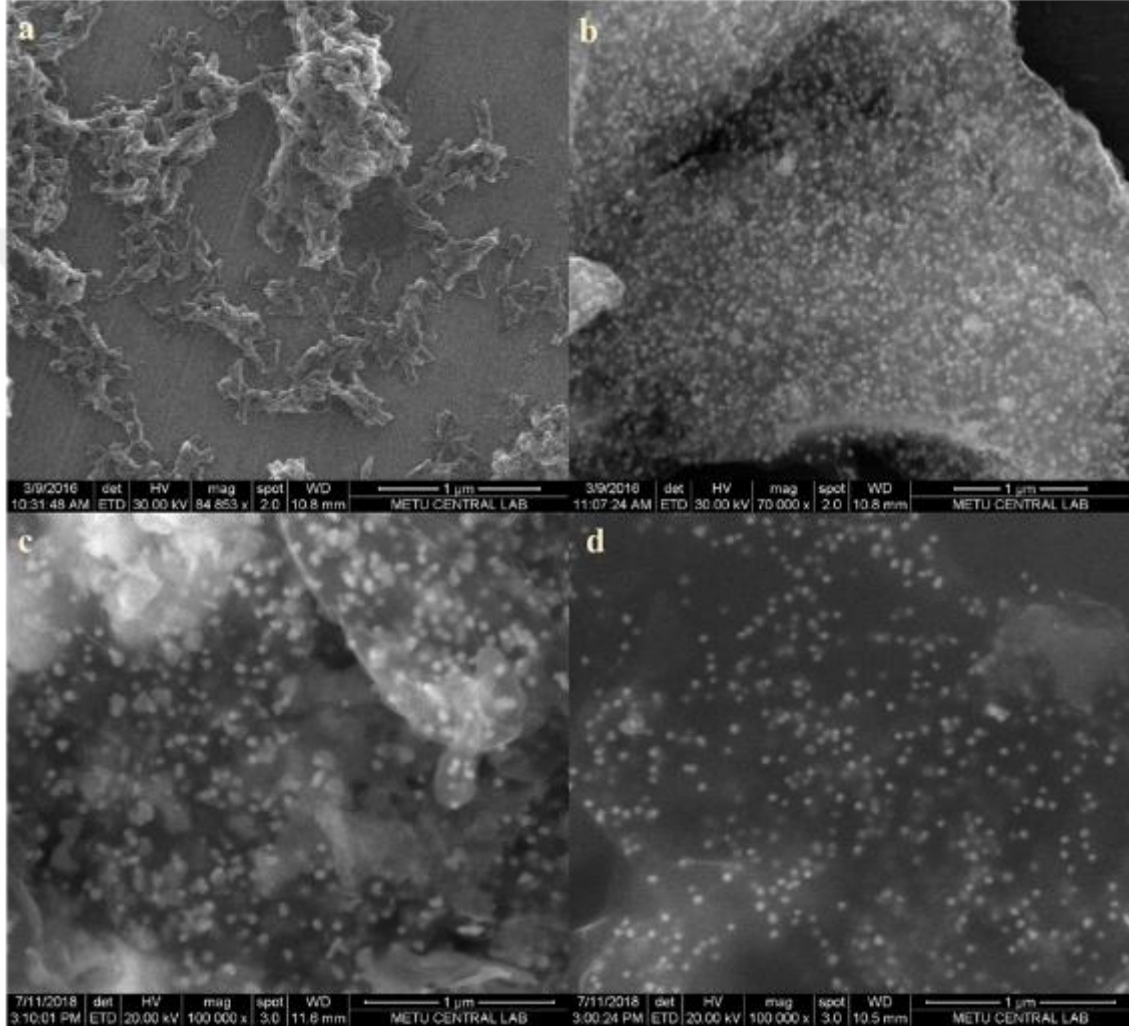
bandında gösterdiği kayma Au nanotanecekleri ve PANI polimerik yapısı arasındaki kuvvetli etkileşimden ileri gelmektedir.



Şekil 4.78 PANI ve Au-PANI8 örneklerinin FTIR spektrumu

Elektrot malzemelerinin morfolojik özellikleri elektrokimyasal performansları üzerine belirleyici rol oynamaktadır. Bu nedenle literatürde ilk kez DBSA sulu çözeltisi içerisinde HAuCl_4 oksidasyonu yardımıyla hazırlanan polimerik yapının morfolojik özellikleri SEM ve TEM analizleri ile incelenmiştir. Şekil 4.79’da saf PANI, Au-PANI4, Au-PANI8 ve Au-PANI16 nanokompozitlerinin SEM görüntüleri verilmiştir. Kuvvetli bir oksidasyon ajanı olan APS, PANI’in birkaç yüz nanometre uzunlukta çubuksu yapıda sentezlenmesine yol açarken, polimerizasyonun HAuCl_4 oksidasyonu ile gerçekleştirilmesi ile mikrometre boyutu ile ifade edilebilecek polimerik ince filmlerin oluşumu ile sonuçlanmıştır. Anilin monomerinin oksidasyonu ve HAuCl_4 ’in indirgenerek metal nanotanecek oluşumu prosesleri eşanlı olarak gerçekleşmiş, nanokompozit ince filmde Au nanotanecekleri, PANI polimerik matrisi içerisinde homojen bir şekilde dağılmıştır. Ayrıca anilin: HAuCl_4 molar oranının film yapısı üzerinde önemli bir başka etkisi daha bulunmaktadır. Düşük anilin: HAuCl_4 oranında (anilin: HAuCl_4 ; 4:1) film yapısı Au nanotaneceklerince zengin ve nanotaneceklerin

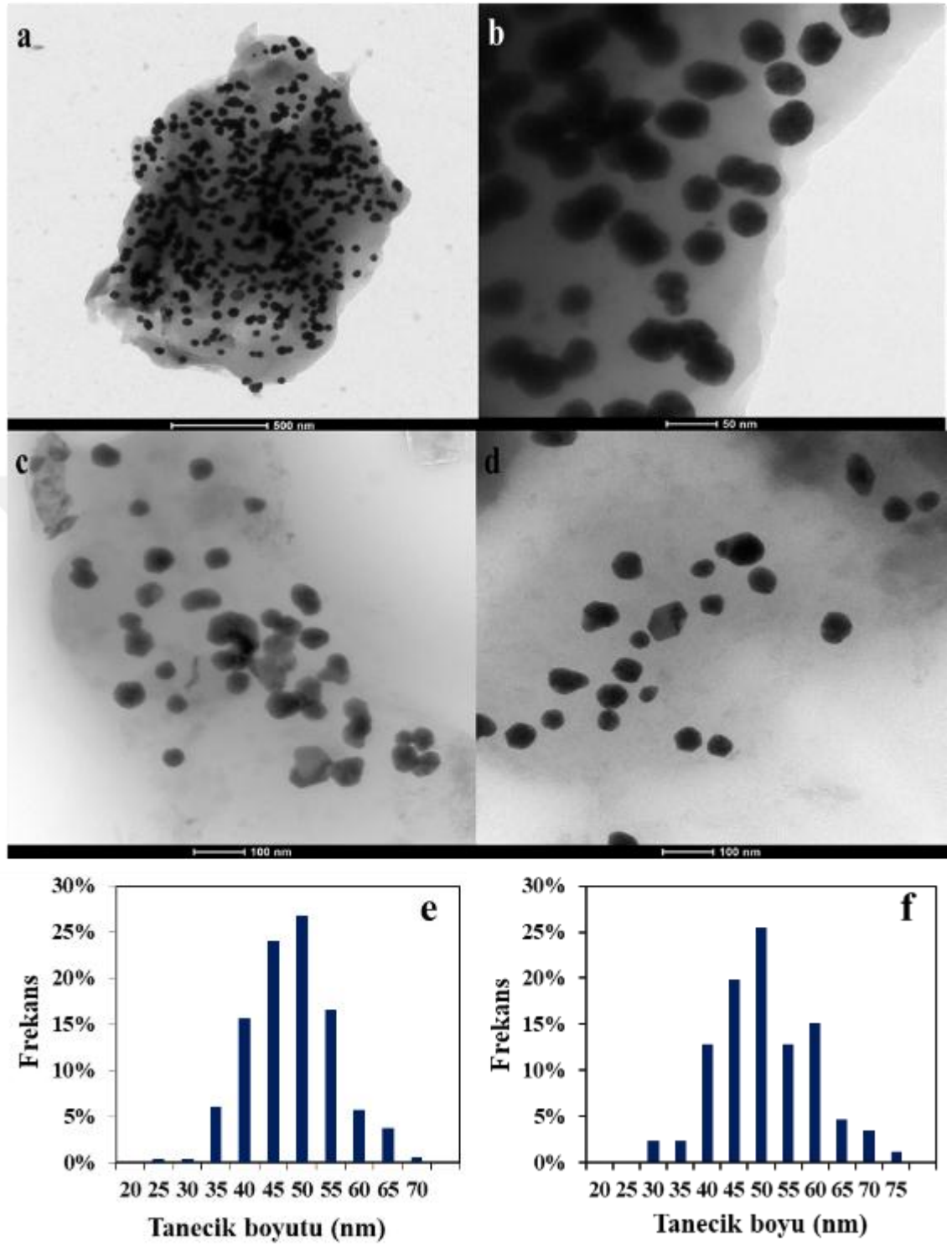
yüzeylerinin çok ince PANI tabakası ile kaplandığı gözlenmiştir (Şekil 4.79-b). Au nanotaneceklerini kaplayan film kalınlığı Au-PANI8 ve Au-PANI16 nanokompozitlerinde anilin monomerinin miktarının artması ile doğru orantılı olarak artış göstermiş ve film yapısı içerisindeki Au nanotanecek derişiminin azaldığı saptanmıştır.



Şekil 4.79 a) saf PANI, b) Au-PANI4, c) Au-PANI8 ve d) Au-PANI16 nanokompozitlerinin SEM görüntüleri

Şekil 4.80’de Au-PANI4 ve Au-PANI8 nanokompozitlerinin TEM görüntüleri verilmiştir. TEM görüntüleri de SEM görüntüleri ile uyumlu olarak, ince nanofilm halinde sentezlenmiş olan nanokompozit yapısında anilin monomerinin miktarının artması ile Au nanotaneceklerini kaplayan polimerik yapı kalınlığının arttığını göstermektedir. Diğer taraftan UV- görünür bölge spektroskopisi sonuçları ile uyumlu

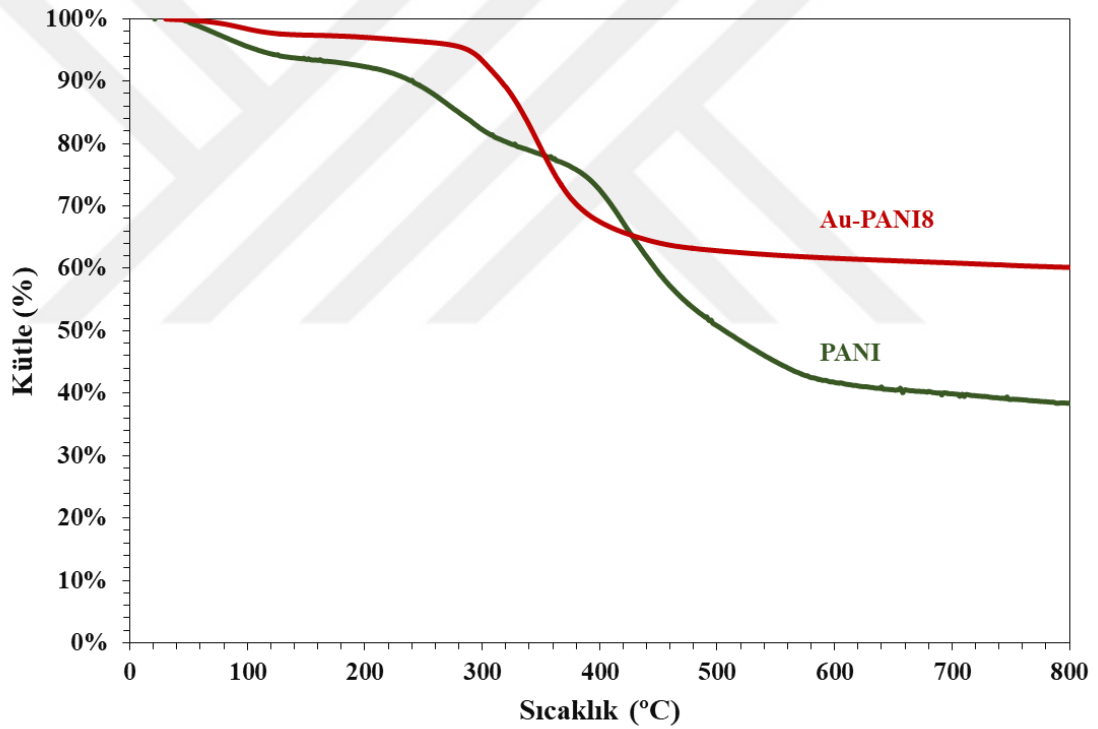
olarak anilin:H_{AuCl}₄ molar oranının tanecik boyutu ve tanecik boyut dağılımı üzerinde doğrudan etkisi olmadığı saptanmıştır. Hem Au-PANI4 hem de Au-PANI8 nanokompozit örneklerinde polimerik matris içerisindeki nanotaneciklerin çokgen ve küresel şekle sahip oldukları saptanmış ve ortalama tanecik boyutlarının sırasıyla 45.8±5.9 nm ve 48.3±7 nm olduğu belirlenmiştir. Eşanlı olarak anilin ve DBSA'nın karıştırılması ile oluşan DBSA-anilinyum kompleksi tarafından H_{AuCl}₄'in indirgenmesi ve monomerin AuCl₄⁻ iyonları tarafından oksidasyonu Au nanotaneciklerinin PANI tarafında kaplandığı polimerik nanofilmin oluşumuna neden olmuştur. Etkin bir katkılayıcı ajan ve stabilizör olan DBSA, polimerik yapının aglomerasyonunu önleyerek, nanokompozitin çözünürlüğünü artırmış, sulu ve organik çözücülerde kararlı dispersiyonların hazırlanmasına olanak tanımıştır. Bu nedenle elde edilen kararlı Au-PANI nanokompozit dispersiyonları pek çok uygulama konusunda yüksek işlenebilirliğe (processability) sahiptir.



Şekil 4.80 a,b) Au-PANI4, c,d) Au-PANI8 nanokompozitlerinin TEM görüntüleri, e) Au-PANI4 ve f) Au-PANI8 nanokompozitlerinin tanecik boyut dağılımı

TGA analizi Au-PANI nanokompozitlerinde Au nanotanecik yüklemesinin tahminini için yararlı bir yöntemdir. Şekil 4.81’de saf PANI ve Au-PANI8 nanokompozitinin

TGA eğrileri verilmiştir. DBSA ile katkılanmış olan PANI üç temel kütle kaybı basamağı sergilemiştir. Bunlardan birincisi yaklaşık 100 °C sıcaklıkta nemin buharlaşması, ikincisi 200-300 °C arasında DBSA moleküllerinin termal olarak bozunması ve son olarak üçüncü basamak yaklaşık 300 °C sıcaklıkta başlayan PANI polimerik yapısının bozunmasıdır. Au nanotaneçiklerin kompozit yapısı içerisinde varlığı nedeniyle Au-PANI8 nanokompoziti DBSA ile katkılanmış saf PANI ile karşılaştırıldığında sınırlı kütle kaybı sergilemiştir. TGA eğrilerine göre 800 °C sıcaklığa ulaşıldığında PANI ve Au-PANI8 örnekleri kütlelerinin sırasıyla 38% ve 59%'unu korumuşlardır. Au-PANI8 nanokompozitinin kütle kaybı profilinden, Au nanokompozit içerisindeki miktarının 33% olduğu belirlenmiştir (Liu vd. 2010).



Şekil 4.81. PANI ve Au-PANI8 örneklerinin TGA eğrileri

4.8 Polianilin-Ag Sentezi

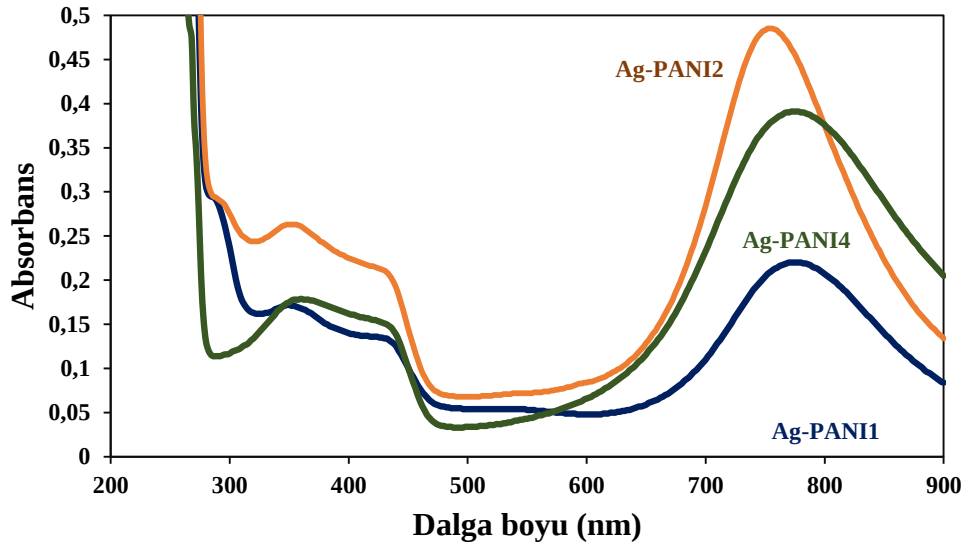
Bilindiği gibi HCl polianilin sentezinde en yaygın kullanılan asitlerin başında gelmektedir. Tez kapsamında Ag nanotaneçiklerini içeren polianilin temelli nanokompozitlerin sentezinde elde edilen ön bulgular, HCl ortamında Ag nanotaneçiklerin kararlılıklarını kısa zaman içerisinde yitirdiklerini göstermektedir. Bu

nedenle bu basamakta Ag nanotaneceklerini içeren polianilin temelli nanokompozitlerin sentezlenmesinde polianilin için katkılacağı olarak DBSA kullanılmıştır. Metal nanotanecekler için etkin bir stabilizör olan DBSA ortamında Ag nanotaneceklerinin kararlılıklarını uzun süre korudukları gözlenmiştir.

AgNO₃ tuzu da H₂AuCl₄ gibi anilin monomerinin oksidasyonuna neden olarak anilinin polimerizasyonunu sağlayan bir başka oksidasyon ajanıdır. Ancak gümüşün (standart indirgenme potansiyeli; Ag⁺/Au⁰, E⁰ = 0.7996 V) altın ile karşılaştırıldığında (standart indirgenme potansiyeli; Au³⁺/Au⁰, E⁰ = 1.498 V) daha düşüktür. Bu durum indirgenme tepkimesi polimerizasyon tepkimesinin çok yavaş olmasına neden olarak polimerizasyon süresinin aylar mertebesine çıkmasına neden olmaktadır. Bu nedenle tepkime hızının artırılarak tepkime süresinin kısaltılmasına yönelik sıcaklığın 250 °C seviyelerine yükseltilmesi, γ-radyasyonu ya da ultrasonikasyon gibi tekniklerin uygulanması tepkime hızının önemli ölçüde artışına olanak sağlamaktadır. (Bober vd. 2010).

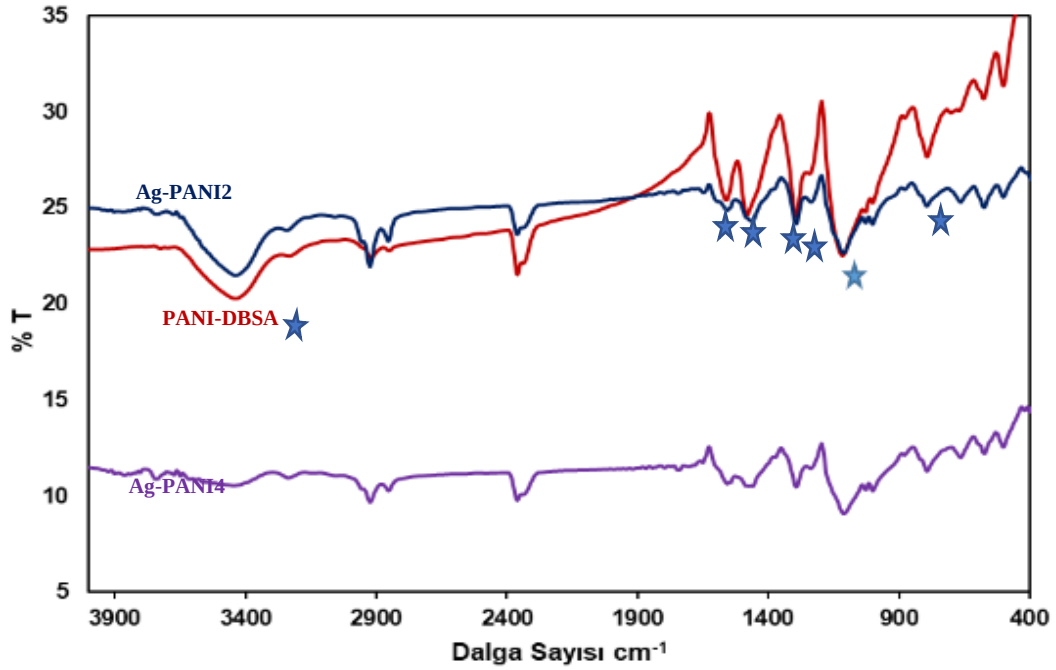
Tez çalışması kapsamında, yüksek verimde ve ölçeklenebilir olma özelliğine sahip Ag nanotanecekleri içeren PANI temelli elektrot malzemelerinin hazırlanabilmesi için DBSA ortamında başlıca oksidasyon ajanının APS olduğu, AgNO₃'ün ise yardımcı oksidasyon ajanı ve Ag nanotanecek öncül maddesi rolünü üstlendiği bir sentez yaklaşımı uygulanmıştır.

Şekil 4.82'de farklı AgNO₃/anilin oranlarında (AgNO₃/anilin 1-4 n/n) sentezlenmiş Ag-PANI nanokompozitlerinin UV-görünür spektrumları verilmiştir. Hazırlanan örneklerde polianiline ait her üç karakteristik pikin varlığı polimerleşme işleminin başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir.



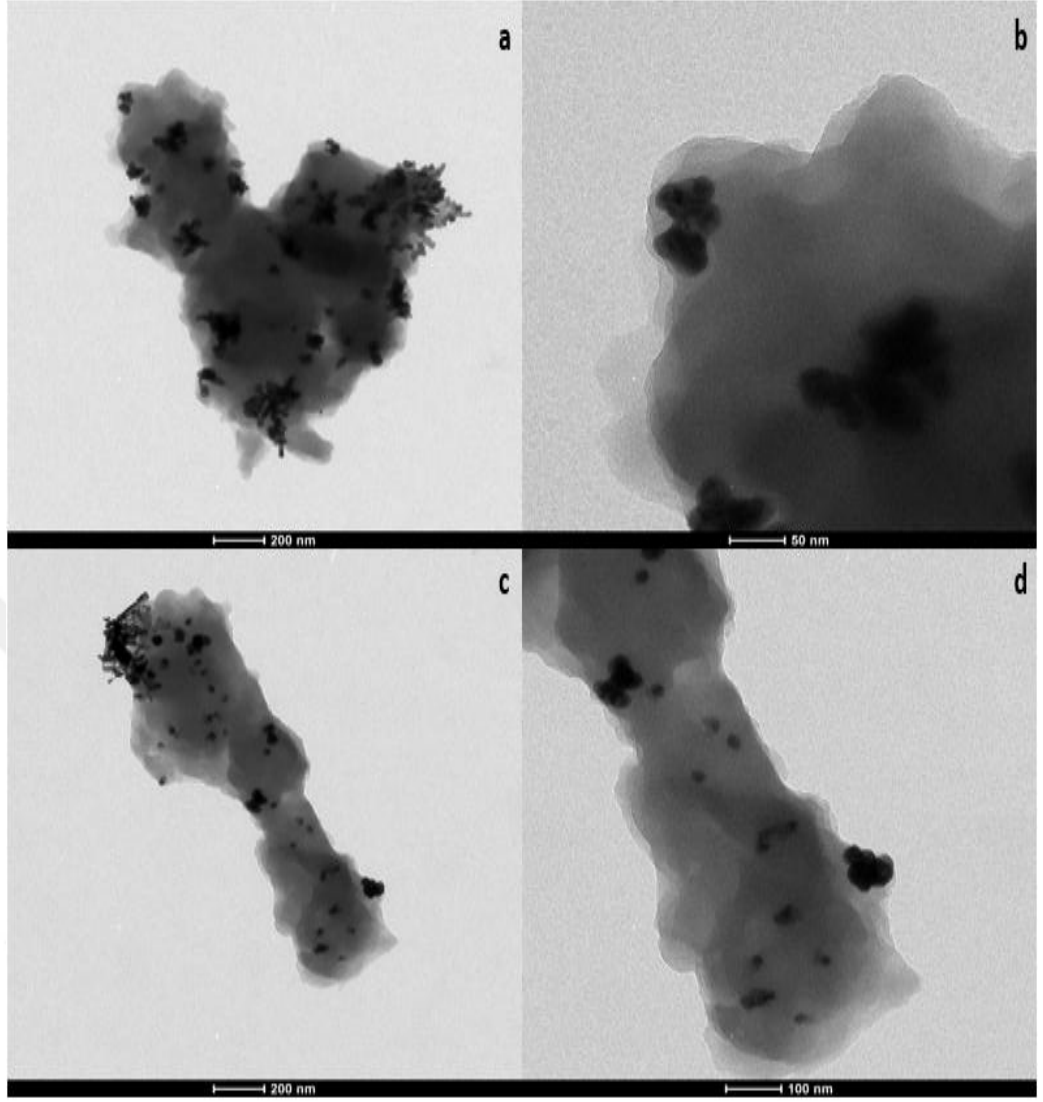
Şekil 4.82 Ag-PANI1 (AgNO₃/anilin 1:1 n/n), Ag-PANI2 (AgNO₃/anilin 2:1 n/n) ve Ag-PANI4 (AgNO₃/anilin 4:1 n/n) nanokompozitlerinin UV-görünür bölge spektrumları

Şekil 4.83’de saf PANI, Ag-PANI2 (AgNO₃/anilin 2:1 n/n) ve Ag-PANI4 (AgNO₃/anilin 4:1 n/n) nanokompozitlerinin FTIR spektrumları verilmiştir. Kompozit örnekleri PANI-DBSA’ya ait olan tüm karakteristik pikleri taşıdıkları için polimerleşmenin başarı ile gerçekleştiği gözlenmiştir.



Şekil 4.83 PANI-DBSA, Ag-PANI2 (AgNO₃/anilin 2:1 n/n) ve Ag-PANI4 (AgNO₃/anilin 4:1 n/n) nanokompozitlerinin FTIR spektrumu

FTIR ve UV analizleri kompozit yapısındaki polimer kimyasal yapısının karakterizasyonu hakkında önemli fikirler vermişken Ag nanotanecekleri ve bu nanotaneceklerin polimer yapısı ile etkileşimi hakkında yetersiz kalmaktadır. Bu karakterizasyonu gerçekleştirmek adına TEM gibi görüntüleme teknikleri uygulanmıştır. Şekil 4.84’de Ag-PANI4 nanokompozitinin TEM görüntüleri verilmiştir. TEM görüntüleri polimer yapısının 15- 40 nm çaplı küresel Ag nanotanecekleri ve bu küçük boyutlu nanotaneceklerin biraraya gelmesi ile oluşan daha büyük Ag nanotanecek öbeklerini bünyesinde barındırdığını göstermektedir. Yukarıda ifade edildiği gibi PANI-Au nanokompoziti anilin monomeri için oksidasyon ajanı olan HAuCl_4 tuzunun indirgenmesi ve anilin oksidasyonu ile polimerizasyonun gerçekleşmesi ile oluşmaktadır. Bir başka deyişle nanotanecek oluşum prosesi ve polimerizasyon prosesi birbirlerine bağımlı ve birarada gerçekleşen proseslerdir, yani polimer matrisinin oluşumu metal nanotaneceklerin oluşumu ile aynı anda gerçekleşmektedir. Bu durum düşük tanecik boyut dağılımına sahip Au nanotaneceklerinin tamamen homojen bir şekilde polimer matrisine yerleşmesi ile sonuçlanmıştır. Diğer taraftan, Ag-PANI nanokompozitinde AgNO_3 esas oksidasyon ajanı olmayıp ana oksidasyon ajanı yani polimerizasyon prosesinin başlatıcısı APS’dir. APS’nin çok güçlü bir oksidasyon ajanı olması polimerizasyon prosesini oldukça hızlandırmaktadır. Bir başka deyişle PANI-Ag nanokompozitinin sentezlenmesinde Ag nanotanecekleri polimer matrisinin belli bir büyüklüğe ulaşmasının ardından oluşmaya başlamaktadır. Başlangıç polimerizasyon hızının, Ag nanotanecek oluşum hızından daha hızlı olması, metal nanotaneceklerin polimer matrisinin dış kısımlarında yer almalarını sağlar. Böylece bu bölgelerdeki yüksek AgNO_3 derişimi daha az nanotanecek çekirdeklenme noktasından daha az nanotanecek oluşması ve oluşan bu nanotaneceklerin biraraya gelmesi ile daha geniş tanecik boyut dağılımına sahip nanotaneceklerin sentezlenmesine neden olmaktadır

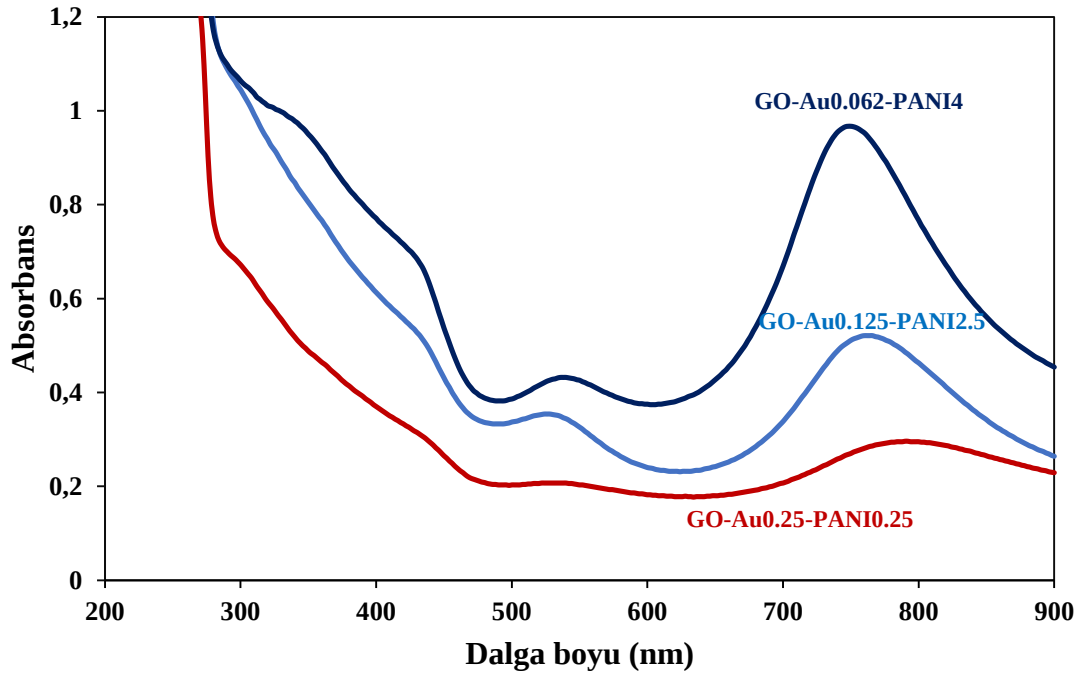


Şekil 4.84 Ag-PANI4 nanokompozitinin TEM görüntüleri

4.9 Grafen Oksit-Au- Polianilin Nanokompozitin Sentezi

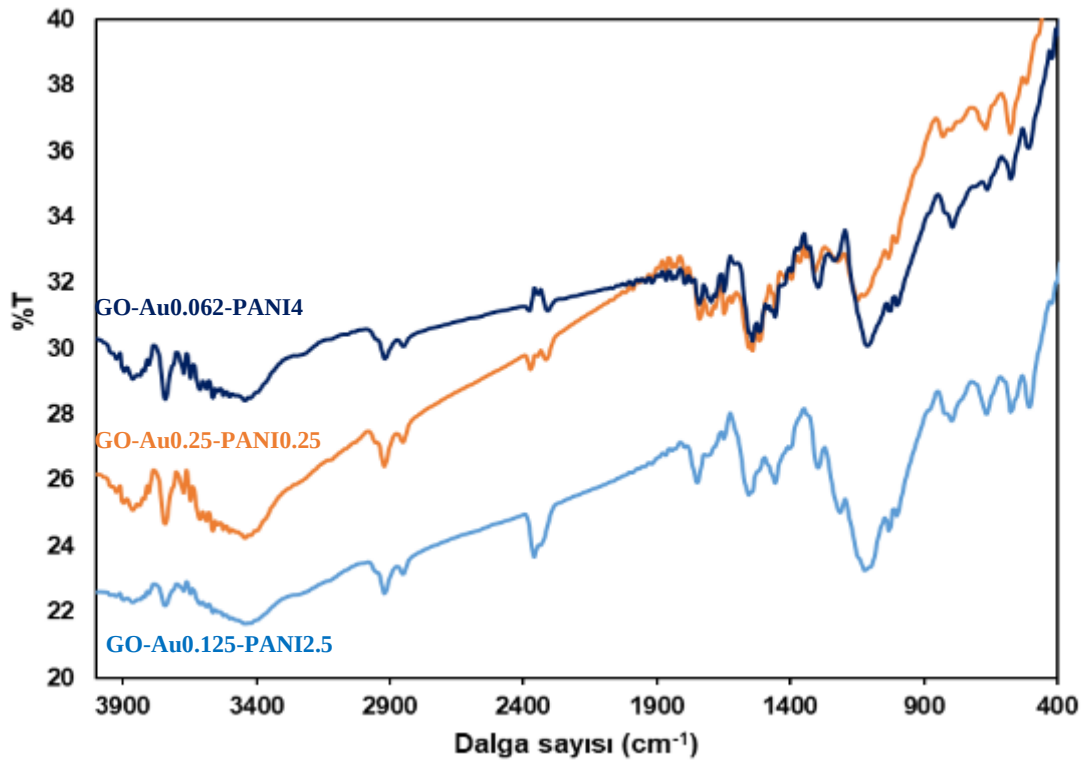
Grafen Oksit-Au-Polianilin üç bileşenli nanokompoziti literatürde ilk kez Polianilin-Au nanokompozitinin sentezinde olduğu gibi DBSA varlığında herhangi bir oksidasyon ajanı kullanılmadan sentezlenmiştir. Çalışmanın bu kısmında HAuCl_4 , DBSA varlığında anilinin GO nanotabakalarının yüzeylerinde polimerizasyonu için oksidasyon ajanı olarak kullanılmıştır.

Şekil 4.85’de GO-Au-PANI örneklerine ait UV-görünür bölge spektrumları verilmiştir. Farklı bileşimlere sahip GO-Au-PANI nanokompozitleri, PANI-Au nanokompoziti örneklerinde olduğu gibi polimerin karakteristik absorpsiyon bandlarını korumakla birlikte, her üç örnekte Au nanotaneciklerine özgü SPR bandına da sahiptir. Bu durum polimer zincirleri arasında Au nanotaneciklerinin başarıyla sentezlendiğini göstermektedir. Burada göze çarpan bir başka konu uygulanan bağımsız değişkenlere bağlı olarak kompozit örneklerinin UV spektrumlarındaki farklılıklardır. Örneğin $\text{HAuCl}_4/\text{anilin}$ oranının azalması sonucunda tepkime ortamındaki metal tuzu derişiminin de azalmasına bağlı olarak Au nanotaneciklerinin SPR bandının zayıfladığı gözlenmektedir. Ayrıca anilin/GO oranının artması ile tepkime ortamındaki monomer derişiminin artmasına bağlı olarak PANI piklerinin absorbans değerlerinin arttığı ve piklerin daha belirgin hale geldiği gözlenmektedir. Bu durum monomer derişiminin artması ile GO yüzeyini kaplayan polimer tabakası kalınlığının arttığının göstergesidir.



Şekil 4.85 GO-Au0.125-PANI2.5 (anilin/GO (mg anilin/ mg GO 2.5:1) ; $\text{HAuCl}_4/\text{anilin}$ (mol $\text{HAuCl}_4/\text{mol anilin}$ 1:8)), GO-Au0.25-PANI0.25 (anilin/GO (mg anilin/ mg GO 1:4) ; $\text{HAuCl}_4/\text{anilin}$ (mol $\text{HAuCl}_4/\text{mol anilin}$ 1:4)) GO-Au0.062-PANI4 ((anilin/GO (mg anilin/ mg GO 4:1) ; $\text{HAuCl}_4/\text{anilin}$ (mol $\text{HAuCl}_4/\text{mol anilin}$ 1:16)) nanokompozit örneklerinin UV-görünür bölge spektrumları

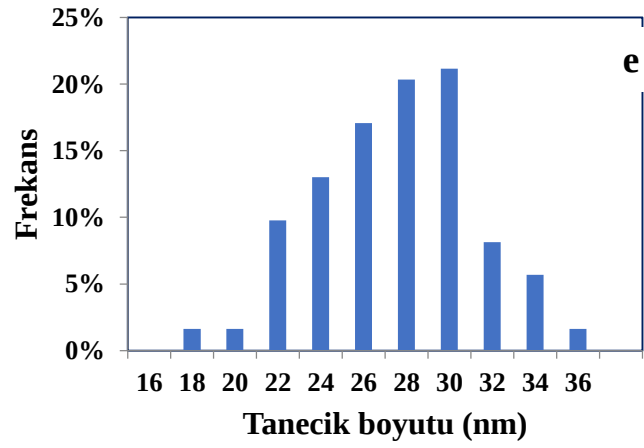
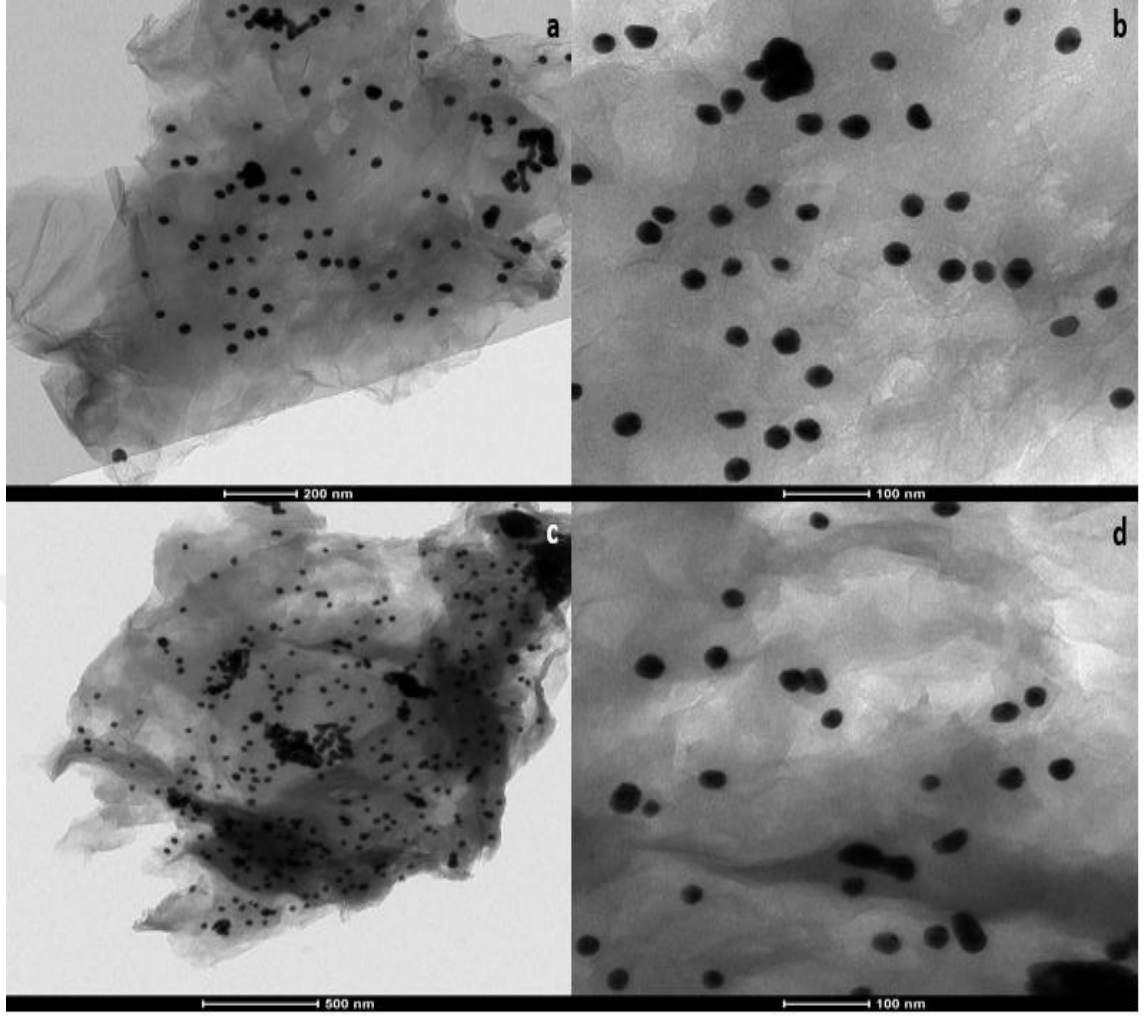
Şekil 4.86’da GO-Au-PANI örneklerine ait FTIR spektrumu verilmiştir. GO-PANI nanokompozitinde olduğu gibi GO-Au-PANI nanokompozit örneklerinin polimerin karakteristik pikleri ile birlikte GO’ya ait O-H gerilme titreşimlerini, C=O gerilme titreşimini ve grafen oksit tabakaları üzerindeki oksidasyona uğramamış düzlemsel C-C titreşimi gibi pikleri içermesi polimerizasyonun GO yüzeyinde başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir.



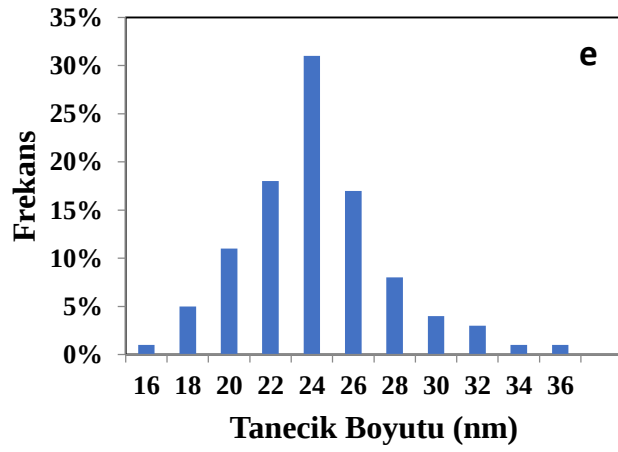
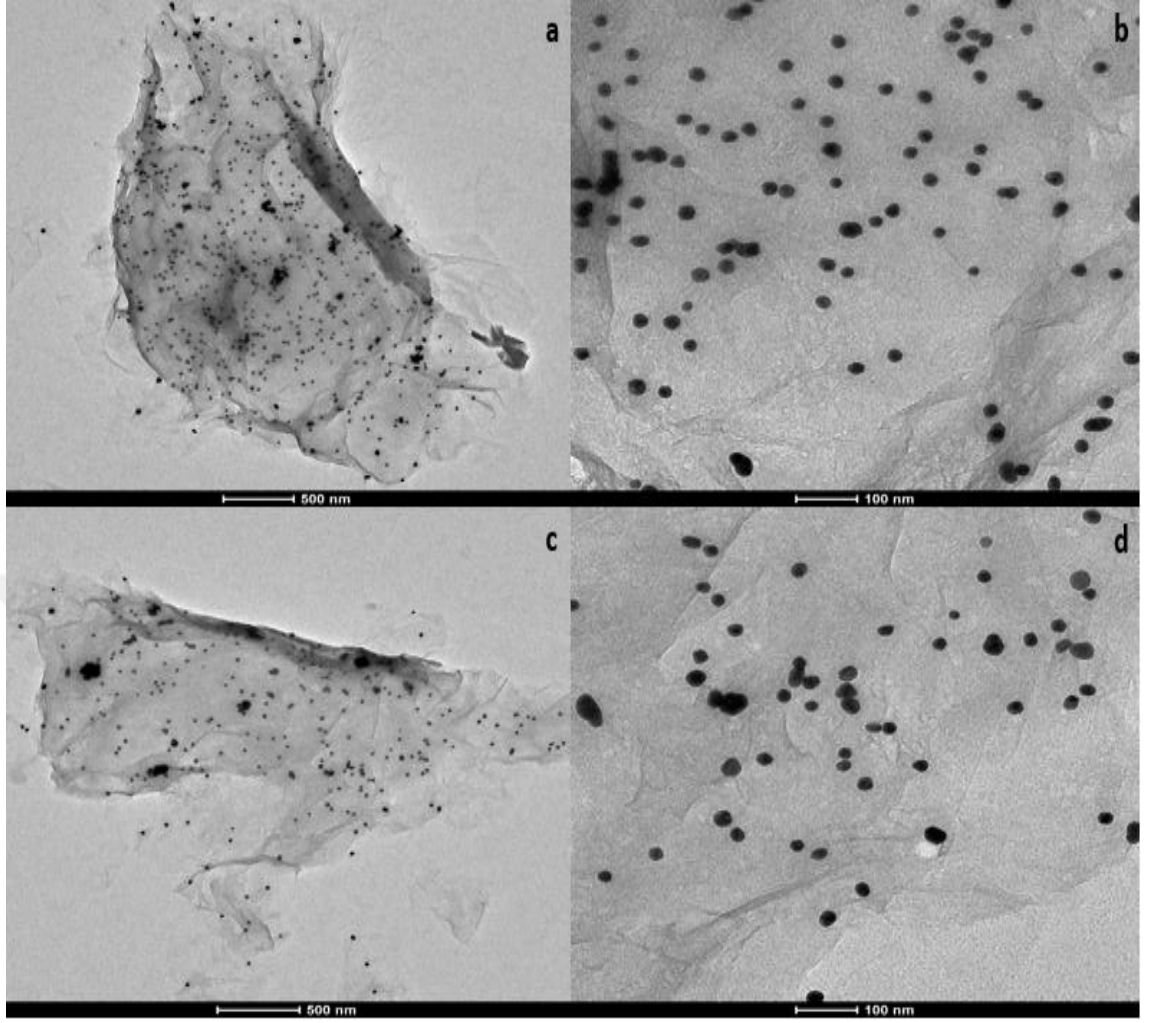
Şekil 4.86 GO-Au0.125-PANI2.5 (anilin/GO (mg anilin/ mg GO 2.5:1) ; H_{AuCl₄}/anilin (mol H_{AuCl₄}/ mol anilin 1:8)), GO-Au0.25-PANI0.25 (anilin/GO (mg anilin/ mg GO 1:4) ; H_{AuCl₄}/anilin (mol H_{AuCl₄}/ mol anilin 1:4)) GO-Au0.062-PANI4 ((anilin/GO (mg anilin/ mg GO 4:1) ; H_{AuCl₄}/anilin (mol H_{AuCl₄}/ mol anilin 1:16)) nanokompozit örneklerinin FTIR spektrumları

Şekil 4.87 a-d’de GO-Au0.062-PANI4 nanokompozit örneğinin TEM görüntüleri verilmiştir. GO-PANI örneklerine benzer şekilde GO nanotabakalarının polimer tarafından etkin bir şekilde kaplandığı gözlenmektedir. Ayrıca Au-PANI nanokompozitinde olduğu gibi polimerizasyon ve metal nanotanecek oluşum prosesinin eş anlı olarak gerçekleşmesi ile 18-36 nm boyuta sahip Au nanotaneceklerin polimer matrisi içerisinde gömülü halde bulundukları görülmektedir. Bunun temel nedeni kullanılan metal tuzu miktarının, rGO-Ag sentezinde de olduğu gibi (Şekil 4.68) GO’e

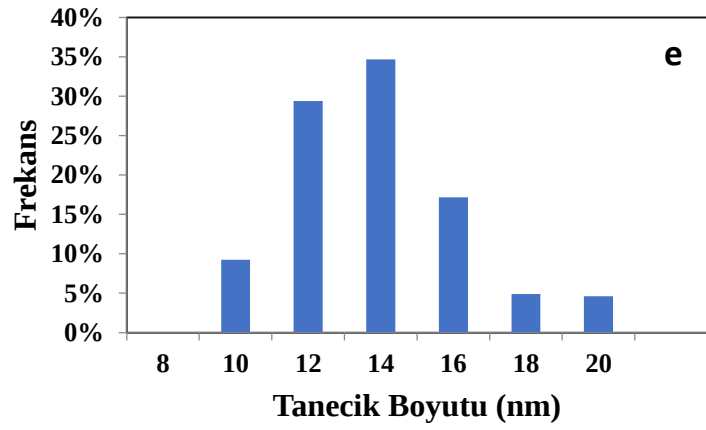
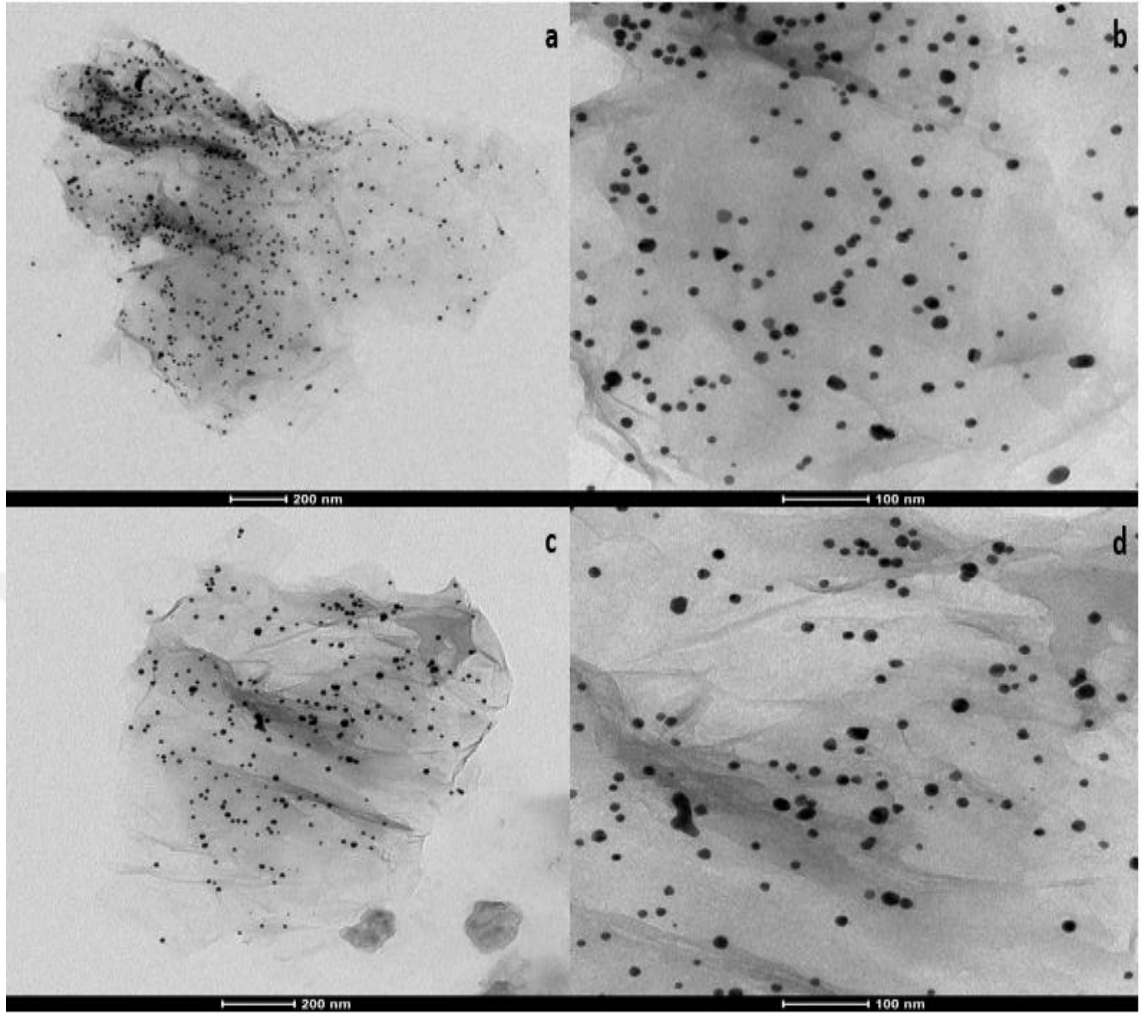
göre yüksekliğidir (mg GO/mg H_{Au}Cl₄ ~1). Bununla birlikte polimer matrisinde Au nanotaneciklerinin oluşturduğu yerel agglomerasyonlara da rastlanmaktadır. Monomer miktarının önemli ölçüde azaldığı GO-Au0.25-PANI0.25 nanokompozitinde (anilin/GO mg anilin/ mg GO 1:4) ise polimerin kaplama kalınlığının önemli ölçüde azaldığı ve hatta GO tabakaları yüzeylerindeki kırıklıkların belirgin hale geldiği görölmektedir (şekil 4.88 a-e). Ayrıca H_{Au}Cl₄ derişiminin de azalması ile tanecik boyut dağılımında büyük bir değişim olmazken (18-32 nm) GO-Au0.062-PANI4 örneğinde gözlenen Au nanotaneciklerinin yerel agglomerasyon probleminin giderildiği ve metal nanotaneciklerin polimer yüzeyini tek düze bir şekilde kapladıkları görölmektedir. GO-Au0.25-PANI0.25 örneğine benzer şekilde Au nanotaneciklerince tek düze bir şekilde kaplandığı gözlenmiştir. GO-Au0.25-PANI0.25 örneğine göre daha yüksek monomer derişimi ve GO ile karşılaştırıldığında düşük H_{Au}Cl₄ miktarı (mg GO/mg H_{Au}Cl₄ ~2.5) temel alınarak hazırlanan GO-Au0.125-PANI2.5 nanokompozitinde Au nanotaneciklerinin daha küçük tanecik boyutu ve daha dar tanecik boyut dağılımına (10-20 nm) sahip oldukları belirlenmiştir (şekil 4.89 a-e). Metal nanotaneciklerin tanecik boyutu ve tanecik boyut dağılımını üzerine metal tuzu derişiminin önemli etkisi vardır. Diğer taraftan tanecik boyutu ve boyut dağılımını belirleyen bir diğer önemli parametre H_{Au}Cl₄ için başlangıç indirgenme hızıdır. Başlangıç indirgenme hızının artışı nanotanecik oluşumu için başlangıç Au⁰ çekirdek sayısını arttıracadığı için daha fazla sayıda daha düşük boyut ve dar tanecik boyut dağılımına sahip nanotaneciklerin sentezlenmesine olanak tanımaktadır. TEM görüntülerinin diğer örneklere kıyasla GO-Au0.25-PANI2.5 nanokompozit yapısında daha fazla nanotanecik olduğunu göstermesi bu hipotezi desteklemektedir.



Şekil 4.87 a-d) GO-Au0.062-PANI4 ((anilin/GO (mg anilin/ mg GO 4:1) ; H_{AuCl₄}/anilin (mol H_{AuCl₄}/ mol anilin 1:16)) TEM görüntüleri e) tanecik boyut dağılımı



Şekil 4.88 a-d) GO-Au_{0.25}-PANI_{0.25} (anilin/GO (mg anilin/ mg GO 1:4) ; H_{AuCl₄}/anilin (mol H_{AuCl₄}/ mol anilin 1:4))TEM görüntüleri e) tanecik boyut dağılımı

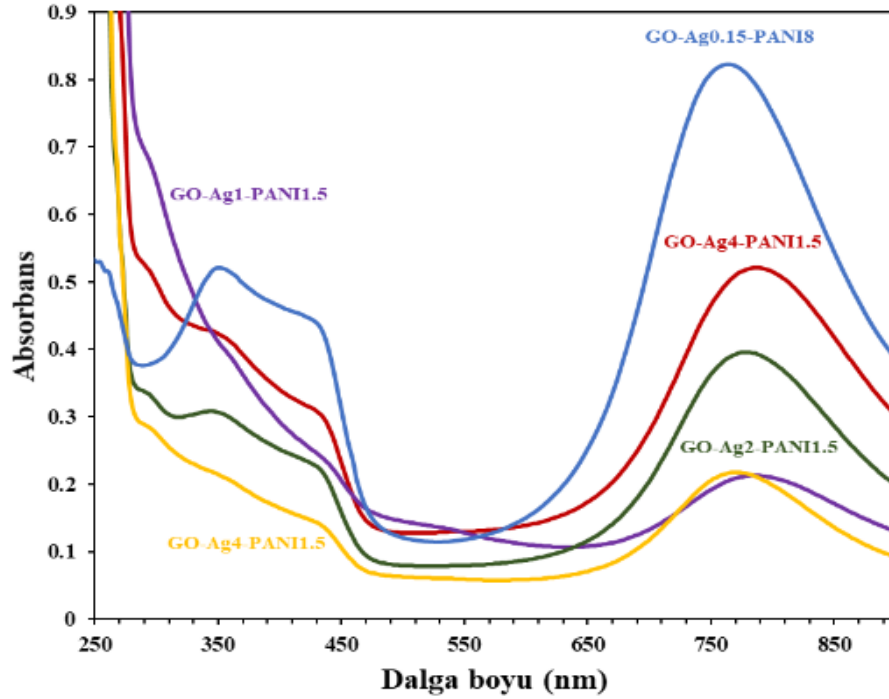


Şekil 4.89 a-d) GO-Au_{0.125}-PANI_{2.5} (anilin/GO (mg anilin/ mg GO 2.5:1) ; HAuCl₄/anilin (mol HAuCl₄/ mol anilin 1:8)) örneğinin TEM görüntüleri e) tanecik boyut dağılımı

4.10 Grafen Oksit-Ag- Polianilin Nanokompozitin Sentezi

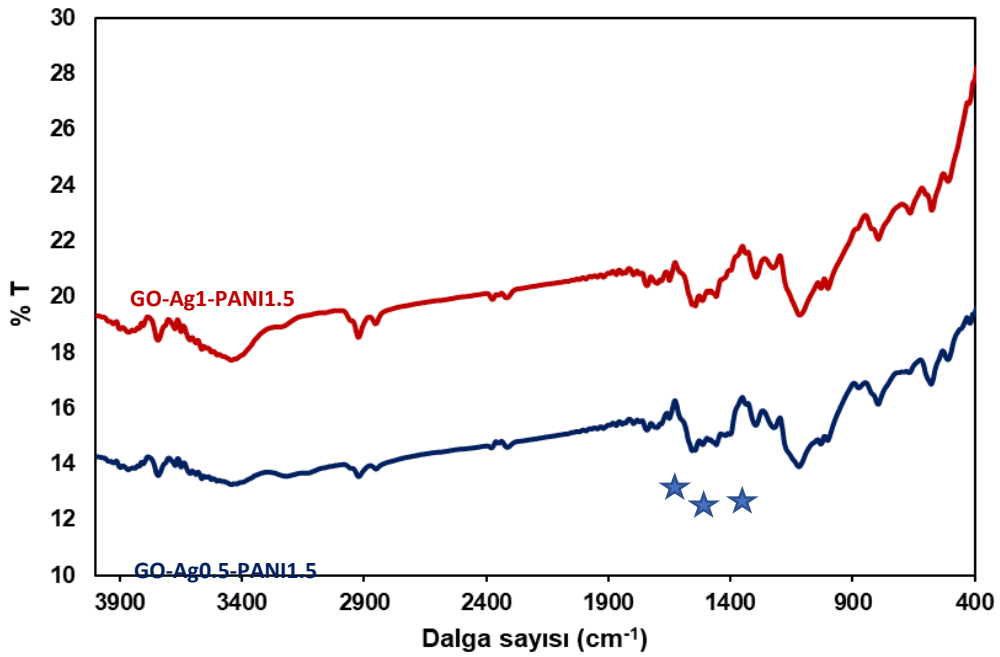
Tez çalışmasının bu basamağı, grafen oksit yüzeyi üzerinde anilin monomerinin polimerizasyonu ile üç bileşenli GO-Ag-PANI nanokompozitlerinin sentezlenmesini temel almaktadır. Bu basamakta da üç bileşenli bu nanokompozit yapılar, PANI-Ag nanokompozitine benzer şekilde, AgNO_3 'ün APS yanında yardımcı oksidasyon ajanı olarak kullanılması ile hazırlanmışlardır.

GO-Ag-PANI nanokompozitlerinin sentezlenmesinde AgNO_3 derişiminin nanokompozitin kimyasal ve morfolojik yapısı üzerine etkileri incelenmiştir. Şekil 4.90'da GO-Ag-PANI nanokompozitlerinin UV spektrumları verilmiştir. Buna göre PANI ve GO-PANI nanokompozitlerinde olduğu gibi üç bileşenli nanokompozitlerin UV spektrumlarında da polimere ait her üç karakteristik pikin varlığı polimerizasyonun GO yüzeyinde başarıyla gerçekleştiği gözlenmektedir.



Şekil 4.90 GO-Ag0.5-PANI1.5 (GO/anilin (mg anilin/mg GO 1.5:1); AgNO_3 /anilin (mol AgNO_3 / mol anilin 0.5:1)), GO-Ag1-PANI1.5 (GO/anilin (mg anilin/mg GO 1:1); AgNO_3 /anilin (mol AgNO_3 / mol anilin 0.5:1)), GO-Ag2-PANI1.5 (GO/anilin (mg anilin/mg GO 1.5:1); AgNO_3 /anilin (mol AgNO_3 / mol anilin 2:1)), GO-Ag4-PANI1.5 (GO/anilin (mg anilin/mg GO 1.5:1); AgNO_3 /anilin (mol AgNO_3 / mol anilin 4:1)) ve GO-Ag0.125-PANI8 (GO/anilin (mg anilin/mg GO 8:1); AgNO_3 /anilin (mol AgNO_3 / mol anilin 0.125:1)) nanokompozit örneklerinin UV- spektrumları

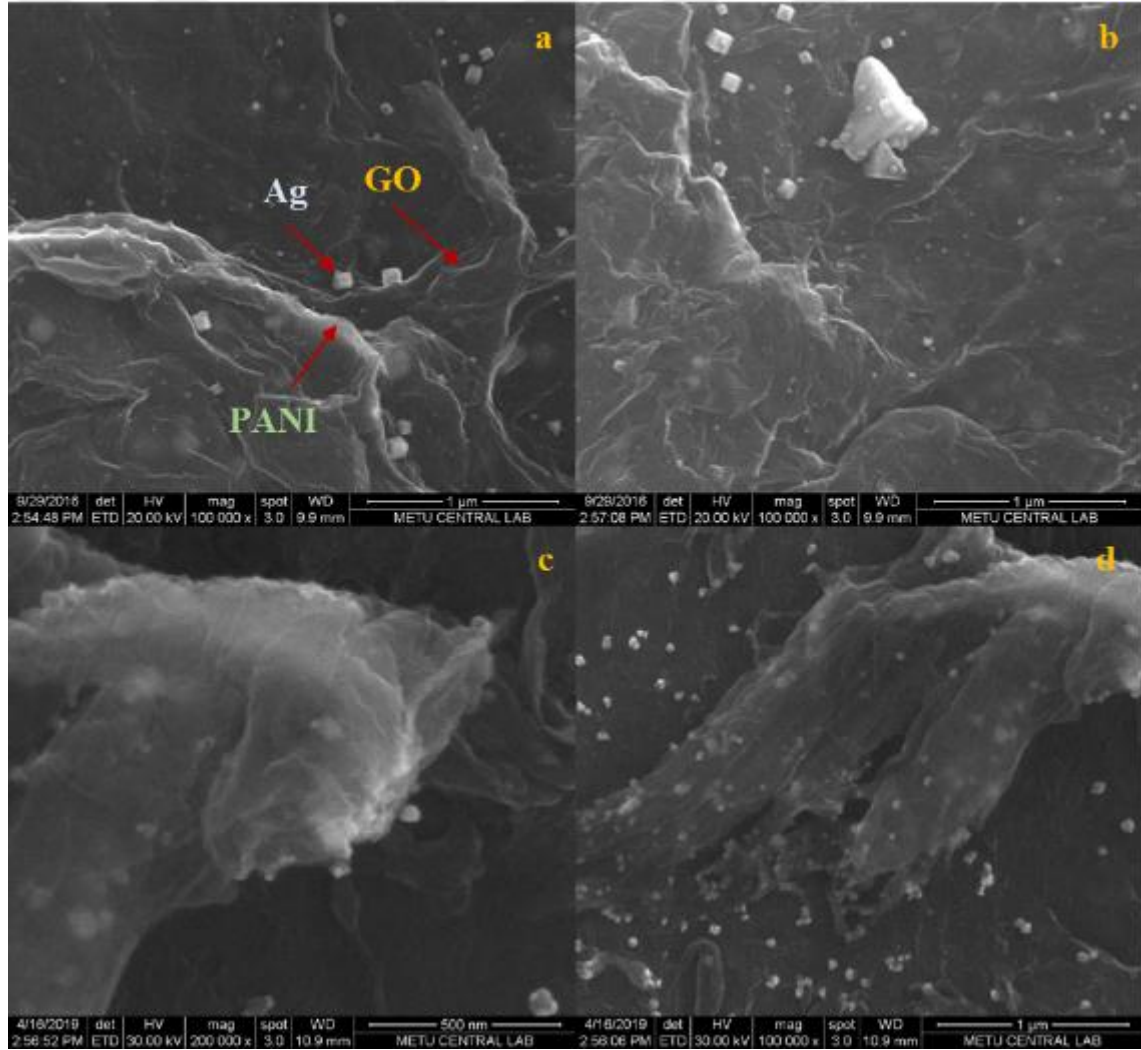
Şekil 4.91’de GO-Ag-PANI nanokompozitlerinin FTIR spektrumları verilmiştir. APS’nin ana oksidasyon ajanı AgNO_3 ’ün ise yardımcı oksidasyon ajanı olarak kullanıldığı bu yöntemde sentezlenen nanokompozit örneklerinin polimere ait olan karakteristik pikler ile birlikte GO-PANI örneğinde olduğu gibi (Şekil 4.73), GO’ya ait O-H gerilme titreşimlerini, C=O gerilme titreşimini ve grafen oksit tabakaları üzerindeki oksidasyona uğramamış düzlemsel C-C titreşimi gibi pikleri içermesi polimerizasyonun GO yüzeyinde başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 4.91 GO-Ag0.5-PANI1.5 (II) (GO/anilin (mg anilin/mg GO 1.5:1); AgNO_3 /anilin (mol AgNO_3 / mol anilin 0.5:1)), GO-Ag1-PANI1.5) (GO/anilin (mg anilin/mg GO 1:1); AgNO_3 /anilin (mol AgNO_3 / mol anilin 0.5:1)) nanokompozit örneklerinin FTIR spektrumu

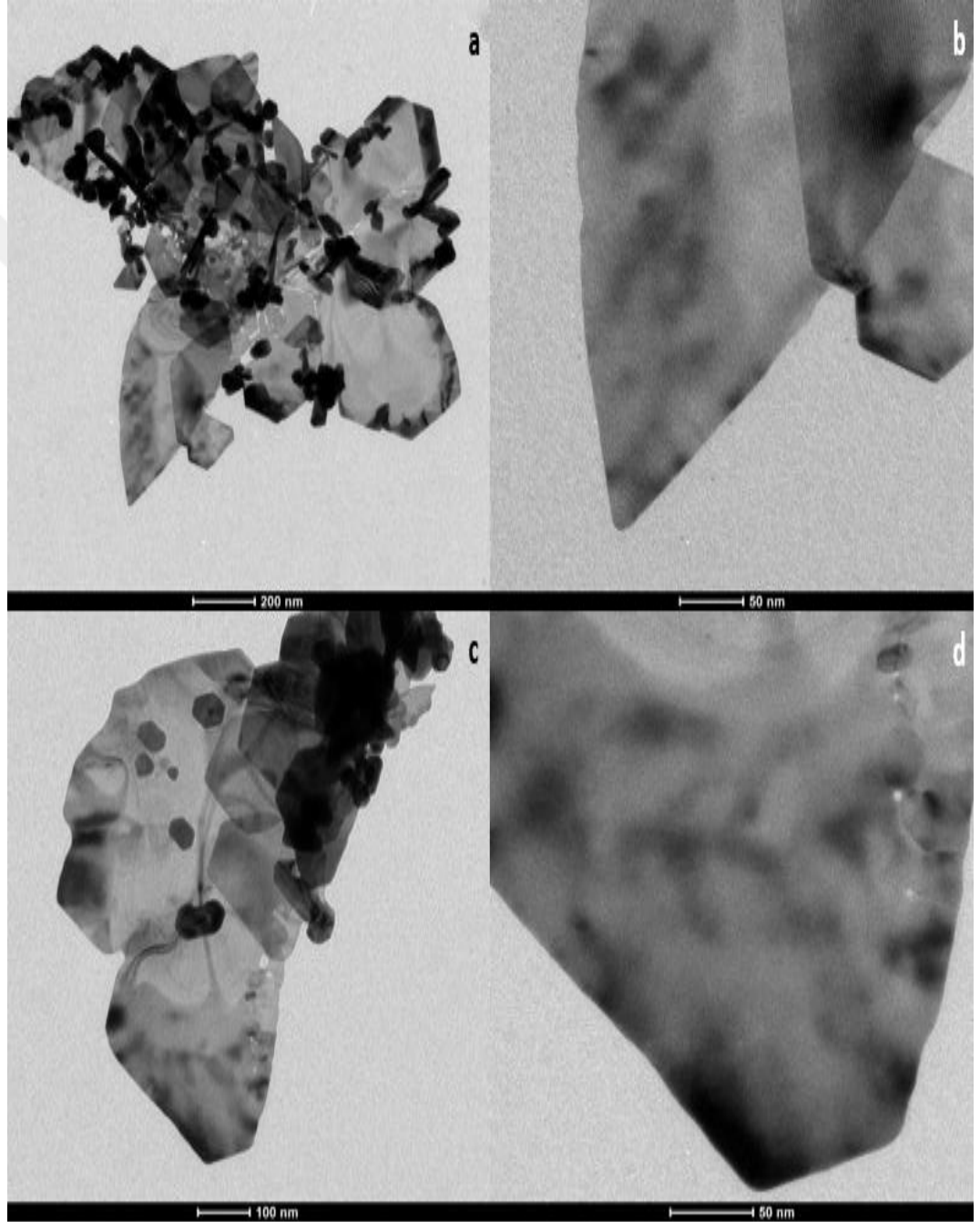
Şekil 4.92’de yüksek AgNO_3 miktarı ile hazırlanan GO-Ag4-PANI1.5 ve yüksek anilin monomeri kullanılarak hazırlanan GO-Ag0.15-PANI8 nanokompozitlerinin SEM görüntüleri verilmiştir. Yüksek AgNO_3 /anilin oranı ile hazırlanmış olan GO-Ag4-PANI1.5 nanokompozitinde GO nanotabakalarının, ince PANI polimerik yapısı ile kaplandığı, ayrıca geniş tanecik boyut dağılımına sahip olan Ag nanoküp ve nanopiramit yapılarının kompozit yapısında bulunduğu saptanmıştır. Diğer taraftan anilin miktarının artması ile GO yüzeyini kaplayan PANI polimerik yapısının kalınlığı artmışken, nanokompozit yapısındaki Ag nanotaneciklerinin tanecik boyutunun önemli ölçüde küçüldüğü, kompozit yapısında 20-40 nm tanecik boyut dağılımına sahip olan

Ag nanotaneceklerinin başarıyla sentezlendiği saptanmıştır. Ag nanotaneceklerinin sentezlenmesinde, AgNO_3 iyonlarının indirgenmesi konusundaki indirgeyici ajan anilin monomeri ve polimerizasyon sürecinde oluşan PANI polimerik zincirleridir. Anilin monomeri miktarının düşük olduğu GO-Ag4-PANI1.5 kompozitinde, indirgeyici derişimi kısıtlı seviyede kaldığı için nanotanecek sentezinde daha az çekirdek oluşmuş ve buna bağlı olarak büyük tanecik boyutu ve geniş tanecik boyut dağılımına sahip Ag nanoyapıları elde edilmiştir. Anilin monomeri miktarının yüksek olduğu GO-Ag0.15-PANI8 kompozitinde ise yüksek indirgeyici ajan miktarı nanotanecek oluşum prosesinde daha çok çekirdek sağladığı için, küçük tanecik boyutu ve dar tanecik boyut dağılımına sahip olan Ag nanotanecekleri elde edilmiştir.



Şekil 4.92 a,b) GO-Ag4-PANI1.5 (GO/anilin (mg anilin/mg GO 1.5:1); AgNO_3 /anilin (mol AgNO_3 / mol anilin 4:1)) ve c,d) GO-Ag0.15-PANI8 (GO/anilin (mg anilin/mg GO 8:1); AgNO_3 /anilin (mol AgNO_3 / mol anilin 0.15:1)) nanokompozit örneklerinin SEM görüntüleri

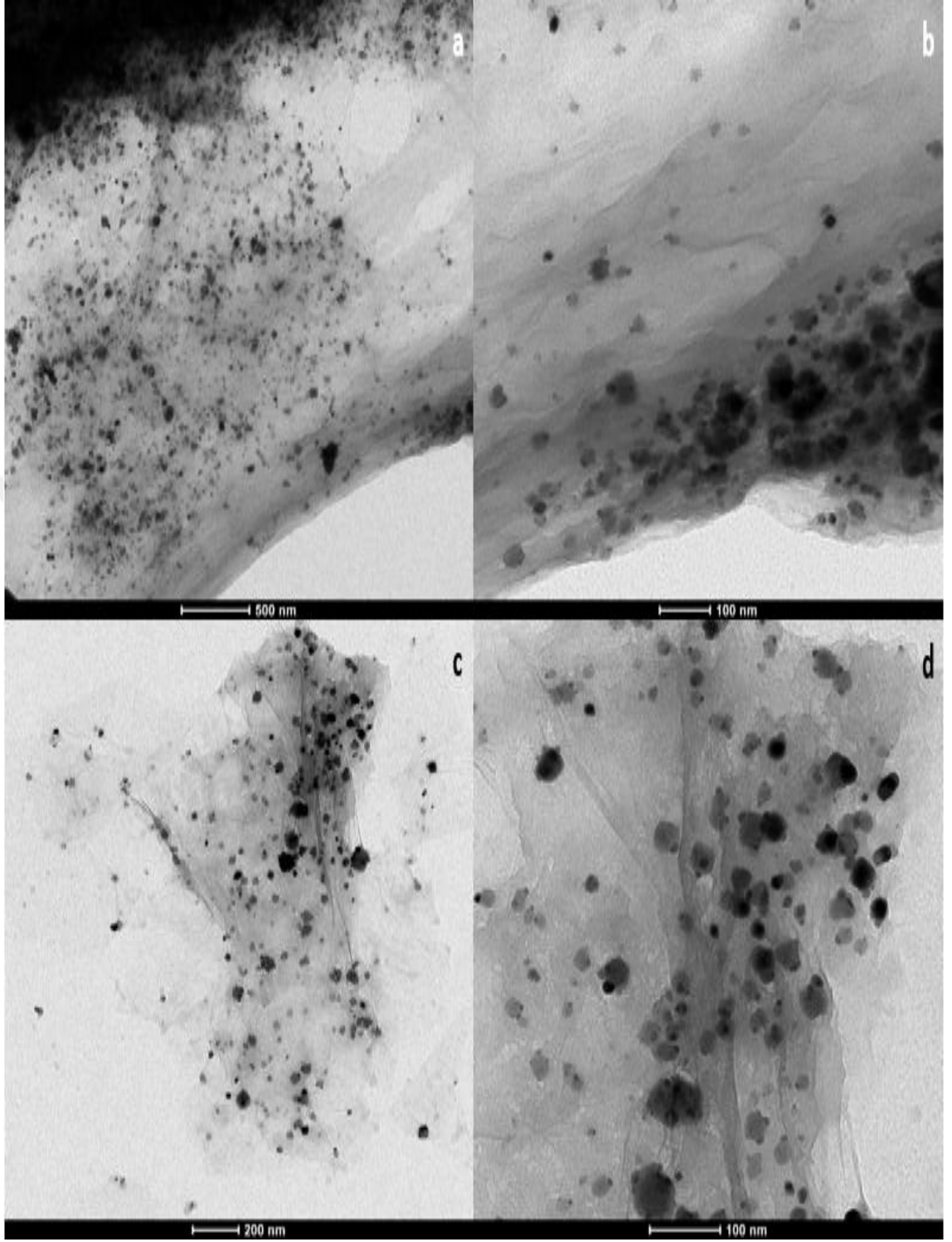
Şekil 4.93’de GO-Ag4-PANI1.5 örneğinin TEM görüntüleri verilmiştir. Bu görüntüler ışığında, SEM görüntüleri ile de uyumlu olarak GO nanotabakalarının polimer tarafından tek düze bir şekilde ince bir tabaka halinde kaplandığı gözlenmektedir. Ayrıca bu katmanlar üzerinde sentezlenmiş olan oldukça büyük tanecik boyutuna sahip olan Ag nanoyapılarının polimer matrisi ile etkileşim halinde bulunduğu belirlenmiştir.



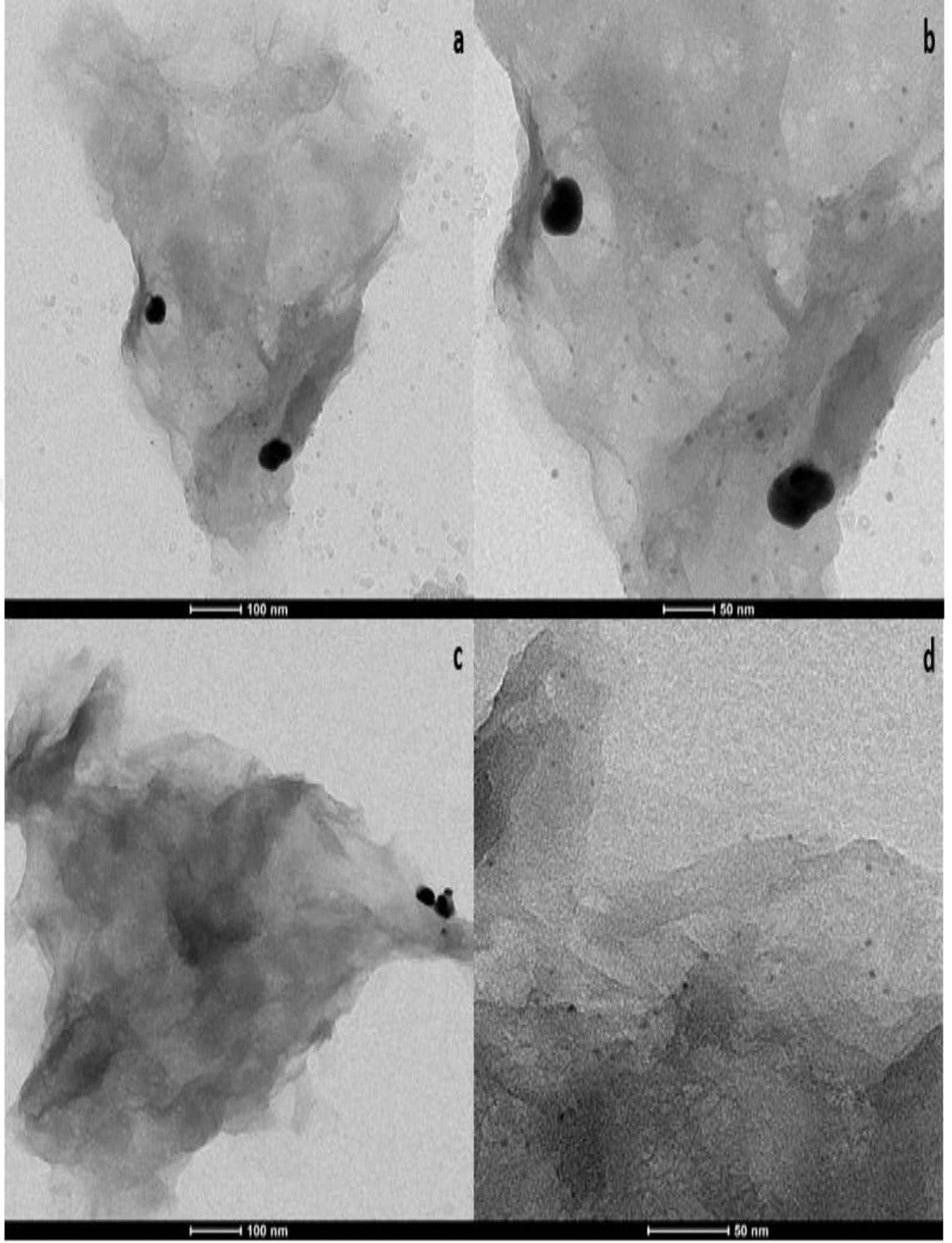
Şekil 4.93 GO-Ag4-PANI1.5 (GO/anilin (mg anilin/mg GO 1.5:1); AgNO₃/anilin (mol AgNO₃/ mol anilin 4:1) nanokompozitinin TEM görüntüleri

AgNO₃ miktarı daha düşük olan GO-Ag1-PANI1.5 nanokompozitine ait TEM görüntüleri Şekil 4.94’de verilmiştir. Nanokompozit yapısı GO-Ag4-PANI1.5 örneği ile karşılaştırıldığında daha düşük tanecik boyutu ve boyut dağılımına sahip olan Ag nanotaneciklerinin polimer matrisinin her tarafında homojen şekilde dağıldığı gözlenmektedir. Bu durum iki temel nedenden kaynaklanmaktadır. Nanotanecik boyutunun GO-Ag4-PANI1.5 örneğinde olduğu kadar büyük boyutlara ulaşamaması metal tuzu miktarının tanecik büyümesini sınırlamasından ve nanotanecik sayısının GO-Ag4-PANI1.5 örneğine göre çok daha fazla sayıda olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca GO yüzeyinin polimer tarafından homojen bir şekilde kaplanması Ag nanotaneciklerin oluşumu için çok sayıda çekirdekleşme merkezi oluşturmuştur. Bu da hem nanotanecik sayısının artışı sağlamış hem de taneciklerin GO-Ag4-PANI1.5 ve Ag-PANI4 nanokompozitlerinin aksine tüm polimer matrisinde homojen dağılımını sağlamıştır.

Şekil 4.95’de AgNO₃ miktarı daha da azaltılarak sentezlenmiş olan GO-Ag0.5-PANI1.5 (mol AgNO₃/ mol anilin 0.5:1) nanokompozitinin TEM görüntüleri verilmiştir. Elde edilen görüntüler yukarıda ifade edilen yoruma da uyumlu olarak, daha küçük boyutlu Ag nanotaneciklerinin GO yüzeyini tek düze olarak kaplayan polimer matrisi içerisinde homojen bir şekilde dağıldığını göstermektedir. Bunun dışında nanotaneciklerin az sayıda büyük boyutlu nanotaneciğin dışında ağırlıkla çok küçük boyutlu ve neredeyse tek düze bir tanecik boyut dağılımına sahip oldukları saptanmıştır. Bu koşullar altında hazırlanmış nanokompozit yapıda Ag nanotanecikler eşine ender rastlanan düşük boyut ve tanecik boyut dağılımına sahiptirler. Bu çap ve boyut dağılımına sahip Ag nanotanecikler 0 boyutlu kuantum noktalar olarak ifade edilebilirler.



Şekil 4.94 GO-Ag1-PANI1.5 (GO/anilin (mg anilin/mg GO 1.5:1); AgNO₃/anilin (mol AgNO₃/ mol anilin 4:1) nanokompozitinin TEM görüntüleri

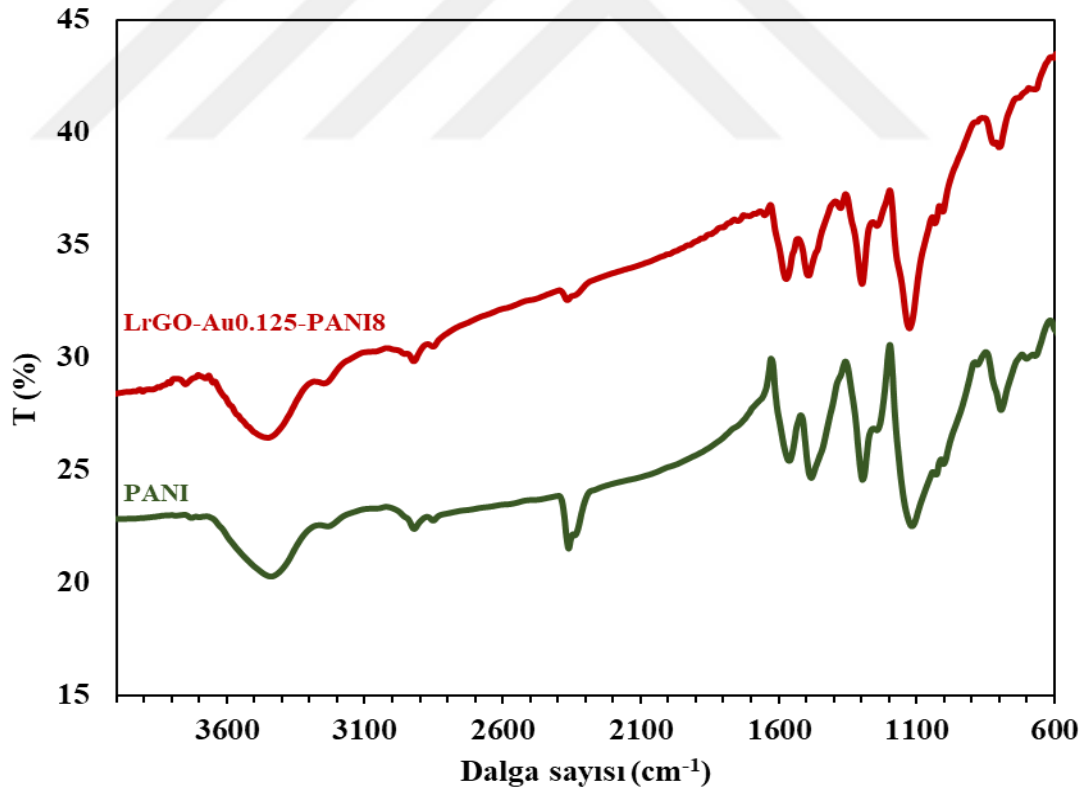


Şekil 4.95 GO-Ag0.5-PANI1.5 (GO/anilin (mg anilin/mg GO 1.5:1); AgNO₃/anilin (mol AgNO₃/ mol anilin 4:1) nanokompozitinin TEM görüntüleri

4.11 Grafen-Au-Polianilin Nanokompozitinin Sentezi

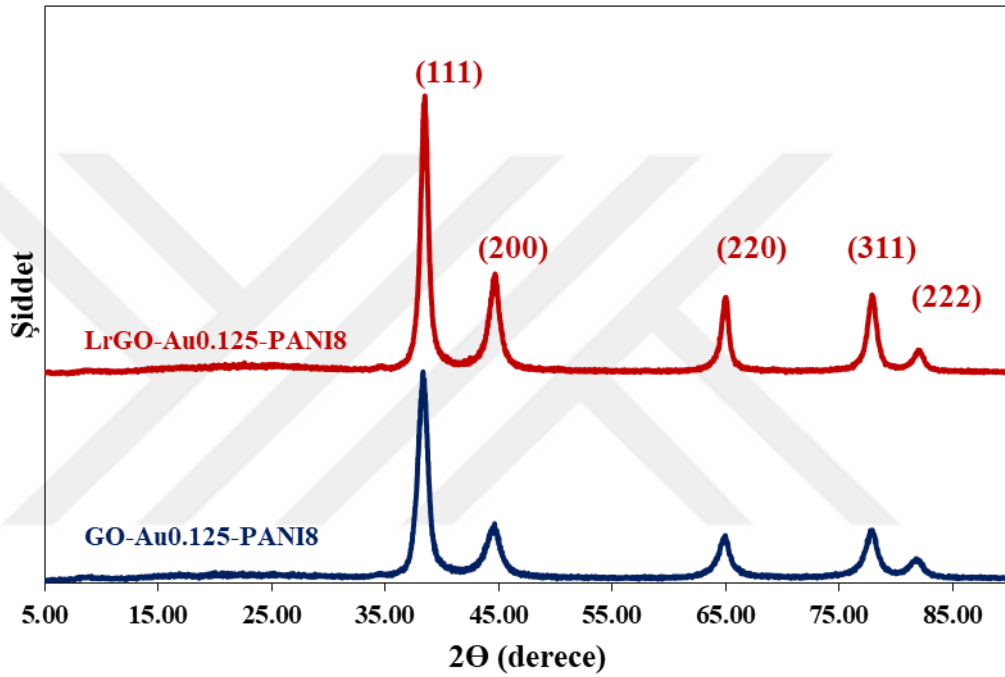
Grafen-Au-PANI üç bileşenli nanokompozitinin sentezi GO-Au-PANI kompozitinde olduğu gibi liken özütü ile indirgenmiş grafen oksit (LrGO) yüzeyinde, DBSA varlığında herhangi bir oksidasyon ajanı kullanılmadan sentezlenmiştir. LrGO yüzeyinde anilin monomerinin HAuCl_4 tarafından oksidasyonu ile LrGO-Au-PANI üç bileşenli nanokompozitinin sentezi literatürde ilk kez gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.96’da PANI ve LrGO-Au0.125-PANI8 nanokompozitinin FTIR spektrumu verilmiştir. Au-PANI ve GO-Au-PANI nanokompozitlerine benzer şekilde, tez çalışması kapsamında özgün bir yaklaşımla ilk kez hazırlanmış LrGO-Au0.125-PANI8 nanokompozitinin PANI’e ait tüm karakteristik bandlara sahip olması, LrGO yüzeyinin PANI tarafından başarıyla sentezlendiğini ortaya koymaktadır.



Şekil 4.96 PANI ve LrGO-Au0.125-PANI8 (anilin/LrGO (mg anilin/ mg LrGO 8:1) ; HAuCl_4 /anilin (mol HAuCl_4 / mol anilin 1:8)) nanokompozitinin FTIR spektrumu

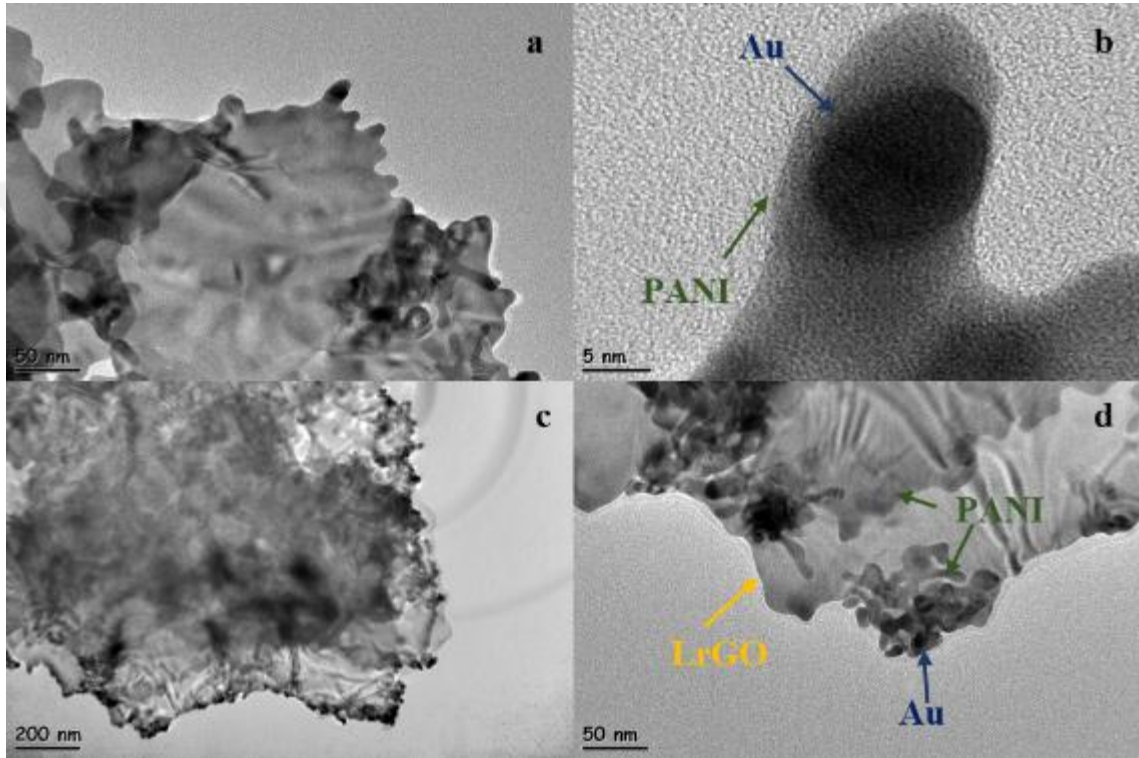
Şekil 4.97’de LrGO-Au_{0.125}-PANI8 ve aynı sentez koşullarında hazırlanmış olan GO-Au_{0.125}-PANI8 nanokompozitlerinin XRD kırınım desenleri verilmiştir. Hem LrGO hem de GO temelli nanokompozitin kırınım desenlerinde Au nanotaneceklerine ait (111), (200), (220), (311) ve (222) kristal düzlemlerine karşılık gelen piklerin varlığı nanokompozit yapısında Au nanotaneceklerinin bulunduğuna yönelik önemli bir bulgudur.



Şekil 4.97 LrGO-Au_{0.125}-PANI8 anilin/LrGO (mg anilin/ mg LrGO 8:1) ; H₂AuCl₄/anilin (mol H₂AuCl₄/ mol anilin 1:8)) ve GO-Au_{0.125}-PANI8 anilin/GO (mg anilin/ mg GO 8:1) ; H₂AuCl₄/anilin (mol H₂AuCl₄/ mol anilin 1:8)) nanokompozitlerinin XRD kırınım desenleri

Şekil 4.98’de LrGO-Au_{0.125}-PANI8 nanokompozitinin HR-TEM görüntüleri verilmiştir. HR-TEM görüntüleri, LrGO nanotabakalarının yüzeylerinin ultra ince PANI polimerik filmi tarafından etkin bir şekilde kaplandığını ortaya koymaktadır. Ayrıca, nanokompozit yapısı içerisinde 5-20 nm tanecik boyut dağılımına sahip olan Au nanotaneceklerinin özellikle polimerik yapı tarafından tamamen kaplanmış halde oldukları belirlenmiştir (Şekil 4.98-b). LrGO-Au-PANI nanokompozitinin kimyasal ve morfolojik karakterizasyonuna yönelik çalışmalar, hazırlanan nanokompozitlerin benzer polimer temelli nanokompozitler ile karşılaştırıldığında, örneklerin DBSA katkılayıcı ve stabilizör ajanının yardımıyla yüksek dağılıbilirlik ve işlenebilirlik özeliğine sahip olan

ultra ince nanofilmler olduklarını göstermektedir. Ayrıca HAuCl_4 'ün PANI polimerizasyonu için oksidasyon ajanı olarak kullanılması ile Au-PANI, GO-Au-PANI ve LrGO-Au-PANI nanokompozitlerinde Au nanotaneceklerinin PANI ile tamamen kaplandığı gözlenmiştir. Bu durum süperkapasitörler gibi elektrokimyasal uygulamalar için önemli bir faktör olan kompozit bileşenleri arasında kuvvetli etkileşim kurulması kriterinin bu kompozitler için başarıldığını göstermektedir.



Şekil 4.98 LrGO-Au_{0.125}-PANI₈ anilin/LrGO (mg anilin/ mg LrGO 8:1) ; HAuCl_4 /anilin (mol HAuCl_4 / mol anilin 1:8)) nanokompozitinin HR-TEM görüntüleri

4.12 Grafen-Ag-Polianilin Nanokompozitinin Sentezi

Tez çalışması kapsamında Grafen-Ag-PANI üç bileşenli nanokompozitinin sentezi literatürde ilk kez, DBSA sulu çözeltisi ortamında, LrGO yüzeyinde APS'nin anilin monomeri için esas oksidasyon ajanı AgNO_3 'ün ise yardımcı oksidasyon ajanı olduğu yaklaşım uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

Grafen yüksek elektrik iletkenliği, geniş yüzey alanı ve üstün mekanik dayanım gibi elektrokimyasal uygulamalar için üstün özelliklere sahip olan önemli bir karbon nanomalzemedir. Polianilin, yüksek pseudokapasitans performansına sahip olan bir iletken polimerdir. Ag nanotanecikleri ise yüksek iletkenliği ile nanokompozit iletkenliğini daha üst seviyeye çıkarırken, indirgenme prosesi sonrasında grafen nanotabakalarının yeniden agglomerasyonu ile elektroaktif yüzey alanının azalmasının önüne geçmektedir. Bu çok bileşenli nanokompozit literatürde büyük ilgi gören eş anlı olarak hem elektriksel çift tabaka kapasitansı (EÇTK) hem de pseudokapasitans mekanizmalarına göre enerji depolama yeteneğine sahip olan süperkapasitör uygulaması için yüksek potansiyele sahip olan bir nanokompozittir. Bu nanokompozitin elektrokimyasal performansının en üst seviyeye çıkarılabilmesi adına tez kapsamında kompozit bileşenlerinin optimizasyonu çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon çalışmasının gerçekleştirilmesinde cevap yüzey yöntemi (RSM) ile Design Expert-6 yazılımı kullanılmıştır. Cevap yüzey yöntemi problemlerin analiz edilmesi ve modellenmesi için matematik ve istatistiksel yöntemlerden oluşur. Birden çok bağımsız değişkenin bir ya da daha çok yanıt değişkeni ile ilişkisi incelenir. Yöntemin temel mantığı, optimum yanıt alabilmek için özel tasarlanmış deney gruplarının belirlenmesidir. Yöntemin uygulanması için öncelikle bağımsız değişkenler, değişkenlerin hangi aralıklar arasında değişecekleri ve bu değişkenlerin etkisi sonucu incelenecek olan bağımlı değişken (cevap) belirlenir (Box, 1951; Montgomery, 2006). Tez kapsamında kompozitlerin elektrokimyasal performansına kompozit bileşenlerinin etkisinin incelendiği (RSM ile) bu çalışma yine literatürde ilk olma niteliğini taşımaktadır.

Kompozit bileşenlerinin optimizasyonu çalışmasında bağımsız değişkenler olarak nanokompoziti oluşturan bileşenlerin tepkime öncesi miktarları temel alınmıştır. Bu kapsamda bağımsız değişkenler başlangıç LrGO miktarı (mg LrGO), AgNO₃ miktarı (mg AgNO₃) ve monomer miktarı (mg anilin) olarak belirlenmiştir. Yanıt değişkeni ise nanokompozit örneklerinin 10 mV/s tarama hızı değeriindeki kapasitans değeri seçilmiştir.

Çalışma kapsamında bağımsız değişkenlerin hangi aralıklarda değişecekleri, gerçekleştirilen ön denemelerden yararlanılarak belirlenmiştir. Buna göre LrGO miktarı sentez parametresi için alt ve üst limitler 8-25 mg LrGO, AgNO₃ miktarı için 8-25 mg AgNO₃ iken anilin miktarı bağımsız değişkeni için bu değerler 120 - 400 mg anilin olarak seçilmiştir. Çizelge 4.3’de RSM çalışması için bağımsız değişkenlerin gerçek ve kodlanmış değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.3 Bağımsız değişkenlerin gerçek ve kodlanmış değerleri

Bağımsız Değişkenler		Kodlanmış		Gerçek	
Kodlanmış	Gerçek	Alt sınır	Üst sınır	Alt sınır	Üst sınır
A	rGO miktarı (mg rGO)	-1	1	8	25
B	AgNO ₃ miktarı (mg AgNO ₃)	-1	1	8	25
C	Anilin miktarı (mg anilin)	-1	1	120	400

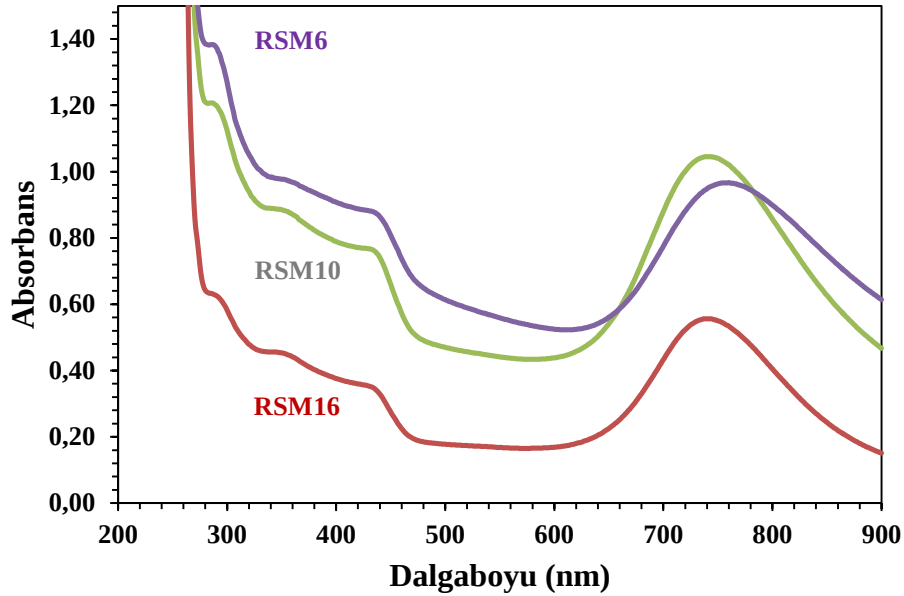
Design Expert-6 yazılımı kullanılarak üç bağımsız değişken için 2³ faktöriyel merkezi bileşen tasarımı uygulanmıştır, programda toplam 20 deney bulunmaktadır (Çizelge 4.4).

Çizelge 4.4 Tasarım matrisinin kodlanmış ve gerçek değişkenler cinsinden oluşturulması

Deney No	rGO miktarı (mg rGO)	AgNO ₃ miktarı (mg AgNO ₃)	Anilin miktarı (mg anilin)
1	16.5	16.5	260
2	8	25	120
3	16.5	2.2	260
4	2.2	16.5	260
5	16.5	16.5	24.55
6	16.5	16.5	495.5
7	25	25	120
8	8	8	400
9	16.5	16.5	260
10	8	25	400
11	25	8	120
12	25	8	400
13	16.5	16.5	260
14	16.5	16.5	260
15	30.8	16.5	260
16	16.5	30.8	260
17	8	8	120
18	25	25	400
19	16.5	16.5	260
20	16.5	16.5	260

LrGOAgPANI nanokompozitinin elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesinden önce yapısal olarak karakterize edilmesine yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

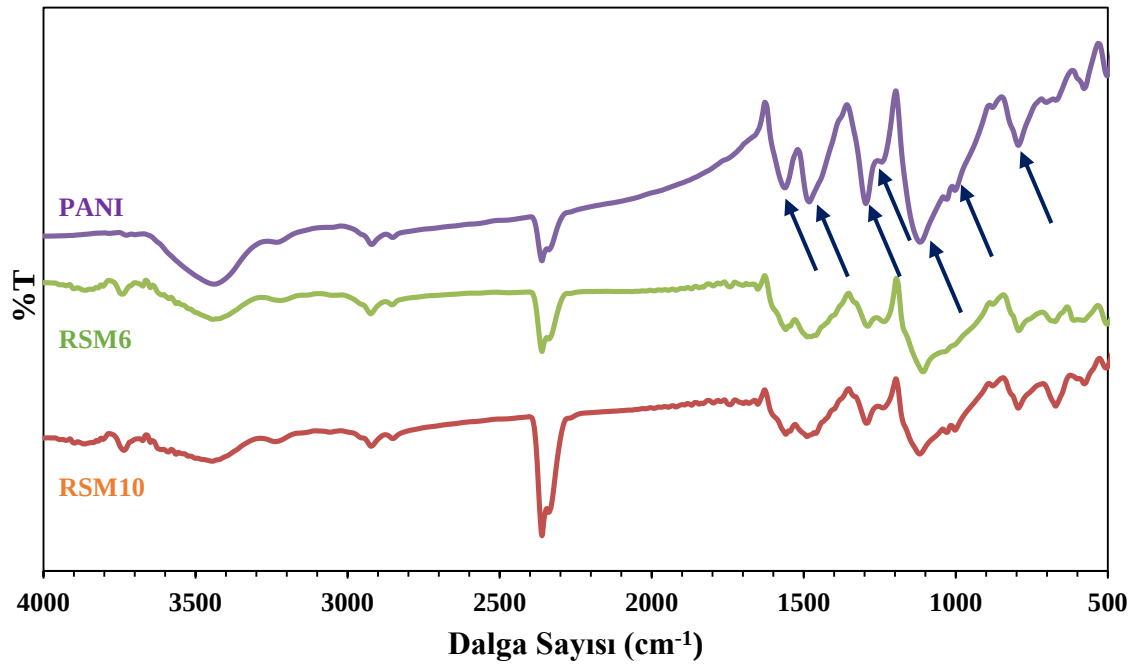
Şekil 4.99'da LrGOAgPANI örneklerinin (LrGO16.5Ag16.5PANI495.5 (RSM6), LrGO8Ag25PANI400 (RSM10) ve LrGO16.5Ag30.8PANI260 (RSM 16)) UV spektrumu verilmiştir. DBSA ile katkılanmış PANI'nın üç karakteristik absorpsiyon bandından söz edilebilir. Bunlardan birincisi 325-360 nm arasında omuz şeklinde bulunan benzenoid bölümlerindeki elektron geçişlerinden kaynaklanan piktir. İkincisi 400-430 nm arasında omuz şeklinde bulunan yalnızca pH < 7'de bulunan ve PANI zincirlerinin protonlanma basamağı ile ilişkili absorpsiyon bandıdır. Son karakteristik pik ise 780-800 nm arasında bulunan katkılama prosesi sonucu oluşan polaronların varlığından kaynaklanan absorpsiyon bandıdır. Bu her üç karakteristik pikin varlığı grafen nanotabakalarının yüzeyinde PANI'nın başarıyla sentezlendiğinin göstergesidir.



Şekil 4.99 LrGOAgPANI örneklerinin (LrGO16.5Ag16.5PANI495.5 (RSM6), LrGO8Ag25PANI400 (RSM10) ve LrGO16.5Ag30.8PANI260 (RSM 16)) UV-görünür bölge spektrumu

Şekil 4.100'de PANI ve rGOAgPANI örneklerinin (LrGO16.5Ag16.5PANI495.5 (RSM6), LrGO8Ag25PANI400 (RSM10)) FTIR spektrumu verilmiştir. DBSA ortamında sentezlenen PANI örneğinin FTIR spektrumunda 3500 cm⁻¹ civarında bulunan yayvanlaşmış pik PANI zincirlerindeki protonlanmış iminler (-NH⁺) ve

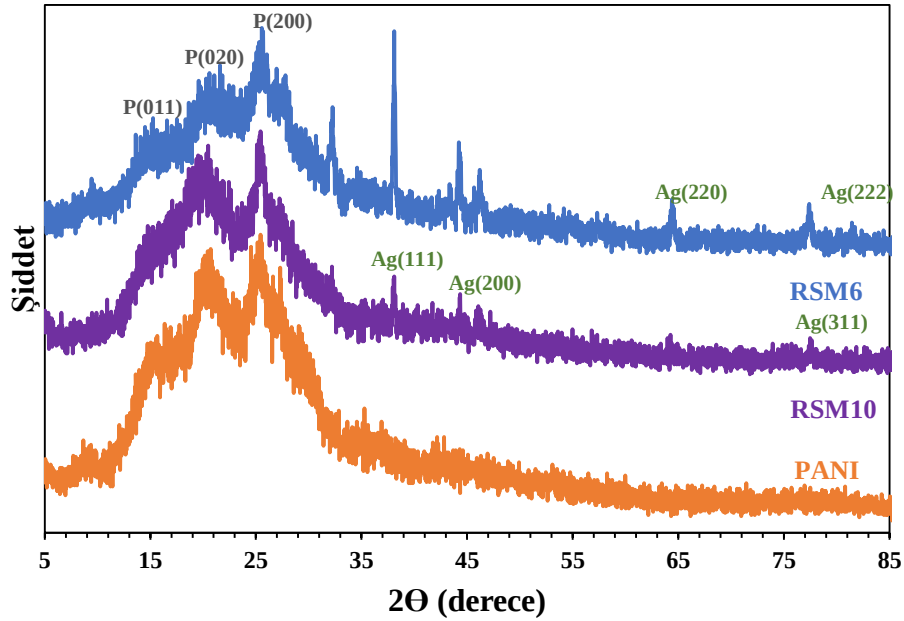
aminler (-NH-) arasındaki hidrojen bağları, 1559 cm^{-1} kinon halka deformasyonu, 1481 cm^{-1} benzenoid halka deformasyonu, 1296 cm^{-1} C-N gerilme titreşimi, 1242 cm^{-1} C-N⁺ gerilme titreşimi, 1119 cm^{-1} -NH⁺= gerilme titreşimi ve 802 cm^{-1} C-H bağının düzlem dışı eğilme titreşimi olarak ifade edilmektedir. Bununla birlikte spektrumda dikkat çeken bir diğer konu DBSA moleküllerinin sülfonik asit grubunda bulunan S=O titreşiminden kaynaklanan 1003 cm^{-1} pikidir. Bu bandın varlığı PANI ile DBSA arasındaki kuvvetli etkileşime işaret eder. Polianilin yapısına ait bu karakteristik piklerin belirgin şekilde varlığı yapılan çalışmada polianilin başarıyla sentezlendiğinin göstergesidir (Misoon ve Seok 2012, 2012, Feng vd. 2015). LrGOAgPANI örneklerinin FTIR spektrumu ise PANI'ya ait olan tüm karakteristik pikleri hemen hemen aynı dalga sayısı bölgelerinde taşıdıkları için polimerleşmenin başarı ile gerçekleştiği gözlenmiştir.



Şekil 4.100 PANI ve rGOAgPANI örneklerinin (LrGO16.5Ag16.5PANI495.5 (RSM6), LrGO8Ag25PANI400 (RSM10)) FTIR spektrumu

Şekil 4.101'de PANI ve LrGOAgPANI örneklerinin (LrGO16.5Ag16.5PANI495.5 (RSM6), LrGO8Ag25PANI400 (RSM10)) XRD kırınım desenleri verilmiştir. DBSA ortamında sentezlenmiş olan saf PANI örneği kırınım deseninde üç karakteristik pik göze çarpmaktadır. Bu pikler 14.6°, 20.7° ve 25.4° merkezli sırasıyla (011), (020) ve (200) kristal düzlemlerine karşılık gelmektedir (Shi vd. 2011, Chauhan vd. 2016).

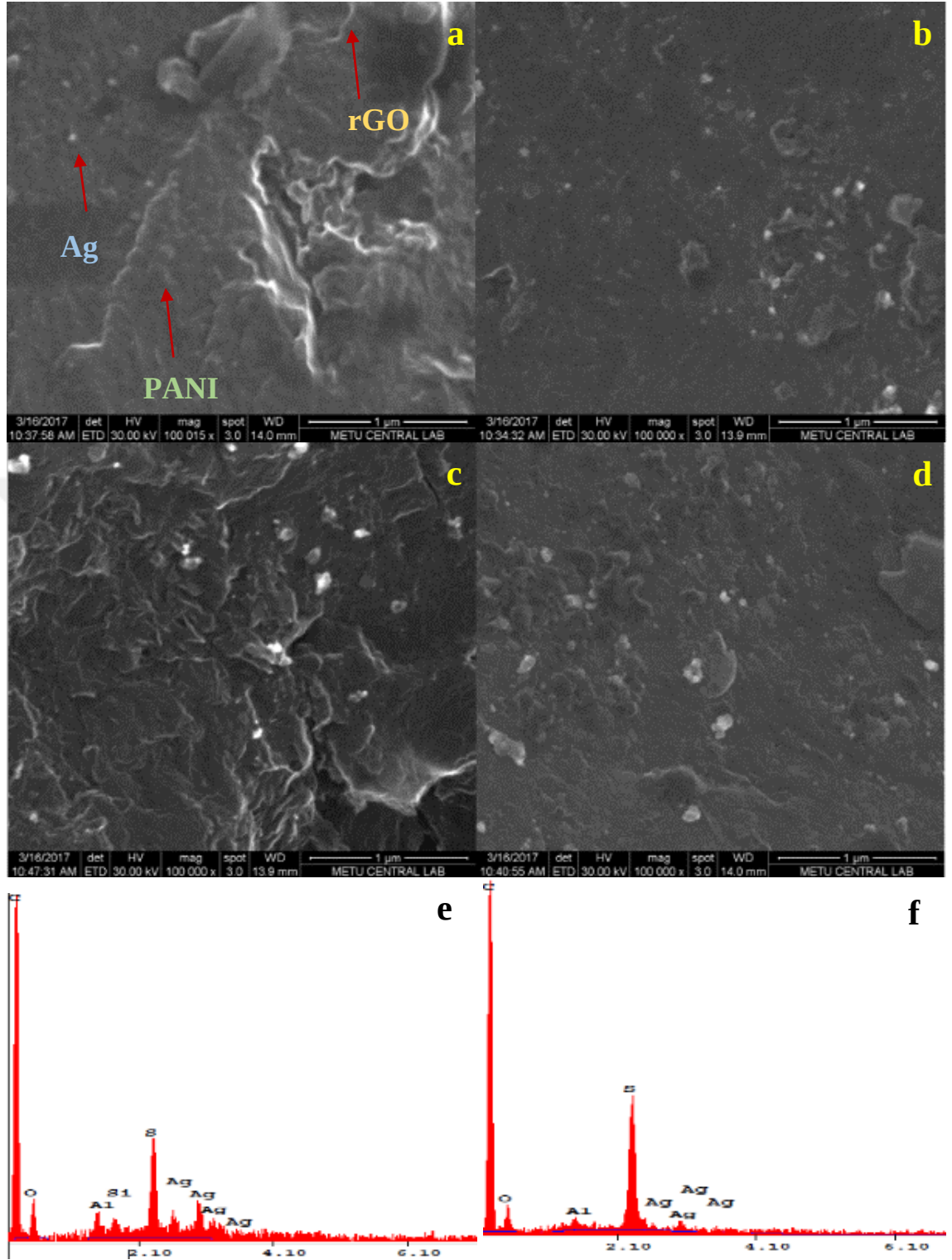
Nanokompozitlerin kırınım desenlerinde dikkat çeken bir başka özellik ise yüzey merkezli kübik kristal yapılı Ag nanotaneçiklerinin kompozit yapı içerisinde varlığına işaret eden beş pikin varlığıdır. Sırasıyla 38.07°, 44.26°, 64.46°, 77.39° ve 81.52° de bulunan bu pikler Ag nanotaneçiklerinin (111), (200), (220), (311) ve (222) kristal düzlemlerini ifade etmektedir. XRD kırınım desenlerinde bu karakteristik piklerin varlığı Ag nanotaneçiklerinin nanokompozit matrisi içerisinde başarıyla hazırlandıklarının göstergesidir (Tamboli vd. 2012, Mondal vd. 2015). Diğer taraftan rGO'ya ait 002 pikinin kaybolduğu gözlenmektedir. Bu durum grafen tabakalarının polimer ve metal nanotaneçikler tarafından etkin bir şekilde kaplanmasından ileri gelmektedir. XRD kırınım desenleri nanokompozitlerin UV-görünür bölge ve FTIR spektrumu sonuçları ile uyumlu olarak LrGO-Ag-PANI üç bileşenli kompozitin kimyasal sentezinin başarıyla gerçekleştirildiğini ortaya koymaktadır.



Şekil 4.101 PANI ve rGOAgPANI örneklerinin (rGO16.5Ag16.5PANI495.5 (RSM6), rGO8Ag25PANI400 (RSM10)) XRD kırınım desenleri

UV-görünür bölge, FTIR ve XRD analizleri kompozit yapısındaki polimer kimyasal yapısının karakterizasyonu hakkında önemli fikirler vermiş, PANI'nın polimerizasyonun başarıyla gerçekleştiğini ve Ag nanotaneçiklerinin kompozit matrisi içerisinde başarıyla sentezlendiğini göstermiştir. Bu karakterizasyon teknikleri, Ag nanotaneçikleri ve bu nanotaneçiklerin polimer yapısı ile etkileşimi, grafen

tabakalarının polimerik yapı ile arasındaki ilişki hakkında yetersiz kalmaktadır. Bu karakterizasyonu gerçekleştirmek adına FE-SEM gibi görüntüleme teknikleri uygulanabilir. Şekil 4.102’de rGO16.5Ag16.5PANI495.5 (RSM6) ve rGO8Ag25PANI400 (RSM10) nanokompozitlerinin SEM görüntüleri ve bu görüntülerden elde edilen EDX spektrumları verilmiştir. Görüntüler rGO tabakalarının PANI tarafından kaplandığını göstermektedir. Tez çalışmasının ilk döneminde gerçekleştirilen çalışmalarda PANI’nın herhangi bir yüzey üzerinde değil sadece çözelti ortamında sentezlenirse büyük boyutlu nanoçubuklar halinde sentezlendiği saptanmıştı. rGO-Ag-PANI nanokompozitlerinde ise PANI grafen nanotabakalarının yüzeyini ince katmanlar halinde kaplamıştır. Bu morfolojik yapı süperkapasitör uygulamaları için elektrolit difüzyon uzaklığını kısaltacağı için oldukça avantajlıdır. SEM görüntülerinden elde edilen bir başka önemli bulgu ise Ag nanotaneciklerinin grafen-polimer matrisi içerisinde başarıyla sentezlenmiş olmasıdır. Küresel yapıya sahip oldukları saptanan Ag nanotaneciklerin tanecik boyutları 10-30 nm arasındadır. Nanokompozit örneklerinin EDX spektrumları da Ag elementinin kompozit yapısında bulunmasından dolayı, fotoğraflarda görülen taneciklerin Ag nanotanecikleri olduğunu doğrulamaktadır (Şekil 4.102-e,f). Kompozitlerin EDX spektrumları nanokompozitlerin kayda değer ölçüde S elementi içerdiğini göstermektedir. Bu durum hazırlanan kompozitlerin FTIR sonuçları ile uyumlu olarak (Şekil 4.100) DBSA ile güçlü etkileşimine işaret etmektedir. Bu sentez yönteminde AgNO₃, PANI polimerizasyonu için güçlü bir oksidasyon ajanı olan APS’nin yanında yardımcı oksidasyon ajanı rolünü üstlenmektedir. Nanotaneciklerin sentezlenmesi prosesi iki mekanizma ile gerçekleşmektedir. Bunlardan birincisi AgNO₃’ün anilin monomeri tarafından indirgenmesi ve monomerin oksidasyonu, diğer mekanizma ise APS tarafından okside edilerek başlatılan polimerizasyon sonucunda oluşan PANI’nın da Ag⁺ iyonlarını indirgeyerek metal nanotaneciklerin sentezlenmesine katkı sağlamalarıdır. Sonuç olarak SEM görüntüleri, kimyasal yapı karakterizasyon teknikleri (UV, FTIR ve XRD) ile uyumlu olarak LrGO-Ag-PANI nanokompozitlerinin başarıyla sentezlendiği sonucunu ortaya koymuştur.

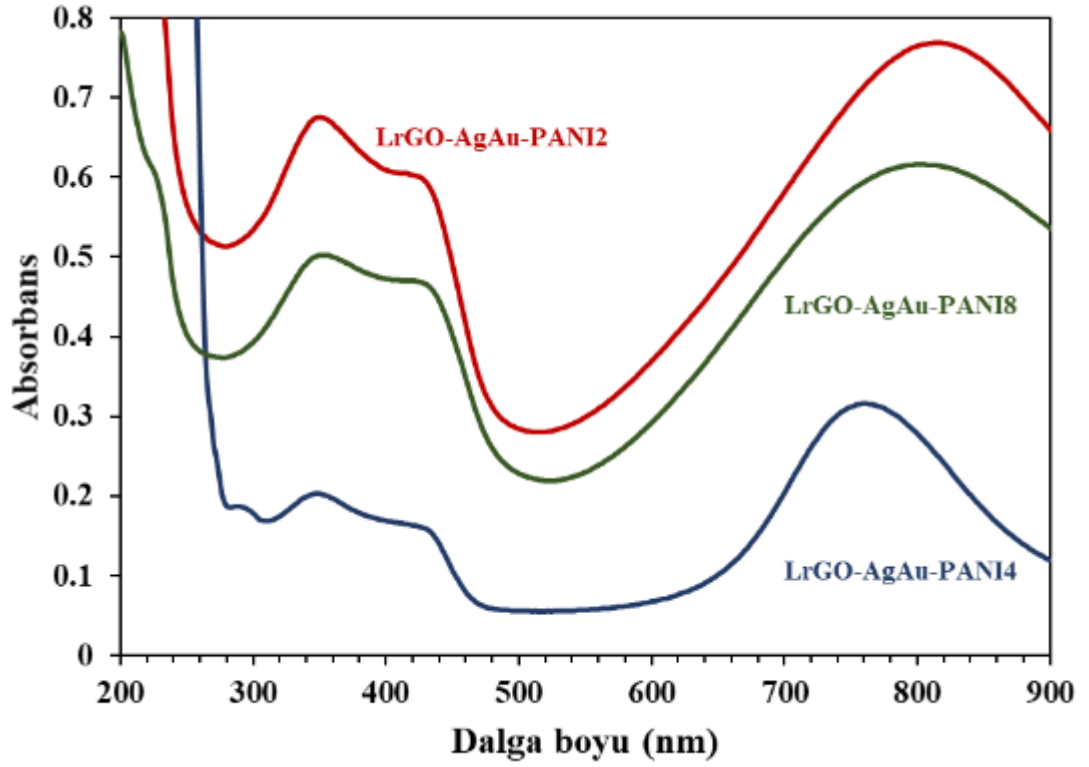


Şekil 4.102 a,b rGO16.5Ag16.5PANI495.5 (RSM6) c,d; rGO8Ag25PANI400 (RSM10) nanokompozitinin SEM görüntüleri e) rGO16.5Ag16.5PANI495.5 (RSM6) f) rGO8Ag25PANI400 (RSM10) nanokompozitlerinin EDX spektrumları

4.13 Grafen-AgAu-Polianilin Naokompozitinin Sentezi

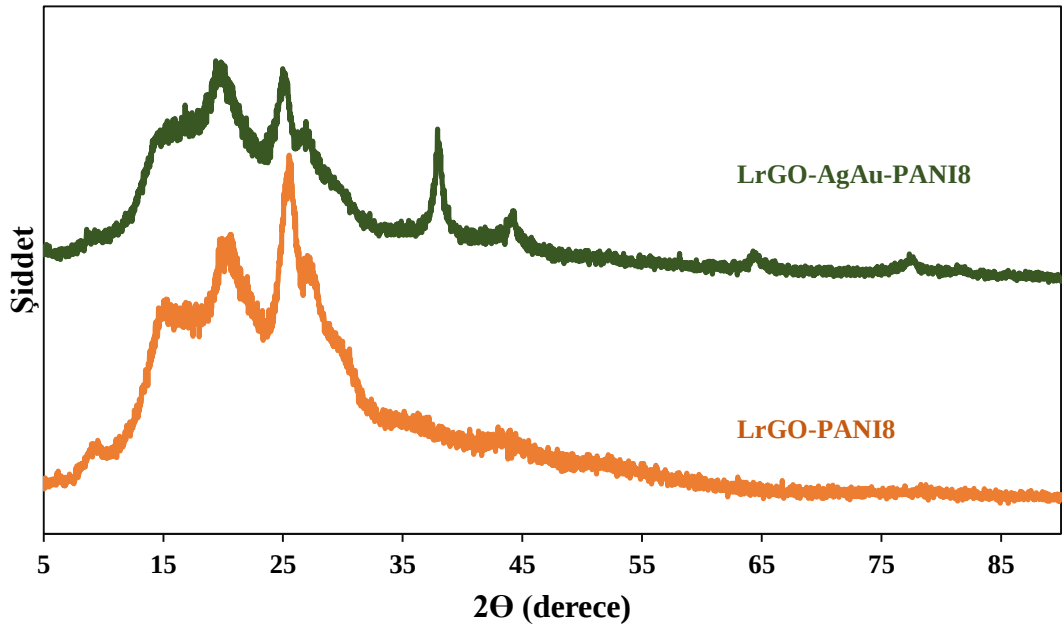
Tez çalışması kapsamında dört bileşenli grafen-AgAu-PANI nanokompoziti, liken özütü ile indirgenerek hazırlanmış ve karakterize edilmiş olan LrGO-AgAu yüzeyinde, anilin monomerinin APS oksidasyon ajanı ile polimerizasyonu yoluyla hazırlanmıştır. Nanokompozit sentezi bu yöntemin seçilmesi iki temel nedenden ötürüdür. Bu nedenlerden birincisi HAuCl_4 ve AgNO_3 'ün anilin monomeri için birlikte oksidasyon ajanı olarak kullanılması durumunda daha yüksek indirgenme potansiyeline sahip olan HAuCl_4 'ün anilini AgNO_3 'e göre daha etkin ve hızlı oksidasyona uğratması, tepkimenin başlangıcında oluşan PANI matrisi içerisindeki Au nanotaneciklerinin polimerik yapı ile kuvvetli etkileşiminin bimetalik nanotanecik oluşumunun önüne geçme riskidir. İkinci temel neden ise polimerik matris içerisinde gömülü halde bulunan nanotaneciklerin yapılarının karakterizasyonunun güçlüğüdür. Bu nedenlerle polimerizasyon prosesi LrGO-Ag67Au33 ((mg GO/mg AgNO_3 4:1; mg GO/ mg HAuCl_4 4:1) yüzeyinde anilin monomerinin yerinde polimerizasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde ayrıca LrGO gibi bimetalik nanotanecikler de anilin monomeri ile kuvvetli etkileşimleri nedeniyle polimerizasyon prosesi için çekirdekleşme merkezi rolü üstlenerek, ince PANI filminin LrGO nanotabakalarını kaplaması konusunda yardımcı rol üstleneceği düşünülmüştür.

LrGO-Ag67Au33 nanokompozitinin anilin monomeri ile kaplanması sonucu hazırlanan LrGO-AgAu-PANI (mg anilin/ mg LrGO-AgAu 2-8) nanokompozitlerinin UV-görünür bölge spektrumları verilmiştir (şekil 4.103). Her iki örneğin UV-spektrumu da PANI polimerik yapısının üç karakteristik bandını yansıtmaktadır (Şekil 4.70). Bu durum LrGO-AgAu kompozitinin polimerik yapı tarafından başarıyla kaplandığını göstermektedir. Diğer taraftan, AgAu nanotaneciklerinin SPR bandı (419 nm) (Şekil 4.34), asidik ortamda PANI zincirlerinin protonlanma basamağı ile ilişkili absorpsiyon bandı (420 – 440 nm) ile çakıştığından ayrı bir pik olarak gözlenememektedir.



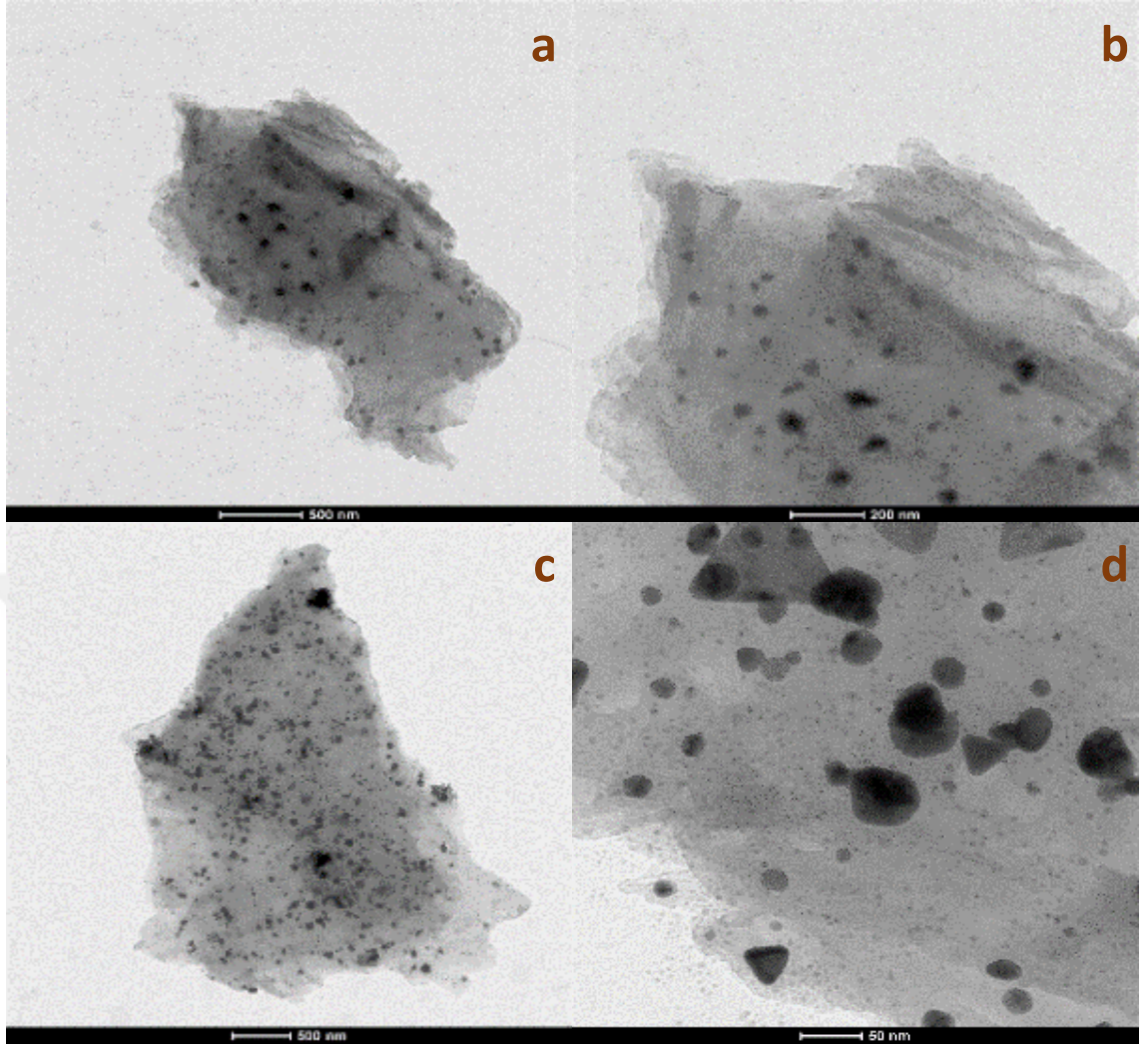
Şekil 4.103 LrGO-AgAu-PANI2 (mg LrGO-AgAu/mg anilin 1:2), LrGO-AgAu-PANI4 (mg LrGO-AgAu/mg anilin 1:4) ve LrGO-AgAu-PANI8 (mg LrGO-AgAu/mg anilin 1:8) nanokompozitlerinin UV spektrumu

Şekil 4.104’de LrGO-PANI ve LrGO-AgAu-PANI8 (mg LrGO-AgAu/mg anilin 1:8) nanokompozitlerinin XRD kırınım desenleri verilmiştir. Bu nanokompozitlerin XRD kırınım desenlerinde kristalin PANI yapısına ait 15.2° , 19.8° ve 25.1° merkezli sırasıyla (011), (020) ve (200) kristal düzlemlerine karşılık gelen piklerin varlığı LrGO nanotabakalarının PANI ile kaplandıklarının göstergesidir. Ayrıca, LrGO-AgAu-PANI8 örneğinin XRD kırınım deseninde yüzey merkezli kübik yapıdaki AgAu bimetalik nanotaneçiklerin $2\theta = 37.9^{\circ}$, 44.3° , 64.8° , 77.3° ve 81.9° bantlarının varlığı, kompozit yapısı içerisinde bimetalik nanotaneçiklerinin varlığına işaret etmektedir.

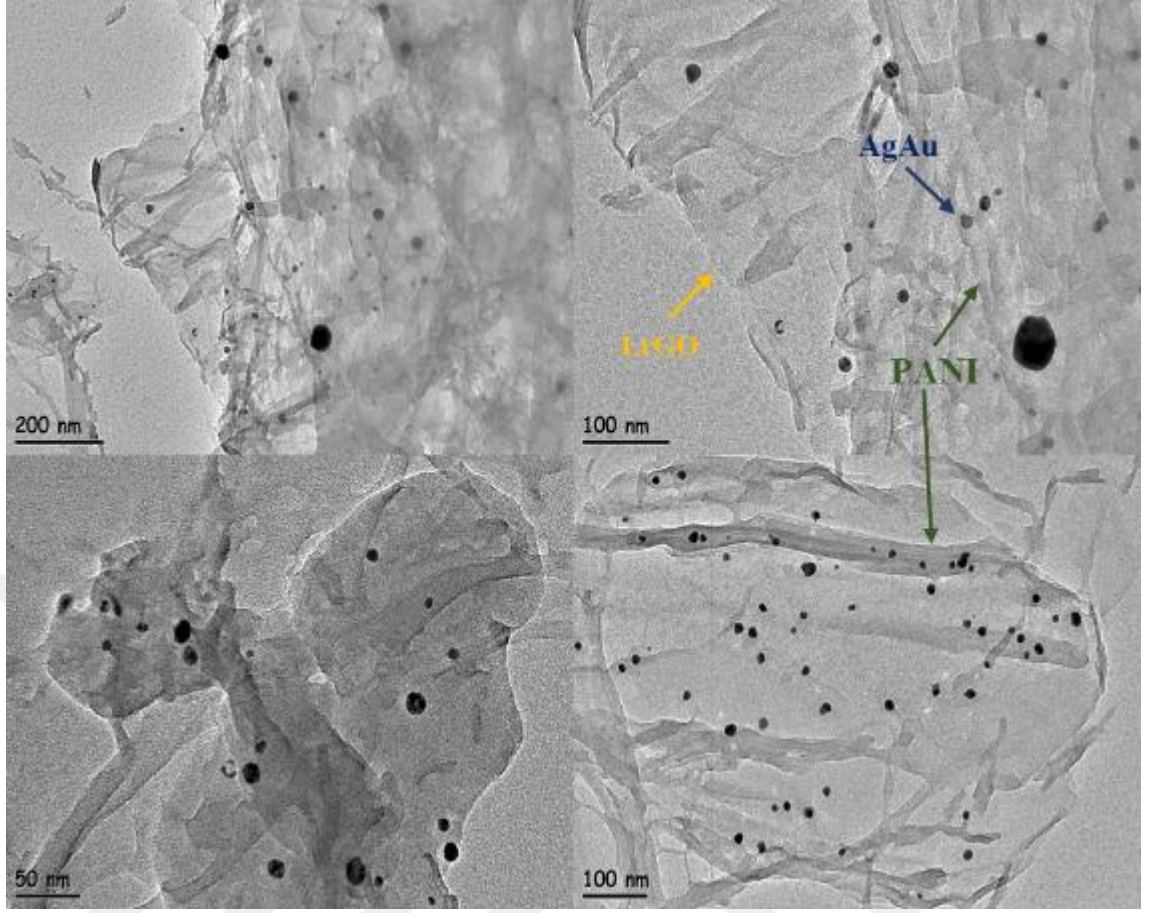


Şekil 4.104 LrGO-PANI8 ve LrGO-AgAu-PANI8 nanokompozitlerinin XRD kırınım desenleri

LrGO-AgAu-PANI temelli kompozitlerden yüksek elektrokimyasal performans elde edilebilmesi için yüksek iletkenliğe sahip olan LrGO-AgAu nanotabakalarının PANI ile homojen bir şekilde ince katmanlar halinde kaplanması amaçlanmaktadır. Şekil 4.105’de LrGO-AgAu-PANI4 (mg LrGO-AgAu/mg anilin 1:4) nanokompozitinin TEM görüntüleri verilmiştir. Görüntüler liken ile indirgenerek hazırlanmış LrGO-Ag50Au50 nanokompozitinin (Şekil 4.40), PANI polimeri ile etkin ve homojen bir şekilde kaplandığını göstermektedir. LrGO-AgAu-PANI8 (mg LrGO-AgAu/mg anilin 1:8) nanokompozitinin HR-TEM görüntüleri ise LrGO-AgAu yüzeyinin belirgin bir şekilde ince polimerik yapılarca kaplandığını ortaya koymaktadır (şekil 4.106).



Şekil 4.105 LrGO-AgAu-PANI4 (mg LrGO-AgAu/mg anilin 1:4) nanokompozitinin TEM görüntüleri



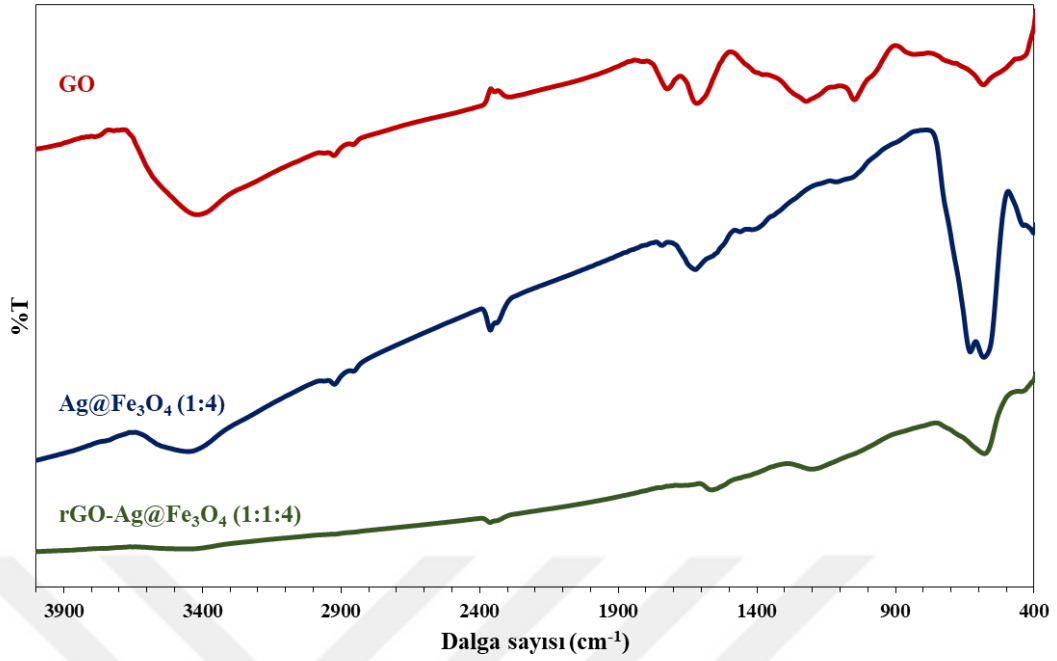
Şekil 4.106 LrGO-AgAu-PANI8 (mg LrGO-AgAu/mg anilin 1:8) nanokompozitinin HR-TEM görüntüleri

4.14 rGO-Ag@Fe₃O₄ çekirdek@kabuk nanokompozitinin sentezlenmesi

rGO-Ag@Fe₃O₄ nanokompozitin sentezi Fe₃O₄ sentezinde yaygın olarak kullanılan birlikte çöktürme yöntemine alternatif bir yaklaşım olan solvotermal sentez yöntemi uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Solvotermal proseste tepkimeler, kapalı bir sistemde, metanol, etanol ve poliol gibi bir organik çözücü ortamında, çözücünün kaynama noktasından daha yüksek bir sıcaklıkta gerçekleşir. Etilen glikol, dietilen glikol, trietilen glikol ve propilen glikol gibi yüksek kaynama noktasına ve aynı zamanda metal tuzlarını indirgeme özeliğine de sahip olan yüksek kaynama noktalı poliollerin kullanıldığı prosesler poliol prosesi olarak da adlandırılır. Nanokompozitlerin sentezlenmesinde poliollerin yüksek kaynama noktalı çözücü, indirgeyici ajan ve stabilizör ajan olmak üzere üç temel rolü bulunmaktadır. Solvotermal yöntemde poliolün kullanılması demir oksit nanotaneceklerinin tanecik boyutu ve morfolojisinin

kontrolünde en kolay ve en etkin yöntemdir. Bu yöntemle elde edilen demir oksit nanotanicikleri hidrofilik poliol ligandları ile kaplandıkları için hidrofilik özeliğe sahiplerdir. Bu nedenle su ve diğer polar çözücüler içerisinde kolaylıkla dağılılabirler. Bunun yanında yüksek tepkime sıcaklığı yüksek kristalliğe, tek düze boyut dağılımına ve agglomerasyona uğramayan nanotaniciklerin sentezlenmesini sağlar. Çöktürücü olarak kullanılan NaOH derişimi ve kullanılıyorsa yüzey aktif madde miktarı nanotanicik boyutunun ayarlanmasını sağlayan temel parametrelerdir. Bu yöntemin diğer önemli avantajları sıvı poliol dışında ekstra indirgeyici ajan ve yüzey aktif madde gereksiniminin olmaması ve ölçek büyötmeye olanak tanınmasıdır (Pang vd. 2016).

Şekil 4.107’de GO, Ag@Fe₃O₄ (1:4) (mg AgNO₃:mg Fe(NO₃)₃.9H₂O; 1:4) ve rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:1:4) (mg GO : mg AgNO₃ : mg Fe(NO₃)₃.9H₂O; 1:1:4) örneklerinin FTIR spektrumu verilmiştir. rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:1:4) nanokompozitinin FTIR spektrumu, tek basamaklı eşanlı solvotermal proses sonucunda GO yapısındaki oksijenli fonksiyonel gruplara ait olan karakteristik piklerin önemli ölçüde giderildiğini ortaya koymuştur. Bu durum GO yapısındaki oksijenli fonksiyonel grupların kayda değer ölçüde indirgendiğinin göstergesidir. Ag@Fe₃O₄ (1:4) ve rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:1:4) nanokompozitlerinin FTIR spektrumunda, Fe-O bağı karakteristik pikine (580 cm⁻¹) ait bandın varlığı solvotermal proses sonucunda her iki kompozit yapısında Fe₃O₄ yapısının başarıyla sentezlendiğine yönelik önemli bir bulgudur.

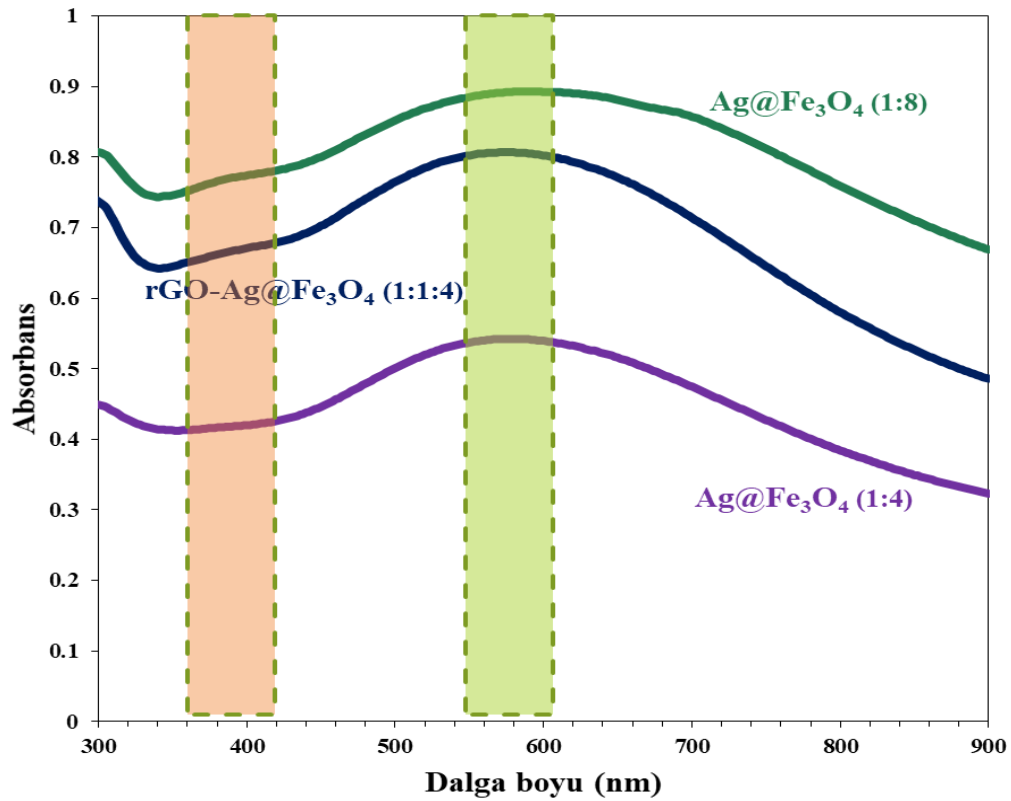


Şekil 4.107 GO, Ag@Fe₃O₄ (1:4) ve rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:1:4) örneklerinin FTIR spektrumu

Şekil 4.108’de Ag@Fe₃O₄ (1:4), Ag@Fe₃O₄ (1:8) (mg AgNO₃:mg Fe(NO₃)₃.9H₂O; 1:8) ve rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:1:4) örneklerinin UV-vis spektrumu verilmiştir. UV-vis analizi metal ve metal oksit nanotaneçiklerinin optik özelliklerinin karakterizasyonu konusunda önemli bir yöntemdir. SPR piklerinin yeri ve genişliği nanotaneçiklerin boyutu, şekli ve dağılımı ile birlikte etraflarını saran ortamın (dielektrik özelliklerine) bağlı olarak değişir (Zhang vd. 2012, Yu vd. 2013, Ravindran vd. 2013). Küresel şekle sahip olan metal nanotaneçiklerde temel rezonans modu dipolardır. Dipolar rezonansa gelen ışığın oluşturduğu elektrik alanının polarizasyonu süresince, nanotaneçiğin küresel zıt kutuplarında, zıt yüklerin oluşumu gerçekleşir. Dipolar rezonansın dalga boyu tanecik çapının artması ile birlikte daha yüksek dalga boylarına kayar. Eğer tanecik yeterli büyüklüğe ulaşırsa quadrupolar (kuadrupol) gibi daha yüksek mertebe rezonans modları oluşur. Ag@Fe₃O₄ çekirdek@kabuk nanotaneçiklerinde ise dipolar SPR bandının maksimum absorbans dalga boyunun Ag@Fe₃O₄ (1:4), Ag@Fe₃O₄ (1:8) ve rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:1:4) nanokompozitleri için sırasıyla 578 nm, 594 nm ve 574 nm olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte her üç örnekte de 390 nm civarında bulunan zayıf kuadrupol rezonans bandı saptanmıştır. Kuadrupol rezonans bandının varlığı ortamda küçük boyutlu Ag nanotaneçiklerinin yanında daha büyük boyuta sahip olan Ag nanotaneçiklerinin de oluştuğuna işaret etmektedir. Kuadrupol rezonans moduna

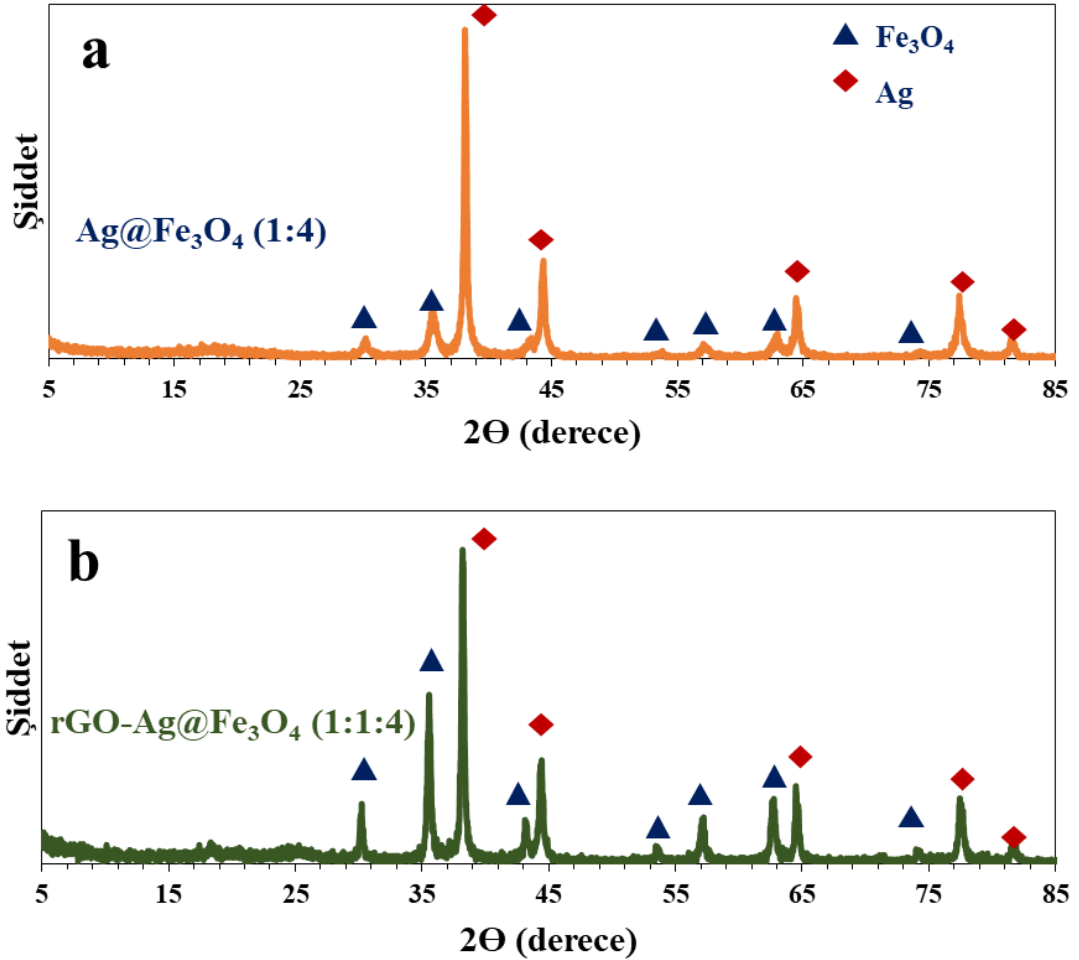
yönelik deneysel ve teorik çalışmaları içeren süreli yayınlar, bu moda sahip olan taneciklerin 50 – 150 nm tanecik boyutuna sahip olduklarını göstermektedir (Zhang vd. 2012).

Fe_3O_4 (2.42) Ag (0.399) ile karşılaştırıldığında daha yüksek refraktif indekse sahiptir. Bu nedenle Ag nanotaneciklerinin etrafındaki Fe_3O_4 kabuğu Ag 'nin SPR özelliklerini etkilemekte ve Ag nanotaneciklerinin etrafında Fe_3O_4 kabuğunun oluşması Ag nanotaneciklerinin SPR bandını daha büyük dalga boylarına kaydırabilmektedir. Ayrıca, tepkime için kullanılan Fe tuzu miktarının artırılması ile Ag nanotaneciklerinin dipolar SPR bandının $\text{Ag@Fe}_3\text{O}_4$ (1:4) örneğinde 578 nm'den $\text{Ag@Fe}_3\text{O}_4$ (1:8) nanokompozitinde 594 nm'e kaydığı belirlenmiştir. Bu durumun Fe tuzu/ AgNO_3 oranının artması sonucunda hazırlanan Ag çekirdekleri etrafında bulunan Fe_3O_4 kabuğunun kalınlığının artmasından ileri geldiği düşünülmektedir (Zhang vd. 2012).



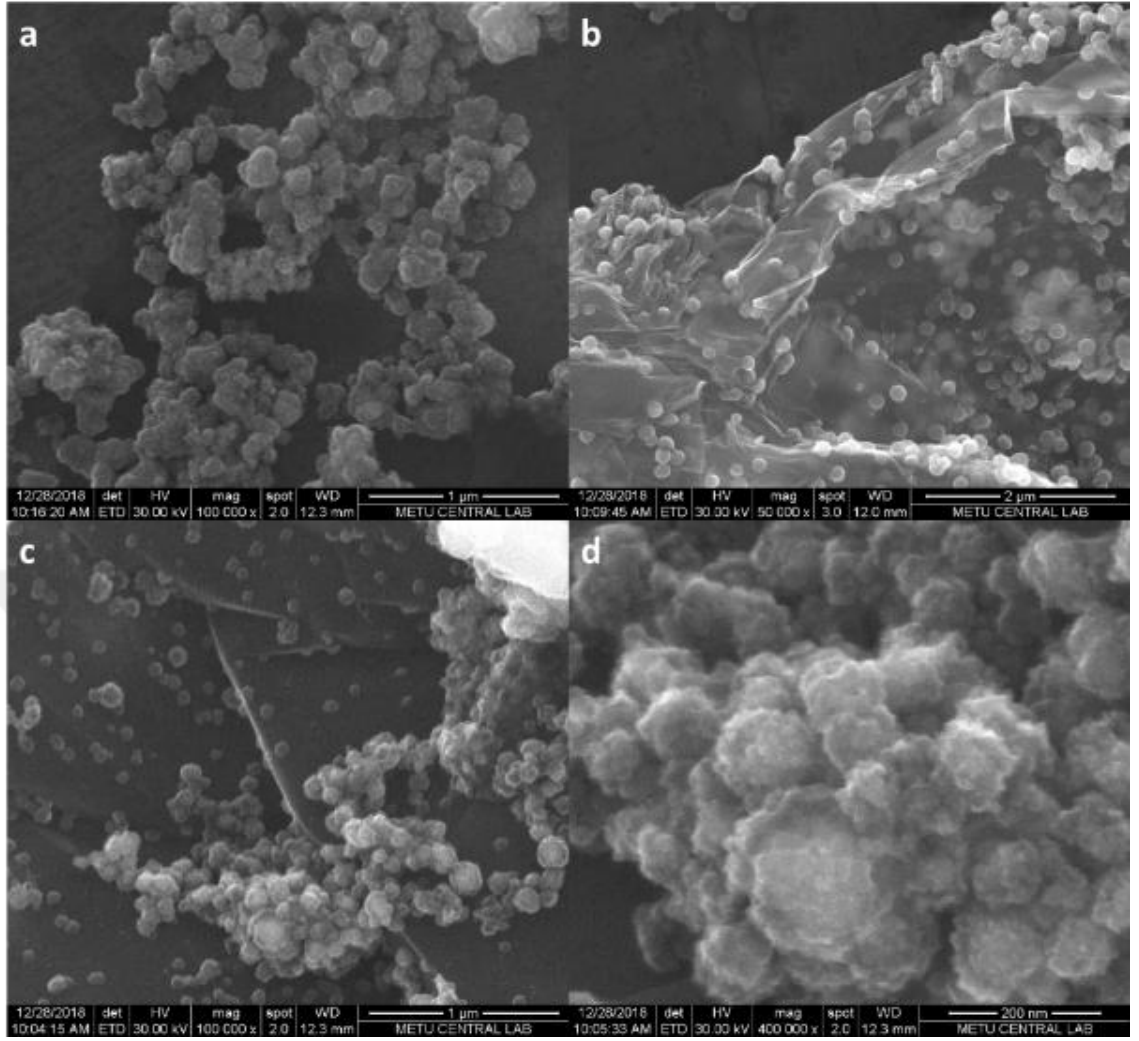
Şekil 4.108 $\text{Ag@Fe}_3\text{O}_4$ (1:4), $\text{Ag@Fe}_3\text{O}_4$ (1:8) ve $\text{rGO-Ag@Fe}_3\text{O}_4$ (1:1:4) örneklerinin UV-vis spektrumu

Şekil 4.109'da $\text{Ag@Fe}_3\text{O}_4$ (1:4) ve $\text{rGO-Ag@Fe}_3\text{O}_4$ (1:1:4) örneklerinin XRD kırınım desenleri verilmiştir. Nanokompozitlerin XRD kırınım desenlerinde sırasıyla 30.34° , 35.38° , 43.36° , 53.84° , 57.16° , 62.73° ve 74.37° de bulunan pikler Fe_3O_4 nanotaneçiklerinin (220), (311), (400), (422), (511), (440) ve (622) kristal düzlemlerini ifade etmektedir. Bunun yanında yüzey merkezli kübik yapıdaki Ag bimetalik nanotaneçiklerin $2\theta = 38.19^\circ$, 44.5° , 64.58° , 77.52° ve 81.83° bantlarının varlığı bulunan bu pikler Ag nanotaneçiklerinin (111), (200), (220), (311) ve (222) kristal düzlemlerini ifade etmektedir. XRD kırınım desenlerinde bu karakteristik piklerin varlığı Ag ve Fe_3O_4 nanotaneçiklerinin başarıyla hazırlandıklarının önemli bir göstergesidir (Cheng vd. 2013).



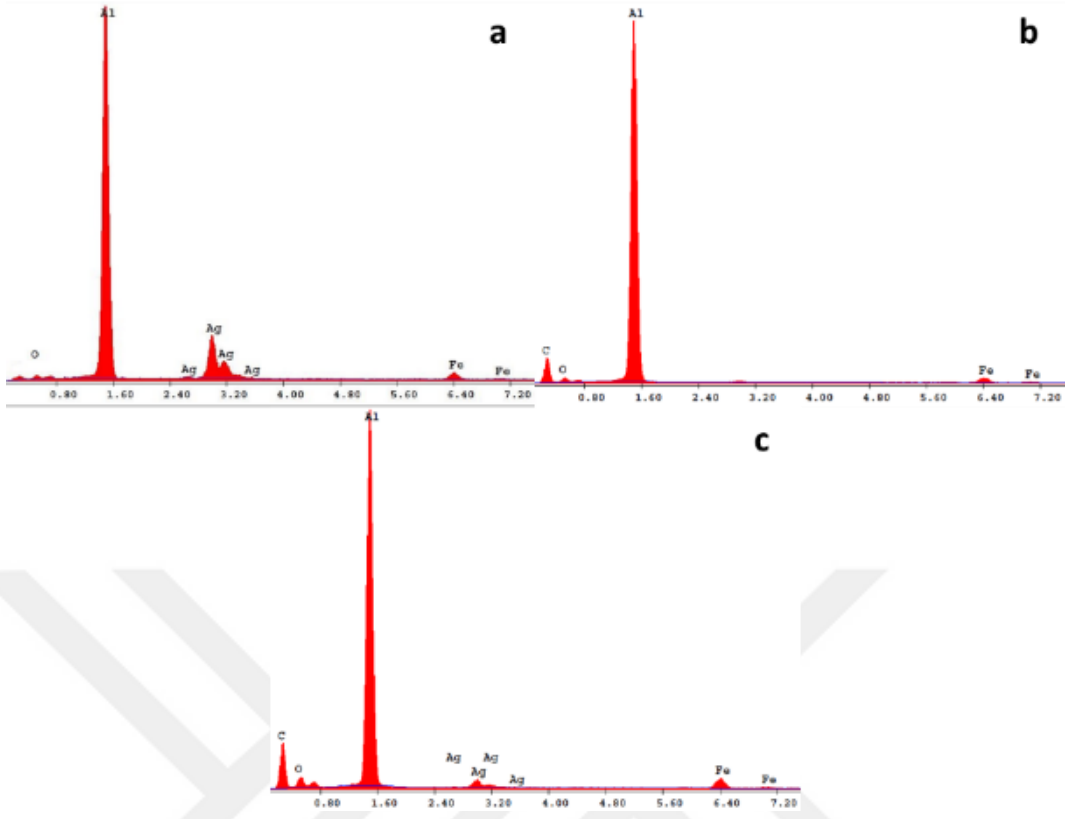
Şekil 4.109 a) $\text{Ag@Fe}_3\text{O}_4$ (1:4) ve b) $\text{rGO-Ag@Fe}_3\text{O}_4$ (1:1:4) örneklerinin XRD kırınım desenleri

Kimyasal olarak karakterizasyonları gerçekleştirilmiş olan rGO-Ag@Fe₃O₄ nanokompozit örneklerinin morfolojik yapılarının incelenmesi ve hedeflenen çekirdek@kabuk nanotanecek yapılarının incelenmesi adına SEM, SEM-EDX ve TEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.110-a'da Ag@Fe₃O₄ (1:4) iki bileşenli nanokompozitin SEM görüntüsü verilmiştir. Ag@Fe₃O₄ (1:4) toplamda ortalama 50-70 nm tanecik boyutuna sahip etrafı daha küçük boyutta nanotanecekler ile kaplı taneciklerden oluşmaktadır. Etilen glikol ortamında AgNO₃ ve Fe(NO₃)₃.9H₂O metal tuzlarının eşanlı olarak indirgenmesi ile hazırlanmış olan bu taneciklerin üzüm salkımını andıran daha büyük birimler oluşturduğu saptanmıştır. AgNO₃ ve Fe(NO₃)₃.9H₂O metal tuzlarının GO ortamında solvotermal yöntem ile indirgenmesi sonucunda taneciklerin üzüm salkımı şeklinde büyük birimler oluşturmadığı, eğri-büğü ve kıvrımlı rGO nanotabakaları yüzeyinde homojen bir şekilde dağıldıkları gözlenmiştir (Şekil 4.110). Bunun nedeninin GO nanotabakalarının geniş yüzey alanına sahip olması ve yüzeylerinde bulunan hidroksil, epoksi ve karboksil gibi oksijenli fonksiyonel gruplar ile Ag⁺ ve Fe⁺ iyonları ile kurdukları kuvvetli etkileşim sonucunda nanotanecek sentezi için çok sayıda çekirdekleşme merkezi oluşturmasından ileri geldiği düşünülmektedir. Fe(NO₃)₃.9H₂O ve GO'in eşanlı olarak indirgenmesi ile hazırlanmış olan rGO-Fe₃O₄ (1:4) (mg GO: mg Fe(NO₃)₃.9H₂O 1:4) iki bileşenli nanokompozitin tanecik yapısının küçük boyutlu nanotanecekler ile etrafı sarılmış pütürlü yüzey yapısına sahip olan Ag@Fe₃O₄ (1:4) örneğinden farklı olarak pürüzsüz küresel yapıda olduğu saptanmıştır. Fe(NO₃)₃.9H₂O ve GO ile birlikte AgNO₃'ün de solvotermal tepkime koşullarında eşanlı indirgenmesi ile hazırlanmış olan rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:1:4) nanokompzotinde ise rGO nanotabakalarının Ag@Fe₃O₄ (1:4) örneğinde olduğu gibi pütürlü yüzey yapısına sahip olan nanotanecekler ile homojen bir şekilde kaplandığı belirlenmiştir. Bunun yanında daha fazla büyötmeye sahip olan (400000x) görüntüler rGO yapısında hazırlanmış olan nanotaneceklerinin iç ve dış yapıları arasında belirgin bir çözünürlük farkı olduğunu ortaya koymaktadır (Şekil 4.110-c,d). Bu durum rGO yüzeyini kaplayan nanotaneceklerin çekirdek@kabuk yapısına sahip olduğuna yönelik önemli bir bulgudur.



Şekil 4.110 a) $\text{Ag@Fe}_3\text{O}_4$ (1:4), b) $\text{rGO-Fe}_3\text{O}_4$ (1:4) c,d) $\text{rGO-Ag@Fe}_3\text{O}_4$ (1:1:4) örneklerinin SEM görüntüleri

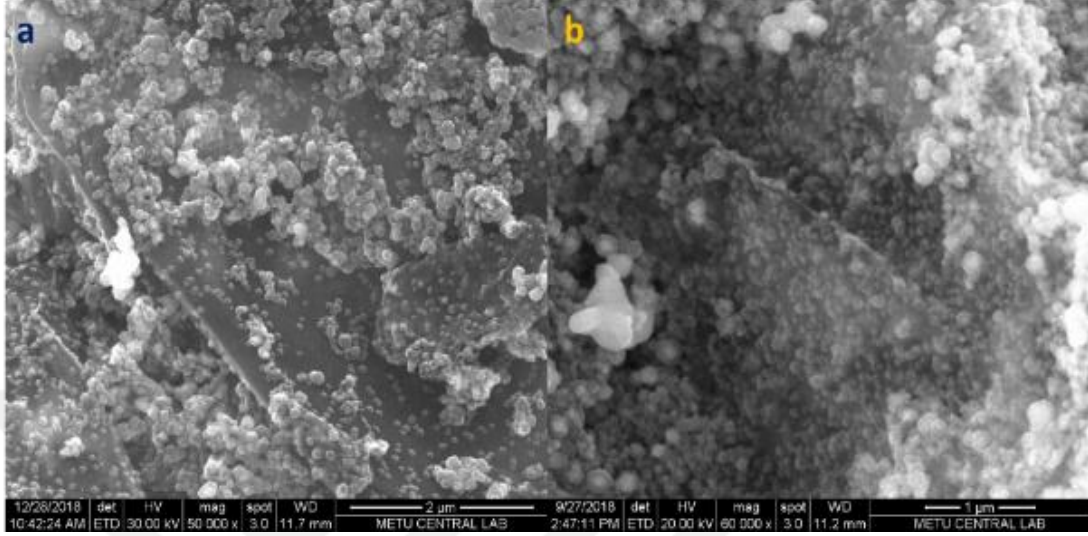
Şekil 4.111’de $\text{Ag@Fe}_3\text{O}_4$ (1:4), $\text{rGO-Fe}_3\text{O}_4$ (1:4) ve $\text{rGO-Ag@Fe}_3\text{O}_4$ (1:1:4) örneklerinin SEM görüntülerinden elde edilen EDX spektrumları verilmiştir. Örneklerin EDX spektrumunda Al pikinin çok belirgin bir şekilde bulunması, görüntüleme için örneklerin Al folyo kaplı stubların üzerine damlatılmasından ileri gelmektedir. Diğer taraftan $\text{rGO-Fe}_3\text{O}_4$ (1:4) nanokompoziti için Fe ve O, $\text{Ag@Fe}_3\text{O}_4$ (1:4) ve $\text{rGO-Ag@Fe}_3\text{O}_4$ (1:1:4) örnekleri için ise Ag, Fe ve O elementlerine ait olan pikler hazırlanan nanotaneçiklerin sırasıyla Fe_3O_4 ve $\text{Ag@Fe}_3\text{O}_4$ nanotaneçiklerine ait olduğuna yönelik önemli bir bulgudur. Ayrıca $\text{rGO-Fe}_3\text{O}_4$ (1:4) ve $\text{rGO-Ag@Fe}_3\text{O}_4$ (1:1:4) örneklerinin EDX spektrumunda C elementine ait olan pikin varlığı hazırlanan nanotaneçiklerin rGO nanotabakaları yüzeyinde başarıyla hazırlandığına dair bir diğer önemli bulgudur.



Şekil 4.111 a) $\text{Ag@Fe}_3\text{O}_4$ (1:4), b) $\text{rGO-Fe}_3\text{O}_4$ (1:4) c) $\text{rGO-Ag@Fe}_3\text{O}_4$ (1:1:4) örneklerinin EDX spektrumları

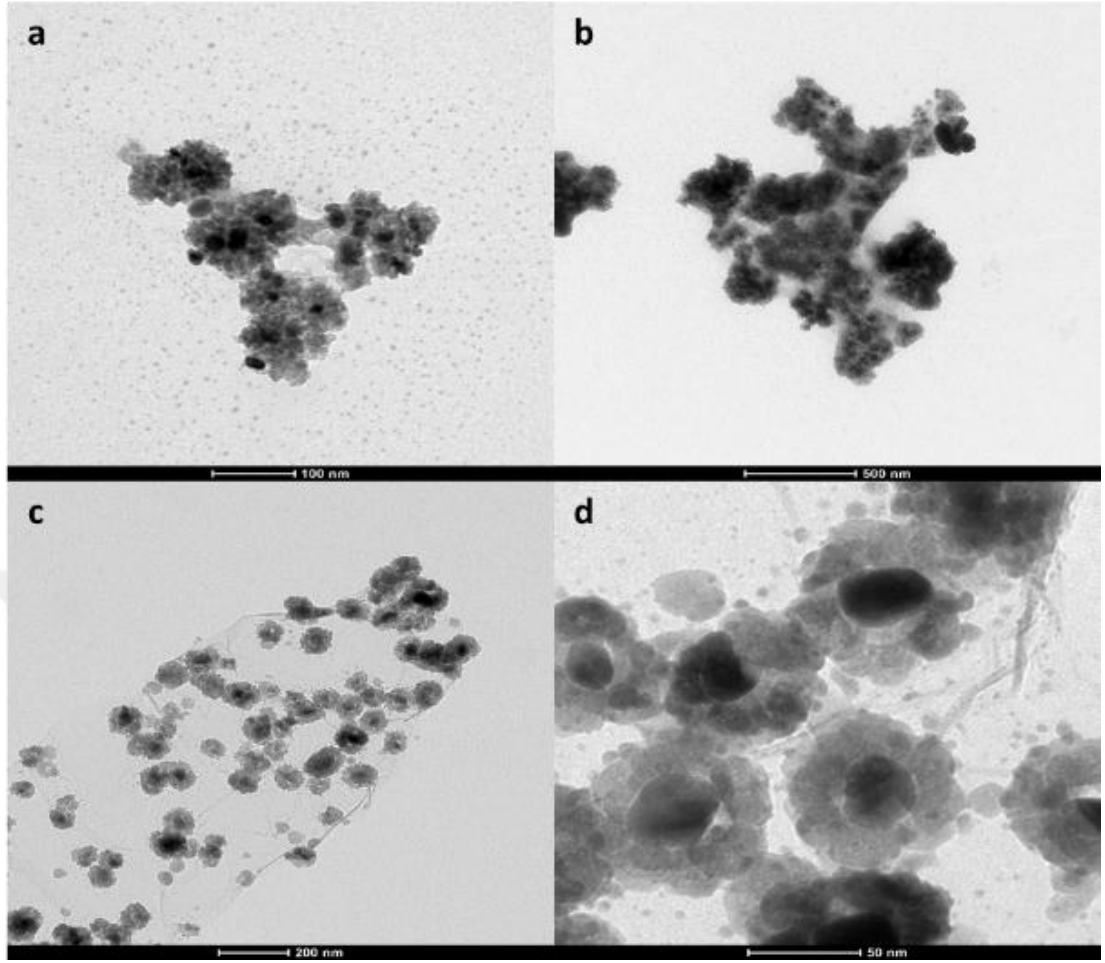
Hazırlanan nanokompozitlerin morfolojik yapıları üzerine etki eden bir başka parametre ise sentez için kullanılan metal tuzu miktarlarıdır. Şekil 4.112’de $\text{rGO-Ag@Fe}_3\text{O}_4$ (1:1:8) (mg GO:mg AgNO_3 :mg $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 1:1:8) ve $\text{rGO-Ag@Fe}_3\text{O}_4$ (1:1:16) (mg GO:mg AgNO_3 :mg $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 1:1:16) örneklerinin SEM görüntüleri verilmiştir. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ miktarının artırılması ile birlikte rGO yüzeyinde daha çok nanotanecek çöktürülmüş ve yüzeyin metal nanotanecekler ile daha çok kaplanması nedeni ile rGO tabakalarının kenar kısımlarının belirginliği azalmıştır. Bununla birlikte, nanotanecek miktarının artması ile birlikte $\text{Ag@Fe}_3\text{O}_4$ (1:4) örneğinde olduğu gibi rGO yüzeyinde aglomerasyonlar sonucu nanotaneceklerin oluşturduğu üzüm salkımına benzer yapılar oluşmaya başlamıştır. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ miktarının daha da artırıldığı $\text{rGO-Ag@Fe}_3\text{O}_4$ (1:1:16) nanokompozitinde ise nanotaneceklerin oluşturduğu agglomerasyonlar daha belirgin hale gelmiş ve bu agglomerasyonlar tanecik boyutu üzerinde etki göstermeye başlamıştır. $\text{rGO-Ag@Fe}_3\text{O}_4$ (1:1:16) nanokompozit örneğinde düşük $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ miktarı ile hazırlanmış 50-70 nm çaplı tanecikler olduğu gibi, boyutu 200 – 300 nm’ye ulaşan büyük tanecikler de elde edilmiştir. Bu denli büyük boyuta sahip tanecikler

içeren örneklerin süperkapasitör özellikleri üzerinde olumsuz etkiye sahip olacağı düşünülmektedir.

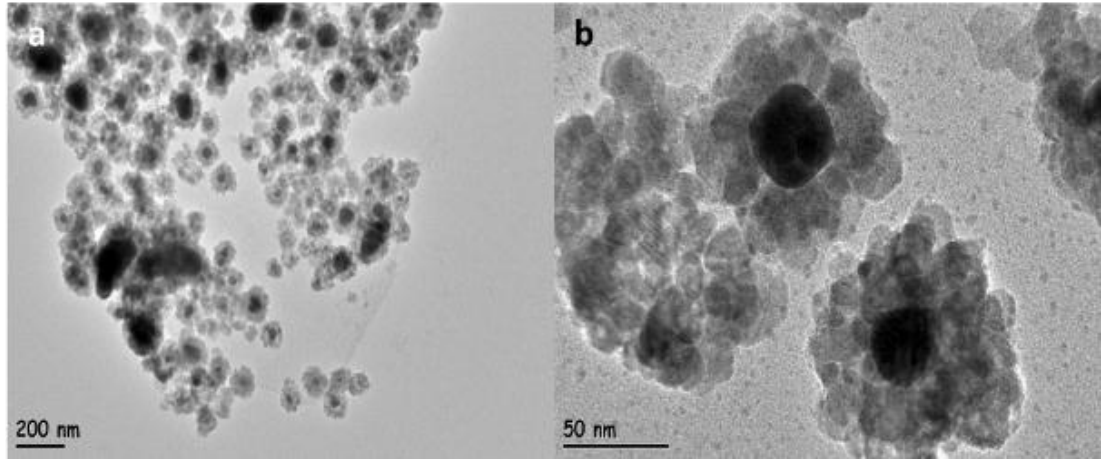


Şekil 4.112 a) rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:1:8) ve b) rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:1:16) örneklerinin SEM görüntüleri

TEM ve yüksek çözünürlüklü HR-TEM sistemleri çekirdek@kabuk nanoyapılarının karakterizasyonu için önemli araçlardır. Şekil 4.113 a,b'de Ag@Fe₃O₄ (1:4) iki bileşenli nanokompozitinin TEM görüntüleri verilmiştir. TEM görüntülerinden Ag@Fe₃O₄ (1:4) örneğinin SEM görüntüleri ile (Şekil 4.110 a,b) uyumlu şekilde Ag@Fe₃O₄ yapısının üzüm salkımı şeklinde morfolojiye sahip olduğu saptanmıştır. Bununla birlikte taneciklerin koyu siyah renkli 20-40 nm çapında çekirdek ve onun etrafını etkin bir şekilde saran açık gri kabuktan ibaret olduğu belirlenmiştir. Taneciğin çekirdek ve kabuğu arasındaki bu yüksek kontrast farkı hazırlanan nanotaneciklerin çekirdek@kabuk yapısına sahip olduğunun göstergesidir. Koyu siyah çekirdek Ag nanotaneciklerine, açık gri kabuk ise taneciklerine Fe₃O₄ karşılık gelmektedir. Şekil 4.113 c,d'de üç bileşenli rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:1:4) örneğinin TEM görüntüleri Şekil 4.114'de ise HR-TEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntüleri ile uyumlu şekilde rGO nanotabakalarının çoğunlukla 50-70 nm çapında Ag@Fe₃O₄ nanotanecikleri ile homojen bir şekilde kaplanmış olduğu belirlenmiştir. Ag@Fe₃O₄ örneğinde olduğu gibi nanotaneciklerin çekirdek ve kabukları arasındaki kontrast farkının büyüklüğü Ag@Fe₃O₄ nanotaneciklerinin rGO yüzeyinde de başarıyla sentezlenmiş olduğunu ortaya koymuştur.



Şekil 4.113 a,b) $\text{Ag@Fe}_3\text{O}_4$ (1:4) c,d) $\text{rGO-Ag@Fe}_3\text{O}_4$ (1:1:4) örneklerinin TEM görüntüleri



Şekil 4.114 a,b) $\text{rGO-Ag@Fe}_3\text{O}_4$ (1:1:4) örneklerinin HRTEM görüntüleri

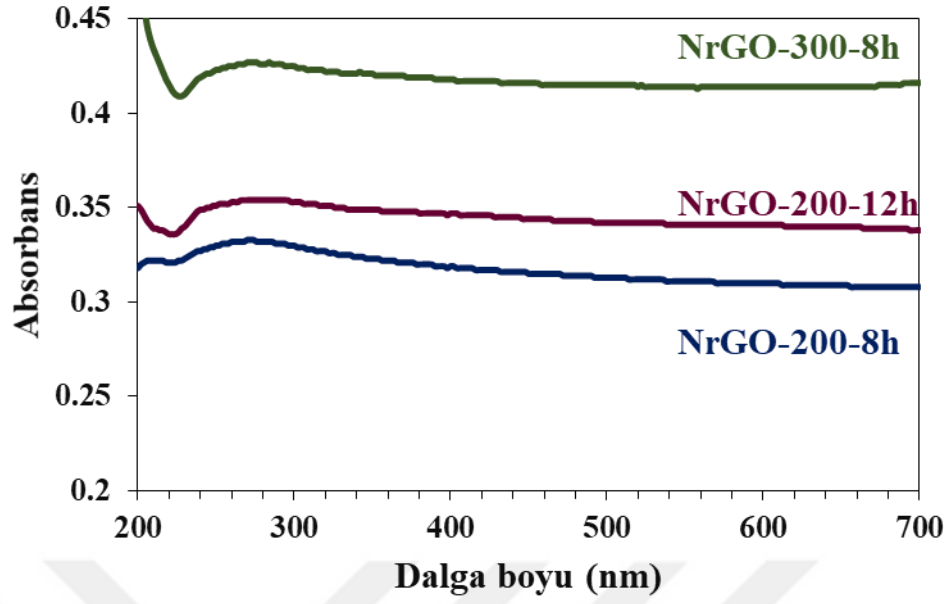
$\text{rGO-Ag@Fe}_3\text{O}_4$ nanokompozitinin yapısal ve morfolojik karakterizasyonuna yönelik çalışmalar, çekirdek@kabuk $\text{Ag@Fe}_3\text{O}_4$ nanotaneciklerinin rGO nanotabakalarının

yüzeylerini etkin bir şekilde kapladığını ortaya koymuştur. Bu yapının oluşumunda solvotermal ortam, tepkime koşulları ve yüksek çözünürlüğe sahip bu iki metal tuzunun standart indirgenme potansiyeli değerleri önemli rol oynamaktadır. Ag^+ , Fe^{3+} ile karşılaştırıldığında daha yüksek standart indirgenme potansiyeline sahiptir. Bu durum Ag^+ iyonlarının Ag^0 'a ($E_{Ag^+/Ag} = 0.799$ eV vs. standart hidrojen elektrodu) Fe^{3+} iyonlarının Fe^{2+} 'ya ($E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.77$ eV vs. standart hidrojen elektrodu) göre daha hızlı indirgenmesine yol açmaktadır. Böylelikle ilk olarak Ag çekirdekleri oluşmaktadır. Reaktörde sıcaklığın yaklaşık 160 °C'ye yükselmesi ile birlikte gümüş nitratin, etilen glikol tarafından indirgenmesi sonucunda Ag nanotanecek çekirdekleri oluşurlar. Bu çekirdekler reaktif özelliğe sahiptirler ve dış Fe_3O_4 kabuğunun oluşumu için katalitik yüzey rolünü oynarlar (Deng vd. 2005, Venkateswarlu vd. 2014, He vd. 2015).

4.15 Azot Katkılı Grafen (N-grafen) Sentezi

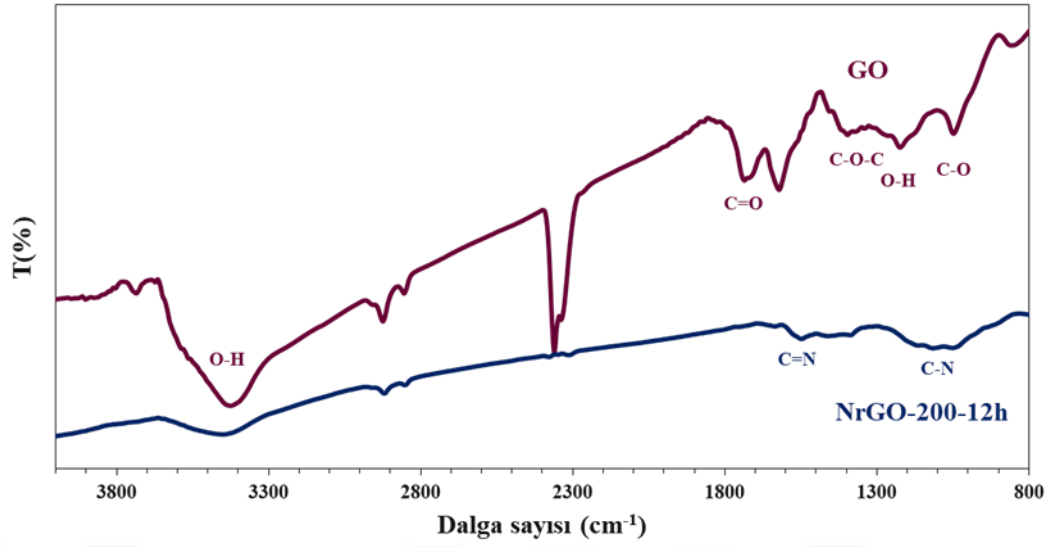
Azot katkılı grafen ve azot katkılı grafeni temel alan nanokompozitler katalizörler, yakıt hücreleri, bataryalar ve süperkapasitörler gibi pek çok uygulama için önemli potansiyele sahip olan nanomalzemelerdir. Tez çalışması kapsamında azot katkılı grafen ve azot katkılı grafen temelli kompozitlerin sentezi üre ortamında, hidrotermal koşullarda gerçekleştirilmektedir. Bu kapsamda azot kaynağı olan ürenin miktarı (üre:GO 200:1 – 300:1 w/w) ve hidrotermal tepkime süresinin (4 -12 h) N-grafen kimyasal ve elektronik özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir.

Şekil 4.115'de NrGO-200-8h (üre:GO 200:1; tepkime süresi 8 h), NrGO-200-12h (üre:GO 200:1; tepkime süresi 12 h) ve NrGO-300-8h (üre:GO 300:1; tepkime süresi 8 h) örneklerinin UV spektrumları verilmiştir. Her üç örnekte de GO'ye özgü 230 nm'deki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçiş pikinin absorpsiyon pik pozisyonunun kayda değer bir sağa kaydığı (~ 276 nm) ve 300 nm'deki C=O bağlarının $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin ise kaybolduğu gözlenmiştir. Bu durum GO yapısındaki oksijenli fonksiyonel grupların önemli ölçüde indirgendiğinin göstergesi olup hazırlanan NrGO nanotabakalarının yüksek iletkenliğe sahip olduğuna işaret etmektedir.



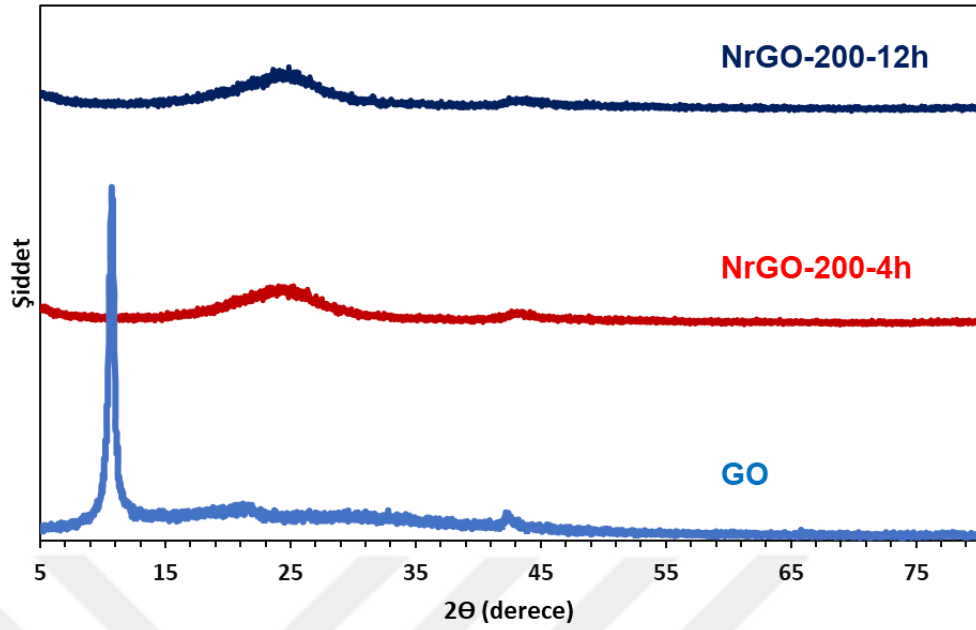
Şekil 4.115 NrGO-200-8h (üre:GO 200:1; tepkime süresi 8 h), NrGO-200-12h (üre:GO 200:1; tepkime süresi 12 h) ve NrGO-300-8h (üre:GO 300:1; tepkime süresi 8 h) örneklerinin UV spektrumları

Grafen oksitin ve grafen ailesine ait diğer yapıların karakterizasyonu için yaygın olarak kullanılan bir başka analiz yöntemi ise FTIR'dır. Şekil 4.116'da grafen oksit ve NrGO-200-12h örneklerinin FTIR spektrumu verilmiştir. Hidrotermal koşullarda üre ile tepkime sonucunda GO yapısındaki belirtilen fonksiyonel grupların tamamen giderildiği ya da kısmen indirgendiği gözlenmektedir. Bu durum UV spektrumu sonucu ile de uyumlu olarak GO için hidrotermal yöntem ile etkin deoksijenasyon gerçekleştirildiğini göstermektedir. Ayrıca NrGO-200-12h örneğinin spektrumunda 1550 cm^{-1} ve 1110 cm^{-1} dalga sayısında bulunan ve sırasıyla C=N ve C-N titreşimlerine karşılık gelen piklerin varlığı, hidrotermal proses sonucunda deoksijenasyon ve azotla katkılanma proseslerin eşanlı olarak başarıyla gerçekleştiğini ortaya koyan önemli bir bulgudur (Balaji vd. 2016, Zhang vd. 2017b).



Şekil 4.116 GO ve NrGO-200-12h örneklerinin FTIR spektrumu

Şekil 4.117’de GO, NrGO-200-4h ve NrGO-200-12h örneklerinin XRD kırınım desenleri verilmiştir. GO kırınım deseni merkezi 10.74° olan ince ve çok şiddetli bir pik vermiştir. GO tabakalarının düzlemsel yansıma (002) yapısına ait olan bu karakteristik pik grafen tabakaları arasındaki uzaklığın (d-spacing) 0.822 nm olduğuna işaret etmektedir. Bilindiği gibi saf grafit yapısında grafen tabakaları arasındaki uzaklık 0.335 nm’dir. Grafitin tabakaları arasına su moleküllerinin girişi ve grafitin oksidasyonu ile grafit oksit eldesi prosesi esnasında tabakalar üzerinde oksijenli fonksiyonel grupların oluşması GO yapısında tabakalar arasındaki uzaklığın kusursuz grafit yapısına göre artış göstermesine neden olmuştur. Hidrotermal proses sonucunda GO’ya ait (002) bandının tamamen ortadan kalktığı, NrGO-200-4h ve NrGO-200-12h örnekleri için sırasıyla $2\theta = 24.2^\circ$ de ve $2\theta = 24.6^\circ$ da yayvan bir pik olduğu gözlenmiştir. Oluşan bu yeni pik NrGO nanotabakaları için d-spacing değerinin 0.367 nm ve 0.361 nm olduğuna işaret etmektedir. Grafen tabakaları arasındaki uzaklığın azalması ve grafit yapısına yakın değerlere ulaşması ayrıca hidrotermal koşullarda GO’ya ait olan pikin kaybolması, oksijenli fonksiyonel grupların önemli ölçüde giderildiğine işaret etmektedir.



Şekil 4.117 GO, NrGO-200-4h ve NrGO-200-12h örneklerinin XRD kırınım desenleri

UV, XRD ve FT-IR gibi analizler hidrotermal yöntem sonucunda GO yüzeyindeki oksijenli fonksiyonel grupların giderilmesi konusunda etkin analiz teknikleri olmakla birlikte. Deoksijenasyon prosesi ile eşanlı olarak gerçekleşen azot katkılanma prosesinin incelenmesi konusunda yetersiz kalmaktadırlar. Bu nedenle azot katkılanma prosesinin karakterizasyonu için elementel analiz ve XPS analizi gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.5’de GO, NrGO-200-4h ve NrGO-200-12h örneklerinin elementel analiz sonuçları verilmiştir. Oksijenli fonksiyonel grupların varlığı nedeniyle GO nanotabakaları atomik olarak düşük C/O oranına sahiptirler ($C/O = 1.26$). Hidrotermal koşullarda oksijenli grupların kayda değer ölçüde giderilmesi nedeniyle tabakalardaki oksijen miktarı azalmış ve C/O oranı önemli ölçüde artış göstermiştir. NrGO-200-4h ve NrGO-200-12h örnekleri için C/O oranının sırasıyla 5.06 ve 5.92 olduğu saptanmıştır. Bu durum her iki örneğinde başarıyla indirgendiğini göstermekle birlikte tepkime süresinin 4 saatten 12 saate arttırılması sonucunda oksijen miktarının daha da azaldığını ve indirgenmenin 12 saat sonucunda daha etkin olduğunu ortaya koymaktadır. Bununla birlikte hidrotermal koşullarda üre ile tepkime sonucunda indirgenmiş grafen oksit tabakalarının N atomu ile başarıyla katkılандığı belirlenmiştir. Elementel analiz

sonucuna göre NrGO-200-4h ve NrGO-200-12h örneklerinin bileşiminde N atomunun sırasıyla 8.42% ve 9.33% olduğu saptanmıştır.

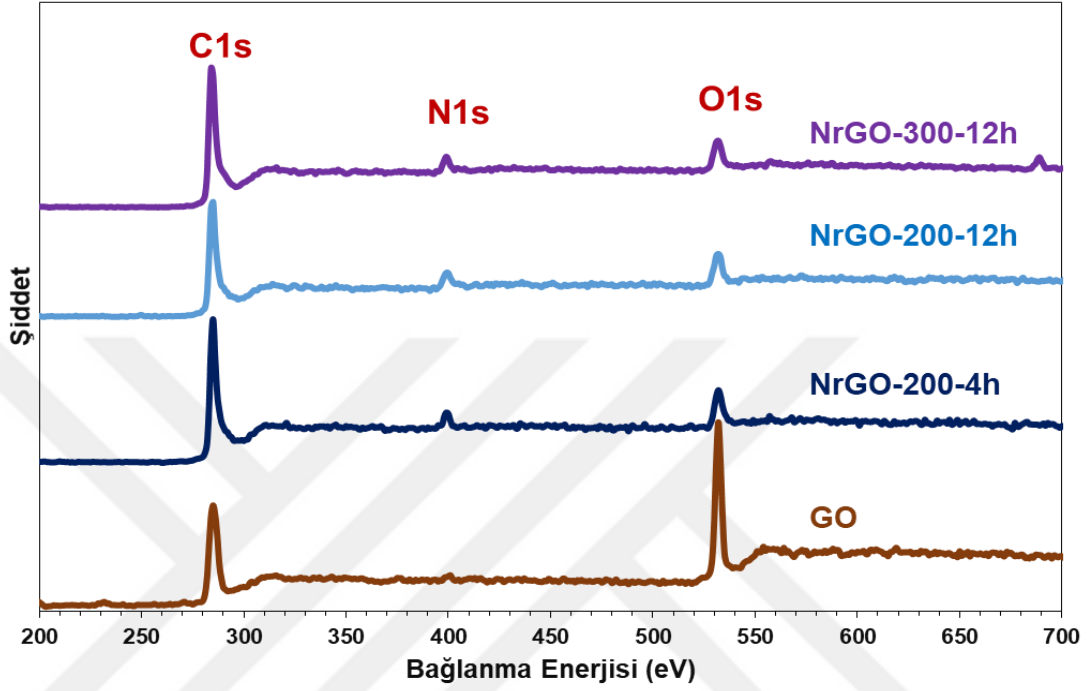
Çizelge 4.5 GO, NrGO-200-4h ve NrGO-200-12h örneklerinin elementel analiz sonuçları

Örnek	Yüzde Bileşim	C/O	C/N
GO	C: 54.64% H: 1.98% O: 43.38%	1.26	-
NrGO-200 kat üre- 4 h	C: 74.47% H: 2.39% N: 8.42% O: 14.72%	5.06	8.84
NrGO-200 kat üre- 12 h	C: 74.88% H: 3.13% N: 9.33% O: 12.66%	5.92	8.03

Elementel analiz tekniği N atomunun grafen tabakalarının yapısına başarıyla katıldığını göstermektedir. Ancak başta süperkapasitör uygulaması olmak üzere N-katkılı grafenin elektrokimyasal uygulamaları konusunda N atomunun grafen tabakasına nasıl bağlandığı ve C atomu ile hangi bağları oluşturduğunun da anlaşılması gerekmektedir. Bu kapsamda N-katkılı grafen örneklerinin XPS analizleri gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.118’de GO, NrGO-200-4h, NrGO-200-12h ve NrGO-300-12h örneklerinin XPS analizlerinden elde edilmiş olan survey spektrumları, Çizelge 4.6’da ise XPS analizinden elde edilmiş olan elementel bileşimleri verilmiştir. XPS analizleri sahip olduğu oksijenli fonksiyonel gruplar nedeniyle GO O1s pikleri yüksek şiddete sahiptir. Hidrotermal ortamda üre ile indirgenme prosesi sonucunda C1s piklerinin şiddeti artış göstermişken O1s piklerinin şiddeti etkin deoksijenasyon nedeniyle önemli ölçüde zayıflamıştır. Elementel analiz sonuçları ile de uyumlu olarak tepkime süresinin artması ile birlikte oksijenli fonksiyonel grupların giderimi sürmüştür, 4 saat tepkime sonucu 7.65 olan C/O oranı tepkime süresinin 12 saate çıkarılması ile 9.44’e yükselmiştir. Bununla birlikte Azot katkılı örneklerin XPS spektrumu, üre ile hidrotermal ortamda tepkime sonucunda ~ 400 eV civarında olan N1s piklerinin oluşmasına neden olmuştur. Bununla

birlikte XPS analizinden elde edilmiş olan elementel analiz sonuçlarının sergilediği yüksek miktarda azot elementi miktarı grafen tabakalarının azot ile başarıyla katkılanmış olduğunu ortaya koymaktadır.

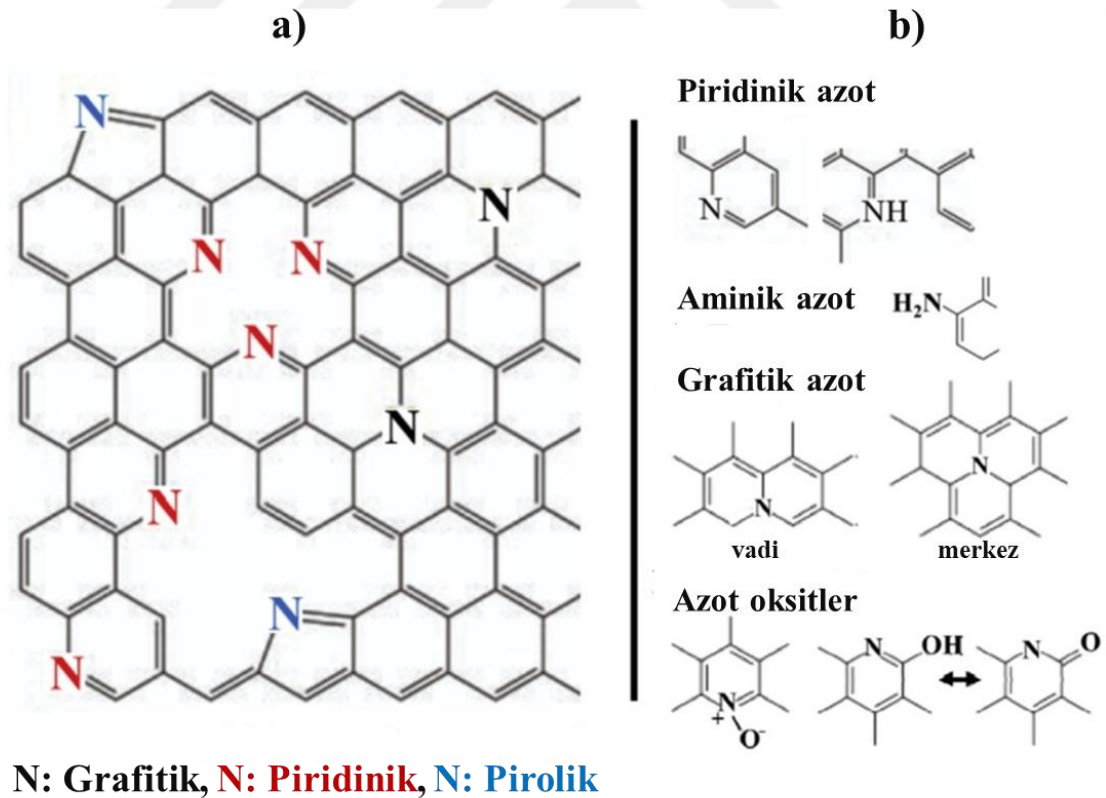


Şekil 4.118 GO, NrGO-200-4h ve NrGO-200-12h örneklerinin XPS analizlerinden elde edilmiş olan survey spektrumları

Çizelge 4.6 GO, NrGO-200-4h, NrGO-200-12h ve NrGO-300-12h örneklerinin XPS analizlerinden elde edilmiş elementel bileşimleri

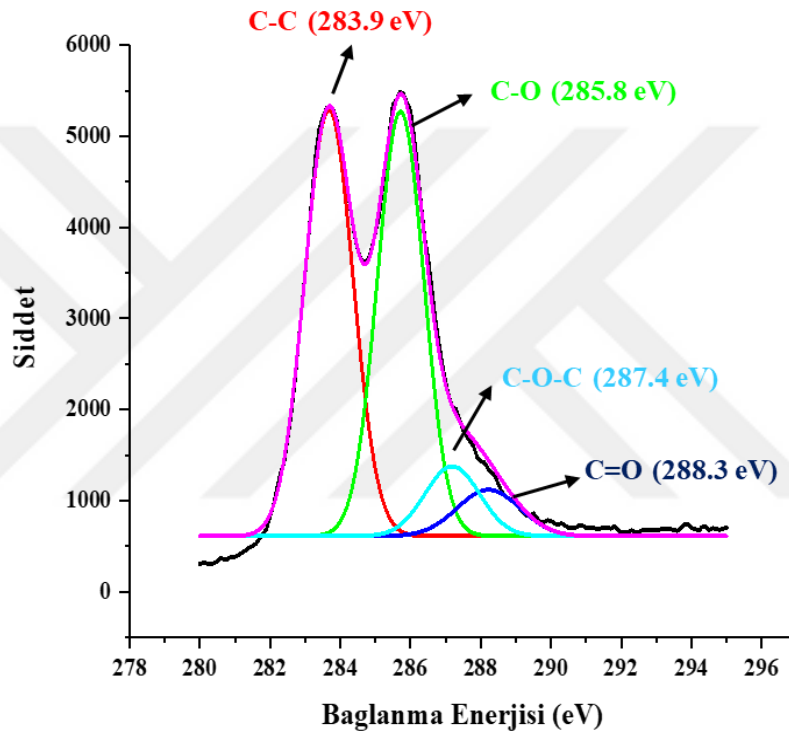
Örnek	Yüzde Bileşim	C/O	C/N
GO	C: 65.9% N: 2.2% O: 29.4% S: 1.6%	2.24	30
NrGO-200 kat üre- 4 h	C: 81.1% N: 8.3% O: 10.6%	7.65	9.77
NrGO-200 kat üre- 12 h	C: 84% N: 7.1% O: 8.9%	9.44	11.83
NrGO-300 kat üre- 12 h	C: 83.4% N: 6.2% O: 7.9%	10.56	13.45

N atomlarının grafen tabakalarına katılanması piridinik, pirolik ve grafitik olmak üzere üç temel sınıfta incelenmektedir (Şekil 4.119). Piridinik N bir heksagonun üyesi olan iki karbon atomuna bağlıdır. Pirolik azot ise iki karbon atomuna bağlanarak bir pentagon oluşturur. Her iki N bağı grafen tabakalarının kenar kısımlarında oluşabileceği gibi tabaka düzlemi içerisindeki boşluk ve kusurlu bölgelerde de oluşum gösterebilir. Grafitik N ise grafen tabakası içerisindeki bir C atomu ile yer değiştirerek, komşusu olan üç C atomu ile sp^2 konfigürasyonunda bağlanır. Grafitik N vadi “valley” ve merkezi “center” olmak üzere iki konfigürasyona ayrılmaktadır. Ayrıca piridinik N hidrojen içeren ve içermeyen olmak üzere ikiye ayrılmaktadır (Şekil 4.119-b). Tüm bunlara ek olarak grafen tabakalarının kenar kısımlarında aminik azot ve azot oksitlerin oluşumu da söz konusudur (Inagaki vd. 2018). Azot katkılı grafen örneklerinde azot bağları türleri ve karbon bağlarının ayrıntılı olarak belirlenmesi amacıyla XPS analizlerinin C1s ve N1s spektrumları incelenmiştir.



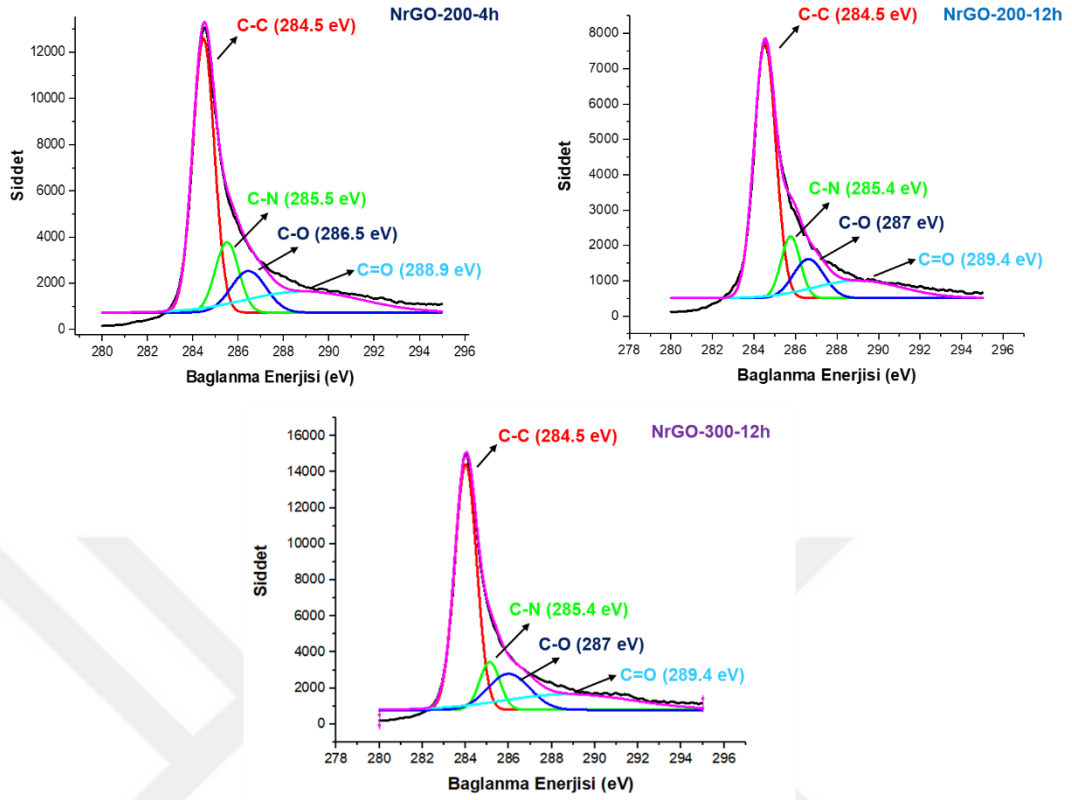
Şekil 4.119 Grafen tabakalarına bağlanan azot atomlarının farklı bağlanma türleri

Şekil 4.120’de GO örneğine ait olan C1s XPS spektrumu verilmiştir. XPS survey spektrumunda olduğu gibi C1s XPS spektrumunda da oksijenli fonksiyonel grupların GO tabakalarında baskın bir yere sahip olduğu belirlenmiştir. GO örneğinin C1s XPS spektrumu oksidasyona uğramamış C-C/C=C (283.9 eV) yanında C-O (285.8 eV), C-O-C (287.4 eV) ve C=O (288.3 eV) fonksiyonel gruplarına ait olan piklerden oluşmaktadır.



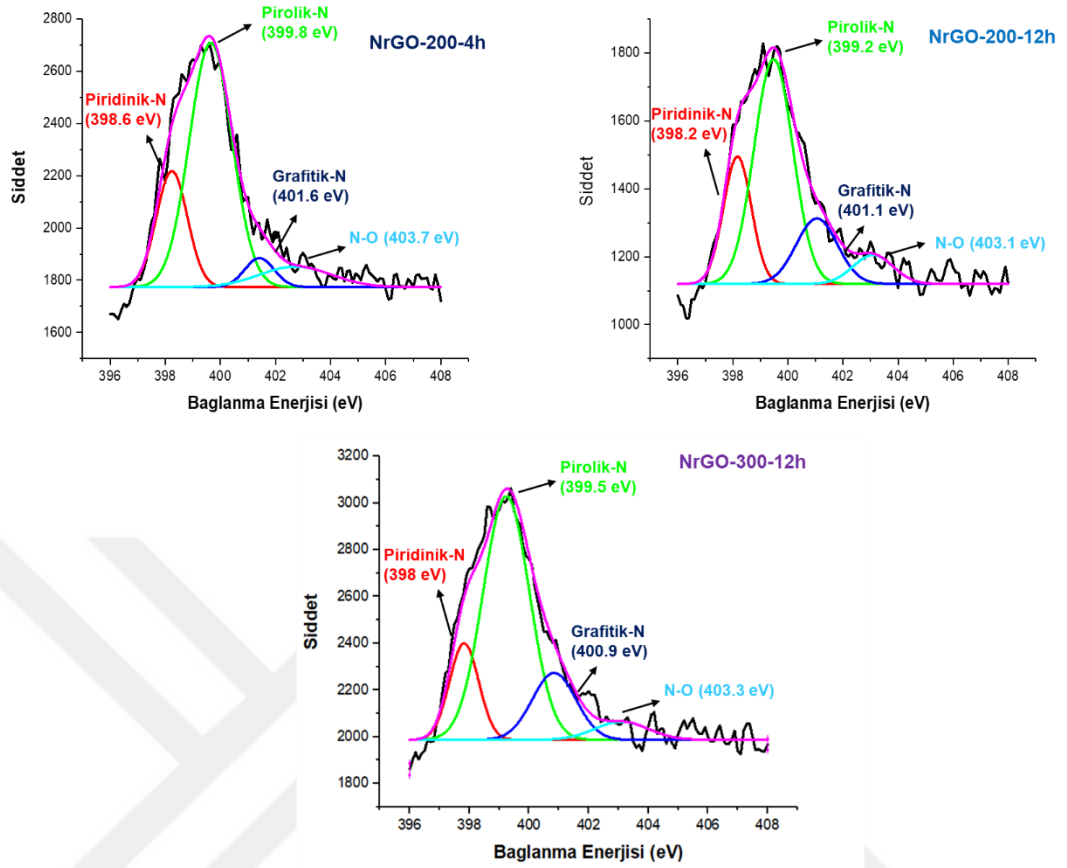
Şekil 4.120 GO örneğinin XPS C1s spektrumu

Şekil 4.121’de hidrotermal sentez sonrasında elde edilmiş olan NrGO-200-4h, NrGO-200-12h ve NrGO-300-12h örneklerinin XPS C1s spektrumları verilmiştir. XPS C1s spektrumları hidrotermal tepkime sonrasında oksijenli fonksiyonel gruplara ait olan tüm piklerin önemli ölçüde zayıfladığını göstermekle birlikte ~ 285.5 eV’de C-N bağlarının oluşumuna karşılık gelen yeni bir pikin ortaya çıktığını göstermektedir. Bu durum hidrotermal proses sonucunda oksijenli grupların etkin bir şekilde giderildiğini ve grafen yapının N atomu ile başarıyla katkıldığını göstermektedir.



Şekil 4.121 NrGO-200-4h, NrGO-200-12h ve NrGO-300-12h örneklerinin XPS C1s spektrumları

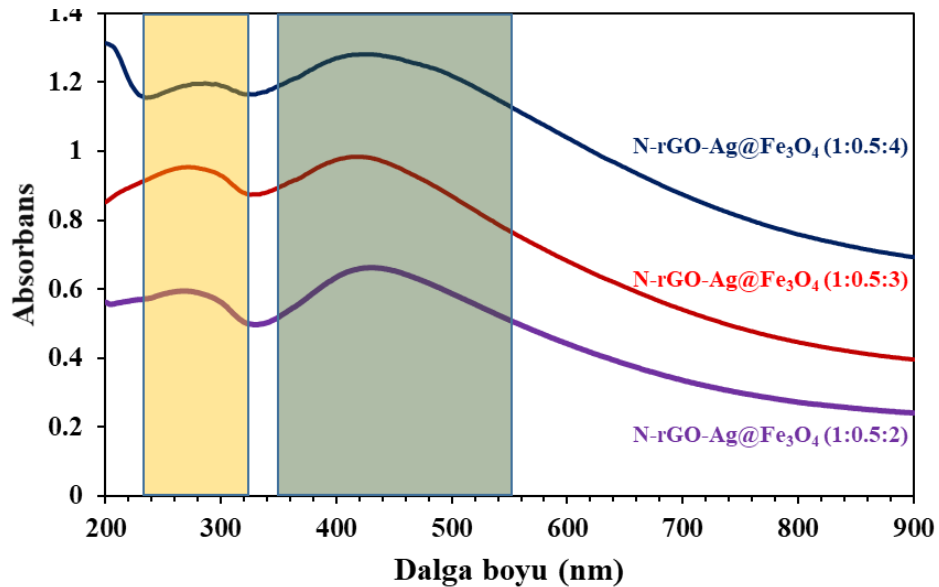
NrGO örneklerine N atomunun bağlanma türlerinin belirlenmesi amacıyla NrGO-200-4h, NrGO-200-12h ve NrGO-300-12h örneklerinin XPS N1s spektrumları incelenmiştir (Şekil 4.122). Örneklerin N1s spektrumlarında ~398 eV piki grafen tabakalarında π -konjuge sistemine bir p-elektronu sağlayan piridinik-N, ~ 399.5 eV piki π -sistemine iki p-elektronu sağlayan pirolük-N ve ~401 eV piki grafen hekzagonal halkasında C atomunun yerine geçen N atomunun oluşturduğu grafitik-N'a karşılık gelmektedir. Nispeten zayıf olan ve ~ 403.1 eV'de bulunan pik ise N-O bağlarının oluşumu sonucunda ortaya çıkmıştır (Sun vd. 2012, Zhang vd. 2014b). Özellikle süperkapasitör uygulaması konusunda pseudokapasitans mekanizması ile enerji depolama yeteneğine sahip olan pirolük-N ve pridinik-N ile beraber tabakaların iletkenliğini önemli ölçüde arttırma özeliğine sahip olan grafitik-N in belirgin şekilde varlığı, üre varlığında hidrotermal koşulda grafen tabakalarının başarıyla N ile katkılındığını göstermektedir.



Şekil 4.122 NrGO-200-4h, NrGO-200-12h ve NrGO-300-12h örneklerinin XPS N1s spektrumları

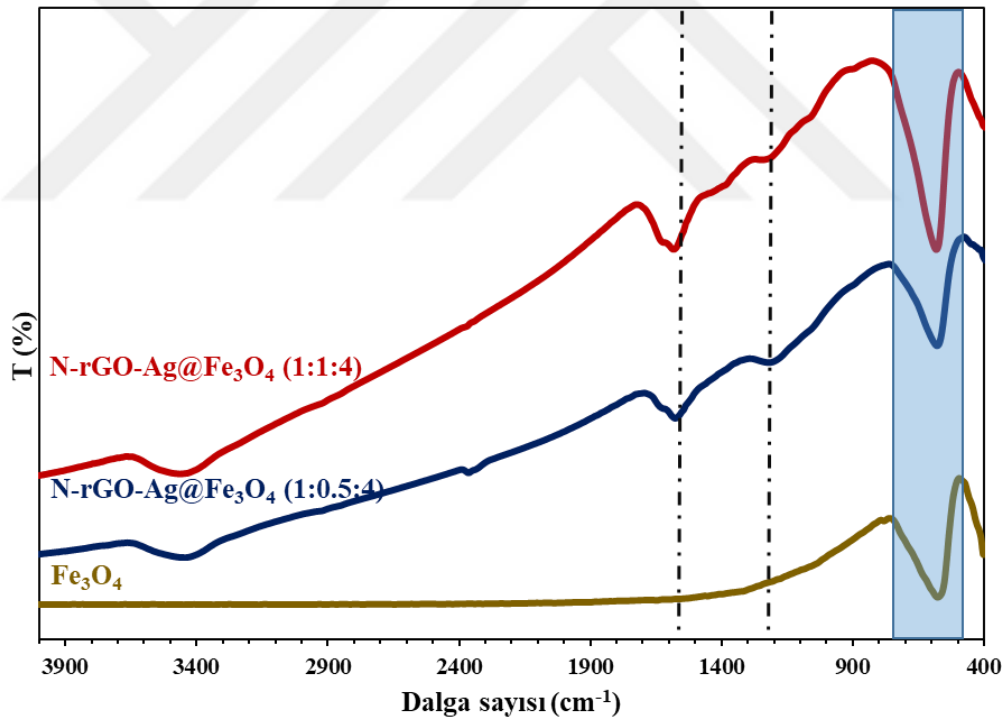
Azot kaynağının türü, katkılanma prosesi için büyük önem taşımaktadır. Karbon temelli malzemelerin N katkılanmasında yaygın olarak kullanılmış olan amonyak ve piridin gibi bileşikler yığın halde kullanımda çevre için zararlı olabilecek kimyasallardır. Hidrazin ise toksiklik ve patlama riski gibi önemli dezavantajlara sahiptir. Üre bu azot kaynakları için önemli bir alternatiftir. Hidrotermal koşullarda, üre sürekli olarak ve nispeten yavaş hızda NH_3 salar. Açığa çıkan NH_3 ise devamlı olarak grafen tabakalarının yüzeyinde bulunan oksijenli fonksiyonel gruplar ile tepkimeye girerek amid ve amin gibi araürünlerin oluşumuna yol açar. Oluşan bu ara ürünler dehidrasyon (piridin ve piridon) ya da dekarbonilasyon (pirol) yoluyla daha kararlı olan yapılara dönüşürler. Bu durum hidrotermal prosesin başlangıcında piridinik-N ve pirolilik-N gruplarının daha baskın olmasına neden olmaktadır (NrGO-200-4h). Tepkime süresinin 12 saate uzatılması ile grafitik-N pikinin NrGO-200-12h ve NrGO-300-12h örneklerinde daha belirgin olduğu belirlenmiştir. Bu durum hidrotermal koşullarda N katkılanma sonucu oluşan doymamış karbonun (pirolilik-N) yeniden organize olması ile

Şekil 4.124’de iki basamaklı hidrotermal-solvotermal yöntem ile hazırlanan N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:4) (mg N-rGO-200-12h:mg AgNO₃:mg Fe(NO₃)₃.9H₂O; 1:0.5:4), N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:3) (mg N-rGO-200-12h:mg AgNO₃:mg Fe(NO₃)₃.9H₂O; 1:0.5:3) ve N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:2) (mg N-rGO-200-12h:mg AgNO₃:mg Fe(NO₃)₃.9H₂O; 1:0.5:2) örneklerinin UV spektrumları verilmiştir. Etilen glikol ortamında üre yardımıyla hazırlanmış N-rGO-Ag@Fe₃O₄ örnekleri, LrGO-Ag nanokompozitinin spektrumuna benzer şekilde N-rGO nanotabakalarının $\pi \rightarrow \pi^*$ geçiş piki (~ 280 nm) ile Ag nanotaneciklerinin SPR bandına (~ 410 nm) sahiptir. Ayrıca N-rGO-Ag@Fe₃O₄ örneklerinin UV spektrumu rGO-Ag@Fe₃O₄ nanokompozitinden daha farklı olup metal@metal oksit bandının daha dar olduğu ve Ag nanotaneciklerinin kuadrupol bandının (350-400 nm) tamamen kaybolduğu belirlenmiştir. Bu durumun temel nedeninin, AgNO₃ içeriğinin azaltılması ile (mg N-rGO-200-12h:mg AgNO₃ 1:0.5) daha küçük Ag nanotaneciklerinin daha dar tanecik boyut dağılımında sentezlenmesinden ileri geldiği düşünülmektedir. Bununla birlikte Fe(NO₃)₃.9H₂O miktarının artırılması Ag çekirdeklerini kaplayan Fe₃O₄ nanotanecik katmanı kalınlığını artırdığından, metal/metal oksit band genişliğinin arttığı ve N-rGO nanotabakalarının metal/metal oksit nanotanecikleri ile daha etkin kaplanmasından dolayı, N-rGO nanotabakalarının $\pi \rightarrow \pi^*$ geçiş pikinin (~ 280 nm) zayıfladığı saptanmıştır.



Şekil 4.124 N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:4) (mg N-rGO-200-12h:mg AgNO₃:mg Fe(NO₃)₃.9H₂O; 1:0.5:4), N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:3) (mg N-rGO-200-12h:mg AgNO₃:mg Fe(NO₃)₃.9H₂O; 1:0.5:3) ve N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:2) (mg N-rGO-200-12h:mg AgNO₃:mg Fe(NO₃)₃.9H₂O; 1:0.5:2) örneklerinin UV spektrumları

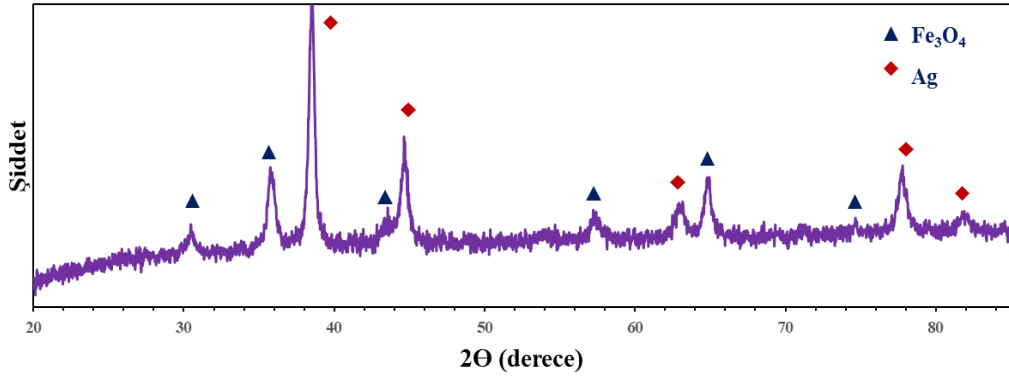
Şekil 4.125’de solvotermal ortamda hazırlanmış Fe_3O_4 , N-rGO-Ag@ Fe_3O_4 (1:1:4) (mg NrGO-200-12h:mg AgNO_3 :mg $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; 1:1:4) ve N-rGO-Ag@ Fe_3O_4 (1:0.5:4) (mg NrGO-200-12h:mg AgNO_3 :mg $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; 1:0.5:4) örneklerinin FTIR spektrumları verilmiştir. Solvotermal ortamda üre yardımıyla sentezlenmiş Fe_3O_4 nanotaneceklerinin FTIR spektrumunda Fe-O bağı karakteristik pikine (580 cm^{-1}) ait bandın varlığı Fe_3O_4 nanotaneceklerinin başarıyla sentezlenmiş olduğuna dair önemli bir bulgudur. Ayrıca, N-rGO-Ag@ Fe_3O_4 (1:1:4) ve N-rGO-Ag@ Fe_3O_4 (1:0.5:4) örneklerinin her ikisi de N-rGO yapısının karakteristik ve 1550 cm^{-1} (C=N) ve 1110 cm^{-1} (C-O) absorpsiyon bandları Fe_3O_4 yapılarına ait Fe-O karakteristik bandlarını birlikte içermektedir. Bu durum hazırlanmış olan üç bileşenli kompozitlerin azot atomları ile katkılanmış grafen nanotabakalarının yüzeylerinde Fe_3O_4 nanotaneceklerinin başarıyla sentezlenmiş olduğuna yönelik önemli bir bulgudur.



Şekil 4.125 Fe_3O_4 , N-rGO-Ag@ Fe_3O_4 (1:1:4) ve N-rGO-Ag@ Fe_3O_4 (1:0.5:4) nanokompozit örneklerinin FTIR spektrumları

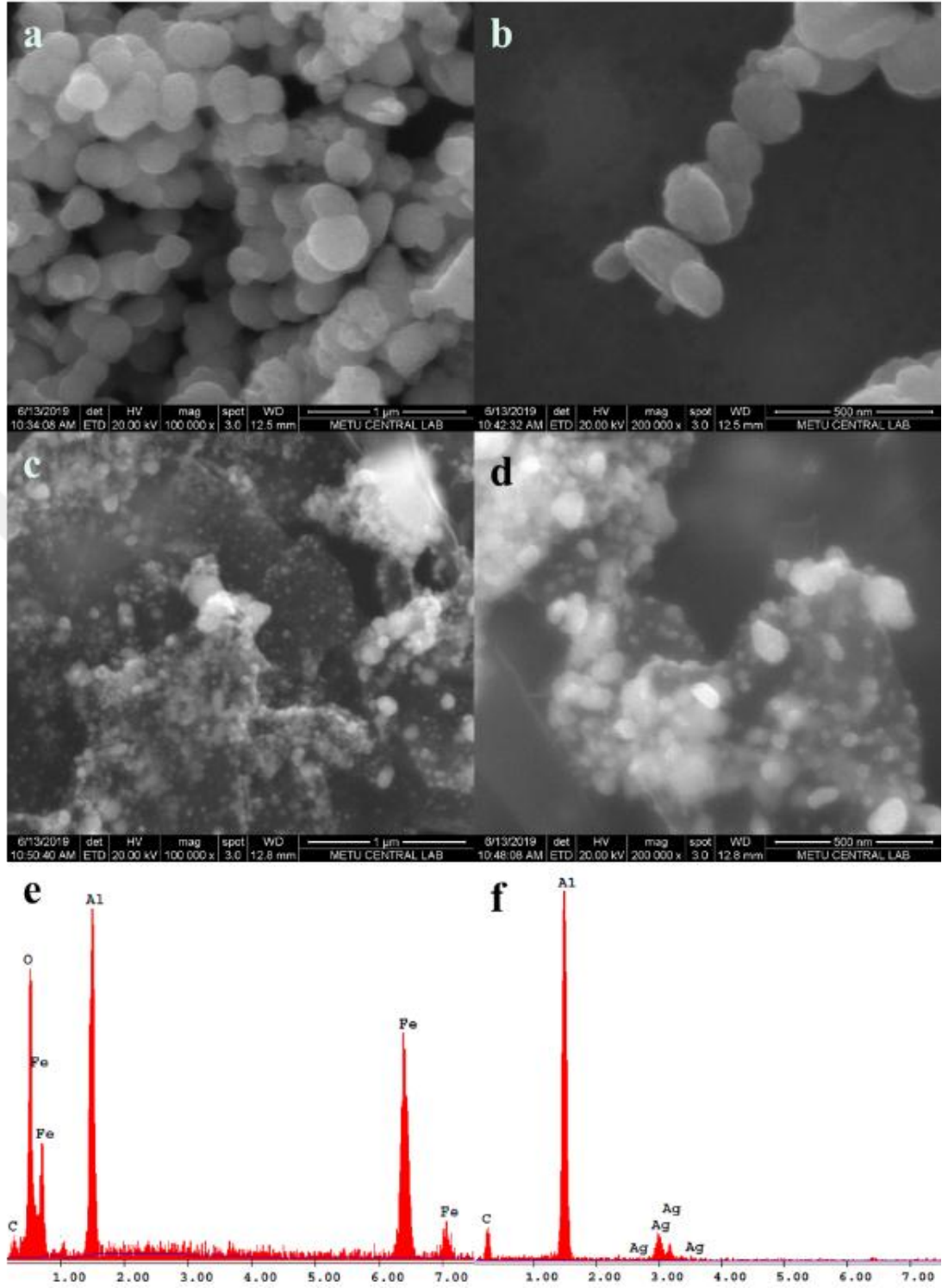
Şekil 4.126’da N-rGO-Ag@ Fe_3O_4 (1:1:4) nanokompozit örneğinin XRD kırınım deseni verilmiştir. Üç bileşenli nanokompozit örneğinde XRD kırınım desenlerinde Fe_3O_4 nanotaneceklerinin (220), (311), (400), (422), (511), (440) ve (622) kristal düzlemlerini

ifade eden pikler ve yüzey merkezli kübik yapıdaki Ag nanotaneceklerinin (111), (200), (220), (311) ve (222) kristal düzlemlerine karşılık gelen pikler gözlenmiştir. Fe_3O_4 ve Ag nanoyapılarını ifade eden tüm bu piklerin varlığı Ag ve Fe_3O_4 nanotaneceklerinin grafen tabakaları üzerinde başarıyla hazırlandıklarının göstergesidir.



Şekil 4.126 N-rGO-Ag@ Fe_3O_4 (1:1:4) örneğinin XRD kırınım deseni

Şekil 4.127-a,b'de etilen glikol ortamında indirgenmiş olan Fe_3O_4 nanotaneceklerinin SEM görüntüleri verilmiştir. Hazırlanan Fe_3O_4 nanotaneceklerinin literatürdeki solvotermal-hidrotermal yaklaşımı temel alan çalışmalarla da uyumlu olarak çoğunlukla 200 – 400 nm tanecik boyutuna sahip olduğu belirlenmiştir (Deng vd. 2005, Venkateswarlu vd. 2014). Etilen glikol yüksek kaynama noktasına (197.6 °C) sahip olan güçlü bir indirgeyici olup poliol proseslerinde monodispers, ultra ince metal ve metal oksit nanotaneceklerin hazırlanmasına olanak tanır. Ancak manyetik spinel ferrit tanecikleri sıvı faz prosesinde oluşmaları sırasında çok kuvvetli aglomerasyon eğilimi gösterirler. Fe_3O_4 nanotanecekleri, stabilizör ajan ya da kalıp malzemenin olmadığı tepkime ortamında bu kuvvetli agglomerasyon eğilimi nedeniyle çok daha büyük boyuta sahip tanecikler oluştururlar. Şekil 4.127-c,d'de N-rGO-Ag (1:1) iki bileşenli kompozitinin SEM görüntüleri verilmiştir. N-rGO nanotabakalarının yüzeyinde 10-80 nm tanecik boyut dağılımına sahip olan Ag nanotaneceklerinin başarıyla sentezlendiği belirlenmiştir. Şekil 4.127'e de Fe_3O_4 , Şekil 4.127'f de ise N-rGO-Ag (1:1) nanokompozitinin EDX spktrumları verilmiştir. Fe_3O_4 nanotanecekleri için Fe ve O, N-rGO-Ag (1:1) nanokompoziti için ise Ag elementlerine ait olan pikler hazırlanan nanotaneceklerin sırasıyla Fe_3O_4 ve Ag nanotaneceklerine ait olduğuna yönelik önemli bir bulgudur.

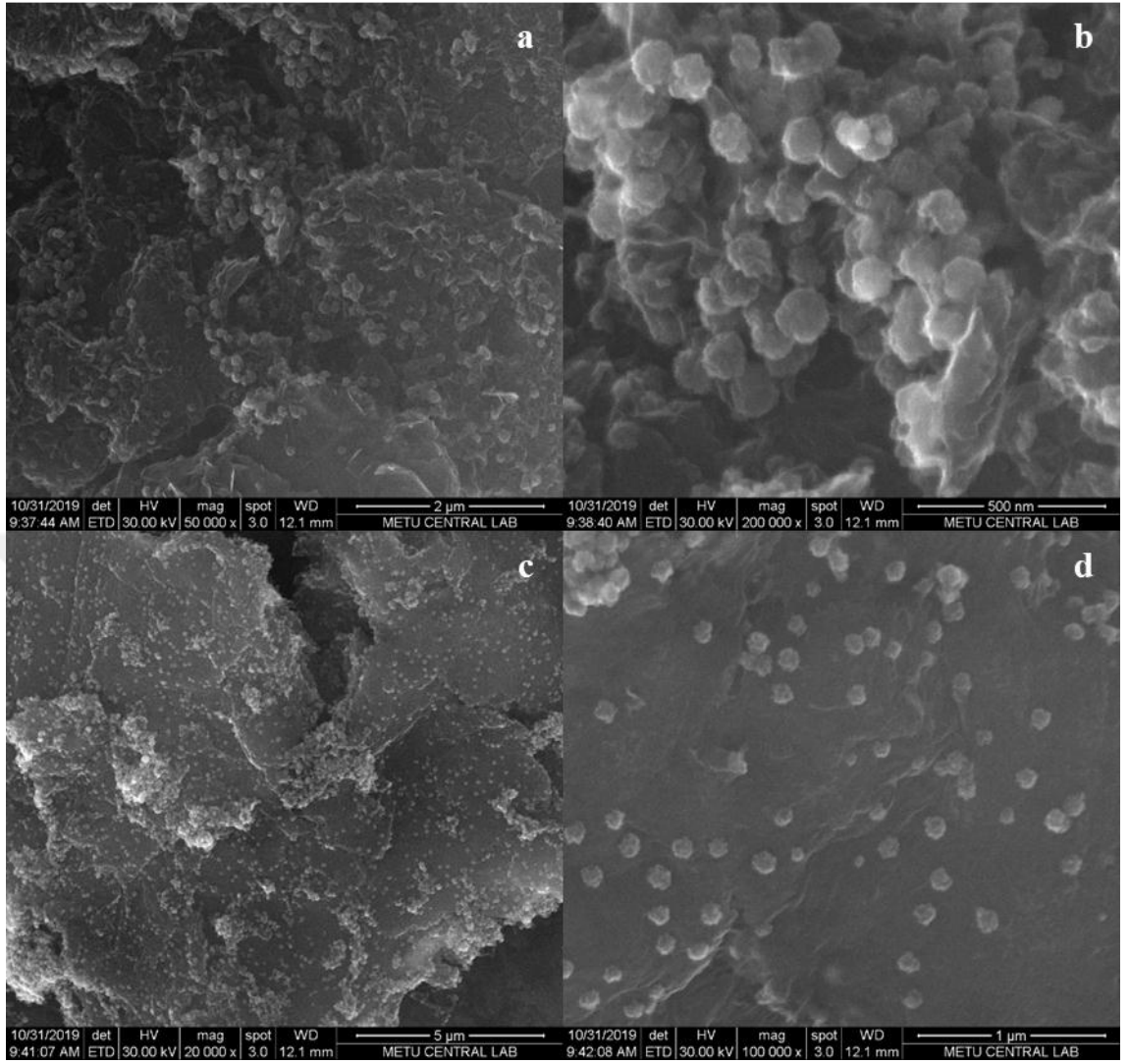


Şekil 4.127 a,b) Fe_3O_4 nanotanicikleri, c,d) N-rGO-Ag (1:1) nanokompozitinin SEM göründüleri, e) Fe_3O_4 nanotaniciklerinin f) N-rGO-Ag (1:1) nanokompozitinin EDX spektrumu

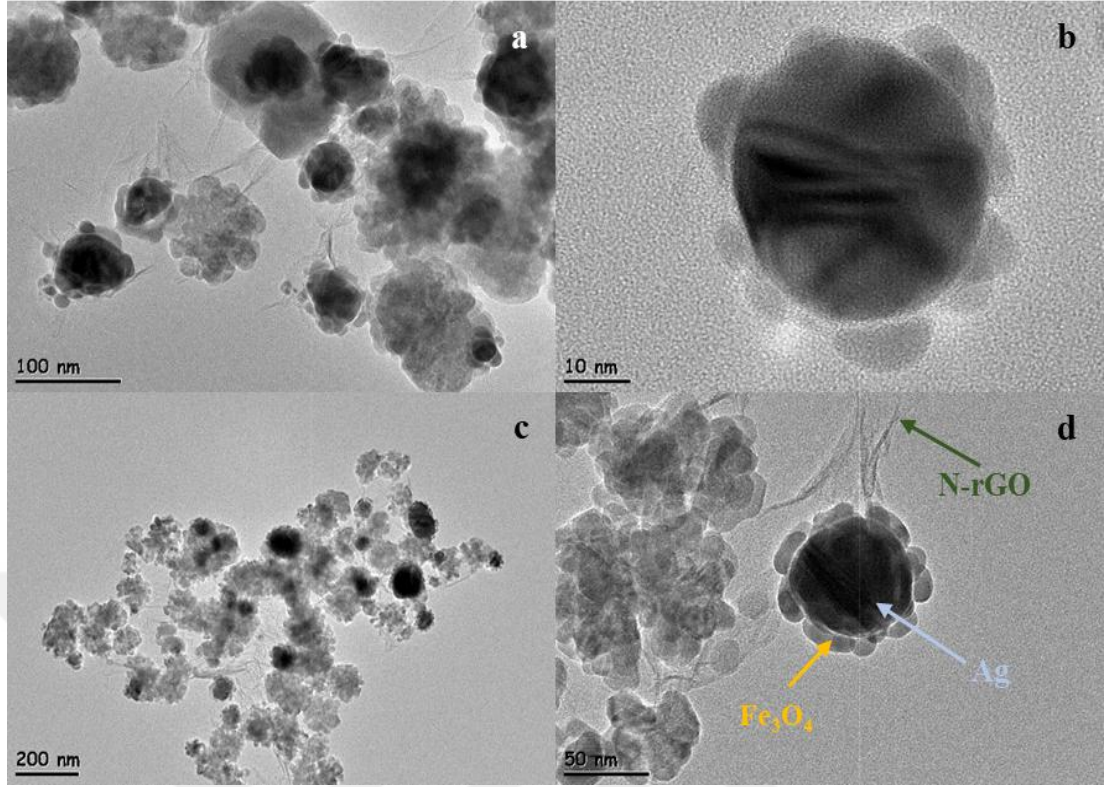
Şekil 4.128’de iki basamaklı hidrotermal-solvotermal sentez yaklaşımı ile hazırlanmış olan N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:1:4) ve N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:1:8) örneklerinin SEM görüntüleri verilmiştir. rGO-Ag@Fe₃O₄ nanokompozitine (şekil 4.110) benzer şekilde N-rGO nanotabakalarının yüzeyinde çöktürülmüş olan Ag@Fe₃O₄ nanotaneciklerinin pütürlü yapıları, çekirdek ve kabukları arasında belirgin bir çözünürlük farkı olması hazırlanan nanotaneciklerin çekirdek@kabuk yapısına sahip olabileceğine yönelik bir bulgudur.

İki basamaklı hidrotermal-solvotermal sentez yaklaşımı ile hazırlanmış olan N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:1:4) ve N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:1:8) örneklerinin morfolojik özellikleri ile ilgili bir diğer önemli bulgu ise NrGO nanotabakalarının yüzeyine çöktürülmüş olan Ag@Fe₃O₄ nanotaneciklerinin tanecik boyut dağılımının ~ 40 – 200 nm arasında olmasıdır. Ag@Fe₃O₄ nanotaneciklerinin saf Fe₃O₄ nanotanecikleri ile karşılaştırıldığında daha küçük çap dağılımına sahip olduğu görülmektedir. Bu durumun oluşmasını sağlayan üç temel nedenden bahsedilebilir. Bunlardan birincisi, yüzeyindeki artık oksijenli ve azot içeren fonksiyonel gruplar ve geniş yüzey alanı nedeniyle N-rGO’nun Fe⁺ ve Ag⁺ iyonları ile etkin elektrostatik etkileşimi ve nanotanecik oluşumunun çekirdekleşme basamağında çok sayıda aktif merkez oluşturarak özellikle nanotaneciğin çekirdeğini oluşturan Ag için yüksek derişimde Ag çekirdeği oluşumuna olanak sağlamasıdır. İkinci faktör reaktif özelliğe sahip olan bu Ag çekirdeklerinin dış Fe₃O₄ kabuğunun oluşumu konusunda katalitik yüzey rolünü oynamasıdır. Üçüncü faktör ise, tepkime ortamına eklenen sodyum asetatın etkin bir elektrostatik stabilizasyon ajanı olması ve tanecik agglomerasyonunu önlemesidir.

N-rGO-Ag@Fe₃O₄ temelli nanokompozitlerin elektrokimyasal performansında Ag@Fe₃O₄ yapılarının tanecik boyutunun belirleyici etkisi vardır. Bu nedenle tanecik boyutunun küçültülmesi elektroaktif yüzey alanını artırıp, iyon transferini kolaylaştıracağı için elektrokimyasal performansın artırılmasına katkı sağlayacaktır. rGO-Ag@Fe₃O₄ örneklerinin TEM görüntüleri Fe₃O₄ ile karşılaştırıldığında çekirdekteki Ag nanotaneciklerinin daha yüksek tanecik boyutuna sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca, rGO-Ag nanokompoziti üzerine yapılan çalışmalarda AgNO₃ miktarının Ag nanotaneciklerinin tanecik boyutunu belirlediği saptanmıştı (bölüm 4.5.2). Bu nedenle AgNO₃ miktarının azaltılması ile N-rGO-Ag@Fe₃O₄ nanokompozitindeki N- Ag@Fe₃O₄ nanotaneciklerinin tanecik boyutunun daha da küçültülmesi amaçlanmıştır. Şekil 4.129'da N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:4) (mg N-rGO-200-12h:mg AgNO₃:mg Fe(NO₃)₃.9H₂O; 1:0.5:4) nanokompozitinin SEM görüntüleri verilmiştir. N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:4) nanokompozitinin SEM görüntüleri, N-rGO nanotabakalarının yüzeylerinin N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:1:4) ve N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:1:8) örnekleri ile karşılaştırıldığında daha küçük tanecik boyutu ve daha dar tanecik boyut dağılımına sahip Ag@Fe₃O₄ nanotanecikleri ile kaplanmış olduğunu göstermektedir. Ayrıca, diğer örneklere kıyasla N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:4) nanokompozitinde Ag@Fe₃O₄ nanotaneciklerinin büyük aglomerasyonlar oluşturmadıkları saptanmıştır. N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:4) örneklerinin HR-TEM görüntüleri de SEM görüntülerini doğrulamakta olup, 20-60 nm tanecik boyutuna sahip olan Ag nanotaneciklerinin yüzeylerinin yaklaşık 5-12 nm tanecik boyutuna sahip olan Fe₃O₄ nanotanecikleri ile başarılı bir şekilde kaplandığını ortaya koymaktadır (şekil 4.130).



Şekil 4.129 N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:4) (mg N-rGO-200-12h:mg AgNO₃:mg Fe(NO₃)₃.9H₂O; 1:0.5:4) nanokompozitinin SEM görüntüleri



Şekil 4.130 N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:4) (mg N-rGO-200-12h:mg AgNO₃:mg Fe(NO₃)₃.9H₂O; 1:0.5:4) nanokompozitinin HR-TEM görüntüleri

4.17 Elektrokimyasal karakterizasyon

4.17.1 Üçlü elektrot konfigürasyonu

Üçlü elektrot konfigürasyonu başta süperkapasitörler ve biyosensörler olmak üzere elektrokimyasal uygulamalar için yaygın olarak uygulanan bir elektrokimyasal karakterizasyon yöntemidir. Çalışma elektrotu, karşıt elektrot ve referans elektrot sistemin en temel birimlerini oluşturmaktadır. Çalışma elektrotu Ni köpük, paslanmaz çelik levha olabileceği gibi camı karbon elektrotu (CKE) da olabilmektedir. Tez çalışması kapsamında üçlü elektrot sistemi ile gerçekleştirilen çalışmalarda LrGO (rGO) temelli metal nanotanecik temelli elektroaktif maddeler ile modifiye edilmiş CKE çalışma elektrotu, Ag/AgCl elektrotu referans elektrot ve platin tel ise karşıt elektrot olarak kullanılmıştır.

Çalışmanın bu aşamasında, yüksek iletkenlik ve geniş yüzey alanına sahip indirgenmiş grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit temelli metal nanotanecek nanokompozitlerinin elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir.

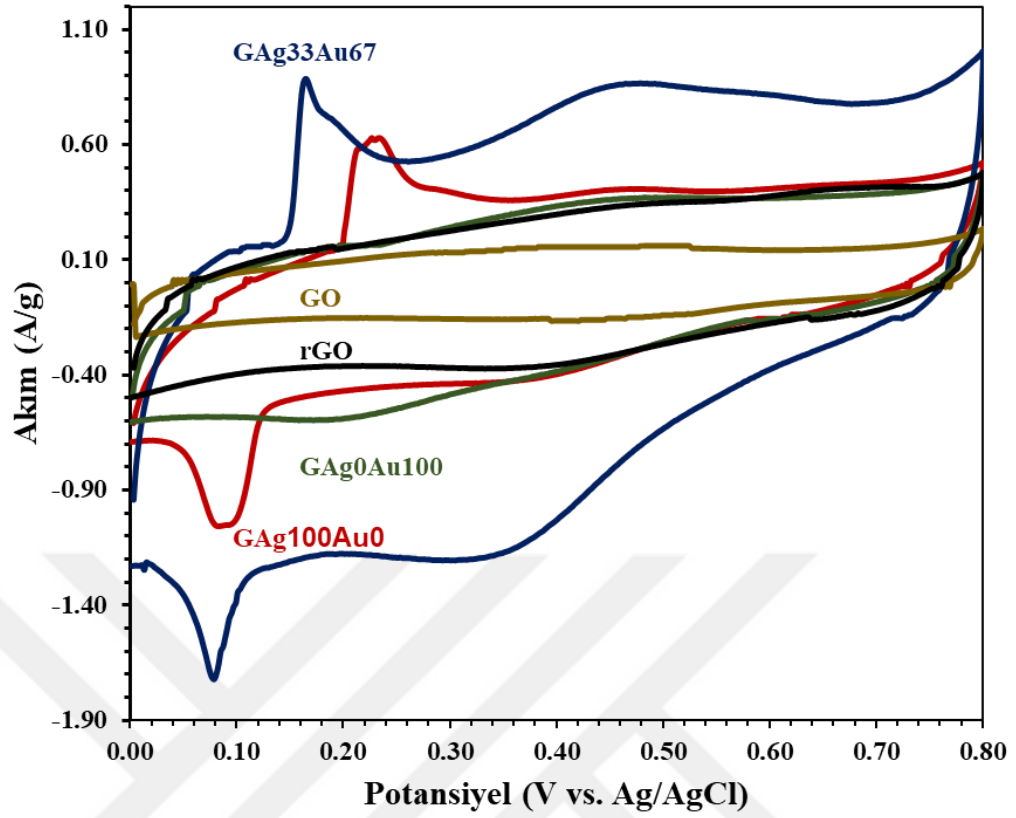
Şekil 4.131’de grafen oksit (GO), glikoz ile pH11.5 ortamında indirgenmiş grafen oksit (rGO50 (mg glikoz/mg GO 50:1)-pH11.5), glikoz ile indirgenmiş rGO-Ag nanotanecek (GAg100Au0), rGO-Au (GAg0Au100) ve rGO-AgAu bimetallik nanotanecek (GAg33Au67) nanokompozitlerinin 1 M H₂SO₄ elektrolitinde, 0-0.8 V (vs. Ag/AgCl), 10 mV/s tarama hızı koşullarında elde edilmiş CV eğrileri verilmiştir. GO ve rGO50 örneklerinin CV eğrileri oksijenli fonksiyonel grupları içeren karbon malzemelere özgü olan kinon/hidrokinon (0.4-0.5 V / 0.3-0.4 V) geçişini ifade eden bir çift redoks pikine sahiptir (Zhang vd. 2010a). Diğer taraftan GAg100Au0 ve GAg33Au67 nanokompozitlerine gelindiğinde yeni bir redoks çiftinin ortaya çıktığı gözlenmektedir. Bu redoks çifti Ag nanotaneceklerinin tek elektron redoks prosesine aittir. GAg33Au67 örneği için 0.3 V pik potansiyelindeki anodik akım (Ag²⁺ den Ag³⁺ e oksidasyon) ve 0.16 V pik potansiyelindeki katodik akım (Ag³⁺ den Ag²⁺ e indirgenme) grafen nanotabakaları üzerinde sentezlenmiş olan Ag nanotaneceklerinin bu redoks geçişini ifade etmektedir (Bello vd. 2014). Üçlü elektrot konfigürasyonunda dönüşümlü voltametre analizi için eşitlik 4.1 uygulanarak nanokompozitlerin spesifik kapasitansları belirlenmiştir.

$$C = \frac{1}{m\nu(V_f - V_i)} \int_{V_i}^{V_f} I(V)dV \quad (4.1)$$

Denklemden m, elektrot yüzeyindeki toplam elektroaktif madde, ν ; potansiyel tarama hızı, V_f ve V_i voltametrik eğrideki integrasyon sınırları, $I(V)$ ise cevap akım yoğunluğudur.

Eşitlik 4.1 göz önüne alındığında CV eğrilerinin altında kalan alanının kapasitans ile doğru orantılı olduğu görülmektedir. Bu durumda en yüksek kapasitans değerine GAg33Au67 nanokompoziti sahiptir. 10 mV/s tarama hızında GO, rGO50-pH11.5,

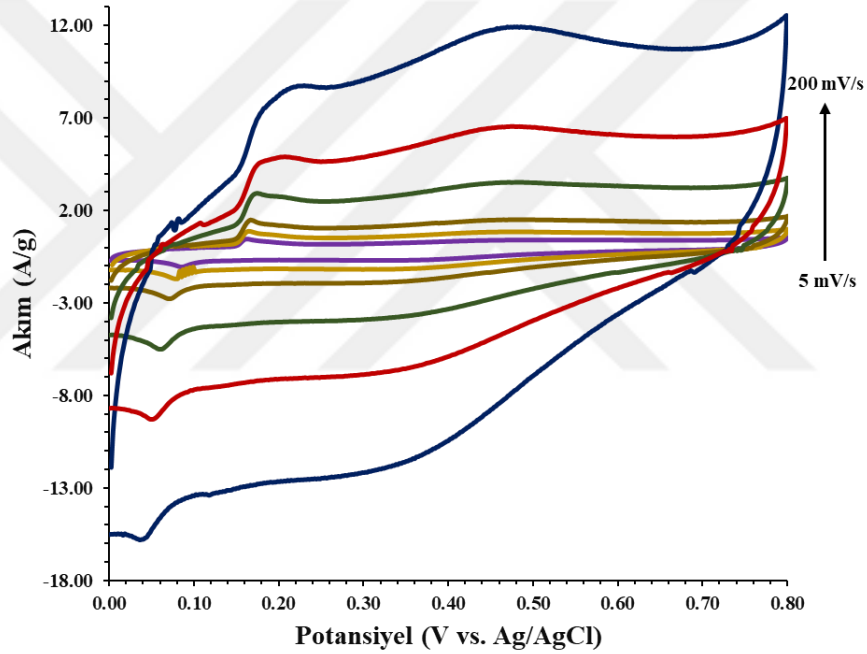
GAg0Au100, GAg100Au0 ve GAg33Au67 örneklerinin kapasitans değerleri sırasıyla 23.61 F/g, 47.83 F/g, 57.63 F/g, 69.24 F/g ve 106.2 F/g'dır. GO sahip olduğu düşük iletkenlik nedeniyle en düşük performansı sergilemişken, glikoz ile indirgenme prosesi sonrasında elektronik yapısının kısmi restorasyonu nedeniyle performansını önemli ölçüde arttırmıştır. GO'nin H₂AuCl₄ ya da AgNO₃ ile eşanlı olarak indirgenmesi sonucunda herhangi bir stabilizör kullanılmaksızın hazırlanan GAg0Au100 ve GAg100Au0 nanokompozit örneklerinin rGO örneğine göre daha yüksek performans ortaya koymasının nedeni stabilizör içermemeleri, indirgenen GO tabakalarının arasına metal nanotaniciklerin yerleşerek rGO tabakalarının agglomerasyonun önüne geçmeleri ile Ag ve Au nanotaniciklerinin yüksek iletkenliği nedeniyle rGO tabakaları arasında iletken köprü rolü oynamalarıdır. Literatürde AgAu bimetalik nanotaniciklerinin doğrudan süperkapasitör elektrot malzemesi olarak uygulanması ilk kez tez kapsamında gerçekleştirilmiştir. Literatürde AgAu bimetalik nanotaniciklerinin, elektrokimyasal tepkimeler için katalizör ve biyosensör uygulamalarına yönelik çalışmalar, bu hibrit yapıların monometalik eşdeğerlerine göre daha üstün elektronik ve katalitik performans sergilediklerini ortaya koymaktadır (Zhang vd. 2010b; Zheng vd. 2010; Li vd. 2013d). Bu çalışmada da bimetalik AgAu nanotaniciklerinin devreye girmesinin elektrot performansını daha da üst seviyelere çıkardığı görülmektedir. Bunun nedeni olarak monometalik eşdeğerlerine benzer şekilde rGO nanotabakaları için aralayıcı rol üstlenmeleri, bimetalik nanotaniciklerin kompozitin elektriksel direncini daha da düşük seviyelere çekerek yük depolama kapasitesini artırması ya da üstün katalitik özeliği nedeniyle rGO yüzeyindeki indirgenmemiş redoks aktif oksijenli fonksiyonel grupların pseudokapasitans performansını daha üst seviyelere çıkarmaları gösterilebilir.



Şekil 4.131 GO, rGO50-pH11.5, GAg100Au0, GAg0Au100 ve GAg33Au67 örneklerinin 10 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramları

Şekil 4.132’de GAg33Au67 nanokompozitinin farklı tarama hızlarındaki CV eğrileri verilmiştir. Tarama hızının artması ile birlikte redoks akım değerleri de artmış ve CV eğrilerinin şekillerinde kayda değer bir değişim gözlenmemiştir. Bu durum elektrot malzemesinin iyi elektrokimyasal kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir. Diğer taraftan, tarama hızının artması ile birlikte, Ag nanotaneciklerinin redoks piklerinin zayıfladığı gözlenmiştir. Bunun nedeni, yüksek tarama hızı değerlerinde iyonların elektrot malzemesi içerisine artan difüzyon kısıtlamasıdır. Ayrıca, GAg33Au67 nanokompoziti 5-200 mV/s tarama hızı aralığında kapasitansının %54.53’ünü korumuştur. Bu durum bimetalik nanotanecik içeren GAg33Au67 nanokompozitinin yüksek hız kararlılığına sahip olduğunu göstermektedir. Özellikle “yeşil” indirgeyiciler yardımıyla hazırlanmış sınırlı sayıdaki çalışmada rGO temelli elektrot malzemeleri için hız kararlılığının düşüklüğü önemli bir sorundur. Jana vd. 2015, GO’in indirgenmesi için tütün yaprağı ekstraktını kullanmışlardır. İkili elektrot konfigürasyonunda CV analizinde 10 mV/s – 200 mV/s tarama hızı aralığında kapasitansın 240 F/g’dan 40

F/g'a gerilediğini belirlemişlerdir. Üçlü elektrot konfigürasyonunda spesifik kapasitans değerlerinin 1 mV/s ve 100 mV/s tarama hızı değerinde sırasıyla 180.4 F/g ve 29 F/g'a düştüğünü saptamışlardır. Ramanathan vd. 2017, GO'ın indirgenmesi için Aloe vera (L.) Burm.f. (AV) ekstraktını kullanmıştır. Üçlü elektrot konfigürasyonunu uygulayarak gerçekleştirdikleri elektrokimyasal ölçümlerde rGO örneğinin spesifik kapasitansını 5 mV/s tarama hızı değerinde 142 F/g olarak belirlemişlerdir. Tarama hızının 100 mV/s tarama hızına ulaşmasıyla kapasitansın 31 F/g değerine gerilediğini belirlemişlerdir. Tez çalışması kapsamında hazırlanan rGO temelli nanokompozitler literatürdeki eşdeğerlerinden daha üstün hız kararlılığına sahiptir.



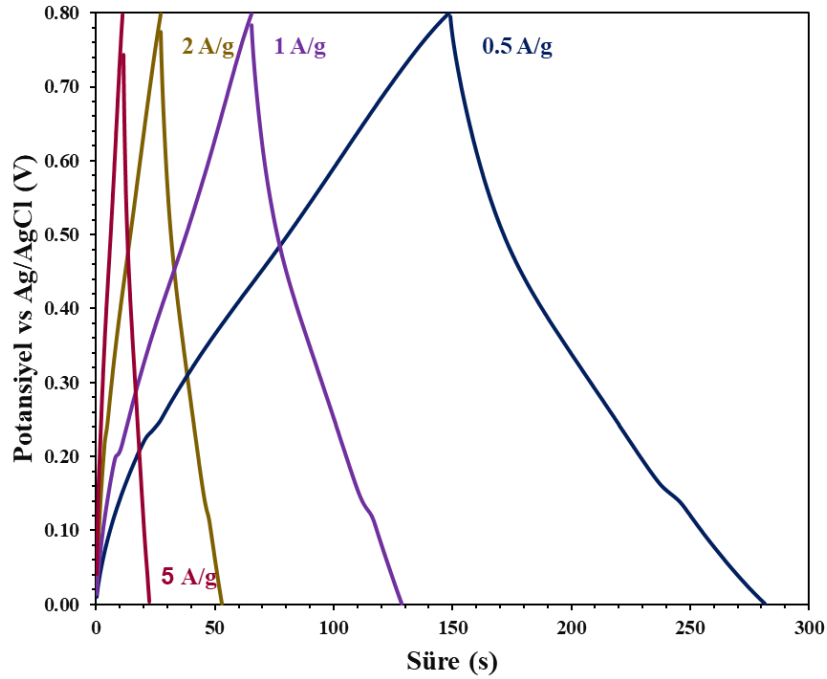
Şekil 4.132 Farklı tarama hızlarında (5, 10, 20, 50, 100, 200 mV/s) GAg33Au67 nanokompozitinin dönüşümlü voltamogramları

Şekil 4.133'de GAg33Au67 nanokompozitinin farklı akım yoğunluklarında (0.5 A/g, 1 A/g, 2 A/g ve 5 A/g) ilk döngülerinin galvanostatik şarj-deşarj ölçümleri verilmiştir. GŞD ölçümü eşitlik 4.2 kullanılarak elektrotların spesifik kapasitanslarının hesaplanması için uygulanmıştır (Li vd. 2016).

$$C = \frac{I\Delta t}{\Delta Vm} \quad (4.2)$$

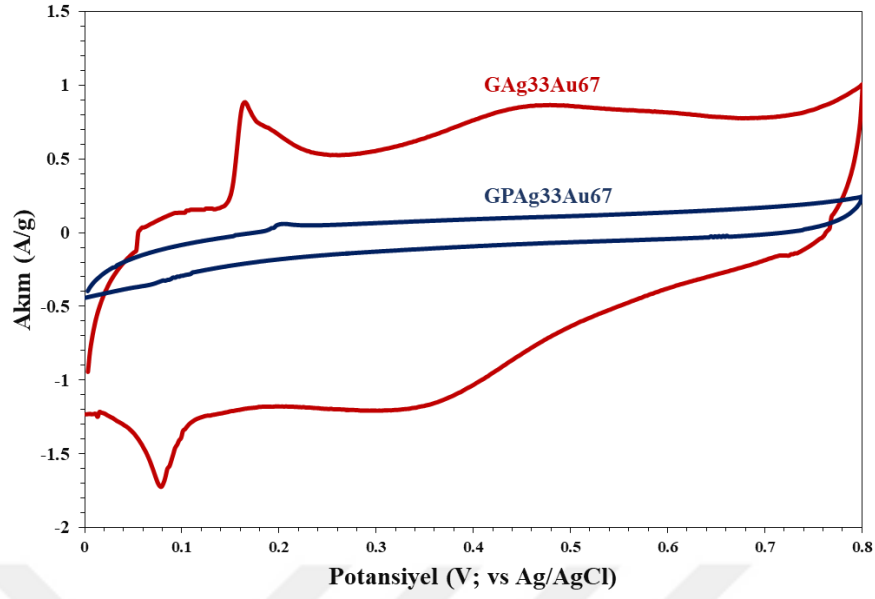
Denklemde m , elektrot yüzeyindeki toplam elektroaktif maddenin kütlesi (g), I uygulanan sabit akım (A), ΔV deşarj sırasında IR drop sonrası potansiyel fark ve Δt deşarj süresidir (s).

Tamamen elektriksel çift tabaka kapasitansına göre enerji depolayan elektrot malzemelerinin şarj-deşarj eğrileri üçgen şeklindedir. GAg33Au67 nanokompozitinin deşarj eğrilerinde bu üçgen yapıdan sapma görülmektedir. Özellikle 0.5 A/g tarama hızında daha çok belirgin hale gelen bu sapmanın rGO yapısında bulunan fonksiyonel gruplar ve Ag nanotaneciklerinin ekstra psödokapasitans etkisi (0.2 V - 0.1 V) ile nanokompozit kapasitansına yaptığı katkıdan kaynaklanmaktadır. Ek 1’de GAg33Au67 nanokompozit örneğinin GŞD eğrisi yardımıyla kapasitansının hesaplanması konusunda örnek hesaplama verilmiştir. Eşitlik 4.2’nin uygulanması ile GAg33Au67 örneğinin 0.5 A/g, 1 A/g, 2 A/g ve 5 A/g akım yoğunluklarındaki spesifik kapasitans değerleri sırasıyla 82.9 F/g, 78.9 F/g, 69.9 F/g ve 65.6 F/g olarak hesaplanmıştır. CV analizi ile de uyumlu olarak GAg33Au67 nanokompozitinin 0.5 A/g – 5 A/g akım yoğunluğu aralığında kapasitansının 79.1%’ini koruduğu ve yüksek hız kararlılığı ortaya koyduğu saptanmıştır.



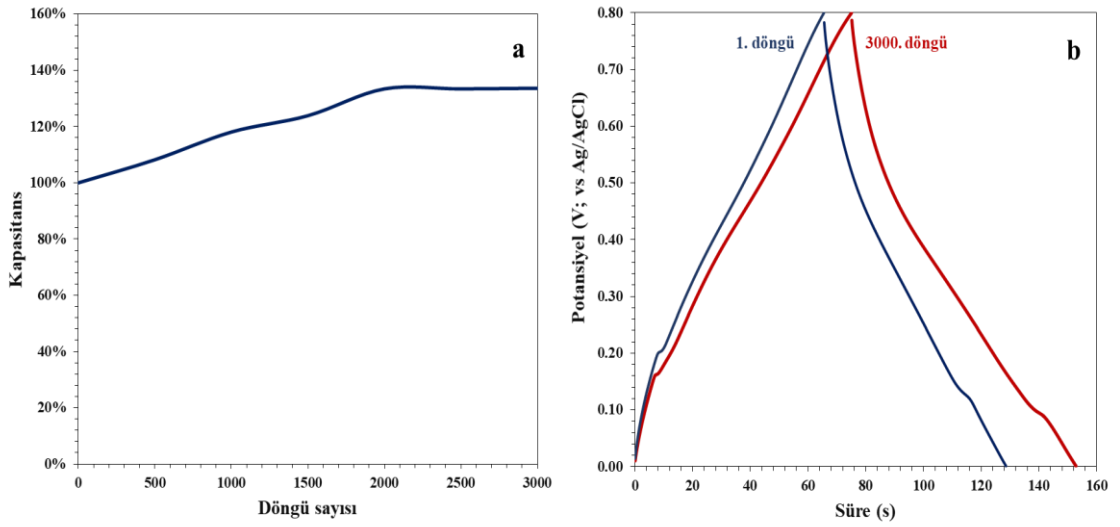
Şekil 4.133 GAg33Au67 nanokompozitinin 1 M H₂SO₄ elektrolitinde farklı akım yoğunluklarında (0.5 A/g, 1 A/g ve 2 A/g) galvanostatik şarj-deşarj ölçümleri

Grafen temelli nanokompozitlerin sentezlenmesinde PVP hem indirgenen grafen nanotabakaları hem de bu tabakalar üzerinde sentezlenen metal nanotanecikler için stabilizör rolünü üstlenmektedir. Grafen-metal nanotanecik ve grafen- bimetalik nanotaneciklerinin sentezi hem PVP varlığında hem de PVP kullanılmaksızın gerçekleştirilmiş her iki durumda da nanokompozitlerin etkin bir şekilde istenilen morfolojik yapıda sentezlendiği saptanmıştır, ancak PVP kullanılarak sentezlenen nanokompozit örneklerinde metal nanotaneciklerin daha düşük boyut ve daha dar tanecik boyut dağılımı ile grafen nanotabakaları üzerinde çöktürüldüğü belirlenmiştir. PVP'nin nanokompozit morfolojik yapısına sağladığı bu olumlu katkının kompozitlerin elektrokimyasal performanslarına yansiyıp yansımadığının anlaşılması için PVP varlığında ve yokluğunda hazırlanmış olan grafen-metal ve grafen-bimetalik nanokompozitlerinin elektrokimyasal karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.134'de PVP varlığında hazırlanmış grafen-AgAu (GPAg33Au67) ile PVP kullanılmaksızın hazırlanmış performansları yukarıda detaylı olarak analizlenmiş olan GAg33Au67 örneğinin 10 mV/s tarama hızı uygulanarak elde edilmiş olan CV eğrileri verilmiştir. CV eğrilerinden de görüleceği üzere PVP kullanılmadan hazırlanmış örnek PVP ile hazırlanan örneğe göre çok daha yüksek akım cevabı ve daha geniş bir CV alanı oluşturmuşlardır. Bu durum GAg33Au67 örneğinin GPAg33Au67 örneğine göre çok daha yüksek elektrokimyasal performans sergilemiş olduğunu göstermekte olup kapasitans değerleri bu koşulda sırasıyla 106.2 F/g ve 18.2 F/g'dır. Elektrokimyasal performanslar arasındaki bu büyük farklılığa PVP'nin yalıtkan niteliğe sahip olması ve grafen tabakaları ve metal nanotanecik yüzeylerini kaplayarak elektrolit iyonları için büyük bir difüzyon kısıtlaması oluşturmasının neden olduğu düşünülmektedir. PVP hem grafen nanotabakaları hem de metal nanotanecikler için etkin bir stabilizör olmasına karşın yalıtkan yapısı nedeniyle nanokompozitlerin elektrokimyasal performanslarının önemli ölçüde düşmesine neden olmaktadır.



Şekil 4.134 GAg33Au67 ve GPAg33Au67 örneklerinin 10 mV/s tarama hızında ve 1 M H₂SO₄ elektrolitinde elde edilen dönüşümlü voltamogramları

Bir süperkapasitörün kapasitansını koruma yeteneği yani döngü kararlılığı uygulanabilirliği açısından önemli bir parametredir. Şekil 4.135'te 1 A/g akım yoğunluğunda işletilen GAg33Au67 nanokompozit elektrotunun döngü sayısı ile kapasitansındaki değişim verilmiştir. Beklenenin aksine elektrotun kapasitans değeri döngü sayısı ile azalmak yerine artış göstermiş ve 2000. döngüde kapasitansı %128.3'e ulaşarak 78.9 F/g'dan 101 F/g'a yükselmiş ve 2000 döngüden sonra stabil hale gelmiştir. 3000 döngü sonunda kapasitans değeri 101.15 F/g seviyesinde neredeyse sabitlenmiştir (Şekil 4.135.b). Aslında grafen temelli yapılarda sıkça karşılaşılan bu durum zamanla elektrot malzemesinin ıslanabilirliğinin artması, şarj-deşarj döngüleri sırasında iyon giriş çıkışıyla malzeme içerisine iyon girişinin kolaylaşması ve rGO tabakalarındaki artık oksijenli grupların indirgenmesinden kaynaklanmaktadır (Chen vd. 2011, Yan vd. 2012, Zhou vd. 2015). Döngü sayısı ile birlikte kapasitans değerlerinin de artması GAg33Au67 nanokompozit elektrotunun çok yüksek döngü kararlılığına sahip olduğunu göstermekte ve bimetalik AgAu nanotanciklerini bünyesinde barındıran nanokompozitlerin süperkapasitör uygulamalarına yönelik elektrot malzemesi olarak kullanılma potansiyelinin yüksekliğine işaret etmektedir.



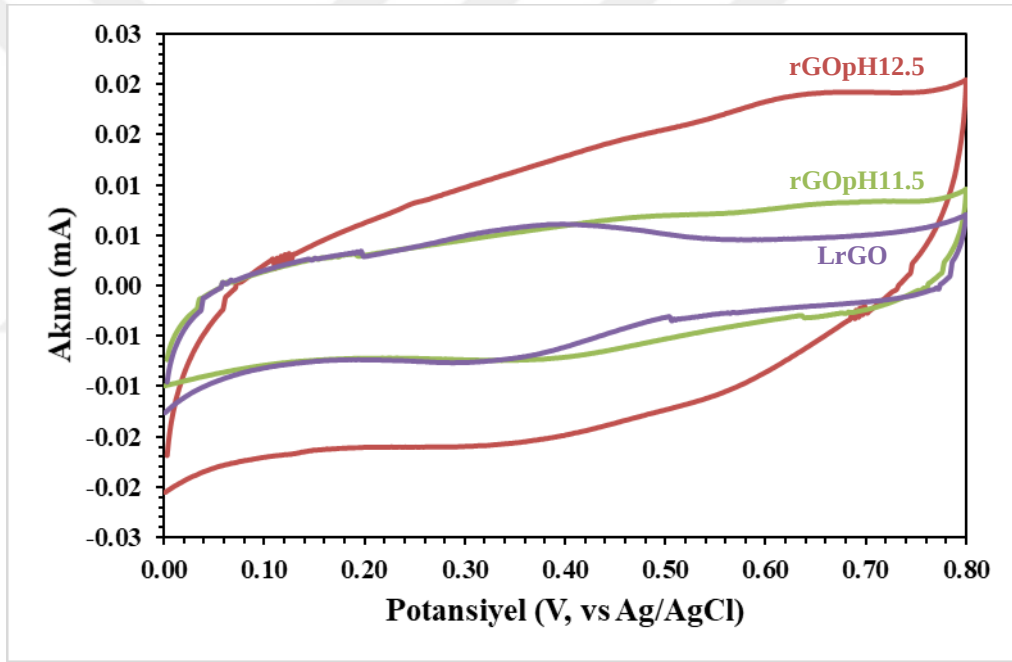
Şekil 4.135 a) GAg33Au67 nanokompozitinin 1 A/g akım yoğunluğunda döngü kararlılığı b) 1. ve 3000. döngü GŞD eğrileri

Grafen temelli nanokompozitlerinin karakterizasyonuna yönelik çalışmalar, tepkime ortamının alkaliliğın nanokompozit kimyasal yapısı üzerine önemli etkisi olduğunu göstermişti. Glikozun indirgeyici ajan olarak değerlendirildiği çalışmalarda ortam alkaliliği, hem glikozun indirgeyici ajan olarak etkinliğinin artırılması, hem de yardımcı bir indirgeyici ajan rolü üstlenerek GO yapısındaki oksijenli fonksiyonel grupların giderilmesine katkı sağlaması gibi önemli avantajlara sahiptir. Grafen temelli nanokompozitlerinin elektrot malzemesi olarak kullanılmasında performanslarından maksimum verim elde etmek için tepkime ortamı alkaliliğının elektrokimyasal performans üzerine etkisi incelenmiştir.

Şekil 4.136'da rGOpH11.5 (NaOH1.25 (1.25 mL NaOH/ 25 mg GO (pH~ 11.5))) rGOpH12.5 (NaOH5 (5 mL NaOH/ 25 mg GO (pH~ 12.5))) ve LrGO örneklerinin, 1 M H₂SO₄ elektrolitinde, 0-0.8 V (vs. Ag/AgCl), 10 mV/s tarama hızı koşullarında elde edilmiş CV eğrileri verilmiştir. Glikoz ve liken ile indirgenmiş olan rGO örneklerinin CV eğrileri oksijenli fonksiyonel grupları içeren karbon malzemelere özgü olan kinon/hidrokinon geçişini ifade eden (0.3 – 0.4 V / 0.2 – 0.3 V) bir çift redoks pikine sahiptir (Zhang vd. 2010a).

Eşitlik 4.1 göz önüne alındığında CV eğrilerinin altında kalan alanının kapasitans ile doğru orantılı olduğu görülmektedir. Bu durumda en yüksek kapasitans değerine

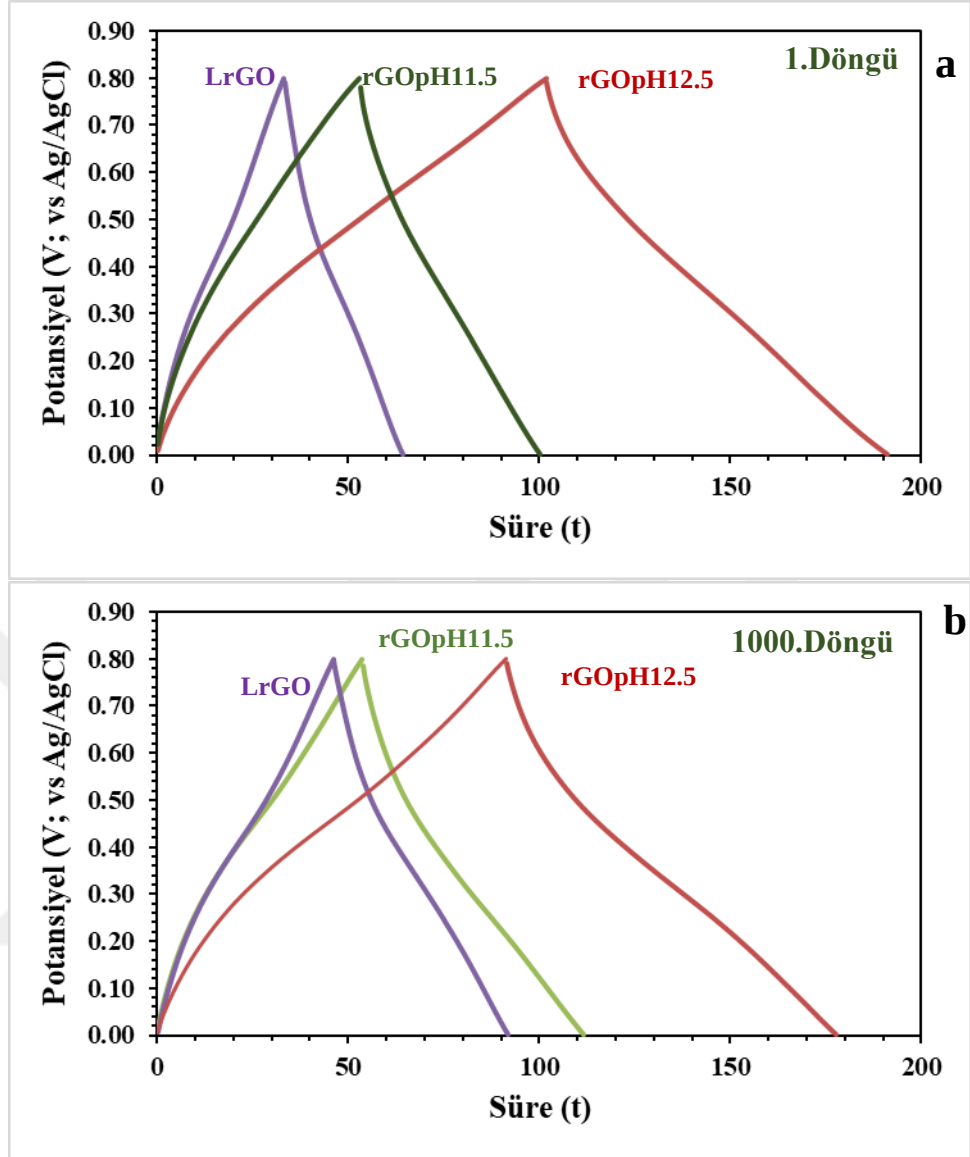
rGOpH12.5 sahiptir. 10 mV/s tarama hızında rGOpH12.5, rGOpH11.5 ve LrGO örneklerinin kapasitans değerleri sırasıyla 113.68 F/g, 47.83 F/g ve 45.36 F/g olarak belirlenmiştir. Daha alkali koşulda hazırlanmış olan rGOpH12.5 örneğinin daha yüksek spesifik kapasitansa sahip olmasının nedeninin XRD sonuçlarından da anlaşıldığı gibi (Şekil 4.12), indirgenme performansının daha yüksek olması, indirgenmiş grafen oksit tabakalarının elektronik yapısının daha etkin bir şekilde restore edilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Liken ile indirgenmiş olan grafen tabakalarının indirgenme performansının, rGOpH11.5 ile neredeyse aynı seviyede olmasının, örneklerinin elektrokimyasal performansına da yansıdığı ve spesifik kapasitans değerlerinin birbirlerine yakın seviyede olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.136 rGOpH11.5 (NaOH1.25 (1.25 mL NaOH/ 25 mg GO (pH~ 11.5))) rGOpH12.5 (NaOH5 (5 mL NaOH/ 25 mg GO (pH~ 12.5))) ve LrGO örneklerinin 10 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramları

Şekil 4.137 a-b'de rGOpH11.5, rGOpH12.5 ve LrGO ile modifiye edilmiş GCE elektrotlarının 1 M H₂SO₄ elektrolitinde 1 A/g akım yoğunluğunda 1. ve 1000. döngü galvanostatik şarj-deşarj ölçümleri verilmiştir. Belirtilen koşullarda gerçekleştirilen ilk döngü sonunda rGOpH12.5, rGOpH11.5 ve LrGO elektrotları için spesifik kapasitansın sırasıyla 117.1 F/g, 60.95 F/g ve 41.06 F/g olarak belirlenmiştir. Elektrotların döngü kararlılığının incelenmesi ve performans değişiminin gözlenmesi için aynı koşullarda

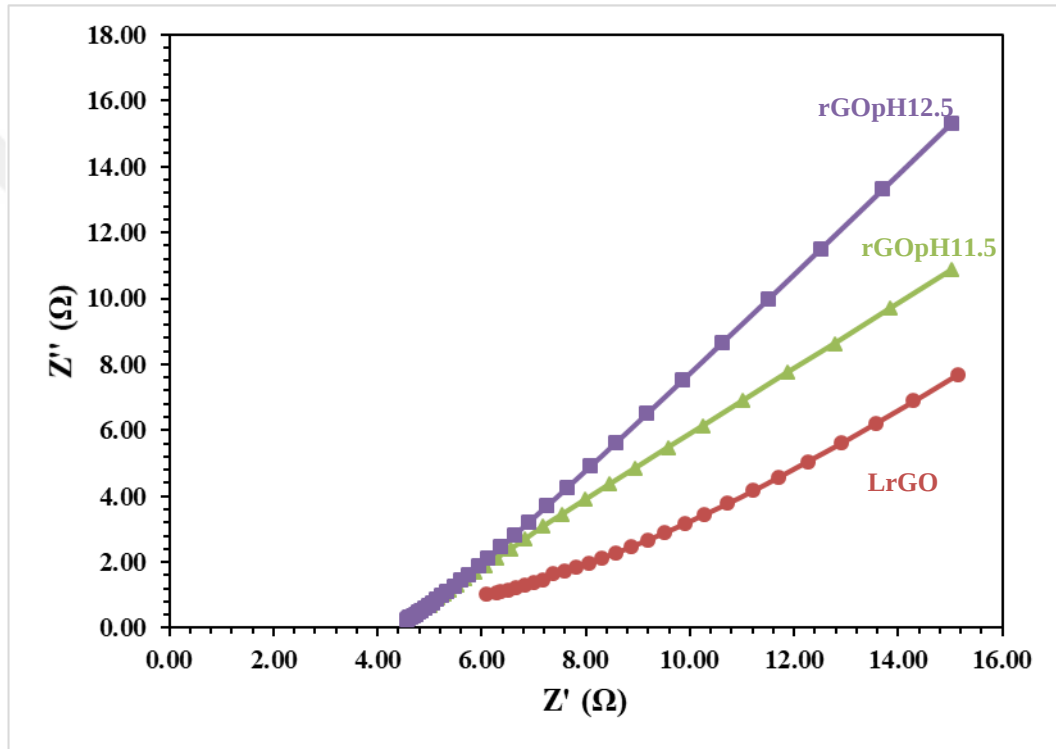
1000 döngü tekrarı yapılmıştır. 1000 döngü sonunda rGOpH12.5, rGOpH11.5 ve LrGO elektrotları için spesifik kapasitansın sırasıyla 114.75 F/g, 75 F/g ve 58.75 F/g olduğu gözlenmiştir. Daha alkali ortamda sentezlenmiş glikoz ile hazırlanmış rGOpH12.5 elektrotu çok yüksek kararlılık sergilerken ilk döngü sonundaki performansının %98'ini korumuştur. Diğer taraftan rGOpH11.5 ve LrGO elektrotlarının kayda değer ölçüde ilk döngüdeki performanslarını arttırdıkları belirlenmiştir. Bu performans rGOpH11.5 ve LrGO elektrotları için ilk döngüye göre %123.05 ve %143 seviyesindedir. XRD bulguları daha alkali koşulda (pH 12.5) hazırlanmış olan rGOpH12.5'nin indirgenme etkinliğinin rGOpH11.5 ve LrGO'ya göre daha yüksek olduğu sonucunu ortaya koymuştu. Bu nedenle rGOpH12.5 elektrotunun daha yüksek elektrokimyasal performans ortaya koymasının daha iyi indirgenme sonucunda grafen nanotabakalarının yüzeyindeki oksijenli fonksiyonel grupların miktarının daha fazla giderilmesi ile sp^2 elektronik yapısının daha etkin restore edilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. LrGO, glikoz ile indirgenen eşdeğerlerine göre daha az indirgenmiş olup, daha düşük kapasitans değeri elde edilmekle birlikte umut vaat eden bir performans sergilemiştir. Yukarıda rGOpH11.5 ile aynı sentez koşullarında hazırlanmış olan GAg33Au67 nanokompozit örneğinde (şekil 4.135-a) de galvanostatik şarj-deşarj ölçümleri sonucunda elektrotta 1000. döngü sonucunda spesifik kapasitansın ilk döngüye göre %114.4 2000. döngü sonunda ise %128.3'e ulaştığı belirlenmişti. Bu bulgu da performans artışının rGO indirgenme performansı ile ilişkili olabileceği yorumunu doğrulamaktadır. Daha alkali koşulda hazırlanmış olan rGO kullanılarak modifiye edilen rGOpH12.5 elektrotu daha yüksek elektrokimyasal performansa ve döngü kararlılığına sahiptir. Bu nedenle rGO-Ag temelli nanokompozitlerin sentezlenmesi ve elektrokimyasal performanslarının incelenmesi için nanokompozitler pH 12.5 ortamında hazırlanmışlardır.



Şekil 4.137 rGO pH 11.5 (NaOH 1.25 (1.25 mL NaOH/ 25 mg GO (pH~ 11.5))) rGO pH 12.5 (NaOH 5 (5 mL NaOH/ 25 mg GO (pH~ 12.5))) ve LrGO örneklerinin 1 M H₂SO₄ elektrolitinde 1 A/g akım yoğunluğunda a) 1. Ve b) 1000. döngü galvanostatik şarj-deşarj ölçümleri

Şekil 4.138’de rGO pH 12.5, rGO pH 11.5 ve LrGO örneklerinin impedans (EIS) ölçümleri verilmiştir. EIS ölçümlerinde impedans spektrumu yüksek frekans bölgesinde yük transfer direncinden kaynaklanan yarı daire ve düşük frekans bölgesindeki lineer artışla tanımlanır. Her üç rGO örneğinde de yüksek frekans bölgesinde kayda değer büyüklükte yarı daire oluşumu gözlenmemektedir. Bu durum rGO örneklerinin sahip olduğu yüksek iletkenlik nedeniyle ara yüzey yük transfer direncinin düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Düşük frekans bölgesinde ise daha alkali koşulda hazırlanmış olan rGO pH 12.5 örneğinin rGO pH 11.5 ve LrGO örneklerine göre daha dik bir eğime sahip

olduğu saptanmıştır. Bu durum rGOpH12.5'un daha iyi ideal kapasitif davranış sergilediğini ve iyonlar için daha düşük difüzyon direnci sergilediğini göstermektedir. Bu üstün performans XRD gibi yapısal CV ve GŞD gibi elektrokimyasal karakterizasyon teknikleri ile uyumlu olarak, rGOpH12.5 örneğinin indirgenme prosesi sonucunda diğer örneklerle göre daha etkin indirgenmesi ve grafen tabakalarının elektronik yapısının daha iyi restorasyonu sonucunda daha yüksek iletkenliğe sahip olması ile açıklanabilir (Li ve Shi 2011, Wang vd. 2015b, Saha vd. 2016)

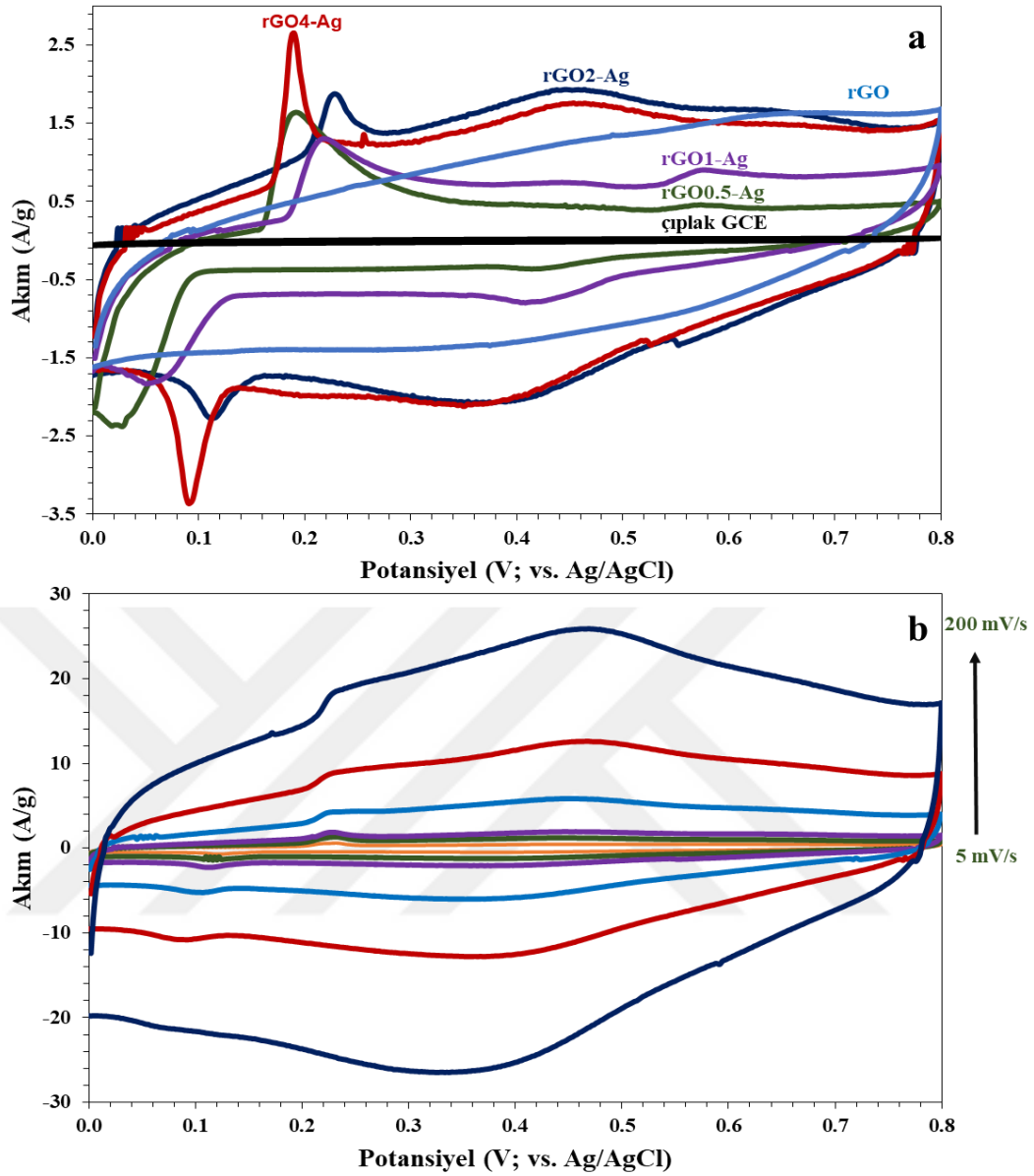


Şekil 4.138 rGOpH11.5 (NaOH1.25 (1.25 mL NaOH/ 25 mg GO (pH~ 11.5))) rGOpH12.5 (NaOH5 (5 mL NaOH/ 25 mg GO (pH~ 12.5))) ve LrGO örneklerinin Nyquist grafikleri

rGO temelli metal nanotaneciklerin süperkapasitör uygulamasına yönelik çalışmalar son yıllarda artan bir ilgi görmektedir. Bu nanokompozitler hem ümit vaad eden elektrot malzemeleri olup hem de iletken polimer ya da metal oksit nanotanecikleri ile modifiye edilmiş olan üç-dört bileşenli nanokompozitlerin yapı taşı oluşturmaktadırlar. rGO-metal nanotanecik nanokompozitlerinden en yüksek performansın elde edilmesi için grafen tabakaları yüzeyine yüklenmiş olan metal nanotanecik miktarının elektrokimyasal performans üzerine etkisinin belirlenmesi gerekir. Bu konuda farklı miktarlarda AgNO_3 (mg GO/ mg AgNO_3 ; 0.5 – 4) ile pH 12.5'da hazırlanmış olan iki

bileşenli rGO-Ag örneklerinin elektrokimyasal karakterizasyonu literatürde ilk kez gerçekleştirilmiştir.

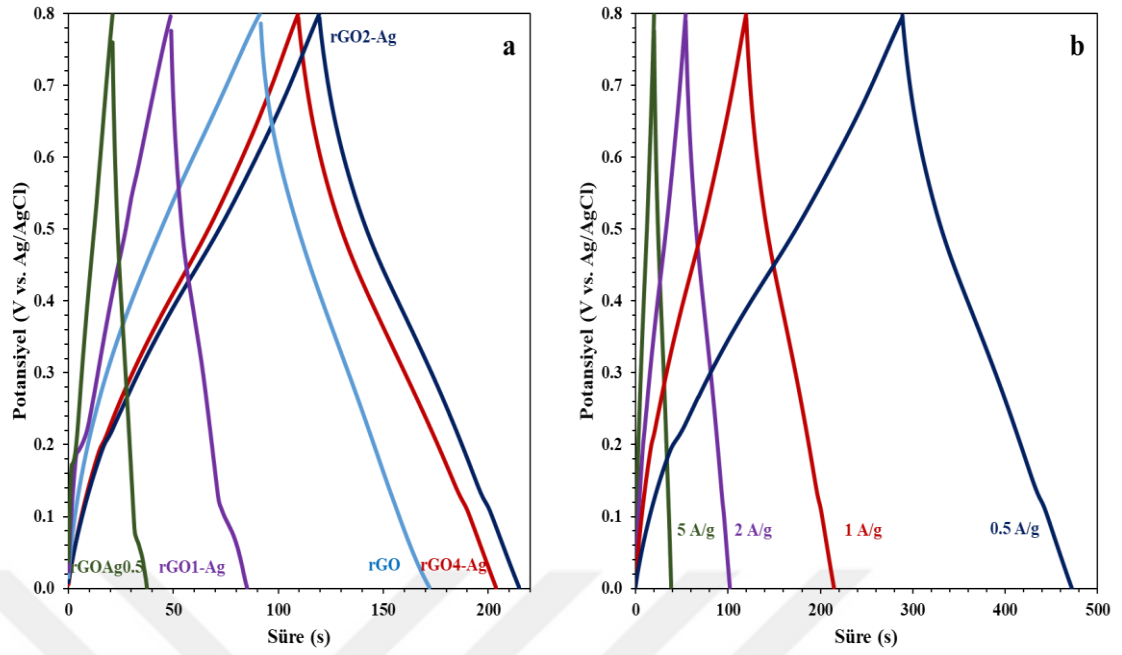
Şekil 4.139’da rGO4-Ag, rGO2-Ag, rGO1-Ag, rGO0.5-Ag nanokompozitleri ve rGOpH12.5 ile modifiye edilmiş CKE elektrotunun 1 M H₂SO₄ elektrolitinde, 0-0.8 V (vs. Ag/AgCl), 20 mV/s tarama hızı koşullarında elde edilmiş CV eğrileri verilmiştir. rGO-Ag nanokompozit örneklerinde karbon malzemelere özgü olan kinon/hidrokinon geçişinin yanı sıra Ag nanotaneciklerin oksidasyon (0.15 – 0.25 V) ve indirgenmesini (0.05 – 0.15 V) ifade eden redoks çiftinin oluşumu gözlenmiştir. Eşitlik 4.1 kullanılarak yapılan ölçümler sonucunda rGO0.5-Ag, rGO1-Ag, rGO2-Ag, rGO4-Ag nanokompozitleri ve rGOpH12.5 örneği için spesifik kapasitans değerinin sırasıyla 39.5 F/g, 59.3 F/g, 139.6 F/g, 137.9 F/g ve 97 F/g olduğu belirlenmiştir. CV ölçümleri, düşük Ag derişimlerinde kompozit spesifik kapasitans değerlerinin yüksek seviyede olduğunu, Ag derişiminin artması ile birlikte elektrokimyasal performansın da düştüğünü ortaya koymaktadır. Bu durumun iki temel nedenden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bunlardan birincisi yüksek derişimde AgNO₃ kullanımının temelde elektriksel çift tabaka (EÇT) mekanizmasına göre yük depolayan elektrot malzemesinin elektroaktif yüzey alanının (m²/g) azalmasına yol açmasıdır. Performans düşüşünün diğer önemli nedeni ise AgNO₃ derişiminin artması ile SEM (şekil 4.65) ve TEM (şekil 4.68) görüntülerinin de gösterdiği gibi grafen tabakaları yüzeyinde sentezlenmiş olan Ag nanotaneciklerinin ortalama tanecik boyutlarının önemli ölçüde artış göstermesi, büyüyen Ag nanotaneciklerinin birleşerek daha büyük kristaller ve aglomerasyonlar oluşturmasıdır. Bu şekilde büyüyen Ag nanotanecikleri elektrot içerisinde gözeneklerin tıkanmasına, elektroaktif yüzey alanının azalmasına ve elektrolit iyonlarının elektrotun iç yüzeylerine ulaşmasının güçleşmesine yol açmaktadır (Kim vd. 2010, Ma vd. 2014). Bununla birlikte etkin indirgenme prosesi sonucunda pH 12.5’da hazırlanmış olan rGO-Ag₂ nanokompozitinin pH 11.5’de hazırlanmış olan eşdeğeri rGOAg₁₀₀Au₀ (69.2 F/g; Şekil 4.131) nanokompozitinden çok daha üstün bir performans ortaya koyduğu saptanmıştır.



Şekil 4.139 a) Farklı miktarlarda AgNO_3 (GO/AgNO_3 mg $\text{GO}/\text{mg AgNO}_3$; 0.5 – 4) ile hazırlanmış olan rGO4-Ag (mg $\text{GO}/\text{mg AgNO}_3$ 4:1), rGO2-Ag (mg $\text{GO}/\text{mg AgNO}_3$ 2:1), rGO1-Ag (mg $\text{GO}/\text{mg AgNO}_3$ 1:1) ve rGO0.5-Ag (mg $\text{GO}/\text{mg AgNO}_3$ 0.5:1) nanokompozitlerinin 20 mV/s tarama hızı değerindeki CV eğrileri, b) rGO2-Ag nanokompozitinin 5-200 mV/s tarama hızı aralığından elde edilen CV eğrileri

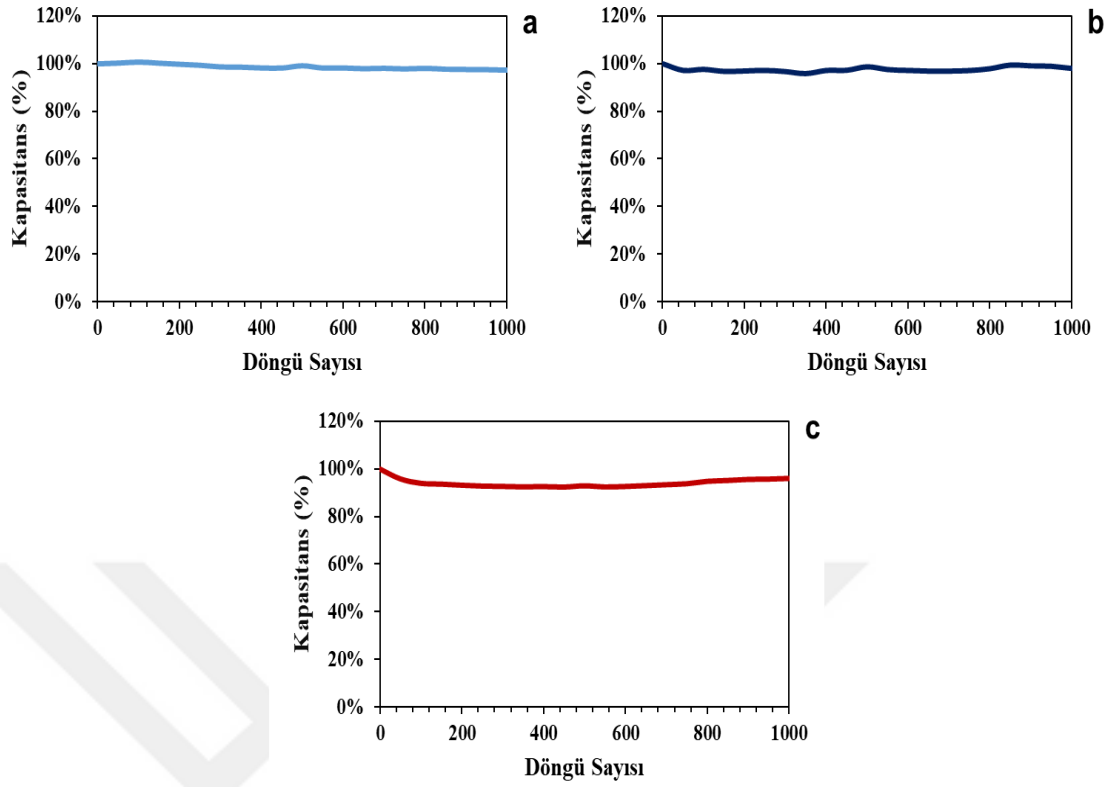
Şekil 4.140-a'da rGO4-Ag, rGO2-Ag, rGO1-Ag, rGO0.5-Ag nanokompozitlerinin 1 M H_2SO_4 elektrolitinde 1 A/g akım yoğunluğunda 1. döngü galvanostatik şarj-deşarj ölçümleri verilmiştir. Eşitlik 4.2 kullanılarak elektrotların spesifik kapasitanslarının sırasıyla 130.1 F/g, 132.8 F/g, 51.75 F/g ve 24.05 F/g olduğu saptanmıştır. Nanokompozitlerin döngüsel voltamogramları ile de uyumlu olarak düşük derişimde AgNO_3 kullanılması ile birlikte saf grafenin süperkapasitör uygulaması için

elektrokimyasal performansını (rGOpH12.5; 117.1 F/g) arttırdığı belirlenmiştir. Bunun nedeni grafen tabakaları arasına yerleşen Ag nanotaneciklerinin, tabakaların aglomerasyonun önüne geçerek elektroaktif yüzey alanının korunmasına katkı sağlaması, Ag nanotaneciklerinin tabakalar arasındaki yük aktarımını ve kompozitin elektrik iletkenliğini daha üst seviyeye çıkarmasıdır. Nanokompozit morfolojik yapısının da elektrokimyasal performans üzerinde belirleyici bir etkisi olduğu saptanmıştır. Düşük miktarda AgNO_3 ile hazırlanmış olan rGO4-Ag ve rGO2-Ag nanokompozitlerinin performanslarının birbirlerine çok yakın olduğu belirlenmiştir. Bunun nedeninin bu iki nanokompozit örneğinin nanotanecik boyutu ve tanecik boyut dağılımının çok yakın olması olduğu düşünülmektedir. AgNO_3 derişiminin artması ile beraber, performansın CV ölçümleri ile de uyumlu olarak önemli ölçüde azaldığı görülmektedir. AgNO_3 derişiminin arttırılması elektrot malzemesinin elektroaktif yüzey alanının (m^2/g) azalmasına yol açmakta ve büyük boyutlu Ag nanokristalleri elektrot içerisindeki gözeneklerin tıkanmasına yol açmaktadır. Şekil 4.140-b’de rGO2-Ag nanokompozitinin farklı akım yoğunluklarındaki (0.5-5 A/g) GCD eğrileri verilmiştir. rGO-Ag nanokompozitinin spesifik kapasitansı 0.5 A/g, 1 A/g, 2 A/g ve 5 A/g akım yoğunluğu değerlerinde sırasıyla 143.8 F/g, 132.8 F/g, 128.65 F/g ve 124.45 F/g olarak belirlenmiştir. Akım yoğunluğunun arttırılması elektrolit iyonlarının elektrot malzemesi içerisine ulaşmasını kısıtlamaktadır. Ancak 0.5-5 A/g akım yoğunluğu aralığında akım yoğunluğunun 10 kat arttırılması ile rGO-Ag nanokompozitinin spesifik kapasitansının 86.54%’ünün korunduğu saptanmıştır. Bu sonuç hazırlanan rGO temelli Ag nanokompozitinin çok üstün hız kararlılığına sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.140 a) rGO4-Ag, rGO2-Ag, rGO1-Ag, rGO0.5-Ag ve rGO örneklerinin 1 M H_2SO_4 elektrolitinde 1 A/g akım yoğunluğunda galvanostatik şarj-deşarj ölçümleri b) rGO2-Ag nanokompozitinin farklı akım yoğunluklarında (0.5 A/g, 1 A/g, 2 A/g ve 5 A/g) galvanostatik şarj-deşarj ölçümleri

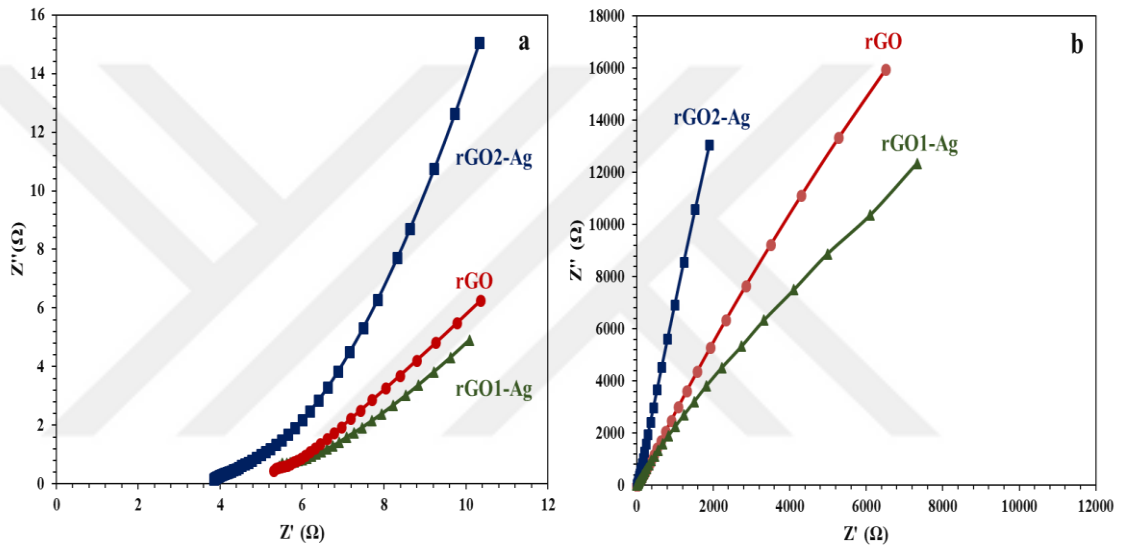
Şekil 4.141’de rGO-pH12.5, rGO4-Ag ve rGO2-Ag elektrotlarının döngü performansları verilmiştir. rGO-pH12.5, rGO4-Ag ve rGO2-Ag nanokompozitlerinin 1 A/g akım yoğunluğunda 1000 döngü sonunda kapasitanslarının sırasıyla 97%, 96% ve 98%’ini korudukları belirlenmiştir. Bu durum mevcut tepkime koşullarında etkin bir şekilde indirgenmiş olan örneklerin çok yüksek döngü kararlılığına sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.141 a) rGO, b) rGO4-Ag ve c) rGO2-Ag nanokompozitinin 1 A/g akım yoğunluğunda döngü kararlılığı

rGO ve rGO-Ag nanokompozitlerinin elektrokimyasal davranışının anlaşılması konusunda bir başka önemli yöntem EIS'tır. Şekil 4.142'de rGO, rGO1-Ag ve rGO2-Ag ile modifiye edilmiş olan elektrotların Nyquist grafikleri verilmiştir. Yüksek frekans bölgesinde impedans spektrumu ile gerçek impedans ekseninin kesişim noktası eşdeğer seri dirence (ESR) karşılık gelmektedir. Elektrolitin iyonik direnci, elektroaktif malzemenin kendi direnci ve elektrot malzemesi ile akım toplayıcı arasındaki temas direnci ESR'yi oluşturmaktadır. rGO2-Ag, rGO ve rGO1-Ag elektrotlarının dirençleri sırasıyla 3.84 Ω , 5.3 Ω ve 5.4 Ω 'dur. Ayrıca yüksek frekans bölgesinde yük transfer direncine (R_{ct}) karşılık gelen yarı daire rGO2-Ag nanokompozitinde rGO ve rGO1-Ag elektrotlarına göre ihmal edilebilir seviyededir. Düşük frekans bölgesinde oluşan doğru ise elektrotun kapasitif davranışını yansıtmaktadır. Daha düşük $AgNO_3$ ile hazırlanan, daha az Ag yüklemesine sahip olan ve daha küçük Ag nanotaneçikleri ile dekore edilmiş rGO2-Ag Nyquist grafiği rGO ve rGO1-Ag ile karşılaştırıldığında daha dik bir eğime sahiptir. Bu durum rGO2-Ag nanokompozitinin diğer elektrotlara göre daha ideal kapasitör davranışı gösterdiğini ortaya koymaktadır (Şekil 4.142-b). Ayrıca, rGO1-Ag

örneğin diğer örneklere göre düşük frekans bölgesinde daha dar bir açı ortaya koyması rGO tabakalarına yüklenen daha büyük boyutlu ve aglomore olmuş Ag nanotaneceklerinin iyon difüzyonunu zorlaştırarak iyon transfer kısıtlamalarını artırmasından ileri gelmektedir. EIS sonuçları, rGO nanotabakaları yüzeyindeki yüksek iletkenliğe sahip Ag nanotaneceklerinin sağladığı aralayıcı rol nedeniyle rGO-Ag nanokompozitinin rGO ile karşılaştırıldığında daha ideal kapasitör davranışı sergilediğini desteklemektedir (Zhang et al. 2014, Luo et al. 2015; Saha et al. 2016; Kumari et al. 2016; Wang et al. 2017).



Şekil 4.142 rGO, rGO2-Ag ve rGO1-Ag nanokompozit örneklerinin Nyquist grafiği

Tez çalışması kapsamında ikili rGO-Ag nanokompozitinde elektrokimyasal performansın en üst seviyeye çıkarılması adına tabakaların yüzeyine yüklenen Ag nanotanecek miktarının etkisi literatürde ilk kez incelenmiştir. Nanokompozit yapısındaki Ag nanotanecek miktarı tepkime karışımındaki GO/AgNO₃ miktarının değiştirilmesi ile ayarlanmıştır. En yüksek performans rGO2-Ag (mg GO: mg AgNO₃ 2:1) nanokompozitinden elde edilmiştir.

Çizelge 4.7’de süreli yayınlardaki kısıtlı sayıdaki rGO-Ag nanokompozitinin süperkapasitör uygulamasına yönelik çalışmalar ile bu tez çalışması karşılaştırılmıştır.

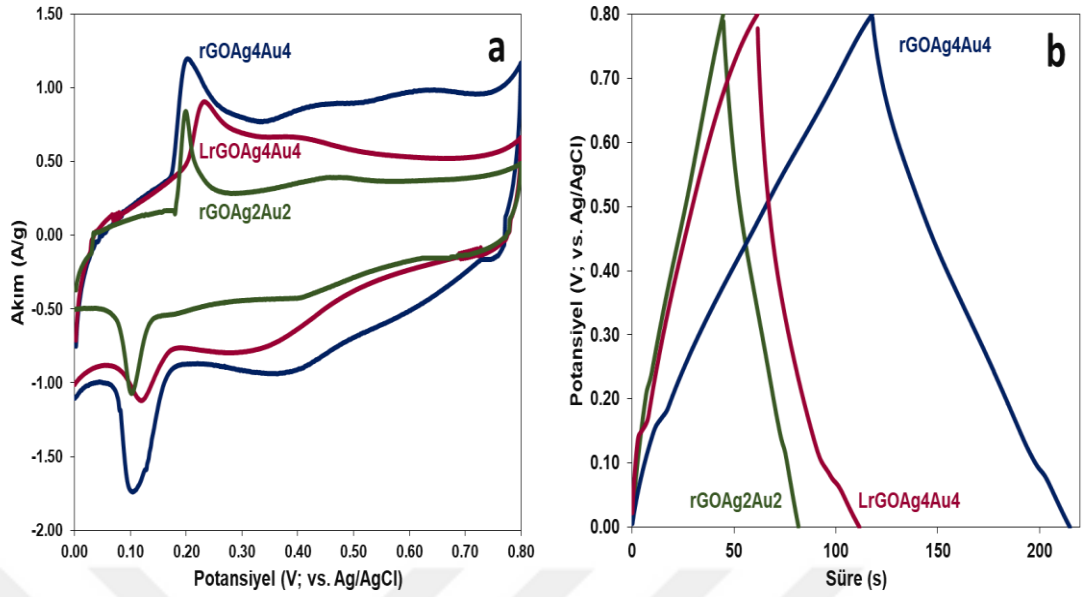
Tez kapsamında üretilmiş olan kompozitin literatürdeki eşdeğerleri ile benzer performans ortaya koydukları saptanmıştır.

Çizelge 4.7 Literatürde süperkapasitör uygulamasına yönelik rGO-Ag nanokompozit elektrotlarının elektrokimyasal performansları

	Koşullar	Spesifik Kapasitans
Quan vd. 2013	5 mV/s	147.1 F/g
	Döngü Kararlılığı (1000 döngü)	82.8%
Bello vd. 2014	0.5 A/g	110 F/g
	Döngü Kararlılığı (1000 döngü)	93%
Bu çalışma	20 mV/s	139.6 F/g
	1 A/g	132.8 F/g
	Döngü Kararlılığı (1000 döngü)	98%

rGO-Ag nanokompoziti üzerine yapılan çalışmalar rGO tabakaları üzerindeki metal nanotanecek yüklemesinin nanokompozitin kapasitansı üzerinde doğrudan etki sahibi olduğunu göstermiştir. Bu kapsamda rGO-AgAu bimetalik nanotanecek nanokompozitlerinin performanslarının en üst düzeye çıkarılması adına metal tuzu miktarının elektrot performansı üzerine etkisi incelenmiştir. Şekil 4.143-a’da pH 12.5 ortamında glikoz ve liken özütü indirgeyici ajanları yardımıyla hazırlanmış rGO-AgAu nanokompozitlerinin 10 mV/s tarama hızındaki CV eğrileri verilmiştir. Metal nanotanecek miktarının en yüksek olduğu rGO-Ag₂Au₂ (mg GO/ mg AgNO₃ 2:1; mg GO/ mg HAuCl₄ 2:1; Ag₆₇Au₃₃) nanokompozit örneğinin spesifik kapasitans değerinin 66 F/g olduğu saptanmıştır. Nanokompozitin sentezinde her iki metal tuzunun miktarının yarıya düşürülmesi ile hazırlanmış olan rGO-Ag₄Au₄ (mg GO/ mg AgNO₃ 4:1; mg GO/ mg HAuCl₄ 4:1; Ag₆₇Au₃₃) nanokompozitinin kapasitansının 148.8 F/g’a yükseldiği belirlenmiştir. Yüksek metal oranlarından düşük kapasitans elde edilmesi, rGO-Ag nanokompozitinde olduğu gibi grafen tabakalarının yüzeyinde sentezlenmiş olan AgAu nanotaneceklerinin ortalama tanecik boyutlarının önemli ölçüde artış göstermesi, büyüyen AgAu nanotaneceklerinin birleşerek daha büyük kristaller ve aglomerasyonlar oluşturması elektroaktif yüzey alanının önemli ölçüde düşüş göstermesinin sonucudur. Bu konuda dikkat çeken bir başka konu bimetalik nanotanecekleri ile modifiye edilmiş rGO-AgAu nanokompozitlerinin aynı sentez

koşullarında aynı miktarda metal tuzu ile hazırlanmış rGO-Ag nanokompozitlerinden daha iyi elektrokimyasal performans ortaya koymalarıdır. Örneğin rGO-Ag₄Au₄ nanokompoziti 148.8 F/g spesifik kapasitansa sahipken aynı miktarda metal tuzu kullanılarak hazırlanmış rGO-Ag₂ (mg GO/ mg AgNO₃ 2:1) 139.6 F/g kapasitans değerine sahiptir. Diğer taraftan rGO-Ag₂Au₂ nanokompoziti 66 F/g kapasitansa sahipken aynı miktarda metal tuzu kullanılarak hazırlanmış eşdeğeri olan rGO-Ag₁ (mg GO/ mg AgNO₃ 1:1) 59.3 F/g spesifik kapasitansa sahiptir. Bu durum pH 11.5’da olduğu gibi (Şekil 4.136) pH 12.5 koşulunda hazırlanmış AgAu bimetalik nanotanecekleri ile modifiye edilmiş grafen tabakalarının monometalik eşdeğerlerinden daha üstün performansa sahip olduğunu göstermektedir. Diğer taraftan liken özütü yardımıyla hazırlanmış olan LrGO-Ag₄Au₄ (mg GO/ mg AgNO₃ 4:1; mg GO/ mg HAuCl₄ 4:1; Ag₆₇Au₃₃) nanokompozitinin 104.5 F/g kapasitansa sahip olduğu belirlenmiştir. Liken özütü ile hazırlanmış örnek iyi bir performansa sahip olsa da glikoz ile indirgenen eş değerinden nispeten daha düşük performans sergilediği gözlenmektedir. Bu sonucun en temel nedenlerinin LrGO ve LrGO yüzeyinde çöktürülmüş olan AgAu bimetalik nanotaneceklerinin (Ag₆₇Au₃₃) stabilizasyonunu sağlayan artık liken yapısının varlığı ve glikoz ile karşılaştırıldığında az da olsa daha zayıf bir indirgeyici ajan olması nedeniyle LrGO bünyesinde bulunan oksijenli fonksiyonel grupların nispeten fazlalığıdır. Bu değer in liken özütü ile indirgenen 45.36 F/g kapasitansa sahip saf LrGO’dan belirgin şekilde daha yüksek olduğu saptanmıştır. Elde edilen bu sonuç GO ve metal tuzlarının eş anlı olarak indirgenmesinde liken özütünün etkin bir indirgeyici ajan olarak yüksek potansiyele sahip elektrot malzemelerinin sentezine olanak tanıdığını göstermektedir. Şekil 4.143-b’de rGO-Ag₂Au₂, LrGO-Ag₄Au₄ ve rGO-Ag₄Au₄ nanokompozitlerinin 1 A/g akım yoğunluğundaki GŞD eğrileri verilmiştir. Örneklerin bu koşuldaki spesifik kapasitanslarının sırasıyla 56.51 F/g, 71.6 F/g ve 136.55 F/g olduğu saptanmıştır. CV eğrilerinde olduğu gibi aynı koşullarda aynı miktarda metal tuzu kullanılarak hazırlanmış olan rGO-AgAu bimetalik nanotanecek nanokompoziti rGO-Ag monometalik nanokompozitlerinden daha üstün performans ortaya koymuşlardır. rGO₁-Ag ve rGO₂-Ag kompozitlerinin 1 A/g akım yoğunluğundaki kapasitans değerlerinin sırasıyla 51.75 F/g ve 132.8 F/g olarak belirlenmiştir (şekil 4.140).



Şekil 4.143 rGO-Ag₂Au₂ (mg GO/ mg AgNO₃ 2:1; mg GO/ mg HAuCl₄ 2:1) rGO-Ag₄Au₄ (mg GO/ mg AgNO₃ 4:1; mg GO/ mg HAuCl₄ 4:1), LrGO-Ag₄Au₄ (mg GO/ mg AgNO₃ 4:1; mg GO/ mg HAuCl₄ 4:1) nanokompozitlerinin 1 M H₂SO₄ elektrolitinde a) 10 mV/s tarama hızındaki CV eğrileri, b) 1 A/g akım yoğunluğundaki GŞD eğrileri

PANI-Au iki bileşenli nanokompoziti tez çalışması kapsamında hazırlanmış olan süperkapasitör uygulamasına yönelik yüksek potansiyele sahip bir başka elektrot malzemesidir. Yukarıda belirtildiği gibi PANI-Au nanokompoziti katkılıyıcı DBSA ortamında doğrudan HAuCl₄ tarafından anilin monomerinin oksidasyonu ve metal nanotaneciklerin eşanlı olarak oluşan polimerik yapı içerisinde çekirdeklenmesi yoluyla sentezlenmiştir. Ekstra herhangi bir oksidasyon ajanı kullanılmaksızın hazırlanmış olan DBSA ile katkılanmış PANI-Au iki bileşenli nanokompozitinin süperkapasitör uygulamasına yönelik bir çalışma literatürde ilk kez gerçekleştirilmiştir.

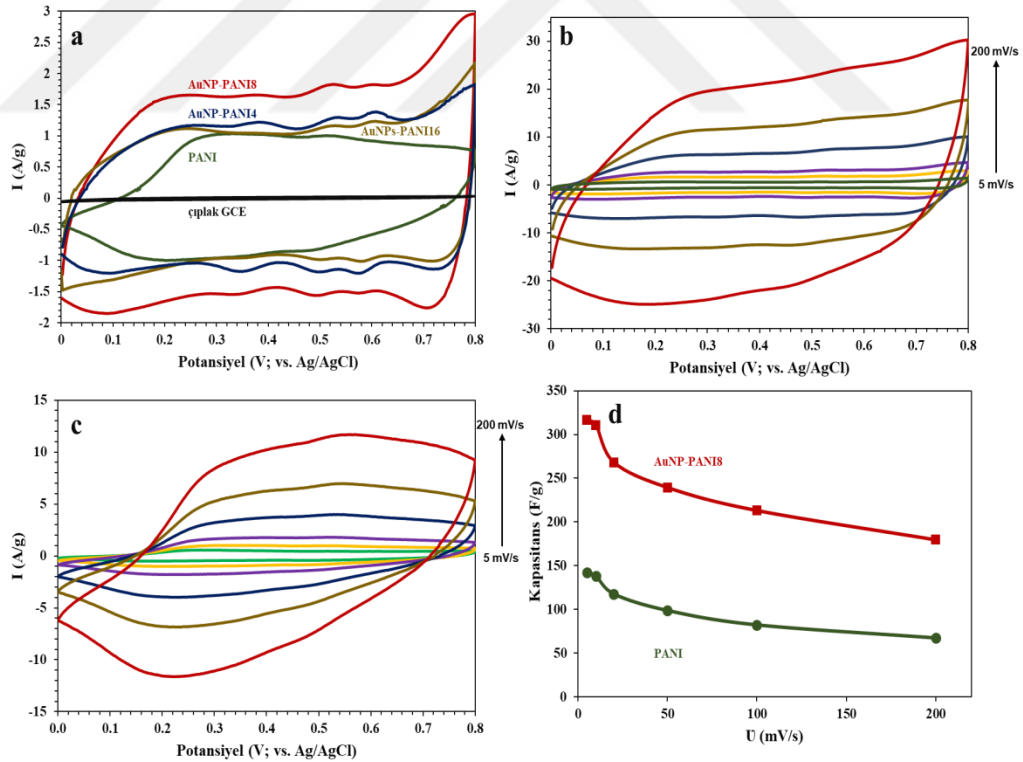
Şekil 4.144-a'da saf PANI ve farklı anilin:HAuCl₄ oranları ile hazırlanmış Au-PANI₄ (anilin:Au 4:1 n/n), Au-PANI₈ (anilin:Au 8:1 n/n) ve Au-PANI₁₆ (anilin:Au 16:1 n/n) nanokompozitlerinin 1 M H₂SO₄ elektrolitinde 10 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltammogramları verilmiştir. Saf PANI örneğinin CV eğrisi iki redoks çifti içermektedir. Bu redoks çiftlerinden birincisi, lökoemeraldin/emeraldin geçişine (~0.2 V), ikinci redoks çifti ise emeraldin/pernigranilin geçişine (~0.5 V) karşılık gelmektedir. PANI-Au nanokompozitlerinin CV eğrilerinde ise Au nanotaneciklerinin ve PANI polimerik yapısının eşanlı olarak hazırlanması prosesinden kaynaklandığı düşünülen

dimer, dimer hidroliz ya da aşırı oksidasyon ürünlerine ait karakteristik redoks geçişleri PANI'nin iki redoks çiftinin arasında bulunmaktadır (Duić vd. 1995, Bilal vd. 2018).

CV eğrileri DBSA ile katkılanmış saf PANI'nin en düşük spesifik kapasitansa sahip olduğunu göstermektedir (138.1 F/g). PANI ile karşılaştırıldığında PANI-Au nanokompozit örnekleri daha yüksek kapasitans ortaya koymuşlardır. Au-PANI4, Au-PANI8 ve Au-PANI16 ile modifiye edilmiş olan elektrotların spesifik kapasitans değerlerinin sırasıyla 213.6 F/g, 311.8 F/g ve 208.1 F/g olduğu belirlenmiştir. Au nanotaneciklerinin PANI polimerik matrisi içerisinde homojen dağılımı ve kompozitin sahip olduğu çekirdek-kabuk film yapısı Au ile PANI arasında kuvvetli etkileşim ve daha üstün iletkenlik ortaya koyarak elektrotların kapasitanslarının artışına neden olmuştur. PANI-Au nanokompoziti saf PANI ile karşılaştırıldığında daha üstün elektrokimyasal performans ortaya koysada bu performansta anilin/HAuCl₄ molar oranının, nanokompozitlerin spesifik kapasitansı üzerine doğrudan etki gösterdiği belirlenmiştir. Düşük anilin/HAuCl₄ molar oranında (Au-PANI4), Au nanotanecikleri çok ince PANI polimerik filmi ile kaplanmıştır (şekil 4.80). Bu durum kompozit yapısında daha az miktarda elektroaktif PANI polimerik yapısının varlığını ortaya koymakta ve elektrokimyasal performansta sınırlı artışa neden olmaktadır. Diğer taraftan PANI-Au nanokompozitinde elektrokimyasal performans için yürütücü kuvvet PANI'nin redoks geçişleri olsa da Au-PANI8 nanokompozitinin en yüksek miktarda anilin/HAuCl₄ molar oranı ile hazırlanmış Au-PANI16 nanokompozitinden daha yüksek spesifik kapasitansa sahip olduğu saptanmıştır. Au nanotaneciklerinin etrafındaki polimerik film tabakasının, anilin/HAuCl₄ molar oranının artması ile kalınlaştığı SEM (şekil 4.79) ve TEM (şekil 4.80) görüntüleri ile belirlenmişti. Bu film kalınlığının çok fazla artması (Au-PANI16), elektrolit iyonları için iyon difüzyon uzaklığını önemli ölçüde artırıp özellikle filmin iç yapısının elektrokimyasal performansa aktif olarak katılımını kısıtladığından spesifik kapasitans azalmıştır. Şekil 4.144-b'de Au-PANI8 nanokompoziti, şekil 4.144-c'de ise saf PANI'nin farklı tarama hızlarından (5-200 mV/s) elde edilen CV eğrileri verilmiştir. DBSA ile katkılanmış saf PANI ile karşılaştırıldığında, Au-PANI8 nanokompozitinin CV eğrilerinin şeklinin dikdörtgene benzediği ve tarama hızı artışının CV eğrilerinin şeklini bozmadığı saptanmıştır. Bu durum, Au-PANI8 nanokompozitinin saf PANI ile karşılaştırıldığında daha ideal

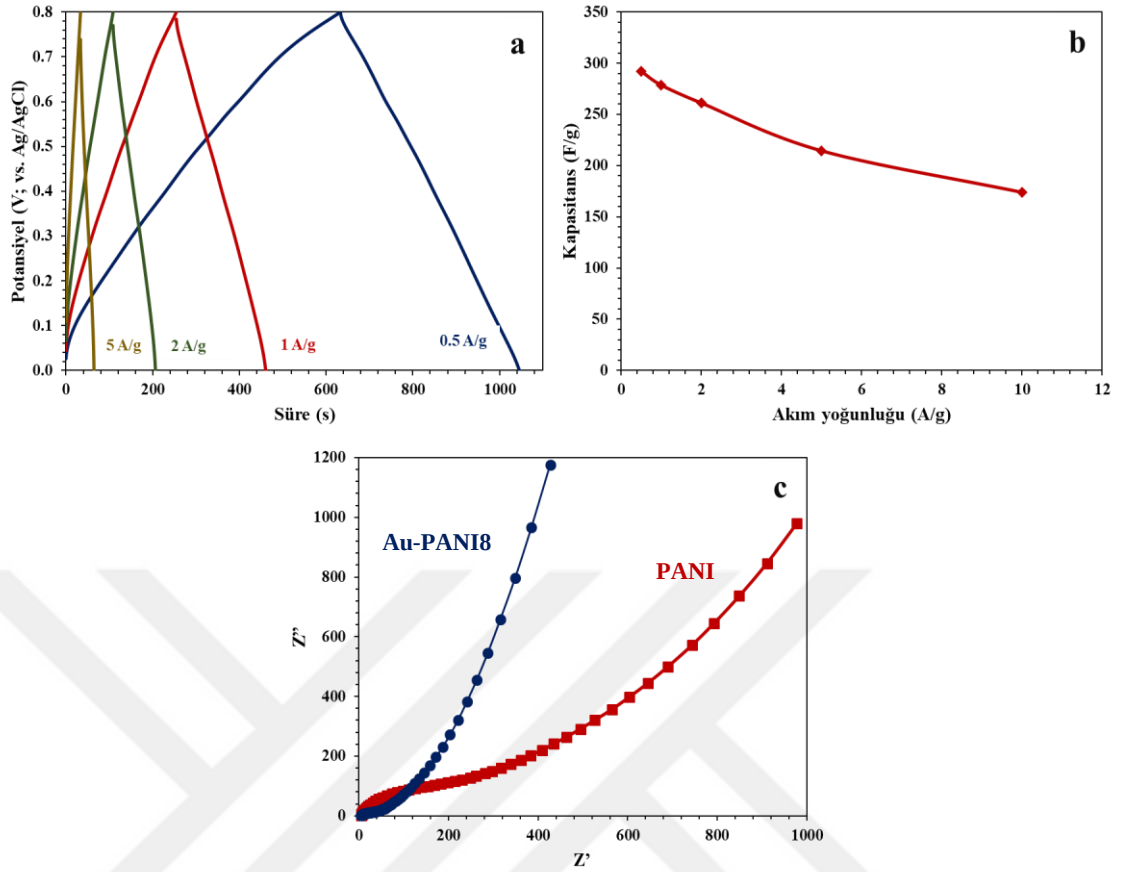
kapasitör davranışı sergilediğini ve daha iyi yük dağılımı sağladığı için elektrokimyasal kararlılığının daha yüksek olduğunu göstermektedir.

Hem saf PANI hem de Au-PANI8 nanokompozit elektrotu, elektrotların iyi hız kararlılığına sahip olduğuna işaret eden, tarama hızının artışıyla yüksek akım cevabı ortaya koymuşlardır. Her iki örnekte de tarama hızının artması ile birlikte, film yapısının iç gözeneklerine elektrolit iyonlarının difüzyonunun kısıtlanması nedeniyle spesifik kapasitans değeri azalmıştır. Şekil 4.144-d’de saf PANI ve Au-PANI8 nanokompozitlerinin spesifik kapasitans değerlerinin 5 - 200 mV/s tarama hızı aralığındaki değişimi verilmiştir. 5 – 200 mV/s tarama hızı aralığında AuNPs-PANI8 nanokompoziti kapasitansının 56%’ini korumuşken saf PANI için bu değer 47% olduğu belirlenmiştir. Daha yüksek iletkenlik, daha kısa iyon transfer uzaklığı, Au nanotanecekleri ve PANI arasında sağlanan sinerjik etki nedeniyle AuNPs-PANI8 nanokompoziti yüksek hız kararlılığı sergilemiştir.



Şekil 4.144 a) çıplak GCE, PANI, Au-PANI4, Au-PANI8 ve Au-PANI16 nanokompozitlerinin 10 mV/s tarama hızında ve 1 M H₂SO₄ elektrolitindeki CV eğrileri b) Au-PANI8 ve c) PANI ile modifiye edilmiş CK elektrotlarının farklı tarama hızlarındaki (5 -200 mV/s) CV eğrileri d) PANI ve Au-PANI8 elektrotunun farklı tarama hızlarındaki (5 -200 mV/s) kapasitans değerleri

Şekil 4.145’de Au-PANI8 nanokompozitinin farklı akım yoğunluğu değerlerindeki GŞD eğrileri verilmiştir. Au-PANI8 ile modifiye edilmiş elektrotun 0.5 A/g, 1 A/g, 2 A/g, 5 A/g ve 10 A/g akım yoğunluğu değerlerindeki spesifik kapasitanslarının sırasıyla 292.2 F/g, 278.7 F/g, 261.2 F/g, 214.4 F/g ve 173.8 F/g olduğu belirlenmiştir. GŞD analizinde akım yoğunluğunun artırılması CV analizinde tarama hızının artırılmasında olduğu gibi elektrolit iyonlarının elektrot malzemesi içerisine girişini sınırlar. Akım yoğunluğunun 20 kat artırılması ile Au-PANI8 nanokompzoitinin 0.5 A/g değerindeki kapasitansının 60%’ını koruduğu saptanmıştır (Şekil 4.145-b). Bu durum iki bileşenli Au-PANI kompozitinin iyi hız kararlılığının göstergesidir. Şekil 4.145-c’de saf PANI ve Au-PANI8 elektrotlarının Nyquist grafikleri verilmiştir. Saf PANI ve Au-PANI8 elektrotlarının ESR değerlerinin sırasıyla 5.01 Ω ve 4.47 Ω olduğu saptanmıştır. Yüksek frekans bölgesinde ayrıca saf PANI’in Au-PANI8 ile karşılaştırıldığında yük transfer direncine karşılık gelen yarım-dairesinin çok daha büyük olduğu belirlenmiştir. Bu durum Au-PANI8 iki bileşenli nanokompozitinin saf PANI ile karşılaştırıldığında daha yüksek iletkenliğe ve daha düşük yük transfer direncine sahip olduğunu gösteren bir diğer önemli bulgudur. Düşük frekans bölgesinde Au-PANI8 elektrotun karşılık gelen eğrinin eğiminin saf PANI’e göre daha yüksek olması, nanokompozitin ideal kapasitöre daha yakın bir davranış sergilediğinin göstergesidir. EIS analizi Au-PANI8, Au nanotaneceklerinin PANI matrisi içinde homojen şekilde dağılması nedeniyle daha düşük yük transfer direncine ve daha yüksek iletkenliğe sahip olduğunu doğrulamaktadır (Zhang vd. 2014a, Luo vd. 2015, Saha vd. 2016, Kumari vd. 2016, Wang vd. 2017).



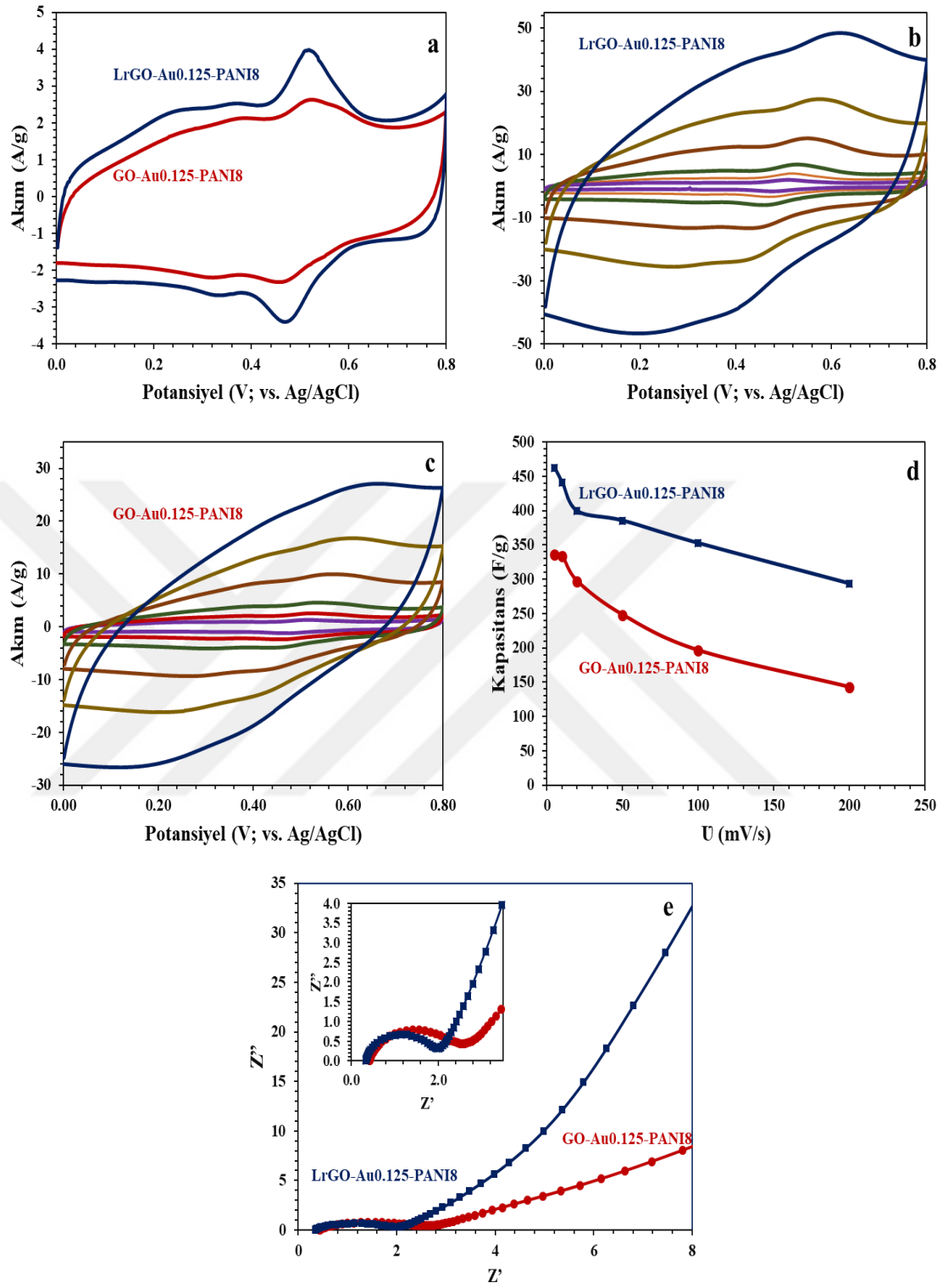
Şekil 4.145 a) Au-PANI8 nanokompozitinin farklı akım yoğunluğu (0.5 – 5 A/g) değerlerindeki GŞD eğrileri, b) Au-PANI8 nanokompozitinin spesifik kapasitansının 0.5 – 5 A/g akım yoğunluğu aralığındaki değişimi, c) saf PANI ve Au-PANI8 elektrotlarının Nyquist grafiği

Tez çalışması kapsamında ayrıca literatürde ilk kez eşanlı HAuCl_4 indirgenmesi ve anilinin oksidasyonu ile PANI polimerizasyonu literatürde ilk kez GO ve LrGO gibi grafen tabanlı nanotabakaların yüzeyinde gerçekleştirilmiş olup, hazırlanan üç bileşenli nanokompozitlerin elektrokimyasal özellikleri literatürde ilk kez incelenmiştir. GO-Au-PANI ve LrGO-Au-PANI nanokompozitlerinin üçlü elektrot konfigürasyonuna yönelik çalışmalarda paslanmaz çelik levhalar (şekil 3.2) çalışma elektrotu olarak kullanılmıştır. Şekil 4.146-a'da GO-Au0.125-PANI8 ve LrGO-Au0.125-PANI8 nanokompozitleri ile kaplanmış çelik levha elektrotlarının 10 mV/s tarama hızı değerinde elde edilmiş olan CV eğrileri verilmiştir. GO-Au0.125-PANI8 ve LrGO-Au0.125-PANI8 nanokompozitlerinin spesifik kapasitans değerlerinin sırasıyla 333.6 F/g ve 441 F/g olduğu belirlenmiştir. Şekil 4.146-b'de LrGO-Au0.125-PANI8, şekil 4.146-c'de ise GO-Au0.125-PANI8 nanokompozitlerinin farklı tarama hızlarındaki (5-200 mV/s) CV

eğrileri verilmiştir. LrGO-Au0.125-PANI8 nanokompzitinin CV eğrilerinin yüksek tarama hızı değerlerinde GO-Au0.125-PANI8 nanokompoziti ile karşılaştırıldığında şeklini daha fazla koruduğu ve özellikle PANI'ye ait iki redoks geçişinin 200 mV/s değerinde bile belirgin olduğu belirlenmiştir. Bu durum *Cetraria Islandica L. Ach* ekstraktı ile indirgenmiş LrGO yapısı yüzeyinde hazırlanmış olan Au@PANI yapısının yüksek elektrokimyasal kararlılığına işaret etmektedir. Ayrıca, GO-Au0.125-PANI8 nanokompoziti 5-200 mV/s tarama hızı aralığında spesifik kapasitansının 42.5%'ini korumuşken, bu değer LrGO-Au0.125-PANI8 nanokompoziti için 63.5% gibi yüksek bir değerdir. LrGO-Au0.125-PANI8 nanokompozitinin kapasitansını tarama hızının 40 kat artırıldığı koşulda 63.5% oranında koruması, elektrot malzemesi olarak yüksek hız kararlılığına sahip olduğunun göstergesidir (şekil 4.146-d). Şekil-4.146-e'de ise GO-Au0.125-PANI8 ve LrGO-Au0.125-PANI8 ile kaplanmış olan paslanmaz çelik elektrotlarının Nyquist grafikleri verilmiştir. Yüksek frekans bölgesinde oluşan ve yük transfer direncine karşılık gelen R_{ct} değerlerinin GO-Au0.125-PANI8 ve LrGO-Au0.125-PANI8 elektrotları için sırasıyla 2.2 Ω ve 1.6 Ω olduğu saptanmıştır. Diğer taraftan Nyquist grafiğinin düşük frekans bölgesinde LrGO-Au0.125-PANI8 elektrotunun lineer kısmının, impedansın gerçek eksenine göre eğimi daha yüksek olduğundan, LrGO temelli bu elektrotun, GO'nun yüzeyinin kaplanması ile hazırlanmış eşdeğerine göre daha iyi kapasitif özellik sergilediği belirlenmiştir. LrGO-Au0.125-PANI8 nanokompozitinin GO-Au0.125-PANI8 ile karşılaştırıldığında daha yüksek spesifik kapasitans, daha yüksek hız kararlılığı, daha düşük yük transfer direnci ve daha iyi kapasitif özellik ortaya koyduğu anlaşılmaktadır. Bu durumun GO ile karşılaştırıldığında LrGO nanotabakalarının daha yüksek iletkenliğe sahip olmasından ileri geldiği düşünülmektedir. Saf GO (şekil 4.131) ve LrGO (şekil 4.136) örneklerinin aynı koşullarda elde edilen elektrokimyasal ölçümleri de bu sonucu doğrulamaktadır.

Tez çalışmasının bu aşamasında, yüksek iletkenliğe sahip, uzun döngü ömrü ve iletkenlik gibi üstün niteliklere sahip rGO-Ag nanokompozitin başta enerji yoğunluğu olmak üzere süperkapasitör uygulaması için elektrokimyasal performansının artırılması amacıyla, LrGO-Ag-PANI nanokompozitleri sentezlenmiştir. Nanokompozitin sentezinde liken ile indirgenmiş olan grafen oksit (LrGO), polimerizasyonun gerçekleştirilmesi ve Ag nanotaniciklerinin sentezlenmesi için destek malzemesi rolünü

üstlenmiştir. Bu seçimin nedeni LrGO'nun yüzeyinde rGO pH12.5'ye göre kısmi indirgenmiş olması nedeniyle daha fazla oksijenli grup içermesi nedeniyle monomer ile daha kuvvetli etkileşim kurabilme ve daha iyi ıslanabilme gibi avantajları sonucunda polimerizasyon sonrasında grafen tabakasını kaplayacak olan PANI ile daha kuvvetli etkileşim kurma yeteneğidir. Kimyasal ve morfolojik yapı analizlerine göre başarıyla sentezlendikleri belirlenmiş olan LrGO-Ag-PANI nanokompozitlerinin elektrokimyasal performansları üzerinde kompozit bileşenlerinin miktarlarının önemli etkisi olduğu bilinmektedir. Bu nedenle kompozit bileşenlerinin süperkapasitör uygulamasına yönelik olarak optimizasyonun gerçekleştirilmesi için RSM yöntemi uygulanmıştır. Bu kapsamda nanokompozitin sentezinde kullanılan kompozit bileşenleri öncül maddelerinin (LrGO, AgNO₃ ve anilin monomeri) başlangıç miktarları bağımsız değişkenler olarak seçilmiş olup, yanıt değişkeni ise nanokompozit elektrotlarının 1 M H₂SO₄ elektrotunda 10 mV/s tarama hızında sergiledikleri spesifik kapasitans olarak belirlenmiştir. Design Expert-6 yazılımıyla yapılan tasarımda deneysel sonuçlardan elde edilen kapasitans değerleri yanıt değişkenini oluşturmuştur. Elde edilen yanıt ile birlikte kullanılan kodlanmış ve gerçek değerler Çizelge 4.8'te verilmiştir.



Şekil 4.146 a) GO-Au0.125-PANI8 ve LrGO-Au0.125-PANI8 ile modifiye edilmiş paslanmaz çelik levha elektrotlarının 10 mV/s tarama hızı değerindeki CV eğrileri b) LrGO-Au0.125-PANI8 ve c) GO-Au0.125-PANI8 elektrotlarının 5-200 mV/s tarama hızı aralığındaki CV eğrileri d) GO-Au0.125-PANI8 ve LrGO-Au0.125-PANI8 nanokompozitlerinin spesifik kapasitanslarının tarama hızı ile değişimi e) GO-Au0.125-PANI8 ve LrGO-Au0.125-PANI8 nanokompozitlerinin Nyquist grafikleri

Çizelge 4.8 Kodlanmış ve gerçek değerler cinsinden deney programı ve elde edilen yanıt

Deney numarası	A	B	C	LrGO miktarı (mg LrGO)	AgNO ₃ miktarı (mg AgNO ₃)	Anilin miktarı (mg anilin)	Kapasitans (F/g) 10 mV/s
1	0	0	0	16.5	16.5	260	211.56
2	-1	1	-1	8	25	120	436.66
3	0	-1.68	0	16.5	2.2	260	160.93
4	-1.68	0	0	2.2	16.5	260	301.93
5	0	0	-1.68	16.5	16.5	24.55	99.71
6	0	0	1.68	16.5	16.5	495.5	207.31
7	1	1	-1	25	25	120	113.11
8	-1	-1	1	8	8	400	114.18
9	0	0	0	16.5	16.5	260	203.25
10	-1	1	1	8	25	400	181.52
11	1	-1	-1	25	8	120	132
12	1	-1	1	25	8	400	133.94
13	0	0	0	16.5	16.5	260	273.88
14	0	0	0	16.5	16.5	260	270.13
15	1.68	0	0	30.8	16.5	260	160.93
16	0	1.68	0	16.5	30.8	260	130.96
17	-1	-1	-1	8	8	120	70.47
18	1	1	1	25	25	400	177.94
19	0	0	0	16.5	16.5	260	187.25
20	0	0	0	16.5	16.5	260	189.38

Yanıt yüzey yönteminin doğruluğunun test edilmesi için modelin varyans analizi (ANOVA) gerçekleştirilmiştir. Deney programının uygulamaya sokulup çözülmesinde 3. (cubic) model uygulanmıştır. Tek yanıt için elde edilmiş modelin varyans analiz sonuçlarından önemli olanlar Çizelge 4.9 ile verilmiştir.

Çizelge 4.9 Modelin ANOVA testi sonuçları

	F	Prob>F
Model	7.45	0.0107
A	1.32	0.2936
B	19.14	0.0047
C	4.52	0.0776
A ²	0.056	0.8213
B ²	8.69	0.0257
C ²	7.10	0.0372
AB	16.05	0.0071
AC	7.45	0.0342
BC	5.36	0.0599
A ³	0.32	0.5925
B ³	11.19	0.0155
C ³	6.39	0.0448
A ² B	-	-
A ² C	-	-
AB ²	-	-
AC ²	-	-
B ² C	-	-
BC ²	-	-
ABC	12.59	0.0121
Uygunluğun zayıflığı	0.037	0.8556
R ²		0.9417
Adj R ²		0.8154

Prob>F değerlerinin 0.05'ten küçük olması ilgili modelin ve model parametrelerinin önemli olduğunu göstermektedir. Modelde F testi değerinin 7.45 ve Prob>F değerinin 0.0107 olduğu saptanmıştır, bu değerler kullanılan modelin önemli olduğunu belirtmektedir. ANOVA sonuçlarına göre kodlanmış değerler cinsinden B, B², C², AB, AC, B³ ve C³ katsayılarının yüksek kapasitans elde edebilme amacı üzerinde önemli etkisi bulunmaktadır. Bu katsayılardan B (AgNO₃ miktarı) ve C (anilin miktarı) değişkenleri spesifik kapasitans üzerinde daha büyük etki ortaya koymuşlardır. Uygunluğun zayıflığı (lack of fit test) testinde F değerinin yüksek olması modelin zayıflamasına neden olmaktadır. Bu testte F değeri 0.037 olarak düşük bir değerde bulunmuştur.

Bağımsız değişkenler arasındaki ilişkinin model tarafından ne şekilde ifade edildiği regresyon katsayısı olan R² değerinin 1'e yakınlığı ile anlaşılmaktadır. Modelde R² değerinin 0.9417, R²_{adj} (ayarlanmış regresyon katsayısı) değerinin ise 0.8154 olduğu görülmüştür.

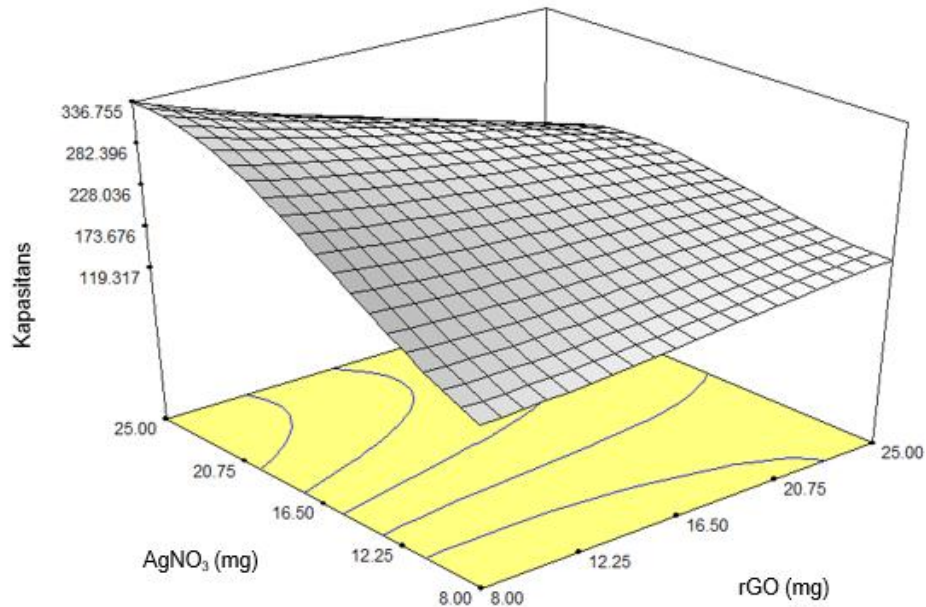
Modelde doğru kesinlik (adequate precision) değeri yanıtın hataya oranını ölçmektedir ve bu değer 4'ten büyük olması istenmektedir. Modeldeki doğru kesinlik değeri 12.143'dür.

En yüksek kapasitansın belirlenmesinde önerilen denklem Eşitlik 5 ile kodlanmış değişkenler cinsinden verilmektedir.

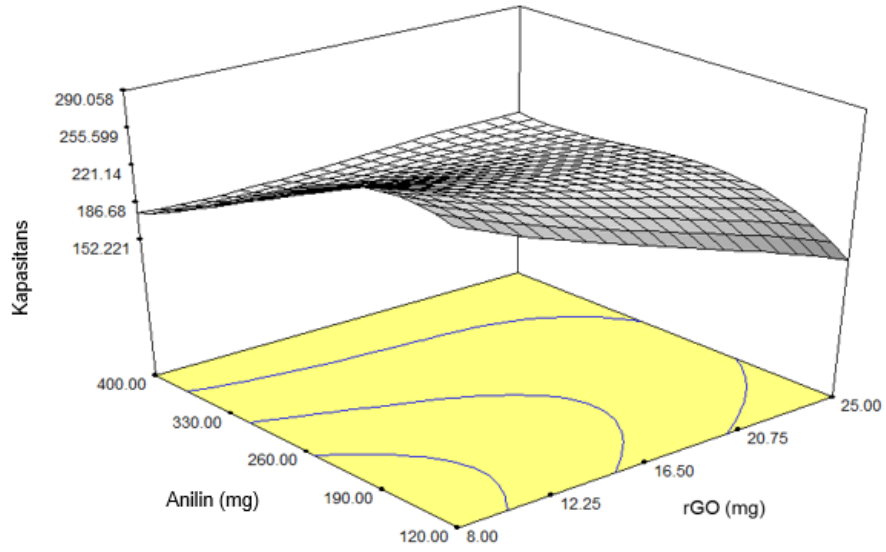
$$\begin{aligned} \text{Kapasitans} = & 222.71 - 24.61A + 93.56B - 45.47C + 2.24A^2 - 27.98B^2 - 25.31C^2 - \\ & 51.05AB + 34.78AC - 29.50BC - 6.12A^3 - 36.23B^3 + 27.39C^3 + 45.22 ABC \end{aligned} \quad (5)$$

Design Expert yazılımı ile en yüksek kapasitans değerini elde etmek amacı ile optimum rGO (A), AgNO₃ (B) ve anilin (C) miktarları sırasıyla 25 mg, 20 mg ve 249.6 mg olarak belirlenmiştir. Parametrelerin etkisinin incelendiği 3-boyutlu yanıt yüzey grafikleri Şekil 4.147, 4.148 ve 4.149'da verilmiştir. AgNO₃ miktarındaki 8-20.75 mg

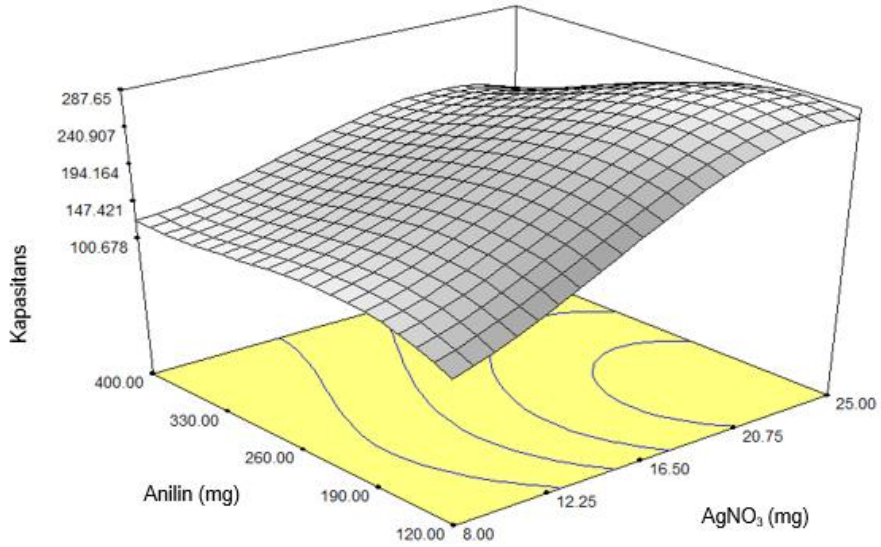
aralığındaki artışı, rGOAg ikili nanokompozit örneklerinde olduğu gibi kapasitans değerlerinde artışa yol açmaktadır. AgNO_3 miktarının yüksek seviyelerde (20.75 – 25 mg) kullanılmasının ise kapasitans üzerinde bir etkisinin olmadığı görülmektedir (Şekil 4.147 ve 4.148). Polimerizasyon prosesi esnasında Ag nanotaneceklerinin, hem LrGO hem de PANI matrisi içerisinde oluşumu kompozitin iletkenliğinin artmasında ve yük transfer direncinin azalmasında önemli rol oynamaktadır. AgNO_3 miktarının RSM çalışması kapsamında uygulanan aralıktan daha üst seviyeye çıkarılmasının Ag nanotanecek boyutu ve boyut dağılımının artışı ile birlikte kapasitans değerinin düşeceği düşünülmektedir. Kapasitans artışı üzerinde diğer parametlerin (rGO ve anilin) etkinliğinin düşük olduğu görülmüştür. Anilinin LrGO'ya göre miktarının artması başlangıçta kapasitans değeri üzerine etki göstermezken, yüksek miktarlarda kullanımı (190 – 400 mg), LrGO yüzeyinde kaplama kalınlığının artması iyon transferi için uzaklığın ve yük transfer direncinin artmasına bağlı olarak kapasitansta düşüşe neden olmaktadır.



Şekil 4.147 rGO ve AgNO_3 miktarının nanokompozitlerin kapasitans değerleri üzerine etkisi (anilin miktarı sabit)



Şekil 4.148 rGO ve anilin miktarının nanokompozitlerin kapasitans değerleri üzerine etkisi (AgNO_3 miktarı sabit)



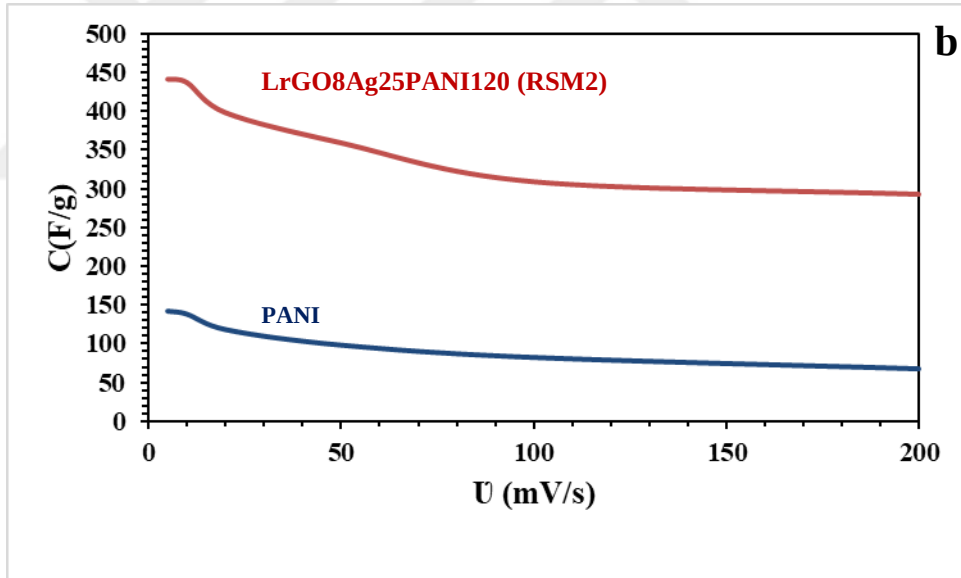
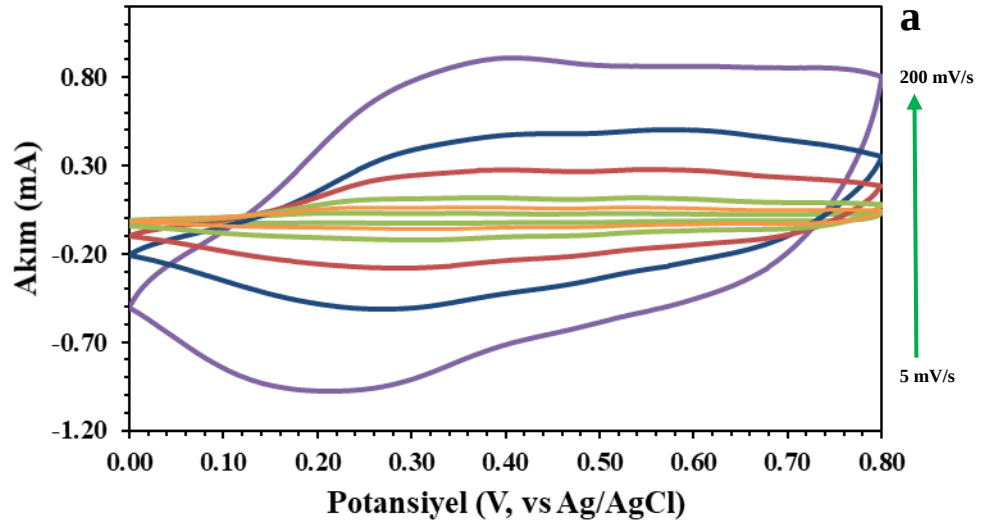
Şekil 4.149 Anilin ve AgNO_3 miktarının nanokompozitlerin kapasitans değerleri üzerine etkisi (LrGO miktarı sabit)

Ölçümler sonucunda elde edilen sonuçlar hazırlanan LrGO-Ag-PANI üç bileşenli nanokompozitlerin aynı koşullarda işletilmiş olan saf LrGO (45.36 F/g) ve saf PANI (138.1 F/g)'den daha yüksek elektrokimyasal performansa sahip olduğunu ortaya koymaktadır (çizelge 4.8). Tez çalışmasının ilk döneminde PANI üzerine

gerçekleştirilen karakterizasyon çalışmaları, anilin monomerinin rGO, GO ya da başka bir karbon nanomalzeme kullanılmaksızın polimerizasyonu büyük boyutlu çubuksu polimerik yapıların oluşmasına neden olduğunu göstermiştir. Diğer taraftan LrGO yüzeyi üzerinde polimerizasyon ise grafen tabakalarının anilin miktarına bağlı olarak ince bir polimer tabakası ile kaplanmasına neden olmaktadır. Bu morfolojik yapı grafen tabakalarını kaplayan PANI için etkin elektroaktif yüzey alanının artmasını sağlarken, polimerik yapının elektrolit iyonları için iyon göç uzaklığının azalmasına bağlı olarak difüzyon kısıtlamalarından daha az etkilenmelerine olanak tanımaktadır. rGO-Ag nanokompozitinin elektrokimyasal karakterizasyonu ise, Ag nanotaneceklerinin rGO yapısına katılımıyla kompozit iletkenliğinin artışı ve dolayısıyla elektrokimyasal performansa katkı sağladığını ortaya koymuştur. EÇT mekanizmasına göre yük depolayan saf LrGO ve psödokapasitans mekanizmasına göre yük depolayan saf PANI'nın aksine hem EÇTK hem de psödokapasitans mekanizmalarına göre enerji depolama yeteneğine sahip olan bu üç bileşenli nanokompozit malzemeler, kompozit bileşenleri arasındaki kuvvetli etkileşimin oluşturduğu sinerjik etki nedeniyle saf kompozit bileşenleri ile karşılaştırıldığında daha üstün performans ortaya koymuşlardır (Yan vd. 2010, Chauhan vd. 2016).

Şekil 4.150-a'da LrGO8Ag25PANI120 (RSM2; Deney No: 2) nanokompozitinin farklı tarama hızlarındaki (5 -200 mV/s) CV eğrileri verilmiştir. Akım değerlerinin tarama hızına bağlı olarak artış göstermesi elektrot malzemesinin iyi elektrokimyasal kararlılığa sahip olduğunun göstergesidir. Tarama hızının artması elektrolit iyonlarının, elektrot içerisindeki difüzyon kısıtlamasının artmasına neden olmakta buna bağlı olarak elektrolitin elektrot iç gözeneklerine ulaşması güçleştiği için kapasitans değerinin yüksek tarama hızı değerlerinde düşüş göstermesine neden olmaktadır. 200 mV/s tarama hızında elektrotun 5 mV/s tarama hızındaki spesifik kapasitans değerinin 66.57%'sini koruduğu belirlenmiştir. Bu değer aynı işletme koşullarında incelenmiş olan saf PANI (47 %) örneğine göre son derece yüksektir (Şekil 4.150-b). Bu durum üç bileşenli nanokompozitin hız kararlılığının saf PANI'den çok daha yüksek olduğunu ortaya koymaktadır. Bu üstün hız kararlılığının PANI'nın LrGO yüzeyini ince bir film halinde kaplaması sonucunda iyon difüzyonu için uzaklığın kayda değer ölçüde

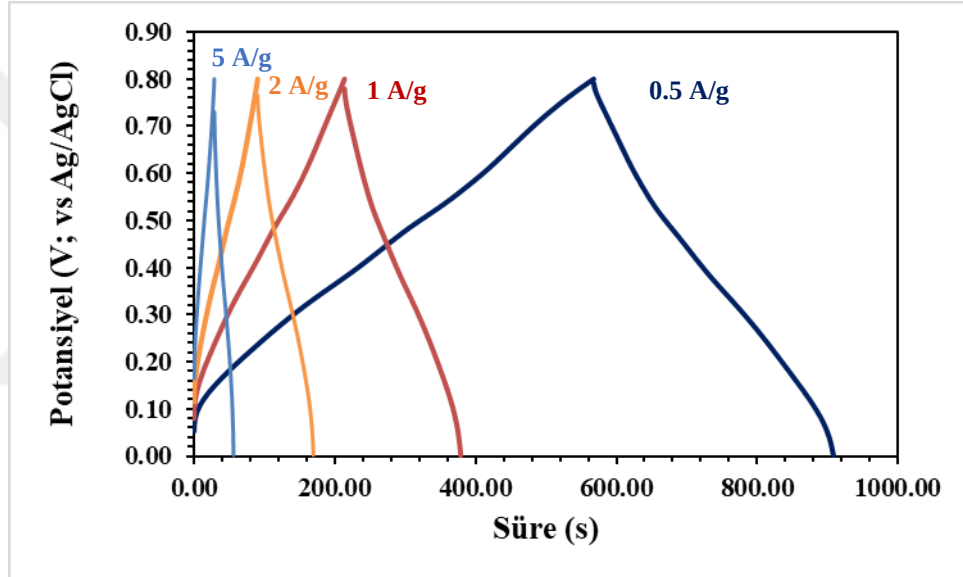
azalması ve LrGO ve Ag nanotaneceklerinin nanokompozit iletkenliğini arttırmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.150 a) Farklı tarama hızlarında (5,10,20, 50, 100, 200 mV/s) LrGO8Ag25PANI120 (RSM2) nanokompozitinin döngüsel voltamogramları, b) Farklı tarama hızlarında (5-200 mV/s) PANI ve LrGO8Ag25PANI120 (RSM2) nanokompozitinin kapasitans değerleri

Şekil 4.151’de LrGO8Ag25PANI120 (RSM2) nanokompozitinin farklı akım yoğunluklarında (0.5 A/g, 1 A/g, 2 A/g ve 5 A/g) ilk döngülerinin galvanostatik şarj-deşarj ölçümleri verilmiştir. Eşitlik 4.2’nin uygulanması ile rGO8Ag25PANI120 (RSM2) örneğinin 0.5 A/g, 1 A/g, 2 A/g ve 5 A/g akım yoğunluklarındaki spesifik kapasitans değerleri sırasıyla 286.4 F/g, 233.75 F/g, 218.6 ve 189.15 F/g olarak

hesaplanmıştır. CV ölçümlerinde tarama hızının artırılmasına benzer şekilde akım yoğunluğunun da artması da difüzyon kısıtlamalarını daha belirgin hale getirdiği için elektrot kapasitansı, akım yoğunluğunun artması sonucu kayda değer ölçüde azalmıştır. Akım yoğunluğunun 0.5 A/g dan 5 A/g değerine yükseltilmesi ile örnek kapasitansının %66.04'ünü korumaktadır. Bu sonuç da saf bileşenlerine göre çok daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip olan üç bileşenli LrGO8Ag25PANI120 (RSM2) örneğinin, yüksek hız kararlılığını ortaya koymaktadır. Bu sonuç da PANI'nin kompozit yapısına katılması ile hem psödokapasitans hem de EÇTK mekanizması ile enerji depolayan elektrot malzemesinin yüksek elektrokimyasal performansını doğrulamaktadır.



Şekil 4.151 LrGO8Ag25PANI120 (RSM2) nanokompozitinin 1 M H₂SO₄ elektrolitinde farklı akım yoğunluklarında (0.5 A/g, 1 A/g, 2 A/g ve 5 A/g) galvanostatik şarj-deşarj ölçümleri

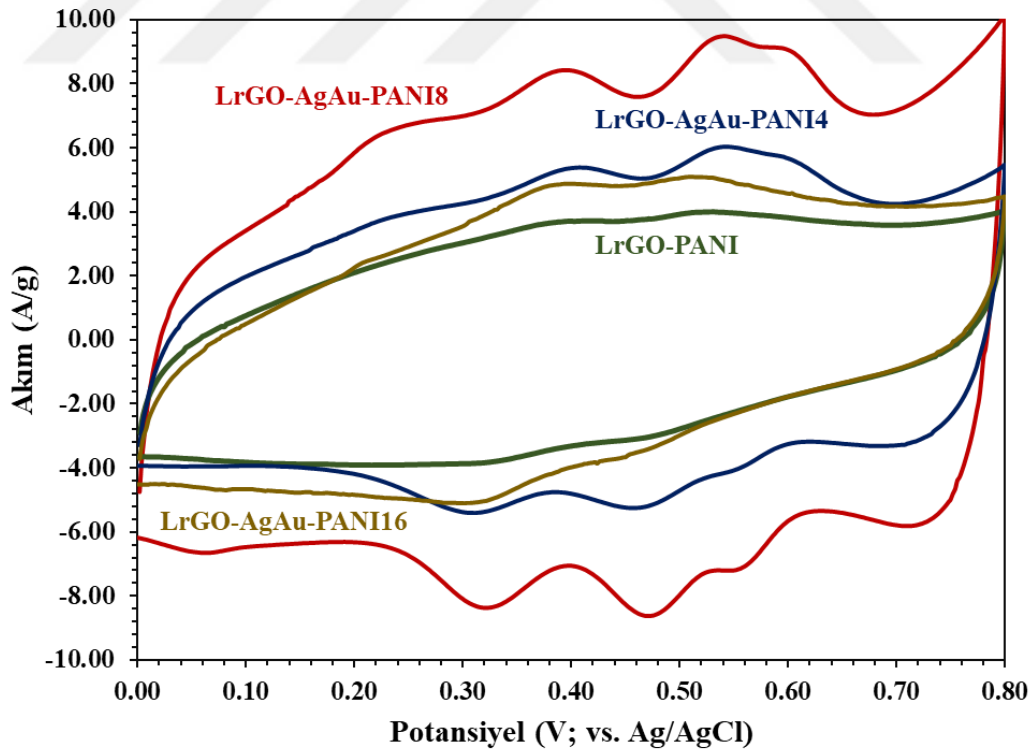
Literatürde rGO-Ag-PANI nanokompozitinin süperkapasitör uygulamasına yönelik tek çalışma Dhibar ve Das (2015) tarafından gerçekleştirilmiş olup kompozitin elektrokimyasal performansı KCl ve Na₂SO₄ elektrolitlerinde incelenmiştir (Çizelge 4.10). LrGO-Ag-PANI nanokompozitinin elektrokimyasal özellikleri H₂SO₄ elektrolitinde ilk kez bu tez çalışması kapsamında incelenmiştir.

Çizelge 4.10 Literatürde süperkapasitör uygulamasına yönelik rGO-Ag-PANI elektrotlarının elektrokimyasal performansları

	Koşullar	Konfigürasyon	Elektrolit	Çalışma Potansiyeli	Spesifik Kapasitans
Dhibar ve Das 2015	5 mV/s	Üçlü	1 M KCl	0 – 0.5 V	591 F/g
			1 M Na ₂ SO ₄	0 – 0.5 V	477 F/g
Bu çalışma	5 mV/s	Üçlü	1 M H ₂ SO ₄	0 - 0.8 V	447 F/g

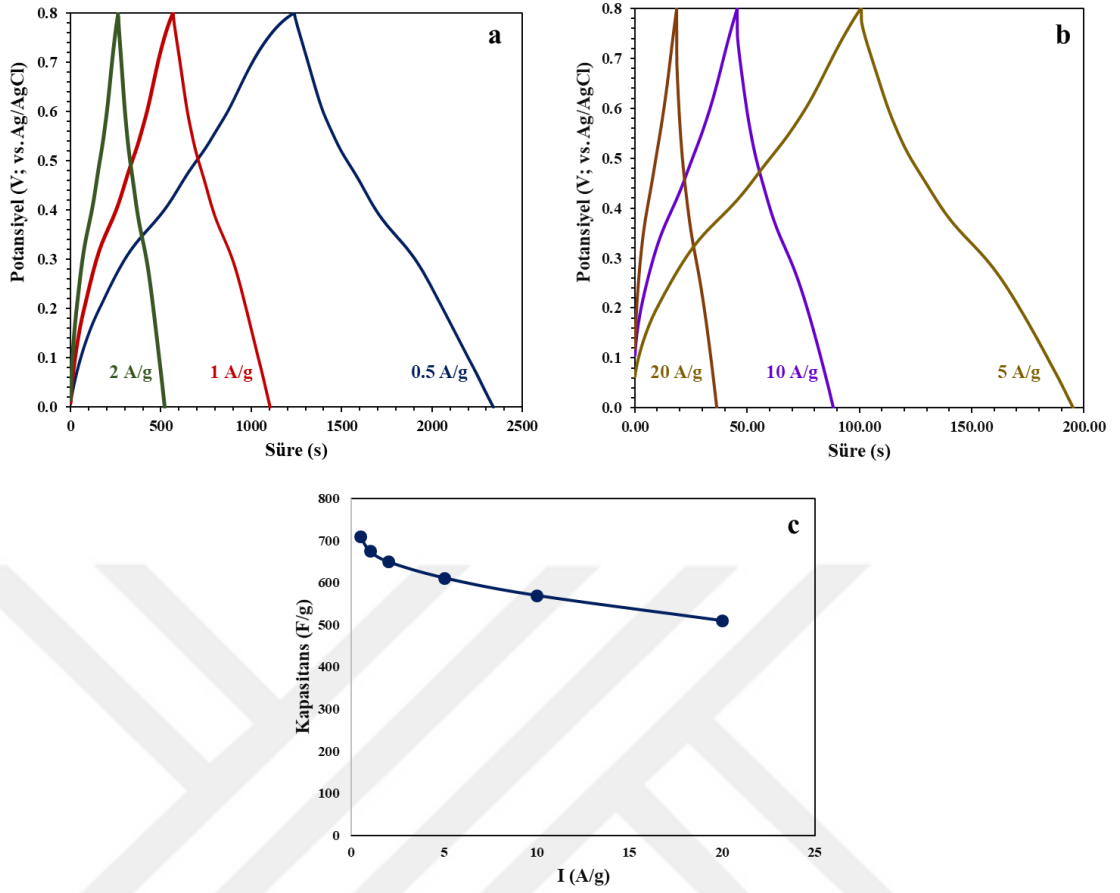
Tez çalışması kapsamında ayrıca literatürde LrGO-AgAu-PANI nanokompozitinin elektrokimyasal özellikleri ilk kez incelenmiştir. Şekil 4.152’de DBSA sulu çözeltisinde, LrGO ve LrGO-AgAu (LrGO-Ag67Au33 ((mg GO/mg AgNO₃ 4:1; mg GO/ mg HAuCl₄ 4:1)) nanokompozitinin yüzeyinde, anilin monomerinin APS tarafından oksidatif polimerizasyonu yoluyla sentezlenen LrGO-PANI (mg LrGO/mg anilin 1:8) ve farklı anilin/ LrGO-AgAu oranları (4-16) ile hazırlanmış LrGO-AgAu-PANI nanokompozitlerinin 10 mV/s tarama hızında elde edilen CV eğrileri verilmiştir. LrGO-PANI ve LrGO-AgAu-PANI nanokompozitlerinin üçlü elektrot konfigürasyonundaki elektrokimyasal ölçümleri de elektrot malzemesi ile kaplanmış olan paslanmaz çelik levhaların çalışma elektrotu olarak kullanılması ile gerçekleştirilmiştir. LrGO-PANI iki bileşenli nanokompozitinin LrGO-Ag-PANI nanokompozitine yönelik RSM çalışması ile uyumlu şekilde, spesifik kapasitans değerinin 550.8 F/g olduğu, saf PANI (138.1 F/g) ve saf LrGO (45.36 F/g) ile karşılaştırıldığında daha üstün bir elektrot malzemesi olduğu belirlenmiştir. Ayrıca LrGO-AgAu-PANI4 (mg LrGO-AgAu/anilin 1:4), LrGO-AgAu-PANI8 (mg LrGO-AgAu/anilin 1:8) ve LrGO-AgAu-PANI16 (mg LrGO-AgAu/anilin 1:16) nanokompozitlerinin spesifik kapasitans değerlerinin sırasıyla 796 F/g, 1302 F/g ve 645.2 F/g olduğu saptanmıştır. AgAu bimetalik nanotaneciklerini bünyesinde barındıran LrGO-AgAu-PANI dört bileşenli nanokompozitlerin, LrGO-PANI nanokompozitine göre daha yüksek spesifik kapasitans değerine sahip olduğu saptanmıştır. Bu durumun oluşmasına yol açan başlıca nedenler bimetalik nanotaneciklerin aralayıcı rolleri ve sahip oldukları yüksek iletkenliktir. Bimetalik nanotanecikler aralayıcı rolleri ile *Cetraria Islandica L.* Ach liken özütü ile indirgenme prosesi sırasında, kuvvetli agglomerasyon eğilimine sahip grafen tabakalarının aralarına yerleşerek yeniden istiflenmelerini ve yüzey alanının dramatik şekilde azalmasını önler ve anilin monomerinin grafen nanotabakalarının her iki yüzeyinde etkin bir şekilde polimerizasyonuna yardımcı olur. İletken rolleri ile ise LrGO nanotabakaları arasında ve

PANI polimerik yapısı için iletken köprü rolü üstlenerek, kompozitin iletkenliğinin ve iyon transfer etkinliğinin artmasına katkı sağlarlar. LrGO-AgAu-PANI nanokompozitinin CV eğrilerinden elde edilen bir diğer önemli sonuç PANI-Au nanokompozit örneklerinde olduğu gibi, kullanılan anilin monomeri miktarının elektrokimyasal performansa doğrudan etki etmesidir. Düşük anilin monomeri miktarı ile hazırlanan örnekte (LrGO-AgAu-PANI4), psödokapasitif özeliği nedeniyle yüksek enerji yoğunluğu sağlayan PANI'nin kompozit yapısında, LrGO-AgAu-PANI8 ile karşılaştırıldığında daha az miktarda bulunması elektrokimyasal performansı nispeten sınırlı miktarda artırmıştır. Anilin monomerinin çok yüksek miktarda olması ise (LrGO-AgAu-PANI16) kompozit bileşiminde anilin miktarını artırır ancak, LrGO-AgAu yüzeyini kaplayan polimerik katmanın kalınlığını önemli ölçüde artırmanın yanında, anilin monomerinin LrGO-AgAu yüzeyi dışında da önemli ölçüde polimerizasyona uğramasına yol açar. Bu durumda hem LrGO-AgAu yüzeyinde hem de nanotabakalarının yüzeyi dışında yığılma eğilimi gösteren polimerik yapılar oluşarak, elektrokimyasal performansın kayda değer ölçüde azlmasına neden olur.



Şekil 4.152 LrGO-PANI (mg LrGO/mg anilin 1:8), LrGO-AgAu-PANI4 (mg LrGO-AgAu/anilin 1:4), LrGO-AgAu-PANI8 (mg LrGO-AgAu/anilin 1:8) ve LrGO-AgAu-PANI16 (mg LrGO-AgAu/anilin 1:16) nanokompozitleri ile kaplanmış paslanmaz çelik levha elektrotlarının 10 mV/s tarama hızı değerinde 1 M H₂SO₄ elektrolitinde elde edilen CV eğrileri

Şekil 4.153’de LrGO-AgAu-PANI8 nanokompozitinin geniş bir akım yoğunluğu aralığı uygulanarak elde edilmiş GŞD eğrileri (0.5-20 A/g) ve bu aralıktan elde edilen spesifik kapasitans değerleri verilmiştir. Örneğin bu geniş akım yoğunluğu aralığında, deşarj eğrilerinde IR drop seviyesinin düşük seviyede kalması dört bileşenli nanokompozitin yüksek iletkenliğine ve düşük yük transfer direncine işaret etmektedir. LrGO-AgAu-PANI8 ile modifiye edilmiş paslanmaz çelik levhanın 0.5 A/g, 1 A/g, 2 A/g, 5 A/g, 10 A/g ve 20 A/g akım yoğunluğu değerlerinde spesifik kapasitans değerlerinin sırasıyla 709.4 F/g, 675 F/g, 649.5 F/g, 611.4 F/g, 569.5 F/g ve 509.6 F/g olduğu belirlenmiştir. Akım yoğunluğu değerinin 40 kat artırıldığı 0.5 A/g – 20 A/g aralığında LrGO-AgAu-PANI nanokompozitinin spesifik kapasitansının 71.8%’ini koruduğu belirlenmiştir. Bu durum, örneğin üstün kapasitif özeliği yanında çok yüksek hız kararlılığına da sahip olduğunu göstermektedir. Nanokompozitin bu üstün elektrokimyasal özelliklere sahip olmasında, i) PANI polimerik yapısının LrGO-AgAu nanokompozitinin yüzeyini ince bir film halinde homojen olarak kaplamasıyla, iyon göç uzaklığını azaltması, ii) yüzeydeki PANI polimerik yapısının maksimum oranda elektrokimyasal prosese katılması, iii) DBSA ile katkılanmış PANI polimerik yapısının ve liken özütü ile metal nanotanicikleri tarafından stabilize edilmiş LrGO nanotabakalarının sulu elektrolitle yüksek ıslanabilirlik özeliği, iv) AgAu nanotaniciklerinin üstün iletkenlik ve aralayıcı özellikleriyle kompozitin iletkenliğini önemli ölçüde artırmaları, v) LrGO-AgAu-PANI nanokompozitinin sahip olduğu morfolojik özelliklerin, iyonların elektroaktif malzemenin iç yapısına ulaşmasına katkı sağlaması ve vi) nanokompozitin hem EÇTK hem de psödokapasitans mekanizmaları ile etkin bir şekilde enerji depolama yeteneği katkı sağlamıştır.

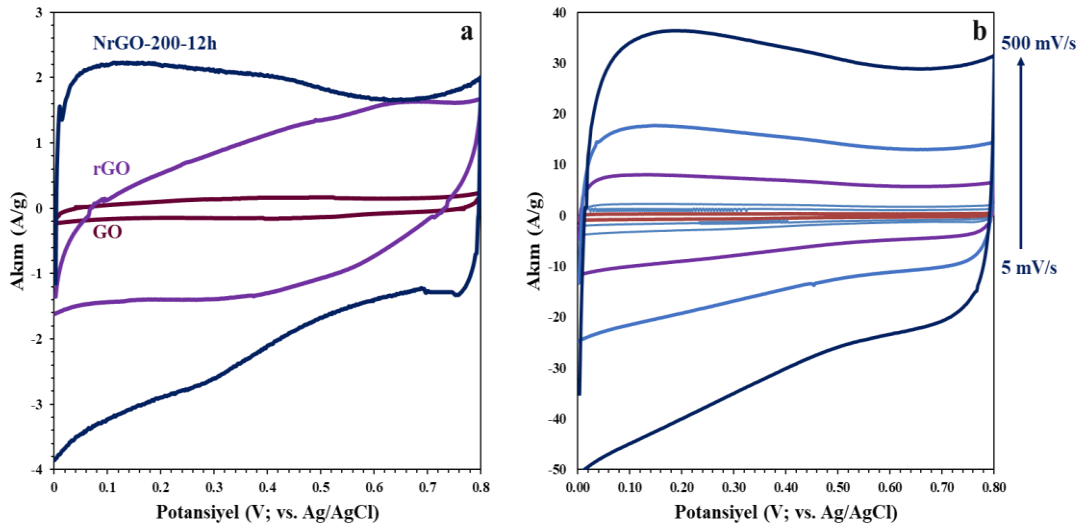


Şekil 4.153 LrGO-AgAu-PANI nanokompoziti ile kaplanmış paslanmaz çelik elektrotunun a) 0.5 A/g, 1 A/g, 2 A/g, b) 5 A/g, 10 A/g, ve 20 A/g akım yoğunluğu değerlerindeki GŞD eğrileri c) LrGO-AgAu-PANI elektrotunun 0.5-20 A/g akım yoğunluğu aralığında spesifik kapasitansının değişimi

Tez çalışmasında ayrıca azot katkılı indirgenmiş grafen oksitin (N-rGO) elektrokimyasal özellikleri incelenmiş ve süperkapasitör uygulaması için elektrokimyasal performansı GO ve glikoz ile pH 12.5 değerinde indirgenmiş rGO gibi grafen ailesinin diğer temel üyeleri ile karşılaştırılmıştır. Bu kapsamda yüksek azot katkısı (7.1%) ve etkin deoksijenasyon prosesinin göstergesi olan yüksek C/O (11.83) oranına sahip 200 kat üre ile 12 saat indirgenmiş olan NrGO-200-12h örneği elektrot malzemesi olarak kullanılmıştır. Şekil 4.154’de GO, rGO ve NrGO-200-12h örneklerinin 1 M H₂SO₄ elektrolitinde 20 mV/s tarama hızı değerindeki CV eğrileri verilmiştir. GO, rGO ve NrGO-200-12h örneklerinin spesifik kapasitans değerlerinin sırasıyla 23.61 F/g, 97 F/g ve 205.62 F/g olduğu belirlenmiştir. GO sahip olduğu düşük iletkenlik nedeniyle en düşük performansı sergilemişken, glikoz ile indirgenme prosesi sonrasında elektronik yapısının bir başka deyişle sp² hibrit yapısının restorasyonu

nedeniyle performansını önemli ölçüde arttırmıştır. Deoksijenasyon prosesi ve azotla katkılama prosenin eş anlı bir şekilde yürütülmesi ile elde edilen NrGO-200-12h örneği ise oksijenli grupların son derece etkin bir şekilde indirgenmesi nedeniyle yüksek iletkenliğe sahiptir. Bununla birlikte azotla katkılama grafen tabaklarındaki aromatik halkaların elektron yoğunluğunu arttırdığı için NrGO, rGO'ya göre daha yüksek iletkenliğe sahiptir (Du vd. 2013). Ayrıca azotla katkılanma prosenin sulu elektrolitler ile etkileşimi ve ıslanabilirliği arttırması, elektrolit iyonlarının N-rGO yapısı içerisindeki difüzyon kısıtlamalarının kayda değer ölçüde azalmasına neden olmuştur.

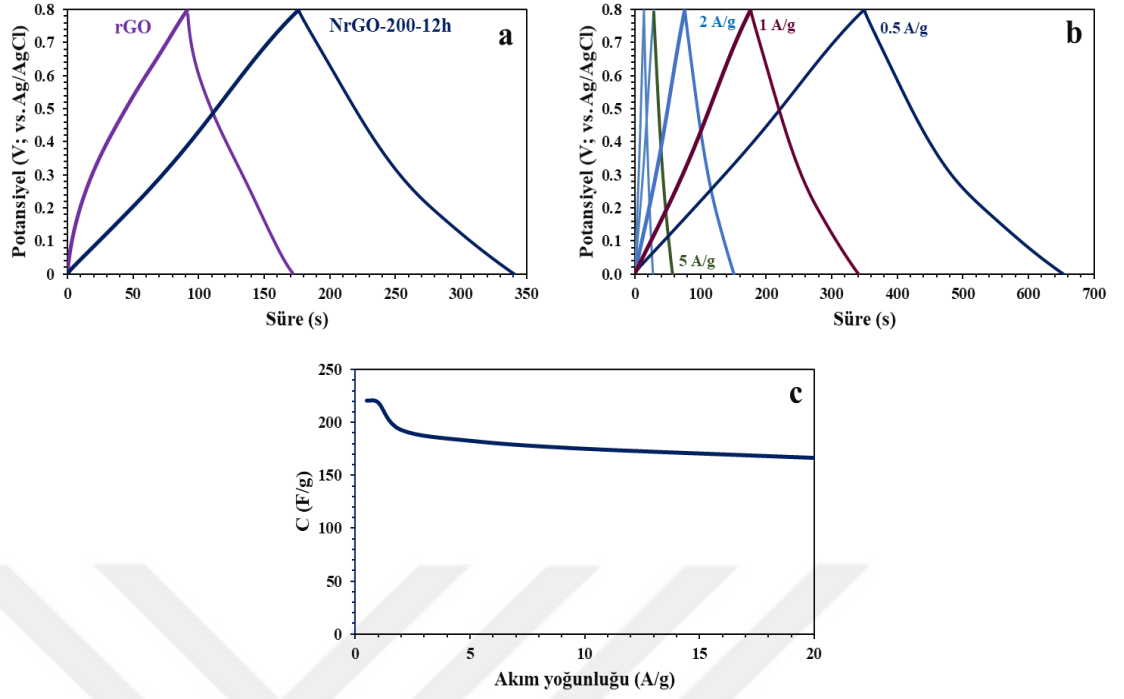
Şekil 4.154-b'de NrGO-200-12h örneğinin farklı tarama hızlarındaki CV eğrileri (5-500 mV/s) verilmiştir. Düşük tarama hızı değerlerinde olduğu gibi yüksek tarama hızlarında da elektrot malzemesinin CV eğrilerinin dikdörtgene benzer bir şekilde olduğu görülmektedir. Bu durum NrGO'nun iyi bir EÇTK malzemesi olduğunu göstermektedir. Tarama hızının artması ile birlikte redoks akım değerleri de artmış ve CV eğrilerinin şekillerinde kayda değer bir değişim gözlenmemiştir. Bu durum elektrot malzemesinin iyi elektrokimyasal kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.154 a) GO, rGO ve NrGO-200-12h örneklerinin 1 M H₂SO₄ elektrolitinde 20 mV/s tarama hızı değerindeki CV eğrileri b) NrGO-200-12h örneğinin farklı tarama hızlarındaki (5-500 mV/s) dönüşümlü voltamogramları

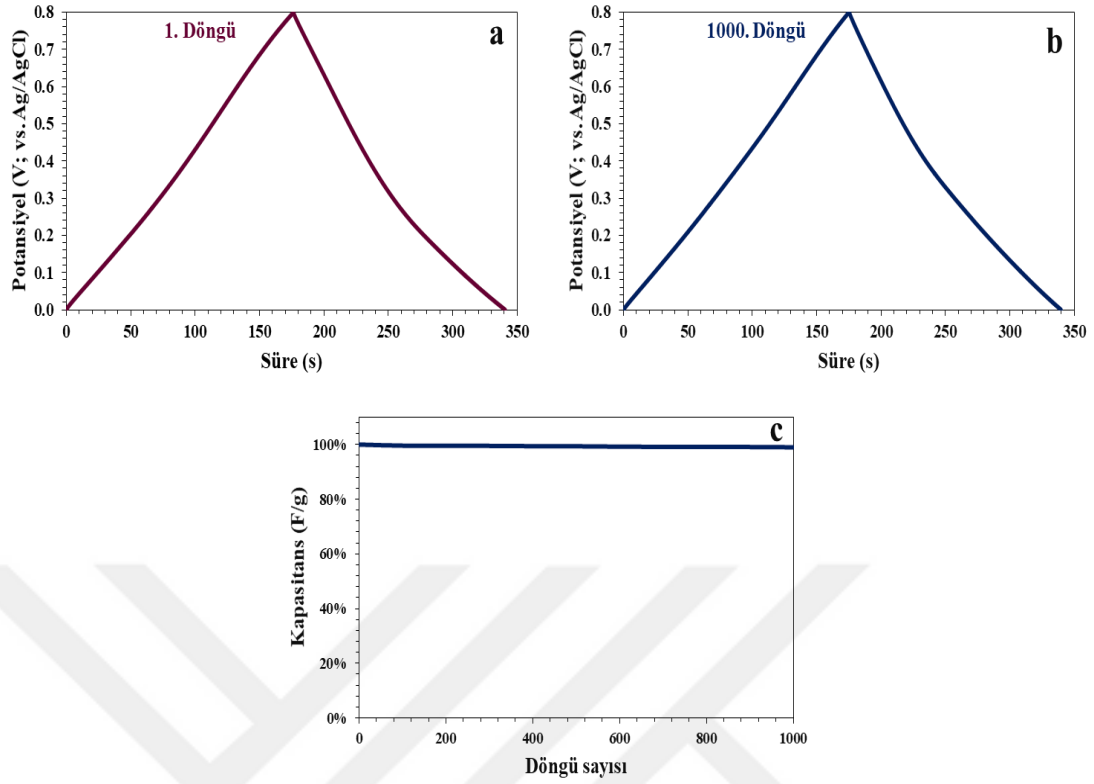
Şekil 4.155-a'da rGO ve NrGO-200-12h örneklerinin 1 A/g akım yoğunluğundaki GŞD eğrileri verilmiştir. Eşitlik 4.2'nin uygulanması ile rGO ve NrGO-200-12h

elektrotlarının 1 A/g akım yoğunluğundaki spesifik kapasitans değerlerinin sırasıyla 114.75 F/g ve 218.95 F/g olduğu belirlenmiştir. CV analizi ile de uyumlu olarak daha yüksek iletkenlik ve ıslanabilirliğe sahip olan NrGO örneğinin rGO'dan daha üstün bir elektrot malzemesi olduğu saptanmıştır. Şekil 4.155-b'de NrGO-200-12h elektrotunun farklı akım yoğunluklarında (0.5 A/g - 20 A/g) ilk döngülerinin galvanostatik şarj-deşarj ölçümleri Şekil 4.155-c'de ise bu akım yoğunluklarında elde edilen spesifik kapasitans değerleri verilmiştir. Bu akım yoğunluğu değerlerinde NrGO elektrotu için IR drop değerinin ihmal edilebilir seviyede olması NrGO'nun çok yüksek iletkenliğe sahip olduğunun bir başka göstergesidir. Tamamen elektriksel çift tabaka kapasitansına göre enerji depolayan elektrot malzemelerinin şarj-deşarj eğrileri üçgen şeklindedir. N-rGOdeşarj eğrilerinde bu üçgen yapıdan sapma görülmektedir. Özellikle 0.5 A/g tarama hızında daha çok belirgin hale gelen bu sapmanın (0.5 - 0 V) N-rGO yapısında bulunan az miktarda oksijenli fonksiyonel gruplar ve XPS analizi ile de varlığı saptanmış olan bağlanma şekliyle de ilişkili olarak grafen tabakalarının yapısına katılmış olan azot içeren fonksiyonel gruplardan ileri geldiği düşünülmektedir. Akım yoğunluğunun artması ile birlikte NrGO elektrotunun GŞD eğrilerinin tam anlamıyla üçgen yapısına sahip olduğu belirlenmiştir. NrGO-200-12h örneği 0.5 A/g akım yoğunluğunda 220.75 F/g spesifik kapasitansa sahipken, akım yoğunluğunun 20 A/g gibi yüksek bir değere çıkarılması ile birlikte kapasitansın 168.7 F/g olduğu belirlenmiştir. Akım yoğunluğunun artırılması elektrolit iyonlarının elektrot malzemesi içerisine ulaşmasını kısıtlamakta özellikle de EÇTK ile karşılaştırıldığında daha yavaş gerçekleşen psödokapasitans mekanizması ile enerji depolama prosesinin sadece elektrolitin etkin şekilde ulaştığı dış yüzeylerde gerçekleşmesine yol açmaktadır. Bu durum yüksek akım yoğunluğu değerlerindeki kapasitans düşüşüne neden olmaktadır. Yine de 0.5 A/g – 20 A/g akım yoğunlukları aralığında elektrotun kapasitansının %76.42'sini koruduğu saptanmıştır. Bu durum NrGO örneğinin çok yüksek hız kararlılığına sahip olduğunun göstergesidir.



Şekil 4.155 rGO ve NrGO-200-12h örneklerinin 1 M H₂SO₄ elektrolitinde ve 1 A/g akım yoğunluğundaki GŞD eğrileri, b) NrGO-200-12h elektrotunun farklı akım yoğunluklarındaki (0.5 -20 A/g) GŞD eğrileri c) NrGO-200-12h örneğinin farklı akım yoğunluklarındaki (0.5 – 20 A/g) kapasitans değerleri

Süperkapasitör uygulaması konusunda elektrot malzemelerinden beklenen bir başka ölçüt çok yüksek kararlılığa sahip olmalarıdır. Bu kapsamda NrGO-200-12h elektrotu 1 A/g akım yoğunluğunda tekrar eden 1000 döngü ile işletilmiştir (Şekil 4.156). NrGO-200-12h elektrotunun ilk (Şekil 4.156-b) ve 1000. döngü (Şekil 4.156-c) GŞD eğrileri karşılaştırıldığında hem yapı hem de performans olarak kayda değer bir fark oluşmadığı belirlenmiştir. Ayrıca tekrar eden 1000 döngü sonunda elektrotun performansının 99.1%'inin koruduğu saptanmıştır (Şekil 4.156-c). Bu durum NrGO'nun yüksek kapasitans ve hız kararlılığının yanı sıra mükemmel döngü kararlılığına sahip olduğunu da göstermektedir.

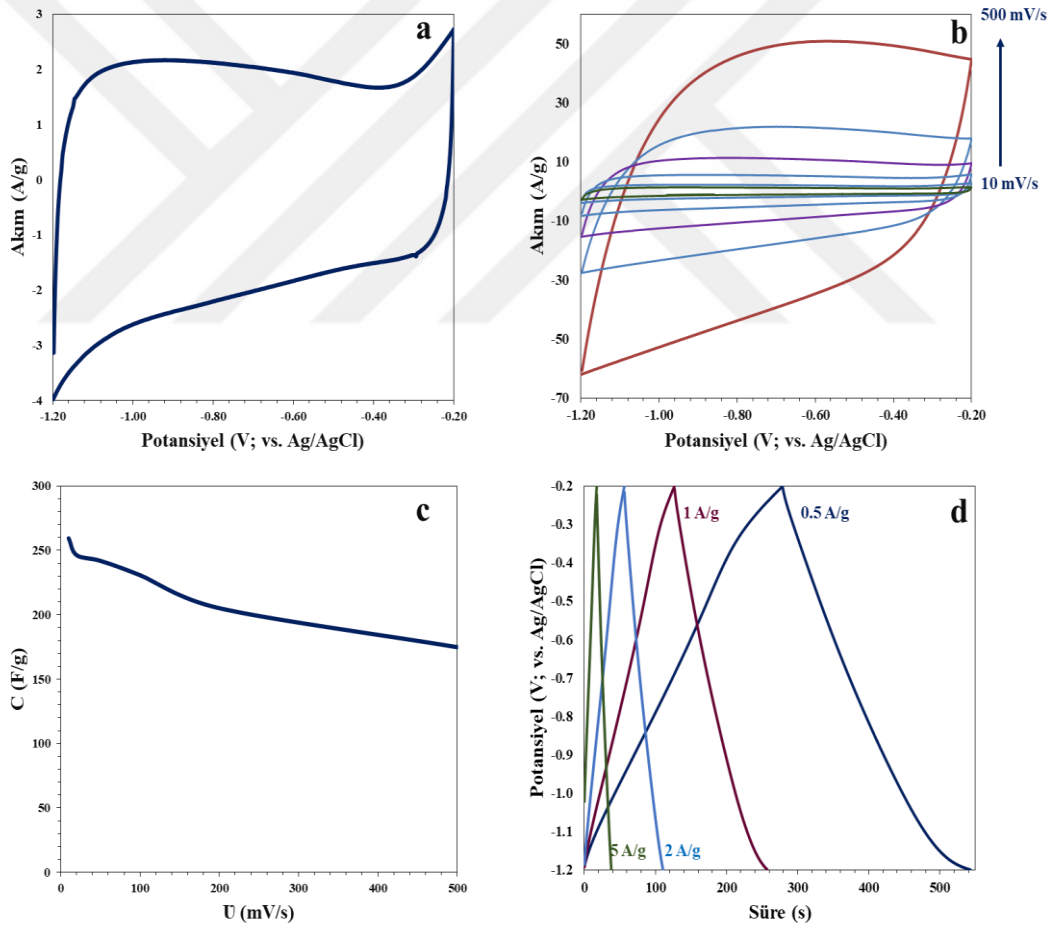


Şekil 4.156 NrGO-200-12h elektrotunun 1 A/g akım yoğunluğunda a) 1. döngü b) 1000.döngü GŞD eğrileri c) döngü sayısı ile kapasitans değişimi

NrGO-200-12h elektrotunun asidik (H_2SO_4) elektrolitte olduğu gibi özellikle tez çalışması kapsamında Fe_3O_4 nanotaneceklerinin yüksek performans ortaya koyduğu bazik ve nötr elektrolitlerde negatif potansiyel değerlerindeki elektrokimyasal özelliklerinin de incelenmesi önem taşımaktadır. Bu konuda NrGO-200-12h elektrotunun elektrokimyasal performansı üçlü elektrot konfigürasyonunda 1 M Na_2SO_4 elektrolitinde -1.2 - -0.2 V potansiyel aralığında incelenmiştir.

Şekil 4.157-a'da belirtilen koşullarda 20 mV/s tarama hızında işletilmiş olan NrGO-200-12h ile kaplanmış modifiye CK elektrotunun CV eğrisi verilmiştir. Bu tarama hızı değerinde NrGO-200-12h elektrotunun spesifik kapasitans değerinin 246.31 F/g olduğu saptanmıştır. Bu sonuç NrGO'nun asidik H_2SO_4 elektrotunda olduğu gibi nötr Na_2SO_4 elektrolitinde de yüksek kapasitansa sahip olduğunu göstermektedir. Şekil 4.157-b'de NrGO-200-12h örneğinin farklı tarama hızı değerlerindeki CV eğrileri, Şekil 4.157-c'de ise bu CV eğrilerinden elde edilmiş kapasitans değerleri verilmiştir. 10 mV/s tarama hızında 259.37 F/g kapasitansa sahip olan NrGO-200-12h elektrotu tarama hızının 20

kat artırılıp 200 mV/s'e yükselmesi ile kapasitansının %79.1 ini koruyarak 205.12 F/g kapasitans sergilemiştir. Tarama hızının daha da artırılması difüzyon kısıtlamalarının etkisini daha belirgin hale getirmiş ve spesifik kapasitans değeri 500 mV/s tarama hızında 174.87 F/g'a gerilemiştir. Şekil 4.157-d'de ise NrGO-200-12h elektrotunun farklı akım yoğunluklarındaki (0.5 – 5 A/g) GŞD eğrileri verilmiştir. Örneğin 0.5 A/g akım yoğunluğundaki kapasitans değeri 160.2 F/g iken 5 A/g akım yoğunluğunda kapasitans değerinin 116.5 F/g olduğu belirlenmiştir. Elektrot, akım yoğunluğunun 0.5 A/g'dan 5 A/g'a yükseltilmesi ile kapasitansının 72.7%'ini korumuştur. GŞD ve CV analizleri NrGO'nun nötr elektrolit ortamında da yüksek hız kararlılığına sahip olduğunu ortaya koymaktadır.

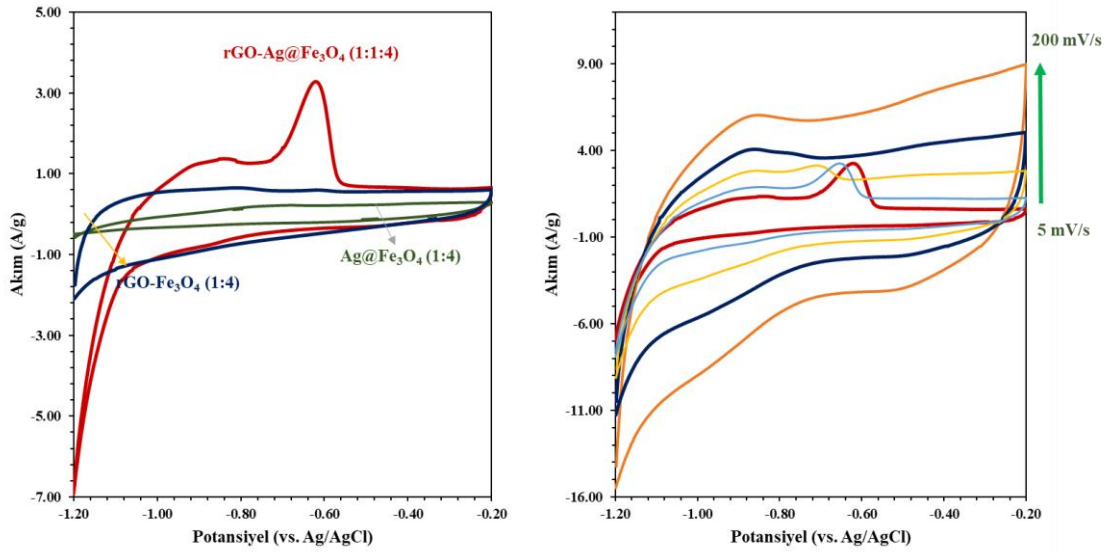


Şekil 4.157 NrGO-200-12h elektrotunun 1 M Na₂SO₄ elektrolitinde a) 20 mV/s tarama hızındaki b) farklı tarama hızlarından (10-500 mV/s) elde edilen CV eğrileri c) farklı tarama hızlarından (10-500 mV/s) elde edilen kapasitans değerleri d) farklı akım yoğunluğu değerlerindeki (0.5 – 10 A/g) GŞD eğrileri

Tez çalışması kapsamında incelenen psödokapasitans mekanizması ile enerji depolayan bir başka elektrot malzemesi ise Fe_3O_4 nanotanecikleridir. Saf hallerinde Fe_3O_4 nanotanecikleri yüksek teorik spesifik kapasitansa sahip olmalarına rağmen, düşük iletkenlikleri, kuvvetli aglomereasyon eğilimleri, şarj-deşarj döngüleri sırasında şişme-büzülme özellikleri nedeniyle çok düşük elektrokimyasal performans ortaya koymaktadır. Bu nedenlerle Fe_3O_4 nanotaneciklerinin süperkapasitör uygulamasına yönelik yüksek elektrokimyasal potansiyeli ortaya koyması için, iletken Ag nanotanecikleri, rGO ve NrGO nanotabakaları ile nanokompozitleri hazırlanmıştır. Bu kapsamda özellikle $\text{Ag}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ (çekirdek (Ag)-kabuk (Fe_3O_4)) nanotaneciklerinin rGO ve NrGO nanotabakalarının yüzeylerinde hazırlanmasına odaklanılmıştır.

Şekil 4.158’de, $\text{Ag}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ (1:4) (mg AgNO_3 :mg $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3.9\text{H}_2\text{O}$; 1:4), rGO- Fe_3O_4 (1:4) (mg GO : mg $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3.9\text{H}_2\text{O}$; 1:4) ve rGO- $\text{Ag}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ (1:1:4) (mg GO : mg AgNO_3 : mg $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3.9\text{H}_2\text{O}$; 1:1:4) nanokompozitleri ile modifiye edilmiş CK elektrotlarının 1 M Na_2SO_4 elektrolitinde 10 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramları sunulmuştur. Her üç elektrotta da voltammogramlar ideal EÇTK elektrot malzemelerinin dikdörtgen şeklinden önemli ölçüde sapmışlardır. Bu durum nanokompozit elektrotları için temel yük depolama mekanizmasının Fe iyonlarının tersinir yükseltgenme-indirgenme tepkimeleri sonucu oluşan pseudokapasitans olduğunu göstermektedir. $\text{Ag}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ (1:4), rGO- Fe_3O_4 (1:4) ve rGO- $\text{Ag}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ (1:1:4) örneklerinin kapasitans değerlerinin sırasıyla 31.12 F/g, 105.65 F/g ve 148.45 F/g olduğu belirlenmiştir. $\text{Ag}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ (1:4) nanokompozitinin düşük elektrokimyasal performansının özellikle kuvvetli manyetik özeliğe sahip olan Fe_3O_4 kabuklarının ortaya koyduğu güçlü aglomereasyon eğiliminin kaynaklandığı düşünülmektedir. $\text{Ag}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ (1:4) SEM (şekil 4.110) ve TEM (şekil 4.113) görüntüleri bu kuvvetli agglomerasyon eğilimini yansıtmakta ve $\text{Ag}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanotaneciklerinin biraraya gelerek büyük salkımlar oluşturduklarını göstermektedir. Bu morfolojik yapı elektroaktif yüzey alanının önemli ölçüde azalmasına, tanecik gözeneklerine iyon transferi difüzyon kısıtlamalarının artmasına neden olmaktadır. Büyük çapa sahip Fe_3O_4 nanotaneciklerinin (50 – 70 nm; Şekil 4.127) indirgenmiş grafen oksit yüzeyinde homojen dağılımı ile elde edilmiş olan rGO- Fe_3O_4 (1:4) iki bileşenli nanokompozitinde elektrokimyasal performansın kaydadeğer ölçüde artış gösterdiği belirlenmiştir. Diğer

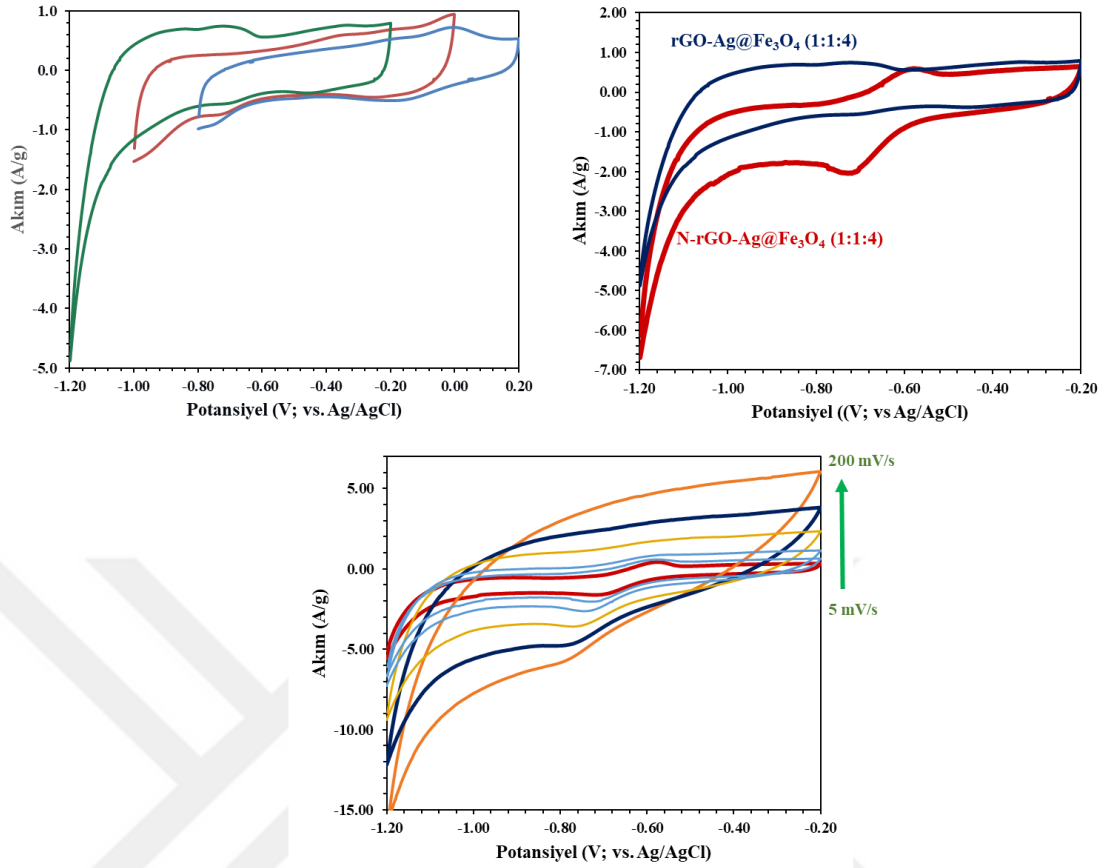
tarafından rGO tabakalarının yüzeyinde Ag@Fe₃O₄ nanotaneceklerinin homojen dağılımıyla elde edilmiş olan üç bileşenli rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:1:4) nanokompozitinde Fe (II) ↔ Fe (III) tersinir redoks çifti belirgin hale gelmiştir. Ag çekirdeğinin ve rGO nanotabakalarının yüksek iletkenliği ve 20-25 nm kalınlığa sahip Fe₃O₄ kabuğunun, Ag nanotaneceklerini sarmalaması nedeniyle elektrokimyasal performansın Ag nanotanecekleri içermeyen iki bileşenli rGO-Fe₃O₄ (1:4) nanokompozitine göre artış gösterdiği düşünülmektedir. Şekil 4.158-b’de rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:1:4) farklı tarama hızlarındaki (5,10,20, 50, 100, 200 mV/s) dönüşümlü voltamogramları verilmiştir. rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:1:4) örneğinin spesifik kapasitans değerinin 5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s ve 200 mV/s tarama hızı değerlerinde sırasıyla 191.2 F/g, 148.45 F/g, 99.77 F/g, 69.95 F/g, 57.32 F/g ve 51.11 F/g olduğu saptanmıştır. Tarama hızının 5 mV/s’den 200 mV/s’ye artırılması ile kapasitansın %26.73’ünün korunduğu saptanmıştır. Tarama hızının artması ile birlikte spesifik kapasitans değerinde kaydadeğer ölçüde düşüş olduğu belirlenmiştir. Tez çalışmasının önceki dönemlerinde rGO, NrGO gibi yüksek iletkenliğe sahip olan EÇTK malzemelerine ve Fe₃O₄ ile karşılaştırıldığında polianilin (PANI) temelli nanokompozitleri içeren pseudokapasitör elektrot malzemelerine göre bu düşüş daha dramatik düzeydedir. Tarama hızına bağlı bu dramatik düşüş, tarama hızının artması ile birlikte artan difüzyon kısıtlamalarından kaynaklanmaktadır. Yüksek tarama hızı değerlerinde elektrolit iyonları yalnızca kompozit yüzeyi ile etkileşmektedir. Kompozit yüzeyinde Fe₃O₄’ün düşük iletkenliğe sahip olmasının yük transfer direncini arttırması ile kapasitansın tarama hızına bağlı olarak daha hızlı düştüğü düşünülmektedir.



Şekil 4.158 a) rGO-Fe₃O₄ (1:4), Ag@Fe₃O₄ (1:4) ve rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:1:4) nanokompozitleri ile modifiye CK elektrotunun 1 M Na₂SO₄ elektrolitinde 10 mV/s tarama hızındaki döngüsel voltamogramları, b) farklı tarama hızlarında (5,10,20, 50, 100, 200 mV/s) rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:1:4) nanokompozitinin döngüsel voltamogramları

Şekil 4.159'da rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:1:4) nanokompoziti ile modifiye edilmiş paslanmaz çelik levha elektrotunun üçlü elektrot konfigürasyonu için dönüşümlü voltamogramları verilmiştir. Çalışma potansiyeli aralığı bir elektrot malzemesinin elektrokimyasal özelliklerini ortaya koyduğu, elektrokimyasal performans ve enerji yoğunluğunu (E) belirleyen önemli bir parametredir. Fe₃O₄ için negatif potansiyelde geniş bir potansiyel aralıkta çalışmak mümkündür. Bu açıdan rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:1:4) nanokompoziti için sabit tarama hızında (10 mV/s) farklı çalışma potansiyel aralıklarda (-1.2V - -0.2V; -1V - 0V; -0.8V - 0.2V) elektrokimyasal ölçümler gerçekleştirilmiştir. -1.2V - -0.2V, -1V - 0V ve -0.8V - 0.2V çalışma potansiyeli aralığında rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:1:4) üç bileşenli nanokompozitinin spesifik kapasitans değerlerinin sırasıyla 124.49 F/g, 105.67 F/g ve 89.19 F/g olduğu saptanmıştır. Fe₃O₄ nanotaneciklerini içeren diğer örneklerde de benzer sonuçlar elde edilmiştir. Bu nedenle Fe₃O₄ nanotaneciklerini içeren nanokompozitler ile ilgili çalışmalara -1.2 - -0.2 V potansiyel aralığında devam edilmiştir. Şekil 4.159-b'de ise rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:1:4) ve iki basamaklı hidrotermal-solvotermal sentez yaklaşımı ile hazırlanmış N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:1:4) ile modifiye edilmiş paslanmaz çelik levha elektrotlarının 10 mV/s tarama hızı değerindeki CV eğrileri verilmiştir. rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:1:4) ve N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:1:4) elektrotlarının spesifik kapasitans değerlerinin sırasıyla 124.49 F/g ve 184.73 F/g

olduğu saptanmıştır. Azot katkılı indirgenmiş grafen oksit yüzeyinde hazırlanmış $\text{Ag@Fe}_3\text{O}_4$ nanokompozitinin rGO temelli eşdeğerinden daha yüksek kapasitans değerine sahip olduğu belirlenmiştir. Bu durumun temel nedeninin NrGO nanotabakalarının rGO tabakalarına göre daha üstün elektriksel iletkenliğe sahip olmasından ileri geldiği düşünülmektedir. Şekil 2.24-c’de N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:1:4) nanokompoziti ile kaplanmış paslanmaz çelik elektrotunun farklı tarama hızlarındaki (5, 10, 20, 50, 100, 200 mV/s) dönüşümlü voltamogramları verilmiştir. N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:1:4) örneğinin spesifik kapasitans değerinin 5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s ve 200 mV/s tarama hızı değerlerinde sırasıyla 300.57 F/g, 184.73 F/g, 129.64 F/g, 89.34 F/g, 77.93 F/g ve 69.72 F/g olduğu saptanmıştır. Tarama hızının 5 mV/s’den 200 mV/s’ye artırılması ile kapasitansın 23.2%’inin korunduğu belirlenmiştir. Bu durum enerji depolama konusunda yürütücü kuvvetin psödokapasitans olduğu N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:1:4) için difüzyon kısıtlamalarının elektrokimyasal özellikler için belirleyici bir faktör olduğunu göstermektedir. Elektroaktif madde yüzeyinin yalıtkan Fe₃O₄ nanotanecekleri ile yoğun bir şekilde kaplanmasının, saf Fe₃O₄ ve iki bileşenli Ag@Fe₃O₄ gibi yüksek tanecik boyutuna sahip olmasa da, rGO ve N-rGO yüzeyinde hazırlanmış nanotaneceklerinin tanecik boyutunun büyük olması elektrot için difüzyon kısıtlamalarını daha etkin bir parametre haline getirdiği düşünülmektedir.

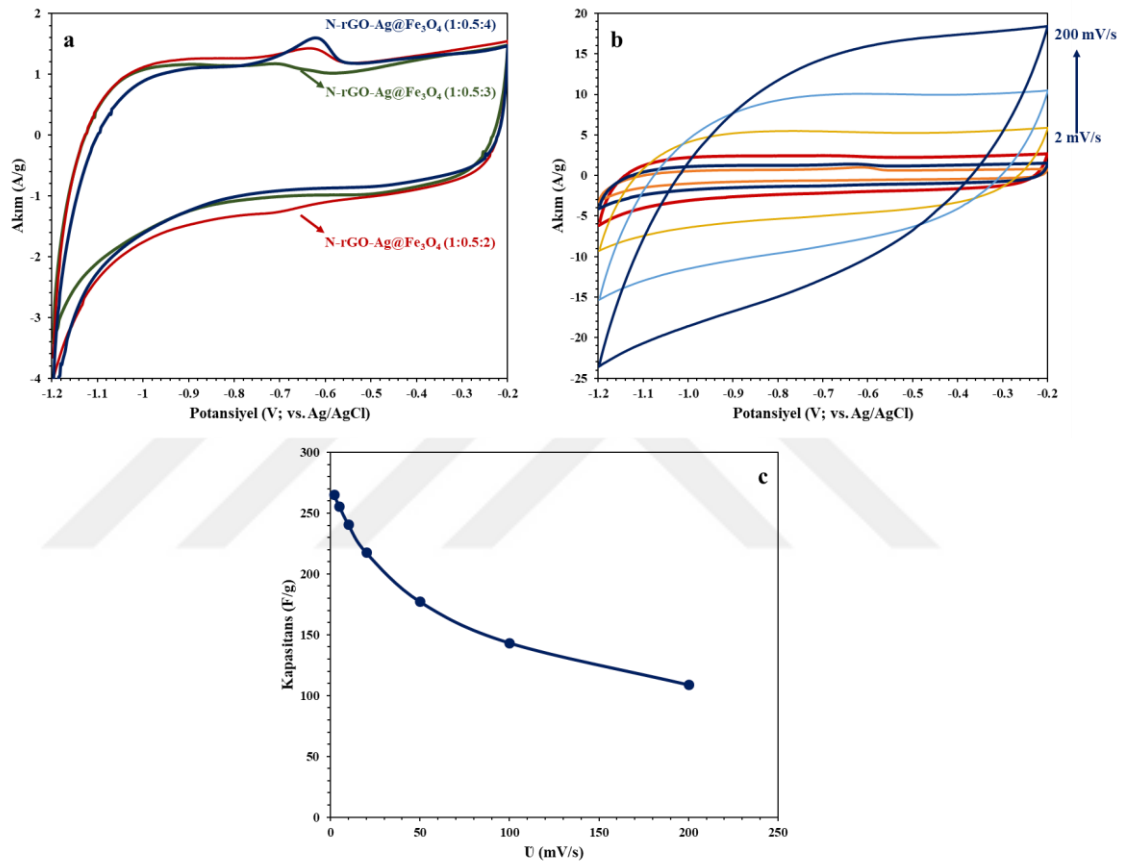


Şekil 4.159 a) rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:1:4) nanokompozitleri ile modifiye paslanmaz çelik levha elektrotunun 1 M Na₂SO₄ elektrolitinde 10 mV/s tarama hızında (0.2 - -0.8 V), (0 - -1 V) ve (-0.2 - -1.2 V) Potansiyel aralıklarındaki dönüşümlü voltamogramları, b) rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:1:4) ve N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:1:4) nanokompozitleri ile modifiye paslanmaz çelik levha elektrotlarının 10 mV/s tarama hızında farklı tarama hızlarındaki CV eğrileri, c) (5, 10, 20, 50, 100, 200 mV/s) N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:1:4) nanokompozitinin CV eğrileri

LrGO-Ag ve rGO-Ag sentezine yönelik çalışmalar tanecik boyutunu belirleyen faktörlerin başında grafen tabakalarına yüklenen metal miktarının geldiğini, sentez için kullanılan metal tuzu miktarının artırılması ile sentezlenen metal nanotanecek boyutunun arttığını göstermişti. Bu nedenle N-rGO-Ag@Fe₃O₄ üç bileşenli nanokompozitinin sentezi için kullanılan AgNO₃ ve Fe(NO₃)₃.9H₂O tuzlarının azaltılmasının elektrokimyasal performans üzerine etkileri incelenmiştir. Şekil 4.160-a'da N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:2) (mg N-rGO-200-12h:mg AgNO₃:mg Fe(NO₃)₃.9H₂O; 1:0.5:2), N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:3) (mg N-rGO-200-12h:mg AgNO₃:mg Fe(NO₃)₃.9H₂O; 1:0.5:3) ve N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:4) (mg N-rGO-200-12h:mg AgNO₃:mg Fe(NO₃)₃.9H₂O; 1:0.5:4) nanokompozitleri ile kaplanmış paslanmaz çelik levha çalışma elektrotlarının 10 mV/s tarama hızı değerindeki CV eğrileri verilmiştir. Her üç elektrot birbirlerine yakın performans ortaya koydukları için CV eğrilerinin

alanı birbirlerine yakındır. N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:2), N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:3) ve N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:4) elektrotlarının spesifik kapasitanslarının sırasıyla 241 F/g, 217.3 F/g ve 213.4 F/g olduğu saptanmıştır. Bu kapasitans değerlerinin özellikle Ag içeriğinin daha yüksek olduğu N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:1:4) (181.4 F/g) örneğinden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, bu elektrotlardan en yüksek sonuç veren düşük Fe(NO₃)₃.9H₂O miktarı ile hazırlanmış olan N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:2) nanokompozit örneğinin farklı tarama hızı değerlerindeki (2-200 mV/s) elektrokimyasal davranışı incelenmiştir (şekil 4.160-b). 2 mV/s, 5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s ve 200 mV/s tarama hızı değerlerinde N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:2) elektrotunun kapasitans değerlerinin sırasıyla 265.2 F/g, 255.8 F/g, 241 F/g, 217.7 F/g, 177.4 F/g, 143.5 F/g ve 109.1 F/g olduğu belirlenmiştir (şekil 4.160-c). 5-200 mV/s tarama hızı aralığında kapasitansının 23.2%'ini koruyabilen N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:1:4) örneği ile karşılaştırıldığında, N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:2) nanokompozit örneğinin bu tarama hızı aralığında kapasitansının 42.6%'ini koruduğu saptanmıştır. Bu durum N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:2) nanokompozit elektrotunun daha fazla Ag ve Fe₃O₄ nanyapıları ile yüklenmiş olan N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:1:4) elektrotu ile karşılaştırıldığında daha yüksek hız kararlılığına da sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:2) nanokompozitine benzer şekilde N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:3) (38.8%) ve N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:4) (32%) iyi hız kararlılığı ortaya koydukları saptanmıştır. Süreli yayınlardaki çalışmalar, metal nanotaneceklerin elektroaktif malzemelerin elektrokimyasal performanslarını artırmasına karşın, yüksek miktarlarda kullanılmaları durumunda elektroaktif malzemenin elektrot malzemesi içerisindeki relatif kütlelerini azaltması, tanecik boyut dağılımının artması ve elektroaktif yüzeyin ve iç gözenekleri bloke etmesi nedenleriyle elektrokimyasal performansı azalttığını ortaya koymaktadır (bölüm 2.2.10). Yüksek AgNO₃ miktarı kullanılarak hazırlanmış N-rGO-Ag (1:1), N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:1:4) ve N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:1:8) örneklerinin SEM görüntüleri (şekil 4.127 ve şekil 4.128), hazırlanan Ag nanotaneceklerinin geniş bir tanecik boyut dağılımına sahip olduğunu ve hatta bazılarının >100 nm boyunda büyük kristaller halinde N-rGO yüzeyinde çöktürüldüğünü göstermişti. Diğer taraftan AgNO₃ miktarının azaltılması ile N-rGO nanotabakalarının daha homojen ve daha düşük tanecik boyut dağılımına sahip Ag nanotanecekleri ile kaplandığını ortaya koymuştu. Bu durumun düşük Ag yüklemesine sahip olan N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:2), N-rGO-Ag@Fe₃O₄

(1:0.5:3) ve N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:4) nanokompozitlerin spesifik kapasitansını artırdığı düşünülmektedir. Ayrıca, Fe(NO₃)₃.9H₂O tuzu miktarında azaltılması ile Ag çekirdeğini kaplayan düşük iletkenliğe sahip Fe₃O₄ kabuğunun kaplama kalınlığının azalması ve Fe₃O₄ nanotaneçiklerinin çoğunlukla rastgele olmaksızın Ag nanotaneçiklerinin yüzeyinde çekirdeklemeleri ile örneklerin hız kararlılığının da önemli ölçüde arttığı düşünülmektedir.



Şekil 4.160 a) N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:2), N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:3) ve N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:4) örnekleri ile kaplanmış paslanmaz çelik levha elektrotlarının 10 mV/s tarama hızı ve 1 M Na₂SO₄ elektrolitindeki CV eğrileri, b) N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:2) 2-200 mV/s tarama hızı aralığındaki CV eğrileri c) N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:2) nanokompozitinin 2-200 mV/s tarama hızı aralığında spesifik kapasitansının değişimi

4.17.2 İkili elektrot konfigürasyonu

Tez çalışmasının bu basamağında özellikle üçlü elektrot konfigürasyonundaki ölçümler sonucunda yüksek elektrokimyasal performans ortaya koyan elektrot malzemelerinin, elektrokimyasal ölçümleri ikili elektrot konfigürasyonunda gerçekleştirilmiştir. Üçlü elektrot konfigürasyonu elektrot malzemelerinin elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi ve karşılaştırılması konusunda etkin bir yaklaşımken, ikili elektrot konfigürasyonu, ticari (practical) kapasitörlere hem fiziksel konfigürasyonu hem de gerçekleşen yük transfer mekanizması açısından benzediği için elektrot malzemelerinin süperkapasitör performansını daha yüksek doğrulukta belirleyebilmek için etkin bir yöntemdir (Pramanik vd. 2015). İkili elektrot konfigürasyonunu temel alan çalışmalarda, çalışma elektrotu olarak 1 cm² yüzey alanına sahip olan dairesel paslanmaz çelik levhalar kullanılmıştır. Çalışma elektrotları, paslanmaz çelik levhaların yüzeylerinin, aktif madde (80% w/w), karbon siyahı (15% w/w) ve polivinilidin florür (PVDf) (5% w/w) içeren homojen N-metil-2-pirolidon (NMP) dispersiyonu ile kaplanması ile hazırlanmışlardır. Elektrokimyasal ölçümler Swagelok tipi bir hücre (şekil 3.4) içerisinde gerçekleştirilmiştir.

Elektrokimyasal hücre ve elektrot konfigürasyonun değiştirilmesi süperkapasitör uygulaması için gravimetrik spesifik kapasitansın hesaplanması konusunda da değişime neden olmaktadır (eşitlik 2.22). İkili elektrot konfigürasyonunda dönüşümlü voltametre analizi ile hücre içerisindeki her bir elektrotun kapasitans değeri eşitlik 4.3 kullanılarak hesaplanabilir (Fan vd. 2016).

$$C = \frac{2 \int IdV}{m\Delta V} \quad (4.3)$$

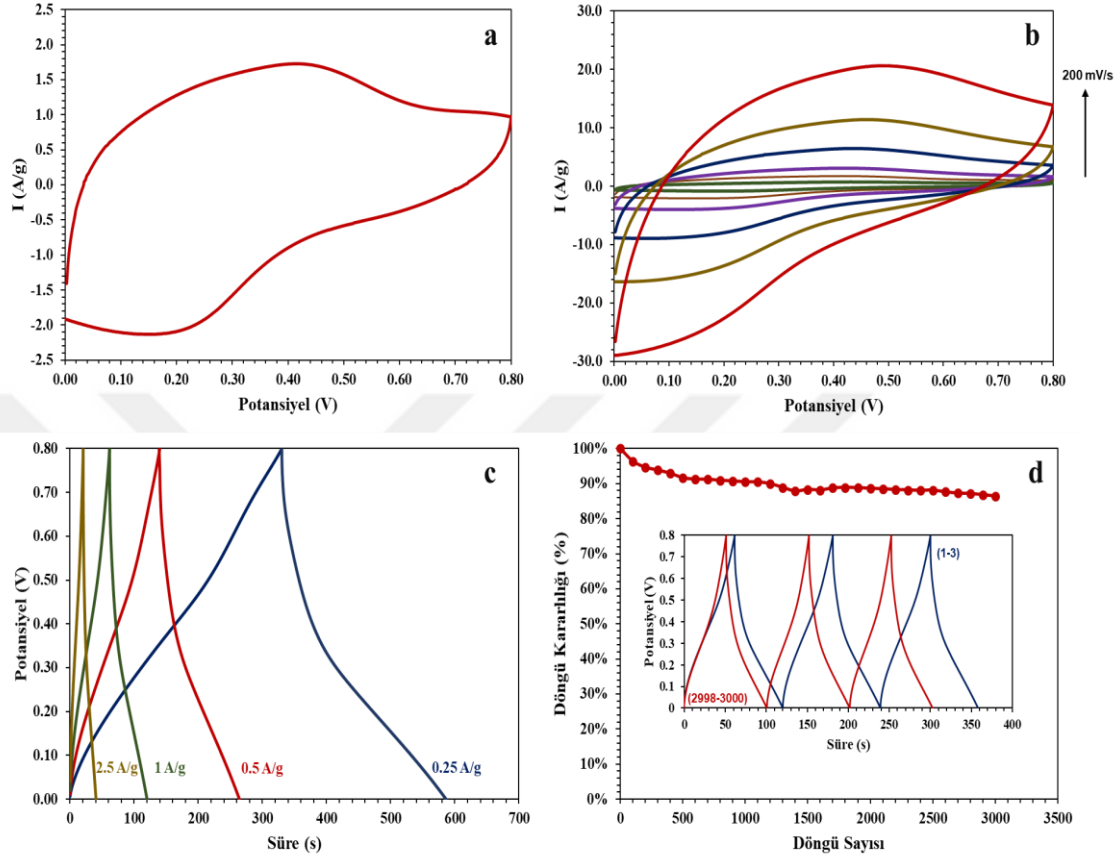
İkili elektrot konfigürasyonunda GSD analizi ile hücre içerisindeki her bir elektrotun kapasitans değeri ise eşitlik 4.4 kullanılarak hesaplanabilir (Niu vd. 2017).

$$C = \frac{2I\Delta t}{m\Delta V} \quad (4.4)$$

Eşitliklerde m tek bir çalışma elektrotu yüzeyindeki aktif madde miktarına karşılık gelmektedir.

Şekil 4-161-a'da Au-PANI8 nanokompozitinin 10 mV/s tarama hızı değerindeki CV eğrisi verilmiştir. Au-PANI8 örneğinde kapasitans değerinin 10 mV/s tarama hızı değerinde 196.4 F/g olduğu belirlenmiştir. Bu değer üçlü elektrot konfigürasyonunda aynı koşullarda elde edilen kapasitans değerinden (311.8) daha düşük olduğu gözlenmiştir. Literatürle de uyumlu olarak kapasitansta gerçekleşmesi beklenen bu düşüş, elektrot konfigürasyonu ile değişen yük transfer mekanizması (bölüm 2.1.4) ve ikili elektrot konfigürasyonunda elektroaktif maddenin, elektrolit ile üçlü elektrot konfigürasyonu ile karşılaştırıldığında daha sınırlı etkileşime sahip olmasından ileri gelmektedir (Khomenko vd. 2005, Stoller ve Ruoff 2010, Foo vd. 2016). Diğer taraftan, 5-200 mV/s tarama hızı aralığında iki bileşenli Au-PANI8 nanokompozitinin CV eğrilerinin şekli tarama hızı değerinin artmasıyla değişim göstermemiştir. Bu durum ikili elektrot konfigürasyonunda Au-PANI8 nanokompozitinin yüksek elektrokimyasal kararlılığına işaret etmektedir (Şekil 4.161-b). Şekil 4.161-c'de Au-PANI8 nanokompozitinin 0.25 A/g – 5 A/g akım yoğunluğu aralığında elde edilen GŞD eğrileri verilmiştir. İki bileşenli kompozitin 0.25 A/g, 0.5 A/g, 1 A/g, 2.5 A/g ve 5 A/g akım yoğunluğu değerlerinde sırasıyla 168.2 F/g, 164.8 F/g, 160.3 F/g, 146.3 F/g ve 135.5 F/g spesifik kapasitansa sahip olduğu ve elektrot malzemesinin yüksek hız kararlılığı gösterdiği saptanmıştır. PANI süperkapasitör uygulaması konusunda yüksek potansiyele sahip olsada, şarj-deşarj döngüleri sırasında gerçekleşen şişme-büzülme prosesi elektrotun yapısal olarak bozulmasına ve zamanla elektrot performansının azalmasına yol açmaktadır. Şekil 4.161-d'de Au-PANI8 nanokompozitinin döngü performansı ile ilk üç (1. - 3.) ve son üç (2998. – 3000.) şarj-deşarj eğrileri verilmiştir. 2 A/g akım yoğunluğu değerinde gerçekleştirilen ardışık 3000 şarj-deşarj döngüsünün ardından spesifik kapasitans değerinin 138.5 F/g'a düştüğü ve elektrot malzemesinin 3000 döngü sonunda ilk döngüdeki kapasitans değerinin 86%'ını koruduğu saptanmıştır. Bu durum Au-PANI8 nanokompozitinin iyi döngü kararlılığına sahip olduğunun göstergesidir. Au nanotanecikleri yüzeyinin PANI ile ince bir film halinde kaplanması, PANI elektrokimyasal performansını artırmanın yanında, nanokompozitin iyi mekanik özelliklere sahip olmasını sağladığı, özellikle Au

nanotaneciklerinin bariyer etkisi yaratarak polimerik yapının şarj-deşarj döngüleri esnasındaki şişme-büzülme prosesini kısıtladığı düşünülmektedir.



Şekil 4.161 İkili elektrot hücreinde Au-PANI8 nanokompozitinin 1 M H2SO4 elektrolitinde a) 10 mV/s değerinde b) 5-200 mV/s tarama hızı aralığındaki CV eğrileri, c) Au-PANI8 nanokompozitinin 0.25 A/g – 5 A/g akım yoğunluğu aralığındaki GŞD eğrileri ve d) döngü kararlılığı

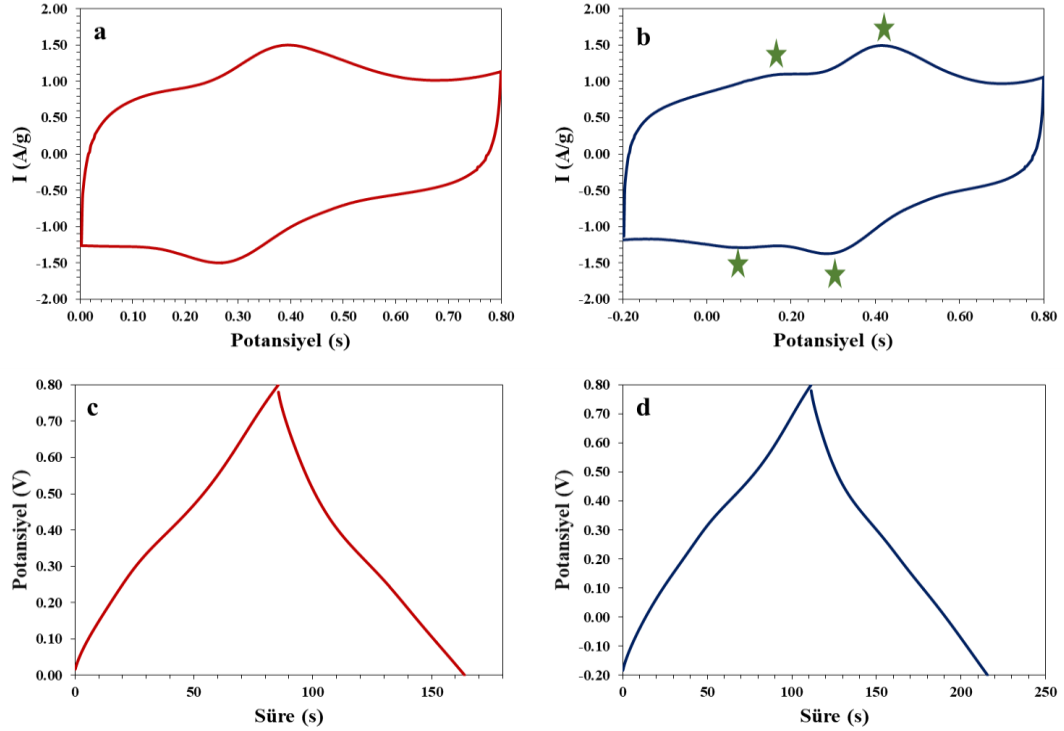
Şekil 4.162’de LrGO-Au0.125-PANI nanokompozit örneklerinin farklı çalışma potansiyel aralıklarında kullanımından elde edilmiş olan CV ve GŞD eğrileri verilmiştir. Süperkapasitör uygulaması için bir elektrot malzemesinin elektrokimyasal performansı konusunda spesifik kapasitans gibi enerji ve güç yoğunluğu da önemli parametrelerdir. Eşitlik 4.5 ve 4.6’da ikili elektrot konfigürasyonunda çalıştırılan bir süperkapasitör hücresi için sırasıyla enerji (E ; $W \text{ h kg}^{-1}$) ve güç (P ; $W \text{ kg}^{-1}$) yoğunluğunu veren denklemler verilmiştir (Niu vd. 2017).

$$E = \frac{1}{2 \times 4 \times 3.6} CV^2 \quad (4.5)$$

$$P = \frac{3600E}{\Delta t} \quad (4.6)$$

Eşitlik 4.5 hücre için enerji yoğunluğunun spesifik kapasitanstan daha çok, üstel olarak çalışma voltaj aralığına bağlı olduğunu göstermektedir. Bu nedenle çalışmanın bu kısmında PANI içeren örnekler için çalışma voltaj aralığının elektrokimyasal performans üzerine etkisi incelenmiştir. Literatürde PANI konusunda asidik sulu elektrolitlerde gerçekleştirilen çalışmalar, 0.8 V üzerindeki potansiyel değerlerinde polimerik yapının elektrokimyasal olarak bozunduğunu, 0 - -0.2 V'tan daha düşük potansiyel değerlerinde ise PANI'nin tamamen indirgenmiş olması nedeniyle iletkenliğinin çok fazla düşmesi sonucu performansının azaldığını ortaya koymuştur (Bilal vd. 2018). Bu nedenle LrGO-Au0.125-PANI nanokompozit örneği literatürde yaygın olarak kullanılan 0 – 0.8 V ve -0.2V – 0.8 V olmak üzere iki farklı çalışma voltaj aralığında incelenmiştir. 10 mV/s tarama hızı değerinde 0 – 0.8 V çalışma voltaj aralığında işletilen hücre için spesifik kapasitans değerinin 392 F/g, -0.2V – 0.8 V çalışma voltaj aralığında işletilen hücre için kapasitansın 394.2 F/g olduğu belirlenmiştir. Ayrıca -0.2V – 0.8 V çalışma voltaj aralığında işletilen örnekte PANI yapısının karakteristik iki redoks geçişide belirgin bir şekilde mevcutken, 0 – 0.8 V çalışma voltaj aralığında işletilen örnekte lökoemeraldin/emeraldin redoks geçişinin tam olarak oluşmadığı belirlenmiştir. -0.2V – 0.8 V çalışma voltaj aralığında işletilen örnekte bu redoks geçişinin 0 V'a çok yakın olması ve özellikle emeraldinin lökoemeraldine indirgenmesinin 0 V'tan daha düşük negatif potansiyel değerlerinde tamamlanmasının bu sonucu ortaya çıkardığı düşünülmektedir. LrGO-Au0.125-PANI nanokompozitinin 1 A/g akım yoğunluğu değerinde 0 – 0.8 V çalışma voltaj aralığında işletilen hücre için spesifik kapasitans değerinin 200.7 F/g, -0.2V – 0.8 V çalışma voltaj aralığında işletilen hücre için kapasitansın 212.8 F/g olduğu saptanmıştır. Her ne kadar farklı iki çalışma potansiyel aralığında işletilen LrGO-Au0.125-PANI nanokompozit örneği için spesifik kapasitans değerleri yakın olsa da, enerji yoğunluğu değerlerinin eşitlik 4.5 yardımıyla 1 A/g akım yoğunluğu değerinde 0 – 0.8 V çalışma voltaj aralığında işletilen hücre için 4.46 Whkg⁻¹ (şekil 4.162-c), -0.2 – 0.8 V çalışma voltaj aralığında işletilen hücre için (şekil 4.162-d) ise 7.38 Whkg⁻¹ olduğu belirlenmiştir. Bu

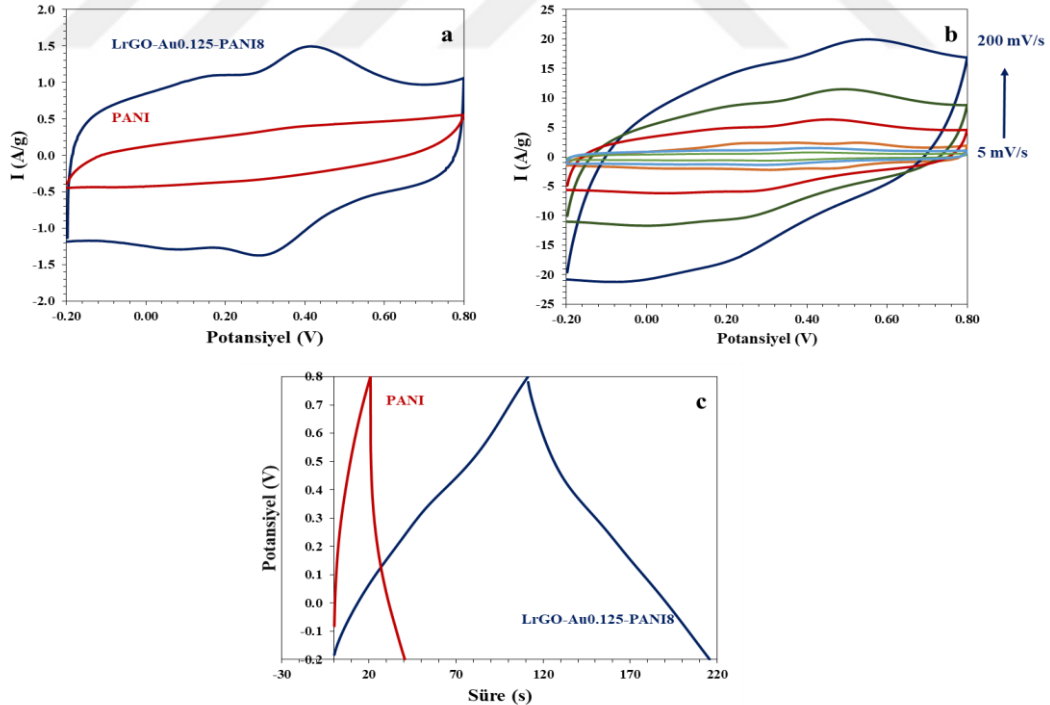
durum LrGO-Au0.125-PANI nanokompoziti için en uygun çalışma potansiyeli aralığının -0.2 – 0.8 V olduğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 4.162 a) LrGO-Au0.125-PANI nanokompozit örneğinin 1 M H₂SO₄ elektroliti içinde 10 mV/s tarama hızında a) 0 – 0.8 V çalışma voltaj aralığında b) -0.2 – 0.8 V çalışma voltaj aralığında işletilen hücrenin CV eğrileri; 1 A/g akım yoğunluğunda c) 0 – 0.8 V çalışma voltaj aralığında d) -0.2 – 0.8 V çalışma voltaj aralığında işletilen hücrenin GŞD eğrileri

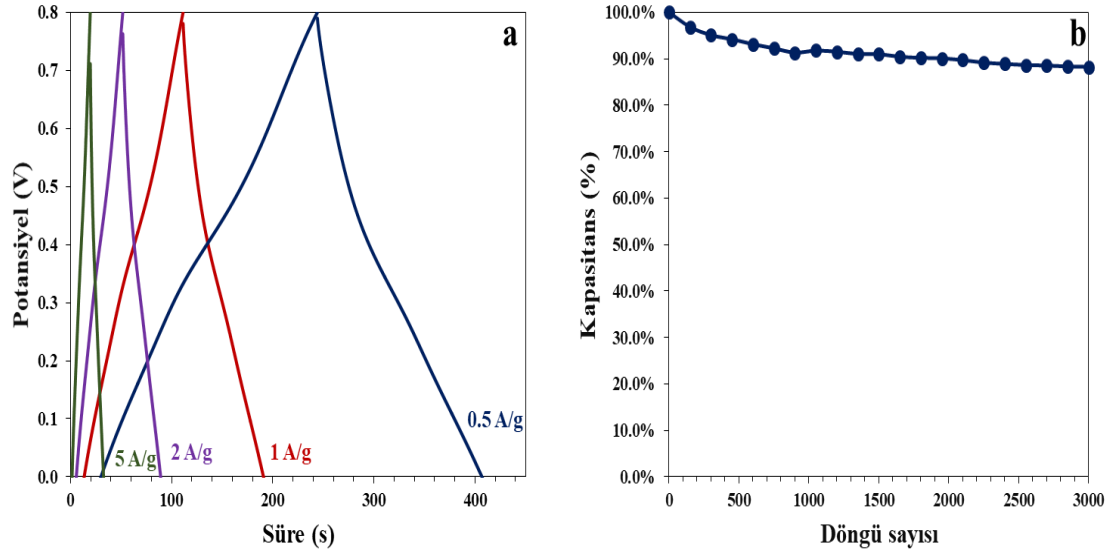
Şekil 4.163’de saf PANI ve LrGO-Au0.125-PANI8 nanokompozit örneklerinin -0.2 – 0.8 V çalışma potansiyeli aralığında 10 mV/s tarama hızı değerlerinde elde edilen CV eğrileri verilmiştir. Üçlü elektrot konfigürasyonu ile de uyumlu olarak, üç bileşenli LrGO-Au0.125-PANI8 nanokompozit örneğinin (394.2 F/g) bu tarama hızı değerinde saf PANI’den (108 F/g) daha üstün spesifik kapasitans değerine sahip olduğu saptanmıştır (şekil 4.163-a). LrGO-Au0.125-PANI8 nanokompozit örneğinin farklı tarama hızı değerlerinden (5 – 200 mV/s) elde edilen CV eğrileri, yüksek tarama hızlarında da PANI redoks geçişi piklerinin belirgin olması ve CV şeklinin bozulmaması nedeniyle elektrot malzemesinin yüksek elektrokimyasal kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir (şekil 4-163-b). Ayrıca 200 mV/s tarama hızı değerinde örneğin spesifik kapasitansının 244.9 F/g olması ve bu yüksek tarama hızı değerinde 10 mV/s ile karşılaştırıldığında kapasitansının 62.1%’ini koruması, özgün ve çevre dostu

bir yaklaşımla hazırlanan üç bileşenli LrGO-Au0.125-PANI8 nanokompozitinin yüksek hız kararlılığına da sahip olduğunun göstergesidir (şekil 4.163-c). 1 A/g akım yoğunluğu değerinde CV ölçümü ile uyumlu şekilde saf PANI ve LrGO-Au0.125-PANI nanokompozitinin spesifik kapasitans değerlerinin ise sırasıyla 61 F/g ve 212.8 F/g olduğu saptanmıştır. LrGO yüzeyinde Au³⁺ iyonlarının anilin monomerini oksidasyonu ile hazırlanmış olan üç bileşenli LrGO-Au0.125-PANI8 nanokompozitinin üçlü elektrot konfigürasyonu sonuçları ile de uyumlu olarak, aynı koşullarda LrGO içermeyen DBSA sulu çözeltisi içerisinde hazırlanan iki bileşenli Au-PANI8 nanokompozitinden (160.3 F/g) daha yüksek elektrokimyasal performans ortaya koyduğu belirlenmiştir. İyi iletkenliğe sahip olan LrGO yüzeyinin etkin bir şekilde Au-PANI ince film yapısı ile kaplanmasının kompozit iletkenliğini artırması, LrGO yüzeyinin hem Au nanotaneçiklerinin oluşumu hem de PANI polimerizasyonu için aktif bir yüzey olması sonucu kompozit bileşenleri arasında oluşan kuvvetli etkileşimin, saf PANI ve iki bileşenli Au-PANI8 nanokompoziti ile karşılaştırıldığında LrGO-Au0.125-PANI8 nanokompozitinin elektrokimyasal performansını önemli ölçüde artırdığı belirlenmiştir.



Şekil 4.163 Saf PANI ve LrGO-Au0.125-PANI nanokompozit örneklerinin 1 M H₂SO₄ elektroliti içinde 10 mV/s tarama hızında -0.2 – 0.8 V çalışma voltaj aralığındaki CV eğrileri, b) LrGO-Au0.125-PANI örneğinin farklı tarama hızı değerlerindeki (5 -200 mV/s) CV eğrileri c) Saf PANI ve LrGO-Au0.125-PANI nanokompozit örneklerinin 1 A/g akım yoğunluğu değerindeki GŞD eğrileri

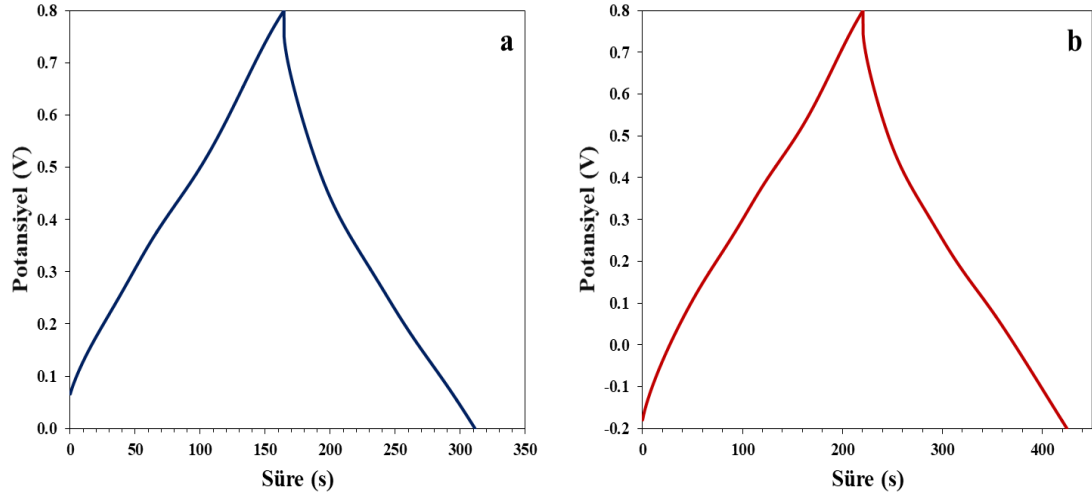
Şekil 4.164-a'da LrGO-Au0.125-PANI8 nanokompozit örneğinin 0.5 A/g - 5 A/g akım yoğunluğu aralığındaki GŞD eğrileri verilmiştir. Üç bileşenli LrGO-Au0.125-PANI8 nanokompozitinin 0.5 A/g, 1 A/g, 2 A/g ve 5 A/g akım yoğunluğu değerlerindeki spesifik kapasitans değerlerinin sırasıyla 216.6 F/g, 212.8 F/g, 204.8 F/g ve 193.8 F/g olduğu saptanmıştır. 0.5 A/g ve 5 A/g akım yoğunluğu aralığında kapasitansının 89.47 %'ini koruduğu ve CV analizi ile de uyumlu olarak yüksek hız kararlılığına sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca 0.5 A/g akım yoğunluğu değerinde LrGO-Au0.125-PANI8 nanokompozitini içeren ikili elektrot hücresi için enerji yoğunluğu değeri 7.52 W h kg^{-1} , güç yoğunluğu değeri ise 126.5 W kg^{-1} iken 5 A/g akım yoğunluğu değerinde E ve P değerlerinin 6.73 W h kg^{-1} ve 1374 W kg^{-1} olduğu belirlenmiştir. Bu bulgu da akım yoğunluğu-kapasitans ilişkisi ile paralel olarak yüksek tarama hızı değerinde kapasitörün enerji yoğunluğunu koruduğunu göstermektedir. Şekil 4.164-b'de LrGO-Au0.125-PANI8 nanokompozit örneğinin, 2 A/g akım yoğunluğunda uygulanan tekrarlı 3000 şarj-deşarj döngüsü ile spesifik kapasitansının değişimi verilmiştir. 3000 tekrarlı şarj-deşarj döngüsünün ardından LrGO-Au0.125-PANI8 örneğinin spesifik kapasitansının 88.3 %'ini koruyarak aynı zamanda yüksek döngü ömrüne de sahip olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.164 a) LrGO-Au0.125-PANI8 nanokompozit örneğinin 0.5 A/g – 5 A/g akım yoğunluğu aralığındaki GŞD eğrileri, b) 2 A/g akım yoğunluğu değerinde tekrarlı 3000 şarj-deşarj döngüsü ile kapasitansının değişimi

Şekil 4.165’de LrGO-PANI8 (mg LrGO/mg anilin 1:8) iki bileşenli nanokompozitinin 0 – 0.8 V ve -0.2 – 0.8 V çalışma voltaj aralığında 1 A/g akım yoğunluğu değerinden elde edilmiş olan GŞD eğrileri verilmiştir. Bu akım yoğunluğu değerinde LrGO-PANI8 nanokompozitinin 0 – 0.8 V ve -0.2 – 0.8 V çalışma voltaj aralığında spesifik kapasitans değerinin sırasıyla 401.1 F/g ve 428.9 F/g olduğu saptanmıştır. Bu değerler LrGO yüzeyinde anilin monomerinin H_{Au}Cl₄ ile oksidasyonu ile hazırlanmış olan LrGO-Au0.125-PANI8 nanokompoziti ile benzer şekilde, LrGO yüzeyinde anilin monomerinin APS ile oksidasyonu ile hazırlanmış olan LrGO-PANI8 örneğinde de -0.2 – 0.8 V çalışma voltaj aralığında daha yüksek spesifik kapasitans elde edildiğini göstermektedir. Ayrıca, 0 – 0.8 V ve -0.2 – 0.8 V çalışma voltaj aralığında 1 A/g akım yoğunluğu değerinde süperkapasitör hücresi için enerji yoğunluğu değerinin sırasıyla 8.91 W h kg⁻¹ ve 14.94 W h kg⁻¹ olduğu saptanmıştır. Bu durum tez çalışması kapsamında hazırlanmış olan PANI temelli örneklerin ikili elektrot konfigürasyonunda işletilmesi konusunda en uygun çalışma potansiyel aralığının -0.2 V – 0.8 V olduğunu ortaya koymaktadır. Ayrıca LrGO yüzeyinin polimerik yapı tarafından kaplanmasında H_{Au}Cl₄ ve APS oksidasyon ajanları ile hazırlanmış olan LrGO-Au0.125-PANI8 ve LrGO-PANI8 nanokompozitleri süperkapasitör uygulaması için önemli potansiyele sahip olmakla birlikte, daha kuvvetli bir oksidasyon ajanı ile hazırlanmış olan LrGO-PANI nanokompozitinin, LrGO-Au0.125-PANI8 üç bileşenli nanokompozitinden daha yüksek elektrokimyasal performansa sahip olduğu anlaşılmıştır. APS’nin oksidasyon ajanı olarak kullanılması, LrGO yüzeyinin daha hızlı ve homojen olarak kaplanmasını sağlarken, Yüksek APS:anilin molar oranı (1:1), elektrokimyasal performans için yürütücü kuvvet olan psödokapasitif PANI’nın kompozit yapısında relatif olarak daha yüksek miktarda olmasına olanak tanımaktadır. LrGO’nin geniş yüzey alanına sahip olması ve anilin monomeri ile kuvvetli etkileşimi, nanotabakaların yüzeylerinin polimerik yapı tarafından ince film olarak kaplanmasını sağlamaktadır. Diğer taraftan H_{Au}Cl₄:anilin molar oranı (1:8) ile hazırlanmış olan LrGO-Au0.125-PANI8 (anilin/LrGO (mg anilin/ mg LrGO 8:1) ; H_{Au}Cl₄/anilin (mol H_{Au}Cl₄/ mol anilin 1:8)) nanokompozitinde, oksidasyon ajanının molce daha düşük miktarda olması, kompozit yapısında daha az miktarda polimer olmasına neden olmaktadır. Ayrıca polimerizasyon tamamen Au nanotaniciklerinin yüzeyinde gerçekleştiği için öncelikle Au nanotaniciklerinin yüzeyi PANI ile kaplanmakta, PANI polimerik yapısı LrGO

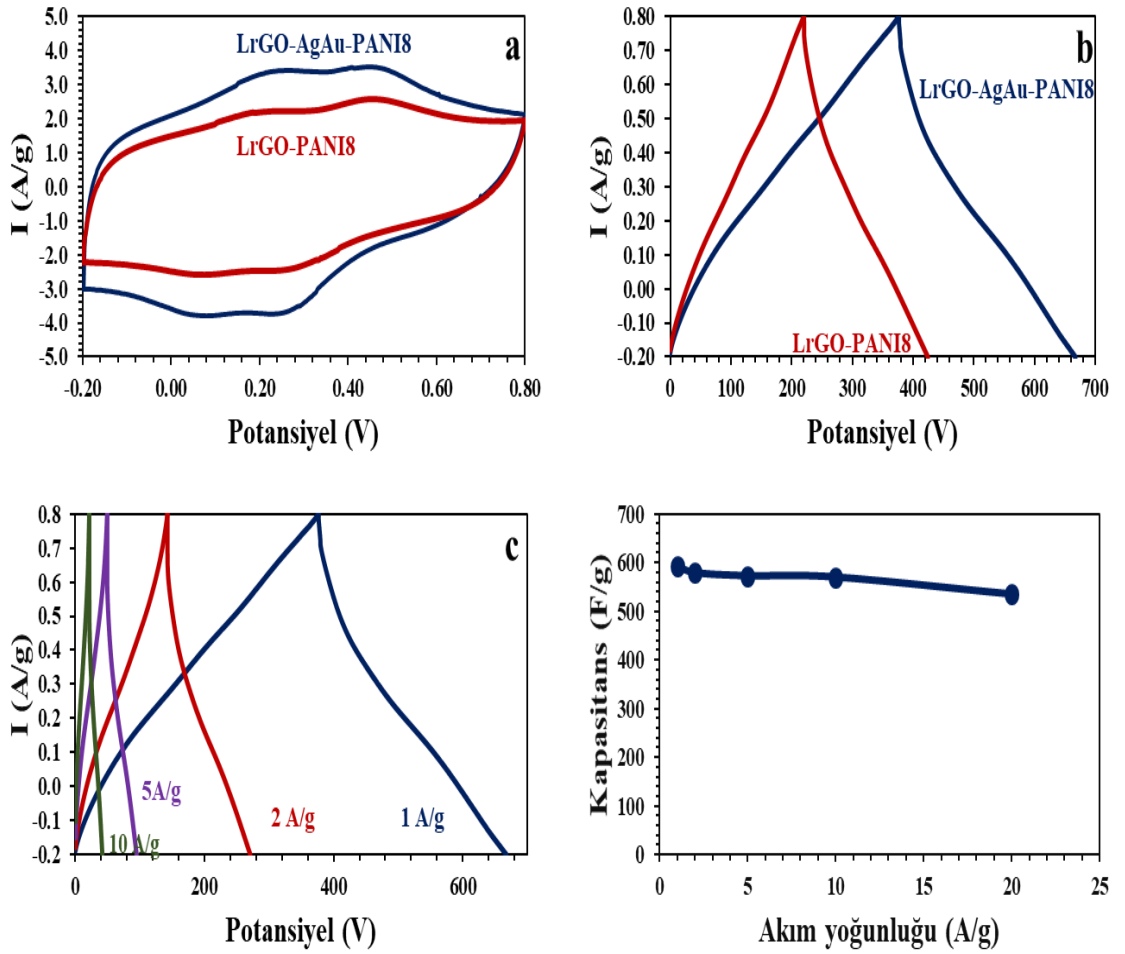
yüzeyinde daha çok Au nanotaneceklerinin bulunduğu yerlerde bulunmaktadır. Bu durum da LrGO ve PANI arasındaki etkileşimin daha kısıtlı olmasına yol açmaktadır.



Şekil 4.165 a) 0 – 0.8 V, b) -0.2 – 0.8 V çalışma voltaj aralığında 1 A/g akım yoğunluğu değerinde LrGO-PANI8 nanokompozitinin GŞD eğrileri

Şekil 4.166-a'da LrGO-PANI8 ve LrGO-AgAu-PANI8 (mg LrGO-AgAu/anilin 1:8) dört bileşenli nanokompozitinin -0.2 – 0.8 V çalışma voltaj aralığında 10 mV/s tarama hızı değerinden elde edilmiş olan CV eğrileri verilmiştir. Örneklerin CV eğrileri LrGO-PANI8 ve LrGO-AgAu-PANI8 nanokompozit örneklerinin 10 mV/s tarama hızı değerinde sırasıyla 706.6 F/g ve 971.6 F/g olduğunu göstermektedir. 1 A/g akım yoğunluğu değerinde -0.2 – 0.8 V çalışma voltaj aralığında elde edilen GŞD eğrileri de CV analizi ile uyumlu olarak dört bileşenli LrGO-AgAu-PANI8 nanokompozitinin daha iyi bir elektrot malzemesi olduğunu göstermektedir. Bu akım yoğunluğu değerinde LrGO-PANI8 ve LrGO-AgAu-PANI8 nanokompozitlerinin spesifik kapasitans değerlerinin sırasıyla 428.9 F/g ve 592.2 F/g olduğu belirlenmiştir. Şekil 4.166-c'de LrGO-AgAu-PANI8 nanokompozitinin farklı akım yoğunluğu (1-20 A/g) değerlerinden elde edilen GŞD eğrileri şekil 4.166-d'de ise bu akım yoğunluğu aralığında spesifik kapasitansının değişimi verilmiştir. 1 A/g, 2 A/g, 5 A/g, 10 A/g ve 20 A/g akım yoğunluğu değerlerinde LrGO-AgAu-PANI8 dört bileşenli nanokompozitinin spesifik kapasitans değerinin sırasıyla 592.2 F/g, 579.2 F/g, 572.8 F/g, 570.2 F/g ve 535.3 F/g olduğu belirlenmiştir. 1-20 A/g akım yoğunluğu aralığında, akım yoğunluğunun 20 katına çıkarılması ile nanokompozitin kapasitansının 90.4%'ünü koruyarak çok yüksek

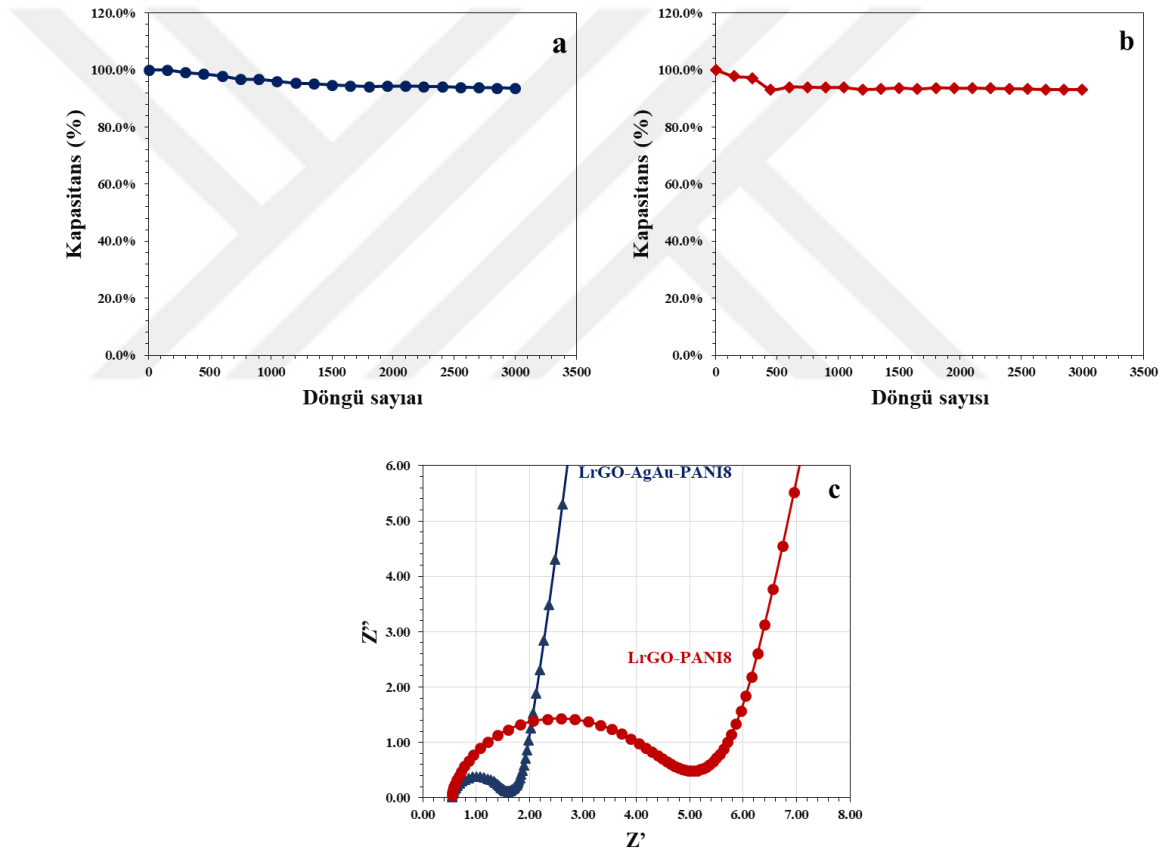
hız kararlılığı sergilediği saptanmıştır. Bu durum üçlü elektrot konfigürasyonunda yapılan ölçümlerle de uyumlu olarak (şekil 4.153), dört bileşenli LrGO-AgAu-PANI8 nanokompozitinin çok yüksek hız kararlılığına sahip olduğunun göstergesidir. Küçük tanecik boyutu ve dar tanecik boyut dağılımına sahip AgAu nanotanecikleri (3-10 nm; şekil 4.44) ile homojen bir şekilde kaplanmış LrGO-AgAu nanotabakalarının yüzeyinde anilin monomerinin polimerizasyonu ile hazırlanan dört bileşenli LrGO-AgAu-PANI8 nanokompozitinin LrGO-PANI8'e göre üstün elektrokimyasal performansı birkaç temel faktörden ileri gelmektedir; i) AgAu bimetalik nanotaneciklerinin LrGO nanotabakaları için aralayıcı rol üstlenerek, liken özütü için yardımcı bir stabilizör ajan rolü üstlenmesi ve anilin monomerinin polimerizasyonu için daha geniş ve ulaşılabilir LrGO yüzey alanı sağlamaları; ayrıca AgAu nanotaneciklerinin bu aralayıcı rolü, elektrolit iyonlarının elektrot iç yapısına daha kolay girişine olanak tanıdığından elektrotların çok yüksek hız kararlılığına sahip olmasına da katkı sağlamaktadır; ii) AgAu bimetalik nanotaneciklerinin yüksek iletkenlikleri ile LrGO tabakaları ve LrGO-PANI polimerik yapısı arasında iletken köprü rolü üstlenmeleri ve kompozitin iletkenliğini önemli ölçüde geliştirmeleri iii) AgAu nanotaneciklerinin hem LrGO hem de PANI kompozit bileşenleri ile kuvvetli etkileşimi.



Şekil 4.166 LrGO-PANI8 ve LrGO-AgAu-PANI8 nanokompozitlerinin 1 M H₂SO₄ elektrolitindeki a) 10 mV/s tarama hızı değerindeki CV eğrileri, b) 1 A/g akım yoğunluğu değerindeki GŞD eğrileri, c) LrGO-AgAu-PANI8 nanokompozitinin 1-5 A/g akım yoğunluğu aralığındaki GŞD eğrileri d) 1-20 A/g akım yoğunluğu aralığında spesifik kapasitansının değişimi

Şekil 4.167-a ve şekil 4.167-b’de sırasıyla LrGO-PANI8 ve LrGO-AgAu-PANI8 nanokompozitlerinin, 2 A/g akım yoğunluğu değerinde tekrarlı 3000 şarj-deşarj döngüsü ile spesifik kapasitanslarının değişimi verilmiştir. LrGO-PANI8 ve LrGO-AgAu-PANI8 nanokompozitleri 3000 tekrarlı şarj-deşarj döngüsü sonunda spesifik kapasitanslarının sırasıyla 93.7 % ve 93.2 %’ini korumuşlardır. Bu durum tez çalışması kapsamında literatürde ilk kez, LrGO ve LrGO-AgAu nanoyapılarının DBSA sulu çözeltisi içerisinde polimerizasyonu ile çok yüksek döngü kararlılığına sahip olan LrGO temelli iletken polimer nanokompozitlerinin başarıyla sentezlendiğini ortaya koymaktadır. Şekil 4.167-c’de ise LrGO-PANI8 ve LrGO-AgAu-PANI8 nanokompozitlerinin Nyquist grafikleri verilmiştir. LrGO-PANI8 ve LrGO-AgAu-

PANI8 örneklerinin yüksek frekans bölgesinde yük transfer direncine karşılık gelen yarımlarından elde edilen R_{ct} değerlerinin sırasıyla 4.55 Ω ve 1.04 Ω olduğu belirlenmiştir. AgAu bimetallik nanotaneceklerinin kompozit yapısına girmesi sonucunda, nanokompozitin iletkenliğinin artması ve nanotaneceklerin kompozit bileşenleri arasında oynadığı iletken köprü rolü LrGO-AgAu-PANI8 yapısının nanotanecek içermeyen LrGO-PANI8'ye göre yük transfer direncini önemli ölçüde azalttığını ortaya koymuştur. Ayrıca düşük frekans bölgesinde LrGO-AgAu-PANI8 nanokompozitine ait lineer kısmın daha yüksek eğime sahip olması dört bileşenli nanokompozitin ideal kapasitöre daha benzer bir davranış sergilediğini göstermektedir.



Şekil 4.167 a) LrGO-PANI8, b) LrGO-AgAu-PANI8 nanokompozitlerinin, 2 A/g akım yoğunluğu değerinde tekrarlı 3000 şarj-deşarj döngüsü ile spesifik kapasitanslarının değişimi, c) LrGO-PANI8 ve LrGO-AgAu-PANI8 nanokompozitlerinin Nyquist grafikleri

Tez çalışması kapsamında DBSA sulu çözeltisinde anilin monomerinin $HAuCl_4$ ile oksidasyonu ile Au-PANI ve LrGO-Au-PANI nanokompozitleri, LrGO ve LrGO-AgAu yüzeyinde anilin monomerinin APS ile polimerizasyonu ile LrGO-PANI ve LrGO-

AgAu-PANI nanokompozitleri literatürde ilk kez başarıyla sentezlenmişler ve süperkapasitör uygulamasına yönelik yüksek performans ortaya koymuşlardır. Literatürde gerçekleştirilen çalışmalarda anilin polimerizasyonu için katkılایıcı asit olarak özellikle yüksek iletkenliğe sahip PANI sentezine olanak tanıyan HCl, H₂SO₄ ve HNO₃ gibi inorganik asitler tercih edilmektedir. Bu nedenle DBSA ile katkılanmış PANI'ye yönelik çalışmalar sınırlı sayıdadır. Çizelge 4.11'de literatürde DBSA ile katkılanmış PANI ve PANI temelli kompozitleri içeren süperkapasitör uygulamasına yönelik çalışmalardan elde edilen bulgular, tez çalışmasında hazırlanan nanokompozitler ile karşılaştırılmıştır. Çoğunluğu üçlü elektrot konfigürasyonunda gerçekleştirilmiş olan bu çalışmalarda elektrot malzemesine ve elektrokimyasal ölçüm koşullarına bağlı olarak kapasitans değerleri 115 – 516 F/g aralığındadır. Tez çalışmasında elektrokimyasal ölçümler ikili ve üçlü elektrot konfigürasyonlarında gerçekleştirilmiş olup çizelgede ikili elektrot konfigürasyon ölçümlerinden elde edilen sonuçlara yer verilmiştir. Üçlü elektrot konfigürasyonuna göre süperkapasitör uygulaması için daha gerçekçi ve daha düşük elektrokimyasal sonuçlar ortaya koyan ikili elektrot konfigürasyonunda tez çalışması kapsamında literatürdeki çalışmalardan daha üstün kapasitans değerleri elde edilmiştir. Ayrıca tez çalışması kapsamında hazırlanmış olan nanokompozitlerin literatürdeki DBSA ile katkılanmış PANI içeren yapılardan daha üstün elektrokimyasal kararlılığa sahip olduğu saptanmıştır. Bu üstün elektrokimyasal performansın oluşumunda iyi iletkenlik, küçük boyutlu nanotaneçik sentezi ve ince film halinde polimerizasyona olanak tanıyan geniş LrGO yüzeyi, çok yüksek iletkenliğe sahip AgAu nanotaneçikleri ve psödokapasitif PANI polimerik yapı arasındaki kuvvetli etkileşim ve sinerjik etkinin rol aldığı düşünülmektedir.

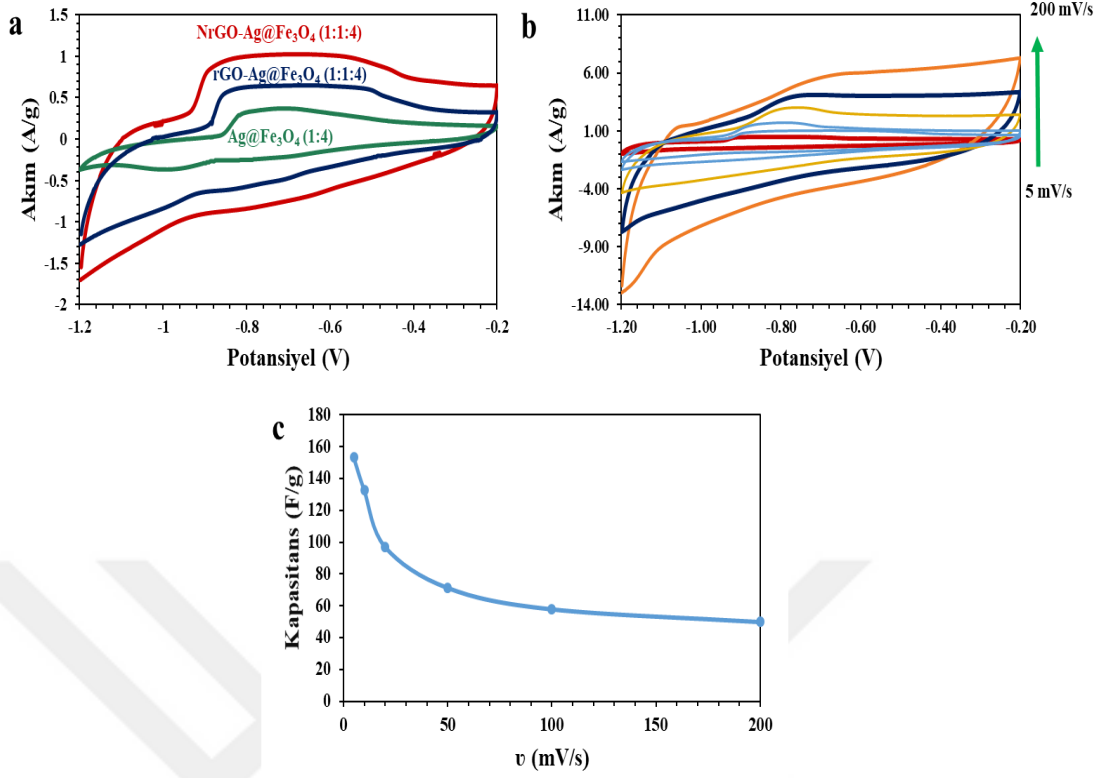
Çizelge 4.11 Literatürde DBSA ile katkılanmış PANI yapılarını temel alan süperkapasitör uygulamasına yönelik çalışmalar

Çalışma	Elektrot Malzemesi	Elektrot Konfigürasyonu	Kapasitans (F/g)	Döngü Kararlılığı
Bilal vd. 2018	PANI (DBSA-H ₂ SO ₄)	Üçlü elektrot	516 F/g (0.5 A/g)	65.4 % (1000 döngü)
Misoon ve Seok 2012	PANI-AK	Üçlü elektrot	115.2 F/g (5 mV/s)	-
Radhakrishnan vd. 2011	PANI-Fe ₃ O ₄	İkili elektrot	228 F/g (1 mA/cm ²)	50.4 % (1000 döngü)
Tian vd. 2017	Selüloz-PANI-Ag	Üçlü elektrot	217 F/g (0.1 A/g)	83 % (1000 döngü)
Wang vd. 2015b	PANI-MOS ₂	Üçlü elektrot	390 F/g (0.8 A/g)	86 % (1000 döngü)
Zhao vd. 2018	PANI-Grafit	Üçlü elektrot	180.5 F/g (20 mV/s)	-
Bu çalışma	Au-PANI	İkili elektrot	160.3 F/g (1 A/g)	86 % (3000 döngü)
Bu çalışma	LrGO-Au-PANI	İkili elektrot	212.8 (1 A/g)	88.3 % (3000 döngü)
Bu çalışma	LrGO-PANI	İkili elektrot	428.9 F/g (1 A/g)	93.7 % (3000 döngü)
Bu çalışma	LrGO-AgAu-PANI	İkili elektrot	592.2 F/g (1 A/g)	93.1 % (3000 döngü)

Tez çalışması kapsamında PANI için katkılayıcı ajan ve stabilizör olarak DBSA gibi bir organik asit kullanılmıştır. DBSA, metal nanotaneciklerin oksidasyona uğrayarak kompozit yapısından uzaklaşmasına yolaçabilen inorganik asitlerin aksine stabilizör rolü ile metalik ve bimetalik nanotanecikleri korur. Ayrıca LrGO yüzeyindeki artık özüt bileşenlerine de yardımcı olarak hazırlanan elektrot malzemelerinin sulu elektrolitlerle etkin bir şekilde ıslanabilmesini sağlar. Böylece elektrot malzemesinin iç gözeneklerinin de elektrokimyasal prosese katkı sağlamasına yardımcı olarak, elektrokimyasal

performansın artmasını sağlar. Diğer taraftan DBSA gibi organik asitler ile katkılanmış olan iletken polimer yapıları nispeten düşük iletkenliğe sahiptir. Bu durumda LrGO ve özellikle de AgAu bimetallik nanotanecekleri kompozit iletkenliğinin artışına yol açarak bu dezavantajın önemli ölçüde giderilmesine katkı sağlarlar.

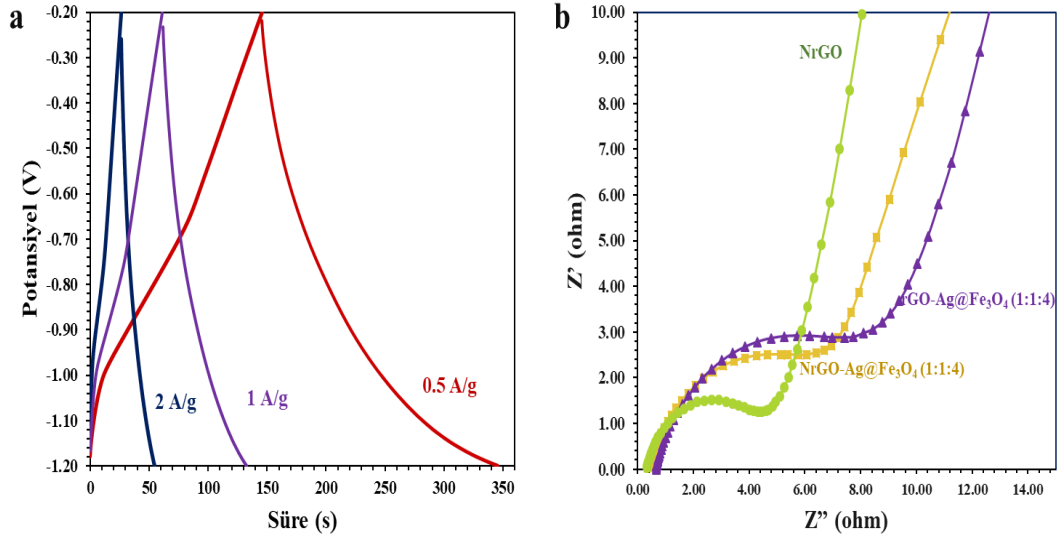
Şekil 4.168-a'da çekirdek@kabuk $\text{Ag@Fe}_3\text{O}_4$ (1:4) nanotanecekleri, $\text{rGO-Ag@Fe}_3\text{O}_4$ (1:1:4) ve $\text{NrGO-Ag@Fe}_3\text{O}_4$ (1:1:4) nanokompozitlerinin ikili elektrot konfigürasyonunda 10 mV/s tarama hızındaki CV eğrileri verilmiştir. İkili elektrot konfigürasyonunda Fe_3O_4 içeren örneklerin elektrokimyasal ölçümleri, üçlü elektrot konfigürasyonundan farklı olarak 6 M KOH elektrolitinde gerçekleştirilmiştir. Her üç örnekte $\text{Fe (II)} \leftrightarrow \text{Fe (III)}$ tersinir redoks çiftinin elektrokimyasal yük depolama prosesinin yürütücü kuvveti olduğu belirlenmiştir. $\text{Ag@Fe}_3\text{O}_4$ (1:4) nanotanecekleri, $\text{rGO-Ag@Fe}_3\text{O}_4$ (1:1:4) ve $\text{NrGO-Ag@Fe}_3\text{O}_4$ (1:1:4) örneklerinin spesifik kapasitans değerlerinin sırasıyla 63.6 F/g, 158.5 F/g ve 265.4 F/g olduğu belirlenmiştir. Üçlü elektrot konfigürasyonu sonuçları ile de uyumlu olarak en büyük tanecik boyutu ve en kuvvetli agglomerasyon eğilimine sahip olan $\text{Ag@Fe}_3\text{O}_4$ (1:4) nanotanecekleri düşük kapasitans değerine sahiptir. $\text{Ag@Fe}_3\text{O}_4$ nanotaneceklerinin rGO nanotabakaları üzerinde çöktürülmesi ile elektrokimyasal performans artış göstermiş, nanotaneceklerin rGO ile karşılaştırıldığında daha yüksek iletkenliğe sahip NrGO yüzeyi üzerinde hazırlanması sonucunda elektrokimyasal performans en üst düzeye ulaşmıştır. Şekil 4.168-b'de $\text{NrGO-Ag@Fe}_3\text{O}_4$ (1:1:4) farklı tarama hızlarındaki (5,10,20, 50, 100, 200 mV/s) dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.168-c'de ise bu CV eğrilerinden elde edilmiş olan kapasitans değerleri verilmiştir. $\text{NrGO-Ag@Fe}_3\text{O}_4$ (1:1:4) nanokompozitinin 5 mV/s ve 200 mV/s tarama hızlarında kapasitans değerlerinin sırasıyla 306.7 F/g ve 99.8 F/g olduğu belirlenmiştir. Üçlü elektrot konfigürasyonundan elde edilen sonuçlarla da uyumlu olarak belirtilen tarama hızı aralığında elektrotun kapasitans değerinin 32.56%'sını koruduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.168 a) Ag@Fe₃O₄ (1:4) nanotanecekleri, rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:1:4) ve NrGO-Ag@Fe₃O₄ (1:1:4) nanokompozitlerinin 6 M KOH elektrolitinde 10 mV/s tarama hızındaki döngüsel voltamogramları, b) farklı tarama hızlarında (5,10,20, 50, 100, 200 mV/s) NrGO-Ag@Fe₃O₄ (1:1:4) nanokompozitinin döngüsel voltamogramları, c) NrGO-Ag@Fe₃O₄ (1:1:4) örneğinin kapasitans değerinin tarama hızına bağlı olarak değişimi

Şekil 4.169-a'da NrGO-Ag@Fe₃O₄ nanokompozitinin farklı akım yoğunluğu değerlerindeki GŞD eğrileri verilmiştir. 0.5 A/g, 1 A/g ve 2 A/g akım yoğunluğu değerlerinde NrGO-Ag@Fe₃O₄ nanokompozitinin kapasitans değerinin sırasıyla 202.3 F/g, 149.8 F/g ve 122 F/g olduğu belirlenmiştir. GŞD sonuçları CV eğrileri ile uyumlu olarak akım yoğunluğunun artması sonucunda elektrotun hız kararlılığının düştüğünü göstermektedir. Şekil 4.169-b'de NrGO, rGO-Ag@Fe₃O₄ ve NrGO-Ag@Fe₃O₄ nanokompozit örneklerinin EIS ölçümlerinden elde edilen Nyquist grafikleri verilmiştir. EIS ölçümlerinde impedans spektrumu yüksek frekans bölgesinde yük transfer direncinden kaynaklanan yarı daire ve düşük frekans bölgesindeki lineer artışla tanımlanır. NrGO, NrGO-Ag@Fe₃O₄ (1:1:4) ve rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:1:4) nanokompozit elektrotları için yük transfer direnci (R_{CT}) değerlerinin sırasıyla 4.4 Ω , 8.7 Ω ve 10.6 Ω olduğu belirlenmiştir. NrGO, rGO ile karşılaştırıldığında daha yüksek iletkenliğe sahip olduğu için NrGO temelli nanokompozitler rGO içeren eşdeğerleri ile

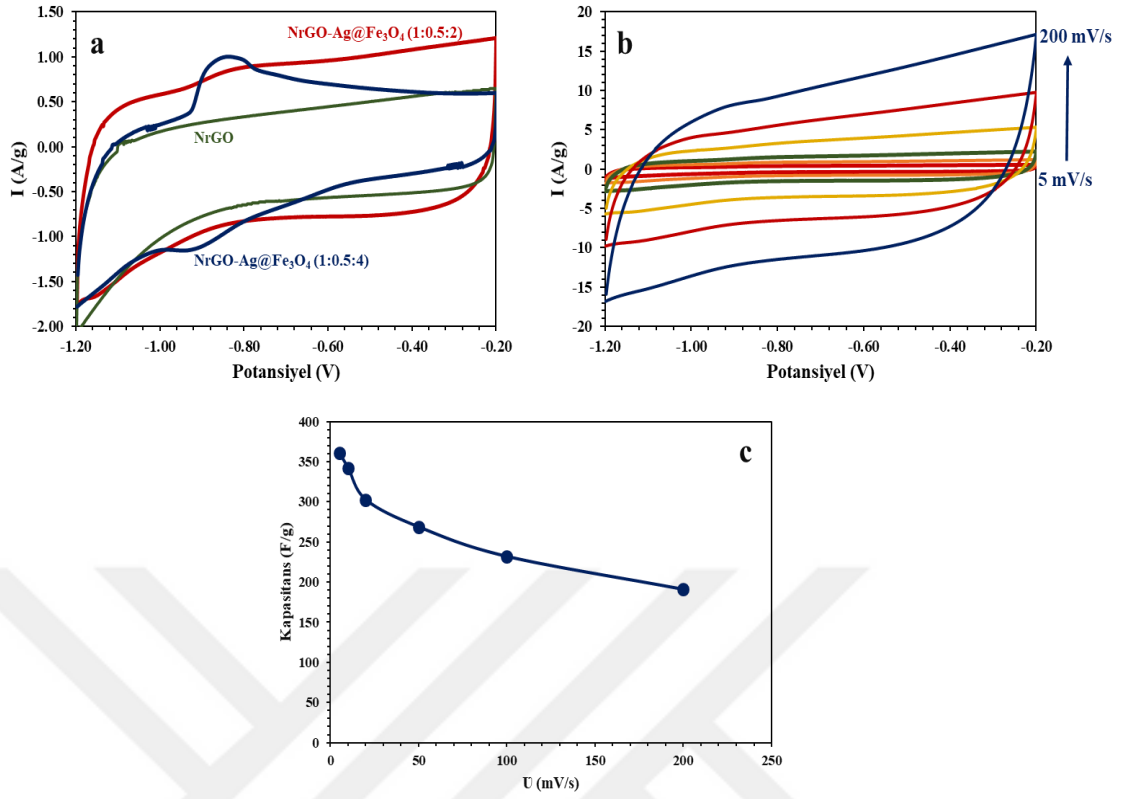
karşılaştırıldığında daha düşük R_{CT} değeri ortaya koymuştur. Saf NrGO örneği ise düşük iletkenliğe sahip olan Fe_3O_4 nanotaneceklerini içermediği için diğer elektrotlar ile karşılaştırıldığında daha yüksek iletkenliğe ve daha düşük yük transfer direncine sahiptir.



Şekil 4.169 a) NrGO-Ag@ Fe_3O_4 nanokompozitinin farklı akım yoğunluğu değerlerindeki (0.5 – 2 A/g) GŞD eğrileri b) NrGO, rGO-Ag@ Fe_3O_4 ve NrGO-Ag@ Fe_3O_4 nanokompozit örneklerinin Nyquist grafikleri

Üçlü elektrot konfigürasyonunda gerçekleştirilen ölçümler düşük Ag yüklemesine sahip olan N-rGO-Ag@ Fe_3O_4 (1:0.5:2), N-rGO-Ag@ Fe_3O_4 (1:0.5:4) gibi nanokompozitlerin, yüksek Ag yüklemesine sahip eşdeğerlerinden daha üstün elektrokimyasal performansa sahip olduklarını ortaya koymuştu. Bu nedenle çalışmanın bu kısmında düşük Ag yüklemesine sahip olan N-rGO-Ag@ Fe_3O_4 (1:0.5:2) ve N-rGO-Ag@ Fe_3O_4 (1:0.5:4) nanokompozitlerinin elektrokimyasal özellikleri ikili elektrot konfigürasyonunda NrGO ile karşılaştırılarak verilmiştir. Şekil 4.170’de NrGO, NrGO-Ag@ Fe_3O_4 (1:0.5:2) ve NrGO-Ag@ Fe_3O_4 (1:0.5:4) nanokompozitlerinin 10 mV/s tarama hızı değerinde elde edilmiş olan CV eğrileri verilmiştir. Şekil 4.168-a ile benzer şekilde yüksek Fe_3O_4 yüklemesine sahip NrGO-Ag@ Fe_3O_4 (1:0.5:4) nanokompozitinde $Fe(II) \leftrightarrow Fe(III)$ tersinir redoks çifti (-0.8 - -1 V) belirgin halde görülmektedir. Aynı şekilde daha az Fe_3O_4 yüklemesine sahip NrGO-Ag@ Fe_3O_4 (1:0.5:2) nanokompozitinde Fe_3O_4 miktarının azalması ile birlikte redoks piklerinin şiddeti azalmış ama CV eğrisinin alanı

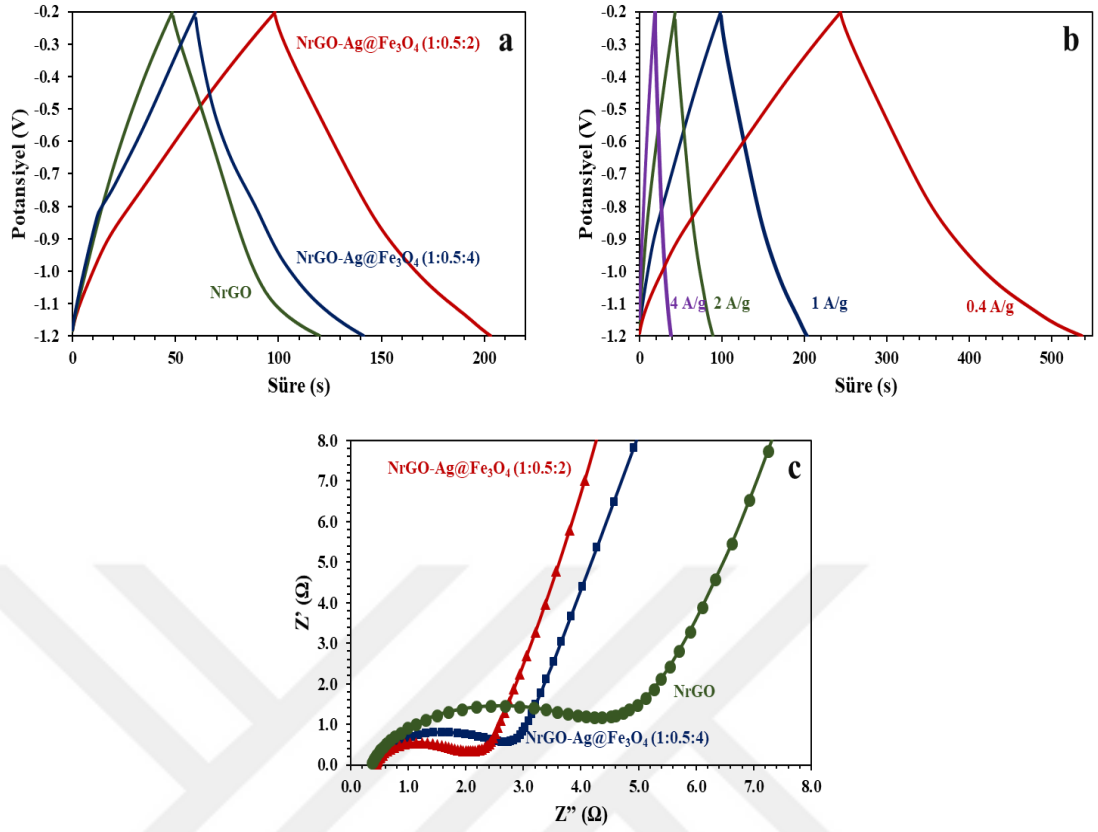
artmıştır. Her iki nanokompozitin NrGO'dan daha yüksek spesifik kapasitansa sahip olduğu belirlenmiştir (şekil 4.170-a). NrGO, NrGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:2) ve NrGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:4) nanokompozitlerinin spesifik kapasitans değerlerinin sırasıyla 215.4 F/g, 341.5 F/g ve 262 F/g olduğu saptanmıştır. Şekil 4.170-b'de N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:2) nanokompozitin 5-200 mV/s tarama hızı aralığındaki CV eğrileri, şekil 4.170-c'de ise kapasitansın tarama hızına bağlı değişimi verilmiştir. 5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s ve 200 mV/s tarama hızı değerlerinde NrGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:2) elektrotunun kapasitans değerlerinin sırasıyla 360.4 F/g, 341.5 F/g, 302.2 F/g, 268.4 F/g, 231.7 F/g ve 190.7 F/g olduğu belirlenmiştir. Üçlü elektrot konfigürasyonu ile uyumlu olarak N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:2) örneğinin N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:1:4) nanokompozitinden daha yüksek spesifik kapasitans yanında daha üstün hız kararlılığına sahip olduğu saptanmıştır. 5-200 mV/s tarama hızı aralığında kapasitansının 32.56%'ını koruyabilen N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:1:4) örneği (şekil 4.168-c) ile karşılaştırıldığında, N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:2) nanokompozit örneğinin bu tarama hızı aralığında kapasitansının 52.91 %'ini koruduğu saptanmıştır. Üçlü elektrot konfigürasyonu sonuçları ve ikili elektrot konfigürasyonu ölçümleri birlikte değerlendirildiğinde bu durumun temel nedenlerinin; i) Ag yüklemesinin azalması ile büyük Ag yığılasmalarının önüne geçilmesi; ii) kompozit içerisinde mevcut çalışma potansiyel aralığında kapasitansa doğrudan katkısı olmayan Ag miktarının azalması; iii) Sentez için kullanılan Fe tuzu miktarının azalması ile Ag çekirdeğini kaplayan düşük iletkenliğe sahip Fe₃O₄ kabuğunun kaplama kalınlığının azalması ve iv) Fe₃O₄ nanotanciklerinin çoğunlukla rastgele olmaksızın yüksek iletkenliğe sahip Ag nanotanciklerinin yüzeyinde çekirdeklesmeleridir.



Şekil 4.170 a) NrGO, N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:2) ve N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:4) nanokompozitlerinin 6 M KOH elektrolitinde 10 mV/s tarama hızındaki döngüsel voltamogramları, b) farklı tarama hızlarında (5,10,20, 50, 100, 200 mV/s) NrGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:2) nanokompozitinin döngüsel voltamogramları, c) NrGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:2) örneğinin kapasitans değerinin tarama hızına bağlı olarak değişimi

Şekil 4.171-a'da NrGO, N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:2) ve N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:4) nanokompozitlerinin 1 A/g akım yoğunluğu değerinde elde edilmiş olan GŞD eğrileri verilmiştir. CV ölçümüyle uyumlu olarak NrGO, N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:4) ve N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:2) örneklerinin spesifik kapasitans değerinin 1 A/g akım yoğunluğu değerinde sırasıyla 145.7 F/g, 166.1 F/g ve 212.2 F/g olduğu belirlenmiştir. Şekil 4.171-b'de ise N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:2) nanokompozitinin 0.4 – 4 A/g akım yoğunluğu aralığındaki GŞD eğrileri verilmiştir. 0.4 A/g, 1 A/g, 2 A/g ve 4 A/g akım yoğunluğu değerlerinde üç bileşenli N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:2) nanokompozitinin spesifik kapasitans değerlerinin sırasıyla 263.9 F/g, 212.2 F/g, 186.1 F/g ve 166 F/g olduğu belirlenmiştir. Bu akım yoğunluğu aralığında CV analizi ile uyumlu şekilde elektrotların kapasitanslarının 62.9 %'unu koruduğu belirlenmiştir. Benzer şekilde N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:2) nanokompozitinin 0.4 A/g değerinde enerji yoğunluğunun 9.21 W h kg⁻¹ güç yoğunluğu değerinin 125.5 W kg⁻¹, 4 A/g akım yoğunluğunda ise

enerji ve güç yoğunluklarının sırasıyla 5.76 W h kg^{-1} ve 1053.6 W kg^{-1} olduğu belirlenmiştir. EIS analizi N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:2) nanokompozitinin daha yüksek Ag ve Fe₃O₄ yüklemesine sahip eşdeğerlerinden neden daha üstün bir elektrot malzemesi olduğunun anlaşılması konusunda yararlı bir tekniktir. Şekil 4.171-c’de NrGO, N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:4) ve N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:2) nanokompozit örneklerinin Nyquist grafikleri verilmiştir. NrGO, N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:4) ve N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:2) nanokompozit örneklerinin R_{ct} değerlerinin sırasıyla 4.4 Ω , 2.4 Ω ve 1.6 Ω olarak belirlenmiştir. Kompozit yapısındaki Ag miktarının azalması, N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:1:4) ile karşılaştırıldığında R_{ct} değerinin (8.7 Ω) önemli ölçüde azaldığını göstermektedir. Bu durumun nedeninin yine tez çalışması kapsamında rGO-Ag nanokompoziti ile benzer şekilde (Şekil 4.142), Ag miktarının yüksek miktarda olmasının Ag nanotaneciklerinin tanecik boyutunu büyütmesi ve büyük kristallerin oluşumuna yol açması ve malzeme iç yapısına elektrolit iyonlarının ve yük taşınımının kısıtlanmasıdır. Düşük miktarda Ag kullanımı tanecik büyümesi ve aglomerasyonu sınırlandırır, Ag nanotaneciklerinin yüksek iletkenliğe sahip olması kompozit iletkenliğini daha üst seviyeye çıkarır ve NrGO yapısının R_{ct} değerinin azalmasına katkı sağlar. N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:4) ve N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:2) örnekleri karşılaştırıldığında, sentez için düşük Fe tuzu kullanımıyla düşük iletkenliğe sahip Fe₃O₄ kabuğunun iletken Ag nanotanecikleri yüzeyindeki kaplama kalınlılığı azalır ve Fe₃O₄ nanotaneciklerinin çoğunlukla rastgele olmaksızın yüksek iletkenliğe sahip Ag nanotaneciklerinin yüzeyinde çekirdekler.



Şekil 4.171 a) NrGO, N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:2) ve N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:4) nanokompozitlerinin 6 M KOH elektrolitinde 1 A/g akım yoğunluğu değerindeki GŞD eğrileri, b) farklı akım yoğunluğu değerinde (0.4 A/g, 1 A/g, 2 A/g ve 4 A/g) NrGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:2) nanokompo nanokompozitinin GŞD eğrileri, c) NrGO, N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:2) ve N-rGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:4) örneklerinin Nyquist grafikleri

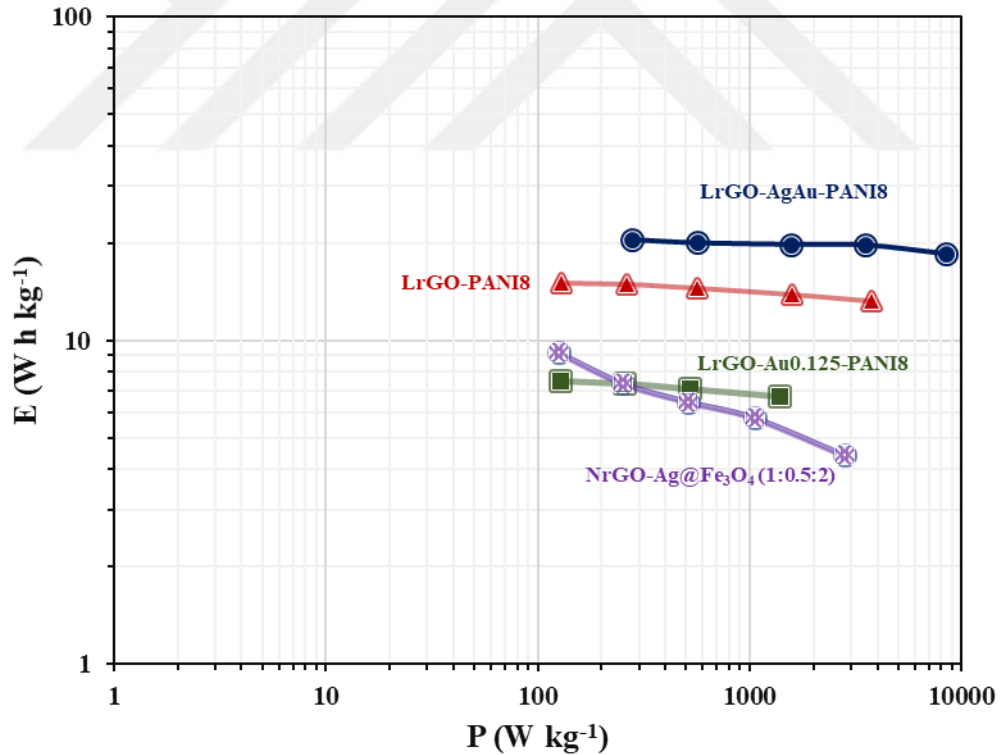
Çizelge 4.12’de literatürdeki Fe₃O₄ içeren karbon malzeme temelli nanokompozitlerin süperkapasitör uygulamasına yönelik bazı çalışmalardan elde edilmiş sonuçlar verilmiştir. Fe₃O₄ çok yüksek teorik kapasitans değerine sahip olan bir elektrot malzemesi olmasına karşın özellikle düşük iletkenliği ve kuvvetli aglomerasyon eğilimi nedeniyle saf halinde kapasitansı birkaç F/g mertebesinde kalmaktadır. Literatürdeki çalışmalar Fe₃O₄ nanotaneceklerinin iletken karbon nanomalzemelerin yüzeyinde hazırlanması ile performanslarının önemli ölçüde arttığını göstermektedir. Tez çalışmasından elde edilen bulgular, literatürde ilk kez sentezlenmiş ve süperkapasitör uygulamasına yönelik ilk kez incelenmiş olan NrGO-Ag@Fe₃O₄ üç bileşenli nanokompozitinin literatürdeki benzer çalışmaların çoğundan daha üstün performans sergilediğini ortaya koymaktadır. Bu yüksek performansı sağlayan temel faktörler; i) NrGO nanotabakalarının yüksek iletkenlikleri ve Ag ve Fe₃O₄ nanotaneceklerinin küçük

boyutlarda sentezi için aktif yüzey rolü üstlenmeleri ii) NrGO nanotabakalarının elektrokimyasal prosese aktif olarak katılımı, hem EÇTK mekanizması hem de kısmen psödokapasitans mekanizması ile enerji depolayabilmeleri; iii) Fe₃O₄ nanotaneciklerinin Ag nanotaneciklerinin yüzeyinde kaplanması ile Fe₃O₄ nanoyapılarının iletken Ag ile geniş bir arayüzeye sahip kuvvetli etkileşim kurmalarıdır.

Çizelge 4.12 Literatürde Fe₃O₄-karbon malzeme temelli nanokompozitleri içeren süperkapasitör uygulamasına yönelik bazı çalışmalar

Çalışma	Elektrot Malzemesi	Elektrolit	Çalışma Potansiyel Aralığı	Spesifik Kapasitans (F/g)	Konfigürasyon
Guan vd. 2013	Fe ₃ O ₄ /CNT	Na ₂ SO ₄ (1 M)	-1.1 – 0 V	117 (10 mA/cm ⁻²)	Üçlü
Qi vd. 2013	Fe ₃ O ₄ /rGO	Na ₂ SO ₄ (1 M)	-1.1 – 0 V	350 F/g (1 mV/s)	Üçlü
Das vd. 2014	Fe ₃ O ₄ /rGO	KOH (1 M)	-1.2– -0.4 V	315 C/g (5 A/g)	Üçlü
Wang vd. 2014d	Fe ₃ O ₄ /rGO	KOH (1 M)	-1.1 – 0 V	220 (0.5 A/g)	Üçlü
Wang vd. 2014f	Fe ₃ O ₄ /AC	Na ₂ SO ₄ (1 M)	-0.8 – 0.1 V	150 (3 A/g)	Üçlü
Li vd. 2014	Fe ₃ O ₄ /NrGO	H ₂ SO ₄ (1 M)	-0.2 – 0.8 V	220 (10 mV/s)	Üçlü
Ullah vd. 2015	Fe ₃ O ₄ /rGO	KOH (1 M)	-0.4 – 0.9 V	286.6 (5 mV/s)	Üçlü
Yan vd. 2015	Fe ₃ O ₄ /rGO	KOH (6 M)	0 – 1.4 V	193 (0.3 A/g)	Üçlü
Li vd. 2016	Fe ₃ O ₄ /rGO	Na ₂ SO ₄ (1 M)	-1.0 – 0 V	240 F/g (1 A/g)	Üçlü
Naderi vd. 2016	Fe ₃ O ₄ /NrGO	Na ₂ SO ₄ (0.5 M)	-1.1 – 0 V	355 (2 mV/s)	Üçlü
Sinan ve Unur 2016	Fe ₃ O ₄ /Karbon	Na ₂ SO ₄ (1 M)	-1.2 - -0.2 V	136 (1 A/g)	Üçlü
Bu Çalışma	NrGO-Ag@Fe ₃ O ₄ (1:0.5:2)	KOH (6 M)	-1.2 - -0.2 V	341.5 F/g (10 mV/s)	İkili
Bu Çalışma	NrGO-Ag@Fe ₃ O ₄ (1:0.5:2)	KOH (6 M)	-1.2 - -0.2 V	212.2 F/g (1 A/g)	İkili

Şekil 4.172’de tez çalışmasında ikili elektrot konfigürasyonunda hazırlanmış yüksek elektrokimyasal performans ortaya koyan elektrot malzemelerine ait Ragone grafiği verilmiştir. Hazırlanan örnekler sınırlı çalışma voltaj aralığına sahip sulu elektrolitler için iyi enerji yoğunluğu ortaya koymuşlardır. Tüm örnekler için çalışma voltaj aralığı 1 V olduğu için enerji yoğunluğu doğrudan kapasitans ile değişmektedir. Bu nedenle en yüksek kapasitansa sahip olan LrGO-AgAu-PANI8 hücresi en yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir. Diğer taraftan DBSA katkılı PANI içeren nanokompozit örnekleri yüksek güç yoğunluğu değerlerinde de enerji yoğunluğunu korumaktadır. Bu durum PANI içeren örneklerin sahip olduğu çok yüksek hız kararlılığından ileri gelmektedir. NrGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:2) nanokompozitinde ise güç yoğunluğundaki artışla birlikte enerji yoğunluğunda, PANI temelli nanokompozitlere göre daha yüksek düşüş gözlenmiştir. Bu durum NrGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:2) örneğinin PANI içeren örneklerle göre daha düşük hız kararlılığına sahip olmasından ileri gelmektedir.



Şekil 4.172 NrGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:2) (0.4 - 10 A/g), LrGO-Au0.125-PANI8 (0.5 - 5 A/g), LrGO-PANI8 (0.5 - 10 A/g) ve LrGO-AgAu-PANI8 (1 - 20 A/g) nanokompozitlerinin Ragone grafiği

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Tez çalışması kapsamında süperkapasitör uygulamasına yönelik yüksek performans elektrot malzemelerinin çevre dostu yöntemler uygulanarak sentezlenmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda yüksek potansiyele sahip grafen temelli nanokompozitler sentezlenmiştir.

Grafen oksitin indirgenmesi ve grafen temelli metal nanaotanecik nanokompozitlerinin sentezlenmesinde literatürde ilk kez liken özütü indirgeyici ajan olarak kullanılmıştır. İndirgeyici yanında stabilizör ajan rolünü de üstlenen liken özütü yardımıyla LrGO, LrGO-Ag, LrGO-Au ve LrGO-AgAu bimetalik nanotanecik nanokompozitleri başarıyla sentezlenmiştir.

Tez çalışması kapsamında grafen oksitin indirgenmesi ve grafen temelli metal nanotanecik nanokompozitlerinin sentezlenmesinde B planı olarak indirgeyici ajan olarak glikoz da kullanılmış, yapılan çalışmalar, glikozun rGO ve rGO temelli nanokompozitlerin sentezinde etkin bir indirgeyici olduğunu göstermiştir.

Liken özütü ve glikoz ile sentezde ortam pH'ı, tepkime süresi, tepkime sıcaklığı, yardımcı stabilizör (PVP) etkisi, metal tuzları oranı ($\text{HAuCl}_4/\text{AgNO}_3$), indirgeyici türü (glikoz ya da liken özütü) gibi sentez parametrelerinin rGO ve rGO-AgAu bimetalik nanokompozitlerinin sentezi üzerine etkisi literatürde ilk kez tez çalışması kapsamında incelenmiştir. Sentez parametrelerinin özellikle nanokompozit morfolojisi üzerinde belirleyici rol oynadığı saptanmıştır.

Tez çalışması kapsamında PANI için katkılayıcı ve nanokompozit için stabilizör rolü üstlenen DBSA ortamında PANI, PANI-Ag, PANI-Au, GO-Ag-PANI, GO-Au-PANI, LrGO-Ag-PANI, LrGO-Au-PANI ve LrGO-AgAu-PANI nanokompozitleri başarıyla sentezlenmiştir. Liken özütü yardımıyla LrGO-AgAu-PANI dört bileşenli nanokompozitler literatüde ilk kez sentezlenmiştir.

Liken özütü ve glikoz ile indirgenmiş olan rGO ve rGO temelli metal nanotaneceklerin elektrokimyasal performansı üzerine sentez parametrelerinin önemli etkisi olduğu belirlenmiştir. Bazı ortam hem liken özütü hem de glikoz gibi çevre dostu indirgeyici ajanların indirgeme etkinliği üzerinde katalizör rolü oynaması hem de NaOH, NH₃ gibi bileşiklerin de kısmi indirgeyici olarak prosese katkı sağlaması nanokompozitlerin elektrokimyasal performanslarına da yansımıştır. rGO ve rGO temelli nanokompozitlerden en yüksek performans pH:12.5’da sentezlenmiş örneklerden elde edilmiştir.

Nanokompozitlerin sentezinde stabilizör ajan olarak kullanılan PVP, her ne kadar sentezlenen nanotaneceklerin tanecik boyutunun çok küçük ve tanecik boyut dağılımının çok dar boyut aralığında kalmasını sağlasa da, yalıtkan özellik taşıyan bu malzemenin rGO temelli malzemeler ile kuvvetli etkileşimi ve kompozit yapısında yığın halde bulunması elektrotların elektrokimyasal performansının çok düşük olmasına yol açmaktadır.

Tez çalışması kapsamında iki bileşenli yüksek döngü kararlılığına sahip rGO-Ag nanokompozitlerinin süperkapasitör uygulamasına yönelik olarak metal bileşiminin kompozit elektrokimyasal performansı üzerine etkisi ilk kez incelenmiştir. Metal nanotanecekler, hem sahip oldukları çok yüksek iletkenlik hem de hidrofobik rGO tabakalarının arasına girerek aralayıcı rol oynarlar böylece rGO tabakalarının agglomerasyonunu önleyerek elektroaktif yüzey alanının azalmasının önüne geçmektedirler. Ancak kompozit yapısındaki metal bileşiminin (Ag) elektrokimyasal performansı belirleyici rol oynadığı saptanmıştır. Sentez sırasında düşük AgNO₃ derişimlerinin (rGO-Ag4, rGO-Ag2) kullanılması ile rGO nanotabakaları homojen bir şekilde dar tanecik boyut dağılımına sahip Ag nanotanecekleri (10 – 40 nm) sentezlenmiştir. Çok benzer morfolojiye sahip bu kompozitlerin 1 A/g akım yoğunluğundaki elektrokimyasal performanslarının sırasıyla 130.1 F/g ve 132.8 F/g olarak belirlenmiştir. Yüksek derişimde AgNO₃ kullanımı ise sentezlenen Ag nanotaneceklerinin agglomerasyonu nedeniyle çok büyük tanecik boyutu ve geniş tanecik boyut dağılımına sahip mikron büyüklüğünde yapıların oluşumuna yol açmıştır.

Elektroaktif yüzey alanının azalmasına yol açan bu durum kompozitin elektrokimyasal performansını da düşürmüştür.

Tez çalışması kapsamında rGO-AgAu bimetallik nanotanecek nanokompozitlerinin süperkapasitör uygulamasına yönelik bir çalışma literatürde ilk kez gerçekleştirilmiştir.

pH:11.5 ortamında hazırlanmış rGO-AgAu bimetallik nanotanecek nanokompoziti 10 mV/s tarama hızında 106.2 F/g kapasitansa sahipken rGOAg kompoziti 69.24 F/g ve rGOAu kompoziti 57.63 F/g kapasitans ortaya koymuştur. pH:12.5 koşulunda hazırlanmış rGO-AgAu bimetallik nanotanecek nanokompozitinin 1 A/g akım yoğunluğundaki kapasitansının 136.55 F/g olduğu belirlenmiştir. Bu durum AgAu bimetallik nanotanecekleri ile modifiye edilmiş kompozitlerin monometallik Ag, Au nanotanecekleri ile dekore edilmiş eşdeğerlerinden daha yüksek performans ortaya koyduğu belirlenmiştir.

Tez çalışması kapsamında ayrıca cevap yüzey yöntemi nanokompozit bileşiminin optimizasyonunda kullanılmıştır. Çalışma sonunda en yüksek elektrokimyasal performansı sergilemiş olan LrGO8Ag25PANI120 (RSM2) nanokompoziti üçlü elektrot konfigürasyonunda CV analizinde 10 mV/s tarama hızı ve GŞD analizinde 1 A/g akım yoğunluğunda sırasıyla 436.66 F/g ve 233.75 F/g kapasitansa sahip olduğu belirlenmiştir.

Tez çalışması kapsamında literatürde ilk kez DBSA sulu çözeltisi içerisinde anilin monomerinin H_{Au}Cl₄ tarafından polimerizasyonu ile Au-PANI nanokompozit film yapısı sentezlenmiştir. Hazırlanan Au-PANI8 nanokompoziti ikili elektrot konfigürasyonunda 1 A/g akım yoğunluğu değerinde 160.3 F/g spesifik kapasitans sergilemiş olup 3000 tekrarlı döngünün sonunda kapasitansının 86 %'ını korumuştur.

Tez çalışmasında ilk kez LrGO yüzeyinde H_{Au}Cl₄ oksidasyon ajanı yardımıyla anilin monomerinin polimerizasyonu gerçekleştirilmiş ve LrGO-Au-PANI üç bileşenli nanokompoziti sentezlenmiştir. İletken LrGO yüzeyinde hazırlanan Au-PANI yapısı, iki

bileşenli Au-PANI8 kompozitine göre daha üstün elektrokimyasal performans ortaya koymuştur. LrGO-Au-PANI8 nanokompoziti ikili elektrot konfigürasyonunda 1 A/g akım yoğunluğu değerinde 212.8 F/g spesifik kapasitans sergilemiş olup 3000 tekrarlı döngünün sonunda kapasitansının 88.3 %'ini korumuştur.

LrGO-AgAu nanokompozitinin yüzeyinde DBSA sulu çözeltisi içerisinde, APS oksidasyon ajanı ile anilin monomerinin polimerizasyonu ile LrGO-AgAu-PANI8 nanokompoziti literatürde ilk kez sentezlenmiştir. LrGO-AgAu-PANI8 dört bileşenli nanokompoziti ikili elektrot konfigürasyonunda 1 A/g akım yoğunluğu değerinde 592.8 F/g spesifik kapasitans sergilemiş olup 3000 tekrarlı döngünün sonunda kapasitansının 93.1 %'ini korumuştur. Diğer taraftan AgAu bimetalik nanotaneciklerini içermeyen LrGO-PANI8 nanokompoziti aynı koşullarda 428.9 F/g spesifik kapasitans ve 93.7% döngü kararlılığı ortaya koymuştur. AgAu nanotanecikleri LrGO tabakalarının arasına girerek hidrofobik özeliğe sahip LrGO yapısının aglomerasyonunun önlenmesine katkı sağlayarak tabakaların aktif yüzey alanını korumuşlardır. AgAu bimetalik nanotaneciklerinin kompozit yapısına girmesi sonucunda, nanokompozitin iletkenliğinin artması ve nanotaneciklerin kompozit bileşenleri arasında oynadığı iletken köprü rolü LrGO-AgAu-PANI8 yapısının nanotanecik içermeyen LrGO-PANI8'ye göre yük transfer direncini önemli ölçüde azaltmıştır.

Çok yüksek iletkenliğe sahip iletken polimer yapılarının sentezi için literatürde tercih edilmeyen bir organik asit olan DBSA, metal nanotaneciklerin oksidasyona uğrayarak kompozit yapısından uzaklaşmasına yolaçabilen inorganik asitlerin aksine stabilizör rolü ile metalik ve bimetalik nanotanecikleri korumuştur. Ayrıca LrGO yüzeyindeki artık özüt bileşenlerine de yardımcı olarak hazırlanan elektrot malzemelerinin sulu elektrolitlerle etkin bir şekilde ıslanabilmesini sağlamıştır. Böylece elektrot malzemesinin iç gözeneklerinin de elektrokimyasal prosese katkı sağlamasına yardımcı olarak, elektrokimyasal performansın artmasını sağlamıştır. Bu nedenle tez çalışması, DBSA gibi organik asitlerin uygun bileşenler ile birlikte kullanılması durumunda elektrokimyasal uygulamalar için iletken polimer temelli malzemeler için yüksek potansiyele sahip bir katkılayıcı olduğunu ortaya koymaktadır.

Tez çalışmasında literatürde ilk kez NrGO-Ag@Fe₃O₄ üç bileşenli nanokompoziti sentezlenmiş hazırlanan kompozit bileşiminin elektrokimyasal özellikler üzerine etkisi incelenmiştir. NrGO-Ag@Fe₃O₄ (1:0.5:2) nanokompoziti ikili elektrot konfigürasyonunda 10 mV/s tarama hızı değerinde 341.5 F/g spesifik kapasitans sergilemiş olup NrGO (215.4 F/g), Ag@Fe₃O₄ (63.6 F/g), rGO-Ag@Fe₃O₄ (158.5 F/g) ve NrGO-Ag@Fe₃O₄ (1:1:4) (265.4 F/g) nanokompozitlerinden daha üstün performans ortaya koymuştur. NrGO nanotabakalarının yüksek iletkenlikleri, NrGO nanotabakalarının elektrokimyasal prosese aktif olarak katılımı, hem EÇTK mekanizması hem de kısmen psödokapasitans mekanizması ile enerji depolayabilmeleri, Fe₃O₄ nanotaneceklerinin Ag nanotaneceklerinin yüzeyinde kaplanması ile Fe₃O₄ nanoyapılarının iletken Ag ile geniş bir arayüze sahip kuvvetli etkileşim kurlmaları bu üstün performansın temel nedenleridir.

Tez çalışması kapsamında süperkapasitör uygulaması için yüksek elektrokimyasal performans sergileyen grafen temelli nanokompozitler literatürde ilk kez sentezlenmişlerdir. Bu konuda elde edilen performansın daha da üst seviyeye taşınması konusunda aşağıdakiler önerilmektedir.

- Tez çalışması kapsamında yüksek spesifik kapasitans, döngü kararlılığı ve hız kararlılığı ortaya koyan elektrot malzemeleri için iyonik sıvı ve organik elektrolitler gibi sulu elektrolitlere göre daha geniş bir potansiyel aralığına sahip olan elektrolitlerin kullanılması ile nanokompozitlerin enerji ve güç yoğunlukları daha üst seviyelere taşınabilir.
- Tez kapsamında önemli bir elektrot malzemesi olan PANI'ye alternatif olarak polipirrol ve PEDOT gibi alternatif iletken polimerlerin kullanılması ile yine özgün nanokompozitler üretilerek enerji depolama performansları artırılabilir.
- Fe₃O₄ nanotaneceklerine alternatif olabilecek metal oksit nanoyapıların kullanılması ile yeni nanokompozitler sentezlenerek enerji depolama performansları artırılabilir.

KAYNAKLAR

- Akhavan, O., Ghaderi, E., Aghayee, S., Fereydooni, Y. and Talebi, A. 2012. The use of a glucose-reduced graphene oxide suspension for photothermal cancer therapy. *Journal of Materials Chemistry*, 22(27), 13773-13781.
- Alabadi, A., Razzaque, S., Dong, Z., Wang, W. and Tan, B. 2016. Graphene oxide-polythiophene derivative hybrid nanosheet for enhancing performance of supercapacitor. *Journal of Power Sources*, 306, 241–247.
- Artiles, S. M., Rout, S., C. and Fisher, T. S. 2011. Graphene-based hybrid materials and devices for biosensing. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 63, 1352-1360.
- Asen, P., Shahrokhian, S., and Irajizad, A. 2017. One step electrodeposition of V_2O_5 /polypyrrole/graphene oxide ternary nanocomposite for preparation of a high performance supercapacitor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(33), 21073–21085.
- Avouris, P. 2010. Graphene: Electronic and Photonic Properties and Devices. *Nano Letters*, 10, 4285-4294.
- Balaji, S.S., Elavarasan, A. and Sathish, M. 2016. High performance supercapacitor using N-doped graphene prepared via supercritical fluid processing with an oxime nitrogen source. *Electrochimica Acta*, 200, 37–45.
- Banda, H., Aradilla, D., Benayad, A., Chenavier, Y., Daffos, B., Dubois, L. and Duclairoir, F. 2017. One-step synthesis of highly reduced graphene hydrogels for high power supercapacitor applications. *Journal of Power Sources*, 360, 538–547.
- Baptista, J. M., Sagu, J. S., KG, U. W. and Lobato, K. 2019. State-of-the-art materials for high power and high energy supercapacitors: Performance metrics and obstacles for the transition from lab to industrial scale – A critical approach. *Chemical Engineering Journal*, 374, 1153–1179.
- Béguin, F., and Frackowiak, E. 2013. Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications. John Wiley and Sons, 569. Singapur.
- Bello, A., Fabiane, M., Dodoo-Arhin, D., Ozoemena, K. I. and Manyala, N. (2014). Silver nanoparticles decorated on a three-dimensional graphene scaffold for electrochemical applications. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 75(1), 109–114.
- Bhadra, S., Khastgir, D., Singha, N.K. and Lee, J.H. 2009. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. *Progress in Polymer Science*. 34, 783-810.

- Bilal, S., Begum, B., Gul, S. and Shah, A.-H. A. 2018. PANI/DBSA/H₂SO₄: A promising and highly efficient electrode material for aqueous supercapacitors. *Synthetic Metals*, 235, 1–15.
- Bober, P., Stejskal, J., Trchová, M., Prokeš, J. and Sapurina, I. 2010. Oxidation of Aniline with Silver Nitrate Accelerated by p -Phenylenediamine: A New Route to Conducting Composites. *Macromolecules*, 43(24), 10406–10413.
- Boddula, R., Bolagam, R. and Srinivasan, P. 2018. Incorporation of graphene-Mn₃O₄ core into polyaniline shell: supercapacitor electrode material. *Ionics*, 24(5), 1467–1474.
- Box, G. E. P. and Wilson, K. B. 1951. On the Experimental Attainment of Optimum Conditions. *Journal of the Royal Statistical Society: Series B (Methodological)*, 13(1), 1–38.
- Cao, H., Zhou, X., Qin, Z. and Liu, Z. 2013. Low-temperature preparation of nitrogen-doped graphene for supercapacitors. *Carbon*, 56, 218–223.
- Chang, H. and Wu, H. 2012. Graphene-Based Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Optical and Optoelectronic Applications. *Advanced Functional Materials*, 2012, 1-14.
- Chang, T.-W., Lin, L.-Y., Peng, P.-W., Zhang, Y. X. and Huang, Y.Y. 2018. Enhanced electrocapacitive performance for the supercapacitor with tube-like polyaniline and graphene oxide composites. *Electrochimica Acta*, 259, 348–354.
- Chaudhari, K. N., Chaudhari, S. and Yu, J.-S. 2016. Synthesis and supercapacitor performance of Au-nanoparticle decorated MWCNT. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 761, 98–105.
- Chaudhary, M., Doong, R., Kumar, N. and Tseng, T. Y. 2017. Ternary Au/ZnO/rGO nanocomposites electrodes for high performance electrochemical storage devices. *Applied Surface Science*, 420, 118–128.
- Chauhan, N.P.S., Mozafari, M., Chundawat, N.S., Meghwal, K., Ameta, R., and Ameta, S.C. 2016. High-performance supercapacitors based on polyaniline–graphene nanocomposites: Some approaches, challenges and opportunities. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 36, 13–29.
- Chen, Y., Zhang, X., Zhang, D., Yu, P. and Ma, Y. 2011. High performance supercapacitors based on reduced graphene oxide in aqueous and ionic liquid electrolytes. *Carbon*, 49(2), 573–580.
- Chen, G.Z. 2013. Understanding supercapacitors based on nano-hybrid materials with interfacial conjugation. *Progress in Natural Science: Materials International*, 23(3), 245–255.

- Chen, J., Song, J. and Feng, X. 2017. Facile synthesis of graphene/polyaniline composite hydrogel for high-performance supercapacitor. *Polymer Bulletin*, 74(1), 27–37.
- Cheng, J. P., Shou, Q. L., Wu, J. S., Liu, F., Dravid, V. P. and Zhang, X. B. 2013. Influence of component content on the capacitance of magnetite/reduced graphene oxide composite. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 698, 1-8.
- Choi, W., Lahiri, I. and Seelaboyina, R. 2010. Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 35, 52-71.
- Chu, H.-J., Lee, C.-Y. and Tai, N.-H. 2014. Green reduction of graphene oxide by *Hibiscus sabdariffa* L. to fabricate flexible graphene electrode. *Carbon*, 80, 725–733.
- Chu, H.J., Lee, C.-Y. and Tai, N.H. 2016. Green preparation using black soybeans extract for graphene-based porous electrodes and their applications in supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 322, 31–39.
- Chua, C. K. and Pumera, M. 2014. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. *Chem. Soc. Rev.*, 43(1), 291–312.
- Çıplak, Z. 2013. Grafen Temelli Polianilin Gümüş Nanotanecik Nanokompozitlerinin Sentez ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 194, Ankara.
- Çıplak, Z., Gökalp, C., Getiren B., Yıldız, A. ve Yıldız, N. 2018. Catalytic performance of Ag, Au and Ag-Au nanoparticles synthesized by lichen extract. *Green Process Synth.* 7(5), 433-440.
- Csapó, E., Oszkó, A., Varga, E., Juhász, Á., Buzás, N., Körösi, L. and Dékány, I. 2012. Synthesis and characterization of Ag/Au alloy and core(Ag)–shell(Au) nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 415, 281–287.
- Dai, Y. M., Tang, S. C., Ba, Z. X., Zhu, S. S., Wang, Q., Wang, C. and Meng, X. K. 2014. Coating MnO₂ nanowires by silver nanoparticles for an improvement of capacitance performance. *Materials Letters*. 117, 104-107.
- Das, A. K., Sahoo, S., Arunachalam, P., Zhang, S. and Shim, J.J. 2016. Facile synthesis of Fe₃O₄ nanorod decorated reduced graphene oxide (RGO) for supercapacitor application. *RSC Advances*. 6(108), 107057-107064.
- De Silva, K. K. H., Huang, H. H., Joshi, R. K. and Yoshimura, M. 2017. Chemical reduction of graphene oxide using green reductants. *Carbon*. 119, 190-199.

- Deng, H., Li, X., Peng, Q., Wang, X., Chen, J. and Li, Y. 2005. Monodisperse Magnetic Single-Crystal Ferrite Microspheres. *Angewandte Chemie*, 117(18), 2842–2845.
- Deng, D., Chen, N., Xiao, X., Du, S. and Wang, Y. 2017. Electrochemical performance of CeO₂ nanoparticle-decorated graphene oxide as an electrode material for supercapacitor. *Ionics*, 23(1), 121–129.
- Dhibar, S. and Das, C. K. 2015. Electrochemical performances of silver nanoparticles decorated polyaniline/graphene nanocomposite in different electrolytes. *Journal of Alloys and Compounds*, 653, 486–497.
- Dhibar, S., and Das, C.K. 2017. Silver nanoparticles decorated polypyrrole/graphene nanocomposite: A potential candidate for next-generation supercapacitor electrode material. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(16).
- Dreyer, D. R., Todd, A. D. and Bielawski, C.W. 2014. Harnessing the chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, 43(15), 5288–5301.
- Du, W., Zhou, B. and Jiang, X. 2014. Fast electron transfer kinetics on electrodes composed of graphene oxide ‘patched’ with direct exfoliated pristine graphene nanosheets. *Chemical Physics Letters*, 595–596, 1–5.
- Du, X., Zhou, C., Liu, H.Y., Mai, Y.W. and Wang, G. 2013. Facile chemical synthesis of nitrogen-doped graphene sheets and their electrochemical capacitance. *Journal of Power Sources*, 241, 460–466.
- Duan, S. and Wang, R. 2013. Bimetallic nanostructures with magnetic and noble metals and their physicochemical applications. *Progress in Natural Science: Materials International*, 23(2), 113–126.
- Dubois, M., Zanolli, Z., Declerck, X. and Charlier, C. 2009. Electronic properties and quantum transport in Graphene-based nanostructures. *The European Physical Journal*, 72, 1–24.
- Duić, L., Mandić, Z. and Kovač, S. 1995. Polymer-dimer distribution in the electrochemical synthesis of polyaniline. *Electrochimica Acta*, 40(11), 1681–1688.
- Eftekhari, A., Li, L. and Yang, Y. 2017. Polyaniline supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 347, 86–107.
- Ehsani, A., Kowsari, E., Boorboor Ajdari, F., Safari, R. and Mohammad Shiri, H. 2017. Sulfonated graphene oxide and its nanocomposites with electroactive conjugated polymer as effective pseudocapacitor electrode materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, 497, 258–265.

- Eigler, S. and Hirsch, A. 2014. Chemistry with Graphene and Graphene Oxide—Challenges for Synthetic Chemists. *Angewandte Chemie International Edition*, 53, 7720-7738.
- Fan, L., Yang, L., Ni, X., Han, J., Guo, R. and Zhang, C. 2016. Nitrogen-enriched meso-macroporous carbon fiber network as a binder-free flexible electrode for supercapacitors. *Carbon*, 107, 629–637.
- Fan, X., Peng, W., Li, Y., Li, X., Wang, S., Zhang, G. and Zhang, F. 2008. Deoxygenation of Exfoliated Graphite Oxide under Alkaline Conditions: A Green Route to Graphene Preparation. *Advanced Materials*, 20(23), 4490–4493.
- Feng, X., Chen, N., Zhou, J., Li, Y., Huang, Z., Zhang, L. and Yan, X. 2015. Facile synthesis of shape-controlled graphene–polyaniline composites for high performance supercapacitor electrode materials. *New Journal of Chemistry*, 39(3), 2261–2268.
- Fernández-Merino, M. J., Guardia, L., Paredes, J. I., Villar-Rodil, S., Solís-Fernández, P., Martínez-Alonso, A. and Tascón, J.M.D. 2010. Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions. *Journal of Physical Chemistry C*, 114(14), 6426-6432.
- Foo, C. Y., Lim, H. N., Mahdi, M. A. B., Chong, K. F. and Huang, N. M. 2016. High-Performance Supercapacitor Based on Three-Dimensional Hierarchical rGO/Nickel Cobaltite Nanostructures as Electrode Materials. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(38), 21202–21210.
- Freysdottir, J., Omarsdottir, S., Ingólfssdóttir, K., Vikingsson, A. and Olafsdottir, E.S. 2008. In vitro and in vivo immunomodulating effects of traditionally prepared extract and purified compounds from *Cetraria islandica*. *International Immunopharmacology*, 8(3), 423–430.
- Fu, S., Ma, L., Gan, M., Wang, S., Zhang, X., Zhang, J. and Wang, H. 2017. 3D reduced graphene oxide/MnO₂/polyaniline composite for high-performance supercapacitor. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(4), 3621–3629.
- Gao, J., Liu, F., Liu, Y., Ma, N., Wang, Z. and Zhang, X. 2010. Environment-Friendly Method to Produce Graphene That Employs Vitamin C and Amino Acid. *Chemistry of Materials*, 22(7), 2213–2218.
- Geim, A.K. and Novoselov, K.S. 2007. The Rise of Graphene. *Nature Materials*, 6, 183-191.
- Ghasem Hosseini, M. and Shahryari, E. 2017. A novel high-performance supercapacitor based on Chitosan/GO-MWCNT/PANI. *Journal of Colloid and Interface Science*, 496, 371–381.

- Ghasemi, S. and Ahmadi, F. 2015. Effect of surfactant on the electrochemical performance of graphene/iron oxide electrode for supercapacitor. *Journal of Power Sources*, 289, 129–137.
- Gui, D., Liu, C., Chen, F. and Liu, J. 2014. Preparation of polyaniline/graphene oxide nanocomposite for the application of supercapacitor. *Applied Surface Science*. 307, 172-177.
- Guan, D., Gao, Z., Yang, W., Wang, J., Yuan, Y., Wang, B., ... Liu, L. (2013). Hydrothermal synthesis of carbon nanotube/cubic Fe₃O₄ nanocomposite for enhanced performance supercapacitor electrode material. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*. 10, 736-743.
- Guimard, N., Gomez, N., Schmidt, C., 2007. Conducting polymers in biomedical engineering. *Progress in polymer sciences*, 32, 876-921.
- Guo, H.-L., Su, P., Kang, X. and Ning, S.K. 2013. Synthesis and characterization of nitrogen-doped graphene hydrogels by hydrothermal route with urea as reducing-doping agents. *J. Mater. Chem. A*, 1(6), 2248–2255.
- Gurunathan, S., Han, J. W., Park, J. H., Eppakayala, V. and Kim, J.-H. 2014. Ginkgo biloba: a natural reducing agent for the synthesis of cytocompatible graphene. *International Journal of Nanomedicine*, 363.
- Gülçin, İ., Oktay, M., Küfrevioğlu, Ö. İ., and Aslan, A. (2002). Determination of antioxidant activity of lichen *Cetraria islandica* (L) Ach. *Journal of Ethnopharmacology*, 79(3), 325–329.
- Haba, Y., Segal, E., Narkis, M., Titelman, G. and Siegmman, A. 1999. Polymerization of aniline in the presence of DBSA in an aqueous dispersion. *Synthetic Metals*, 106(1), 59–66.
- Haldar, K.K., Kundu, S. and Patra, A. 2014. Core-Size-Dependent Catalytic Properties of Bimetallic Au/Ag Core–Shell Nanoparticles. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6(24), 21946–21953.
- Hauck, M., Jürgens, S.R., Huneck, S. and Leuschner, C. 2009a. High acidity tolerance in lichens with fumarprotocetraric, perlatolic or thamnolic acids is correlated with low pKa1 values of these lichen substances. *Environmental Pollution*, 157(10), 2776–2780.
- Hauck, M., Jürgens, S.R., Willenbruch, K., Huneck, S. and Leuschner, C. 2009b. Dissociation and metal-binding characteristics of yellow lichen substances suggest a relationship with site preferences of lichens. *Annals of Botany*, 103(1), 13–22.

- He, D., Shen, L., Zhang, X., Wang, Y., Bao, N. and Kung, H. H. 2014. An efficient and eco-friendly solution-chemical route for preparation of ultrastable reduced graphene oxide suspensions. *AIChE Journal*, 60(8), 2757–2764.
- Huang, Y., Liang, J., Chen, Y. 2012. An Overview of the Applications of Graphene-Based Materials in Supercapacitors, *Small*, 8(12), 1805-1834.
- Ibanez, J. G., Rincón, M. E., Gutierrez-Granados, S., Chahma, M., Jaramillo-Quintero, O. A. and Frontana-Urbe, B.A. 2018. Conducting Polymers in the Fields of Energy, Environmental Remediation, and Chemical–Chiral Sensors. *Chemical Reviews*, 118(9), 4731–4816.
- Inagaki, M., Konno, H. and Tanaike, O. 2010. Carbon materials for electrochemical capacitors. *Journal of Power Sources*, 195(24), 7880–7903.
- Inagaki, M., Toyoda, M., Soneda, Y. and Morishita, T. 2018. Nitrogen-doped carbon materials. *Carbon*, 132, 104–140.
- Ingolfssdottir K., Chung G.A.C., Skulason V.G., Gissurarson S.R., Vilhelmsdotti M., 1998. Antimycobacterial activity of lichen metabolites in vitro, *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 6, 141–144.
- Iravani, S. 2011. Green synthesis of metal nanoparticles using plants. *Green Chemistry*, 13(10), 2638.
- Jana, M., Saha, S., Samanta, P., Murmu, N. C., Lee, J. H. and Kuila, T. 2015. Investigation of the capacitive performance of tobacco solution reduced graphene oxide. *Materials Chemistry and Physics*, 151, 72–80.
- Javed, M., Abbas, S. M., Siddiq, M., Han, D. and Niu, L. 2018. Mesoporous silica wrapped with graphene oxide-conducting PANI nanowires as a novel hybrid electrode for supercapacitor. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 113, 220-228.
- Kafy, A., Akther, A., Zhai, L., Kim, H. C. and Kim, J. 2017. Porous cellulose/graphene oxide nanocomposite as flexible and renewable electrode material for supercapacitor. *Synthetic Metals*, 223, 94–100.
- Ke, Q., Tang, C., Liu, Y., Liu, H. and Wang, J. 2014. Intercalating graphene with clusters of Fe₃O₄ nanocrystals for electrochemical supercapacitors. *Materials Research Express*, 1(2), 025015.
- Khan, M., Al-Marri, A.H., Khan, M., Mohri, N., Adil, S. F., Al-Warthan, A. and Tahir, M.N. 2014. *Pulicaria glutinosa* plant extract: a green and eco-friendly reducing agent for the preparation of highly reduced graphene oxide. *RSC Adv.*, 4(46), 24119–24125.

- Khan, M., Al-Marri, A.H., Khan, M., Shaik, M. R., Mohri, N., Adil, S. F. and Siddiqui, M.R.H. 2015. Green Approach for the Effective Reduction of Graphene Oxide Using *Salvadora persica* L. Root (Miswak) Extract. *Nanoscale Research Letters*, 10(1), 281.
- Khomenko, V., Frackowiak, E. and Béguin, F. 2005. Determination of the specific capacitance of conducting polymer/nanotubes composite electrodes using different cell configurations. *Electrochimica Acta*, 50(12), 2499–2506.
- Kim, K.S., Kim, I.J. and Park, S.J. 2010. Influence of Ag doped graphene on electrochemical behaviors and specific capacitance of polypyrrole-based nanocomposites. *Synthetic Metals*, 160(21–22), 2355–2360.
- Kim, Y.-K., Kim, M.H. and Min, D.-H. 2011. Biocompatible reduced graphene oxide prepared by using dextran as a multifunctional reducing agent. *Chemical Communications*, 47(11), 3195–3197.
- Kumar, M. P., Kesavan, T., Kalita, G., Ragupathy, P., Narayanan, T. N. and Pattanayak, D.K. 2014. On the large capacitance of nitrogen doped graphene derived by a facile route. *RSC Advances*. 4 (73), 38689–38697.
- Kumari, P., Khawas, K., Nandy, S. and Kuila, B.K. 2016. A supramolecular approach to Polyaniline graphene nanohybrid with three dimensional pillar structures for high performing electrochemical supercapacitor applications. *Electrochimica Acta*, 190, 596–604.
- Lee, G. and Kim, B.S. 2014. Biological reduction of graphene oxide using plant leaf extracts. *Biotechnology Progress*, 30(2), 463–469.
- Lee, H., Hong, S., Lee, J., Suh, Y. D., Kwon, J., Moon, H. and Ko, S.H. 2016. Highly Stretchable and Transparent Supercapacitor by Ag-Au Core-Shell Nanowire Network with High Electrochemical Stability. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 8(24) 15449–15458.
- Lee, M. S., Choi, H. J., Baek, J. B., and Chang, D. W. 2017. Simple solution-based synthesis of pyridinic-rich nitrogen-doped graphene nanoplatelets for supercapacitors. *Applied Energy*. 195, 1071–1078.
- Li, H., Wang, J., Chu, Q., Wang, Z., Zhang, F. and Wang, S. 2009. Theoretical and experimental specific capacitance of polyaniline in sulfuric acid. *Journal of Power Sources*, 190(2), 578–586.
- Li, F., Bao, Y., Chai, J., Zhang, Q., Han, D. and Niu, L. 2010. Synthesis and Application of Widely Soluble Graphene Sheets. *Langmuir*, 26(14), 12314–12320.
- Li, C. and Shi, G. 2011. Synthesis and electrochemical applications of the composites of conducting polymers and chemically converted graphene. *Electrochimica Acta*, 56(28), 10737–10743.

- Li, J., Xiao, G., Chen, C., Li, R. and Yan, D. 2013a. Superior dispersions of reduced graphene oxide synthesized by using gallic acid as a reductant and stabilizer. *J. Mater. Chem. A*, 1(4), 1481–1487.
- Li, Z.F., Zhang, H., Liu, Q., Sun, L., Stanciu, L. and Xie, J. 2013b. Fabrication of High-Surface-Area Graphene/Polyaniline Nanocomposites and Their Application in Supercapacitors. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 5(7), 2685–2691.
- Li, G., Li, Y., Peng, H. and Qin, Y. 2013c. Synthesis and electrochemical performances of dispersible polyaniline/sulfonated graphene composite nanosheets. *Synthetic Metals*, 184, 10–15.
- Li, W., Kuai, L., Qin, Q., Geng, B. 2013d. Ag–Au bimetallic nanostructures: co-reduction synthesis and their component-dependent performance for enzyme-free H_2O_2 sensing, *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 7111–7117.
- Li, L., Dou, Y., Wang, L., Luo, M. and Liang, J. 2014. One-step synthesis of high-quality N-doped graphene/ Fe_3O_4 hybrid nanocomposite and its improved supercapacitor performances. *RSC Adv.*, 4(49), 25658–25665.
- Li, F., Jiang, X., Zhao, J. and Zhang, S. 2015a. Graphene oxide: A promising nanomaterial for energy and environmental applications. *Nano Energy*, 16, 488–515.
- Li, H., Wen, J., Yu, R., Bai, C., Xu, Y., Liu, Z.H. and Sun, S. 2015b. Reduction degree and property study of graphene nanosheets prepared with different reducing agents and their applicability as a carrier of the $\text{Ru}(\text{phen})_3\text{Cl}_2$ luminescent sensor for DNA detection. *RSC Advances*, 5(34), 26856–26862.
- Li, L., Gao, P., Gai, S., He, F., Chen, Y., Zhang, M. and Yang, P. 2016. Ultra small and highly dispersed Fe_3O_4 nanoparticles anchored on reduced graphene for supercapacitor application. *Electrochimica Acta*, 190, 566–573.
- Li, Y. and Zheng, Y. 2018. Preparation and electrochemical properties of polyaniline/reduced graphene oxide composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 135(16), 46103.
- Liu, A., Li, C., Bai, H. and Shi, G. 2010. Electrochemical Deposition of Polypyrrole/Sulfonated Graphene Composite Films. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(51), 22783–22789.
- Liu, S., Guo, S., Sun, S. and You, X.Z. 2015. Dumbbell-like Au- Fe_3O_4 nanoparticles: a new nanostructure for supercapacitors. *Nanoscale*, 7(11), 4890–4893.
- Liu, Y.Z., Li, Y.F., Su, F.Y., Xie, L.J., Kong, Q.Q., Li, X.M. and Chen, C.M. 2016a. Easy one-step synthesis of N-doped graphene for supercapacitors. *Energy Storage Materials*, 2, 69–75.

- Liu, H., Li, T., Liu, Y., Qin, G., Wang, X. and Chen, T. 2016b. Glucose-Reduced Graphene Oxide with Excellent Biocompatibility and Photothermal Efficiency as well as Drug Loading. *Nanoscale Research Letters*, 11(1), 211.
- Liu, Z., Li, D., Li, Z., Liu, Z. and Zhang, Z. 2017a. Nitrogen-doped 3D reduced graphene oxide/polyaniline composite as active material for supercapacitor electrodes. *Applied Surface Science*. 422, 339-347.
- Liu, L., Wang, Y., Meng, Q., and Cao, B. 2017b. A novel hierarchical graphene/polyaniline hollow microsphere as electrode material for supercapacitor applications. *Journal of Materials Science*. 52 (13), 7969-7983.
- Liu, J., Wang, J., Xu, C., Jiang, H., Li, C., Zhang, L. and Shen, Z.X. 2018. Advanced Energy Storage Devices: Basic Principles, Analytical Methods, and Rational Materials Design. *Advanced Science*, 5(1), 1700322.
- Lukman, A. I., Gong, B., Marjo, C. E., Roessner, U., and Harris, A. T. (2011). Facile synthesis, stabilization, and anti-bacterial performance of discrete Ag nanoparticles using *Medicago sativa* seed exudates. *Journal of Colloid and Interface Science*, 353(2), 433–444.
- Luo, Z., Zhu, L., Zhang, H. and Tang, H. 2013a. Polyaniline uniformly coated on graphene oxide sheets as supercapacitor material with improved capacitive properties. *Materials Chemistry and Physics*, 139(2–3), 572–579.
- Luo, Z., Zhu, L., Huang, Y. and Tang, H. 2013b. Effects of graphene reduction degree on capacitive performances of graphene/PANI composites. *Synthetic Metals*, 175, 88–96.
- Luo, J., Zhong, W., Zou, Y., Xiong, C. and Yang, W. 2016. Preparation of morphology-controllable polyaniline and polyaniline/graphene hydrogels for high performance binder-free supercapacitor electrodes. *Journal of Power Sources*, 319, 73–81.
- Ma, L., Shen, X., Ji, Z., Zhu, G. and Zhou, H. 2014. Ag nanoparticles decorated MnO₂/reduced graphene oxide as advanced electrode materials for supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*, 252, 95–103.
- Ma, J., Guo, X., Yan, Y., Xue, H. and Pang, H. 2018. FeOx-Based Materials for Electrochemical Energy Storage. *Advanced Science*. 5(6) , 6, 1700986.
- MacDiarmid, A. G., 2001. Synthetic Metals: A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.* 40, 2581-2590.
- Maddinedi, S. B., Mandal, B. K., Vankayala, R., Kalluru, P., and Pamanji, S. R. (2015). Bioinspired reduced graphene oxide nanosheets using *Terminalia chebula* seeds extract. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 145, 117–124.

- Mallin, M. P., and Murphy, C. J. (2002). Solution-Phase Synthesis of Sub-10 nm Au–Ag Alloy Nanoparticles. *Nano Letters*, 2(11), 1235–1237.
- Manickam, S., Muthoosamy, K., Geetha Bai, R., Babangida Abubakar, I., Mudavasseril Sudheer, S., Hongngue, L., ... Ch, C. (2015). Exceedingly biocompatible and thin-layered reduced graphene oxide nanosheets using an eco-friendly mushroom extract strategy. *International Journal of Nanomedicine*, 1505.
- Meng, Q., Cai, K., Chen, Y. and Chen, L. 2017. Research progress on conducting polymer based supercapacitor electrode materials. *Nano Energy*, 36, 268–285.
- Misoon, O. and Seok, K. 2012. Effect of dodecyl benzene sulfonic acid on the preparation of polyaniline/activated carbon composites by in situ emulsion polymerization. *Electrochimica Acta*, 59, 196–201.
- Mitchell, E., De Souza, F., Gupta, R. K., Kahol, P. K., Kumar, D., Dong, L. and Gupta, B.K. 2015. Probing on the hydrothermally synthesized iron oxide nanoparticles for ultra-capacitor applications. *Powder Technology*, 272, 295–299.
- Moliton, A., Hiorn, R.C., 2004. Review of electronic and optical properties of semiconducting π -conjugated polymers: applications in optoelectronics. *Polymer International*, 53, 1397-1412.
- Molopo, K.M., Ndangili, P.M., Ajayi, R.F., Mbambisa, G., Mailu, S.M., Njomo, N., Masikini, M., Baker, P. and Iwuoha, E.I., 2012. Electronics of Conjugated Polymers (I): Polyaniline, *Int.J.Electrochem.Sci.* 7, 11859-11875.
- Mondal, S., Rana, U. and Malik, S. 2015. Facile Decoration of Polyaniline Fiber with Ag Nanoparticles for Recyclable SERS Substrate. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7(19), 10457–10465.
- Mondal, S., Rana, U. and Malik, S. 2017. Reduced Graphene Oxide/Fe₃O₄/Polyaniline Nanostructures as Electrode Materials for an All-Solid-State Hybrid Supercapacitor. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(14), 7573–7583.
- Montgomery, G.C. 1997. *Design and Analysis of Experiments*. John Wiley and Sons, 704, New York.
- Moon, H., Lee, H., Kwon, J., Suh, Y. D., Kim, D. K., Ha, I. and Ko, S.H. 2017. Ag/Au/Polypyrrole Core-shell Nanowire Network for Transparent, Stretchable and Flexible Supercapacitor in Wearable Energy Devices. *Scientific Reports*, 7(1), 41981.
- Mu, J., Chen, B., Guo, Z., Zhang, M., Zhang, Z., Zhang, P. and Liu, Y. 2011. Highly dispersed Fe₃O₄ nanosheets on one-dimensional carbon nanofibers: Synthesis, formation mechanism, and electrochemical performance as supercapacitor electrode materials. *Nanoscale*, 3(12), 5034-5040.

- Nabilah Azman, N. H., Lim, H. N. and Sulaiman, Y. 2016. Effect of electropolymerization potential on the preparation of PEDOT/graphene oxide hybrid material for supercapacitor application. *Electrochimica Acta*, 188, 785–792.
- Naderi, H. R., Norouzi, P., Ganjali, M.R. and Gholipour-Ranjbar, H. 2016. Synthesis of a novel magnetite/nitrogen-doped reduced graphene oxide nanocomposite as high performance supercapacitor. *Powder Technology*, 302, 298–308.
- Nithya, V.D., Arul, N.S. 2016. Progress and development of Fe₃O₄ electrodes of for supercapacitors, *J. Mater. Chem. A*, 4(28), 10767-10778.
- Niu, J., Shao, R., Liang, J., Dou, M., Li, Z., Huang, Y. and Wang, F. 2017. Biomass-derived mesopore-dominant porous carbons with large specific surface area and high defect density as high performance electrode materials for Li-ion batteries and supercapacitors. *Nano Energy*, 36, 322–330.
- Pandolfo, A.G. and Hollenkamp, A.F. 2006. Carbon properties and their role in supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 157, 11-27.
- Pang, L.Y., Lim, S., Chyuan, H. and Tong, W. 2016. Research progress on iron oxide-based magnetic materials: Synthesis techniques and photocatalytic applications, *Ceramics International*, 42(1), 9–34.
- Pawar, S.A., Patil, D.S. and Shin, J.C. 2017. Hexagonal sheets of Co₃O₄ and Co₃O₄-Ag for high-performance electrochemical supercapacitors. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 54, 162–173.
- Pei, S. and Cheng, H.-M. 2012. The reduction of graphene oxide. *Carbon*, 50(9), 3210–3228.
- Petit C., Repain V. (2012) Nucleation and Growth of Bimetallic Nanoparticles. In: Alloyeau D., Mottet C., Ricolleau C. (eds) *Nanoalloys*. Engineering Materials. Springer, London
- Pramanik, A., Maiti, S. and Mahanty, S. 2015. Reduced graphene oxide anchored Cu(OH) 2 as a high performance electrochemical supercapacitor. *Dalton Transactions*, 44(33), 14604–14612.
- Pumera, M. 2009. Electrochemistry of graphene: New Horizons for Sensing and Energy Storage. *The Chemical Record*, 9, 211-223.
- Qi, T., Jiang, J., Chen, H., Wan, H., Miao, L. and Zhang, L. 2013. Synergistic effect of Fe₃O₄/reduced graphene oxide nanocomposites for supercapacitors with good cycling life. *Electrochimica Acta*, 114, 674–680.

- Qiu, H., Han, X., Qiu, F. and Yang, J. 2016. Facile route to covalently-jointed graphene/polyaniline composite and its enhanced electrochemical performances for supercapacitors. *Applied Surface Science*, 376, 261–268.
- Raccichini, R., Varzi, A., Passerini, S., and Scrosati, B. 2015. The role of graphene for electrochemical energy storage. *Nature Materials*. 14 (3), 271-279
- Radhakrishnan, S., Rao, C.R.K. and Vijayan, M. 2011. Performance of conducting polyaniline-DBSA and polyaniline-DBSA/Fe₃O₄ composites as electrode materials for aqueous redox supercapacitors. *Journal of Applied Polymer Science*, 122(3), 1510–1518.
- Ramanathan, S., Elanthamilan, E., Obadiah, A., Durairaj, A., Merlin, J.P., Ramasundaram, S., and Vasanthkumar, S. 2017. Aloe vera (L.) Burm.f. extract reduced graphene oxide for supercapacitor application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(22), 16648–16657.
- Rao, C.N.R., Gopalakrishnan, K. and Govindaraj, A. 2014. Synthesis, properties and applications of graphene doped with boron, nitrogen and other elements. *Nano Today*, 9(3), 324–343.
- Ravindran, A., Chandran, P. and Khan, S.S. 2013. Biofunctionalized silver nanoparticles: Advances and prospects. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 105, 342–352.
- Raza, W., Ali, F., Raza, N., Luo, Y., Kim, K.H., Yang, J. and Kwon, E.E. 2018. Recent advancements in supercapacitor technology. *Nano Energy*, 52, 441–473.
- Sadhukhan, S., Ghosh, T. K., Rana, D., Roy, I., Bhattacharyya, A., Sarkar, G. and Chattopadhyay, D. 2016. Studies on synthesis of reduced graphene oxide (RGO) via green route and its electrical property. *Materials Research Bulletin*, 79, 41–51.
- Saha, U., Jaiswal, R. and Goswami, T. . 2016. A Facile Bulk Production of Processable Partially Reduced Graphene Oxide as Superior Supercapacitor Electrode Material. *Electrochimica Acta*, 196, 386–404.
- Salunkhe, R.R., Lee, Y.H., Chang, K.H., Li, J.M., Simon, P., Tang, J., Torad, N.L., Hu, C.C. and Yamauchi, Y. 2014. Nanoarchitected Graphene-Based Supercapacitors for Next-Generation Energy-Storage Applications. *Chemistry a European Journal*, 20, 1-16.
- Sen, I.K., Maity, K. and Islam, S.S. 2013. Green synthesis of gold nanoparticles using a glucan of an edible mushroom and study of catalytic activity, *Carbohydrate Polymers*, 91, 518-528.

- Shankar, S.S., Rai, A., Ahmad, A. and Sastry, M. 2004. Rapid synthesis of Au, Ag, and bimetallic Au core–Ag shell nanoparticles using Neem (*Azadirachta indica*) leaf broth. *Journal of Colloid and Interface Science*, 275(2), 496–502.
- Sharma, M., Mondal, D., Das, A. K. and Prasad, K. 2014. Production of partially reduced graphene oxide nanosheets using a seaweed sap. *RSC Adv.*, 4(110), 64583–64588.
- Sheny, D. S., Mathew, J. and Philip, D. 2011. Phytosynthesis of Au, Ag and Au–Ag bimetallic nanoparticles using aqueous extract and dried leaf of *Anacardium occidentale*. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 79(1), 254–262.
- Shi, W., Zhu, J., Sim, D. H., Tay, Y. Y., Lu, Z., Zhang, X. and Yan, Q. 2011. Achieving high specific charge capacitances in Fe₃O₄/reduced graphene oxide nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry*, 21(10), 3422.
- Shulga, Y. M., Baskakov, S. A., Abalyaeva, V.V., Efimov, O.N., Shulga, N.Y., Michtchenko, A. and Vasilets, V.N. 2013. Composite material for supercapacitors formed by polymerization of aniline in the presence of graphene oxide nanosheets. *Journal of Power Sources*, 224, 195–201.
- Sinan, N. ve Unur, E. 2016. Fe₃O₄/carbon nanocomposite: Investigation of capacitive & magnetic properties for supercapacitor applications. *Materials Chemistry and Physics*, 183, 571–579.
- Singh, R. K., Kumar, R. and Singh, D.P. 2016. Graphene oxide: strategies for synthesis, reduction and frontier applications. *RSC Advances*, 6(69), 64993–65011.
- Śliwak, A., Grzyb, B., Diez, N. and Gryglewicz, G. 2017. Nitrogen-doped reduced graphene oxide as electrode material for high rate supercapacitors. *Applied Surface Science*, 399, 265–271.
- Soldano, C., Mahmood, A. and Dujardin, E. 2010. Production, properties and potential of graphene. *Carbon*, 48, 2127–2150.
- Som, T. and Karmakar, B. 2009. Core-shell Au-Ag nanoparticles in dielectric nanocomposites with plasmon-enhanced fluorescence: A new paradigm in antimony glasses. *Nano Research*.
- Stankovich, S., Dikin, D. A., Piner, R.D., Kohlhaas, K. A., Kleinhammes, A., Jia, Y. and Ruoff, R.S. 2007. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 45(7), 1558–1565.
- Stoller, M. D., Park, S., Zhu, Y., An, J. and Ruoff, R.S. 2008. Graphene-Based Ultracapacitors. *Nano Letters*, 8(10), 3498–3502.

- Stoller, M.D., and Ruoff, R. S. 2010. Best practice methods for determining an electrode material's performance for ultracapacitors. *Energy and Environmental Science*, 3(9), 1294.
- Sudhakar, Y. N., Hemant, H., Nitinkumar, S. S., Poornesh, P. and Selvakumar, M. 2017. Green synthesis and electrochemical characterization of rGO–CuO nanocomposites for supercapacitor applications. *Ionics*, 23(5), 1267–1276.
- Sun, L., Wang, L., Tian, C., Tan, T., Xie, Y., Shi, K. and Fu, H. 2012. Nitrogen-doped graphene with high nitrogen level via a one-step hydrothermal reaction of graphene oxide with urea for superior capacitive energy storage. *RSC Advances*, 2(10), 4498.
- Suvith, V. S. and Philip, D. 2014. Catalytic degradation of methylene blue using biosynthesized gold and silver nanoparticles. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 118, 526-532.
- Sykam, N., Madhavi, V. and Rao, G.M. 2018. Rapid and efficient green reduction of graphene oxide for outstanding supercapacitors and dye adsorption applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 6(2), 3223-3232.
- Tamboli, M. S., Kulkarni, M. V., Patil, R. H., Gade, W.N., Navale, S. C. and Kale, B.B. 2012. Nanowires of silver–polyaniline nanocomposite synthesized via in situ polymerization and its novel functionality as an antibacterial agent. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 92, 35–41.
- Tan, Y., Zhang, Y., Kong, L., Kang, L. and Ran, F. 2017. Nano-Au@PANI core-shell nanoparticles via in-situ polymerization as electrode for supercapacitor. *Journal of Alloys and Compounds*, 722, 1–7.
- Tang, L., Yang, Z., Duan, F. and Chen, M. 2017. Fabrication of graphene sheets/polyaniline nanofibers composite for enhanced supercapacitor properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 520, 184–192.
- Thakur, S. and Karak, N. 2012. Green reduction of graphene oxide by aqueous phytoextracts. *Carbon*, 50(14), 5331–5339.
- Theophile, N. and Jeong, H.K. 2017. Electrochemical properties of poly(vinyl alcohol) and graphene oxide composite for supercapacitor applications. *Chemical Physics Letters*, 669, 125–129.
- Tian, J., Peng, D., Wu, X., Li, W., Deng, H. and Liu, S. 2017. Electrodeposition of Ag nanoparticles on conductive polyaniline/cellulose aerogels with increased synergistic effect for energy storage. *Carbohydrate Polymers*, 156, 19–25.

- Ullah, W., Anwar, A. W., Majeed, A., Sharif, A., Sharif, R., Khalid, P. and Khan, A. 2015. Cost-effective and facile development of Fe₃O₄ –reduced graphene oxide electrodes for supercapacitors. *Materials Technology*, 30(sup3), 144–149.
- Upadhyay, R. K., Soin, N., Bhattacharya, G., Saha, S., Barman, A. and Roy, S.S. 2015. Grape extract assisted green synthesis of reduced graphene oxide for water treatment application. *Materials Letters*, 160, 355–358.
- Venkateswarlu, S., Natesh Kumar, B., Prasad, C. H., Venkateswarlu, P. and Jyothi, N.V.V. 2014. Bio-inspired green synthesis of Fe₃O₄ spherical magnetic nanoparticles using *Syzygium cumini* seed extract. *Physica B: Condensed Matter*, 449, 67–71.
- Viswanathan, A., and Shetty, A. N. (2017). Facile in-situ single step chemical synthesis of reduced graphene oxide-copper oxide-polyaniline nanocomposite and its electrochemical performance for supercapacitor application. *Electrochimica Acta*, 257, 483–493.
- Wang, S.Y., Ho, K.C., Kuo, S.L. and Wu, N.L. 2006. Investigation on Capacitance Mechanisms of Fe₃O₄ Electrochemical Capacitors. *Journal of the Electrochemical Society*, 153(1), A75.
- Wang, Y., Shi, Z., Huang, Y., Ma, Y., Wang, C., Chen, M. and Chen, Y. 2009. Supercapacitor Devices Based on Graphene Materials. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(30), 13103–13107.
- Wang, D. and Li, Y. 2011. Bimetallic Nanocrystals: Liquid-Phase Synthesis and Catalytic Applications. *Advanced Materials*, 23(9), 1044–1060.
- Wang, H., Maiyalagan, T. and Wang, X. 2012. Review on Recent Progress in Nitrogen-Doped Graphene: Synthesis, Characterization, and Its Potential Applications. *ACS Catalysis*, 2(5), 781–794.
- Wang, J. 2012. Electrochemical biosensing based on noble metal nanoparticles, *Microchimica Acta*, 177(3-4), 245-270.
- Wang, X., Sun, G., Routh, P., Kim, D.H., Huang, W. and Chen, P. 2014a. Heteroatom-doped graphene materials: syntheses, properties and applications. *Chem. Soc. Rev.*, 43(20), 7067–7098.
- Wang, K., Li, L., Zhang, T. and Liu, Z. 2014b. Nitrogen-doped graphene for supercapacitor with long-term electrochemical stability. *Energy*, 70, 612–617.
- Wang, D., Min, Y., Yu, Y. and Peng, B. 2014c. A general approach for fabrication of nitrogen-doped graphene sheets and its application in supercapacitors. *Journal of Colloid and Interface Science*, 417, 270–277.

- Wang, Q., Jiao, L., Du, H., Wang, Y. and Yuan, H. 2014d. Fe₃O₄ nanoparticles grown on graphene as advanced electrode materials for supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 245, 101–106.
- Wang, W., Sun, S., Gu, S., Shen, H., Zhang, Q., Zhu, J. and Jiang, W. 2014e. One-pot fabrication and thermoelectric properties of Ag nanoparticles–polyaniline hybrid nanocomposites. *RSC Adv.*, 4(51), 26810–26816.
- Wang, Y., He, P., Zhao, X., Lei, W. and Dong, F. 2014f. Coal tar residues-based nanostructured activated carbon/Fe₃O₄ composite electrode materials for supercapacitors. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 18(3), 665–672.
- Wang, Q., Qiu, S., Wang, S., Shang, J., Zhao, R., Wu, X. and Wang, X. 2015a. Graphene oxide/polyaniline nanotube composites synthesized in alkaline aqueous solution. *Synthetic Metals*, 210, 314–322.
- Wang, J., Wu, Z., Hu, K., Chen, X. and Yin, H. 2015b. High conductivity graphene-like MoS₂/polyaniline nanocomposites and its application in supercapacitor. *Journal of Alloys and Compounds*, 619, 38–43.
- Wang, L., Wu, T., Du, S., Pei, M., Guo, W. and Wei, S. 2016. High performance supercapacitors based on ternary graphene/Au/polyaniline (PANI) hierarchical nanocomposites. *RSC Advances*, 6(2), 1004–1011.
- Wang, B., Qin, Y., Tan, W., Tao, Y. and Kong, Y. 2017. Smartly designed 3D N-doped mesoporous graphene for high-performance supercapacitor electrodes. *Electrochimica Acta*. 241, 1-9.
- Wei, D. and Liu, Y. 2010. Controllable Synthesis of Graphene and Its Applications. *Advanced Materials*, 22, 3225-3241.
- Wen, Z. Q., Li, M., Li, F., Zhu, S. J., Liu, X. Y., Zhang, Y.X. and He, S.X. 2016. Morphology-controlled MnO₂-graphene oxide-diatomaceous earth 3-dimensional (3D) composites for high-performance supercapacitors. *Dalton Transactions*, 45(3), 936–942.
- Wu, N.L., Wang, S.-Y., Han, C.-Y., Wu, D.-S. and Shiue, L.-R. 2003. Electrochemical capacitor of magnetite in aqueous electrolytes. *Journal of Power Sources*, 113(1), 173–178.
- Wu, Q., Xu, Y., Yao, Z., Liu, A. and Shi, G. 2010. Supercapacitors Based on Flexible Graphene/Polyaniline Nanofiber Composite Films. *ACS Nano*, 4(4), 1963–1970.
- Wu, B., Kuang, Y., Zhang, X. and Chen, J. 2011. Noble metal nanoparticles/carbon nanotubes nanohybrids: Synthesis and applications, *Nanotoday*, 6(1), 75-90.

- Xiong, P., Zhu, J., and Wang, X. 2015. Recent advances on multi-component hybrid nanostructures for electrochemical capacitors. *Journal of Power Sources*, 294, 31–50.
- Xiong, C., Li, T., Zhu, Y., Zhao, T., Dang, A., Li, H. and Khan, M. 2017. Two-step approach of fabrication of interconnected nanoporous 3D reduced graphene oxide-carbon nanotube-polyaniline hybrid as a binder-free supercapacitor electrode. *Journal of Alloys and Compounds*. 695, 1248-1259.
- Xu, Z., Gao, H. and Guoxin, H. 2011. Solution-based synthesis and characterization of a silver nanoparticle–graphene hybrid film. *Carbon*, 49(14), 4731–4738.
- Xu, C., Xu, B., Gu, Y., Xiong, Z., Sun, J. and Zhao, X.S. 2013. Graphene-based electrodes for electrochemical energy storage. *Energy and Environmental Science*, 6(5), 1388-1414.
- Xu, M., Heidmarsson, S., Olafsdottir, E. S., Buonfiglio, R., Kogej, T. and Omarsdottir, S. 2016. Secondary metabolites from cetrarioid lichens: Chemotaxonomy, biological activities and pharmaceutical potential. *Phytomedicine*, 23(5), 441–459.
- Xu, B., Zheng, M., Tang, H., Chen, Z., Chi, Y., Wang, L., Zhang, L., Chen, Y., Pang, H. 2019. Iron oxide-based nanomaterials for supercapacitors, *Nanotechnology*, 30, 204002.
- Yan, J., Fan, Z., Wei, T., Qian, W., Zhang, M. and Wei, F. 2010. Fast and reversible surface redox reaction of graphene–MnO₂ composites as supercapacitor electrodes. *Carbon*, 48(13), 3825–3833.
- Yan, J., Liu, J., Fan, Z., Wei, T. and Zhang, L. 2012. High-performance supercapacitor electrodes based on highly corrugated graphene sheets. *Carbon*, 50(6), 2179–2188.
- Yan, J., Wang, Q., Wei, T. and Fan, Z. 2013. Recent Advances in Design and Fabrication of Electrochemical Supercapacitors with High Energy Densities. *Advanced Energy Materials*, 2013, 1-41.
- Yan, F., Ding, J., Liu, Y., Wang, Z., Cai, Q. and Zhang, J. 2015. Fabrication of magnetic irregular hexagonal-Fe₃O₄ sheets/reduced graphene oxide composite for supercapacitors. *Synthetic Metals*, 209, 473–479.
- Yan, Y., Wang, T., Li, X., Pang, H., and Xue, H. 2017. Noble metal-based materials in high-performance supercapacitors. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 4(1), 33–51.
- Yaragalla, S., Rajendran, R., Jose, J., AlMaadeed, M. A., Kalarikkal, N. and Thomas, S. 2016. Preparation and characterization of green graphene using grape seed extract for bioapplications. *Materials Science and Engineering: C*, 65, 345–353.

- Yıldız, N., Ateş, Ç., Yılmaz, M., Demir, D., Yıldız, A. and Çalimli, A. 2014. Investigation of lichen based green synthesis of silver nanoparticles with response surface methodology. *Green Processing and Synthesis*, 3(4).
- Yu, G., Xie, X., Pan, L., Bao, Z. and Cui, Y. 2013. Hybrid nanostructured materials for high-performance electrochemical capacitors. *Nano Energy*, 2(2), 213–234.
- Yu, H., Ge, X., Bulin, C., Xing, R., Li, R., Xin, G. and Zhang, B. 2017. Facile fabrication and energy storage analysis of graphene/PANI paper electrodes for supercapacitor application. *Electrochimica Acta*. 253, 239–247.
- Yu, H., Xin, G., Ge, X., Bulin, C., Li, R., Xing, R., and Zhang, B. (2018). Porous graphene-polyaniline nanoarrays composite with enhanced interface bonding and electrochemical performance. *Composites Science and Technology*, 154, 76–84.
- Zeng, Y., Yu, M., Meng, Y., Fang, P., Lu, X. and Tong, Y. 2016. Iron-Based Supercapacitor Electrodes: Advances and Challenges. *Advanced Energy Materials*, 6(24), 1601053.
- Zhang, L. L. and Zhao, X.S. 2009. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chemical Society Reviews*, 38(9), 2520.
- Zhang, K., Zhang, L. L., Zhao, X. S. and Wu, J. 2010a. Graphene/polyaniline nanofiber composites as supercapacitor electrodes. *Chemistry of Materials*. 22(4), 1391–1401.
- Zhang, G., Kuang, Y., Liu, J., Cui, Y., Chen, J. and Zhou, H. 2010b. Fabrication of Ag/Au bimetallic nanoparticles by UPD-redox replacement: Application in the electrochemical reduction of benzyl chloride, *Electrochemistry Communications*, 12(9), 1233–1236.
- Zhang, H., Okuni, J. and Toshima, N. 2011. One-pot synthesis of Ag–Au bimetallic nanoparticles with Au shell and their high catalytic activity for aerobic glucose oxidation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 354(1), 131–138.
- Zhang, J. and Zhao X.S. 2012. On the Configuration of Supercapacitors for Maximizing Electrochemical Performance. *ChemSusChem*, 5, 818–841.
- Zhang, Y., Ding, H., Liu, Y., Pan, S., Luo, Y. and Li, G. 2012. Facile one-step synthesis of plasmonic/magnetic core/shell nanostructures and their multifunctionality. *Journal of Materials Chemistry*, 22(21), 10779.
- Zhang, G., Du, M., Li, Q., Li, X., Huang, J., Jiang, X. and Sun, D. 2013. Green synthesis of Au–Ag alloy nanoparticles using *Cacumen platycladi* extract. *RSC Adv.*, 3(6), 1878–1884.

- Zhang, W., Zhang, Y., Tian, Y., Yang, Z., Xiao, Q., Guo, X. and Sun, K. 2014a. Insight into the capacitive properties of reduced graphene oxide. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 6(4), 2248-2254.
- Zhang, H., Kuila, T., Kim, N. H., Yu, D. S. and Lee, J. H. 2014b. Simultaneous reduction, exfoliation, and nitrogen doping of graphene oxide via a hydrothermal reaction for energy storage electrode materials. *Carbon*, 69, 66–78.
- Zhang, Y., Si, L., Zhou, B., Zhao, B., Zhu, Y., Zhu, L. and Jiang, X. 2016. Synthesis of novel graphene oxide/pristine graphene/polyaniline ternary composites and application to supercapacitor. *Chemical Engineering Journal*. 288, 689 – 700.
- Zhang, X., Wang, J., Liu, J., Wu, J., Chen, H. and Bi, H. 2017a. Design and preparation of a ternary composite of graphene oxide/carbon dots/polypyrrole for supercapacitor application: Importance and unique role of carbon dots. *Carbon*, 115, 134–146.
- Zhang, S., Gao, H., Huang, M. and Zhou, J. 2017b. One-step hydrothermal synthesis of nitrogen doping graphene based cobalt oxide and its supercapacitive properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 705, 801–805.
- Zhao, B., Liu, P., Jiang, Y., Pan, D., Tao, H., Song, J. and Xu, W. 2012. Supercapacitor performances of thermally reduced graphene oxide. *Journal of Power Sources*, 198, 423–427.
- Zhao, X., Grätz, O. and Pionteck, J. 2018. Effect of dopant and oxidant on the electrochemical properties of polyaniline/graphite nanoplate composites. *Polymer International*.
- Zhao, X., E, J., Wu, G., Deng, Y., Han, D., Zhang, B. and Zhang, Z. 2019. A review of studies using graphenes in energy conversion, energy storage and heat transfer development. *Energy Conversion and Management*, 184, 581–599.
- Zheng, D., Hu, C., Gan, T., Dang, X. and Hu, S. 2010. Preparation and application of a novel vanillin sensor based on biosynthesis of Au–Ag alloy nanoparticles, *Sensors and Actuators B: Chemicals*, 148(1), 247-252.
- Zhou, J., Lian, J., Hou, L., Zhang, J., Gou, H., Xia, M., and Gao, F. (2015). Ultrahigh volumetric capacitance and cyclic stability of fluorine and nitrogen co-doped carbon microspheres. *Nature Communications*, 6(1), 8503.
- Zhu, C., Guo, S., Fang, Y., and Dong, S. 2010. Reducing Sugar: New Functional Molecules for the Green Synthesis of Graphene Nanosheets. *ACS Nano*, 4(4), 2429–2437.
- Zhu, J., Kong, L., Shen, X., Chen, Q., Ji, Z., Wang, J. and Zhu, G. 2018. Three-dimensional N-doped graphene/polyaniline composite foam for high performance supercapacitors. *Applied Surface Science*, 428, 348–355.

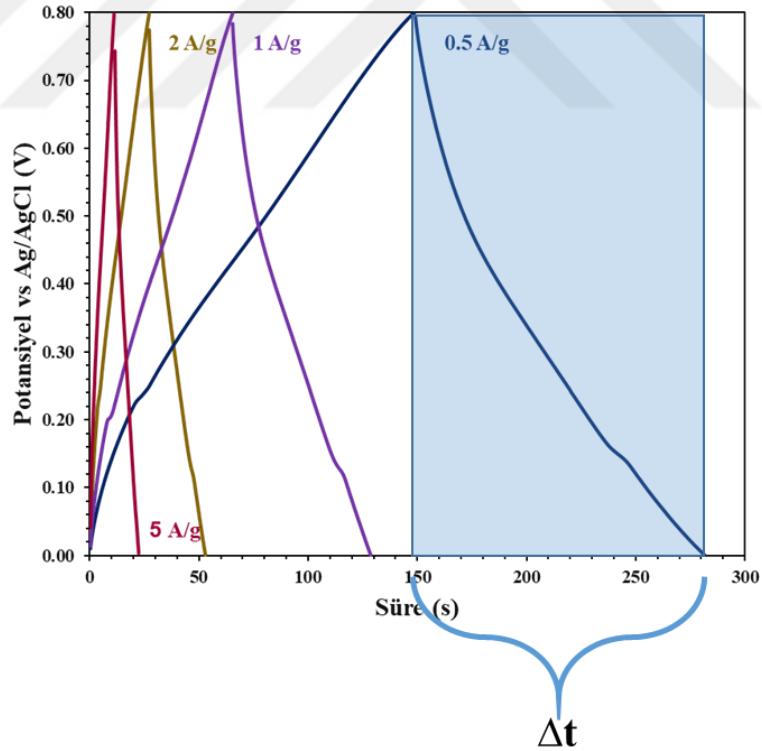
EK 1 GŞD Analizi Yoluyla Kapasitansın Hesaplanması

GŞD ölçümü, eşitlik 4.2 kullanılarak elektrotların spesifik kapasitanslarının hesaplanması için uygulanmıştır (Li vd. 2016).

$$C = \frac{I\Delta t}{\Delta Vm} \quad (4.2)$$

Denklemde m, elektrot yüzeyindeki toplam elektroaktif maddenin kütlesi (g), I uygulanan sabit akım (I), ΔV deşarj sırasında IR drop sonrası potansiyel fark ve Δt deşarj süresidir (s).

Örneğin GAg33Au67 örneği için 0.5 A/g akım yoğunluğu değerinde, 0.8 V – 0 V potansiyel aralığında deşarj süresi, ihmal edilecek kadar küçük IR drop değeri için 132.6 s olarak belirlenmiştir.



Elde edilen veriler eşitlik 4.2’de yerine konursa;

$$C = \frac{0.5 \times 132.6}{0.8} = 82.9 \text{ F/g elde edilir.}$$

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Zafer ÇIPLAK

Doğum Yeri : Ankara

Doğum Tarihi : 02.11.1986

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Kırkkonaklar Anadolu Lisesi (2000 – 2004)

Lisans : Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü (2005 – 2010)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı (Eylül 2010 – Temmuz 2013)

Doktora : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı (Eylül 2013 – Ocak 2020)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar

Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi (2013 - 2019)

Yayınlar (SCI)

Çıplak, Z., Yıldız, N. ve Çalıklı A. 2015. Investigation of Graphene Ag Nanocomposites Synthesis Parameters for Two Different Synthesis Methods. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 23(4), 361-370.

Çıplak, Z., ve Yıldız N. 2018. A parametric study for the synthesis of graphene–AgAu nanocomposites: performances as electrode material. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 29(12), 10411-10426.

Çıplak Z., Gökalep, C., Getiren B., Yıldız, A. ve Yıldız, N. 2018. Catalytic performance of Ag, Au and Ag-Au nanoparticles synthesized by lichen extract. Green Process Synth. 7(5), 433-440.

Çıplak Z., ve Yıldız N. 2018. The Effect of Ag Loading on Supercapacitor Performance of Graphene Based Nanocomposites. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 27(1), 65-76.

Soysal, F., **Çıplak, Z.**, Getiren, B., Gökalp, C. ve Yıldız, N. 2019. Synthesis of GO-Fe₃O₄-PANI nanocomposite with excellent NIR absorption property. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 578 (2019) 123623.

Çıplak, Z. ve Yıldız, N. 2019. Polyaniline-Au nanocomposite as electrode material for supercapacitor applications. Synthetic Metals. 256 (2019) 116150.

Ulusal Kongre Sunum

Çıplak, Z., Yıldız N. ve Çalıklı A. 2012. Grafen Gümüş Nanokompozitinin Sentezi ve Karakterizasyonu. 10. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK-10). 3-6 Eylül, İstanbul, Türkiye.

Çıplak Z., Yıldız, N., ve Çalıklı, A. 2013. Synthesis of Graphene AgNPs Nanocomposite by a Sequential Reducing Method. 9. Ulusal Nanobilim ve Nanoteknoloji Konferansı (NanoTR-9). 24-28 June, Erzurum, Turkey.

Eraslan, S., Atila Dinçer, C., **Çıplak, Z.** ve Çalıklı, A. 2014. Süperkritik Karbondioksit Ortamında SK CO₂ Ortamında Grafen Sentezi. 11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK-11). 2-5 Eylül, Eskişehir, Türkiye.

Çıplak Z., Yıldız N., ve Çalıklı A. 2014. Grafen Temelli Polianilin Gümüş Nanokompozitlerinin Sentez ve Karakterizasyonu. 11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK-11). 2-5 Eylül, Eskişehir, Türkiye.

Çıplak Z., Yıldız N., Çalıklı A. (2015). Green Synthesis of Graphene AgAu NPs Nanocomposite by a Simultaneous Reducing Method. 11. Ulusal Nanobilim ve Nanoteknoloji Konferansı (NanoTR-11). 22-25 June, Ankara, Turkey.

Uluslararası Kongre Sunum

Çıplak, Z., Yıldız, N., Çöçü, G. ve Türköz, S. 2016. The Effect of Synthesis Parameters on Graphene AgAu Nanocomposites. 12th Nanoscience and Nanotechnology Conference (NanoTR-12). 3-5 June, Kocaeli, Turkey.

Çıplak, Z., Yıldız, N., Çöçü, G., ve Türköz S. 2016. Synthesis and Characterization of PANI Au Composites via a Different Approach. 12th Nanoscience and Nanotechnology Conference (NanoTR-12). 3-5 June, Kocaeli, Turkey.

Getiren, B., Gökalp, C., Yıldız, A., **Çıplak, Z.**, Atila Dinçer, C. ve Yıldız, N. (2016). Investigation of Catalytic Performance of AuNPs Synthesized by

Lichen Extract. International Congress on Natural and Engineering Sciences. 1-5 September, Skopje, Macedonia.

Coşkun, G., **Çıplak, Z.**, Yıldız, N., ve Mehmetoğlu, Ü. 2017. Immobilization of Lipase Enzyme on Nanosized Materials and Investigation of the Enzymatic Activity. 22. Uluslararası Biyomedikal Bilim ve Teknoloji Sempozyumu (Biomed 2017). 12-14 May, Ankara, Turkey.

Çıplak, Z., Atila Dinçer, C., Yıldız, N. ve Yıldız A. 2017. Optimization of Capacitance Performance of Graphene Based Nanocomposites by Response Surface Method (RSM). 3rd International Conference on Science, Ecology and Technology (ICONSETE 2017). 14-16 August, Rome-Italy.

Çıplak, Z. ve Yıldız N. 2017. Green Synthesis of Graphene-Ag Nanocomposite for Supercapacitor Application. 3rd International Conference On Science, Ecology And Technology (ICONSETE 2017). 14-16 August, Rome-Italy.

Çıplak Z., Yıldız, N., ve Yıldız, A. 2017. Preparation of rGO Based Containing Monometallic (Ag or Au) and Bimetallic (AgAu) Nanoparticles Nanocomposite with a Green Approach. 3rd International Conference on Science, Ecology And Technology (ICONSETE 2017). 14-16 August, Rome, Italy.

Çıplak, Z. ve Yıldız N. 2018. Supercapacitor Application of Binary Polyaniline-Au Nanocomposite. International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences. 26-27 April, Ankara, Turkey.

Çıplak, Z., Gökcalp, C., Getiren, B., Yıldız, N., Türköz, S. ve Çöçü G. 2017. Catalytic Activity of Reduced Graphene Oxide-Ag-Fe₃O₄ Nanocomposite. International Congress on Chemistry and Materials Science (ANCON 2017). 5-7 October, Ankara, Turkey.

Çöçü, G., **Çıplak, Z.**, Türköz, S., Yıldız, N. ve Atila Dinçer, C. 2017. High Performance Supercapacitor Based on rGO-Fe₃O₄/PANI Nanocomposite. International Congress on Chemistry and Materials Science (ANCON 2017). 5-7 October, Ankara, Turkey.

Türköz, S., Yıldız, N., **Çıplak Z.**, Çöçü, G. ve Atila Dinçer, C. 2017. Investigation of Fe₃O₄/rGO Nanocomposite Performance for Supercapacitor Application. International Congress on Chemistry and Materials Science (ANCON 2017). 5-7 October, Ankara, Turkey.

- Çıplak, Z.** ve Yıldız, N. 2018. Graphene-AgAu-PANI Nanocomposite for Supercapacitor Application. IV. International Ege Composite Materials Symposium (KOMPEGE). 6-8 September, İzmir, Turkey.
- Çıplak, Z.**, Atila Dinçer, C., Gökalp, C., Getiren, B., ve Yıldız, N. 2018. Graphene Oxide-Fe₃O₄-Polypyrrole Ternary Nanocomposite for Usnic Acid Loading and Release. Iv. International Ege Composite Materials Symposium (KOMPEGE). 6-8 September, İzmir, Turkey.
- Getiren B., **Çıplak Z.**, Gökalp, C., ve Yıldız, N. 2018. Synthesis and Characterization of GO-Fe₃O₄-PPy Photothermal Performance. IV. International Ege Composite Materials Symposium (KOMPEGE). 6-8 September, İzmir, Turkey.
- Soysal, F., **Çıplak, Z.**, ve Yıldız, N. 2018. Photothermal Properties of Reduced Graphene Oxide-Fe₃O₄-Polyaniline Nanocomposite. IV. International Ege Composite Materials Symposium (KOMPEGE). 6-8 September, İzmir, Turkey.
- Gökalp, C., **Çıplak. Z.**, Getiren, B., Yıldız A. ve Yıldız N. 2018. Catalytic Activity Of Reduced Graphene Oxide Based Bimetallic Nanocomposites. IV. International Ege Composite Materials Symposium (KOMPEGE). 6-8 September, İzmir, Turkey.
- Getiren, B., **Çıplak, Z.**, Gökalp, C., Yıldız, A. ve Yıldız, N. 2018. Green Synthesis and Catalytic Activity of Graphene-Cu-Ag Nanocomposite. IV. International Ege Composite Materials Symposium (KOMPEGE). 6-8 September, İzmir, Turkey.
- Soysal, F., **Çıplak, Z.** ve Yıldız, N. 2018. Catalytic Activity of Nitrogen Doped Reduced Graphene Oxide Decorated with Silver Nanoparticles. IV. International Ege Composite Materials Symposium (KOMPEGE). 6-8 September, İzmir, Turkey.
- Gökalp, C., **Çıplak, Z.**, Getiren, B. ve Yıldız N. 2018. Synthesis and Characterization of Graphene Quantum Dots. IV. International Ege Composite Materials Symposium (KOMPEGE). 6-8 September, İzmir, Turkey.