



**ALTIN NANOPARTİKÜL/KARBON NANOKOMPOZİT
YAPILARIN SENTEZİ VE KAPASİTÖR
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Necmiye BAHAR

Danışman: Prof. Dr. Duygu EKİNCİ

Doktora Tezi

Kimya Ana Bilim Dalı

2020

(Her hakkı saklıdır.)

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI

**ALTIN NANOPARTİKÜL/KARBON NANOKOMPOZİT YAPILARIN SENTEZİ VE
KAPASİTÖR ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

(Synthesis of Gold Nanoparticle/Carbon Nanocomposite Structures and Investigation of their
Capacitor Properties)

DOKTORA TEZİ

Necmiye BAHAR

Danışman: Prof. Dr. Duygu EKİNCİ

Erzurum
Ağustos, 2020

KABUL VE ONAY TUTANAĞI

Necmiye BAHAR tarafından hazırlanan “Altın Nanopartikül/Karbon Nanokompozit Yapıların Sentezi ve Kapasitör Özelliklerinin Araştırılması” başlıklı çalışması 10 / 08 / 2020 tarihinde yapılan tez savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya Bilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı:	Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ <i>Çukurova Üniversitesi</i>	
Danışman:	Prof. Dr. Duygu EKİNCİ <i>Atatürk Üniversitesi</i>	
Jüri Üyesi:	Prof. Dr. Şakir AYDOĞAN <i>Atatürk Üniversitesi</i>	
Jüri Üyesi:	Prof. Dr. Songül DUMAN <i>Erzurum Teknik Üniversitesi</i>	
Jüri Üyesi:	Prof. Dr. Murat ALANYALIOĞLU <i>Atatürk Üniversitesi</i>	

Enstitü Yönetim Kurulunun
.../.../... tarih ve sayılı
kararı.

Bu tezin Atatürk Üniversitesi Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili maddelerinde belirtilen şartları yerine getirdiğini onaylarım.

Prof. Dr. Mehmet KARAKAN
Enstitü Müdürü

Bu çalışma BAP projeleri kapsamında desteklenmiştir.
Proje No: FHD-2019-6906

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildiriş, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Doktora Tezi olarak Prof. Dr. Duygu EKİNCİ danışmanlığında sunulan “Altın Nanopartikül/Karbon Nanokompozit Yapıların Sentezi ve Kapasitör Özelliklerinin Araştırılması” başlıklı çalışmanın tarafımızdan bilimsel etik ilkelere uyularak yazıldığını, yararlanılan eserlerin kaynakçada gösterildiğini, Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından belirlenmiş olan Turnitin Programı benzerlik oranlarının aşılmadığını ve aşağıdaki oranlarda olduğunu beyan ederiz.

Tez Bölümleri	Tezin Benzerlik Oranı (%)	Maksimum Oran (%)
Giriş	5	30
Kuramsal Temeller	3	30
Materyal ve Yöntem	14	35
Bulgular ve Tartışma	9	20
Tezin Geneli	8	25

Not: Yedi kelimeye kadar benzerlikler ile Başlık, Kaynakça, İçindekiler, Teşekkür, Dizin ve Ekler kısımları tarama dışı bırakılabilir. Yukarıdaki azami benzerlik oranları yanında tek bir kaynaktan olan benzerlik oranlarının %5'den büyük olmaması gerekir.

Beyan edilen bilgilerin doğru olduğunu, aksi halde doğacak hukuki sorumlulukları kabul ve beyan ederiz.

Tez Yazarı (Öğrenci)	Tez Danışmanı
Necmiye BAHAR	Prof. Dr. Duygu EKİNCİ
31.8.2020	31.8.2020
İmza:	İmza:

* Tez ile ilgili YÖKTEZ'de yayınlamasına ilişkin bir engelleme var ise aşağıdaki alanı doldurunuz.

☐ Tezle ilgili patent başvurusu yapılması / patent alma sürecinin devam etmesi sebebiyle Enstitü Yönetim Kurulunun/....../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 2 (iki) yıl süreyle engellenmiştir.

☐ Enstitü Yönetim Kurulunun/....../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 6 (altı) ay süreyle engellenmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu tez konusunun belirlenmesinde ve çalışmaların yürütülmesi sırasında her türlü bilgi ve desteğini esirgemeyen çok değerli tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Duygu EKİNCİ'ye sonsuz teşekkür ederek saygılarımı sunarım.

Tez İzleme Komitesinde bulunan değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Şakir AYDOĞAN ve Sayın Prof. Dr. Murat ALANYALIOĞLU'na katkılarından dolayı teşekkür ederim.

FHD-2019-6906 numaralı BAP projesi ile çalışmamızı destekleyen Atatürk Üniversitesi'ne teşekkür ederim.

Çalışmalarımı yürüttüğüm Analitik kimya laboratuvarı imkânlarından faydalanmamı sağlayan Sayın Prof. Dr. Ümit DEMİR hocama ilgi ve yardımlarından dolayı teşekkür ederim. Çalışmalarım sırasında güleryüzünü ve desteğini esirgemeyen Sayın Dr. Öğr. Üyesi Kader DAĞCI KIRANŞAN'a teşekkür ederim. Ayrıca laboratuvardaki oryantasyonuma katkıda bulunan Dr. Züleyha KUDAŞ'a teşekkür ederim.

Tez çalışmasının belirli bir kısmını yürüttüğüm Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarı ve konuksever personellerine teşekkür ederim.

Bu tez çalışması sırasında hep yanımda olan babam Hasan ÇİÇEK'e teşekkür ederim. Bu tezi, bana her konuda desteklerini esirgemeyerek ilerlememi sağlayan, yokluğumda çocuklarıma benden daha iyi bakan canım annem Berrin ÇİÇEK'e ve çocuklarım Ali Tınaz BAHAR ve Ahmet BAHAR'a hediye ediyorum. Ayrıca gösterdiği ilgi ve desteğinden dolayı eşim Bilge BAHAR'a teşekkür ederim.

Necmiye BAHAR

ÖZET

DOKTORA TEZİ

ALTIN NANOPARTİKÜL/KARBON NANOKOMPOZİT YAPILARIN SENTEZİ VE KAPASİTÖR ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Necmiye BAHAR

Danışman: Prof. Dr. Duygu EKİNCİ

Amaç: Bu tez çalışması kapsamında, boşluklu poröz altın nanopartiküller (HPAuNPs) ile çeşitli karbon materyallerinin kompozitleri sentezlenerek süperkapasitörlerde hem anot hem de katot elektrot malzemesi olarak elektrokimyasal performanslarının incelenmesi amaçlanmıştır.

Yöntem: İlk olarak HPAuNP'ler sulu faz sentez metodu ile hazırlanmış; HPAuNP'lerin boyut kontrolü, indirgeyici ajan olarak kullanılan hidrokinon konsantrasyonlarının değiştirilmesi ile sağlanmıştır. Daha sonra, HPAuNP'ler ile kapasitif davranışları incelenecek olan karbon esaslı elektrot materyallerinden grafen oksit (GO), indirgenmiş grafen oksit (RGO), fonksiyonel karbon nanotüp (CNT-Ox), grafen-C₆₀ hibrit ve fulleren (C₆₀) gibi farklı karbon materyallerinin kompozitleri oluşturulmuştur. Son aşamada ise, bu kompozitlerin homojenize edilerek camı karbon elektrot (GCE) üzerine damlatılması ile HPAuNPs/RGO/GC, HPAuNPs/GO/GC, HPAuNPs/CNT-Ox/GC, HPAuNPs/grafen-C₆₀/GC ve RGO/C₆₀/HPAuNPs-225/GC elektrotları hazırlanmıştır. Hazırlanan bu elektrot materyallerinin karakterizasyonu için, taramalı elektron mikroskopisi (SEM), X-ışını difraksiyon (XRD), Raman spektroskopisi, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) teknikleri kullanılmış olup; bu elektrotların kapasitif performansları, dönüşümlü voltametri (CV), galvanostatik şarj-deşarj (GCD) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) teknikleri ile araştırılmıştır. Çalışmalar, Ag/AgCl/KCl (3,0 M) referans elektrota karşı 1 M Na₂SO₄ sulu çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir.

Bulgular: Bu elektrotlar birbiri ile kıyaslandığında; HPAuNPs/RGO/GC elektrotunun, 20 mV s⁻¹ tarama hızında en yüksek kapasitif performansa (107-325 F g⁻¹) sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, HPAuNPs'in parçacık boyutunun elektrotların elektrokimyasal performansı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu saptanmıştır. Daha da ötesi, HPAuNPs/RGO/GC elektrotunun stabilite testlerinde, kompozitin süperkapasitörler için uzun ömürlü bir elektrot malzemesi olduğu gözlenmiştir.

Sonuç: Bu çalışmayla, içi boş gözenekli altın nanopartiküllerle kompozitleri oluşturulan karbon esaslı elektrotların, süperkapasitörler için; klasik altın nanopartiküller ve grafen bazlı yapılardan daha iyi bir elektrot malzemesi olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Boşluklu poröz altın nanopartikül, grafen oksit, indirgenmiş grafen oksit karbon nanotüp, fulleren, süperkapasitör

Ağustos 2020, 154 sayfa

ABSTRACT

DOCTORAL DISSERTATION

SYNTHESIS OF GOLD NANOPARTICLE/CARBON NANOCOMPOSITE STRUCTURES AND INVESTIGATION OF CAPACITOR PROPERTIES

Necmiye BAHAR

Supervisor: Prof. Dr. Duygu EKİNCİ

Purpose: This thesis aimed to investigate the electrochemical performance of supercapacitors as both anode and cathode electrode materials by synthesizing hollow porous gold nanoparticles (HPAuNPs) with composites of the various carbon materials.

Method: HPAuNPs were prepared by aqueous phase synthesis method; size control of HPAuNPs was achieved by changing hydroquinone concentrations used as agent. Composites of different carbon materials such as graphene oxide (GO), reduced graphene oxide (RGO), functional carbon nanotube (CNT-Ox), graphene-C₆₀ hybrid and fulleren (C₆₀) were created with HPAuNPs. These composites were homogenized and dropped onto glassy carbon electrode (GCE); thus, HPAuNPs/RGO/GC, HPAuNPs/GO/GC, HPAuNPs/CNT-Ox/GC, HPAuNPs/graphene-C₆₀/GC and RGO/C₆₀/HPAuNPs-225/GC electrodes were prepared. Electrode materials were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) techniques, and capacitive performances of these electrodes were investigated by cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge-discharge (GCD) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques. The studies were carried out in 1 M Na₂SO₄ aqueous solution against reference electrode with Ag/AgCl/KCl (3,0 M).

Findings: When these electrodes were compared with each other; the HPAuNPs/RGO/GC electrode was the highest capacitive performance (107-325 F g⁻¹) at a scanning rate of 20 mV s⁻¹. Also, the particle size of HPAuNPs was effective had on the electrochemical performance of the electrodes. Furthermore, stability tests of the HPAuNPs/RGO/GC electrode showed that the composite was a long lived electrode material for supercapacitors.

Results: This study indicated that carbon-based electrodes formed composites with hollow porous gold nanoparticles were better electrode materials than classical gold nanoparticles and graphene-based structures for supercapacitors.

Keywords: Hollow porous gold nanoparticle, graphene oxide, reduced graphene oxide, carbon nanotube, fulleren, supercapacitors

August 2020, 154 pages

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI.....	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xvi
GİRİŞ.....	1
Enerji Depolama.....	1
Doğrudan Elektrik Enerjisi Depolama Aygıtları.....	2
Kapasitörler	2
Karbon Yapılı Elektrot Materyalleri	9
Grafen.....	10
Grafen Oksit (GO).....	12
Karbon nanotüp (CNT)	13
Fulleren (C ₆₀)	16
Kompozit Malzemeler.....	17
Altın Nanopartiküller (AuNPs).....	18
Tezin Kapsamı	21
KURAMSAL TEMELLER.....	23
Grafen ve Grafen/AuNPs Temelli Elektrot Materyalleri ve Uygulamaları	23
GO ve GO/AuNPs Temelli Elektrot Materyalleri ve Uygulamaları	36
CNT ve CNT/AuNPs Temelli Elektrot Materyalleri ve Uygulamaları	40
Fulleren Temelli Elektrot Materyalleri ve Uygulamaları.....	50
HPAuNPs'in Kullanımı	54
MATERYAL ve YÖNTEM	57
Materyaller	57
Kullanılan kimyasallar	57
Karbon materyaller ve HPAuNPs sentezi	57
Elektrokimyasal hücreler	60
Elektrotlar.....	60

Karbon materyal/HPAuNPs nanokompozit çalışma elektrotlarının hazırlanması.....	63
Elektrokimyasal analizör (Potansiyostat).....	63
Çözücü ve elektrolit	64
Yöntemler.....	64
Elektrokimyasal yöntemler	64
Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS)	67
Ultraviyole-görünür bölge (UV-visible) absorpsiyon spektroskopisi.....	69
Raman spektroskopisi	69
Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	71
X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS).....	72
X-Işını kırınımı yöntemi (XRD)	74
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	75
HPAuNPs'in Sentezi ve Karakterizasyonu	75
HPAuNPs/RGO Nanokompozitlerin Sentezi ve Karakterizasyonları	81
HPAuNPs-225/RGO Nanokompozitlerin Elektrokimyasal Karakterizasyonları	83
GO ve HPAuNPs-225/GO Sentezi ve Kapasitör Davranışlarının İncelenmesi	93
GO ve HPAuNPs-225/GO'nun morfolojik ve yapısal karakterizasyonları	93
GO/GC ve HPAuNPs-225/GO/GC elektrotların elektrokimyasal karakterizasyonları ..	96
CNT-Ox ile HPAuNPs-225/CNT-Ox Sentezi ve Kapasitör Davranışlarının İncelenmesi	104
CNT-Ox ve HPAuNPs-225/CNT-Ox nanokompozitinin morfolojik ve yapısal karakterizasyonları	104
HPAuNPs-225/CNT-Ox Nanokompozitinin Elektrokimyasal Karakterizasyonu	107
Grafen-C ₆₀ Hibriti ile HPAuNPs-225/Grafen-C ₆₀ Sentezi ve Kapasitör Davranışlarının İncelenmesi.....	116
RGO/C ₆₀ /HPAuNPs-225/GC tabakalı elektrotunun elektrokimyasal karakterizasyonu	118
SONUÇLAR ve ÖNERİLER	122
KAYNAKLAR.....	124
ÖZGEÇMİŞ.....	134

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. Grafen sentez yöntemleri.....	11
Tablo 2. Spesifik kapasitansın frekansa göre değişimi (Niu <i>et al.</i> 1997)	42
Tablo 3. HPAuNPs-225 nanopartiküllerinin Ag 3d ve Au 4f bölgelerine ait XPS analiz parametreleri	80
Tablo 4. AuNP/grafen-temelli nanopartiküllerin spesifik kapasitans değerlerinin kıyaslanması.....	91
Tablo 5. EIS ölçümlerine dayanarak hesaplanan devre elemanlarına ilişkin değerler	93
Tablo 6. Karbon elektrot materyallerinin kapasitör davranışlarının literatürdeki diğer çalışmalarla kıyaslanması	123



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Enerji depolama teknolojileri ve cihazları	2
Şekil 2. Kapasitörlerin sınıflandırılması.....	4
Şekil 3. Gözenekli elektrotlu elektrokimyasal çift katmanlı ultrakapasitör (aktif karbon)	6
Şekil 4. (a) Helmholtz'un EDLC modeli (1857), (b) Gouy ve Chapman model (1910) ve (c) Stern model (1924)	7
Şekil 5. Elektrokimyasal kapasitörler için karbon nanomateryaller	9
Şekil 6. Grafenin dalgalı yapısı	10
Şekil 7. Hummers metodu ile GO ve RGO sentezi.....	11
Şekil 8. CNT'lerin ϕ açılarına göre sınıflandırılması: (a) zig-zag CNT, (b) Koltuk CNT.....	14
Şekil 9. Fulleren (C_{60}) yapısı.....	16
Şekil 10. Nanopartiküllerin elektriksel alan ile etkileşimi	18
Şekil 11. AuNPs'in partikül boyutuna bağlı olarak (a) dalga boyu ve (b) rengindeki değişim	19
Şekil 12. Boşluklu altın nanopartiküllerin a) TEM görüntüsü b) SEM görüntüsü	21
Şekil 13. HPAuNPs'in sentezinin şematik gösterimi.....	22
Şekil 14. Tez çalışması kapsamında kullanılan elektrot malzemeleri.....	22
Şekil 15. Grafen elektrotun elektrokimyasal performansı: (a) RMGO filminin farklı tarama hızlarındaki CV eğrisi, (b) G filminin farklı tarama hızlarında alınan CV eğrisi, (c) RMGO filminin 176 mA g^{-1} akım yoğunluğunda alınan GCD eğrisi, (d) RMG filminin 1500 çevrim üzerinde alınan şarj-deşarj ömrü	24
Şekil 16. ERGO elektrotun elektrokimyasal performansı: (A) Sabit akım şarj-deşarj eğrisi, (B) CV voltamogramı, (C) GCD eğrisi, (D) Çevrim sayısı spesifik kapasitans ilişkisi.....	25
Şekil 17. Sandviç SGNF/AuNP nanokompozit elektrotun farklı tarama hızlarında kaydedilen voltamogramları	26
Şekil 18. A) Farklı elektrotların CV'si; (a) ERGO, (b) GC ve (c) GO elektrotları. B) ERGO'nun 5 ile 500 mV s^{-1} arasında farklı tarama hızlarında spesifik kapasitans değişimi	28
Şekil 19. A) Farklı akım yoğunluklarında $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ içerisinde ERGO temelli elektrotun GCD eğrisi, B) ERGO elektrotun 0 ile $0,8 \text{ V}$ potansiyel aralığında $0,2 \text{ mA cm}^{-2}$ akım yoğunluğunda çevrim sayısı ile spesifik kapasitansdaki değişimi	28
Şekil 20. GO, RGO, N-G nanokompozit elektrotların; A) tarama hızı-spesifik kapasitans değişimi, B) akım yoğunluğu-spesifik kapasitans değişimi.....	29

Şekil 21. (A) RGO ve (B) RGO-AuNP nanokompozitin SEM görüntüleri. (C) RGO-AuNP nanokompozitin EDX spektrumu	31
Şekil 22. A) RGO ve RGO-AuNP nanokompozitin, 0,2-0,8 V'lık potansiyel aralığında 25 mV s ⁻¹ tarama hızında 1 M H ₂ SO ₄ 'te alınan voltamogramı (B) Farklı tarama hızları kullanılarak 1 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde RGO ve RGO-AuNP nanokompozitin spesifik kapasitans değeri	32
Şekil 23. (A) 1 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde 1,5 A g ⁻¹ akım yoğunluğunda RGO ve RGO-AuNP'lerin nanokompozit modifiye ITO elektrotun GCD ölçümleri. (B) 1 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde 0,7; 0,9; 1,1; 1,3; 1,5 ve 1,7 A g ⁻¹ 'de RGO-AuNPs nanokompozit modifiye ITO elektrotun GCD eğrileri.....	33
Şekil 24. (a) WAu@RGO telinin hazırlanması ve (b) WAu@RGO telleri tarafından monte edilen hücrenin yapısının şematik gösterimi.....	33
Şekil 25. WAu@RGO ve RGO'nun morfolojik ve yapısal karakterizasyonu (A) WAu@RGO telinin SEM görüntüsü (B) WAu@RGO telinden toplanan GO ve RGO kalıpların XRD spektrumu (C) GO'nun C (1s) XPS spektrumu (D) RGO tabakalarının C (1s) XPS spektrumu	34
Şekil 26. WAu@RGO elektrotunun (a) 1 M H ₂ SO ₄ ve (b) 1M Na ₂ SO ₄ çözeltisi içerisinde farklı tarama hızlarında kaydedilen CV'leri	35
Şekil 27. a) Grafen ve b) GO'nun SEM görüntüsü, c) Azot (77K) adsorbsiyon/desorpsiyon izotermi, d) Por büyüklüğü dağılımı	37
Şekil 28. a) Grafen ve GO'nun 2 mV s ⁻¹ tarama hızında CV'si ve b) 50 mA g ⁻¹ akım yoğunluğunda şarj-deşarj eğrisi	38
Şekil 29. GO temelli elektrokimyasal kapasitörün oluşturulması ve Li ₂ SO ₄ ve Na ₂ SO ₄ elektrolitleri içerisindeki elektrokimyasal davranışı	39
Şekil 30. Bir CNT elektrotunun SEM görüntüsü	41
Şekil 31. CNT levha elektrotları ile üretilmiş tek bir hücre kapasitörünün a) Kompleks düzlem impedansı b) gövde açısı	42
Şekil 32. Hücre ağırlığına dayanan tek hücreli kapasitörün Ragone grafiği.....	42
Şekil 33. (a) - (c) NH ₃ plazması tarafından kazanılmış Ni substratları üzerinde, sırasıyla 0 dakika (çıplak Ni folyo), 5 dakika ve 10 dakika süreyle büyütülen CNT'lerin SEM görüntüleri; d) CNT'lerin HRTEM görüntüleri	43
Şekil 34. a) Madeni para tipi elektrotların hazırlanması, b) 100 mV s ⁻¹ , c) 500 mV s ⁻¹ , d) 1000 mV s ⁻¹ tarama hızlarında Ave B hücrelerinin CV'leri.....	44

Şekil 35. a) CNT/AuNW parçalarını ve Cu arka katmanın SEM görüntüsü, b) CNT ve AuNW segmentleri ara görüntüsü, c) CNT/AuNW ara yüzünün TEM görüntüsü, d) Yaklaşık 15 nm kalınlığında grafitik karbon duvarların CNT HRTEM görüntüsü.....	45
Şekil 36. CNT, CNT-Au hibrit elektrotun 6 M KOH çözeltisi içerisindeki a) 100 mV s ⁻¹ b) 1000 mV s ⁻¹ CV'leri c) 2 A g ⁻¹ akım yoğunluğunda alınan GCD eğrisi d) Nyquist eğrileri	46
Şekil 37. Au-MWCNT nanokompozitin sentezinin şematik gösterimi	48
Şekil 38. Farklı tarama hızlarında boş MWCNT, ağırlıkça % 5, 10, 20, 40 Au katkılı MWCNT' nin CV'leri.....	49
Şekil 39. C ₆₀ -ACF nanokompozit elektrotların SEM görüntüsü.....	50
Şekil 40. a) C ₆₀ , b) grafen, c) C ₆₀ /grafen kompozitinin TEM görüntüsü	51
Şekil 41. C ₆₀ /grafen kompozit elektrotun elektrokimyasal ölçümleri: (A) farklı tarama hızlarındaki CV'leri, (B) 1 ile 10 A g ⁻¹ arasındaki farklı akım yoğunluklarında spesifik kapasitansları, (C) Nyquist grafikleri, (D) 1 A g ⁻¹ akım yoğunluğunda döngüsel kararlılığı	53
Şekil 42. Nanoporlu altın nanoparçacıklarının (np-Au) karakterizasyonu. Çeşitli büyüklükte np-Au SEM görüntüleri: (a,b) 150 nm, (c, d) 250 nm, (e,f) 350 nm, (g,h) 450 nm, (i,j) 550 nm ve (k,l) 650 nm çapındadır. Sentez süresince diğer bütün koşullar korunurken, son hidrokinon konsantrasyonunun 0,4 mM'dan 1,3 mM'a değiştirilmesiyle boyut ayarlanmıştır. a, c, e, g, i, k ölçek çubukları, 500 nm; b, d, f, h, j, l ölçek çubukları, 100 nm boyutundadır	55
Şekil 43. RGO sentezinin şematik gösterimi	58
Şekil 44. MWCNT'nin nitrik asitle oksidasyonu.....	58
Şekil 45. Grafen-C ₆₀ hibrit materyalinin sentez prosedürü	59
Şekil 46. HPAuNPs'in sentezi.....	60
Şekil 47. Ag/AgCl referans elektrot	61
Şekil 48. Karşıt elektrotlar (A) platin, (B) altın, (C) nikel	62
Şekil 49. Camsı karbon elektrot	62
Şekil 50. Potansiyostatın şematik görüntüsü.....	64
Şekil 51. (a) Dönüşümlü voltametri kullanılarak potansiyel uyarma sinyali. (b) dönüşümlü voltamogram	65
Şekil 52. Elektrokimyasal kapasitörlerin CV'leri	66
Şekil 53. Elektrokimyasal kapasitörlerin ideal GCD eğrisi	67
Şekil 54. İdeal bir kapasitörün a) Nyquist grafiği ve b) Bode grafiği	68

Şekil 55. Rayleigh ve Raman saçılması olaylarının molekül enerji diyagramı	70
Şekil 56. Numune ile elektron demetinin etkileşimi	71
Şekil 57. SEM cihazının şematik gösterimi	72
Şekil 58. XPS'deki olayın şematik gösterilişi	73
Şekil 59. X-ışınlarının kristal yapıdaki kırınımı.....	74
Şekil 60. Kübik AgCl partiküllerinin SEM görüntüleri	75
Şekil 61. HPAuNPs-150'nin yüksek çözünürlüklü SEM görüntüleri	76
Şekil 62. (a,b) 28 mM, (c,d) 90 mM, (e,f) 150 mM, (g,h) 225 mM (i,j) 300 mM hidrokinon konsantrasyonları ile sentezlenen farklı boyutlu AuNPs'in SEM görüntüleri ve tanecik boyutu % dağılım grafikleri.....	77
Şekil 63. (a) HPAuNPs-28, (b) HPAuNPs-90, (c) HPAuNPs-150, (d) HPAuNPs-225, (e) HPAuNPs-300 partiküllerinin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları.....	78
Şekil 64. (a) Boş Si, (b) HPAuNPs-28, (c) HPAuNPs-90, (d) HPAuNPs-150, (e) HPAuNPs-225, (f) HPAuNPs-300 partiküllerinin XRD spektrumu	79
Şekil 65. HPAuNPs-225 için (A) Ag 3d ve (B) Au 4f bölgelerine ait XPS verileri	80
Şekil 66. RGO (a) ve HPAuNPs/RGO (b,c) nanopartiküllerinin SEM görüntüleri. RGO (d) ve HPAuNPs/RGO (e) nanopartiküllerinin EDS spektrumu.	81
Şekil 67. RGO (a) ve HPAuNPs-225/RGO (b) nanokompozitlerin XRD spektrumları	82
Şekil 68. RGO (a) ve HPAuNPs-225/RGO (b) nanokompozitlerinin Raman spektrumları	83
Şekil 69. HPAuNPs-90/RGO/GC elektrotunun 1M Na ₂ SO ₄ sulu çözeltisi içerisinde 100 mV s ⁻¹ tarama hızında, 100 mV ile -1200 mV (a) ve -500 mV ile 1400 mV (b) potansiyel aralığında kaydedilen CV'leri	84
Şekil 70. RGO/GC (a,b) ve HPAuNPs-28/RGO/GC (c,d) elektrotlarının farklı damlatma hacimlerdeki; -900 mV ile 100 mV negatif potansiyel aralığında (a,c) ve -200 mV ile 800 mV pozitif potansiyel aralığında (b,d) 100 mV s ⁻¹ tarama hızında kaydedilen CV'leri.	85
Şekil 71. RGO/GC (a,b) ve HPAuNPs-28/RGO/GC (c,d) elektrotlarının farklı damlatma hacimlerinde, katot (a,c) ve anot (b,d) aktif materyallerindeki spesifik kapasitans değişimleri.....	86
Şekil 72. RGO/GC, HPAuNPs-28/RGO/GC, HPAuNPs-90/RGO/GC, HPAuNPs-150/RGO/GC, HPAuNPs-225/RGO/GC ve HPAuNPs-300/RGO/GC elektrotlarının 100 mV s ⁻¹ tarama hızında kaydedilen CV'lerden hesaplanan spesifik kapasitans değerleri (a,b) ve bu elektrotların 20 mV s ⁻¹ tarama hızında katot (a,c) ve anot (b,d) aktif materyallerinde kaydedilen CV'leri	87

Şekil 73. HPAuNPs-225/RGO/GC elektrotunun farklı tarama hızlarında 1 M Na ₂ SO ₄ sulu çözeltisinde kaydedilen CV'leri ve RGO/GC, HPAuNPs-28/RGO/GC, HPAuNPs-90/RGO/GC, HPAuNPs-150/RGO/GC, HPAuNPs-225/RGO/GC ve HPAuNPs-300/RGO/GC elektrotlarının farklı tarama hızlarında, katot (a,c) ve anot (b,d) aktif materyallerinde kaydedilen spesifik kapasitans değişimleri	88
Şekil 74. RGO/GC ve HPAuNPs-225/RGO/GC elektrotlarının 0,075 A g ⁻¹ akım yoğunluğunda (a,b) ve HPAuNPs-225/RGO/GC elektrotunun farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri (c, d); katot (a,c) ve anot (b, d) aktif materyalleri olarak test edilmiştir	89
Şekil 75. Farklı akım yoğunluklarında HPAuNPs-225/RGO/GC elektrotunun spesifik kapasitans değerleri	90
Şekil 76. HPAuNPs-225/RGO/GC elektrodunun 0,075 A g ⁻¹ akım yoğunluğunda GCD eğrileri (a, b). HPAuNPs-225/RGO/GC elektrotunun 100 mV s ⁻¹ tarama hızında kaydedilen CV'lerden belirlenen çevrim sayısı-spesifik kapasitans ilişkisi (c). HPAuNPs-225/RGO/GC nanokompozit elektrotunun 0,01 Hz ile 10 ⁶ Hz frekans aralığında kaydedilen Nyquist diyagramları (d). İç kısım yüksek frekans bölgesinin genişlemesini ve deney sonuçlarından fit edilmiş eşdeğer devreyi gösterir	92
Şekil 77. (a) GO, (b) HPAuNPs-225/GO/GC nanokompozitinin SEM görüntüleri	94
Şekil 78. (a) GO ve (b) HPAuNPs-225/GO'ya ait XRD spektrumu.....	94
Şekil 79. (a) GO ve (b) HPAuNPs-225/GO nanokompozitlerine ait Raman spektrumları.....	95
Şekil 80. HPAuNPs-225/GO nanokompozitine ait (A) geniş bölge (B) C (1s), (C) Ag 3d, (D) Au 4f piklerine ait ayrıntılı XPS spektrumu.....	96
Şekil 81. GO/GC (a,b) ve HPAuNPs-225/GO/GC (c,d) elektrotlarının farklı damlatma hacimlerindeki; -900 mV ile 100 mV negatif potansiyel aralığında (a,c) ve -200 mV ile 800 mV pozitif potansiyel aralığında (b,d) 100 mVs ⁻¹ tarama hızında kaydedilen CV'leri	97
Şekil 82. GO/GC (a,b) HPAuNPs-225/GO/GC (c,d) elektrotlarının farklı damlatma hacimlerinde, katot (a,c) ve anot (b,d) aktif materyallerindeki spesifik kapasitans değişimleri	98
Şekil 83. (a,b) GO/GC ve (c,d) HPAuNPs-225/GO/GC elektrotlarının farklı tarama hızlarında 1 M Na ₂ SO ₄ sulu çözeltisinde kaydedilen CV'leri	99
Şekil 84. HPAuNPs-225/GO/GC ve GO/GC elektrotlarının farklı tarama hızlarında (a) katot ve (b) anot aktif materyallerinin spesifik kapasitans değişimleri	100

Şekil 85. GO/GC ve HPAuNPs-225/GO/GC elektrotlarının 0,05 A g ⁻¹ akım yoğunluğundaki (a) katot ve (b) anot aktif materyallerindeki GCD eğrileri ile HPAuNPs-225/GO/GC elektrotunun farklı akım yoğunluklarında (c) katot ve (d) anot aktif materyallerindeki GCD eğrileri	101
Şekil 86. HPAuNPs-225/GO/GC elektrotunun farklı akım yoğunluğundaki spesifik kapasitans değişimi	102
Şekil 87. HPAuNPs-225/GO/GC elektrotun; (a,b) 0,05 A g ⁻¹ akım yoğunluğunda GCD eğrileri, (c) 100 mV s ⁻¹ tarama hızında kaydedilen CV'lerden belirlenen çevirim sayısı-spesifik kapasitans ilişkisi, (d) GO/GC ve HPAuNPs/GO/GC nanokompozit elektrotun 0,01 Hz ile 10 ⁶ Hz frekans aralığında kaydedilen Nyquist diyagramları. İç kısım yüksek frekans bölgesinin genişlemesini gösterir	103
Şekil 88. (a,b) CNT-Ox nanopartiküllerin, (c,d) HPAuNPs-225/CNT-Ox nanokompozitinin SEM görüntüsü	104
Şekil 89. HPAuNPs-225/CNT-Ox XRD nanokompozitinin spektrumu	105
Şekil 90. (a) CNT-Ox , (b) HPAuNPs-225/CNT-Ox nanokompozitlerinin Raman spektrumu.....	106
Şekil 91. (a) CNT-Ox ve (b) HPAuNPs-225/CNT-Ox nanokompozitlerine ait (A) geniş bölge XPS spektrumu. HPAuNPs-225/CNT-Ox nanokompozitinin (B) C(1s), (C) Ag(3d), (D) Au(4f) piklerine ait ayrıntılı XPS spektrumu	107
Şekil 92. (a,b) CNT-Ox/GC elektrotunun, (c,b) HPAuNPs-225/CNT-Ox/GC elektrotunun farklı damlatma hacimlerindeki; -900 mV ile 100 mV negatif potansiyel aralığında (a,c) ve -200 mV ile 800 mV pozitif potansiyel aralığında (b,d) 100 mV s ⁻¹ tarama hızında kaydedilen CV verileri.....	109
Şekil 93. Farklı hacimlerde CNT-Ox/GC (a,b) ve HPAuNPs-225/CNT-Ox/GC (c,d) elektrotlarının farklı damlatma hacimlerindeki, hacim spesifik kapasitans değişimleri, aktif maddelerin (a,c) katot ve (b,d) anot olarak test edildiği bölgeler.....	110
Şekil 94. CNT-Ox/GC (a,b), HPAuNPs-225/CNT-Ox/GC elektrot'un farklı tarama hızlarında 1 M Na ₂ SO ₄ sulu çözeltisinde kaydedilen CV'leri	111
Şekil 95. CNT-Ox/GC ve HPAuNPs-225/CNT-Ox/GC elektrotlarının farklı tarama hızlarında (a) katot ve (b) anot aktif materyallerinin spesifik kapasitans değişimleri.....	112

Şekil 96. CNT-Ox/GC ve HPAuNPs-225/CNT-Ox/GC elektrotlarının 0,05 A g ⁻¹ akım yoğunluğunda (a,b) ve HPAuNPs-225/CNT-Ox/GC elektrotunun farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri (c, d); katot (a,c) ve anot (b, d) aktif materyalleri olarak test edilmiştir	113
Şekil 97. Farklı akım yoğunluğunda HPAuNPs-225/CNT-Ox/GC elektrotunun spesifik kapasitans değerleri.....	114
Şekil 98. HPAuNPs-225/CNT-Ox/GC elektrotun; (a,b) 0,05 A g ⁻¹ akım yoğunluğunda GCD eğrileri, (c) 100 mV s ⁻¹ tarama hızında kaydedilen CV'lerden belirlenen çevirim sayısı-spesifik kapasitans ilişkisi, (d) CNT-Ox/GC ve HPAuNPs/CNT-Ox/GC nanokompozit elektrotun 0,01 Hz ile 10 ⁶ Hz frekans aralığında kaydedilen Nyquist diyagramları. İç kısım yüksek frekans bölgesinin genişlemesini gösterir	115
Şekil 99. RGO/C ₆₀ /HPAuNPs-225/GC elektrotunun 1 M Na ₂ SO ₄ sulu çözeltisinde 100 mV s ⁻¹ tarama hızında katodik (a) ve anodik (b) aktif materyal olarak kaydedilen CV'leri	118
Şekil 100. RGO/C ₆₀ /HPAuNPs-225/GC tabakalı elektrotunun, farklı tarama hızlarındaki 1 M Na ₂ SO ₄ sulu çözeltisinde kaydedilen CV'leri (a, b) ve farklı tarama hızlarındaki spesifik kapasitans değişimleri (c)	119
Şekil 101. Farklı akım yoğunluğunda (0,05 ile 2 A g ⁻¹) RGO/C ₆₀ /HPAuNPs-225/GC elektrotlarının GCD eğrileri (a, b) ve akım yoğunluğuna karşı spesifik kapasitans değişimi (c).....	120
Şekil 102. RGO/C ₆₀ /HPAuNPs-225/GC elektrotunun; (a, b) 0,1 A g ⁻¹ akım yoğunluğunda GCD eğrileri, (c) 100 mV s ⁻¹ tarama hızındaki çevirim sayısı spesifik kapasitans ilişkisi, (d) 0,01 Hz ile 10 ⁶ Hz frekans aralığında kaydedilen Nyquist diyagramları. İç kısım yüksek frekans bölgesinin genişlemesini gösterir	121

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

A	Elektrik alan
AuNPs	Altın nanopartiküller
BSE	Geri saçılmış elektronlar
C	Kapasitans
C'	Özgül kapasitans
C ₆₀	Fulleren
C ₆₀ /grafen	Fulleren/grafen
CAES	Basınçlı hava enerji depoları
C' _c	Kompakt katman kapasitansı
C' _d	Dağınık katman kapasitansı
C _{diff}	Dağınık bölge kapasitansı
C _{dl}	Elektrot-elektrolit ara yüzü çift katmanlı kapasitans
C _h	Kompakt çift katmanlı kapasitans
CNT	Karbon nanotüp
CNT-Ox	Fonksiyonel karbon nanotüp
C _s	Spesifik kapasitans
CTAB	Setiltrimetilamonyum bromür
CV	Dönüşümlü voltametri
CVD	Kimyasal buhar depozisyonu
D	Elektrotlar arasındaki mesafe
d'	Katman kalınlığı
DGU	Gradyanlı ultra santrifüjleme
DWCNT	Çift tabaka karbon nanotüp
E	Elektrik alan
E (t)	t zamanında uygulanan potansiyel
E	Kapasitörde depolanan enerji
E ₀	Sinyalin genliği
EC	Elektrokimyasal kapasitör
EDLC	Elektrokimyasal çift tabaka kapasitörler
EIS	Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
E _r	Plakalar arasındaki malzemenin dielektrik sabiti veya göreceli geçirgenlik
ERGO	Elektrokimyasal indirgenmiş grafen oksit
ESC	Elektrokimyasal süperkapasitör

ESR	Eşdeğer seri direnç
f	Frekans
GCD	Galvanostatik şarj-deşarj
GCE	Camsı karbon elektrot
GO	Grafen oksit
H	Manyetik alan
HAuCl ₄	Kloroaurikasit
HPAuNPs	Boşluklu Poröz altın nanopartiküller
HPES	Hidro pompalı enerji depolama
I (t)	Çıkış akımı sinyali
I	Kapasitif akım
i	Akım yoğunluğu
k	Boltzmann sabiti
M	Aktif materyalin toplam kütlesi
MWCNT	Çok duvarlı karbon nanotüp
n ₀	Anyon ve katyonların konsantrasyonu
P	Güç
P _{max}	Maksimum güç
PVP	Polivinil pirolidon
q	Başlangıç şarjı
Q	Elektron akım yükü
Q	Her bir arayüzdeki yük
RGO	İndirgenmiş grafen oksit
SEM	Taramalı elektron mikroskopi
SGNF/AuNP	Yığın grafen nanofiber/altın nanopartikül
SPR	Yüzey plazmon rezonans
SWCNT	Tek duvarlı karbon nano tüp
t	Şarj/deşarj süresi
TOAB	Tetraoktil amonyum bromür
V	Elektrotlar arasındaki potansiyel fark
WAu/RGO	Esnek altın tel/ indirgenmiş grafen oksit
XPS	X-ışını fotoelektron spektroskopisi
XRD	X-ışını difraksiyonu
z	Elektrolit iyonlarının değeri
Z	İmpedans

Δt	Deşarj süresi
ΔV	Potansiyel aralığı
ε	Elektrolit geçirgenliği
ε_0	Boş alanın geçirgenliği
ω	Açısal frekans
v	Tarama hızı



GİRİŞ

Dünya enerji ihtiyacının önemli bir bölümünü karşılamakta olan fosil yakıtların rezervleri hızla tükenmektedir. Enerji ihtiyacının sürekli arttığı ama kaynakların gittikçe azaldığı dünyada, mevcut enerji kaynaklarından daha etkili bir biçimde yararlanma ve üretilen enerjinin verimli bir şekilde depolanması, insanlık için hayati önem taşımaktadır.

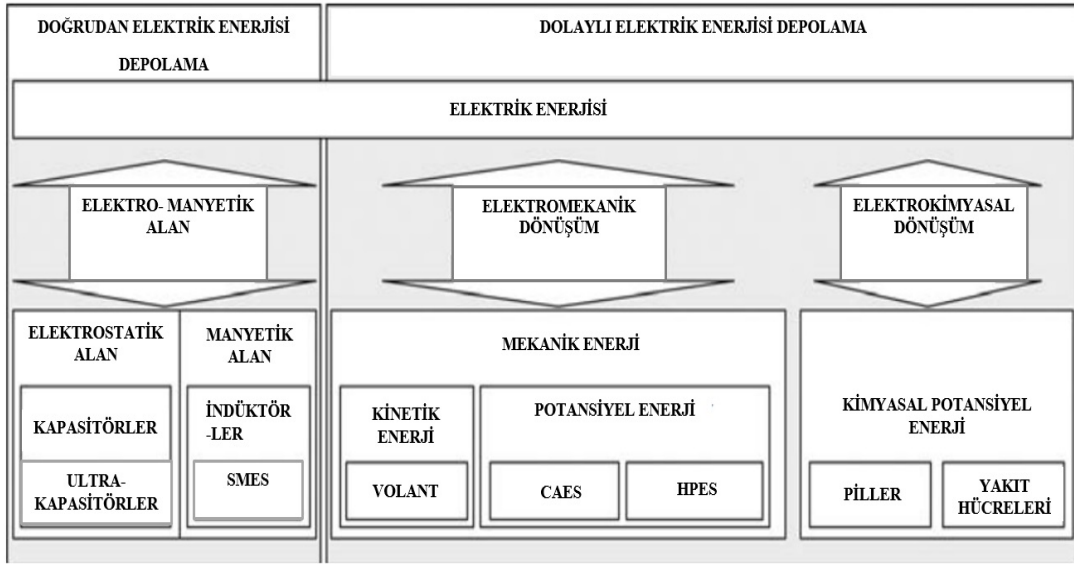
Tanım olarak, enerji, maddenin iş yapabilme yeteneğidir. Enerji yoktan var edilemez ya da var olan enerji yok edilemez; sadece bir formdan diğerine dönüştürülebilir. Enerji, elektromanyetik alan, yer çekimi, kimyasal enerji, nükleer enerji vb. gibi birçok biçimde olabilir (Ribeiro *et al.* 2001; Huggins *et al.* 2010).

Günlük yaşamda kullandığımız bir enerji türü de elektrik enerjisidir. Elektrik enerjisi, elektrikli cihazlar vasıtasıyla çalışma yeteneği olarak tanımlanabilir. Elektrik enerjisi, 1800'lerin sonundan bu yana günlük yaşamın çeşitli alanlarında kullanılmıştır. Birincil enerjinin yaklaşık % 60'ı elektrik enerjisine dönüştürülür ve daha sonra sanayi, ulaşım, aydınlatma, ev aletleri, telekomünikasyon, bilgisayar, eğlence ve benzeri gibi çeşitli uygulamalarda kullanılır. Aslında, elektrik enerjisi, ısı, ışık, kimyasal enerji, doğrusal veya dönme hareketi vb. gibi başka bir enerji şekline dönüştürülür.

Elektrik enerjisinin, kimyasal veya mekanik olarak başka enerji kaynaklarından üretilmesi çok uygun olsa da, kolayca depolanamaz. Bu nedenle, elektrik enerjisi üretildiği anda tüketilmelidir. Toplam üretim ve tüketim arasındaki dengesizlik, güç kalitesi ve elektrik sisteminin çöküşü sorunlarına yol açmaktadır. Bu, elektrik enerjisinin dinamik ve değişken sistemlerde kullanılmasını zorlaştırır. Elektrik enerjisini depolamak veya eski haline getirmek ve “üretim” ile “tüketim” arasındaki dinamik dengeyi sağlamak için, bir enerji depolama cihazı gereklidir (Grbovic 2013).

Enerji Depolama

Bir enerji depolama cihazı, enerjiyi farklı şekillerde saklama kabiliyetine sahiptir. Elektrik sistemlerinde “elektrik enerjisi” olarak adlandırılan enerji, depolama ortamının araçlarına bağlı olarak doğrudan veya dolaylı olarak depolanabilir. Şekil 1, doğrudan ve dolaylı enerji depolama işlemlerini ve cihazlarını göstermektedir.



Şekil 1. Enerji depolama teknolojileri ve cihazları (Grbovic 2013)

Elektrik enerjisini, başka bir forma dönüştürmeden elektrik depolayan cihazlara, doğrudan elektrik enerjisi depolama cihazları denir. Enerji depolama ortamı elektromanyetik alandır. Depolama aygıtları, elektrikli kondansatörler ve indüktörlerdir. Elektrik enerjisini başka bir enerji formuna dönüştüren ve depolayan cihazlara dolaylı elektrik enerjisi depolama cihazları denir. Elektrik enerjisine dönüştürülebilen birkaç enerji türü vardır. En uygun enerji türlerinden bazıları mekanik ve kimyasaldır. Mekanik enerji, potansiyel enerji ve kinetik enerji olarak iki türde olabilir. Mekanik enerjiyi depolayan cihazları; volanlar, basınçlı hava enerji depoları (CAES) ve hidro pompalı enerji depolama (HPES) sistemleri oluşturur. Depolanacak enerji şekli olarak kimyasal enerji kullanan cihazlar, elektrokimyasal piller ve yakıt hücreleridir (Grbovic 2013).

Doğrudan Elektrik Enerjisi Depolama Aygıtları

Doğrudan elektrik enerjisi depolama cihazları, elektrik enerjisini başka bir enerji şekline dönüştürmeden doğrudan depolarlar. Enerji elektromanyetik alan şeklinde depolanır. Alan, ağırlıklı olarak elektrostatik (elektrik) alan (E) ve manyetik alan (H) olabilir. Elektrik alanını ağırlıklı olarak depolama ortamı olarak kullanan cihazlar, elektrik kapasitörleri olarak bilinir (Grbovic 2013).

Kapasitörler

Bir kondansatör, enerjiyi kimyasal biçimde değil, elektrostatik bir alanda depolayan pasif bir bileşendir. Bir dielektrik ile ayrılmış iki paralel elektrottan (plakalar) oluşur. Kapasitör, elektrotlar arasına potansiyel bir fark (voltaj) uygulanarak yüklenir, bu da pozitif ve negatif yüklerin zıt kutuplu elektrotların yüzeyine doğru göç etmesine neden olur. Şarj edildiğinde, bir

devreye bağı bir kapasitör kısa bir süre için bir voltaj kaynağı olarak işlev görür (Pandolfo *et al.* 2013).

Kapasitörler, elektrik enerjisini Farad'ın kesirleri veya katları mertebesinde depolayan temel elektriksel devre elemanlarıdır (1 Farad, kapasitörde 1 Volt (V) değişim olduğunda kapasitörün Coulomb cinsinden kazanacağı yüküdür). Kapasitörlerin temel olarak iki uygulaması vardır. Birincisi, doğru akım akışını bloke ederek belirli frekansları ayırmak veya ortadan kaldırmak için filtrelerde kullanılırlar. Diğer uygulaması ise, malzemenin elektrik enerjisi ile şarj edilebilip ve gerektiğinde deşarj edilmesidir. Bu fonksiyon güç kaynaklarının dalgalanmayı önleyici devrelerinde, şarj-deşarj zamanlayıcı devrelerde ve mikrobilgisayarların yedekleme devrelerinde uygulanır (Pattahil *et al.* 2014).

Kapasitans, aşağıdaki formülle ifade edilir:

$$C = \frac{Q}{V} \quad (1)$$

Formülde, (C) kapasitansı, (Q) her elektrottaki elektrik yükünü, (V) ise elektrotlar arasındaki potansiyel farkı göstermektedir.

Tipik bir paralel plaka kapasitör için C, her elektrotun alanı (A) ve dielektrik maddenin geçirgenliği (ϵ) ile doğru, elektrotlar arasındaki mesafe (D) ile ters orantılıdır.

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{D} \quad (2)$$

ϵ_0 , boş alanın geçirgenliği olup; ϵ_r , plakalar arasındaki malzemenin dielektrik sabiti veya göreceli geçirgenliktir.

Bu nedenle, bir kapasitörün kapasitansını belirleyen üç ana faktör:

- İki elektrot için ortak olan plaka alanı,
- Elektrotlar arasındaki mesafe,
- Kullanılan dielektrik (indüktör) özellikleridir.

Bir kapasitörün iki ana özelliğinden birisi enerji, diğeri ise güç yoğunluğudur. Bir kapasitörde depolanan enerji E (J), her bir ara yüzdeki yük Q (C) ve potansiyel fark (V) ile doğru orantılıdır.

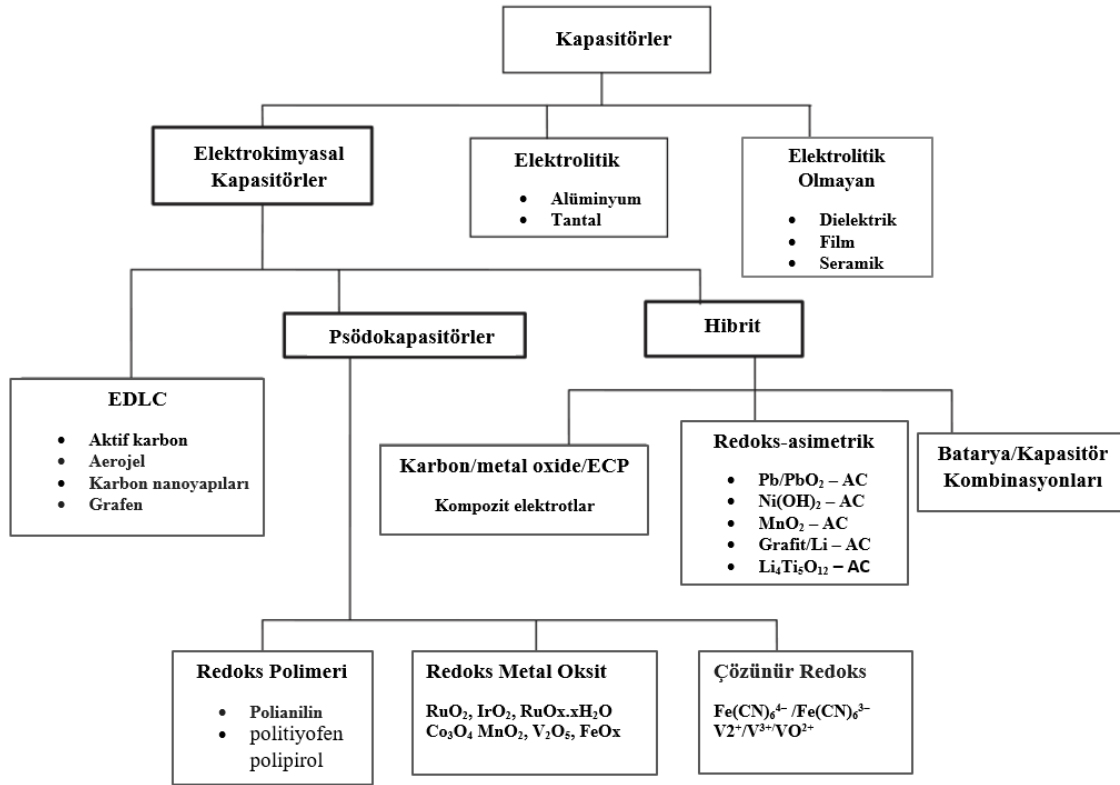
$$E = \frac{1}{2} \times CV^2 \quad (3)$$

V maksimum olduğunda, maksimum enerji elde edilir; bu genellikle dielektriklerin bozulma dayanımı ile sınırlıdır.

Genel olarak güç (P), birim zaman başına enerjinin dağıtım oranıdır. Belirli bir kondansatör için P'nin belirlenmesinde, kapasitörün iç bileşenlerinin (örneğin, akım toplayıcıları, elektrot malzemeleri, dielektrik/elektrolit ve ayırıcılar) direnci dikkate alınmalıdır. Bu bileşenlerin direnci genellikle toplu halde ölçülür ve topluca eşdeğer seri direnç (ESR) olarak adlandırılır. ESR, bir voltaj düşüşü vererek, boşaltma sırasında kapasitörün maksimum voltajını belirler ve bu nedenle bir kapasitörün maksimum enerjisini ve gücünü sınırlar. Kondansatörlerin gücü genellikle EIS ile ölçülür; yani, yükün direncinin, maksimum güce karşılık gelen kondansatörün ESR'si ile aynı olduğu varsayılır.

$$P_{\max} = \frac{V^2}{4ESR} \quad (4)$$

Kapasitörler, kapasitans değeri, şekil, boyut ve yalıtkan malzemesi gibi özelliklerine göre sınıflandırılırlar. Şekil 2'de kapasitörlerin yaygın türlerinin sınıflandırılması görülmektedir.



Şekil 2. Kapasitörlerin sınıflandırılması (Pandolfo et al. 2013)

Elektrokimyasal kapasitörler (EC)

EC'ler, gözenekli karbonlar veya bazı metal oksitler gibi yüksek yüzey alanlı malzemelerin elektrot-elektrolit ara yüzünde şarj ve deşarjı temel alan özel bir kondansatör türüdür (Conway 1999). Geleneksel kondansatörlerle aynı temel prensiplerle yönetilirler ve enerjinin hızlı depolanması ve salınması için idealdirler. Yüksek yüzey alanlı ve ince dielektriklere sahip elektrotların kullanılması ile kapasitans ve enerjide oldukça yüksek değerlerde artışlar gözlemlenmektedir. Bu nedenle, kondansatörler genellikle mikro ve mili-

farad aralıklarında derecelendirilirken, EC'ler cihaz başına onlarca, yüzlerce ve hatta binlerce farad kadar yüksek olarak derecelendirilebilir. Elektrik yükünü, normal kapasitörlerde olduğu gibi oldukça geri dönüşümlü bir şekilde depolarlar ve düşük ESR'yi koruyarak, çoğu pilden çok daha yüksek özgül güçte çalıştırılabilirler (kW kg^{-1}).

EC'ler elektrik şarjını depolarken veya verirken şarj edilebilir piller gibi işlev görürken, şarj depolama mekanizmaları tipik olarak pillerden farklıdır (yani, elektrostatik/faradayik olmayan; kimyasal/faradayik vb). Bu nedenle, EC'ler batarya değişimi olarak düşünülmemeli, spesifik güç ve enerji açısından niş konumdaki tamamlayıcı enerji depolama cihazları olarak değerlendirilmelidir. Uygun hücre tasarımı sayesinde EC'ler için hem spesifik enerji hem de spesifik güç aralıkları, bazı uygulamalar için tek başına bir enerji kaynağı olarak çok yönlü hale getiren ya da hibrit bir sistem olarak bataryalarla kombinasyon halinde olan birkaç büyüklük derecesini kapsayabilir. Yüksek enerji kapasitesinin bu eşsiz kombinasyonu, iyi bir enerji ile birleştiğinde, EC'lerin bataryalar ve kondansatörler arasında işlevsel bir pozisyonda bulunmalarını sağlar. Benzer hacimli bataryalara göre çok hızlı şarj ve deşarj oranları sunabilirler; ancak spesifik enerji, bataryalarinkinden daha düşüktür. EC'lerin kullanımı, yüksek düzeyde geri dönüşümlü ve hızlı şarj kabulü/dağıtımı, çoğu pil tipi enerji depolama aygıtında yaptıkları şarj ve deşarj arasında yavaş kimyasal işlem veya faz değişikliği olmaması nedeniyle büyük ölçüde artmaktadır. Yüksek güç yoğunluğuna ek olarak, EC'lerin çok kısa şarj süreleri, daha uzun çevrim ömrü, uzun raf ömrü, yüksek verimlilik dâhil olmak üzere elektrokimyasal pillere göre çeşitli avantajları vardır ve performansı veya ömrü etkilemeden tamamen şarj edilebilir veya boşaltılabilir (Conway 1999; Miller and Burke 2008). Bir kondansatör ve batarya arasındaki en önemli fark, kapasitör elektrotları (Q/A) üzerinde depolanan yükün artması (veya azalması) nedeniyle bir kondansatör için her zaman şarj voltajında kendiliğinden bir artış (veya deşarj durumunda azalma) olmasıdır.

Şekil 2'de de görüldüğü gibi EC'ler öncelikle enerji depolama ve yapı modlarına dayanarak üç ana alana ayrılabilir;

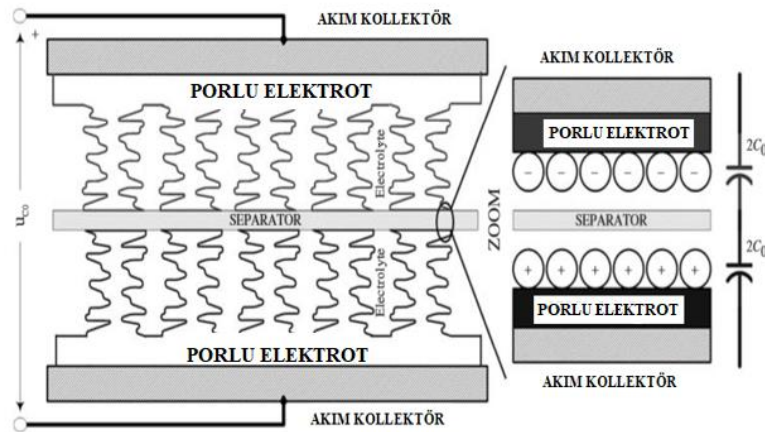
- Elektrokimyasal çift tabaka kapasitörler (EDLC)
- Redoks elektrokimyasal kapasitörler (Psödokapasitörler)
- Hibrid sistemler (psödokapasitör ve EDLC kapasitörleri içerir)

EC'ler, her biri yüksek kapasitans sergileyen farklı tip kapasitörleri göstermek için kullanılan çift katmanlı kapasitörler, süperkapasitörler, ultrakapasitörler, güç kapasitörleri, altın kapasitörler, yalancı kapasitörler ve güç önbellek dâhil olmak üzere bir dizi alternatif adla da adlandırılır (Petreus *et al.* 2008). EC'lerin spesifik enerjisi, konvansiyonel kapasitörlere göre çok daha fazla büyüklükte olduğundan, özellikle süper veya ultrakapasitör olarak

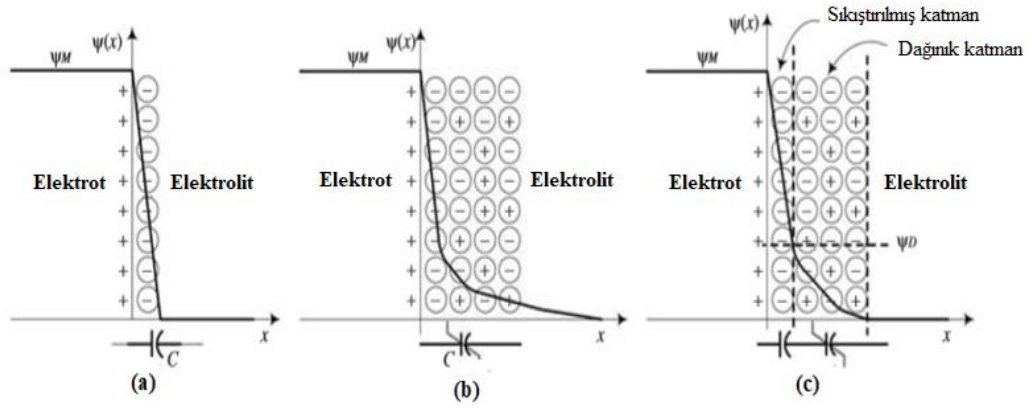
adlandırılırlar. Çok çeşitli olası malzeme ve cihaz mimarisine rağmen, EDLC versiyonu şu anda en gelişmiş EC şeklidir. Karbon, çeşitli şekillerde, ticari EDLC'ler de en yaygın olarak incelenen ve en çok kullanılan elektrot malzemesidir.

Elektrokimyasal çift-tabaka kapasitörler (EDLC)

Bir elektrokimyasal çift katmanlı kondansatör (EDLC), şarjını elektrostatik olarak depolar. Bu nedenle, elektrolit ve elektrot arasında yük aktarımı yoktur (Şekil 3). Elektrikli çift katmanın en eski modeli Helmholtz tarafından yapılmıştır (Helmholtz 1853). Çift tabaka kavramı, Helmholtz'un ilk kez kolloidal süspansiyonlar üzerine yaptığı çalışmada çift tabaka kavramını geliştirdiği ve modellediği, on dokuzuncu yüzyıldan beri kimyagerler tarafından incelenmektedir. Helmholtz, çift katmanlı modelin, birbirine zıt yüklü iki katmanın bir elektrot-elektrolit ara yüzünde oluşturulduğunu ve anatomik mesafe ile ayrıldığını belirtmiştir. Bu model, daha sonra on dokuzuncu yüzyılın sonlarında ve yirminci yüzyılın başlarında metal elektrotların yüzeyleri için de uygulanmıştır (Gouy 1910; Brockis *et al.* 1963). Stern, erken Helmholtz modelini, daha iyi Gouy-Chapman modeliyle birleştirmiş ve elektrot-elektrolit ara yüzünde iki iyon dağılımının bulunduğunu kabul etmiştir (Şekil 4.c). Buna göre, kompakt katman (veya Stern katmanı) olarak adlandırılan bir iç bölge ve dağınık katmandan söz edilmektedir (Zhang and Zhao 2009). Kompakt katmanda iyonlar (genellikle çözülmüş), elektrot tarafından kuvvetli bir şekilde adsorbe edilirken, dağınık katmanda termal hareketle sürülen çözeltide sürekli bir elektrolit iyonları dağılımı (hem anyonlar hem de katyonlar) bulunmaktadır. Bu nedenle, bir elektrot-elektrolit ara yüzü çift katmanlı (C_{dl}) kapasitansın; kompakt çift katmanlı kapasitans (C_H) ve dağınık bölge kapasitansından (C_{diff}) oluştuğu kabul edilebilir. C_H ve C_{diff} , seri ilişkiye karşılık gelen toplam çift katmanlı kapasitansı (tek bir elektrotta) C_{dl} seri ilişkisine karşılık gelen bileşen olup; çift katmanlı kapasitörlerin ilk geliştirilmesinden bu yana, temel yapının birkaç tekrarı ve modeli olmuştur.



Şekil 3. Gözenekli elektrotlu elektrokimyasal çift katmanlı ultrakapasitör (aktif karbon) (Grbovic 2013)



Şekil 4. (a) Helmholtz'un EDLC modeli (1857), (b) Gouy ve Chapman model (1910) ve (c) Stern model (1924) (Grbovic 2013)

Çift katmanlı kondansatörler üzerindeki ilk çalışma, 1853 yılında Helmholtz tarafından yapılmıştır. Araştırmacı, bir elektrolitteki katmanın, katı elektrotta tutturulmuş tek bir elektrolit molekülü katmanı olduğunu ileri sürmüştür. Şekil 4.a'da modeli verilen böyle bir yapının özgül kapasitesi, aşağıdaki formülle hesaplanabilmektedir:

$$C' = \frac{\epsilon}{d'} \quad (5)$$

Formülde, ϵ çözücü elektrolit geçirgenliğini, d' ise molekül çapına eşdeğer olan katmanın kalınlığıdır. Kapasitansın voltaj bağımlılığını tanımlamak için Gouy, 1910'da rastgele termal hareket teorisini ortaya koymuş ve elektrolitteki yükün, elektrolit ve elektrot arasındaki sınırın yakınında bir boşluk dağılımı olarak kabul edildiğini belirtmiştir (Şekil 4. b). Birkaç yıl sonra Chapman, elektrolitteki yük dağılımını, doğrusal mesafenin bir fonksiyonu ve elektrolitin özellikleri olarak tanımlamıştır.

Spesifik kapasitans (C) aşağıdaki denklemle hesaplanır.

$$C = z \frac{\sqrt{2q^2 n_0 \epsilon}}{kT} ch \left(\frac{z \psi_M q}{2kT} \right) \quad (6)$$

Burada, q başlangıç yükü, n_0 anyon ve katyonların konsantrasyonu, z elektrolit iyonlarının değeri, ϵ elektrolit geçirgenliği, k Boltzman sabiti, T sıcaklığı ifade eder. Aşağıdaki denklemde, yükün bir nokta yükü olduğu kabul edilir (yük yoğunluğu, alanın Dirac işlevidir).

$$C' = \frac{c'_c c'_D}{c'_c + c'_D} \quad (7)$$

Yukarıdaki formülde, C'_c kompakt katman kapasitansını, C'_D dağınık katman kapasitansını göstermektedir. Burada, elektrot gözeneklerinin düzgün dağıldığı varsayılmıştır.

Bu, tüm gözeneklerin aynı büyüklükte (çapta) olduğu ve dolayısıyla iyonların gözeneklere düzgün şekilde nüfuz ettiği anlamına gelmektedir. Ancak, bu sadece bir varsayımdır. Gerçekte, gözeneklerin büyüklüğü geniş aralık içinde değişmektedir. Dolayısıyla, iyonlar tüm gözeneklere nüfuz edemez. Küçük gözenekler, iyonlar tarafından hiç doldurulmaz; sonuç olarak, elektrotun etkin yüzey alanı, teorik olarak hesaplanandan çok daha küçüktür. Etkili yüzey alanı ne kadar küçük olursa, ultra kapasitörün kapasitansı o kadar düşük olacaktır (Grbovic 2013).

Psödokapasitörler

Psödo/redoks kapasitörler, hem çift katmanlı şarj hem de Faradayik reaksiyonlardan yararlanmaktadır (Wu *et al.* 2011). Redoks kapasitörler, davranış biçimi bakımından batarya gibidir; ancak, elektrostatik özellik taşımazlar ve elektrokimyasal yük aktarımı yaparlar. Elektrot yükü depolama mekanizmalarına dayanırlar ve elektrot-elektrolit ara yüzleri arasında veya iyonların birleştirilmesiyle yüksek oranda geri dönüşümlü yüzey redoks işlemleri gerektirirler. Psödokapasitörlerin aktif elektrotları, çoğunlukla geçiş metali oksitleri veya iletken polimerlere dayanmaktadır (Mombeshora and Nyamori 2015). Süperkapasitörlerdeki karbon nanoyapılı malzemelerin kapasitesi, geçiş metali bazlı oksitlerin kullanılması ve polianilin veya politiyofen gibi polimerlerin katkısıyla artırılabilir (An and Ahn 2015). Geçiş metali oksitlerinden üretilen psödokapasitörler, değişken yükseltgenme basamaklarından dolayı; yüksek enerji yoğunluğuna ve büyük yük transfer reaksiyon özelliklerine sahiptir (Shukla *et al.* 2012).

Hibrit elektrokimyasal kapasitörler

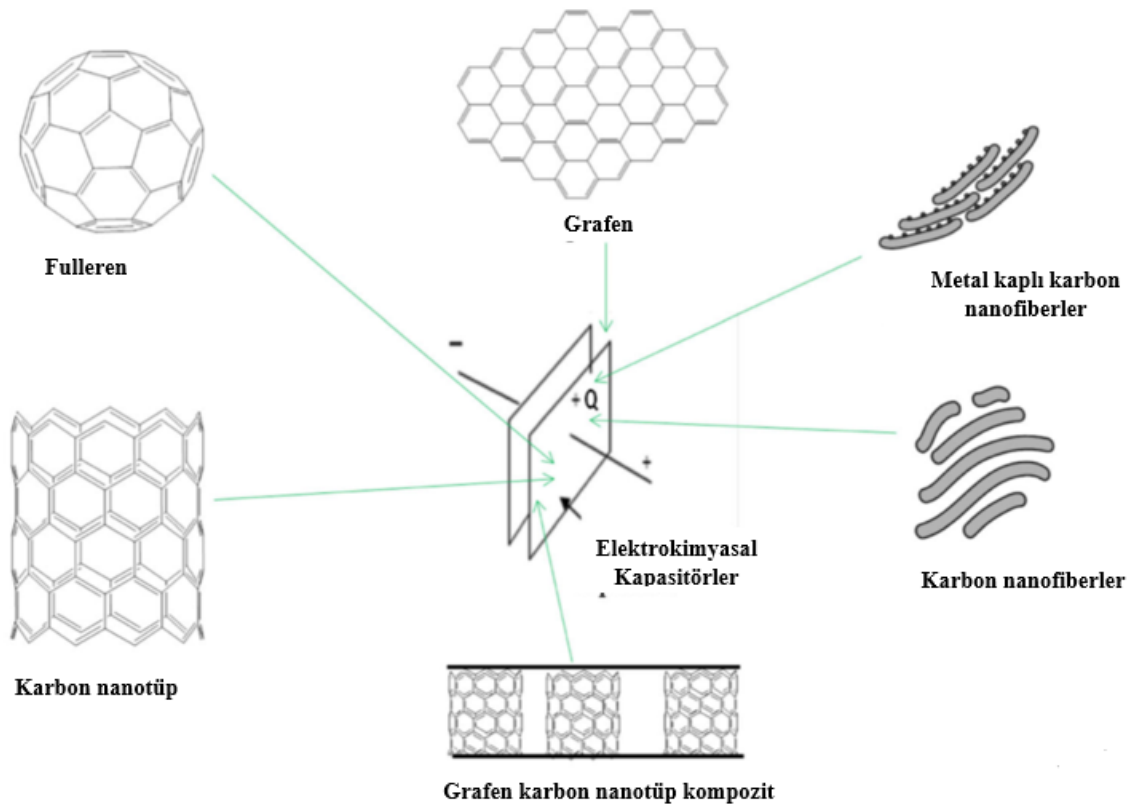
Hibrit elektrokimyasal kapasitörler, karbon nanoyapılı malzemelerin ve diğer EDLC elektrot malzemeleri ile psödokapasitör özellik sergileyen malzemelerin oluşturduğu cihazlardır. Bu nedenle, EC'lerin yakıt hücreleri veya pillerle kombinasyonları gelişmiş hibrit güç sistemleri üretir. Aküler, yakıt hücreleri ve EDLC'ler arasındaki boşluğu dolduran hibrit EC cihazlarının çeşitli tasarımları bildirilmiş olup; cihazların tasarımı, dahili seri hibrit kapasitör örneğidir (Satish *et al.* 2015). Benzer şekilde, hibrit kapasitörlerin bileşenleri hem psödokapasitörlerin hem de EDLC'lerin mekanizmalarına sahip olabilmektedir (Burke 2000). Hibrit elektrokimyasal cihazlar, yüzey atomlarının Faradayik yük transfer işlemlerine ve Faradayik olmayan işlemlere dayanmaktadır (Mombeshora and Nyamori 2015). Elektrot düzenlemelerine göre, bu tür kapasitörlerin örnekleri arasında nano hibritler, pil benzeri ve asimetrik EC'ler (AEC'ler) bulunmaktadır (Dsoke *et al.* 2015). AEC'lerin EDLC'lere göre avantajları, daha yavaş kendi kendine boşalma hızlarını içermesi olup; bu durum, lityumun geri

alınabilir redoks reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, diğer nedenlerin yanı sıra, Honda, Nissan, Chrysler ve General Motors gibi ticari otomobil şirketleri, tipik hibrit sistemlerle daha fazla ilgilenmeye başlamıştır (Gallegos and Rincon 2006).

Karbon Yapılı Elektrot Materyalleri

Karbon, diğer elementlerle sp^3 , sp^2 ve sp melez kimyasal bağlar oluşturarak kimyasal ve biyolojik çeşitliliğe sahip sayısız organik bileşik oluşturabilen ve yaşam için temel rol oynayan bir elementtir. Doğada elementel karbon; grafit, elmas ve amorf karbon gibi en iyi bilinen üç allotropa sahiptir. 1980'lerden sonra elementel karbonun yeni allotropları olan fullerener, CNT'ler ve grafen sentezlenmeye başlamıştır. Bu sentezlenen allotroplar, kimya, fizik, malzeme ve bilgi bilimlerinin ilgili alanlarında muazzam bilimsel ve teknolojik etkilere yol açmaktadır (Sheng *et al.* 2011).

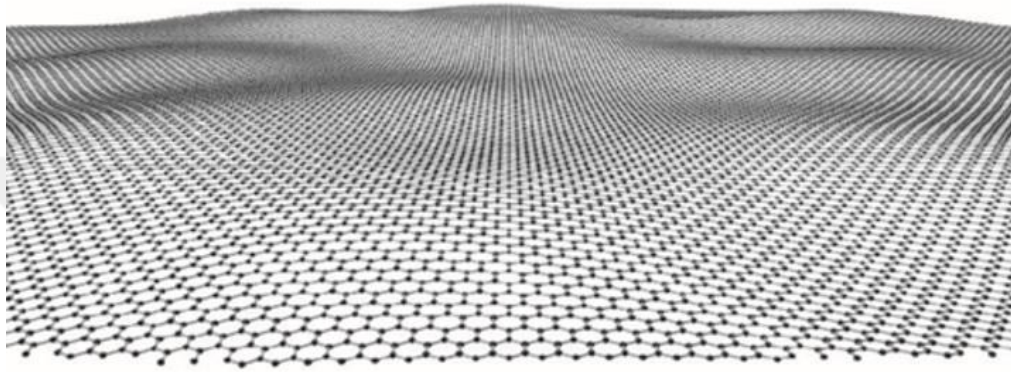
Karbonun çeşitli formları, düşük maliyetli, yüksek yüzey alanlı, ulaşılabilirliğinin kolay olması nedeniyle elektrokimyasal kapasitörlerin elektrotları için en sık kullanılan aktif materyallerdir (Kötz and Carlen 2000). Şekil 5'te elektrokimyasal kapasitörlerde yaygın olarak kullanılan karbon temelli nanoyapılar görülmektedir.



Şekil 5. Elektrokimyasal kapasitörler için karbon nanomateryaller (Mombeshora and Nyamori 2015)

Grafen

Grafen ismi, grafit ve alken isminden türeyen, karbonun bal peteği örgülü yapısında grafitin on katmandan daha az olan formudur. Grafen, Andre Geim ve Konstantine Novoselov tarafından 2004 yılında mikromekanik ayrıştırma ile grafit yığımından tek tabakanın ayrıştırılmasıyla sentezlenmiştir (Novoselov *et al.* 2004). Grafen, iki boyutlu planar yapıların çok ender örneklerinden birisidir. Karbon atomları 2s ve 2p orbitallerinin birleşimi ile 120 derece açılı sp^2 melezleşmesi yaparken boşta kalan p_z orbitalleri de grafen malzemesine sıradışı özellikler kazandırmaktadır (Şekil 6).



Şekil 6. Grafenin dalgalı yapısı (Meyer *et al.* 2007)

Grafen yapısında karbon-karbon bağ uzaklığı yaklaşık olarak 1,42 Å iken, grafen tabakalarının üst üste gelmesi ile meydana gelen grafitte iki grafen tabakası arasındaki mesafe yaklaşık 3,35 Å'dur. Grafendeki güçlü karbon bağları ona yeryüzündeki bilinen en sağlam malzemelerden biri olma özelliğini kazandırmıştır. Grafen, eşsiz termal, mekanik ve elektriksel özellikleri nedeniyle yoğun ilgi gören bir bileşiktir (Novoselov *et al.* 2004). Bir grafen tabakasındaki her atom, moleküler etkileşimden dolayı bir yüzey atomudur; böylece grafen arasından elektron aktarımı, adsorblanan moleküllere oldukça duyarlıdır (Rocheft and Wuest 2009). Grafenin kendine özgü olağan üstü özellikleri, bilimin farklı alanlarında araştırmaların karbonun bu allotrobu üzerine yoğunlaşmasına ve grafenin sentez yöntemlerinin geliştirilmesine neden olmaktadır. Tabaka sayısına bağlı olarak farklı sentez yöntemleri bulunmakta olup; bu yöntemler, Tablo 1'de özetlenmiştir (Doğan 2014).

Grafenin ilk tek tabaka kristali, 2004 yılında Andre Geim ve Konstantine Novoselov tarafından grafitin mikromekanik ayrıştırılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem, temel araştırmalara numune üretmek için idealdir. Ancak büyük ölçekli teknolojik uygulamalar için yeterli değildir. Bu nedenle, grafen sentezi için herbiri farklı avantaj ve dezavantajlara sahip farklı metotlar geliştirilmiştir. Tablo 1'de grafenin sentez yöntemleri yer almakta olup, bunlardan en yaygın olanları, kimyasal buhar depozisyonu (CVD), epitaksiyel büyütme, grafit tabakalarının ayrıştırılması ve yükseltgenme/indirgenme yöntemleridir.

Tablo 1. Grafen sentez yöntemleri (Doğan 2014)

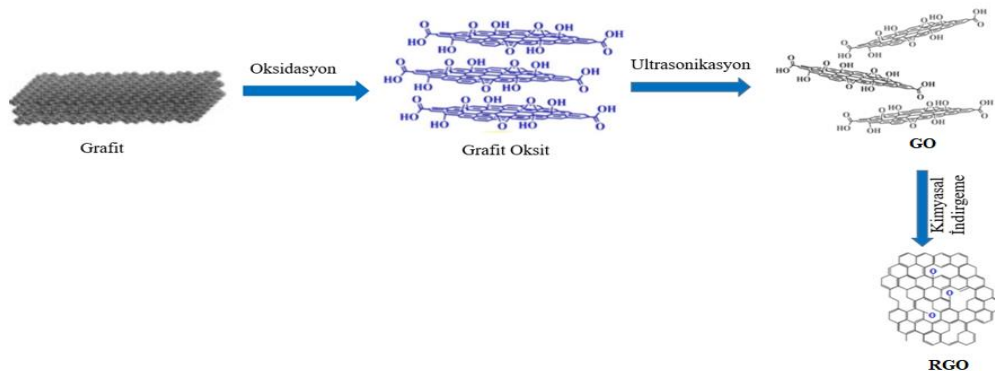
Tek Tabaka Sentezi	Çok Tabaka Sentezi
HOPG'in mikromekanik ayrıştırılması	Askıda kalmış grafit oksitin kimyasal indirgenmesi (2-6 tabaka)
Metal yüzeyinde CVD Açılımı	Grafit oksitin termal askıda kalması (2-7 tabaka)
Yalıtkan (SiC) yüzeyinde epitaksiyel büyüme	Aerosol piroliz (2-40 tabaka)
Grafitin interkalasyonu	H ₂ varlığında ark deşarj (2-4 tabaka)
Tek tabaka GO'nun indirgenmesi	
Su, N-metil pirolidin içinde grafenin dağılması	

a) Kimyasal buhar depozisyonu (CVD): Bu yöntemde nikel ve bakır gibi metal tabakaların yüksek sıcaklıkta (1000°C) tavlınması esnasında; metan ve etan gibi karbon kaynaklarını oluşturacak gazlar, hidrojen ve argon gazlarını içeren ortamdan geçirilerek gazların difüze olabileceği bir ortam oluşturulur. Soğuma sırasında çözünürlüğü azalan karbon atomları metal yüzeyi ile reaksiyona girerek grafeni oluşturmaktadır (Obraztsov *et al.* 2007).

b) Epitaksiyel büyüme: SiC'ün oldukça yüksek vakum altında 1300°C gibi çok yüksek sıcaklıkta ısıtılmasıyla Si atomlarının koparılması ve daha sonra yüzeyde kalan karbon atomlarının yeniden düzenlenerek grafen yapısının oluşturulması esasına dayanmaktadır (Berger *et al.* 2004; Emtsev *et al.* 2009).

c) Grafit tabakalarının ayrıştırılması: Bu yöntemde sulu çözeltiler içerisinde yüzey aktif maddelerinin kullanımı (Li *et al.* 2008), organik çözücüler içerisinde ultrasonik işlemlerin uygulanması (Hernandez *et al.* 2008) veya elektriksel voltaj ile eksfoliasyon işlemleri (Liu *et al.* 2008) ile grafit katmanlarından grafen tek tabakaları ayrılmaktadır.

d) Yükseltgenme/indirgenme yöntemi: Grafitin konsantre H₂SO₄, NaNO₃ ve KMnO₄ varlığında oksitlenmesi sonucu oluşan grafit oksitin dispersiyonu ile GO elde edilir (Hummers and Offeman 1958). Daha sonra GO çeşitli kimyasal indirgeyiciler veya sıcaklık kontrolü ile indirgenerek grafen elde edilir (Şekil 7).

**Şekil 7.** Hummers metodu ile GO ve RGO sentezi

Grafen uygulamaları, esnek elektronik cihazlardan fonksiyonel nano cihazlara kadar uzanır ve grafen şu ana kadar EC'ler için en iyi karbon nanoyapılı elektrot malzemesidir (Fan *et al.* 2010). Grafen nanoyaprakları, yüksek iletkenlik ve yüzey alanı nedeniyle günümüzde yeni nesil elektrotlar olarak değerlendirilmektedirler (Li *et al.* 2013). Elektronlar, grafendeki kafes boyunca sıradan metallere göre daha yüksek hızlarda hareket ederler (Dhakate *et al.* 2011). Grafenin iletkenliği, özgül yüzey alanı, ısı iletkenliği ve içsel hareketliliği sırasıyla yaklaşık 2000 S cm^{-1} , $3100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $3000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $200000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$ dir (Mombeshora and Nyamori 2015).

Konjuge karbon nano malzemelerin temeli olan grafen, sp^2 karbon atomlarından oluşur ve π -elektronları 2D ağ boyunca delokalize edilir. C-C atomları arasındaki konjuge sp^2 bağlarının kırılması ve düzenlenmesi ile grafen molekülleri oluşur. Grafenin oksidasyonu ile hidrofilik karakteri artırılır ve aglomerasyon ve çökmesi önlenir (Fan *et al.* 2010). Van der Waals etkileşimleri tabakalar arasındaki π - π etkileşimlerini artırarak grafenin kolaylıkla toplanmasını sağlarlar, bu da elektrolit iyonlarının iç gözeneklere sınırlı sayıda ulaşmasına sebep olur (Chang *et al.* 2015). İstiflenme sırası ve katmanlar arasındaki eşleşme, elektronik özellikleri belirler. Grafen temelli nanokompozitlerin gerçek kapasitif performansı, grafen tabakalarının toplanmasından dolayı, beklenenden düşüktür. Grafen tabakaları arasındaki istiflenme sorunları giderildiğinde; grafenin, 550 F g^{-1} değerinde yüksek spesifik kapasitansa ulaştığı teorik çalışmalarla belirlenmiştir (Chang *et al.* 2015; Srivastava *et al.* 2014). Pratikte grafen yapıları, aktif nano materyallerle desteklendiğinde oldukça yüksek spesifik kapasitans değerlerine ulaşabilmektedir.

Nanokompozit malzemeler için günümüze kadar birçok üretim tekniği ve bunların enerji depolama ile ilgili uygulamaları araştırılmıştır. Grafen veya RGO ve metal/metal oksit nano parçacıkları (NPs) sentezlenmiş ve süperkapasitörlerin elektrotları olarak incelenmiştir. Grafen tabakaları üzerine metal veya metal oksitlerin (Ag, NiO, CoO, MnO, FeO ve CuO) depozit edilmesi ile elde edilen nanopartiküller, 2000 F g^{-1} kadar yüksek kapasitansları ve uzun ömürleri (>10000) ile muhteşem süper kapasitans özelliği göstermektedirler (Anwar *et al.* 2015).

Grafen Oksit (GO)

Grafen oksit, grafitin güçlü yükseltgenlerle oksitlenmesi sonucu elde edilen, farklı oranlarda karbon, hidrojen ve oksijen içeren ve grafitik oksit veya grafitik asit olarak adlandırılan bir bileşiktir. GO, ilk olarak 1859 yılında İngiliz kimyager Benjamin C. Brodie tarafından grafit reaktivitesini araştırmak amacıyla yapılan bir çalışmada, grafit tozunun nitrik asit ve potasyum klorat karışımı ile muamelesi sonucu elde edilmiştir (Brodie 1859). Brodie'nin

grafiti oksitlemesinin ardından 40 yıl sonra Staudenmaier (1898), reaksiyon boyunca kloratları (ortamın asiditesini artırmak için konsantre sülfürik asit ilavesi yapılarak) ekleyerek grafiti oksitlemiştir. Prosedürdeki bu küçük değişiklik, Brodie'nin çoklu oksidasyon yaklaşımına benzer şekilde genel bir oksidasyon derecesiyle sonuçlanmıştır; ancak analizin tek bir reaksiyon kabında gerçekleştirilmesi metodun uygulamada daha pratik olmasını sağlamıştır. Bu çalışmadan yaklaşık 60 yıl sonra Hummers ve Offeman (1958), grafiti potasyum permanganat ve konsantre sülfürik asit karışımı ile reaksiyona sokarak benzer oksidasyon seviyelerinde alternatif bir oksidasyon yöntemi geliştirmişlerdir. Bu reaksiyonların ürünlerinin yalnızca kullanılan oksidantlara değil, aynı zamanda grafit kaynağı ve reaksiyon koşullarına bağlı olarak güçlü bir farklılık gösterdiği kanıtlanmıştır.

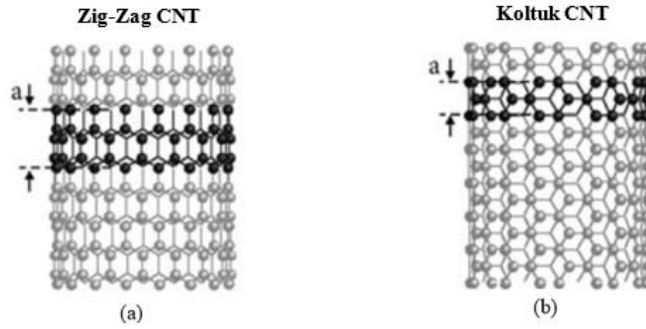
GO, ağırlıklı olarak alkol ve epoksi gruplarını içeren sayısız oksit fonksiyonel gruplar içermektedir. GO, köşelerde karboksilik asit gibi kimyasal olarak reaktif oksijen fonksiyonelliğine ve bazal düzlemlerde epoksi ve hidroksil gruplarına sahiptir. Bu fonksiyonel gruplar GO esaslı kompozit malzemelerin sentezi için birçok materyal ile kolaylıkla fiziksel ya da kimyasal etkileşime girebilmesini sağlamaktadır. GO'nun bu avantajının yanında bozulmuş sp^2 bağ yapıları nedeniyle elektriksel olarak yalıtkan malzeme olması uygulamalarda büyük dezavantaj oluşturmaktadır. Özellikle elektrokimyasal işlemlerde kullanılacak olan GO kompozitlerinin iletken hale getirilmesi gerekmektedir. Bu amaçla kimyasal, termal ve elektrokimyasal yöntemlerle indirgenerek indirgenmiş grafen oksit (Reduced Graphene Oxide; RGO) sentezlenmektedir. Bu yöntemlerle sentezlenen RGO, özellikle elektriksel, termal ve mekanik özellikleri ile yüzey morfolojileri bakımından grafene oldukça benzer fiziksel ve kimyasal özellik sergilemektedir (Dreyer *et al.* 2009).

Karbon nanotüp (CNT)

CNT'ler, 1991 yılında Iijima tarafından ilk kez bulunan (Iijima 1991) ve büyük bilimsel ve teknolojik ilgi çeken düşük boyutlu karbon nano yapısını temsil eder. Nanotüpler, tek bir grafit katmanını yuvarlayarak yapılan küçük, içi boş silindirlerdir. Uzunlukları birkaç mikrometreye ulaşırken, bir nanometre aralığında çapları vardır. Sonuç olarak, taşıyıcıların yalnızca silindir eksen boyunda serbestçe hareket edebildiği prototipik tek boyutlu sistemlerdir. Spesifik bir geometri kuantum sınırlamasından yükselen, ayarlanabilir bir bant aralığı ile metalik veya yarıiletken olabilirler.

CNT'lerin keşfi yeni bir araştırma alanı açmıştır (Reich *et al.* 2004). CNT'ler, tek boyutlu nano yapıların temel fizikini incelemek için ideal model sistemlerdir. CNT'ler, yaklaşık 1 nm çapında bir silindire sarılmış bir grafen parçası olarak düşünülebilir ve silindirin çapı ve kiral açısı ϕ (yuvarlanma açısı) her spesifik nanotüpün mikroskobik yapısını belirler. Grafenin

Brillouin bölgesinin hekzagonal şeklinden dolayı açılar 0° ile 30° arasında olabilir. Ayırt edici iki açı olan bu açılardan $\phi = 0^\circ$ olan zikzak nanotüplere (Şekil 8.a) ve $\phi = 30^\circ$ olan koltuk nanotüplere (Şekil 8.b) karşılık gelir.



Şekil 8. CNT'lerin ϕ açılarına göre sınıflandırılması: (a) zig-zag CNT, (b) Koltuk CNT (Malic and Knorr 2013)

CNT'ler, karbon atomları arasındaki kovalent sp^2 bağları nedeniyle bilinen en güçlü malzemelerden biridir (Yu *et al.* 2000). Tek bir karbon atomu katmanından oluşmaları nedeniyle aynı zamanda çok hafiftirler. Olağanüstü kristal kalitesi, oda sıcaklığında akım ve ısıнын balistik iletimini sağlar. Büyük uzunluk/çap oranına sahip tek boyutlu bir malzeme olarak CNT'ler, belirgin optik özellikler de sergilerler (Charlier *et al.* 2007). Grafenin aksine, CNT'nin uzaysal sınırlandırmaları, belirgin fiziksel özelliklere sahip çeşitli metalik ve yarı iletken nanoyapıların artışına yol açar. Kiral açısına bağlı olarak, olası tüm nanotüplerin üçte biri metaliktir. Ayrıca, yarı iletken CNT'lerin bant aralığı, tüpün çapı ile ayarlanabilir. Farklı fiziksel özelliklere sahip bu tek boyutlu nano yapıların çeşitliliği, teknolojik uygulamalar için büyük karbon nanotüplerin potansiyelini artırmaktadır (Reich *et al.* 2004).

CNT'lerin başta kimyasal buhar depozisyonu, lazer aşındırma metodu ve ark boşalım metodu olmak üzere çeşitli sentez yöntemleri bulunmaktadır. Bütün metotlarda ortak olarak, ilk önce bir karbon plazması üretilir ve daha sonra nanotüplerin büyümesini sağlayan metal katalizörler ilave edilir. Katalizör tipi ve büyüme koşulları nanotüp duvarlarının sayısını, çaplarını ve uzunluklarını belirler (Thomsen *et al.* 2007).

Ark boşalım metodunda Ar, He ve He/Ar gibi inert gazlardan yüksek akım (100 A) ve düşük voltajda ($\sim 12-25V$) oluşturulan plazmanın anottaki grafit elektrot üzerinden geçirilmesi ile buharlaşan karbon katotta CNT şeklinde birikir. Tek duvarlı CNT'ler elde etmek için demetler ultrasonizasyon ile parçalanır ve tek tüpler yeniden birleşmelerini önlemek için bir yüzey aktif madde ile kaplanır.

Kimyasal buhar depozisyonunda yüksek ısıda tavlanan metal üzerinden metan, etan ve asetilen gibi karbon kaynağı oluşturacak gazlar ve inert gazlar (He, Ar gibi) geçirilerek metal üzerinde karbonun kararlı bir formu olan CNT'ler biriktirilir (Cassell *et al.* 1999). Ayrıca su

destekli kimyasal buhar biriktirme ile CNT demetleri üretilebilir. Ek olarak, CVD tekniği, CNT'lerin desenli substratlarda iyi tanımlanmış pozisyonlarda büyümesini sağlar (Hata *et al.* 2004).

Lazer aşındırma metodunda, 1200 °C sıcaklıkta çalışan bir kuvarz fırın içindeki grafit ve metal katalizör parçacıklarının lazer ünitesiyle bombardıman edilmesi sonucu CNT'ler sentezlenmektedir (Bhushan 2004).

CNT'lerin çapı ve uzunluğu, büyüme sırasında kontrol edilebilirken, kiral açının kontrolü mevcut araştırmalarda önemli bir zorluk olmaya devam etmektedir. Genellikle, CNT numuneleri, kiral açılarının homojen bir dağılımını gösterir. Metalik ve yarıiletken CNT'lerin ayrılması; a) gradyanlı ultrasantrifüjleme (DGU) ile (Arnold *et al.* 2006), b) metalik ve yarıiletken boruların ters hareketiyle sonuçlanan göreceli dielektrik sabitlerindeki farktan yararlanan alternatif akım dielektroforezi (Krupke *et al.* 2003), c) bir jel boyunca nispi hareketliliğin, CNT'lerin farklı moleküler ağırlıklarla ayrılması için kullanıldığı agaroz jel elektroforezi (Tanaka *et al.* 2008) teknikleri ile yapılabilir.

Ayarlanabilir bir bant aralığı olan bir boyutlu metalik ve yarıiletken CNT'lerin çeşitliliği, CNT'lerin çeşitli teknolojik uygulamalar için umut verici adaylar olmasını sağlar (Jorio *et al.* 2008). Özellikle, nanotüp bazlı alan etkili transistörlerin, oda sıcaklığı balistik taşınımına dayanıklı olduğu gözlenmiştir (Avouris *et al.* 2007). Ayrıca, mevcut ve yüksek hızlı sinyalleri iletmek için entegre devrelerde metalik CNT'ler kullanılabilir (Kreupl *et al.* 2002). Tek bir karbon atomu katmanından oluşan CNT'lerin yüzey-hacim oranlarının büyük olması kimyasal veya gaz sensörleri olarak uygulamalar için uygundur (Wang and Yeow 2009). CNT'lerin işlevselleştirilmesi, belirli kimyasal maddelere veya biyomoleküllere duyarlılıklarını ve seçiciliğini geliştirmek için kullanılabilir (Wong and Akinwande 2011). Bir yandan CNT'lerin gücü ve esnekliği, diğer yandan olağanüstü iletkenlikleri, dokunmatik ekranlı kumlu ekranlarda kullanım için şeffaf, elektriksel olarak iletken CNT'lerin mühendisliğini göstermektedir (Dan *et al.* 2009). Mekanik güçleri zaten kumaşlar, spor malzemeleri, arabalar vb. günlük eşyalarda kullanılmaktadır.

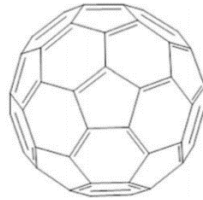
CNT morfolojisi ve saflığı, spesifik kapasitansı etkilemekte ve sentez katalizöründen gelen metal artıkları da CNT'lerin elektrokimyasını etkilemektedir (Liu *et al.* 2014). Öte yandan, CNT'lerin duvarlarındaki bazal düzlemlerin düşük reaktivitesi, enerji yoğunluklarını sınırlamaktadır (Kim and Lee 2004). CNT'ler hem sulu hem de sulu olmayan elektrolitlerde elektrot olarak kullanılabilir (Pandolfo *et al.* 2006). Elektrot malzemeleri olarak CNT'lerin hazırlanması iki ana kategoriye ayrılır. Birincisi, dikey olarak hizalanmış gibi büyütülmüş CNT dizileri, ikincisi ise CNT demetleri gibi tasarlanmış desenlerdir (Chen *et al.*

2012). Bu ikinci yöntem, basit ve entegre devre devrelerinin ince film teknolojisi için çok uygundur. Tipik olarak tasarlanmış bir düzende CNT'ler, bir substrat üzerinde büyütülür, daha sonra sıvılar halinde dağıtılır ve daha sonra mevcut kollektörlerde yeniden şekillendirilir. Bu yaklaşımda CNT'ler, şarj etme ve boşaltma için daha erişilebilir ara yüzler sağlayan hammadde görevi görür. CNT'ler, EDLC'lerde elektrolitlere erişilebilen yüksek yüzey alanı yüzdesinden dolayı, potansiyel elektrotlardır (Hsieh *et al.* 2014). CNT elektrotlarındaki mezolar birbirine bağlıdır ve bu nedenle mevcut yüzey üzerinde sürekli bir yük dağılımına izin verirler. (Kiamahalleh and Zein 2012). CNT'lerin büyük yüzey alanı, elektrotların kimyasal kararlılığını ve elektriksel iletkenliğini artırır.

CNT'ler, tek cidarlı karbon nanotüpler (SWCNT'ler), çift cidarlı karbon nanotüpler (DWCNT'ler) ve çok cidarlı karbon nanotüpler (MWCNT) olarak boru şekilli tabakaların sayısına göre sınıflandırılabilir. Teoride, SWCNT'ler, MWCNT'lerden daha geniş bir yüzey alanına sahiptir. SWCNT'lerin iletkenliği, kiralite gibi yapısal parametrelere bağlıdır; bu nedenle, metalik veya yarı iletken olabilirler ve metalik iletkenliği yaklaşık 10^4 S cm^{-1} 'dir (Du and Pan 2007). Bu nedenle, SWCNT'ler 180 F g^{-1} spesifik kapasitans değerine sahipken, MWCNT'lerin ki 4 ile 137 F g^{-1} arasındadır (Li *et al.* 2012). CNT'ler, EC cihazlarının ana bileşeni olmak yerine, bir katkı maddesi olarak geniş çapta uygulanmaktadır (Chen *et al.* 2012).

Fulleren (C₆₀)

Karbonun ilk moleküler allotropu olan fullerenerler, 'buckminsterfullerene' ismiyle Kroto tarafından 1985'te gaz fazında elde edilmiştir (Kroto *et al.* 1985). Makroskopik miktarlarda sentezi, 1990 yıllarında grafitin ark buharlaştırılmasıyla gerçekleştirilmiştir. En yaygın bilinen fullerene yapısı olan C₆₀ molekülünün 12 beşgen ve 20 altıgen ile çevrelenmiş modeli Şekil 9'da gösterilmiştir (Diederich and Thilgen 1996).



Şekil 9. Fulleren (C₆₀) yapısı (Mombeshora and Nyamori 2015)

Fullerenler, geleneksel olarak grafitin ark-deşarj buharlaştırılması ile kimyasal buhar depozisyonu ve yanma prosesleri ile üretilir. Fullerenler; ticari olarak piroliz, radyo-frekans-plazma ya da ark deşarj-plazma teknikleri ile grafitin buharlaşması esasına dayanan prosesler ile üretilir. Fulleren sentez süreci; karbon kaynağının ilk olarak en küçük birimlere, yani karbon atomlarına ve muhtemelen karbon dimerlerine buharlaştırıldığı, daha sonra bir dizi reaksiyondan geçerek ve sınırlı bir basınç ve sıcaklık aralığında fullerene üretmek için

rekombine olduğunu göstermektedir. Ancak bu yöntemlerin, düşük verim, sert reaksiyon koşulları ve safsızlık içermesi gibi ortak dezavantajları vardır. Fullerenler bu yöntemlere ek olarak kimyasal yollarla da sentezlenebilir; ancak, kimyasal sentez için genel ve pratik bir prosedür hala keşfedilmemiştir.

Fullerenlerin elektronik özellikleri ve kimyasal reaktivitesinden dolayı, ilaç taşıma sistemleri, antioksidanlar, nanosensörler, güneş hücreleri yapı malzemeleri ve elektrokimyasal uygulamalar gibi birçok alanda uygulamaları mevcuttur. Fullerenler elektriksel olarak hem iletken hem de yarı iletken karakterine sahiptir ve tek bir C_{60} molekülü, içi boş yapısı nedeniyle yükü saklama kapasitesine sahiptir. Fullerenin, gözenekli bir yapısı olmaması sebebiyle elektrolitin fullerenin C_{60} içine nüfuz etmesi neredeyse imkânsızdır. Bu nedenle, sadece dış yüzeyler EDLC'lere katılarak çok düşük kapasitif performans gösterir. Fullerenlerin bu düşük kapasitif davranışlarını iyileştirebilmek için çalışmamızda fullerenler fonksiyonelleştirilerek kapasitif performansları artırılmaya çalışılmıştır.

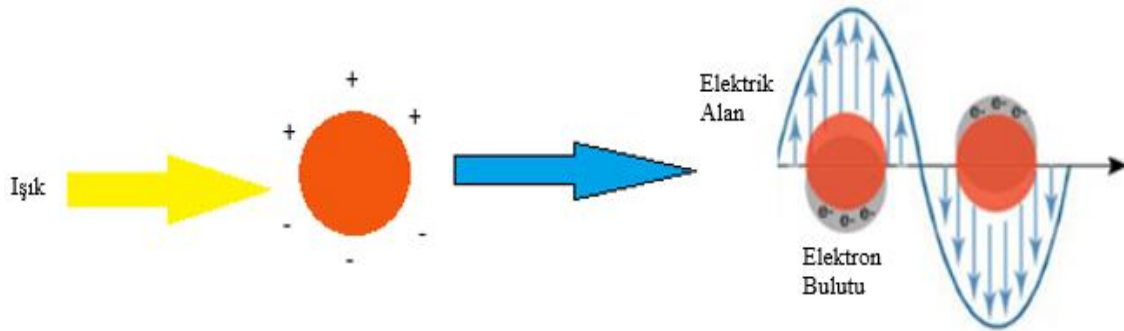
Kompozit Malzemeler

Kompozitler, farklı maddelerin istenilen amaca yönelik, belli düzende bir araya getirilmesi ile hazırlanan malzemelerdir. Değişik maddelerin iyi özelliklerini tek bir yapı altında birleştirebilmek için hazırlanan kompozitlerin, nanometre büyüklüğünde bir (polimer/seramik/metal) matriks içerisinde dağılmasıyla oluşan maddelere nanokompozit denir. Nanokompozitler, olağandışı kombinasyon özellikleri ve eşsiz kullanım potansiyelleri nedeniyle ilgi çeken materyallerdir. Günümüzde nanokompozitler, çevre dostu olmaları, endüstrinin tüm sektörlerinde yeni teknolojiler ve iş imkânları sağlama gibi özelliklere sahip olmaları nedeniyle dikkatleri çeken malzemelerdir. Nanokompozitler, katı atıkların indirgenmesi, ambalaj uygulamalarının üretim kapasitesinin geliştirilmesinde, yakıt hücreleri, sensörler ve kaplama alanlarında da yeni ürünler sunmaktadır (Camargo *et al.* 2009).

Nanokompozitler; metal matriksli nanokompozitler, seramik matriksli nanokompozitler ve polimer matriksli nanokompozitler olmak üzere üç grupta incelenebilmektedirler. Bu gruplar içerisinde karbon katkılı nanokompozitler, önemli bir yer teşkil etmekte olup; çalışmamızda elektrot materyalleri olarak karbon ve boşluklu poröz altın nanopartiküllerin (hollow type gold nanoparticles, HP AuNPs) oluşturduğu elektrot materyallerinin kapasitör davranışları incelenmiştir. Metal nanopartiküllerin; özellikle altın nanopartiküllerin boyut ve şekillerinin kontrolü ile fizikokimyasal özelliklerinde meydana gelen değişiklikler; fotonik, kataliz, elektronik ve biyotıp gibi geniş sahalarda uygulamalarda kullanılmasını sağlamıştır (Bastus *et al.* 2011).

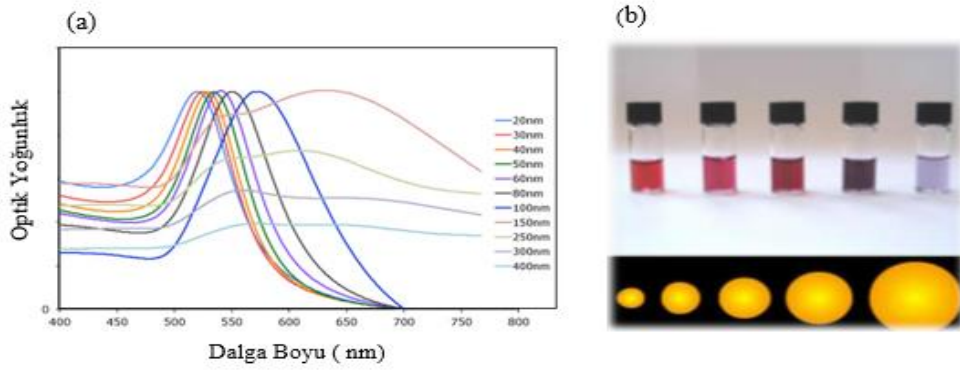
Altın Nanopartiküller (AuNPs)

AuNPs, Michael Faraday'ın deneyleri ile başlayıp (Faraday 1857), Richard Adolf Zsigmondy tarafından zayıf alkali çözelti içerisinde formaldehitin, altın tuzunu indirgeyerek altın kolloidal çözeltilerinin hazırlanması ile kolloidler ve yüzey bilimi alanında yeni bir araştırma alanı olarak ortaya çıkmıştır. AuNPs'in en önemli özelliği, bu partiküllerin sergiledikleri yüzey plazmon rezonans (surface plasmon resonance, SPR) davranışdır. SPR etkisi, elektromanyetik bir dalga soy metal nanopartikülü ile etkileştiği zaman, metalin serbest elektronlarının (iletken bant elektronları), elektromanyetik alanın yönüne göre yüzeyin bir tarafında toplanmasıdır.



Şekil 10. Nanopartiküllerin elektriksel alan ile etkileşimi (Jaferizad 2016; Anonymous 2019a)

AuNPs'in boyut özelliğinden dolayı, yığın metalden farklı olan bazı belirgin özelliklere sahiptir. Özellikle, gelen ışığın foto frekansı, iletken bant elektronlarının kolektif salınımı ile rezonansa girerek SPR'ye yol açar; dolayısıyla AuNPs'in güçlü bir şekilde uyarılmasını sağlar (Şekil 10). Birçok çalışma, AuNPs'in içsel optik özelliklerinin, ligandların yanı sıra büyüklükleri, şekilleri ve yapılarına göre yüksek oranda yönetildiğini göstermiştir (Boisselier and Astruc 2009). Bunun dışında, yüzeysel olarak geliştirilmiş optik özellikler de spektroskopik teknikler kullanılarak ortaya çıkarılabilir. Örneğin, 13 nm'lik AuNPs'in UV-görünür absorpsiyon dalga boyu 520 nm'dir ve 2 nm'lik AuNPs'in floresan uyarma ve emisyon dalga boyları sırasıyla 470 nm ve 620 nm'dir. SPR bandı nanopartiküllerin geometrisine bağlı olarak değişim göstermektedir. Dairesel yapıdaki 40 ile 100 nm çapındaki boyutlara sahip altın nanopartiküller yaklaşık 550 nm'de pik sergilemekte iken; nanoçubuk yapısına sahip altın nanopartiküllerin 537 nm ve 800 nm'de iki ayrı SPR piki gözlenmektedir. Nanokafes ve nanoçekirdek yapısındaki altın nanopartiküller ise parçacıkların boyutlarına bağlı olarak 400 ile 1000 nm arasında SPR pikleri göstermektedirler (Şekil 11.a). Ayrıca, küre şeklindeki nanopartikülün çapı büyük olduğu zaman partikül büyük dalga boylarını absorblamakta ve küçük dalga boylarını saçmakta ve altın nanopartiküller mavi renkte görülmektedirler. AuNPs'in çapı küçük olduğunda ise partiküller büyük dalga boylarını saçarak kırmızı bir görünüm kazanırlar (Şekil 11.b).



Şekil 11. AuNPs'in partikül boyutuna bağlı olarak (a) dalga boyu ve (b) rengindeki değişim (Anonymous 2019a,b)

AuNPs'in sentezi için şimdiye kadar kimyasal, termal, elektrokimyasal ve sonokimyasal yollar dahil olmak üzere çeşitli teknikler kullanılmıştır. Bunlardan en yaygın olanı, kimyasal yollarla yapılan sentezlerdir. Kimyasal metotlar; ürünün kontrolünün sağlanabilmesi, toksik olmayan çözelti seçimi, düşük sıcaklıklarda reaksiyonun gerçekleştirilmesi, çözeltinin türü ile nanopartiküllerin şekil ve boyutlarının kontrol edilebilmesi sebebi ile en çok tercih edilen sentez yöntemidir. Genel olarak, AuNPs'in kimyasal indirgeme yöntemiyle hazırlanması iki ana bölümden oluşur. Bunlardan ilk aşama, ajanların indirgenmesi olup; indirgeme işlemi borohidritler, aminoboranlar, formaldehit, hidrazin, hidroksilamin, polioller, sitrik ve okzalik asitler, şekerler, hidrojen peroksit, karbon monoksit, sülfid, hidrojen, asetilen ve elektron bakımından zengin geçiş metali sandviç kompleksleri içeren elektronik indirgeyici ajanlar tarafından yapılır. İkinci aşamada ise, trisodyum sitrat dihidrat, kükürt ligandları (özellikle tiyolatlar), fosfor ligandları, oksijen bazlı ligandlar, azot bazlı ligandlar (heterosiklik bileşikler dâhil), dendrimerler, polimerler ve yüzey aktif cisimleri (özellikle, setiltrimetilamonyum bromür-CTAB) gibi stabilizatör ajanlar kullanılarak partiküllerin kararlı olması sağlanır. Parçacıkların topaklanmasını, çökmesini önlemek için, genellikle bir çeşit dengeleyici madde eklenir (Zhao *et al.* 2013).

Kimyasal yöntem ile nanopartiküller hem sulu ortamda hem de organik ortamda sentezlenebilmektedirler. Bu metotlardan başlıcaları Turkevich metodu, Brust metodu, Perrault metodu ve Poliol metodu olarak sıralanabilir.

Turkevich metodu: AuNPs'in sentezi için en iyi bilinen tekniklerden biri, ilk olarak 1951 yılında Turkevich tarafından tasarlanan, sudaki sitrat ile HAuCl_4 'ün indirgenmesi esasına dayanır. Bu metotta HAuCl_4 tuzunun çözeltisi hazırlanır ve ortam sıcaklığı kaynama noktasına kadar yükseltilir. Sonra bu çözeltiye trisodyum sitrat indirgeyicisi ilave edilerek Au^{+3} iyonları altın atomlarına indirgenmektedir. Bu teknikte sitrat iyonları, hem dengeleyici hem de indirgeyici ajan olarak rol oynarlar (Turkevich *et al.* 1951; Hu *et al.* 2006).

Yeşil sentez: Son zamanlarda, nanoparçacıkların sentezi için bitkilerin kullanımı, bulunabilirlikleri, düşük maliyetleri, çevre dostu olmaları ve toksik olmayan yapıları nedeniyle önem kazanmaktadır. Bu metotla altın nanopartiküllerin sentezi için indirgeyici olarak mantar, algler, bakteri ve bitki özlerinden faydalanılmaktadır. Örneğin yonca (Gardea-Torresdey *et al.* 2002), aloe vera (Chandran *et al.* 2006), limon otu (Shankar *et al.* 2003) gibi farklı bitki ekstraktları kullanılarak altın nanopartiküllerin sentezi yapılmıştır.

Brust- Schiffrin metodu: Bu yöntem, kontrol edilebilir boyutta ve düşük dispersiyonlu termal olarak stabil ve havaya dayanıklı AuNPs'in sentezine olanak sağlamaktadır. Yöntemde öncelikle tetraoktil amonyum bromür (TOAB) tolüen içerisinde çözülür. Başka bir balonda HAuCl_4 suda çözülerek TOAB çözeltisi içerisine ilave edilir. Portakal rengini alan çözelti dekante edildikten sonra, organik faz başka bir balona alınır ve organik tiyol molekülleri ilave edilerek çözelti manyetik karıştırıcıda belli bir süre karıştırılır. Daha sonra NaBH_4 ilave edilerek altın nanopartiküllerin oluşumu sağlanır (Brust *et al.* 1994).

Perrault metodu: Öncül çekirdek parçacıklarına ihtiyaç duymadan asidik koşullar altında bir indirgeyici madde olarak hidrokinon kullanılarak altın nanoparçacık sentezi gerçekleştirilir. Bu metotla boyutları 2 ile 200 nm arasında değişen küçük homojen dağılımlı altın nanopartiküller elde edilir (Mechler *et al.* 2010).

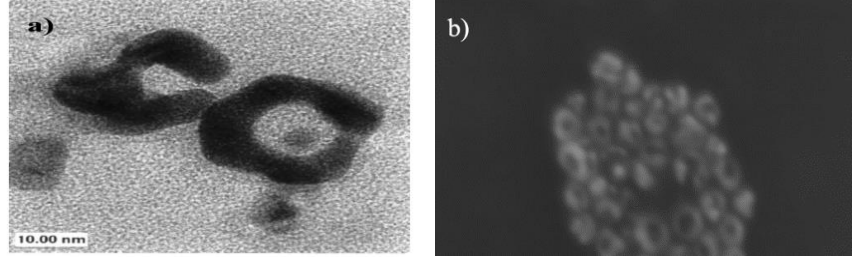
Poliol metodu: Bu metotda, polivinil pirolidin (PVP), NaHCO_3 ve etilen glikol içeren çözelti iki saat boyunca karıştırılır ve daha sonra HAuCl_4 çözeltisine ilave edilerek kırmızı renkli altın nanopartiküller elde edilir (Long *et al.* 2013).

AuNPs'in kimyasal sentezi sırasında indirgenin ve stabilizatörün türü ve konsantrasyonu, sıcaklık ve reaksiyon süresi gibi deneysel parametreler partikül boyutu ve şeklini etkileyen faktörler arasında yer almaktadır.

AuNPs'in boşluklu porlu yapıda olan türleri "Hollow Porous Type Gold Nano Particles" (HPAuNPs) olarak adlandırılmakta olup, SPR davranışı gösteren, ayarlanabilir optiksel özellikleri ve geniş yüzey alanına sahip olmaları gibi üstün özellikleri ile üzerinde çalışmaların yoğunlaştığı bir nanopartikül türüdür. Bu nanomalzemeler kataliz, tıp, sensör ve fotonik alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Katalizde, katı nanopartiküllere karşı, boşluklara reaktantların hapsedilerek kafesleme etkisi göstermesi nedeniyle katalitik etkisi artmaktadır. Tıpta, plazmonik etkisinden dolayı teşhis ve tedavi amaçlı uygulamalarda kullanılmaktadır. Yakın infrared ışığı absorblayıp ısınmasıyla kanserli hücrelerin öldürülmesinde veya bu hücrelere ilaç ve gen taşınmasında tedavi amaçlı kullanılmaktadır. Ayrıca altın nanoçubuklardan daha az sitotoksositeye sahiptirler. Tanı amacıyla tomografide

fotoakustik görüntüleme ve çoklu foton mikroskopide ve aynı zamanda biyosensör ve termal işaretlemede de kullanılmaktadırlar (Prieto *et al.* 2014).

Bu nanopartiküllerin morfolojik yapılarına örnek olarak SEM ve TEM görüntüleri Şekil 12’de yer almaktadır.



Şekil 12. Boşluklu altın nanopartiküllerin a) TEM görüntüsü b) SEM görüntüsü (Edgar *et al.* 2008)

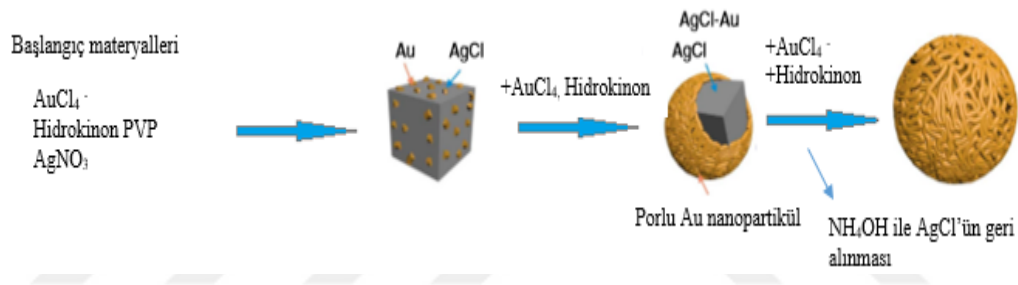
Boşluklu AuNPs’in en yaygın sentezleme yöntemi galvanik yer değiştirme esasına dayanan metotlardır. Genellikle Co ve Ag nanopartiküllerin sentezlenip daha sonra kloroaurikasitle (HAuCl_4), Au^{+3} indirgenerek bu nanopartiküllerin çevresine sarılması ve son olarak partikülün ortasındaki Ag veya Co atomlarının uygun kimyasalla yer değiştirme reaksiyonu yapması sağlanarak boşluklu AuNPs sentezlenmektedir. Sentez sırasında, PVP (polyvinylpyrrolidone), sitrat grupları, hekzadesil trimetil amonyumbromür gibi farklı indirgeyici ve stabilizatörler kullanılabilir.

Tezin Kapsamı

Teknolojinin ilerlemesiyle her geçen gün artan enerji ihtiyacı ve bu enerjinin etkin bir şekilde depolanması günümüz koşullarında hayati önem taşımaktadır. Elektrik enerjisini depolama aygıtlarından olan elektrokimyasal süperkapasitörler (ESCs), yüksek performans özellikleri, uzun çalışma ömürleri ve hızlı şarj-deşarj süreçleri gibi benzersiz özellikleri nedeniyle yeni nesil enerji depolama sistemleri için en cazip adaylar arasındadır (Roberts *et al.* 2009). Son birkaç yılda, birçok çalışma ESCs’in daha yüksek kapasitans ve daha fazla enerji yoğunluğu elde etmesini sağlayan yeni elektrot malzemelerinin geliştirilmesine odaklanmıştır. Bu bağlamda, karbon esaslı nanomalzemeler, nispeten üstün kapasiteleri ve iyi çevresel etkileri nedeniyle bu tez çalışması kapsamına alınmıştır. Karbon esaslı elektrot materyallerinin çözelti içerisinde aglomerasyonunu engelleyerek daha fazla aktif yüzey alanının kullanılması ve elektrolitin elektrotta daha iyi nüfuz etmesini sağlamak amacıyla HPAuNPs’in kompozitleri oluşturulmuştur.

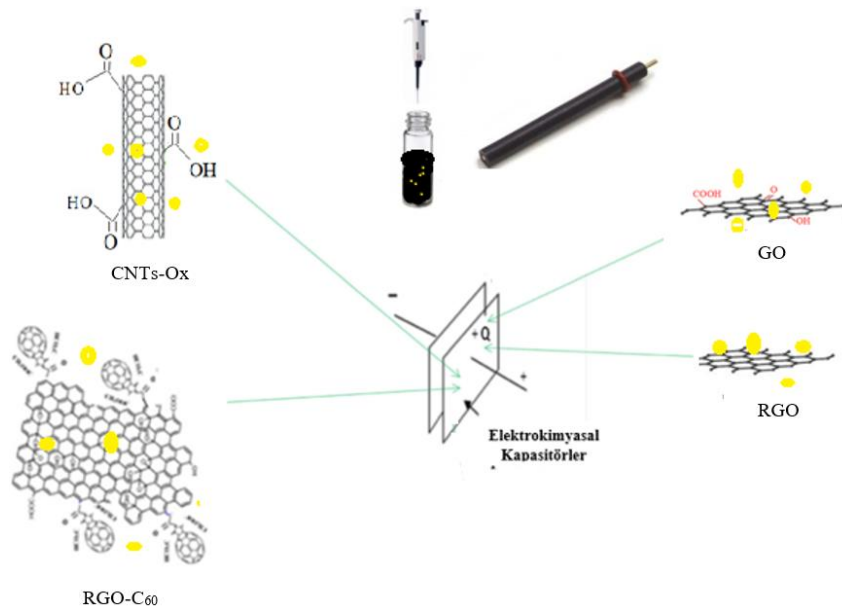
HPAuNP’ler; küresel AuNPs’le karşılaştırıldığında, HPAuNP’lerin gözenekli içi boş yapısı sadece partiküllerin dış yüzey ve boşluk duvarlarına daha fazla molekülün adsorpsiyonuna izin vermekle kalmaz, aynı zamanda artan yüzey alanına sahip partiküllerin

katalitik aktivitesini de arttırır. HPAuNPs'le ilgili neredeyse tüm çalışmalar öncelikle katalitik (Pedireddy *et al.* 2014; Guo *et al.* 2016) ve biyomedikal (Cheng and Sun; Rao *et al.* 2014) uygulamalarına odaklanmıştır. Bu nedenle, bu tez kapsamında farklı karbon nanomalzemeleri (RGO, GO, CNT-Ox, Fulleren, Grafen-C₆₀ hibrit) üzerine dekore edilmiş HPAuNPs'in kapasitif performansını araştırarak alternatif bir uygulamasını sunmayı amaçladık. Bunun için öncelikle HPAuNPs'in sentezi; Pedireddy *et al.* (2014)'in HPAuNPs'in tek basamaklı çözelti fazı yönteminin modifikasyonu ile yapılmıştır (Şekil 13). Bu yöntemin ilk aşamasında AgNO₃, kübik AgCl parçacıkları oluşturmak için PVP varlığında HAuCl₄ ile reaksiyona sokuldu. İkinci aşamada ise hidrokinon ilave edilerek kübik şablonların yüzeyinde metalik altın nanopartiküllerin birikmesi sağlandı. Daha sonra AgCl şablonu, nihai içi boş nanoporöz altın nanoparçacıkları üretmek üzere konsantre NH₄OH çözeltisi kullanılarak kimyasal dağlama ile uzaklaştırıldı. HPAuNP'lerin sentezi sırasında hidrokinon konsantrasyonları (28, 90, 150, 225 ve 300 mM) değiştirilerek farklı boyutlarda HPAuNPs'in sentezi başarıldı.



Şekil 13. HPAuNPs'in sentezinin şematik gösterimi (Pedireddy *et al.* 2014)

Hazırlanan HPAuNPs'in RGO, GO, grafen-C₆₀ hibrit, CNT-Ox karbon materyalleri (Şekil 14) ile kompozitleri oluşturularak GCE üzerine damlatıldı ve bu elektrotların kapasitif performansları CV, GCD ve EIS teknikleri ile incelendi.



Şekil 14. Tez çalışması kapsamında kullanılan elektrot malzemeleri

KURAMSAL TEMELLER

Süperkapasitörler, mükemmel güç yoğunluğu, hızlı şarj oranı ve uzun çevrim ömrüne sahip enerji depolama aygıtları olarak, mevcut gelişmeler sayesinde, hibrit elektrikli araçlar, kişisel elektronik cihazlar ve daha pek çok amaç için kullanılabilmektedirler.

Son zamanlarda, çok yönlü esnek ve deforme olabilen elektronik cihazların geliştirilmesi; iyi esneklik gösteren, yüksek enerji ve güç yoğunluklu enerji depolama cihazları gerektirmektedir. Enerji depolama cihazları, elektrotların, akım toplayıcıların ve elektrolitlerin materyallerine güçlü bir şekilde bağlıdır. Bugüne kadar, geçiş metali oksitleri veya hidroksitleri ve iletken polimerleri temel alan çeşitli esnek elektrot malzemeleri araştırılmıştır (Liu *et al.* 2015; Yadegari *et al.* 2013). Bu tür malzemelerin, hızlı ve geri dönüşümlü faradayik reaksiyonları nedeniyle nispeten büyük spesifik kapasitanslar (Cs) göstermelerine rağmen, pratik uygulamalarını sınırlayan kısa döngüsel stabilite ve düşük hız kabiliyeti gibi dezavantajlara sahip oldukları kanıtlanmıştır (Yu *et al.* 2014). Çeşitli elektrot malzemeleri arasında karbon bazlı malzemeler, nispeten düşük maliyetleri, hızlı şarj-deşarj olmaları ve yüksek kimyasal kararlılıkları nedeniyle büyük ilgi görmüştür. Örneğin, karbon fiberler, CNT'ler, grafen, aktif karbon ve karbür türevli karbonlar gibi materyaller elektrot malzemeleri olarak uygun bir şekilde çalışılmıştır.

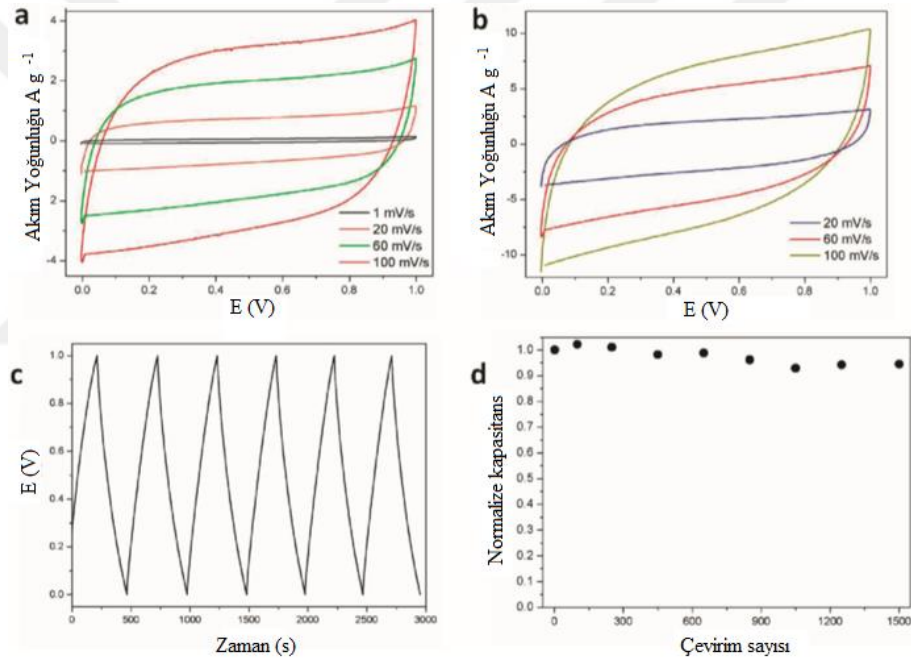
Bu tez çalışmasında karbon materyallerinden RGO, GO, CNT ve fulleren malzemeleri ve HPAuNPs ile oluşturdukları kompozitlerinin elektrokimyasal kapasitörler için test edilmesi hedeflenmiştir. Aşağıda bu materyaller ile ilgili yapılmış olan çalışmalar verilmiştir.

Grafen ve Grafen/AuNPs Temelli Elektrot Materyalleri ve Uygulamaları

Yeni bir iki boyutlu (2D) malzeme türü olarak, grafen, yüksek mukavemet, yüksek iletkenlik, geniş spesifik yüzey alanı ve kimyasal stabilite gibi ayırt edici özellikleri nedeniyle süperkapasitörler için uygun elektrot malzemesi olarak kabul görmektedir. Grafen ve grafen nanokompozitlerinin oluşturduğu elektrotların kapasitör davranışlarını inceleyen çalışmalar aşağıda yer almaktadır.

Yoo ve grubu, süperkapasitör uygulamaları için kimyasal buhar depozisyonu (CVD) ile saf grafen ve GO'nun kimyasal indirgenmesine ek olarak tabaka tabaka biriktirme (LBL) yöntemiyle çok tabakalı indirgenmiş grafen oksit (RMGO) materyallerini sentezlemişlerdir. Saf grafen ve RMGO filmlerin sırasıyla bakır folyo ve kuvars substratlar üzerinde hazırlandığı ve

elektrolit olarak polymer-jel (PVA-H₃PO₄) kullanıldığı ifade edilmiştir. Araştırmacılar, sentezledikleri grafen ve RMGO nanokompozit yapıların morfolojik ve yapısal karakterizasyonlarını SEM, AFM, XPS spektroskopi teknikleri ile yaptıklarını; RMGO nanokompozitine ait SEM görüntülerinden düzgün ve pürüzsüz yüzey elde ettiklerini ifade etmişlerdir. LBL yöntemiyle elde edilen RMGO filmlerinin XPS analizinde, orijinal GO filmlerine kıyasla oksijen içeriğinde çarpıcı bir azalma olduğu ve iç katmanlarda yığılma olmadan düz katmanlı bir yapının başarılı bir şekilde oluşturulduğu belirtilmiştir. Atomik kuvvet mikroskopu (AFM) ile elde ettikleri görüntülerden, 10 nm'lik kalınlığın çok sayıda katmanın varlığına işaret ettiği vurgulanmaktadır. Araştırmacılar, grafen nanofilminin TEM görüntüsü analiz edildiğinde, alanın >% 90'ında tek katmanlı özellikler gösterdiği ve sadece bazı bölgelerde 2-3 kat grafen tabakalarının olduğunu Raman spektroskopisi analizleri ile destekleyerek belirlemişlerdir (Yoo *et al.* 2011).

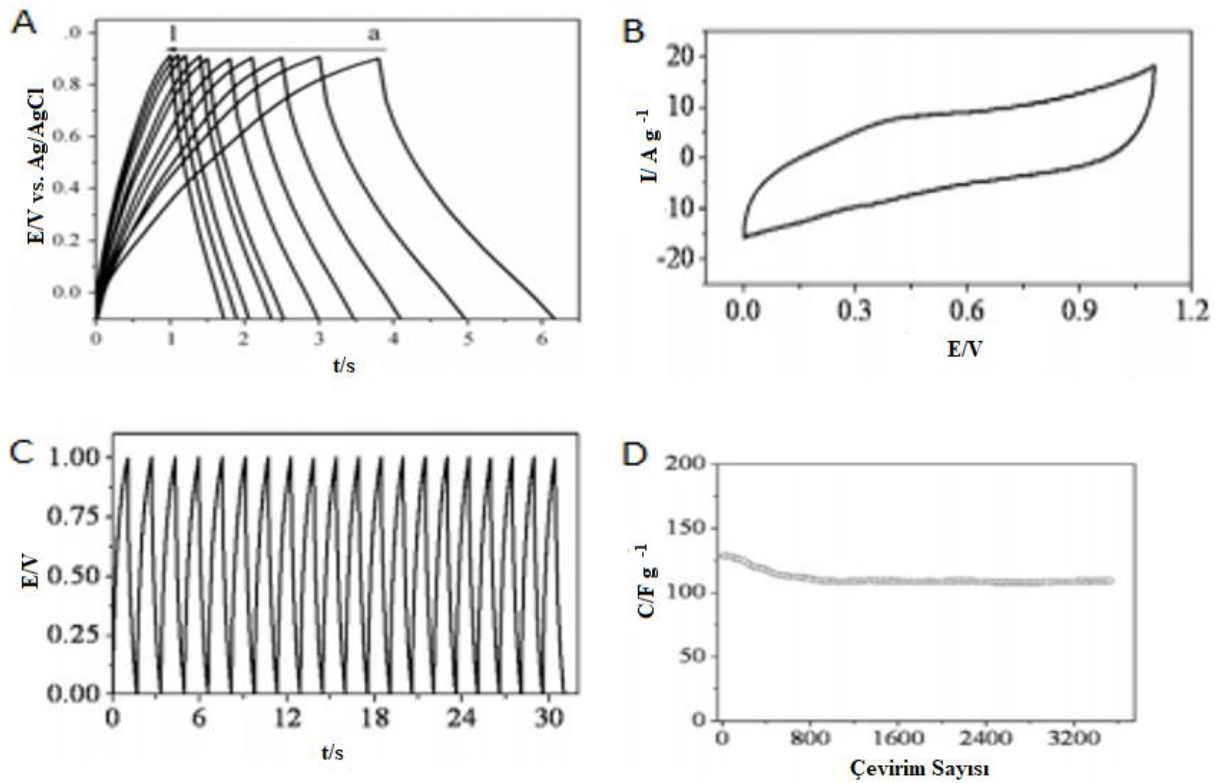


Şekil 15. Grafen elektrotun elektrokimyasal performansı: (a) RMGO filminin farklı tarama hızlarındaki CV eğrisi, (b) G filminin farklı tarama hızlarında alınan CV eğrisi, (c) RMGO filminin 176 mA g⁻¹ akım yoğunluğunda alınan GCD eğrisi, (d) RMG filminin 1500 çevrim üzerinde alınan şarj-deşarj ömrü (Yoo *et al.* 2011)

Araştırmacılar, grafen ve RMGO filmlerinin elektrokimyasal performanslarını dönüşümlü voltametri (CV) ve galvanostatik şarj-deşarj (GCD) çalışmalarıyla belirlemişlerdir. Şekil 15.a ve b, grafen ve RMGO filmlerinin 1-100 mV s⁻¹ arasında farklı tarama hızlarında alınan voltamogramlarını göstermektedir. Araştırmacılar, CV eğrilerinin, çok yüksek tarama hızlarında bile neredeyse dikdörtgen bir şekil gösterdiğini, bunun da her iki grafen bazlı elektrotta etkili bir EDL'nin kurulabilmesinden kaynaklandığını belirtmişlerdir. Şekil 15.c'de RMGO filmleri için, 176 mA g⁻¹ sabit akım yoğunluğunda aldıkları GCD eğrilerinin üçgen bir şekle yakın olduğu, verimli bir EDL oluşumu ve iki elektrot boyunca iyi şarj yayılımı gösterdiği

ifade edilmiştir. Şekil 15.d'de, RMGO veya grafen filmlerinden oluşan elektrotların, 1500 döngüden sonra performansta bozulma olmadığını göstermektedir. Grafen ve RMGO elektrotun alan başına düşen kapasitans değerleri sırasıyla $80 \mu\text{F cm}^{-2}$ ve $394 \mu\text{F cm}^{-2}$ olarak belirlenmiştir. Araştırmacılar, bu durumu katman sayısı fazla olan RMGO'nun birim alan başına daha fazla yük depolaması ile açıklamaktadırlar (Yoo *et al.* 2011).

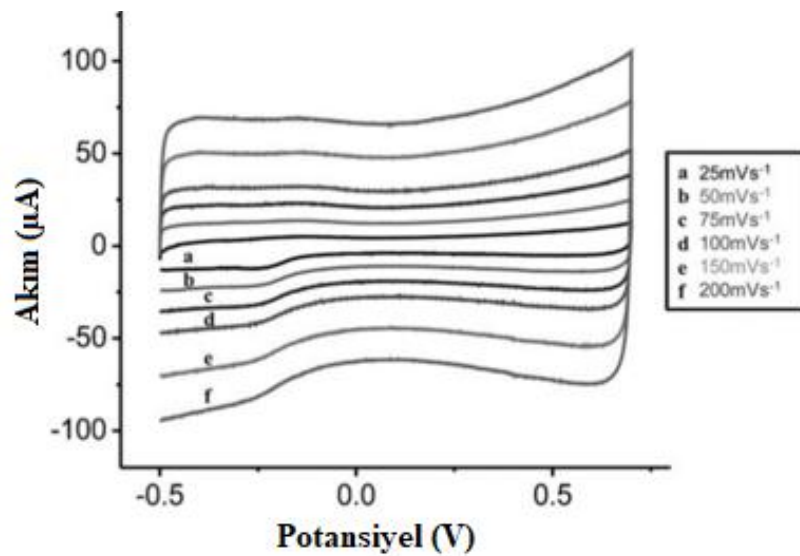
Peng ve grubu tarafından yapılan çalışmada, GO'nun elektrokimyasal olarak indirgenmesiyle sentezlenen grafenin süperkapasitör davranışları incelenmiş olup; GO, 0,5 M NaNO_3 çözeltisi içerisinde -1,1 V sabit potansiyelde 4,5 saatte indirgenmiştir. Elektrokimyasal olarak indirgenen grafen oksit (ERGO)'in kapasitör davranışları, 1 M NaNO_3 çözeltisi içerisinde, -0,1 ile 0,9 V potansiyel aralığında kronopotansiyometri (CP) ve CV teknikleri ile incelenmiştir. CP çalışmalarının yürütüldüğü akım yoğunluğunda ($84,86 \text{ A g}^{-1}$ dan $212,16 \text{ A g}^{-1}$ 'ye) hızlı şarj/deşarj davranışı sergilenmiştir (Şekil 16.A). CV çalışmalarından elde edilen voltamogram, Şekil 16.B'de yer almakta olup; çalışmaların 50 mV s^{-1} tarama hızında yürütüldüğü ve elde edilen dikdörtgensel voltamogramın karakteristik kapasitör davranışından kaynaklandığı ifade edilmektedir. Akım yoğunluğunun $212,16 \text{ A g}^{-1}$ olduğu CP çalışmalarından elde edilen GCD eğrisinden (Şekil 16.C), kapasitörün spesifik kapasitans, enerji ve güç yoğunluğu değerleri hesaplanmıştır (Peng *et al.* 2011).



Şekil 16. ERGO elektrotun elektrokimyasal performansı: (A) Sabit akım şarj-deşarj eğrisi, (B) CV voltamogramı, (C) GCD eğrisi, (D) Çevrim sayısı spesifik kapasitans ilişkisi (Peng *et al.* 2011)

Şarj-deşarj eğrilerinden; spesifik kapasitans, enerji ve güç yoğunluğu değerleri sırası ile 128 F g^{-1} , $17,8 \text{ Wh kg}^{-1}$ ve $106,08 \text{ kW kg}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Araştırmacıların ERGO elektrotun spesifik kapasitansını belirlemek amacıyla, $212,16 \text{ A g}^{-1}$ akım yoğunluğunda 3500 çevrimle almış oldukları GCD eğrilerinden elde edilmiş olan spesifik kapasitans değişimi Şekil 16.D’de yer almaktadır. 500 çevrim sonunda spesifik kapasitansın başlangıç değerinden %14 daha az olduğu (110 F g^{-1}) ve bu değer 3500 çevrim sonuna kadar kararlı bir şekilde kaldığı, uzun süreli deneyden sonra belirgin bir aktivite kaybı gözlenmediği ve cihazın daha sonra tekrar kullanılabileceği ifade edilmiştir (Peng *et al.* 2011).

Scott ve Pumera, grafen ve boyutları 2 ile 150 nm arasında değişen beş farklı boyuttaki AuNPs ile oluşturdukları kompozit elektrotların kapasitans davranışlarını incelemişler; bu amaçla 0,5 M stok grafen çözeltisi hazırlamışlar ve elektrotların hazırlanmasında iki farklı yöntem kullanmışlardır. Bu yöntemlerden ilkinde, yığın grafen nanofiber (Stacked Graphene Nano Fiber: SGNF) ile AuNP’lerin sandviç şeklinde (tabakalı) camı karbon elektrot (GCE) üzerine 3 tabaka oluşturacak şekilde $1 \mu\text{L}$ damlatılmış; ikincisinde ise, SGNF ve AuNP karışımından oluşan çözeltiden 3 tabaka ve her tabakada $1 \mu\text{L}$ olacak şekilde GCE üzerine damlatılarak hazırlanmıştır. CV çalışmalarının 1M KCl çözeltisi içerisinde yapıldığı ifade edilmiştir. Araştırmacılar, öncelikle ilk tabaka olarak elektrot üzerine SGNFs, daha sonra farklı boyutlarda sentezlenen (2, 10, 20, 40, 80, 150 nm) AuNPs ve son olarak tekrar SGNFs damlatılarak sandviç elektrotun hazırlandığını ve bu partiküllerin SGNFs tabakalarını ayırmadaki etkilerini araştırmışlardır. Şekil 17’de, 40 nm boyutunda AuNP ile hazırlanmış sandviç yapılı SGNF elektrotu ile 25, 50, 75, 100, 150 ve 200 mV s^{-1} farklı tarama hızlarında çalışılarak elde edilen voltamogramı görülmektedir (Scott and Pumera 2011).

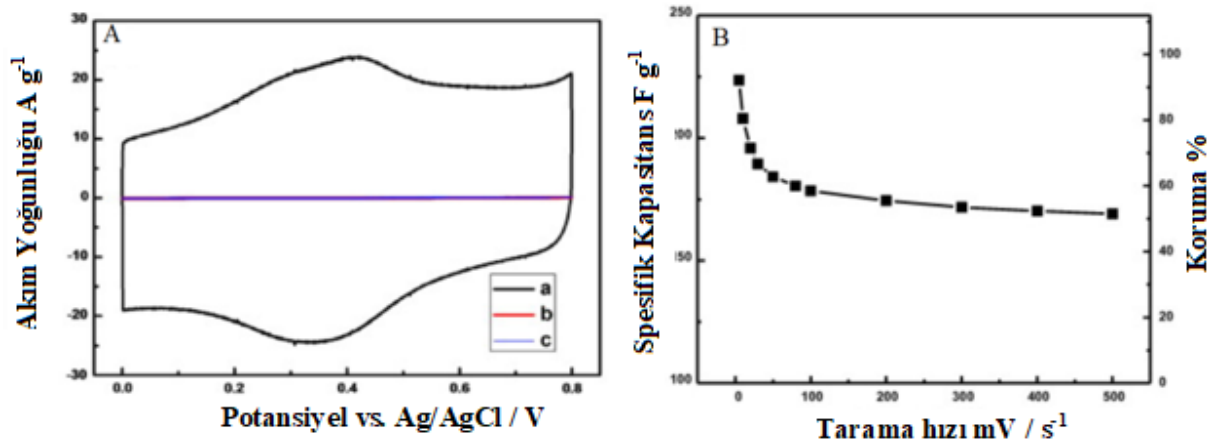


Şekil 17. Sandviç SGNF/AuNP nanokompozit elektrotun farklı tarama hızlarında kaydedilen voltamogramları (Scott and Pumera 2011)

Parçacık boyutunun 2 nm'den 40 nm'ye artmasıyla, kapasitans değerlerinin de 22,2 $\mu\text{F mm}^{-2}$ 'den 50,5 $\mu\text{F mm}^{-2}$ 'ye arttığını ve bu boyuttan sonra kapasitans değerinde düşüş olduğunu belirtmişler ve bu durumu, AuNPs'in nanoparçacık büyüklüğü arttıkça, çözelti içerisindeki sayılarının azalmasına bağlamışlardır. Grafit nano liflerini uzatıp açabilecek parçacık sayısı azalması sebebiyle kapasitans değerlerinde düşüş olduğu belirtilmiştir. 2 nm boyutundaki AuNPs'in sayısı fazla olduğu halde kapasitans değerlerinin düşük olmasının ise, düşük boyuttaki AuNPs'in parçacıklarının SGNF tabakalarını ayıramamasından kaynaklandığı bildirilmiştir (Scott and Pumera 2011).

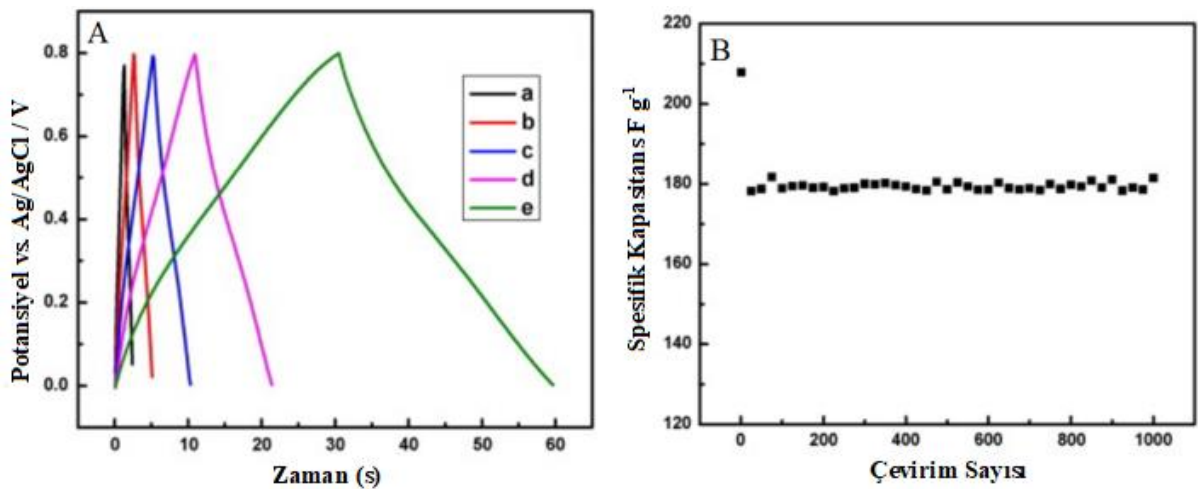
Çalışmalarını farklı boyutlarda AuNPs ve SGNFs karışımıyla sürdüren araştırmacılar, tabakalı yapıda gözledikleri gibi, kapasitans değerlerinin 40 nm boyutlu AuNPs ile oluşturulan kompozitte en fazla (15,82 F g⁻¹) olduğunu; boyut büyüdüğünde ise kapasitans değerlerinin düştüğünü belirtmişlerdir. Ayrıca çalışmalarında, 40 nm boyutlu AuNPs ile oluşturulan SGNFs:AuNP elektrotlar hazırlamışlar; 0,25:1, 0,5:1, 1:1, 2:1, 4:1 ve 8:1 oranı ile oluşturulan elektrotlardan en yüksek spesifik kapasitansın 4:1 oranındaki karışımdan elde edilen elektrottan sağlandığını gözlemişlerdir. Bu oranın altında ve üstünde, spesifik kapasitansın düştüğünü; bu durumun, elektrotun iletkenliği ile ilgili olmasından kaynaklanabileceğini rapor etmişlerdir (Scott and Pumera 2011).

Yang ve Gunasekaran'ın 2013'te rapor ettikleri çalışmada, GO, herhangi bir indirgeyici reaktif kullanmadan, elektrokimyasal, tekrarlayan katodik dönüşümlü potansiyel çevrimiyle indirgenmiştir. Elektrokimyasal olarak indirgenen GO (ERGO), fonksiyonel grupların çoğunun, daha düşük şarj transfer direncine yol açacak şekilde çıkarıldığı; ancak, ERGO'nun elektrolit penetrasyonunu ve psödokapasiteyi kolaylaştırmasını sağlayan bazı elektrokimyasal stabil artıkların kaldığı gözlenmiştir. ERGO'nun katodik potansiyel döngüleri ile kolayca dengelendiği ve ikinci döngüden itibaren oldukça stabil kaldığı belirtilmiştir. ERGO'nun kapasitif davranışını belirlemek amacıyla 100 mV s⁻¹ tarama hızında almış oldukları CV'ler, Şekil 18.A'da yer almaktadır. Hem GO hem de GC elektrotları ihmal edilebilir akım değeri oluştururken, ERGO'nun CV profilinde oldukça iyi bir kapasitif davranış sergileyen tipik bir dikdörtgen şekli gösteren, büyük bir akımın görüldüğü ifade edilmektedir (Yang and Gunasekaran 2013).



Şekil 18. A) Farklı elektrotların CV'si; (a) ERGO, (b) GC ve (c) GO elektrotları. B) ERGO'nun 5 ile 500 mV s^{-1} arasında farklı tarama hızlarında spesifik kapasitans değişimi (Yang and Gunasekaran 2013)

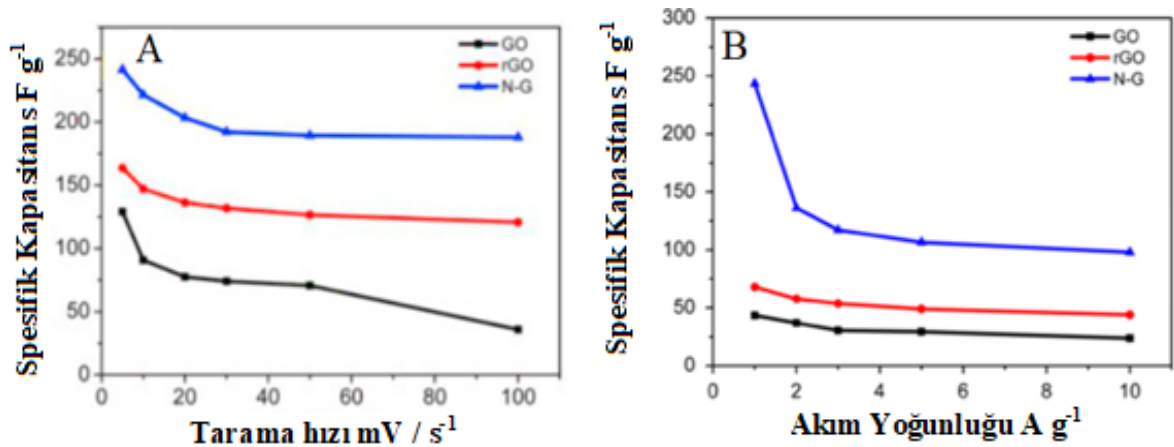
Voltamogramlarda gözlenen bir çift redoks tepe noktasının, tipik olarak karbon malzemelerindeki kinon/hidrokinon gruplarına ait yapıların varlığı ile açıklanmıştır. Elektrokimyasal olarak stabil olmayan artık oksijen gruplarının hala aktif olarak faradayik redoks reaksiyonlarında rol oynadığı ve elektrokimyasal olarak kararsız oksijen gruplarının azalmasının kapasitansı büyük ölçüde arttırdığı belirtilmiştir. ERGO'nun 5 ile 500 mV s^{-1} arasında farklı tarama hızlarında spesifik kapasitans değişimi (Şekil 18.B) incelendiğinde; 5 mV s^{-1} değerinde, 223,6 F g^{-1} spesifik kapasitans elde edildiği ve bu değer artan tarama hızıyla önce çarpıcı bir şekilde azaldığı, daha sonra göreceli olarak sabit bir değere (170 F g^{-1}) ulaştığı gözlenmektedir. Kapasitansın hızlı düşüşü, ERGO'nun yapısında kalan bazı oksijenli grupların yüksek tarama hızında faradayik reaksiyonlara katılamaması ve psödokapasiteyi azaltmasıyla açıklanmaktadır (Yang and Gunasekaran 2013).



Şekil 19. A) Farklı akım yoğunluklarında 1 M H_2SO_4 içerisinde ERGO temelli elektrotun GCD eğrisi, B) ERGO elektrotun 0 ile 0,8 V potansiyel aralığında 0,2 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda çevrim sayısı ile spesifik kapasitansdaki değişimi (Yang and Gunasekaran 2013)

Şekil 19.A'da ERGO elektrotun GCD performanslarını göstermek amacıyla farklı akım yoğunluklarında alınmış olan eğrileri görülmektedir. Şekildeki simetrik şarj-deşarj eğrileri, ERGO elektrotun iyi bir elektriksel çift katmanlı kapasitans ve psödokapasitans özelliği sergilediğini ortaya koymaktadır. Araştırmacılar, süperkapasitörlerin pratik uygulamalar için önemli bir faktör olan kullanım ömrünü belirlemek amacıyla $0,2 \text{ mA cm}^{-2}$ akım yoğunluğunda 1000 şarjdeşarj döngüsü kullanmışlardır. İlk çevrimde $207,8 \text{ F g}^{-1}$ olarak bulunan spesifik kapasitans değerinin, ikinci çevrimden itibaren 180 F g^{-1} olarak sabit kaldığı (Şekil 19.B) ve tekrarlanan CD döngüsünde yüksek kapasitif stabilite ve geri dönüşüm gözlemlendiği bildirilmiştir (Yang and Gunasekaran 2013).

Gong ve grubu; GO, RGO ve azot doplanmış grafen (N-G) mikro yapıların süperkapasitörler için elektrokimyasal performans üzerindeki etkilerini karşılaştırmalı olarak incelemişler; süperkapasitör davranışlarını aynı deney koşullarında CV, GCD ve EIS teknikleri ile belirlemişlerdir. Çalışmaların, $-0,1 \text{ V}$ ile $-1,1 \text{ V}$ potansiyel aralığında 6 M KOH elektroliti içerisinde platinin karşıt elektrot; doygun kalomel (SCE) referans elektrot; GO, RGO ve N-G kompozitlerinin ise çalışma elektrotu olarak kullanıldığı üç elektrotlu bir hücrede gerçekleştirildiği belirtilmiştir. Elektrot materyali olarak hazırlanan GO, RGO ve N-G elektrotlarının $-0,1 \text{ V}$ ile $-1,1 \text{ V}$ potansiyel aralığında farklı tarama hızlarında CV'lerinin alındığı ve bu voltamogramların yaklaşık olarak dikdörtgen şeklinde ve mükemmel bir kapasitif davranış ve hız performansı gösteren yüksek tarama hızında bile iyi bir simetri sergilediği ifade edilmiştir. Şekil 20.A'da görüldüğü gibi, düşük tarama hızında, şarj vedeşarj hızının nispeten yavaş olması, elektrolit içindeki iyonların grafen katmanlarına yayılmaya yetecek zamana sahip olmasını ve bu nedenle de elektrotlarda daha yüksek bir spesifik kapasitans elde edildiği belirtilmiştir (Gong *et al.* 2015).



Şekil 20. GO, RGO, N-G nanokompozit elektrotların; A) tarama hızı-spesifik kapasitans değişimi, B) akım yoğunluğu-spesifik kapasitans değişimi (Gong *et al.* 2015)

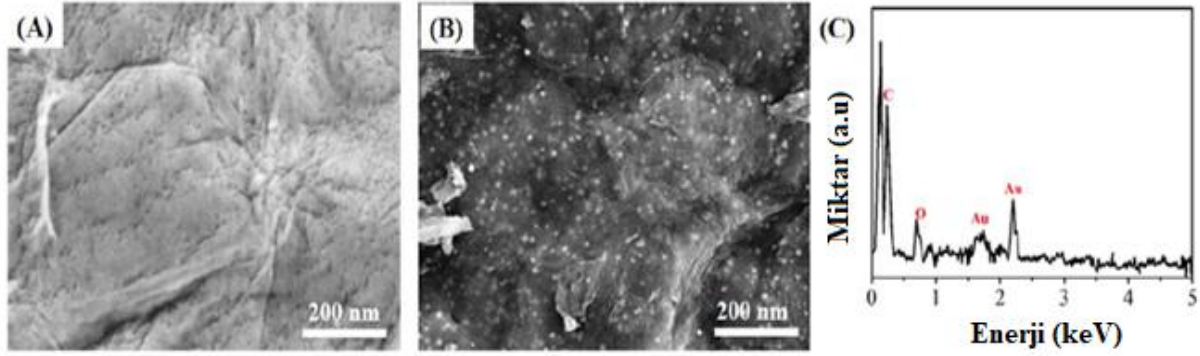
Yüksek tarama hızlarında, şarj ve deşarj işlemi sırasında elektrot yüzeyinin daha az kullanılması sebebiyle tam iyon difüzyonu gerçekleşemediğinden daha düşük spesifik kapasitans değerlerinin elde edildiği belirtilmiştir. Tarama sırasında elde edilen CV'lerde redoks pikinin gözlenmemesi, elektrotun mükemmel bir kararlılığa sahip olmasıyla açıklanmıştır. Ayrıca aynı tarama hızlarında en yüksek spesifik kapasitansın N-G elektrotu ait olduğu belirtilmiştir. N-G elektrotun gözenekli mikro yapısı elektrot/elektrolit ıslanabilirliğini artırarak elektrikli bir çift katmanlı kondansatör oluşturmaya katkı sağlaması ve hidrotermal koşulların N-G iletkenliğini büyük ölçüde artırarak elektrot yüzeyindeki elektron hareketliliğini hızlandırması sebebiyle bu elektrotta daha yüksek spesifik kapasitans değerine ulaşıldığı belirtilmiştir. Ayrıca grafen kafes içine N katkısı, bağlanma enerjisinin artmasına bu da elektrotun belirli bir yüzey alanı üzerindeki iyonlar için daha fazla yer kalmasına neden olarak daha yüksek kapasitans sergilemesine katkıda bulunduğu bildirilmiştir (Gong *et al.* 2015).

Araştırmacılar; GO, RGO ve N-G elektrotlarının GCD eğrilerinin çalışılan potansiyel aralığında sabit eğimli ve lineer olduğunu gözlemişler ve bunun ideal çift katmanlı kapasitör davranışının ve döngü kararlılığının göstergesi olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca akım yoğunluğunun artmasıyla kapasitansın azaldığı; hızlı şarj deşarj olduğu ve bu durumun, elektrolitin grafen katmanlarına yayılmamasına neden olduğundan, elektrot yüzeyinin aktif olarak kullanılamaması ile açıklanabileceğini bildirmişlerdir.

Bu üç elektrot için aynı akım yoğunluğunda alınan şarj deşarj eğrilerinden hesaplanan spesifik kapasitans değerleri, GO için $43,5 \text{ F g}^{-1}$, RGO için $67,9 \text{ F g}^{-1}$ ve N-G elektrotu için $243,5 \text{ F g}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Araştırmacılar, EIS verilerini analiz etmek için Nyquist grafiklerini kullanmışlar ve üç elektrotun tümünün, süperkapasitörlerin tipik AC EIS özelliklerini sergilediğini ifade etmişlerdir. Yüksek frekans aralığındaki gerçek eksen kesişiminin, elektrot malzemelerinin içsel direncini, elektrolitin iyonik direncini ve elektrot ile akım toplayıcı arasındaki temas direncini içeren bir birleşik direnci (R_s) temsil ettiği ve gözledikleri yarım daire yarıçapının, elektrot iletkenliğini ve elektrot malzemelerinin yük aktarma direncini (R_{ct}) gösterdiği bildirilmiştir. Orta frekans bölgesindeki, eğrilerin 45° 'lik bölümünün eğimi, elektrolitte iyon difüzyonunu temsil eden Warburg direncini gösterdiği belirtilmiştir. Düşük frekans bölgesinde N-G elektrotunun kapasitif davranışının eğri üzerinde gerçekleştirildiği belirtilmiştir (Gong *et al.* 2015).

Yu ve arkadaşları, GO'yu ITO elektrot (indiyum kalay oksit; indium thin oxide) üzerinde elektrokimyasal olarak grafene indirgedikten sonra AuNPs'in elektrodpozisyonu ile oluşturdukları elektrotun kapasitör davranışlarını incelemişlerdir. Araştırmacılar çalışmalarında, öncelikle grafitin hummers metoduyla yükseltgenmesiyle GO elde etmişler; daha sonra GO'i

ITO elektrot üzerine damlatarak 0 ile -1,5 V potansiyel aralığında 150 çevirimle RGO elde etmişlerdir. Elde edilen bu elektrotun üzerine % 1 H_{AuCl}₄ içeren 0,5 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde kronoamperometri tekniği ile -0,2 V potansiyel aralığında 120 s süresince Au nanopartiküller depo edilmiştir. Bu elektrota ait taramalı elektron mikroskopi (SEM) görüntüleri ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) spektrumları Şekil 21’de yer almaktadır.

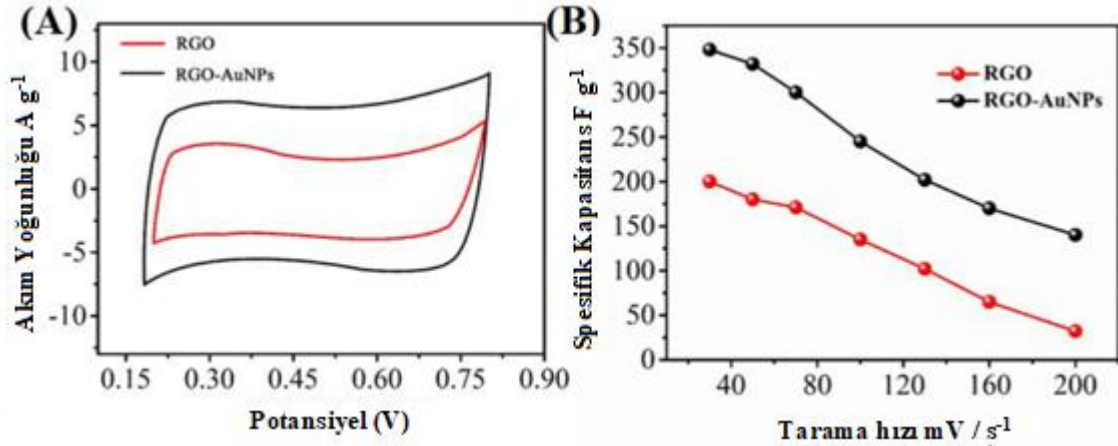


Şekil 21. (A) RGO ve (B) RGO-AuNP nanokompozitin SEM görüntüleri. (C) RGO-AuNP nanokompozitin EDX spektrumu (Yu *et al.* 2016)

RGO ve RGO-AuNPs’in morfolojilerini aydınlatmak amacıyla SEM görüntülerinden elde edilen veriler incelendiğinde, Şekil 21.A’da RGO’nun kırışık pul benzeri yapısı görülmektedir. Şekil 21.B’deki RGO-AuNP kompozitinin oluşturduğu elektrot incelendiğinde, RGO tabakaları yüzeyinde ve arasında birikmiş olan AuNP’ler gözlenmektedir. Elektrot üzerinde biriken AuNPs’in boyutlarının yaklaşık 39 nm olduğu belirtilmiştir. Görüntülerden AuNPs’in RGO üzerinde toplanmadan homojen bir şekilde biriktirilebileceği belirtilmiştir. Şekil 21.C’de ise C, O ve Au elementlerine ait sinyaller EDX spektrumunda açıkça görülmektedir. Spektrumda düşük bir miktarda gözlenen O atomlarına ait sinyalin, CV taramaları sırasında tamamen indirgenemeyen oksijen içeren fonksiyonel grupların varlığından kaynaklandığı belirtilmiştir. Spektrum incelendiğinde, bunun dışında herhangi bir safsızlık gözlenmemiştir. Ayrıca sentezlenen elektrot materyallerinin karakterizasyonları Raman, Ultraviyole ve Infrared spektroskopisi (IR) teknikleri ile çalışılarak desteklenmiştir. RGO ve RGO-AuNPs’e ait sinyaller, çalışmada ayrıntılı bir şekilde belirtilmiştir (Yu *et al.* 2016).

Sentezlemiş oldukları elektrot materyallerinin kapasitör davranışlarını belirlemek amacıyla elektrokimyasal karakterizasyonlar için CV ve farklı akım yoğunluklarında GCD eğrileri elde edilmiştir. Şekil 22.A’da 1 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde 25 mV s⁻¹ tarama hızı ile alınan RGO ve RGO-AuNP elektrotuna ait voltamogramları görülmekte olup, bu voltamogramlardan RGO-AuNP nanokompozitini içeren elektrotun, diğer elektrota göre 1,5 kat daha fazla kapasiteye sahip olduğu belirtilmiştir. Şekil 22.B’de ise, bu elektrotların farklı

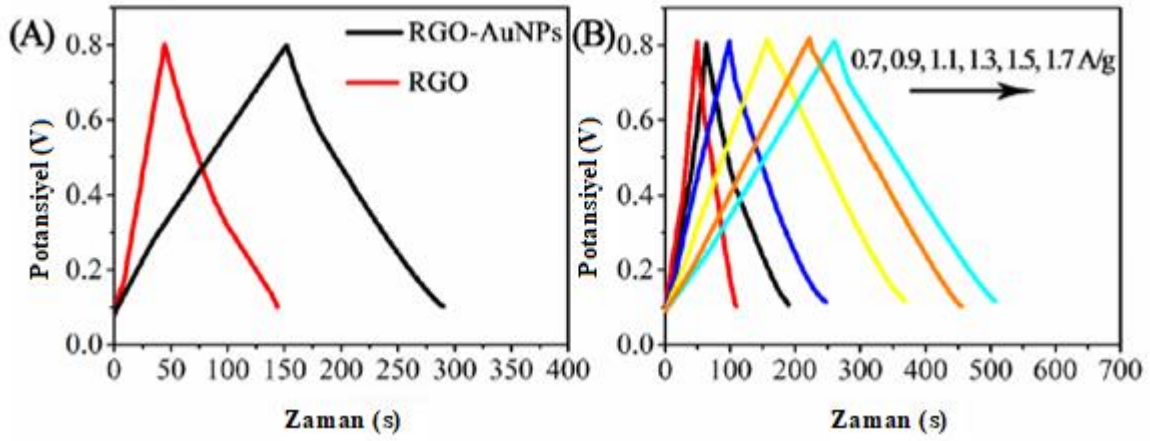
tarama hızlarında alınan voltamogramlarından spesifik kapasitans değerleri hesaplanmıştır. RGO ve RGO-AuNP nanokompozitlerinin spesifik kapasitansları (SC), tarama hızı arttıkça azalmıştır. Bu durum tarama hızının artmasıyla, elektrot elektrolit etkileşimi için uygun zamana ulaşamaması ile açıklanmıştır (Yu *et al.* 2016).



Şekil 22. A) RGO ve RGO-AuNP nanokompozitinin, 0,2-0,8 V'lik potansiyel aralığında 25 mV s⁻¹ tarama hızında 1 M H₂SO₄'te alınan voltamogramı (B) Farklı tarama hızları kullanılarak 1 M H₂SO₄ çözeltisinde RGO ve RGO-AuNP nanokompozitinin spesifik kapasitans değeri (Yu *et al.* 2016)

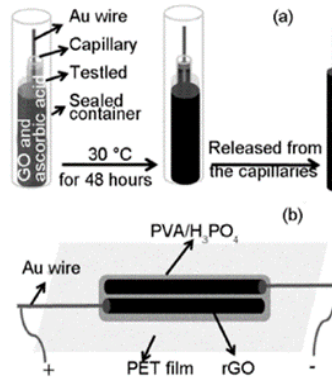
RGO ve RGO-AuNP nanokompozitlerini içeren elektrotların kapasitanslarını analiz etmek için GCD çalışmaları yapılmış olup; Şekil 23. (A)'da 1,5 A g⁻¹ akım yoğunluğunda RGO ve RGO-AuNP nanokompoziti ile modifiye edilmiş ITO elektrotun 0,1 V ile 0,8 V potansiyel aralığında alınan GCD eğrisi yer almaktadır. Bu potansiyel aralığında RGO-AuNP nanokompoziti ile modifiye edilmiş ITO elektrot mükemmel kulombik verimlilik ve ideal kapasitif performansa işaret eden üçgen bir şekil sergilemektedir. Şekil 23. (B)'de ise farklı akım yoğunluklarında (0,7, 0,9, 1,1, 1,5, 1,7 ve 1,9 A g⁻¹) spesifik akım arttırıldığında SC'de, elektrot / elektrolit arayüzündeki iyonların birleşmesi nedeniyle bir azalma görülmektedir (Yu *et al.* 2016).

Kapasitörün ömrünü belirlemek amacıyla 1000 şarj-deşarj döngüsüyle elde edilen verilerden birinci çevrim için SC, 357 F g⁻¹ ve ikinci çevrimden itibaren 270 F g⁻¹ civarında bir değer elde edilmiş ve bu değer neredeyse 1000 çevrim boyunca sabit kalması, RGO-AuNP nanokompozit elektrotun iyi bir kapasitif stabilite ve tersinirliği olduğunu göstermektedir. Bu çalışmada önerilen kompozitin yüksek performanslı süperkapasitörlerde uzun süreli uygulamalara sahip olduğu ve RGO nanokompozitini içeren elektrota göre daha yüksek spesifik kapasitansa sahip olduğu bildirilmiştir (Yu *et al.* 2016).



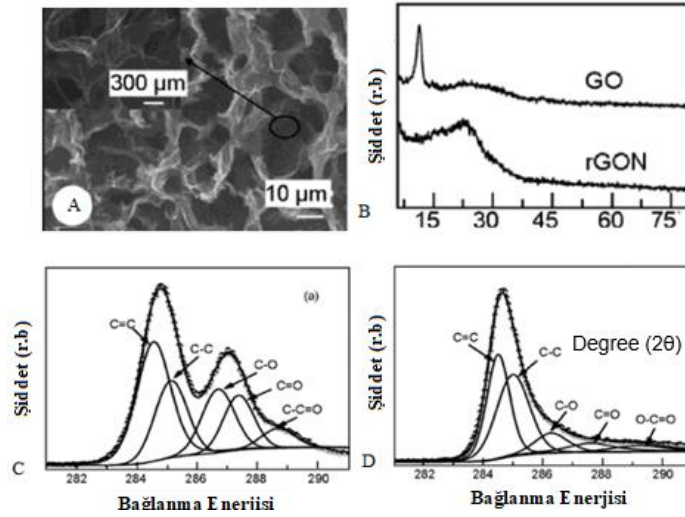
Şekil 23. (A) 1 M H₂SO₄ çözeltisinde 1,5 A g⁻¹ akım yoğunluğunda RGO ve RGO-AuNP'lerin nanokompozit modifiye ITO elektrotun GCD ölçümleri. (B) 1 M H₂SO₄ çözeltisinde 0,7; 0,9; 1,1; 1,3; 1,5 ve 1,7 A g⁻¹'de RGO-AuNPs nanokompozit modifiye ITO elektrotun GCD eğrileri (Yu *et al.* 2016)

Chang *et al.* (2017), esnek altın RGO kaplamalı teller (WAu @ RGO) sentezleyerek kapasitör davranışlarını incelemişlerdir. Çalışmada, elektrotların sentezi için, içlerinde L-askorbik asit ve GO süspansiyonu bulunan çapları 1,0; 1,3 ve 1,8 mm olan cam kapiler içerisine sırasıyla 460, 792 ve 1305 µm çapındaki üç telli µm çapında kılcal tel daldırılarak 48 saat 30°C'de tutulmuştur. WAu@RGO telleri, kılcal kısımların çıkarılmasından sonra elde edilmiştir (Şekil 24).



Şekil 24. (a) WAu@RGO telinin hazırlanması ve (b) WAu@RGO telleri tarafından monte edilen hücrenin yapısının şematik gösterimi (Chang *et al.* 2017)

Sentezlenen WAu@RGO telin ve RGO elektrotun morfolojik ve yapısal analizlerinin SEM, XRD ve XPS teknikleri ile yapıldığı belirtilen bulgular, Şekil 25'te yer almaktadır. SEM görüntüsünde (Şekil 25.A), yaklaşık 100 µL Au teline kaplanmış olan RGO tabakaları ve katmanlarının oluşturulduğu belirtilmiştir. Bu katmanların gözeneklerinin 10 ile 30 µm arasında değişen bir boyuta sahip olduğu ve böyle bir hiyerarşik gözenekli yapının hızlı iyon nakli için geniş ve erişilebilir bir yüzey sağlamada avantaj oluşturabileceği bildirilmektedir (Chang *et al.* 2017).



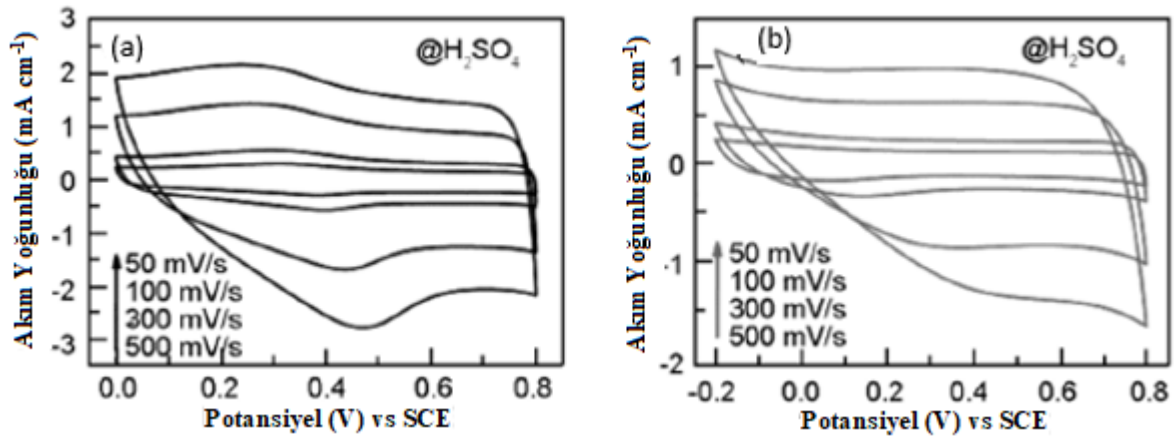
Şekil 25. WAu@RGO ve RGO'nun morfolojik ve yapısal karakterizasyonu (A) WAu@RGO telinin SEM görüntüsü (B) WAu@RGO telinden toplanan GO ve RGO kalıplarının XRD spektrumu (C) GO'nun C (1s) XPS spektrumu (D) RGO tabakalarının C (1s) XPS spektrumu (Chang *et al.* 2017)

GO'nun ve WAu@RGO telinden toplanan RGO nanokompozit yapılarına ait XRD spektrumları Şekil 25.B'de yer almaktadır. Spektrum incelendiğinde, $11,3^\circ$ 'de GO'ya ait difraksiyon piki gözlenmekte olup, Bragg denklemine göre hesaplanan düzlemler arası mesafenin $7,80 \text{ \AA}$ olduğu belirtilmiştir. Spektrumdan RGO'ya ait pik incelendiğinde, $11,3^\circ$ 'deki piklerin kaybolduğu ve $22,4^\circ$ 'de ($d=3,96 \text{ \AA}$) RGO'ya ait geniş bir difraksiyon piki gözlenmektedir. Burada, GO'nun RGO'ya indirgendiği gösterilmektedir. GO'daki kimyasal durumlar ve WAu@RGO telinin RGO tabakaları hakkında daha fazla bilgi edinmek için, numunelerin temel bileşimini karakterize etmek amacıyla kullanılan XPS spektrumundan, GO'nin analizinden $284,5 \text{ eV}$ 'de C = C bağları, $285,1 \text{ eV}$ 'ta C-C bağları ve üç tür CO bağları ($286,6 \text{ eV}$ 'ta C-O, $287,6 \text{ eV}$ 'ta C = O bağları, $289,2 \text{ eV}$ 'ta O-C = O) gözlenmiştir (Şekil 25.C). RGO tabakalarındaki oksijenli gruplarla ilişkili tepe noktalarının yoğunluğu (Şekil 25.D), GO spektrumundakilere göre çok daha zayıf olup, GO'daki oksijen içeren grupların çoğunun indirgeme sırasında ayrıldığını ortaya koymaktadır ve XRD tarafından elde edilen sonuç ile tutarlı olduğu bildirilmektedir (Chang *et al.* 2017).

WAu@RGO ve RGO elektrotlarının $3,1 \text{ cm}$ uzunluğundaki elektrokimyasal özellikleri üç elektrotlu bir sistemde $1,0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ sulu çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir. Öncelikle WAu@RGO ve RGO elektrotlarının farklı tarama hızlarında alınan voltamogramlardan spesifik kapasitans değerleri belirlenmiştir. 1 mV s^{-1} tarama hızında $5,47$ ve $4,74 \text{ mF cm}^{-1}$ gibi benzer spesifik kapasitans (Cs) değerleri elde edilmiştir. Tüm elektrotların C_s değerleri, tarama hızlarının artmasıyla azalır, ancak RGO elektrotundaki azalma eğilimi, WAu@RGO elektrotundan daha fazladır. Ayrıca aynı tarama hızında spesifik kapasitans değeri sırasıyla $176,7$ ve $151,2 \text{ F g}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. WAu@RGO için elde edilen yüksek kapasitans

değerinin elektrotun iletkenliğini artıran Au teline bağlı olduğu belirtilmiştir. 0,01 ile 100000 Hz frekans aralığında alınan EIS verilerinden, Au telin RGO elektrotta birleşmesi ile iç direncin azaldığı ve hız kapasitesinin azaldığı gözlenmiştir (Chang *et al.* 2017).

Chang ve grubu, elektrolitlerin etkilerini araştırmak amacıyla yürüttükleri çalışmalarında, 1,0 molar sulu H_2SO_4 'ten başka 1,0 M Na_2SO_4 çözeltisi de kullanmışlardır. WAu@RGO elektrotlarının CV profillerinin, aynı tarama hızlarında, H_2SO_4 elektrolitinden alınan voltamogramlarının, Na_2SO_4 elektrolitinde dikdörtgene benzeyen voltamogramından küçük bir sapma gösterdiğini ve asidik elektrolitte nispeten daha büyük kapasitif özellikler gösterdiğini bildirmişlerdir (Şekil 26. a,b). WAu@RGO elektrotları, H_2SO_4 elektrolitinde net bir şekilde bir çift geri dönüşümlü redoks tepe noktası gösterir (Şekil 26.a), ancak Na_2SO_4 elektrolitinde gözlenmez (Şekil 26.b) (Chang *et al.* 2017).



Şekil 26. WAu@RGO elektrotunun (a) 1 M H_2SO_4 ve (b) 1M Na_2SO_4 çözeltisi içerisinde farklı tarama hızlarında kaydedilen CV'leri (Chang *et al.* 2017)

Ayrıca araştırmacılar, GCD çalışmalarında WAu@RGO elektrotlarının, aynı akım yoğunluğunda nötr Na_2SO_4 elektrolitindeki deşarj süresinin H_2SO_4 elektrolitinden daha uzun bir deşarj süresine sahip olduğunu belirtmişler ve bunun, H^+ 'nın atom yarıçapının Na^+ 'dan çok daha küçük olması sebebiyle elektrot materyallerine difüzyonunun kolay olmasından kaynaklandığını vurgulamışlardır (Chang *et al.* 2017).

Araştırmacılar bu çalışmada, WAu@RGO ve elektrolit olarak PVA (poli vinil alkol)/ H_3PO_4 (fosforik asit) kullanarak ve esnek katı halli fiber EC'leri üreterek, performanslarını denemişlerdir. Tipik olarak, PVA/ H_3PO_4 elektrolit ile kaplanmış iki WAu@RGO elektrotun, hem aktif materyaller hem de akım toplayıcılar olarak kullanılıp ve bağlayıcı veya ayırıcı olmadan paralel olarak bir PET film üzerine yerleştirildiği ifade edilmiştir. Jel elektrolitin, elektrolit sızıntısı ve cihaz entegrasyonunda zorluk gibi dezavantajların üstesinden gelmesi, iki elektrot arasında istenmeyen kısa devreyi önlemek için etkili bir ayırıcı olarak işlev görmesi nedeniyle EC'lerin mekanik bütünlüğünü geliştirerek

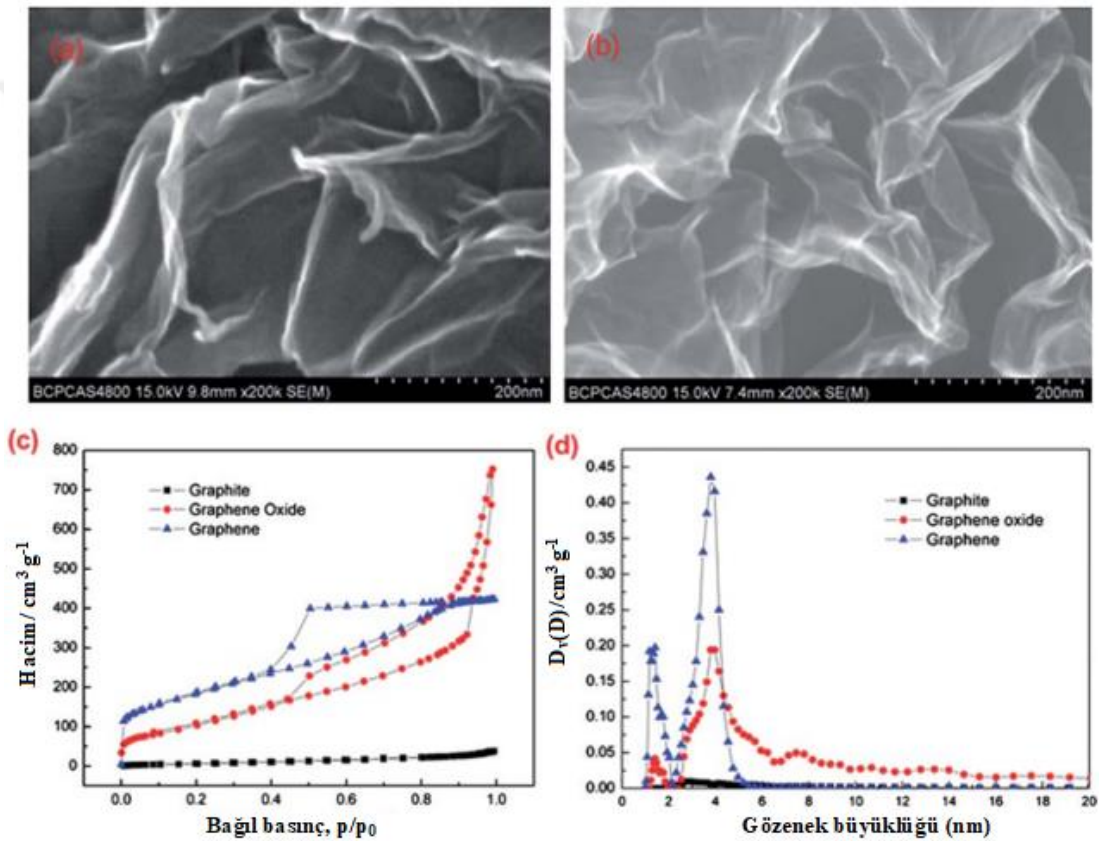
elektrokimyasal özelliklerini aşırı bükülme koşullarında bile sürdürmesi gibi üstünlüğü olduğu belirtilmiştir. İki fiber ve çevresindeki katı elektrolitler dâhil olmak üzere her esnek tüm katı hal fiber EC'nin toplam hacmi ve alanının, yaklaşık $0,017 \text{ cm}^3$ ve $1,02 \text{ cm}^2$ olduğu, katı elektrolit içindeki iyonik iletkenlik sıvıdakinden çok daha düşük olmasına rağmen, cihazın CV ile 50 ile 500 mVs^{-1} tarama hızlarında yarı dikdörtgen voltamogramlar verdiği ifade edilmiştir. Araştırmacılar, bu elektrolit için alınan GCD eğrilerinden, iki elektrot arasında mükemmel bir geri dönüşümün ve iyi bir yük yayılımının anlaşıldığını bildirmişlerdir. EC'nin ömrünü belirlemek amacıyla 10 000 döngü ile alınan CV'lerden sonra başlangıç kapasitansının yaklaşık % 92,1'ini koruduğu ve iyi dayanıklılık gösterdiği belirtilmiştir. Enerji ve güç uygulamalarının talebini karşılama performanslarını belirlemek için, WAu@RGO tellerinin iki esnek EC'si paralel ve seri halinde birleştirilmiştir. EC'lerin paralel ve seri olarak GCD eğrileri, $0,1 \text{ mA cm}^{-1}$ akım yoğunluğunda kaydedilmiştir. Paralel olarak bağlanmış iki cihazın aynı çalışma voltajındaki tekli cihaza kıyasla yaklaşık iki kez deşarj süresi gösterdiği; $1,0 \text{ V}$ çalışma voltajına sahip tek bir cihazla karşılaştırıldığında, seri olarak bağlanmış iki cihazın, benzer bir deşarj süresine sahip iki katlı bir şarj / deşarj voltaj penceresi ($2,0 \text{ V}$) sergilediği; ayrıca, potansiyel uygulamalara sahip olan seri veya paralel olarak kolayca entegre edilen EC'lerin yaklaşık $2,5 \text{ V}$ 'luk bir voltaj eşiğiyle bir LED'e güç verdiği ifade edilmiştir (Chang *et al.* 2017).

GO ve GO/AuNPs Temelli Elektrot Materyalleri ve Uygulamaları

Tek bir grafit oksit tabakası olan GO, düşük maliyetli, kolay hazırlama işlemi ve grafen hazırlama için en yaygın kullanılan yöntem olan grafit tozunun oksidasyon-eksfoliyasyon-azaltma yöntemi ile grafen sentezi sırasında bir ara maddedir. GO, bazal düzlemlerinde ve kenarlarında oksijen fonksiyonel grupları taşıyan fonksiyonelleştirilmiş bir grafen olarak kabul edilebilir. Grafit içindeki sp^2 hibrit karbon atomları kısmen $\text{sp}^2\text{-sp}^3$ hibrit atomlarına parçalandığından, GO daha düşük $\pi\text{-}\pi$ istifleme kararlılığına, zayıf iletkenliğe sahiptir. Bu nedenle süperkapasitörler için teorik olarak doğrudan elektrot malzemesi olarak kullanıma uygun olmadığı ifade edilmiştir (Wang *et al.* 2009). Literatürde, bazı iletken polimerler veya metal oksitler içeren GO bazlı nanokompozitlerin yüksek kapasitanslar ve iyi çevrim performansı sergilediği, bazılarının ise grafen oksidin süperkapasitörlerde kullanılmaya uygun olmadığı belirtilmiştir. Özel yüzey alanı, gözenek geometrisi ve elektrik iletkenliğinin yanı sıra, kimyasal özellikler de gözenekli karbonun kapasitif performansının belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır. Oksijen, azot veya fosfor içeren yüzey fonksiyonel gruplarının, toplam kapasitansı, psödokapasitans etkileri adı verilen ilave faradayik reaksiyonlar yoluyla önemli ölçüde artırabildiği ve ayrıca gözenekli karbonun elektrolitlerle ıslanabilirliğini artırdığı ifade

edilmektedir (Xu *et al.* 2011). GO ve GO nanokompozitlerinin oluşturduğu elektrotların kapasitör davranışlarını inceleyen çalışmalar aşağıda yer almaktadır.

Xu ve arkadaşları, grafen ve GO'nun modifiye Hummers metoduyla sentezleyerek süperkapasitör uygulamaları için elektrokimyasal performanslarını incelemişlerdir (Xu *et al.* 2011). Araştırmacılar, sentezledikleri GO ve RGO'nun morfolojik yapılarını aydınlatmak amacıyla SEM görüntülerini aldıklarını (Şekil 27. a ve b), bu görüntülerden ince tabakalı ve gözenekli kırışık yapıların oluştuğunu ifade etmişlerdir. Ayrıca grafendeki tabakaların daha ince olduğu, gözeneklerin de daha küçük olduğu belirtilmiştir. Azot adsorpsiyonu/desorpsiyon izotermi ve grafit, GO ve grafenin gözenek büyüklüğü dağılımı, Şekil 27.c ve d'de gösterilmiştir.

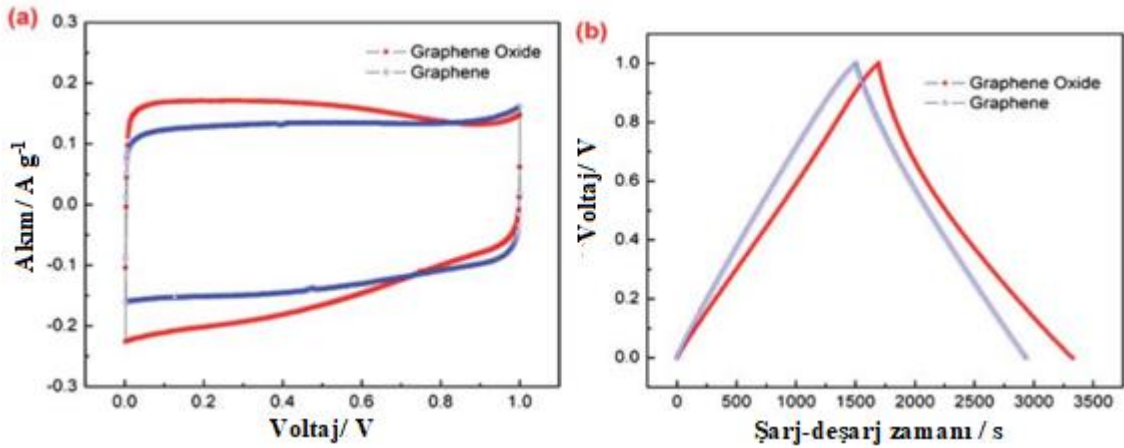


Şekil 27. a) Grafen ve b) GO'nun SEM görüntüsü, c) Azot (77K) adsorbsiyon/desorpsiyon izotermi, d) Por büyüklüğü dağılımı (Xu *et al.* 2011)

Grafitin, sadece 17,9 m² g⁻¹ BET yüzey alanına sahip, gözenekli olmayan bir özellikte olduğu; grafen oksidin BET yüzey alanının ise 332 m² g⁻¹ olduğu ve GO'nun indirgenme sonrası, grafenin BET yüzey alanının 617 m² g⁻¹'a yükseldiği ifade edilmiştir. Çalışmada, GO gözenek hacminin (1,167 cm³ g⁻¹), grafenden çok daha büyük olduğu; hem GO hem de grafenin iyi gelişmiş mezoporlara (2-50 nm) ve küçük mikroporlara (<2 nm) sahip olduğu belirtilmiştir. Mesoporların, GO/grafen tabakalarının tam olmayan istiflenmesi, dolanması ve üst üste binmesinden gelirken; 1-2 nm gözenek büyüklüğüne sahip olan mikro gözeneklerin

tabakalardaki kusurlardan meydana gelebileceği ifade edilmiştir. Ayrıca indirgenmeden önce ve sonra grafen oksidin yüzey kimyasının XPS kullanılarak tanımlandığı belirtilmiştir. GO'nun C(1s) spektrumundan 284,4; 286,6; 288,4 ve 289,8 eV'ta sırasıyla aromatik halkalardaki C=C/C-C bağlarını, C=O, COOH ve epoksi ve alkoksi gruplarındaki C-O bağlarının belirlendiğini ifade edilmiştir. RGO'nun C(1s) spektrumundan özellikle alkoksi ve epoksi grupları olan C-O bağlarına ait olan pikin şiddetinin önemli derecede azaldığı; buradan GO'nun RGO'ya indirgendiği sonucuna varılmıştır (Xu *et al.* 2011).

Araştırmacılar, çalışmalarını GO ve RGO'nun elektrokimyasal performansını belirlemek amacıyla, simetrik iki elektrotlu sistemde 6 M KOH elektroliti içerisinde yaptıklarını belirtmişlerdir. GO ve RGO elektrotların; % 87 örnek, % 10 asetilen siyahı, % 3 PTFE karışımının preslenerek 120 °C'de 12 saat kurutulması ile hazırlandığı ifade edilmiştir. Şekil 28.a'da, GO ve RGO'nun 2 mV s⁻¹ tarama hızında 0-1 V potansiyel aralığında alınan CV'si verilmiştir. Bu voltamogramdan, grafenin EC kapasitör davranışını ifade eden tipik dikdörtgen yapıyı; GO'nun ise 0 ile 0,8 V potansiyel aralığında psödokapasitif davranışa ait olan kutu benzeri bir yapı sergilediği bildirilmiştir. GO ve grafen arasındaki kapasitif davranış farkı, Şekil 28. b'de yer alan GCD eğrileriyle de doğrulanmıştır. GCD eğrisinden, grafen için ideal doğrusal bir eğri gözlenirken; GO için düşük potansiyellerde lineerlikten sapma gözlemlendiği belirtilmiştir. CV ve V-t eğrilerinin düşük potansiyellerdeki sapmaları, yüksek oksijen içeren fonksiyonel grupların özellikle alkoksi ve epoksi gruplarının hızlı faradayik reaksiyonları ile ilişkilendirilmiştir (Xu *et al.* 2011)

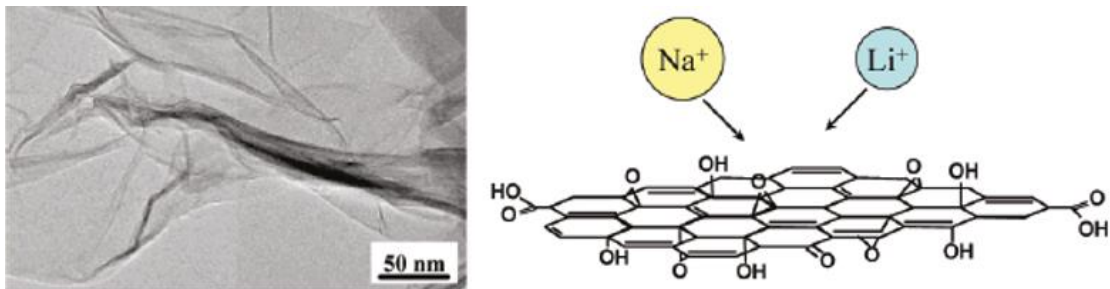


Şekil 28. a) Grafen ve GO'nun 2 mV s⁻¹ tarama hızında CV'si ve b) 50 mA g⁻¹ akım yoğunluğunda şarj-deşarj eğrisi (Xu *et al.* 2011)

Grafit, GO ve grafenin 50 mA g⁻¹ akım yoğunluğunda V-t eğrilerinden sırasıyla 0,4, 189 ve 165 F g⁻¹ spesifik kapasitans verdiği; grafitin, düşük yüzey alanı ve sulu elektrolit içerisinde ıslanabilme kabiliyetinin düşük olması nedeniyle hemen hemen hiç kapasitans sergilemediği belirtilmiştir. GO'nun yüzey alanının grafene göre düşük belirlenmesine rağmen, GO'nun

RGO'dan daha yüksek spesifik kapasitans değerine ulaşması, GO'nun yüzeyindeki fonksiyonel oksijen gruplarından kaynaklandığı ifade edilmiştir. GO üzerindeki fonksiyonel grupların elektrolitle etkileşimi artırdığı, ayrıca bu grupların psedokapasitans etki oluşturduğu belirtilmiştir. GO için 1 ile 100 mV s^{-1} arasında farklı tarama hızlarında voltamogramlar alındığı, bu voltamogramlarda biraz sapma da olsa tarama hızının artmasıyla düşük potansiyel aralıklarında kutu benzeri yapıların görüldüğü ve kapasitansın 134 F g^{-1} 'da kalabildiği; hem EC hem de psödokapasitans için hızlı yüklenme kabiliyeti olduğu gözlenmiştir. Araştırmacılar, GO ve RGO için farklı akım yoğunluklarında aldıkları GCD eğrilerinden akım yoğunluğunun artmasıyla spesifik kapasitans değerinin düştüğü ve bu değer 5 A g^{-1} 'a ulaştığında GO için 123 F g^{-1} , RGO için ise 121 F g^{-1} olduğunu belirtmişlerdir. Grafen ve GO elektrotların iletkenlik ölçümleri sırasıyla 498 S m^{-1} ve $3,94 \times 10^{-6} \text{ S m}^{-1}$; GO membran elektrotun $87,7$ ve RGO membran elektrotun ise $136,6 \text{ S m}^{-1}$ olduğu belirtilmiştir. Elektrotların yapımı sırasında eklenen karbon siyahının GO'nun iletkenliğini artırdığı belirtilmiştir. GO ve RGO için yapılan EIS analizinde ise, her iki nanokompozitin de EC kapasitör davranışı sergilediği belirtilmiştir. Grafen ve grafen oksidin 1 kHz deki eşdeğer seri dirençlerinin (ESR) sırasıyla $0,297$ ve $0,224 \Omega \text{ cm}^2$ olduğu; bu değerlerin karbon elektrotlar için çok küçük olduğu belirtilmiştir. Ayrıca, döngüsel psödokapasitans davranışı sergileyen elektrotlardaki döngüsel kararlılığın önemli bir parametre olduğu, bu nedenle GO için 450 mA g^{-1} akım yoğunluğunda ve 5000 döngü sonunda GCD eğrisinden kapasitans davranışının sadece %7'sinin azaldığı belirtilmiştir (Xu *et al.* 2011).

Hsieh ve arkadaşları, Şekil 29'da görüldüğü üzere, sentezlendikledikleri GO nanokompozitlerinin Li_2SO_4 ve Na_2SO_4 elektrolitleri içerisinde kapasitör davranışlarını incelemişler; GO tabakaları, modifiye hummers metoduyla doğal grafit tozlarından türetmişler ve daha sonra bir kompozit elektrot oluşturan karbon kağıdı üzerine kaplamışlardır.



Şekil 29. GO temelli elektrokimyasal kapasitörün oluşturulması ve Li_2SO_4 ve Na_2SO_4 elektrolitleri içerisindeki elektrokimyasal davranışı (Hsieh *et al.* 2011)

Araştırmacılar, GO tabakalarının, düzlem ve kenarlarının karboksil, karbonil ve eter fonksiyonel grupları ile okside olduğunu yaptıkları morfolojik ve yapısal karakterizasyonlarla gözlemlediklerini ifade etmişlerdir. GO kağıt elektrotun $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ akım yoğunluğunda Li_2SO_4 ve Na_2SO_4 çözeltileri içerisinde spesifik kapasitansı sırasıyla 238 ve $98,8 \text{ F g}^{-1}$ olarak

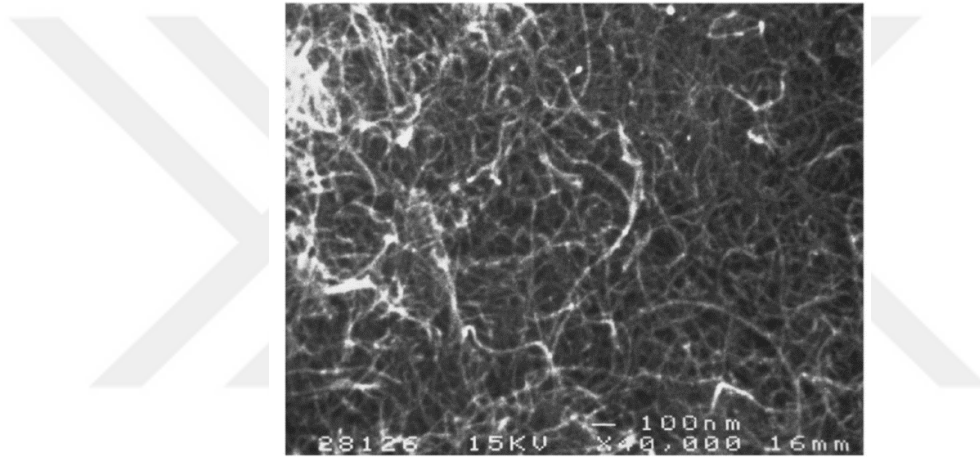
belirlenmiştir. Li ve Na iyonları için elektrokimyasal olarak aktif bölgelerin spesifik yüzey alanları ilk döngüden sonra sırasıyla 452,8 ve 219,3 m² g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Hidratlanmış Li moleküllerinin perçinlenmiş (staging) tabakası çift tabakalar oluştururken; hidratlanmış Na moleküllerinin oksitlenmiş tabakalar üzerinde bir tek tabakalı adsorpsiyona doğru yöneldiği ifade edilmiştir. Randles grafiğine dayanarak, Li⁺'nin görünür difüzyon katsayısının, GO-bazlı elektrotlarda Na⁺'dan üç kat daha yüksek ($3,1 \times 10^{-15}$ cm² s⁻¹) hesaplandığı ifade edilmiştir. Li₂SO₄ elektroliti içerisindeki GO-bazlı kapasitörün, Na₂SO₄ elektrolitiyle karşılaştırıldığında; düşük iç direnç ve yüksek yayılma sergilediği ifade edilmiştir. Bu durumun, Li iyonunun daha küçük iyon boyutu ve daha küçük hidratasyon sayısından kaynaklandığı bildirilmiştir (Hsieh *et al.* 2011).

CNT ve CNT/AuNPs Temelli Elektrot Materyalleri ve Uygulamaları

CNT'lerin elektrokimyasal kapasitörlerde (EC) veya EDLC elektrot olarak kullanım için dikkate değer özelliklere sahip olduğu bilinmektedir (Azam *et al.* 2011). CNT ve kompozit elektrotların kapasitör uygulamalarındaki performanslarını gösteren çalışmalar aşağıda yer almaktadır.

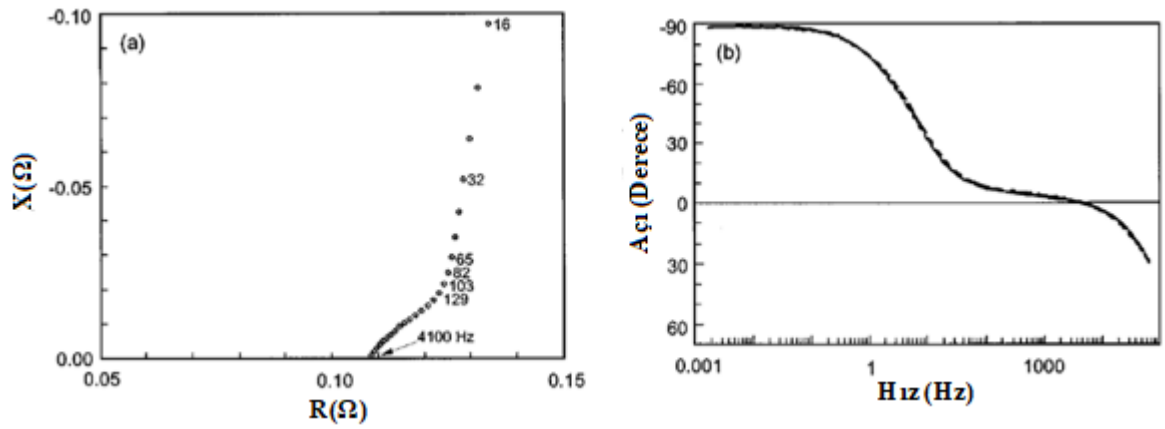
Niu ve arkadaşları, CNT elektrotların hazırlanması ve bunların elektrokimyasal kapasitörlerde aktif materyal olarak performanslarını araştırmışlar; CNT'lerin katalitik yöntemle sentezlendiğini belirtmişlerdir. Çalışmalarında, CNT levha elektrotların hazırlanmasında izlenen adımlar şöyle sıralanmıştır: 1) nanotüp kümelerinin demonte edilmesi ve nanotüp yüzeyleri üzerine kimyasal fonksiyonel grupların eklenmesi, 2) işlevselleştirilmiş hidrofilik nanotüplerin suya dağıtılması, 3) bireyleşmiş CNT'leri birbirine bağlı, dolaşmış, serbest duran bir yapıya yeniden monte edilmesi. Karbon yüzeyinin fonksiyonelleştirilmesi amacıyla, sentezlenen CNT'ler nitrik asitle muamele edildikten sonra, filtreleme, yıkama ve kurutma işlemlerinin uygulandığı belirtilmiştir. Araştırmacılar, sentezlenen fonksiyonel CNT'nin, XPS analizi ile yüzey karbonlarının %10'unun oksijene bağlandığını gözlemlemişler. Ayrıca yüzeyde tanımlanan fonksiyonel grupların -COOH, -OH, >C=O içeriğinde olduğu belirtilmiştir. 0,2 g işlevselleştirilmiş CNT'ler, 200 mL su içinde dağıtıldığı, ardından süzülerek 3,5 inç çapında bir CNT levha elde edildiği, daha sonra elektrot kurutulduktan ve termal olarak çapraz bağlandıktan sonra, 0,001 inç kalınlıkta sert bir CNT elektrotunun oluşturulduğu ifade edilmiştir. Hazırlanan elektrotun morfolojik yapısının SEM görüntüleme tekniği (Şekil 30) ile aydınlatıldığı ve bu görüntülerden; elektrotun, çapının 80 Å civarında olan rastgele dolaşmış çapraz bağlı CNT'lerden oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Dolaşmış fibrillerin, yüksek erişilebilir yüzey alanı, kontrol edilebilir elektrot yoğunluğu ve yüksek termal ve kimyasal stabilite arasındaki açık alan tarafından belirlenen bir gözenek yapısı oluşturduğu ve bu yapı ile diğer

karbon malzemelerde elde edilemeyen birçok özelliğin gerçekleştirildiği ifade edilmiştir. Mikro gözenekler, yarık gözenekler ve çıkmaz gözenekler içeren diğer karbon elektrot türlerinin aksine, nanotüp elektrotundaki gözeneklerin dolaşmış nanotüp ağındaki boşluklardan oluştuğu ve bunların hepsinin birbirine bağlı olduğu ifade edilmiştir. Parçacıkların gözenek boyut dağılım analizinde nanotüp elektrotlarının esasen mikro gözeneksiz olduğu, toplam gözenek hacminin $0,79 \text{ mL g}^{-1}$ ve mikro gözenek ($<20 \text{ Å}$) hacminin $0,0016 \text{ mL g}^{-1}$ olarak ihmal edilebilir düzeyde olduğu belirlenmiştir. Ortalama gözenek çapı 92 Å olarak hesaplanmış ve bu değerin nanotüplerin ortalama çapından 12 Å daha büyük olduğu ifade edilmiştir. CNT'lerin BET yüzey analizinde, yüzey alanlarının $250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ olduğu, bu çalışmada üretilen fonksiyonel nanotüp elektrotların yüzey alanının $430 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ olarak hesaplandığı, yüzey alanındaki bu artışın sebebinin nitrik asit oksidasyonundan kaynaklandığı ifade edilmektedir.



Şekil 30. Bir CNT elektrotunun SEM görüntüsü (Niu *et al.* 1997)

Araştırmacılar, elektrotların elektrokimyasal performanlarını, tek bir test hücresi içerisinde $0,5 \text{ inç}$ kalınlığındaki iki CNT elektrot, $0,0001 \text{ inç}$ kalınlığında polimer ayırıcı kullanarak ve ağırlıkça $\%38$ 'lik H_2SO_4 elektroliti içerisinde denemişlerdir. Elektrot tabakalarının direncinin, van der Pauw yöntemi kullanılarak ölçüldüğü ve $1,6 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ olarak hesaplandığı belirtilmiştir. Bir dc sabit akım şarj yöntemi ile bu hücre için ölçülen spesifik kapasitans 104 F g^{-1} ; eşdeğer seri direnç $0,094 \Omega$ olarak hesaplanmıştır. Elektrotların kapasitif performanslarını EIS tekniği kullanarak da incelediklerini belirten araştırmacılar, Nyquist grafiğinde (Şekil 31.a.) elektrotun elektrolit ile doygunda elektrotların gözenekli yapısı ile tutarlı olan gerçek eksen 45° açıyla kesen eğriyi gözlemlediklerini ifade etmişlerdir. Bode açığı grafiği (Şekil 31.b) ise 1 Hz 'ye kadar olan frekanslar için, faz açısının 290° 'ye çok yakın olduğunu, dolayısıyla cihazın ideal bir kapasitör davranışı sergilediğini göstermektedir.



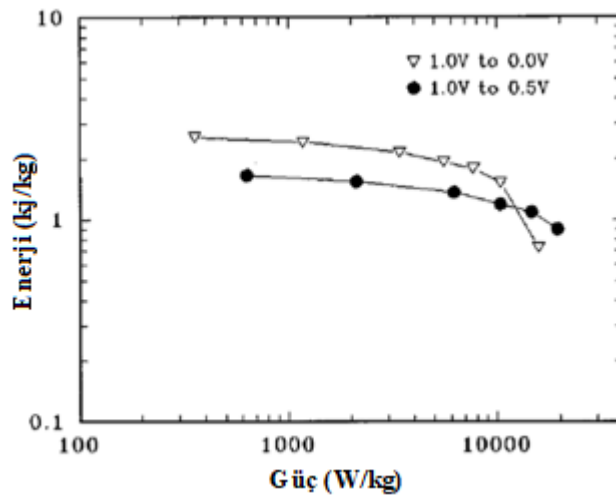
Şekil 31. CNT levha elektrotları ile üretilmiş tek bir hücre kapasitörünün a) Kompleks düzlem impedansı b) gövde açısı (Niu *et al.* 1997)

Spesifik kapasitans frekans (Tablo 2) ilişkisini belirledikleri çalışmalarında, spesifik kapasitansın, 1 ile 100 Hz arasında 102 ve 49 F g⁻¹ gibi yüksek değerler aldığı ifade edilmiştir.

Tablo 2. Spesifik kapasitansın frekansa göre değişimi (Niu *et al.* 1997)

f (Hz)	C (F g ⁻¹)
0,001	113
0,010	110
0,100	108
1,000	102
10,00	81
100,0	49
1000,0	13

Araştırmacılar bu çalışmada, önce 1 ile 0,5 V, daha sonra 1 ile 0 V arasındaki sabit akım deşarjları kullanarak Ragone grafiğini oluşturduklarını belirtmişlerdir. Buna göre, Şekil 32’de verilen grafikte gücün 0,5 veya 1 V penceresindeki ortalama güç olduğu ve elektrotlardan > 8 kW kg⁻¹ güç yoğunluğunun elde edilebileceği ifade edilmektedir (Niu *et al.* 1997).

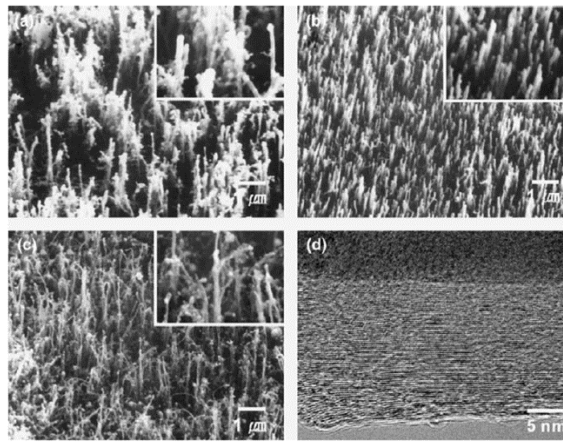


Şekil 32. Hücre ağırlığına dayanan tek hücreli kapasitörün Ragone grafiği (Niu *et al.* 1997)

Frackowiak ve grubu tarafından, MWCNT elektrotların süperkapasitör özellikleri, malzemenin mikro ve elementel bileşimi ile ilişkilendirilerek incelenmiştir. Araştırmacılar, 1 ile 10 mV s⁻¹'den farklı tarama hızlarında CV, GCD ve 100 kHz ile 1 mHz frekans aralığında EIS yöntemleri ile kapasitansı hesaplamışlardır. Çalışmada mezoporların, elektriksel çift tabakanın şarj edilmesi için iyonların elektrot/elektrolit ara yüzüne kolay erişilebilmesini kolaylaştırdığı belirtilmiştir. Değişen yüzey işlevselliği üzerine iyonların saf elektrostatik çekimi ve hızlı psödoFaradayik reaksiyonların tespit edildiği belirtilmiştir. Spesifik kapasitans değerleri, nanotüplerin tipine ve/veya bunların son işlemlerine bağlı olarak 4 ile 135 F g⁻¹ arasında değiştiği ifade edilmektedir. Orta dereceli spesifik yüzey alanında bile (470 m² g⁻¹ altında), erişilebilir mezoporları nedeniyle, MWCNT'ler, süperkapasitörler için en iyi aktive edilmiş olanlara kıyasla, oldukça kullanışlı elektrotlar olabileceği ifade edilmiştir (Frackowiak *et al.* 2000).

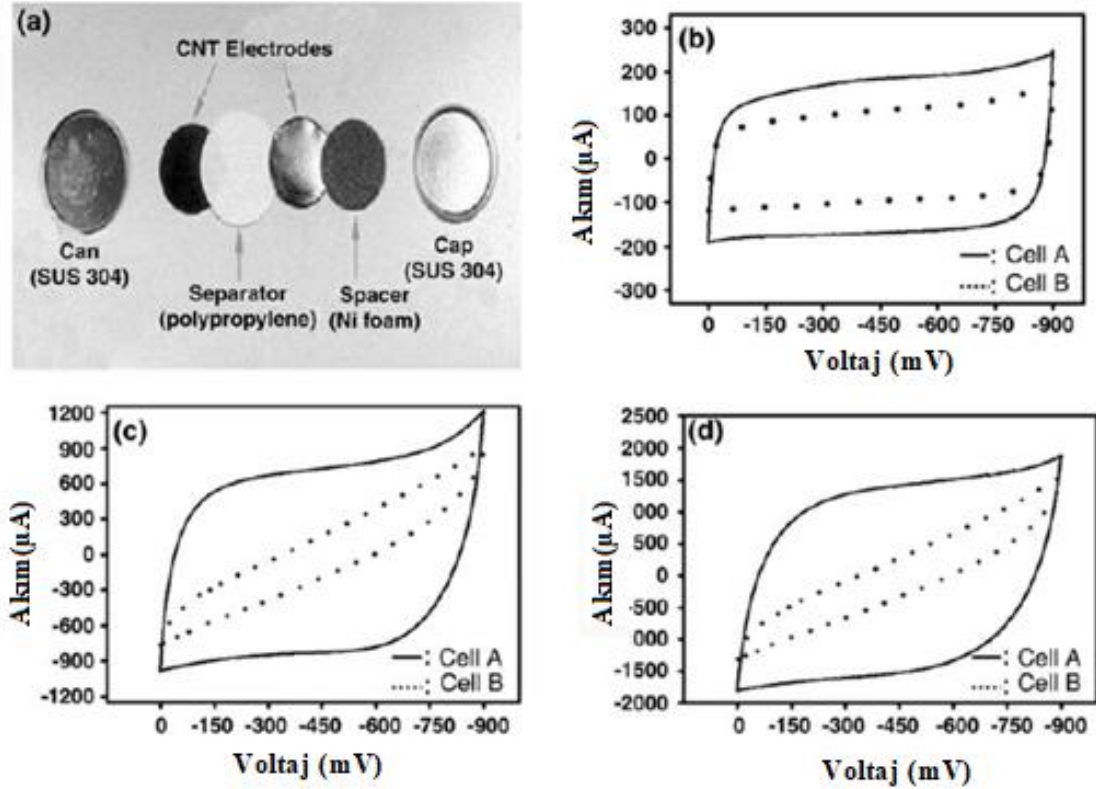
Yoon ve çalışma grubu tarafından, EDLC için entegre CNT üretilmiş ve bu elektrotların kapasitörler için elektrokimyasal performansları incelenmiştir. Çalışmada CNT'lerin, metan ve hidrojenin plazma ile güçlendirilmiş kimyasal buhar biriktirmesiyle doğrudan Ni substratları üzerinde, ilave bir katalizör kullanılmadan sentezlendiği belirtilmektedir (Yoon *et al.* 2004).

Şekil 33.a, NH₃ plazma işlemi olmadan çıplak Ni folyo üzerinde büyütülmüş CNT'leri göstermektedir. Şekil 33.b ve c, CNT'lerin sentezinden önce, sırasıyla 5 ve 10 dakika boyunca NH₃ plazması ile kazılan Ni folyoları üzerinde büyütülen CNT'lere ait görüntüleri içermektedir. Araştırmacılar, 5' süreyle aşındırılmış Ni substrat üzerinde büyütülmüş olan CNT'lerin daha hizalı ve düzgün biriktiğini ve bu malzemenin Şekil 33.d'deki HRTEM görüntüsünden yaklaşık 20 nm kalınlığında iyi grafitize duvar yapısına sahip olduğunu belirtmişlerdir (Yoon *et al.* 2004).



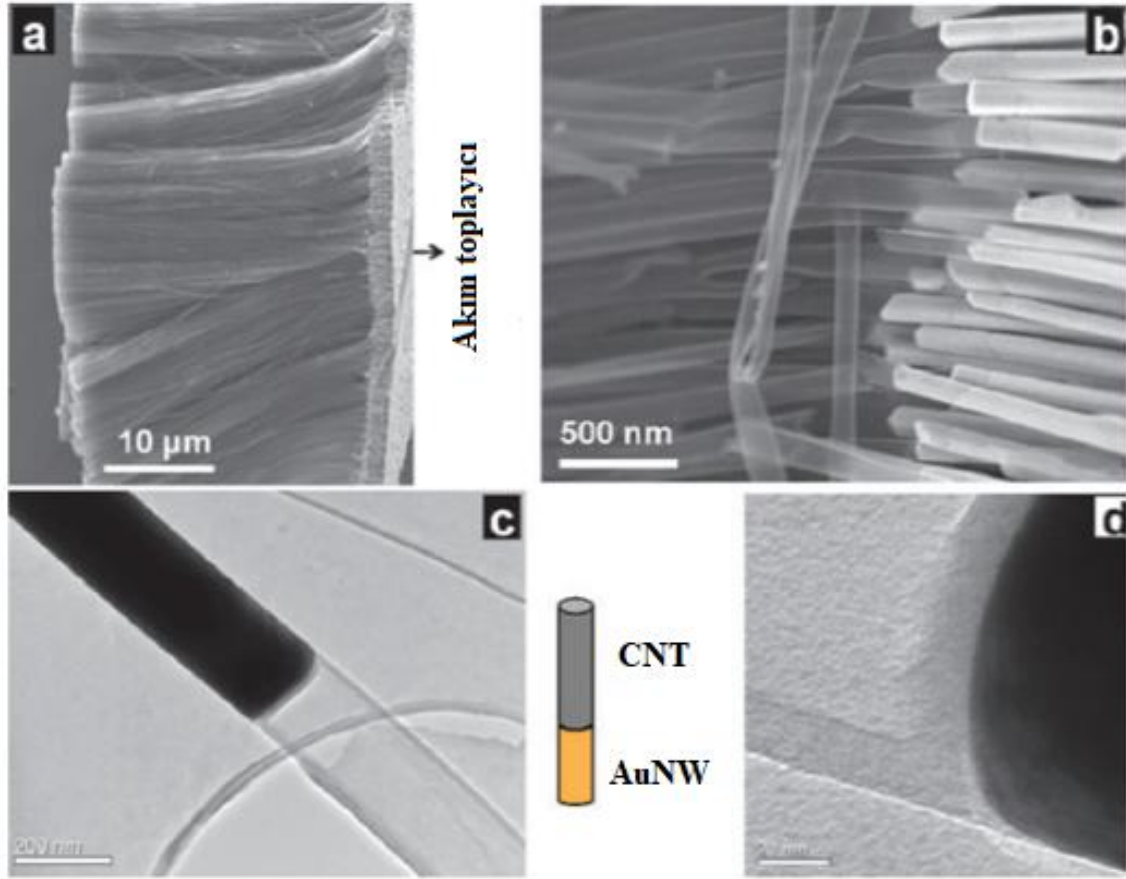
Şekil 33. (a) - (c) NH₃ plazması tarafından kazınmış Ni substratları üzerinde, sırasıyla 0 dakika (çıplak Ni folyo), 5 dakika ve 10 dakika süreyle büyütülen CNT'lerin SEM görüntüleri; d) CNT'lerin HRTEM görüntüleri (Yoon *et al.* 2004)

Şekil 34.a'da bozuk para tipi bir EDLC hücresinin yapısı gösterilmiştir. Karşılaştırma için iki tip CNT elektrotu kullanılmıştır: biri doğrudan geliştirilmiş CNT elektrotlu (Hücre A), diğeri bağlayıcı tip elektrotlu (Hücre B). Şekil 34.b-d, her iki hücre tipinin CV'sini göstermektedir. Bir EDLC halkasının şekli, iç, arayüz ve temas dirençlerinin olmaması koşuluyla dikdörtgen olması gerektiği bildirilmektedir. Her iki hücrenin CV'leri 100 mV s^{-1} 'lik bir tarama hızında neredeyse dikdörtgen olduğu (Şekil 34.b); bununla birlikte, B Hücresinde, 500 mV s^{-1} tarama hızında bir direnç olduğu (Şekil 34.c); tarama hızının 1000 mV s^{-1} olduğu durumda bile A hücresinin dikdörtgensel yapıda CV verdiği ifade edilmiştir. Bu sonuçların B hücresinin yüksek deşarj oranına sahip bir uygulama için uygun olmadığı; öte yandan Hücre A'dan yüksek bir deşarj verimliliği ve iyi bir elektrodinamik özellik elde edilebileceği ifade edilmektedir. Ayrıca, CNT elektrotunun kapasitesinin, amonyak plazması kullanılarak yapılan yüzey işlemiyle $38,7 \text{ F g}^{-1}$ 'den $207,3 \text{ F g}^{-1}$ 'a yükseltilebileceği ortaya konmuştur. Araştırmacılar, entegre elektrotların, elektrot malzemeleri arasındaki veya elektrot malzemeleri ile akım toplayıcı arasındaki temas direncini azaltabileceğini, böylece bir EDLC'nin elektrodinamik özelliklerinin geliştirebileceğini ve NH_3 ile ek plazma işleminin, toplam yüzey alanını ve ıslanabilirliği arttırarak daha yüksek spesifik kapasitansa ulaşılabilirliğini bildirmişlerdir (Yoon *et al.* 2004).



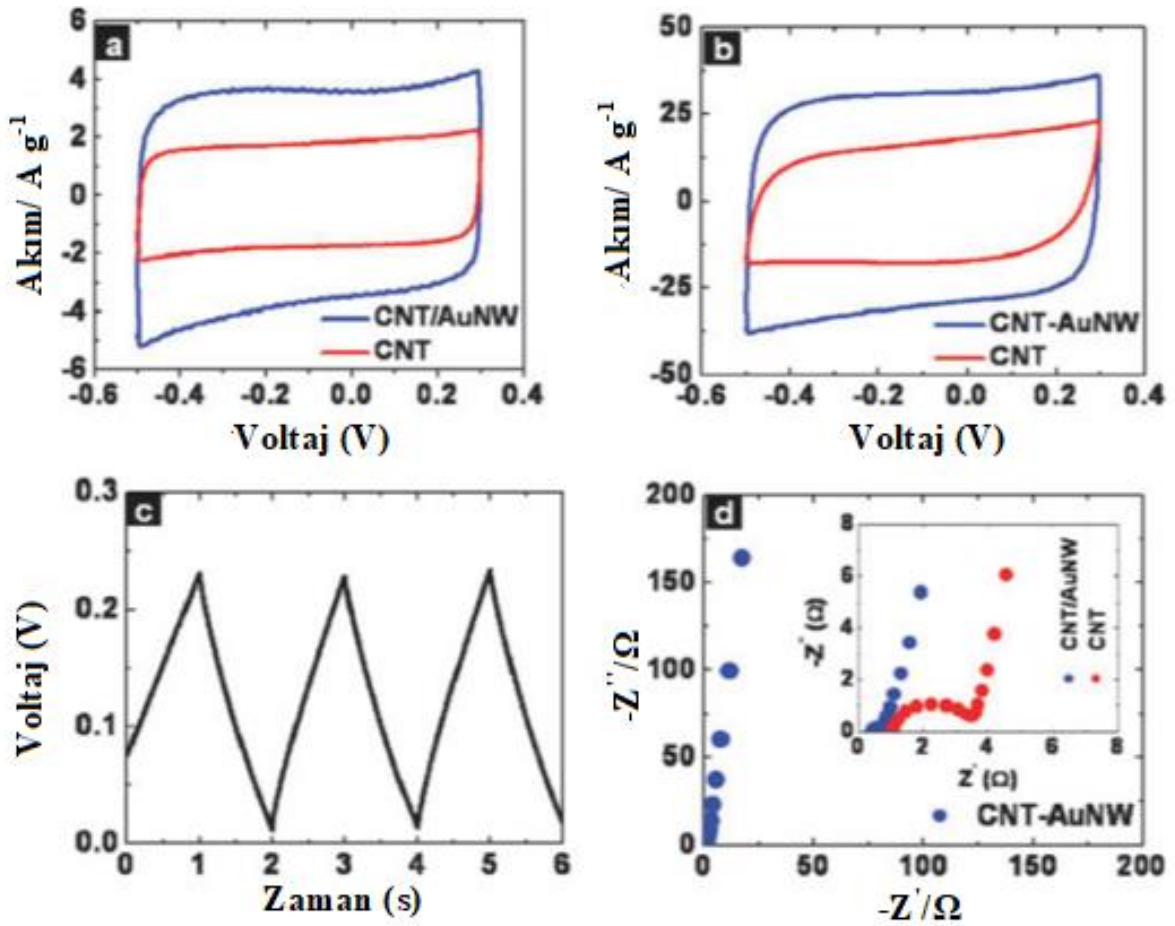
Şekil 34. a) Madeni para tipi elektrotların hazırlanması, b) 100 mV s^{-1} , c) 500 mV s^{-1} , d) 1000 mV s^{-1} tarama hızlarında A ve B hücrelerinin CV'leri (Yoon *et al.* 2004)

Shaijumon ve grubu, CNT ve metal nanoteller sentezleyerek oluşturdıkları nanokompozit elektrotun süperkapasitör uygulamalar için elektrokimyasal performanslarını incelemişler; öncelikle 200 μm uzunluğunda 50 nm çapında Au nanoteller, elektro depozisyonla AAO şablonları üzerinde biriktirilmiştir. Au nanoteller oluşturulduktan sonra bu nanoteller üzerinde 650 $^{\circ}\text{C}$ 'de 1-2 saat asetilen piroliz edilerek CVD yöntemi ile MWCNT'ler oluşturulduğu ifade edilmektedir. Metal şablon buharlaştığında Au-MWCNT hibriti elde edilir. Oluşturulan bu hibritin, Şekil 35'te SEM ve TEM görüntüsü yer almaktadır.



Şekil 35. a) CNT/AuNW parçalarını ve Cu arka katmanın SEM görüntüsü, b) CNT ve AuNW segmentleri ara görüntüsü, c) CNT/AuNW ara yüzünün TEM görüntüsü, d) Yaklaşık 15 nm kalınlığında grafitik karbon duvarların CNT HRTEM görüntüsü (Shaijumon *et al.* 2008)

CNT/AuNW hibrit nanotelleri, AAO şablonunun çıkarılmasından sonra bile düzgün ve yeniden hizalanmış olduğu, Şekil 35.a ve b'de yer alan SEM görüntüsü ile açıklanmıştır. Şekil 35.c'deki TEM görüntüsüyle, çok duvarlı CNT'nin, iyi bir şekilde yapışmış bir arayüz oluşturan altın nanotel ile güzel bir şekilde kaynaşmış olduğu açıklanmıştır. Şekil 35.d ile CNT'nin iç çapının yaklaşık 170 nm ve duvar kalınlığının 15 nm olarak belirlendiği ifade edilmektedir (Shaijumon *et al.* 2008).



Şekil 36. CNT, CNT-Au hibrit elektrotun 6 M KOH çözeltisi içerisinde a) 100 mV s⁻¹ b) 1000 mV s⁻¹ CV'leri c) 2 A g⁻¹ akım yoğunluğunda alınan GCD eğrisi d) Nyquist eğrileri (Shaijumon *et al.* 2008)

CNT/AuNW hibrit yapılaraya sahip elektrotlar için alınan CV'ler, Şekil 36.a ve b'de yer almakta olup; iyi bir kapasitans özelliklerinin göstergesi olan dikdörtgen şeklindeki voltamogramların elde edildiği belirtilmiştir. CV eğrilerinin dikdörtgen kenarlarındaki V/I eğimlerinden, AuNW ve CNT arasında saf CNT elektrotlarına kıyasla ESR hesaplandığı belirtilmiştir. Bu düşük ESR'nin, esasen akım toplayıcı ve elektrot arasındaki düşük temas direncinden kaynaklandığı ifade edilmektedir. Büyük iç direncin genellikle bozuk CV davranışı ile sonuçlandığı, bunun da daha yüksek tarama hızlarında, daha dar bir döngüye sebebiyet verdiği açıklanmıştır. Araştırmada, cihazın spesifik kapasitansını ölçmek amacıyla, Şekil 36.c'de yer alan GCD eğrilerinin kullanıldığı belirtilmiştir. GCD eğrilerinden CNT ve CNT-Au hibrit elektrotlarının spesifik kapasitans değerlerinin sırasıyla 72 ve 38 F g⁻¹ olarak hesaplandığı ve 1000 şarj deşarj boyunca CNT-Au hibrit elektrotunun oldukça kararlı olduğu gözlenmiştir. Bu elektrotlar için yapılan EIS çalışmasına ait Nyquist grafiği Şekil 36.d'de yer almaktadır. CNT elektrotların düşük frekans aralığında düz çizgi, yüksek frekans aralığında ise yarı-dairesel çizgi sergilediği ifade edilmiştir. Düşük frekanslardaki dikey çizginin, elektrotun gözenekli yapısındaki iyon dağılımını temsil eden saf kapasitif davranışı ifade ettiği belirtilmiştir. CNT-AuNW hibrit elektrot için Nyquist grafiğindeki yarı dairenin neredeyse çok

düşük temas direncine bağlı olarak kaybolduğu belirtilmiştir. Çalışmada CNT-AuNW hibriti ve CNT elektrotu için temas direnci, sırasıyla 480 mΩ ve 3,4 Ω olarak hesaplanmıştır. Ayrıca CNT/AuNW hibrit elektrotlarının, CNT ve AuNW segmentleri arasındaki iyi yapıştırılmış ara yüze bağlanan, yaklaşık maksimum 48 kW kg⁻¹ güç yoğunluğu ile mükemmel elektrokimyasal performans sergiledikleri vurgulanmıştır (Shaijumon *et al.* 2008).

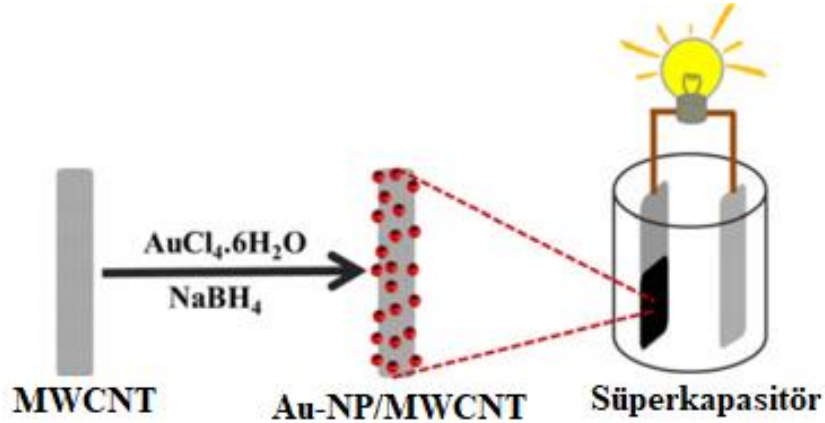
Ruch ve grubunun yaptığı çalışmada, SWCNT'ler, asetonitril içerisinde 1 M Et₄NBF₄ sulu olmayan bir elektrolitte, CV ve EIS teknikleri ile kapasitans davranışları incelenmiştir. Ayrıca yerinde dilatometri ve yerinde iletkenlik ölçümleri tek elektrotlar üzerinde yapıldığı ve aktif karbonla kıyaslandığı ifade edilmiştir. Her iki malzemenin de süperkapasitörler için yüksek yüzey alanlı elektrotların kapasitif davranış karakteristiğini gösterdiği, maksimum tam hücre gravimetrik kapasitansının, toplam aktif elektrot kütlesine göre 2,5 V'de aktif karbon için 34 F g⁻¹ ve SWCNT'ler için 20 F g⁻¹ olduğu belirtilmiştir. SWCNT'lerin ve aktif karbonun elektronik direncinin, şarj işlemi sırasında önemli ölçüde azaldığı; elektrokimyasal doplama sırasında iki malzemenin benzerlikler gösterdiği bildirilmiştir. SWCNT elektrotunun, SWCNT'lerin kısmen parçalandığını gösteren yerinde dilatometri ile doğrulanan, ilk elektrokimyasal potansiyel taraması sırasında geri dönüşümsüz olarak genişlediği belirtilmiştir. Her iki malzeme için de geri dönüşümlü periyodik bir genişleme ve büzülmenin gözlemlendiği, bunun da çift tabakayı oluşturan iyonların tipine bağlı olarak gerçekleşmesinden kaynaklandığı belirtilmiştir (Ruch *et al.* 2009).

Roldan ve grubu, MWCNT'lerin spesifik kapasitansını, genellikle elektrikli çift katmanlı kapasitörlerde kullanılan bir elektrolite, elektrokimyasal olarak aktif olan bileşiğin (indigo karmin) eklenmesiyle geliştirilebileceğini ifade etmişlerdir. Elektrolit içerisine indigo karmin (IC) katkılanarak, MWCNT nanokompozitlerinden oluşan elektrotların spesifik kapasitans değerinin, düşük akım yoğunluğunda 17 F g⁻¹'dan 50 F g⁻¹'a yükseldiği, bunun da yaklaşık üç kat bir artışa tekabül ettiği belirtilmiştir. Çalışmada, IC'nin redoks reaksiyonu ile ilişkili bir geri dönüşümlü işlemin, gözlenen kapasitans artışından sorumlu olduğu ifade edilmektedir. Bu durum, çift katmanlı oluşum ve psödokapasitif olayların birlikte etkisiyle açıklanmıştır.

Elektrotların ömrü, 360 mA g⁻¹ akım yoğunluğunda 10000 dönüşümle incelenmiş ve bu döngü tamamlandığında kapasitans değerinin %30 azaldığı, böylece elektrotun iyi bir stabilite ile çalıştığı bildirilmiştir. Ayrıca, deney boyunca hücrenin %100'e yakın bir verimle çalıştığı ifade edilmiştir (Roldan *et al.* 2011).

Chaudhari ve arkadaşları, MWCNT-Au nanokompoziti sentezleyerek, bunların elektrokimyasal kapasitörler için elektrot materyali olarak etkinliğini araştırmışlardır. Şekil

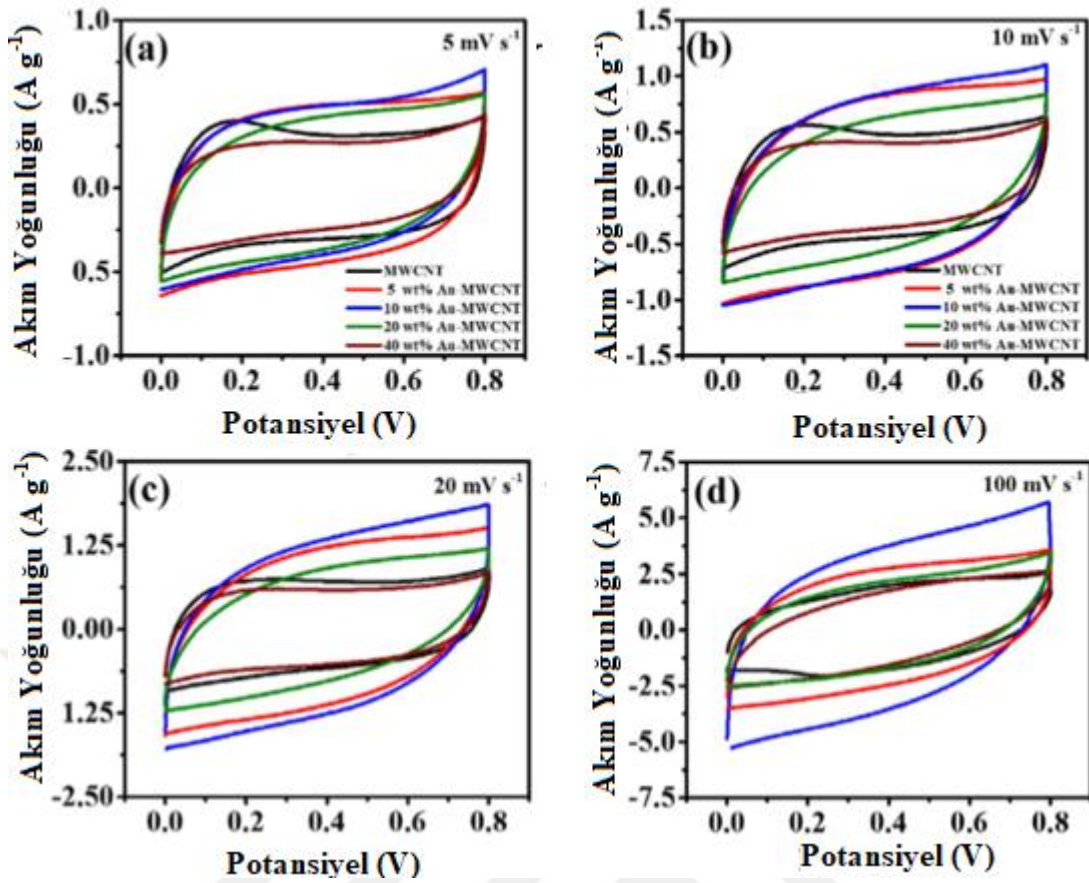
37’de sulu ortamda indirgeyici ajan olarak sodyum borhidrit (NaBH_4) kullanılarak, AuNP’ler MWCNT üzerinde indirgenmiş ve MWCNT-Au nanokompoziti oluşturulmuştur (Chaudhari *et al.* 2016).



Şekil 37. Au-MWCNT nanokompozitin sentezinin şematik gösterimi (Chaudhari *et al.* 2016)

Au-MWCNT nanokompozit içeriğindeki Au oranları ağırlıkça % 5, %10, %20 ve %40 olarak değiştirilerek metalin kapasitif davranış üzerine etkisi araştırılmıştır. Elektrot materyalleri Au-MWCNT aktif materyali, karbon siyahı ve polivinilpirolidon florid ile 75:15:10 oranında bir miktar n-metilpirolidon içerisinde karıştırılıp 80°C ’de bir gece kurutularak hazırlanmıştır. Hazırlanan elektrot materyallerinin kapasitör davranışları CV, GCD ve EIS çalışmalarıyla incelenmiştir. Çalışmaların, 1 M H_2SO_4 elektroliti içerisinde, 0,0 ile 0,8 V potansiyel aralığında gerçekleştirildiği ifade edilmektedir (Chaudhari *et al.* 2016).

Farklı Au katkılı, Au-MWCNT elektrotlarından farklı tarama hızında (5, 10, 20 ve 100 mV s^{-1}) alınan CV’leri, Şekil 38’de yer almaktadır. Araştırmacılar, tüm elektrotlarda tarama hızının artmasıyla akım yoğunluğunun arttığını gözlemişlerdir. Araştırmacılar, her CV eğrisinin, Au-MWCNT için çeşitli tarama hızlarında kapasitif bir akımdan oluştuğu; bunun, elektrotun tüm voltametrik çevrim boyunca sabit bir oranda şarj ve deşarj edildiğini gösterdiğini belirtmişlerdir. Düşük tarama hızlarında, tüm elektrotların, iyi şarj yayılımına sahip ideal kapasitör davranışının bir özelliği olan dikdörtgen şekline yakın CV’ler gözlediklerini belirtmişlerdir. Ağırlık olarak %5 ve %10 düşük yüklemeli numunelerin, tarama hızının 100 mV s^{-1} çıkması ile CV eğrilerinin, hafif distorsiyonlu dikdörtgen şekillerini koruduğu; düşük ESR ve iyonların, elektrolitten kompozite hızlı bir şekilde yayıldığını gösterdiği bildirilmiştir. Ağırlıkça %20 ile %40 Au yüklemeli numunelerde, MWCNT elektrotun CV’sine benzer ve biraz daha küçük alana sahip olduğu gözlenmiştir (Chaudhari *et al.* 2016).



Şekil 38. Farklı tarama hızlarında boş MWCNT, ağırlıkça % 5, 10, 20, 40 Au katkılı MWCNT' nin CV'leri (Chaudhari *et al.* 2016)

Tüp yüzeyindeki AuNP'lerin tüpler arasındaki direnci azaltma eğiliminde olduğu ve bu durumun kompozitlerin iletken yapısını, boş MWCNT ile karşılaştırıldığında arttırmakta olduğu belirtilmiştir. %5 ve %10 düşük ağırlıkta yüklenen Au, partiküller arasında boşluk bırakarak elektrot ile elektrolit etkileşimini artırırken, ağırlıkça %20, %40 altın yüklenen elektrotlarda elektro aktif yüzey alanının daralması nedeniyle daha düşük kapasitif davranış ve bunun sonucu olarak da daha düşük alanlı voltamogramlar elde edildiği ifade edilmektedir (Chaudhari *et al.* 2016).

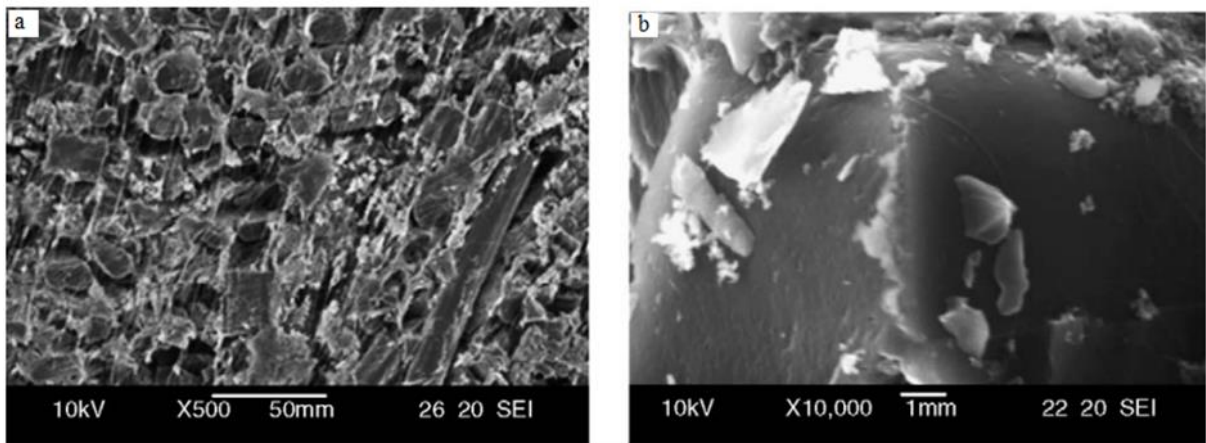
Araştırmacılar, bu elektrotlar için $0,4 \text{ A g}^{-1}$ ve $0,8 \text{ A g}^{-1}$ akım yoğunluklarında GCD çalışmaları yaptıklarını ve EDLC kapasitif davranışı sergileyen lineer ve simetrik üçgensel eğrilerin elde edildiğini ifade etmişlerdir. Elektrotlar içinde en yüksek spesifik kapasitans değerinin (116 F g^{-1}), ağırlıkça %10 Au yüklemeli elektrotta gözlemlendiği; ağırlıkça %5, %20, %40 Au yüklemeli ve boş MWCNT elektrotlarından sırasıyla 110, 83, 16 ve 67 F g^{-1} spesifik kapasitans değerleri elde edildiği belirtilmiştir. En yüksek spesifik kapasitansın alındığı ağırlıkça %10 yüklemeli Au elektrot ve boş MWCNT nanopartikül elektrotların ömrünü belirlemek amacıyla $0,8 \text{ A g}^{-1}$ akım yoğunluğunda ve 3000 dönüşümde aldıkları şarj deşarj eğrilerinden her iki elektrotun da oldukça kararlı oldukları belirtilmiştir. Araştırmacılar ayrıca, %10 Au yüklemeli ve boş MWCNT elektrotlarının süperkapasitörlerdeki direnç davranışlarını

anlamak amacıyla EIS çalışmaları da yapmışlar; her iki elektrotun yüksek frekans aralıklarında yarım daire, düşük frekans aralıklarında ise düz bir çizgi gözlemişlerdir. Her iki elektrotta da gözlenen düz ve dikey çizginin, kapasitif davranışın sonucu olarak ortaya çıktığı ifade edilmiştir. Yüksek frekans bölgesinde gerçek eksenle kesişen eğrinin eşdeğer seri dirençten kaynaklandığı ve çizilen yarım daire genişliğinin, elektrot malzemelerindeki yük transfer direnciyle açıklanmıştır. Araştırmacılar, sentezlenen bu materyalin oldukça iyi kapasitans davranışı gösterdiğini ve orta dereceli kapasitans değerleri olan geçiş metal oksitleri ile kombine edildiklerinde, bu tür kompozitlerin genel kapasitansının daha da iyileştirilebileceğini vurgulamışlardır (Chaudhari *et al.* 2016).

Fulleren Temelli Elektrot Materyalleri ve Uygulamaları

Bir karbon maddesi olarak Fulleren (C_{60}), benzersiz bir elektronik konjuge sisteme sahiptir; böylece iyi elektrokimyasal potansiyeli vardır. Fulleren ve nanokompozitlerin süperkapasitör uygulamalarında elektrot materyali olarak performanslarının incelendiği çalışmalar aşağıda kronolojik sıraya göre verilmiştir.

Okajima ve grubu, fulleren aktif karbon kompozit elektrotları hazırlayarak yüksek güçte elektrikli çift katmanlı kapasitörlerde kullanım için şarj-deşarj özelliklerini incelemişlerdir. Elektrot materyallerinin; C_{60} tozunun, 8:1:1 oranında toz haline getirilmiş aktif karbon fiberleri, karbon siyahı ve PTFE (politetrafloroetilen) bağlayıcı maddeleri ile etil alkol içerisinde karıştırılmasıyla hazırlandığı; daha sonra karışımın kurutulup, 10 MPa basınçta pelet haline getirildiği ve peletin $330^{\circ}C$ 'de 5 saat tavlandığı ifade edilmektedir. Bu elektrot materyallerindeki C_{60} 'ın ağırlıkça % oranlarının 1 ile 3 arasında değiştiği ifade edilmiştir. Sentezlenen nanokompozitlerin SEM görüntüsü, Şekil 39'da yer almakta olup; bu görüntülerden 20-30 μm çapındaki toz ACF etrafında yaklaşık 1-2 μm çapındaki C_{60} 'ın biriktiği ifade edilmiştir (Okajima *et al.* 2005).

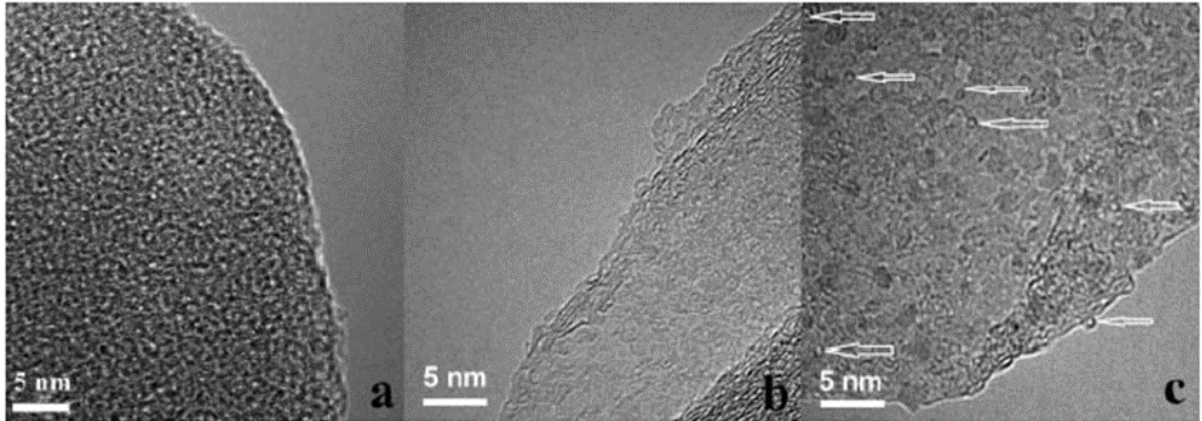


Şekil 39. C_{60} -ACF nanokompozit elektrotların SEM görüntüsü (Okajima *et al.* 2005)

Yüksek oranda dağılmış bir elektrot elde etmek için, karbon bulamacı ultrasonik işleme tabi tutulmuş ve farklı C₆₀ oranları ile ultrasonik işleme tabi tutulan ve tutulmayan elektrotlar hazırlanarak kapasitans ilişkisi belirlenmeye çalışılmıştır. Ultrasonik işleme tabi tutulan C₆₀-ACF elektrotundaki C₆₀ molekül yığınlarının çapının 1-2 µm'den 0,1 µm'ye düştüğü gözlenmiştir (Okajima *et al.* 2005).

Elektrokimyasal çalışmaların, cam filtre ile ayrılmış iki pelet formundaki elektrotların 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ elektroliti kullanılarak, 0-1 V potansiyel aralığında ve 2,5-100 mA cm⁻² akım yoğunluğunda çalışıldığı ifade edilmiştir. Çalışmalardan %1 oranında C₆₀ içeren ve ultrasonik işleme tabi tutulan pelet elektrotun 172 F g⁻¹ değerinde en yüksek spesifik kapasitansa ulaştığı ve daha yüksek şarj-deşarj döngü performansı sergilediği ifade edilmiştir (Okajima *et al.* 2005).

Ma ve grubu, EDLC kapasitörler için C₆₀/grafen nanokompozit elektrot malzemeleri üretmişler ve bu kompozit malzemenin elektrot malzemesi olarak oldukça iyi elektrokimyasal davranış sergilediğini ifade etmişlerdir. Toluene ile saflaştırılan C₆₀'ın LiOH ile doymuş çözeltisi hazırlanmış ve karışım 12 saat ısıtılmış; ardından saf su ile yıkanıp 50 °C'de kurutulmuştur. Modifiye hummers metodu ile sentezlenen GO'nun 1 mg mL⁻¹ çözeltisi hazırlanarak ultrasonik işleminden geçirilmiş ve bu sulu çözelti 0,2 g ile 0,02 g C₆₀ ile karıştırılarak iki saat sonikatörde tutulmuş ve GO glukoz ile indirgenerek çözeltinin süzülmesiyle elde edilen kompozitin morfolojik yapısı, TEM ile aydınlatılmıştır. C₆₀, grafen ve C₆₀/grafen yapılarına ait TEM görüntüleri, sırasıyla Şekil 40.a, b ve c'de verilmiştir (Ma *et al.* 2014).



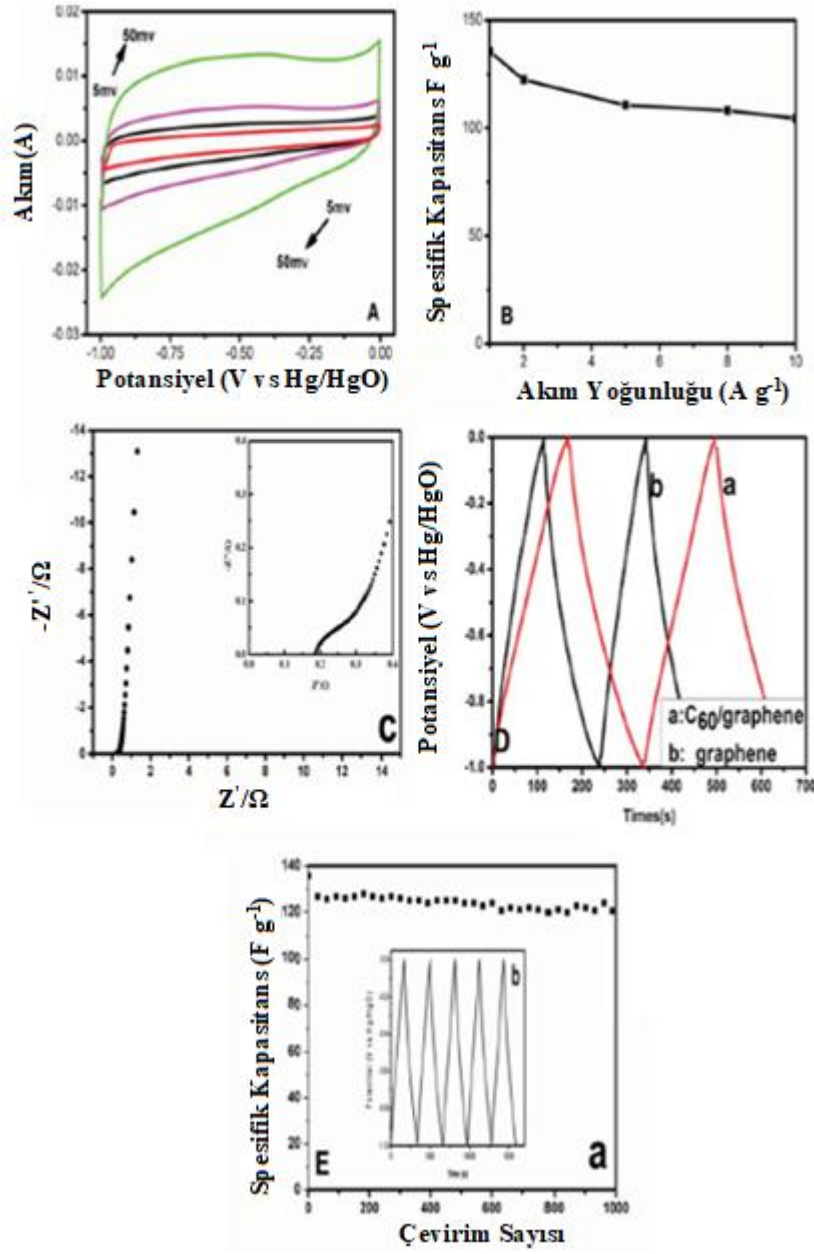
Şekil 40. a) C₆₀, b) grafen, c) C₆₀/grafen kompozitinin TEM görüntüsü (Ma *et al.* 2014)

Araştırmacılar, C₆₀ moleküllerinin farklı çap boyutlarındaki partiküllerinin toplanma eğiliminde olduğunu (Şekil 40.a); düzgün şeffaf görünümlü grafen tabakalarının TEM görüntülerinden farkedildiğini (Şekil 40.b); Şekil 40.c'de oklarla belirtildiği gibi yaklaşık 0,8 nm büyüklüğündeki C₆₀ moleküllerinin aralayıcı olarak işlev gören ve grafenin yeniden toplanmasını etkili bir şekilde önleyen grafen katmanları üzerinde düzgün bir şekilde kaplandığını bildirmektedirler. C₆₀, grafen ve C₆₀/grafen nanokompozitinin XRD

spektrumundan, C₆₀ için 10,8; 17,7; 20,6; 21,7'de 2θ kırınım piki, grafen için grafitin (002) piki ve C₆₀/grafen nanokompozitinde ise grafitin (002) kırınım pikinin 22.49°'ye kaydığı ve grafen (3.75Å) ve C₆₀/grafen kompozit (4.03Å) arasındaki d-aralığı değişiminden, C₆₀'ların grafen tabakalarına iyi dağıldığının anlaşıldığı belirtilmektedir. Grafen/C₆₀ nanokompozitinin raman spektrumundan; grafenin D ve G bantlarının kaydığını ve 1469 nm'de ise C₆₀ molekülünün titreşim pikinin gözleendiği ve bu durumun grafen ve C₆₀ arasındaki etkileşimle açıklanacağı ifade edilmektedir. Grafen ve C₆₀/grafen kompozit numuneleri için D ve G bantının (I_D/I_G) yoğunluk oranları sırasıyla 1,73 ve 1,50'dir. Grafen ile karşılaştırıldığında, kompozit için azalmış I_D/I_G, grafen yüzeyinin C₆₀ ile kovalent modifikasyonuna bağlanmıştır. Grafen, C₆₀, grafen/C₆₀ nanokompozitinin XPS spektrumlarından sırasıyla 284,60; 284,68; 284,52 eV bağlanma enerjilerinde C(1s) piki elde edildiği; C₆₀/grafen nanokompozitindeki 0,2 eV'luk bağlanma enerjisindeki farkın kompozitteki karbonların kimyasal kayması ve hem grafen bileşenlerinin hem de aşılınmış C₆₀'ın elektronik etkisiyle açıklanmıştır (Ma *et al.* 2014).

Araştırmacılar, C₆₀/grafen nanokompozitinin elektrokimyasal davranışlarını CV, GCD ve EIS çalışmalarını 6 M KOH elektroliti içerisinde incelemişlerdir. Bu çalışmalara ait grafikler Şekil 41'de yer almaktadır.

Şekil 41.A'da farklı tarama hızlarında C₆₀/grafen nanokompozitinin CV'lerinden gözlenen nispeten dikdörtgen ve simetrik şekillerin, elektrotun neredeyse ideal süperkapasitör davranışı gösterdiği; CV eğrilerinin şekillerinin, muhtemelen hidroksil, karboksil ve epoksil fonksiyonel gruplarının, kompozitlerin yüzeyinde mevcut olması ve psödokapasitansın bir kısmını temin etmesi nedeniyle tarama oranının artmasıyla birlikte hafifçe büküldüğü gözlenmiştir. Araştırmacılar, Şekil 41.B'de; 1, 2, 5, 8 ve 10 A g⁻¹ akım yoğunluklarında sırasıyla 135,36, 122,40, 110,52, 108,00, 104,40 F g⁻¹ spesifik kapasitans değerlerinin elde edildiğini ifade etmişlerdir. Şekil 41.C'de 100 kHz ile 10 MHz frekans aralığında çalışılan EIS eğrisinden yüksek frekansta bir yarım daire ardından düşük frekansta 90°'ye yakın lineer bir bileşenin gözleendiği, bunun EDLC kapasitörlerin ideal kapasitif davranışının sonucu olduğu ifade edilmiştir. Şekil 41.D'de görüleceği üzere, 1 A g⁻¹ akım yoğunluğunda grafen ve grafen/C₆₀ nanokompozitinin şarjdeşarj eğrilerinden spesifik kapasitans değerleri sırasıyla 1,88 F g⁻¹ ve 135,36 F g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Şekil 41.E'de çevrim sayılarının bir fonksiyonu olarak spesifik kapasitans değişimini ifade eden grafik görülmekte olup; 1000 döngü sonunda bile kapasitansın %92,35'ini koruması, bu elektrotun mükemmel bir elektrokimyasal stabiliteye sahip olmasıyla açıklanmıştır (Ma *et al.* 2014).



Şekil 41. C₆₀/grafen kompozit elektrotun elektrokimyasal ölçümleri: (A) farklı tarama hızlarındaki CV'leri, (B) 1 ile 10 A g⁻¹ arasındaki farklı akım yoğunluklarında spesifik kapasitansları, (C) Nyquist grafikleri, (D) 1 A g⁻¹ akım yoğunluğunda döngüsel kararlılığı (Ma *et al.* 2014)

Rimpa ve grubu, fullerenolle fonksiyonelleştirilmiş grafen oksit (FGO) ve indirgenmiş FGO (rFGO) sentezleyerek, kapasitör uygulamalarındaki etkinliklerini araştırmışlardır. Araştırmacılar, elektrokimyasal çalışmalarını asidik, alkali ve nötr elektrolitler kullanarak 5-200 mV s⁻¹ tarama hızlarında dönüşümlü voltametri tekniği ve 1 A g⁻¹ akım yoğunluğunda 1000 çevrime kadar GCD tekniğini kullanarak yapmışlar; piridin içindeki GO-açıl klorür epoksi ve karboksil grupları ile fullerenol anyonunun hidroksil fonksiyonel gruplarını kullanarak tipik bir nükleofilik ekleme reaksiyonun, piridin içindeki FGO nano hibritin oluşumunu sağladığını ifade etmişlerdir. FGO'dan 80 °C'de 45 dakika boyunca mikrodalgada hidrazin monohidrat ile indirgenmiş FGO sentezlendiği belirtilmiştir. FGO ve rFGO'nun XRD analizleri fullerenol ve

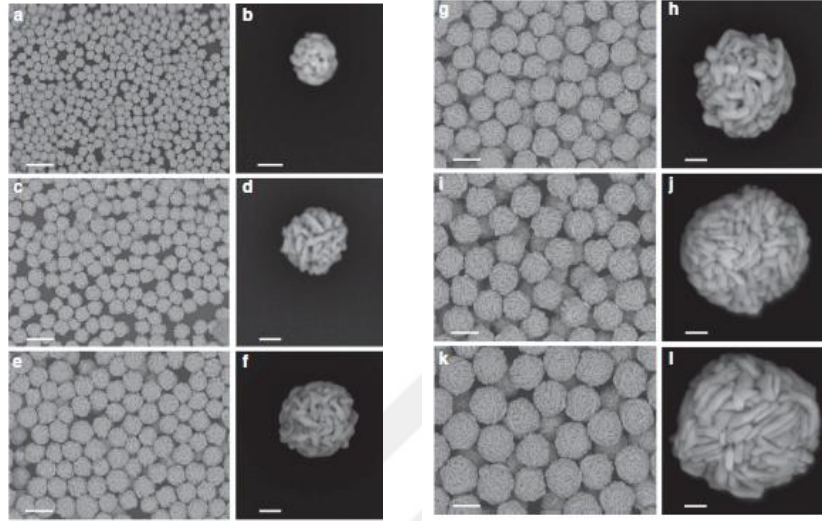
GO arasındaki bazal reaksiyonlara uçtan uca ve bazal reaksiyonlar gösterdiği, TEM görüntülerinden ise grafen pullarının içine fullerenin yerleştirildiği sonucuna varılmıştır. Rezidüel bazik elektroaktif oksijenli fonksiyonel grupların protonlarla redoks reaksiyonu, protonlarla 1,0 M H₂SO₄ elektroliti içinde rFGO için 300 devire kadar kapasitans performansında bir artış eğilimi (1A/g akım yoğunluğunda 255 F g⁻¹'dan 363 F g⁻¹'a) olduğunu ve 1000 devirden sonra bile en yüksek kapasitans değerini (368 F g⁻¹) koruyabildiğini göstermektedir. Çalışmada, yüksek konsantrasyonlu alkalın elektrotlarda bile rFGO için 1 M ve 6 M KOH çözeltisinde 5 mV s⁻¹ tarama hızında 55,6 ve 85,7 F g⁻¹ kapasitans değerleri, fullerenol-OH grupları ile kimyasal reaksiyona doğru GO-COOH katılımının gerçekleştiğinin kanıtı olarak sunulmuştur. Asit elektrolitteki bu kapasitans değeri, daha önce bildirilen katyonik fulleren ve anyonik GO'dan oluşan nanokompozitlerinkinden çok daha yüksektir. Ayrıca rFGO'nun (51,11 Wh kg⁻¹), FGO'ya (24,11 Wh kg⁻¹) kıyasla daha yüksek enerji yoğunluğuna ulaştığı; ayrıca 1 M Na₂SO₄ içerisinde yaklaşık on kat daha fazla güç yoğunluğuna (506,82 W kg⁻¹'den 5018 W kg⁻¹'ye) ulaşıldığı belirtilmiştir (Rimpa *et al.* 2018).

HPAuNPs'in Kullanımı

HPAuNPs içi boş yapısı sayesinde partiküllerin dış yüzey ve boşluk duvarlarına daha fazla molekülün adsorpsiyonuna izin vererek artan yüzey alanı ile partiküllerin katalitik aktivitesini artırır. Literatürde HPAuNPs ile ilgili nerdeyse tüm çalışmalar katalitik ve biyomedikal uygulamalarına yoğunlaşmıştır. Bu çalışmaların özeti aşağıda sunulmuştur.

Pedireddy ve grubu, nanoporlu altın nanoparçacıklarının morfolojisi, karakterizasyonu ve bu nanoparçacıkların oluşumu hakkında bilgi verdikleri çalışmalarında; metanol elektrooksidasyon aktivitesi, spesifik elektroaktif yüzey alanı ve çeşitli nanoporlu altın nanoparçacıkların karbonlu türlerine karşı toleransını araştırmışlar ve bunların katı AuNPs ve geleneksel nanoporlu altın tabakalarına göre üstünlüklerini göstermişlerdir. Araştırmacılar, nanoporlu altın nanoparçacıklarının sentezi için, Ag iyonlarının varlığında, HAuCl₄ ile, indirgeyici madde olarak hidrokinon ve yüzey aktif maddesi olarak PVP kullanarak içi boş nanoporlu altın nanoparçacıklarını sentezlemişlerdir. Çalışmalarında, tipik bir sentez için, 160 mL 28mM hidrokinon, 60 mL 10 mM AgNO₃ ve 100 mL 40mM HAuCl₄ çözeltileri oda sıcaklığında hafifçe karıştırılarak 4,5 mL 90 mM PVP çözeltisine sırayla ilave edilmiş; çözelti hemen renksizleşmiş, sonraki 30 saniye içinde açık yeşile dönmüş ve sonunda 3 dakika içinde kırmızı bir renk almıştır. Bundan sonra, reaksiyon sırasında oluşan AgCl'yi uzaklaştırmak için çözelti, konsantre NH₄OH ile yıkanmış ve tekrarlanan santrifüjlerle ve su içinde yeniden dağıtılarak saflaştırılmıştır. Araştırmacılar sentezlenen nanoparçacıkların, taramalı elektron mikroskopunda küresel bir şekil arzettiğini; ancak insanların beynindeki sırtlara benzeyen

rastgele birbirine bağlanmış kavisli ligamentlerle yüksek pürüzlü bir yüzey sergilediğini belirtmişlerdir. Tipik olarak, tek aşamalı sentez ile 150 ± 10 nm boyutlu, homojen dağılımlı nanoporlu altın nanoparçacıkların % 90'dan fazla bir verimle üretilbildiği ve nanopartiküller üzerindeki ligamentler arasında çok sayıda nano boyutlu boşluğun ortaya çıktığı belirtilmektedir (Şekil 42.a ve b).



Şekil 42. Nanoporlu altın nanoparçacıklarının (np-Au) karakterizasyonu. Çeşitli büyüklükte np-Au SEM görüntüleri: (a,b) 150 nm, (c, d) 250 nm, (e,f) 350 nm, (g,h) 450 nm, (i,j) 550 nm ve (k,l) 650 nm çapındadır. Sentez süresince diğer bütün koşullar korunurken, son hidrokinon konsantrasyonunun 0,4 mM'dan 1,3 mM'a değiştirilmesiyle boyut ayarlanmıştır. a, c, e, g, i, k ölçek çubukları, 500 nm; b, d, f, h, j, l ölçek çubukları, 100 nm boyutundadır (Pedireddy *et al.* 2014)

Araştırmacılar, np-Au boyutunun, indirgeyici madde hidrokinon konsantrasyonu değiştirilerek sistematik olarak kontrol edilebileceğini; son hidrokinon konsantrasyonunun 0,6 mM'dan, 0,8 mM, 1 mM ve 1,3 mM'a artmasıyla, ortalama boyutlarının sırasıyla 246 ± 15 nm (Şekil 42.c, d), 350 ± 16 nm (Şekil 42.e, f), 448 ± 18 nm (Şekil 42.g, h) ve 550 ± 14 nm (Şekil 42.i,j) şeklinde gözlemlendiğini belirtmişlerdir. Araştırmacılar, nanoporlu parçacıkların boyutuyla, yani np-Au 150 ve np-Au 550 için 21 ± 3 nm'den 51 ± 8 nm'ye kadar ligament kalınlığının arttığını; 650-1000 nm aralığında daha büyük np-Au'ı, kullanılan hidrokinon ve altın öncül konsantrasyonunun daha da artırılmasıyla elde edilebildiğini; örneğin, ligament boyutu (54 ± 9) nm olan np-Au 650'nin (Şekil 42.k, l), sentez sırasında eklenen hidrokinon ve altın miktarını ikiye katlayarak sentezlendiğini belirtmişlerdir (Pedireddy *et al.* 2014).

Guo ve grubu, ayarlanabilir boyutlara sahip yeni HPGNP'lerin, daha küçük HPGNP'ler sağlayan daha düşük Au:Ag oranları ile Au:Ag'ın molar oranı kontrol edilerek kolayca sentezlendiğini bildirmekte olup; yaptıkları sentezin, daha önceden hazırlanmış preparatlara kıyasla çok daha basit bir sentetik yöntemi temsil ettiğini ve bu yöntemle elde edilen içi boş gözenekli yapının, soy metal tüketimini azalttığını bildirmişlerdir. Araştırmacılar, AuNP'ler

sentezinin, HPGNP'lere benzer olduğunu; ortam sıcaklığında, hafifçe karıştırmak suretiyle yuvarlak tabanlı bir şişeye, 640 µL 42 mmol L⁻¹ hidrokinon ve 400 µL HAuCl₄ çözeltisinden, 18 mL 90 mmol LPVP çözeltisine ilave edildiğini; çözeltinin renginin, HAuCl₄'den damla damla ilave edildiğinde 3 dakika içinde renksizden pembeye ve daha sonra mor-kırmızıya dönüştüğünü; 30 dakika sonra nihai AuNP'lerin su ile yıkandığını ve birkaç kez santrifüjlendiğini ve son olarak AuNP'lerin suda yeniden dağıtıldığını belirtmişlerdir. Araştırmacılar, bu çalışmada, ortam sıcaklığında HPGNP'leri sentezlemek için basit ve tek aşamalı bir çözelti fazı yöntemi kullandıklarını; HPGNP'lerin ortalama boyutunun, HAuCl₄'ün nihai konsantrasyonunu ayarlamak suretiyle 80 nm ile 350 nm arasında sistematik olarak kontrol edilebileceğini; nispeten küçük HPGNP'lerin geniş bir yüzey alanına, dış yüzey için 8973 m² g⁻¹ ve iç yüzey için 58724 m² g⁻¹ olduğunu belirtmişlerdir. HPGNP'ler, K_{app} = 7,47×10⁻³ s⁻¹ ve K_{nor} = 742 g⁻¹ s⁻¹ ile 4-nitrofenol (4-NP)'ün 4-aminofenol (4-AP)'e indirgenmesi için katalizör olarak kullanıldığında hızlı reaksiyon oranları ve mükemmel aktiviteler gösterdiği; indirgeme oranı 293 K ve 308 K arasında arttığı, hesaplanan aktivasyon enerjisinin 33,6 kJ mol⁻¹ olduğu belirtilmiştir. Ayrıca araştırmacılar, tesis hazırlığının, ayarlanabilir parçacık boyutlarının ve yukarıda tarif edilen benzersiz içi boş gözenekli yapıların avantajları ışığında, bu çalışmada bildirilen sentezlenmiş HPGNP'lerin, bazı maddelerin toksisitesini azaltarak çevresel iyileştirme ve korunmada potansiyel uygulamaları olabileceğini; daha da önemlisi, bu HPGNP'lerin, 4-AP'nin sentezine, 4-NP'nin katalitik indirgenmesiyle uygulanabileceğini bildirmişlerdir (Guo *et al.* 2016).

Xing *et al.* (2017), kanserde erken tanıda kullanılabilecek, floresan söndürmeye dayalı, HPGNP'ler kullanılarak, yeni bir karsinoembriyonik antijen (CEA) probu sentezlemeyi amaçladıkları çalışmada; CEA'nın spesifik deteksiyonu için, HPGNP'lerin yüzeyini karboksil modifikasyonu, karboksil aktivasyonu ve antikör konjugasyonu ile modifiye edilmiştir. Araştırmacılar, deteksiyon performansını arttırmak için parçacık boyutu, yüzey aktif maddeleri, yüzey porozitesi, yüzey boşluk boyutu ve molekül-parçacık mesafesi gibi nanopartikül parametrelerini optimize etmişlerdir. Araştırmacılar, floresan söndürme etkinliğinin, daha büyük parçacık boyutu, yüzey boşluk boyutu, porözlu yüzey ve daha büyük molekül-parçacık mesafesi ile arttırılabileceğini göstermişlerdir. Araştırmacılar, bu optimize edilmiş koşullar altında, CEA'nın 1,5 pg mL⁻¹'lik ultra düşük bir deteksiyon limitiyle ve probun 2-100 pg mL⁻¹ arasında doğrusal bir deteksiyon aralığında tespit edilebildiğini; böylece bu yöntemin, CEA'nın ultra düşük seviyedeki seçici bir deteksiyon limitinde belirlenmesine olanak sağladığını ve biyosensör olarak kullanım potansiyeline sahip olduğunu bildirmişlerdir.

MATERYAL ve YÖNTEM

Materyaller

Kullanılan kimyasallar

Grafit tozu (sigma-Aldrich), H_2SO_4 (Fluka), $K_2S_2O_8$ (Sigma-Aldrich), P_2O_5 (Sigma-Aldrich), $KMnO_4$ (Sigma-Aldrich), H_2O_2 (Riedel-de Haën), HCl (Riedel-de Haën), etil alkol (Sigma-Aldrich), $NaOH$ (Sigma-Aldrich), $NaNO_3$ (Sigma-Aldrich), HNO_3 (Sigma-Aldrich), MWCNTs (carbon >95 %, O.D. x L 6-9 nm x 5 μm) (Sigma-Aldrich), glisin etil ester hidroklorik asit (Sigma-Aldrich), toluen (Sigma-Aldrich), fulleren (Sigma-Aldrich), tiyonil klorür (Merck), N-N-dimetil formamid (Sigma-Aldrich), kloroform (Sigma-Aldrich), aseton (Sigma-Aldrich), hidrokinon (Merck), PVP (Merck), $HAuCl_4$ (Merck), $AgNO_3$ (Merck), NH_3 (Sigma-Aldrich), Na_2SO_4 (Sigma-Aldrich)

Karbon materyaller ve HPAuNPs sentezi

GO sentezi

GO modifiye Hummers yöntemi izlenerek aşağıda belirtilen prosedür ile hazırlandı.

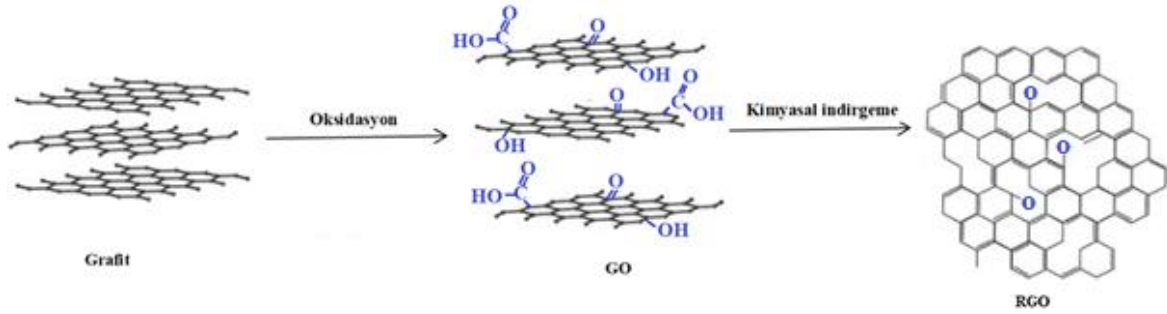
i. GO sentezi için ön oksidasyon işlemi: 20 g grafit ile 50 mL H_2SO_4 250 mL erlen içerisine ilave edilerek yavaşça karıştırıldı. Daha sonra sıcaklık 40 °C'ye ayarlanarak iyice karıştırıldı. İçerisine 10 g $K_2S_2O_8$ ve 10 g P_2O_5 ilave edildi. Bu işlemin ardından sıcaklık 80 °C'ye ayarlanıp altı saat reaksiyon gerçekleştirildi. Bu süre sonunda gri-simli renkteki ürün oda sıcaklığında soğutuldu. Asitlerden arındırmak amacıyla 300 mL saf su ile yıkandı ve ardından süzülerek etüvde kurutuldu.

ii. GO sentezi için ikinci oksidasyon işlemi:

Ön oksidasyon ile sentezlenen grafitten 1 g alındı ve 250 mL erlen içerisine eklendi. Üzerine 50 mL % 98'lik H_2SO_4 ilave edildi ve 1 g $NaNO_3$ ilave edildi. Homojen bir karışım sağlandıktan sonra sıcaklık 0-3 °C'ye getirilerek 6 g $KMnO_4$ yavaş yavaş ilave edilerek karışım buz banyosunda yarım saat bekletildi. Bu süre sonunda sıcaklık kademeli olarak 35 °C ye çıkarıldı ve bu sıcaklıkta karıştırılarak 3 saat bekletildi. Bu süre sonunda karışım buz banyosuna alındı ve üzerine 50 mL saf su damla damla eklendi ardından 100 mL saf su eklendi. Daha sonra bu karışıma % 30'luk H_2O_2 den 8 mL alınarak damla damla ilave edildi. Süzgeç kağıdına alınan ürün saf suyla yıkandı ve 80 °C de etüvde kurutularak GO sentezlendi.

RGO sentezi

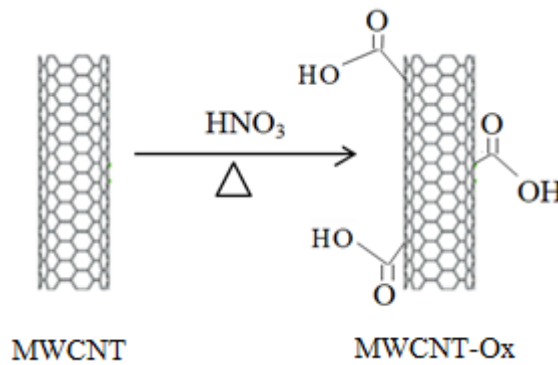
Sentezlenen GO'dan 250 mg alınarak içerisinde 250 mL DMF ilave edildi ve sonikatörde çözünmesi sağlandı. Daha sonra geri soğutucu düzeneği kurularak bu karışım 150 °C'de 6 saat reflüks edildi. Süre sonunda oda sıcaklığına soğutuldu ve etanolle yıkandı. Evaporatör yardımıyla etanol uzaklaştırılarak RGO elde edildi. Grafitten başlanarak grafen sentezine kadar olan reaksiyonun şematik gösterimi Şekil 43'te yer almaktadır.



Şekil 43. RGO sentezinin şematik gösterimi

Fonksiyonel CNT'nin sentezi

CNT'ler yapıları gereği, birçok organik ve sulu çözücünde doğal olarak çözünmezler. Dolayısıyla, CNT'lerin uyumluluğunu ve dispersiyonunu arttırmak için yüzey modifikasyonu gerekmektedir. Bu çalışmada CNT fonksiyonel hale getirmek için, Ömür and Alanyalıoğlu (2017)'nin uyguladığı metodun hafif modifiye edilerek; önce, satın alınan MWCNT'den 1 g alınıp 300 mL HNO₃ eklenerek 20 dk ultrasonik işlem ile dispers edildi. Sonra, hazırlanan karışım balon içerisinde alındı ve reflux düzeneği kuruldu. Son olarak, karışım 80°C'de yağ banyosunda 12 saat reflux edildi. HNO₃ ile oksidasyona maruz bırakılan CNT, oksidasyona uğrayarak CNTs-Ox yapısı elde edildi. Şekil 44'te CNT'ün oksidasyonunun şematik gösterimi yer almaktadır.

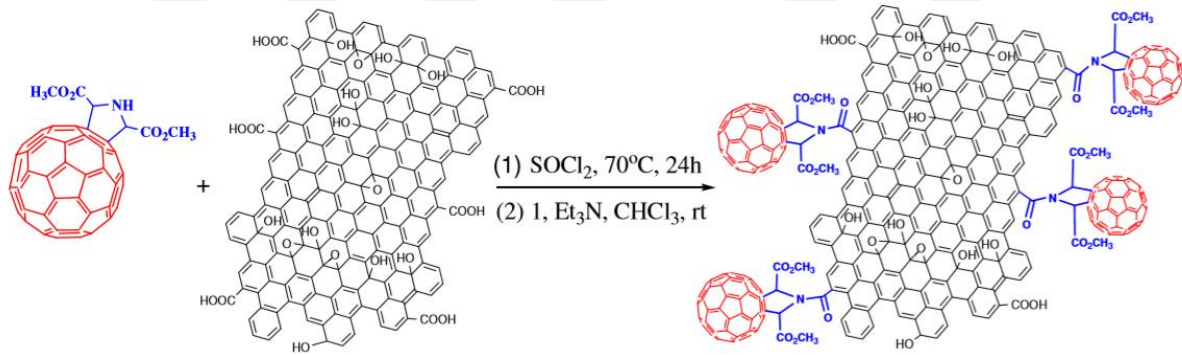


Şekil 44. MWCNT'nin nitrik asitle oksidasyonu

Grafen-C₆₀ hibritinin sentezi

Grafen-C₆₀ hibriti Zhang ve grubunun 2009'da önerdiği metodun modifikasyonu ile sentezlendi Glisin etil ester hidroklorik asit (3,41 mmol) ve sodyum hidroksit (3,43 mmol) 40 mL etil alkol içerisinde eklendi. Karışım 2' ultrasonik banyoda karıştırıldı. Toluen içerisinde 0,17 mmol hazırlanmış olan C₆₀ çözeltisi, ultrasonik işleme tabi tutulan karışıma eklendi. Karışım 24 saat 40°C'de reflux edildi. Bu süre sonunda karışımın çözücüsü döner buharlaştırıcıyla uzaklaştırılarak prolidin fulleren elde edildi. Elde edilen prolidin fulleren birkaç kez toluen ile yıkanıp tekrar döner buharlaştırıcı ile buharlaştırılarak grafen-C₆₀ hibrit sentezinde kullanılmak üzere hazır hale getirildi.

20 mL tilyonil klorür (SOCl₂) ve 0,5 mL N-N-dimetil formamid (DMF) bulunan kaba 50 mg GO eklendi. Karışım 70 °C de 24 saat reflux edildi. Ardından döner buharlaştırıcıda SOCl₂ uzaklaştırıldı. Toluenele üç kez yıkanıp buharlaştırılarak elde edilen asil klorür fonksiyonel GO elde edildi. Sonra 40 mL kloroform bir balona alındı ve içerisinde 1 mL trietilamin ve 1 mg pirolidin fulleren eklenerek Ar gazı altında karanlıkta oda sıcaklığında 3 gün karıştırılarak reaksiyon gerçekleştirildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözeltiye 10 mL aseton eklenerek döner buharlaştırıcıda buharlaşması sağlandı. Ardından 2 kez CHCl₃ ile yıkanıp çözücüsü uzaklaştırılarak grafen-C₆₀ hibridi etüvde kurutularak elde edildi (Şekil 45).

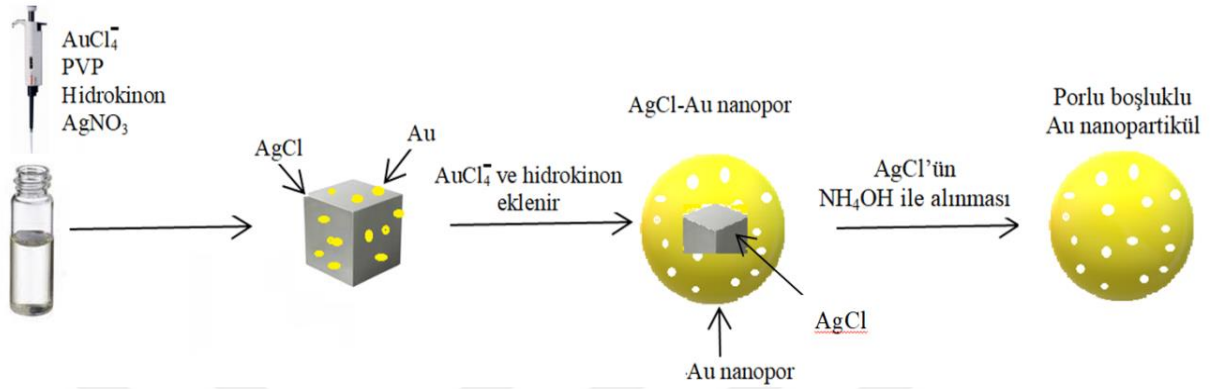


Şekil 45. Grafen-C₆₀ hibrit materyalinin sentez prosedürü (Zhang *et al.* 2009)

HPAuNPs'in sentezi

HPAuNPs sentezi için Pediredy ve grubunun 2014 yılında önerilen çalışmasının modifikasyonu kullanılmıştır. Sentez; Ag⁺ iyonu varlığında indirgeyici olarak hidrokinon, yüzey aktif madde olarak PVP (Polivinilpirolidon) ve HAuCl₄ öncülüğünde buz banyosunda yapılmıştır. İndirgeyici ajan olarak kullanılan hidrokinon konsantrasyonu değiştirilerek nanopartiküllerin boyutları ayarlanmıştır. Çalışmalar buz banyosunda gerçekleştirilmiştir. 9 mL 90 mM PVP içeren çözelti içerisinde 320 µL 28 mM Hidrokinon çözeltisi, 120 µL 10 mM AgNO₃ ve 200 µL 40 mM HAuCl₄ çözeltisi eklendi. Bu işlemler yapılırken 3' süreyle karıştırıldı. İlk 35 s içerisinde renksiz çözelti açık yeşil renge dönüştü ve 30' boyunca

reaksiyonun tamamlanması beklendi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışıma konsantre NH_4OH ilave edilerek kimyasal dağlama ile AgCl uzaklaştırıldı. Karışım santrifüj edildi ve üst faz alınarak saf su ile yıkandı. Bu işlem birkaç kez tekrarlandı ve çöken faz 1 mL etil alkolde çözündü. Porlu boşluklu altın nanopartiküllerin boyutları hidrokinon konsantrasyonları 28 mM, 90 mM, 150 mM, 225 mM ve 300 mM olarak değiştirilerek ayarlanmıştır (Şekil 46).



Şekil 46. HPAuNPs'in sentezi

Elektrokimyasal hücreler

Elektrik akımın geçişine neden olan ve çoğu durumda biri katı diğeri sıvı olan iki madde arasında elektronların transferini içeren işlemler elektrokimyasal hücrelerde gerçekleştirilir. Elektrokimyasal hücreler, destekleyici elektrolit, çözücü, elektrotlar ve bu elektrotların bağlandığı potansiyostat olarak adlandırılan bir dış devre elemanını içerir. Elektrokimyasal reaksiyonlar, iki elektrotlu ve üç elektrotlu hücrelerde yapılabilmektedir. Çalışma ve karşıt elektrottan oluşan iki elektrotlu sistemlerde genellikle polarografik deneylerde i - E eğrisinin tanımlanması, pil, yakıt hücresi gibi enerji depolama sistemleri ve elektrokimyasal EIS ölçümleri yapılabilmektedir. Potansiyel ve akımın kesin olarak ölçüldüğü çalışma elektrotu, karşıt elektrot ve referans elektrotu içeren hücreler üç elektrotlu hücreler olarak tanımlanır (Wang, 2000).

Elektrotlar

Çalışmaların yürütüldüğü üç elektrotlu hücrede, çalışma, referans ve karşıt olmak üzere üç tip elektrot kullanılmıştır.

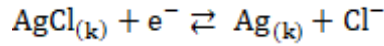
Referans elektrotlar

Referans elektrot; yarı hücre potansiyelinin, bilinen bir değerde, sabit ve çalışılan çözeltinin bileşiminden bağımsız olduğu elektrotlardır. İdeal bir referans elektrot, tersinirdir ve Nerst eşitliğine uyar, zamanla değişmeyen potansiyeli vardır, ufak bir akıma maruz kaldığında

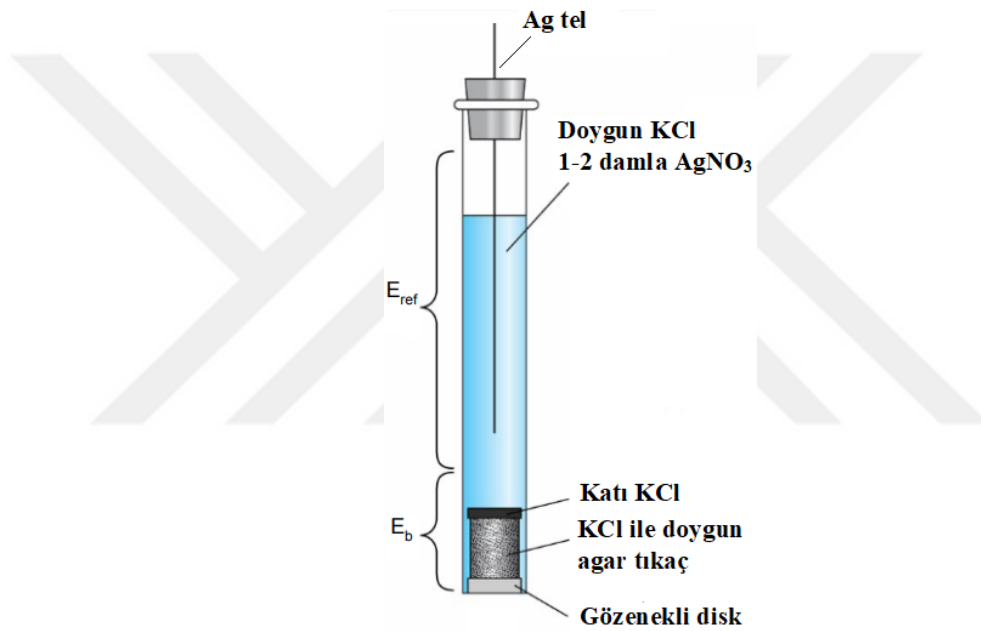
zamanla orijinal potansiyeline döner ve sıcaklık değişimi ile ufak histerisler gösterir (Skoog *et al.* 1998).

Çalışmalarımızda referans elektrot olarak gümüş-gümüş klorür (Ag/AgCl) elektrotu kullanılmıştır. Bu elektrot, gümüş klorürle doyurulmuş potasyum klorür çözeltisine gümüş telin daldırılması ile elde edilir (Şekil 47).

Ag/AgCl elektrotunun, elektrot potansiyeli,



yarı hücre reaksiyonu ile belirlenir ve elektrot potansiyeli, standart hidrojen elektroda karşı 25°C'de 0,199 V'tur.



Şekil 47. Ag/AgCl referans elektrot (Skoog *et al.* 2004)

Piyasada çeşitli boyut ve şekillerde Ag/AgCl referans elektrotlar mevcuttur. Referans elektrodun potansiyeli sıcaklık ve KCl nin molar konsantrasyonundan etkilenebildiği için, Çalışmalar tamamlandığında, elektrot oda sıcaklığında 3 M'lık KCl çözeltisi içerisinde muhafaza edilmiştir.

Karşıt elektrotlar

Bu elektrotların amacı devreyi tamamlamak ve yük akışına izin vermektir. Karbon, altın, platin gibi inert malzemelerden üretilir ve mevcut sınırlamaların ortaya çıkmaması için boyutlarının çalışma elektrotundan daha büyük olması gerekir (Şekil 48) Çalışmalarda platin karşıt elektrot kullanıldı.



Şekil 48. Karşıt elektrotlar (A) platin, (B) altın, (C) nikel

Çalışma elektrotları

Çalışma elektrotu, bir elektrokimyasal sistemdeki ilgilenilen reaksiyonun meydana geldiği elektrottur. Yaygın çalışma elektrotları, altın, gümüş veya platin gibi inert metallere, camsı karbon, bor katkılı elmas veya pirolitik karbon gibi inert karbon ve cıva damlası ve film elektrotları gibi malzemeden oluşabilir.

Çalışmalarımızda sentezlenen nanokompozitler camsı karbon elektrot (Glassy carbon electrode: GCE) üzerine damlatılarak elektrokimyasal performansları belirlendi (Şekil 49)



Şekil 49. Camsı karbon elektrot

Bu tez çalışması kapsamında elektrokimyasal performansları belirlenecek olan elektrotlar; RGO, GO, C₆₀, grafen-C₆₀ hibrit ve CNT-Ox gibi karbon yapıları ile HP AuNPs'in bu karbon materyalleri ile oluşturdukları nanokompozit karışımların GCE elektrot üzerine damlatılması ile hazırlandı.

Karbon materyal/HPAuNPs nanokompozit çalışma elektrotlarının hazırlanması

GO ve HPAuNPs/GO nanokompozit elektrotlarının hazırlanışı

GO/GC elektrotunu hazırlamak için; 10 mg GO alındı 2 mL etil alkole eklendi ve 1 saat sonikatörde homojenize edildi. Süspansiyonun farklı hacimleri GCE üzerine damlatılarak GO/GC elektrotu hazırlandı. HPAuNPs-225/GO/GC elektrotları da aynı miktar GO ile 1 mg HPAuNPs-225'i 2 ml etil alkole eklendi karışım 1 saat sonikatörde tutuldu ve bu karışımın farklı hacimleri GCE üzerine damlatılarak hazırlandı.

RGO ve HPAuNPs/RGO nanokompozit elektrotlarının hazırlanışı

RGO/GC elektrotunu hazırlamak için; 10 mg RGO alındı 2 mL etil alkole eklendi ve 1 saat sonikatörde homojenize edildi. Süspansiyonun farklı hacimleri GCE üzerine damlatılarak RGO/GC elektrotu hazırlandı. Farklı hidrokinon konsantrasyonu (28, 90, 150, 225, 300 mM) ile hazırlanan ve sırasıyla HPAuNPs-28, HPAuNPs-90, HPAuNPs-150, HPAuNPs-225 ve HPAuNPs-300 olarak adlandırılan nanokompozitlerin her birinin 1mg/mL konsantrasyonundan 1 mL alınarak ayrı ayrı 10 mg/mL konsantrasyondaki RGO karışımına eklendi daha sonra 4 saat sonikatörde homojenize edildi. Her bir karışımın farklı hacimleri GCE'ye damlatılarak hazırlanan elektrotlar HPAuNPs-28/RGO/GC, HPAuNPs-90/RGO/GC, HPAuNPs-150/RGO/GC, HPAuNPs-225/RGO/GC, HPAuNPs-300/RGO/GC olarak adlandırıldı.

CNT-Ox ve HPAuNPs/CNT-Ox nanokompozit elektrotların hazırlanışı

CNT-Ox/HPAuNPs nanokompozitini hazırlamak için ise 3 mg CNT-Ox ve 1mg HPAuNPs-225 2 mL etil alkol içerisinde 1 saat sonikatörde homojenize edildi. Karışımın farklı hacimleri GCE damlatılarak elektrotlar hazırlandı.

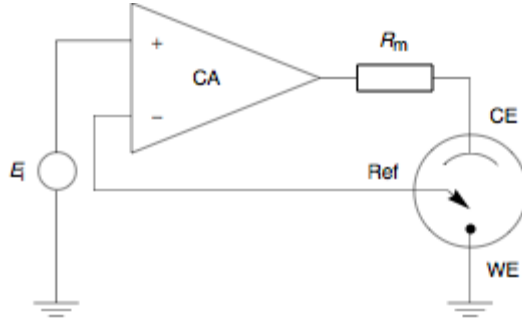
Grafen-C₆₀ hibrit ve HPAuNPs/Grafen-C₆₀ elektrotlarının hazırlanışı

Grafen-C₆₀ elektrot için 10 mg alındı 1 mL etil alkol ve 1 ml NH₃ te çözüldü ve 1 saat sonikatörde homojenize edildi. Grafen-C₆₀/HPAuNPs-225 nanokompozit elektrodunu hazırlamak için ise 10 mg Grafen-C₆₀, 1 mg da HPAuNPs-225 tartıldı ve 1 mL etil alkol ve 1 mL NH₃ ta çözerek 1 saat sonikatörde homojenize edildi. Bu karışımların farklı hacimleri GCE üzerine damlatılarak grafen-C₆₀/GC ve HPAuNPs-225/grafen-C₆₀/GC olarak adlandırılan elektrotlar hazırlandı.

Elektrokimyasal analizör (Potansiyostat)

Potansiyostat, bir elektrot hücrelerini kontrol etmek ve çoğu elektroanalitik deneyi çalıştırmak için gereken elektronik donanımdır. Sistem, akımı çalışan bir elektrotta ayarlayarak,

çalışma elektrotunun potansiyelini referans elektrotuna göre sabit bir seviyede tutarak işlev görür. Potansiyostat bir kontrol ve ölçüm cihazıdır. Dirençteki değişiklikleri algılayarak, sisteme verilen akıma göre değişen potansiyeli hücre üzerinden kontrol eden bir elektrik devresi içerir: daha yüksek bir direnç düşük bir akıma neden olurken, düşük bir direnç daha yüksek bir akıma neden olur. Şekil 50’de bir potansiyostatın şematik görüntüsü yer almaktadır.



Şekil 50. Potansiyostatın şematik görüntüsü (Anonymous 2019c)

Yapılan elektrokimyasal çalışmalarda, Epsilon marka Referans 600 model, BAS-100 B model ve GAMRY Instruments marka Reference 3200 model işlemsel yükselteçli potansiyostatlar kullanıldı.

Çözücü ve elektrolit

Bir çözücü genellikle bir sıvı veya süperkritik akışkan bir sıvıdır. Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan çözücülerin, yüksek saflıkta, yüksek dielektrik sabitine, yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olması ve çalışılan potansiyelde kararlı olması gerekmektedir. Elektrolitler elektrokimyasal kapasitörlerin performansında ve işleyişinde önemli bir yere sahiptir. Karbon elektrot gözeneklerine uygun elektrolitin seçilmesi elektrotun elektrokimyasal performansında oldukça etkilidir. Elektrotların elektrokimyasal performansları 1 M sulu Na₂SO₄ çözeltisi içerisinde araştırılmıştır.

Yöntemler

Elektrokimyasal yöntemler

Elektrokimyasal yöntemler, bir analitin konsantrasyonunu veya kimyasal reaktivitesini belirlemek için potansiyel, şarj veya akım ölçümünü kullanan analitik tekniklerdir.

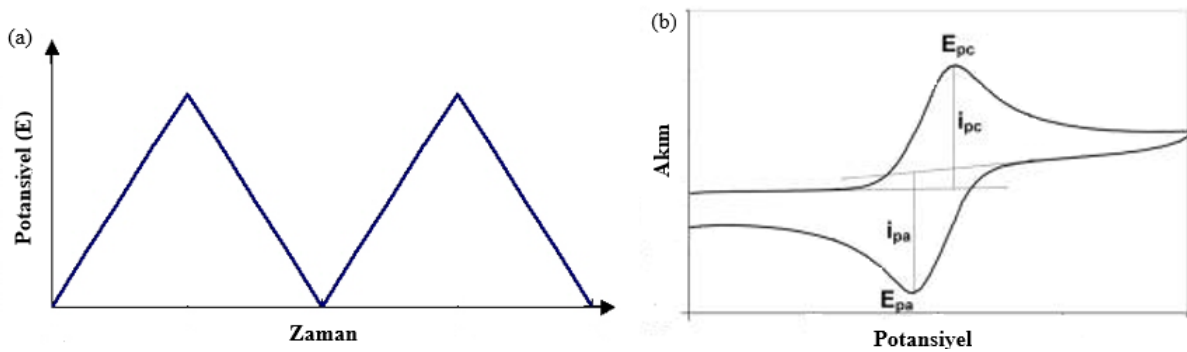
Bu yöntemler, hücrenin hangi yönlerinin kontrol edildiğine ve hangilerinin ölçüldüğüne bağlı olarak birkaç kategoriye ayrılabilir. Bunlar; elektrot potansiyelleri arasındaki farkın ölçüldüğü Potansiyometri tekniği, hücrenin yükünün zamanla ölçüldüğü kulometri ve hücrenin potansiyelinin aktif olarak değişirken hücre akımının ölçüldüğü voltametri tekniği olarak sınıflandırılabilir. Çalışmamızda CV, GCD, EIS teknikleri kullanılmıştır.

Voltametri

Bir çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlar altında, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesine dayanan bir grup elektroanalitik yöntemi kapsar. Voltametri, tam derişim polarizasyonu şartları altında bir elektrokimyasal hücrede oluşan bir akımın ölçülmesine dayanır (Skoog *et al.* 2004). Kısaca, voltametrik yöntemlerde, potansiyellerin aralığı, üretilen akımın numunede bulunan elektroaktif türlerin konsantrasyonu ile doğrudan orantılı olduğu yerlerde taranır. Voltametri birçok analitik uygulamaların yanı sıra, inorganik, fizikokimya, ve biyokimya alanlarında da çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme indirgenme olaylarını, yüzeylerdeki adsorpsiyon olaylarının ve kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeylerindeki elektrot aktarım mekanizmalarının aydınlatılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır.

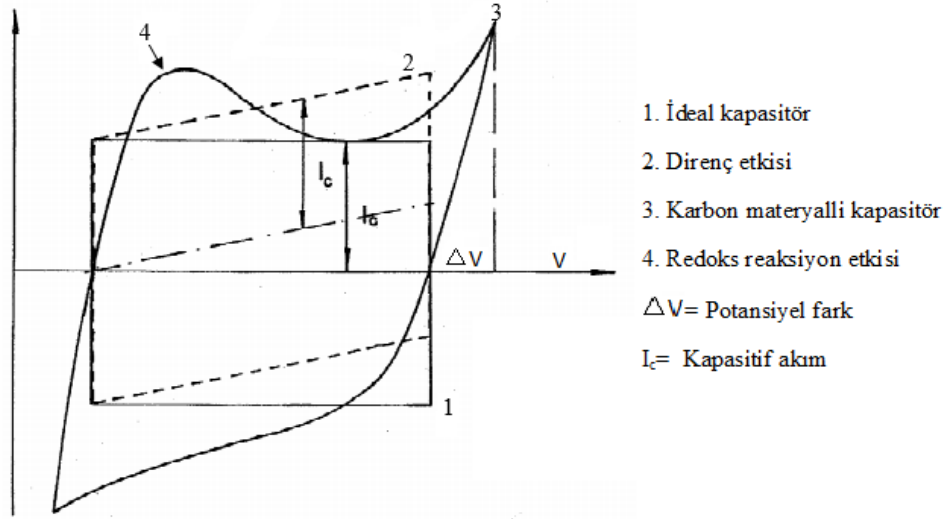
Voltametrde, elektrokimyasal hücreye değiştirilebilir bir potansiyel uyarma sinyali uygulandığında yöntemin dayandığı karakteristik bir akım cevabı oluşur. Voltametrde en çok kullanılan uyarma sinyallerinden dördü; doğrusal taramalı (polarografi ve doğrusal-taramalı voltametri), diferansiyel puls (diferansiyel puls polarografisi), kare dalga (kare dalga voltametrisi), üçgen (dönüşümlü voltametri) şeklinde sıralanabilir.

Çalışmalarımızda kullanılan CV, bir çeşit potansiyodinamik elektrokimyasal ölçümdür. Bu teknikte, bir iyonik çözeltide çalışan bir elektroda bir voltaj uygulanır. Potansiyel, Şekil 51,a'da görülen üçgen şeklindeki dalga ile önce bir maksimuma kadar doğrusal olarak artar ve sonra aynı eğimle orijinal değerine doğru azalır. Çalışma elektroduna uygulanan potansiyele karşı oluşan akımdan elde edilen eğri ise voltamogram olarak adlandırılır (Şekil 51,b).



Şekil 51. (a) Dönüşümlü voltametrde kullanılan potansiyel uyarma sinyali. (b) dönüşümlü voltamogram

Dönüşümlü voltametri ölçümleri, elektrot sistemlerinin elektrokimyasal kapasitans performansları hakkında önemli bilgiler verir (Şekil 52).



Şekil 52. Elektrokimyasal kapasitörlerin CV'leri (Frackowiak and Beguin 2001)

İdeal bir çift katmanlı kondansatör, Şekil 52.(1) eğrisinde gösterildiği gibi dikdörtgen biçiminde bir CV'ye yol açar. Potansiyel taramanın ters çevrilmesi üzerine akım işareti ters çevrilir. Bu tür bir enerji deposunda, olay tamamen elektrostatiktir ve akım potansiyelden bağımsızdır. Şekil 52.(4)'de psödokapasitif özelliklere sahip elektrot malzemeleri için alınan voltamogramlarda ise faradayik reaksiyonlarla bağlantılı olarak dikdörtgen şeklinden sapma göstererek geri dönüşümlü redoks pikleri oluşmaktadır. Döngüsel voltametri eğrisinin iç alanının entegrasyonu, güç yoğunluğunu verir. Akım eğrilerine karşı gerilim eğimindeki farklar eşdeğer seri direncinin (ESR) değerlerini verir. Elektrottaki küçük ESR değeri döngüsel voltametride ideal bir dikdörtgen şekil verir (An *et al.* 2001).

Çalışmalarımızda kullanılan karbon esaslı elektrot materyallerinin kapasitans değerleri, kararlılık testleri, CV tekniği kullanılarak incelenmiştir.

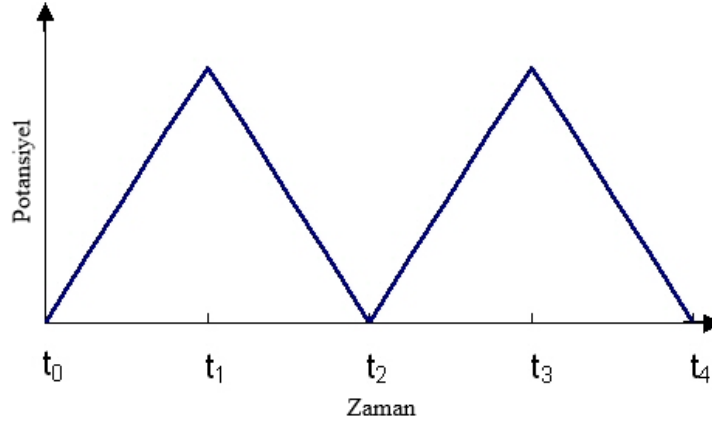
GCD yöntemi

GCD yöntemi, elektrokimyasal kapasitörlerin, kararlılıkları, ömürleri ve aynı zamanda kapasitans değerlendirmesi için en verimli ölçüm tekniğidir. Bu teknikte, kapasitör sabit akımda belirtilen iki voltaj noktası arasında yüklenir ve boşaltılır. Elektrot malzemelerinin kapasitansı, denklem (8) ile hesaplanabilir.

$$C = \frac{i \times t}{\Delta V} \quad (8)$$

Bu denklemde C kapasitans ($F g^{-1}$), i akım yoğunluğu ($A g^{-1}$), t şarj-deşarj zamanı (s) ve ΔV çalışılan potansiyel aralığıdır. EDLC davranışı potansiyel olarak bağımsız şarj depolama sergiler. Bu nedenle, EDLC davranışının hesaplanan kapasitansı çalışma potansiyeli seçimine bağlı değildir. Ancak, bazı psödokapasitif davranışlar için, kapasitanslar genellikle belirli

potansiyel pencereleri merkezinde bulunur. Bu nedenle çalışılan potansiyelin önemi kapasitörün EDLC veya psödokapasitif etkisine bağlı olarak değişir. İdeal olarak, zaman içinde ortaya çıkan gerilim grafiği, alternatif pozitif ve negatif eğim ile doğrusaldır ve üçgensel GCD eğrisi verir (Şekil 53).



Şekil 53. Elektrokimyasal kapasitörlerin ideal GCD eğrisi

Çalışmalarımızda hazırlanan karbon temelli boşluklu altın nanokompozit elektrotların GCD analizleri, Gamry Reference 3200 elektrokimyasal sistemde gerçekleştirildi.

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS)

EIS'te, incelenmekte olan sistem, geniş bir frekans aralığında potansiyel veya akımın küçük genlikteki ac sinüzoidal sinyali tarafından uyarılır ve akımın veya voltajın tepkisi ölçülür. Eksitasyon sinyalinin genliği, sistemin (yarı) denge durumunda olması için yeterince küçük olduğundan, EIS ölçümleri, sistem özelliklerini belirgin bir şekilde bozmadan etkin bir şekilde değerlendirmek için kullanılmaktadır. Yüksek ile düşük frekans arasında geniş bir aralıkta frekans taraması, reaksiyon adımlarının, kütle aktarımı, yük aktarımı ve kimyasal reaksiyon gibi farklı hız sabitleriyle ayrılmasını sağlar. Bu durumda, sisteme sinüzoidal potansiyel bir giriş aynı frekansta sinüzoidal akım çıkışına neden olur. Çıkış akımı uygulanan potansiyel (veya polarizasyon, aşırı voltaj) ile üssel olarak artar, bu durumda tipik elektrokimyasal sistem doğrusal değildir. Zamana bağlı olarak potansiyeldeki değişimin sistemi uyarma özelliği Eşitlik 9 ile hesaplanır (Pyun *et al.*2012);

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) \quad (9)$$

Burada $E(t)$ t zamanında uygulanan potansiyel, E_0 sinyalin genliği, ω açısal frekanstır.

Doğrusal bir sistemde, çıkış akımı sinyali $I(t)$ genliğe sahiptir ve faz olarak kayma gösterir.

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t - \theta) \quad (10)$$

Ohm kanunundan sistemin impedansı Eşitlik 11 ile hesaplanır;

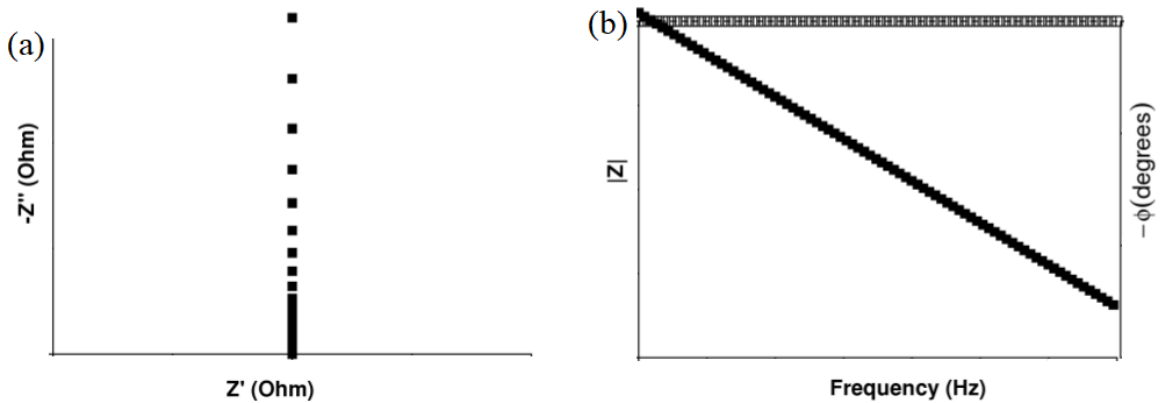
$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = Z_0 \cos(\omega t - \theta) \quad (11)$$

EIS ölçümleri, süperkapasitör impedans verilerini, belirli bir potansiyelde, 5 veya 10 mV'luk küçük bir voltaj genliği, 0,01 Hz ile 100 kHz geniş frekans aralığında toplayarak elde edilir. EIS, üç bölgeden oluşan bir Nyquist grafiği olarak ifade edilebilir, bu grafiğin yüksek frekansla (10^4 Hz'den büyük) taranan bölgesinde bir yarım daire, yüksek-orta frekanslı bölgede (10^4 ila 1 Hz) arayüz direnci, düşük frekanslı bölgede (1 Hz'den az) ise psedo şarj veya yük aktarımını gösteren, eksen boyunca kapasitif davranışı gösteren neredeyse dikey bir çizgiden oluşur. EIS ölçümlerinden kapasitans Eşitlik 12'de belirtildiği gibi hesaplanır (Wang *et al.* 2016).

$$C = \frac{1}{2\pi f|Z|} \quad (12)$$

Eşitlik 12'de C kapasitansı, π sabit, f frekansı ve $|Z|$ ise impedansı ifade eder.

EIS test sonuçlarını göstermenin iki ana yolu vardır bunlar; Nyquits ve Bode grafikleridir (Şekil 54) Nyquist grafikleri, karmaşık düzlemde, birbirlerine karşı dirençli ve reaktif bileşenleri gösterir. Bu durumda asıl kısım, Z' direnci x eksenine çizilirken, reaktif parça Z'' (bir kondansatörün impedansının tanımlamasından sonra negatif bir işaret ile çizilir) y eksenine çizilir. Grafikteki her nokta farklı frekanslarda taranır, yüksek frekanslardaki tarama grafiğin solunda ve orijine yakın olan noktaları içerir. Bode'da impedans modülü (tam kareler) ve faz açısı (boş kareler), x ekseninde gösterilen frekansın logaritmasına karşı çizilir.



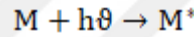
Şekil 54. İdeal bir kapasitörün a) Nyquist grafiği ve b) Bode grafiği (Bardini 2015)

İdeal bir kapasitörün impedansından elde edilen Nyquist grafiği Şekil 54.a'da belirtildiği gibi doğrusaldır. Bode grafiğinde, $|Z|$ logaritmik bir ölçekte çizildiğinden faz açısı tüm frekanslarda -90° olurken (-) yönde eğimli bir çizgi verir (Şekil 54.b).

Tez çalışmasında hazırlanan karbon temelli boşluklu altın nanokompozit elektrotların EIS analizleri Gamry Reference 3200 elektrokimyasal sistemde gerçekleştirildi.

Ultraviyole-görünür bölge (UV-visible) absorpsiyon spektroskopisi

Elektromanyetik ışının katı, sıvı veya gaz tabaksından geçmesi sırasında bazı frekanslarının seçici olarak ortamdaki tutulmasına absorpsiyon denir. Ultraviyole ve görünür bölgedeki (180-780 nm) ışınların, numunede bulunan atom, iyon veya moleküller tarafından absorblanması ile genellikle bağ elektronları uyarılır. Atomik veya moleküler bir M türünün ultraviyole veya görünür ışını absorblaması iki basamakta gerçekleşir. Bunlardan ilki, o türün elektronik olarak uyarılması şeklinde olur.



M molekülünün $h\nu$ fotonunu absorblamasıyla, elektronik olarak uyarılmış M^* oluşur. Uyarılmış türlerin ömürleri kısa olup (10^{-9} s) çeşitli durulma süreçleri ile varlıkları son bulur. En yaygın durulma süreçleri uyarılma enerjisinin ısıya dönüşmesidir.

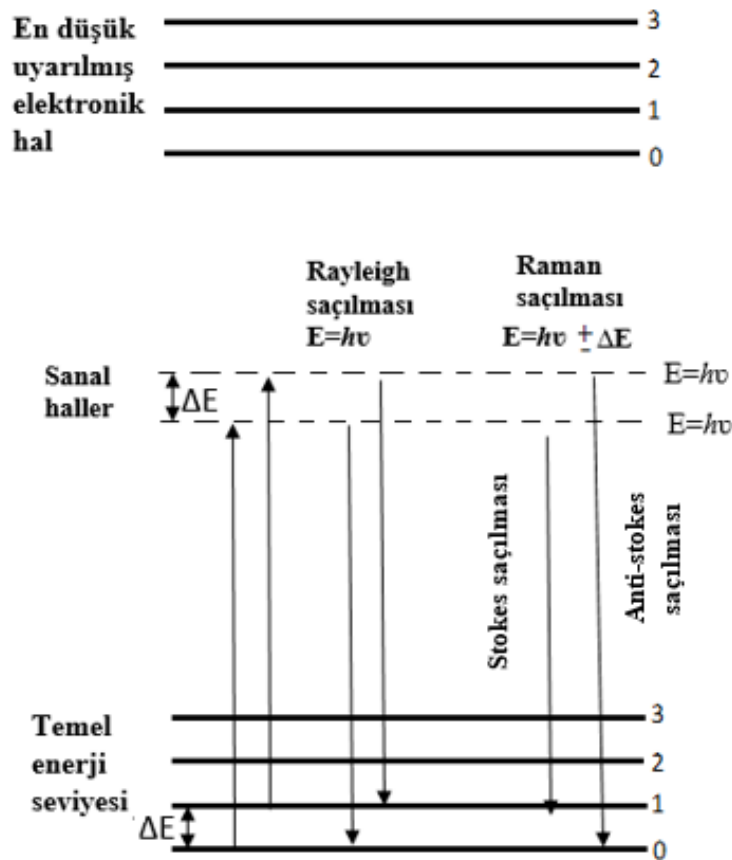
Moleküler absorpsiyon spektroskopisi, ultraviyole ve görünür bölgedeki elektromanyetik ışının dalga boyları arasındaki ışığın b ışın yoluna sahip bir hücredeki geçirgenliği (T) veya absorbansının (A) ölçümüne dayanır. Bu absorpsiyon daha çok moleküllerdeki bağ elektronlarının uyarılması ile gerçekleşir. Moleküler absorpsiyon spektroskopisi bir moleküldeki fonksiyonel grupların tanımlanmasında ve aynı zamanda fonksiyonel grupları taşıyan bileşiklerin nicel olarak tayin edilebilmesi ile birçok organik ve inorganik bileşiğin tanımlanmasında kullanılır (Skoog *et al.* 1998).

Farklı boyutlarda hazırlanan HPANPs'lerin ve Grafen/HPANPs nanokompozit UV-görünür bölge absorpsiyon çalışmaları, Shimadzu UV-1800 cihazı ile yapılmıştır.

Raman spektroskopisi

Elektromanyetik ışının madde ile etkileşmesi sırasında ışının enerjisinin anlık olarak tutulup ve parçacıkların ilk haline dönmesi sırasında bu ışının her yöne yayılması olayına ışının saçılması denir. Hintli fizikçi C.V. Raman 1928'de yaptığı çalışmasında, Raman spektroskopisinin temellerini atmış ve 1930 yılında Nobel Fizik ödülünü almıştır. Raman çalışmasında, moleküllerle etkileşim sonucunda saçılan ışığın küçük bir kısmının dalga boyunun gelen ışığın dalga boyundan farklı olduğunu ve dalga boyundaki bu kaymaların,

etkileşimde bulunduğu moleküllerin kimyasal yapısına bağlı olduğunu bulmuştur. Işık saçılması sırasında saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olur ve bu tür elastik saçılma olayına Rayleigh saçılması denir. Elastik saçılma olayının yanı sıra, saçılan ışığın çok az bir kısmının farklı dalga boylarına kaymasına elastik olmayan saçılma denir. Elastik olmayan bu tür saçılma ise Raman saçılması olarak adlandırılır. Raman saçılmasında, görünür bölge veya yakın-IR monokromatik ışıktan lazer kaynağı ile oluşturulan $h\nu$ enerjili ve molekülün absorblamadığı bir foton ile molekül etkileştiğinde az sayıda foton enerjilerinin bir kısmını moleküllere aktarır. Bu enerji aktarımı sonucunda moleküllerde titreşim enerji geçişleri meydana gelir. Uyarılmış bir molekülden kararlı elektronik hale dönerken yayılan ışın üç türde olabilir. Bunlardan ilki elastik saçılma olarak adlandırılan Rayleigh saçılmasıdır. Rayleigh saçılmasında saçılan ışığın dalga boyu gelen ışığın dalga boyu ile aynı olup enerji kaybı gözlenmez. Diğer ikisi ise Stokes saçılması ve anti-Stokes saçılması olarak adlandırılan Raman kaymalarını ifade eder. Stokes saçılmasında, yayılan fotonun enerjisi gelen fotonun enerjisinden küçüktür. Eğer yayınlanan fotonun enerjisi başlangıçta gelen fotonun enerjisinden fazla ise bu da anti-Stokes saçılması olarak adlandırılır. Rayleigh, Stokes ve anti-Stokes türü raman saçılması olaylarının molekül enerji diyagramı Şekil 55'te yer almaktadır.

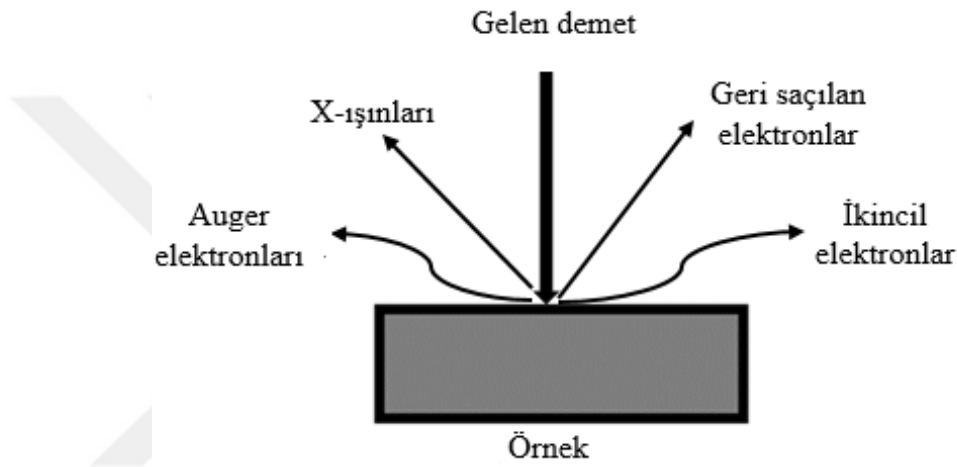


Şekil 55. Rayleigh ve Raman saçılması olaylarının molekül enerji diyagramı (Skoog *et al.* 1998)

Bu çalışmada karbon esaslı elektrotmalzemelerinin kristal yapılarını ve kusurları aydınlatmak amacıyla Witec Alpha 300 R marka raman spektroskopisi kullanılmıştır.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

SEM ile mikro ve nanoyapılı nanokompozit malzemelerin morfolojik yapıları aydınlatılmaktadır. SEM'deki görüntü oluşumu, elektron demetinin numuneyi raster düzleminde taraması sonucu üretilen sinyallerle elde edilir. Numune ile yüksek enerjili elektron demeti arasında esnek ve esnek olmayan olmayan etkileşimler gözlenir. Bu etkileşimlerle gözlenen elektronların yapısı Şekil 56'da yer almaktadır.



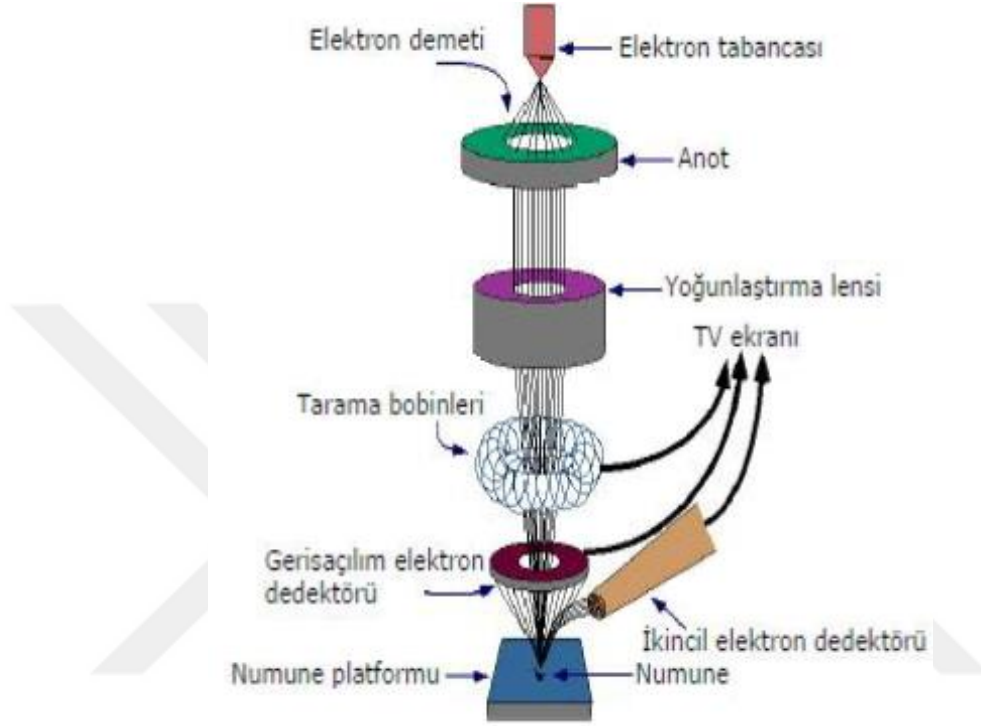
Şekil 56. Numune ile elektron demetinin etkileşimi

Esnek çarpışmada, elektronun numune atomuyla etkileşmesi sonucu elektronun enerjisinde değişim olmaz; ancak elektronların yönü 0 ile 180 derece arasında değişebilir. Esnek çarpışma sonucu oluşan elektronlar geri saçılmış elektronlar (BSE) olarak adlandırılır.

Esnek olmayan çarpışmalarda ise, X-ışınları ve Auger elektronları ile ikincil elektronlar oluşur. Numune atomlarının elektron demetiyle etkileşiminden, iletkenlik bandındaki elektronların fırlatılması ile SEM'de kullanılan temel sinyaller olan ikincil elektronlar oluşur. Eğer, elektronla etkileşen numune atomlarının iç orbitallerinden e^- fırlatılırsa bu Auger elektronlarını ve uyarılmış numune atomlarını oluşturur. Uyarılan bu numune atomları temel hale dönerken ışın yayarsa bu da X-ışınları floresansını oluşturur.

Bütün bu sinyallerin işlenmesi ile SEM cihazında numunenin içeriği ve morfolojik yapısı ile ilgili bilgiler alınmaktadır. SEM cihazı, numune hücresi, optik kolon ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç ana bileşenden oluşur (Şekil 57). Optik kolon kısmı; elektron demeti kaynağı sağlayan elektron tabancası, elektronların numuneye ulaşması için hızlandıran yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, elektron demetini objektif merceklerle ulaşmasını sağlayan kondansör mercekler ile elektron demetinin numune yüzeyine odaklayan objektif mercekler,

elektron demetini numune yüzeyine x ekseni ve y ekseni yönünde ulaşmasını sağlayan ve objektif mercekler arasına yerleştirilen, iki çift elektromanyetik sarım çifti olan tarama bobinlerinden oluşur. Numune hücresi; Yüksek vakum altında ($\leq 10^{-4}$ torr) ve x, y, z düzleminde hareket edebilen numune tutucusu bulunur. Görüntüleme sisteminde ise sinyallerin tanımlanmasını sağlayan dedektörler ve dedektörden gelen cevabı işleyen sinyal işlemciler yer almaktadır.



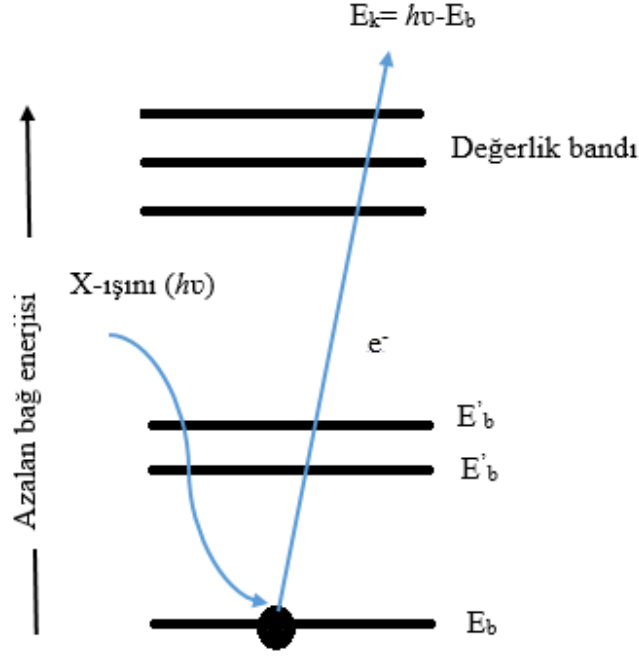
Şekil 57. SEM cihazının şematik gösterimi (Anonymous, 2019d)

Numune yüzeyinin elementel kompozisyonu EDS dedektörü ile belirlenmiştir. EDS tekniği, elektron bombardımanına maruz kalan numunedan yayılan X-ışınları çözülmesi esasına dayanır. Her element, farklı elektronik yapıya sahip olması sebebiyle elektronik dalgalara verdiği cevap salınan ışınların enerjilerindeki farklılıklarla karakterize edilir. Çalışmamızda sentezlenmiş olan kompozitin mevcut olan C, O ve Au içeriği ve oranları tespit edilmiştir.

Kapasitör performansları belirlenmek amacıyla sentezlenmiş olan karbon esaslı HPAuNPs nanokompozitlerin morfolojik yapıları ZEISS SİGMA 300 ve QUANTA FEG 450 model SEM cihazı ile yapılmıştır.

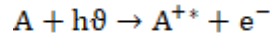
X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

XPS, kimyasal analizde elektron spektroskopisi olarak (ESCA) adlandırılmaktadır. XPS spektroskopisi yöntemi ile numunenin atomik bileşimi, bileşimi oluşturan elementlerin ait olduğu bileşiklerin yapısı ve elementlerin yükseltgenme basamağı hakkında bilgi elde edilir.



Şekil 58. XPS'deki olayın şematik gösterilişi (Skoog *et al.* 1998)

Şekil 58'de XPS'te gerçekleşen olayların şematik gösterimi yer almaktadır. Şekildeki ilk üç enerji düzeyi iç kabuk elektronlarının enerjilerini göstermektedir. Daha üstte yer alan diğer üç çizgi ise dış kabuğun değerlik elektronlarının enerji seviyelerini ifade eder. Şekilde görüldüğü gibi $h\nu$ enerjili bir monokromatik ışın bir A taneciğine (atom, molekül ya da iyon) çarptığında, bu taneciğin iç kabuk orbitallerinden E_b enerji seviyesindeki bir elektronu (e^-) koparır ve pozitif yüklü A^{++} iyonuna dönüşür.



Kopan elektronların kinetik enerjileri (E_k), elektron spektrometreyle ölçülür. Buradan elektronun bağlanma enerjisi E_b , Denklem 13'te ifade edildiği gibi hesaplanır.

$$E_b = h\nu - E_k - \omega \quad (13)$$

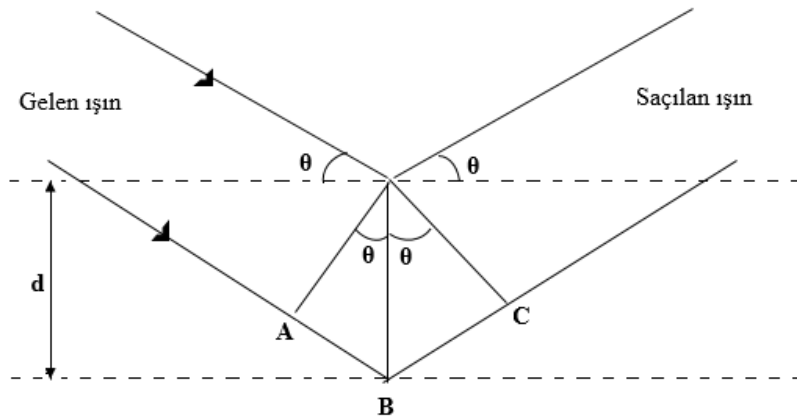
Denklemden, ω spektrofotometrenin iş fonksiyonunu ifade eder.

Bir XPS spektroskopik cihazı, ışın kaynağı, örnek tutucu, analizör ve dedektör bileşenlerinden oluşmaktadır. Bu cihazda genellikle MgK_α veya AlK_α hedefli X-ışını tüpleri ışın kaynağı olarak kullanılır. Numune tutturucular, numunelerin, düşük basınç altında ($\leq 10^{-5}$ torr), spektrometrenin girişine olabildiğince yakın pozisyonda elektron kaynağına yakın olacak şekilde sabit olarak tutturulduğu bölmelerdir. Analizörler farklı kinetik enerjilere sahip elektronların dedektöre gönderilmesinden sorumludur. Dedektör olarak ise genellikle elektron çoğaltıcı ve kurşun veya vanadyum katkılı cam tüpler kullanılmaktadır (Skoog *et al.* 1998).

Çalışmalarımızda elektrot malzemelerinin karakterizasyonu için SPECS-FLEX model XPS cihazı kullanılmıştır.

X-Işını kırınımı yöntemi (XRD)

Kristal malzemelerin atomlarının örgü yapısı ve aralarındaki mesafeler hakkında bilgi veren bir yöntemdir. XRD yöntemi, monokromatik X ışını ile bir kristalimsi numunenin yapıcı girişimlerine dayanır. Bu X ışınları bir katot ışını tüpü tarafından üretilir, monokromatik radyasyon üretmek için süzülür, konsantre olmak üzere toplanır ve numuneye doğru yönlendirilir. Örnekle etkileşime giren ışın, eğer Bragg yasasına ($n\lambda = 2d \sin \theta$) uyuyorsa kırınım ve girişime uğrar. Bu yasa, elektromanyetik radyasyonun dalga boyunu kırınım açısı ve kristalli bir numunedeki kafes boşluğu ile ilişkili olduğunu ifade eder. Bragg kanununa göre, kristal yüzeyine θ açısıyla gönderilen X-ışınları demetinin bir kısmının yüzey atomları ile etkileşime girerek saçıldığını, saçılmayan kısmın ise bir alt tabaka atomları ile etkileştiği ifade edilir (Şekil 59).



Şekil 59. X-ışınlarının kristal yapıdaki kırınımı

Brag denklemini olarak ifade edilen eşitlik (14), kristal yüzeyine θ açısıyla gelen ışın demetinin girişim yapabilmesi koşulunu ifade eder.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (14)$$

X-ışınlarının kristalden yansıtılmış olarak gözlenebilmesi için ise Eşitlik 15'te belirtilen geliş açısında olması gerekir; aksi durumda olumsuz girişim meydana gelir.

$$\sin \theta = \frac{\lambda n}{2d} \quad (15)$$

Çalışmalarımızda kullanılan numunelerin X-ray analizleri, Rigaku Miniflex difraktometre ile Cu K α radyasyon (30 kV, 15 mA, $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$) ve PAN analytical Empyrean XRD difraktometre ile Cu K α radyasyon (40 kV, 45 mA, $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$) 20 derecesinde 5° - 90° aralığında oda sıcaklığında alınmıştır.

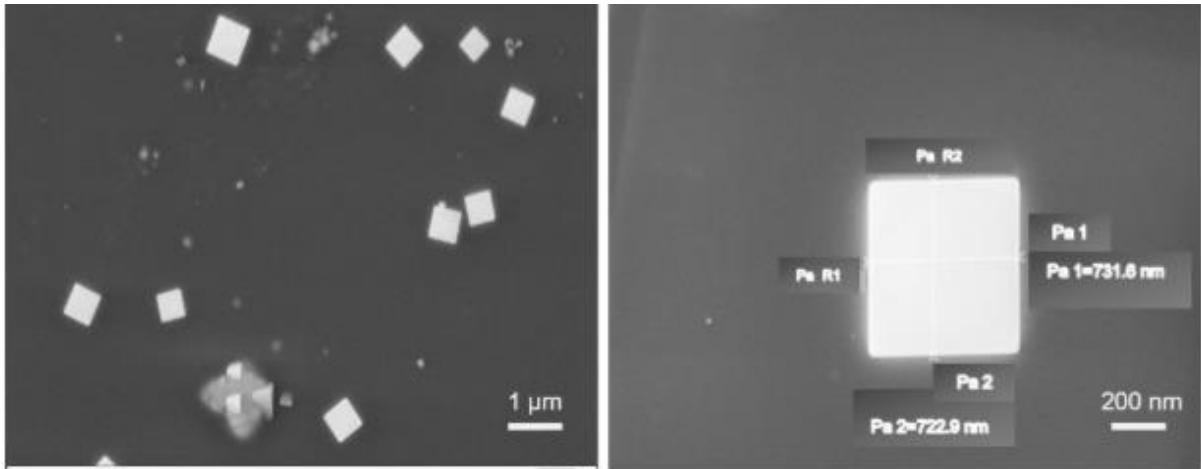
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bu tez çalışması kapsamında; öncelikle HPAuNPs ve bunların farklı boyutlardaki yapıları sentezlendi. Daha sonra, karbon esaslı elektrot materyalleri olarak kapasitif davranışları incelenecek olan, GO, RGO, CNT-Ox, grafen-C₆₀ hibrid gibi farklı karbon materyalleri sentezlendi. Son aşamada HPAuNPs ve karbon materyallerinin kompozitleri oluşturularak; aktif elektrot materyallerinin uygun potansiyel aralığında hem katot hem de anot olarak elektrokimyasal süperkapasitör davranışları araştırıldı.

Elektrot malzemeleri hazırlandıktan sonra öncelikle morfolojik ve yapısal karakterizasyonları, SEM, UV-vis absorpsiyon spektroskopisi, XRD, XPS ve Raman spektroskopisi teknikleri kullanılarak gerçekleştirildi. Elektrot malzemesi olarak elektrokimyasal kapasitif performansları ise CV, GCD ve EIS teknikleri ile araştırıldı.

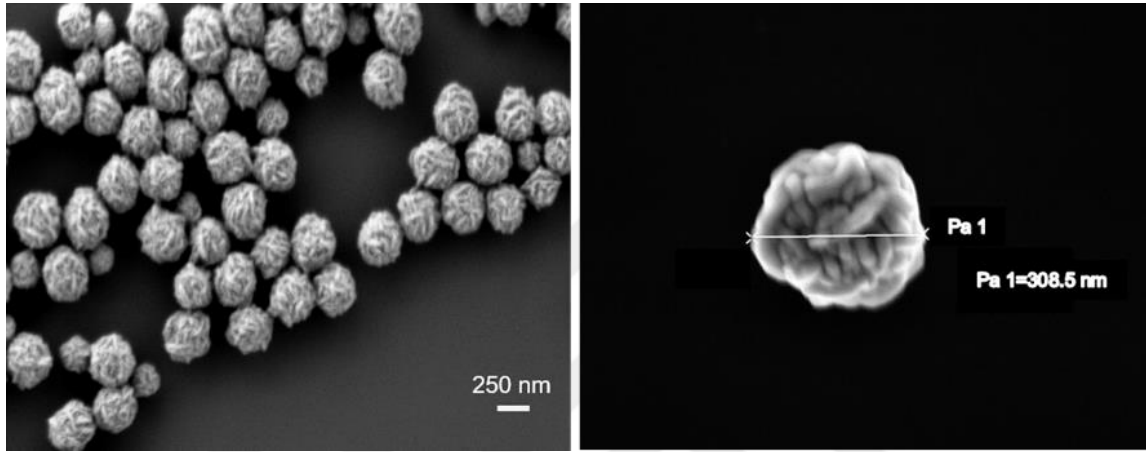
HPAuNPs'in Sentezi ve Karakterizasyonu

PVP kaplı HPAuNPs'ler Pedireddy ve arkadaşları tarafından geliştirilen ve grubumuz tarafından modifiye edilen sulu faz sentez metodu ile sentezlenmiştir (Pedireddy *et al.* 2014). Üç basamakta gerçekleştirilen sentezin birinci basamağında kübik AgCl parçacıkları oluşturmak için, AgNO₃, PVP varlığında HAuCl₄ ile reaksiyona sokuldu (Şekil 60). İkinci adımda, buz banyosunda soğutulan reaksiyon karışımına hidrokinon ilave edildi ve metalik AuNPs'in kübik AgCl kristalleri üzerinde birikmesi sağlandı. Reaksiyonun son basamağında ise oyuk nano gözenekli altın nanopartikülleri üretmek için ortama konsantre NH₄OH çözeltisi ilave edilerek kimyasal aşındırma yoluyla AgCl kristallerinin uzaklaştırılması sağlandı.



Şekil 60. Kübik AgCl partiküllerinin SEM görüntüleri

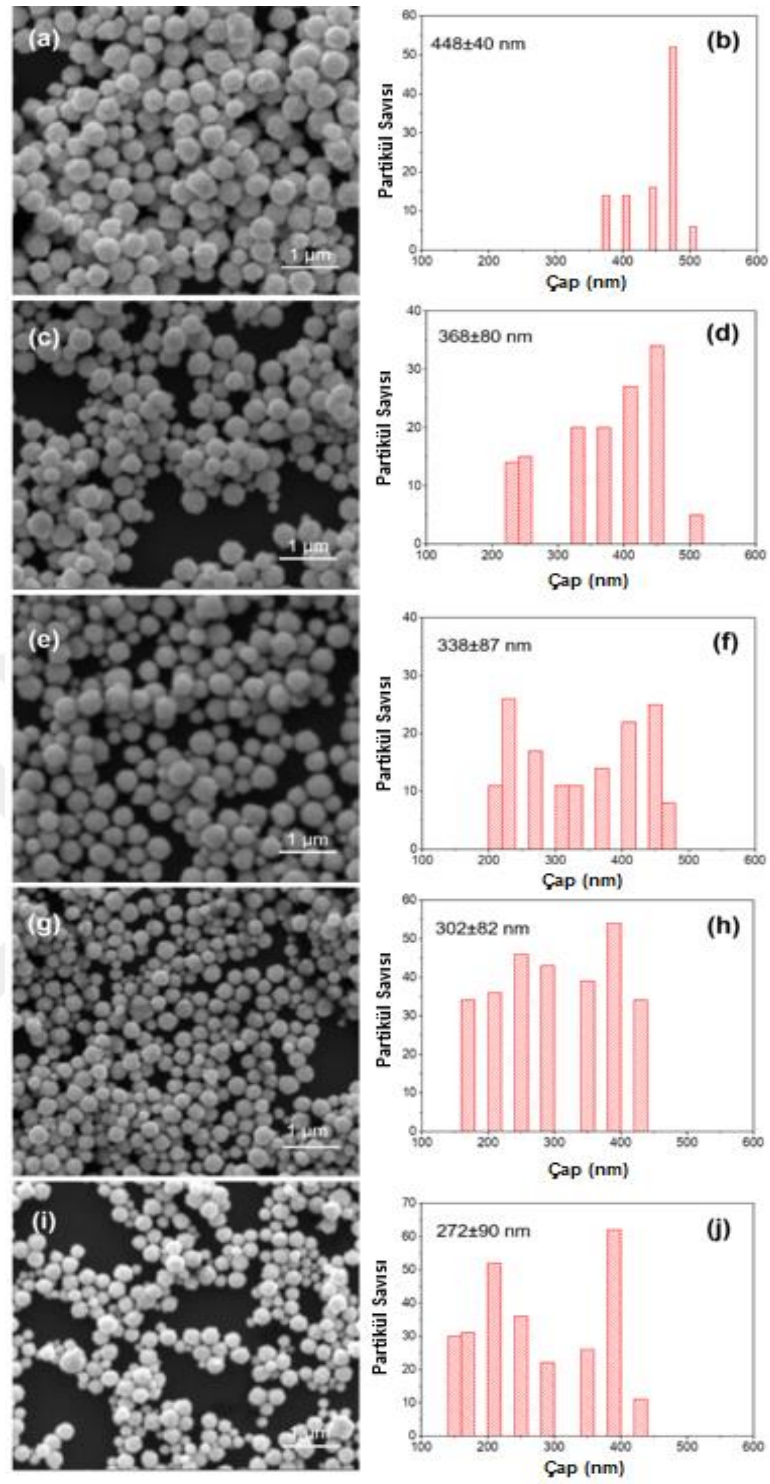
HPAuNP'lerin boyut kontrolü, PVP ve H₂AuCl₄ konsantrasyonu sabit tutularak, indirgeyici madde olarak kullanılan hidrokinon konsantrasyonunun (28, 90, 150, 225 ve 300 mM) değiştirilmesi ile sağlandı. Bu parçacıklar sırasıyla HPAuNPs-28, HPAuNPs-90, HPAuNPs-150, HPAuNPs-225 ve HPAuNPs-300 olarak adlandırıldı. Sentezlenen HPAuNP'lerin morfolojik özellikleri (Şekil 61) ve boyutları SEM ile incelendi (Şekil 62). SEM görüntüleri, küresel ve ip yumağı benzeri şekillere sahip nanopartiküllerin sentezlendiğini ortaya çıkarmıştır.



Şekil 61. HPAuNPs-150'nin yüksek çözünürlüklü SEM görüntüleri

Çalışmada, kimyasal reaksiyonlarda mükemmel katalitik alanlar olarak işlev gören kavisli yüzeylere sahip farklı boyutlu, gözenekli AuNPs sentezlenmiştir. Sentez sırasında, düşük konsantrasyonlarda (28 mM ve 90 mM) hidrokinon kullanımı, 350 nm'den daha büyük partiküllerin önemli bir oranının oluşmasına neden olur (Şekil 62, a-d). Hidrokinon konsantrasyonu arttıkça, partiküllerin boyutu azalır (Şekil 62,e-j) ve nanopartiküller, 300 mM hidrokinon konsantrasyonu için ortalama 272 ± 90 nm boyut aralığı ile karakterize edilmektedir.

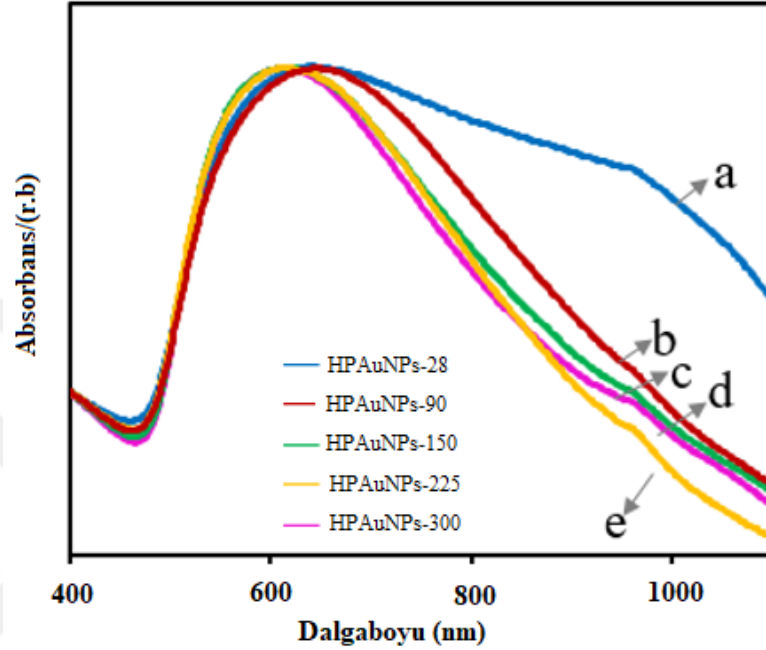
Çalışmamızdan elde edilen bu sonucun, Pedireddy ve grubu tarafından elde edilen bulguların tam tersi yönde olduğu görülmektedir. Altın partiküllerin boyutu ve şeklinin, surfaktant ve indirgeyici ajanların konsantrasyonu ve doğası, reaktiflerin ekleniş sırası ve süresi, çözücü viskozitesi ve sıcaklık gibi deneysel faktörlere bağlı olduğu bilinmektedir (Hostetler *et al.* 1998; Bakshi *et al.* 2008; Ji *et al.* 2007). Bu parametreleri ayarlayarak, çeşitli şekil ve boyutlarda koloidal parçacıklar hazırlanabilir. Çalışmamızda, reaktan ekleme dizisi ve özellikle sıcaklık gibi temel deneysel farklılıkların, partikül büyüklüğü ve indirgeyici madde konsantrasyonu arasındaki ilişkiden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 62. (a,b) 28 mM, (c,d) 90 mM, (e,f) 150 mM, (g,h) 225 mM (i,j) 300 mM hidrokinon konsantrasyonları ile sentezlenen farklı boyutlu AuNPs'in SEM görüntüleri ve tanecik boyutu % dağılım grafikleri

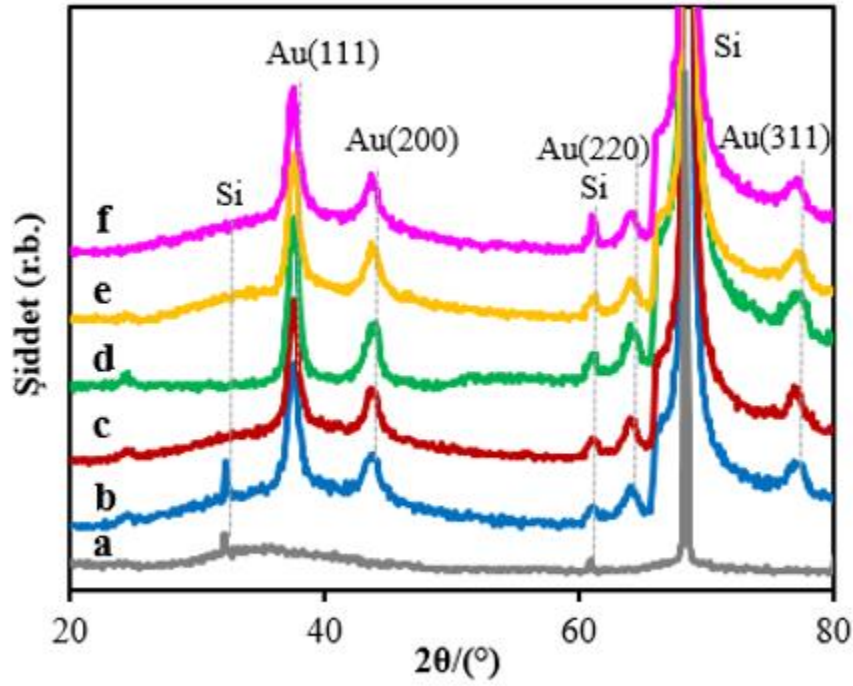
HPAuNPs'in, UV-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi tekniği ile analizleri Şekil 63'te verilmiştir. Spektrum incelendiğinde, HPAuNPs-28 partiküllerinin absorpsiyon spektrumu, 450 ile 1100 nm arasında çok geniş ve simetrik olmayan bir yüzey plazmon rezonans (SPR) piki sergilemektedir (Şekil 63.a). Bu da geniş parçacık büyüklüğü dağılımına sahip büyük altın nanoparçacıklarının sentezlendiğini gösterir (Guo *et al.* 2016). Hidrokinon

konsantrasyonunun 90 mM'a yükselmesiyle, SPR pikinin keskinliğinde bir artış ortaya çıkmaktadır (Şekil 63.b). Hidrokinon konsantrasyonunun 300 mM'a artması ile spektrumların yaklaşık 40 nm maviye kaydığı (Şekil 63.c-e) görülmektedir. Parçacık boyutundaki küçülme spektrumdaki maviye kaymanın sebebini oluşturmaktadır. UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları incelendiğinde partiküllerin boyutlarını tanımlamakta olup, SEM analizi ile elde edilen sonuçları desteklemektedir.



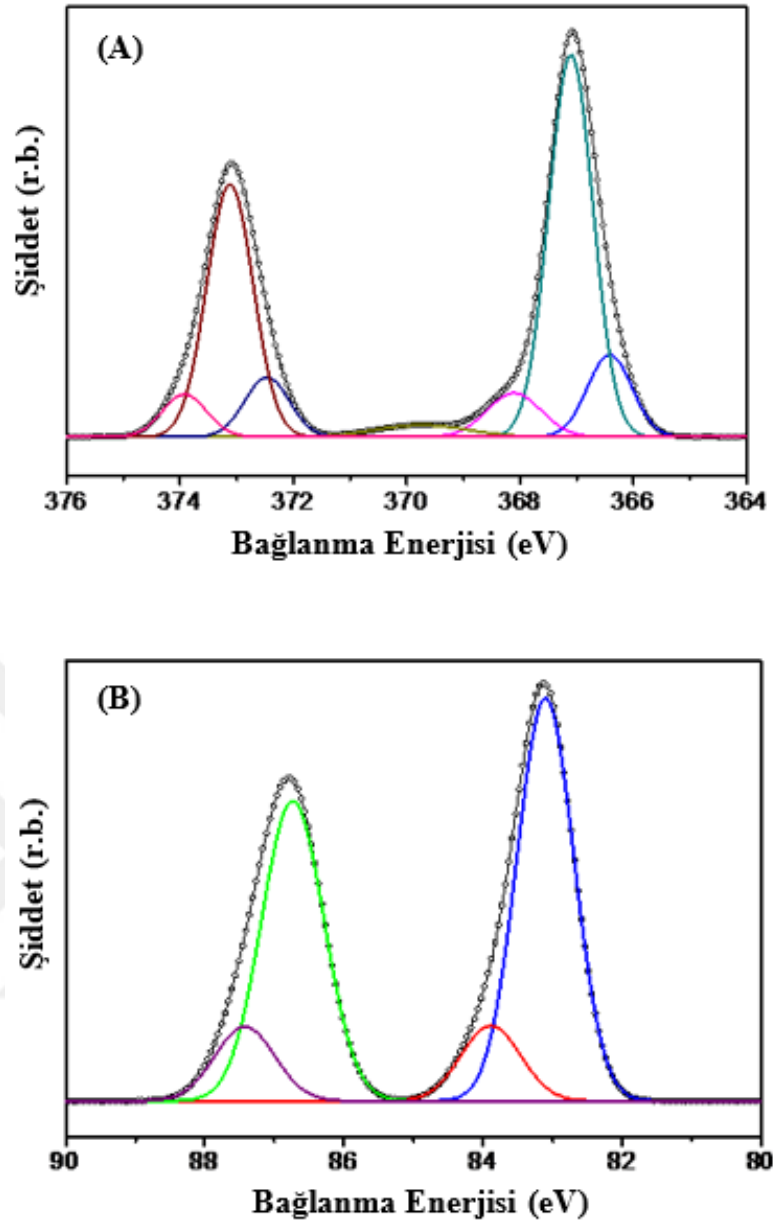
Şekil 63. (a) HPAuNPs-28, (b) HPAuNPs-90, (c) HPAuNPs-150, (d) HPAuNPs-225, (e) HPAuNPs-300 partiküllerinin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları

HPAuNP'lerin kristal yapıları XRD tekniği kullanılarak araştırıldı. Şekil 64'te yer alan XRD örnekleri, homojenize edilmiş nanopartikül çözeltilerinin Si substratları üzerine damlatılıp kurutulması ile hazırlandı ve daha sonra, 20-80°'lik 2θ aralığı boyunca kırınım desenleri toplandı. Boş Si substrata ait XRD spektrumunda 2θ = 68,3°'de keskin bir pik ile 2θ = 32,1° ve 60,8°'de daha küçük pikler görülmektedir (Şekil 64.a). Bu spektrum, Si substratı için literatürde belirlenen XRD bulguları ile uyum içerisindedir (Chen *et al.* 1996). HPAuNP'lerin Si substratları üzerindeki kırınım desenlerinde ise, silisyuma ait pikler dışında, 37,6°, 43,8°, 64,4° ve 77,2° 2θ değerlerinde pikler görülmektedir (Şekil 64 b-f). Benzer açılarda kaydedilen pikler, bazı araştırmacılar tarafından da bildirilmektedir (Sarma *et al.* 2002; Pedireddy *et al.* 2014). Bu pikler sırasıyla altının (111), (200), (220) ve (311) yüzey merkezli kübik yapısına ait piklerdir (JCPDS: 04-0784, Topcu *et al.* 2019). Ligamentlerin kalınlığı Au (111) kırınım piki kullanılarak Scherrer denkleminde hesaplandı (Pedireddy *et al.* 2014). Hesaplamalardan, 28 mM, 90 mM, 150 mM, 225 mM ve 300 mM hidrokinon konsantrasyonları için ligamentlerin ortalama kalınlığı, sırasıyla 13,2, 13,9, 15,6, 15,6 ve 15,5 nm olarak belirlendi.



Şekil 64. (a) Boş Si, (b) HPAuNPs-28, (c) HPAuNPs-90, (d) HPAuNPs-150, (e) HPAuNPs-225, (f) HPAuNPs-300 partiküllerinin XRD spektrumu

Hazırlanan HPAuNPs'lerin kimyasal kompozisyonunu belirlemek için XPS analizleri gerçekleştirildi ve ölçümler numunelerin Au 4f ve Ag 3d çekirdek seviyelerinde yapıldı. Şekil 65, 225 mM hidrokinon konsantrasyonu ile hazırlanan HPAuNPs'lerin XPS spektrumunu göstermektedir. Şekil 65. (A)'da 373,0 eV ve 367,0 eV'a sırasıyla Ag 3d_{5/2} ve Ag 3d_{3/2} spin-orbit yarılmalarına karşılık gelen pikler açık bir şekilde görülmektedir. Bu piklerin detaylı analizlerinden 373,9 ve 368,1 eV'taki iki pikin metalik Ag⁰'e ait olduğu ve 372,5 ve 366,4 eV'daki piklerin ise gümüş oksidin (Ag₂O) Ag⁺ iyonuna karşılık geldiği belirtilebilir (Park *et al.* 2017). Diğer yandan, 373,1 eV ve 367,1 eV'ta gözlenen iki ana pik AgCl'den kaynaklanan Ag⁺ iyonuna ait piklerdir. Bu iyonlar NH₄OH ile kimyasal aşındırma ile yapıda eser miktarda kalan Ag iyonlarını göstermektedir. Au bölge XPS spektrumunda (Şekil 65 (B)), 86,7 ve 83,1 eV'a gözlenen düşük enerjili ana pikler Au 4f spin orbit yarılmalarına ait sırasıyla Au 4f_{7/2} ve Au 4f_{5/2} piklerine karşılık gelip metalik altını göstermektedir (Ünal *et al.* 2018). Daha yüksek bağlanma enerjilerindeki (87,4 ve 83,9 eV) diğer iki pik ise PVP yüzey aktif molekülleri ile etkileşime giren yüzey altın atomlarını göstermektedir (Matassa *et al.* 2012). Nanopartiküllerin yüzeyinde bulunan altın atomlarının yüzdesini elde etmek için, Au4f_{7/2} (83,9) / Au4f_{7/2} (83,9 + 83,1) oranı, Au4f_{7/2} sinyallerinin 83,9 eV ve 83,1'deki pik alanları dikkate alınarak hesaplandı. Bu hesaplama sonucunda, toplam altın atomlarının yaklaşık % 16'sının, parçacıkların gözenekli yapısından dolayı yüzey metal atomlarına ait olduğunu gösterir.



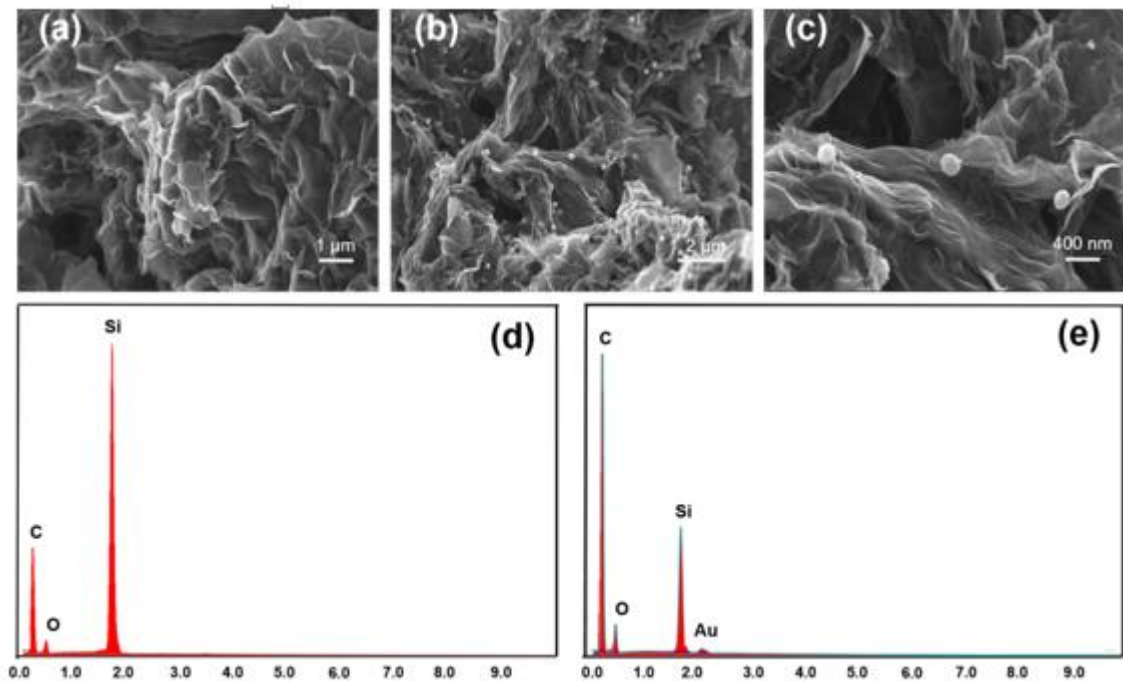
Şekil 65. HPAuNPs-225 için (A) Ag 3d ve (B) Au 4f bölgelerine ait XPS verileri

Tablo 3. HPAuNPs-225 nanopartiküllerinin Ag 3d ve Au 4f bölgelerine ait XPS analiz parametreleri

Spektra		pik 1	pik 2	pik 3	pik 4	pik 5	pik 6	pik 7
Ag3d	Pik merkezi	366,4	367,1	368,1	369,7	372,5	373,1	373,9
	(eV)	0,92	0,92	1,12	1,90	0,92	0,96	0,92
	fwhm	9.06	42,03	5,88	-	2,73	29,02	4,70
	atomik %							
Au4f	Pik merkezi	83,1	83,9	86,7	87,4			
	(eV)	0,96	1,01	1,05	1,01			
	fwhm	45.38	8,85	36,98	8,78			
	atomik %							

HPAuNPs/RGO Nanokompozitlerin Sentezi ve Karakterizasyonları

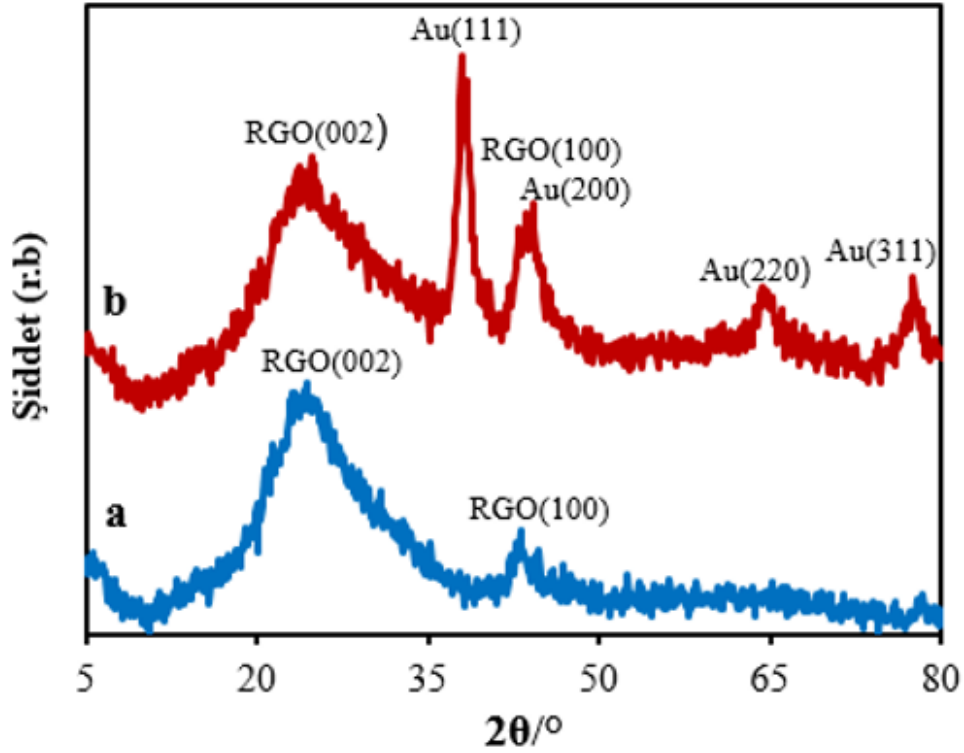
Sentezlenen HPAuNPs'in RGO ile kompozitlerini oluşturmak için; öncelikle grafit oksit güçlü yükseltgenlerle okside edilerek GO sentezlendi ve ardından solvotermal yöntemle indirgenmesiyle RGO sentezlendi (Jafarizad *et al.* 2017). Sentezlenen RGO'nun 5mg/mL ile HPAuNPs'lerin 1mg/mL'si 4 saat boyunca sonike edilerek homojen HPAuNPs/RGO kompoziti hazırlandı. Hazırlanan kompozitin ve RGO'nun morfolojik yapılarını belirlemek amacıyla SEM tekniği kullanıldı. Şekil 66'da RGO ve RGO/HPAuNPs-225 mM nanokompozitlerine ait SEM görüntüleri ve EDS analizleri sunulmuştur. RGO'ya ait yüzey SEM görüntüsü (Şekil 66.a) incelendiğinde grafenin ince tabakalı, tipik dalgalı ve kıvrımlı yapısının olduğu görülmektedir (Kudas *et al.* 2018; Deng and Berry 2016). HPAuNPs/RGO nanokompozitinin SEM görüntüsü incelendiğinde altın nanoparçacıkların RGO yüzeyi ve tabakaları arasında homojen dağıldığı görülmektedir (Şekil 66 b,c). RGO ve RGO/HPAuNPs nanokompozitlerin EDS analizlerinden karbon, düşük oranda oksijen ve Au elementlerinin varlığı sırasıyla Şekil 66 d ve e'de açıkça görülmektedir.



Şekil 66. RGO (a) ve HPAuNPs/RGO (b,c) nanopartiküllerinin SEM görüntüleri. RGO (d) ve HPAuNPs/RGO (e) nanopartiküllerinin EDS spektrumu

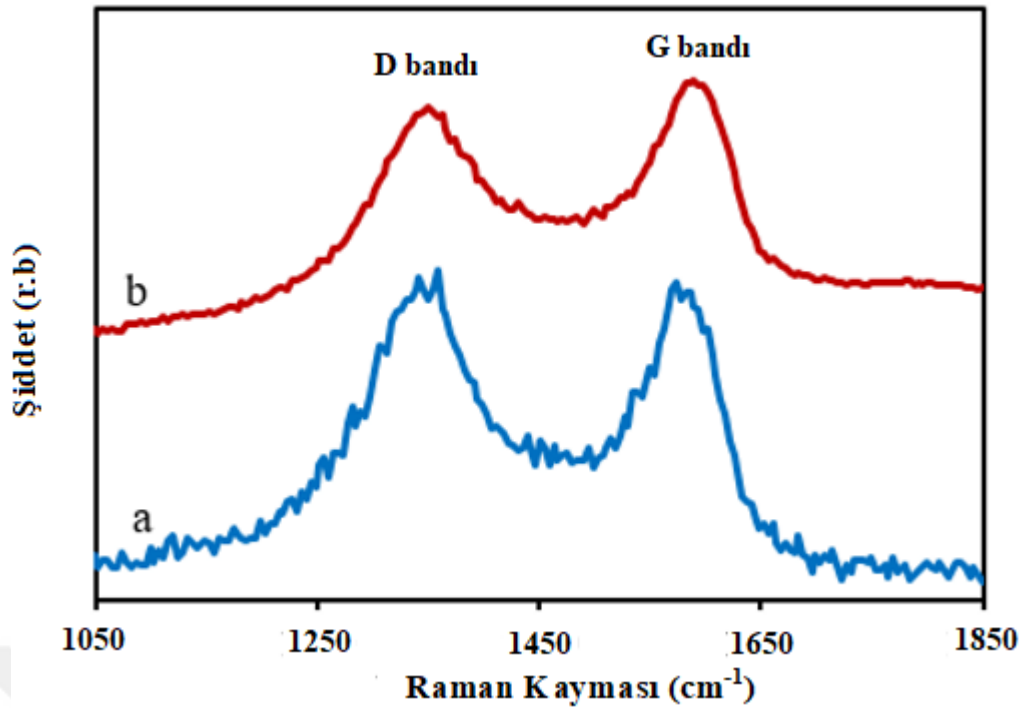
RGO ve HPAuNPs-225/RGO yapılarının kristal yapılarını belirlemek amacıyla XRD spektroskopisi tekniği kullanılmıştır. Şekil 67'de RGO ve HPAuNPs-225/RGO nanokompozitlerinin Si substrat üzerinde alınan XRD spektrumları görülmektedir. Şekil 67.a'da RGO'nun XRD verisi incelendiğinde $24,8^\circ$ ve $43,3^\circ$ de RGO'nun kristal yapısına karşılık gelen sırasıyla (002) (JCPDS: 01-0646) ve (100) kırınım piki görülmektedir (Zhao *et*

al. 2009; Kıranşan and Topçu 2020). Şekil 67.b’de ise RGO’nun karakteristik piklerin yanı sıra HPAuNPs’e ait 2θ açısı $38,2^\circ$, $44,1^\circ$, $64,8^\circ$ ve $77,6^\circ$ değerlerinde alınan piklerin Au’nun sırasıyla (111), (200), (220), ve (311) kristal yapılarına ait olduğu belirlenmiştir (Sarma *et al.* 2002; Pedireddy *et al.* 2014).



Şekil 67. RGO (a) ve HPAuNPs-225/RGO (b) nanokompozitlerin XRD spektrumları

Karbon esaslı malzemelerin karakterizasyonunda kullanılan bir diğer teknik olan Raman Spektroskopi tekniği ile RGO ve HPAuNPs-225/RGO nanokompozitlerin analizleri Şekil 68’de yer almaktadır. Şekil 68.a’da verilen spektrum incelendiğinde iki baskın pik görülmektedir. 1346 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen pik RGO yapısında bulunan amorf karbon, boşluklar ve farklı grupların bağlanmasından kaynaklanan yapıdaki kusurlara karşılık gelen D bandını ve 1581 cm^{-1} dalga sayısındaki pik ise grafen kafes yapısındaki E_{2g} düzlem içi titreşimine karşılık gelen G bandını ifade etmektedir (Ferrari *et al.* 2006). HPAuNPs-225/RGO nanokompozitinin Raman spektrumunda D ve G bandlarının sırasıyla 1354 cm^{-1} ve 1589 cm^{-1} dalga sayılarında olmak üzere daha yüksek frekanslara kaydığı gözlenmektedir (Şekil 67 (b)). Ayrıca, HPAuNPs-225/RGO nanokompozit için D ve G piklerinin (I_D/I_G) şiddet oranı (0,94), RGO nanopartiküllerinin (I_D/I_G) şiddet oranı (1,01) ile karşılaştırıldığında bu oran azalır, bu da yapıya eklenen HPAuNPs’in grafen tabakalarının aglomerasyonunu azaltması ile kompozit yapı için ortalama sp^2 alanlarının boyutunun arttığını gösterir.



Şekil 68. RGO (a) ve HPAuNPs-225/RGO (b) nanokompozitlerinin Raman spektrumları

HPAuNPs-225/RGO Nanokompozitlerin Elektrokimyasal Karakterizasyonları

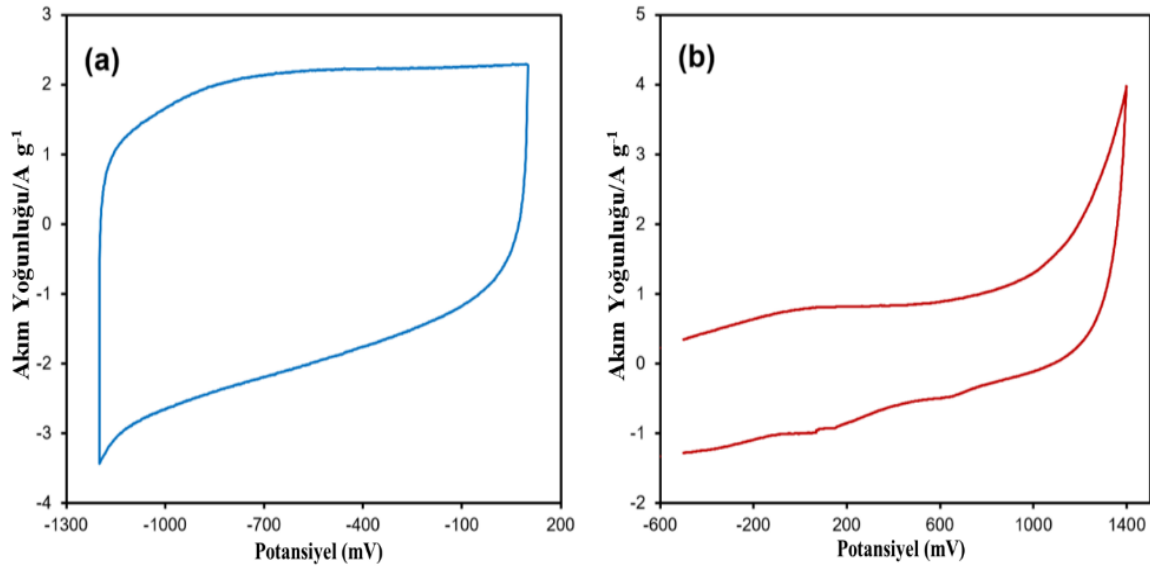
Elektrotların kapasitif performanslarını belirlemek amacıyla CV, GCD, ve EIS teknikleri kullanıldı. Bu tekniklerle elde edilen veriler Eşitlik 16 ve 17'ye göre hesaplanarak değerlendirildi. Denklemlerde C_s , ($F g^{-1}$), sırasıyla CV ve GCD eğrilerinden elde edilen spesifik kapasitansları göstermektedir. I galvanostatik deşarj akımı (A); ΔV deşarj potansiyeli (V); v tarama hızı ($V s^{-1}$); Δt deşarj zamanını (s) ve m aktif materyalin toplam kütlesini (g) ifade etmektedir.

$$C_s = \frac{\int I(V)dV}{m \times \Delta V \times v} \quad (16)$$

$$C_s = \frac{I \times \Delta t}{m \times \Delta V} \quad (17)$$

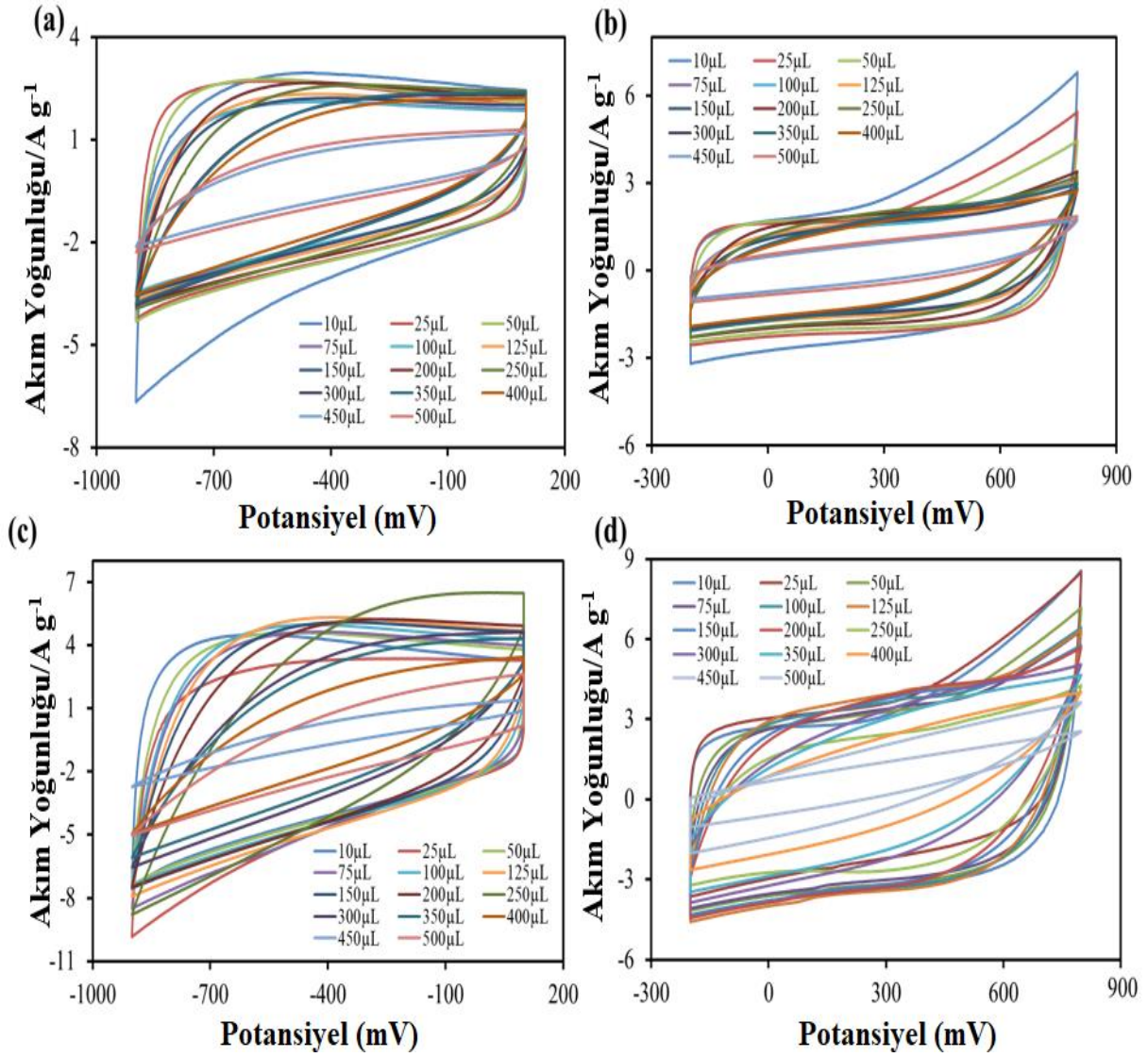
Elektrokimyasal karakterizasyonları yapılan RGO ve HPAuNPs/RGO nanokompozitinin hem anot hemde katot elektrot olarak süperkapasitör uygulamalarında performanslarını belirlemek amacıyla öncelikle bu elektrotların EDLC özelliği gösterdiği maksimum çalışma potansiyel aralığı belirlendi. Bu amaçla homojenize edilmiş olan HPAuNPs-90/RGO nanokompozitinin 50 μL 'si GCE üzerine damlatıldı ve HPAuNPs-90/RGO/GC elektrotu hazırlandı. Bu elektrotun 1 M Na_2SO_4 sulu çözeltisi içerisinde üç elektrotlu sistem kullanılarak Ag/AgCl/KCl (3,0 M) referans elektrota karşı hem pozitif hemde negatif potansiyel aralığında 100 $mV s^{-1}$ tarama hızında CV'leri alındı (Şekil 69). Bu voltamogramlar incelendiğinde katodik ve anodik limitler için -1 V ve +1 V'dan düşük

potansiyelerde EDLC’de gözlenen ideal dikdörtgen şekiller kaydedilmiştir. Bu verilerden elektrotların performanslarının belirleneceği katodik çalışma aralığı 0,1 V ile -0,9 V, anodik çalışma aralığı ise -0,2 V ile 0,8 V potansiyelleri olarak belirlendi.



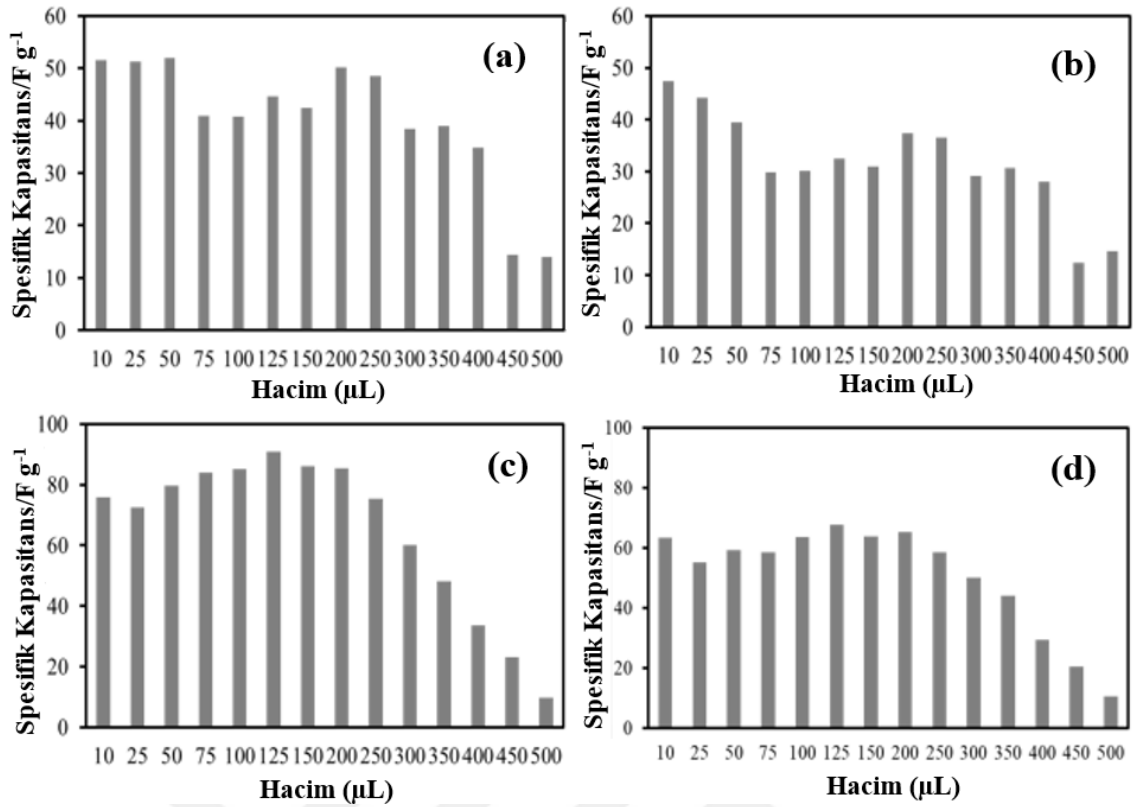
Şekil 69. HPAuNPs-90/RGO/GC elektrotunun 1M Na₂SO₄ sulu çözeltisi içerisinde 100 mV s⁻¹ tarama hızında, 100 mV ile -1200 mV (a) ve -500 mV ile 1400 mV (b) potansiyel aralığında kaydedilen CV’leri

Elektrotların EDLC davranışı sergilediği potansiyel aralıklarında hem katodik hem de anodik performanslarını belirlemek için analizler sırasıyla Ag/AgCl/KCl (3.0 M) referans elektrota karşın 0,1 V ile -0,9 V ve -0,2 V ile 0,8 V potansiyel aralığında yapıldı. Çalışmalar, 1 M Na₂SO₄ sulu çözeltisi içerisinde gerçekleştirildi. Elektrotlar, 5 mg/mL konsantrasyondaki RGO ve RGO/HPAuNPs nanokompozit süspansiyonlarının GCE üzerine damlatılması ile hazırlandı. Farklı film kalınlıkları elde edilerek aktif maddenin kapasitif özellikleri incelendi. Böylece en iyi kapasitif performansı sergileyen, optimum film kalınlığı belirlenmiş oldu. Bunun için hazırlanan çözeltilerin farklı hacimleri (10, 25, 50, 75, 100, 125, 150, 200, 250, 300, 350 400, 450, 500 μ L) GCE üzerine damlatıldı ve elde edilen modifiye elektrotların 1 M Na₂SO₄ çözeltisi içerisinde ve 100 mV s⁻¹ tarama hızında CV tekniği kullanılarak voltamogramları kaydedildi. Şekil 70 (a,b) RGO nanokompozitinin farklı hacimlerde GCE üzerine damlatılmasıyla ve 100 mV s⁻¹ tarama hızında CV’lerinin alınmasıyla elde edilmiştir. Şekil 70 (c,d)’de ise RGO/HPAuNPs elektrotunun aynı işleme tabi tutulması ile elde edilen voltamogramlar görülmektedir. Şekillerde görülebileceği gibi, CV’ler hem negatif hem de pozitif şarj potansiyelleri için 50 μ L üzerindeki hacimlerde neredeyse simetrik dikdörtgen şekiller sergiler, bu da elektrotların ideal kapasitif davranışını yansıtır (Chen *et al.* 2010; Kudaş *et al.* 2018).



Şekil 70. RGO/GC (a,b) ve HPAuNPs-28/RGO/GC (c,d) elektrotlarının farklı damlatma hacimlerinde; -900 mV ile 100 mV negatif potansiyel aralığında (a,c) ve -200 mV ile 800 mV pozitif potansiyel aralığında (b,d) 100 mV s⁻¹ tarama hızında kaydedilen CV'leri.

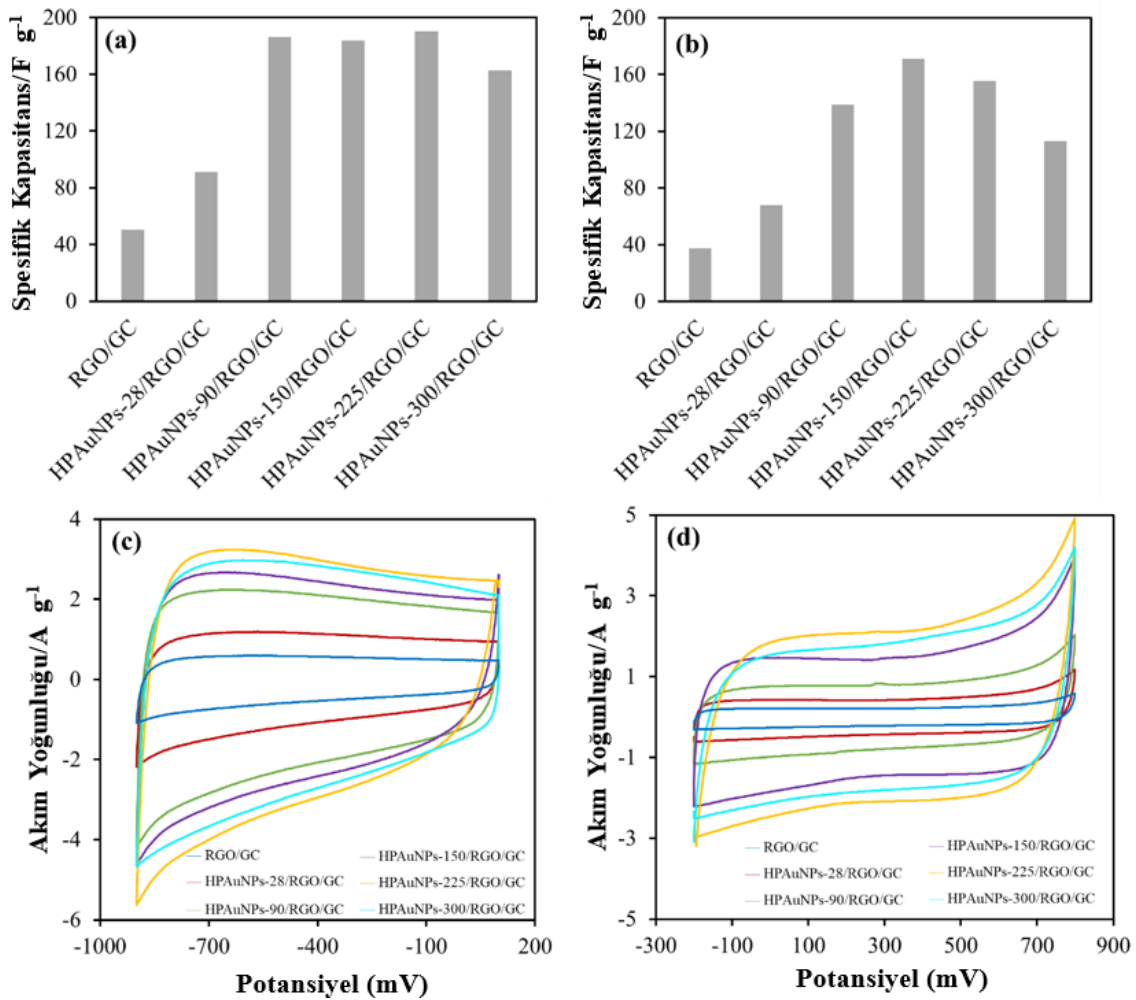
Elektrotların ideal EDLC davranışı sergilediği damlatma hacimlerinin göz önüne alınması ile spesifik kapasitans değerleri Eşitlik 16'dan hesaplanarak belirlenmiştir. Hesaplamalardan RGO/GC elektrotu için en yüksek spesifik kapasitans değerine 200 μ L'lik bir damlatma hacminde ulaşılır iken (Şekil 71.a,b); HPAuNPs-28/RGO/GC elektrotu için en yüksek kapasitans 125 μ L'de damlatma hacmi ile belirlenmiştir (Şekil 71.c,d). Aynı çalışmaların yürütüldüğü diğer elektrotlardan; HPAuNPs-90/RGO/GC ve HPAuNPs-150/RGO/GC kompozit elektrotları için de 125 μ L damlatma hacminde maksimum kapasitans değeri elde edilirken, HPAuNPs-225/RGO/GC ve HPAuNPs-300/RGO/GC elektrotları, 75 μ L'lik bir damlatma hacmiyle en yüksek kapasitans değerlerini göstermiştir.



Şekil 71. RGO/GC (a,b) ve HPAuNPs-28/RGO/GC (c,d) elektrotlarının farklı damlatma hacimlerinde, katot (a,c) ve anot (b,d) aktif materyallerindeki spesifik kapasitans değişimleri

Şekil 72(a,b), deneylerden belirlenen süspansiyon hacimlerinin, GC elektrot üzerine damlatılmasıyla hazırlanan elektrotlar için 100 mV s^{-1} tarama hızında katodik ve anodik taramalar sırasında hesaplanan maksimum kapasitans değerlerini göstermektedir. Görüldüğü üzere, HPAuNPs/RGO/GC kompozit elektrotları, RGO/GC elektrotlarına kıyasla daha yüksek kapasitans değerleri göstermektedir. Ayrıca, HPAuNPs/RGO/GC elektrotu arasında bir karşılaştırma yapıldığında, HPAuNPs-28/RGO/GC elektrotu ile 100 mV s^{-1} tarama hızında en düşük kapasitans değerleri (katodik taramada 91 F g^{-1} ve anodik taramada 68 F g^{-1}) elde edilmiştir. Grafen bazlı yapılar, süperkapasitör uygulamaları için olağanüstü malzemeler olarak kabul edilir; bununla birlikte, grafen tabakalarının birikme eğilimi, grafenin aktif yüzey alanını önemli ölçüde azaltmakta, bu da daha düşük spesifik kapasitans değerlerine neden olmaktadır. Çalışmalarımız bu bilgiyi desteklemekte olup; RGO/GC elektrodu için, 100 mV s^{-1} potansiyel tarama hızında katodik tarama için 50 F g^{-1} ve anodik tarama için 37 F g^{-1} olan kapasitans değerleri elde edilirken; HPAuNPs/RGO/GC kompozit elektrotlar için, aynı tarama hızında katodik ve anodik taramalar için sırasıyla $91\text{-}190 \text{ F g}^{-1}$ ve $68\text{-}171 \text{ F g}^{-1}$ olarak hesaplandı. HPAuNPs/RGO/GC kompozit elektrotları bakımından bu iyileşmenin, RGO tabakaları üzerinde altın nanopartiküllerin varlığının potansiyel olarak RGO katmanlarının pul pul dökülmesini desteklediğini, böylece malzemelerin yük depolama kapasitelerinin arttığını göstermektedir (Ferrari *et al.* 2006; Scott and Pumera 2011). Öte yandan, HPAuNPs-28/RGO/GC elektrotu için elde edilen düşük kapasitans değerleri, parçacık boyutuyla ilişkili

olabilir (Ferrari *et al.* 2006). HPAuNPs-28 parçacıklarının büyüklüğü, en fazla 510 nm'ye kadar bir artış gösterdiğinden (Şekil 62.a,b), HPAuNPs-28/RGO/GC elektrotunun spesifik kapasitelerinin, diğer kompozit elektrotlarınkilere oranla %50 daha fazla düşüş gösterdiği belirlenmiştir. Bununla birlikte, HPAuNPs-90/RGO/GC, HPAuNPs-150/RGO/GC, HPAuNPs-225/RGO/GC ve HPAuNPs-300/RGO/GC elektrotları neredeyse benzer spesifik kapasiteler sergilemektedir; çünkü HPAuNPs-90, HPAuNPs-150 HPAuNPs-225 ve HPAuNPs-300 parçacıkları, çoğunlukla 200 ile 400 nm arasında değişen çaplara sahip parçacıklardan oluşan boyut dağılımları (Şekil 62.c-j) belirtildiği gibi karakterize edilmiştir.

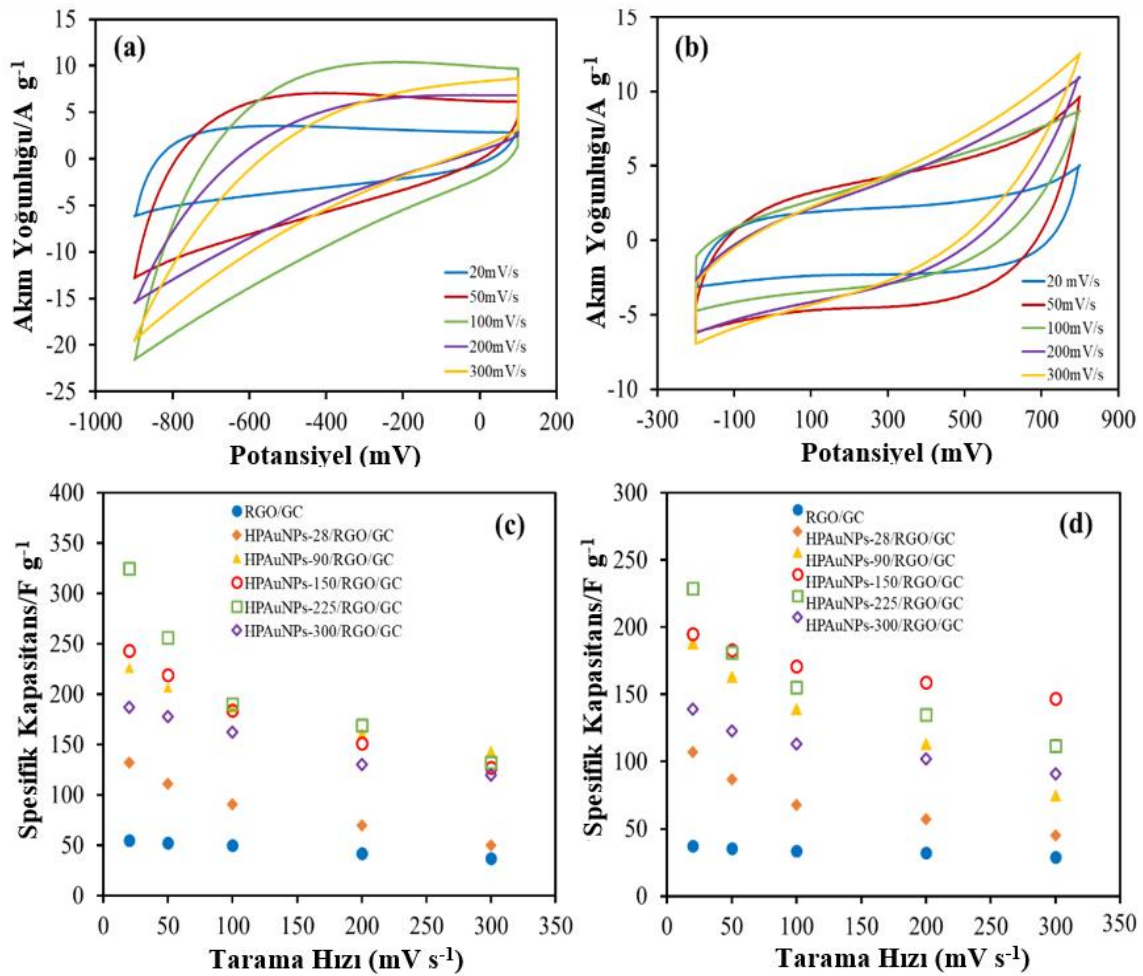


Şekil 72. RGO/GC, HPAuNPs-28/RGO/GC, HPAuNPs-90/RGO/GC, HPAuNPs-150/RGO/GC, HPAuNPs-225/RGO/GC ve HPAuNPs-300/RGO/GC elektrotlarının 100 mV s⁻¹ tarama hızında kaydedilen CV'lerden hesaplanan spesifik kapasitans değerleri (a,b) ve bu elektrotların 20 mV s⁻¹ tarama hızında katot (a,c) ve anot (b,d) aktif materyallerinde kaydedilen CV'leri

Parçacık boyutunun önemini daha fazla anlamak için altı farklı elektrot (RGO/GC, HPAuNPs-28/RGO/GC, HPAuNPs-90/RGO/GC, HPAuNPs-150/RGO/GC, HPAuNPs-225/RGO/GC ve HPAuNPs-300/RGO/GC) için karşılaştırmalı CV eğrileri, 75 µL'ye karşılık gelen süspansiyonun damlatıldığı, 20 mV s⁻¹lik potansiyel tarama hızında kaydedilmiştir (Şekil 72.c,d). Görüldüğü gibi, elektrotların özgül kapasiteleri, azalan parçacık boyutu ile artmaktadır

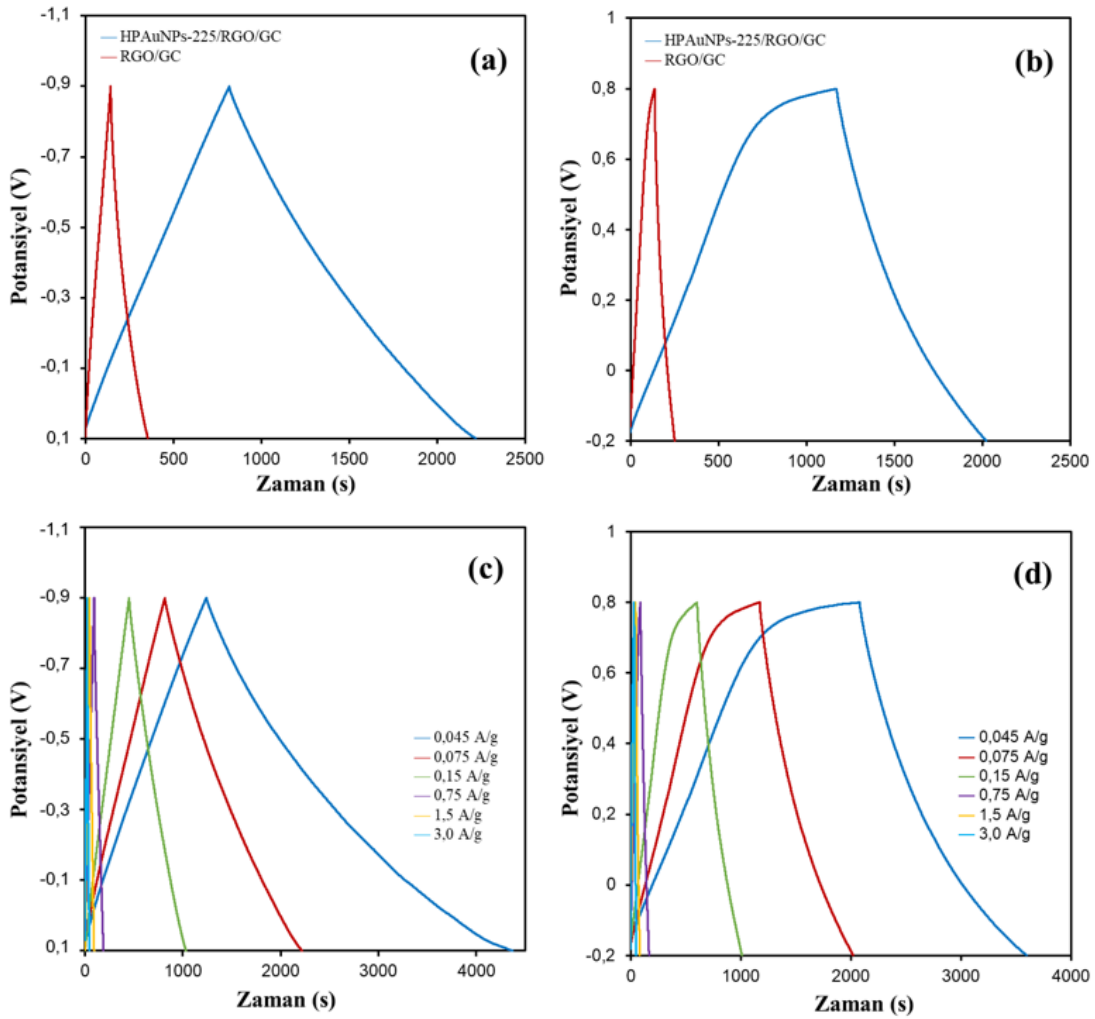
ve altın miktarı 75 μL 'lik bir damla hacmi ile sabit tutulduğundan, büyük parçacıklar hacim başına daha az sayıda parçacık içermektedir. Bu, RGO tabakalarında partikül yoğunluğunun azalmasına neden olmakta ve kapasitans değerinin azalmasıyla sonuçlanmaktadır (Li *et al.* 2010).

Şekil 73.a ve b, katodik ve anodik taramalar sırasında 20 ile 300 mV s^{-1} arasında çeşitli tarama hızlarında HPAuNPs-225/RGO/GC elektrotunun dönüşümlü voltammogramlarını göstermektedir. Görüldüğü gibi, tarama hızı 20'den 300 mV s^{-1} 'e yükseldiğinde voltammogramlardaki dikdörtgenlikten sapma belirginleşmektedir. Ayrıca, tüm elektrotlar için, katodik ve anodik bölgelerdeki hesaplanan spesifik kapasitans değerleri, artan tarama hızıyla sürekli olarak azalma göstermiştir (Şekil 73.c ve d). Bu durum, esas olarak elektrolit iyonlarının yüksek tarama hızlarında filmlerin iç yüzeylerine erişmek için yeterli zamana sahip olmamalarından kaynaklanmakta olup; bu da, daha düşük kapasitansa neden olmaktadır (Kudaş *et al.* 2018; Li *et al.* 2010).



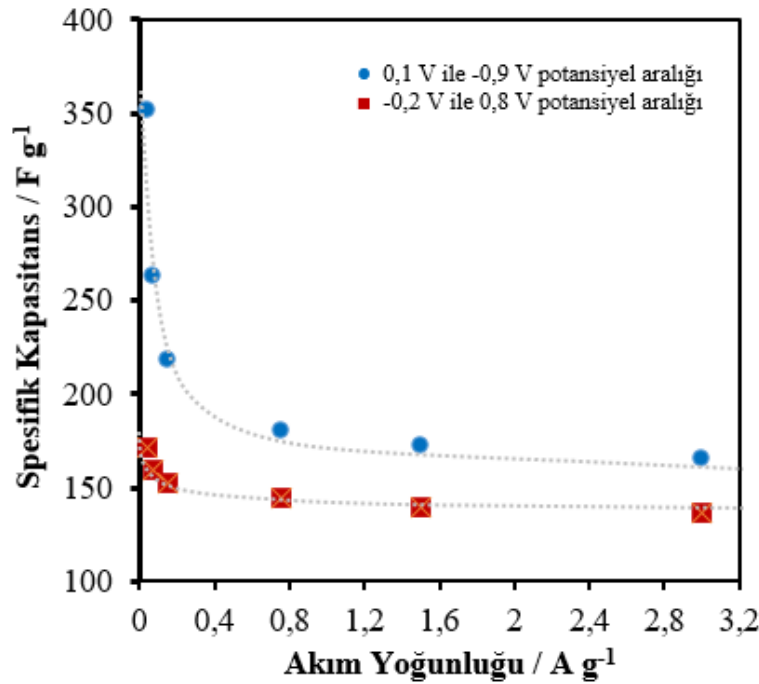
Şekil 73. HPAuNPs-225/RGO/GC elektrotunun farklı tarama hızlarında 1 M Na_2SO_4 sulu çözeltisinde kaydedilen CV'leri ve RGO/GC, HPAuNPs-28/RGO/GC, HPAuNPs-90/RGO/GC, HPAuNPs-150/RGO/GC, HPAuNPs-225/RGO/GC ve HPAuNPs-300/RGO/GC elektrotlarının farklı tarama hızlarında, katot (a,c) ve anot (b,d) aktif materyallerinde kaydedilen spesifik kapasitans değişimleri

HPAuNP/RGO nanokompozitlerinin katot ve anot aktif materyalleri olarak elektrokimyasal kapasitans özelliklerini daha fazla araştırmak için, 1 M Na₂SO₄ çözeltisi içinde GCD ve EIS çalışmaları yapılmıştır. Deneyler, örnek kompozit elektrot olarak seçilen HPAuNPs-225/RGO/GC kullanılarak gerçekleştirilmiş olup; kontrol numunesi olarak RGO/GC elektrodu, aynı deney koşulları altında incelenmiştir. Şekil 74 (a,b), RGO/GC ve HPAuNPs-225/RGO/GC elektrotlarının 3,0 M'lık Ag/AgCl/KCl referans elektrotuna karşın, 0,075 A/g akım yoğunluğunda, 0,1 V ile -0,9 V ve -0,2 V ile 0,8 V potansiyel aralıklarındaki GCD eğrilerini göstermektedir. Görüldüğü üzere eğriler, HPAuNPs-225/RGO/GC elektrotunun, RGO/GC elektrotuna kıyasla dikkate değer kapasitif performans gösterdiğini açıkça ortaya koymaktadır. Ayrıca, HPAuNPs-225/RGO/GC elektrodu için, 3,0 M Ag/AgCl/KCl' referans elektrota karşı 0,1 / -0,9 V potansiyel aralığında kaydedilen GCD eğrisi düzenli bir üçgen şekli göstermekte olup (Şekil 74.a); bu durum, nanokompozit elektrodun, süperkapasitördeki uygulamalar için katot elektrot malzemesi olarak ideal EDLC davranışına sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 74. RGO/GC ve HPAuNPs-225/RGO/GC elektrotlarının 0,075 A g⁻¹ akım yoğunluğunda (a,b) ve HPAuNPs-225/RGO/GC elektrotunun farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri (c, d); katot (a,c) ve anot (b, d) aktif materyalleri olarak test edilmiştir

GCD eğrilerinden, Eşitlik 17 kullanılarak spesifik kapasitans (C_s , $F g^{-1}$) değerleri hesaplandı. GCD eğrilerinden, 3,0 M Ag /AgCl/KCl referans elektrota karşı, 0,075 $A g^{-1}$ akım yoğunluğunda, 0,1 ile -0,9 V'luk potansiyel aralığında, RGO/GC ve HPAuNPs-225/RGO/GC elektrotlarının spesifik kapasitans değerleri, sırasıyla 52,8 ve 263,5 $F g^{-1}$ olarak elde edilmiştir. Öte yandan, RGO/GC ve HPAuNPs-225/RGO/GC elektrotlarının aynı derişimdeki ve aynı akım yoğunluğudaki Ag/AgCl/KCl'ye kıyasla -0,2 V ile 0,8 V potansiyel aralığındaki spesifik kapasitans değerlerinin sırasıyla 28,5 ve 159,8 $F g^{-1}$ olduğu saptanmış olup; bu değerler, CV ölçüm sonuçları ile tutarlı bulunmuştur (Şekil 73.a,b). Ayrıca, bu spesifik kapasitans değerleri, bildirilen diğer küresel altın nanoparçacıkları/grafen bazlı kompozit malzemelerinkinden çok daha büyük görünmektedir (Tablo 4) (Ferrari *et al.* 2006; Scott and Pumera 2011). Bu sonuç, parçacıklarda gözenekli ve içi boş yapının varlığının, elektrotların yük depolama kapasitelerini arttırdığını göstermektedir. Şekil 74.(c,d), HPAuNPs-225/RGO/GC elektrotunun 0,045; 0,075; 0,15; 0,75; 1,5 ve 3,0 $A g^{-1}$ gibi çeşitli akım yoğunluklarında GCD eğrilerini göstermektedir. Görüldüğü gibi, şarj-deşarj döngüsü süreleri artan akım yoğunluğu ile azalmaktadır. GCD eğrilerinden elde edilen spesifik kapasitanslar, farklı akım yoğunluklarında 137,3-351,6 $F g^{-1}$ aralığında hesaplandı. Yüksek akım yoğunlukları uygulandığında, iyonların GC elektrot yüzeyi üzerindeki kompozit materyalden ayrılması için yeterli zamanı bulamaması nedeniyle spesifik kapasitans değerlerinin azaldığı anlaşılmaktadır (Şekil 75).



Şekil 75. Farklı akım yoğunluklarında HPAuNPs-225/RGO/GC elektrotunun spesifik kapasitans değerleri

Tablo 4. AuNP/grafen-temelli nanopartiküllerin spesifik kapasitans değerlerinin kıyaslanması

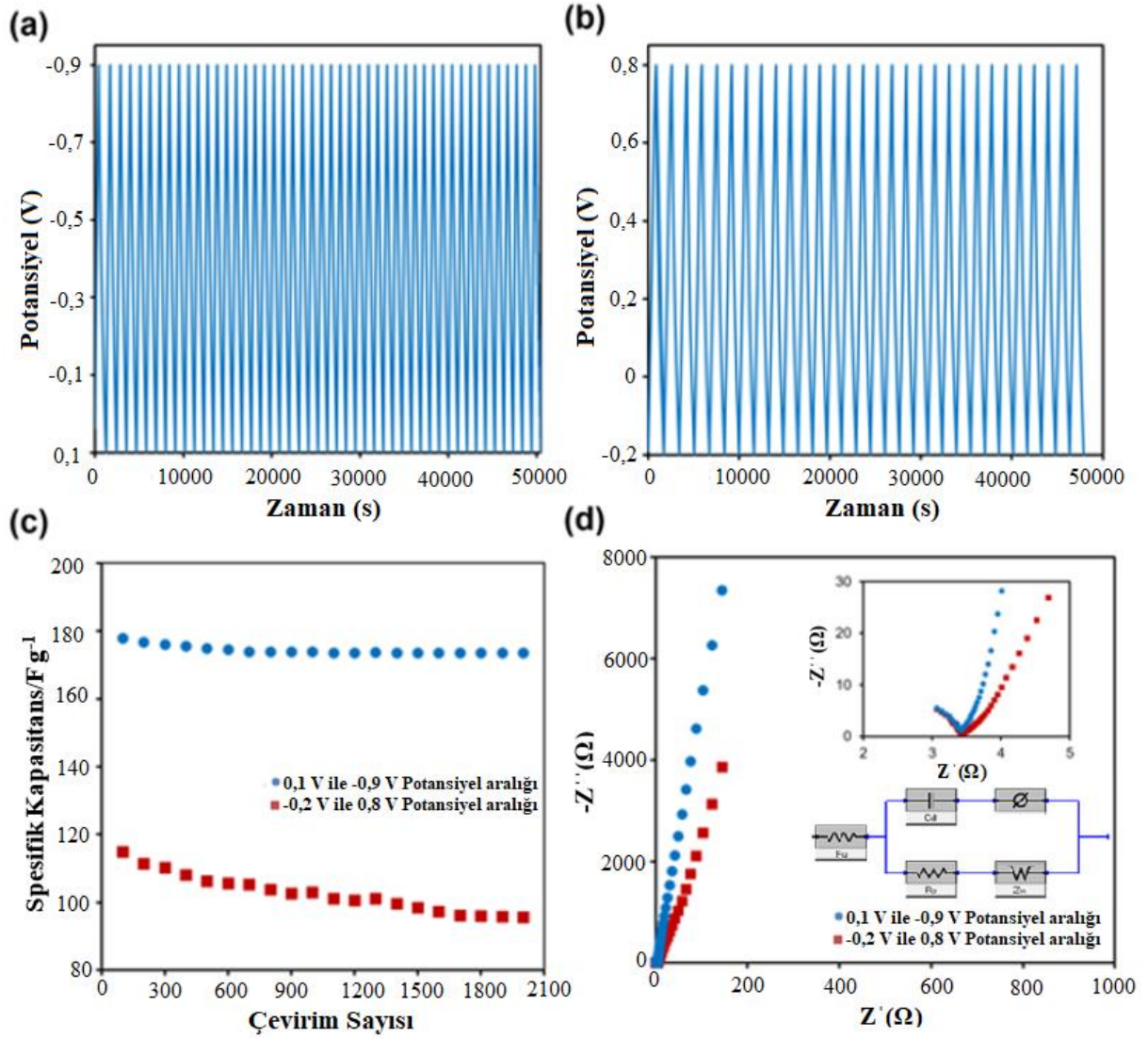
Materyal	Elektrolit	Test Şartları	Spesifik Kapasitans (F g ⁻¹)	Referanslar
SGNF/AuNP	0,5 M KCl	25 mV s ⁻¹	15,82	Scott and Pumera 2011
RGO/AuNP	1 M LiClO ₄	1 A g ⁻¹	65	Niu <i>et al</i> 2012
ERGO/AuNP	0,5 M KCl	25 mV s ⁻¹	174,2	Buglione <i>et al</i> 2012
AuNP/GH	0,5 M KCl	0,1 A g ⁻¹	135	Yang <i>et al</i> 2017
RGO/AuNPs	1 M H ₂ SO ₄	28 A g ⁻¹	288	Yu <i>et al</i> 2016
HPAuNPs-225/RGO/GC	1 M Na ₂ SO ₄	0,045 A g ⁻¹	351,6	Bu çalışmada
HPAuNPs-225/RGO/GC	1 M Na ₂ SO ₄	20 mV s ⁻¹	325	Bu çalışmada

SGNF/AuNP: yığın grafen nanofiber/altın nanopartikül; RGO/AuNP: indirgenmiş grafen oksit/altın nanopartikül; ERGO/AuNP: elektrokimyasal indirgenmiş grafen oksit/altın nanopartikül; AuNP/GH: altın nanopartikül/grafen hidrojel; RGO/AuNPs: indirgenmiş grafen oksit altın nanopartikül; HPAuNPs-225/RGO/GC: boşluklu poröz altın nanopartikül/indirgenmiş grafen oksit/camsı karbon elektrot

HPAuNPs-225/RGO/GC elektrotunun uzun vadeli kapasitif davranışını karakterize etmek için GCD ölçümleri 2000 şarj-deşarj çevrimlerinde, 0,075 A g⁻¹ akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiştir (Şekil 76.a,b). Spesifik kapasitanslar, döngü sayısının bir fonksiyonu olarak çizilmiştir (Şekil 76.c). Görüldüğü üzere, HPAuNPs-225/RGO/GC elektrodunun 3,0 M Ag/AgCl/KCl referans elektroduna karşılık 0,1 ve -0,9 V potansiyel aralığında, 2000 döngü için kaydedilen GCD eğrisinde; ilk kapasitansın % 98'ini korumakta ve kompozit elektrodun süperkapasitör uygulamaları için katot malzemesi olarak kullanılması bakımından mükemmel döngü kararlılığı göstermektedir. Ancak, aynı kompozit elektrotun, aynı derişimdeki çözeltide, -0,2 V ile 0,8 V arasındaki potansiyel pencerede, 2000 döngüden sonra %83 başlangıç kapasitansının korunmasıyla daha büyük bir kapasitans kaybı gösterdiği saptanmıştır.

HPAuNPs-225/RGO kompozit filmlerin yük taşıma karakteristiklerini araştırmak için, 0,01 Hz ile 10⁶ Hz frekans aralığında EIS ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 76 (d), HPAuNPs-225/RGO/GC elektrotunun 0,1 ile -0,9 V ve -0,2 ile 0,8 V arasındaki potansiyel aralıklarındaki 1 M Na₂SO₄ içerisindeki Nyquist grafiklerini göstermektedir. Deneysel verilerin fit edilmesi ile çizilen eşdeğer devre Şekil 76 (d)'de verilmiştir. Bu devre elemanlarından R_u eşdeğer seri direncini, C_{dl} çift tabaka kapasitansı, R_p yük transfer direncini ve Z_w Warburg impedansını göstermektedir. Bu devre elemanlarının fit edilmiş değerleri Tablo 5'te yer almaktadır.

Düşük frekans bölgesinde elektrot, ideal çift katmanlı kapasitif davranışını gösteren neredeyse doğrusal bir sapma göstermektedir. Ayrıca, 0,1 ile -0,9 V potansiyel aralığında, -0,2 ile 0,8 V potansiyel aralığına kıyasla daha dikey bir düz çizigi elde edilmiştir. Bu sonuç, katodik ve anodik potansiyel pencereler için CV ve GCD eğrilerinde gözlenen farkı desteklemekte olup; bu durum, elektrolit iyonlarının nanokompozit malzemeye daha etkili difüzyonu ile açıklanabilmektedir (Niu *et al.* 2012; Buglione *et al.* 2012).



Şekil 76. HPAuNPs-225/RGO/GC elektrodunun $0,075 \text{ A g}^{-1}$ akım yoğunluğunda GCD eğrileri (a, b). HPAuNPs-225/RGO/GC elektrotunun 100 mV s^{-1} tarama hızında kaydedilen CV'lerden belirlenen çevrim sayısı-spesifik kapasitans ilişkisi (c). HPAuNPs-225/RGO/GC nanokompozit elektrotunun $0,01 \text{ Hz}$ ile 10^6 Hz frekans aralığında kaydedilen Nyquist diyagramları (d). İç kısım yüksek frekans bölgesinin genişlemesini ve deney sonuçlarından fit edilmiş eşdeğer devreyi gösterir

Yüksek frekans bölgesindeki (Şekil 76.d'nin iç kısmı) Nyquist grafikleri; elektrot malzemesi ve elektrolit arasındaki ara yüzde temas direncinin neden olduğu yük aktarım direnci (R_p) ile ilgili küçük çeyrek daireler sergilemektedir. Öte yandan, gerçek eksen üzerindeki kesişme, elektrolit iyonlarına ait difüzyon direncinin ve aktif elektrot malzemesinin iç direncinin bir birleşimi olan R_u 'lere karşılık gelmektedir. Tablo 5 incelendiğinde, nanokompozit filmin iyi iletkenliğe, düşük difüzyon ve düşük yük transfer direncine sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca, EIS grafiklerinden elde edilen çift kapasitans değerleri (C_{dl}), CV ve GCD ölçüm sonuçları ile benzer bir ilişki göstermektedir.

Tablo 5. EIS ölçümlerine dayanarak hesaplanan devre elemanlarına ilişkin değerler

HPAuNPs-225/RGO/GC	$R_p(\Omega)$	$R_u(\Omega)$	$Z_w(\Omega)$	$C_{dl}(F)$
Katodik tarama	25,6	9,0	4,5	$26,2 \times 10^{-5}$
Anodik tarama	26,1	8,2	4,1	$15,6 \times 10^{-5}$

İndirgeme kimyasalı olarak kullanılan hidrokinon konsantrasyonunun değiştirilmesi ile sentezlenen farklı boyutlardaki HPAuNPs'in grafen ile oluşturdukları nanokompozitlerin anot ve katot malzemesi olarak etkinliklerinin araştırıldığı bu çalışma; litaretürdeki RGO ve küresel Au-RGO nanokompozitlerin oluşturdukları elektrotlarla yapılan diğer çalışmalar ile kıyaslandığında oldukça yüksek spesifik kapasitans değerleri elde edilmiştir. Ayrıca HPAuNPs'in parçacık boyutunun elektrotların elektrokimyasal performansı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu bulunmuştur. En iyi elektrokimyasal aktivite, 0,1/-0,9 V potansiyel aralığında $0,045 \text{ A g}^{-1}$ akım yoğunluğunda $351,6 \text{ F g}^{-1}$ kapasiteli HPAuNPs-225/RGO/GC elektrodu için elde edildi. Ayrıca, stabilite testleri, kompozitin süperkapasitörler için uzun vadeli bir elektrot malzemesi olduğunu göstermektedir. Bu çalışma, içi boş gözenekli altın nanopartiküller tarafından dekore edilen RGO'nun, süperkapasitörler için klasik altın nanopartiküller/grafen bazlı yapılardan daha iyi bir elektrot malzemesi olduğunu göstermektedir.

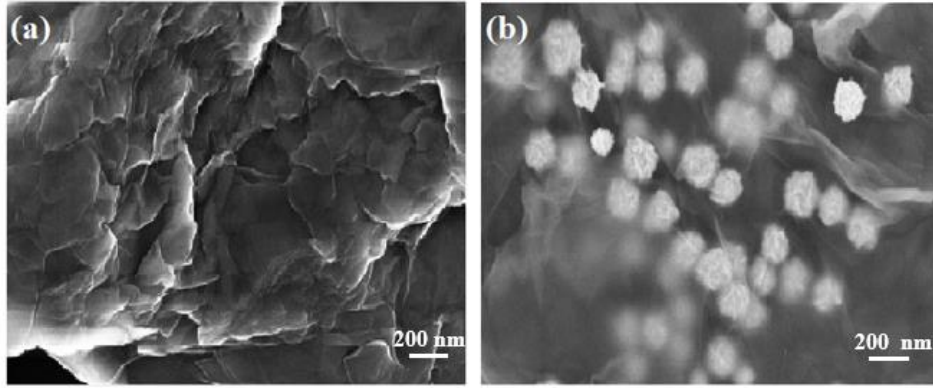
GO ve HPAuNPs-225/GO Sentezi ve Kapasitör Davranışlarının İncelenmesi

Çalışmamızın ikinci kısmında grafenin en önemli türevlerinden birisi olan GO ve onun HPAuNPs ile kompozit yapıları hazırlanmış ve bu yapıların elektrokimyasal kapasitör özellikleri araştırılmıştır. HPAuNPs-225/GO nanokompozit yapısı için yüksek kapasitans değerleri 225 mM hidrokinon konsantrasyonları kullanılarak hazırlanan altın nanopartiküller ile belirlenmesi sebebiyle, bu ve sonraki kısımlarda kompozitler ile ilgili yapılan tüm çalışmalar HPAuNPs-225 partikülleri ile gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan GO ve HPAuNPs-225/GO nanoyapılarının karakterizasyonları SEM, XRD, XPS ve Raman spektroskopi teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. GO/GC ve HPAuNPs-225/GO/GC elektrotların kapasitör davranışları ise, CV, GCD ve EIS teknikleri ile araştırılmıştır.

GO ve HPAuNPs-225/GO'nun morfolojik ve yapısal karakterizasyonları

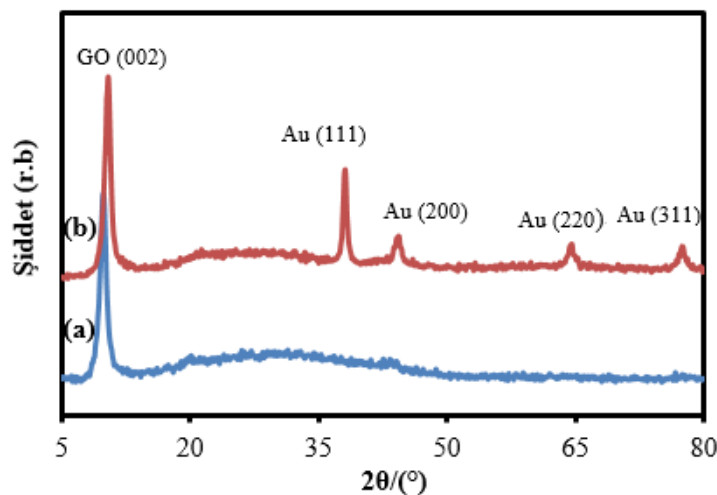
Modifiye Hummers yöntemiyle sentezlenen GO ve HPAuNP-225/GO nanoyapılarının yüzey karakterizasyonu SEM tekniği ile incelendi. GO nano filminin Şekil 77.a'da gösterilen SEM görüntüsü incelendiğinde, GO'nun katmanlı yapısı açıkça görülmektedir. Ayrıca aynı SEM görüntüsünden, GO'da bulunan oksijenli fonksiyonel grupların etkileşiminin tabakalar

arasındaki etkileşimi artırarak yapının RGO tabakaları gibi açılmadığı görülmektedir. Şekil 77.b’de ise HPAuNPs-225/GO nanokompozitinin SEM görüntüsü yer almaktadır. HPAuNPs-225/GO nanokompozitine ait SEM görüntüsü incelendiğinde HPAuNPs’in GO katmanlarının arasında GO’nun yüzey alanını artırarak homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir.



Şekil 77. (a) GO, (b) HPAuNPs-225/GO/GC nanokompozitinin SEM görüntüleri

GO nanofilmi ve HPAuNPs-225/GO nanokompozitinin kristal yapısını aydınlatmak amacıyla alınan XRD spektrumu Şekil 78’de gösterilmektedir. GO’nin XRD spektrumu incelendiğinde 2θ açısı $9,9^\circ$ ’de GO’nin karakteristik (002) kristal yapısına karşılık gelen kırınım piki (JCPDS kart no: 41-1487) tespit edilmiştir (Şekil 78.a). Bu bulgular, literatür çalışmaları ile uyum içindedir (Liao *et al.* 2011; Topcu and Kıranşan 2019). HPAuNPs-225/GO nanokompozitinin XRD spektrumundan GO’nin (002) kırınım pikinin 2θ açısının $10,4^\circ$ ’ye kaydığı gözlenmiştir. Ayrıca HPAuNPs’e ait 2θ açıları $38,1^\circ$, $44,2^\circ$, $64,7^\circ$ ve $77,6^\circ$ değerlerinde alınan piklerin; Au’nın sırasıyla (111), (200), (220) ve (311) kristal yapılarına ait kırınım piklerine karşılık gelmektedir (Şekil 78.b).

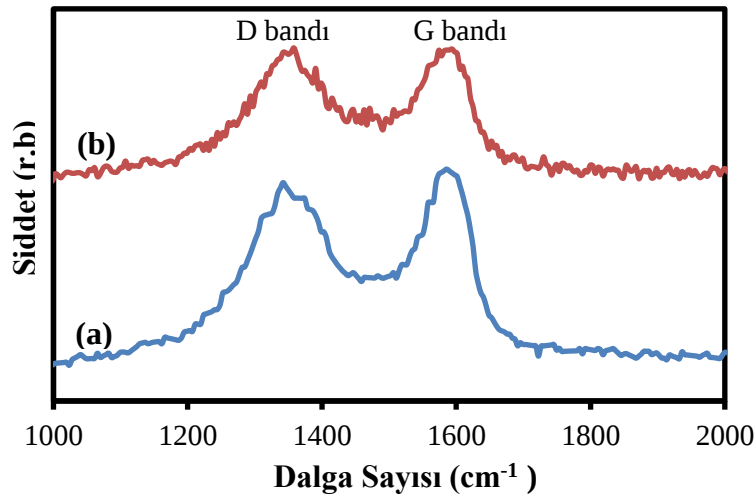


Şekil 78. (a) GO ve (b) HPAuNPs-225/GO’ya ait XRD spektrumu

GO tabakaları arasındaki mesafeyi belirlemek amacıyla Eşitlik 14’te verilen Bragg ($n\lambda=2d\sin\theta$) denkleminde yararlanılmış olup; GO tabakaları arasındaki mesafenin 0,87 nm, HPAuNPs-225/GO tabakaları arasındaki mesafenin ise 0,83 nm olduğu belirlenmiştir. RGO’ya

(0,41 nm) kıyasla belirlenen yüksek değerler GO yapısındaki karboksil, hidroksil ve epoksi gibi fonksiyonel grupların varlığına atfedilebilir (Barman and Nanda 2013). Ayrıca bu değerler SEM görüntüsünü de destekler niteliktedir.

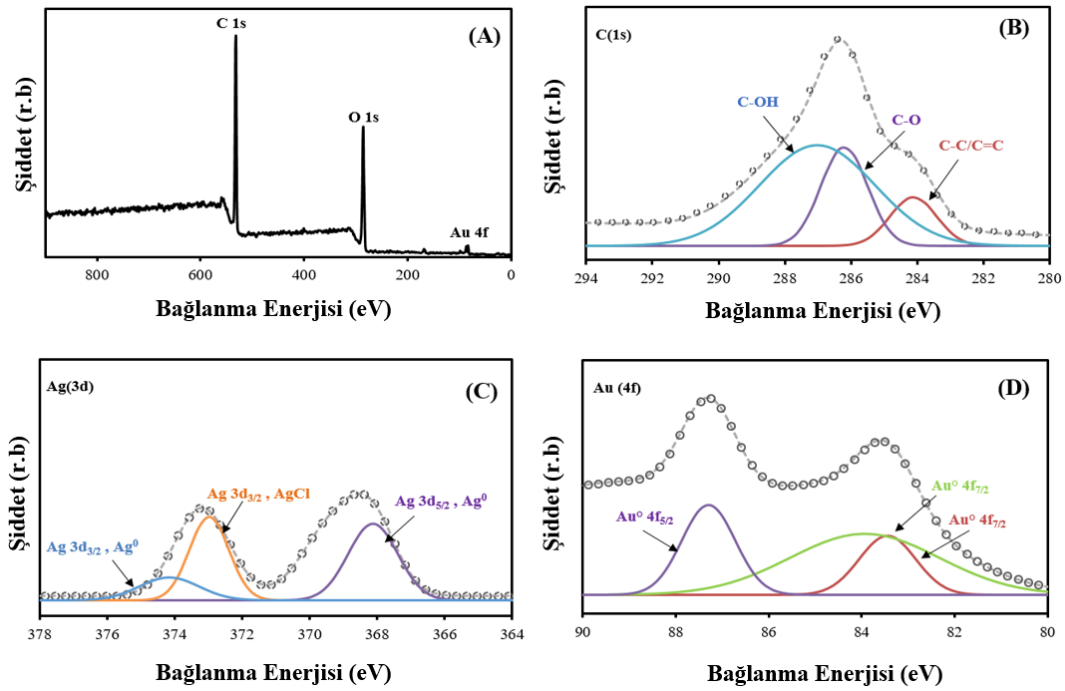
GO nanopartikülleri ve HPAuNPs-225/GO nanokompozitinin yapılarını aydınlatmak için bir diğer teknik olarak Raman spektroskopi tekniği kullanılmıştır. Şekil 79 GO ve HPAuNPs-225/GO nanokompozitin Raman spektrumunu göstermektedir. GO' ya ait Raman spektrumu incelendiğinde 1350 cm^{-1} (D bandı) ve 1593 cm^{-1} (G bandı) dalga sayısında iki şiddetli pik gözlenmiştir. HPAuNPs-225/GO nanokompozitinin Raman spektrumu incelendiğinde ise 1354 cm^{-1} (D bandı) ve 1597 cm^{-1} (G bandı) dalga sayısında pikler gözlenmektedir. Karbon esaslı materyallerin grafidizasyon derecesi ve kusur yoğunluğu D/G bantlarının şiddetleri oranlanarak belirlenebilir (Xie *et al.* 2012). GO nanopartiküllerine ait Raman spektrumundan I_D/I_G oranının yaklaşık 0,99 olduğu belirlendi. HPAuNPs-225/GO nanokompozitinde ise bu oran 1,01 olarak bulundu. GO ve AuNPs arasındaki etkileşimin bir sonucu olarak GO kafes yapısındaki kusurlar çok az miktarda artmakta olup; bu veriler, Hu *et al.* (2013)'nin çalışmaları ile uyum göstermektedir.



Şekil 79. (a) GO ve (b) HPAuNPs-225/GO nanokompozitlerine ait Raman spektrumları

HPAuNPs-225/GO nanokompozitinin yüzey kompozisyonunu belirlemek için XPS yöntemi kullanılmıştır. Şekil 80.A'da HPAuNPs-225/GO nanokompozitinin XPS geniş bölge spektrumu yer almaktadır. Spektrum incelendiğinde $286,86\text{ eV}$ 'da C (1s) ve $532,15\text{ eV}$ 'da O (1s)'e ait keskin pikler ile $87,7$ ve $84,4\text{ eV}$ 'da Au 4f piklerinin varlığı görülmektedir. C ve O atomlarının oranı (C/O) 1,72 olarak hesaplanmıştır. Bu oranın, litaretürdeki GO elektrotların XPS spektrumlarında belirlenen 1,81; 1,63 ve 2,77 değerlerindeki C/O oranları ile uyumlu olduğu gözlenmiştir (Al-Gaashani *et al.* 2019). HPAuNPs-225/GO nanokompozitinin C(1s) pikleri ayrıntılı olarak analiz edildiğinde 282 ile 290 eV arasında farklı bağlanma enerjilerinde

çeşitli fonksiyonel karbon gruplarını içeren pikler görülmektedir (Şekil 80.B). Bu pikler C-C/C=C, C-O ve C-OH fonksiyonel gruplara ait olup sırasıyla 284,2; 286,3; 286,7 eV bağlanma enerjilerinde gözlenmiştir. HPAuNPs'in sentezi sırasında kullanılan Ag'un, kompozit içerisindeki eser miktarının XPS analizinde Ag'un 3d çekirdek seviyelerinde yapılmıştır (Şekil 80.C). Spektrum incelendiğinde 368,4 ve 373,3 eV bağlanma enerjilerinde sırasıyla Ag 3d_{5/2} ve Ag 3d_{3/2} ana pikler görülmektedir. Bu piklerin detaylı analizlerinden 374,1 ve 368,1 eV'deki iki pikin metalik Ag⁰'e ait olduğu ve 373 eV bağlanma enerjisindeki pikin ise gümüş klorürün (AgCl) Ag⁺ iyonuna karşılık gelmektedir. Kompozitte bulunan HPAuNPs'in Au 4f çekirdek seviyelerinde yapılan XPS bölgesel analizlerinde 83,5 ve 87,3 eV bağlanma enerjilerinde sırasıyla Au 4f_{7/2} ve Au 4f_{5/2} spin-orbit yarılmasına ait iki ana pik gözlenmiştir (Şekil 80.D). Bu piklerin detaylı analizlerinde 87,2 ve 83,5 eV bağlanma enerjilerinde gözlenen pikler, Au 4f spin orbit yarılmasına ait, sırasıyla Au 4f_{5/2} ve 4f_{7/2} piklerine karşılık gelip metalik altını göstermektedir. Ayrıca 83,9 eV bağlanma enerjisinde gözlenen diğer pik ise PVP yüzey aktif molekülleri ile etkileşime giren yüzey altın atomlarını göstermektedir.

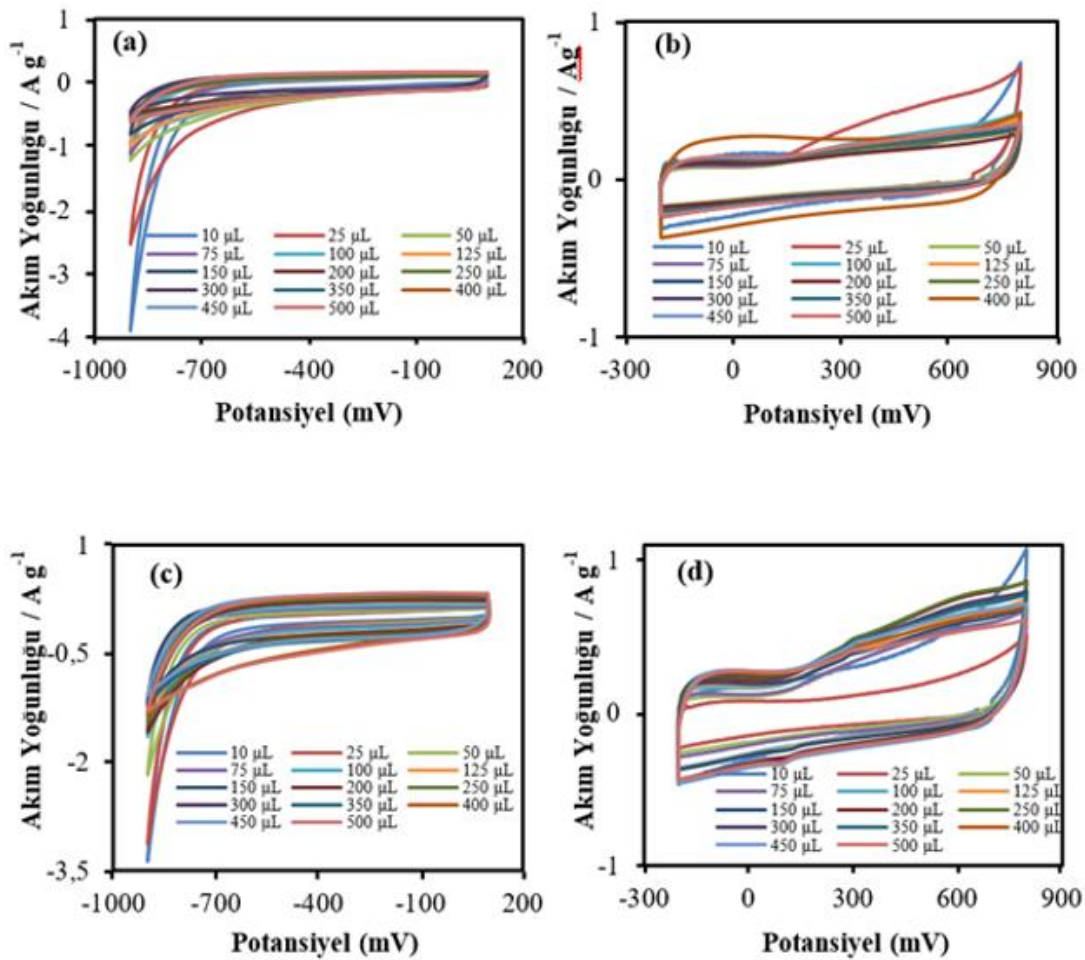


Şekil 80. HPAuNPs-225/GO nanokompozitine ait (A) geniş bölge (B) C (1s), (C) Ag 3d, (D) Au 4f piklerine ait ayrıntılı XPS spektrumu

GO/GC ve HPAuNPs-225/GO/GC elektrotların elektrokimyasal karakterizasyonları

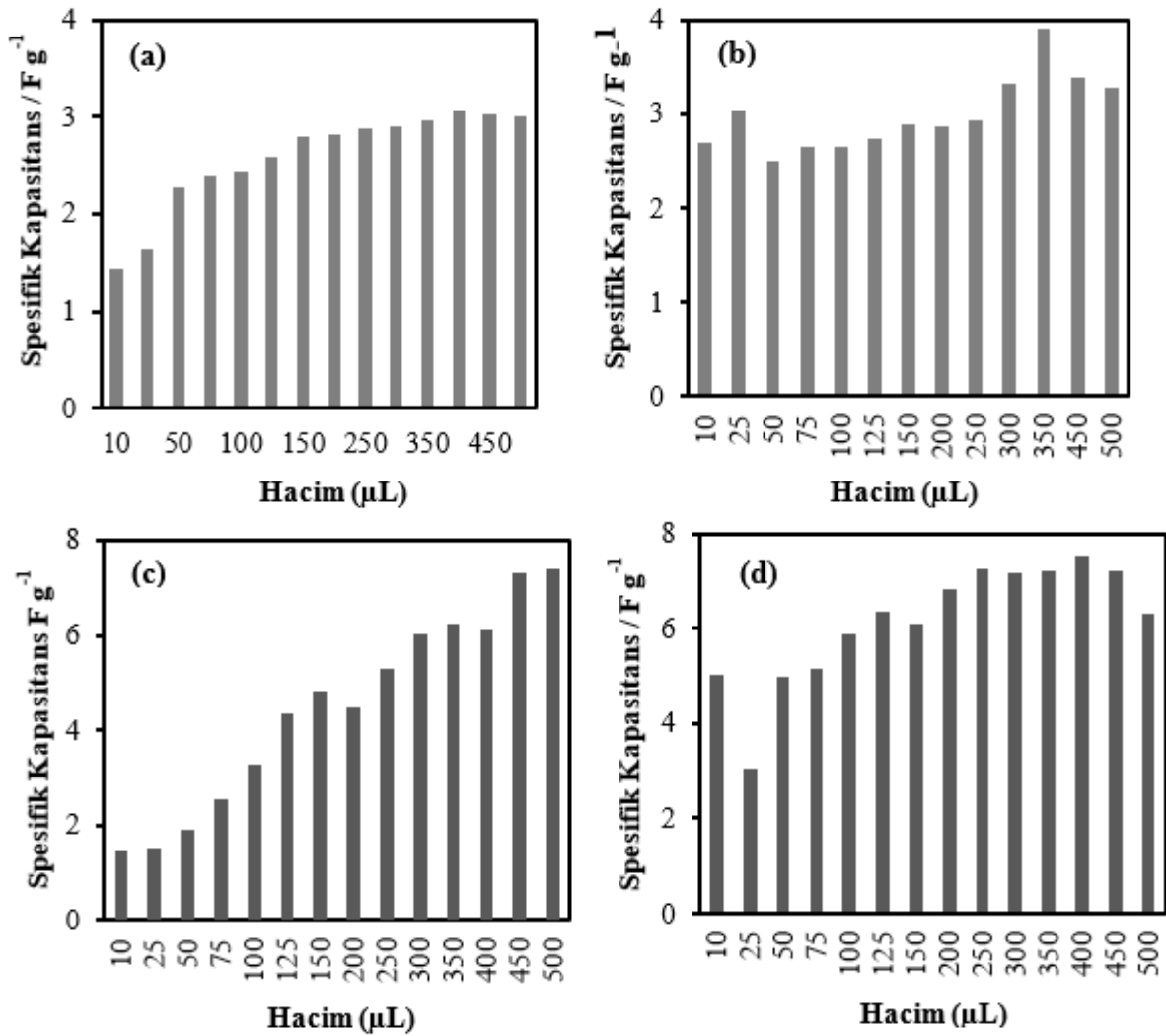
Spektroskopik karakterizasyonları yapılan GO ve HPAuNPs-225/GO nanokompozitinin hem anot hem de katot elektrot materyali olarak süperkapasitör uygulamalarında performanslarını belirlemek amacıyla önce üç elektrotlu sistem kullanılarak CV'leri alındı. Elektrotların katodik ve anodik performanslarını belirlemek için analizler (3,0 M) Ag/AgCl/KCl referans elektrota karşın sırasıyla 0,1 V ile -0,9 V ve -0,2 V ile 0,8 V potansiyel

aralığında gerçekleştirildi. Tüm çalışmalar 1 M Na₂SO₄ sulu çözeltisi içerisinde yapıldı. Elektrotlar GO ve HPAuNPs/GO nanokompozit süspansiyonlarının GC elektrot üzerine damlatılması ile hazırlandı. Farklı film kalınlıkları elde edilerek aktif maddenin kapasitif ve direnç özellikleri incelendi ve en iyi kapasitif performansı belirleyen optimum film kalınlığı belirlendi (Bahar and Ekinci 2020). Bunun için hazırlanan çözeltilerin farklı hacimleri GC elektrot üzerine damlatıldı ve elde edilen modifiye elektrotların 1 M Na₂SO₄ çözeltisi içerisinde ve 100 mV s⁻¹ tarama hızında CV'leri alındı. GO nanokompozitinin farklı hacimlerde GC elektrot üzerine damlatılmasıyla elde edilen GO/GC elektrot için kaydedilen voltamogramlar Şekil 81.(a,b)'de verilmiştir. Şekil 81.(c,d) ise HPAuNPs-225/GO/GC elektrot için aynı şartlar altında kaydedilen CV'leri göstermektedir. Şekillerde yer alan voltamogramlar incelendiğinde, hem negatif hem de pozitif şarj potansiyelleri için 50 µL üzerindeki hacimlerde dikdörtgen şekilli CV'lerin belirlendiği görülmektedir. Bu voltamogramlar, Xu ve arkadaşlarının GO ve RGO ile yaptıkları çalışmalarda elde edilen CV'ler ve Li ve arkadaşlarının yine GO ve RGO için elde ettikleri yarı dikdörtgen şeklindeki voltamogramlarla uyum sağlamakta olup ideal kapasitif davranışı yansıtmaktadır (Xu *et al.* 2011; Liu *et al.* 2014).

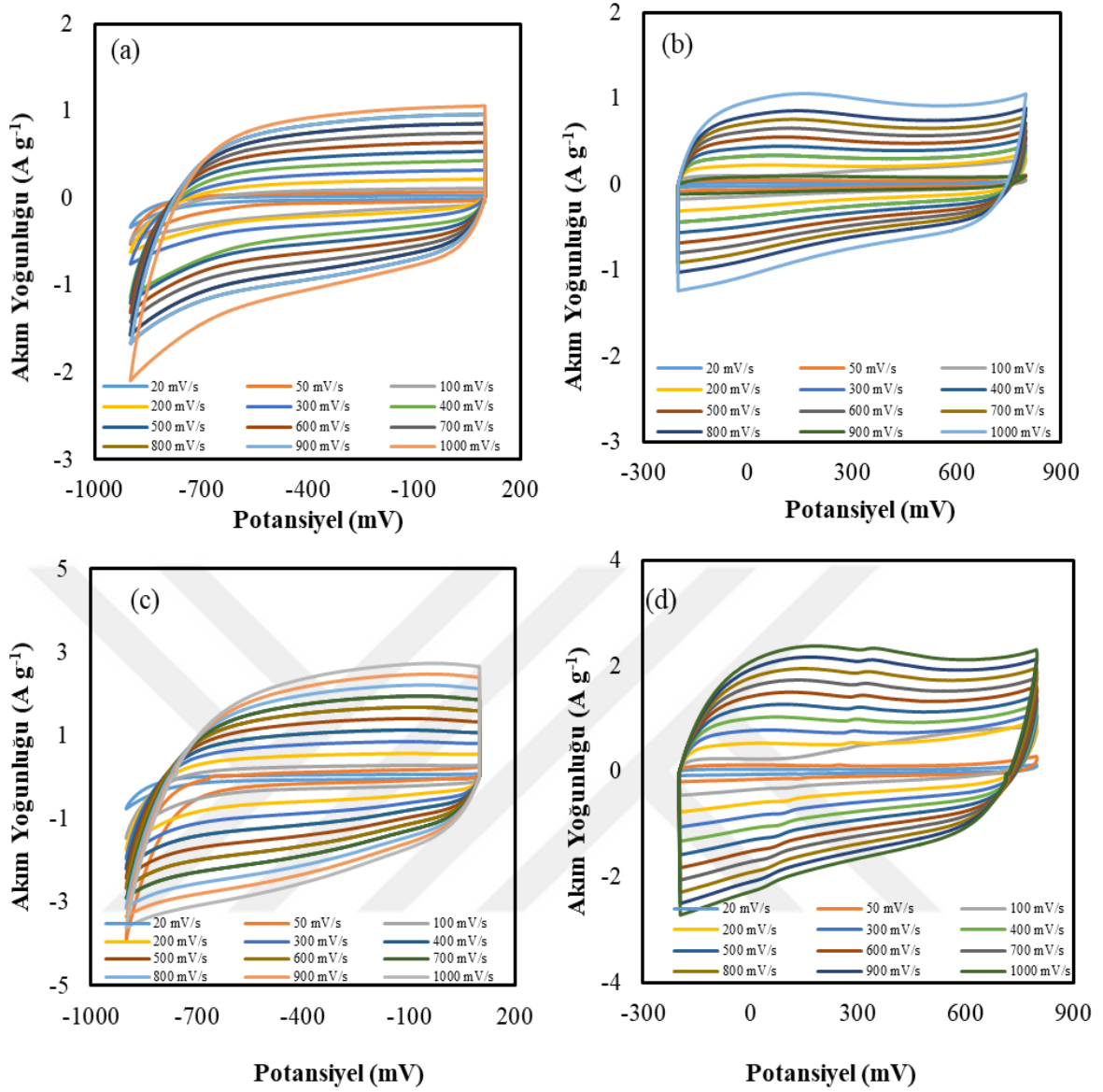


Şekil 81. GO/GC (a,b) ve HPAuNPs-225/GO/GC (c,d) elektrotlarının farklı damlatma hacimlerinde; -900 mV ile 100 mV negatif potansiyel aralığında (a,c) ve -200 mV ile 800 mV pozitif potansiyel aralığında (b,d) 100 mVs⁻¹ tarama hızında kaydedilen CV'leri

Elektrotların spesifik kapasitans değerlerini belirlemek için Eşitlik 16 kullanıldı. Hesaplamalardan GO/GC elektrot'un 50 μL 'nin üzerindeki damlatma hacimlerinde spesifik kapasitans değerinin katot için 2-3 F g^{-1} arasında küçük farklılıklarla hemen hemen aynı olduğu, anot için ise 2,5-4 F g^{-1} arasında yine birbirine yakın değerlerde olduğu gözlemlendi (Şekil 82.a,b). HPAuNPs-225/GO/GC elektrotunun katot denemelerinde, kapasitans değerlerinin 2,5-7 F g^{-1} arasında değiştiği, anot için ise 5-7,5 F g^{-1} arasında yer aldığı belirlenmiştir (Şekil 82.c,d). Bu verilerin, literatürlerde rapor edilen GO elektrotlarının kapasitansına ilişkin sonuçlarla (Xu *et al.* 2011; Hsieh *et al.* 2011) kıyaslandığında, çalışmamızda daha düşük kapasitans değerlerinin gözlenmesi; kapasitans çalışmalarının yürütüldüğü elemanlar ve koşullardaki farklılıklara (nanopartiküllerin sentezlenme yöntemi, elektrotların hazırlanma şekli, elektrokimyasal çalışmaların yürütüldüğü elektrolit türü vb) göre kapasitans değerlerinin değişmesine bağlanmaktadır.



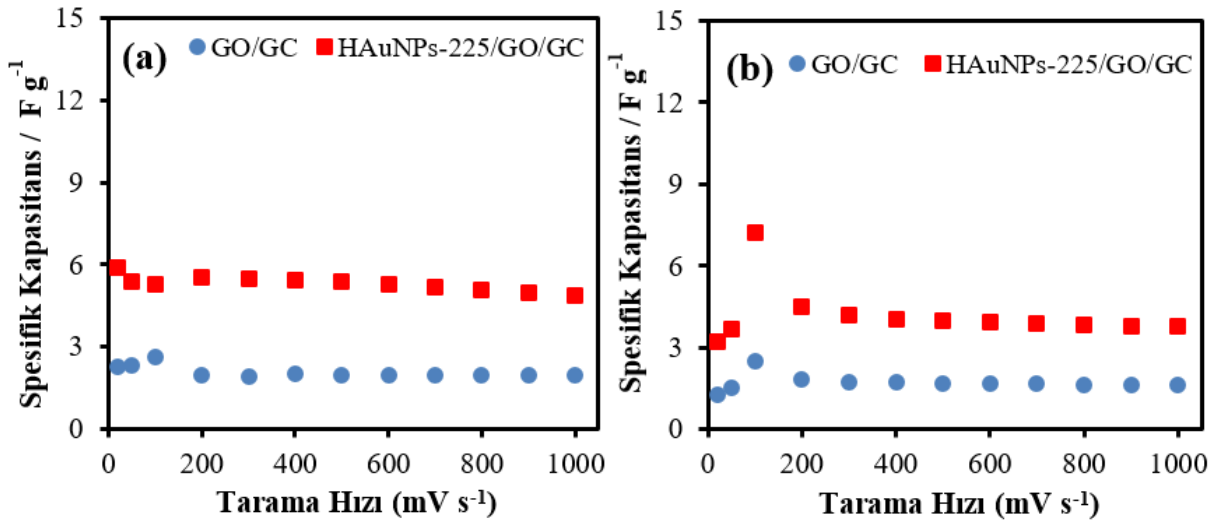
Şekil 82. GO/GC (a,b) HPAuNPs-225/GO/GC (c,d) elektrotlarının farklı damlatma hacimlerinde, katot (a,c) ve anot (b,d) aktif materyallerindeki spesifik kapasitans değişimleri



Şekil 83. (a,b) GO/GC ve (c,d) HPAuNPs-225/GO/GC elektrotlarının farklı tarama hızlarında 1 M Na₂SO₄ sulu çözeltisinde kaydedilen CV'leri

GO homojenize karışımın 250 µL sinin GC elektrot yüzeyine damlatılması ile GO/GC elektrotu, aynı hacimde HPAuNPs/GO homojenize karışımında GC elektrotu üzerine damlatılması ile HPAuNPs/GO/GC elektrotu hazırlandı. Şekil 83 (a,b) GO/GC elektrotunun, (c,b) ise HPAuNPs/GO/GC elektrotunun 20 ile 1000 mV/s arasında değişen çeşitli tarama hızlarında katodik ve anodik performansını göstermektedir. CV eğrilerinin dikdörtgen kenarlarındaki V/I eğimlerinden belirlenen ESR, akım toplayıcı ve elektrot arasındaki düşük temas direncinden kaynaklanır. Tarama hızının artması ile voltamogramlarda oluşan büyük iç direnç genellikle dar bir döngüye sebebiyet vererek bozuk CV davranışı ile sonuçlanır (Shaijumon *et al.* 2008).

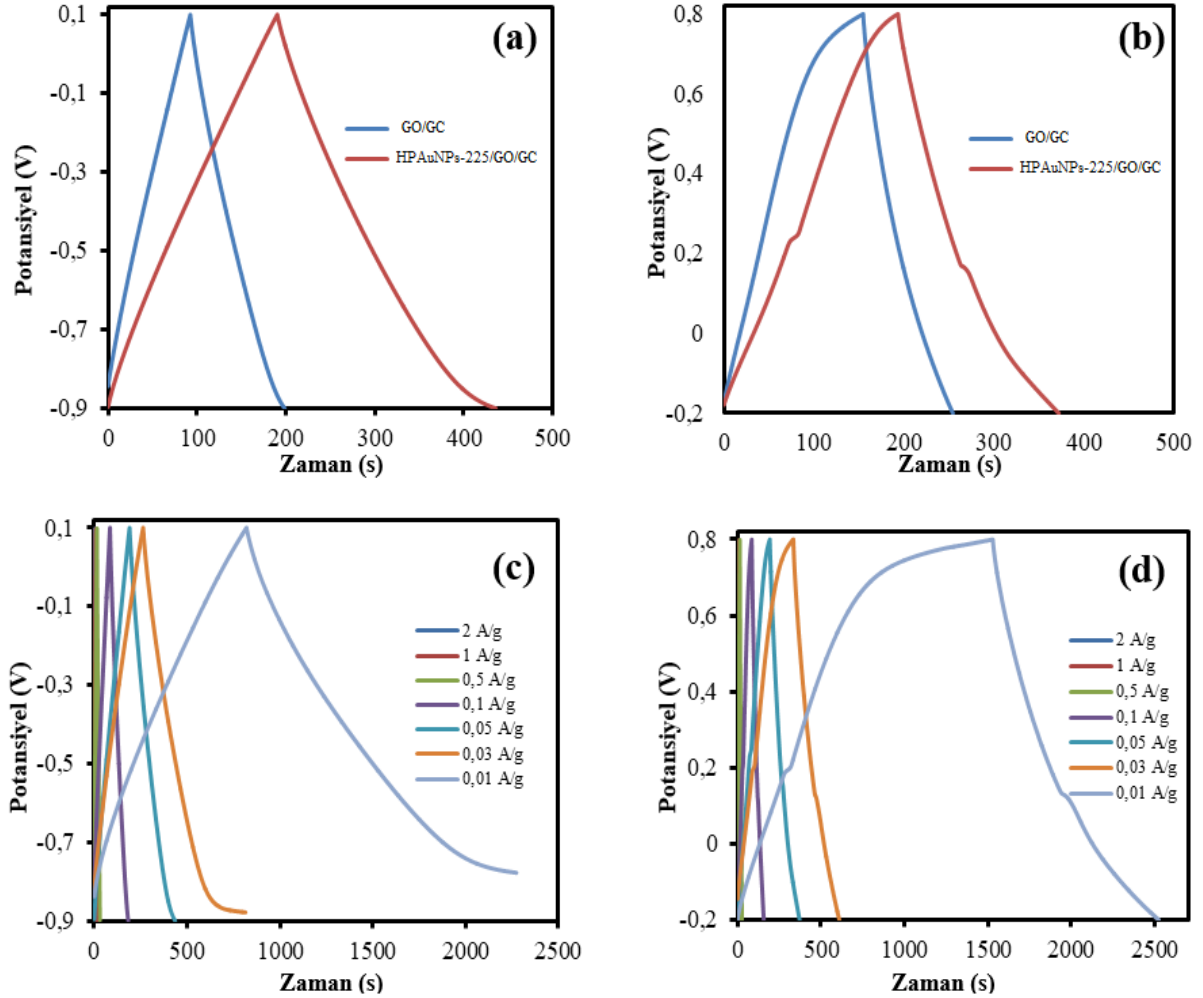
Farklı tarama hızlarında katodik ve anodik bölgeler için hesaplanan spesifik kapasitans değerleri sırasıyla Şekil 84.(a,b)'de verilmiştir. Artan tarama hızlarında bile spesifik kapasitans değerinin önemsenmeyecek kadar az değişmesi EC kapasitörler için hızlı yükleme kabiliyeti olduğu ve yüksek deşarj verimliliğine sahip olduğunu göstermektedir (Yoon *et al.* 2004).



Şekil 84. HPAuNPs-225/GO/GC ve GO/GC elektrotlarının farklı tarama hızlarında (a) katot ve (b) anot aktif materyallerinin spesifik kapasitans değişimleri

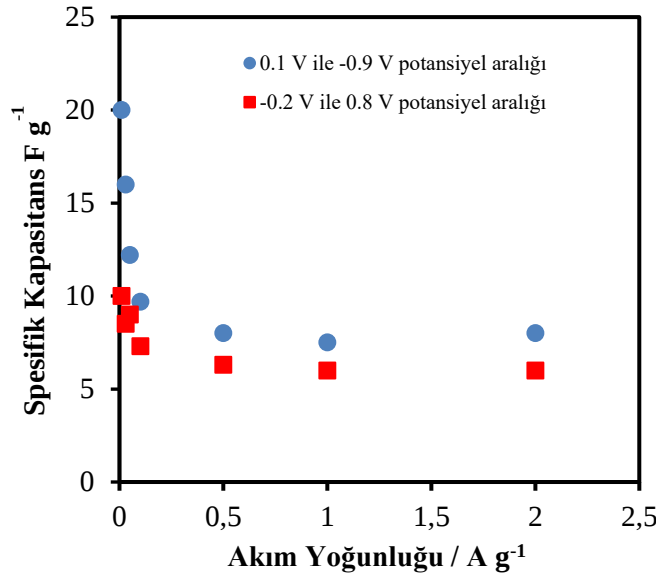
GO/GC ve HPAuNPs-225/GO/GC nanokompozit elektrotlarının katot ve anot aktif materyalleri olarak elektrokimyasal kapasitans davranışlarını incelediğimiz diğer yöntemler, GCD ve EIS çalışmalarıdır. Şekil 85(a,b), GO/GC ve HPAuNPs-225/GO/GC elektrotlarının Ag/AgCl/KCl (3.0 M) referans elektrotuna karşı ve 0,05 A g⁻¹ akım yoğunluğunda kaydedilen GCD eğrilerini göstermektedir. GCD eğrilerinden aynı akım yoğunluğunda HPAuNPs-225/GO/GC nanokompozit elektrotun GO/GC'ye kıyasla daha yüksek kapasitif performans sergilediği görülmektedir. Elektrotların katot bölgesi incelendiğinde GCD eğrisinin üçgen şekilli, sabit eğimli lineer yapıda olması; çift katmanlı kapasitör davranışının ve döngü kararlılığının göstergesidir (Gong *et al.* 2015). Bu akım yoğunluğunda GO/GC elektrotunun katot ve anot elektrot denemelerinde spesifik kapasitans değerleri sırasıyla 5,2 ve 5,0 F g⁻¹ olarak; HPAuNPs-225/GO/GC elektrotunun katot ve anot elektrot materyali olarak denenmesinde ise spesifik kapasitans değerleri sırasıyla 12,2 ve 9,0 F g⁻¹ olarak hesaplandı. Bu değerler, HPAuNPs-225/GO/GC nanokompozitindeki porlu boşluklu yapısının elektrotun yük depolama kapasitesini artırdığını göstermektedir. Şekil 85.(c,d) HPAuNPs-225/GO/GC elektrotunun 0,01; 0,03; 0,05; 0,1; 0,5; 1; 2 A g⁻¹ olmak üzere yedi farklı akım yoğunluğunda elde edilen şarj/deşarj eğrilerini göstermektedir. Bu eğrilerden akım yoğunluğunun artması ile şarj-deşarj döngüsünün azaldığını göstermektedir. Bunun sebebi; artan akım yoğunluğunda, elektrot yüzeyindeki iyonların, materyalden ayrılması için gerekli zamanı bulamaması olarak

açıklanabilir. Ayrıca düşük akım yoğunluğunda lineerlikte bir miktar sapma gözlenmiştir. Xu *et al.* (2011) yaptıkları çalışmada, gözlenen bu sapmayı, GO yapısında bulunan oksijenli fonksiyonel grupların özellikle de alkoksi ve epoksi gruplarının hızlı faradayik reaksiyonlarından kaynaklanması ile açıklamışlardır.



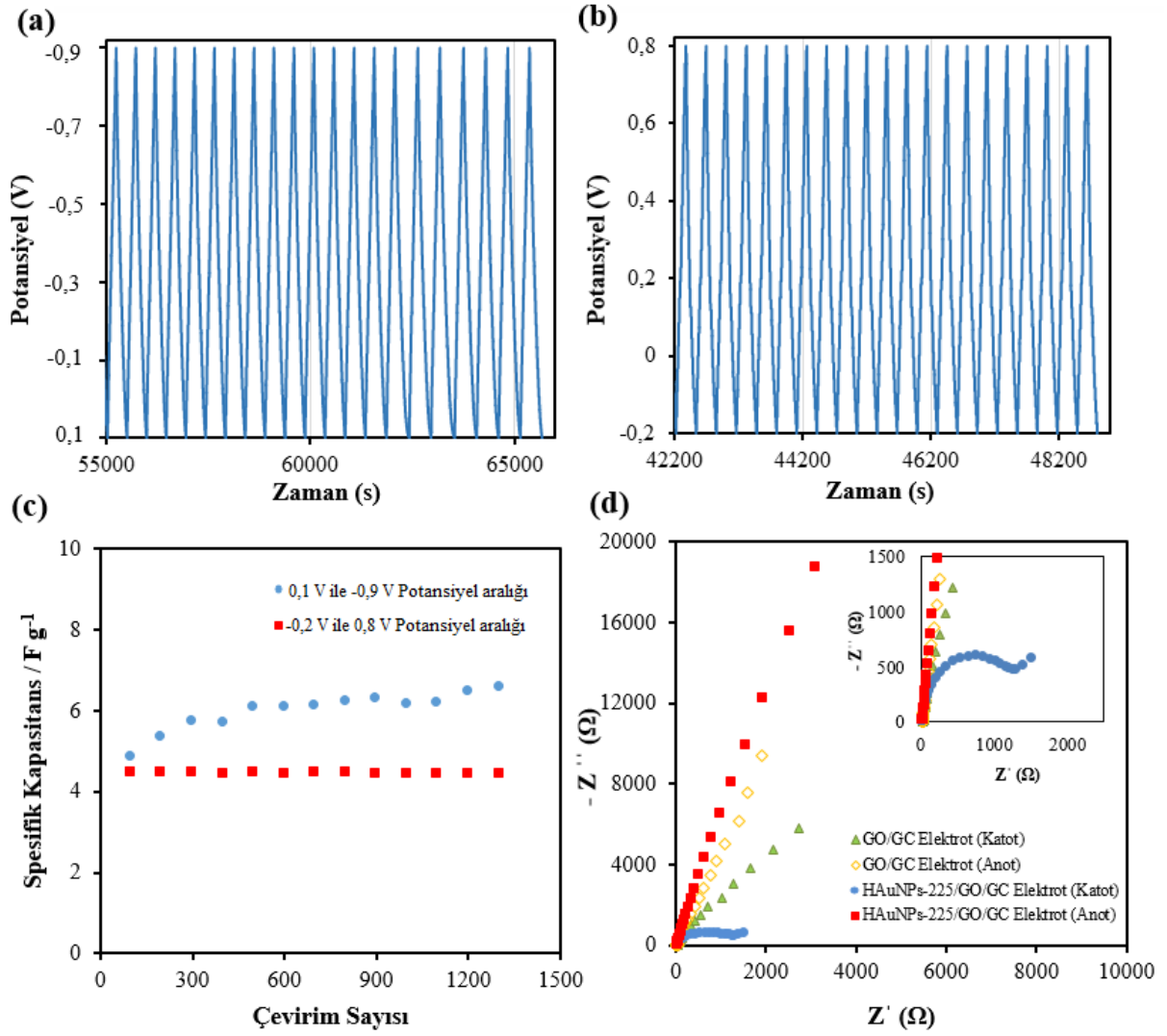
Şekil 85. GO/GC ve HPAuNPs-225/GO/GC elektrotlarının $0,05 \text{ A g}^{-1}$ akım yoğunluğundaki (a) katot ve (b) anot aktif materyallerindeki GCD eğrileri ile HPAuNPs-225/GO/GC elektrotunun farklı akım yoğunluklarında (c) katot ve (d) anot aktif materyallerindeki GCD eğrileri

HPAuNPs-225/GO/GC elektrotunun farklı akım yoğunluklarında ($0,01$; $0,03$; $0,05$; $0,1$; $0,5$; 1 ; 2 A g^{-1}) katodik ve anodik taramalar için ölçülen spesifik kapasitans değerleri Şekil 86'da yer almaktadır. Grafikten de görüldüğü gibi belirtilen akım yoğunluklarındaki spesifik kapasitans değeri $2,6\text{-}20 \text{ F g}^{-1}$ arasında değişmektedir. Akım yoğunluğunun artmasıyla spesifik kapasitansta düşüş gözlenmiştir. Bu düşüş literatürde de belirtildiği gibi yüksek tarama hızlarında, şarj-deşarj işlemi sırasında elektrot yüzeyi daha az kullanılmakta ve bunun sonucunda tam iyon difüzyonu gerçekleştiremeyerek daha düşük spesifik kapasitans değerleri elde edilmektedir (Gong *et al.* 2015).



Şekil 86. HPAuNPs-225/GO/GC elektrotunun farklı akım yoğunluğundaki spesifik kapasitans değişimi

HPAuNPs-225/GO/GC elektrotunun kararlılığını belirlemek amacıyla $0,05 \text{ A g}^{-1}$ akım yoğunluğunda uzun süreli GCD ölçümleri yapılmıştır. Ayrıca elektrot stabilitesi, dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak çevrim performansları ile de belirlendi. Çalışmalar $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ çözeltisi içerisinde ($3,0 \text{ M}$) Ag/AgCl/KCl referans elektrotuna karşı $0,1$ ve $-0,9 \text{ V}$ potansiyel aralığı ile $-0,2$ ile $0,8 \text{ V}$ potansiyel aralıklarında gerçekleştirildi. Şekil 87.(a,b) $0,05 \text{ A g}^{-1}$ akım yoğunluğunda HPAuNPs-225/GO/GC elektrotu'nun sırasıyla katot ve anot malzemesi olarak performansının belirlendiği GCD eğrilerini göstermektedir. GCD eğrileri incelendiğinde elektrotun katot ve anot malzemesi olarak iyi bir yük yayılımının ve mükemmel bir geri dönüşüm olduğu görülmektedir. Bu da HPAuNPs-225/GO/GC elektrotun hem katot hem de anot malzemesi olarak kullanımının verimli bir kapasitör oluşturmada etkili olacağını göstermektedir. Şekil 87.(c)'de ise HPAuNPs-225/GO/GC elektrotunun 1300 çevrim için alınan CV'sinden hesaplanan spesifik kapasitans değişimi yer almaktadır. HPAuNPs-225/GO/GC elektrotunun $0,1 \text{ V}$ ile $-0,9 \text{ V}$ potansiyel aralığındaki incelemelerde kapasitans değerinde azalma gözlenmemiş; her çevrimde çözelti iyonlarının GO tabakaları arasına nüfus etmesi sonucu kapasitans değerinde küçük bir miktar artış gözlenmiştir. Aynı incelemelerin $-0,2$ ile $0,8 \text{ V}$ potansiyel aralığında yapıldığı çalışmada 1300 çevrim sonucu ilk kapasitansın % 99'unu koruduğu gözlenmiştir. Xu *et al.* (2011)'nın, GO için 450 mA g^{-1} akım yoğunluğunda ve 5000 döngü sonunda GCD eğrisinden kapasitans davranışının sadece %7'sinin azaldığı ve GO elektrotun kapasitör uygulamalarında verimli bir elektrot olarak kullanılabileceğini belirttikleri literatür çalışması ile çalışmamızın uyumlu olduğu görülmektedir.



Şekil 87. HPAuNPs-225/GO/GC elektrotun; (a,b) $0,05 \text{ A g}^{-1}$ akım yoğunluğunda GCD eğrileri, (c) 100 mV s^{-1} tarama hızında kaydedilen CV'lerden belirlenen çevrim sayısı-spesifik kapasitans ilişkisi, (d) GO/GC ve HPAuNPs/GO/GC nanokompozit elektrotun $0,01 \text{ Hz}$ ile 10^6 Hz frekans aralığında kaydedilen Nyquist diyagramları. İç kısım yüksek frekans bölgesinin genişlemesini gösterir

GO/GC ve HPAuNPs-225/GO/GC elektrotların $0,01 \text{ Hz}$ ile 10^6 Hz frekans aralığında EIS ölçümlerine ait Nyquist grafiği Şekil 87.d'de yer almaktadır. Çalışmalar, $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ çözeltisi içerisinde Ag/AgCl/KCl ($3,0 \text{ M}$) elektrota karşı $0,1$ ile $-0,9 \text{ V}$ ve $-0,2$ ile $0,8 \text{ V}$ arasındaki potansiyel aralıklarında gerçekleştirildi. Düşük frekans aralığında GO/GC elektrotun katot ve anot olarak incelenen her iki bölgesinde, HPAuNPs-225/GO/GC elektrotun anot olarak çalışıldığı potansiyel aralıklarında gözlenen dikey çizgiler ideal çift katmanlı kapasitif davranışı göstermektedir. Bu durum elektrotun gözenekli yapısına elektrolit iyonlarının daha etkili difüzyonu ile açıklanabilmektedir (Shaijumon *et al.* 2008; Bahar and Ekinci 2020). Yüksek frekans bölgesinde; HPAuNPs-255/GO/GC elektrotun katot olarak çalışıldığı koşullar için yarım daire gözlenmiştir. Yarım daire, elektrot iletkenliği ve elektrot malzemelerinin yük

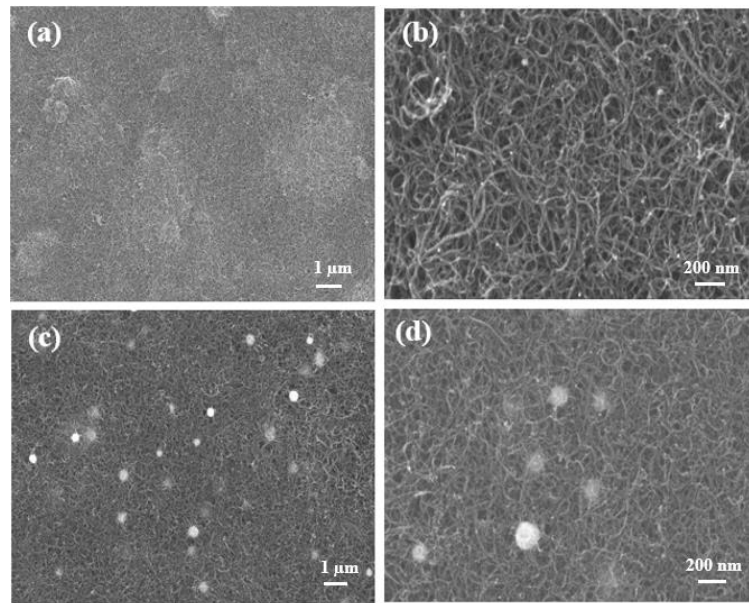
aktarma direncini göstermektedir. Bu verilerden elektrot direnci (R_u) 35Ω , yük transfer direnci (R_p) ise 1265Ω olarak hesaplanmıştır.

CNT-Ox ile HPAuNPs-225/CNT-Ox Sentezi ve Kapasitör Davranışlarının İncelenmesi

CNT'lerin büyük yüzey alanına sahip olması; bu yapılara elektrokimyasal kapasitörlerde kimyasal açıdan kararlı ve elektriksel iletkenliği yüksek elektrot malzemesi özelliği kazandırmaktadır (Hsieh *et al.* 2014). Çalışmamızın bu kısmında elektrot malzemesi olarak CNT'lerin performanslarının belirlenmesi amaçlandı. CNT'ler yapıları gereği birçok organik ve sulu çözeltide dispers olmazlar; bu nedenle CNT'lerin çözünürlüğünü artırmak amacıyla HNO_3 asit karışımı ile muamele ederek nanotüplerin yüzeyi modifiye edildi. CNTs-Ox ve HPAuNPs-225/CNT-Ox kompozitinin karakterizasyonları SEM, XRD, XPS ve Raman spektroskopisi teknikleri ile gerçekleştirildi. Karakterizasyonları yapılan CNT-Ox ve HPAuNPs-225/CNT-Ox materyallerinin GC elektrotlar üzerindeki kapasitör davranışları, CV, GCD ve EIS teknikleri kullanılarak incelendi.

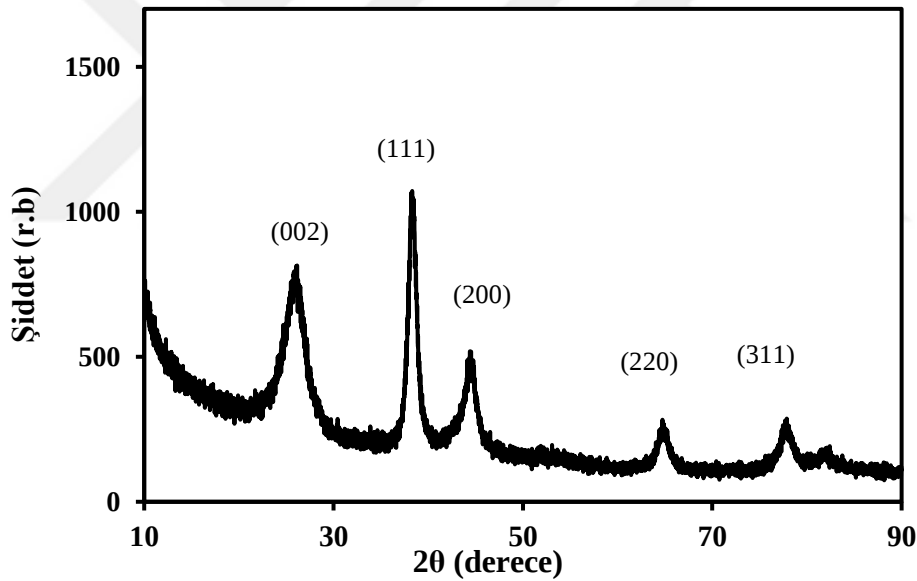
CNT-Ox ve HPAuNPs-225/CNT-Ox nanokompozitinin morfolojik ve yapısal karakterizasyonları

CNT-Ox ve HPAuNPs-225/CNT-Ox elektrotların yüzey karakterizasyonu için SEM tekniği kullanıldı. Şekil 88.(a,b), CNT-Ox nanokompozitine ait yapıların; Şekil 88.(c,d)'de ise HPAuNPs-225/CNT-Ox nanokompozitine ait yapıların SEM görüntüleri sunulmuştur. Tüm SEM görüntülerinden, CNT'ün rastgele dolaşmış çapraz bağlı fibrillerden oluşan yapısı net bir şekilde görülmektedir. Ayrıca Şekil 88.(c,d)'deki SEM görüntüsü incelendiğinde HPAuNPs-225/CNT-Ox yapısında yer alan HPAuNPs'in homojen bir dağılım sergilediği görülmektedir.



Şekil 88. (a,b) CNT-Ox nanopartiküllerin, (c,d) HPAuNPs-225/CNT-Ox nanokompozitinin SEM görüntüsü

CNT kristal olmayan bir malzeme olarak kabul edilmesine rağmen, CNT'lerde bulunan karbon atomları ışığı farklı şekilde dağıtan 3D optik kırıcılar gibi davranır (Oddershede *et al.* 2007). Kırınan açılardan, kırınım demetlerinin konum ve yoğunluğundan CNT'teki grafen tabakalarının hizalanması hakkında bilgi edinilebilir (Das *et al.* 2015). HPAuNPs-225/CNT-Ox kristal yapısını aydınlatmada, geniş-açı X-ışını difraksiyon (XRD) spektrumu tekniği ile yapılan analize ait spektrum Şekil 89'da verilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde 2θ açısı 26.1° olan (002) kristal yapısına ait karakteristik CNT kırınım piki (Salam *et al.* 2010) gözlenmektedir. CNT'ün kırınım piki grafit ile yaklaşık aynı açılara denk gelmektedir; ancak, CNT'ün kıvrımlı ve silindirik yapısı nedeniyle 2D yapılı grafitik atomlarından dipol momenti farklı olabilmektedir. Bu da CNT ve grafitin karakterizasyonundaki farklılıklarda etkili olabilmektedir. CNT'de gözlenen kırınım piki grafitten farklı olarak daha düşük yoğunlukta ve genişlemiş olarak gözlenir. Spektrumda $38,2^\circ$; $44,1^\circ$; $64,4^\circ$; $77,3^\circ$ 2θ açısında gözlenen diğer pikler ise sırasıyla altın partiküllerin (111), (200), (220) ve (311) kristal yapılarını ifade etmektedir (JCPDS: 04-0784, Topcu *et al.* 2019).

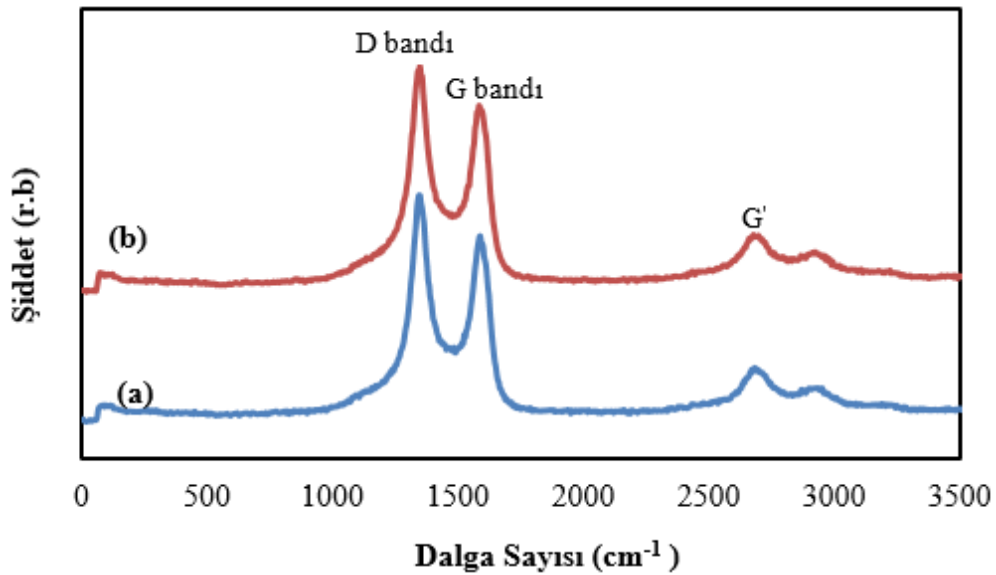


Şekil 89. HPAuNPs-225/CNT-Ox XRD nanokompozitinin spektrumu

CNT-Ox tabakaları arasındaki mesafeyi ve düzenlenme boyutunu belirlemek amacıyla Eşitlik 14'ün kullanılması ile CNT-Ox tabakaları arasındaki mesafe yaklaşık 0,33 nm olarak hesaplandı.

Raman spektroskopisi, karbonun kristal yapısının düzeni, elektronik ve yapısal özellikleri hakkında yararlı bilgiler vererek; karbon esaslı materyalleri karakterize etmede kullanılan güçlü bir spektroskopik tekniktir (Xie *et al.* 2012). Şekil 90, CNT-Ox ve HPAuNPs-225/CNT-Ox nanokompozitinin Raman spektrumunu göstermektedir. Her iki spektrum da incelendiğinde iki baskın pikin olduğu görülmektedir. 1350 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen

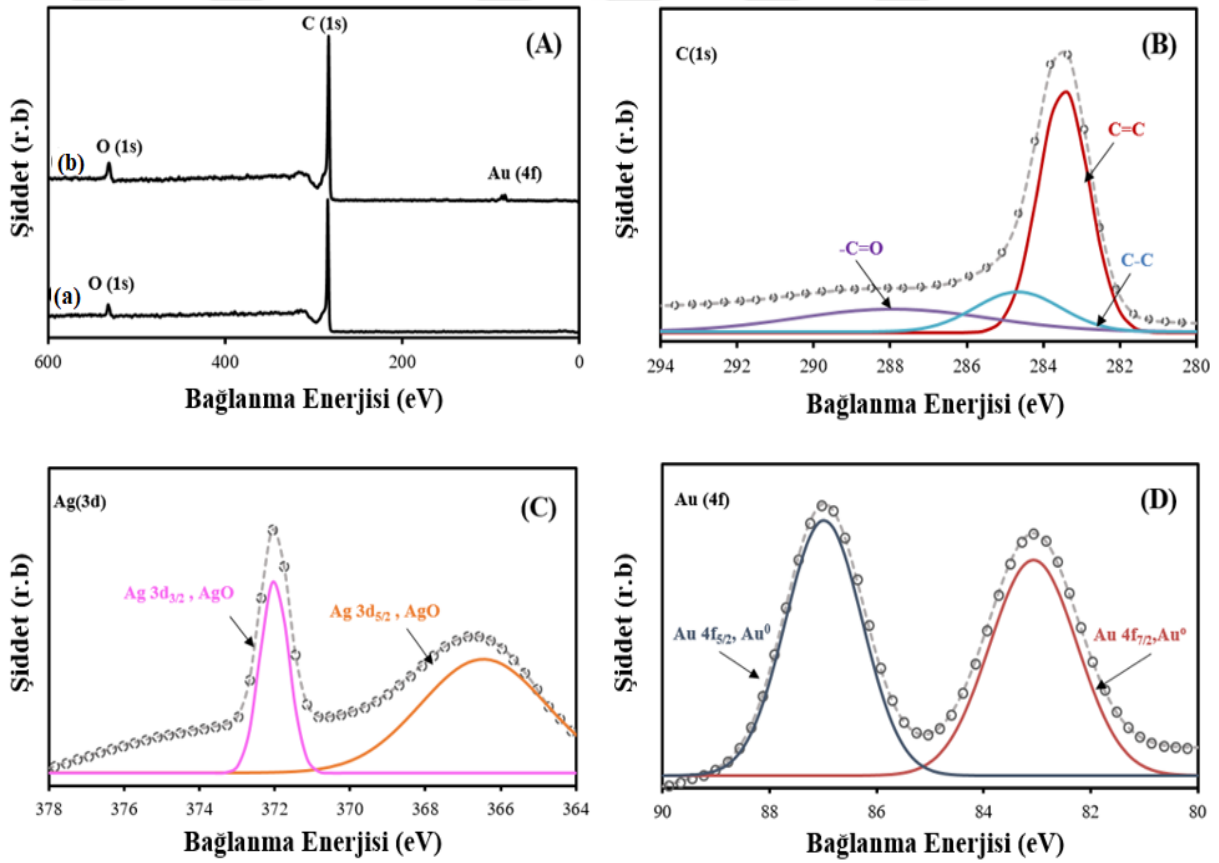
pik, grafen kenarlarıyla ilişkili melezleştirilmiş titreşim modundan kaynaklanan ve grafen yapısındaki düzensizliğin varlığını gösteren D bandına ait olup, bu bant genellikle bozukluk bandı veya kusur bandı olarak adlandırılır ve G bandına göre yoğunluğu genellikle nanotüpler ile kalitenin bir ölçüsü olarak kullanılır. 1586 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen pik ise, grafit katmanlarının karakteristik bir özelliği olan ve karbon atomlarının teğetsel titreşimine karşılık gelen G bandının oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca, spektrumda ikinci dereceden D bandının overtonu olarak ifade edilen G' bantlarına ait 2700 cm^{-1} deki pikler de açıkça görülmektedir. D ve G bantlarının şiddet oranları (I_D/I_G), CNT-Ox örneğindeki yapısal kusurlar ve sp^3 hibridize karbon atomlarının miktarı ile ilişkili olup; yan duvarın fonksiyonellik derecesi hakkında bilgi verir (Melvin *et al.* 2014). CNT-Ox ve HPAuNPs-225/CNT-Ox için I_D/I_G oranları sırasıyla 1,06 ve 1,04 olarak bulunmuştur. Bu oranlar; CNT-Ox ile kompoziti oluşturan HPAuNPs'in CNT-Ox yapısındaki fonksiyonel grupların indirgenmesi sonucu boşlukları doldurması (Dağcı and Alanyalıoğlu 2016) ile kusurları bir miktar azalttığını göstermektedir.



Şekil 90. (a) CNT-Ox , (b) HPAuNPs-225/CNT-Ox nanokompozitlerinin Raman spektrumu

CNT-Ox ve HPAuNPs-225/CNT-Ox nanokompozitlerin elementel bileşimi ve fonksiyonel gruplarını belirlemek için XPS spektrumu alındı. Bu nanokompozitlerin geniş bölge XPS spektrumlarının yer aldığı Şekil 91.A incelendiğinde yapıda baskın olarak C(1s) piki görülmektedir. CNT-Ox için C(1s) pikinin 284,1 eV’da HPAuNPs-225/CNT-Ox için ise 283,3 eV bağlanma enerjisinde gözlenmiştir. 532 eV bağlanma enerjisinde gözlenen O(1s) piki ise CNT-Ox yüzeyinin modifikasyonu sonucu, CNT yüzeyindeki oksijenli fonksiyonel grupları ifade etmektedir. HPAuNPs-225/CNT-Ox için elde edilen geniş bölge XPS spektrumdan nanokompozit içerisinde C(1s) ve O(1s) piklerine ilaveten Au’nın varlığı da görülmektedir. HPAuNPs-225/CNT-Ox nanokompozitinin C(1s) pikinin bölgesel analizinde 283,8 eV

bağlanma enerjisinde ana pik gözlenmiştir. Bu pikin detaylı analizinde ise C-C (283,3 eV), C=C (284,7 eV) ve -C=O (288 eV) fonksiyonel gruplara ait pikler gözlenmiştir (Şekil 91.B). HPAuNPs'in sentezi sırasında kullanılan Ag'ün ise kompozit içerisinde varlığını tespit etmek için yapılan XPS analizi Ag'nin 3d çekirdek seviyelerinde yapılmıştır (Şekil 91.C). Spektrumdan 366,6 ve 372,1 eV bağlanma enerjilerinde iki ana pik gözlenmiştir. Bu piklerin detaylı analizinde aynı bağlanma enerjilerinde, gümüş oksidin (Ag_2O) Ag^+ iyonuna karşılık gelen pikler gözlenmiştir. HPAuNP/CNT-OX nanokompozitinin geniş bölge spektrumunda varlığı tespit edilen Au'nun bölgesel analizinde ise 83,1 ve 87,0 eV bağlanma enerjilerinde sırasıyla Au $4f_{7/2}$ ve Au $4f_{5/2}$ spin-orbit yarılmalarına ait iki ana pik gözlenmiştir (Şekil 91.D). Bu piklerin detaylı analizlerinde, 83,1 ve 87,0 eV bağlanma enerjilerinde gözlenen pikler Au 4f spin orbit yarılmalarına ait sırasıyla Au $4f_{7/2}$ ve $4f_{5/2}$ piklerine karşılık gelip metalik altını göstermektedir.



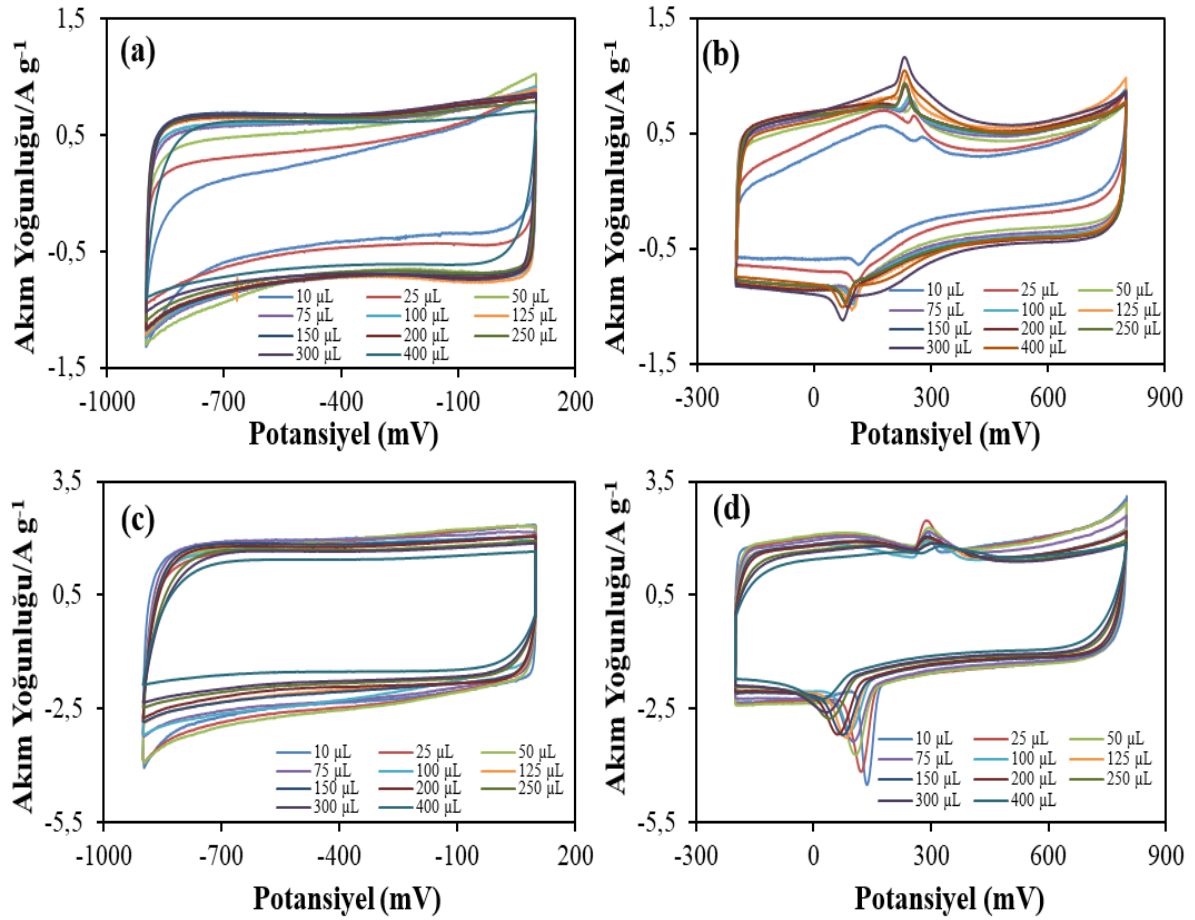
Şekil 91. (a) CNT-Ox ve (b) HPAuNPs-225/CNT-Ox nanokompozitlerine ait (A) geniş bölge XPS spektrumu. HPAuNPs-225/CNT-Ox nanokompozitinin (B) C(1s), (C) Ag(3d), (D) Au(4f) piklerine ait ayrıntılı XPS spektrumu

HPAuNPs-225/CNT-Ox Nanokompozitinin Elektrokimyasal Karakterizasyonu

CNT-Ox ve HPAuNPs-225/CNT-Ox nanokompozitinin hem anot hem de katot elektrot materyali olarak süperkapasitör uygulamalarında performanslarını belirlemek amacıyla öncelikle CNT-Ox/GC ve HPAuNPs-225/CNT-Ox/GC elektrotları hazırlandı. CNT-Ox/GC

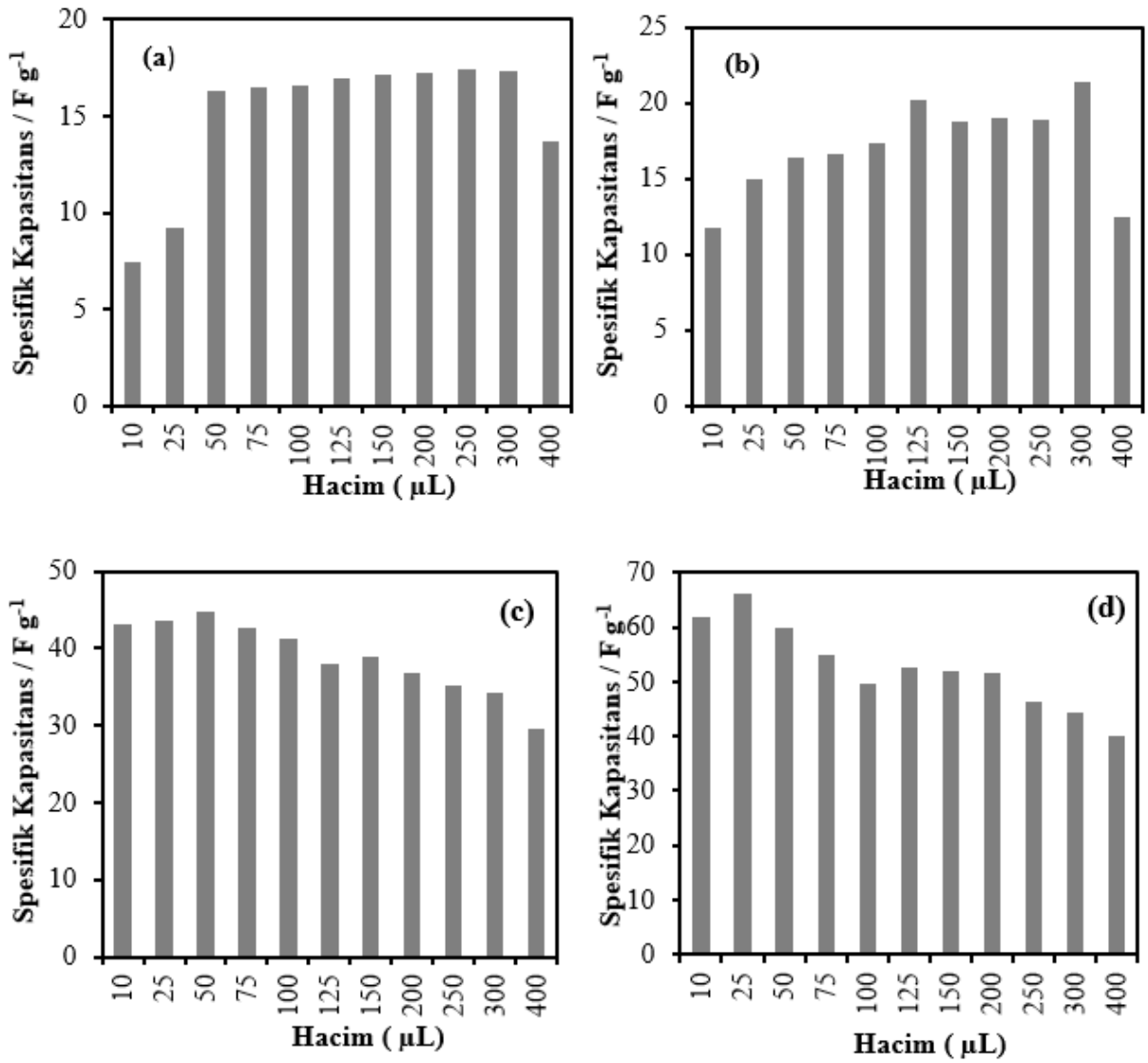
elektrotları; 3mg mL⁻¹ konsantrasyonda CNT-Ox nanopartiküllerinin etil alkol içerisinde çözülerek 1 saat sonikatörde homojenize edildikten sonra GCE elektrot üzerine farklı hacimlerde damlatılmasıyla elde edildi. HPAuNPs-225/CNT-Ox/GC elektrotları ise aynı çözeltiye, 1 mg/ml etilalkol çözeltisi içerisindeki HPAuNPs-225'in eklenip, 1 saat sonikatörde homojenize edilen süspansiyondan farklı hacimlerde GCE elektrot üzerine damlatılması ile hazırlandı. Damlatma hacimlerinin değiştirilmesi ile farklı film kalınlıklarında elektrotlar oluşturuldu. Bu elektrotların kapasitif ve direnç özellikleri üç elektrotlu sistem kullanılarak CV tekniği ile belirlendi. Elektrotların katodik ve anodik performanslarını belirlemek için analizler sırasıyla 0,1 V ile -0,9 V potansiyel aralığında ve -0,2 V ile 0,8 V potansiyel aralığında gerçekleştirildi. Çalışmalar Ag/AgCl/KCl (3,0 M) referans elektrota karşın, 1 M Na₂SO₄ sulu çözeltisi içerisinde 100 mV s⁻¹ tarama hızında yapıldı. CNT-Ox/GC elektrotları için CV'ler Şekil 92(a,b)'de verilmiştir. Şekil 92(c,d) ise HPAuNPs-225/CNT-Ox/GC elektrotlarının aynı işleme tabi tutulması ile elde edilmiştir. Şekillerde yer alan voltamogramlar incelendiğinde, 0,1 V ile -0,9 V potansiyel aralığında negatif şarj potansiyeli için 10 µL üzerindeki hacimlerde dikdörtgen yapının daha etkili olduğu görülmektedir. Bu da her iki yapının da negatif elektrot olarak iyi bir EDLC kapasitans özellik taşıdığını gösterir. Shaijumon ve arkadaşlarının CNT ve CNT-Au hibrit elektrotlarının kapasitif performanslarını araştırdıkları çalışmada 0,3 V ile -0,5 V potansiyel aralığında elde ettikleri CV ve Cui ve arkadaşlarının Grafen ve grafen/CNT hibrit elektrotlarının anot ve katot olarak kıyasladıkları çalışmada 0 ile -0,8 V potansiyel aralıklarından elde edilen CV'lerle oldukça uyum içerisinde olduğu görülmektedir (Shaijumon *et al.* 2008; Cui *et al.* 2015). Şekil 92(b,d)'de sırasıyla CNT-Ox/GC ve HPAuNPs-225/CNT-Ox/GC elektrotlarının -0,2 ile 0,8 V potansiyel aralığındaki kapasitif performansını gösteren CV'leri incelendiğinde; EDLC kapasitörlere özgü simetrik ya da yarı simetrik dikdörtgen yapı gözlenemedi. Her iki elektrot için pozitif şarj potansiyelinde kaydedilen bu voltamogramlarda, redoks reaksiyonunu ifade eden küçük anodik ve katodik piklerin varlığı, bu bölgede psödokapasitör davranış sergilendiğini göstermektedir. Cui *et al.* (2015), Grafen ve grafen/CNT hibrit elektrotlarının anot ve katot olarak kıyasladıkları çalışmada 0 ile 0,8 V potansiyel aralığında elde ettikleri voltamogramda, EDLC ve psödokapasitif performanslar belirlemişlerdir. Araştırmacılar; nötral elektrotlarda da bu tarz redoks reaksiyonların gözlenebildiğini ve karbon materyallerindeki hidroksil ve karboksil gibi oksijen içeren fonksiyonel grupların, bu reaksiyonların kaynağı olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca Manea'nın 2014 yılında rapor ettiği bir diğer literatür çalışmasında, -0,4 V ile 1,2 V potansiyel aralığında 0,1 M Na₂SO₄ çözeltisi içerisinde 50 mV s⁻¹ tarama hızında CNT için CV verilerinde gözlenen anodik ve katodik piklerin, bu çalışmada aynı yöntem ve koşullarda kaydedilen voltamogramların uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir. Bu çalışmada gözlenen anodik ve

katodik piklerin kaynağını, CNT'nin yüzey modifikasyonu için yapılan işlemin ve yapıya eklenen HPAuNPs'lerin redoks reaksiyonları oluşturmaktadır.



Şekil 92. (a,b) CNT-Ox/GC elektrotunun, (c,b) HPAuNPs-225/CNT-Ox/GC elektrotunun farklı damlatma hacimlerdeki; -900 mV ile 100 mV negatif potansiyel aralığında (a,c) ve -200 mV ile 800 mV pozitif potansiyel aralığında (b,d) 100 mV s^{-1} tarama hızında kaydedilen CV verileri

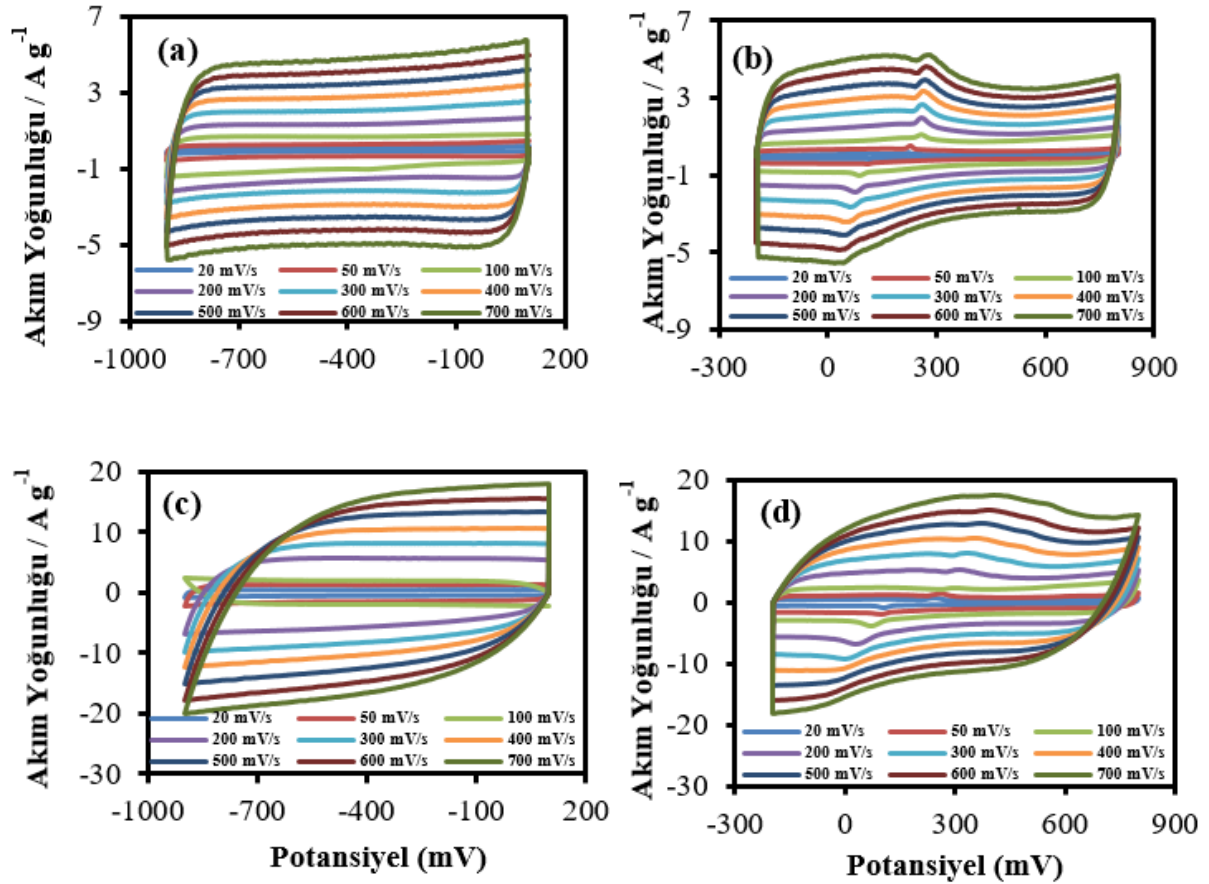
Farklı damlatma hacimlerinde elektrotların film kalınlıklarının değiştirilmesi ile spesifik kapasitadaki değişimleri gösteren grafikler Şekil 93'te yer almaktadır. Farklı film kalınlığındaki CNT-Ox/GC elektrotlarının negatif şarj potansiyelinde hesaplanan spesifik kapasitans değerleri $7,4\text{-}7,2 \text{ F g}^{-1}$ arasında hesaplanmıştır. Pozitif şarj potansiyelinde ise bu değerler $12,5\text{-}21,4 \text{ F g}^{-1}$ arasında değişim göstermiştir (Şekil 93.a,b). HPAuNPs-225/CNT-Ox/GC elektrotları için aynı koşullarda çalışılarak elde edilen değerler, negatif şarj potansiyelinde $29,5\text{-}44,7 \text{ F g}^{-1}$; pozitif şarj potansiyelinde ise $40,3 \text{ F g}^{-1}$ ile $66,3 \text{ F g}^{-1}$ arasında yer almıştır (Şekil 93.c,d).



Şekil 93. Farklı hacimlerde CNT-Ox/GC (a,b) ve HPAuNPs-225/CNT-Ox/GC (c,d) elektrotlarının farklı damlatma hacimlerindeki, hacim spesifik kapasitans değişimleri, aktif maddelerin (a,c) katot ve (b,d) anot olarak test edildiği bölgeler

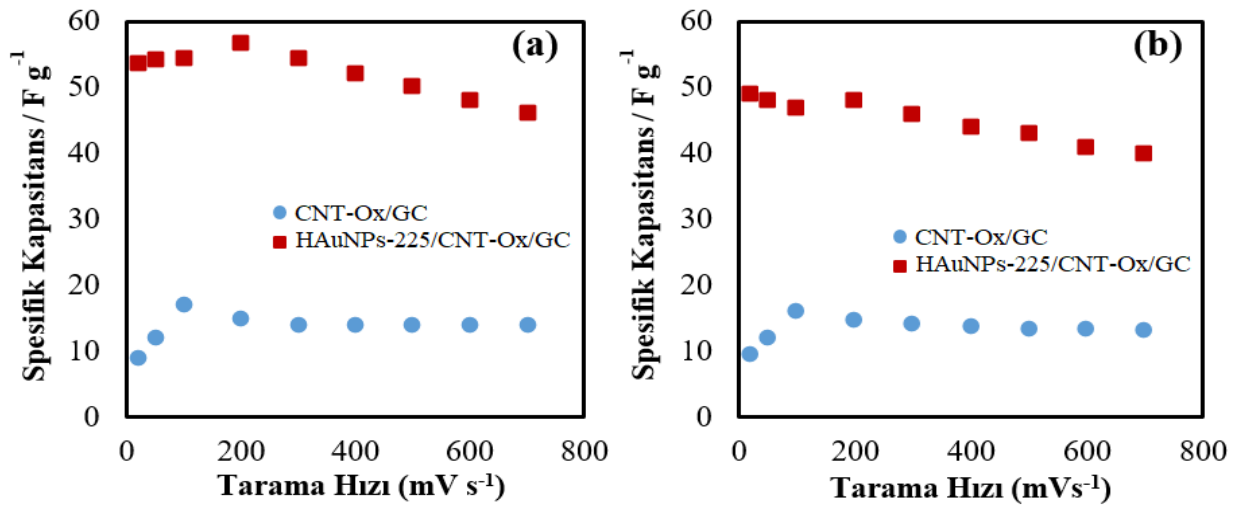
Şekil 94.(a,b) 250 μL 'lık damlatma hacminde CNT-Ox/GC elektrotunun, Şekil 94.(c,d) ise HPAuNPs-225/CNT-Ox/GC elektrotunun; 20 ile 1000 mV/s arasında değişen çeşitli tarama hızlarında katodik ve anodik performanslarını göstermektedir. CNT-Ox/GC elektrodunun 0,1 V ile -0,9 V potansiyel aralığında farklı tarama hızlarında ideal EDLC kapasitör davranışının bir özelliği olan dikdörtgen şekilli voltamogramlar gözlenmiştir. Bu voltamogramlar, Chaudhari *et al.* (2016)'nın bulguları ile uyum içerisindedir. -0,2 V ile 0,8 V potansiyel aralığında düşük ve yüksek tarama hızlarının hepsinde psödokapasitör davranışı ifade eden küçük anodik ve katodik piklerin varlığı açıkça görülmektedir. HPAuNPs-225/CNT-Ox/GC elektrotunun negatif şarj potansiyelinde kaydedilen voltamogramlarında düşük tarama hızlarında dikdörtgen şekilli ideal kapasitör davranışı sergilediği; pozitif şarj potansiyellerinde EDLC ve psödokapasitör davranışı sergilediği gözlenmiştir. Ayrıca her iki bölgede de tarama hızının artması iç direnci artırarak daha dar bir döngüde voltamogramlar

sergilenmesine sebep olmuştur. Benzer bulgular, Shaijumon *et al.* (2008) tarafından da bildirilmektedir. Elektrotların katot olarak EDLC özelliği göstermesi anot olarak ise psedokapasitör davranış sergilemesi bu elektrot malzemesinin performansını artırmıştır.



Şekil 94. CNT-Ox/GC (a,b), HPAuNPs-225/CNT-Ox/GC elektrot'un farklı tarama hızlarında 1 M Na₂SO₄ sulu çözeltisinde kaydedilen CV'leri

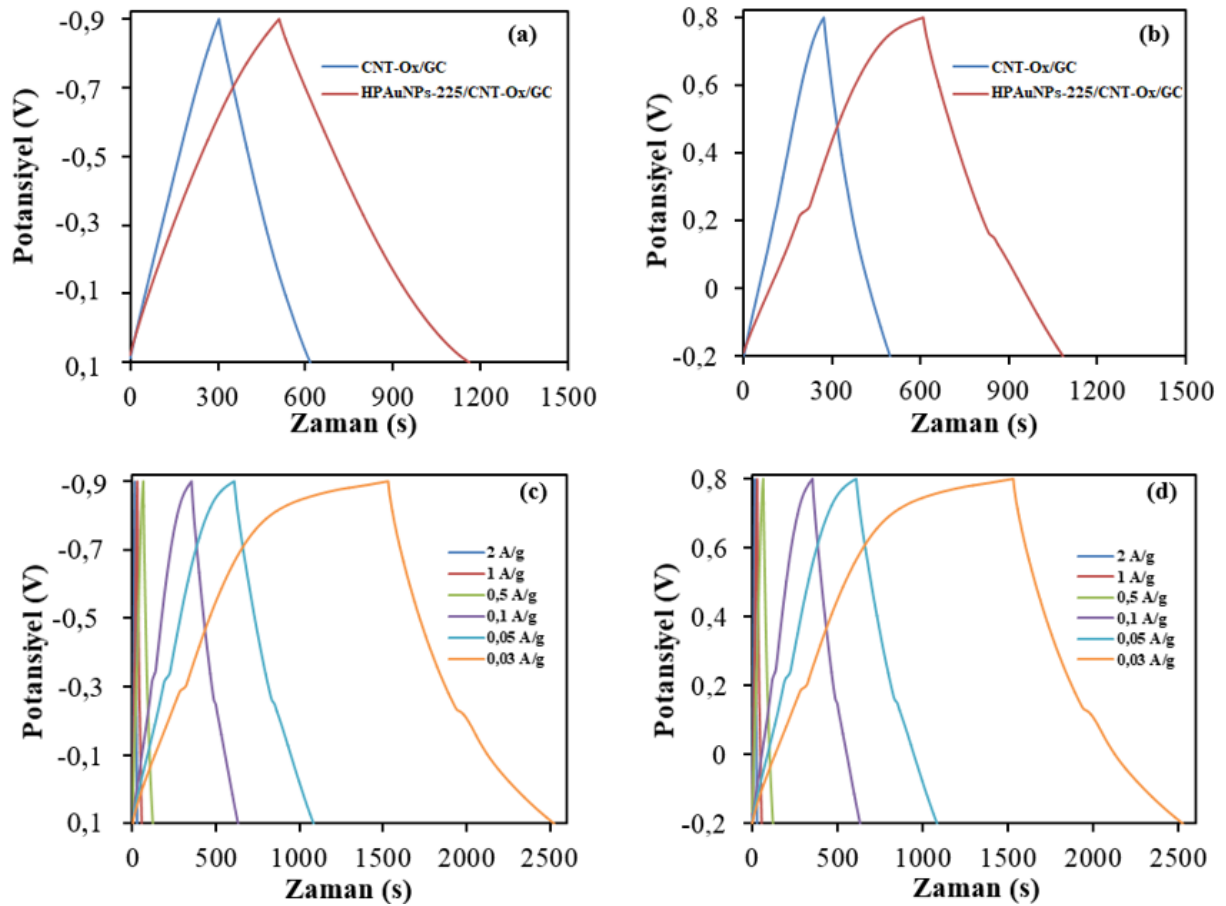
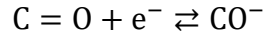
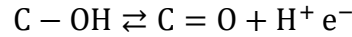
Şekil 95.(a) CNT-Ox/GC ve HPAuNPs-225/CNT-Ox/GC elektrotlarının 0,1 V ile -0,9 V potansiyel aralığında farklı tarama hızlarında hesaplanan spesifik kapasitanslarını göstermektedir. CNT-Ox/GC elektrotunun spesifik kapasitans değerleri farklı tarama hızlarında 9 ile 17 F g⁻¹ arasında değerler alırken; HPAuNPs-225/CNT-Ox/GC elektrotu için bu değerlerin 46 ile 57 F g⁻¹ arasında değiştiği gözlenmiştir. Şekil 95.(b)'de ise -0,2 ile 0,8 V potansiyel aralığında her iki elektrotun farklı tarama hızlarındaki spesifik kapasitans değişimleri yer almaktadır. CNT-Ox/GC elektrotu için 9 ile 16 F g⁻¹ arasında spesifik kapasitans değerleri kaydedilir iken; HPAuNPs-225/CNT-Ox/GC elektrodu için 40 ile 49 F g⁻¹ arasında değerler kaydedilmiştir. Büyük yüzey/hacim oranına sahip HPAuNPs'lerin CNT-Ox nanopartiküllerine eklenmesi partiküller arasında boşluk bırakarak elektrot ile elektrolit etkileşimini artırırken elektrolitin nanokompozit içerisine daha iyi nüfus etmesini sağlamış bu da spesifik kapasitansı artırmıştır. Ayrıca tarama hızının artmasıyla, elektrolit iyonları elektrotun iç yüzeyine nüfus edecek zamanı bulamamakta; bu da spesifik kapasitansın düşmesine sebep olmaktadır.



Şekil 95. CNT-Ox/GC ve HPAuNPs-225/CNT-Ox/GC elektrotlarının farklı tarama hızlarında (a) katot ve (b) anot aktif materyallerinin spesifik kapasitans değişimleri

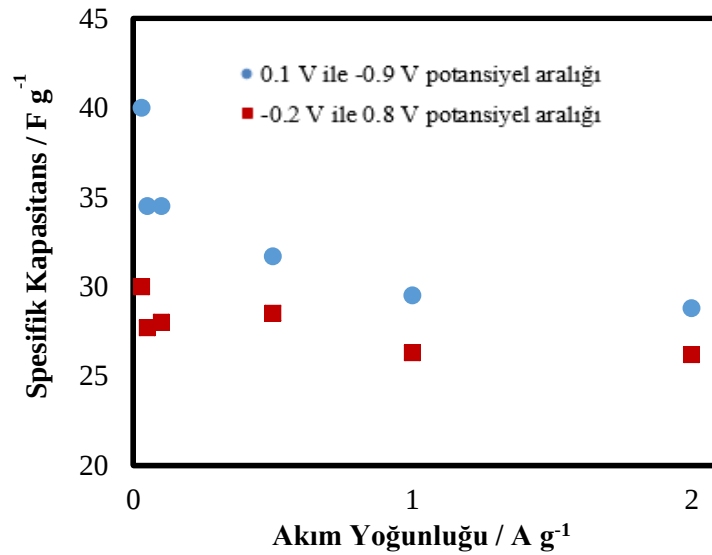
CNT-Ox/GC ve HPAuNPs-225/CNT-Ox/GC elektrotlarının katot ve anot aktif materyalleri olarak elektrokimyasal kapasitans özellikleri GCD tekniği ile de araştırıldı. Şekil 96 (a,b), CNT-Ox/GC ve HPAuNPs-225/CNT-Ox/GC elektrotlarının 1 M Na₂SO₄ çözeltisi içerisinde Ag/AgCl/KCl (3 M) referans elektrotuna karşı, 0,05 A g⁻¹ akım yoğunluğunda, 0,1 V ile -0,9 V ve -0,2 V ile 0,8 V potansiyel aralıklarındaki GCD eğrilerini göstermektedir. Eğrilerden, HPAuNPs-225/CNT-Ox/GC elektrotunun, CNT-Ox/GC elektrotuna kıyasla daha yüksek kapasitif performans sergilediği açıkça görülmektedir. CNT-Ox/GC ve HPAuNPs-225/CNT-Ox/GC elektrotlarının 0,1 ile -0,9 V'luk potansiyel aralığında kaydedilen GCD eğrilerinden, 4.2 denklemi kullanılarak hesaplanan spesifik kapasitans (C_s , F g⁻¹) değerleri, sırasıyla 15,6 ve 34,5 F g⁻¹ olarak elde edilmiştir. CNT-Ox/GC ve HPAuNPs-225/CNT-Ox/GC elektrotlarının aynı derişimdeki ve aynı akım yoğunluğudaki Ag/AgCl/KCl elektrotuna karşı -0,2 V ile 0,8 V potansiyel aralığındaki spesifik kapasitans değerleri ise sırasıyla 11,2 ve 27,7 F g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Her iki potansiyel aralığında hesaplanan değerler, CV ölçüm sonuçları ile tutarlılık göstermektedir. Bu sonuçlar HPAuNPs parçacıklarının gözenekli ve içi boş yapısının, elektrotların şarj depolama kapasitelerini arttırdığını göstermektedir. Şekil 96 (c,d), HPAuNPs-225/CNT-Ox/GC elektrotunun farklı akım yoğunluklarında Ag/AgCl/KCl referans elektroduna karşı ve 1 M Na₂SO₄ çözeltisi içerisinde sırasıyla 0,1 V ile -0,9 V ve -0,2 V ile 0,8 V potansiyel aralığında elde edilen GCD eğrilerini göstermektedir. GCD eğrileri incelendiğinde negatif şarj potansiyelinde bu eğrilerin düzgün üçgen şekilli oldukları görülmektedir. CV eğrilerine uyumlu olarak gözlenen bu verilerden; HPAuNPs-225/CNT-Ox/GC elektrotunun süperkapasitör uygulamalarında katot elektrot malzemesi olarak ideal EDLC davranışı sergilediği gözlenmiştir. HPAuNPs-225/CNT-Ox/GC elektrotunun -0,2 V ile 0,8 V potansiyel aralığında kaydedilen GCD eğrilerinde ise; CV tekniği ile kaydedilen voltamogramlarda da görülen oksijen içeren fonksiyonel grupların redoks reaksiyonu dikkat

çekmektedir. Bu reaksiyonların aşağıdaki geri dönüşümlü redoks reaksiyonları olabileceği düşünülmektedir (Frackowiak *et al.* 2000).



Şekil 96. CNT-Ox/GC ve HPAuNPs-225/CNT-Ox/GC elektrotlarının 0,05 A g⁻¹ akım yoğunluğunda (a,b) ve HPAuNPs-225/CNT-Ox/GC elektrotunun farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri (c, d); katot (a,c) ve anot (b, d) aktif materyalleri olarak test edilmiştir

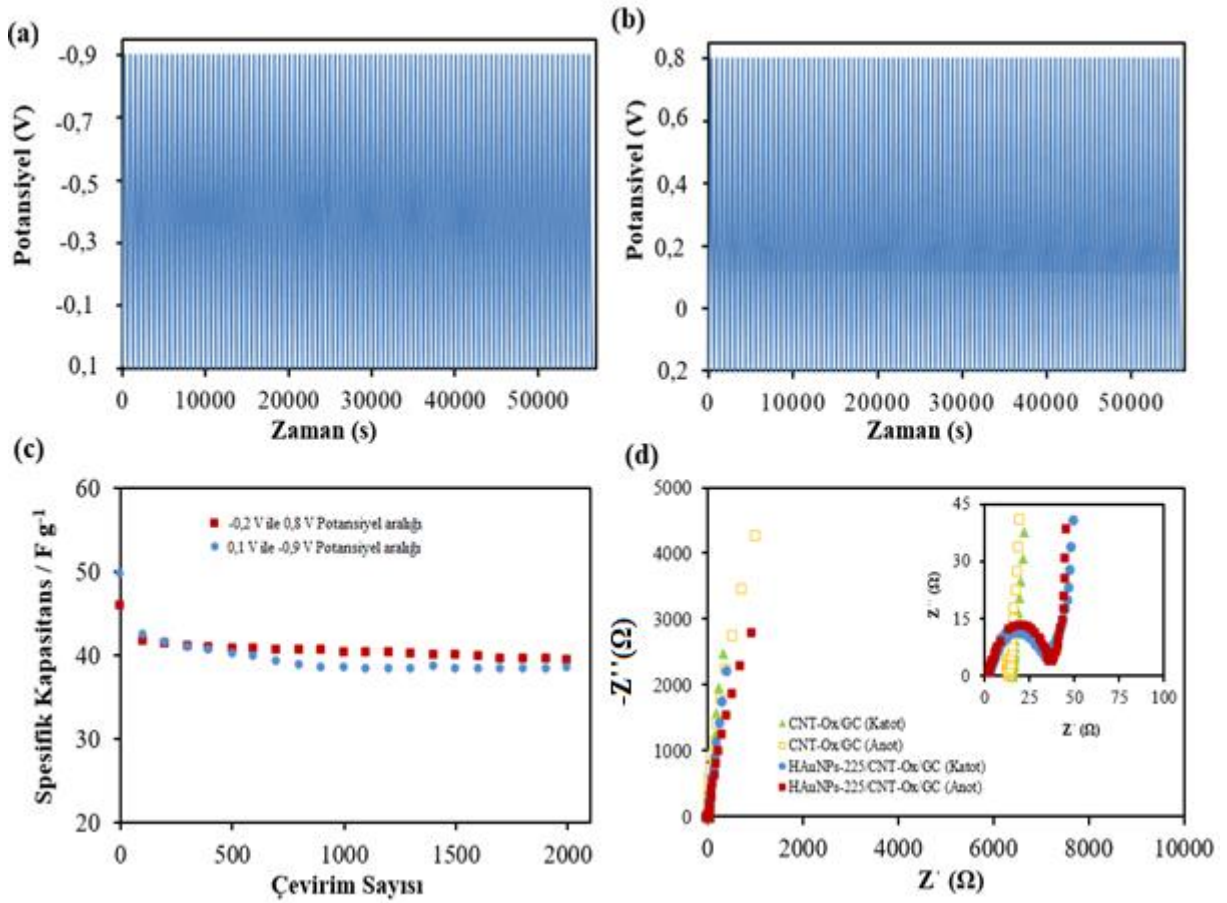
Şekil 97. HPAuNPs-225/CNT-Ox/GC elektrodunun farklı akım yoğunluğunda (0,03; 0,05; 0,1; 0,5; 1 ve 2 A g⁻¹) kaydedilen GCD eğrilerinden, akım yoğunluğu spesifik kapasitans ilişkisini göstermektedir. Grafik incelendiğinde farklı akım yoğunluklarında spesifik kapasitansların 26,2 ile 40 F g⁻¹ arasında değerler aldığı görülmektedir. Grafikten her iki potansiyel aralığındada akım yoğunluğunun artması ile spesifik kapasitansın azaldığı görülmektedir. Bunun sebebi ise yüksek akım yoğunlukları uygulandığında, iyonların GC elektrot yüzeyi üzerindeki kompozit materyalden ayrılması için yeterli zamanı bulamamasıdır.



Şekil 97. Farklı akım yoğunluğunda HPAuNPs-225/CNT-Ox/GC elektrotunun spesifik kapasitans değerleri

Şekil 98, HPAuNPs-225/CNT-Ox/GC elektrotunun GCD eğrisi (a,b), çevirim sayısı spesifik kapasitans değişimini (c) ve EIS ile elde edilen Nyquist diyagramlarını (d) göstermektedir. Tüm çalışmalar 1 M Na₂SO₄ çözeltisi içerisinde Ag/AgCl/KCl referans elektrodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elektrotların stabilitesini belirlemek amacıyla 0,05 A g⁻¹ akım yoğunluğunda 0,1 V /-0,9 V ve -0,2 V / 0,8 V GCD ölçümleri yapılmıştır (Şekil 98.a,b) Elektrotların uzun şarj-deşarj döngü testleri sonucu her iki potansiyel aralığında da oldukça kararlı oldukları gözlenmiştir. Ayrıca döngü kararlılığı, 100 mV s⁻¹ tarama hızında 2000 çevrim için kaydedilen voltamogramlardanda hesaplanmış ve spesifik kapasitans çevrim sayısının bir fonksiyonu olarak çizilmiştir (Şekil 98.c). HPAuNPs-225/CNT-Ox/GC elektrotunun, 0,1 ile -0,9 V potansiyel aralığındaki 2000 çevrim sonunda ilk kapasitans değerinin % 90'ını koruduğu görülmüştür. Aynı kompozit elektrotun, aynı koşullarda, -0,2 V ile 0,8 V potansiyel aralığındaki 2000 çevrimlik taramadan sonra ise başlangıç kapasitans değerinin % 93'ünü koruduğu görülmüştür.

Elektrotların iyon taşıma davranışı ve elektrot malzemesinin iç direnci gibi elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla EIS tekniği kullanıldı. Şekil 98.d CNT-Ox/GC, HPAuNPs-225/CNT-Ox/GC elektrotlarının EIS ölçümleri 0,01 Hz ile 10⁶ Hz frekans aralığında gerçekleştirildi. CNT-Ox/GC ve HPAuNPs-225/CNT-Ox/GC elektrotlarının, elektrolit elektrot malzemesine iyon difüzyonunu karakterize eden Warburg hattındaki farklılık açıkça görülmektedir. Elektrot-elektrolit ara yüzeyinde gerçekleşen süreçler yüksek frekans ve düşük frekans aralıklarının değerlendirilmesi ile daha iyi anlaşılmaktadır



Şekil 98. HPAuNPs-225/CNT-Ox/GC elektrotun; (a,b) $0,05 \text{ A g}^{-1}$ akım yoğunluğunda GCD eğrileri, (c) 100 mV s^{-1} tarama hızında kaydedilen CV'lerden belirlenen çevirim sayısı-spesifik kapasitans ilişkisi, (d) CNT-Ox/GC ve HPAuNPs/CNT-Ox/GC nanokompozit elektrotun $0,01 \text{ Hz}$ ile 10^6 Hz frekans aralığında kaydedilen Nyquist diyagramları. İç kısım yüksek frekans bölgesinin genişlemesini gösterir

. HPAuNPs-225/CNT-Ox/GC elektrotu için çözelti direncinin katodik ve anodik potansiyel için, sırasıyla $3,41 \text{ } \Omega$ ve $2,65 \text{ } \Omega$ gibi oldukça düşük değerler aldığı gözlenmiştir. CNT-Ox/GC elektrotunun çözelti direncinin ise katodik ve anodik potansiyellerde sırasıyla $12,92 \text{ } \Omega$ ve $13,61 \text{ } \Omega$ olarak hesaplanmıştır. Ayrıca yüksek frekanslardaki tarama sırasında, HPAuNPs-225/CNT-Ox/GC elektrotunun, elektrot malzemesi ve elektrolit arasındaki ara yüzde temas direncinin neden olduğu yük transfer direncini ifade eden küçük yarım daireler; CNT-Ox/GC elektrotu için ise çeyrek daireler oluşmuştur. Yük transfer direnci; elektrotun yüzey alanı ve iletkenliği ile yakından ilişkilidir ve elektrotun direncini temsil eder (Aboutalebi *et al.* 2011). CNT-Ox/GC ve HPAuNPs-225/CNT-Ox/GC elektrotlarının katodik ve anodik yük transfer direnci sırasıyla yaklaşık $3 \text{ } \Omega$ ve $33 \text{ } \Omega$ olarak tespit edilmiştir. Düşük frekanslarda elektrotlar, elektrodun ideal çift katmanlı kapasitif davranışını gösteren neredeyse doğrusal bir sapma göstermektedir. Kompozit yüzeyinde bulunan bir miktar oksijen fonksiyonel grupların anodik potansiyel penceresinde psödokapasitans etkileri sebebiyle dikey çizgiden sapma gözlenmiştir. Bu durum, bu çalışmadaki CV ve GCD teknikleri ile yapılan analiz sonuçlarını desteklemektedir.

Grafen-C₆₀ Hibriti ile HPAuNPs-225/Grafen-C₆₀ Sentezi ve Kapasitör Davranışlarının İncelenmesi

Bu çalışma kapsamında, kapasitif performansını incelemek amacıyla elektrot malzemesi olarak kullanılan karbon materyallerinden biri de fullerendir. Fullerenler, dikkate değer kimyasal özelliklere sahip karbon materyalleridir. Ancak, kapasitör uygulamalarında gözenekli yapıya sahip olmayan fulleren elektrotlara iyonların nüfuz etmesi neredeyse imkansızdır. Bu nedenle, sadece dış yüzeyleri elektrolitle temas ederek oldukça düşük performansta EDLC özelliği gösterir. Literatürde, fullerenlerin organik işlevselleştirilmesi ile oluşturulan hibrit malzemelerin, güneş pilleri veya optik sınırlayıcı cihazlar dahil olmak üzere birçok potansiyel uygulamalar için bazı yeni elektronik, optoelektronik veya diğer özelliklere yol açtığı belirtilmektedir (Zhang *et al.* 2009). Çalışmamızda; Novoselov *et al.* (2004)'nın eşsiz termal, mekanik ve elektriksel özellikleri ile betimlediği grafenin; elektrot malzemesi olarak, fulleren ile kimyasal yollarla hibrit yapıları sentezlenmiştir. Ayrıca, fullerenin tabakalı nanokompozitleri (grafen/fulleren/HPAuNPs-225) oluşturularak bu nanopartiküllerin anot ve katot aktif materyalleri olarak kapasitif performansları denenmiştir.

Grafen-C₆₀ hibriti, öncelikle fullerenin pirrolidon fulleren şeklinde fonksiyonelleştirilip, daha sonra modifiye hummers metoduyla sentezlenmiş olan GO ile reaksiyonundan elde edilmiştir. Kimyasal yollarla sentezlenen Grafen-C₆₀ hibriti, GC elektrot üzerine damlatılarak Grafen-C₆₀/GC elektrotu oluşturulmuştur. HPAuNPs-225 nanopartiküllerinin Grafen-C₆₀ hibritine katılıp sonikatörde homojenize edilmesinden sonra GC elektrot üzerine damlatılması ile HPAuNPs-225/grafen-C₆₀/GC elektrotu hazırlanmıştır. Tabakalı nanokompozit elektrot ise, önce homojenize edilmiş grafenin (10 µL), ardından fullerenin (10µL) ve son olarak HPAuNPs-225 (10 µL) nanopartiküllerinin GCE üzerine damlatılması ile ilk tabaka oluşturulmuş ve bu işlem üç kez tekrarlanarak, üç tabakalı Grafen/C₆₀/HPAuNPs-225/GC elektrotu hazırlanmıştır. Ayrıca, tek başına fulleren ve fullerenin HPAuNPs-225 ile oluşturduğu kompozitlerinde, kapasitif performanslarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, kompozitlerin homojenize karışımları, GC elektrot üzerine damlatılmış ve sırasıyla C₆₀/GC ve HPAuNPs-225/C₆₀/GC elektrotları oluşturulmuştur. Çalışmalar, üç elektrotlu bir hücrede ve Ag/AgCl/KCl (3,0 M) referans elektrota karşı 1 M Na₂SO₄ sulu çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir. Elektrotların katodik ve anodik performansları, sırasıyla 0,1 V ile -0,9 V ve -0,2 V ile 0,8 V potansiyel aralığında çalışılarak denenmiştir.

Çalışma elektrotlarından; C₆₀/GC elektrotu, fulleren (5mg) nanopartiküllerinin toluende (1mL) 1 saat homojenize edildikten sonra GCE üzerine damlatılmasıyla elde edilmiştir. HPAuNPs-225/C₆₀/GC elektrodu ise, 5 mg fulleren ile 0,5 mg HPAuNPs-225'in 1 mL etil alkol:NH₃ (1:1) içerisinde sonikatörde 1 saat homojenize edildikten sonra GCE üzerine

damlatılması ile hazırlanmıştır. Grafen- C_{60} /GC elektrotu; Grafen- C_{60} hibrit nanopartiküllerinin (5 mg mL^{-1}) 1 saat sonikatörde homojenize edildikten sonra GCE üzerine damlatılması ile elde edilmiştir. HPAuNPs-225/grafen- C_{60} /GC elektrotu ise 5 mg Grafen- C_{60} hibrit nanopartikülleri ile $0,5 \text{ mg}$ HPAuNPs-225'nin 1 mL etilalkol: NH_3 (1:1) konsantrasyonundaki süspansiyonunun 1 saat sonikatörde homojenize edilerek GC elektrotlar üzerine damlatılması ile hazırlanmıştır. Tabakalı RGO/ C_{60} /HPAuNPs-225 çalışma elektrotu, 5 mg mL^{-1} RGO, $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$ HPAuNPs ve 1 mg mL^{-1} fullerenin ayrı ayrı ilk ikisinin sırasıyla etil alkol çözücüsü ve fullerenin ise toluene çözücüsü içerisinde süspansiyonları hazırlanarak 1 saat sonikatörde homojenize edildi. Sonra, her tabakada bu karışımların her birinden $10 \mu\text{L}$ GC elektrot üzerine sırası ile grafen, C_{60} ve HPAuNPs-225 nanopartiküllerinin damlatılması ile oluşturulan her tabaka bu işlemin tekrarlanması ile üç tabaka olacak şekilde hazırlanmıştır. Hazırlanan bu elektrotların kapasitif performanslarını belirlemek amacıyla 100 mV s^{-1} tarama hızında her bir elektrotun CV'leri kaydedilmiştir. CV'lerden Eşitlik 16 denklemi kullanılarak spesifik kapasitans değerleri belirlenmiştir. Buna göre; C_{60} /GC ve HPAuNPs-225/ C_{60} /GC kapasitans değerleri, katodik ve anodik taramalar için sırasıyla $0,44\text{-}0,85 \text{ F g}^{-1}$ ve $0,5\text{-}0,5 \text{ F g}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar, Bae *et al.* (2010)'nın çalışmaları ile uyumlu olup; fullerenin gözenekli yapıya sahip olmaması, iyonların nüfuz edememesine ve düşük kapasitif performans göstermesine sebep olmaktadır.

Grafen- C_{60} /GC elektrotu için katodik ve anodik performanslarının çalışıldığı potansiyel aralıklarında spesifik kapasitans değeri sırasıyla $36,7$ ve $35,3 \text{ F g}^{-1}$; HPAuNPs-225/grafen- C_{60} /GC elektrotu için ise $27,1$ ve $25,3 \text{ F g}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

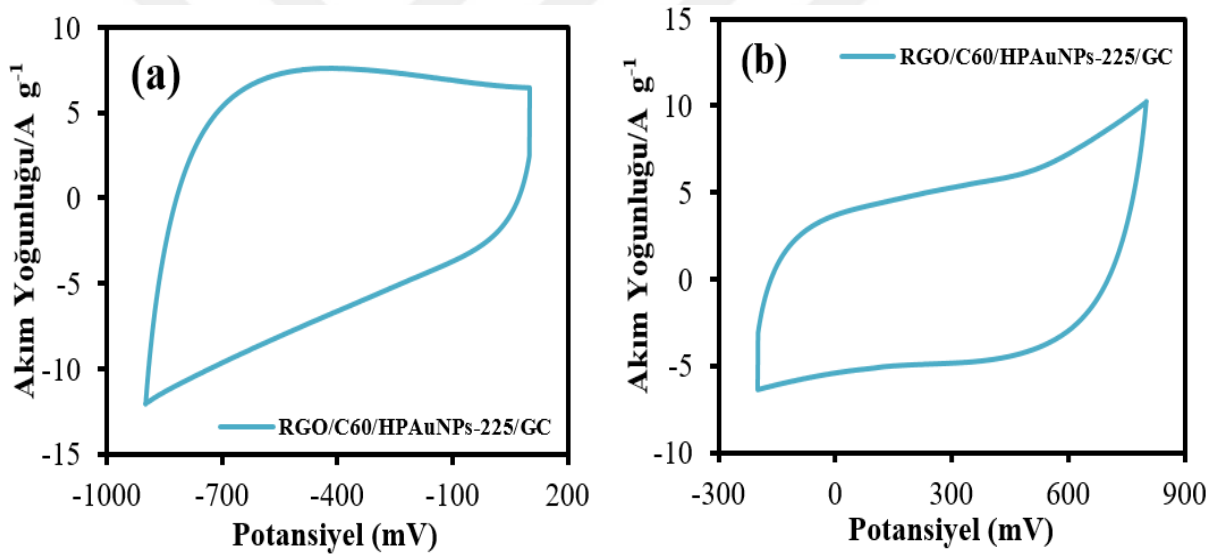
RGO/ C_{60} /HPAuNPs-225/GC tabakalı elektrotun katodik ve anodik potansiyel aralıklarındaki spesifik kapasitans değerleri ise $138,8$ ve 103 F g^{-1} olarak hesaplanmıştır. Görüldüğü üzere, RGO/ C_{60} /HPAuNPs-225/GC tabakalı kompozit elektrotu, diğer elektrotlara (C_{60} /GC, HPAuNPs-225/ C_{60} /GC, grafen- C_{60} /GC, HPAuNPs-225/grafen- C_{60} /GC) kıyasla daha yüksek kapasitans değeri göstermektedir. RGO'nun elektrokimyasal karakterizasyonlarında anlatıldığı üzere, RGO/GC elektrodu için 100 mV s^{-1} potansiyel tarama hızında katodik taramada 50 F g^{-1} ; anodik tarama için 37 F g^{-1} kapasitans değerleri elde edilmiştir. Buradan, RGO tabakaları üzerinde fulleren ve altın nanopartiküllerin varlığının potansiyel olarak RGO katmanlarının birikmesini engelleyerek yüzey alanını aktif olarak kullanmasına olanak tanıdığı ve RGO'nun kapasitif performansını arttırdığı anlaşılmaktadır (Ferrari *et al.* 2006; Yong and Hahn 2013).

En yüksek kapasitif performansı gösteren RGO/ C_{60} /HPAuNPs-225/GC tabakalı elektrotunun katot ve anot aktif materyalleri olarak elektrokimyasal kapasitans özelliklerini

daha fazla araştırmak için, 1 M Na₂SO₄ çözeltisi içinde farklı tarama hızlarında CV, GCD ve EIS çalışmaları yapılmış olup; detayları aşağıda tartışılmıştır.

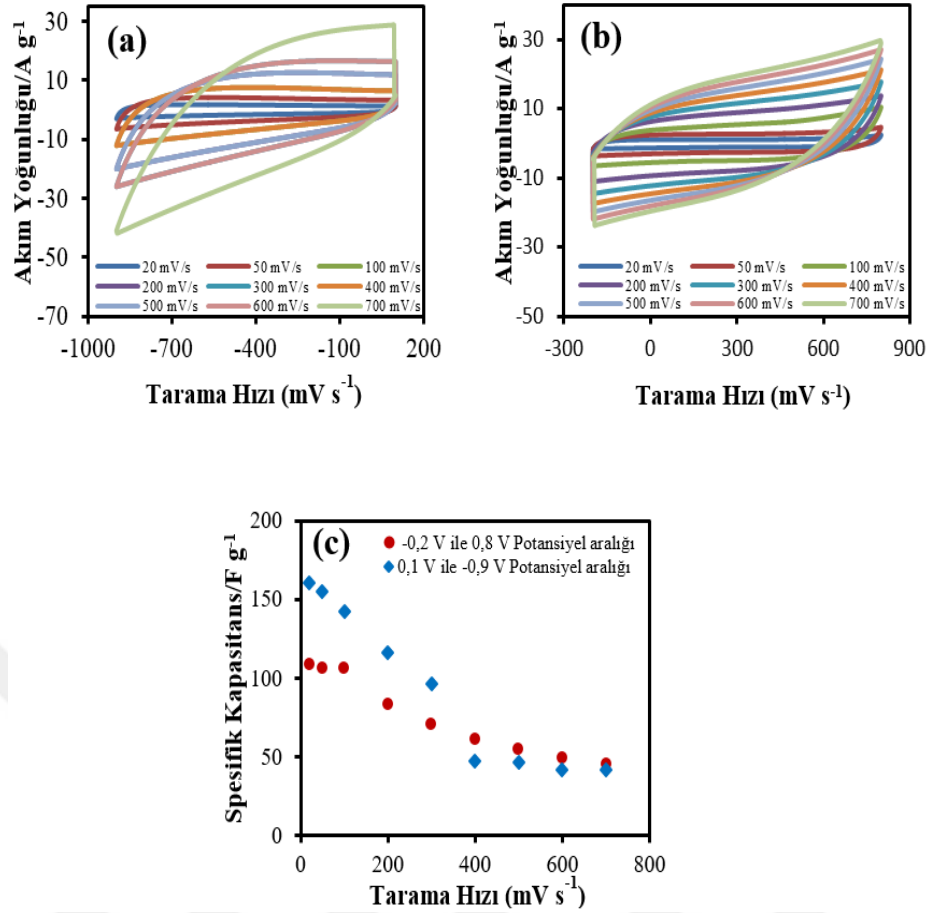
RGO/C₆₀/HPAuNPs-225/GC tabakalı elektrotunun elektrokimyasal karakterizasyonu

Üç tabaka olarak hazırlanan RGO/C₆₀/HPAuNPs-225/GC elektrotunun, 1 M Na₂SO₄ sulu çözeltisi içerisinde Ag/AgCl/KCl (3,0 M) referans elektrota karşı 100 mV s⁻¹ tarama hızında kaydedilen CV'leri Şekil 99'da gösterilmiştir. Elektrotların katodik ve anodik performansları, sırasıyla 0,1 V ile -0,9 V ve -0,2 V ile 0,8 V potansiyel aralığında çalışılmıştır. Voltamogramlar incelendiğinde, CV'lerin hem negatif hem de pozitif şarj potansiyellerinde neredeyse simetrik dikdörtgen şekiller sergilediği ve bu durumun elektrotların ideal kapasitif davranışından kaynaklandığı anlaşılmaktadır. Elektrotun katodik ve anodik potansiyel aralıklarındaki spesifik kapasitans değerleri ise sırasıyla 138,8 ve 103 F g⁻¹ olarak belirlenmiştir.



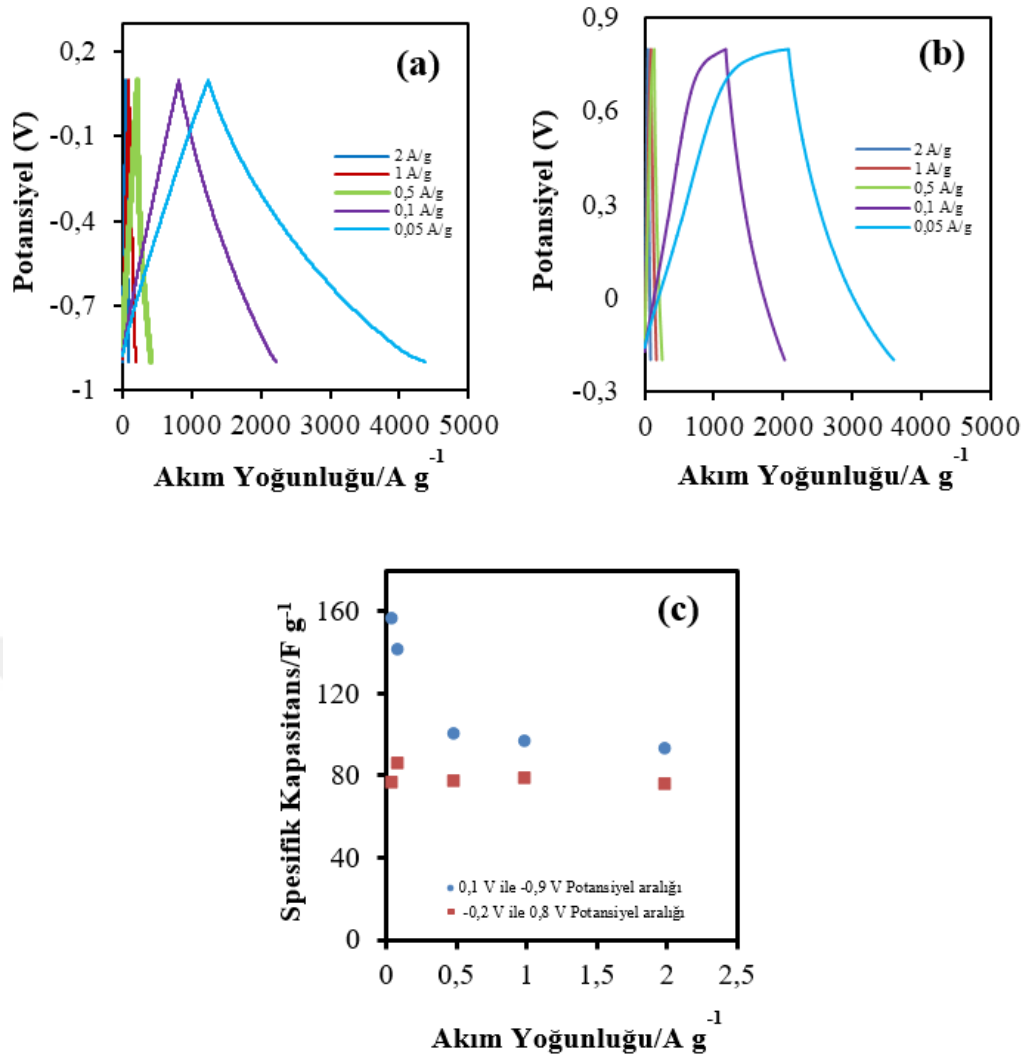
Şekil 99. RGO/C₆₀/HPAuNPs-225/GC elektrotunun 1 M Na₂SO₄ sulu çözeltisinde 100 mV s⁻¹ tarama hızında katodik (a) ve anodik (b) aktif materyal olarak kaydedilen CV'leri

Şekil 100 (a, b), katodik ve anodik taramalar sırasında 20 ile 700 mV s⁻¹ arasında çeşitli tarama hızlarında RGO/C₆₀/HPAuNPs-225/GC elektrotunun CV'lerini göstermektedir. Voltamogramlar incelendiğinde, tarama hızı 20'den 700 mV s⁻¹'ye yükseldiğinde voltamogramlardaki dikdörtgensel şekilden sapma belirginleşmektedir. Ayrıca, tüm elektrotlar için, katodik ve anodik bölgelerdeki hesaplanan spesifik kapasitans değerleri, artan tarama hızıyla sürekli olarak azalma göstermiştir (Şekil 100.c). Bu durum, elektrolit iyonlarının yüksek tarama hızlarında, filmlerin iç yüzeylerine erişmek için yeterli zamana sahip olmamalarından kaynaklanmakta ve daha düşük kapasitansa neden olmaktadır (Li *et al.* 2010; Kudaş *et al.* 2018).



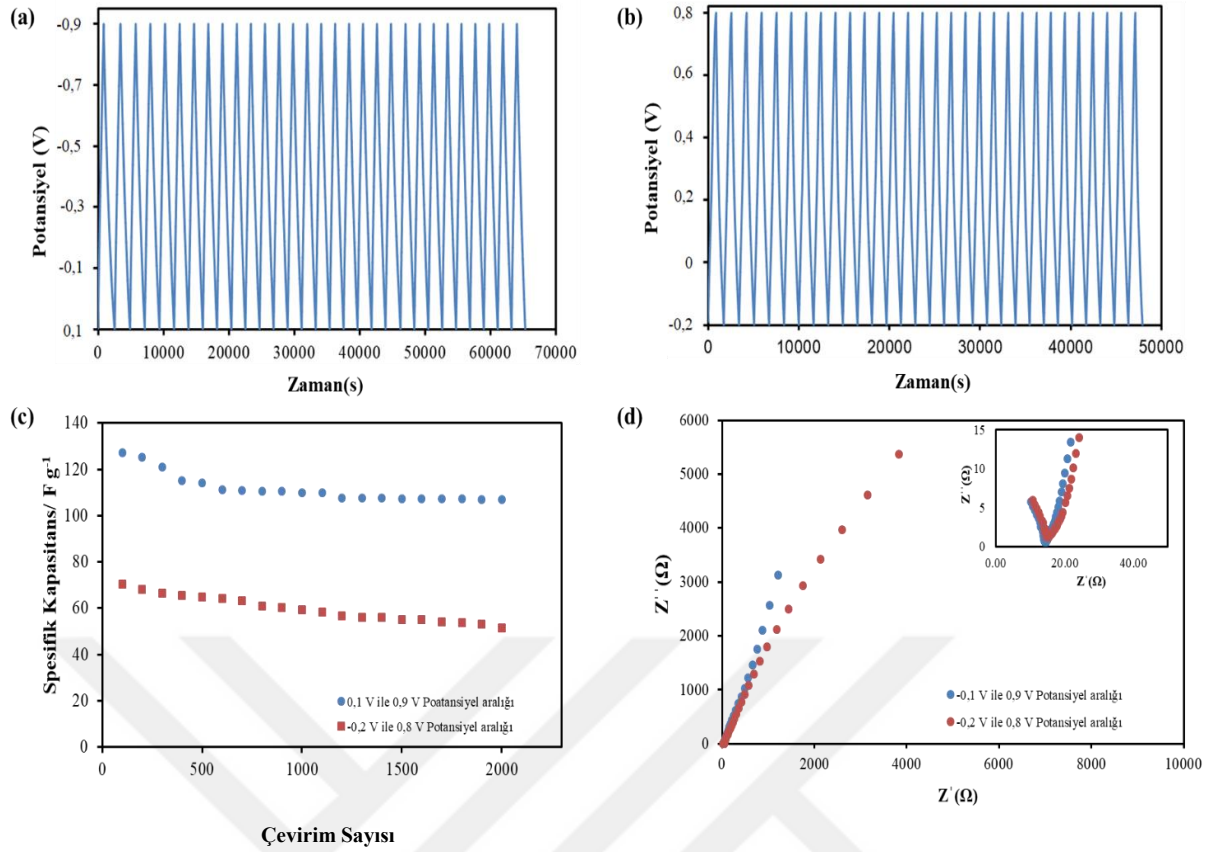
Şekil 100. RGO/C₆₀/HPAuNPs-225/GC tabakalı elektrotunun, farklı tarama hızlarındaki 1 M Na₂SO₄ sulu çözeltisinde kaydedilen CV'leri (a, b) ve farklı tarama hızlarındaki spesifik kapasitans değişimleri (c)

RGO/C₆₀/HPAuNPs-225/GC elektrotunun katot ve anot aktif materyalleri olarak elektrokimyasal kapasitans özelliklerini daha fazla araştırmak için, 1 M Na₂SO₄ çözeltisi içinde GCD ve EIS çalışmaları yapılmıştır. Şekil 101, en yüksek kapasitif performans gösteren RGO/C₆₀/HPAuNPs-225/GC elektrotunun 3,0 M'lık Ag/AgCl/KCl elektrotuna karşı, farklı akım yoğunluklarında (0,05; 0,1; 0,5; 1; 2), 0,1 V ile -0,9 V ve -0,2 V ile 0,8 V potansiyel aralıklarındaki GCD eğrilerini göstermektedir. Şekil 101.a ve b'deki GCD eğrileri incelendiğinde, düzenli simetrik üçgen şekli eğriler görülmektedir; bu durum, nanokompozit elektrodun, süperkapasitördeki uygulamalar için katot elektrot malzemesi olarak ideal EDLC davranışına sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca RGO/C₆₀/HPAuNPs-225/GC elektrotunun bu akım yoğunluklarında spesifik kapasitans değişimleri Şekil 101.c.'de verilmiştir. Grafik incelendiğinde, şarj-deşarj döngüsü sürelerinin artan akım yoğunluğu ile azaldığı görülmektedir. GCD eğrilerinden elde edilen spesifik kapasitanslar, farklı akım yoğunluklarında 75-156,5 F g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Yüksek akım yoğunlukları uygulandığında, iyonların GCE yüzeyi üzerindeki kompozit materyalden ayrılması için yeterli zaman bulamaması nedeniyle spesifik kapasitans değerleri azalmaktadır.



Şekil 101. Farklı akım yoğunluğunda (0,05 ile 2 A g⁻¹) RGO/C₆₀/HPAuNPs-225/GC elektrotlarının GCD eğrileri (a, b) ve akım yoğunluğuna karşı spesifik kapasitans değişimi (c)

RGO/C₆₀/HPAuNPs-225/GC elektrotunun uzun vadeli kapasitif davranışını karakterize etmek için GCD ölçümleri 30 şarj-deşarj çevriminde; 0,1 A g⁻¹ akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiştir (Şekil 102.a, b). Şarj-deşarj süresi boyunca EDLC kapasitörlerin özelliği olan simetrik üçgen yapısını koruyarak, oldukça kararlı elektrot davranışı sergilemiştir. Ayrıca elektrot stabilitesi, CV tekniği kullanılarak çevrim performansları ile de belirlenmiştir. Çalışmalar; katot ve anot aktif materyalleri olarak performanslarının belirlendiği 0,1 ile -0,9 V ve -0,2 ile 0,8 V potansiyel aralığında 100 mV s⁻¹ tarama hızında yapılmıştır (Şekil 102.c). Şekil incelendiğinde, RGO/C₆₀/HPAuNPs-225/GC tabakalı elektrotunun 0,1 V ile -0,9 V potansiyel aralığında, 2000 döngü sonunda başlangıç kapasitans değerinin % 83,5'ini koruduğu görülmektedir. Bu sonuç, kompozit elektrotun süperkapasitör uygulamaları için katot malzemesi olarak kullanıldığında, daha avantajlı olabileceğini göstermektedir. Ancak, aynı kompozit elektrot, aynı derişimdeki çözeltide, -0,2 V ile 0,8 V arasındaki potansiyel pencerede, 2000 döngüden sonra başlangıç kapasitansının % 72,8'ini korumasıyla daha büyük bir kapasitans kaybı göstermiştir.



Şekil 102. RGO/C₆₀/HPAuNPs-225/GC elektrotunun; (a, b) 0,1 A g⁻¹ akım yoğunluğunda GCD eğrileri, (c) 100 mV s⁻¹ tarama hızındaki çevirim sayısı spesifik kapasitans ilişkisi, (d) 0,01 Hz ile 10⁶ Hz frekans aralığında kaydedilen Nyquist diyagramları. İç kısım yüksek frekans bölgesinin genişlemesini gösterir

RGO/C₆₀/HPAuNPs-225/GC kompozit filmlerin yük taşıma kapasitelerini araştırmak için, 0,01 Hz ile 10⁶ Hz frekans aralığında EIS ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 102.(d), RGO/C₆₀/HPAuNPs-225/GC elektrotunun Ag/AgCl/KCl (3.0 M) referans elektrotuna karşı 0,1 ile -0,9 V ve -0,2 ile 0,8 V arasındaki potansiyel aralıklarında, 1 M Na₂SO₄ içerisindeki EIS ölçümlerinden kaydedilen Nyquist grafiklerini göstermektedir. Düşük frekans bölgesinde tabakalı elektrot, ideal çift katmanlı kapasitif davranış gösteren neredeyse doğrusal bir sapma göstermektedir. Ayrıca, 0,1 ile -0,9 V potansiyel aralığında, -0,2 ile 0,8 V potansiyel aralığına kıyasla daha dikey bir düz çizgi elde edilmiştir. Bu sonuç, katodik ve anodik potansiyel pencereler için CV ve GCD eğrilerinde gözlenen farkı desteklemekte olup; bu durum, elektrolit iyonlarının nanokompozit malzemeye daha etkili difüzyonu ile açıklanmaktadır (Niu *et al.* 2012; Buglione *et al.* 2012). Ayrıca, yüksek frekans bölgesinde (Şekil 102.d'nin iç kısmı), Nyquist grafikleri, elektrot malzemesi ve elektrot arasındaki arayüzde temas direncinin neden olduğu yük aktarım direnciyle ilgili olan küçük çeyrek daireler sergilemektedir. Bu grafikten, RGO/C₆₀/HPAuNPs-225/GC elektrotunun katodik ve anodik yük transfer direnci sırasıyla yaklaşık 20,3 Ω ve 21,4 Ω olarak hesaplanmıştır.

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, HPAuNPs ile farklı karbon materyallerinin kompozit elektrotları başarılı bir şekilde hazırlanmış ve süperkapasitör uygulamaları için hem katot hemde anot malzemeleri olarak elektrokimyasal karakteristikleri araştırılmıştır. Bu bağlamda öncelikle; farklı boyutlarda HPAuNPs, sentez sırasında indirgeme reaktifi olarak kullanılan hidrokinon konsantrasyonunun (28, 90, 150, 225, 300 mM) değiştirilmesi ile sulu faz yöntemine göre sentezlenmiştir. Daha sonra farklı boyutlardaki HPAuNPs ile RGO kompozitleri oluşturulmuştur. Bu kompozitlerin morfolojik ve spektroskopik karakterizasyonları yapıldıktan sonra, kapasitör uygulamaları için hem anot hem de katot aktif materyali olarak elektrokimyasal karakterizasyonları yapılmıştır. Elektrokimyasal karakterizasyon sonuçları, HPAuNPs/RGO nanokompozitlerinin spesifik kapasitelerinin RGO ve rapor edilen diğer küresel AuNPs/grafen bazlı kompozit malzemelere göre daha yüksek olduğunu göstermektedir. Ayrıca, HPAuNPs'in parçacık boyutunun elektrotların elektrokimyasal performansı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu bulunmuştur. En iyi elektrokimyasal aktivite, 1 M Na₂SO₄ çözeltisi içerisinde, 0,1 / -0,9 V potansiyel pencerede 20 mV s⁻¹ tarama hızında 325 F g⁻¹ kapasiteli HPAuNPs-225/RGO/GC elektrotundan elde edilmiştir. HPAuNPs ile RGO kompozit elektrotlarından en yüksek spesifik kapasitans; 225 mM hidrokinon konsantrasyonu ile hazırlanan HPAuNPs'den elde edilmiştir. Bu nedenle, bu ve sonraki kısımlarda kompozitler ile ilgili yapılan tüm çalışmalar HPAuNPs-225 partikülleri ile gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmanın ikinci kısmında, grafenin en önemli türevlerinden birisi olan GO ve HPAuNPs kompozit yapıları hazırlanmış ve bu yapıların elektrokimyasal kapasitör özellikleri araştırılmıştır. Hazırlanan HPAuNPs-225/GO/GC elektrotunun 20 mV s⁻¹ tarama hızında 0,1 V/-0,9 V ile -0,2 V/0,8 V potansiyel aralıklarında sırasıyla 7 F g⁻¹ ile 7,5 F g⁻¹ olarak belirlenmiştir. Bu çalışmanın üçüncü kısmında, elektrot malzemesi olarak CNT'lerin elektrokimyasal performansları incelenmiştir. Bu amaçla fonksiyonelleştirilen CNT-Ox ile HPAuNPs-225 ile kompozitleri oluşturulmuştur. Oluşturulan HPAuNPs-225/CNT-Ox/GC elektrotunun en yüksek spesifik kapasitansı, 0,1 V/-0,9 V potansiyel pencerede 20 mV s⁻¹ tarama hızında 54 F g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Bu çalışmanın son bölümünde ise kapasitif performansının incelenmesi amacıyla, elektrot malzemesi olarak karbon materyallerinden fullerenler kullanılmıştır. Bu amaçla, yapılan çalışmalardan tabakalı olarak hazırlanan RGO/C₆₀/HPAuNPs-225/GC elektrotunun spesifik kapasitans değeri, 0,1 V/-0,9 V potansiyel pencerede 20 mV s⁻¹ tarama hızında 156,6 F g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Ayrıca

tüm bu elektrot materyallerinin, stabilite testleri, süperkapasitörler için uzun vadeli elektrot malzemeleri olduklarını da göstermiştir.

Bu tez çalışması kapsamında kullanılan elektrot materyallerinin kapasitans değerleri ile literatür bulguları, Tablo 6'daki gibi kıyaslanmıştır. Bu tez çalışmasının bulguları, HPAuNPs-225/RGO/GC elektrot için belirlenen spesifik kapasitans değerlerinin, küresel altın nanoparçacıkları/grafen bazlı kompozit malzemelerinkinden çok daha yüksek olduğunu göstermektedir.

Tablo 6. Karbon elektrot materyallerinin kapasitör davranışlarının literatürdeki diğer çalışmalarla kıyaslanması

Materyal	Elektrolit	Tarama Hızı mV s ⁻¹	Spesifik Kapasitans (F g ⁻¹)	Referanslar
SGNF/AuNP	0,5 M KCl	25	15,82	Scott and Pumera 2011
ERGO/AuNP	0,5 M KCl	25	174,2	Buglione <i>et al.</i> 2012
ERGO	1 M H ₂ SO ₄	5	223,6	Sundaram and Gunasekaran 2013
RGO	6 M KOH	5	162,5	Gong <i>et al.</i> 2015
WAu/rGO	1 M H ₂ SO ₄	1	176,7	Chang <i>et al.</i> 2017
CNT	6 M KOH	100	38,7	Yoon <i>et al.</i> 2004
CNT/AuNP	6 M KOH	100	72	Shaijumon <i>et al.</i> 2008
C ₆₀ /grafen	6 M KOH	20	118	Ma <i>et al.</i> 2014
C ₆₀	1 M H ₂ SO ₄	5	1,78	Bae <i>et al.</i> 2010
HPAuNPs-225/RGO/GC	1 M Na ₂ SO ₄	20	325	Bu çalışmada
RGO/C ₆₀ /HPAuNPs-225/GC	1 M Na ₂ SO ₄	20	156,6	Bu çalışmada

SGNF/AuNP: yığın grafen nanofiber/altın nanopartikül; ERGO/AuNP: indirgenmiş grafen oksit/altın nanopartikül; ERGO: elektrokimyasal indirgenmiş grafen oksit; RGO: indirgenmiş grafen oksit; WAu/RGO: esnek altın tel/ indirgenmiş grafen oksit; CNT: karbon nanotüp; CNT/AuNP: karbon nanotüp/altın nanopartikül; C₆₀/grafen: fulleren/grafen; C₆₀: fullerene; HPAuNPs-225/RGO/GC: boşluklu poröz altın nanopartikül/indirgenmiş grafen oksit/camsı karbon elektrot; RGO/C₆₀/HPAuNPs-225/GC: grafen/fulleren/başlıklı poröz altın nano partikül/camsı karbon elektrot

- Aboutalebi, S.H., Chidembo, A.T., Salaria, M., Konstantinov, K., Wexler, D., Liuac, H.K. and Doua, S.X., 2011, Comparison of GO, GO/MWCNTs composite and MWCNTs as potential electrode materials for supercapacitors. *Energy Environ. Sci.*, 4, 1855-1865.
- Al-Gaashani, R., Najjar, A., Zakaria, Y., Mansour, S. and Atieh, M.A., 2019. XPS and structural studies of high quality graphene oxide and reduced graphene oxide prepared by different chemical oxidation methods. *Ceramics International*, 45 (11), 14439-14448.
- An, G.H. and Ahn, H.J., 2015. Surface modification of RuO₂ nanoparticles-carbon nanofiber composites for electrochemical capacitors. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 744, 32-36.
- An, K.H., Kim, W.S., Park, Y.S., Choi, Y.C., Lee, S.M., Chung, D.C., Bae, D.J., Lim, S.C. and Lee, Y.H., 2001. Supercapacitors Using Single-Walled Carbon Nanotube Electrode. *Advanced Materials*, 13, 497-500.
- Anonymous, 2019a. <https://www.cytodiagnostics.com/pages/gold-nanoparticle-properties> (10.01.2019).
- Anonymous, 2019b. https://en.wikipedia.org/wiki/Colloidal_gold (13.02.2019).
- Anonymous, 2019c. <https://en.wikipedia.org/wiki/Potentiostat> (01.02.2019).
- Anonymous, 2019d. <http://www.biosciencenotes.com/scanning-electron-microscope-sem/> (07.03.2020)
- Anwar, A.W., Majeed, A., Iqbal, N., Ullah, W., Shuaib, A., Ilyas, U., Bibi, F. and Rafique M.H., 2015. Specific capacitance and cyclic stability of graphene based metal/metal oxide nanocomposites: A review. *Journal of Materials Science & Technology*, 31, 699-707.
- Arnold, M.S., Green, A.A., Hulvat, J.F., Stupp, S.I. and Hersam, M.C., 2006. Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation. *Nature Nanotechnology*, 1 (1), 60-65.
- Avouris, P., Chen, Z., and Perebeinos, V., 2007. Carbon-based electronics. *Nature Nanotechnology*, 2 (10), 605-615.
- Bae, E., Kim, N.D., Kwak, B.K., Park, J., Lee, J., Kim, Y., Choi, K. and Yi, J., 2010, The effects of fullerene (C₆₀) crystal structure on itselectrochemical capacitance. *Carbon*, 48 (13), 3676-3681.
- Bahar, N. and Ekinici, D., 2020. Hollow porous gold nanoparticle/reduced graphene oxide compositefilms for electrochemical supercapacitor applications. *Electrochimica Acta*, 337, 135844, 1-12.
- Bakshi, M.S., Sachar, S., Kaur, G., Bhandari, P., Kaur, G., Biesinger, M.C., Possmayer, F. and Petersen, N.O., 2008. Dependence of crystal growth of gold nanoparticles on the capping behavior of surfactant at ambient conditions. *Crystal Growth & Design*, 8, 1713-1719.
- Bardini, L., 2015. EIS 101, an introduction to electrochemical spectroscopy. https://www.researchgate.net/publication/280009629_EIS_101_an_introduction_to_electrochemical_spectroscopy_What_was_a_website_is_now_available_as_a_self-contained_PDF (26.03.2019).
- Barman, K.B. and Nanda, K.K., 2013. The dual role of Zn–acid medium for one-step rapid synthesis of M@RGO (M = Au, Pt, Pd and Ag) hybrid nanostructures at room temperature. *Chemical Communication*, 49, 8949-8951,
- Bastus, N.G., Comenge, J. and Puentes, V., 2011. Kinetically Controlled Seeded Growth Synthesis of Citrate-Stabilized Gold Nanoparticles of up to 200 nm: Size Focusing versus Ostwald Ripening. *Langmuir*, 27 (17), 11098-11105.

- Berger, C., Song, Z., Li, T., Li, X., Ogbazghi, A.Y., Feng, R., Dai, Z., Alexei, N., Conrad, M.E.H., First, P.N. and De Heer, W.A., 2004. Novel Hybrid Materials based on Graphene: Synthesis and Characterization. *Journal of Physical Chemistry*, 108, 19912-19916.
- Bhushan, B., 2004. *Springer Handbook of Nanotechnology*, ISBN 3642025242, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.
- Brockis, J.O., Devanathan, M.A.V. and Muller, K., 1963. On the structure of charged interfaces. *Proceedings of the Royal Society A*, 274 (1356), 55-79.
- Boisselier, E. and Astruc, D., 2009. Gold nanoparticles in nanomedicine: Preparations, imaging, diagnostics, therapies and toxicity. *Chem. Soc. Rev.*, 38, 1759-1782.
- Brodie, B.C., 1859. On the Atomic Weight of Graphite. *Philos. Trans. R. Soc. London*, 149, 249-259.
- Brust, M., Walker, M., Bethell, D., Schiffrin, D.J. and Whyman, R.J., 1994. Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 7, 801-802.
- Buglione, L., Bonanni, A., Ambrosi, A. and Pumera, M., 2012. Gold nanospacers greatly enhance the capacitance of electrochemically reduced graphene. *ChemPlusChem*, 77, 71-73.
- Burke, A., 2000. Ultracapacitors: why, how, and where is the technology. *Journal of Power Sources*, 91, 37-50.
- Camargo, P.H.C., Satyanarayana, K.G. and Wypych, F., 2009. Nanocomposites: Synthesis, Structure, Properties and New Application Opportunities. *Materials Research*, 12 (1), 1-39.
- Cassell, A.M., Raymakers, J.A., Kong, J. and Dai, H.J., 1999. *Phys. Chem. B*, 103, 6484-6492.
- Chandran, S.P., Chaudhary, M., Pasricha, R., Ahmad, A. and Sastry, M., 2006. Synthesis of gold nanotriangles and silver nanoparticles using Aloe vera plant extract. *Biotechnology Progress*, 22, 577-583.
- Chang, L., Wei, W., Sun, K. and Hu, Y.H., 2015. 3D flower structured graphene from CO₂ for supercapacitors with ultrahigh areal capacitance at high current density. *Journal of Materials Chemistry A*, 3, 10183-10187.
- Chang, Z.Y., Han, G.Y., Xiao, M.Y., Zhou, H.H., Li, Y.M., Fu, Y.D. and Zhou, W., 2017. High-performance flexible wire-shaped electrochemical capacitors based on gold wire@reduced graphene oxide. *New Carbon Materials*, 32(6), 581-591.
- Charlier, J.C., Blase, X. and Roche, S., 2007. Electronic and transport properties of nanotubes. *Rev. Mod. Phys.*, 79 (2), 677- 732.
- Chaudhari, N.K., Chaudhari, S. and Yu, J.S., 2016. Synthesis and supercapacitor performance of Au-nanoparticle decorated MWCNT. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 761, 98-105.
- Chen, C.H., Tsai, D.S., Chung, W.H., Lee, K.Y., Chen, Y.M. and Huang, Y.S., 2012. Electrochemical capacitors of miniature size with patterned carbon nanotubes and cobalt hydroxide. *Journal of Power Sources*, 205, 510-515.
- Chen, S., Zhu, J., Wu, X., Han, Q., and Wang, X., 2010, Graphene oxide-MnO₂ nanocomposites for supercapacitors. *ACS Nano*, 4, 2822-2830,
- Chen, Y., Guo, L., Chen, F. and Wang, E.G., 1996. Synthesis and characterization of C₃N₄ crystalline films on silicon, *Journal of Physics: Condensed Matter*, L685-L690.
- Cheng, K. and Sun, S., 2010. Recent advances in syntheses and therapeutic applications of multifunctional porous hollow nanoparticles. *Nano Today*, 5, 183-196.
- Conway, B.E., 1999. *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. Kluwer Academics/Plenum Publishers, New York, USA.
- Cui, X., Lv, R., Sagar, R.U.R., Liu, C. and Zhang, Z., 2015. Reduced graphene oxide/carbon nanotube hybrid film as high performance negative electrode for supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 169, 342-350.

- Dağcı, K. and Alanyalıoğlu, M., 2016. Preparation of free-standing and flexible graphene/ag nanoparticles/poly(pyronin y) hybrid paper electrode for amperometric determination of nitrite. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8, 2713-2722.
- Dan, B., Irvin, G.C., and Pasquali, M., 2009. Continuous and scalable fabrication of transparent conducting carbon nanotube films. *ACS Nano*, 3 (4), 835-843.
- Das, R., Hamid, S.B.A., Ali, M.E., Ramakrishna, S. and Yongzhi, W., 2015. Carbon Nanotubes Characterization by X-ray Powder Diffraction – A Review. *Current Nanoscience*, 11 (1), 23-35.
- Deng, S. and Berry, V., 2016. Wrinkled, rippled and crumpled graphene: an overview of formation mechanism, electronic properties, and applications. *Materials Today*, 19, 4, 197-212.
- Dhakate, S.R., Chauhan, N., Sharma, S., Tawale, J., Singh, S., Sahare, P.D. and Mathur, R.B., 2011. An approach to produce single and double layer graphene from re-exfoliation of expanded graphite. *Carbon*, 49 (6), 1946-1954.
- Diederich, F. and Thilgen, C., 1996. Covalent fullerene chemistry. *Science*, 271 (5247), 317-324.
- Dreyer, D.R., Park, S., Bielawski, C.W. and Ruoff, R.S., 2010. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.*, 39, 228-240.
- Dsoke, S., Fuchs, B., Gucciardi, E. and Wohlfahrt-Mehrens, M., 2015. The importance of the electrode mass ratio in a Li-ion capacitor based on activated carbon and Li₄Ti₅O₁₂. *Journal of Power Sources*, 282, 385-393.
- Du, C. and Pan, N., 2007. Carbon nanotube-based supercapacitors. *Nanotechnology Law and Business*, 4, 569-676.
- Edgar, J.A., Zareie, H.M., Blaber, M., Dowd, A. and Cortie, M.B., 2008. Synthesis of Hollow Gold Nanoparticles and Rings Using Silver Templates. *International Conference on Nanoscience and Nanotechnology*, Melbourne, Victoria, Australia.
- Emtsev, K.V., Bostwick, A., Horn, K., Jobst, J., Kellogg, G.L., Ley, L., McChesney, J.L., Ohta, T., Reshanov, S.A., Röhr, J., Rotenberg, E., Schmid, A.K., Waldmann, D., Weber, H.B. and Seyller, T., 2009. Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide. *Nature Materials*, 8 (3), 203-207.
- Fan, Z., Yan, J., Zhi, L., Zhang, Q., Wei, T., Feng, J., Zhang, M., Qian, W. and Wei, F., 2010, A three-dimensional carbon nanotube/graphene sandwich and its application as electrode in supercapacitors. *Advanced Materials*, 22 (33), 3723-3728.
- Faraday, M., 1857. *Experimental Researches in Chemistry and Physics*. Richard Taylor & William Francis, London.
- Ferrari, A.C., Meyer, J.C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., Piscanec, S., Jiang, D., Novoselov, K.S., Roth, S. and Geim, A.K., 2006. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical Review Letters*, 97, 187401, 1-4.
- Frackowiak, E. and Beguin F., 2001. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon*, 39, 937-950.
- Frackowiak, E., Metenier, K., Bertagna, V. and Beguin, F., 2000. Supercapacitor electrodes from carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 77, 2421-2423.
- Gallegos, A.K.C. and Rincon, M.E., 2006. Carbon nanofiber and PEDOT-PSS bilayer systems as electrodes for symmetric and asymmetric electrochemical capacitor cells. *Journal of Power Sources*, 162, 743-747.
- Gardea-Torresdey, J.L., Parsons, J.G., Gomez, E., Peralta-Videa, J., Troiani, H.E., Santiago, P. and Yacaman, M.J., 2002. Formation and growth of Au nanoparticles inside live alfalfa plants. *Nano Letters*, 2, 4, 397-401,
- Gong, Y., Li, D., Fu, Q. and Pan, C., 2015. Influence of graphene microstructures on electrochemical performance for supercapacitors. *Progress in Natural Science: Materials International*, 25, 379-385.

- Gouy, G., 1910. Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. *J. Phys., Theor. Appl.*, 9, 457-468.
- Grbovic, P.J., 2013. *Ultra-Capacitors in Power Conversion Systems: Analysis, Modeling and Design in Theory and Practice*. John Wiley & Sons, Incorporated, New York, USA.
- Guan, J., Chen, X., Wei, T., Liu, F., Wang, S., Yang, Q., Lu, Y. and Yang, S., 2015. Directly bonded hybrid of graphene nanoplatelets and fullerene: facile solid-state mechanochemical synthesis and application as carbon-based electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *J. Mater. Chem. A*, 3 (8), 4139-4146.
- Guo, M., He, J., Li, Y., Ma, S. and Sun, X., 2016. One-step synthesis of hollow porous gold nanoparticles with tunable particle size for the reduction of 4-nitrophenol. *Journal of Hazardous Materials*, 310, 89-97.
- Guo, S., Wen, D., Zhai, Y., Dong, S. and Wang, E., 2010. Platinum nanoparticle ensemble-on-graphene hybrid nanosheet: One-pot, rapid synthesis, and used as new electrode material for electrochemical sensing, *ACS Nano*, 4, 3959-3968.
- Hata, K., Futaba, D.N., Mizuno, K. and Namai, T., Yumura, M., and Iijima, S., 2004. Water-Assisted Highly Efficient Synthesis of Impurity-Free Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science*, 306 (5700), 1362-1364.
- Helmholtz, H., 1853. Ueber einige Gesetze der Vertheilung elektrischer Ströme in körperlichen Leitern mit Anwendung auf die thierisch-elektrischen Versuche. *Ann. Phys. (Leipzig)*, 89, 211-233.
- Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M., Blighe, F.M., Sun, Z., De, S., McGovern, I.T., Holland, B., Byrne, M., Gun'ko, Y.K., Boland, J.J., Niraj, P., Duesberg, G., Krishnamurthy, S., Goodhue, R., Hutchison, J., Scardaci, V., Ferrari, A.C. and Coleman, J.N., 2008. High-yield Production of Graphene by Liquid-phase Exfoliation of Graphite. *Nature Nanotechnology*, 3 (9), 563-568.
- Hostetler, M.J., Wingate, J.E., Zhong, C.J., Harris, J.E., Vachet, R.W., Clark, M.R., Londono, J.D., Green, S.J., Stokes, J.J., Wignall, G.D., Glish, G.L., Porter, M.D., Evans, N.D. and Murray, R.W., 1998. Alkanethiolate gold cluster molecules with core diameters from 1.4 to 5.2 nanometers: Core and monolayer properties as a function of core size. *Langmuir*, 14, 17-30.
- Hsieh, C.T., Chen, Y.C., Chen, Y.F., Huq, M.M., Chen, P.Y. and Jang, B.S., 2014. Microwave synthesis of titania-coated carbon nanotube composites for electrochemical capacitors. *Journal of Power Sources*, 269, 526-533.
- Hsieh, C.T., Hsu, S.M., Lin, J.Y. and Teng, H., 2011. Electrochemical capacitors based on graphene oxide sheets using different aqueous electrolytes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115, 25, 12367-12374.
- Hu, C., Rong, J., Cui, J., Yang, Y., Yang, L., Wang, Y. and Liu, Y., 2013. Fabrication of a graphene oxide-gold nanorod hybrid material by electrostatic self-assembly for surface-enhanced Raman scattering. *Carbon*, 51, 255-264.
- Hu, M., Chen, J., Li, Z.Y., Au, L., Hartland, G.V., Li, X., Marquez, M. and Xia, Y., 2006. Gold nanostructures: engineering their plasmonic properties for biomedical applications. *Chem. Soc. Rev.*, 35 (11), 1084-1094.
- Huggins, R. A., 2010. *Energy Storage*. Springer, Boston, MA, USA.
- Hummers, W.S. and Offeman, R.E., 1958. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (6), 1339.
- Iijima, S., 1991. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354, 56-58.
- Jaferizad, A., 2016. Altın Nanopartikül ve Altın Nanopartikül/İndirgenmiş Grafen Oksit Kompozit Yapılarının İlaç Salım Sistemi Olarak Kanser Tedavisinde Kullanımı. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

- Jafarizad, A., Aghanejad, A., Sevim, M., Metin, Ö., Barar, J., Omid, Y. and Ekin, D., 2017. Gold Nanoparticles and Reduced Graphene Oxide-Gold Nanoparticle Composite Materials as Covalent Drug Delivery Systems for Breast Cancer Treatment. *Chemistry Select*, 2, 6663-6672.
- Ji, X., Song, X., Li, J., Bai, Y., Yang, W. and Peng, X. 2007. Size control of gold nanocrystals in citrate reduction: The third role of citrate. *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 13939-13948.
- Jorio, A., Dresselhaus, M. and Dresselhaus, G., 2008. Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications. Springer, Berlin.
- Kıranşan, D.K. and Topçu, E., 2020. SnS₂-gC₃N₄/rGO Composite Paper as an Electrode for High-Performance Flexible Symmetric Supercapacitors. *Synthetic Metals*, 264, 1-12.
- Kiamahalleh, M.V. and Zein, S.H.S., 2012. Multiwalled carbon nanotubes based nanocomposites for supercapacitors: a review of electrode materials. *NANO: Brief Reports and Reviews*, 7, 1-27.
- Kim, S.U. and Lee, K.H., 2004. Carbon nanofiber composites for the electrodes of electrochemical capacitors. *Chemical Physics Letters*, 400, 253-257.
- Kötz, R. and Carlen, M., 2000. Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, 45, 2483-2498.
- Kreupl, F., Graham, A., Duesberg, G., Steinhögl, W., Liebau, M., Unger, E. and Hönlein, W., 2002. Carbon nanotubes in interconnect applications. *Microelectronic Engineering*, 64, 399- 408.
- Kroto, H.W., Heath, J.R., O'brien, S.C., Curl, R.F. and Smalley, R.E., 1985. C₆₀: buckminsterfullerene. *Nature*, 318, 162-163.
- Krupke, R., Hennrich, F., Von Lohneysen, H. and Kappes, M.M., 2003. Separation of metallic from semiconducting single-walled carbon nanotubes. *Science*, 301 (5631), 344-347.
- Kudaş, Z., Gür, E. and Ekin, D., 2018. Synthesis of graphene-like films by electrochemical reduction of polyhalogenated aromatic compounds and their electrochemical capacitor applications. *Langmuir*, 34, 7958-7970.
- Li, J., Cheng, X., Shashurin, A. and Keidar, M., 2012. Review of electrochemical capacitors based on carbon nanotubes and graphene. *Graphene*, 1, 1-13.
- Li, S.M., Wang, Y.S., Yang, S.Y., Liu, C.H., Chang, K.H., Tien, H.W., Niann-Tsy, W., Chen-Chi, M. and MaChiChang, H., 2013. Electrochemical deposition of nanostructured manganese oxide on hierarchically porous graphene-carbon nanotube structure for ultrahighperformance electrochemical capacitors. *Journal of Power Sources*, 225, 347-355.
- Li, X., Wang, X., Zhang, L., Lee, S. and Dai, H. 2008. Chemically Derived, Ultrasoft Graphene Nanoribbon Semiconductors. *Science*, 319, 1229-1232.
- Li, B., Zhang, X., Li, X., Wang, L., Han, R., Liu, B., Zheng, W., Li, X. and Liu, Y., 2010. Photo-assisted preparation and patterning of large-area reduced graphene oxide-TiO₂ conductive thin film, *Chem. Comm.*, 46, 3499-3501,
- Liao, K.H., Mittal, A., Bose, S., Leighton, C., Mkhoyan, K.A. and Mocosko, C.W., 2011. Aqueous only route toward graphene from graphite oxide. *American Chemical Society-ACS Nano*, 5 (2), 1253-1258.
- Liu, N., Luo, F., Wu, H., Liu, Y., Zhang, C. and Chen, J., 2008. One-step ionic-liquid-assisted electrochemical synthesis of ionic-liquid-functionalized graphene sheets directly from graphite. *Advanced Functional Materials*, 18, 1518-1525.
- Liu, W., Liu, N., Shi, Y., Chen, Y., Yang, C., Tao, J., Wang, S., Wang, Y., Su, J., Li, L. and Gao, Y., 2015. A wire-shaped flexible asymmetric supercapacitor based on carbon fiber coated with a metal oxide and a polymer[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 3, 13461-13467.
- Liu, W.W., Chai, S.P., Mohamed, A.R. and Hashim, U., 2014. Synthesis and characterization of graphene and carbon nanotubes: a review on the past and recent developments. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 1171-1185.

- Long, N.V., Ohtaki, M., Yuasa, M., Yoshida, S., Kuragaki, T., Thi, M.C. and Nagomi, M., 2013. Synthesis and Self-Assembly of Gold Nanoparticles by Chemically Modified Polyol Methods under Experimental Control. *Journal of Nanomaterials*, 793125, 1-8.
- Ma, J., Guo, Q., Gao, L.H. and Qin, X., 2014. Synthesis of C₆₀/Graphene Composite as Electrode in Supercapacitors. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 23 (6), 477-482.
- Ma, X. and Uddin, S., 2013. Desorption of 1,3,5-Trichlorobenzene from Multi-Walled Carbon Nanotubes: Impact of Solution Chemistry and Surface Chemistry. *Nanomaterials*, 3, 289-302.
- Malic, E. and Knorr, A., 2013. Graphene and Carbon Nanotubes : Ultrafast Relaxation Dynamics and Optics. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany.
- Manea, F., 2014. Electrochemical techniques for characterization and detection application of nanostructured carbon composite, Chapter 2, *Modern Electrochemical Methods in Nano, Surface and Corrosion Science*, Ed: Mahmood Aliofkhazraei.
- Matassa, R., Fratoddi, I., Rossi, M., Battocchio, C., Caminiti, R. and Russo, M.V., 2012. Two-dimensional networks of Ag nanoparticles bridged by organometallic ligand. *J. Phys. Chem. C*, 116, 29, 15795-15800,
- Mechler, A.S., Torrierro A.A.J., Nafady, A., Lee, C.Y., Bond, M.A., O'Mullane, A.P. and Bhargava, S.K., 2010. The formation of gold nanoparticles using hydroquinone as areducing agent through alocalized pH change upon addition of NaOH to a solution of H₂AuCl₄. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 370 (1-3), 35-41.
- Melvin, G.J.H., Ni, Q.Q., Suzuki, Y. and Natsuk, T., 2014. Microwave-absorbing properties of silver nanoparticle/carbonnanotube hybrid nanocomposites. *J. Mater. Sci.*, 49, 5199-5207.
- Meyer, J.C., Geim, A.K., Katsnelson, M.I., Novoselov, K.S., Booth, T.J. and Roth, S., 2007. The structure of suspended graphene sheets. *Nature*, 446, 60-63.
- Miller, J. and Burke, A.F., 2008. Electrochemical Capacitors: Challenges and Opportunities for Real-World Applications. *Electrochem. Soc. Interface*, 17 (1), 53-57.
- Mombeshora, E.T. and Nyamori, V.O., 2015. A review on the use of carbon nanostructured materials in electrochemical capacitors. *International Journal of Energy Research*, 39, 1955-1980.
- Niu, C., Sichel, K. E., Hoch, R., Moy, D. and Tennent, H., 1997. High power electrochemical capacitors based on carbon nanotube electrodes. *Appl. Phys. Lett.*, 70 (11), 1480-1482.
- Niu, Z., Du, J., Cao, X., Sun, Y., Zhou, W., Hng, H.H., Ma, J., Chen, X. and Xie, S., 2012. Electrophoretic build-up of alternately multilayered films and micropatterns based on graphene sheets and nanoparticles and their applications in flexible supercapacitors. *Small*, 8, 3201-3208.
- Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V. and Firsov, A.A., 2004. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306 (5696), 666-669.
- Obraztsov, A.N., Obraztsova, E.A., Tyurnina, A.V. and Zolotukhin, A.A., 2007. Chemical vapor deposition of thin graphite films of nanometer thickness. *Carbon*, 45 (10), 2017-2021.
- Oddershede, J., Nielsen, K. and Stahl, K., 2007. Using X-ray powder diffraction and principal component analysis to determine structural properties for bulk samples of multiwall carbon nanotubes. *Z. Kristallogr*, 222, 186-192.
- Okajima, K., Ikeda, A., Kamoshita, K. and Sudoh, M., 2005. High rate performance of highly dispersed C₆₀ on activated carbon capacitor. *Electrochimica Acta*, 51, 972-977.
- Ömür, T. and Alanyalıoğlu, M., 2017. Amperometric nitrite sensor based on free-standing carbon nanotube/methylene blue composite paper. *Ionics*, 23, 3507-3516.

- Öztürk Doğan, H., 2014. Grafit Oksitin Elektrokimyasal İndirgenmesi ile Grafen ve Metal-Grafen Kompozit Sentezi. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Pandolfo, A.G. and Hollenkamp, A.F., 2006. Carbon properties and their role in supercapacitors. *Journal of Materials Science*, 157, 11-27.
- Pandolfo, T., Ruiz, V., Sivakkumar, S. and Nerkar, J., 2013. General Properties of Electrochemical Capacitors. *Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications*, First Edition, Ed: Beguin, F. and Frackowiak, E. Wiley-VCH Verlag GmbH, Berlin, 69-109.
- Park, J.Y., Lee, I., Ham, J., Gim, S. and Lee, J.L., 2017. Simple and scalable growth of AgCl nanorods by plasma-assisted strain relaxation on flexible polymer substrates, *Nature Communications*, 8, 15650, 1-11.
- Pattahil, P., Sivakumar, N. and Sonia, S.T., 2014. Capacitor to Supercapacitor: An Introduction. *Nanostructured Ceramic Oxides for Supercapacitor Applications*. Nanostructured ceramic oxides for supercapacitor applications, Ed: A. Balakrishnan and K.R.V. Subramanian. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 1-10.
- Pedireddy, S., Lee, H.K., Tjiu, W.W., Phang, I.Y., Tan, H.R., Chua, S.Q., Troadec, C. and Ling, X.Y., 2014. One-step synthesis of zero-dimensional hollow nanoporous gold nanoparticles with enhanced methanol electrooxidation performance. *Nature Communication*, 5, 4947.
- Peng, X.Y., Liu, X.X., Diamond D. and Lau T.K., 2011. Synthesis of electrochemically-reduced graphene oxide film with controllable size and thickness and its use in supercapacitor. *Carbon*, 49, 3488-3496.
- Petreus, D., Moga, D., Galatus, R., and Munteanu, R.A., 2008. Modeling and sizing of supercapacitors. *Adv. Electr. Comput. Eng.*, 8, 15-22.
- Prieto, M., Arenal, R., Henrard, L., Gomez, L., Sebastian, V. and Arruebo, M., 2014. Morphological tunability of the plasmonic response: from hollow gold nanoparticles to gold nanorings. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118, 28804-28811.
- Pyun, S.I., Shin, C.H., Lee, W.J. and Go, Y.J., 2012. *Electrochemistry of insertion materials for hydrogen and lithium*. pp. 25, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Rao, C.N.R., Sood, A.K., Subrahmanyam, K.S. and Govindaraj, A., 2009. Graphene: The new two-dimensional nanomaterial. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 48, 7752-7777.
- Rao, S., Huang, C., Tata, U., Wu, P., Arora, N., Ahn, J., Lin, V.K., Hao, Y. and Chiao, J.C., 2014. Evaluation of cytotoxic effects of different concentrations of porous hollow Au nanoparticles (PHAuNPs) on cells. *J. Nanotech.*, 631248, 1-8.
- Reich, S., Thomsen, C. and Maultzsch, J., 2004. *Carbon Nanotubes: Basic Concepts and Physical Properties*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Berlin.
- Ribeiro, P.F., Johnson, B.K., Crow, M.L. Arsoy, A. and Liu, Y., 2001. Energy storage systems for advanced power applications. *IEEE Proceedings*, 89 (12), 1744-1756.
- Rimpa, J., Uttam, S., Hari, T.G., Anurag, S. and Eswara, N.P., 2018. Pillar effect of chemically bonded fullerene in enhancing supercapacitance performances of partially reduced fullerenol graphene oxide hybrid electrode material. *Electrochimica Acta*, 283, 269-290.
- Roberts, M.E., Wheeler, D.R., McKenzie, B.B. and Bunker, B.C., 2009. High specific capacitance conducting polymer supercapacitor electrodes based on poly (tris(thiophenylphenyl) amine). *J. Mater. Chem.*, 19, 6977-6979.
- Rocheftort, A. and Wuest, J.D., 2009. Interaction of Substituted Aromatic Compounds with Graphene. *Langmuir*, 25, 1, 210-215.
- Roldan, S., Gonzalez, Z., Blanco, C., Granda, M., Menendez, R. and Santamaria, R., 2011. Redox-active electrolyte for carbon nanotube-based electric double layer capacitors. *Electrochimica Acta*, 56, 3401-3405.

- Ruch, W.P., Kötzt, R. and Wokaun, A., 2009. Electrochemical characterization of single-walled carbon nanotubes for electrochemical double layer capacitors using non-aqueous electrolyte. *Electrochimica Acta*, 54, 4451-4458.
- Salam, M.A., Burk, C.R., 2010. Thermodynamics and Kinetics Studies of Pentachlorophenol Adsorption from Aqueous Solutions by Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Water Air Soil Pollut*, 210, 101-111.
- Sarma, T.K., Chowdhury, D., Paul, A. and Chattopadhyay, A., 2002. Synthesis of Au nanoparticle-conductive polyaniline composite using H₂O₂ as oxidising as well as reducing agent, *Chem. Comm.*, 10, 1048-1049.
- Satish, R., Aravindan, V., Ling, W.C. and Madhavi, S., 2015. Carboncoated Li₃V₂(PO₄)₃ as insertion type electrode for lithium-ion hybrid electrochemical capacitors: an evaluation of anode and cathodic performance. *Journal of Power Sources*, 281, 310-317.
- Scott, C.L. and Pumera, M., 2011. Nanogold spacing of stacked graphene nanofibers for supercapacitors. *Electroanalysis*, 23, 858-861,
- Shaijumon, M.M., Ou, F.S., Ci, L. and Ajayan, M.P., 2008. Synthesis of hybrid nanowire arrays and their application as high power supercapacitor electrodes. *Chem. Comm.*, 20, 2373-2375.
- Shankar, S.S., Ahmad, A., Pasricha, R. and Sastry, M., 2003. Bioreduction of chloraurate ions by geranium leaves and its endophytic fungus yields gold nanoparticles of different shapes. *Journal of Materials Chemistry*, 13 (7), 1822-1826.
- Sheng, X.L., Yan, Q.B., Ye, F., Zheng, Q.R. and Su, G., 2011, T-Carbon: A novel carbon allotrope. *Physical Review Letters*, 106, 155703.
- Shukla, A.K., Banerjee, A., Ravikumar, M.K. and Jalajakshi, A., 2012. Electrochemical capacitors: technical challenges and prognosis for future markets. *Electrochimica Acta*, 84, 165-173.
- Skoog, D.A., Holler, F.J. and Crouch, S.R., 1998. *Principles of Instrumental Analysis*. Cengage Learning, Boston, MA, USA.
- Skoog, D.A., West, M.D., Holler, J.F. and Crouch, R.S., 2004. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. Brooks/Cole, Belmont, USA.
- Srivastava, R.K., Xingjue, W., Kumar, V., Srivastava, A. and Singh, V.N., 2014. Synthesis of benzimidazole-grafted graphene oxide/multi-walled carbon nanotubes composite for supercapacitance application. *Journal of Alloys and Compounds*, 612, 343-348.
- Staudenmaier, L., 1898. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 31, 1481-1499.
- Stern, O., 1924. Zur theorie der electrolytischen doppelschicht. *Elektrochem.*, 30, 508-516.
- Tanaka, T., Jin, H., Miyata, Y., and Kataura, H., 2008. High-yield separation of metallic and semiconducting single-wall carbon nanotubes by agarose gel electrophoresis. *Applied Physics Express*, 1 (11), 114001,
- Thomsen, C. and Reich, S., 2007. Raman Scattering in Carbon Nanotubes in *Light Scattering in Solids IX*, (eds: M. Cardona and R. Merlin), Springer, Berlin.
- Topcu, E., Kiransan, D.,K., 2019. Flexible gold nanoparticles/rGO and thin film/rGO papers: novel electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 94, 3895-3904.
- Turkevich, J., Stevenson, P.C. and Hillier, J., 1951. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discussions of the Faraday Society*, 11, 55-75.
- Ünal, Ö.F., Yeşildağ, A. and Ekinci, D., 2018. Synthesis of gold nanoparticles on diazonium-generated heteroaryl films and their electrocatalytic activities. *Electrochimica Acta*, 290, 474-486.
- Wang, D.W., Li, F., Yin, L.C., Lu, X., Chen, Z.G., Gentle, I.R., Lu, G.Q. and Cheng, H.M., 2012. Nitrogen-doped carbon monolith for alkaline supercapacitors and understanding nitrogen-induced redox transitions. *Chemistry*, 18, 345-5535.

- Wang, H., Hao, O., Yang, X., Lu, L. and Wang, X., 2009. Graphene oxide doped polyaniline for supercapacitors. *Electrochemistry Communications*, 11, 1158-1161.
- Wang, J., 2000, *Analytical Electrochemistry*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, USA.
- Wang, Y., Song, Y. and Xia, Y., 2016. Electrochemical capacitors: mechanism, materials, systems, characterization and applications. *Chem. Soc. Rev.*, 45, 5925-5950.
- Wang, Y. and Yeow, J.T.W., 2009. A review of carbon nanotubes-based gas sensors. *Journal of Sensors*, 1-24.
- Wong, H.S.P. and Akinwande, D., 2011. *Carbon Nanotube and Graphene Device Physics*, Cambridge University Press, Cambridge.
- Wu, M.S., Chan, D.S., Lin, K.H. and Jow, J.J., 2011, A simple route to electrophoretic deposition of transition metal-coated nickel oxide films for electrochemical capacitors. *Materials Chemistry and Physics*, 130, 1239-1245.
- Xian, H., Peng, T., Sun, H. and Wang, J., 2015. Preparation of graphene nanosheets from microcrystalline graphite by low-temperature exfoliated method and their supercapacitive behavior. *Journal of Materials Science*, 50, 4025-4033.
- Xie, G., Xi, P., Liu, H., Chen, F., Huang, L., Shi, Y., Hou, F., Zeng, Z., Shao, C. and Wang, J., 2012. A facile chemical method to produce superparamagnetic graphene oxide-FeO₄ hybrid composite and its application in removal of dyes from aqueous solution. *Journal of Materials Chemistry*, 22, 1033-1039.
- Xing, T.Y., Zhao, J., Weng, G.J., Zhu, J., Li, J.J. and Zhao, J.W., 2017. Specific detection of carcinoembryonic antigen based on fluorescence quenching of hollow porous gold nanoshells with roughened surface. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9 (42), 36632-36641.
- Xu, B., Yue, S., Sui, Z., Zhang, X., Hou, S., Cao, G. and Yang, Y., 2011. What is the choice for supercapacitors: graphene or graphene oxide? *Energy & Environmental Science*, 4, 2826-2830.
- Yadegari, H., Heli, H. and Jabbari, A., 2013. Graphene/poly(ortho-phenylenediamine) nanocomposite material for electrochemical supercapacitor. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 17, 2203-2212.
- Yang, J. and Gunasekaran, S., 2013. Electrochemically reduced graphene oxide sheets for use in high performance supercapacitors. *Carbon*, 51, 36-44.
- Yang, K., Cho, K., Yoon, D.S. and Kim, S., 2017. Bendable solid-state supercapacitors with Au nanoparticle-embedded graphene hydrogel films. *Scientific Reports*, 7, 40163/1-8.
- Yong, V. and Hahn, H.T., 2013. Synergistic effect of fullerene-capped gold nanoparticles on graphene electrochemical supercapacitors advances in nanoparticles. *Advances in Nanoparticles*, 2, 1-5.
- Yoo, J.J., Balakrishnan, K., Huang J., Meunier, V., Sumpter, G.B., Srivastava, A., Conway, M., Reddy, A.L.M., Yu, J., Vajtai, R. and Ajayan, M.P., 2011, Ultrathin planar graphene supercapacitors. *Nano Letters*, 11 (4), 1423-1427.
- Yoon, B.J., Jeong, S.H., Lee, K.H., Kim, H.S., Park, C.G. and Han, J.H., 2004. Electrical properties of electrical double layer capacitors with integrated carbon nanotube electrodes. *Chemical Physics Letters*, 388, 170-174.
- Yu, D.S., Goh, K., Wang, H., Wei, L., Jiang, W., Zhang, Q., Dai, L. and Chen, Y., 2014. Scalable synthesis of hierarchically structured carbon nanotube-graphene fibres for capacitive energy storage. *Nature nanotechnology*, 9, 555-562.
- Yu, M.F., Lourie, O., Dyer, M.J., Moloni, K., Kelly, T.F. and Ruoff, R.S., 2000. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. *Science*, 287 (5453), 637-640.
- Yu, Z., Sun, S. and Huang, M., 2016. Electrodeposition of gold nanoparticles on electrochemically reduced graphene oxide for high performance supercapacitor electrode materials. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 11, 3643-3650.
- Zhang, K., Zhang, Y. and Wang, S., 2013. Enhancing thermoelectric properties of organic composites through hierarchical nanostructures. *Scientific Reports*, 3, 3448, 1-7.

- Zhang, L.L. and Zhao, X.S., 2009. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chem. Soc. Rev.*, 38, 2520-2531,
- Zhang, X., Huang, Y., Wang, Y., Ma, Y., Liu, Z. and Chen, Y., 2009. Synthesis and characterization of a graphene-C₆₀ hybrid material. *Carbon*, 47 (1), 334-337.
- Zhao, J., Yang, L., Li, F., Yu, R. and Jin, C., 2009. Structural evolution in the graphitization process of activated carbon by high-pressure sintering. *Carbon*, 47, 744-751,
- Zhao, P., Li, N. and Astruc, D., 2013. State of the art in gold nanoparticle synthesis. *Coordination Chemistry Reviews*, 257, 638-665.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı:	Necmiye BAHAR
Doğum tarihi:	01 Ocak 1979
Doğum Yeri:	Adana
Uyruğu:	T.C.
Adres:	Gümüşhane Üniversitesi GMYO
Tel:	05415874129
E-mail:	nbdtez@gmail.com
Eğitim	
Lise:	Anadolu Öğretmen Lisesi
Lisans:	Çukurova Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü
Yüksek lisans:	Çukurova Üniversitesi, Fenbilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı (2005)
Doktora:	Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya Bilim Dalı
Yabancı Dil Bilgisi	
İngilizce:	İyi
Üye Olunan Mesleki Kuruluşlar	
Tezden Üretilmiş Yayınlar	
1. Bahar, N. and Ekinci, D*., 2020, Hollow Porous Gold Nanoparticle/Reduced Graphene Oxide Composite Films for Electrochemical Supercapacitor Applications. Electrochimica Acta, 337, 135844, 1-12.	