



**ERGO/In₂O₃ VE ERGO/Cr₂O₃ NANOKOMPOZİTLERİNİN
ELEKTROKİMYASAL SENTEZİ VE KAPASİTİF
ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ, ASİMETRİK
ERGO/In₂O₃/ERGO/Cr₂O₃ SÜPERKAPASİTÖR
AYGITLARININ ÜRETİMİ**

Emir ÇEPNİ

Nanobilim ve Nanomühendislik Ana Bilim Dalı

Doktora Tezi

Prof. Dr. Tuba ÖZNÜLÜER ÖZER

2023

(Her hakkı saklıdır.)

T.C
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
NANOBİLİM ve NANOMÜHENDİSLİK ANA BİLİM DALI

**ERGO/In₂O₃ VE ERGO/Cr₂O₃ NANOKOMPOZİTLERİNİN ELEKTROKİMYASAL
SENTEZİ VE KAPASİTİF ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ, ASİMETRİK
ERGO/In₂O₃//ERGO/Cr₂O₃ SÜPERKAPASİTÖR AYGITLARININ ÜRETİMİ**

(Electrochemical Synthesis and Investigation of Capacitive Properties of ERGO/In₂O₃ and
ERGO/Cr₂O₃ Nanocomposites, Manufacturing of Asymmetric ERGO/In₂O₃//ERGO/Cr₂O₃
Supercapacitor Devices)

DOKTORA TEZİ

Emir ÇEPNİ

Danışman: Prof. Dr. Tuba ÖZNÜLÜER ÖZER

Erzurum
Eylül, 2023

KABUL VE ONAY TUTANAĞI

Emir ÇEPNİ tarafından hazırlanan “ERGO/In2O3 ve ERGO/Cr2O3 Nanokompozitlerinin Elektrokimyasal Sentezi ve Kapasitif Özelliklerinin Belirlenmesi, Asimetrik ERGO/In2O3//ERGO/Cr2O3 Süperkapasitör Aygıtlarının Üretimi” başlıklı çalışması 08/09/2023 tarihinde yapılan tez savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak jürimiz tarafından Nanobilim & Nanomühendislik Ana Bilim Dalı, Nanobilim ve Nanomühendislik Bilim Dalında doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı:	Prof. Dr. Songül DUMAN <i>Erzurum Teknik Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Danışman:	Prof. Dr. Tuba ÖZNÜLÜER ÖZER <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Prof. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Prof. Dr. Tevhit KARACALI <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Dr. Öğr. Üyesi Mustafa Şükrü KURT <i>Erzurum Teknik Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır

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. Saltuk Buğrahan CEYHUN

Enstitü Müdürü

Aslı Islak İmzalıdır

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. Tuba ÖZNÜLÜER ÖZER* danışmanlığında sunulan “ERGO/In2O3 ve ERGO/Cr2O3 Nanokompozitlerinin Elektrokimyasal Sentezi ve Kapasitif Özelliklerinin Belirlenmesi, Asimetrik ERGO/In2O3//ERGO/Cr2O3 Süperkapasitör Aygıtlarının Üretimi” 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	5	30
Materyal ve Yöntem	3	35
Araştırma Bulguları ve Tartışma	7	20
Sonuç ve Öneriler	0	20
Tezin Geneli	6	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
Emir ÇEPNİ	Prof. Dr. Tuba ÖZNÜLÜER ÖZER
12.9.2023	12.9.2023
İmza: Aslı Islak İmzalıdır	İmza: Aslı Islak İmzalıdır

* 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

Doktora tez çalışması olarak sunduğum bu çalışma, Sayın Prof. Dr. Tuba ÖZNÜLÜER ÖZER danışmanlığında Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Doktora eğitimimin her safhasında bana her türlü desteği ve imkanı sağlayan, akademik gelişimim için bana yol gösteren, bilgi birikimi ve tecrübeleriyle her anlamda yanımda olan çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Tuba ÖZNÜLÜER ÖZER'e derin teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Tez İzleme Komitesi üyeleri çok değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN'a ve Sayın Prof. Dr. Tevhit KARACALI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Sunduğu laboratuvar imkanlarından dolayı Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Dekanlığı'na, Kimya Bölüm Başkanlığı'na, çalışmalarına gerekli zamanı ayırabilmeme imkan sağlayan Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dekanlığı'na, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölüm Başkanlığı'na, Sayın Prof. Dr. Bülent ÇAVUŞOĞLU'na, danışmanlığımı yapmış olan Sayın Prof. Dr. Ümit DEMİR'e ve Sayın Prof. Dr. Emre GÜR'e teşekkür ederim.

2211-C Yurt İçi Öncelikli Alanlar Doktora Burs Programı ile doktora eğitimimi destekleyen TÜBİTAK Bilim İnsanı Destek Programları Başkanlığı'na teşekkürlerimi sunarım.

Analitik Kimya Anabilim dalındaki desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarıma, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümündeki tüm hocalarıma ve saygıdeğer çalışma arkadaşlarıma, değerli arkadaşlarım Sayın Emre CEM ve Sayın Arş. Gör. Dr. Elif ERÇARIKCI'ya teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Bu günlere gelmem için sonsuz emek harcayan, her daim yanımda olan ve hayatım boyunca maddi, manevi desteklerini ve eşsiz sevgilerini benden esirgemeyen sevgili babama, anneme, abime ve ablalarıma sonsuz şükran ve teşekkürlerimi sunarım.

Emir ÇEPNİ

ÖZET

DOKTORA TEZİ

ERGO/In₂O₃ VE ERGO/Cr₂O₃ NANOKOMPOZİTLERİNİN ELEKTROKİMYASAL SENTEZİ VE KAPASİTİF ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ, ASİMETRİK ERGO/In₂O₃//ERGO/Cr₂O₃ SÜPERKAPASİTÖR AYGITLARININ ÜRETİMİ

Emir ÇEPNİ

Danışman: Prof. Dr. Tuba ÖZNÜLÜER ÖZER

Amaç: Bu tez çalışmasında, literatürde ilk defa elektrodepozisyon yöntemiyle elektrokimyasal indirgenmiş grafen oksit (ERGO)/indiyum oksit (In₂O₃) ve ERGO/krom oksit (Cr₂O₃) nanokompozitlerinin sentezlenerek süperkapasitör özelliklerinin belirlenmesi ve elektrot malzemesi olarak kullanıldıkları asimetrik ERGO/In₂O₃//ERGO/Cr₂O₃ süperkapasitör aygıtlarının üretimi amaçlanmıştır.

Yöntem: Tez çalışması kapsamında ERGO/In₂O₃ ve ERGO/Cr₂O₃ nanokompozitlerinin elektrokimyasal sentezinde belirlenen optimizasyon parametrelerinde çeşitli denemeler yapılarak optimize elektrodepozisyon şartları belirlenmiştir. Elektrokimyasal sentez şartları optimize edilen ERGO/In₂O₃ ve ERGO/Cr₂O₃ nanokompozitlerinin yapısal ve morfolojik karakterizasyonunda X-ışını kırınımı, X-ışını fotoelektron spektroskopisi, enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi, taramalı elektron mikroskopu ve geçirimli elektron mikroskopu kullanılmıştır. Karakterize edilen ERGO/In₂O₃ ve ERGO/Cr₂O₃ nanokompozitlerinin elektrot/elektrolit arayüzünde meydana gelen elektron transfer mekanizmalarını araştırmak için elektrokimyasal empedans spektroskopisinden faydalanılmıştır. ERGO/In₂O₃, ERGO/Cr₂O₃ nanokompozitlerinin ve üretilen asimetrik ERGO/In₂O₃//ERGO/Cr₂O₃ süperkapasitör aygıtlarının kapasitif özelliklerinin belirlenmesinde ise dönüşümlü voltametri ve galvanostatik şarj/deşarj yöntemleri kullanılmıştır.

Bulgular: Bu çalışma ile ERGO/In₂O₃ ve ERGO/Cr₂O₃ nanokompozitleri, kolay, hızlı ve çevre dostu bir yaklaşım sunan elektrokimyasal depozisyon yöntemi kullanılarak, karakterizasyon çalışmalarında elde edilen bulgular ışığında, literatürde ilk defa sentezlenmiştir. Kapasitif özellikleri incelenen ERGO/Cr₂O₃ nanokompozitinin 0,5 A g⁻¹ akım yoğunluğunda 535,4 F g⁻¹'lik spesifik kapasitansa ve 10000 sarj/deşarj döngüsü sonrasında %74,8'lik stabiliteye sahip olduğu belirlenmiştir. Kapasitif özellikleri analiz edilen ERGO/In₂O₃ nanokompozitinin 1,0 A g⁻¹ akım yoğunluğunda 477,78 F g⁻¹'lik spesifik kapasitansa ve 10000 sarj/deşarj döngüsü sonrasında %77,3'lik stabiliteye sahip olduğu saptanmıştır. Üretilen asimetrik ERGO/In₂O₃//ERGO/Cr₂O₃ süperkapasitör aygıtlarının ise 2,0 A g⁻¹ akım yoğunluğunda 664,22 F g⁻¹'lik spesifik kapasitansa, 2000 çevrim döngüsü sonrasında %63,4'lük stabiliteye, 15984,34 W kg⁻¹ maksimum güç yoğunluğuna ve 369,01 Wh kg⁻¹ maksimum enerji yoğunluğuna sahip olduğu belirlenmiştir.

Sonuç: Elektrokimyasal sentezle üretilen ERGO/In₂O₃ ve ERGO/Cr₂O₃ nanokompozitlerinin oldukça umut verici kapasitif özelliği olan malzemeler olduğu ve bu nanokompozitlerin elektrot malzemesi olarak kullanıldıkları asimetrik ERGO/In₂O₃//ERGO/Cr₂O₃ süperkapasitör aygıtlarının, elektrokimyasal enerji depolama sistemleri içerisinde iyi bir tercih olabileceği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Elektrokimyasal enerji depolama, nanoteknoloji, süperkapasitör, aygıt, üretim, nanokompozit, elektrokimyasal indirgenmiş grafen oksit, indiyum oksit, krom oksit.

Eylül 2023, 165 sayfa

ABSTRACT

DOCTORAL DISSERTATION

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF CAPACITIVE PROPERTIES OF ERGO/ In_2O_3 AND ERGO/ Cr_2O_3 NANOCOMPOSITES, MANUFACTURING OF ASYMMETRIC ERGO/ In_2O_3 //ERGO/ Cr_2O_3 SUPERCAPACITOR DEVICES

Emir ÇEPNİ

Supervisor: Prof. Dr. Tuba ÖZNÜLÜER ÖZER

Purpose: In this thesis study, it was aimed to synthesize electrochemically reduced graphene oxide (ERGO)/indium oxide (In_2O_3) and ERGO/chromium oxide (Cr_2O_3) nanocomposites via electrodeposition method for the first time in the literature to determine their supercapacitor properties, and produce asymmetric ERGO/ In_2O_3 //ERGO/ Cr_2O_3 supercapacitor devices.

Method: Within the scope of the thesis study, optimized electrodeposition conditions were determined by conducting various experiments on the optimization parameters appointed in the electrochemical synthesis of ERGO/ In_2O_3 and ERGO/ Cr_2O_3 nanocomposites. For the structural and morphological characterization of ERGO/ In_2O_3 and ERGO/ Cr_2O_3 nanocomposites whose electrochemical synthesis conditions were optimized, X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy, scanning electron microscope and transmission electron microscope were used. Electrochemical impedance spectroscopy was used to investigate the electron transfer mechanisms occurring at the electrode/electrolyte interface of the characterized ERGO/ In_2O_3 and ERGO/ Cr_2O_3 nanocomposites. Cyclic voltammetry and galvanostatic charge/discharge methods were used to determine the capacitive properties of ERGO/ In_2O_3 , ERGO/ Cr_2O_3 nanocomposites and the produced asymmetric ERGO/ In_2O_3 //ERGO/ Cr_2O_3 supercapacitor devices.

Results: In this study, ERGO/ In_2O_3 and ERGO/ Cr_2O_3 nanocomposites were synthesized in the light of the findings obtained in the characterization studies for the first time in the literature, using the electrochemical deposition method, which offers an easy, fast and environmentally friendly approach. ERGO/ Cr_2O_3 nanocomposite, whose capacitive properties were investigated, was determined to have a specific capacitance of 535.4 F g^{-1} at a current density of 0.5 A g^{-1} and a stability of 74.8% after 10000 charge/discharge cycles. ERGO/ In_2O_3 nanocomposite, whose capacitive properties were analyzed, was found to have a specific capacitance of 477.78 F g^{-1} at a current density of 1.0 A g^{-1} and a stability of 77.3% after 10000 charge/discharge cycles. On the other hand, it has been determined that the produced asymmetric ERGO/ In_2O_3 //ERGO/ Cr_2O_3 supercapacitor devices have a specific capacitance of 664.22 F g^{-1} at 2.0 A g^{-1} current density, a stability of 63.4% after 2000 cycles, a maximum power density of $15984.34 \text{ W kg}^{-1}$, and a maximum power density of $369.01 \text{ Wh kg}^{-1}$.

Conclusion: It has been determined that ERGO/ In_2O_3 and ERGO/ Cr_2O_3 nanocomposites produced by electrochemical synthesis are very promising materials with capacitive properties and asymmetric ERGO/ In_2O_3 //ERGO/ Cr_2O_3 supercapacitor devices, in which these nanocomposites are used as electrode materials, can be a good choice in electrochemical energy storage systems.

Keywords: Electrochemical energy storage, nanotechnology, supercapacitor, device, production, nanocomposite, electrochemically reduced graphene oxide, indium oxide, chromium oxide.

September 2023, 165 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
KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ.....	xvii
GİRİŞ.....	1
Metal Oksitler.....	1
Cr ₂ O ₃ 'in özellikleri ve yapısı	2
In ₂ O ₃ 'in özellikleri ve yapısı.....	3
Grafen ve Grafen-Metal Oksit Nanokompozit Yapılar.....	4
Grafen/metal oksit kompozitlerin sentez yöntemleri	7
Grafen/metal oksit kompozitlerin uygulamaları	11
KURAMSAL TEMELLER.....	22
GO'in Elektrokimyasal Yöntemle İndirgenmesi	22
Kaplayıp İndirgeme Metodu ile ERGO'in Sentezlenmesi.....	23
Elektrokimyasal depozisyon metodu ile ERGO'in sentezlenmesi.....	25
RGO/Cr ₂ O ₃ Kompozitleri ve Süperkapasitör Özellikleri	26
RGO/In ₂ O ₃ Kompozitleri ve Süperkapasitör Özellikleri	37
MATERYAL VE YÖNTEM	47
Materyaller	47
Elektrokimyasal hücre sistemleri	47
Elektrokimyasal hücre sisteminde kullanılan elektrotlar	48
Kimyasallar	52
Potansiyostat Cihazı.....	52
Tavlama İşlemi.....	54
Yöntemler.....	55
Elektrokimyasal yöntemler	55
Taramalı elektron mikroskobu	60
Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi	62

Geçirimli elektron mikroskobu	63
X-ışını fotoelektron spektroskopisi	64
X-ışını kırınımı.....	66
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	69
ERGO/Cr ₂ O ₃ Nanokompozitinin Elektrokimyasal Sentezi, Karakterizasyonu ve Kapasitif Özelliklerinin Belirlenmesi	69
ERGO/Cr ₂ O ₃ nanokompozitinin elektrokimyasal sentezi	69
ERGO/Cr ₂ O ₃ nanokompozitinin karakterizasyonu.....	79
ERGO/Cr ₂ O ₃ nanokompozitinin kapasitif özelliklerinin belirlenmesi	84
ERGO/In ₂ O ₃ nanokompozitinin elektrokimyasal sentezi, karakterizasyonu ve kapasitif özelliklerinin belirlenmesi.....	91
ERGO/In ₂ O ₃ nanokompozitinin elektrokimyasal sentezi	91
ERGO/In ₂ O ₃ nanokompozitinin karakterizasyonu	102
ERGO/In ₂ O ₃ nanokompozitinin kapasitif özelliklerinin belirlenmesi.....	106
Asimetrik ERGO/In ₂ O ₃ //ERGO/Cr ₂ O ₃ aygıtının üretimi ve SK özelliklerinin belirlenmesi	113
Asimetrik ERGO/In ₂ O ₃ //ERGO/Cr ₂ O ₃ aygıtının üretimi	113
Asimetrik ERGO/In ₂ O ₃ //ERGO/Cr ₂ O ₃ aygıtının SK özelliklerinin belirlenmesi.....	116
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	122
KAYNAKLAR.....	124
ÖZGEÇMİŞ.....	142

TABLÖLER DİZİNİ

Tablo 1. Grafen ve Başlıca Karbon Allotroplarının Özellikleri	5
Tablo 2. Konvansiyonel Kapasitörlerin, Bataryaların ve Süperkapasitörlerin Karşılaştırılması	15
Tablo 3. Kaplayıp İndirgeme ve Elektrokimyasal Depozisyon Metotlarının Karşılaştırılması	23
Tablo 4. Cr_2O_3 ve Cr_2O_3 Esaslı Kompozitlerin Kullanıldığı Çeşitli SK Çalışmalarında Elde Edilen Sonuçlar	37
Tablo 5. In_2O_3 ve In_2O_3 Esaslı Kompozitlerin Kullanıldığı Çeşitli SK Çalışmalarında Elde Edilen Sonuçlar	46
Tablo 6. Tez Çalışması Kapsamında Kullanılan Kimyasalların Listesi	52
Tablo 7. FTO, FTO-ERGO, FTO- Cr_2O_3 ve FTO-ERGO/ Cr_2O_3 elektrotlarının R_p , R_u , W_d ve Y_0 değerleri	90
Tablo 8. FTO, FTO-ERGO, FTO- In_2O_3 ve FTO-ERGO/ In_2O_3 elektrotlarının R_p , R_u , W_d ve Y_0 değerleri	112
Tablo 9. Literatürde Bildirilen Çeşitli Grafen Esaslı Metal Oksit Kompozitlerinin Güç ve Enerji Yoğunluğu	120

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. In_2O_3 'in kübik biksbit yapısı.	3
Şekil 2. Grafen esaslı kompozitlerin yapısal modelleri.	6
Şekil 3. Grafen/metal oksit kompozitlerin şematik gösterimi.	7
Şekil 4. TiO_2 üzerinde GO/stabilize Au-Pd nanopartiküllerin "Ligandsız" birlikte indirgeme ve ardından sol-immobilizasyon yöntemi kullanılarak hazırlanmasının şematik gösterimi.	8
Şekil 5. CuNPs dekore edilmiş GO hibritlerinin MDI ile sentezinin şematik gösterimi	8
Şekil 6. Au/RGO nanokompozitinin sonokimyasal yöntemle sentezinin şematik gösterimi	9
Şekil 7. $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}/\text{ERGO}$ nanokompozitinin elektrokimyasal üretimi.	10
Şekil 8. Grafen/metal oksit nanokompozitlerinin elektrokimya, organikkimya ve fotokimya uygulamalarına yönelik şematik gösterimi.	11
Şekil 9. ZnO-GO hibritlerinin GO tipi ve morfolojisine göre fotokatalitik performansının gelişimi	13
Şekil 10. Çeşitli EED sistemleri için Ragone grafiği.	14
Şekil 11. SK bileşenlerinin şematik gösterimi	16
Şekil 12. SK'lerde kullanılan elektrolitlerin sınıflandırılması	17
Şekil 13. EDLC, pseudo-kapasitör ve hibrit kapasitörün şematik gösterimi	19
Şekil 14. Simetrik ve asimetrik SK aygıtların şematik gösterimi.	20
Şekil 15. GO'in (a) kaplayıp indirgeme metodu ve (b) elektrodepozisyon metodu kullanılarak elektrokimyasal yöntemle indirgenmesi	22
Şekil 16. (a) GO ile modifiye edilmiş bir GCE'un 50 mV s^{-1} tarama hızında PBS'ndeki CV'leri (b) ERGO ve GO'in X-ışını kırınım spektrumu (c) Grafit, GO, ERGO ve CRGO'nun Raman spektrumları (Guo <i>et al.</i> 2009). (d) GO ve ERGO filmlerinin C 1s XPS spektrumları (e,f) GO ve ERGO'nun SEM görüntüleri. GO ve ERGO'nun (g,h) tapping mod görüntüleri ve (i) yükseklik profilleri.	25
Şekil 17. (a) ERGO sentezinde kullanılan elektrokimyasal depozisyon metodunun şematik gösterimi (b) PBS'nde (0,067 M, pH 9,18) GCE üzerinde GO'nun elektrokimyasal depozisyonunu gösteren 10 mV s^{-1} tarama hızındaki CV'ler.	26
Şekil 18. RGO/ Cr_2O_3 hibritinin hazırlanma prosedürü.	27
Şekil 19. RGO/ Cr_2O_3 hibritinin (a) genel ve (b) Cr 2p çekirdek spetrumu. (c) RGO/ Cr_2O_3 hibritinin TEM görüntüleri.	28

Şekil 20. (a) Saf Cr_2O_3 ve (b) RGO/ Cr_2O_3 hibritinin CV'leri. (c) Saf Cr_2O_3 ve (d) RGO/ Cr_2O_3 hibritinin GCD'leri. (e) Saf Cr_2O_3 ve RGO/ Cr_2O_3 hibritinin CV ile belirlenen spesifik kapasitansları. (f) Saf Cr_2O_3 ve RGO/ Cr_2O_3 hibritinin GCD ile belirlenen spesifik kapasitansları.....	30
Şekil 21. GO, RGO ve Cr_2O_3 /RGO nanokompozitinin (a-c) SEM, (d-f) TEM görüntüleri. (g) RGO'nin EDS spektrumu. (h) GO, RGO ve Cr_2O_3 /RGO nanokompozitinin XRD spektrumları (Shafi <i>et al.</i> 2020).....	31
Şekil 22. (a) Cr_2O_3 'in, (b) RGO'nin ve (c) Cr_2O_3 /RGO nanokompozitinin -0,1 ile 1,1 mV s^{-1} tarama hızı aralığındaki CV'leri	32
Şekil 23. (a) Cr_2O_3 'in, (b) RGO'nin ve (c) Cr_2O_3 /RGO nanokompozitinin 0,75 ile 1,75 A g^{-1} arasında değişen akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri. (d) Cr_2O_3 /RGO nanokompozitinin 0,75 A g^{-1} akım yoğunluklarındaki GCD eğrisi ve ideal şarj/deşarj davranışı. (e) Cr_2O_3 ve Cr_2O_3 /RGO elektrotlarının şarj/deşarj çevrim stabiliteleri.....	34
Şekil 24. Cr_2O_3 nanopartiküllerinin FTIR spektrumunu.	35
Şekil 25. (a) HH.RGO/ Cr_2O_3 ve (b) TH.RGO/ Cr_2O_3 esaslı elektrotların farklı tarama hızlarındaki CV'leri	36
Şekil 26. HH.RGO/ Cr_2O_3 ve TH.RGO/ Cr_2O_3 esaslı elektrotların 10 mV AC ve açık devre potansiyelinde 100 kHz ile 0,01 Hz frekans aralığında elde edilen Nyquist diyagramları.	36
Şekil 27. RGO/ In_2O_3 hibritinin (a) hazırlanmasının şematik gösterimi (b) XRD diyagramı....	38
Şekil 28. RGO/ In_2O_3 hibritinin morfolojik analizi için alınan TEM görüntüleri.....	39
Şekil 29. RGO/ In_2O_3 hibritinin (a) farklı tarama hızlarındaki CV'leri ve (b) farklı akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri.	40
Şekil 30. RGO/ In_2O_3 hibritinin 4,0 A g^{-1} lık sabit akım yoğunluğunda kapasitans koruması.	40
Şekil 31. In_2O_3 /RGO'nin SEM görüntüleri	42
Şekil 32. (a) Saf In_2O_3 ve In_2O_3 /CNT/RGO kompozitinin XPS genel spektrumu ve (b) In 3d (c) C 1s ve (d) O 1s XPS çekirdek spektrumu	43
Şekil 33. In_2O_3 /RGO kompozitinin 2,0 M KOH sulu elektrolitinde (a) farklı tarama hızlarındaki CV ve (b) farklı akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri.....	44
Şekil 34. (a) Akım toplayıcı olarak Ni köpük üzerine modifiye edilen s-SWCNT/ In_2O_3 heteroyapılarının ve (b) SSK cihazının şematik gösterimi	45
Şekil 35. Üretilen s-S/IH esaslı SSK cihazının (a) farklı tarama hızlarındaki CV ve (b) farklı akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri.	45

Şekil 36. (a) Üretilen SSK cihazının enerji yoğunluğuna karşı güç yoğunluğu grafiği ve (b) üç SSK cihazının biririne seri bağlanarak yakılan LED'in fotoğrafı	46
Şekil 37. Üç elektrotlu elektrokimyasal hücre sisteminin şematik gösterimi.	48
Şekil 38. Ag/AgCl'nun şematik gösterimi.	49
Şekil 39. Nikel, altın, platin ve grafit karşıt elektrotlarının fotoğrafları.	50
Şekil 40. Camsı karbon, altın, bakır köpük ve civa damlası çalışma elektrotlarının fotoğrafları.	51
Şekil 41. FTO kaplı cam çalışma elektrodunun fotoğrafları.	52
Şekil 42. Potansiyostat cihazının çalışma prensibini gösteren blok diyagramı.....	53
Şekil 43. Gamry Instruments marka Reference 600+ potansiyostat cihazı.....	54
Şekil 44. Protherm marka termal tavlama fırınının fotoğrafı.....	55
Şekil 45. CPE tekniğinde oluşan akım-zaman grafiği.....	56
Şekil 46. (a) LSV ve CV teknikleri için elektrot potansiyeli-zaman grafiği. (b) Anodik ve katotik pik barındıran tipik bir dönüşümlü voltamogram.	57
Şekil 47. (a) EDLC, (b) pseudo-kapasitör ve (c) hibrit kapasitörlerin voltamogramları	57
Şekil 48. (a) EDLC ve pseudo-kapasitörlerin, (b) hibrit kapasitörlerin şematize edilen GCD eğrileri	59
Şekil 49. (a) Örnek bir EIS eşdeğer elektrik devresi. (b) Tipik bir Nyquist diyagramı.	60
Şekil 50. Hızlandırılmış elektron demetinin katı numune yüzeyi ile etkileşimi sonucunda oluşabilecek ışıınım ve elektron türleri	61
Şekil 51. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	62
Şekil 52. Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisinin şematik gösterimi.....	63
Şekil 53. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)	64
Şekil 54. (a) X-ışını fotoelektron spektroskopisinin şematik gösterimi. (b) Bazı elementlerin örnek XPS genel spektrumları.	65
Şekil 55. Fotoelektron oluşumunun şematik gösterimi.	66
Şekil 56. X-ışını kırınımı tekniğinin şematik gösterimi.	67
Şekil 57. X-ışınlarının katettiği mesafeler ve X-ışını kırınımının oluşumu.....	68
Şekil 58. 5,0 mL 25 mM CrCl ₃ + 50 mM NH ₄ Cl çözeltisi ile 5,0 mL 0,1 mg/mL GO (50 mM NH ₄ Cl çözeltisinde dispers edilmiş) dispersiyonu karışımında, 10 mL 50 mM NH ₄ Cl çözeltisinde, 10 mL 0,1 mg/mL GO (50 mM NH ₄ Cl çözeltisinde dispers edilmiş) dispersiyonunda, 10 mL 25 mM CrCl ₃ çözeltisinde ve 10 mL 25 Mm CrCl ₃ + 50 mM NH ₄ Cl çözeltisinde ayrı ayrı FTO kaplı cam elektrotla 0,2 ile -1,5 V (vs. Ag/AgCl) potansiyel aralığında 50 mV s ⁻¹ tarama hızında kaydedilen CV'ler.....	69

Şekil 59. Aynı şartlarda -1,325, -1,375, -1,4, -1,425, -1,45, -1,475 ve -1, 5 V (vs. Ag/AgCl) potansiyellerinde elektrodepozit edilen FTO-ERGO/Cr ₂ O ₃ elektrotların 1,0 M KOH sulu çözeltisinde 50 mV s ⁻¹ tarama hızında kaydedilen CV'leri.	71
Şekil 60. Belirlenen optimizasyon parametrelerinde ve aynı şartlarda 5,0, 10, 25, 50, 100 mM CrCl ₃ ile hazırlanmış karışımlardan elektrodepozit edilen FTO-ERGO/Cr ₂ O ₃ elektrotların 1,0 M KOH sulu çözeltisinde 50 mV s ⁻¹ tarama hızında elde edilen CV'leri.	72
Şekil 61. Belirlenen optimizasyon parametrelerinde ve aynı şartlarda 10, 25, 50, 100 ve 250 mM NH ₄ Cl ile hazırlanmış karışımlardan elektrodepozit edilen FTO-ERGO/Cr ₂ O ₃ elektrotların 1,0 M KOH sulu çözeltisinde 50 mV s ⁻¹ tarama hızında alınan CV'leri.	73
Şekil 62. Belirlenen optimizasyon parametrelerinde ve aynı şartlarda hacimce farklı oranlarda karıştırılan 25 mM CrCl ₃ + 50 mM NH ₄ Cl çözeltisi ve 0,1 mg/mL GO (50 mM NH ₄ Cl'de dispers edilmiş) dispersiyonu ile hazırlanmış karışımlardan elektrodepozit edilen FTO-ERGO/Cr ₂ O ₃ elektrotların 1,0 M KOH sulu çözeltisinde 50 mV s ⁻¹ tarama hızında elde edilen CV'leri.....	74
Şekil 63. Belirlenen optimizasyon parametrelerinde ve aynı şartlarda farklı sürelerde elektrodepozit edilen FTO-ERGO/Cr ₂ O ₃ elektrotların 1,0 M KOH sulu çözeltisinde 50 mV s ⁻¹ tarama hızında kaydedilen CV'leri.	75
Şekil 64. Belirlenen optimizasyon parametrelerinde ve aynı şartlarda 50 mM NH ₄ Cl sulu çözeltisinde dispers edilen farklı mg/mL GO oranı ile hazırlanan karışımdan elektrodepozit edilen FTO-ERGO/Cr ₂ O ₃ elektrotların 1,0 M KOH sulu çözeltisinde 50 mV s ⁻¹ tarama hızında alınan CV'leri.	76
Şekil 65. Belirlenen optimizasyon parametrelerinde depozit edilerek farklı tavlama sıcaklıklarında tavlanan FTO-ERGO/Cr ₂ O ₃ elektrotların 1,0 M KOH sulu çözeltisinde 50 mV s ⁻¹ tarama hızında kaydedilen CV'leri.	77
Şekil 66. Belirlenen optimizasyon parametrelerinde depozit edilerek farklı tavlama sürelerinde tavlanan FTO-ERGO/Cr ₂ O ₃ elektrotların 1,0 M KOH sulu çözeltisinde 50 mV s ⁻¹ tarama hızında elde edilen CV'leri.....	78
Şekil 67. Optimum sentez şartları kullanılarak üretilen 4 adet FTO-ERGO/Cr ₂ O ₃ elektrodunun 1,0 M KOH sulu çözeltisinde 50 mV s ⁻¹ tarama hızında kaydedilen (a) CV'leri ve (b) toplam CV alanları.	79
Şekil 68. FTO-ERGO/Cr ₂ O ₃ ve FTO'in XRD spektrumları.	80
Şekil 69. FTO-ERGO/Cr ₂ O ₃ elektrotlarının (a) C 1s, (b) Cr 2p, (c) O 1s XPS çekirdek ve (d) EDS spektrumları.	81

Şekil 70. (a-d) FTO-ERGO/Cr ₂ O ₃ elektrotlarının farklı büyütme oranlarında kaydedilen SEM görüntüleri.....	82
Şekil 71. FTO-ERGO/Cr ₂ O ₃ elektrotlarının farklı büyütme oranlarında alınan TEM görüntüleri.....	83
Şekil 72. FTO-ERGO/Cr ₂ O ₃ elektrodunun 1,0 M KOH, Na ₂ SO ₄ ve H ₂ SO ₄ sulu çözeltilerinde farklı potansiyel aralıklarında 50 mV s ⁻¹ tarama hızında kaydedilen CV'leri.....	84
Şekil 73. FTO-ERGO/Cr ₂ O ₃ elektrodunun 0,5, 1,0 ve 1,5 M'lık Na ₂ SO ₄ sulu çözeltilerinde 50 mV s ⁻¹ tarama hızında kaydedilen CV'leri.....	85
Şekil 74. FTO, FTO-ERGO, FTO-Cr ₂ O ₃ ve FTO-ERGO/Cr ₂ O ₃ elektrotlarının 1,0 M Na ₂ SO ₄ sulu çözeltisinde 50 mV s ⁻¹ tarama hızında kaydedilen CV'leri.	86
Şekil 75. FTO-ERGO/Cr ₂ O ₃ elektrodunun 1,0 M Na ₂ SO ₄ sulu çözeltisinde farklı tarama hızlarında (a) kaydedilen CV'leri ve (b) hesaplanan Cs değerleri.	87
Şekil 76. FTO-ERGO/Cr ₂ O ₃ elektrodunun GCD tekniği kullanılarak 1,0 M Na ₂ SO ₄ sulu çözeltisinde 0,0 ile 0,8 V (vs. Ag/AgCl) potansiyel penceresinde farklı akım yoğunluklarında elde edilen şarj/deşarj eğrileri.	88
Şekil 77. FTO-ERGO/Cr ₂ O ₃ elektrodunun 1,0 M Na ₂ SO ₄ sulu çözeltisinde 0,0 ile 0,8 V (vs. Ag/AgCl) potansiyel aralığında 10 A g ⁻¹ akım yoğunluğunda 1., 1000., 5000. ve 10000. şarj/deşarj döngüsü sonrası elde edilen GCD eğrileri.....	89
Şekil 78. FTO, FTO-ERGO, FTO-Cr ₂ O ₃ ve FTO-ERGO/Cr ₂ O ₃ elektrotlarının 1,0 M Na ₂ SO ₄ sulu çözeltisinde 10 mV AC potansiyeli ile 0,1 Hz - 10 kHz frekans aralığında elde edilen Nyquist diyagramları.	90
Şekil 79. FTO kaplı cam elektrot kullanılarak 5,0 mL 10 mM InCl ₃ + 0,1 M KCl çözeltisi ile 5,0 mL 0,1 mg/mL GO (0,1 M KCl çözeltisinde dispers edilmiş) dispersiyonu karışımında, 10 mL 0,1 M KCl çözeltisinde, 10 mL 0,1 mg/mL GO (0,1 M KCl çözeltisinde dispers edilmiş) dispersiyonunda, 10 mL 10 mM InCl ₃ çözeltisinde ve 10 mL 10 mM InCl ₃ + 0,1 M KCl çözeltisinde 0,2 ile -1,4 V (vs. Ag/AgCl) potansiyel aralığında 50 mV s ⁻¹ tarama hızında ayrı ayrı alınan CV'ler.	91
Şekil 80. Aynı şartlarda -1,050, -1,1, -1,150 ve -1,2 V (vs. Ag/AgCl) potansiyellerinde elektrodepozit edilen FTO-ERGO/In ₂ O ₃ elektrotların 1,0 M Na ₂ SO ₄ sulu çözeltisinde 50 mV s ⁻¹ tarama hızında kaydedilen CV'leri.	93
Şekil 81. Belirlenen optimizasyon parametrelerinde ve aynı şartlarda 2,5, 5,0, 10, 25 ve 50 mM InCl ₃ tuzu kullanılarak hazırlanmış karışımlardan elektrodepozit edilen FTO-ERGO/In ₂ O ₃ elektrotların 1,0 M Na ₂ SO ₄ sulu çözeltisinde 50 mV s ⁻¹ tarama hızında kaydedilen CV'leri.	94

Şekil 82. InCl ₃ derişimi optimizasyonu çalışmasında 50 mM InCl ₃ derişimi ile hazırlanan numunenin ve referans FTO-ERGO/In ₂ O ₃ elektrodunun XRD spektrumları.	95
Şekil 83. Belirlenen optimizasyon parametrelerinde ve aynı şartlarda 0,025, 0,05, 0,1, 0,2, 0,5 M KCl ile hazırlanmış karışımlardan elektroddepozit edilen FTO-ERGO/In ₂ O ₃ elektrotların 1,0 M Na ₂ SO ₄ sulu çözeltisinde 50 mV s ⁻¹ tarama hızında kaydedilen CV'leri.	96
Şekil 84. Belirlenen optimizasyon parametrelerinde ve aynı şartlarda hacimce farklı oranlarda karıştırılan 10 mM InCl ₃ + 0,1 M KCl özeltisi ve 0,1 mg/mL GO (0,1 M KCl'de dispers edilmiş) dispersiyonu ile hazırlanmış karışımlardan elektroddepozit edilen FTO-ERGO/In ₂ O ₃ elektrotların 1,0 M Na ₂ SO ₄ sulu çözeltisinde 50 mV s ⁻¹ tarama hızında kaydedilen CV'leri.	97
Şekil 85. Belirlenen optimizasyon parametrelerinde ve aynı şartlarda farklı sürelerde elektroddepozit edilen FTO-ERGO/In ₂ O ₃ elektrotların 1,0 M Na ₂ SO ₄ sulu çözeltisinde 50 mV s ⁻¹ tarama hızında alınan CV'leri.	98
Şekil 86. Belirlenen optimizasyon parametrelerinde ve aynı şartlarda 0,1 M KCl sulu çözeltisinde dispers edilen farklı mg/mL GO oranı ile hazırlanan karışımdan elektroddepozit edilen FTO-ERGO/In ₂ O ₃ elektrotların 1,0 M Na ₂ SO ₄ sulu çözeltisinde 50 mV s ⁻¹ tarama hızında elde edilen CV'leri.....	99
Şekil 87. Belirlenen optimizasyon parametrelerinde depozit edilerek farklı tavlama sıcaklıklarında tavlanan FTO-ERGO/In ₂ O ₃ elektrotların 1,0 M Na ₂ SO ₄ sulu çözeltisinde 50 mV s ⁻¹ tarama hızında kaydedilen CV'leri.	100
Şekil 88. Belirlenen optimizasyon parametrelerinde depozit edilerek farklı tavlama sürelerinde tavlanan FTO-ERGO/In ₂ O ₃ elektrotların 1,0 M Na ₂ SO ₄ sulu çözeltisinde 50 mV s ⁻¹ tarama hızında elde edilen CV'leri.....	101
Şekil 89. Optimum sentez şartları kullanılarak üretilen 4 adet FTO-ERGO/In ₂ O ₃ elektrodunun 1,0 M Na ₂ SO ₄ sulu çözeltisinde 50 mV s ⁻¹ tarama hızında kaydedilen (a) CV'leri ve (b) toplam CV alanları.	102
Şekil 90. FTO-ERGO/In ₂ O ₃ ve FTO'in XRD spektrumları.	103
Şekil 91. FTO-ERGO/In ₂ O ₃ elektrotlarının (a) C 1s, (b) O 1s, (c) In 3d XPS ekirdek ve (d) EDS spektrumları.	104
Şekil 92. (a-d) FTO-ERGO/In ₂ O ₃ elektrotlarının farklı büyütme oranlarında kaydedilen SEM görüntüleri.....	105
Şekil 93. FTO-ERGO/In ₂ O ₃ elektrotlarının farklı büyütme oranlarında kaydedilen TEM görüntüleri.....	106

Şekil 94. (a) FTO-ERGO/ In_2O_3 elektrodunun 1,0 M Na_2SO_4 sulu çözeltisinde 50 mV s^{-1} tarama hızında farklı çalışma potansiyel pencerelerinde kaydedilen CV'leri ve (b) hesaplanan Cs değerleri.	107
Şekil 95. FTO, FTO-ERGO, FTO- In_2O_3 ve FTO-ERGO/ In_2O_3 elektrotlarının 1,0 M Na_2SO_4 sulu çözeltisinde 50 mV s^{-1} tarama hızında alınan CV'leri.	108
Şekil 96. FTO-ERGO/ In_2O_3 elektrodunun 1,0 M Na_2SO_4 sulu çözeltisinde farklı tarama hızlarında (a) kaydedilen CV'leri ve (b) hesaplanan Cs değerleri.	109
Şekil 97. FTO-ERGO/ In_2O_3 elektrodunun GCD tekniği kullanılarak 1,0 M Na_2SO_4 sulu çözeltisinde 0,0 ile -0,9 V (vs. Ag/AgCl) potansiyel penceresinde farklı akım yoğunluklarında elde edilen şarj/deşarj eğrileri.	110
Şekil 98. FTO-ERGO/ In_2O_3 elektrodunun 1,0 M Na_2SO_4 sulu çözeltisinde 0,0 ile -0,9 V (vs. Ag/AgCl) potansiyel aralığında 10 A g^{-1} akım yoğunluğunda 1., 1000., 5000. ve 10000. şarj/deşarj döngüsü sonrası elde edilen GCD eğrileri.	111
Şekil 99. FTO, FTO-ERGO, FTO- In_2O_3 ve FTO-ERGO/ In_2O_3 elektrotlarının 1,0 M Na_2SO_4 sulu çözeltisinde 10 mV AC potansiyeli ile 0,1 Hz - 10 kHz frekans aralığında elde edilen Nyquist diyagramları.	112
Şekil 100. (a) $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{PVA}$ polimer jel elektrolitinin hazırlanmasında kullanılan geri distilasyon düzeneğinin ve (b) hazırlanan $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{PVA}$ polimer jel elektrolitinin fotoğrafları.	114
Şekil 101. Asimetrik ERGO/ $\text{In}_2\text{O}_3//\text{ERGO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ SK aygıtının üretim aşamalarını gösteren fotoğraflar.	115
Şekil 102. (a) Üretilen asimetrik ERGO/ $\text{In}_2\text{O}_3//\text{ERGO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ SK aygıtını ve (b) elektrokimyasal ölçümler için potansiyostat cihazının iki elektrotlu konfigürasyon bağlantısını gösteren fotoğraflar.	116
Şekil 103. FTO-ERGO/ In_2O_3 ve FTO-ERGO/ Cr_2O_3 elektrotlarının 1,0 M Na_2SO_4 sulu çözeltisinde 50 mV s^{-1} tarama hızında kaydedilen CV'leri.	117
Şekil 104. (a) Asimetrik ERGO/ $\text{In}_2\text{O}_3//\text{ERGO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ SK aygıtının 100 mV s^{-1} tarama hızında farklı çalışma potansiyel pencerelerinde kaydedilen CV'leri ve (b) hesaplanan Cs değerleri.	117
Şekil 105. Asimetrik ERGO/ $\text{In}_2\text{O}_3//\text{ERGO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ SK aygıtının farklı tarama hızlarında (a) kaydedilen CV'leri ve (b) hesaplanan Cs değerleri.	118
Şekil 106. Asimetrik ERGO/ $\text{In}_2\text{O}_3//\text{ERGO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ SK aygıtının GCD tekniği kullanılarak 0,0 ile 2,0 V potansiyel penceresinde farklı akım yoğunluklarında elde edilen şarj/deşarj eğrileri.	119

Şekil 107. Asimetrik ERGO/In ₂ O ₃ //ERGO/Cr ₂ O ₃ SK aygıtının enerji ve güç yoğunluğunu gösteren Ragone grafiği.	119
Şekil 108. Asimetrik ERGO/In ₂ O ₃ //ERGO/Cr ₂ O ₃ SK aygıtının 0,0 ile 2,0 V potansiyel aralığında 50 mV s ⁻¹ tarama hızında alınan ardışık 1., 500., 1000. ve 2000. CV'leri.	121



KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ

0B	: Boyutsuz
1B	: Bir boyutlu
2B	: İki boyutlu
3B	: Üç boyutlu
Å	: Angstrom
A	: Elektrot alanı
AC	: Sinüzoidal gerilim
AE	: Auger elektronları
AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
Ag	: Gümüş
Ag/AgCl	: Gümüş/gümüş klorür referans elektrot
Ar	: Argon
Au	: Altın
BSE	: Geri saçılmış elektron
c	: Işık hızı
C₂H₅OH	: Etanol
C₆₀	: Fulleren
CA	: Kronoamperometri
cm	: Santimetre
CNT	: Karbon nanotüp
CP	: Kronopotansiyometri
CPE	: Potansiyel kontrollü elektroliz
Cr	: Krom
Cr₂O₃	: Krom oksit
CRGO	: Kimyasal yöntemle indirgenmiş grafen oksit
Cs	: Spesifik kapasitans
CuNPs	: Bakır nanopartikül
CV	: Dönüşümlü voltametri
d	: Atomik düzlemler arasındaki mesafe
DA	: Dopamin
DMF	: N,N-Dimetilformamid
DPV	: Diferansiyel puls voltametrisi
DSSC	: Boya duyarlı güneş hücresi

e	: Elektron
E	: Enerji yoğunluğu
E	: Potansiyel
E⁰	: Standart indirgenme potansiyeli
E_b	: Elektronun bağlanma enerjisi
EDLC	: Elektriksel çift tabaka kapasitör
EED	: Elektrokimyasal enerji depolama
EG	: Etilen glikol
EIS	: Elektrokimyasal empadans spektroskopisi
E_k	: Fotoelektronun kinetik enerjisi
ERGO	: Elektrokimyasal indirgenmiş grafen oksit
eV	: Elektron volt
F	: Faraday sabiti
f	: Frekans
Fe_xO_y	: Demir oksit
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
FTO	: Flor katkılı kalay oksit
g	: Gram
GCD	: Galvanostatik şarj/deşarj
GCE	: Camsı karbon elektrot
GO	: Grafen oksit
h	: Planck sabiti
H₂SO₄	: Sülfürik asit
HCl	: Hidroklorik asit
HER	: Hidrojen oluşumu reaksiyonunu
Hg	: Civa
HH.RGO	: Hidrotermal indirgenmiş grafen oksit
I	: Kapasitif akım
In	: İndiyum
In₂O₃	: İndiyum oksit
ITO	: İndiyum kalay oksit
i	: Akım
i_p	: Pik akımı
J	: Akım yoğunluğu
KCl	: Potasyum klorür

KOH	: Potasyum hidroksit
LED	: Işık yayan diyot
LSV	: Doğrusal taramalı voltametri
m	: Kütle
M	: Molar
MDI	: Mikrodalga-ışınlama yöntemi
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
mm	: Milimetre
mM	: Milimolar
MnO₂	: Mangan dioksit
MRI	: Manyetik rezonans görüntüleme
ms	: Milisaniye
mV	: Milivolt
n	: Elektron sayısı
nA	: Nanoamper
Na₂CrO₄	: Sodyum kromat
Na₂SO₄	: Sodyum sülfat
NaCl	: Sodyum klorür
NH₄Cl	: Amonyum klorür
Ni	: Nikel
NiO	: Nikel oksit
nm	: Nanometre
NMP	: N-metil prolidon
°	: Derece
ORR	: Oksijen indirgeme reaksiyonunu
OTC	: Şeffaf iletken oksit
Ox	: Yükseltgenmiş hal
P	: Güç yoğunluğu
PBS	: Fosfat tamponu çözeltisi
Pt	: Platin
PTFE	: Politetrafloroetilen
PVA	: Polivinil alkol
PVDF	: Polivinilidin florür
PVP	: Polivinilpirolidon

QDSSC	: Kuantum parçacık duyarlı güneş pili
R	: Gaz sabiti
Red	: İndirgenmiş hal
RGO	: İndirgenmiş grafen oksit
Rp	: Elektron transfer direnci
Ru	: Elektrokimyasal çözelti direnci
RuO₂	: Rutenyum dioksit
s	: Saniye
SCE	: Doygun kalomel elektrot
SE	: İkincil elektron
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SHE	: Standart hidrojen referans elektrot
SK	: Süperkapasitör
Sn	: Kalay
SSK	: Simetrik süperkapasitör
s-SWCNT	: Tek-duvarlı karbon nanotüp
STM	: Taramalı tünelleme mikroskobu
SWV	: Kare dalga voltametrisi
T	: Sıcaklık
t	: Zaman
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu
TH.RGO	: Termal indirgenmiş grafen oksit
TiO₂	: Titanyum dioksit
v	: Potansiyel çalışma aralığı
V	: Volt
Wd	: Warburg empedansı
XPS	: X-ışını fotoelektron spektroskopisi
XRD	: X-ışını kırınımı
Y₀	: Sabit faz elemanı
ZnO	: Çinko oksit
Δt	: Deşarj süresi
ΔV	: Potansiyel aralığı
θ	: Bragg açısı
λ	: Dalga boyu
μ	: Mikro

μA : Mikroamper
 μm : Mikrometre
v : Tarama hızı



GİRİŞ

Metal Oksitler

Son yıllarda elektronik, manyetik ve optik alanlarında oldukça yüksek potansiyeli olan, nanoyapılı metal oksitler geniş çapta araştırılmaktadır. Metal oksitlerde, pozitif yüklü geçiş metal iyonların s orbitalleri çoğunlukla tamamen elektronlarla dolu olsa da, d orbitalleri tamamiyle dolu olmayabilir. Bu durum metal oksitlere yüksek dielektrik sabitleri (Gutowski *et al.* 2002), gelişmiş elektriksel karakteristikler (Mavrou *et al.* 2008), geniş bant aralıkları (Emeline *et al.* 2005) vb. içeren bir takım eşsiz özellikler kazandırır. Ayrıca metal oksitlerin ferromanyetik, ferrimanyetik ve yarıiletken gibi farklı malzeme özellikleri bulunur. Bu sebeplerle, en önemli fonksiyonel malzemeler olarak kabul gören metal oksitler, sensörler, medikal teknolojiler, enerji, su arıtma gibi birçok sektörde çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadırlar.

Günümüzde kullandığımız elektronik cihazlar, çoğunlukla mikro ve nanoteknolojik çalışmalar kapsamında geliştirilmiştir. Nanoyapılı malzemeler, en az bir boyutta büyüklüğü 0,1 ile 100 nm arasında olan malzemeler olarak tanımlanmaktadır. Bu malzemeler çoğunlukla boyutlarına göre, boyutsuz (0B), üç boyutlu (3B), iki boyutlu (2B) ve bir boyutlu (1B) olmak üzere dört ana grupta sınıflandırılırlar. Azalan boyutla birlikte nanoyapılı malzemelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin farklılaştırılabildiği ve çeşitli elektronik özelliklerinin ayarlanılabildiği bilinmektedir. Örneğin, manyetik özelliği olan bir metal oksit, azaltılan boyutlarıyla birlikte ferro/ferrimanyetikten süperparamanyetiğe dönüştürülebilir. Bu malzemeler kullanılarak üretilen ve yüksek performansa sahip çeşitli fotokataliz, gaz algılama, vb. cihazları literatürde bildirilmiştir (Gordon *et al.* 2012). Tüm bu sebepler nano ölçekli tasarım ve sentezi, ayarlanılabilir özelliklere sahip nanoyapılar için oldukça önemli kılar.

Literatürde uygun yapıları ve morfolojileri sayesinde çeşitli uygulama alanlarında araştırılan metal oksitlerden bazıları; nikel oksit (NiO), titanyum dioksit (TiO₂), çinko oksit (ZnO), demir oksit (Fe_xO_y), indiyum oksit (In₂O₃) ve krom oksit (Cr₂O₃)'tir. Geniş bant aralıklı (3,6 - 4,0 eV) bir p-tipi yarıiletken olan NiO, yüksek kapasiteye sahip süperkapasitörler, termistörler, yakıt hücresi elektrotları ve optik anahtarlama aygıtlarındaki potansiyel uygulamaları dolayısıyla son yıllarda akademik ve endüstri alanlarında fazlaca sayıda araştırmaya konu olmuştur. TiO₂, titanyumun oksijenli kararlı bileşik formu olup, son yıllarda üstün optoelektronik ve katalitik özellikleri nedeniyle kapsamlı olarak araştırılmaktadır. Boya duyarlı güneş hücreleri (DSSC) ve kuantum parçacık duyarlı güneş pillerinin (QDSSC)

fotoaktif tabakalarında, tehlikeli endüstriyel atıklarla kirletilmiş suların arıtılmasında ve katalitik reaksiyonlarda kullanılabilmektedir (Taheriniya and Behboodi 2016). Genellikle gözenekli morfolojiye sahip ZnO; biyolojik ve kimyasal sensörler, kataliz, biyolojik aktif maddelerin korunması ve çeşitli atıkların uzaklaştırılması gibi alanlarda sahip olduğu potansiyel uygulamaları dolayısıyla çokça dikkat çekmektedir. Doğada oldukça yaygın bulunan demir bileşiklerinden olan demir oksitler, lityum iyon piller, manyetik rezonans görüntüleme (MRI), gaz sensörleri, kataliz, ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması, süperkapasitörler, antimikrobiyal uygulamalar ve termal rehabilitasyon gibi çeşitli alanlarda araştırılmışlardır (Guo *et al.* 2015).

Cr₂O₃'in özellikleri ve yapısı

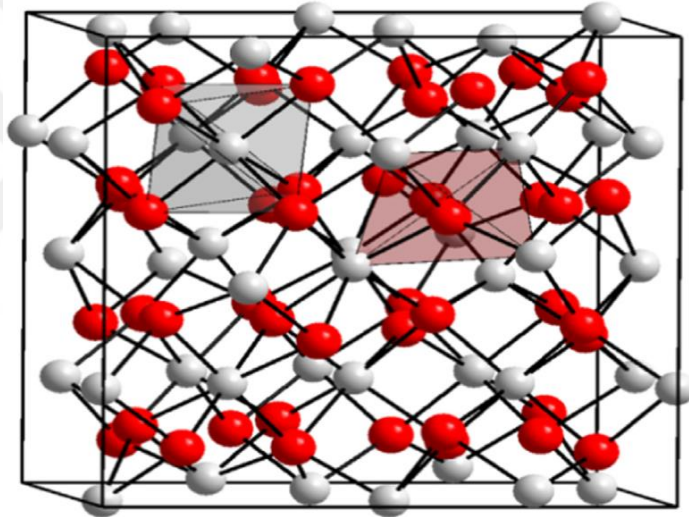
Bu tez çalışması kapsamında sentezlenmesi amaçlanan metal oksitlerden ilki olan Cr₂O₃, kromun oksijen içeren tüm bileşikleri arasında en kararlı olanıdır. Cr₂O₃ geniş bir aralıktaki basınç ve sıcaklık değişimlerine karşı stabil halini korur (Ouyang *et al.* 2001). Yüksek stabilitesi, kimyasal ve termodinamik kararlılık gibi benzersiz özellikleri nedeniyle son zamanlarda büyük ilgi görmüştür (Ma *et al.* 2012). Geniş bir bant aralığına sahip olan (Eg $\approx$ 3 eV) Cr₂O₃, üstün optoelektronik özelliklere sahip p tipi oksit bir malzemedir (Coa *et al.* 2006).

Cr₂O₃ hidrojen depolama (Song *et al.* 2011; Khafri and Lafdani 2012), gaz sensörleri (Hao *et al.* 2006; Jin *et al.* 2015), lityum batarya (Şahan *et al.* 2010; Boldyrev *et al.* 2013), manyetizma (Hehl *et al.* 2009; Lebreau *et al.* 2014; Montiel *et al.* 2015) ve güneş enerjisi (Khamlich *et al.* 2012; Khamlich *et al.* 2013) gibi farklı alanlarda araştırılmıştır. Cr₂O₃'in başlıca sentez yöntemleri katı, sıvı ve gaz fazı yöntemleri olmak üzere üç kategoride gruplandırılır. Cr₂O₃ literatürde katı fazı yöntemi olan termal ayrışma yöntemi (Gibot and Vidal 2010; Jankovsky *et al.* 2015); sıvı fazı yöntemleri olan mikroemülsiyon yöntemi (Lei *et al.* 2012), sol-jel yöntemi (Gupta *et al.* 2014), çökeltme yöntemi (El-Sheikh *et al.* 2009), hidrotermal yöntemi (Pei *et al.* 2009), solvotermal yöntemi (Wei *et al.* 2012) ve mikrodalga yöntemi (Xu *et al.* 2004); gaz fazı yöntemleri olan kimyasal buhar yoğunlaşma fazı yöntemi (Balachandran *et al.* 1995), lazer buharı biriktirme yöntemi (Balakrishnan *et al.* 2009) ve metal organik kimyasal buharı biriktirme yöntemi (Egharevba *et al.* 2012) kullanılarak sentezlenmiştir. Bu yöntemler arasında katı ve gaz fazı yöntemleri oldukça yüksek maliyetlidirler ve kullanıldıkları büyük ölçekli sentezlerde yüksek saflıkta ürün elde etmek zordur. Sıvı fazı yöntemlerinde ise partükül boyutu kolaylıkla kontrol edilebilir nanoparçacıkların üretilmesi kolaydır.

In₂O₃'in özellikleri ve yapısı

Bu tez çalışmasında sentezlenmesi hedeflenen metal oksitlerden bir diğeri olan In₂O₃, şeffaf ve yüksek iletkenliğe sahip, n tipi oksit bir malzemedir (Pearton *et al.* 2003). Olağanüstü optiksel özelliklere sahip In₂O₃, güneş spektrumunun görünür bölgesinde yüksek optik geçirgenlik, kızılötesi bölgede yüksek optik yansımaya ve geniş bant aralığı ($E_g \approx 3,5 - 3,7$ eV) ile yüksek elektriksel iletkenlik sergiler (Liu *et al.* 2005; Babu *et al.* 2016). İnce film formunda 10^{-4} Ω/cm 'lik elektriksel dirence ve elektromanyetik spektrumun görünür bölgesinde %90'dan fazla optiksel geçirgenliğe sahiptir (Sibin *et al.* 2016).

In₂O₃ kübik biksbit yapısına sahip olup, bu kristalografik yapının barındırdığı doğal oksijen boşlukları malzemeye üstün elektriksel iletkenlik özellikleri kazandırır. In₂O₃ birim kübik biksbit hücrede 48'i oksijen, 32'si indiyum olmak üzere toplam 80 atom barındırır (Şekil 1).



Şekil 1. In₂O₃'in kübik biksbit yapısı (Babu *et al.* 2016).

In₂O₃'in yapısal ve morfolojik özellikleri büyük ölçüde sentez yöntemine bağlıdır. Literatürde farklı morfolojilere sahip In₂O₃ nanoyapılar kimyasal buhar depozisyonu (Tuzluca *et al.* 2017), termal buharlaştırma (Jian *et al.* 2015), hidrotermal sentez (Padmanathan *et al.* 2016) ve karbotermal indirgeme (Huang *et al.* 2007) yöntemleri kullanılarak sentezlenmiştir. Bir şeffaf iletken oksit (OTC) malzeme olan In₂O₃'in süperkapasitör (Chen *et al.* 2009), şeffaf ince film transistör (Shen *et al.* 2011), FET (Zou *et al.* 2013), LED (Chen *et al.* 2011), güneş pili (Huang *et al.* 2011), fotokatalizör (Reyes-Gil *et al.* 2009), gaz sensörü (Kim *et al.* 2015) ve panel ekran (Jia *et al.* 2003) gibi çeşitli teknolojik alanlarda kullanımı araştırılmıştır. In₂O₃ geniş yüzey alanı ve üstün elektriksel özellikleri nedeniyle enerji depolama alanında da giderek daha fazla araştırılmaktadır.

In_2O_3 ve Cr_2O_3 'in literatürde bildirilmiş olan sentez yöntemlerine kıyasla bu tez çalışmasında kullanılan elektrokimyasal depozisyon yöntemi; çözelti bileşimi, depozisyon süresi ve potansiyeli, substrat elektrodun değiştirilmesi gibi çeşitli değişkenlerin ayarlanmasıyla yapı ve boyut kontrolüne imkan sağladığı için diğer sentez yöntemlerine göre daha avantajlıdır. Elektrokimyasal yöntem için çoğunlukla ağır kimyasallar ve yüksek sıcaklık/basınç ortamına ihtiyaç duyulmaz. Bu da yöntemi ticarileşme anlamında düşük maliyetli kılar. Ayrıca substrat elektrot yüzeyinde doğrudan malzeme oluşumuna imkan sağlaması nedeniyle elektrokimyasal yöntem oldukça pratiktir.

Grafen ve Grafen-Metal Oksit Nanokompozit Yapılar

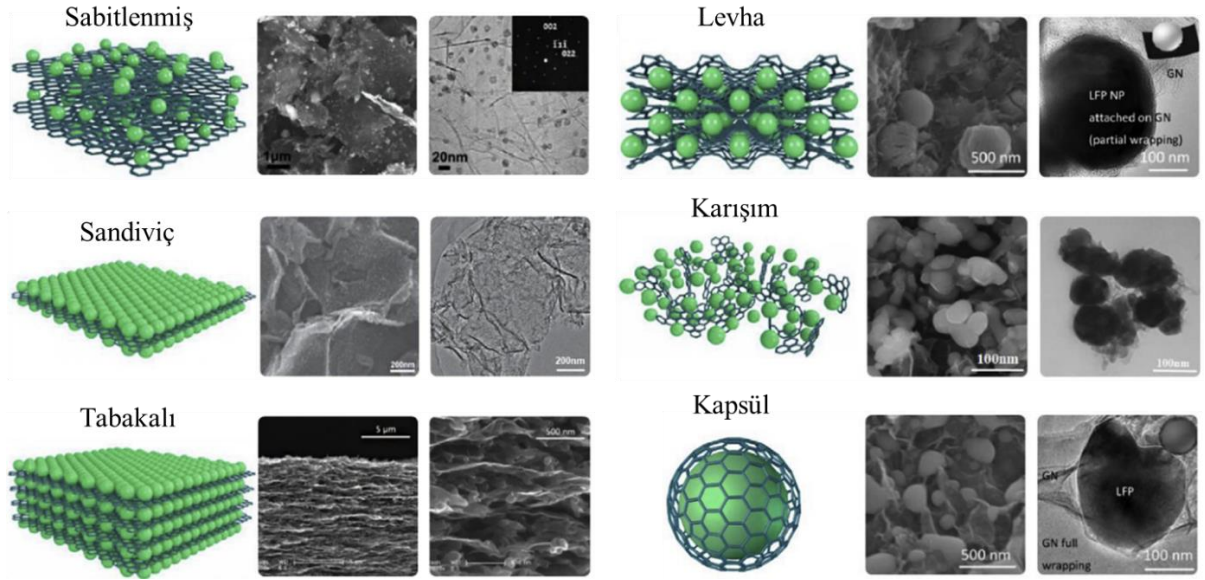
Metal ve metal alaşımlarının kısıtlı özelliklerini geliştirmek için farklı kompozisyonlara sahip materyallerin sentezi ve incelenmesi elektronik teknolojisindeki gelişimlerin önünü açmıştır. Yapısal ve morfolojik özellikleri kontrol edilebilen farklı bileşimlere sahip nanokompozit yapılar sentezlemek, malzemelerin sahip olduğu özelliklerin geliştirmesinin en iyi yollarından birisidir. Nanokompozitler, nano boyutlu en az iki malzemenin bir araya getirilmesiyle üretilirler. Bu malzemeler, metal/metal alaşımların aksine kimyasal ve fiziksel özelliklerini korurlar. Nanokompozitlerin sentezlenmesindeki temel amaç; kompozit bileşenlerin hiç birinde tek başına mevcut olmayan bir özelliğin elde edilmesidir. Yani, kendisini oluşturan bileşenlerinden daha iyi özelliklere sahip olan yeni bir malzeme sentezlenmesi amaçlanmaktadır. Bu amaç doğrultusunda üretilen nanokompozitlerin katalitik, termal, mekaniksel, optiksel, elektriksel ve elektrokimyasal özellikleri, bileşenlerine kıyasla farklılık gösterir.

Son yıllarda grafen, karbon nanotüp (CNT) ve karbon tabanlı fulleren gibi karbon allotroplarının keşfi sayesinde üstün mekanik, termal ve elektriksel özellikleri olan nanokompozit yapılar yoğun bir şekilde araştırılabilmektedir. CNT temelli nanokompozit malzemeler katalizör, sensör ve biyomedikal gibi çeşitli alanlarda incelenmektedir. Grafen esaslı malzemelerle kıyaslandıklarında; grafen esaslı nanokompozitler yüksek yüzey/hacim oranları, bu yüzeylerinin metal/metal oksitler ile modifiye edilebilmesi ve üstün elektronik özellikler gibi çeşitli avantajlara sahiptirler. Dahası, grafen yalnızca üstün elektronik özelliklere değil, aynı zamanda Tablo 1'de gösterildiği üzere grafit, elmas, fulleren ve CNT'ler gibi başlıca karbon allotroplarından çok daha iyi optiksel, mekaniksel, elektrokimyasal ve termal özelliklere de sahiptir (Schedin *et al.* 2007; Pisana *et al.* 2007; Rao *et al.* 2009; Geim 2009). Bu sebeple son yıllardaki araştırmalarda grafen/metal oksit nanokompozitleri, diğer karbon allotropları temelli nanokompozitlerden daha çok ilgi görmektedir. Grafen/metal oksit nanokompozitlerin

çeşitli yapısal modellerinde gözlenen sabitlenmiş, levha, kapsül, sandviç, tabakalı ve karışım yapıları Şekil 2’de verilmiştir.

Tablo 1. Grafen ve Başlıca Karbon Allotroplarının Özellikleri (Wu *et al.* 2012)

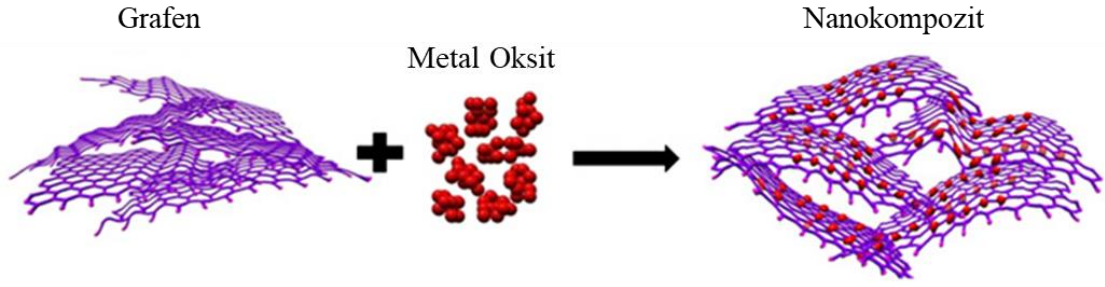
Karbon Allotropları	Grafit	Elmas	Fulleren (C ₆₀)	CNT	Grafen
Hibritleşme formu	sp ²	sp ³	Başlıca sp ²	Başlıca sp ²	sp ²
Kristal yapısı	Hegzagonal	Oktahedral	Tetragonal	İkozahedral	Hegzagonal
Boyut	3B	3B	0B	1B	2B
Deneysel spesifik yüzey alanı (m ² /g)	~10-20	20-160	80-90	~1300	~1500
Yoğunluk (g cm ³)	2,09-2,23	3,5-3,53	1,72	>1,0	>1,0
Optiksel özellikleri	Uniaksiyal	İzotropik	Doğrusal olmayan optiksel yanıt	Yapıya bağlı özellikler	%97,7 optiksel geçirgenlik
Termal iletkenliği (W/mK)	1500-2000	900-2320	0,4	3500	4840-5300
Sertlik	Yüksek	Ultra yüksek	Yüksek	Yüksek	Yüksek (tek tabaka)
Esneklik	Elastik olmayan esnek	-	Elastik	Esnek elastik	Esnek elastik
Elektronik özellikleri	Elektriksel iletken	Yalıtkan, yarıilekten	Yalıtkan	Metalik ve yarıiletken	Yarımetal, 0-bant aralıklı yarıiletken
Elektriksel iletkenliği (S/cm)	Anizotropik	-	10 ⁻¹⁰	Yapıya bağlı	2000



Şekil 2. Grafen esaslı kompozitlerin yapısal modelleri (Wu *et al.* 2015).

Grafen tek tabaka petek örgüsüne sahip 2 boyutta dizilmiş karbon atomlarını ifade eder (Geim and Novoselov 2007). Sahip olduğu yüksek termal ve elektriksel iletkenlik, esnek yapı, geniş yüzey alanı ve yük taşıyıcılarının yüksek hareket hızı gibi özellikleriyle grafen, fotokataliz, enerji depolama ve dönüşümü teknolojileri için oldukça ilgi çekici bir malzemedir. Grafitin oksidasyonu ile grafen oksit üretilmesi ve üretilen grafen oksit çeşitli metotlarla indirgenmesinden oluşan yöntem, grafen sentezinde kullanılan en yaygın metottur (Lambert *et al.* 2009).

Grafen oksit (GO) Staudenmaier, Brodie ve Hummer metotları ile grafit kullanılarak üretilir. Staudenmaier yöntemi en fazla oksitlenmiş GO için idealdir fakat ilgili reaksiyonların tamamlanması birkaç günü alabilir. Ayrıca, hem Staudenmaier hem de Brodie yöntemlerinde, havada ayrışabilen ve oldukça zehirli bir gaz olan ClO_2 şiddetli bir şekilde açığa çıkar; bu sebeple GO üretmek için en yaygın kullanılan sentez yöntemi Hummer metodudur (Giovannetti *et al.* 2017). Hummer metoduyla fazla miktarda GO üretilir ve hazırlanan grafen, metal oksit ile kolaylıkla kompozit oluşturabilecek yapıdadır. Bu kompozitlerde grafen; hem metal oksit partiküllerinin yüzeyinde çekirdekleşebileceği bir substrat ortamı hem de fonksiyonel bileşen ortamı sağlar. Grafenin üstün iletkenlik ve geniş yüzey alanı sayesinde, sentezlenen kompozit malzeme, hem üstün mekaniksel dayanıklılığa hem de gelişmiş yük transferi mekanizmasına sahip olur. Şekil 3'te grafen esaslı metal oksit içeren nanokompozitler şematize edilmiştir. Metal oksit partiküllerinin grafen yapılarına dahil olması sonucunda nanokompozitler oluşmaktadır.

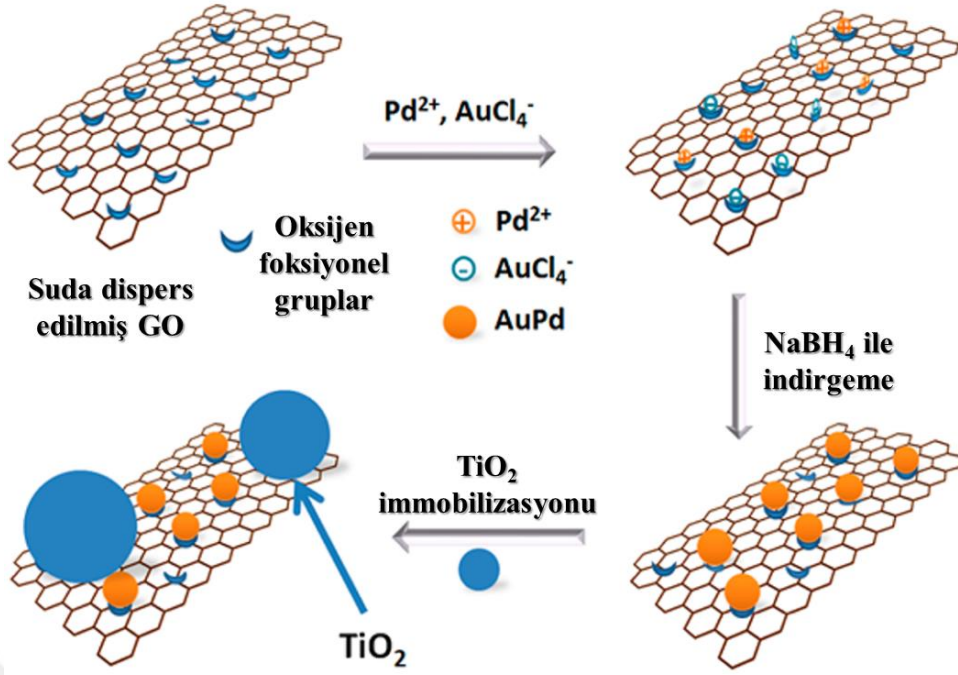


Şekil 3. Grafen/metal oksit kompozitlerin şematik gösterimi (Wu *et al.* 2012).

Grafen/metal oksit kompozitlerin sentez yöntemleri

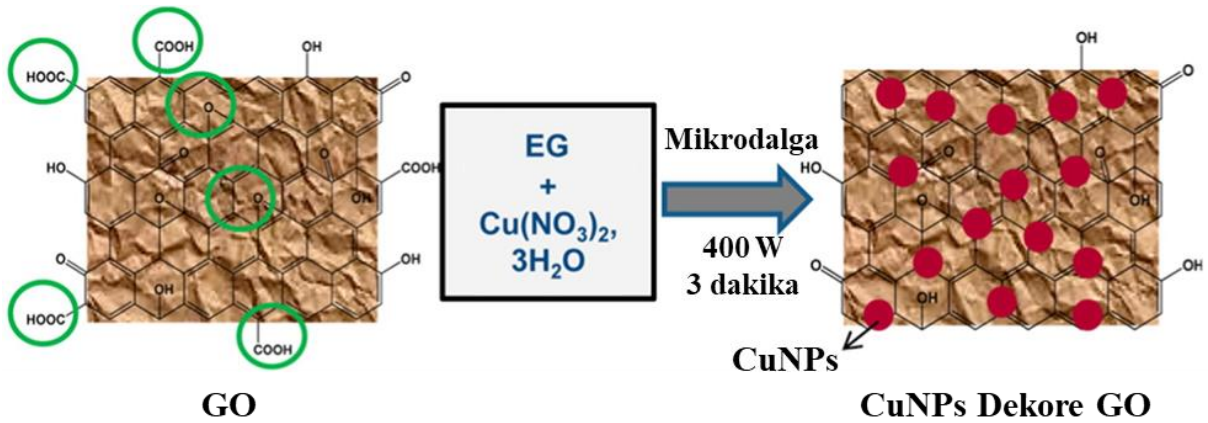
Grafen/metal oksit kompozitlerin sentez yöntemleri in situ yöntemler ve ex situ yöntemler sınıflandırılmasıyla ele alınabilirler. Ex situ yöntemler genelde grafen nanotabakaların ve önceden sentezlenmiş metal oksit partiküllerin ayrı çözeltilerinin fiziksel karıştırılmasını içerir. Sentezlenmesi hedeflenen ürünlerin kompozitlenebilirliğini artırmak için, grafen levhalar ve/veya metal oksit partiküller fiziksel karıştırmadan önce yüzey fonksiyonelleştirilirler. Konjuge grafen tabakalarının fonksiyonelleştirilmesi, kovalent C-C birleştirme veya kovalent olmayan p-p istifleme reaksiyonları ile efektif bir şekilde gerçekleştirilebilir. Grafen ve/veya metal oksit partiküllerin fonksiyonelleştirilmesi, çözünürlüklerini önemli ölçüde arttırarak grafen esaslı kompozitlerin kolayca hazırlanmasına imkan sağlar. Bununla birlikte ex situ yöntemlerde, metal oksit nanopartiküllerin grafen tabakaları ile düşük yoğunluklu ve homojen olmayan kompozitleri de oluşabilmektedir.

Grafen/metal oksit kompozitlerin in situ sentez yöntemleri çoğunlukla GO ve ilgili metal tuzlarının eş zamanlı indirgenmesine dayanır. İn situ sentez yöntemleri başlıca; kimyasal indirgeme, mikrodalga-ışınlama, hidrotermal, sonokimyasal ve elektrokimyasal depozisyon olarak sıralanabilir. Bu yöntemler içerisinde en yaygın kullanılanı olan kimyasal indirgeme yöntemi ile oldukça basit bir şekilde grafen/metal oksit kompozitleri üretilebilir (Dutta and Ouyang 2015; Li *et al.* 2016; Zhou *et al.* 2016). Kimyasal indirgeme yöntemi kullanılan tipik bir sentezde, metal tuzu belirli bir koşul altında sulu bir çözelti içinde grafen bileşikleriyle karıştırılır ve daha sonra bu karışıma indirgeyici eklenir. Bu yöntemde GO yaygın bir şekilde kullanılır çünkü GO'nin yapısında bulunan yüzey fonksiyonel grupları hem suda iyi çözünürlük sağlar, hem de kompozitlendiği nanopartikülleri stabilize eder (Eigler and Hirsch 2014; Fan *et al.* 2015; Julkapli and Bagheri 2015). Hutchings'in grubu (2015) stabilize Au-Pd/GO sentezinde “ligandsız” kimyasal indirgeme yöntemini kullanmışlardır (Şekil 4).



Şekil 4. TiO_2 üzerinde GO/stabilize Au-Pd nanopartiküllerin "Ligandsız" birlikte indirgeme ve ardından sol-immobilizasyon yöntemi kullanılarak hazırlanmasının şematik gösterimi (Wang, *et al.* 2015).

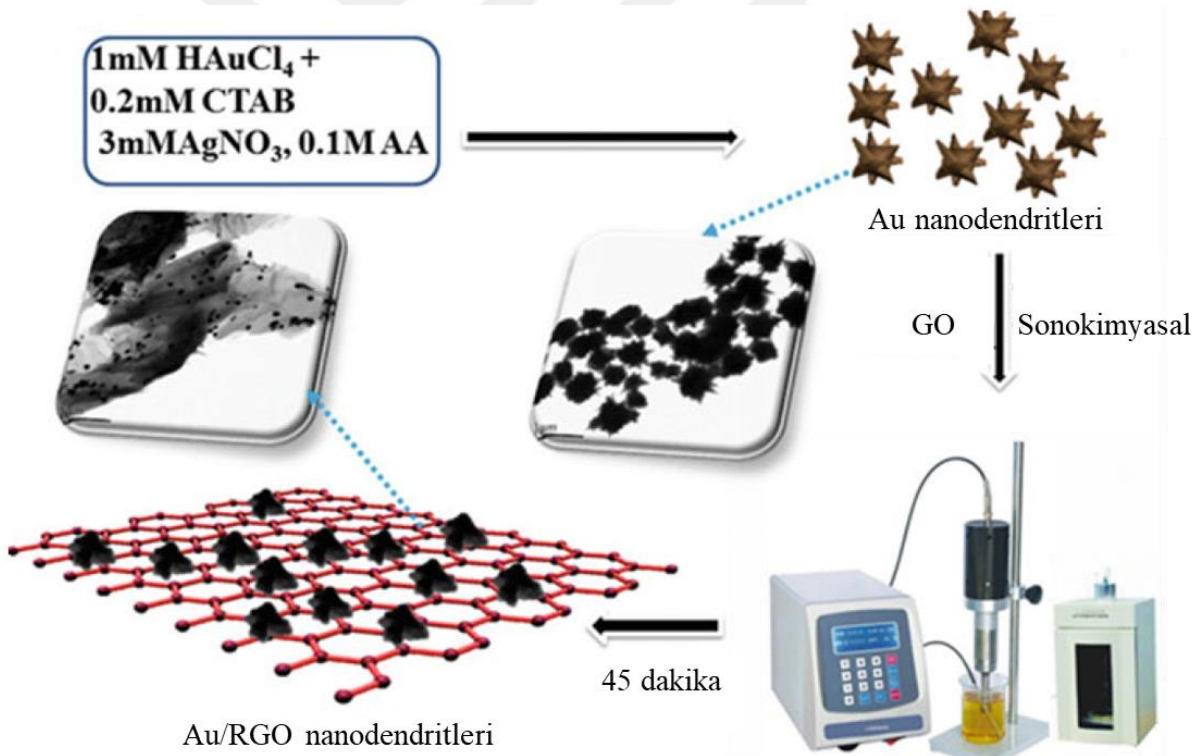
Grafen esaslı nanokompozitlerin sentezinde yaygın olarak kullanılan bir diğer yöntem mikrodalga-ışınlatma yöntemidir (MDI'dir). MDI'nde metal tuzu çözeltisi mikrodalga kullanılarak dielektrik ısıtılır ve indirgeme işlemini gerçekleştirilir. MDI'nin temel avantajı, stabil ve hızlı dielektrik ısıtmanın kolayca çekirdek büyümesi ve nanopartikül oluşumuna olanak sağlamasıdır (Sun *et al.* 2015; Wang and Astruc 2018). Bu yöntem ile oldukça küçük hacimli, homojen boyutlara sahip nanopartiküller elde etmek mümkündür. Chen'in grubu (2014) MDI'ni kullanarak etilen glikol (EG) ortamında 4,1-5,4 nm boyutlarında bakır nanopartikül (CuNPs) dekore GO hibritlerini sentezlemiştir (Şekil 5). İndirgenmiş grafen oksit (RGO) yüzeyinde büyütülmesi hedeflenen nanopartiküllerin boyutunun, homojenliğinin ve yüzey dağılımının kontrol zorluğu MDI'nin en büyük deavantajıdır.



Şekil 5. CuNPs dekore edilmiş GO hibritlerinin MDI ile sentezinin şematik gösterimi (Shown *et al.* 2014).

Hidrotermal yöntem grafen/metal oksit kompozitlerin sentezi için basit ve düşük maliyetli bir alternatif metottur. Genellikle bir çözücü içinde, çözücü kaynama noktasının üzerindeki sıcaklıkta ve yüksek basınç altında meydana gelen bir kimyasal reaksiyonu içerir. Hidrotermal yöntem ile elde edilen ürünün yapısal ve morfolojik özellikleri, sıcaklık, basınç ve çözücünün yapısal özellikleriyle kontrol edilebilir. Ayrıca bu yöntem kullanılarak, grafen/metal oksit kompozitleri tek adımda sentezlenebilir.

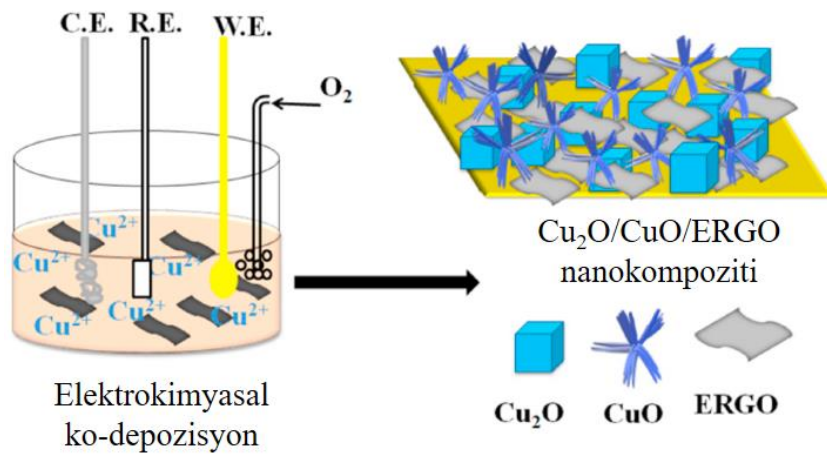
Sonokimyasal yöntem çeşitli grafen/metal oksit türevlerini çok kısa bir süre içinde sentezlemek için oldukça kolay ve çok yönlü bir yaklaşım sunar. Ultrasonik dalgaların kullanıldığı bu yöntem ile oldukça küçük boyutlara sahip yüksek kaliteli nanopartiküller elde etmek mümkündür. Literatürde Karuppasamy ve arkadaşları (2018) altın (Au) nanodendritleri ile kaplı RGO nanotabakalarının sentezinde tek adımlı sonokimyasal yöntem kullanmıştır (Şekil 6). Çalışmada, Au nanodendritlerinin boyut ve yapısının, ultrasonik dalgaya maruz bırakılma süresi, surfaktan ve indirgeyici madde konsantrasyonu ile kolayca kontrol edilebileceği belirtilmiştir.



Şekil 6. Au/RGO nanokompozitinin sonokimyasal yöntemle sentezinin şematik gösterimi (Karuppasamy *et al.* 2018).

Çoğunlukla karmaşık sentez aşamaları barındıran kimyasal esaslı in situ yöntemlerin, yaygın olarak kullanılmasını engelleyen bazı genel deavantajları bulunur. Örneğin, metal oksit nanopartiküllerin veya grafenin substrat yüzeyindeki tutunması, çoğunlukla zayıf fiziksel ve kimyasal etkileşimlerle sınırlıdır. Ayrıca kimyasal yöntemlerle sentezlenen nanoyapıların

katalitik aktivitesi, kullanılan organik bileşikler ve surfaktan nedeniyle azalabilir (Zhang *et al.* 2010). Bu yöntemlere kıyasla elektrokimyasal depozisyon, basitliği, ek saflaştırma adımı gerektirmemesi, düşük maliyetli olması, ortam sıcaklığı ve koşullarında çalışmaya müsaitliği ve çeşitli kimyasal reaktiflere ihtiyaç duymaması gibi avantajlarıyla yüksek kaliteli grafen/metal oksit türevleri elde etmek için oldukça çekici bir yöntemdir (Rao and Trivedi 2005). Benzersiz özellikleriyle gelişen metastabil fazların ve seramik ince filmlerin elde edilmesinde ortaya çıkan zorluklara sunduğu çözümler kapsamında “chimie douce (çevreci kimya)” yöntemler arasında kabul edilmektedir. Elektrokimyasal depozisyon yöntemi ile çözelti konsantrasyonu, depozisyon süresi, potansiyel veya akım yoğunluğu gibi çeşitli sentez şartları kontrol edilerek, üretilecek malzemenin yapısal ve morfolojik özellikleri şekillendirilebilir. Ayrıca GO’nin indirgenmesi için herhangi bir indirgeyici kullanılmayan elektrokimyasal indirgeme ile kirlilik barındırmayan elektrokimyasal indirgenmiş grafen oksit (ERGO) elde etmek mümkündür (Zhou *et al.* 2022). Elektrokimyasal depozisyon tekniği birden fazla sentez basamaklarını barındıran süreçlerin tek basamağa sığdırılabilmesiyle de oldukça pratiktir. Doğan ve arkadaşları (2019) elektrokimyasal ko-depozisyon yöntemini kullanarak, Au elektrot yüzeyinde $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}/\text{ERGO}$ nanokompozitini başarılı bir şekilde sentezlemişlerdir (Şekil 7). Çalışmada yüksek kaliteli grafen tabakalarının diğer sentetik yöntemlerden farklı olarak, hidrazin gibi zararlı kimyasallar ve pahalı surfaktanlar içermeyen bir reaksiyon ortamında, herhangi bir ısı işlem uygulanmadan oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda tek adımlı elektrokimyasal yöntem kullanılarak sentezlendiği belirtilmiştir.



Şekil 7. $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}/\text{ERGO}$ nanokompozitinin elektrokimyasal üretimi (Doğan *et al.* 2019).

Bu tez çalışması kapsamında $\text{ERGO}/\text{In}_2\text{O}_3$ ve $\text{ERGO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ nanokompozitlerinin substrat yüzeyinde oldukça homojen ve düzenli filmlerin birikmesine olanak sağlayan elektrokimyasal depozisyon yöntemi ile sentezleri literatür taramasına göre ilk defa gerçekleştirilmiştir.

Grafen/metal oksit kompozitlerin uygulamaları

Temiz enerji üretimi için alternatif stratejilerin geliştirilmesi, bilim camiası için odak noktalarından birisidir. Küresel ısınma ve hava kirliliğine bağlı olarak artan çevresel kaygılar nedeniyle, yüksek enerji ve güç yoğunluklarına sahip, enerji depolama ve dönüştürme cihazlarının geliştirilmesine yönelik araştırmalar son yıllarda muazzam bir şekilde artmıştır. Bu araştırmalar kapsamında grafen bazlı metal kompleks nanokompozitleri, yüksek termal ve kimyasal kararlılıkları, geniş yüzey alanları, mükemmel elektriksel iletkenlikleri, üstün termal ve mekanik kararlılıkları gibi fizikokimyasal özellikleri nedeniyle oldukça ilgi çekmiştir. Grafen esaslı metalik, bimetalik ve metal oksit nanokompozitler, elektrokimya, fotokimya ve organokimya alanında geniş uygulamalar bulmuştur (Şekil 8). Yapılan araştırmalar kapsamında grafen ve türevleri için ilgili uygulama alanlarında üstün elektrokimyasal özellikler bildirilmiştir (Su *et al.* 2013; Kumar and Xu 2018). İnorganik nanomalzemelerin, özellikle metal ya da metal oksit nanopartiküllerin grafen ile kompozitlenmesiyle, sahip oldukları mükemmel katalitik aktivitelerinden dolayı daha üstün elektrokimyasal özellikler sunması beklenen, yeni ve ilgi çekici grafen esaslı nanokompozitler üretilebilir.



Şekil 8. Grafen/metal oksit nanokompozitlerinin elektrokimya, organik kimya ve fotokimya uygulamalarına yönelik şematik gösterimi (Karuppasamy *et al.* 2019).

Elektroanalizör

Grafen, geniş spesifik yüzey alanı sayesinde üretilcek kompozite homojen bir şekilde dağılmış, yüksek miktarda nanopartikül ile kompozitlenebilir. Dopamin (DA) sensörü, ERGO ve ERGO esaslı nanokompozitlerin elektrokimyasal aktivitesini incelemek için kullanılan klasik sistemlerden biridir. ERGO, oldukça iyi iletkenliği ve DA'ye olan yüksek ilgisi nedeniyle DA'nın oksidasyonuna dayalı elektrokimyasal tespitinde yüksek elektron transfer hızı sağlar

(Guo *et al.* 2009). Bu nedenle ERGO ile modifiye edilmiş elektrotlar, camı karbon elektrot (GCE) ve GO ile modifiye edilmiş GCE'a kıyasla çok daha iyi elektrokimyasal aktiviteye sahiptirler. Literatürde ERGO ve ERGO esaslı nanokompozit modifiye elektrotlar ile nikotinamid adenin dinükleotid (Ping *et al.* 2011; Baez *et al.* 2019), hidrojen peroksit (Mutyal and Mathiyarasu 2016), p-aminofenol (Li *et al.* 2012), izoniazid (Cheemalapati *et al.* 2013), amino asit (Deng *et al.* 2013; Zhao *et al.* 2016), metil paration (Jeyapragasam *et al.* 2013; Jeyapragasam 2017), ksantin (Raj and John 2013), hipoksantin (Raj and John 2013), kokain (Rocha *et al.* 2017), kafein (Khoo *et al.* 2013; Raj and John 2013), kafeik asit (Velmurugan *et al.* 2017), pirozin (Kong *et al.* 2013), sibutramin (Teradal *et al.* 2013), ferulik asit (Liu *et al.* 2014), valgansiklovir (Prashanth *et al.* 2014), rizatriptan benzoat (Teradal *et al.* 2014), norepinefrin (Raj and John 2014), teofilin (Raj and John 2014), fenolik bileşikler (Li *et al.* 2015; Hui *et al.* 2016; Rocha *et al.* 2018), sofokarpin (Wang *et al.* 2015), taksifolin (Wang *et al.* 2015), nitrit (Xue *et al.* 2015), metrin (Yan *et al.* 2015), sentetik renklendiriciler (Jampasa *et al.* 2016), piridoksin (Raj *et al.* 2016), isofraksidin (Wu *et al.* 2016), eriocitrin (Yao *et al.* 2016), kurkimin (Zhang *et al.* 2016), oktopamin (Zhang *et al.* 2016), glutatyon (Zhao *et al.* 2016), fenamifos (Gevaerd *et al.* 2020) ve furfural (Wang *et al.* 2021) tespiti başarıyla yapılmıştır.

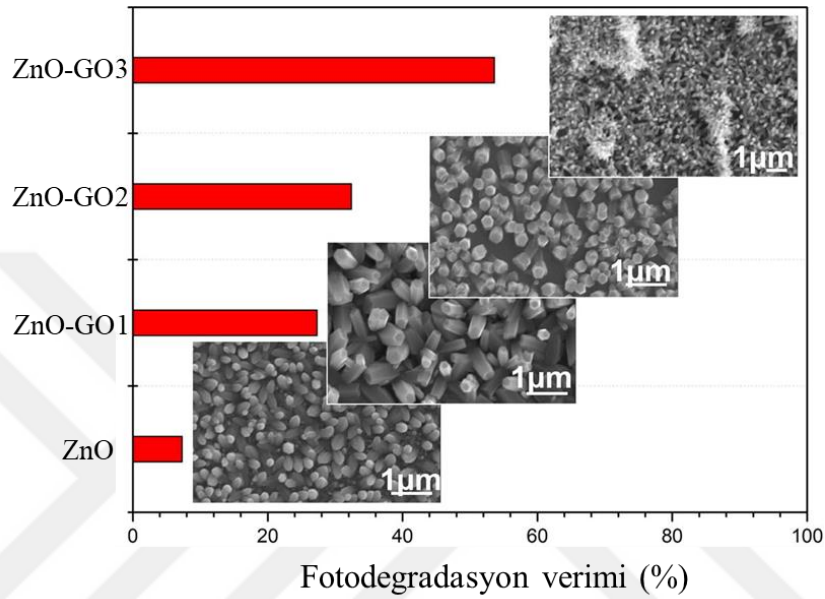
Elektrokatalizör

Elektrokataliz, elektrot yüzeyinde veya sıvı/katı arayüzeyinde oluşan elektrokimyasal reaksiyonu başlatan ya da hızlandıran elektrokimya alanıdır. Yakıt hücreleri, bataryalar, organik elektrosentez ve elektrokimyasal sensör gibi bir dizi elektrokimyasal reaksiyon içeren çeşitli elektrokatalitik uygulamalar barındırır. Çeşitli elektrokatalizörler arasında metal oksit esaslı nanomalzemeler, üstün elektrokatalitik aktiviteleri, seçicilikleri ve stabiliteyi sayesinde elektrokataliz çalışmalarında yaygın bir şekilde araştırılmışlardır. Bu araştırmalar, son yıllarda geliştirilen çeşitli karbon allotroplarının metal-metal oksit bazlı nanomalzemeler ile oluşturulan nanokompozitleri ile yoğun bir şekilde devam etmektedir. Karbon allotropları arasında RGO, düşük maliyeti, çeşitli redoks reaksiyonları için uygun elektrokatalitik aktivitesi, geniş potansiyel çalışma aralığı ve nispeten inert elektrokimyası nedeniyle dikkat çekmektedir.

Fotokatalizör

Düşük bir fotokatalitik aktivitesi bulunan grafen, kompozitlendiği fotokatalizörlerin fotokatalitik aktivitesini iyileştirebilmektedir. Genellikle, fotokatalizörlerin iletim bandı grafenin iletim bandından daha yüksek enerjili olduğu için elektronlar fotokatalizörden grafene doğru hareket eder. Grafenin yüksek elektriksel iletkenliği ve elektron hareketliliği sayesinde fotoelektronların yük transferi fotokatalizörlerden grafene doğru hızlanır. Bu akış, etkili yük

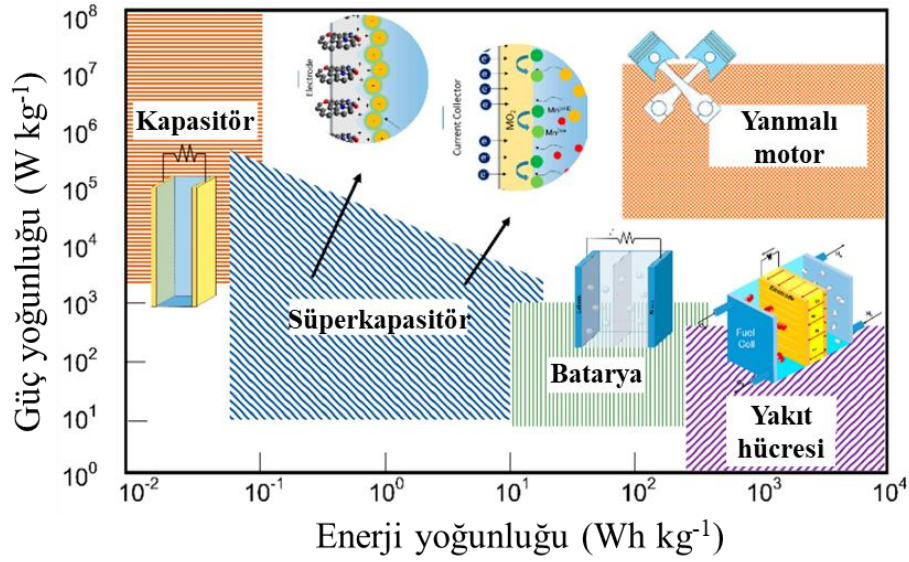
ayırımı ve düşük rekombinasyon oranı sağlar (Li *et al.* 2013). Ayrıca, fotokatalizör ve grafen arasındaki heteroeklemin arayüzey etkileri, fotokatalizörün bant aralığını daraltarak ışık absorpsiyon özelliklerini de geliştirebilir (Liu *et al.* 2011). Pruna ve arkadaşları (2018) ZnO'nin fotokatalitik aktivitesinin, ZnO çekirdeği büyümesinde önemli bir rolü olan, GO yapısındaki oksijen gruplarına büyük ölçüde bağlı olduğunu belirtmiştir. Çalışmada fotokatalitik performansın GO yapısındaki oksijen içeriğinin artmasıyla arttığı, ZnO çekirdeklenmesi için RGO kullanıldığında ise düşük seviyede olduğu belirtilmiştir (Şekil 9).



Şekil 9. ZnO-GO hibritlerinin GO tipi ve morfolojisine göre fotokatalitik performansının gelişimi (Prua *et al.* 2018).

Süperkapasitör

Yenilenebilir enerji kaynakları, küresel ısınmaya ve iklim değişikliğine neden olan sera gazı emisyonu içermeyen, temiz enerji kaynaklarıdır. Bu kaynakların aktif güç sistemlerine entegrasyonu, yüksek enerji ve güç yoğunluklarına sahip enerji depolama cihazları ile mümkündür (Chrisma *et al.* 2023). Enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu, enerji depolama sistemlerinin en önemli iki ana unsurudurlar. Spesifik enerji (Wh kg^{-1}) olarak da adlandırılan enerji yoğunluğu, sisteminin enerji depolama kapasitesini belirtir. Enerjinin nasıl dönüştürülebileceğinin göstegesi olan güç yoğunluğu ise spesifik güç (W kg^{-1}) ile ifade edilir ve depolanan enerjinin kesintisiz bir şekilde gerektiğinde yüksek akımla iletilmesidir. Çeşitli elektrokimyasal enerji depolama (EED) sistemlerinin enerji ve güç yoğunluğu karşılaştırması Şekil 10'da gösterilen Ragone grafiği ile verilmiştir. EES sistemlerinde artan spesifik güç ile genellikle spesifik enerjide azalma gözlemlenir. Konvansiyonel kapasitörler ile yüksek güç yoğunluğunda enerji depolamak mümkünken, yakıt hücreleri ile yüksek enerji yoğunluğu elde edilebilir.



Şekil 10. Çeşitli EED sistemleri için Ragone grafiği (Permatasari *et al.* 2021).

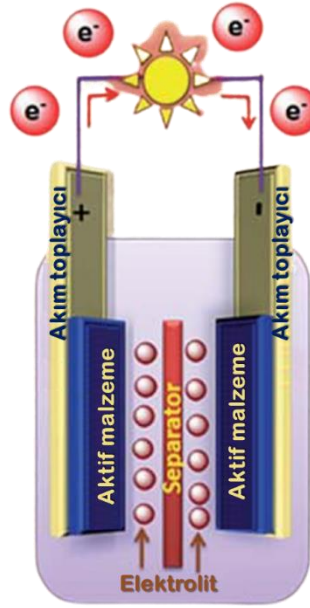
Metal-iyon batarya ve elektrokimyasal kapasitör olarak da adlandırılan süperkapasitör (SK), EED sistemleri içerisinde günlük hayatımızda önemli bir rol oynamaktadır (Dubal *et al.* 2015). SK'ler ve bataryalar temelde farklı enerji depolama mekanizmalarına sahiptirler. Yüksek enerji yoğunluğuna sahip metal-iyon bataryalarda metal iyonları (çoğunlukla Li^+ ve Na^+) kısmen yavaş gerçekleşen faradayik reaksiyonlar ile bulk (yığın) elektrodun bütününde depolanır (Wang *et al.* 2020). SK'lerde ise yük, kapasitif malzemelerin yüzeyinde depolanır (Porada *et al.* 2014). Tüm EED sistemleri içerisinde SK'ler, hızlı şarj/deşarj süreleri, uzun şarj/deşarj çevrim ömürleri, geniş çalışma sıcaklığı aralığı ve güvenli kullanıma imkan sağlamaları ile dikkat çekerler (Zheng *et al.* 2016). Tablo 2'de verildiği üzere bataryalardan daha yüksek güç yoğunluğuna ve kapasitörlerden çok daha yüksek enerji yoğunluğuna sahiptirler. Bununla birlikte, SK'lerin, metal-iyon bataryalara kıyasla daha düşük enerji yoğunluğu ve daha dar çalışma potansiyel aralığı gibi dezavantajları vardır (Keum *et al.* 2020). SK'ler üzerine yapılan araştırmalar ile, kapasitanslarını, çalışma potansiyel aralıklarını ve enerji yoğunluklarını artırmak da dahil olmak üzere elektrokimyasal performanslarını iyileştirmek amaçlanmaktadır.

Tablo 2. Konvansiyonel Kapasitörlerin, Bataryaların ve Süperkapasitörlerin Karşılaştırılması (Choudhary *et al.* 2020)

Parametre	Konvansiyonel Kapasitör	Batarya	Süperkapasitör
Yük depolama mekanizması	Fiziksel (elektrostatik)	Kimyasal (redoks reaksiyonu)	Hem fiziksel hem de kimyasal
Kapasitans (F)	<2,5	-	500 – 3000
Spesifik enerji (Wh kg ⁻¹)	< 0,1	10 – 100	1,0 – 10
Spesifik güç (W kg ⁻¹)	>10000	< 1000	500 – 10000
Şarj süresi (s)	10 ⁻⁶ – 10 ⁻³	10 ³ – 10 ⁴	1,0 – 10
Deşarj süresi (s)	10 ⁻⁶ – 10 ⁻³	10 ³ – 10 ⁴	1,0 – 10
Kulombik verimlilik (%)	100	70-80	85-98
Şarj/deşarj çevrim ömürleri	Sonsuz	~1000	>500000

Sahip oldukları avantajlar nedeniyle SK'ler, elektrikli araçlar, asansörler, dijital kameralar, cep telefonları, lazer sistemleri ve kesintisiz güç kaynaklarının pratik uygulamaları için oldukça iyi bir seçim haline gelmişlerdir (Peng *et al.* 2008). Örneğin, hafıza yedekleme sistemlerinde kullanılan pillerin çevrim ömürlerinin kısa olması nedeniyle sık sık değiştirilmesi yüksek maliyet oluşturur. Yakıt hücresi veya pil ile çalışan elektrikli araçlarda, hızlanma veya tırmanma esnasında oluşan yüksek gücün gereksinimini karşılamak zordur. SK'ler, uzun şarj/deşarj çevrim ömrüne ve yüksek güç yoğunluğuna sahip olmaları ile bu sorunlara çözüm üretebilirler. SK üreticilerinin gelecek yıllar için hedeflediği ana pazar, her türlü elektrikli aracın yer alacağı ulaşım sektörüdür (Burke 2000).

Bir SK aygıtı genellikle, akım toplayıcı, iyon geçirici membran (seperatör), elektrolit ve biri pozitif diğeri negatif yüklü elektroaktif malzemenin bir araya gelmesi ile oluşmaktadır (Şekil 11). SK'lerde yük depolama mekanizması, konvansiyonel kapasitörlerden farklı olarak elektrot-elektrolit ara yüzeyinde gerçekleşmektedir. Yüzeyinde elektroaktif malzemenin bulunduğu akım toplayıcı elektrotlar arasında akım aktığında, iyonlar seperatör ile ayrılmış her iki elektrota da birikerek çift yük tabakası oluştururlar (Pal *et al.* 2019). Bu pozitif ve negatif yük tabakaları elektrot/elektrolit arayüzünde oluşur ve aralarındaki nanometre mertebelerindeki dar mesafe, SK'lerin konvansiyonel kapasitörlere oranla çok daha fazla enerji depolamasını sağlar.



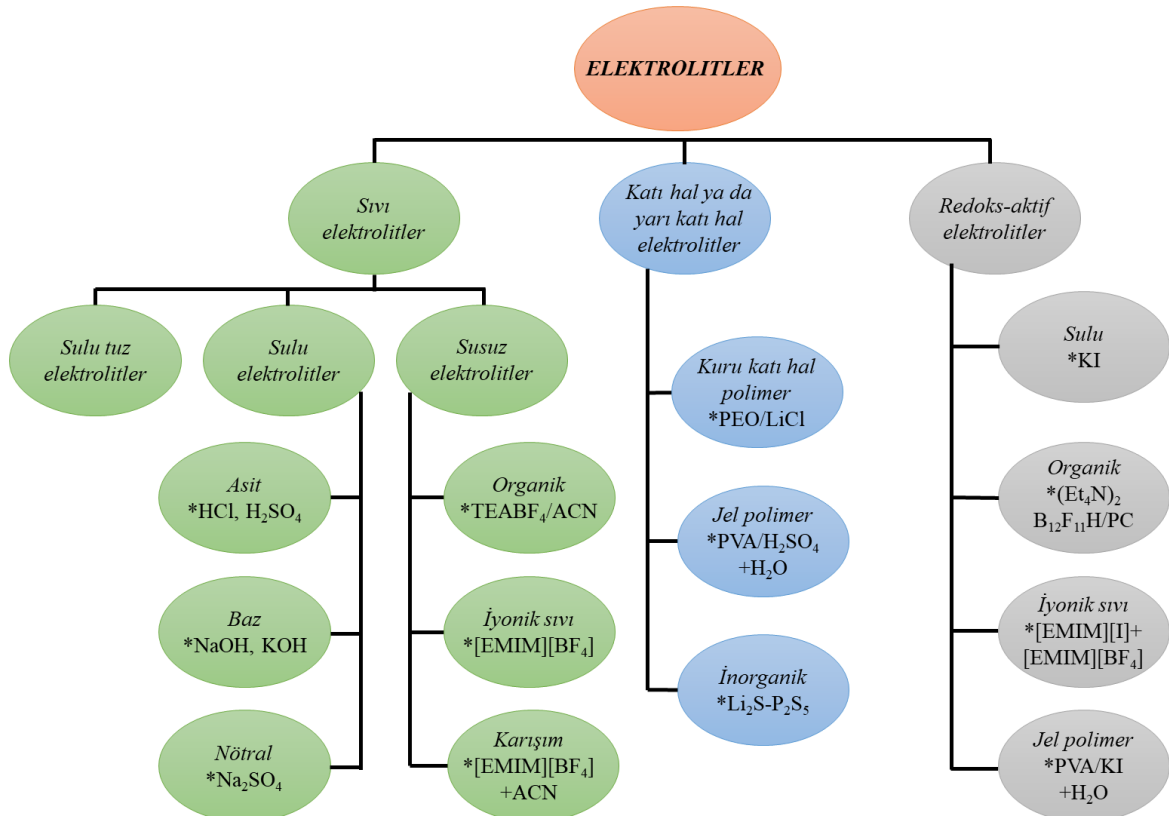
Şekil 11. SK bileşenlerinin şematik gösterimi (Pal *et al.* 2019).

Akım toplayıcılar, elektroaktif malzemenin yüklendiği ve elektronların dış devreye geçebilmesini sağlayan substratlardır. Yüksek performanslı bir SK aygıtının fabrikasyonu için, akım toplayıcı substratların elektron yolu için yüksek iletkenlik, şarj/deşarj sırasında yeterli stabilite ve yüksek korozyon direnci gibi özelliklere sahip olması gerekir. Nikel, alüminyum ve bakır substratlar yüksek iletkenlikleri nedeniyle SK'lerde en çok kullanılan akım toplayıcılardır (Malik *et al.* 2017; Kumar *et al.* 2022; Shah *et al.* 2022).

Seperatörün temel işlevi, SK'de herhangi bir kısa devre oluşmaması için pozitif ve negatif elektrotları ayırmaktır. Seperatör, zıt kutuplu iki elektrot arasına sıkıştırılmış membran ya da iyon geçiren elektriksel yalıtkan olarak da tanımlanabilir. İdeal bir seperatörün, iyi mekaniksel ve termal stabilite, yüksek iyonik iletkenlik ve gözeneklilik gibi özellikleri bulunur (Verma *et al.* 2020). Seperatörler şarj/deşarj esnasında elektrolit iyonlarının elektrotlara doğru kesintisiz hareketi için maksimum gözenekliliğe ve elektrolit adsorpsiyonuna sahip olmalıdır (Szubzda *et al.* 2014; Fan *et al.* 2022). SK aygıtlarda yaygın olarak kullanılan seperatör malzemeleri; lifler, polimerler, kauçuk ve ahşaptır.

Elektrolit, zıt yüklenmiş iki elektrodu, aralarındaki iyonik yükleri aktararak ve dengeleyerek birbirine bağlayan bir tuz çözeltisidir. Bir SK'ün verimliliği ve performansı büyük ölçüde kullanılan elektrolitin işlevine bağlıdır. Elektrolitlerin SK'ün şarj/deşarj çevrim ömrü, kapasitansı, enerji ve güç yoğunluğu üzerinde direkt etkisi bulunur (Frackowiak *et al.* 2014; Akinwolemiwa *et al.* 2015). SK'lerin en önemli bileşenleri arasında yer alan elektrolit, içeriğinde yer alan iyonik yüklerin iki elektrot arasında aktarımını ve dengelenmesini sağlar. SK'lerde kullanılan elektrolitler, çeşitli gruplar altında kümelendirilmiştirler (Şekil 12). Yüksek

iyonik hareketlilik ve iletkenlik, bir SK’de kullanılan elektrolitin sahip olması gereken en temel unsurlardır. Ayrıca elektrolit, SK aygıtın pratik uygulamaları için elektrokimyasal ve termal olarak oldukça kararlı olmalıdır (Pal *et al.* 2019). Bir elektrolit seçerken göz önünde bulundurulması gereken önemli faktörler; konsantrasyonu, elektrolit iyonların boyutu, türü, çözücü içerisindeki davranışı ve elektroaktif malzeme ile etkileşimi şeklinde sıralanabilir. Bir elektrolitin sahip olduğu konsantrasyon, elektrolitin iyonik iletkenliğini direkt olarak etkiler. Elektrolit konsantrasyonu kritik düzeyde azaldığında veya arttığında, iyonik iletkenlik hızla düşebilir veya yükselebilir (Li *et al.* 2021). Bu nedenle, özellikle organik elektrolitler söz konusu olduğunda, elektrolit konsantrasyonu iyonik tükenmenin yaşanmayacağı şekilde seçilmelidir. Ayrıca elektrolit iyonları, elektroaktif malzemenin yüzey alanına ve seperatörün gözenek boyutuna uygun olmalıdır (Azais *et al.* 2007). Sulu elektrolitler ve organik elektrolitler, SK’lerde en yaygın olarak kullanılan iki elektrolit türüdür. Potasyum hidroksit (KOH), sülfürik asit (H_2SO_4) ve sodyum sülfat (Na_2SO_4), SK’lerde kullanılan başlıca sulu elektrolit çözeltileridir. Bu elektrolitler mükemmel kapasitif etki ve iletkenliğe sahip olsa da, suyun elektrolizi nedeniyle sınırlı çalışma potansiyel aralığına sahiptirler. Geniş çalışma potansiyel aralıkları iyonik sıvı ve organik elektrolitler ile sağlanılabilir, ancak bu malzemelerin doğası gereği de iyonik iletkenlikleri zayıftır. Bu nedenle SK’lerin güç yoğunluğunda kritik azalmalara yol açarlar (Dsoke and Abbas 2020). Asetonitril ve propilen karbonat, organik elektrolitlerde en çok kullanılan organik çözücülerdir.

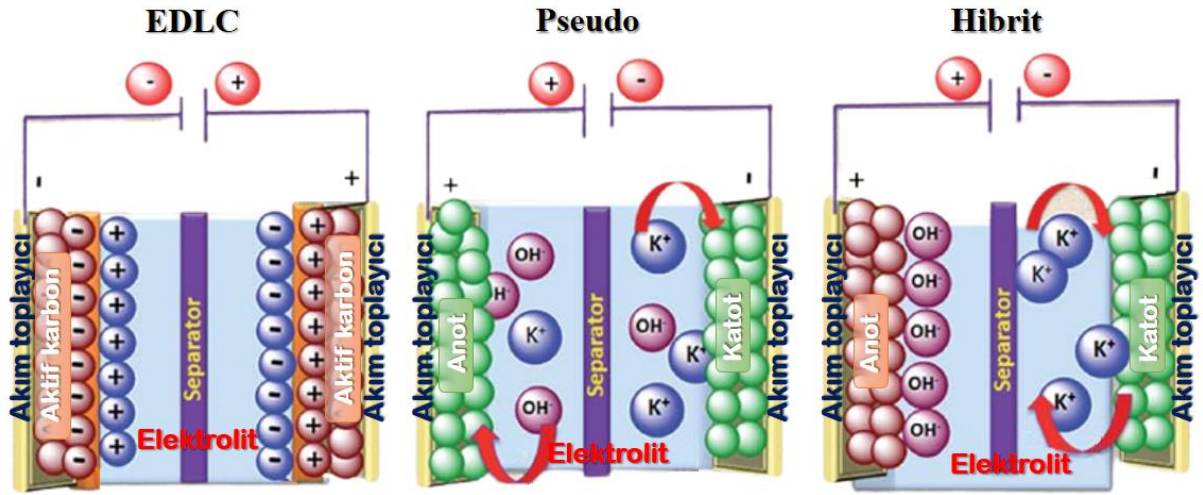


Şekil 12. SK’lerde kullanılan elektrolitlerin sınıflandırılması (Basha *et al.* 2022).

SK'ler, yük depolama mekanizmalarına göre temel olarak üç kategoriye ayrılır: (i) elektriksel çift tabaka kapasitörler (EDLC'ler), (ii) pseudo-kapasitörler ve (iii) hibrit kapasitörler (Şekil 13) (Yaseen *et al.* 2021; Shah *et al.* 2022). EDLC'lerde kapasitif etki, elektrot/elektrolit arayüzünde pozitif yüklü anyonların ve negatif yüklü katyonların adsorpsiyonuna bağlı olarak oluşur (Long *et al.* 2011). EDLC'lerin kapasitansı, elektrolit iyonlarının nüfuz edebildiği elektrot malzemelerinin, spesifik yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımı gibi yüzey özelliklerine bağlıdır. Şarj işlemi sırasında dış devre boyunca negatif elektrottan pozitif elektrota doğru akan elektronlar, elektrolitte bulunan anyonların pozitif elektrota, katyonların ise negatif elektrota elektrostatik hareketini sağlar. Deşarj işleminde ise elektronların ve iyonların hareket yönü tersine döner (Wang *et al.* 2012; Shi *et al.* 2014). Bu süreçler Helmholtz modeli kullanılarak çift tabaka kapasitans için aşağıda verilen paralel plaka kapasitör denklemi ile tanımlanır:

$$C = \frac{\epsilon A}{d} \quad (1)$$

Denklemden C çift tabaka kapasitansı, ϵ yükleri ayıran dielektrik malzemenin permittivitesini, A elektrodun yüzey alanını ve d elektrot ve elektrolit iyonları arasındaki mesafeyi ifade eder. CNT'ler (Fan *et al.* 2015; Dubal *et al.* 2016), aktif karbon (Cougnon *et al.* 2015; Ma *et al.* 2019), karbon nanofiberler (Jost *et al.* 2013; Ren *et al.* 2013), karbon kserojeller (Ju *et al.* 2014; Guo *et al.* 2018) ve grafen (Wu *et al.* 2013; Nagar *et al.* 2018) gibi çeşitli karbon esaslı gözenekli malzemeler, yüksek spesifik yüzey alanları ve iyi iletkenlikleri sayesinde EDLC tipi davranış gösterirler. EDLC'lerdeki şarj/deşarj mekanizmaları tamamen faradayik olmayan reaksiyonlarla ilişkilidir. Bu nedenle EDCL'ler kutupları arasında oluşan potansiyel değişikliklerine anında yanıt verirler. EDCL'lerin diğer SK tiplerine göre sahip oldukları düşük enerji yoğunluğu değerleri, pratik uygulamalardaki kullanımlarını kısıtlar. Bu nedenle bilim insanları EDLC araştırmalarında kapasitif etki gösteren malzemenin, spesifik yüzey alanı ve enerjisi, elektriksel iletkenlik ve gözenek boyutu dağılımı gibi özelliklerinin geliştirmesi üzerine yoğunlaşmıştır.



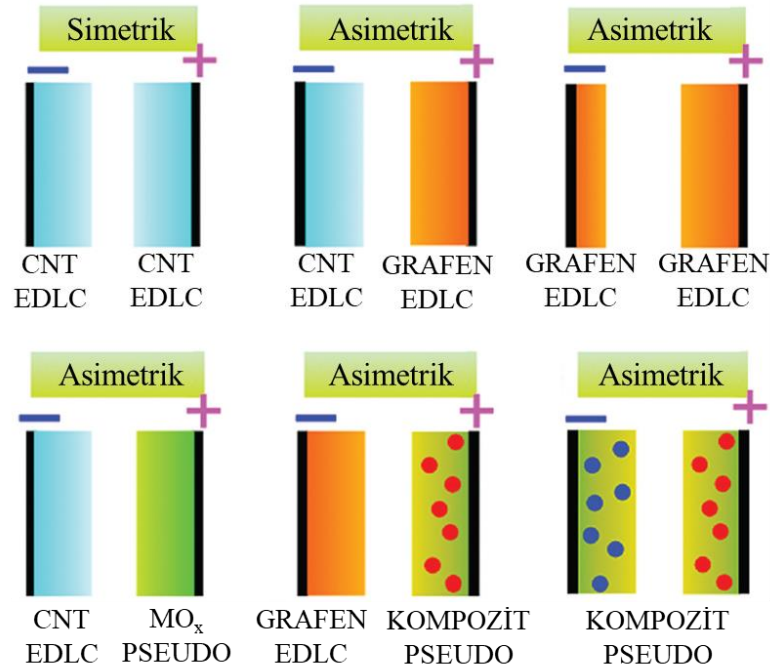
Şekil 13. EDLC, pseudo-kapasitör ve hibrit kapasitörün şematik gösterimi (Pal *et al.* 2019).

"Pseudo-kapasitans" terimi ilk olarak Conway tarafından EDLC'lere benzer elektrokimyasal davranışlar sergileyen, ancak farklı yük depolama mekanizması içeren malzemeleri tanımlamak için üretilmiştir (Brousse *et al.* 2015). Pseudo-kapasitörlerde yük depolama, elektrot/elektrolit arayüzeyinde gerçekleşen indirgeme/yükseltgeme reaksiyonları, elektrolit iyonlarının adsorpsiyon ve interkalasyon gibi çeşitli mekanizmalarla faradayik şekilde gerçekleşir. Bu enerji depolama mekanizmaları dolayısıyla pseudo-kapasitörler genellikle karbon esaslı EDLC'lere kıyasla daha fazla yük depolama kapasitesine ve enerji yoğunluğuna sahiptirler. Bununla birlikte, pseudo-kapasitörler, EDLC'ler ve konvensiyonel kapasitörlere oranla daha düşük spesifik güce ve kısa şarj/deşarj çevrim ömrüne sahiptirler. İletken polimerler ve metal oksitler SK'lerde en çok kullanılan pseudo-kapasitif malzemelerdir. Bu malzemeler içerisinde mangan dioksit (MnO_2) ve rutenyum dioksit (RuO_2) gibi metal oksit esaslı elektrotlar, çoklu oksidasyon basamağına (örneğin; Mn için +3 ve +4) sahip olmaları nedeniyle elektrot yüzeyinde hızlı ve tam tersinir redoks reaksiyonlarına imkan sağlarlar (Chodankar *et al.* 2020). Sahip oldukları bu özellikleri nedeniyle yapılan çeşitli araştırmalarda, pseudo-kapasitörlerin düşük akım yoğunluğunda yüksek spesifik enerji ve kapasitans sağlayabildikleri belirtilmiştir (Broughton and Brett 2005; Deng *et al.* 2014).

Pseudo-kapasitörlerin performansının geliştirilmesinde en etkili yöntemlerden birisi, pseudo-kapasitif davranış sergileyen malzemelerin EDLC davranışı sergileyen karbon esaslı malzemelerle kompozitlenmesidir. Pseudo-kapasitif ve EDLC tipi davranış sergileyen malzemeler, gerekli kapasitif özelliklere sahip olsalarda, yüksek spesifik kapasitansa, güç ve enerji yoğunluğuna ve uzun şarj/deşarj çevrim ömrüne bir arada sahip olamazlar. Bu amaçla aynı anda hem pseudo-kapasitif hem de EDLC davranış sergileyen hibrit kapasitörler geliştirilmiştir. Hibrit kapasitörlerin yük depolama mekanizmaları hem faradayik hem de faradayik olmayan süreçler ile gerçekleşir. EDLC'lerden daha yüksek enerji yoğunluğu

sağlayabilen hibrit kapasitörlerin şarj/deşarj çevrim ömürleri pseudo-kapasitörlerden daha uzundur.

SK aygıtları bir araya gelerek oluştuğu elektrotların elektroaktif malzeme türüne bağlı olarak, simetrik ve asimetrik olarak adlandırılan iki ana kategoride gruplandırılır (Şekil 14) (Zhang and Zhao 2012). Simetrik bir SK'de, pozitif veya negatif terminal olarak kullanılan her iki elektrot da aynı kütle yüküne ($m_+ = m_-$) sahip aynı elektroaktif malzemeyi içerir. Simetrik SK'ler genellikle EDLC tipi davranış sergileyen malzemelerle yüklenmiş elektrotların veya hem EDLC hem de pseudo-kapasitif davranış sergileyen kompozit esaslı hibrit elektrotların bir araya getirilmesiyle üretilir. Sadece pseudo-kapasitif davranış sergileyen malzemeler ile yüklenmiş elektrotlardan oluşan simetrik SK'ler oldukça nadirdir. Çünkü tersinir redoks reaksiyonları yalnızca pozitif potansiyellerde veya yalnızca negatif potansiyellerde gerçekleşir (Wu *et al.* 2017). Asimetrik SK'lerde ise, sırasıyla pozitif ve negatif elektrotlar için bir pseudo-kapasitif elektrot ve bir EDLC elektrodu kullanılır. Aynı tip elektroaktif malzemeye sahip, ancak her elektrotta farklı malzeme kütlelerine ($m_+ \neq m_-$) sahip SK'ler de asimetrik olarak kabul edilirler. Farklı elektrot malzemelerinin avantajlarını birlikte sunan asimetrik aygıtlar, genellikle simetrik aygıtlara kıyasla daha geniş çalışma potansiyel aralığına sahiptirler. Bu yüzden daha yüksek enerji ve güç yoğunluğu sağlarlar (Jin *et al.* 2013). Farklı çalışma potansiyellerine sahip farklı tipte elektrotlar bir araya getirilerek, sulu bir elektrolitte 2 V'a kadar genişleyebilen hücre potansiyellerine sahip asimetrik SK'ler üretilebilir (Lei *et al.* 2012).



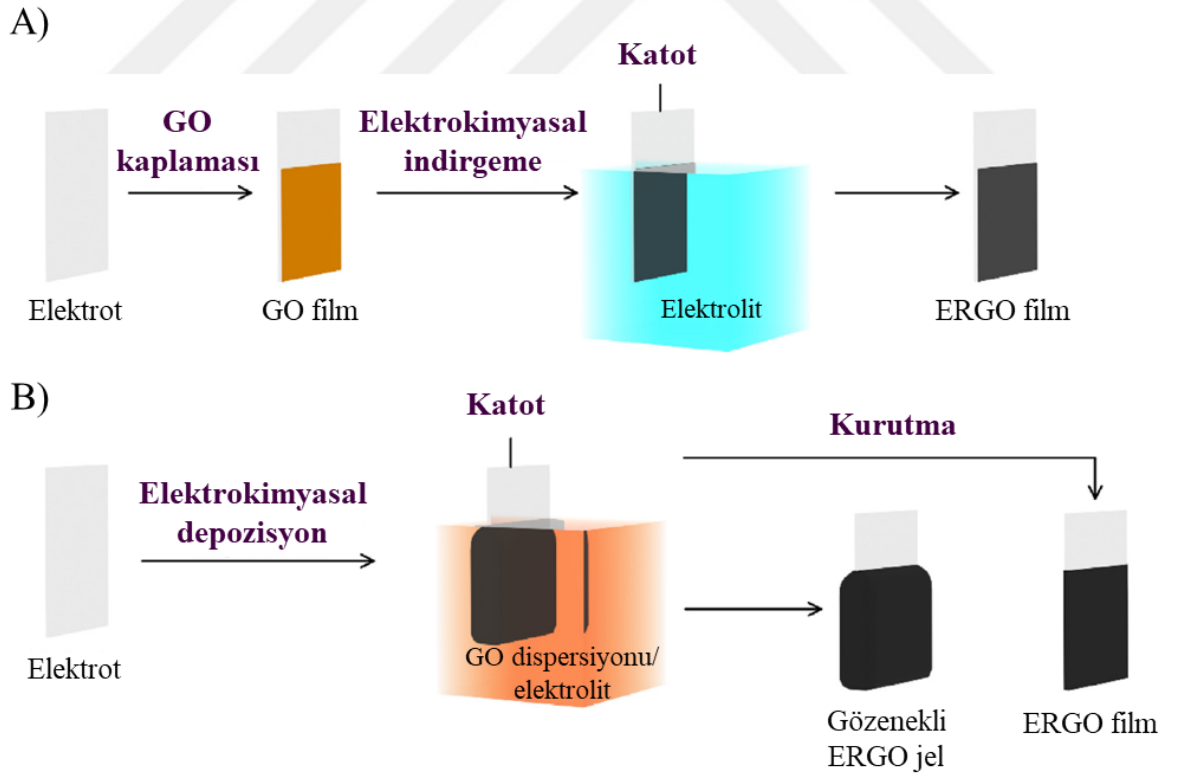
Şekil 14. Simetrik ve asimetrik SK aygıtların şematik gösterimi (Noori *et al.* 2019).

Bu tez çalışması kapsamında, geniş yüzey alanı sağlayan ERGO esaslı ERGO/In₂O₃ ve ERGO/Cr₂O₃ nanokompozitlerinin sentezi hedeflenmiştir. Literatürde ERGO/In₂O₃ ve ERGO/Cr₂O₃ nanokompozitlerinin sentezine yönelik herhangi bir çalışma rapor edilmemekle birlikte ilgili metal oksitlerin grafenle olan kompozitlerine yönelik enerji depolama araştırmaları da oldukça sınırlı sayıdadır. Sentez yöntemi olarak kullanılması planlanan elektrokimyasal ko-depozisyon yaklaşımı, doğrudan substrat elektrotlar üzerinde birikme sağlayan tek adımlı bir süreç içerir. Bu kolay, hızlı ve çevre dostu yaklaşımda, ekstra işlemler (şablon (template) kaldırılması gibi) ve indirgeyici maddeler (kimyasal, biyolojik vb.) kullanılmaz. Sulu bir çözeltiden GO ve metal iyonları eş zamanlı olarak indirgenir ve indirgenen metal iyonları yine eş zamanlı bir şekilde kimyasal olarak oksitlenir. Substrat elektrot yüzeyinde sentezlenen ERGO/In₂O₃ ve ERGO/Cr₂O₃ nanokompozitleri amaca uygun karakterizasyon yöntemleriyle morfolojik ve yapısal olarak karakterize edilmiştir. Oldukça geniş bir yüzey alanına sahip olabileceği öngörülen ERGO tabanlı nanokompozitlerin ayrı ayrı spesifik kapasitans değerleri ve kararlılıkları araştırılmıştır. Bu araştırmalarda dönüşümlü voltametri (CV) ve galvanostatik şarj/deşarj (GCD) elektrokimyasal teknikleri kullanılmış ve elektrot performanslarını yüksektecek şekilde gerekli iyileştirme çalışmaları yapılmıştır. Son adımda tez çalışmasının asıl amacı olan asimetrik ERGO/In₂O₃//ERGO/Cr₂O₃ süperkapasitör aygıtları üretilmiştir. Bu aygıtların elektrokimyasal davranışları test edilerek, yüksek enerji ve güç yoğunluğuna sahip yeni bir enerji depolama aygıtı geliştirilmiştir.

KURAMSAL TEMELLER

GO'nin Elektrokimyasal Yöntemle İndirgenmesi

GO'nin indirgenmesi, büyük ölçekli, yüksek kaliteli ve düşük maliyetli grafenin sentezlenmesi için kullanılan en önemli yöntemlerden biridir. Elektrokimyasal indirgeme, çeşitli indirgeme yöntemleri arasında çevre dostu olması, yüksek verimliliği, enerji tasarrufu sağlaması ve iyi kontrol edilebilirliği ile öne çıkar. Bu yöntem ile sentezlenen grafen yani ERGO, elektrot yüzeyinde in situ büyütülür ve doğrudan mükemmel bir elektrot malzemesi olarak kullanılabilir. GO'nin elektrokimyasal yöntemle indirgenmesi, elektrokimyasal reaksiyon öncesinde GO'nin çalışma elektrodu yüzeyine kaplanmış olup olmadığına göre iki farklı metot kullanılarak gerçekleştirilebilir (Şekil 15). Kaplayıp indirgeme ve elektrokimyasal depozisyon olarak adlandırılan bu iki farklı metot, Tablo 3'te karşılaştırılmıştır. Bu farklı iki metot ile sentezlenen ERGO'ler farklı mikro yapılar sahiptirler ve uygulama alanlarında da farklılık gösterirler.



Şekil 15. GO'nin (a) kaplayıp indirgeme metodu ve (b) elektrodepozisyon metodu kullanılarak elektrokimyasal yöntemle indirgenmesi (Zhou *et al.* 2022).

Tablo 3. Kaplayıp İndirgeme ve Elektrokimyasal Depozisyon Metotlarının Karşılaştırılması (Zhou *et al.* 2022)

	Kaplayıp indirgeme metodu	Elektrokimyasal depozisyon
Prekürsör	GO film	GO dispersiyonu
Substrat	İletken ve yalıtkan	İletken
ERGO morfolojisi	Kompakt film	3D gözenekli jel (liyofilizasyon) veya kompakt film (kurutma)
ERGO tabaka kalınlığı kontrol yöntemi	GO filminin kalınlığının değiştirilmesi	Depozisyon süresinin değiştirilmesi

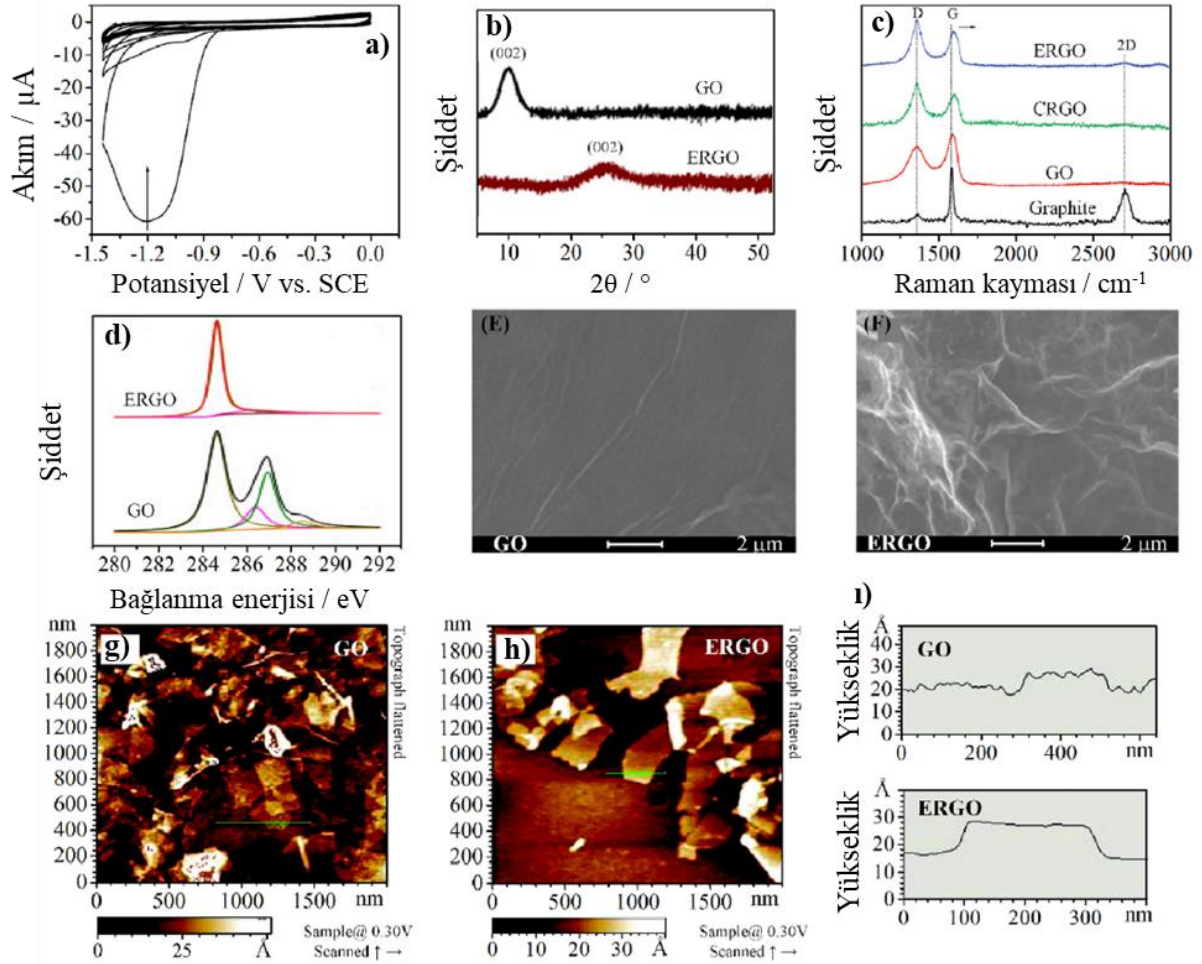
Kaplayıp İndirgeme Metodu ile ERGO'nun Sentezlenmesi

GO'nun kaplayıp indirgeme metodu kullanılarak elektrokimyasal yöntemle indirgenmesi, birbirinden bağımsız yapılan çalışmalar ile 2009 yılında literatüre kazandırılmıştır (Zhou *et al.* 2009; Wang *et al.* 2009; Ramesha and Sampath 2009; Guo *et al.* 2009). Bu metot ardışık iki adımdan oluşur: (i) GO'nun kompakt bir film (veya tek tabaka GO film) oluşturmak için substrat yüzeyine kaplanması; (ii) kaplanan GO filmin bir elektrokimyasal hücrede elektrokimyasal yöntemle indirgenmesi. Literatürde bu metot kullanılarak elektrokimyasal indirgeme işlemi CV (Ramesha and Sampath 2009; Guo *et al.* 2009), kronoamperometri (CA) (Zhou *et al.* 2009; Ping *et al.* 2011; Bonanni *et al.* 2012; Khoo *et al.* 2013) ve kronopotansiyometri (CP) (Calvo *et al.* 2015; Mirzaee *et al.* 2018) gibi çeşitli elektrokimyasal yöntemler ile gerçekleştirilmiştir. Guo ve arkadaşları (2009) yaptıkları çalışmada GO dispersiyonunu GCE yüzeyine damlatmış ve elektrodu vakum altında kurutmuşlardır. Elektrot daha sonra pH'sı 5,0'e ayarlanmış fosfat tamponu çözeltisinde (PBS) CV ile doymuş kalomel elektrota (SCE) karşı 0,0 ila 1,5 V potansiyel aralığında indirgenmiştir. CV ile elde edilen voltamogramlar Şekil 16a'da verilmiştir. İlk çevrim esnasında, -0,75 V'da başlayıp tepe noktası -1,2 V'da beliren geniş katodik pik, GO'nun oksijenli fonksiyonel gruplarının elektrokimyasal indirgenmesine karşılık gelir. Tekrar eden ardışık voltamogramlarda katodik pikin ikinci çevrimle birlikte oldukça küçüldüğü ve sonraki çevrimlerde tamamen kaybolduğu gözlemlenmiştir. Pik yoğunluğunda oluşan bu azalma, GO tabakasının bütünüyle indirgendiğinin göstergesidir. Voltamogramlarda ERGO'nun oksidasyonuna karşılık gelen anodik pikin olmaması, GO'nun elektrokimyasal indirgenmesinin geri dönüşümsüz olduğunu ve ERGO'nun deneyin gerçekleştirildiği potansiyel aralığında oksitlenemeyeceğini gösterir.

ERGO'yu karakterize etmek ve elektrokimyasal indirgeme düzeyini belirlemek için çeşitli moleküler spektrumlar (UV-Vis (Hernandez *et al.* 2016), IR (Viinikanoja *et al.* 2012; Amin *et al.* 2018), Raman (Ramesha and Sampath 2009)), enerji spektrumları (Ambrosi and Pumera 2013; Gao *et al.* 2016; Zhang *et al.* 2016) ve X-ışını kırınımı (XRD) (Yang *et al.* 2014)

kullanılmıştır. ERGO'nin oluşumunu desteklemek için genellikle X-ışını kırınımı ve Raman spektroskopileri kullanılmaktadır. Şekil 16b'de verilen X-ışını kırınımı spektrumunda, kimyasal indirgeme ile elde edilen RGO'ye benzer şekilde ERGO'nin $2\theta=26,4^\circ$ kırınım piki oluşmuştur (Li *et al.* 2014). Raman spektrumunda ise kimyasal yöntemle indirgenmiş GO'ye (CRGO) benzer şekilde, oksijen içeren fonksiyonel grupların GO yapısından uzaklaştırılmasıyla oluşan yeni kusurlar nedeniyle D bandı güçlenir ve D/G bant yoğunluğu oranı 1,0'den büyük olur (Şekil 16c). X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), ERGO yapısının desteklenmesi için kullanılan bir diğer etkili spektroskopik tekniktir. XPS ile elde edilen C 1s çekirdek spektrumunda (Şekil 16d), C-C varlığına atfedilen pikler elektrokimyasal indirgeme işleminden sonra baskın hale gelirken, oksitlenmiş karbon türlerine atfedilen pikler ihmal edilebilir düzeye gelir. ERGO'nin XPS spektrumu, oksijenli fonksiyonel grupların elektrokimyasal indirgemenin sonra GO yapısından verimli bir şekilde uzaklaştırıldığını ortaya koymaktadır. Bununla birlikte, ERGO'nin indirgenme düzeyi literatürde bildirilen farklı çalışmalarda değişiklik göstermiştir. Zhou ve arkadaşları (2009) yaptıkları çalışmada O/C oranı %68,6 olan GO'ten elde etikleri ERGO'nin O/C oranı %4,23 olarak belirtmişlerdir. Gao ve arkadaşları (2016) ise yaptıkları çalışma ile bu oranı ERGO için %30 olarak bildirmişlerdir. Her laboratuvarında sentezlenen GO'nin farklı yapıya sahip olması nedeniyle elde edilen ERGO'nin indirgenme derecesi, indirgenen GO'nin kimyasal yapısıyla direkt olarak ilişkilidir (Zhou *et al.* 2022).

ERGO'nin morfolojik karakterizasyon için literatürde taramalı elektron mikroskobu (SEM) (Zhu *et al.* 2015), atomik kuvvet mikroskobu (AFM) (Ramesha and Sampath 2009; Guo *et al.* 2009; Peng *et al.* 2011), geçirimli elektron mikroskobu (TEM) (Guo *et al.* 2009) ve taramalı tünelleme mikroskobu (STM) (Doğan *et al.* 2013) gibi çeşitli mikroskop teknikleri kullanılmıştır. GO ve ERGO filmlerin morfolojik analizi için SEM ile elde edilen görüntüler Şekil 16e-f'de verilmiştir. Kaplayıp indirgeme metoduyla hazırlanan tipik bir ERGO filminde, ERGO tabakaları buruşuk bir çarşafı andıran doku morfolojisine sahip, sıkı istiflenmiş kompakt bir formdadır (Deng *et al.* 2011; Liu *et al.* 2014; Cheemalapati *et al.* 2014; Wang *et al.* 2015). ERGO'nin sahip olduğu bu morfolojik yapı yüzey gözenekliliğini, alanını ve elektron transfer hızını artırır (Yang and Gunasekaran 2013). ERGO'nin çarşaf şeklindeki kıvrımlı morfolojisi, RGO dispersiyonundan çeşitli yöntemler ile hazırlanan RGO filmleri ile benzerdir (Zhang *et al.* 2015). ERGO tabakalarının kalınlığının ölçümünde AFM tekniği kullanılabilir. Tek ERGO tabakasının kalınlığı, Şekil 16g-ı'da gösterildiği gibi AFM ile $1,1 \pm 0,1$ nm olarak ölçülmüştür (Guo *et al.* 2009).

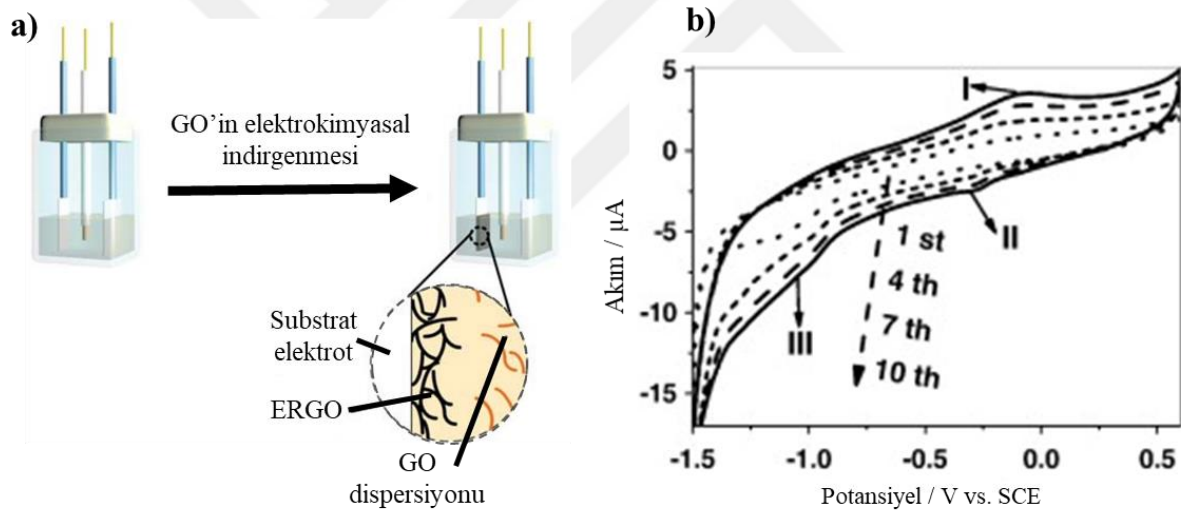


Şekil 16. (a) GO ile modifiye edilmiş bir GCE'un 50 mV s^{-1} tarama hızında PBS'ndeki CV'leri (Guo *et al.* 2009). (b) ERGO ve GO'nin X-ışını kırınım spektrumu (Yang *et al.* 2014). (c) Grafit, GO, ERGO ve CRGO'nin Raman spektrumları (Guo *et al.* 2009). (d) GO ve ERGO filmlerinin C 1s XPS spektrumları (Zhou *et al.* 2009). (e,f) GO ve ERGO'nin SEM görüntüleri (Zhu *et al.* 2015). GO ve ERGO'nin (g,h) tapping mod görüntüleri ve (i) yükseklik profilleri (Guo *et al.* 2009).

Elektrokimyasal depozisyon metodu ile ERGO'nin sentezlenmesi

Bu metotta ERGO tabakaları, dispers edilmiş GO'nin doğrudan elektrokimyasal yöntemle elektrokimyaya uygun bir substrat yüzeyinde indirgenmesiyle elde edilir. Çalışma elektrodu içeriğinde destek elektroliti de bulunduran GO dispersiyonuna daldırılır ve kullanılan referans elektroda karşı uygulanan negatif potansiyelde GO levhaları indirgenerek, çalışma elektrodu yüzeyine ERGO formunda depozit edilir (Şekil 17a). Chen ve arkadaşları (2010) yaptıkları çalışma ile literatürde ilk defa ERGO'nin elektrokimyasal depozisyonunu gerçekleştirmiştir. Çalışmada GO tozu ve PBS kullanılarak 1.0 mg mL^{-1} koloidal GO dispersiyonu hazırlanmış ve CV yöntemiyle elektrodpozisyon gerçekleştirilmiştir. CV ile elde edilen ardışık voltamogramlarda SCE'a karşı yaklaşık $-1,0 \text{ V}$ 'ta sürekli gözlemlenen katodik bir pik oluşumu mevcuttur (Şekil 17b). Çalışma ile tekrar eden ardışık 10 CV sonucunda GCE yüzeyinde ince film ERGO sentezlenmiştir.

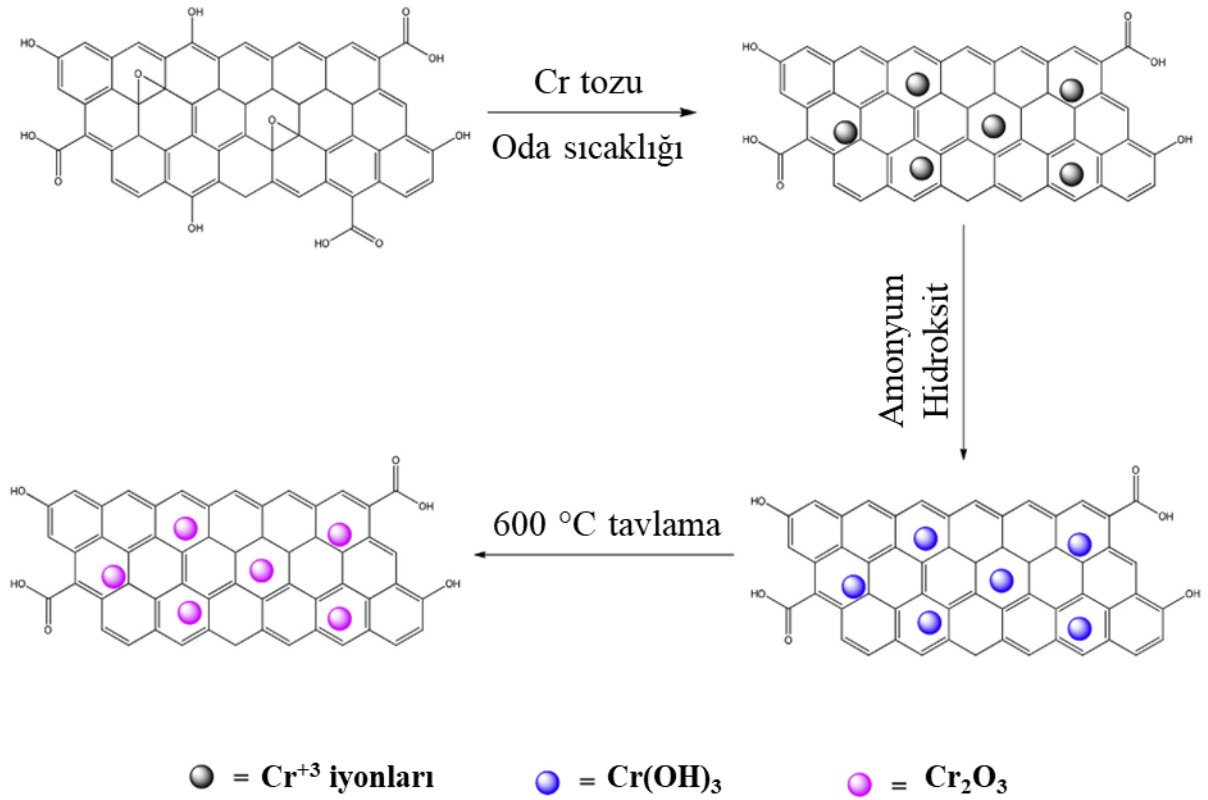
Hilder ve arkadaşları (2011) sabit negatif bir potansiyel ile (SCE'ye karşı -1,0 V ila -1,4 V) 0,25 M sodyum klorür (NaCl) destek elektroliti içeren sulu GO dispersiyonundan ERGO'nin elektrokimyasal depozisyonunu gerçekleştirmiştir. Aynı yıl içerisinde Guo ve arkadaşları (2011) ERGO'nin, iki elektrotlu bir sistemle -4,0 V'tan 4,0 V'a kadar geniş bir potansiyel farkı altında, destek elektroliti olmadan, GO sulu dispersiyonundan doğrudan elektrodepozisyonunu bildirmiştir. İlerleyen yıllarda, ERGO'nin elektrokimyasal depozisyonu için potansiyostatik puls yöntemi kullanılan çalışmalar literatüre kazandırılmıştır (Ye *et al.* 2013; Wang *et al.* 2014; Yan *et al.* 2015; Thirumalai *et al.* 2017; Lopez-Oyama *et al.* 2018; Mirzaee *et al.* 2018). Pozitif potansiyel puls, çalışma elektrot yüzeyinde negatif yüklü GO birikimini arttırmak için kullanılırken, negatif puls, birikmiş GO tabakalarının indirgenmesini sağlar. ERGO elektrokimyasal depozisyon metodu ile GCE (Chen *et al.* 2011; Hilder *et al.* 2011; Liu *et al.* 2011), karbon fiber (Bai *et al.* 2014; Bai *et al.* 2016), RGO kağıt (Chen *et al.* 2012), indiyum kalay oksit (ITO) (Urhan *et al.* 2020), nikel (Ni) köpük (Mirzaee *et al.* 2018) ve çeşitli metal folyo (Sheng *et al.* 2012; Chen *et al.* 2012) substrat yüzeylerinde başarıyla sentezlenmiştir.



Şekil 17. (a) ERGO sentezinde kullanılan elektrokimyasal depozisyon metodunun şematik gösterimi (Chen *et al.* 2012). (b) PBS'nde (0,067 M, pH 9,18) GCE üzerinde GO'nin elektrokimyasal depozisyonunu gösteren 10 mV s⁻¹ tarama hızındaki CV'ler (Chen *et al.* 2011).

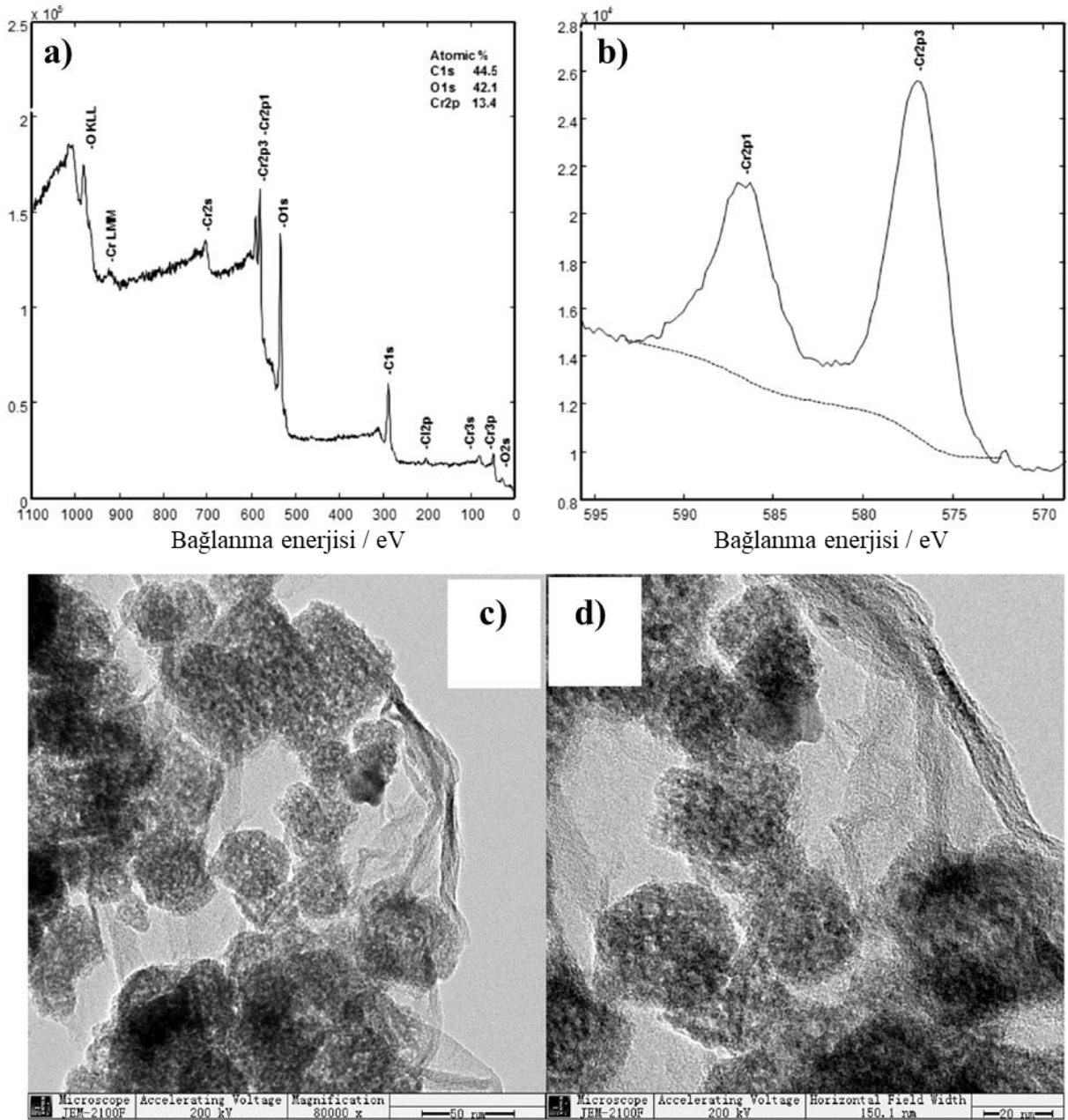
RGO/Cr₂O₃ Kompozitleri ve Süperkapasitör Özellikleri

Literatürde karbon türevi esaslı Cr₂O₃ kompozitlerinin sentezine yönelik çalışmalar oldukça kısıtlı olup, yapılan literatür taramasına göre bildirilen üç çalışma ile RGO/Cr₂O₃ kompozitlerinin SK özellikleri aydınlatılmaya çalışılmıştır (Song *et al.* 2016; Adib *et al.* 2020; Shafi *et al.* 2020). Song ve arkadaşları (2016) yaptıkları çalışmada RGO/Cr₂O₃ kompozitini krom (Cr) ve GO tozu kullanarak kimyasal indirgeme yöntemi ile sentezleyerek (Şekil 18), 2,0 M KOH sulu çözeltisinde SK özelliklerini incelemiştirler.



Şekil 18. RGO/Cr₂O₃ hibritinin hazırlanma prosedürü (Song *et al.* 2016).

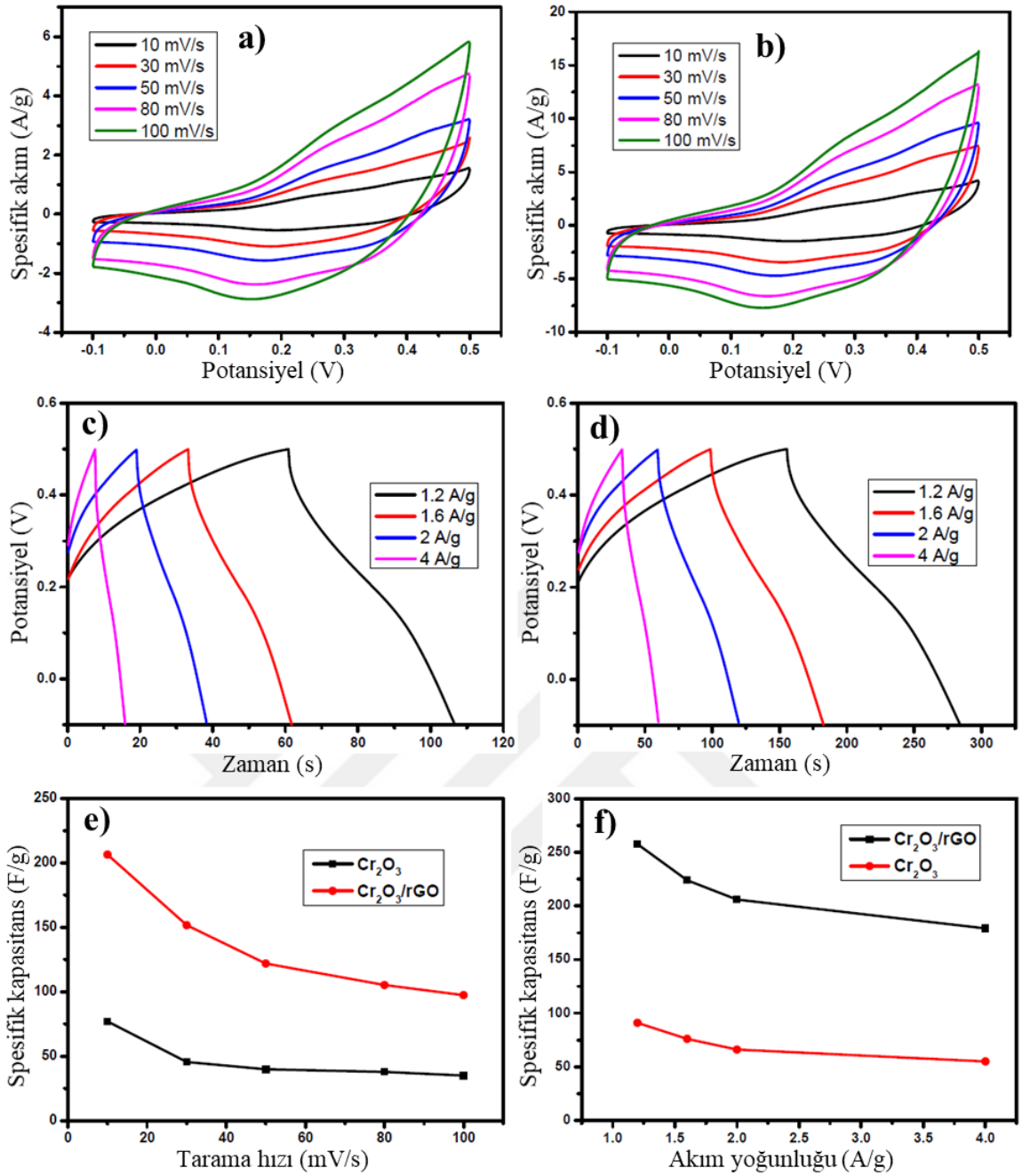
Çalışmada RGO/Cr₂O₃ kompozitinin yapısal karakterizasyonuna yönelik XPS analizi yapılmıştır. XPS analizi ile elde edilen genel ve Cr 2p çekirdek spektrumu Şekil 19a-b’de verilmiştir. Genel spektrumda gözlemlenen üç baskın element, C, O ve Cr’un atomik yüzdeleri sırasıyla %44,5, %42,1 ve %13,4 olarak ölçülmüştür. İncelenen Cr 2p çekirdek spektrumunda ise 577,1 ve 586,8 eV’de oluşan Cr 2d_{3/2} ve Cr 2d_{5/2} pikleri, Cr’un RGO/Cr₂O₃ hibridinde +3 oksidasyon durumunda olduğunu destekler. Yani Cr’un RGO/Cr₂O₃ hibridinde Cr₂O₃ formunda var olduğu anlaşılır (Ma *et al.* 2012). Şekil 19c-d RGO/Cr₂O₃ hibritlerinin TEM görüntülerini göstermektedir. Görüntülerde Cr₂O₃ partiküllerinin RGO tabakaları üzerinde homojen ve iyi bir şekilde dağıldığı gözükmemektedir. Bu morfolojik yapının, hibrite geniş yüzey alanı sağlayarak elektrokimyasal performansı arttırdığı belirtilmiştir.



Şekil 19. RGO/Cr₂O₃ hibritinin (a) genel ve (b) Cr 2p çekirdek spektrumu. (c) RGO/Cr₂O₃ hibritinin TEM görüntüleri (Song *et al.* 2016).

Sentezlenen RGO/Cr₂O₃ hibritinin elektrokimyasal enerji depolama özelliklerinin belirlenebilmesi için CV ve GCD kullanılmıştır. Şekil 20a-b’da saf Cr₂O₃ ve RGO/Cr₂O₃ hibrit elektrotlarının 2,0 M KOH sulu çözeltisinde kaydedilen CV eğrileri verilmiştir. Seçilen potansiyel aralığında gözlemlenen redoks pikleri, Cr⁺⁶/Cr⁺³’ün faradayik reaksiyonuna atfedilir. Her iki elektrot için alınan CV’ler benzer şekillerde olsalar da, RGO/Cr₂O₃ hibriti, saf Cr₂O₃’e göre daha fazla yük depolama kapasitesine sahiptir. Bu durum saf Cr₂O₃’in zayıf iletkenliğiyle bağdaştırılmıştır (Kalubarme *et al.* 2013). Ayrıca RGO/Cr₂O₃ hibritinin sahip olduğu yüksek spesifik kapasitans, RGO’in aktif materyal/elektrolit etkileşimini arttıran geniş yüzey alanıyla ve yük transferini hızlandıran yüksek iletkenliğiyle ilişkilendirilmiştir. Şekil 20c-d, sırasıyla saf Cr₂O₃ ve RGO/Cr₂O₃ hibrit elektrotlarının farklı akım yoğunluklarındaki GCD eğrilerini

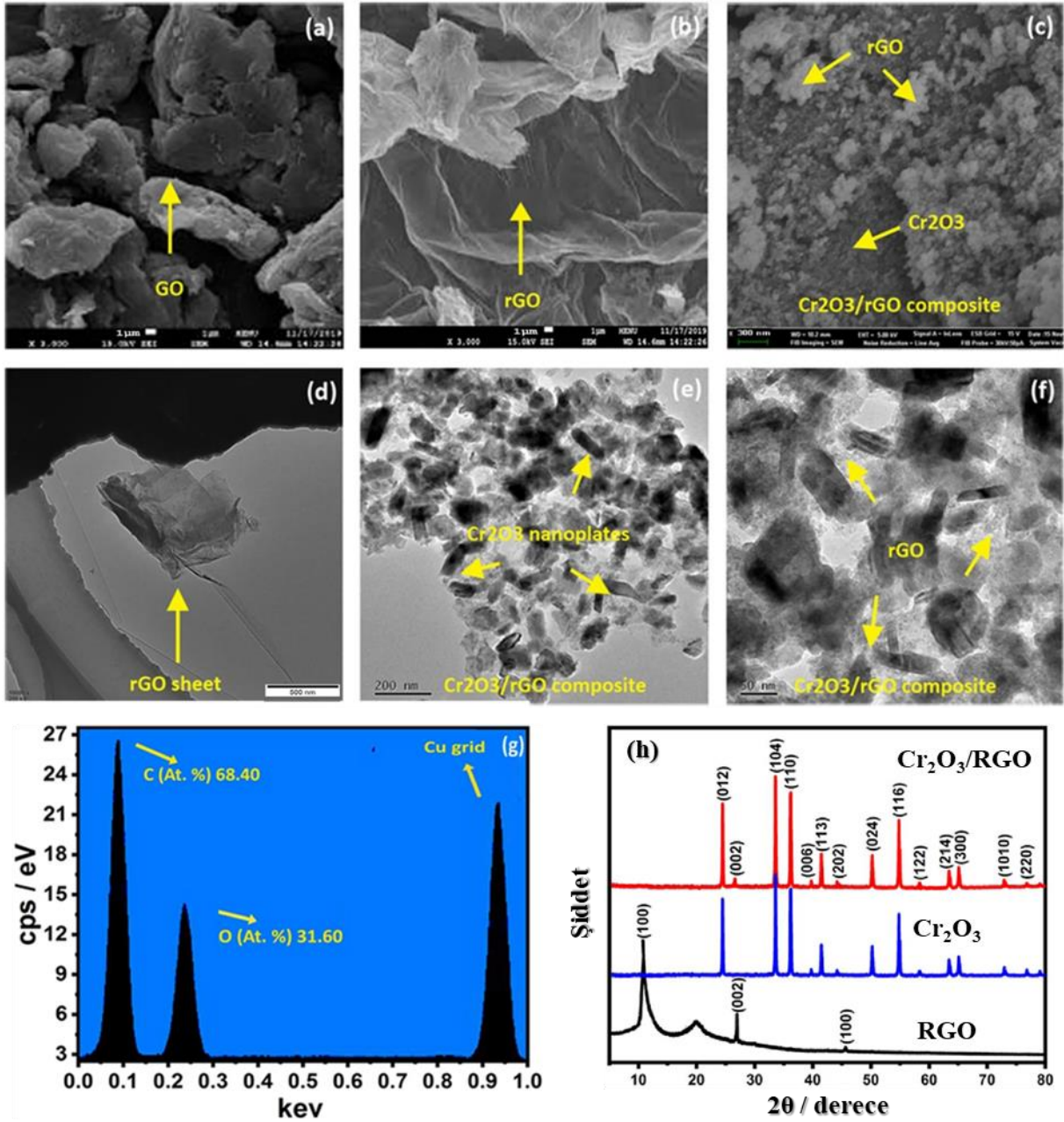
göstermektedir. Doğrusal olmayan deşarj eğrilerinin, CV sonuçları ile uyumlu olduğu ve Cr_2O_3 'in pseudo-kapasitif davranışına işaret ettiği belirtilmiştir. Aynı akım yoğunluğundaki deşarj sürelerinin saf Cr_2O_3 için daha az olması, saf Cr_2O_3 'in RGO/ Cr_2O_3 hibritine oranla daha düşük spesifik kapasitansa sahip olduğunu göstermektedir. CV ve GCD ile belirlenen spesifik kapasitans değerleri her iki elektrot için de ayrı ayrı grafik edilmiştir (Şekil 20e-f). CV analizlerindeki artan tarama hızı ile azalan spesifik kapasitans, tarama hızı arttıkça azalan difüzyon süresi nedeniyle elektrolit iyonlarının yük depolama için aktif malzemelerin iç yüzeylerine tam olarak difüze edememesine bağlanılır (Wang *et al.* 2014). GCD analizlerindeki artan akım yoğunluğuna bağlı olarak spesifik kapasitansta meydana gelen azalış ise, daha düşük akım yoğunluklarında, aktif bölgelerin çoğunun yük depolama için kullanılabileceğiyle açıklanabilir. Yani, daha yüksek akım yoğunluklarında, azalan difüzyon ve göç süreleri protonların taşınmasını kısıtlar ve elektrot malzemelerinin yalnızca dış aktif yüzey bölgelerinin yük depolama için kullanılabilmesine neden olur (Wang *et al.* 2006).



Şekil 20. (a) Saf Cr_2O_3 ve (b) RGO/ Cr_2O_3 hibritinin CV'leri. (c) Saf Cr_2O_3 ve (d) RGO/ Cr_2O_3 hibritinin GCD'leri. (e) Saf Cr_2O_3 ve RGO/ Cr_2O_3 hibritinin CV ile belirlenen spesifik kapasitansları. (f) Saf Cr_2O_3 ve RGO/ Cr_2O_3 hibritinin GCD ile belirlenen spesifik kapasitansları (Song *et al.* 2016).

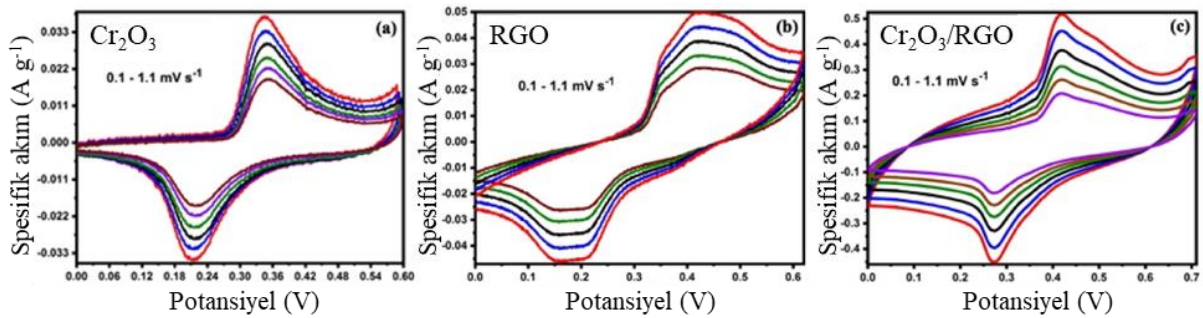
Shafı ve arkadaşları (2020) yaptıkları çalışmada kimyasal yöntemle indirgedikleri GO ve sodyum kromat (Na_2CrO_4) kullanarak Cr_2O_3 /RGO nanokompozitini hidrotermal olarak sentezlemişlerdir. Sentez için deiyonize suda ayrı ayrı RGO ve Na_2CrO_4 süspansiyonları hazırlanmıştır. Hazırlanan süspansiyonlar 1 saat boyunca ultrasonik banyoda bekletilmiş ve hacimce 1:3 oranında karıştırılmıştır. Hazırlanan solüsyonun pH'sı hidroklorik asit (HCl) ile 2,0'ye ayarlanarak, solüsyon birkaç saat boyunca 60 °C su banyosunda bekletilmiştir. Su banyosunda bekletilen solüsyon, hidrotermal otoklava koyularak 24 saat boyunca 150°C'de tutulmuştur. Elde edilen çökelek birkaç kez deiyonize su ve saf etanol ile yıkanarak 10000

rpm’de santrifüj edilmiş ve oda sıcaklığında 24 saat boyunca kurutulmuştur. Kurutma sonrasında elde edilen toz 500 °C’de 4 saat boyunca tavlanarak $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{RGO}$ nanokompoziti elde edilmiştir. Şekil 21a-f’de verilen SEM ve TEM görüntüleriyle, sentezlenen malzemelerin morfolojik özellikleri aydınlatılmıştır. Şekil 21g’de verilen enerji dağılımlı X-ışını spektroskopi (EDS) spektrumunda, RGO için karbon ve oksijenin elementel dağılımının sırasıyla %68,4 ve %31,6 olduğu gözükmemektedir. $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{RGO}$ nanokompozitin yapısal karakterizasyonu için yapılan XRD analizlerinde elde edilen spektrumlar Şekil 21h’de verilmiştir. $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{RGO}$ nanokompozitinin XRD spektrumu, nano Cr_2O_3 ’in rombohedral kristal yapısını desteklemiştir (JCPDS card no. 81-0314).



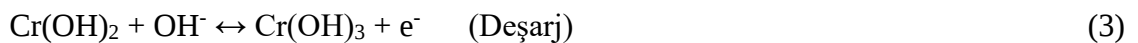
Şekil 21. GO, RGO ve $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{RGO}$ nanokompozitinin (a-c) SEM, (d-f) TEM görüntüleri. (g) RGO’nin EDS spektrumu. (h) GO, RGO ve $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{RGO}$ nanokompozitinin XRD spektrumları (Shafi *et al.* 2020).

Çalışmada sentezlenen $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{RGO}$ nanokompoziti, politetrafloroetilen (PTFE) ve aktif karbondan kütlece 90:5:5 oranında oluşan karışımın, kütlesi bilinen bir miktarı 1 cm^2 alana sahip Ni köpük elektrota damlatma yöntemi ile yüklenmiştir. Elektrot 60°C 'de 8 saat boyunca tamamen kuruyuncaya dek vakumlu etüvde tutulmuştur. Kurutulan elektrotlar elektrokimyasal analizler öncesinde 2,0 M KOH sulu çözeltisinde 10 saat bekletilmiş ve ardından bu çözelti içerisinde elektrokimyasal analizleri yapılmıştır. Ticari olarak temin edilen Cr_2O_3 , RGO ve $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{RGO}$ nanokompozitinin 0,1 ile $1,1 \text{ mV s}^{-1}$ arasında değişen son derece küçük tarama hızları ile elde edilen CV eğrileri sırasıyla Şekil 22a-c'de verilmiştir. Şekil 22a'da, Cr_2O_3 için 0,26 V sonrasında oluşan oksidasyon/redüksiyon reaksiyonları gözükmemektedir. Cr_2O_3 , onu faradayik malzeme olarak tanımlayabilecek dar ve oldukça belirgin redoks piklerine sahiptir. Fakat dar bir yüzey alanı, kapasitansı ve küçük sınırlı bir çalışma potansiyel aralığı mevcuttur. Benzer şekilde, Şekil 22b'de verilen RGO CV'leri, 0,3 V sonrasında oluşan şarj/deşarj sürecine işaret eder. CV'lerde mevcut pikler Cr_2O_3 kadar keskin olmasa da çalışma potansiyel aralığı genişlemiş, akım yoğunluğu artmış ve redoks pikleri yayvanlaşarak toplam CV alanını arttırmıştır. Şekil 22c'de gösterilen, aynı potansiyel tarama aralığındaki $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{RGO}$ CV'leri Cr_2O_3 'ten oldukça farklıdır. Toplan alanı önemli ölçüde artan CV'lerde, akım yoğunluğunun belirgin şekilde arttığı ve redoks piklerinin yayvanlaştığı açıkça gözükmemektedir. CV çalışmaları ışığında, RGO'ın, Cr_2O_3 nanoplakalarının elektrokimyasal özelliklerini geliştirecek şekilde $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{RGO}$ nanokompozitinde güçlü bir sinerjik etki oluşturduğu gözlemlenmiştir (Saraf *et al.* 2016).



Şekil 22. (a) Cr_2O_3 'in, (b) RGO'ın ve (c) $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{RGO}$ nanokompozitinin $-0,1$ ile $1,1 \text{ mV s}^{-1}$ tarama hızı aralığındaki CV'leri (Shafi *et al.* 2020).

$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{RGO}$ elektrodunda gerçekleşen şarj/deşarj reaksiyonları, aşağıda verilen kimyasal denklemlere göre Cr^{+3} 'ten Cr^{+4} 'e ve tersi dönüşümlere bağlanmıştır (Zhu *et al.* 2017, Cummings *et al.* 2012):

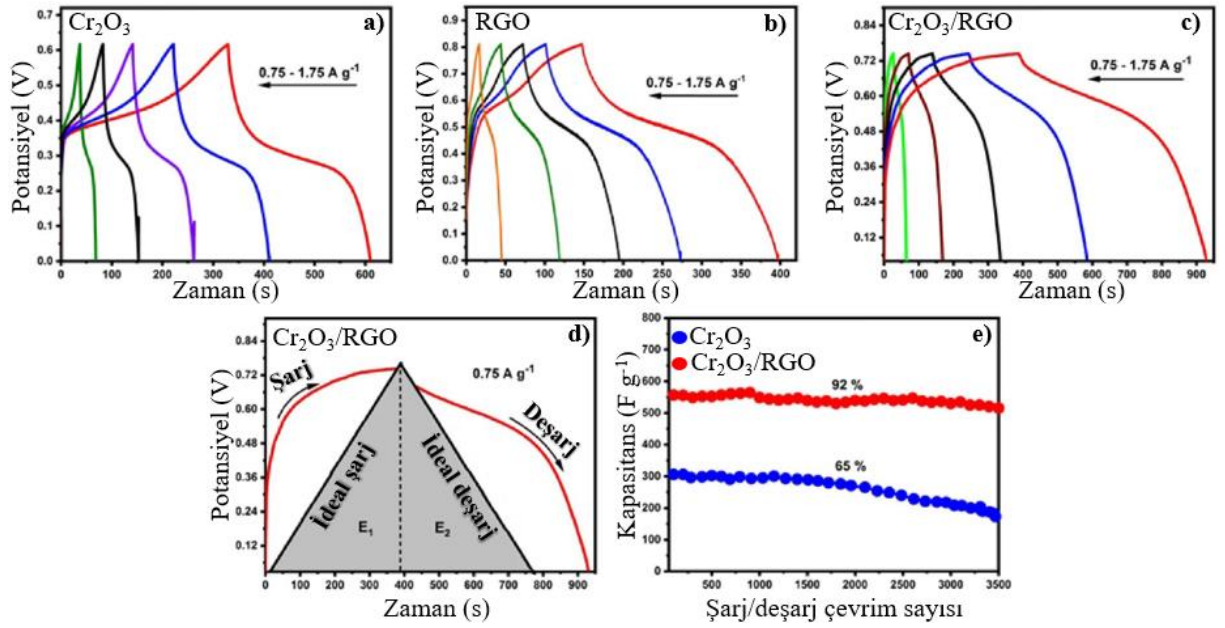


Yarıiletken Cr₂O₃/RGO nanokompozitinin elektrokimyasal davranışı, yarıiletkenlerin elektrokimyasına göre daha iyi açıklanabilir. Değişen tarama hızlarına bağlı olarak pik potansiyellerinde ve akımlarında gözlemlenen değişim, Nernst ve Randles-Sevcik denklemi ile açıklanabilir:

$$I = \frac{n^2 F^2 A \Gamma_t v e \left[\frac{(E-E^0)nF}{RT} \right]}{RT \left(1 + e^{\left[\frac{(E-E^0)nF}{RT} \right]} \right)} \quad (4)$$

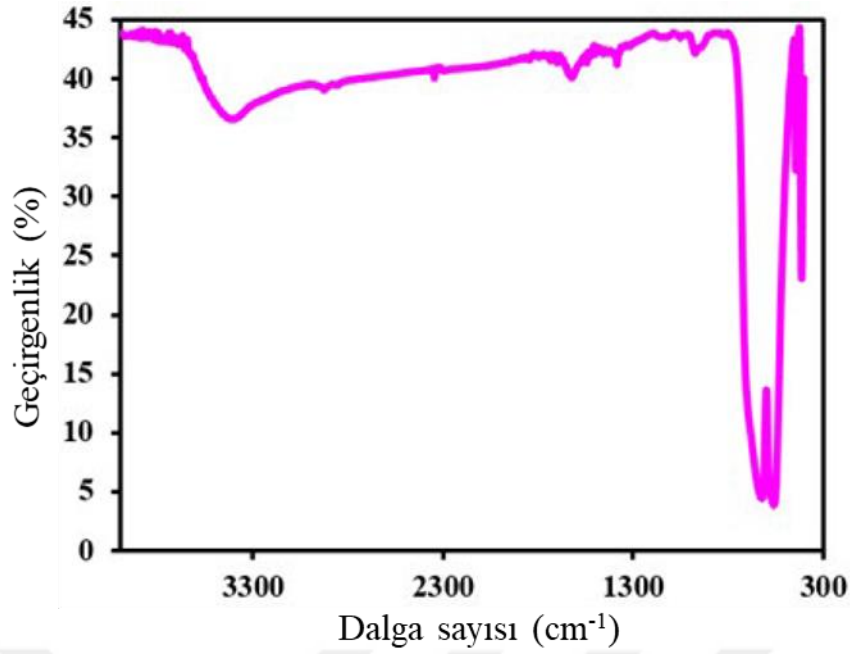
Denklemden n dönüşümlü reaksiyonda alınan-verilen elektron sayısını, F Faraday sabitini, A elektrot alanını, v potansiyel çalışma aralığını, T sıcaklığı, R gaz sabitini, $\Gamma_t = \Gamma_o + \Gamma_r$ oksitlenmiş ve indirgenmiş bölgelerin kapsadığı toplam alanı ifade eder. Şekil 22c’de verilen Cr₂O₃/RGO CV’lerinde indirgeme ve yükseltgeme potansiyellerinin arasındaki fark (0,14 V) oldukça küçüktür. Bu küçük potansiyel fark, redoks merkezlerinin birbirleriyle iyi bir etkileşiminin olduğunu göstergesidir. Bu iyi etkileşimi, redoks merkezlerinin gelişmiş elektronik iletkenlikleri ve aralarındaki çok kısa boşluklar sağlar. Elektronlar uygun bir potansiyelde değerlik bandından iletim bandına geçer ve pseudo-kapasitif etki oluşur (Chen 2013).

Cr₂O₃, RGO ve Cr₂O₃/RGO nanokompozitinin 0,75 ile 1,75 A g⁻¹ arasında farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri sırasıyla Şekil 23a-c’de verilmiştir. Cr₂O₃’in GCD eğrileri, elektrot/elektrolit arayüzeyinde gerçekleşen reaksiyonların tamamen tersinir olmadığını ve ölçülen deşarj enerjisinin toplam ölçülen şarj enerjisinin yalnızca bir kısmı olduğunu gösteren bariz deşarj kayıplarına sahiptir. Cr₂O₃/RGO nanokompozitinin GCD eğrilerinde ise bu kayıplar gözlenmezken, SK elektrotlar için ideal olan, dengeli enerji şarj/deşarj davranışı (Şekil 23d) mevcuttur (Guan *et al.* 2016). Çalışmada ayrıca Cr₂O₃/RGO nanokompozitinin 3500 şarj/deşarj çevriminden sonra spesifik kapasitansını %92 oranında koruduğu ve bu stabilite değerinin Cr₂O₃ esaslı elektrot için %65 olduğu belirtilmiştir (Şekil 23e).



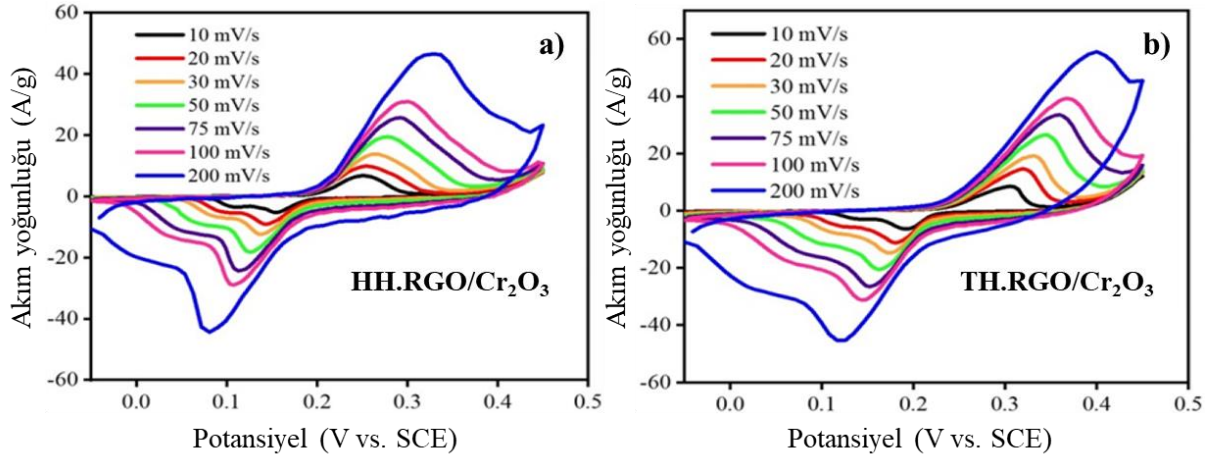
Şekil 23. (a) Cr_2O_3 'in, (b) RGO'nin ve (c) $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{RGO}$ nanokompozitinin $0,75$ ile $1,75 \text{ A g}^{-1}$ arasında değişen akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri. (d) $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{RGO}$ nanokompozitinin $0,75 \text{ A g}^{-1}$ akım yoğunluklarındaki GCD eğrisi ve ideal şarj/deşarj davranışı. (e) Cr_2O_3 ve $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{RGO}$ elektrotlarının şarj/deşarj çevrim stabiliteleeri (Shafi *et al.* 2020).

Bir diğer çalışmada Adib ve arkadaşları (2020) ayrı ayrı kimyasal ve termal yöntemle indirgedikleri GO'ı, hidrotermal yöntem ile sentezledikleri Cr_2O_3 ile kompozitleyerek SK özelliklerini incelemişlerdir. GO'in kimyasal indirgemesi için öncelikle 100 mg GO 100 mL saf suya eklenerek dispersiyon hazırlanmış ve bu dispersiyon 30 dakika boyunca ultrasonik banyoda tutulmuştur. Daha sonra dispersiyona 1 mL hidrazin hidrat (HH) eklenmiş ve rengi kahverengiden siyaha dönünceye dek 24 saat boyunca 90°C 'de yağ banyosunda bekletilmiştir. Elde edilen katı saf su ve metanol ile yıkandıktan sonra 70°C 'de fırında kurutularak hidrotermal indirgenmiş GO (HH.RGO) elde edilmiştir. Termal indirgenmiş GO (TH.RGO) için ise 100 mg GO, sıcaklığı saniyede 2°C artan fırında 300°C 'de 1 saat boyunca tutulmuştur. Çalışmada Cr_2O_3 'in sentezi için 10 g CrO_3 ve $5,03 \text{ g}$ derişik etanol, 120 mL saf su bulunan behere aktarılmıştır. Manyetik karıştırıcı kullanılarak homojen hale getirilen karışım, hidrotermal otoklava aktarılarak 190°C 'de 1 saat bekletilmiştir. Elde edilen kahverengi jel birkaç defa saf su ile yıkanarak 60°C 'de kurutulmuş ve 500°C 'de tavlansarak rengi koyu yeşil hale getirilmiştir. Şekil 24, sentezlenen Cr_2O_3 nanopartiküllerinin fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) spektrumunu göstermektedir. $500\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki pikler oksit-metal bağına işaret eder. 560 cm^{-1} 'de görülen pik, Cr-O bağının bükülme titreşimiyle ilişkilidir. 624 cm^{-1} 'deki pik ise Cr_2O_3 fazına atfedilir.



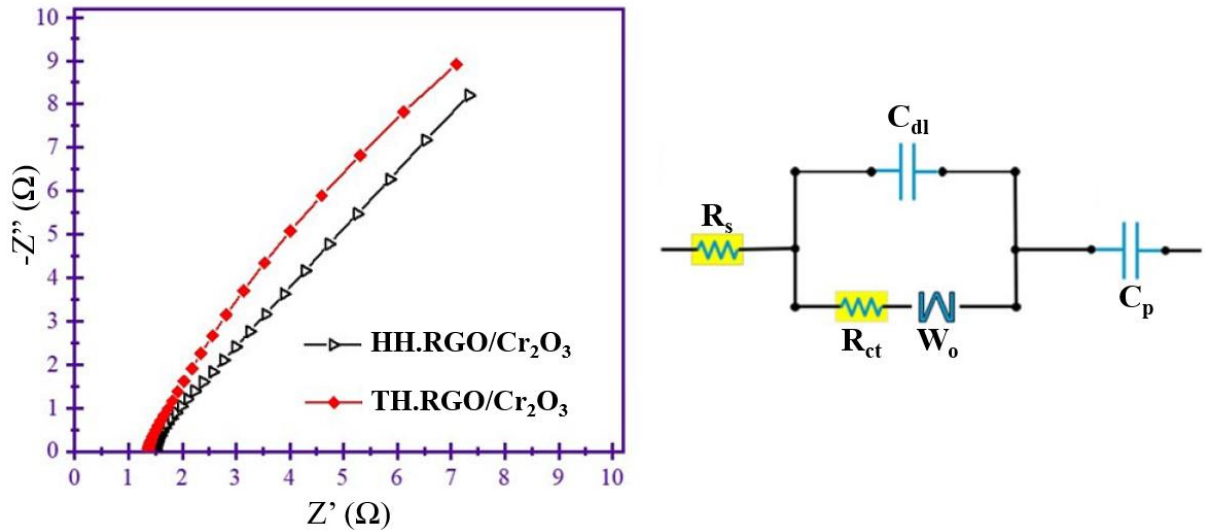
Şekil 24. Cr₂O₃ nanopartiküllerinin FTIR spektrumunu (Adib *et al.* 2020).

Çalışmada üretilen kompozit malzemeler Ni köpük elektroda yüklenmiştir. Bunun için öncelikle Ni köpük 2 cm x 1 cm oranında kesilmiştir. Kesilen köpükler birkaç defa su ve aseton ile yıkanarak kurutulmuştur. Cr₂O₃/grafen kompoziti N-metil prolidon (NMP) çözücüsünde kütlece 20:80 oranında karıştırılmış ve 30 dakika boyunca ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Elde edilen süspansiyon, Ni köpük substrat üzerine tamamen kaplanacak şekilde püskürtülmüştür. Elektrokimyasal analizler için elektrokimyasal empadans spektroskopisi (EIS) ve CV kullanılmıştır. Ölçümler, oda sıcaklığında 6,0 M KOH elektrolit içinde yapılmıştır. CV deneyleri, farklı tarama hızlarında -0,05 ila 0,45 V potansiyel aralığında (SCE'a karşı) gerçekleştirilmiştir. Şekil 25a-b'de verilen CV'lerde, Cr'un farklı oksidasyon-redüksiyon durumları arasındaki dönüşüme atfedilen bir yükseltgeme-indirgeme pik çifti gözlemlenmiştir. Cr⁺³ ve Cr⁺⁴ arasındaki faradayik reaksiyonlara bağlı oluşan bu yükseltgenme-indirgenme pik çifti, 10 mV s⁻¹'lik tarama hızında yaklaşık 0,23 V ve 0,34 V'ta oluşmuştur. Artan tarama hızlarında anodik pik daha pozitif potansiyeller kayarken, katodik pikin daha negatif potansiyellere kaydığı gözlemlenmiştir. Bu durum yüksek tarama hızlarında gerçekleşen elektrot polarizasyon etkilerine bağlanmıştır.



Şekil 25. (a) HH.RGO/Cr₂O₃ ve (b) TH.RGO/Cr₂O₃ esaslı elektrotların farklı tarama hızlarındaki CV'leri (Adib *et al.* 2020).

EIS analizleri, 10 mV AC ve açık devre potansiyelinde 0,01 Hz ile 100 kHz arasında değişen frekanslarda yapılmıştır. EIS analizleriyle elde edilen Nyquist diyagramları ve modelleme için kullanılan elektriksel devre Şekil 26'da verilmiştir. Elde edilen sonuçlar, TH.RGO/Cr₂O₃'in HH.RGO/Cr₂O₃'e göre daha düşük yük transfer direncine sahip olduğunu göstermiştir. Düşük frekans bölgesindeki Warburg eğimi elektrot/elektrolit arayüzeyinde gerçekleşen yük transferi için oldukça önemli bir faktördür. TH.RGO/Cr₂O₃'in gözlemlenen daha yüksek Warburg eğimi, HH.RGO/Cr₂O₃'e oranla daha iyi elektrokimyasal performansa sahip olduğunu destekler (Shahrokhian and Ghalkhani 2006; Mousavi *et al.* 2019; Mousavi and Taherpour 2019; Sohoul *et al.* 2020).



Şekil 26. HH.RGO/Cr₂O₃ ve TH.RGO/Cr₂O₃ esaslı elektrotların 10 mV AC ve açık devre potansiyelinde 100 kHz ile 0,01 Hz frekans aralığında elde edilen Nyquist diyagramları (Adib *et al.* 2020).

Litaratürde, elektrot malzemesi olarak Cr₂O₃ ve Cr₂O₃ esaslı kompozitlerin kullanıldığı çeşitli SK çalışmalarında elde edilen sonuçlar Tablo 4'te derlenmiştir.

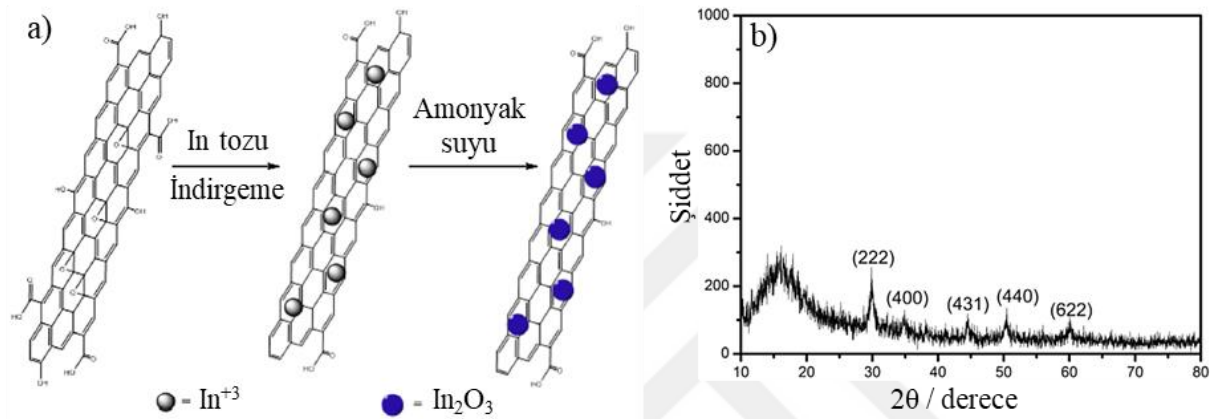
Tablo 4. Cr₂O₃ ve Cr₂O₃ Esaslı Kompozitlerin Kullanıldığı Çeşitli SK Çalışmalarında Elde Edilen Sonuçlar

Elektrot malzemesi	Sentez yöntemi	Spesifik kapasite (F g ⁻¹)	Akım yoğunluğu (A g ⁻¹)	Elektrolit	Kaynak
Cr ₂ O ₃ nanopartikül	Hidrotermal	340	0,5	1,0 M KOH	Shafi <i>et al.</i> 2020
Cr ₂ O ₃ /C	Karbonizasyon	291	0,25	6,0 M KOH	Ullah <i>et al.</i> 2015
Cr ₂ O ₃ /MWCNT	Hidrotermal	257	0,25	1,0 M KOH	Chen <i>et al.</i> 2017
Cr ₂ O ₃ /RGO	Hidrotermal	556/310	0,75/1,75	2,0 M KOH	Shafi <i>et al.</i> 2020
Cr ₂ O ₃ /GO/PANI	Elektrokimyasal	525	5,0	0,5 M Na ₂ SO ₄	Asen <i>et al.</i> 2018
Cr ₂ O ₃ /GO/PPy	Elektrokimyasal	495	5,0	0,5 M Na ₂ SO ₄	Asen <i>et al.</i> 2018
Cr ₂ O ₃ /RGO	Kimyasal	151	1,0	6,0 M KOH	Adib <i>et al.</i> 2020
Cr ₂ O ₃ /RGO	Kimyasal	257,6	1,2	2,0 M KOH	Song <i>et al.</i> 2020

RG0/In₂O₃ Kompozitleri ve Süperkapasitör Özellikleri

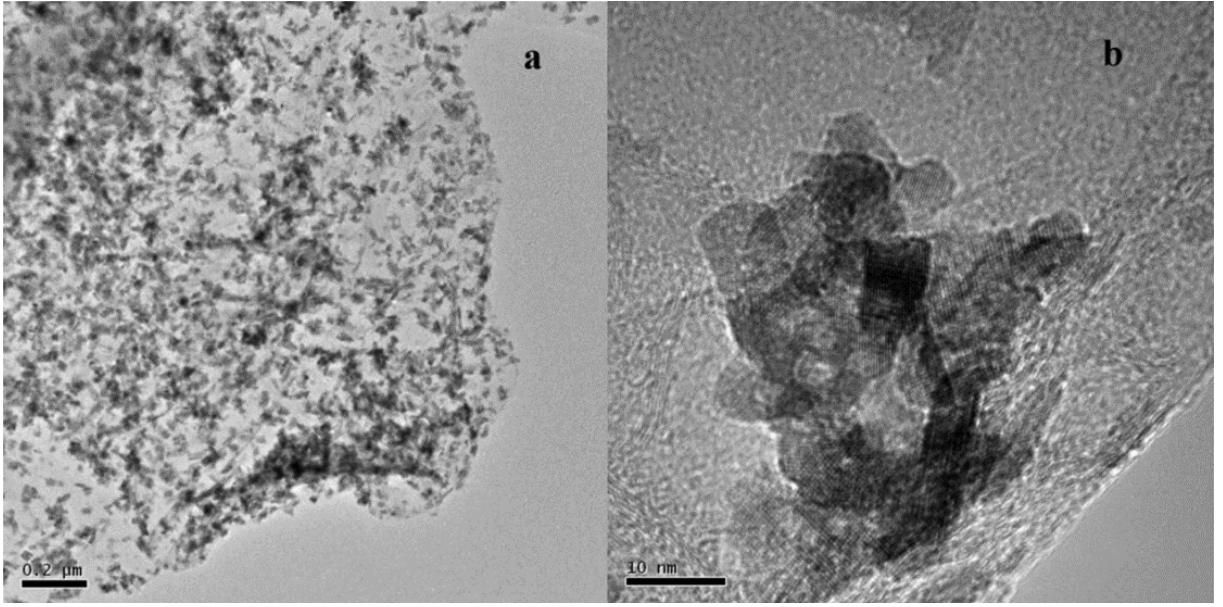
RG0/In₂O₃ kompozitlerinin sentezine yönelik çalışmalar da oldukça kısıtlı olup, yapılan literatür taramasına göre bu hibritlerin SK özellikleri yalnızca iki çalışmada bildirilmiştir (Xu *et al.* 2014, Sengottaiyan *et al.* 2018). Xu ve arkadaşları (2014) yaptıkları çalışmada kimyasal yöntemle sentezledikleri RG0/In₂O₃ hibritlerinin SK özelliklerini 2,0 M KOH sulu çözeltisinde incelemişler. Çalışma için üretilen GO, yapısında safsızlık bulunmayan doğal grafitten, modifiye edilmiş Hummer yöntemi kullanılarak elde edilmiştir (Hummer and Offeman 1958; Ren *et al.* 2011; Zhang *et al.* 2011). Elde edilen GO ile oda sıcaklığında hazırlanan GO süspansiyonunun (10 mL, 1 g L⁻¹) pH'sı, seyreltik HCl kullanılarak 1,0'e ayarlanmıştır. Daha sonra GO süspansiyonu ile 1 mL polivinilpirolidon (PVP) çözeltisi (1 µM) karıştırılmış ve karışımına 10 mg indiyum (In) tozu ilave edilmiştir. Ardından karışıma amonyak suyu eklenmiş ve 30 dk boyunca karıştırıldıktan sonra santrifüj edilmiştir. Elde edilen

ürün saf su ile yıkanmış ve 300 °C’de 12 saat boyunca tavlanarak RGO/In₂O₃ hibritleri elde edilmiştir (Şekil 27a). RGO/In₂O₃ hibritinin alınan XRD diyagramı Şekil 27b’de gösterilmiştir. Diyagramda GO’ın 2θ=11,34° civarındaki kırınım pikinin oluşmaması ve 2θ=17,15°’de yayvan bir kırınım bandının gözlemlenmesi GO’ın indirgendiğini belirtir (Hassan *et al.* 2009). Oksijen içeren fonksiyonel grupların yapıdan uzaklaştırılması nedeniyle katmanlar arası mesafe, GO için 0,78 nm’den RGO için 0,52 nm’ye düşmüştür. 2θ=29,64°, 34,68°, 44,6°, 50,48° ve 60,16°’deki kırınım pikleri sırasıyla In₂O₃’ın (222), (400), (431), (440) ve (622) düzlemlerine karşılık gelirler ve RGO/In₂O₃’ın başarılı bir şekilde sentezlendiğini desteklerler (Liu *et al.* 2008).



Şekil 27. RGO/In₂O₃ hibritinin (a) hazırlanmasının şematik gösterimi (b) XRD diyagramı (Xu *et al.* 2014).

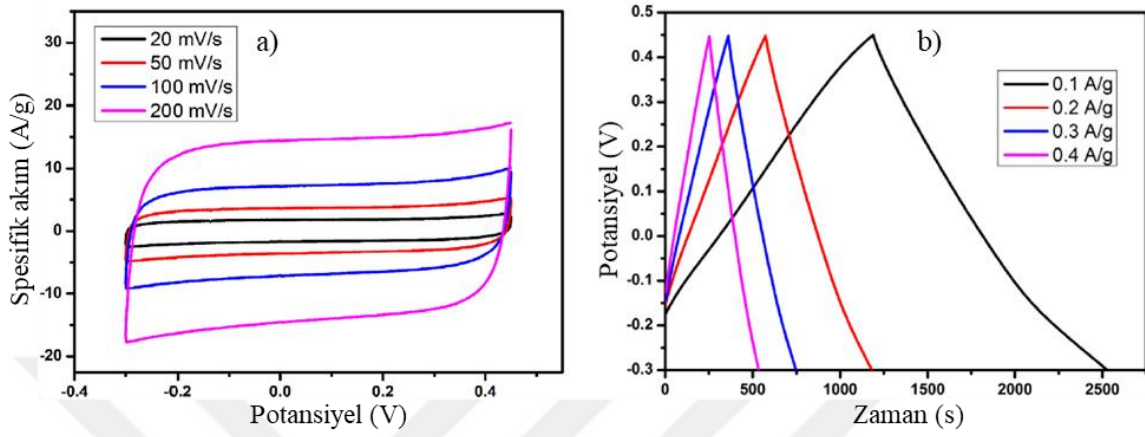
RGO/In₂O₃ hibritinin morfolojik analizi için alınan TEM görüntüleri Şekil 28’de gösterilmiştir. TEM görüntülerinde grafen nanotabakaların yüzeyünde nanoparçacıkların bulunduğu gözükmemektedir. Bu nanoparçacıklara odaklanılan yüksek çözünürlüklü TEM görüntüsünde, düzlemler arası mesafesi 0,27 nm olarak ölçülen bariz bir kristal örgüsü gözlemlenmiştir. Bu değer In₂O₃ için bildirilen literatür değeri ile uyumludur (Liu *et al.* 2008).



Şekil 28. RGO/In₂O₃ hibritinin morfolojik analizi için alınan TEM görüntüleri (Xu *et al.* 2014).

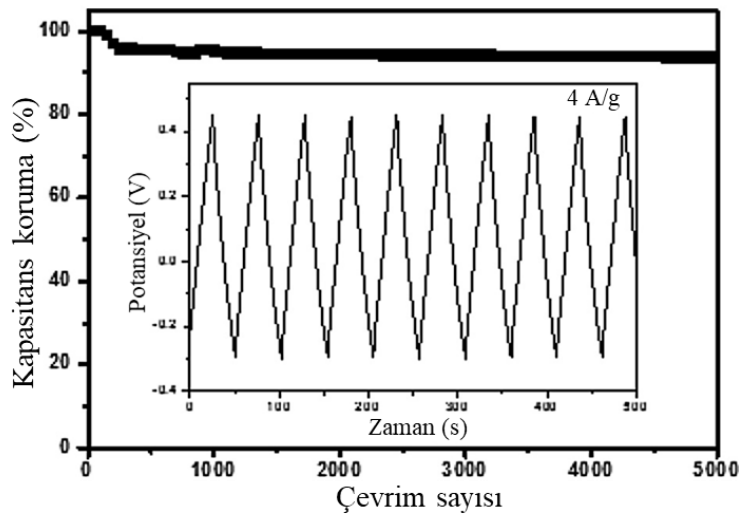
Elektrokimyasal ölçümler için RGO/In₂O₃, karbon siyahı ve politetrafloroetilen (PTFE) kütlece 75:15:10 oranında tartılarak homojen bir karışım oluşturulmuştur. Karışım macun kıvamı alıncaya dek etanol eklenerek karıştırılmıştır. Elde edilen macun, 1 cm² alanı olan nikel köpük üzerine düzgün bir şekilde kaplanmış ve kurutulmuştur. Kurutulan nikel köpük 6 MPa'lık basınç altında preslenerek RGO/In₂O₃ tablet elektrotları hazırlanmıştır. RGO/In₂O₃ tablet elektrotlarının elektrokimyasal özellikleri, üç elektrotlu bir sistem kullanılarak 2,0 M KOH sulu çözeltisinde CV ve GCD teknikleriyle incelenmiştir. Şekil 29a'da gösterilen farklı tarama hızlarındaki CV'ler, elektrot içinde iyi bir yük dağılımı olduğunu gösteren ideal dikdörtgen şekline sahiptirler (Zhang *et al.* 2010). Değişen tarama hızlarına karşılık bozulmayan dikdörtgenlik, elektrot malzemesinin mükemmel iyonik ve elektronik iletim sağlayarak, yüksek performans sergilediğini gösterir (Biswas and Drzal 2010). Spesifik kapasitans değerleri CV'ler kullanılarak 20, 50, 100 ve 200 mV s⁻¹ tarama hızları için sırasıyla 169, 149, 136,1 ve 134,8 F g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Artan tarama hızlarıyla birlikte spesifik kapasitans değerlerinde gözlemlenen azalmalar, tarama hızı arttıkça azalan difüzyon süresinin, elektrolit iyonlarının aktif maddenin iç yüzeylerine erişimini kısıtlamasına bağlanılır (Wang *et al.* 2012). Şekil 29b'de RGO/In₂O₃ hibritinin farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri verilmiştir. Doğrusal ve simetrik GCD eğrileri, tersinir şarj ve deşarj yapabilen, ideal bir kapasitör davranışına işaret eder (Wang *et al.* 2013). Tüm GCD eğrilerdeki benzer ve küçük IR düşüşleri, aktif malzeme ile akım toplayıcısı arasında düşük direnç ve iyi temas olduğunu gösterir (Feng *et al.* 2013). RGO/In₂O₃ hibritinin 0,1 A g⁻¹'lık düşük akım yoğunluğunda 178,8 F g⁻¹ olarak hesaplanan spesifik kapasitansı, 0,4 A g⁻¹'lık nispeten daha yüksek akım yoğunluğunda 150,4 F g⁻¹'a düşmüştür. Artan akım yoğunluğuyla orantılı olarak spesifik kapasitansta oluşan bu düşüş, artan akım yoğunluklarında RGO/In₂O₃ hibritindeki protonların

yavaş gerçekleşen difüzyonu ve göçü ile açıklanabilir. Düşük akım yoğunluklarında, elektroaktif merkezlerin çoğu enerji depolayabilir. Fakat, yüksek akım yoğunluklarının oluşturduğu kısa difüzyon ve göç süresi, zaman kısıtlamaları nedeniyle protonların taşınmasını engeller ve yük depolama için yalnızca dış aktif yüzeyin kullanılabilmesine neden olur (Wang *et al.* 2006).



Şekil 29. RGO/In₂O₃ hibritinin (a) farklı tarama hızlarındaki CV'leri ve (b) farklı akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri (Xu *et al.* 2014).

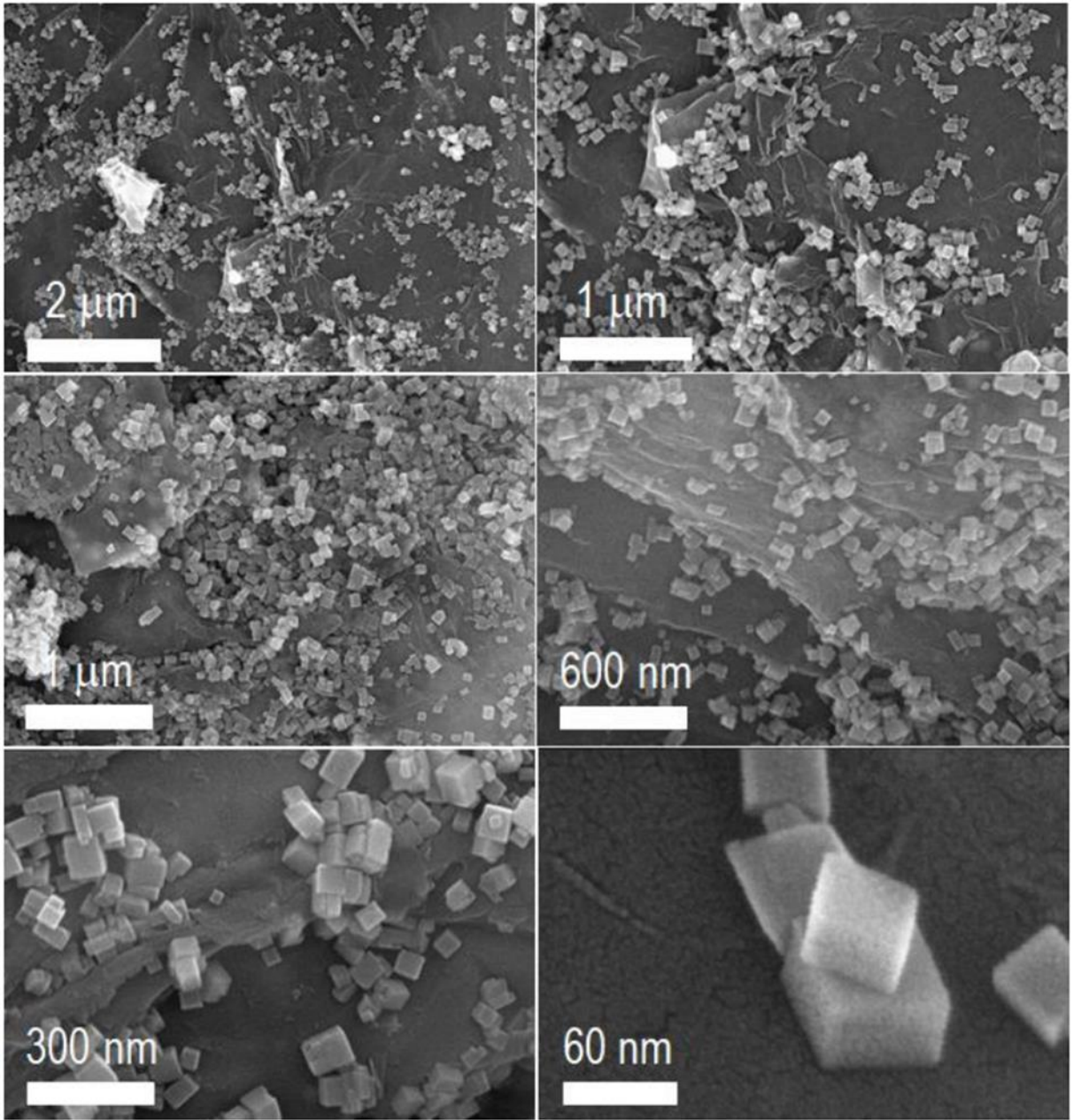
Çalışmada RGO/In₂O₃ hibritinin 4,0 A g⁻¹ akım yoğunluğunda 5000 şarj/deşarj çevrimi sonrasında %93,7 oranında ilk spesifik kapasitans değerini koruduğu ve iyi bir çevrim ömrü stabilitesine sahip olduğu belirtilmiştir (Şekil 30). Artan şarj/deşarj çevrimiyle birlikte gerçekleşen kapasite kayıpları, SK'lerde bilinen yaygın bir durumdur. Bu durum artan şarj/deşarj çevrimleriyle birlikte elektrodun yapısında meydana gelebilecek hasarlara bağlanabilir (Wang *et al.* 2013). RGO/In₂O₃ hibriti için stabilite testi sonrasında spesifik kapasitansta gözlemlenen düşük miktardaki azalma, RGO'in In₂O₃ nanoparçacıklarının bir araya gelmesini engelleyebilmesine bağlanabilir.



Şekil 30. RGO/In₂O₃ hibritinin 4,0 A g⁻¹'lık sabit akım yoğunluğunda kapasitans koruması (Xu *et al.* 2014).

Sengottaiyan ve arkadaşları (2018) yaptıkları çalışmada hidrotermal yöntemle $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CNT}/\text{RGO}$ nanokompozitini sentezlemiş ve GCE'a modifiye ederek SK performansını incelemiştirler. $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CNT}/\text{RGO}$ nanokompozitinin sentezi için modifiye edilmiş Hummer yöntemiyle elde edilen 50 mg GO, 80 mL N,N-Dimetilformamid (DMF) ve su karışımında (hacimce 3:1 oranında) 1 saat süren sonikasyon ile dispers edilmiştir. Elde edilen GO dispersiyonuna 25 mg CNT eklenmiş ve dispersiyon 1 saat boyunca ultrasonik banyoda tutulmuştur. Daha sonra CNT/RGO dispersiyonuna 75 mg InCl_3 ilave edilmiş ve 30 dakika karıştırılmıştır. Karışımın pH'sı 1,0 M NaOH kullanılarak ~7,0'ye ayarlanmış ve 30 dakika daha karıştırılmıştır. Elde edilen karışım 100 mL hidrotermal otoklava aktarılmış ve otoklav 180 °C'de 16 saat boyunca ısıtılmıştır. Sıcaklık daha sonra kademeli olarak 100 °C'ye düşürülmüş ve otoklav 6 saat süreyle bu sıcaklıkta bekletildikten sonra ortam sıcaklığına kadar soğumasına izin verilmiştir. Son olarak santrifüjleme yoluyla toplanan çökelek, saf su ve etanol ile tekrar tekrar yıkanıp saflaştırılarak, vakumlu etüvde 60 °C'de 20 saat boyunca kurutulmuştur. Çalışmada ilgili sentez şartları kullanılarak yalnızca In_2O_3 ve $\text{In}_2\text{O}_3/\text{RGO}$ kompozitleri de sentezlenmiştir.

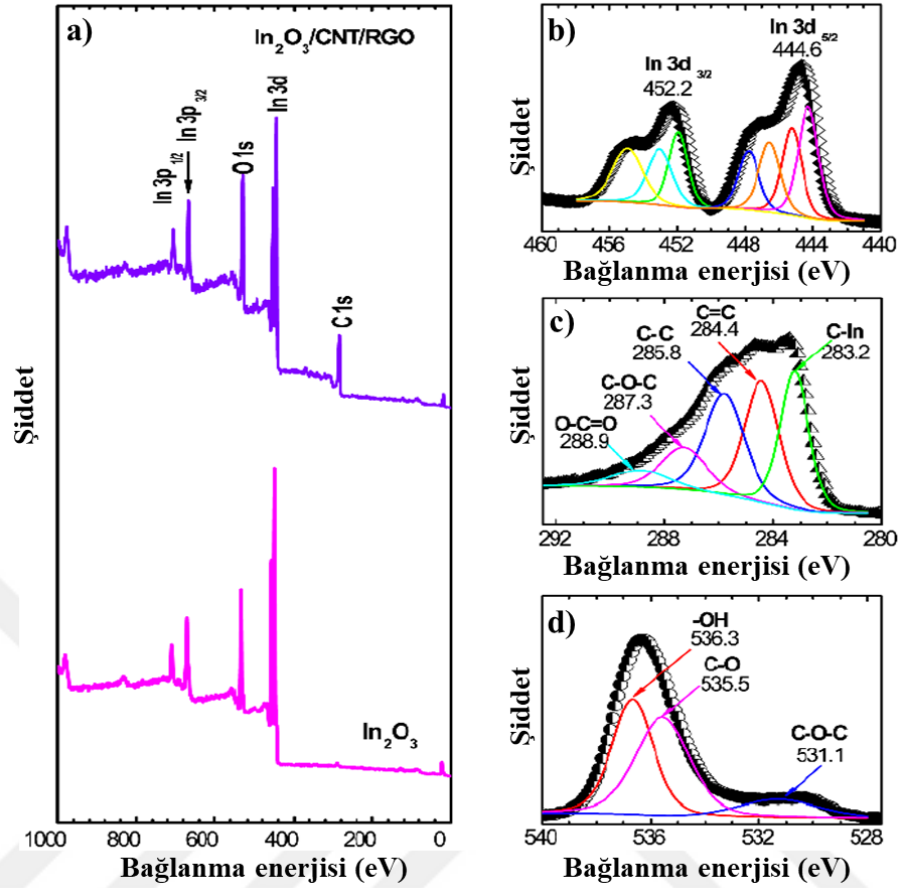
Şekil 31'de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{RGO}$ kompozitinin yüzey morfolojisini gösteren, farklı büyütme oranına sahip SEM görüntüleri mevcuttur. SEM görüntüleri, In_2O_3 kübik kristallerinin grafen tabakalarını homojen bir şekilde dekore ettiğini göstermektedir.



Şekil 31. $\text{In}_2\text{O}_3/\text{RGO}$ 'in SEM görüntüleri (Sengottaiyan *et al.* 2018).

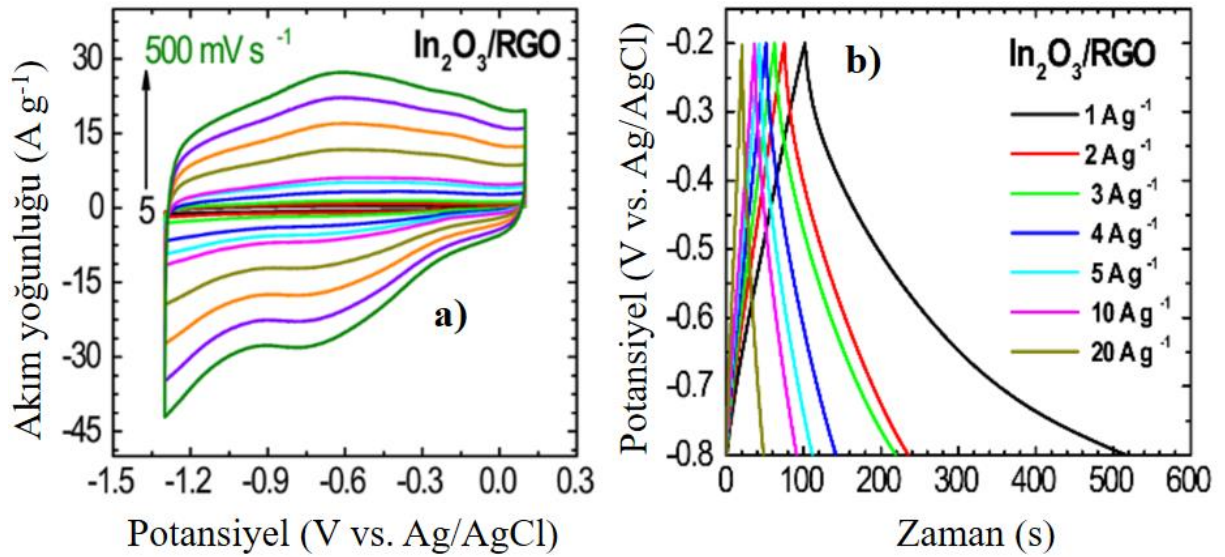
Çalışmada $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CNT}/\text{RGO}$ nanokompozitinin kimyasal bileşimi ve yapısal analizi XPS spektroskopisi ile desteklenmiştir. Şekil 32a, saf In_2O_3 ve $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CNT}/\text{RGO}$ kompozitinin XPS genel spektrumunu göstermektedir. In_2O_3 'in XPS genel spektrumunda O 1s, In 3d, In 3p_{3/2} ve In 3p_{1/2}'ye denk gelen pikler mevcuttur. Spektrum, yapısında herhangi bir safsızlık bulunmayan, saf In_2O_3 varlığını destekler. In 3d'nin XPS çekirdek spektrumu, bağlanma enerjisi 444,6 ve 452,2 eV'a denk gelen iki pik barındırır (Şekil 32b). Bu pikler sırasıyla In 3d_{5/2} ve In 3d_{3/2}'nin spesifik spin-orbit yarılmaya atfedilir. Spektrumda, dekonvolüsyonu alınan piklerin, In'un dört iyonik durumunu da barındırdığı görülmüştür (Qu *et al.* 2016). Dekonvolüsyonu alınmış C 1s spektrumunda (Şekil 32c) 283,2, 284,4, 285,8, 287,3 ve 289,9 eV bağlanma enerjisinde gözlemlenen pikler sırasıyla C=C (sp²), C-C (sp³), C-O-C, C=O ve O-C=O varlığına atfedilir. Şekil 32d'de gösterilen, dekonvolüsyonu alınmış O 1s spektrumunda ise sırasıyla C-

O-C, C=O ve OH'a karşılık gelen 531,1, 535,5 ve 536,3 eV'ta üç pik oluşumu gözlemlenmiştir (Xing *et al.* 2015; Benkoula *et al.* 2015).



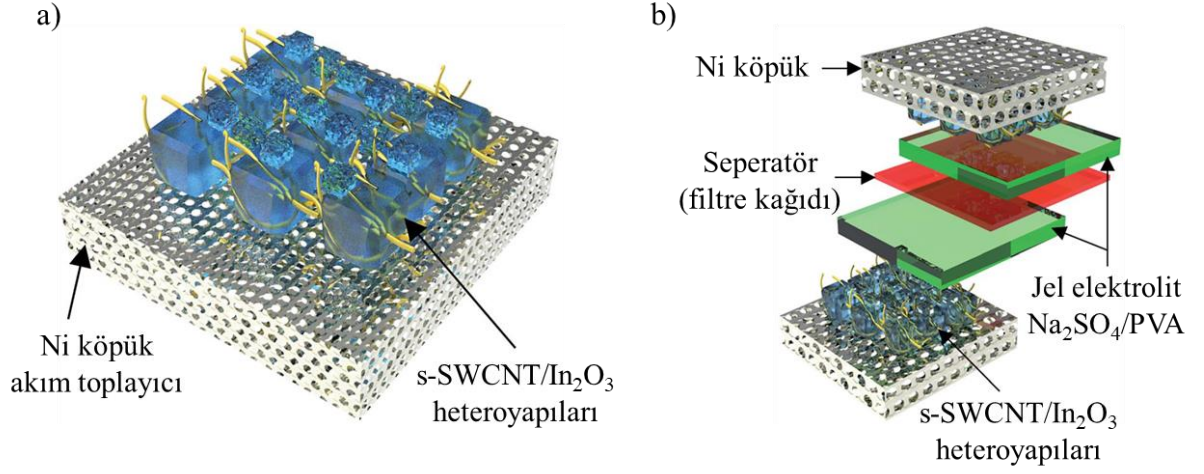
Şekil 32. (a) Saf In_2O_3 ve $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CNT}/\text{RGO}$ kompozitinin XPS genel spektrumu ve (b) In 3d (c) C 1s ve (d) O 1s XPS çekirdek spektrumu (Sengottaiyan *et al.* 2018).

Çalışmada mezogözenekli In_2O_3 ve kompozit malzemelerin elektrokimyasal performansları, 2,0 M KOH sulu elektrolitinde CV ve GCD deneyleri ile incelenmiştir. Bunun için ilk olarak, incelemesi yapılacak numunenin 1 mg'ına 1 mL saf su eklenerek yaklaşık 15 dakika sonikasyon işlemi uygulanmıştır. Elde edilen dispersiyonun 3 μL 'si GCE üzerine damlatılmış ve ardından GCE 12 saat 60 °C'de vakumlu fırında kurutulmuştur. Daha sonra kurutulan GCE üzerine 3 μL %0,5'lik nafyon solüsyonu (etanollü) damlatılmıştır. Son olarak modifiye edilmiş GCE, 60 °C'de 6 saat boyunca ısıtılarak kurutulmuştur. $\text{In}_2\text{O}_3/\text{RGO}$ kompoziti ile modifiye edilmiş GCE'un farklı tarama hızlarında kaydedilen CV'leri Şekil 33a'da gösterilmiştir. $\text{In}_2\text{O}_3/\text{RGO}$ 'in CV eğrilerinin redoks pikleri barındıran yarı dikdörtgen şekli, kompozit malzemenin hibrit SK davranışını gösterir. Elde edilen CV'ler kullanılarak $\text{In}_2\text{O}_3/\text{RGO}$ kompozitinin spesifik kapasitansı 5, 10, 20, 50, 80, 100 ve 200 mV s^{-1} tarama hızları için sırasıyla 630, 557, 486, 446, 421, 408 ve 376 F g^{-1} olarak hesaplanmıştır. $\text{In}_2\text{O}_3/\text{RGO}$ kompozitinin farklı akım yoğunluklarında elde edilen GCD eğrileri ise Şekil 33b'de verilmiştir.



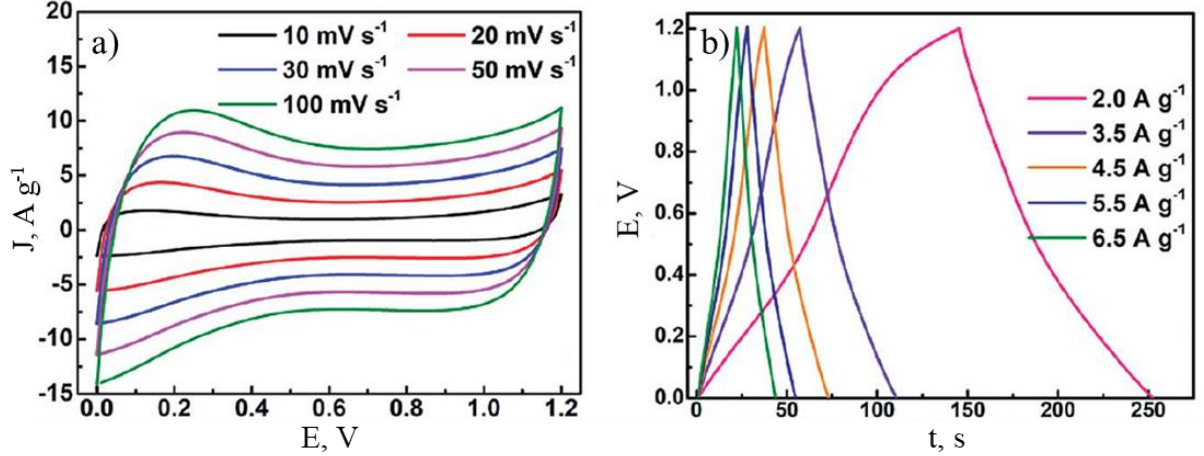
Şekil 33. $\text{In}_2\text{O}_3/\text{RGO}$ kompozitinin 2,0 M KOH sulu elektrolitinde (a) farklı tarama hızlarındaki CV ve (b) farklı akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri (Sengottaiyan *et al.* 2018).

Mishra ve arkadaşları (2018) yaptıkları çalışmada yarıiletken tek-duvarlı karbon nanotüp (s-SWCNT) esaslı s-SWCNT/ In_2O_3 heteroyapılarını (s-S/IH) hidrotermal yöntemle sentezlemiştirler. Çeşitli yöntemler ile yapısal ve morfolojik karakterizasyonu gerçekleştirilen heteroyapılar kullanılarak simetrik SK cihazları üretilmiş ve 2 elektrotlu sistem kullanılarak bu cihazların elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Bunun için öncelikle, s-S/IH, karbon siyahı ve polivinilidin florür (PVDF) kütlece 80:10:10 oranında NMP çözücüsünde macun formunu alıncaya dek karıştırılmıştır. Elde edilen macun, alanı 1 cm^2 olan Ni köpüğün üzerine kaplanmış ve köpük 75°C 'de 12 saat vakum altında kurutulmuştur (Şekil 34a). Simetrik SK (SSK) cihazı, elektrot olarak alanı 1 cm^2 olan iki adet eş s-S/IH kaplı Ni köpük, seperatör olarak filtre kağıdı ve elektrolit olarak Na_2SO_4 /polivinil alkol (PVA) kullanılarak üretilmiştir (Şekil 34b). Na_2SO_4 /PVA jel elektrolitinin hazırlanması için; 1 g Na_2SO_4 ve 1 g PVA, 10 mL saf su içinde çözülmüş ve daha sonra kuvvetli karıştırma altında 90°C 'de 2 saat ısıtılmıştır. Elektrotlar ve seperatör, hazırlanan Na_2SO_4 /PVA jel elektrolitine daldırılarak 10 dakika bekletilmiş, ardından 3 saat boyunca oda sıcaklığında kurutulmuşlardır.



Şekil 34. (a) Akım toplayıcı olarak Ni köpük üzerine modifiye edilen s-SWCNT/In₂O₃ heteroyapılarının ve (b) SSK cihazının şematik gösterimi (Mishra *et al.* 2018).

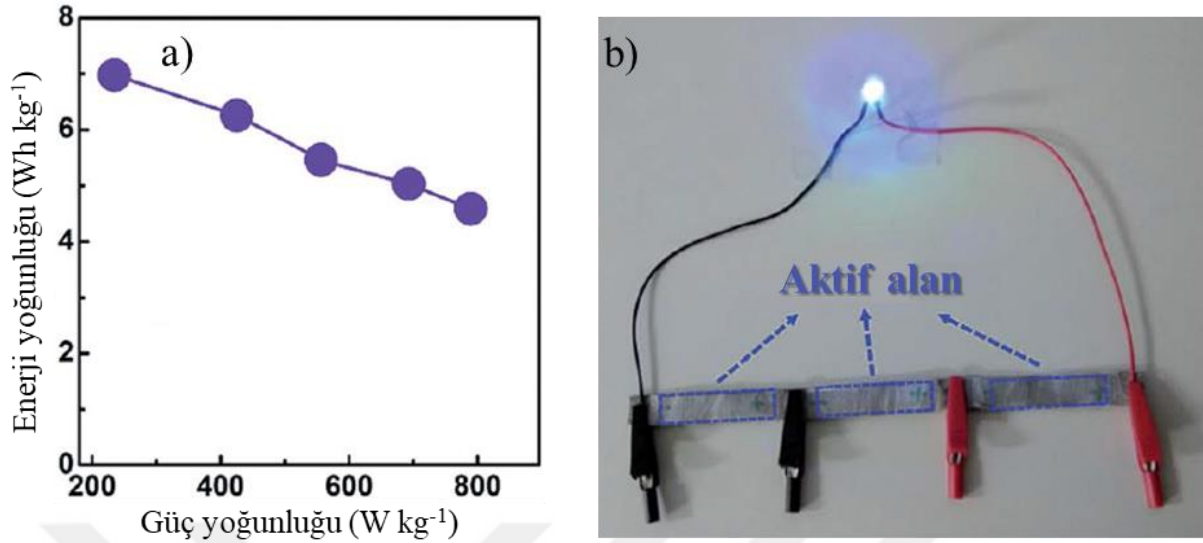
Şekil 35a-b, üretilen s-S/IH esaslı SSK cihazının, 0 ila 1,2 V aralığında geniş bir çalışma potansiyeli penceresinde, 10 ila 100 mV s⁻¹ arasında değişen tarama hızlarındaki CV'lerini ve 2,0 ila 6,5 A g⁻¹ arasında değişen akım yoğunluklarındaki GCD eğrilerini göstermektedir. IR düşüşü gözlemlenmeyen GCD eğrileri, simetrik ve yaklaşık olarak üçgen formundadır. SSK cihazının sipesifik kapasitansı, GCD eğrileri kullanılarak, 2,0, 3,5, 4,5, 5,5 ve 6,5 A g⁻¹ akım yoğunlukları için sırasıyla 139,5, 125,1, 109,2, 100,8 ve 91,9 F g⁻¹ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 35. Üretilen s-S/IH esaslı SSK cihazının (a) farklı tarama hızlarındaki CV ve (b) farklı akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri (Mishra *et al.* 2018).

Üretilen s-S/IH esaslı SSK cihazı için enerji yoğunluğuna karşı gelen güç yoğunluğu grafiği Şekil 36a'da gösterilmiştir. SSK cihazının enerji yoğunluğu, 234,3, 425,1, 556,2, 692,8 ve 789,3 W kg⁻¹ güç yoğunluklarında sırasıyla 6,9, 6,3, 5,5, 5 ve 4,6 Wh kg⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Üretilen SSK cihazının sahip olduğu üstün enerji ve güç yoğunlukları sayesinde hibrit elektrikli araçlarda ve yeni nesil katlanabilir ve taşınabilir elektronik cihazlarda uygulama potansiyeli olabileceği belirtilmiştir. Çalışmada ayrıca, üç SSK cihazının birbirine seri bağlanarak mavi bir ışık yayan diyotun (LED) yakılması denenmiştir. SSK cihazları, 60 s

boyunca GCD yöntemi kullanılarak 10 mA akımla 0 ila 10 V potansiyel penceresinde şarj edildiğinde mavi bir LED'in yakılabildiği belirtilmiştir (Şekil 36b).



Şekil 36. (a) Üretilen SSK cihazının enerji yoğunluğuna karşı güç yoğunluğu grafiği ve (b) üç SSK cihazının biririne seri bağlanarak yakılan LED'in fotoğrafı (Mishra *et al.* 2018).

Litaratürde, elektrot malzemesi olarak In_2O_3 ve In_2O_3 esaslı kompozitlerin kullanıldığı çeşitli SK çalışmalarında elde edilen sonuçlar Tablo 5'te derlenmiştir.

Tablo 5. In_2O_3 ve In_2O_3 Esaslı Kompozitlerin Kullanıldığı Çeşitli SK Çalışmalarında Elde Edilen Sonuçlar

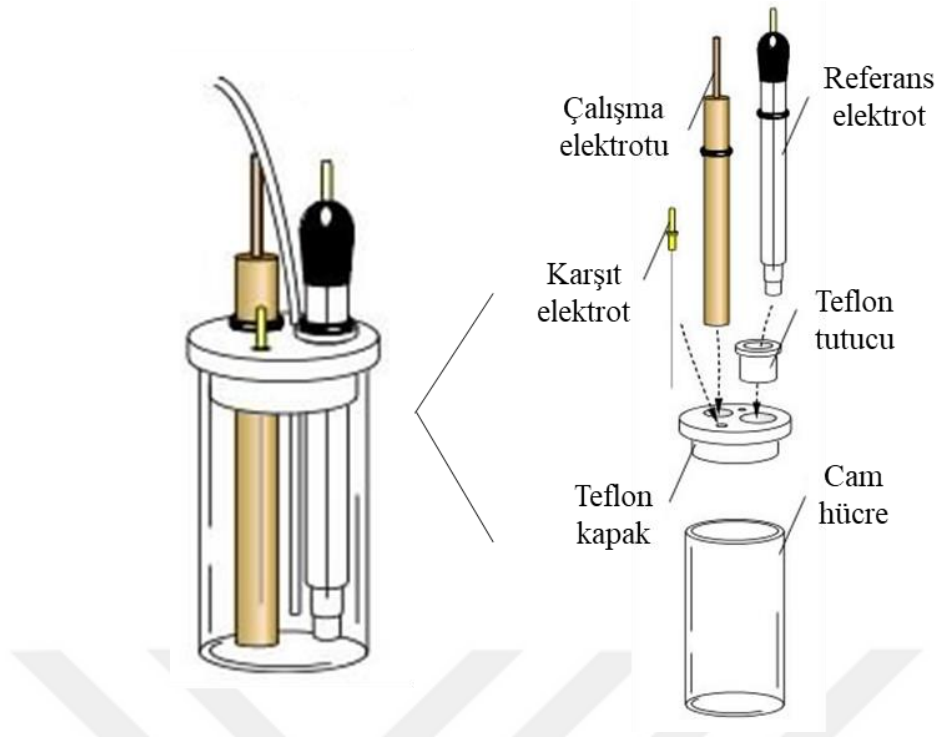
Elektrot malzemesi	Sentez yöntemi	Spesifik kapasitans (F g^{-1})	Akım yoğunluğu (A g^{-1})	Elektrolit	Kaynak
$\text{In}_2\text{O}_3/\text{RGO}$	Kimyasal	178,8	0,1	2,0 M KOH	Xu <i>et al.</i> 2014
In_2O_3 nanoçubuk	Kimyasal	104,9	8,0	1,0 M Na_2SO_4	Chang <i>et al.</i> 2007
In_2O_3 nanoküre	Kimyasal	7,6	8,0	1,0 M Na_2SO_4	Chang <i>et al.</i> 2007
Gözenekli In_2O_3 küre	Hidrotermal	320	1,0	6,0 M KOH	Kumar <i>et al.</i> 2018
$\text{In}_2\text{O}_3/\text{C}$	Sol-jel	110	1,0	6,0 M KOH	Zhang <i>et al.</i> 2015

MATERYAL VE YÖNTEM

Materyaller

Elektrokimyasal hücre sistemleri

Elektrokimya, yarıiletken veya iletken bir elektrot ile iyonik iletkenliği olan elektrolit arayüzeyinde elektrik enerjisi sayesinde gerçekleşen reaksiyonları ve kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüşümünü inceler. Bir kimyasal reaksiyon, kendiliğinden gerçekleşme eğiliminde değil ve harici olarak uygulanan bir potansiyel farkla oluşuyor veya oluşan bir kimyasal reaksiyon sonucunda gerilim farkı elde ediliyorsa bu reaksiyonlar “elektrokimyasal reaksiyon” olarak adlandırılırlar. Elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştirildiği sistemlere ‘elektrokimyasal hücreler’ adı verilir. Bu hücreler kullanılan elektrot sayısına bağlı olarak iki ve üç elektrotlu olmak üzere ikiye ayrılırlar. İki elektrotlu elektrokimyasal hücre; içeriğinde elektrolit ve elektroaktif bir bileşik ihtiva eden çözeltiye daldırılmış bir karşıt elektrot ve çalışma elektrodundan oluşur. Çalışma elektrodu sabit bir potansiyel farka sahiptir ve ideal şartlar altında bu potansiyel fark çözeltiden geçen akımdan bağımsızdır. Bununla birlikte bazı durumlarda çözelti direncinin değişmesi nedeniyle çalışma elektrodunun potansiyeli, değişebilmektedir. Şekil 37’de gösterilen üç elektrotlu sistemler, çalışma elektrodunun potansiyelinin değişen çözelti direncinden etkilenmemesi için geliştirilmiştir. Üç elektrotlu elektrokimyasal sistemler, elektroaktif türler ihtiva eden çözelti içerisine daldırılmış bir karşıt elektrodu, çalışma elektrodu ve referans elektrodundan oluşur. Çalışma elektrodu ve referans elektrot arasındaki gerilim farkının ek devrelerle kontrol edilebilmesi ve oluşan hücre akımının çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasında akması bu hücrelerin en önemli avantajlarıdır.



Şekil 37. Üç elektrotlu elektrokimyasal hücre sisteminin şematik gösterimi.

Bu tez çalışması kapsamında yapılan elektrokimyasal çalışmalarda üç elektrotlu elektrokimyasal hücre sistemi kullanılmıştır. Kullanılan elektrotların teflon kapaklı tek bir bölünmemiş cam hücreye yerleştirildiği sistem, potansiyostat cihazı kullanılarak kontrol edilmiştir.

Elektrokimyasal hücre sisteminde kullanılan elektrotlar

Referans elektrotlar

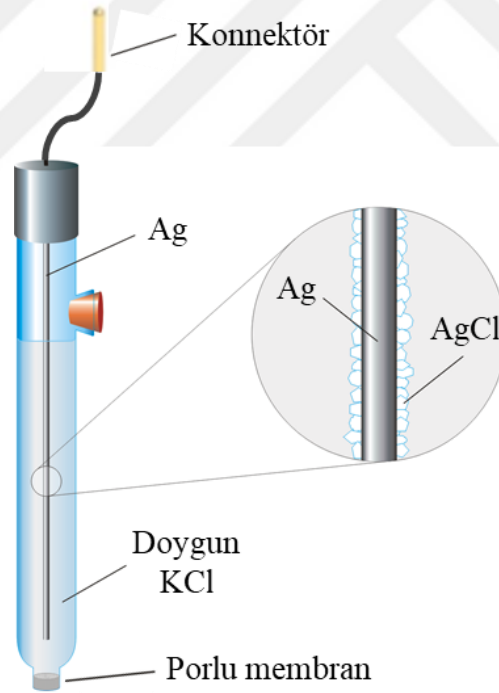
Referans elektrot, üç elektrotlu elektrokimyasal sistemlerde çalışma elektrodunda meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonların sürdürülebilmesi için gerekli olan potansiyel farkın doğru ve sürekli bir şekilde oluşturulmasını sağlar. İdeal referans elektrot polarizlenmez ve potansiyeli zamanla değişmez. Üç elektrotlu elektrokimyasal sistemlerde kullanılan referans elektrodun kendisi elektrokimyasal reaksiyona girmez. Referans elektrodunun akım ve zaman değişimlerine karşı potansiyeli oldukça az etkilenir. Çözelti içerisinde meydana gelebilecek potansiyel kayıplarını önleyen referans elektrot, çalışma elektrodunun potansiyelinin doğru ve bilinen bir değere ayarlanabilmesini sağlar. Üç elektrotlu elektrokimyasal sistemlerde kullanılan referans elektrotların, standart hidrojen referans elektrodu (SHE), gümüş/gümüş klorür referans elektrodu (Ag/AgCl) ve doygun kalomel referans elektrodu ($\text{Hg}_2/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$) gibi çeşitleri mevcuttur.

SHE'nun potansiyeli her sıcaklıkta tam olarak 0,0 V olarak kabul edilir ve içeriğinde bulunan platin levha yüzeyinde meydana gelen aşağıdaki dönüşümlü reaksiyonla çalışır;



SHE, malzemelerin standart indirgenme potansiyellerinin (E^0) belirlenmesinde kullanılan temel referans elektrottur. Fakat kullanımındaki bazı zorluklar nedeniyle SHE, pratik elektrokimyasal reaksiyonlarda fazla tercih edilmez. Civa (Hg) ve gümüş (Ag) gibi metaller ve bu metallerin suda az çözünürlüğü olan tuzlarıyla yapılan $\text{Hg}_2/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ve Ag/AgCl , kullanım kolaylıkları nedeniyle üç elektrotlu elektrokimyasal sistemlerde referans elektrot olarak tercih edilirler.

Ag/AgCl , yüzeyinde ince AgCl tabakası kaplı saf Ag çubuk, konnektör, porlu membran ve doymun KCl çözeltisinden oluşur (Şekil 38). Ag/AgCl , elektrokimyasal tersinirlik, düşük polarizasyon ve iyi stabilite gibi çok sayıda üstün özelliğe sahiptir (Stoica *et al.* 2011). Diğer referans elektrotlara karşı temel kullanım avantajı, yüksek sıcaklıklarda da ($+60^\circ\text{C}$ üzeri) çalışmaya olanak sağlamasıdır. Ag/AgCl , elektrokimyasal hücredeki elektrotların ve çözeltinin aralarındaki elektriksel bağlantıyı koparmadan ayırmak için yapısında tuz köprüsü bulunur (Zhou *et al.* 2010).



Şekil 38. Ag/AgCl 'nin şematik gösterimi.

Ag/AgCl 'nin potansiyeli oda sıcaklığında ve atmosferik koşullarda SHE'na karşı $+0,199 \text{ V}$ 'tur.



Ag/AgCl 'nin potansiyeli değişen Cl^- iyonu derişimiyle zamanla farklılaşabileceği için elektrot sürekli doymun KCl çözeltisi içerisinde muhafaza edilmelidir. Elektrot kullanılmadan

önce ve kullanıldıktan sonra yüzeyine adsorblanmış iyonların uzaklaştırılması için saf su ile yıkanmalıdır. Bu tez kapsamında kullanılan tüm üç elektrotlu elektrokimyasal sistemlerde referans elektrodu olarak kolay kullanımı ve çevre dostu olması nedeniyle Ag/AgCl tercih edilmiştir.

Karşıt elektrotlar

Çalışma elektrodunda gerçekleştirilmesi istenen elektrokimyasal reaksiyon için referans elektrota göre bir potansiyel fark oluşturulduğunda, akım meydana gelir. Bu akımın elektrokimyasal sistemde sürdürülebilmesi için bir karşıt elektrot gereksinimi oluşur. Karşıt elektrot, elektrokimyasal sistemlerde oluşturulan elektrik devresini tamamlamak için kullanılır. Yani ideal karşıt elektrodun çalışma elektrodunda gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyona etkisi yoktur. Karşıt elektrodunun yüzey alanı, çalışma elektrodunda meydana gelen reaksiyonunun karşılanabilmesi için çalışma elektrodunun yüzey alanından daha büyük olmalıdır. Karşıt elektrot, hızlı elektron transferi için oldukça iyi iletken ve yüksek kararlılık için de inert olmalıdır. Elektrokimyasal sistemlerde platin, altın, grafit ve çeşitli metaller karşıt elektrot olarak kullanılabilirler (Şekil 39). Bu tez kapsamında kullanılan tüm üç elektrotlu elektrokimyasal sistemlerde karşıt elektrot olarak yüzey alanı $\sim 1 \text{ cm}^2$ olan platin (Pt) tel tercih edilmiştir.



Şekil 39. Nikel, altın, platin ve grafit karşıt elektrotlarının fotoğrafları.

Çalışma elektrotları

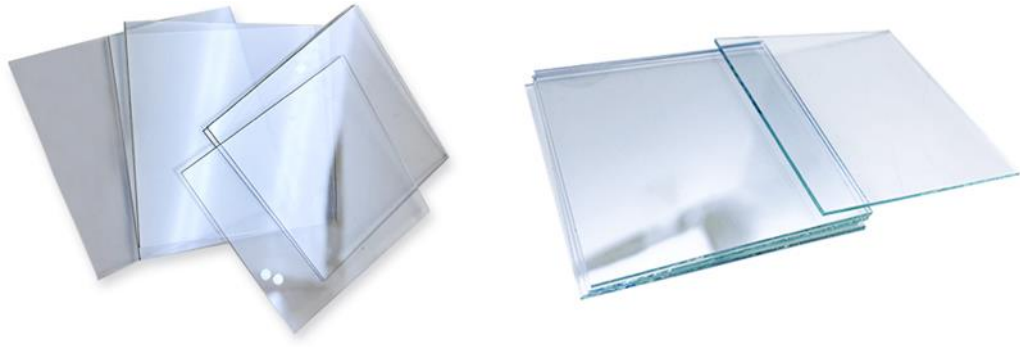
Elektrokimyasal bir sistemde, elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleştirildiği elektrot, çalışma elektrodu olarak adlandırılmaktadır. Elektrot yüzeyinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonun yükseltgeme veya indirgeme olmasına göre, çalışma elektrodu sırasıyla anodik veya katodik olarak nitelendirilir. İdealde çalışma elektrodunun yüzey alanı; polarizasyonunun sağlanabilmesi adına voltametrik çalışmalarda küçük, elektrokimyasal reaksiyon süresinin azaltılabilmesi adına elektroliz çalışmalarında ise büyük olmalıdır.

Camsı karbon veya grafen kağıt gibi karbon esaslı elektrotlar; altın, platin veya gümüş gibi inert metal elektrotlar; nikel veya bakır gibi porlu köpük elektrotlar ve civa damlası gibi iletken sıvı malzemeler çalışma elektrodu olarak kullanılabilirler (Şekil 40).



Şekil 40. Camsı karbon, altın, bakır köpük ve civa damlası çalışma elektrotlarının fotoğrafları.

Elektrokimyasal çalışmalarda çalışma elektrodunun yapısal özelliklerinin ve morfolojik yapısının bilinmesi, elektrot yüzeyinde oluşan ürünlerin karakterize edilebilmesi adına önemlidir. Bu tez çalışmasında yapılan elektrodpozisyon işlemlerinde geniş bir oksidasyon potansiyeli olan, kuvars veya cam yüzeyine buhar depozisyonu ile biriktirilen, yüksek tavlama sıcaklıklarında yapısal kararlılığını koruyan, ucuz ve kullanım kolaylığı sunan flor katkılı kalay oksit (FTO) kaplı cam çalışma elektrotları kullanılmıştır (Şekil 41). Ticari olarak temin edilen FTO kaplı cam elektrotlar, yüzeylerinde bulunabilecek safsızlıkların uzaklaştırılması için bütün elektrokimyasal çalışmalar ve karakterizasyon işlemlerinin hemen öncesinde 15 dakika boyunca sırasıyla etanol ve saf su içerisinde ultrasonik banyoda tutulmuştur. Daha sonra argon (Ar) gazı ile kurutulan elektrotlar, kullanıma hazır hale getirilmiştir.



Şekil 41. FTO kaplı cam çalışma elektrodunun fotoğrafları.

Kimyasallar

Bu tez çalışmasında kullanılan kimyasalların listesi Tablo 6’da verilmiştir. Tüm elektrokimyasal depozisyon ve analizler için hazırlanan çözeltilerde çözücü olarak saf su kullanılmıştır.

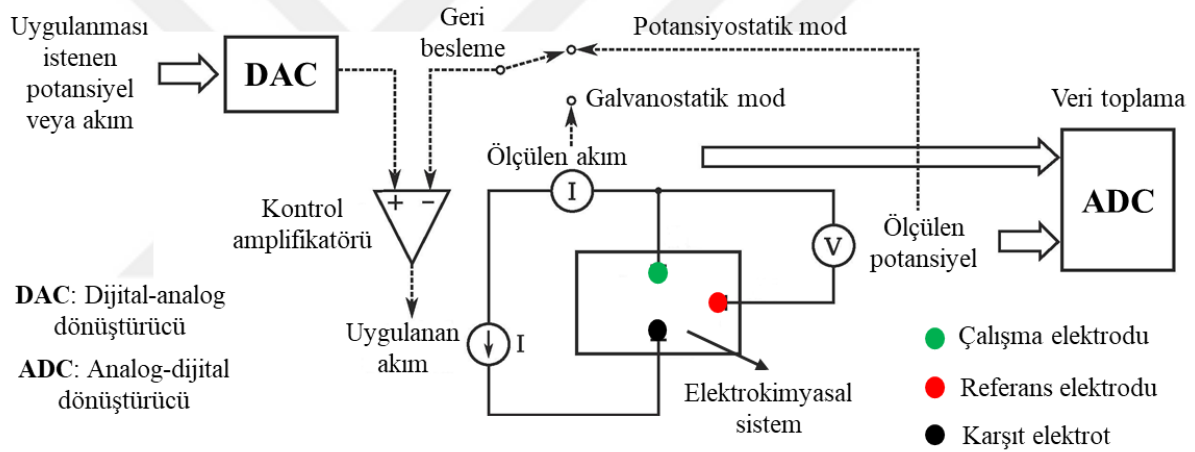
Tablo 6. Tez Çalışması Kapsamında Kullanılan Kimyasalların Listesi

Kimyasalın Adı	Kimyasalın Markası	Kimyasalın Özelliği	Kimyasalın kullanım amacı
Etanol (C_2H_5OH)	Sigma-Aldrich	Alkol	FTO elektrot temizleme
Ar	-	Gaz	Kurutucu
O_2	-	Gaz	ERGO/ Cr_2O_3 ve ERGO/ In_2O_3 nanokompozitlerinin sentezi
GO Dispersiyonu	Sigma-Aldrich	Karbon malzeme	ERGO/ Cr_2O_3 ve ERGO/ In_2O_3 nanokompozitlerinin sentezi
$CrCl_3 \cdot 6H_2O$	Acros Organics	Tuz	ERGO/ Cr_2O_3 nanokompozitinin sentezi
$InCl_3$	Sigma-Aldrich	Tuz	ERGO/ In_2O_3 nanokompozitinin sentezi
KCl	Isolab	Tuz	Destekleyici elektrolit
NH_4Cl	Sigma-Aldrich	Tuz	Destekleyici elektrolit
KOH	Sigma-Aldrich	Baz	Elektrokimyasal karakterizasyon
H_2SO_4	Fluka	Asit	Elektrokimyasal karakterizasyon
Na_2SO_4	Sigma-Aldrich	Tuz	Elektrokimyasal karakterizasyon
PVA ($(C_4H_6O_2)_n$)	Sigma-Aldrich	Asit	ERGO/ In_2O_3 //ERGO/ Cr_2O_3 SK aygıtlarının üretimi

Potansiyostat Cihazı

Potansiyostat cihazı 1841 yılında Johann Christian Poggendorff (1796-1877) tarafından icat edilmiştir. Referans elektrot ile çalışma elektrodu arasında gerilim farkı ölçmek ya da oluşturmak amacıyla kullanılan bu cihaz, karşıt elektrot ile çalışma elektrodu arasında akım

oluşturabilir. Elektrokimyasal analizlerde, elektroaktif numuneye ait indirgeme veya yükseltgeme akımı da potansiyostat cihazı kullanılarak ölçülür. Potansiyostat, elektrolitik ve galvanik sistemlerin kurulup, kontrol edilmesine imkan sağlayan elektronik bir cihazdır. Çalışma elektrodunun potansiyelinin bir referans elektrota karşılık sabit tutulduğu potansiyel kontrollü (potansiyostatik mod) ve çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasında akan akımın sabit tutulduğu akım kontrollü (galvanostatik mod) olmak üzere iki temel çalışma şekli bulunur. Şekil 42’de üç elektrotlu bir elektrokimyasal sistemi kontrol eden potansiyostatın çalışma prensibini gösteren blok diyagramı verilmiştir (Dobbelaere *et al.* 2017). Bir potansiyostat cihazının temel bileşenleri voltmetre, ampermetre, gerilim ve akım kaynağıdır. Potansiyostatlar kullanılarak; potansiyel kontrollü elektroliz, dönüşümlü voltametri, polarografi, kronoamperometri, doğrusal taramalı voltametri ve potansiyel kontrollü kulometri gibi çeşitli teknikler yardımıyla elektrokimyasal depozisyon ve elektrokimyasal analizler yapılabilmektedir.



Şekil 42. Potansiyostat cihazının çalışma prensibini gösteren blok diyagramı (Dobbelaere *et al.* 2017).

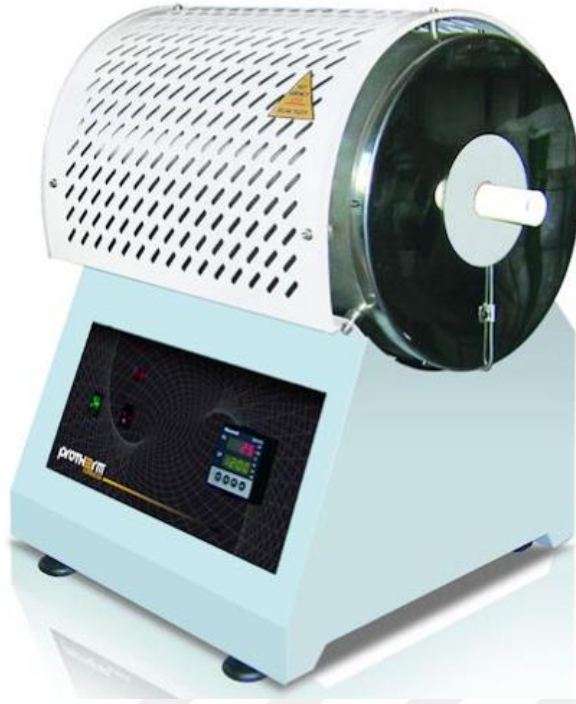
Bu tez çalışması kapsamında yapılan tüm elektrokimyasal sentez ve analizlerde Şekil 43’te gösterilen Gamry Instruments marka Reference 600+ model, yeni kalibre edilmiş potansiyostat cihazı kullanılmıştır.



Şekil 43. Gamry Instruments marka Reference 600+ potansiyostat cihazı.

Tavlama İşlemi

Metal oksit ve metal oksit/RGO sentezinde en önemli hususlardan birisi de ara sentez aşamalarında oluşabilecek metal hidroksit bileşenlerinin ısıtılma yani tavlama işlemine tabi tutulmasıdır. Tavlama işlemi ile metal hidroksit, yoğunlaşma, kristalizasyon kinetik süreçleri ve dehidrasyon reaksiyonları (yapıdan adsorplanmış suyun uzaklaştırılması) ile metal oksit formuna dönüşür. Eğer elde edilmesi istenilen metal oksit, temel sentez basamakları sonucunda amorf özellikte elde edilmişse H_2O 'nun yapıdan uzaklaşması için tavlamanın sağlanması gerekmektedir. Ek olarak farklı polimorf yapıları mevcut olan metal oksit filmlerin, uygun tavlama sıcaklığında, farklı polimorfları arasında iç dönüşümü sağlanabilir. Bu tez kapsamında yapılan çalışmalarda Protherm marka termal tavlama fırını kullanılmıştır (Şekil 44).



Şekil 44. Protherm marka termal tavlama fırınının fotoğrafı.

Yöntemler

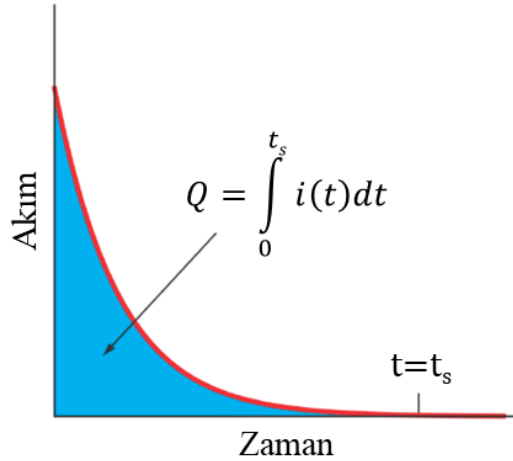
Elektrokimyasal yöntemler

Elektrokimyasal yöntemler, bir analitin derişimini ve kimyasal aktivitesini belirlemek için yük, potansiyel veya akım ölçümü kullanılan metotlardır. Elektrot/elektrolit arayüzeyinde gerçekleşen, analitin kimyasal yapısındaki ve konsantrasyonundaki ölçülebilir değişimlerle ilgili elektrokimyasal olaylara dayanırlar. Maddelerin elektriksel ve kimyasal etkileşimini inceleyen elektrokimyasal yöntemler ile kalitatif ve kantitatif analizler yapmak mümkündür. Elektrokimyasal yöntemlerin çevre dostu olması, ekonomiklik ve uygulama kolaylığı gibi çeşitli avantajları bulunur. Bu tez çalışmasında elektrokimyasal yöntemlerden olan potansiyel kontrollü elektroliz, galvanostatik şarj/deşarj, dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi teknikleri kullanılmıştır.

Potansiyel kontrollü elektroliz

Potansiyel kontrollü elektroliz (CPE) tekniğı, çalışma elektrodunun kullanılan referans elektroda göre potansiyel farkının, gerçekleştirilmesi istenilen elektrokimyasal reaksiyonun oluşacağı potansiyel değerinde belirli bir süre boyunca sabit tutulmasına dayanır. Bu süre arttıkça, indirgenen ya da yükseltgenen maddenin zamanla konsantrasyonu azalır ve hücre akımında düşüş meydana gelir. Çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasında oluşan bu hücre akımının bittiğı noktada elektrokimyasal reaksiyon sonlanır. CPE tekniğinde oluşan akım-

zaman grafiği Şekil 45'te gösterilmiştir. Grafikte, akım eğrisinin eksenlerle arasında oluşan alan, elektrokimyasal reaksiyon için harcanan toplam yükü ifade eder.



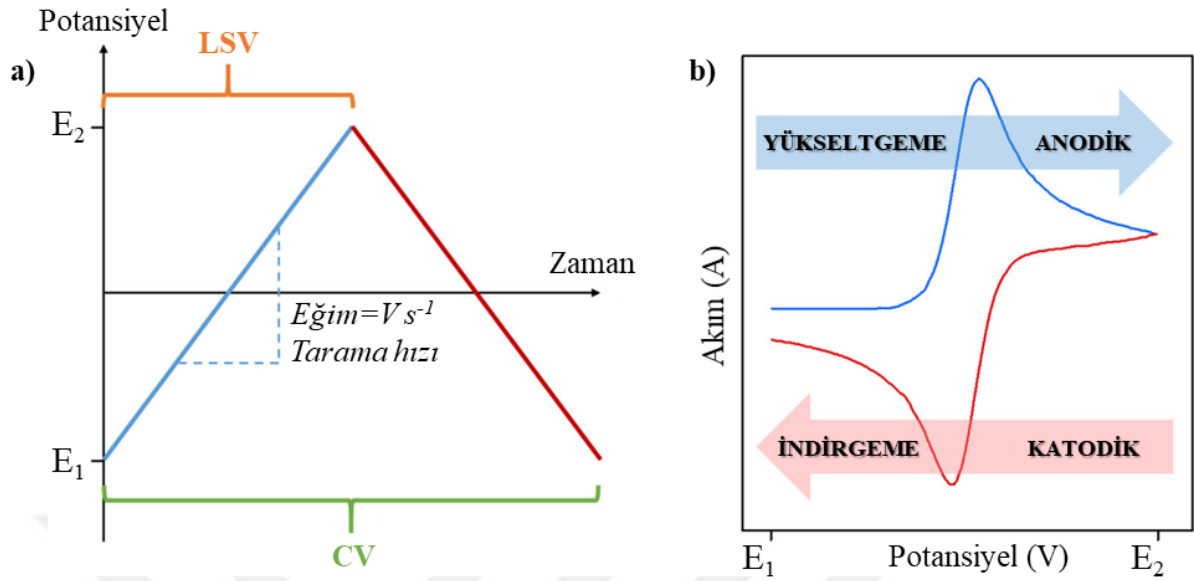
Şekil 45. CPE tekniğinde oluşan akım-zaman grafiği.

CPE tekniği, elektrodpozisyon için kullanılan en etkin elektrokimyasal yöntemlerden biridir. Üç elektrotlu elektrokimyasal sistemde CPE tekniği kullanılarak çalışma elektrodu yüzeyinde seçici elektrokimyasal reaksiyonlar gerçekleştirilebilir. Bu teknikle potansiyel ve zaman kontrol edilerek, çalışma elektrodu yüzeyinde istenilen bileşime sahip farklı kalınlıkta filmler hazırlanabilir. Bu tez çalışmasında ERGO/Cr₂O₃ ve ERGO/In₂O₃ nanokompozitlerinin elektrodpozisyonu için CPE tekniği kullanılmıştır.

Dönüşümlü voltametri

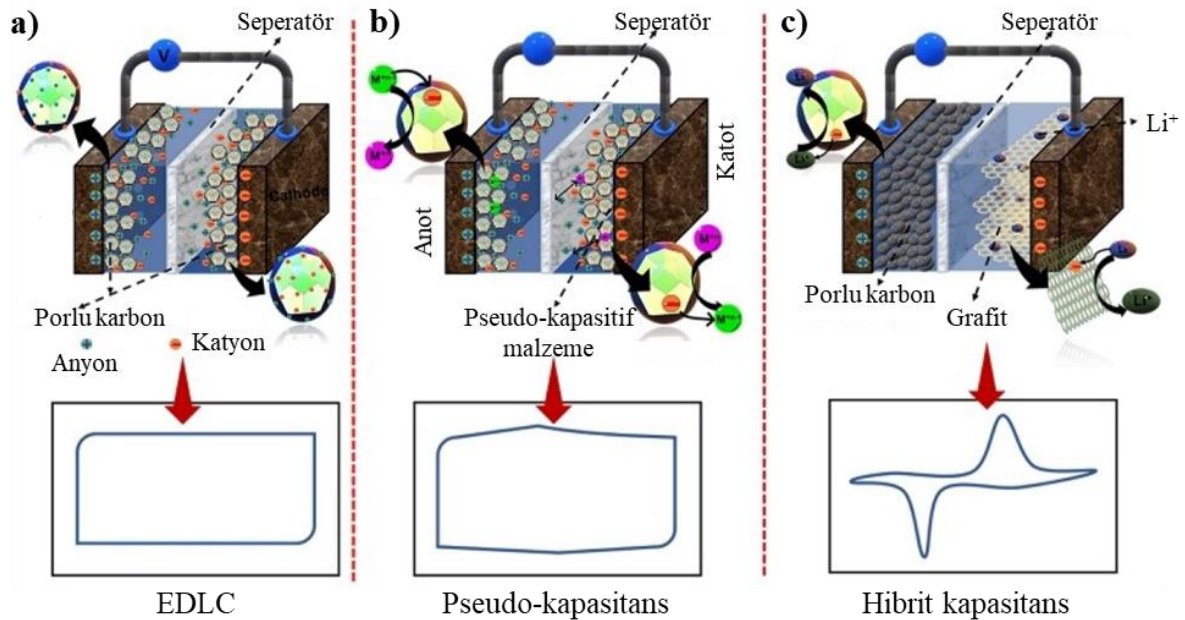
Jaroslav Heyrovsky'nin geliştirdiği voltametri tekniği, temelde üç elektrotlu elektrokimyasal hücrelerde referans elektroduna karşı çalışma elektroduna uygulanan gerilim farkına bağlı olarak karşıt elektrot ile çalışma elektrodu arasında akan akımın ölçümüne dayanır. Voltametri tekniğinin tetikleme sinyaline göre dört farklı tipi bulunur; dönüşümlü voltametri (CV), kare dalga voltametrisi (SWV), doğrusal taramalı voltametri (LSV) ve diferansiyel puls voltametrisi (DPV). CV tekniği bu yöntemlerin en çok kullanılanı olup, üçgen dalga fonksiyonlu tetikleme sinyaline karşın sigmoidal (S şeklinde) akım-potansiyel eğrilerinin oluştuğu yöntemi ifade eder. CV tekniğinde, Şekil 46a'da verildiği üzere, çalışma elektrot potansiyeli sabit tarama hızında referans elektroda karşı zamanın bir fonksiyonu olarak, E_1 potansiyelinden E_2 potansiyeline doğru değiştirilir. E_2 dönüşüm potansiyeline erişilmesiyle, potansiyel tarama yönü tersine döndürölür ve potansiyel taraması E_2 potansiyelinden E_1 potansiyeline doğru yine aynı tarama hızında yapılır. Bu döngü sınırsız sayıda tekrarlanılabilir ve tarama hızı kullanılan potansiyostat cihazının özelliklerine göre 0,01 mV s⁻¹'den 100000 V s⁻¹'ye kadar seçilebilir. Tamamlanan potansiyel taramasıyla birlikte çalışma elektroduyla karşıt elektrot arasında ölçölmlenen akım, uygulanan potansiyele karşı grafik edilir. Bu akım-

potansiyel grafiği voltamogram olarak adlandırılır. Şekil 46b’de tipik bir dönüşümlü voltamogram verilmiştir.



Şekil 46. (a) LSV ve CV teknikleri için elektrot potansiyeli-zaman grafiği. (b) Anodik ve katodik pik barındıran tipik bir dönüşümlü voltamogram (Kim *et al.* 2020).

Elektrot yüzeyinde oluşan elektrokimyasal reaksiyonlarda kütle transfer ve elektron transfer hızı, voltamogram şeklini belirleyen en temel unsurlardır. Şekil 47a-c’de farklı yük depolama mekanizmalarına sahip SK’lerin voltamogramları verilmiştir.



Şekil 47. (a) EDLC, (b) pseudo-kapasitör ve (c) hibrit kapasitörlerin voltamogramları (Hasan *et al.* 2022).

CV tekniği, kapasitif malzemelerin kapasitif davranışlarının belirlenmesi ve spesifik kapasitansının hesaplanması için kullanılan başlıca elektrokimyasal yöntemdir. Spesifik kapasitans, CV tekniği ile aşağıdaki formüller kullanılarak hesaplanabilir:

$$C_S = \frac{\int I(V)dV}{A \times \Delta V \times v} \quad (7)$$

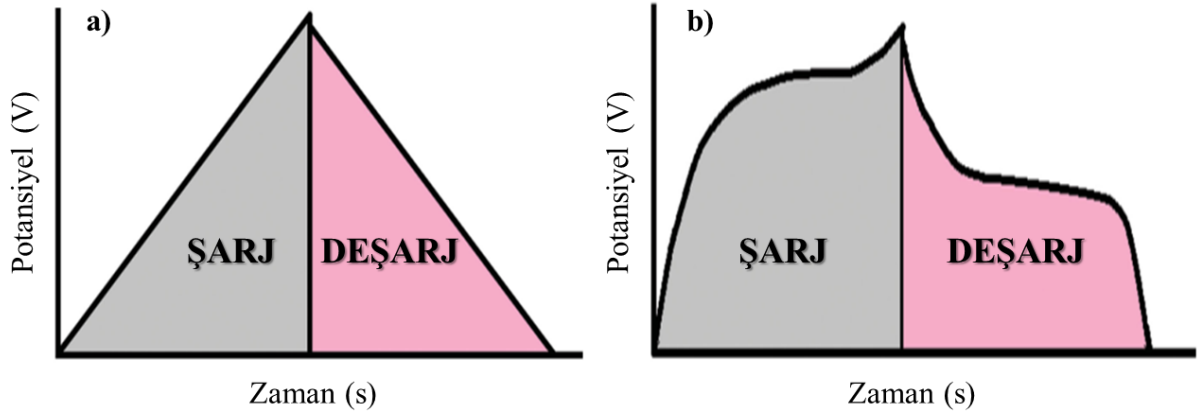
ya da

$$C_S = \frac{\int I(V)dV}{m \times \Delta V \times v} \quad (8)$$

Formüllerde C_S spesifik kapasitansı ($F \text{ cm}^{-2}$ ya da $F \text{ g}^{-1}$), $\int I(V)dV$ CV alanını, ΔV potansiyel aralığını (V), v tarama hızını ($V \text{ s}^{-1}$), A elektrot alanını (cm^2) ve m elektroaktif malzemenin kütlesini (g) ifade eder. Bu tez çalışmasında ERGO/ Cr_2O_3 ve ERGO/ In_2O_3 nanokompozitlerinin elektrodpozisyonunda ve kapasitif davranışlarının belirlenmesinde, asimetrik ERGO/ In_2O_3 //ERGO/ Cr_2O_3 aygıtlarının kapasitif davranışlarının aydınlatılmasında CV tekniğinden faydalanılmıştır.

Galvanostatik şarj/deşarj

Galvanostatik şarj/deşarj (GCD) tekniği, kapasitif yükle olan fiziksel ilişkisi nedeniyle SK'leri ve pilleri karakterize etmek için kullanılan elektrokimyasal yöntemdir (Yun and Hwang 2021). Bu teknikte elektrodun şarj vedeşarjı, istenilen potansiyele ulaşılan kadar sabit akımda gerçekleştirilir. GCD tekniği, belirli bir potansiyel penceresinde çalışma elektroduna sabit bir akım uygulanarak oluşan şarj vedeşarj sürelerinin hesaplanmasına dayanır. Yani teknik ile elde edilen veriler, zamanın bir fonksiyonu olarak potansiyel cinsinden grafik edilir. GCD tekniği şarj/deşarj akımı, şarj/deşarj için tanınan maksimum süre ve şarj/deşarj potansiyeli gibi çeşitli parametrelere sahiptir. Şekil 48a-b'de farklı yük depolama mekanizmalarına sahip SK'lerin GCD tekniği ile elde edilmesi beklenen GCD eğrileri şematize edilmiştir.



Şekil 48. (a) EDLC ve pseudo-kapasitörlerin, (b) hibrit kapasitörlerin şematize edilen GCD eğrileri (Zhang and Pan 2015).

GCD tekniği ile SK'lerin spesifik kapasitansı (9), enerji yoğunluğu (10) ve güç yoğunluğu (11) aşağıdaki formüller kullanılarak hesaplanabilir:

$$Cs = \frac{I \times \Delta t}{m \times \Delta V} \quad (9)$$

$$E = \frac{Cs \times \Delta V^2}{2 \times 3,6} \quad (10)$$

$$P = \frac{E \times 3600}{\Delta t} \quad (11)$$

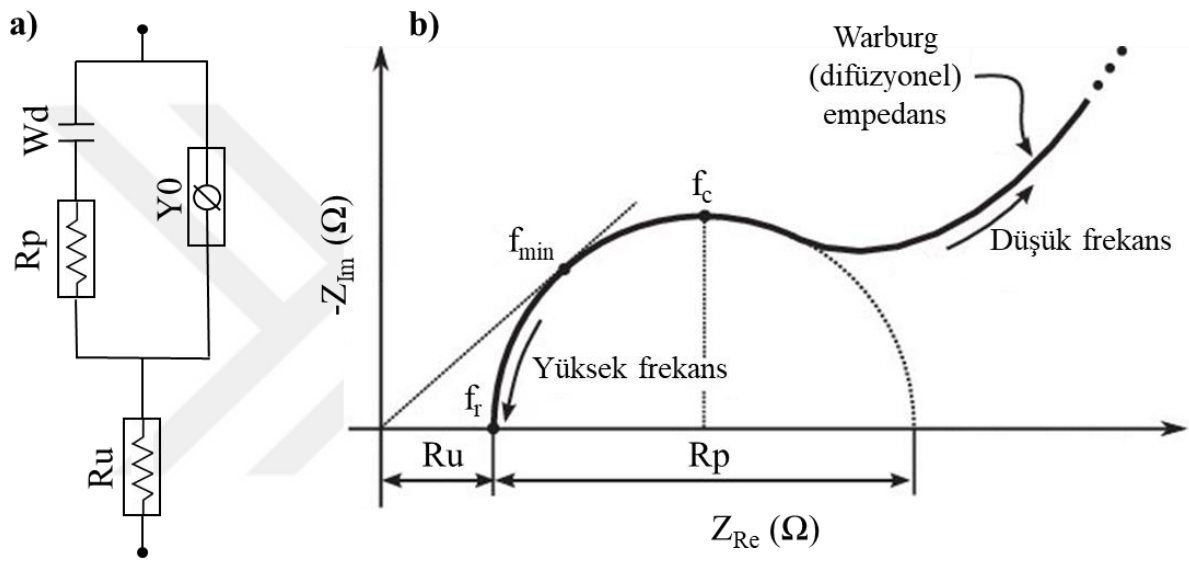
Formüllerde Cs spesifik kapasitansı ($F g^{-1}$), I kapasitif akımı (A), Δt deşarj süresini (s), m elektroaktif malzemenin kütlesini (g), ΔV potansiyel aralığını (V), E enerji yoğunluğunu ($Wh kg^{-1}$) ve P güç yoğunluğunu ($W kg^{-1}$) ifade eder. Bu tez çalışması kapsamında ERGO/ Cr_2O_3 , ERGO/ In_2O_3 nanokompozitlerinin ve asimetrik ERGO/ In_2O_3 //ERGO/ Cr_2O_3 aygıtlarının kapasitif davranışlarının belirlenmesinde GCD tekniğinden faydalanılmıştır.

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), elektrokimyasal hücreye bilinen bir genlik ve frekanstaki sinüzoidal gerilimin (AC) veya akım sinyalinin uygulanıp, aynı anda AC genlik ve faz tepkisinin ölçülmesine dayanan elektrokimyasal yöntemidir. Bir elektrokimyasal sistemde elektrot ile elektroaktif türler arasında oluşan etkileşimler genel olarak elektrot ve elektrolit direnci, elektroaktif türlerin konsantrasyonu ve yük transfer mekanizmaları olarak sıralanabilir. Bu etkileşimler EIS tekniğinde paralel veya seri bağlı dirençler, sabit faz elemanları ya da kapasite içeren eşdeğer bir elektrik devresi ile karakterize edilebilir (Şekil 49a). Bu özelliği sayesinde EIS, elektrokimyasal sistemde difüzyon süreçlerini, kütle ve yük transferlerini aydınlatmakta kullanılır. Direnç elemanı olan R_p elektron transfer direncini, R_u

ise elektrolitin, bağlantı kablolarının ve hücre bileşenlerinin toplam omik direncini temsil eder. Eşdeğer devrede kapasitör elemanı W_d , Warburg empedansını ifade eder ve düşük frekans bölgesinde sahip olduğu empedans değeri kütle transferi ile ilişkilendirilir. Y_0 ile gösterilen sabit faz elemanı ise eşdeğer elektrik devresinde, elektriksel çift tabaka davranışını modelleyen bileşendir.

EIS ile bir elektrokimyasal sistemin kapasitansı, iletkenliği ve empedansı hakkında fikir edinilebilir. EIS'nde empedans ölçümleri, çeşitli şekillerde grafiksel olarak gösterilebilir. Nyquist diyagramı olarak adlandırılan, $Z_{Re} (\Omega)$ 'ye karşı $-Z_{Im} (\Omega)$ 'nin grafik edilmesi, bu gösterimlerin en yaygınıdır (Şekil 49b).



Şekil 49. (a) Örnek bir EIS eşdeğer elektrik devresi. (b) Tipik bir Nyquist diyagramı.

Bu tez çalışmasında ERGO/ Cr_2O_3 ve ERGO/ In_2O_3 nanokompozitlerinin elektrot/elektrolit arayüzünde meydana gelen elektron transfer mekanizmalarını araştırmak için EIS tekniğinden faydalanılmıştır.

Taramalı elektron mikroskobu

Tasarımı elektrooptik prensipler ışığında yapılmış olan taramalı elektron mikroskobu (SEM), çeşitli yöntemle sentezlenen malzemelerin morfolojilerini, büyüme kinetiklerini ve 2 boyutlu çekirdekleşme mekanizmalarını belirleyebilmek için kullanılan görüntüleme cihazlarından biridir. SEM çalışma prensibi, yüksek potansiyel fark altında hızlandırılmış elektron demetinin, numune yüzeyinde istenilen noktaya odaklandırılması ve bu elektron demetinin analizi yapılacak numune yüzeyinde taratılmasına dayanır. SEM görüntüleri, tarama esnasında elektronlar ile numune bileşiminde yer alan atomlar arasında meydana gelen çeşitli girişimler ile meydana gelen etkilerin (Şekil 50) uygun dedektörlerde toplanması ve sinyal

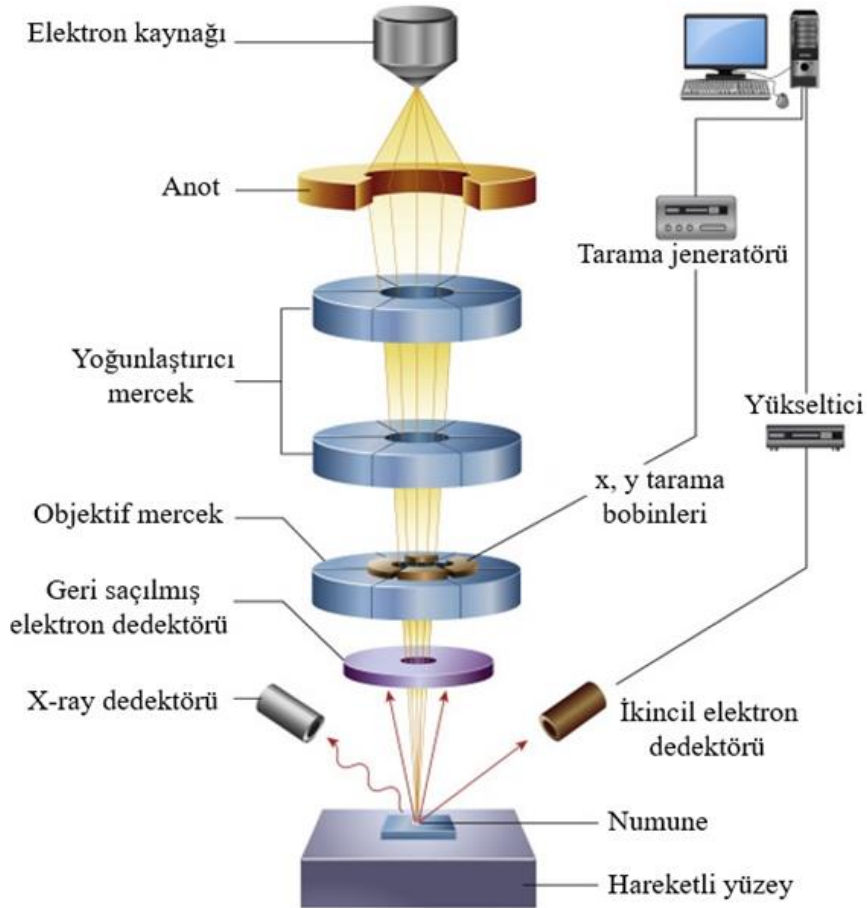
yükselteçlerinde güçlendirildikten sonra işlenmesiyle elde edilir. Bu işlemler, elektronların sapmasını engellemek adına vakum ortamında gerçekleştirilir.



Şekil 50. Hızlandırılmış elektron demetinin katı numune yüzeyi ile etkileşimi sonucunda oluşabilecek ışınım ve elektron türleri (Kempen 2021).

Düşük enerjili auger elektronları (AE), numune bileşiminde yer alan atomların dış kabuklarında bulunan elektronlar ile hızlandırılmış elektron demetinin elastik olmayan girişimleri sonucunda meydana gelir. Auger spektroskopisinin temel çalışma prensibini oluşturan auger elektronlar, numune yüzeyinin morfolojisiyle ilgili kesin bilgi taşırlar. Numune atomlarının yörünge elektronları ile meydana gelen girişimler nedeniyle enerjisi azalan veya yörüngelerinden çıkan elektron demeti, numune yüzeyine doğru hareket eder ve yüzeyde birikir. İkincil elektron (SE) olarak adlandırılan bu elektronlar, SEM görüntüsü oluşturmak üzere ikincil elektronlar dedektöründe toplanarak sinyale çevrilirler. SEM ile morfolojik analizi yapılacak numunenin yüksek çözünürlüklü topografik görüntüsü ikincil elektronlarla oluşturulur. Çünkü bu elektronlar numune yüzeyinin 0,1-10 nm derinliğinden toplanılır. Hızlandırılmış elektrolar görüntülenen numunenin bileşimini oluşturan atomlarla elastik girişimlerde de bulunabilirler. Bu tip girişimlerde hızlandırılmış elektronlar, numune bileşiminde yer alan atomlarının çekirdek çekim kuvvetleri dolayısıyla saparak, numune yüzeyinden geri saçılırlar. Bu elektronlar geri saçılmış elektron (BSE) olarak adlandırılır ve objektif merceğin altına konumlandırılmış, özel dedektörlerle toplanarak SEM görüntüsü oluştururlar. Ayrıca elektron demeti ile numune atomları elastik olmayan girişimler yapabilir. Bu girişimler sonucunda numune sürekli ve karakteristik X-ışınları yayar. Yayınlanan bu karakteristik X-ışınları numunenin kimyasal kompozisyonuyla ilgili bilgi taşırlar.

SEM cihazının bileşenleri Şekil 51’de şematize edilmiştir. SEM, birçok dalda ar-ge çalışmalarında (seramik, kaplama, metal, polimer, kompozit ya da ince film malzemelerin kesit ve yüzey morfolojilerinin incelenmesi gibi) kullanımının yanında, yonga üretiminde, mikro elektronikte, hata analizlerinde, sanayinin değişik kollarında, tıp, kriminal ve biyoloji alanlarında sıklıkla kullanılmaktadır.



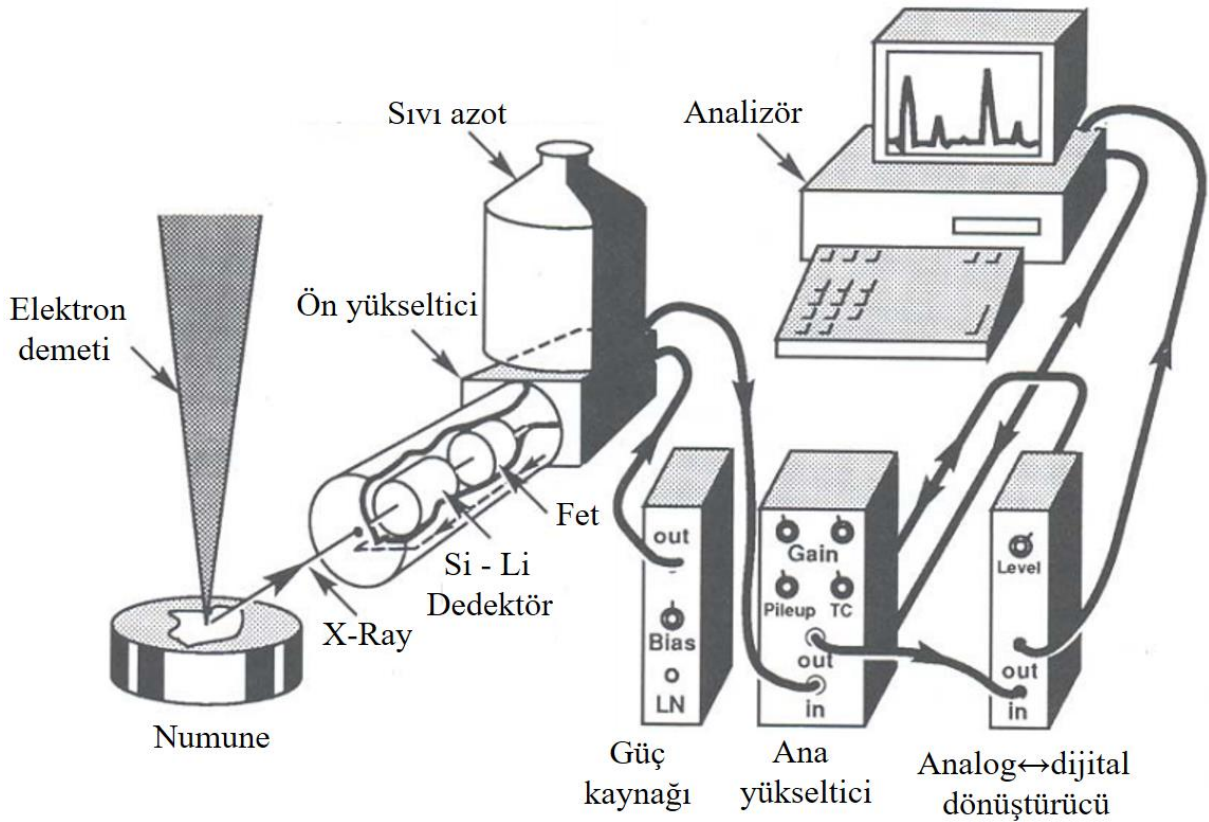
Şekil 51. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) (Inkson 2016).

Bu tez kapsamında ERGO/Cr₂O₃ ve ERGO/In₂O₃ nanokompozitlerinin morfolojik karakterizasyonları için FEI marka Inspect S50 SEM cihazı kullanılmıştır.

Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi

Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS), numunenin elementel bileşiminin (kompozisyonunun) analizi için kullanılan analitik bir metottur. Bu metot esasen numunenin hızlandırılmış elektron demetiyle etkileşimi sonucunda meydana gelen karakteristik X-ışınlarının analizine dayanır. SEM cihazına entegre edilen bir aparat ile çalıştırılan EDS yönteminde, uyarım kaynağı olarak SEM cihazının elektron tabanacası tarafından üretilen yüksek enerjili elektron demetleri kullanılır. Elektron demetinin numune ile etkileşimi sonucunda iç kabuklardaki bir elektron uyarılır. Uyarılan elektron bulunduğu kabuktan kopar

ve bu kabukta bir elektron boşluğu oluşur. Oluşan elektron boşluğu daha yüksek enerjiye sahip bir kabuktaki elektronla doldurulur. Farklı enerjiye sahip kabuklar arasındaki enerji farkı bir X-ışını emisyonuna neden olur. Farklı elementlerden salınan X-ışınları farklı enerjiye sahiptirler çünkü periyodik tablodaki birbirinden farklı elektronik yapıya sahip bütün elementler yüksek enerjili elektron demetiyle etkileşimleri sonucunda farklı cevaplar oluştururlar. Şekil 52’de şematize edilen EDS tekniği, karakterizasyon yeteneği oldukça yüksek bir spektroskopik yöntemdir. Bu teknik numune yapısında bulunan elementlerin yüzdesel dağılımının belirlenmesine de olanak sağlar.



Şekil 52. Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisinin şematik gösterimi.

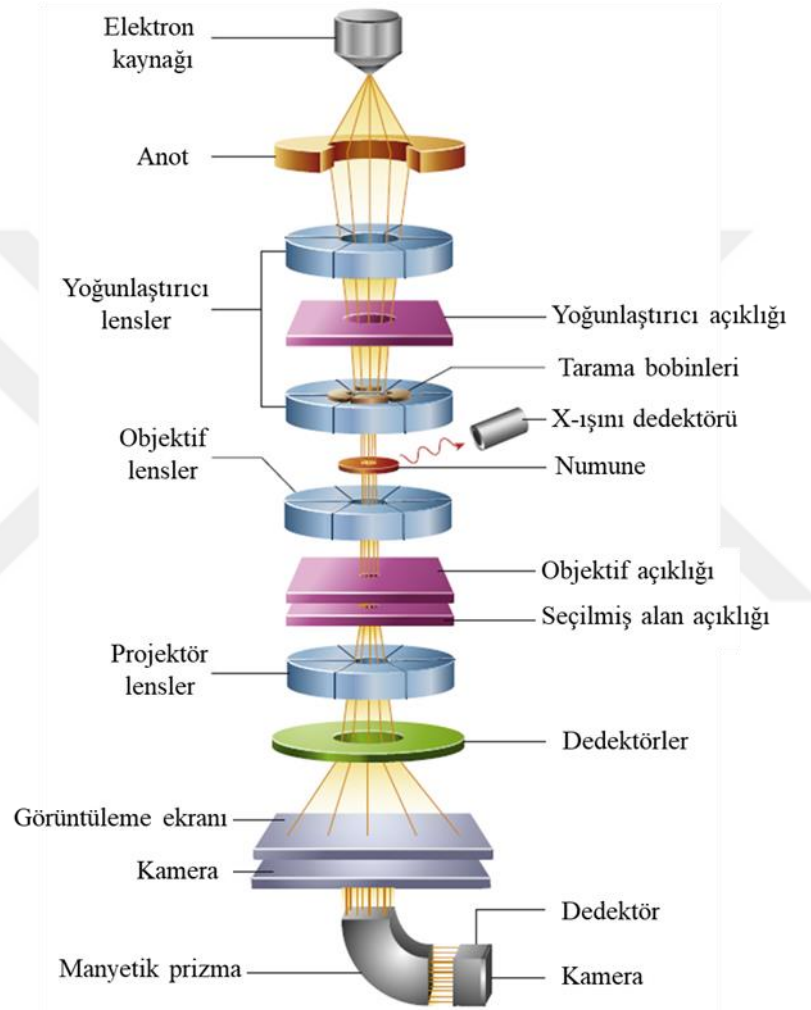
Yapılan tez çalışmasında ERGO/Cr₂O₃ ve ERGO/In₂O₃ nanokompozitlerinin elementel kompozisyonları EDS tekniği ile belirlenmiştir.

Geçirimli elektron mikroskobu

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM), çok seyrek sıvı numunelerin iç mikro yapısının belirlenmesi için kullanılan görüntüleme cihazıdır. Nanolifler, nanopartiküller, kuantum parçacıklar ve ultra ince filmler gibi nanoboyutlu malzemelerin morfolojik karakterizasyonu için sıklıkla tercih edilir. TEM cihazında elektron tabancasından elde edilen elektron demeti hızlandırılarak numuneye odaklandırılır ve analizi yapılacak numune odaklandırılmış elektron demeti ile taratılır. Elektron bombardımanı sonucu numuneden geçen elektronlar, elektron

tabancasına göre dikeyde 180°'de konumlandırılmış dedektör ile dedekte edilerek, TEM görüntüsünü oluşturulur. TEM analizi vakum ortamında gerçekleştirilebilir.

TEM'in şematik gösterimi Şekil 53'te gösterilmiştir. Elektron tabancası, yoğunlaştırıcı, objektif ve projektör lensler, tarama bobini ve algılayıcı dedektörler TEM cihazının temel bileşenlerini oluştururlar. TEM analizi, numuneden geçen elektronların analizine dayandığı için, morfolojik analizi yapılacak sıvı numunelerin derişimi önemlidir. TEM numunesi, analize imkan sağlayacak şekilde seyreltik olarak hazırlanmalıdır.



Şekil 53. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) (Inkson 2016).

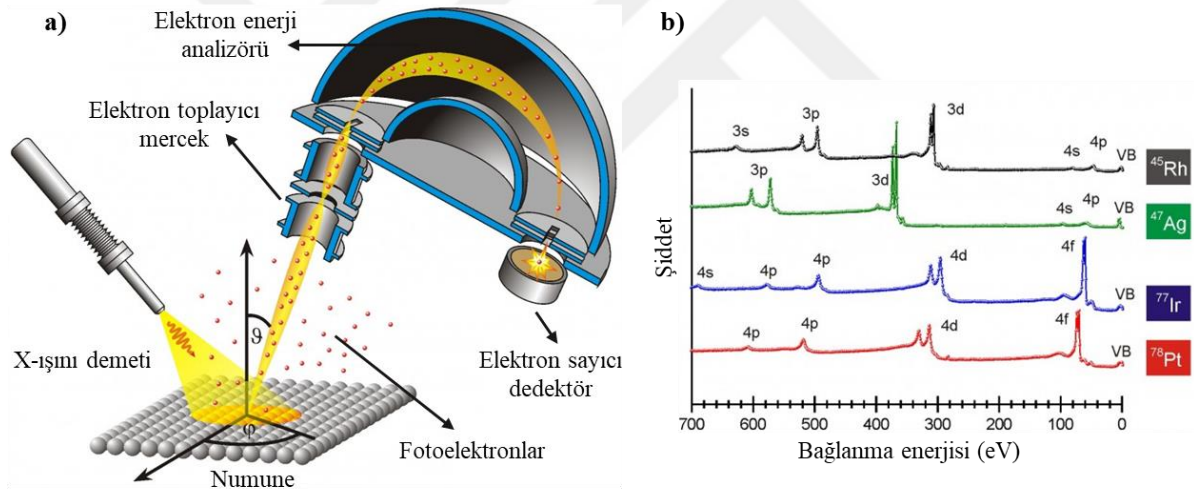
Yapılan tez çalışmasında Hitachi marka HighTech HT7700 TEM cihazı ile ERGO/Cr₂O₃ ve ERGO/In₂O₃ nanokompozitlerinin morfolojik karakterizasyonu zenginleştirilmiştir. TEM numuneleri, elektrokimyasal yöntemle elde edilen elektrotların, etanol içerisinde ultrasonikasyon işlemiyle yüzeyleri aşındırılarak hazırlanmıştır.

X-ışını fotoelektron spektroskopisi

1960'lı yılların başında nobel ödüllü K. Siegbahn'ın geliştirdiği X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), malzemelerin yapısal karakterizasyonu için kullanılan en önemli

spektroskopi yöntemlerinden birisi olup, ESCA olarak da adlandırılmaktadır. Şekil 54a'da şematik gösterimi verilen XPS tekniği, analizi yapılacak numunenin atomik bileşimi ve bileşik yapısındaki elementlerin yükseltgenme basamaklarının aydınlatılması için kullanılır. Bu spektroskopik teknikte kullanılan X-ışınları, analizi yapılacak numune yüzeyinin 1-10 nm altına nüfus ederek yüzey analizinin yapılabilmesine olanak sağlar. XPS analizi temelde dedekte edilen fotoelektronların bağlanma enerjilerine göre sınıflandırılıp, incelenmesiyle yapılır. XPS, ultra yüksek vakum ($P < 10^{-9}$ torr) ortamı gerektiren bir tekniktir.

Klasik bir XPS spektrumu, dedekte edilen fotoelektronların bağlanma enerjilerine karşı (x eksen), sayılarının (y eksen) grafik edilmesiyle elde edilir. XPS genel spektrumunda yapısal analizi yapılan numune bileşiminde mevcut her bir elementin doğrudan tanımlanabileceği karakteristik bağlanma enerjilerinde pik oluşumları gözlemlenir (Şekil 54b). Bu karakteristik spektral pikler, analiz edilen elementin 1s, 2p, 3d, 4f gibi elektronik konfigürasyonlarına karşılık gelir. Tespit edilen her bir karakteristik pikteki elektronların sayısı, analiz edilen numunenin örnekleme hacmindeki element miktarıyla direkt olarak ilişkilidir.

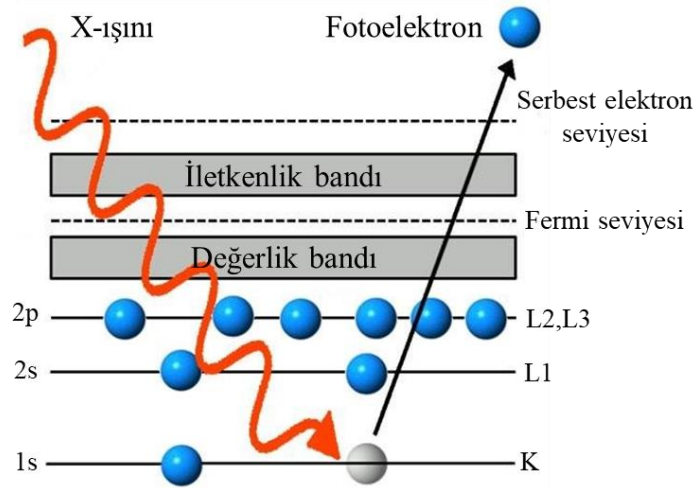


Şekil 54. (a) X-ışını fotoelektron spektroskopisinin şematik gösterimi. (b) Bazı elementlerin örnek XPS genel spektrumları.

XPS yönteminde kullanılan kaynak X-ışınları monokromatiktir. Yüksek vakum ortamında yakalanan fotoelektronun (Şekil 55) enerjisi bir elektron enerji analizörü yardımıyla belirlenir. Fotoelektronun kinetik enerjisi (E_k) ve X-ışının enerjisi ($h\nu$) kullanılarak, elektronun bağlanma enerjisi (E_b) verilen denklem ile hesaplanır:

$$E_b = h\nu - E_k \quad (12)$$

Her elementin her elektronu kendine özgü spesifik bir bağlanma enerjisine sahiptir. Bu enerji seviyeleri elementlerin tanımlanmasında kullanılan temel parametrelerden birisidir.



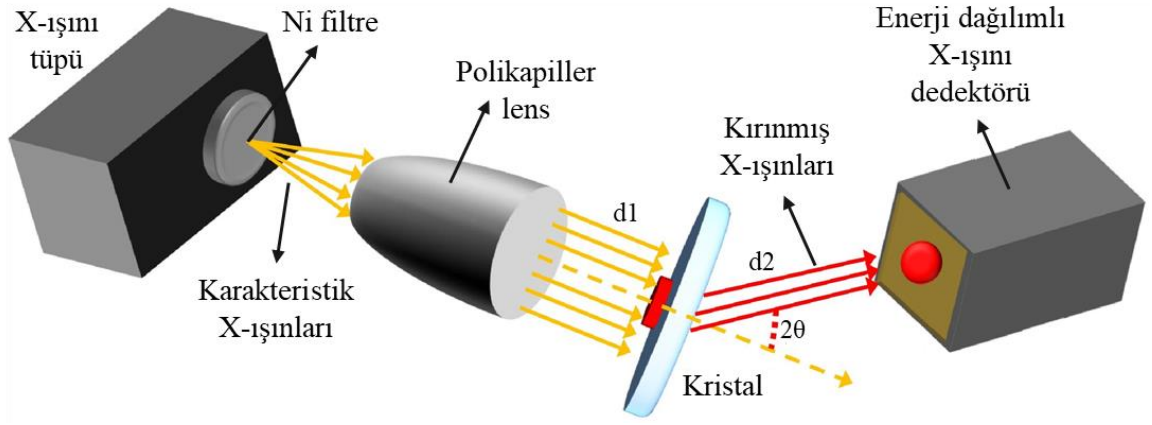
Şekil 55. Fotoelektron oluşumunun şematik gösterimi.

XPS ile deneysel olarak numune yüzeyinde bulunan atomların oranı da hesaplanabilir. Bu oranın hesaplanan teorik oranla kıyaslanmasıyla, modifiye edilmek istenen yüzeyin başarılı bir şekilde modifiye edilip edilemediği hususunda fikir yürütülebilir. Bu tez kapsamında SPECS marka FlexPS XPS cihazı kullanılarak ERGO/Cr₂O₃ ve ERGO/In₂O₃ nanokompozitlerinin yapısal analizi aydınlatılmıştır.

X-ışını kırınımı

Kristal örgünün tespitinde kullanılan temel tekniklerden biri olan X-ışını kırınımı (XRD) tekniği, X-ışını demetinin, kristal yapıda farklı spesifik kırınımlara uğraması esasına dayanır. Kırınım açılarının ve yoğunluklarının ölçümü, kristalin atomik düzlemleri arasındaki mesafenin ve kristal düzlemindeki birim hücre boyutlarının belirlenebilmesini mümkün kılar. XRD tekniği analiz edilen kristal yapıdaki numunenin kalitatif tayini için uygun ve pratik bir metottur.

Çeşitli tipteki her elektromagnetik X-ışınının elektrik vektörü ile içinden geçtiği malzemenin elektronları etkileşir ve bu etkileşim sonucunda X-ışınlarında saçılma meydana gelir. Bir kristal yüzeyine düşürülen X-ışınları, kristal düzlemi tarafından saçılır ve saçılan ışınlar birbirleriyle şiddeti artırıcı ve azaltıcı girişim yaparlar. Girişimin temel nedeni saçıcı merkezler arası mesafenin, X-ışını dalga boyuyla aynı büyüklükte olmasıdır. Fakat kristal olmayan yani düzensiz yapıdaki (amorf) düzleme düşürülen X-ışınları, düzensiz tanecikler nedeniyle saçıldıklarında, aldıkları yol uzunlukları farklı olduğu için birbirleriyle sönmü girişim yaparlar. Bu durumda kırınım gerçekleşmez ve amorf yapıya ait herhangi bir kırınım piki gözlemlenmez. Şekil 56'da XRD tekniğinin temel çalışma prensibi şematize edilmiştir.



Şekil 56. X-ışını kırınımı tekniğinin şematik gösterimi (Yamanashi *et al.* 2015).

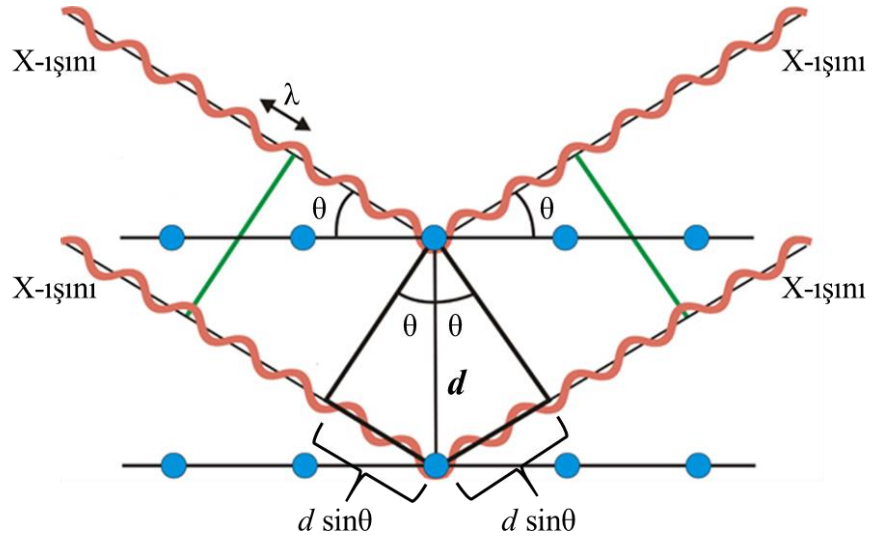
XRD spektroskopisinde uyarım kaynağı olarak 10^{-5} - 10^2 Å aralığında emisyon dalga boyu olan, monokromatik X-ışını yayıcı tüpler kullanılır. Monokromatik X-ışınlarının yayılımı için, metal katot filament (tungsten gibi) ısıtılır ve ısı tahriki sonucunda filamentten elektronlar kopar. 100 kV'luk bir elektromanyetik alan kullanılarak kopan elektronlar hızlandırılırlar. Bir anot (bakır gibi) hedefe çarptırılan bu yüksek enerjili hızlandırılmış elektronlar aniden enerjilerini kaybederler ve X-ışınları bölgesinde sürekli emisyon yaparlar. Verilen eşitlik emisyonla yayınlanan enerjinin hesaplanmasında kullanılır:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (13)$$

Burada; c ışık hızı ($3 \cdot 10^8$ m s⁻¹), h Planck sabiti ($6,62 \cdot 10^{-34}$ J s), λ ise X-ışınının dalga boyudur. Bragg kanunu olarak bilinen;

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

eşitliği ise kristaldeki atomik düzlemler arasında bulunan mesafenin hesaplanması için kullanılmaktadır. Bu eşitlikte, λ kullanılan X-ışınının dalga boyunu, θ gelen ışınlarla atom düzlemlerinin yaptığı Bragg açısını, d atomik düzlemler arasındaki mesafeyi ifade eder. Şekil 57'de kırınım olayında X-ışınlarının katettiği mesafeler ve kristal düzlemde gerçekleşen X-ışını kırınımı arasındaki bağıntı verilmiştir.



Şekil 57. X-ışınlarının katettiği mesafeler ve X-ışını kırınımının oluşumu.

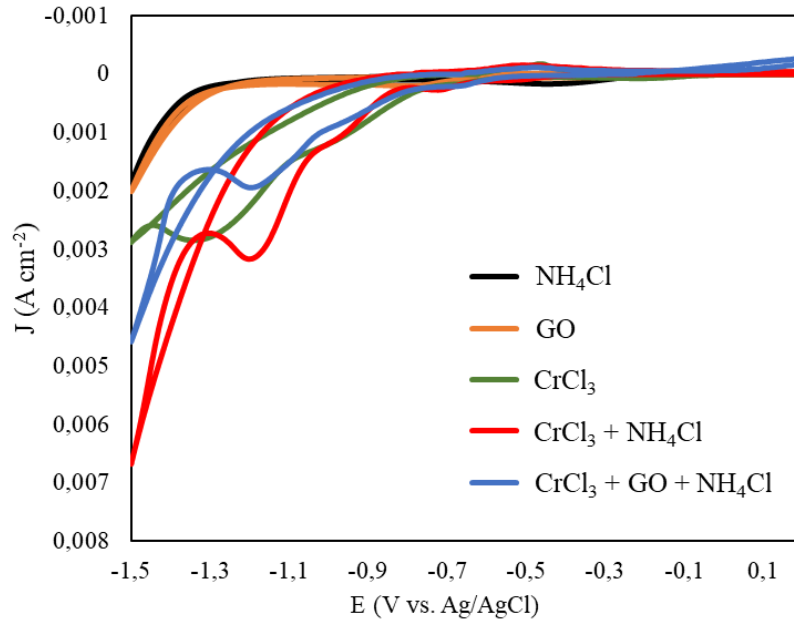
Yapılan tez çalışmasında ERGO/Cr₂O₃ ve ERGO/In₂O₃ nanokompozitlerinin kristal analizlerinde XRD tekniğinden faydalanılmıştır. Bu analizlerde Rigaku marka Cu-K α ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$) kaynaklı MiniFlex X-ışınları difraktometresi kullanılmıştır.

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

ERGO/Cr₂O₃ Nanokompozitinin Elektrokimyasal Sentezi, Karakterizasyonu ve Kapasitif Özelliklerinin Belirlenmesi

ERGO/Cr₂O₃ nanokompozitinin elektrokimyasal sentezi

Elektrokimyasal sentez yöntemi, doğrudan substrat elektrotlar yüzeyinde birikme sağlayan, çoğunlukla ek indirgeme adımları içermeyen tek adımlı bir metottur. Bu kolay, hızlı ve çevre dostu yaklaşım, ERGO/Cr₂O₃ nanokompozitinin sentezi için, ekstra işlemler (şablon (template) kaldırılması gibi) ve kimyasal ya da biyolojik indirgeyici maddeler kullanılmadan Cr⁺³ ve GO ihtiva eden sulu bir çözeltiden GO ve Cr⁺³ iyonlarının eş zamanlı olarak indirgenmesini ve indirgenen Cr⁰(k)'un yine eş zamanlı bir şekilde kimyasal olarak oksitlenmesini içerir. ERGO/Cr₂O₃ nanokompozitinin elektrokimyasal sentezi için yapılan çalışmalarda literatür ışığında 5,0 mL 25 mM CrCl₃ + 50 mM amonyum klorür (NH₄Cl) sulu çözeltisi ile 5,0 mL 0,1 mg/mL GO (50 mM NH₄Cl sulu çözeltisinde dispers edilmiş) dispersiyonu karışımı kullanılmıştır (Korkmaz *et al.* 2021). Bu karışımda, 10 mL 50 mM NH₄Cl çözeltisinde, 10 mL 0,1 mg/mL GO (50 mM NH₄Cl çözeltisinde dispers edilmiş) dispersiyonunda, 10 mL 25 mM CrCl₃ çözeltisinde ve 10 mL 25 mM CrCl₃ + 50 mM NH₄Cl çözeltisinde ayrı ayrı FTO kaplı cam elektrotla 0,2 ile -1,5 V (vs. Ag/AgCl) potansiyel aralığında 50 mV s⁻¹ tarama hızında kaydedilen CV'ler Şekil 58'de verilmiştir.



Şekil 58. 5,0 mL 25 mM CrCl₃ + 50 mM NH₄Cl çözeltisi ile 5,0 mL 0,1 mg/mL GO (50 mM NH₄Cl çözeltisinde dispers edilmiş) dispersiyonu karışımında, 10 mL 50 mM NH₄Cl çözeltisinde, 10 mL 0,1 mg/mL GO (50 mM NH₄Cl çözeltisinde dispers edilmiş) dispersiyonunda, 10 mL 25 mM CrCl₃ çözeltisinde ve 10 mL 25 mM CrCl₃ + 50 mM NH₄Cl çözeltisinde ayrı ayrı FTO kaplı cam elektrotla 0,2 ile -1,5 V (vs. Ag/AgCl) potansiyel aralığında 50 mV s⁻¹ tarama hızında kaydedilen CV'ler.

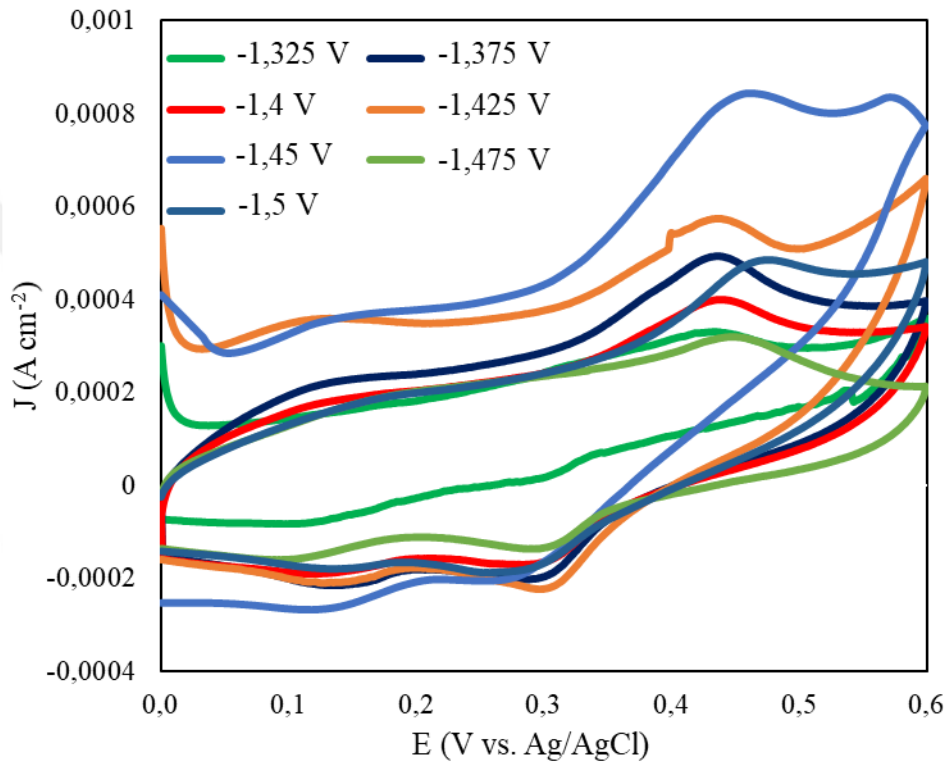
0,1 mg/mL GO (50 mM NH_4Cl çözeltisinde dispers edilmiş) dispersiyonu için kaydedilen CV'de, katodik taramada yönünde yaklaşık olarak -1,2 V'da başlayan şiddetli akım yoğunluğu (J) artışı gözlemlenmiştir. Akım yoğunluğundaki bu artış, FTO kaplı cam elektrot/elektrolit arayüzeyinde GO yapısındaki fonksiyonel grupların elektrokimyasal olarak uzaklaştırıldığına işaret eder (Doğan *et al.* 2013). Yani, FTO kaplı cam çalışma elektroduna uygulanacak -1,2 V (vs. Ag/AgCl) ve daha negatif potansiyeller, FTO yüzeyinde ERGO oluşumu sağlayabilir. Cr^{+3} ihtiva eden çözeltielerde alınan CV'ler incelendiğinde ise, CV eğrilerinin Cr^{+3} 'ün indirgenme basamaklarına atfedilebilecek üç adet katodik pik oluşumuna sahip olduğu gözükmemektedir. Bu pikler NH_4Cl destek elektroliti bulunmayan 25 mM CrCl_3 çözeltisinde yüksek çözelti direnci nedeniyle daha negatif potansiyellerde oluşmuştur. Yani, 5,0 mL 25 mM CrCl_3 + 50 mM NH_4Cl çözeltisi ile 5,0 mL 0,1 mg/mL GO (50 mM NH_4Cl çözeltisinde dispers edilmiş) dispersiyonunda -1,35 V'da gözlemlenen ve Cr^{+3} 'ün $\text{Cr}^0(\text{k})$ 'a indirgenmesine atfedilebilecek akım yoğunluğu artışı, FTO kaplı cam çalışma elektroduna uygulanacak -1,35 V (vs. Ag/AgCl) ve daha negatif potansiyellerin, FTO yüzeyinde $\text{Cr}^0(\text{k})$ oluşumuna neden olabileceğinin işaretidir. Dolayısıyla GO ve Cr^{+3} iyonlarının eşzamanlı olarak indirgenmesini sağlayabilecek -1,35 V potansiyeli civarlarında, kimyasal oksidasyon altında yapılacak elektrodepozisyon işlemleriyle ERGO/ Cr_2O_3 nanokompoziti sentezlenebilir.

ERGO/ Cr_2O_3 nanokompozitinin elektrokimyasal sentez şartlarının optimizasyonu

ERGO/ Cr_2O_3 nanokompozitinin elektrokimyasal sentez şartlarının optimizasyonunda üretilen elektrotların CV tekniği ile belirlenen sipesifik kapasitansı (Cs) göz önünde bulundurulmuştur. Bu kapsamda üretilen elektrotların sabit bir potansiyel aralığında (literatür ışığında 0,0 ile 0,6 V (vs. Ag/AgCl)), 50 mV s^{-1} tarama hızında ve 1,0 M KOH sulu çözeltisinde CV'leri alınmıştır. CV grafiklerinde akım eksenini her bir elektrot için ölçülen alana bölünerek akım yoğunluğu (J) elde edilmiş ve bu grafiklerin toplam alanı OriginPro 9.0 ile hesaplanmıştır. Daha yüksek alan daha fazla Cs'a atfedileceği için bu alanlar üzerinden elektrokimyasal sentez şartları optimize edilmiştir. Optimizasyon parametreleri; (1) elektrodepozisyon potansiyeli, (2) Cr^{+3} kaynağı olarak kullanılan CrCl_3 derişimi, (3) destek elektrolit olarak kullanılan NH_4Cl derişimi, (4) CrCl_3 ve 0,1 mg/mL GO karışım oranı, (5) elektrodepozisyon süresi, (6) GO mg/mL oranı, (7) tavlama sıcaklığı ve (8) tavlama süresi olarak belirlenmiştir. Bu parametrelerde çeşitli denemeler yapılmış ve her adımda etkisi test edilen optimizasyon parametresinde değişiklik yapılırken diğer parametreler sabit tutulmuştur.

Elektrodepozisyon potansiyeli optimizasyonu

Elektrodepozisyon potansiyeli optimizasyonu kapsamında 5,0 mL 25 mM CrCl_3 + 50 mM NH_4Cl çözeltisi ile 5,0 mL 0,1 mg/mL GO (50 mM NH_4Cl çözeltisinde dispers edilmiş) dispersiyonu karışımı 1000 rpm hızında karıştırılırken ve karışımdan sabit akışta O_2 gazı geçirilirken, 30 dk boyunca -1,325, -1,375, -1,4, -1,425, -1,45, -1,475 ve -1,5 V (vs. Ag/AgCl) potansiyellerinde depozisyonlar yapılmıştır. Depozisyonlar sonrasında saf su ile yıkanıp O_2 ortamında kurutulan FTO kaplı cam elektrotlar 500 °C’de 1 saat tavlanmış ve CV’leri alınarak (Şekil 59), toplam CV alanları hesaplanmıştır.



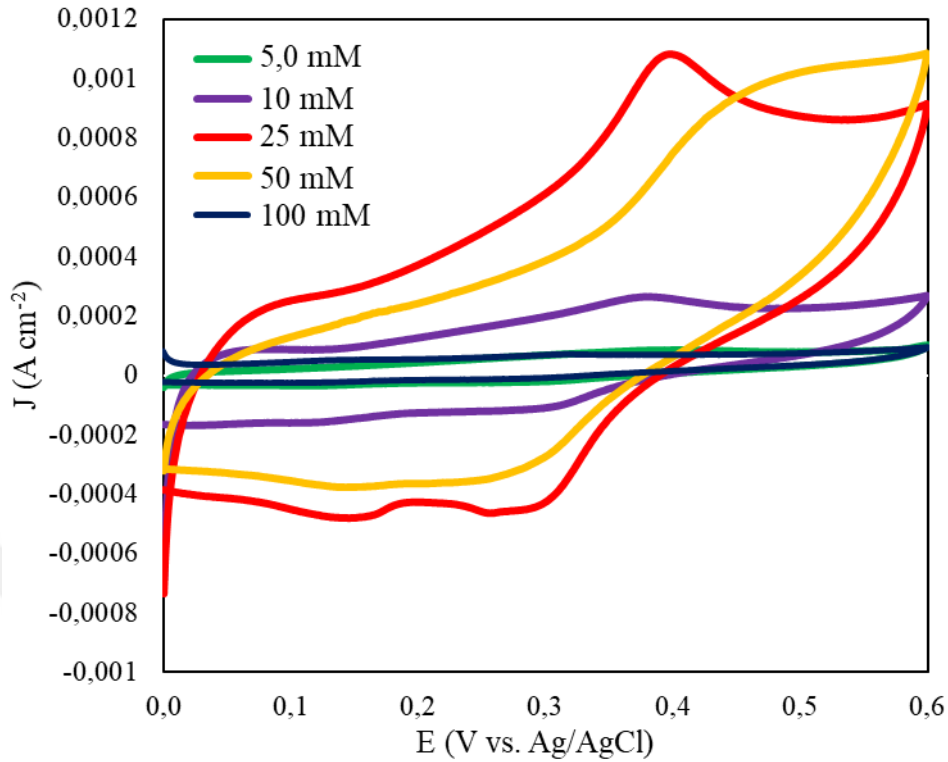
Şekil 59. Aynı şartlarda -1,325, -1,375, -1,4, -1,425, -1,45, -1,475 ve -1, 5 V (vs. Ag/AgCl) potansiyellerinde elektrodepozit edilen FTO-ERGO/ Cr_2O_3 elektrotların 1,0 M KOH sulu çözeltisinde 50 mV s⁻¹ tarama hızında kaydedilen CV’leri.

CV’ler incelendiğinde en yüksek kapasitif etkiye sahip FTO-ERGO/ Cr_2O_3 elektrot, 3,308E-4’lik toplam CV alanına sahip, -1,45 V (vs. Ag/AgCl) potansiyelinde elektrodepozit edilen numunedir. Bu kapsamda ERGO/ Cr_2O_3 nanokompozitinin elektrokimyasal sentez şartlarının optimizasyonunda (1) elektrodepozisyon potansiyeli -1,45 V (vs. Ag/AgCl) olarak belirlenmiştir.

CrCl_3 derişimi optimizasyonu

CrCl_3 derişimi optimizasyonu için elektrodepozisyon yapılacak karışım 5,0, 10, 25, 50 ve 100 mM CrCl_3 ile hazırlanmış ve diğer tüm şartlar sabit tutularak optimize edilen depozisyon potansiyelinde depozisyonlar yapılmıştır. Depozisyonlar sonrasında saf su ile yıkanıp O_2

ortamında kurutululan FTO kaplı cam elektrotlar 500 °C’de 1 saat tavlanmış ve CV’leri alınarak (Şekil 60) toplam CV alanları hesaplanmıştır.

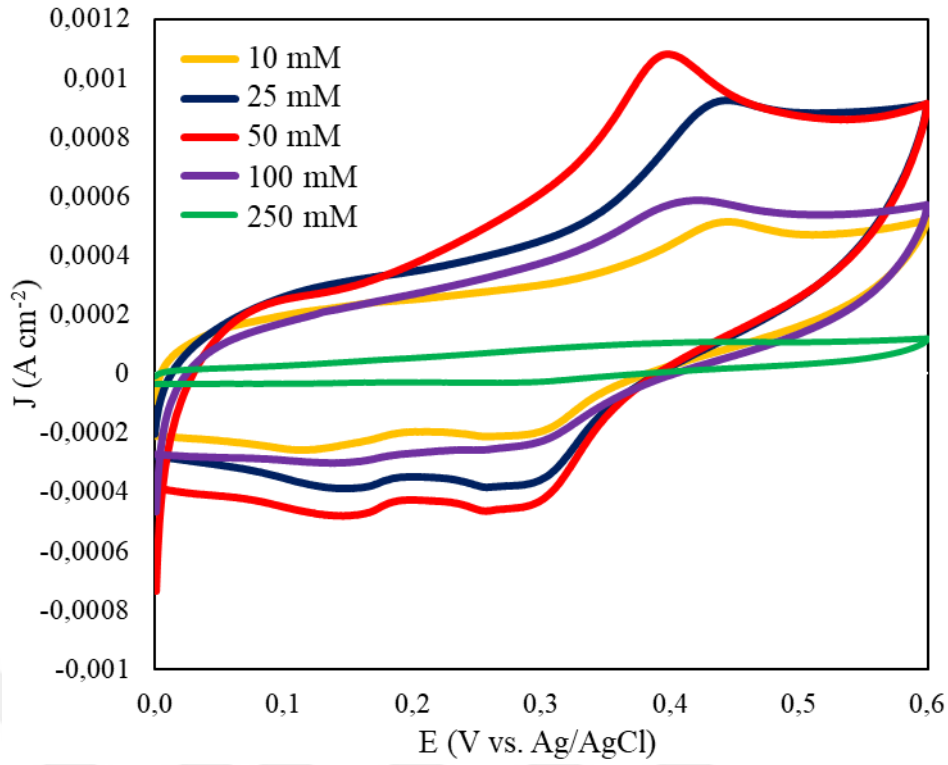


Şekil 60. Belirlenen optimizasyon parametrelerinde ve aynı şartlarda 5,0, 10, 25, 50, 100 mM CrCl_3 ile hazırlanmış karışımlardan elektrodepozit edilen FTO-ERGO/ Cr_2O_3 elektrotların 1,0 M KOH sulu çözeltisinde 50 mV s⁻¹ tarama hızında elde edilen CV’leri.

Yapılan analizlerde en yüksek kapasitif etkiye sahip FTO-ERGO/ Cr_2O_3 elektrodun, 4,388E-4’lik toplam CV alanına sahip, 25 mM CrCl_3 derişimi ile hazırlanan karışımdan elektrodepozit edilen numune olduğu görülmüştür. Bu kapsamda ERGO/ Cr_2O_3 nanokompozitinin elektrokimyasal sentez şartlarının optimizasyonunda (2) CrCl_3 derişimi 25 mM olarak belirlenmiştir.

NH_4Cl derişimi optimizasyonu

NH_4Cl derişimi optimizasyonu kapsamında elektrodepozisyon yapılacak karışım 10, 25, 50, 100, 250 mM NH_4Cl ile hazırlanmış ve diğer tüm şartlar sabit tutularak belirlenen optimizasyon parametrelerinde depozisyonlar yapılmıştır. Depozisyonlar sonrasında saf su ile yıkanıp O_2 ortamında kurutululan FTO kaplı cam elektrotlar 500 °C’de 1 saat tavlanmış ve CV’leri alınarak (Şekil 61) toplam CV alanları hesaplanmıştır.

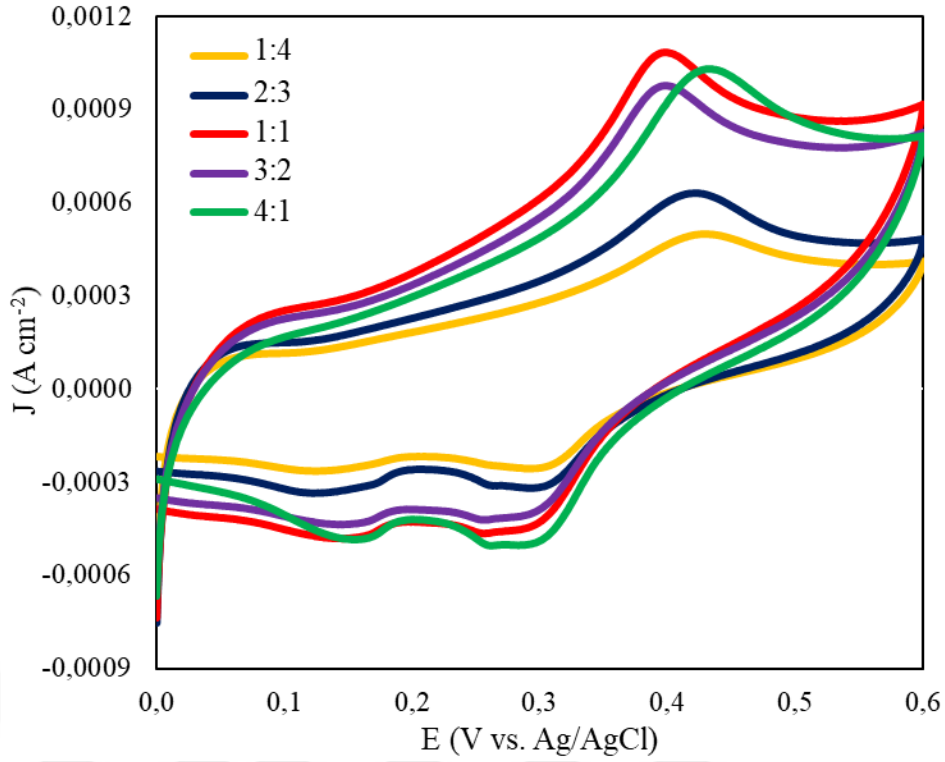


Şekil 61. Belirlenen optimizasyon parametrelerinde ve aynı şartlarda 10, 25, 50, 100 ve 250 mM NH_4Cl ile hazırlanmış karışımlardan elektrodepozit edilen FTO-ERGO/ Cr_2O_3 elektrotların 1,0 M KOH sulu çözeltisinde 50 mV s^{-1} tarama hızında alınan CV'leri.

En yüksek kapasitif etkiye sahip FTO-ERGO/ Cr_2O_3 elektrot, toplam CV alanı $4,388\text{E}-4$ olan, 50 mM NH_4Cl derişimi ile hazırlanan karışımdan elektrodepozit edilen numunedir. Bu kapsamda ERGO/ Cr_2O_3 nanokompozitinin optimize elektrokimyasal sentez şartları için (3) NH_4Cl derişimi 50 mM olarak belirlenmiştir.

CrCl_3 ve 0,1 mg/mL GO karışım oranı optimizasyonu

ERGO/ Cr_2O_3 nanokompozitinin elektrokimyasal sentezinde incelenen bir diğer optimizasyon parametresi ' CrCl_3 ve 0,1 mg/mL GO karışım oranı' için 25 mM CrCl_3 + 50 mM NH_4Cl çözeltisi ile 0,1 mg/mL GO (50 mM NH_4Cl 'de dispers edilmiş) dispersiyonu hacimce 1:4, 2:3, 1:1, 3:2 ve 4:1 oranlarında karıştırılmış ve diğer tüm şartlar sabit tutularak belirlenen optimizasyon parametrelerinde elektrodepozisyonlar yapılmıştır. Depozisyonlar sonrasında saf su ile yıkanıp O_2 ortamında kurutulan FTO kaplı cam elektrotlar 500°C 'de 1 saat tavllanmış ve CV'leri alınarak (Şekil 62) alanları belirlenmiştir.

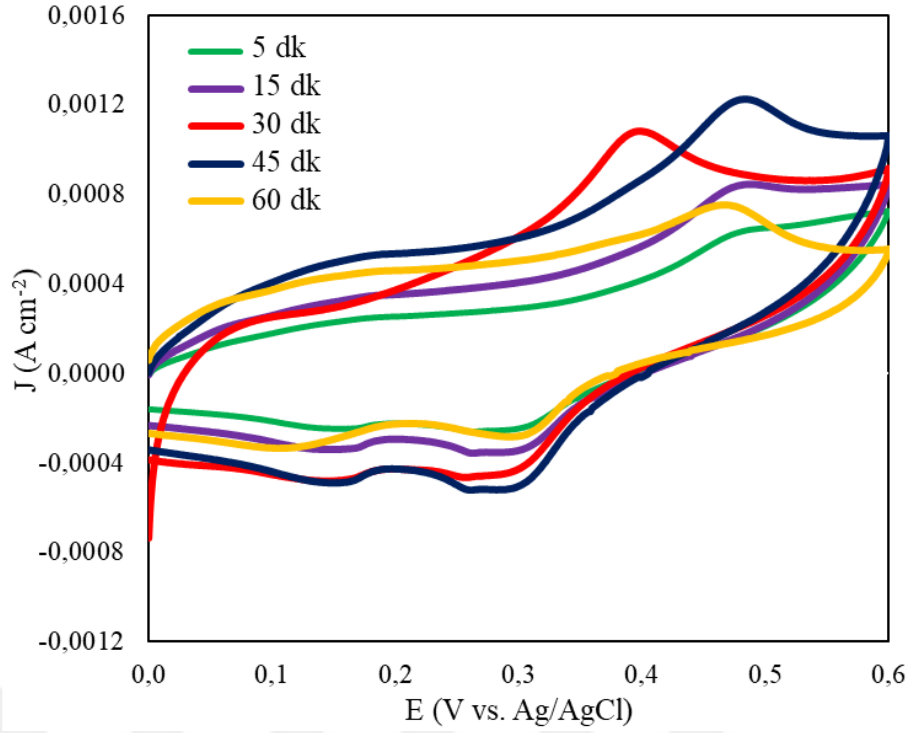


Şekil 62. Belirlenen optimizasyon parametrelerinde ve aynı şartlarda hacimce farklı oranlarda karıştırılan 25 mM CrCl_3 + 50 mM NH_4Cl çözeltisi ve 0,1 mg/mL GO (50 mM NH_4Cl 'de dispers edilmiş) dispersiyonu ile hazırlanmış karışımlardan elektrodpozit edilen FTO-ERGO/ Cr_2O_3 elektrotların 1,0 M KOH sulu çözeltisinde 50 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen CV'leri.

Kaydedilen CV'ler ışığında en yüksek kapasitif etkiye sahip FTO-ERGO/ Cr_2O_3 elektrodun, $4,388\text{E}-4$ 'lük toplam CV alanına sahip, 25 mM CrCl_3 + 50 mM NH_4Cl çözeltisi ile 0,1 mg/mL GO (50 mM NH_4Cl 'de dispers edilmiş) dispersiyonunun hacimce 1:1 oranında karıştırıldığı karışımdan elektrodpozit edilen numune olduğu belirlenmiştir. Bu kapsamda ERGO/ Cr_2O_3 nanokompozitinin elektrokimyasal sentez şartlarının optimizasyonunda (4) CrCl_3 ve 0,1 mg/mL GO karışım oranı hacimce 1:1 olarak belirlenmiştir.

Elektrodpozisyon süresi optimizasyonu

Elektrodpozisyon süresi optimizasyonu için 5, 15, 30, 45 ve 60 dk'lık sürelerde diğer tüm şartlar sabit tutularak belirlenen optimizasyon parametrelerinde elektrodpozisyonlar gerçekleştirilmiştir. Yapılan elektrodpozisyonlar sonrasında saf su ile yıkanıp O_2 ortamında kurutulan FTO kaplı cam elektrotlar 500°C 'de 1 saat boyunca tavlanmıştır. Tavlanan elektrotların Şekil 63'te verilen CV'lerinin toplam alanları hesaplanarak en yüksek kapasitif etkiye sahip numune belirlenmiştir.

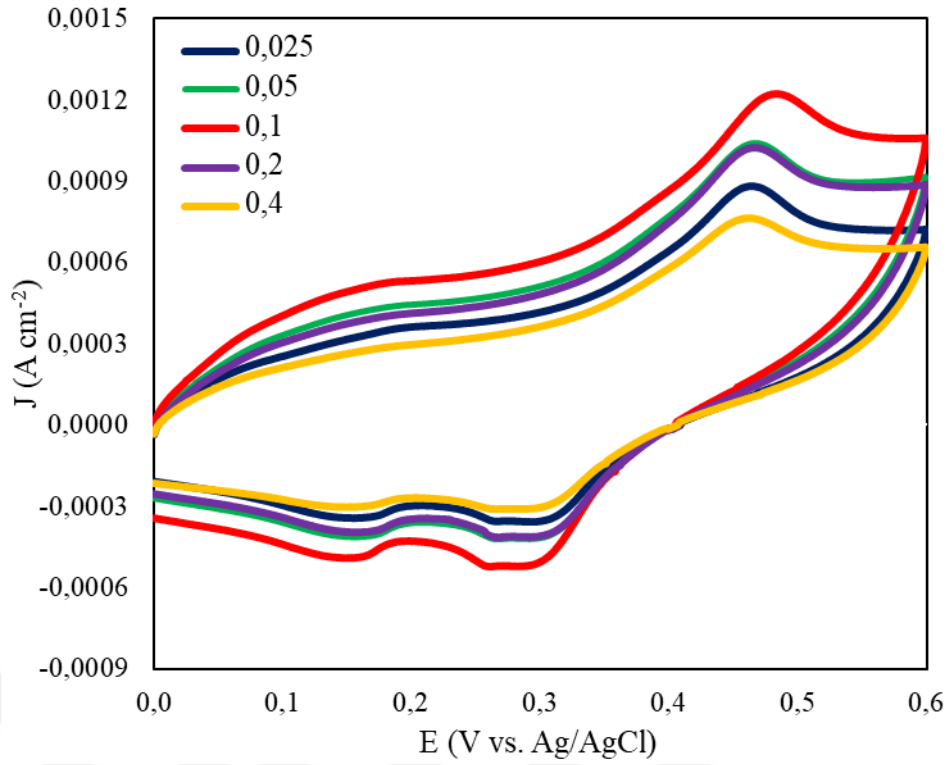


Şekil 63. Belirlenen optimizasyon parametrelerinde ve aynı şartlarda farklı sürelerde elektrodpozit edilen FTO-ERGO/Cr₂O₃ elektrotların 1,0 M KOH sulu çözeltisinde 50 mV s⁻¹ tarama hızında kaydedilen CV'leri.

45 dk süreyle elektrodpozit edilen numunenin toplam CV alanı 5,067E-4 olarak hesaplanmıştır ve diğer numunelere kıyasla sahip olduğu daha fazla CV alanı daha yüksek kapasitif etkiye işaret eder. Bu kapsamda ERGO/Cr₂O₃ nanokompozitinin elektrokimyasal sentez şartlarında optimum (5) elektrodpozisyon süresi 45 dk olarak belirlenmiştir.

GO mg/mL oranı optimizasyonu

GO mg/mL oranı optimizasyonu için elektrodpozisyonun yapıldığı karışıma 50 mM NH₄Cl sulu çözeltisinde dispers edilerek eklenen GO mg/mL oranı 0,025, 0,05, 0,1, 0,2 ve 0,4 olarak seçilmiş ve diğer tüm şartlar sabit tutularak belirlenen optimizasyon parametrelerinde elektrodpozisyonlar yapılmıştır. Depozisyonlar sonrasında saf su ile yıkanıp O₂ ortamında kurutulan FTO kaplı cam elektrotlar 500 °C'de 1 saat tavlanmış ve Şekil 64'te verilen CV'lerinin toplam alanları incelenmiştir.

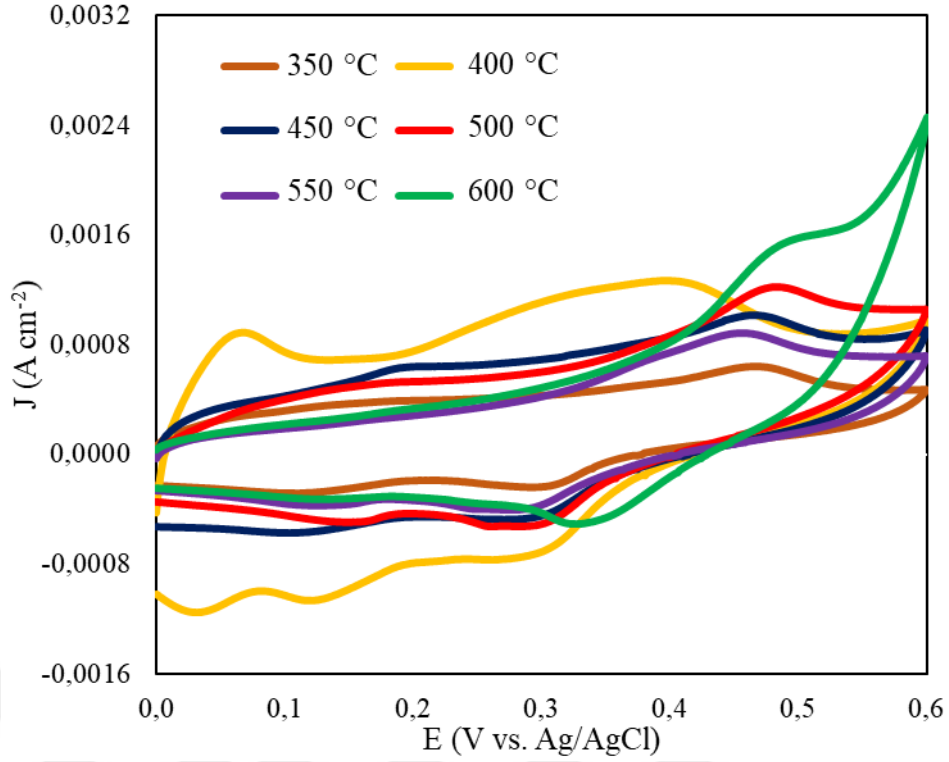


Şekil 64. Belirlenen optimizasyon parametrelerinde ve aynı şartlarda 50 mM NH_4Cl sulu çözeltisinde dispers edilen farklı mg/mL GO oranı ile hazırlanan karışımdan elektrodepozit edilen FTO-ERGO/ Cr_2O_3 elektrotların 1,0 M KOH sulu çözeltisinde 50 mV s^{-1} tarama hızında alınan CV'leri.

En yüksek kapasitif etkiye sahip FTO-ERGO/ Cr_2O_3 elektrot, $5,067\text{E}-4$ 'lük CV alanına sahip, 0,1 mg/mL GO dispersiyonu ile hazırlanan karışımdan elektrodepozit edilen numunedir. Bu kapsamda ERGO/ Cr_2O_3 nanokompozitinin elektrokimyasal sentez şartlarının optimizasyonunda (6) GO mg/mL oranı 0,1 olarak belirlenmiştir. İlgili çalışma sonrasında belirlenen elektrokimyasal depozisyon değişkenlerinin tümü optimize edilmiş ve elektrokimyasal sentez sonucunda nanokompozit yapısında bulunabilecek metal hidroksit bileşenlerinin ve H_2O^* 'nın yapıdan uzaklaşması için gerekli olan tavlama süreci optimizasyonuna geçilmiştir.

Tavlama sıcaklığı optimizasyonu

Tavlama sıcaklığı optimizasyonu kapsamında belirlenen optimizasyon parametrelerinde elektrodepozisyonlar yapılarak elektrotlar 350, 400, 450, 500, 550 ve 600 $^{\circ}\text{C}$ 'de 1 saat süreyle tavlannmıştır. Yapılan tavlama işlemi sonrasında aynı şartlarda CV'leri alınan elektrotların (Şekil 65) toplam CV alanları karşılaştırılmıştır.

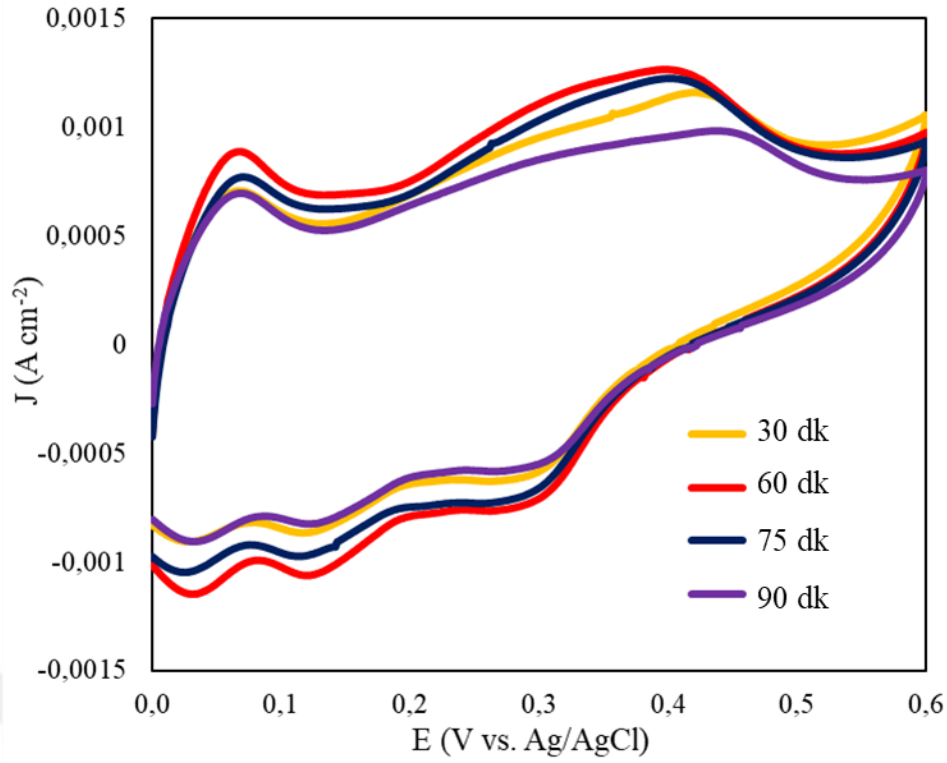


Şekil 65. Belirlenen optimizasyon parametrelerinde depozit edilerek farklı tavlama sıcaklıklarında tavlanan FTO-ERGO/Cr₂O₃ elektrotların 1,0 M KOH sulu çözeltisinde 50 mV s⁻¹ tarama hızında kaydedilen CV'leri.

Kaydedilen CV'ler ışığında en yüksek kapasitif etkiye sahip FTO-ERGO/Cr₂O₃ elektrot, 8,073E-4'lik toplam CV alanına sahip, belirlenen optimizasyon parametrelerinde elektrodepozit edilip 400 °C'de tavlanan numunedir. Bu kapsamda ERGO/Cr₂O₃ nanokompozitinin elektrokimyasal sentez şartlarının optimizasyonunda (7) optimum tavlama sıcaklığı 400 °C olarak belirlenmiştir.

Tavlama süresi optimizasyonu

Tavlama süresi optimizasyonu için belirlenen optimizasyon parametrelerinde elektrodepozisyonlar yapılarak elektrotlar 400 °C'de 30, 60, 75 ve 90 dakika süreyle tavlannmıştır. Tavlama işlemi sonrasında CV'leri kaydedilen elektrotların (Şekil 66) toplam CV alanları hesaplanmıştır.



Şekil 66. Belirlenen optimizasyon parametrelerinde depozit edilerek farklı tavlama sürelerinde tavlanan FTO-ERGO/Cr₂O₃ elektrotların 1,0 M KOH sulu çözeltisinde 50 mV s⁻¹ tarama hızında elde edilen CV'leri.

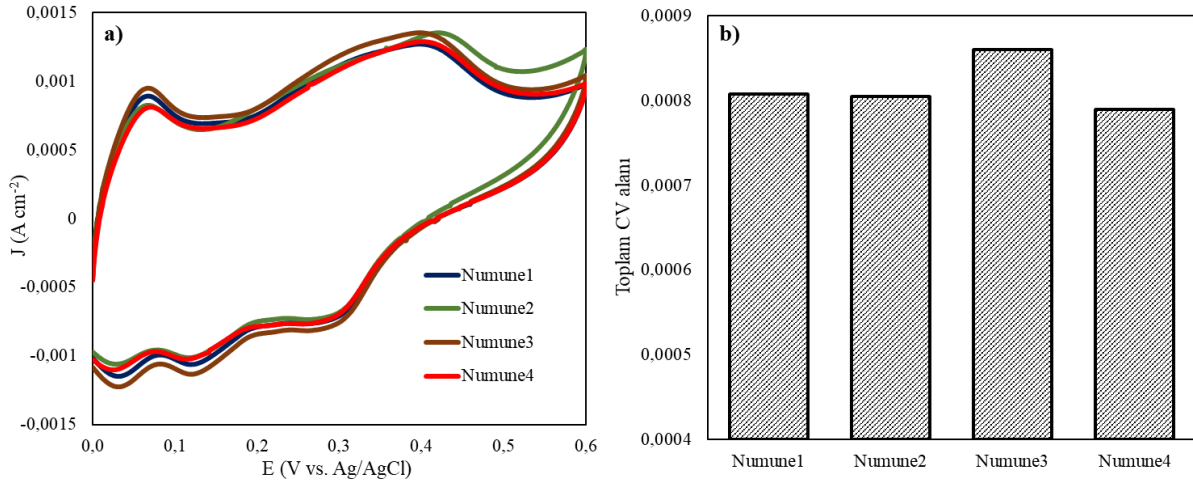
En yüksek kapasitif etkiye sahip FTO-ERGO/Cr₂O₃ elektrot, 8,073E-4'lik toplam CV alanına sahip, 400 °C'de 1 saat tavlanan numunedir. Bu kapsamda ERGO/Cr₂O₃ nanokompozitinin elektrokimyasal sentez şartlarında optimum (8) tavlama süresi 1 saat olarak belirlenmiştir.

Bu tez çalışmasında ERGO/Cr₂O₃ nanokompozitinin elektrokimyasal sentezine yönelik çalışmalar sonucunda optimum sentez şartları; 5,0 mL 25 mM CrCl₃ + 50 mM NH₄Cl sulu çözeltisi ile 5,0 mL 0,1 mg/mL GO (50 mM NH₄Cl sulu çözeltisinde dispers edilmiş) dispersiyonu karışımının 1000 rpm hızında karıştırılırken ve karışımdan sabit akışta O₂ gazı geçirilirken -1,45 V'ta (vs. Ag/AgCl) 45 dk süreyle FTO kaplı cam elektrot kullanılarak yapılan depozisyonudur. Ara formda nanokompozit yapısında bulunabilecek metal hidroksit bileşenlerinin ve *H₂O'nun yapıdan uzaklaşması için gerekli olan tavlama sürecinde ise optimum tavlama şartları; 400 °C tavlama sıcaklığı ve 1 saat tavlama süresi olarak belirlenmiştir.

ERGO/Cr₂O₃ nanokompozitinin elektrokimyasal sentezle yeniden üretilebilirliği

ERGO/Cr₂O₃ nanokompozitinin elektrokimyasal sentezle yeniden üretilebilirliği için, belirlenen optimum sentez şartları kullanılarak üretilen 4 adet FTO-ERGO/Cr₂O₃ elektrodunun aynı şartlarda (0,0 ile 0,6 V (vs. Ag/AgCl) potansiyel aralığında, 50 mV s⁻¹ tarama hızında ve

1,0 M KOH sulu çözeltisinde) CV'leri alınmış (Şekil 67a) ve hesaplanan toplam CV alanları (Şekil 67b) karşılaştırılmıştır.



Şekil 67. Optimum sentez şartları kullanılarak üretilen 4 adet FTO-ERGO/Cr₂O₃ elektrodunun 1,0 M KOH sulu çözeltisinde 50 mV s⁻¹ tarama hızında kaydedilen (a) CV'leri ve (b) toplam CV alanları.

Optimum sentez şartlarında üretilen 4 elektrodun hesaplanan toplam CV alanları incelendiğinde, optimizasyon çalışmalarında en yüksek kapasitif etkiye sahip FTO-ERGO/Cr₂O₃ elektrodun 8,073E-4'lik toplam CV alanından ortalama %3,06'lık sapma olduğu görülmüştür. Yani ERGO/Cr₂O₃ nanokompozitinin elektrokimyasal sentezle yeniden üretilebilirliğinin, yapılan çalışmalar kapsamında %96,94 olarak belirlenmiştir.

ERGO/Cr₂O₃ nanokompozitinin karakterizasyonu

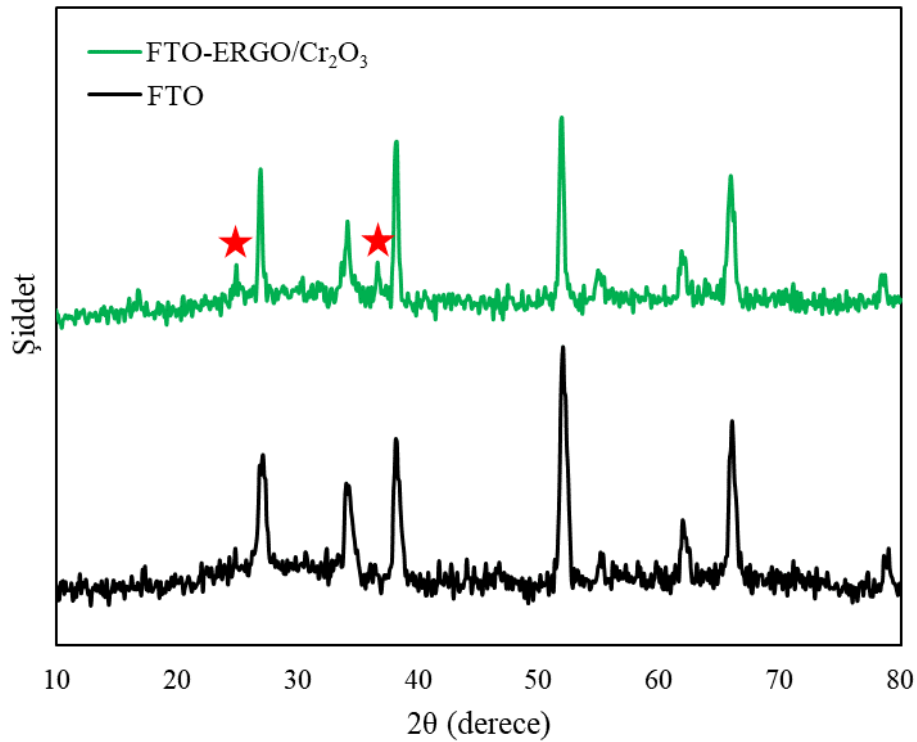
Elektrokimyasal sentez şartları optimize edilen ERGO/Cr₂O₃ nanokompoziti çeşitli spektroskopik teknikler kullanılarak yapısal ve morfolojik olarak karakterize edilmiştir. ERGO/Cr₂O₃ nanokompozitinin yapısal karakterizasyonunda; kristal yapısının aydınlatılması için XRD, yüzey kompozisyonu ve bileşiminde bulunan elementlerinin kimyasal durumları için XPS ve elementel kompozisyonunun belirlenmesi için EDS kullanılmıştır. ERGO/Cr₂O₃ nanokompozitinin morfolojik karakterizasyonunda ise SEM ve TEM teknikleri kullanılmıştır. Yapısal ve morfolojik karakterizasyon için yapılan analizler başlıklar halinde sunulmuştur.

ERGO/Cr₂O₃ nanokompozitinin yapısal karakterizasyonu

XRD analizleri

ERGO/Cr₂O₃ nanokompozitinin yapısal analizinde kristal yapısının aydınlatılması için alınan, FTO-ERGO/Cr₂O₃ ve FTO'nin XRD spektrumları Şekil 68'de verilmiştir. Spektrum FTO pikleri dışında Cr₂O₃'in (012) ve (110) düzlemlerine ait işaretlenen 2θ=24,8° ve 36,8° piklerini ihtiva etmektedir. Bu kırınım pikleri JCPDS-38-1479 kart numarası ve litaretürde

raporlanmış Cr_2O_3 kristal yapısıyla uyumludur (Sone *et al.* 2016; Afzal *et al.* 2016; Gibot 2020). XRD spektrumunda GO yapısına karşılık gelen $2\theta=12,3^\circ$ civarında herhangi bir kırınım pikine rastlanmaması GO'nin başarıyla indirgendiğini destekler. Difraktogramda ERGO yapısına karşılık gelen $2\theta=24,5^\circ$ kırınım pikine rastlanmaması ise ERGO tabakalarının metal oksit partikülleriyle kompozitlenmesi nedeniyle istiflenme düzeninin bozulmasına bağlanabilir (Pan *et al.* 2012). FTO-ERGO/ Cr_2O_3 elektrodunun XRD spektrumu, ERGO/ Cr_2O_3 nanokompozitinin elektrokimyasal sentez yöntemi ile FTO kaplı cam elektrot yüzeyinde başarılı bir şekilde kristal yapıda büyütülebildiğini desteklemektedir.

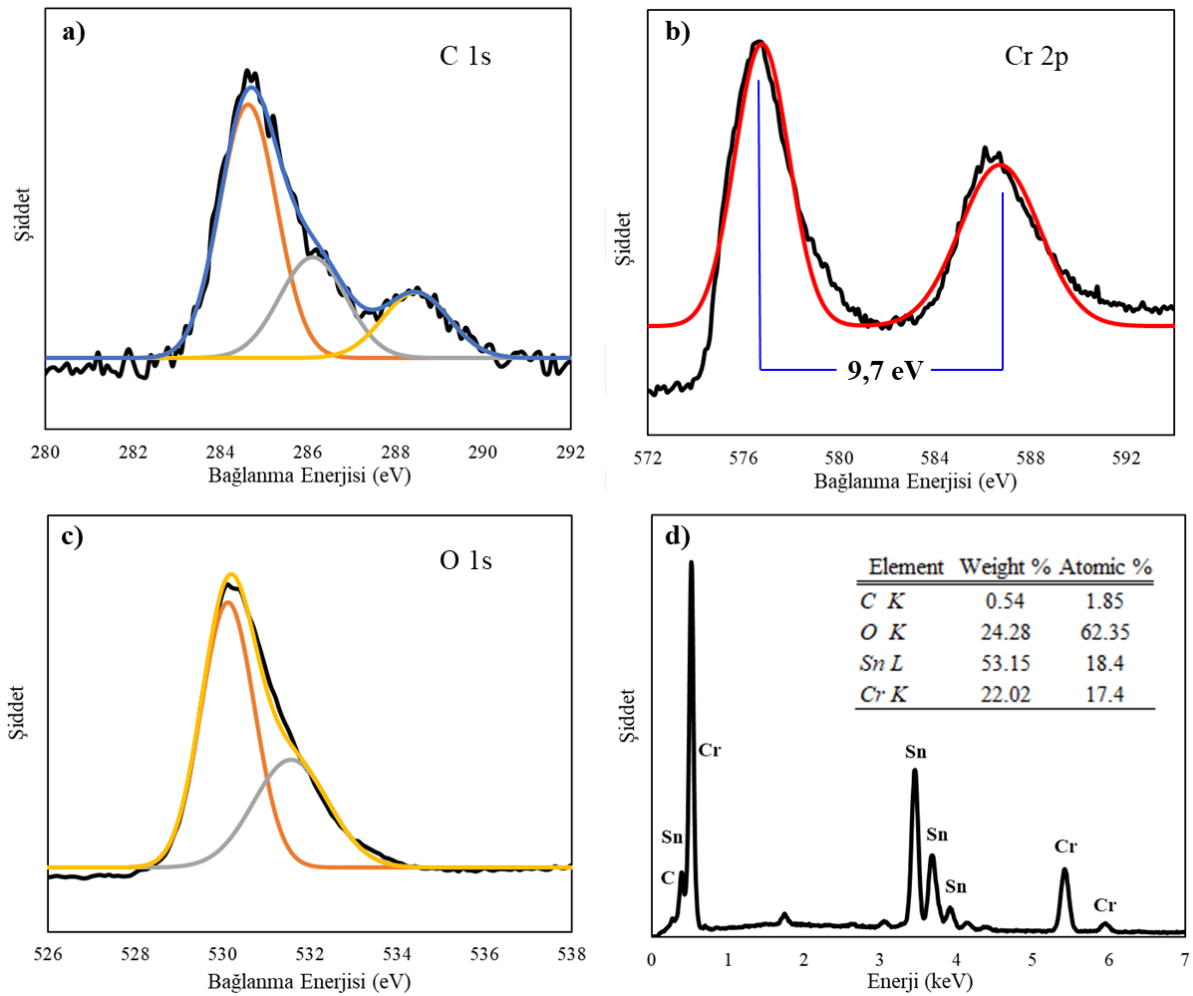


Şekil 68. FTO-ERGO/ Cr_2O_3 ve FTO'nin XRD spektrumları.

XPS analizleri

ERGO/ Cr_2O_3 nanokompozitinin yüzey kompozisyonu ve bileşiminde bulunan elementlerinin kimyasal durumları XPS ölçümleriyle analiz edilmiştir. GO'nin indirgenmesinin tespit edilmesi amacıyla C 1s ve metal oksit yapısındaki Cr elementinin oksidasyon derecesinin belirlenmesi için alınan Cr 2p ile O 1s spektrumları Şekil 69a-c'de verilmiştir. OriginPro 9.0 programı kullanılarak gauss fonksiyonuna göre dekonvolüsyon edilen C 1s çekirdek spektrumunda (Şekil 69a) tepe noktası 284,8 eV'ta gözlemlenen pik ERGO yapısındaki C-C, bu pik sonrasında 286,4 eV ve 288,6 eV'ta gözlemlenen iki tepe ise sırasıyla C-O ve C=O bağlarına atfedilir (Rumble *et al.* 1992). Şekil 69b'deki Cr 2p çekirdek spektrumunda 576,8 eV ve 586,5 eV'ta tespit edilen fotoelektronlar, Cr_2O_3 'ün sırasıyla Cr 2p_{3/2} ve Cr 2p_{1/2} değerlik durumları ile ilişkilendirilir. Ayrıca bu iki değerlik durumu arasındaki 9,7 eV'luk bağlanma

enerjisi ayrımı krom oksit bileşiğinin Cr_2O_3 fazına işaret eder (Korkmaz *et al.* 2021). ERGO/ Cr_2O_3 nanokompozitinin O 1s bölgesi için gauss fonksiyonuna göre dekonvolüsyon edilen çekirdek XPS spektrumunda (Şekil 69c) ise oksijen elementinin metal oksit formunda bulunmasına karşılık gelen 530,0 eV değerinde pik mevcuttur. 531,8 eV'ta oluşan pik ise C-O bağlarının varlığına atfedilir. Spektrumda 533,0 eV'da adsorplanmış hidroksiller ve yüzey kusurlarına atfedilen pik oluşumuna ise rastlanmamıştır. Yapılan XPS analizlerinde literatürle uyumlu değerler kapsamında, elektrokimyasal sentez yöntemi kullanılarak FTO kaplı cam elektrot yüzeyinde ERGO/ Cr_2O_3 nanokompozitinin büyütülebileceği desteklenmiştir.



Şekil 69. FTO-ERGO/ Cr_2O_3 elektrotlarının (a) C 1s, (b) Cr 2p, (c) O 1s XPS çekirdek ve (d) EDS spektrumları.

EDS analizleri

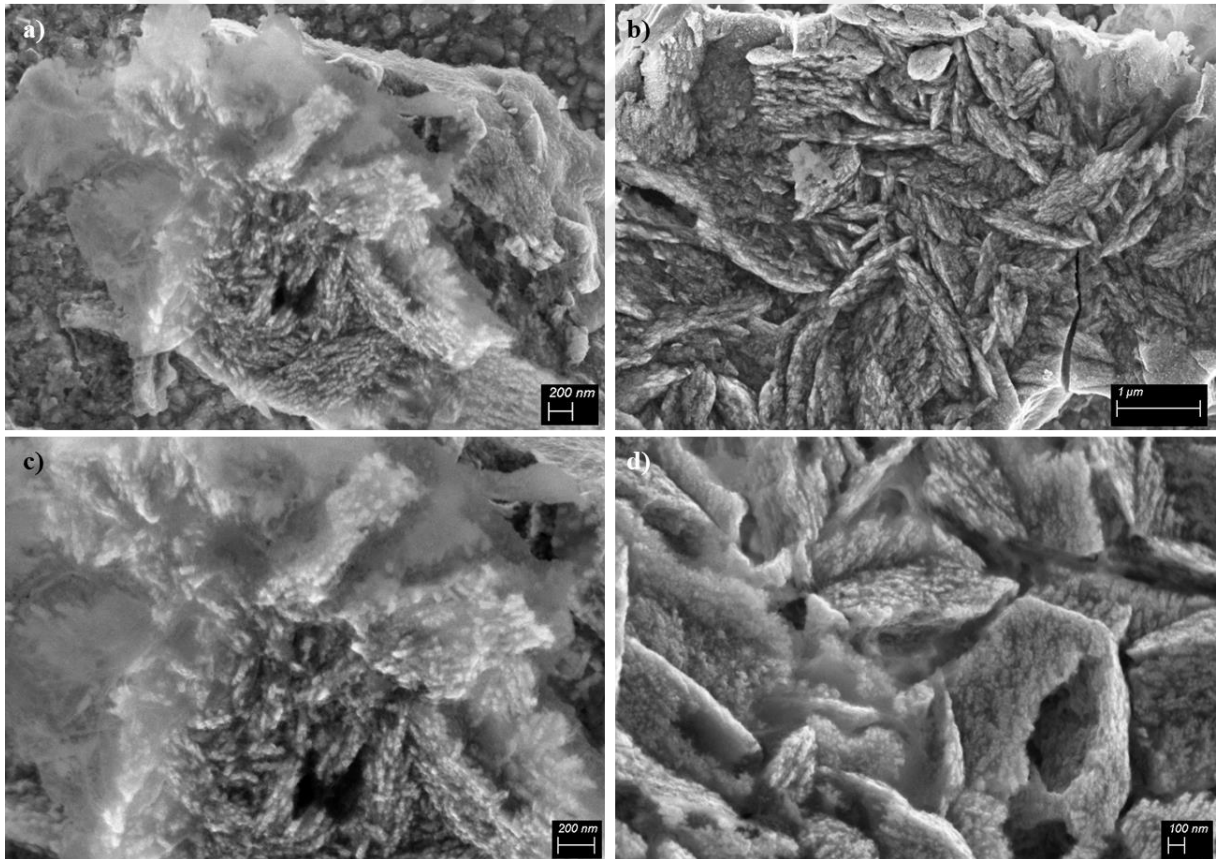
Elektrokimyasal yöntemle sentezlenen ERGO/ Cr_2O_3 nanokompozitinin elementel bileşimi FE-SEM cihazına entegre çalışan EDS ölçümleriyle aydınlatılmıştır. Şekil 69d'de verilen EDS spektrumunda, FTO kaynaklı kalay (Sn) piklerinin yanı sıra, ERGO/ Cr_2O_3 yapısını oluşturan C, Cr ve O pikleri de tespit edilmiştir. Tespit edilen bu pikler FTO-ERGO/ Cr_2O_3

elektrotlarının elementel bileşimini oluşturan C, Cr ve O elementlerinin varlığını açık bir şekilde ortaya koymaktadır.

ERGO/Cr₂O₃ nanokompozitinin morfolojik karakterizasyonu

SEM analizleri

Elektrokimyasal sentez şartları optimize edilen ERGO/Cr₂O₃ nanokompozitinin SEM ile analiz edilen yüzey morfolojisinde RGO'nin karakteristik çarşaf şeklindeki kıvrımlı tabakalarının Cr₂O₃ nanoyapılarıyla iyi bir şekilde kompozit oluşturduğu gözlemlenmiştir (Şekil 70a-b). Şekil 70c-d'de verilen daha yüksek büyütme oranına sahip SEM görüntülerinde ise Cr₂O₃ yapılarının oldukça porozif yüzey alanına sahip olduğu ve belirli alanlarda yığın halinde birikmedikleri görülebilmektedir. ERGO/Cr₂O₃ nanokompozitinin sahip olduğu belirlenen bu porozif yüzey alanı süperkapasitör uygulamalarında yüksek kapasitif etki için oldukça önemlidir.

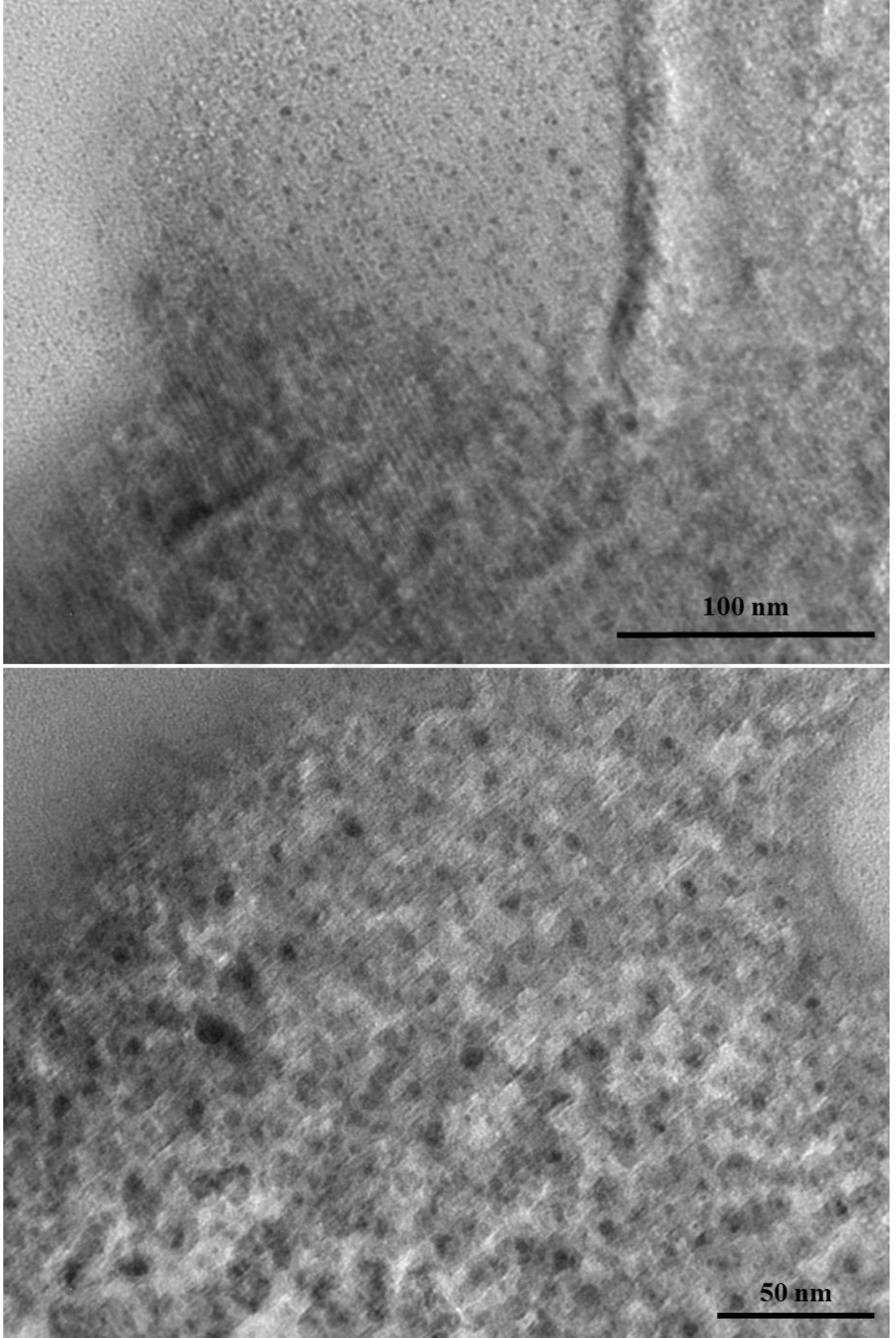


Şekil 70. (a-d) FTO-ERGO/Cr₂O₃ elektrotlarının farklı büyütme oranlarında kaydedilen SEM görüntüleri.

TEM analizleri

ERGO/Cr₂O₃ nanokompozitinin TEM ile yapılan yüzey morfolojisi analizlerine ait farklı büyütme oranlarında kaydedilen görüntüler Şekil 71'de verilmiştir. Bu görüntüler

kompozitin nanoyapısal formda ve iyonlarla etkileşiminde yüksek hız ve adsorpsiyona atfedilebilecek porozif yüzey alanına sahip olduğunu destekler.



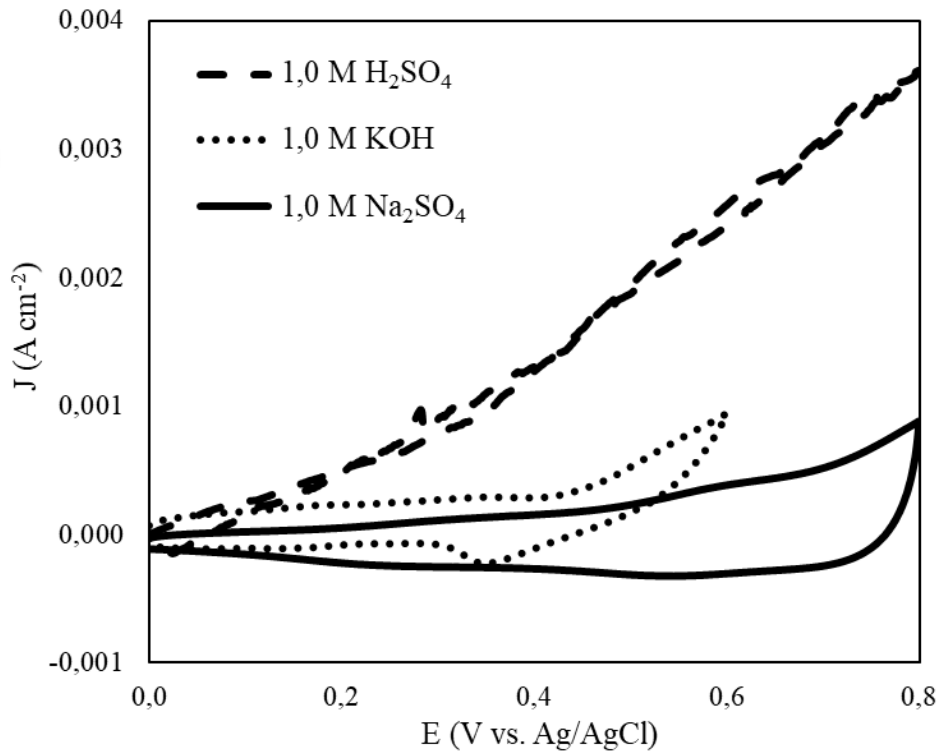
Şekil 71. FTO-ERGO/Cr₂O₃ elektrotlarının farklı büyütme oranlarında alınan TEM görüntüleri.

ERGO/Cr₂O₃ nanokompozitinin kapasitif özelliklerinin belirlenmesi

ERGO/Cr₂O₃ nanokompozitinin kapasitif özelliklerinin belirlenmesi için yapılan elektrokimyasal karakterizasyon çalışmalarında EIS, CV ve GCD teknikleri kullanılmıştır. Elektrot alanı kumpas cetveli, elektroaktif malzemenin kütlesi ise hassas terazi kullanılarak belirlenmiştir. Elektrokimyasal sentez şartları optimize edilen ERGO/Cr₂O₃ nanokompozitinin kapasitif özelliklerinin belirlenmesi için yapılan çalışmada üretilen ve karakterize edilen FTO-ERGO/Cr₂O₃ elektrodunun kapasitif özellikleri farklı çözelti şartlarında ve derişiminde detaylı bir şekilde incelenerek, en yüksek spesifik kapasitans elde edilebilecek şartlar belirlenmiştir.

CV analizleri

Öncelikle FTO-ERGO/Cr₂O₃ elektrodunun bazik, nötral ve asidik ortamdaki kapasitif davranışını incelemek için eşit derişime sahip (1,0 M) KOH, Na₂SO₄ ve H₂SO₄ sulu çözeltilerinde uygun potansiyel aralıklarında 50 mV s⁻¹ tarama hızında CV çalışmaları yapılmıştır.

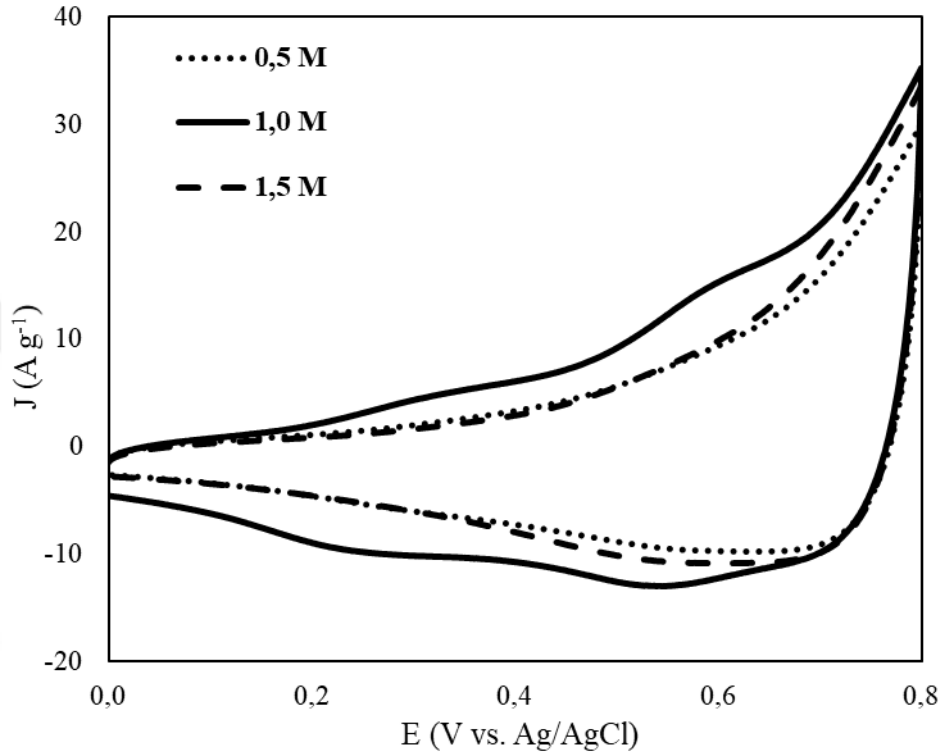


Şekil 72. FTO-ERGO/Cr₂O₃ elektrodunun 1,0 M KOH, Na₂SO₄ ve H₂SO₄ sulu çözeltilerinde farklı potansiyel aralıklarında 50 mV s⁻¹ tarama hızında kaydedilen CV'leri.

Şekil 72'de verilen CV'ler ışığında nötral Na₂SO₄ ortamının daha geniş potansiyel aralığında çalışmaya imkan vererek, FTO-ERGO/Cr₂O₃ elektrodunun bazik ve asidik ortamlara göre daha yüksek spesifik kapasitansa sahip olmasını sağladığı belirlenmiştir. Bu kapsamda

ERGO/Cr₂O₃ nanokompozitinin kapasitif özelliklerinin belirlenmesi için yapılan elektrokimyasal karakterizasyon çalışmalarına nötral Na₂SO₄ sulu ortamında devam edilmiştir.

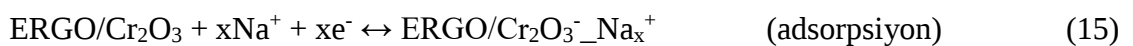
Farklı Na₂SO₄ sulu çözelti derişimlerinin ERGO/Cr₂O₃ nanokompozitinin kapasitif davranışına etkisinin incelenmesi için 0,5, 1,0 ve 1,5 M'lık Na₂SO₄ sulu çözeltileri hazırlanmıştır. FTO-ERGO/Cr₂O₃ elektrotları ile bu çözeltilerde 50 mV s⁻¹ tarama hızında alınan CV'ler Şekil 73'te gösterilmiştir.

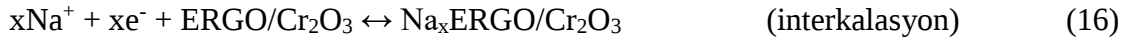


Şekil 73. FTO-ERGO/Cr₂O₃ elektrodunun 0,5, 1,0 ve 1,5 M'lık Na₂SO₄ sulu çözeltilerinde 50 mV s⁻¹ tarama hızında kaydedilen CV'leri.

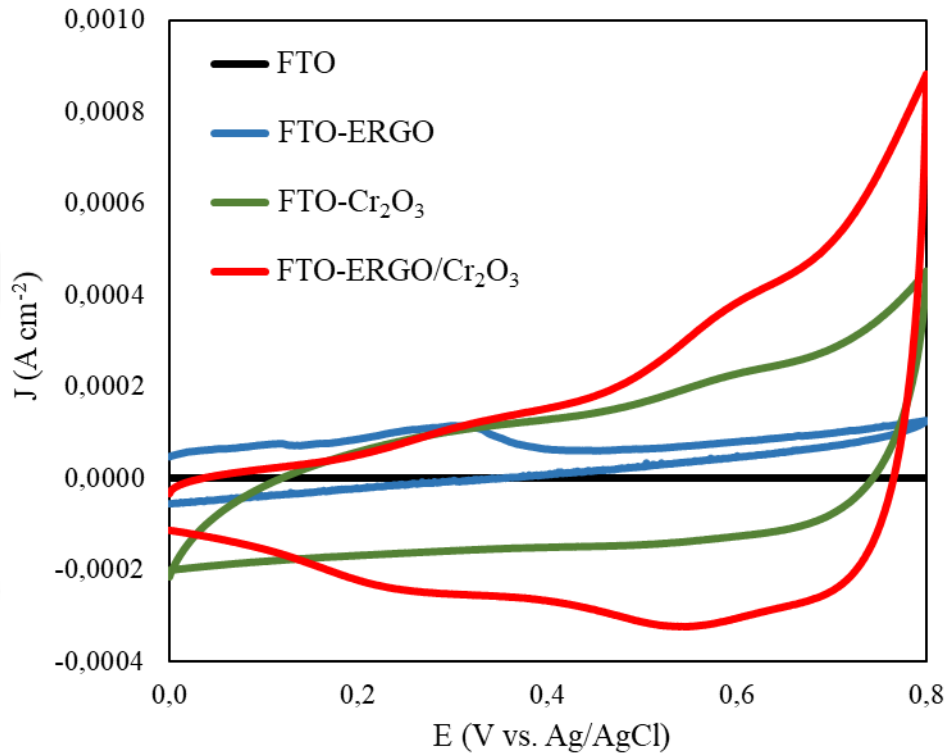
Farklı derişimlerde yapılan çalışmalarda toplam CV alanı göz önünde bulundurulduğunda, FTO-ERGO/Cr₂O₃ elektrodu için en yüksek kapasitif etki 1,0 M'lık Na₂SO₄ sulu çözeltisinde gözlemlenmiştir. Ag/AgCl elektroduna karşın artan potansiyelin elektrodun oksijen indirgeme reaksiyonunu (ORR) katalizlemesine neden olacak olması dolayısıyla çalışma potansiyel aralığı 0,0 ile 0,8 V (vs. Ag/AgCl) olarak belirlenmiştir.

FTO-ERGO/Cr₂O₃ elektrodunun 1,0 M Na₂SO₄ sulu çözeltisinde kaydedilen CV'si belirgin redoks piklerine sahip değildir. Bu kapsamda, literatür ışığında ERGO/Cr₂O₃ nanokompozitinin sergilediği pseudo-kapasitif davranış, adsorplanan Na⁺ iyonlarının nanokompozit matrisine interkalasyonu ve deinterkalasyonuna bağlanılabilir (Sharma *et al.* 2021). Na⁺ iyonlarının ERGO/Cr₂O₃ nanokompozitine adsorpsiyonu ve interkalasyonu aşağıdaki denklemlerde ifade edilir:





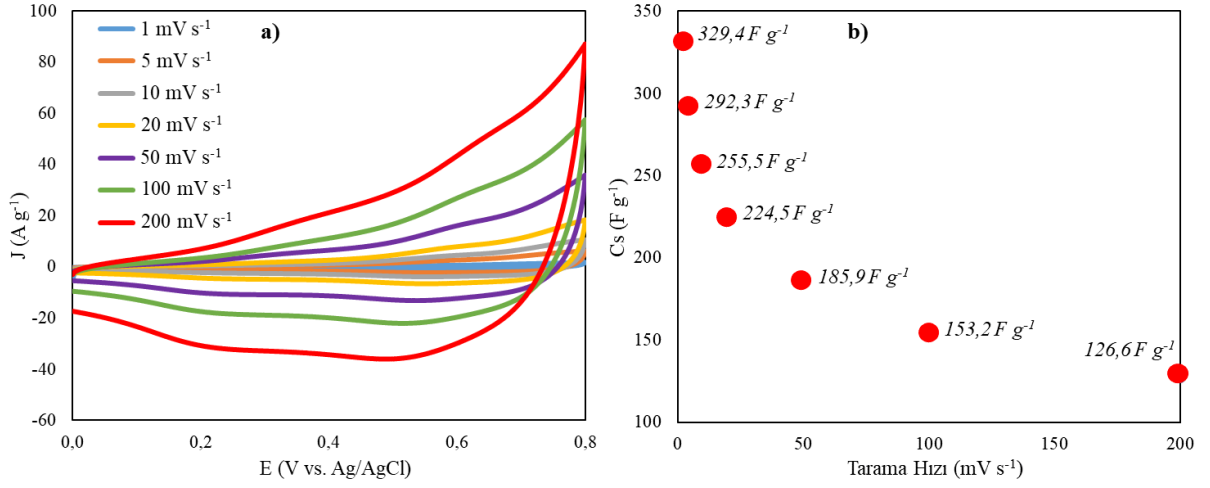
FTO-ERGO/Cr₂O₃ elektrodunun bileşenlerine oranla gösterdiği kapasitif davranışın incelenmesi için ayrı ayrı sentezlenen FTO-ERGO ve FTO-Cr₂O₃ elektrotlarının belirlenen potansiyel aralığında (0,0 ile 0,8 V (vs. Ag/AgCl)), 50 mV s⁻¹ tarama hızında, 1,0 M Na₂SO₄ sulu çözeltisinde CV'leri alınmıştır. Bu CV'ler herhangi bir malzeme ile yüzeyi modifiye edilmemiş, temiz FTO elektrodunun ve optimize sentez şartları kullanılarak üretilmiş FTO-ERGO/Cr₂O₃ elektrodunun aynı şartlarda alınan CV'leri ile karşılaştırılmıştır (Şekil 74).



Şekil 74. FTO, FTO-ERGO, FTO-Cr₂O₃ ve FTO-ERGO/Cr₂O₃ elektrotlarının 1,0 M Na₂SO₄ sulu çözeltisinde 50 mV s⁻¹ tarama hızında kaydedilen CV'leri.

Kaydedilen CV'ler kapsamında toplam CV alanları karşılaştırıldığında ERGO/Cr₂O₃ nanokompozitinin bileşenlerine oranla daha iyi bir kapasitif etkiye sahip olduğu görülmüştür. Bu durum ERGO ve Cr₂O₃ arasındaki güçlü sinerjik etkiye ve ERGO'nin sahip olduğu tabakalı, geniş sipesifik yüzey alanı ile enerji depolama süreçleri için sağladığı genişletilmiş elektrot/elektrolit arayüzeylerine atfedilebilir (Zhou *et al.* 2022).

Bileşenlerine oranla daha iyi kapasitif etkiye sahip olduğu belirlenen ERGO/Cr₂O₃ nanokompozitinin Cs değerinin hesaplanması için üretilen FTO-ERGO/Cr₂O₃ elektrodun 1,0 M Na₂SO₄ sulu çözeltisinde 0,0 ile 0,8 V (vs. Ag/AgCl) potansiyel penceresinde 1,0, 5,0, 10, 20, 50, 100 ve 200 mV s⁻¹ tarama hızlarında kaydedilen CV'leri Şekil 75a'da verilmiştir. Kaydedilen CV'ler kapsamında her tarama hızı için hesaplanan Cs değerleri ise Şekil 75b'de gösterilmiştir.

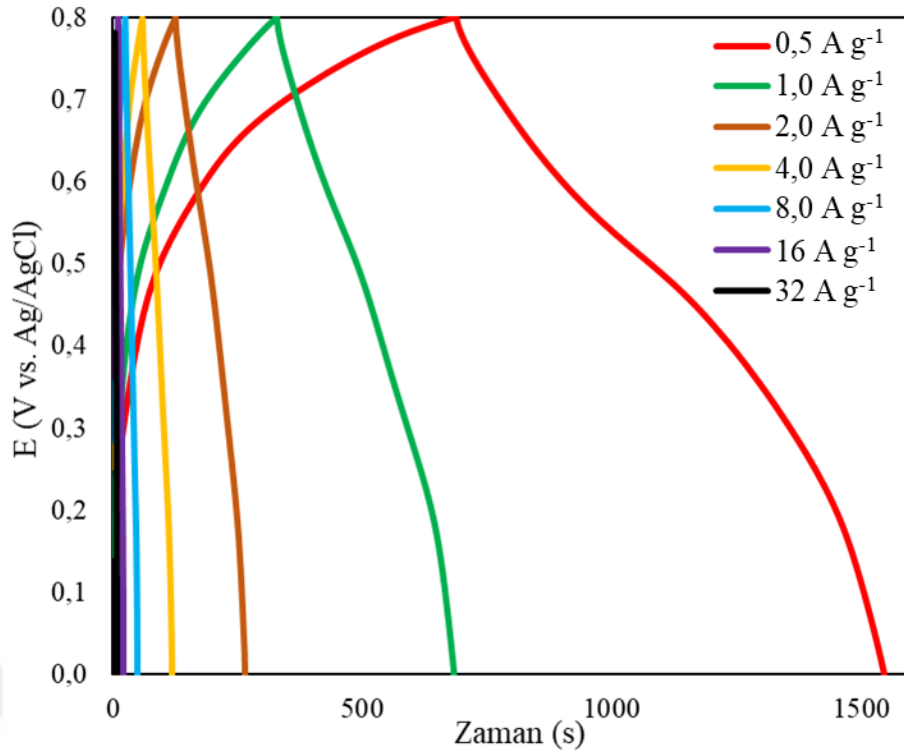


Şekil 75. FTO-ERGO/Cr₂O₃ elektrodunun 1,0 M Na₂SO₄ sulu çözeltisinde farklı tarama hızlarında (a) kaydedilen CV'leri ve (b) hesaplanan Cs değerleri.

Farklı tarama hızlarında yapılan CV çalışmaları ışığında FTO-ERGO/Cr₂O₃ elektrodunun 1 mV s⁻¹ tarama hızı için 329,4 F g⁻¹'lık iyi bir Cs değerine sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca artan tarama hızlarıyla birlikte literatüre benzer şekilde FTO-ERGO/Cr₂O₃ elektrodunun Cs değerinin azaldığı görülmüştür. Bu durum artan tarama hızlarıyla birlikte iyonların aktif materyal yüzeyine difüze edebilecek yeterli zamanı bulamamasıyla açıklanabilir (Çepni and Özer 2022).

GCD analizleri

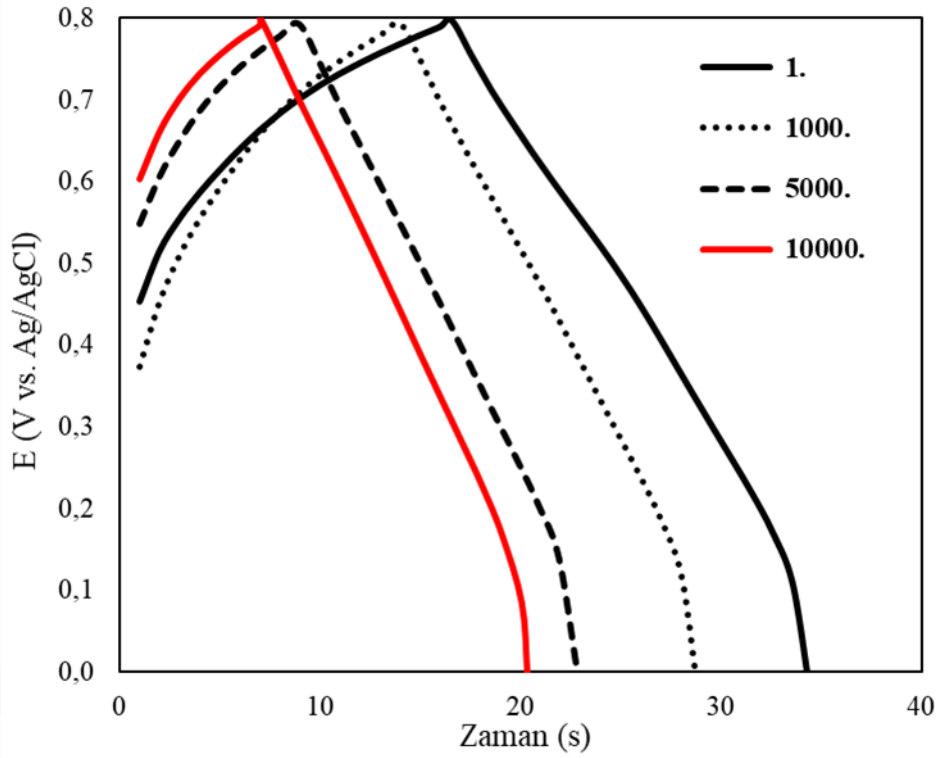
FTO-ERGO/Cr₂O₃ elektrodunun GCD tekniği kullanılarak 1,0 M Na₂SO₄ sulu çözeltisinde 0,0 ile 0,8 V (vs. Ag/AgCl) potansiyel penceresinde farklı akım yoğunluklarında elde edilen şarj/deşarj eğrileri Şekil 76'da verilmiştir. Bu eğriler ışığında her akım yoğunluğu için hesaplanan Cs değerleri; 0,5, 1,0, 2,0, 4,0, 8,0, 16 ve 32 A g⁻¹ akım yoğunluğu için sırasıyla 535,4, 442,7, 347,2, 293,8, 246,7, 201,4 ve 156,5 F g⁻¹'dır.



Şekil 76. FTO-ERGO/Cr₂O₃ elektrodunun GCD tekniği kullanılarak 1,0 M Na₂SO₄ sulu çözeltisinde 0,0 ile 0,8 V (vs. Ag/AgCl) potansiyel penceresinde farklı akım yoğunluklarında elde edilen şarj/deşarj eğrileri.

FTO-ERGO/Cr₂O₃ elektrodunun GCD analizlerinde elde edilen doğrusal olmayan şarj/deşarj eğrileri, Cr₂O₃'in pseudo-kapasitif davranışına işaret eder ve yapılan CV analizleriyle uyumludur. Ayrıca artan akım yoğunluklarıyla birlikte Cs değerindeki azalma elektrokimyasal difüzyona dayalı enerji depolama mekanizmaları için tipik bir davranış olup, bu husus literatürde sıklıkla bildirilmiştir (Wang *et al.* 2015; Xu *et al.* 2019).

Kapasitif özelliği bulunan malzemeler için aydınlatılması gereken en önemli özelliklerden birisi de şarj/deşarj çevrim ömürleridir. FTO-ERGO/Cr₂O₃ elektrodunun şarj/deşarj çevrim ömrü, GCD tekniği kullanılarak 1,0 M Na₂SO₄ sulu çözeltisinde 0,0 ile 0,8 V (vs. Ag/AgCl) potansiyel aralığında 10 A g⁻¹ akım yoğunluğunda gerçekleştirilen ardışık 10000 şarj/deşarj döngüsüyle araştırılmıştır. Şekil 77'de FTO-ERGO/Cr₂O₃ elektrodunun 1., 1000., 5000. ve 10000. şarj/deşarj döngüsü sonrası kaydedilen GCD eğrileri verilmiştir.

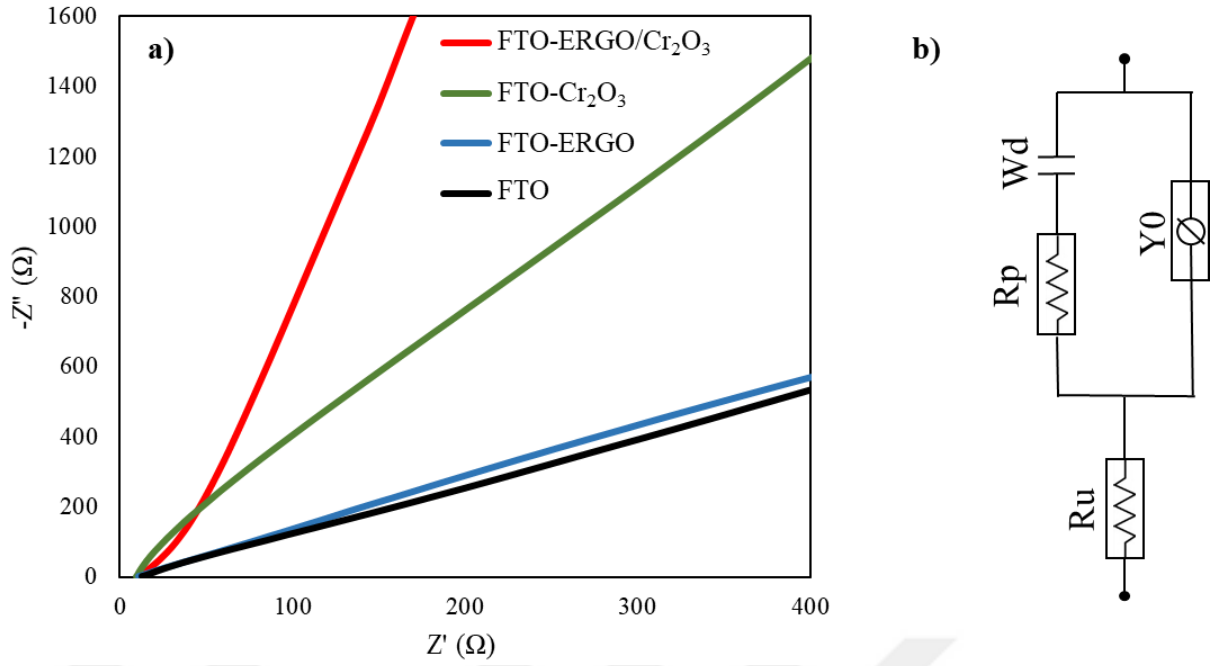


Şekil 77. FTO-ERGO/Cr₂O₃ elektrodunun 1,0 M Na₂SO₄ sulu çözeltisinde 0,0 ile 0,8 V (vs. Ag/AgCl) potansiyel aralığında 10 A g⁻¹ akım yoğunluğunda 1., 1000., 5000. ve 10000. şarj/deşarj döngüsü sonrası elde edilen GCD eğrileri.

Kaydedilen GCD eğrileri kullanılarak hesaplanan Cs değerleri incelendiğinde, FTO-ERGO/Cr₂O₃ elektrodun spesifik kapasitansını 1000 şarj/deşarj döngüsü sonrasında %82,9, 5000 şarj/deşarj döngüsü sonrasında %78,5 ve 10000 şarj/deşarj döngüsü sonrasında %74,8 oranında koruduğu gözlemlenmiştir. Şarj/deşarj çevrim ömrü çalışmaları ile ERGO/Cr₂O₃ nanokompozitinin kapasitif davranışlarının, nötral ortamda iyi bir stabiliteye sahip olduğu desteklenmiştir.

EIS analizleri

ERGO/Cr₂O₃ nanokompozitin elektrokimyasal karakterizasyonunda elektrot/elektrolit arayüzünde meydana gelen elektron transfer mekanizmasını araştırmak için EIS analizleri yapılmıştır. EIS ölçümleri üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede 1,0 M Na₂SO₄ sulu çözeltisi içerisinde 10 mV AC potansiyeli ile 0,1 Hz - 10 kHz frekans aralığında yapılmıştır. Şekil 78a'da FTO, FTO-ERGO, FTO-Cr₂O₃ ve FTO-ERGO/Cr₂O₃ elektrotlarının Nyquist diyagramları verilmiştir.



Şekil 78. FTO, FTO-ERGO, FTO-Cr₂O₃ ve FTO-ERGO/Cr₂O₃ elektrotlarının 1,0 M Na₂SO₄ sulu çözeltisinde 10 mV AC potansiyeli ile 0,1 Hz - 10 kHz frekans aralığında elde edilen Nyquist diyagramları.

Nyquist diyagramları Şekil 78b’de verilen devreye göre modellenerek hesaplanan elektron transfer direnci (R_p), elektrokimyasal çözelti direnci (R_u), Warburg empedansı (W_d) ve sabit faz elemanı (Y_0) değerleri Tablo 7’de gösterilmiştir. Elektrokimyasal çözelti direnci 4 elektrot için de neredeyse benzer ve oldukça düşüktür. FTO-ERGO/Cr₂O₃ elektrodunun diğer elektrotlara kıyasla daha düşük olan elektron transfer direnci ise aktif malzeme yüzeyinde daha hızlı elektron transfer mekanizmasına atfedilebilir. Ayrıca ERGO/Cr₂O₃ nanokompozitinde, ERGO varlığının elektrokimyasal yük transfer süreçlerini hızlandırarak kompozit öz direncinin düşmesini sağladığı öngörülmektedir.

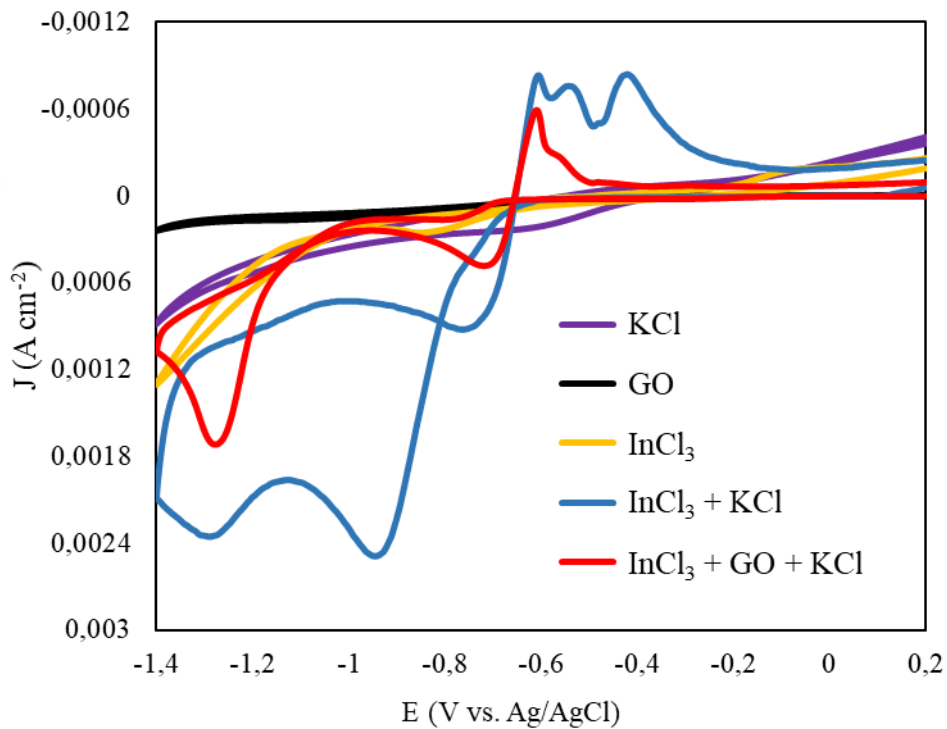
Tablo 7. FTO, FTO-ERGO, FTO-Cr₂O₃ ve FTO-ERGO/Cr₂O₃ elektrotlarının R_p , R_u , W_d ve Y_0 değerleri

Elektrot	R_p (Ω)	R_u (Ω)	Y_0 (Ω ⁻¹ s cm ⁻²)	W_d (Ω ⁻¹ s ^{1/2} cm ⁻²)
FTO	31,0	12,74	106,3E-6	284,1E-6
FTO-ERGO	25,66	10,48	111,9E-6	102,6E-6
FTO-Cr ₂ O ₃	15,41	8,42	3,78E-6	257,4E-9
FTO-ERGO/Cr ₂ O ₃	8,74	11,57	7,55E-6	3,25E-12

ERGO/In₂O₃ nanokompozitinin elektrokimyasal sentezi, karakterizasyonu ve kapasitif özelliklerinin belirlenmesi

ERGO/In₂O₃ nanokompozitinin elektrokimyasal sentezi

ERGO/In₂O₃ nanokompozitinin elektrokimyasal sentezi, In⁺³ ve GO ihtiva eden sulu çözeltiden GO ve In⁺³ iyonlarının seçilen uygun potansiyelde eş zamanlı olarak indirgenmesini ve indirgenen In⁰(k)'un yine eş zamanlı bir şekilde kimyasal olarak oksitlenmesini içerir. ERGO/In₂O₃ nanokompozitinin elektrokimyasal sentezi için yapılan çalışmalarda literatür ışığında 5,0 mL 10 mM InCl₃ + 0,1 M potasyum klorür (KCl) sulu çözeltisi ile 5,0 mL 0,1 mg/mL GO (0,1 M KCl sulu çözeltisinde dispers edilmiş) dispersiyonu karışımı kullanılmıştır (Çepni and Özer 2022). FTO kaplı cam elektrot kullanılarak bu karışımda, 0,1 M KCl çözeltisinde, 10 mL 0,1 mg/mL GO (0,1 M KCl çözeltisinde dispers edilmiş) dispersiyonunda, 10 mL 10 mM InCl₃ çözeltisinde ve 10 mL 10 mM InCl₃ + 0,1 M KCl çözeltisinde 0,2 ile -1,4 V (vs. Ag/AgCl) potansiyel aralığında 50 mV s⁻¹ tarama hızında ayrı ayrı alınan CV'ler Şekil 79'da gösterilmiştir.



Şekil 79. FTO kaplı cam elektrot kullanılarak 5,0 mL 10 mM InCl₃ + 0,1 M KCl çözeltisi ile 5,0 mL 0,1 mg/mL GO (0,1 M KCl çözeltisinde dispers edilmiş) dispersiyonu karışımında, 10 mL 0,1 M KCl çözeltisinde, 10 mL 0,1 mg/mL GO (0,1 M KCl çözeltisinde dispers edilmiş) dispersiyonunda, 10 mL 10 mM InCl₃ çözeltisinde ve 10 mL 10 mM InCl₃ + 0,1 M KCl çözeltisinde 0,2 ile -1,4 V (vs. Ag/AgCl) potansiyel aralığında 50 mV s⁻¹ tarama hızında ayrı ayrı alınan CV'ler.

CV'ler incelendiğinde, ERGO/Cr₂O₃ nanokompozitinin elektrokimyasal sentezine benzer şekilde, belirlenecek uygun negatif potansiyel ile FTO yüzeyinde ERGO oluşumu ve

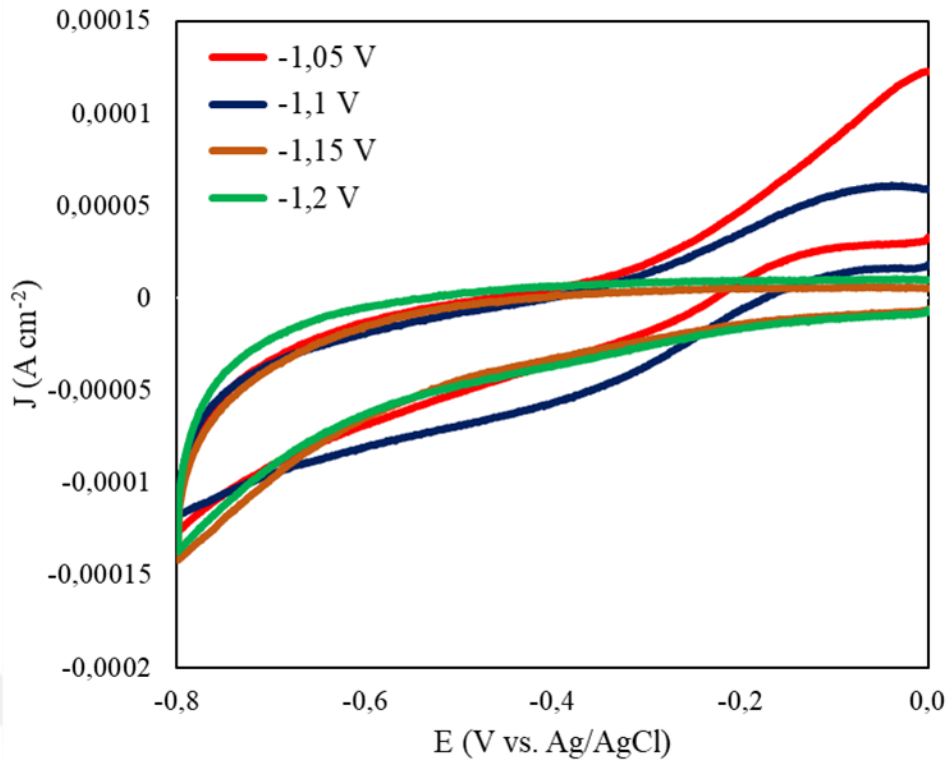
In^{+3} ihtiva eden çözeltilerden In^{+3} 'ün $\text{In}^0(\text{k})$ 'a indirgenmesi sağlanabilir. In kaynağı olarak kullanılan 5,0 mL 10 mM InCl_3 + 0,1 M KCl çözeltisinde -1,1 V'da başlayan şiddetli akım yoğunluğu In^{+3} 'ün $\text{In}^0(\text{k})$ 'a indirgenmesine atfedilir. Dolayısıyla nanokompozitin sentezleneceği 5,0 mL 10 mM InCl_3 + 0,1 M KCl çözeltisi ile 5,0 mL 0,1 mg/mL GO (0,1 M KCl çözeltisinde dispers edilmiş) dispersiyonu karışımında FTO kaplı cam çalışma elektroduna uygulanacak -1,1 V (vs. Ag/AgCl) ve daha negatif potansiyeller, FTO yüzeyinde GO ve In^{+3} iyonlarının eşzamanlı olarak indirgenmesini sağlayabilir. Bu elektrokimyasal reaksiyona eş zamanlı olarak eşlik edecek kimyasal oksidasyon işlemiyle elektrodpozisyon süreci ERGO/ In_2O_3 nanokompoziti ürünüyle sonuçlandırılabilir.

ERGO/ In_2O_3 nanokompozitinin elektrokimyasal sentez şartlarının optimizasyonu

ERGO/ In_2O_3 nanokompozitinin elektrokimyasal sentez şartlarının optimizasyonunda ERGO/ Cr_2O_3 nanokompozitinin sentezine benzer şekilde optimizasyon parametreleri; (1) elektrodpozisyon potansiyeli, (2) In^{+3} kaynağı olarak kullanılan InCl_3 derişimi, (3) destek elektrolit olarak kullanılan KCl derişimi, (4) InCl_3 ve 0,1 mg/mL GO karışım oranı, (5) elektrodpozisyon süresi, (6) GO mg/mL miktarı, (7) tavlama sıcaklığı ve (8) tavlama süresi olarak belirlenmiştir. İlgili optimizasyon parametresi çalışması kapsamında üretilen elektrotların sabit potansiyel aralığında (literatür ışığında 0,0 ile -0,8 V (vs. Ag/AgCl)), 50 mV s^{-1} tarama hızında CV'leri alınmıştır. CV çalışmalarında ERGO/ Cr_2O_3 nanokompozitinin kapasitif özelliklerinin analizlerinde en iyi etkiyi yarattığı belirlenen 1,0 M Na_2SO_4 sulu çözeltisi kullanılmıştır. CV grafiklerin toplam alanı OriginPro 9.0 ile hesaplanmıştır ve daha yüksek alan daha fazla Cs'a işaret edeceği için elektrokimyasal sentez şartları hesaplanan CV alanları üzerinden optimize edilmiştir.

Elektrodpozisyon potansiyeli optimizasyonu

Elektrodpozisyon potansiyeli optimizasyonu kapsamında 5,0 mL 10 mM InCl_3 + 0,1 M KCl çözeltisi ile 5,0 mL 0,1 mg/mL GO (0,1 M KCl çözeltisinde dispers edilmiş) dispersiyonu karışımından sabit akışta O_2 gazı geçirilirken, 10 dk boyunca -1,050, -1,1, -1,150 ve -1,2 V (vs. Ag/AgCl) potansiyellerinde depozisyonlar yapılmıştır. Tamamlanan depozisyonlar sonrasında FTO kaplı cam elektrotlar saf su ile yıkanıp O_2 ortamında kurutulmuştur. 400 °C'de 30 dakika tavlanan elektrotların CV'leri alınarak (Şekil 80), toplam CV alanları hesaplanmıştır.

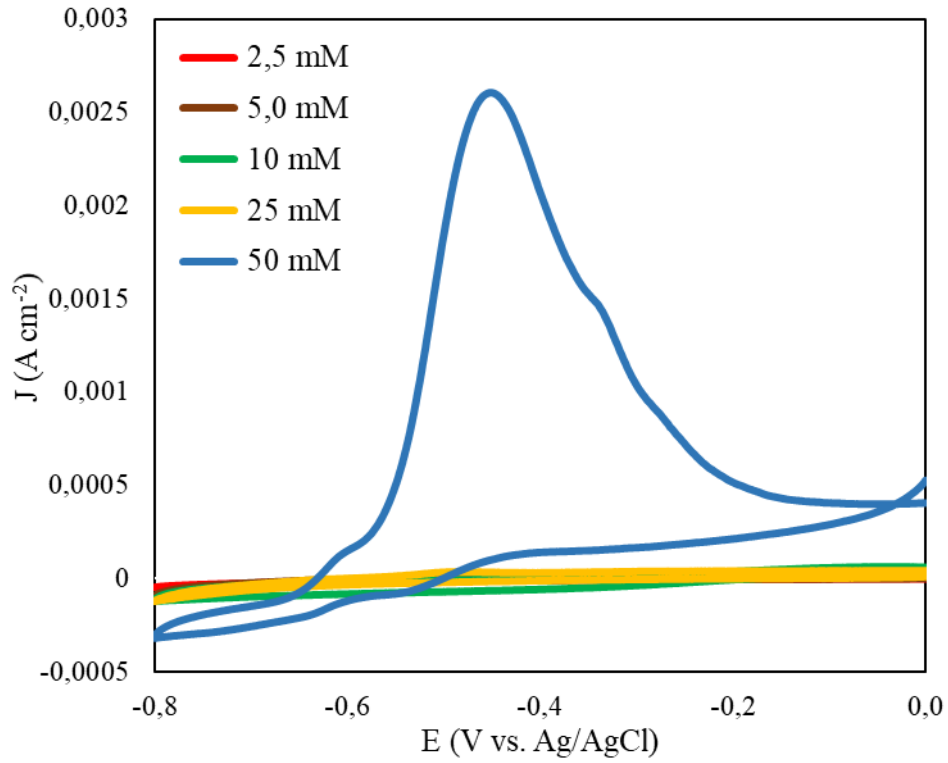


Şekil 80. Aynı şartlarda -1,050, -1,1, -1,150 ve -1,2 V (vs. Ag/AgCl) potansiyellerinde elektrodepozit edilen FTO-ERGO/In₂O₃ elektrotların 1,0 M Na₂SO₄ sulu çözeltisinde 50 mV s⁻¹ tarama hızında kaydedilen CV'leri.

Kaydedilen CV'ler incelendiğinde en yüksek kapasitif etkiye sahip FTO-ERGO/In₂O₃ elektrot, 4,165E-5'lik toplam CV alanına sahip -1,1 V (vs. Ag/AgCl) potansiyelinde elektrodepozit edilen numunedir. Bu kapsamda ERGO/In₂O₃ nanokompozitinin elektrokimyasal sentez şartlarının optimizasyonunda (1) elektrodepozisyon potansiyeli -1,1 V (vs. Ag/AgCl) olarak belirlenmiştir.

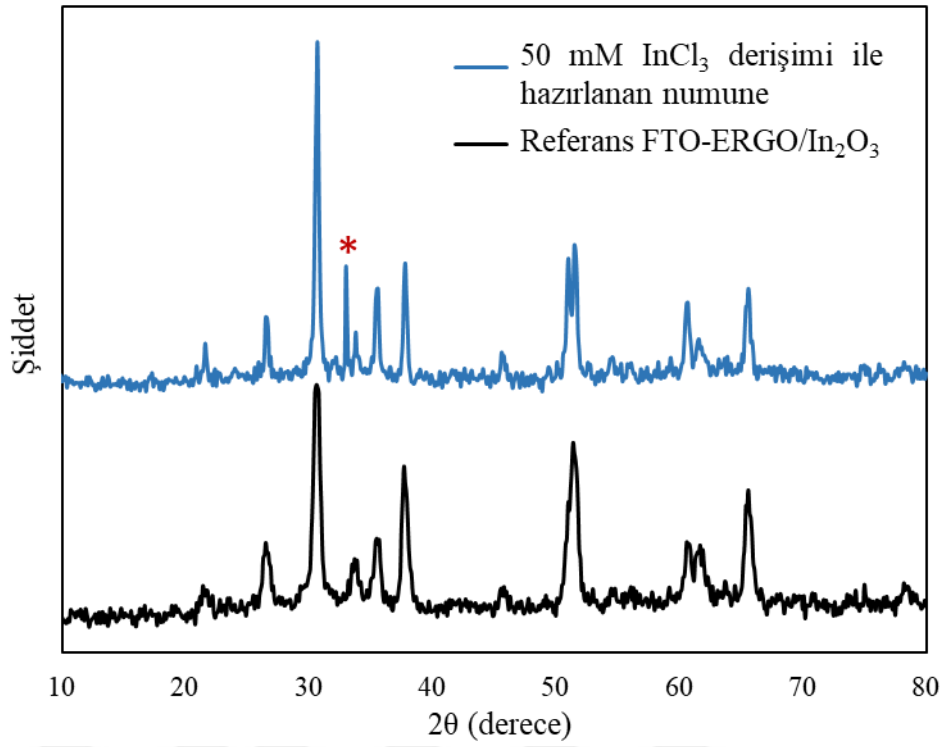
InCl₃ derişimi optimizasyonu

InCl₃ derişimi optimizasyonu için elektrodepozisyonun yapılacağı karışım 2,5, 5,0, 10, 25 ve 50 mM InCl₃ tuzu kullanılarak hazırlanmış ve diğer tüm şartlar sabit tutularak optimize edilen depozisyon potansiyelinde sentezler yapılmıştır. Yapılan elektrosentezler sonrasında saf su ile yıkanıp O₂ ortamında kurutulan FTO kaplı cam elektrotlar 400 °C'de 30 dakika tavlanmış ve CV'leri alınarak (Şekil 81) toplam CV alanları hesaplanmıştır.



Şekil 81. Belirlenen optimizasyon parametrelerinde ve aynı şartlarda 2,5, 5,0, 10, 25 ve 50 mM InCl₃ tuzu kullanılarak hazırlanmış karışımlardan elektrodepozit edilen FTO-ERGO/In₂O₃ elektrotların 1,0 M Na₂SO₄ sulu çözeltisinde 50 mV s⁻¹ tarama hızında kaydedilen CV'leri.

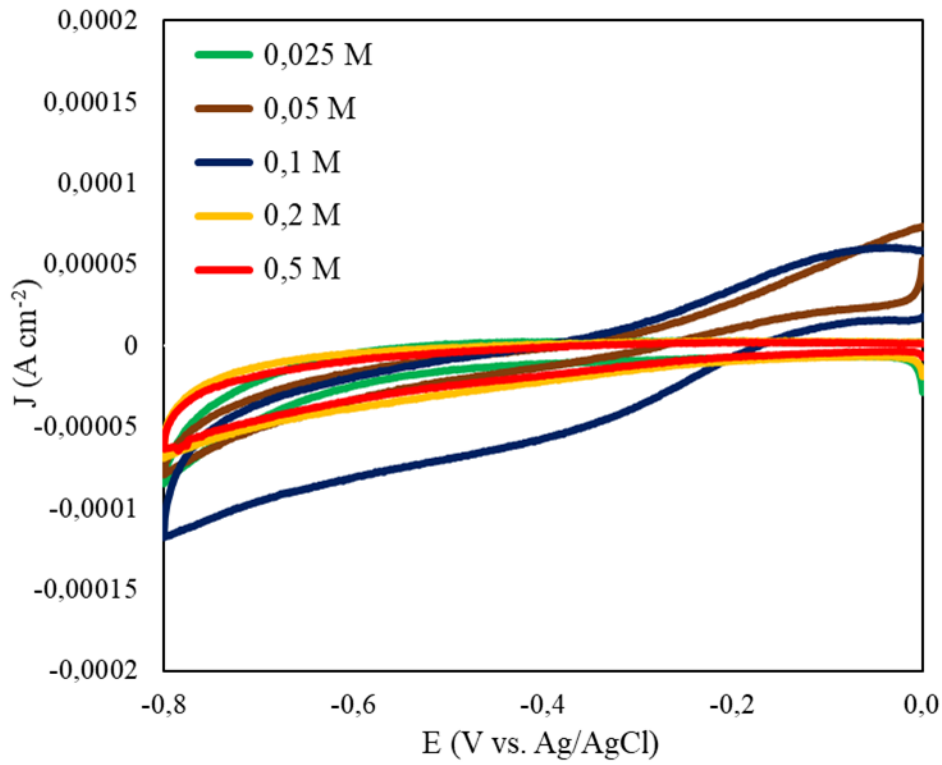
CV'ler incelendiğinde en yüksek kapasitif etkiye sahip FTO-ERGO/In₂O₃ elektrodun, 5,454E-4'lik toplam CV alanına sahip 50 mM InCl₃ derişimi ile hazırlanan karışımdan elektrodepozit edilen numune olduğu görülmüştür. Fakat diğer elektrotlara kıyasla oldukça farklı CV davranışı nedeniyle XRD analizi yapılan numunede referans FTO-ERGO/In₂O₃ difraktogramına göre metalik In pikine (yıldız ile işaretlenmiş) rastlanmıştır (Şekil 82). Ayrıca anodik taramada -0,45 V civarlarında oluşan geniş pikin, tekrarlayan CV'lerde kaybolması nedeniyle metalik In'un elektrokimyasal sıyrılmasına karşık geldiği tahmin edilmektedir. Bu kapsamda metal oksit formunu koruyan ve 4,165E-5'lik toplam CV alanına sahip olan numune derişimi optimize şart olarak kabul edilmiştir. Yani, ERGO/In₂O₃ nanokompozitinin elektrokimyasal sentezinde (2) InCl₃ derişimi 10 mM olarak belirlenmiştir.



Şekil 82. InCl_3 derişimi optimizasyonu çalışmasında 50 mM InCl_3 derişimi ile hazırlanan numunenin ve referans FTO-ERGO/ In_2O_3 elektrodunun XRD spektrumları.

KCl derişimi optimizasyonu

ERGO/ In_2O_3 nanokompozitinin elektrokimyasal sentezinde KCl derişimi optimizasyonu için elektrodpozisyon yapılacak karışım 0,025, 0,05, 0,1, 0,2, 0,5 M KCl ile hazırlanmış ve diğer tüm şartlar sabit tutularak belirlenen optimizasyon parametrelerinde depozisyonlar yapılmıştır. Depozisyonlar sonrasında saf su ile yıkanıp O_2 ortamında kurutulan FTO kaplı cam elektrotlar 400°C 'de 30 dakika tavllanmış ve CV'leri alınarak (Şekil 83) toplam CV alanları hesaplanmıştır.

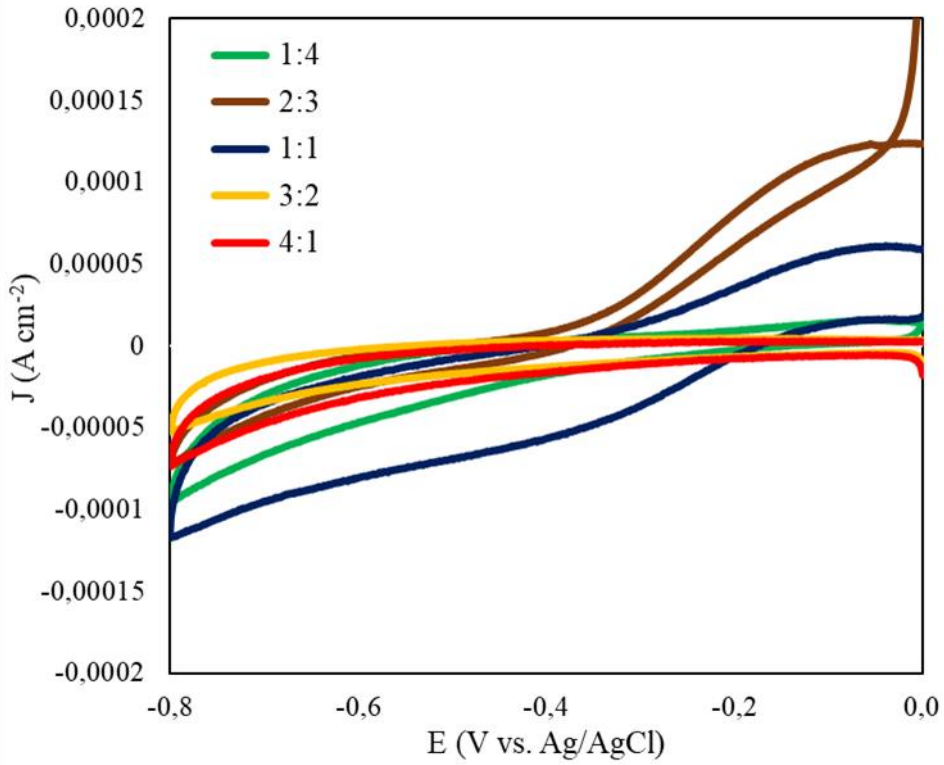


Şekil 83. Belirlenen optimizasyon parametrelerinde ve aynı şartlarda 0,025, 0,05, 0,1, 0,2, 0,5 M KCl ile hazırlanmış karışımlardan elektrodepozit edilen FTO-ERGO/In₂O₃ elektrotların 1,0 M Na₂SO₄ sulu çözeltisinde 50 mV s⁻¹ tarama hızında kaydedilen CV'leri.

En yüksek kapasitif etkiye sahip FTO-ERGO/In₂O₃ elektrot, toplam CV alanı 4,165E-5 olan, 0,1 M KCl derişimi ile hazırlanan karışımdan elektrodepozit edilen numunedir. Bu kapsamda ERGO/In₂O₃ nanokompozitinin elektrokimyasal sentez şartlarının optimizasyonunda (3) KCl derişimi 0,1 M olarak belirlenmiştir.

InCl₃ ve 0,1 mg/mL GO karışım oranı optimizasyonu

ERGO/In₂O₃ nanokompozitinin elektrokimyasal sentezi için belirlenen optimizasyon parametrelerinden bir diğeri olan 'InCl₃ ve 0,1 mg/mL GO karışım oranı' için 10 mM InCl₃ + 0,1 M KCl çözeltisi ile 0,1 mg/mL GO (0,1 M KCl'de dispers edilmiş) dispersiyonu hacimce 1:4, 2:3, 1:1, 3:2 ve 4:1 oranlarında karıştırılmış ve diğr şartlar sabit tutularak belirlenen optimizasyon parametrelerinde elektrodepozisyonlar yapılmıştır. Depozisyonlar sonrasında FTO kaplı cam elektrotlar saf su ile yıkanıp O₂ ortamında kurutulmuştur. Daha sonra 400 °C'de 30 dakika boyunca tavlanan elektrotların Şekil 84'te kaydedilen CV'leri verilmiştir.

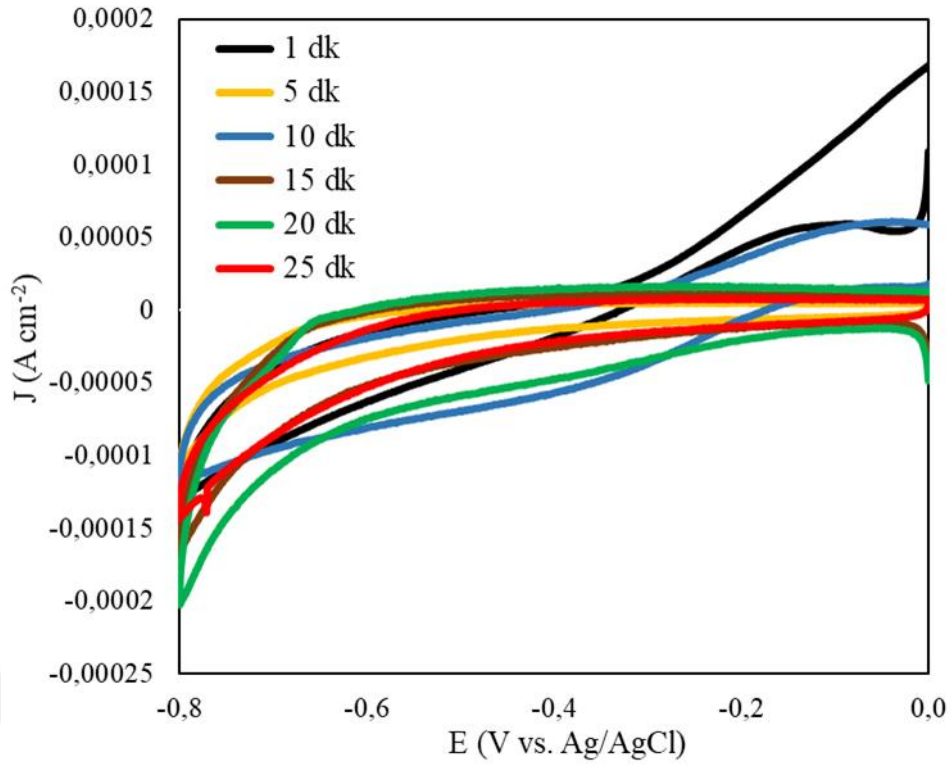


Şekil 84. Belirlenen optimizasyon parametrelerinde ve aynı şartlarda hacimce farklı oranlarda karıştırılan 10 mM InCl_3 + 0,1 M KCl çözeltisi ve 0,1 mg/mL GO (0,1 M KCl’de dispers edilmiş) dispersiyonu ile hazırlanmış karışımlardan elektrodpozit edilen FTO-ERGO/ In_2O_3 elektrotların 1,0 M Na_2SO_4 sulu çözeltisinde 50 mV s^{-1} tarama hızında kaydedilen CV’leri.

Kaydedilen CV alanları hesaplandığında en yüksek kapasitif etkiye sahip FTO-ERGO/ In_2O_3 elektrodun, $4,165\text{E}-5$ ’lik toplam CV alanına sahip, 10 mM InCl_3 + 0,1 M KCl çözeltisi ile 0,1 mg/mL GO (0,1 M KCl’de dispers edilmiş) dispersiyonunun hacimce 1:1 oranında karıştırıldığı karışımdan elektrodpozit edilen numune olduğu belirlenmiştir. Bu kapsamda ERGO/ In_2O_3 nanokompozitinin elektrokimyasal sentez şartlarının optimizasyonunda (4) InCl_3 ve 0,1 mg/mL GO karışım oranı hacimce 1:1 olarak belirlenmiştir.

Elektrodpozisyon süresi optimizasyonu

Elektrodpozisyon süresi optimizasyonu için 1, 5, 10, 15, 20 ve 25 dk’lık sürelerde diğer tüm şartlar sabit tutularak belirlenen optimizasyon parametrelerinde elektrodpozisyonlar gerçekleştirilmiştir. Yapılan elektrodpozisyonlar sonrasında saf su ile yıkanıp O_2 ortamında kurutulan FTO kaplı cam elektrotlar 400°C ’de 30 dakika süreyle tavlanmıştır. Tavlanan elektrotların Şekil 85’te verilen CV’lerinin toplam alanları hesaplanarak en yüksek kapasitif etkiye sahip numune belirlenmiştir.

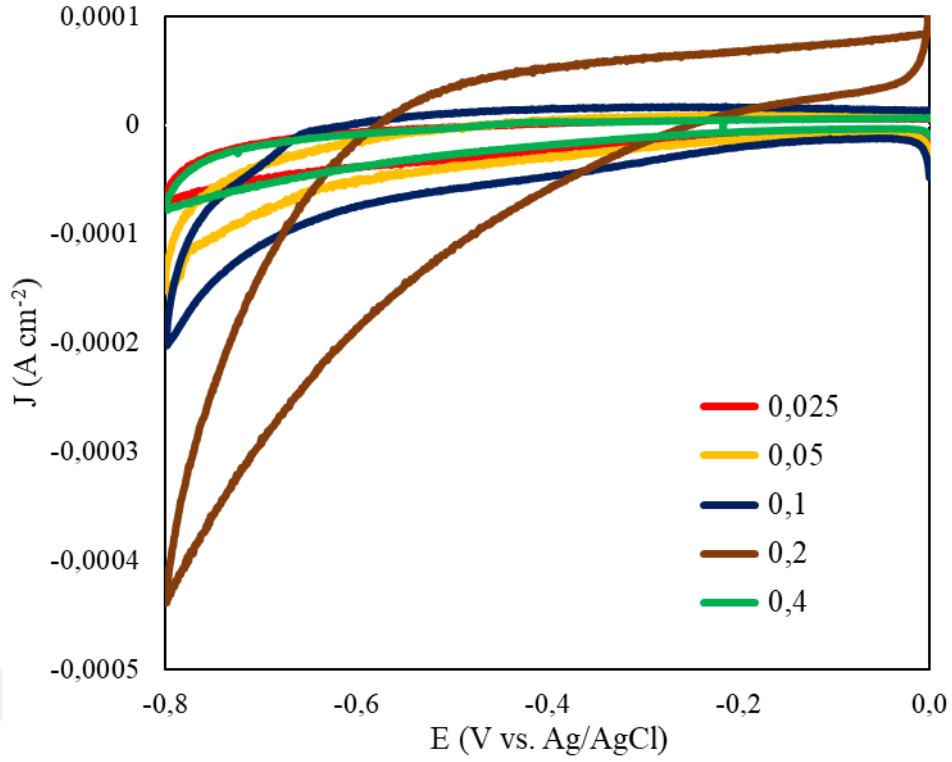


Şekil 85. Belirlenen optimizasyon parametrelerinde ve aynı şartlarda farklı sürelerde elektrodepozit edilen FTO-ERGO/In₂O₃ elektrotların 1,0 M Na₂SO₄ sulu çözeltisinde 50 mV s⁻¹ tarama hızında alınan CV'leri.

Yapılan analizlerde 20 dk süreyle elektrodepozit edilen numunenin sahip olduğu 4,440E-5'lik toplam CV alanı diğer numunelerin CV alanından büyük olup, daha iyi kapasitif etkiye işaret eder. Bu kapsamda ERGO/In₂O₃ nanokompozitinin elektrokimyasal sentez şartlarında optimum (5) elektrodepozisyon süresi 20 dk olarak belirlenmiştir.

GO mg/mL oranı optimizasyonu

GO mg/mL oranı optimizasyonu için elektrodepozisyonun yapıldığı karışıma 0,1 M KCl sulu çözeltisinde dispers edilerek eklenen GO mg/mL oranı 0,025, 0,05, 0,1, 0,2 ve 0,4 olarak seçilmiş ve diğer tüm şartlar sabit tutularak belirlenen optimizasyon parametrelerinde elektrodepozisyonlar yapılmıştır. Depozisyonlar sonrasında saf su ile yıkanıp O₂ ortamında kurutulan FTO kaplı cam elektrotlar, 400 °C'de 30 dakika tavlanmış ve Şekil 86'da verilen CV'lerinin toplam alanları incelenmiştir.

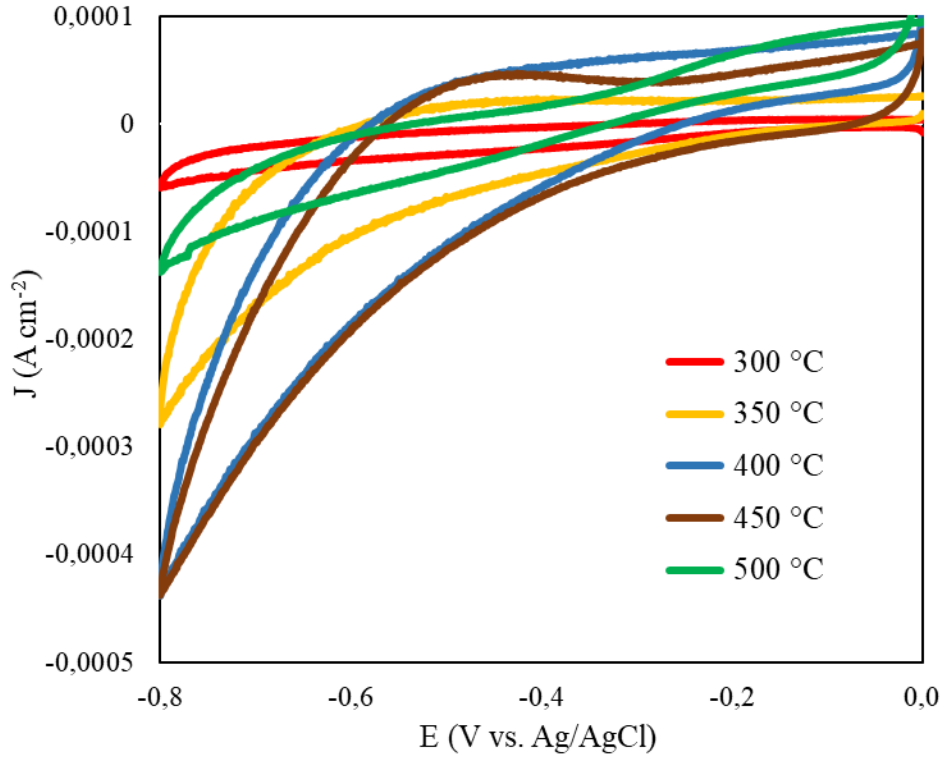


Şekil 86. Belirlenen optimizasyon parametrelerinde ve aynı şartlarda 0,1 M KCl sulu çözeltisinde dispers edilen farklı mg/mL GO oranı ile hazırlanan karışımdan elektrodepozit edilen FTO-ERGO/In₂O₃ elektrotların 1,0 M Na₂SO₄ sulu çözeltisinde 50 mV s⁻¹ tarama hızında elde edilen CV'leri.

En yüksek kapasitif etkiye sahip FTO-ERGO/In₂O₃ elektrot, 0,8163E-4'lik CV alanına sahip, 0,2 mg/mL GO dispersiyonu ile hazırlanan karışımdan elektrodepozit edilen numunedir. Bu kapsamda ERGO/In₂O₃ nanokompozitinin elektrokimyasal sentez şartlarının optimizasyonunda (6) GO mg/mL oranı 0,2 olarak belirlenmiştir. İlgili çalışma sonrasında belirlenen elektrokimyasal depozisyon değişkenlerinin tümü optimize edilmiş ve tavlama süreci optimizasyonuna geçilmiştir.

Tavlama sıcaklığı optimizasyonu

Tavlama sıcaklığı optimizasyonu çalışmasında, optimize parametrelerinde elektrodepozit edilen elektrotlar 300, 350, 400, 450 ve 500 °C'de 1 saat boyunca tavlannmıştır. Tamamlanan tavlama işlemi sonrasında aynı şartlarda CV'leri alınan FTO-ERGO/In₂O₃ elektrotların toplam CV alanları Şekil 87'de karşılaştırılmıştır.

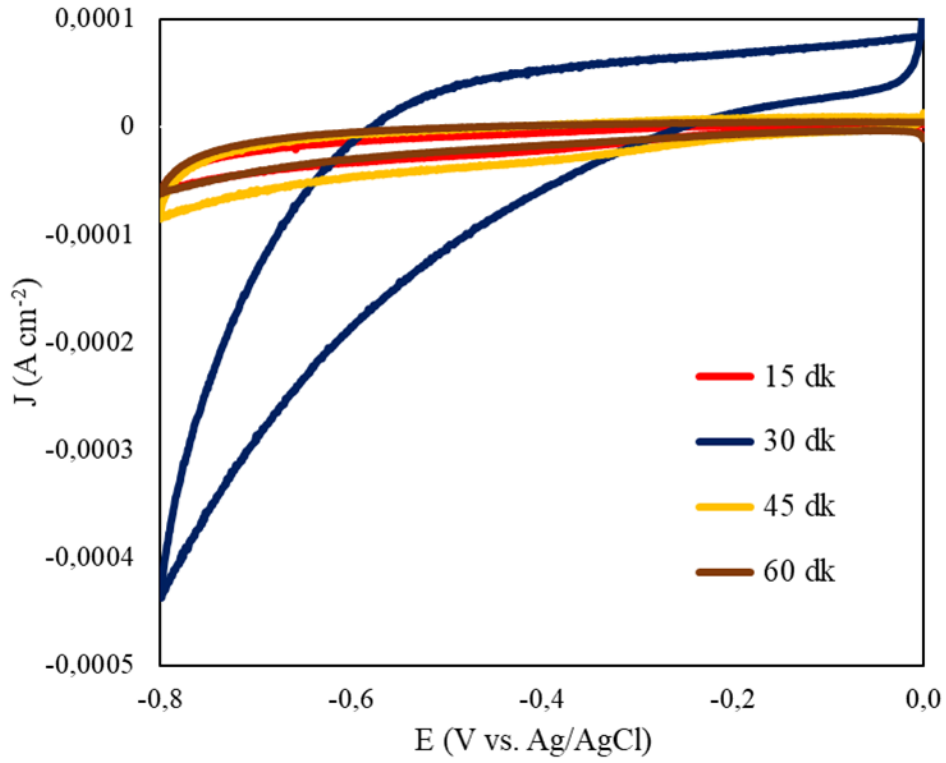


Şekil 87. Belirlenen optimizasyon parametrelerinde depozit edilerek farklı tavlama sıcaklıklarında tavlanan FTO-ERGO/In₂O₃ elektrotların 1,0 M Na₂SO₄ sulu çözeltisinde 50 mV s⁻¹ tarama hızında kaydedilen CV'leri.

İncelenen CV'ler ışığında en yüksek kapasitif etkiye sahip FTO-ERGO/In₂O₃ elektrot, 0,8163E-4'lik toplam CV alanına sahip, belirlenen optimizasyon parametrelerinde elektrodepozit edilip 400 °C'de tavlanan numunedir. Bu kapsamda ERGO/In₂O₃ nanokompozitinin elektrokimyasal sentez şartlarının optimizasyonunda (7) optimum tavlama sıcaklığı 400 °C olarak belirlenmiştir.

Tavlama süresi optimizasyonu

Tavlama süresi optimizasyonu için belirlenen optimizasyon parametrelerinde elektrodepozisyonlar yapılarak elektrotlar 400 °C'de 15, 30, 45 ve 60 dakika süreyle tavlınmıştır. Tavlama işlemi sonrasında CV'leri kaydedilen elektrotların (Şekil 88) toplam CV alanları hesaplanmıştır.



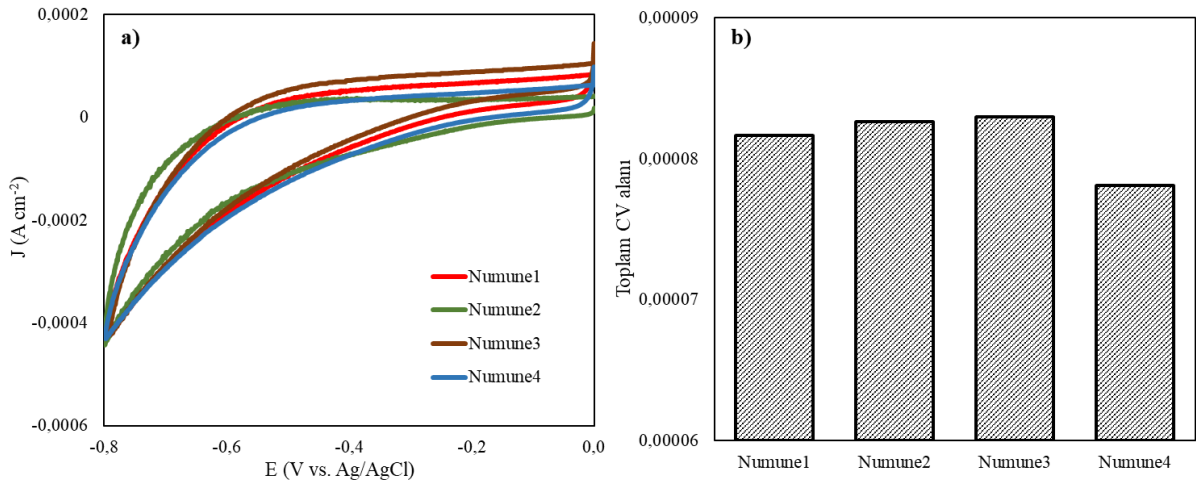
Şekil 88. Belirlenen optimizasyon parametrelerinde depozit edilerek farklı tavlama sürelerinde tavlanan FTO-ERGO/In₂O₃ elektrotların 1,0 M Na₂SO₄ sulu çözeltisinde 50 mV s⁻¹ tarama hızında elde edilen CV'leri.

En yüksek kapasitif etkiye sahip FTO-ERGO/In₂O₃ elektrot, 0,8163E-4'lik toplam CV alanına sahip, 400 °C'de 30 dakika boyunca tavlanan numunedir. Bu kapsamda ERGO/In₂O₃ nanokompozitinin elektrokimyasal sentez şartlarında optimum (8) tavlama süresi 30 dakika olarak belirlenmiştir.

Bu tez çalışmasında ERGO/In₂O₃ nanokompozitinin elektrokimyasal sentezine yönelik çalışmalar sonucunda optimum sentez şartları; 5,0 mL 10 mM InCl₃ + 0,1 M KCl sulu çözeltisi ile 5,0 mL 0,2 mg/mL GO (0,1 M KCl sulu çözeltisinde dispers edilmiş) dispersiyonu karışımdan sabit akışta O₂ gazı geçirilirken -1,1 V'ta (vs. Ag/AgCl) 20 dk süreyle FTO kaplı cam elektrot kullanılarak yapılan depozisyonudur. Optimum tavlama şartları ise 400 °C tavlama sıcaklığı ve 30 dakika tavlama süresi olarak belirlenmiştir.

ERGO/In₂O₃ nanokompozitinin elektrokimyasal sentezle yeniden üretilebilirliği

ERGO/In₂O₃ nanokompozitinin elektrokimyasal sentezle yeniden üretilebilirliği çalışmasında, optimize edilen sentez şartları kullanılarak üretilen 4 adet FTO-ERGO/In₂O₃ elektrodunun aynı şartlarda (0,0 ile -0,8 V (vs. Ag/AgCl) potansiyel aralığında, 50 mV s⁻¹ tarama hızında ve 1,0 M Na₂SO₄ sulu çözeltisinde) CV'leri alınmış (Şekil 89a) ve hesaplanan toplam CV alanları (Şekil 89b) karşılaştırılmıştır.



Şekil 89. Optimum sentez şartları kullanılarak üretilen 4 adet FTO-ERGO/In₂O₃ elektrodunun 1,0 M Na₂SO₄ sulu çözeltisinde 50 mV s⁻¹ tarama hızında kaydedilen (a) CV'leri ve (b) toplam CV alanları.

Optimum sentez şartlarında üretilen 4 elektrodun hesaplanan toplam CV alanları incelendiğinde, optimizasyon çalışmalarında en yüksek kapasitif etkiye sahip FTO-ERGO/In₂O₃ elektrodun 0,8163E-4'lik toplam CV alanından ortalama %2,39'luk sapma olduğu görülmüştür. Yani ERGO/In₂O₃ nanokompozitinin elektrokimyasal sentezle yeniden üretilebilirliğinin, yapılan çalışmalar kapsamında %97,61 olarak belirlenmiştir.

ERGO/In₂O₃ nanokompozitinin karakterizasyonu

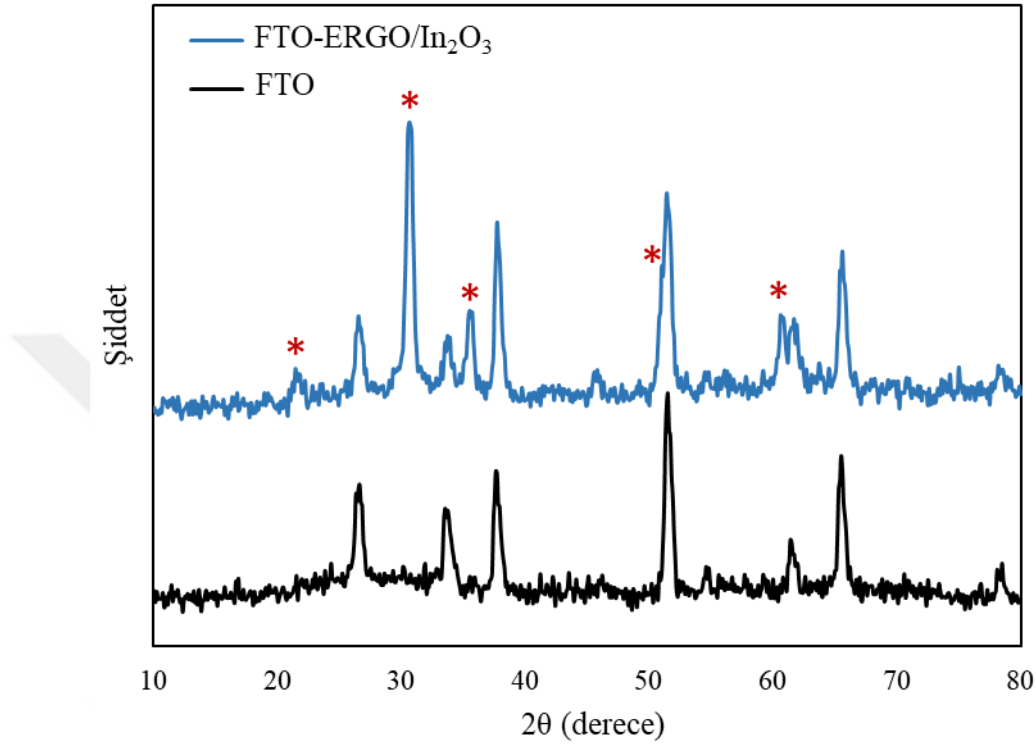
Elektrokimyasal sentez şartları optimize edilen ERGO/In₂O₃ nankompoziti, ERGO/Cr₂O₃ nankompozitinin yapısal ve morfolojik karakterizasyonunda kullanılan aynı teknikler ile karakterize edilmiştir. Yapılan analizler yapısal ve morfolojik karakterizasyon başlıkları altında sunulmuştur.

ERGO/In₂O₃ nanokompozitinin yapısal karakterizasyonu

XRD analizleri

Şekil 90, ERGO/In₂O₃ nanokompozitinin yapısal analizinde kristal yapısının aydınlatılması için alınan FTO ve FTO-ERGO/In₂O₃'ün XRD spektrumlarını göstermektedir. FTO-ERGO/In₂O₃ elektrodunun spektrumu, FTO pikleri dışında, In₂O₃'in sırasıyla (211), (222), (400), (440) ve (622) düzlemlerine ait olan 2θ=21,5°, 30,6°, 35,5°, 51° ve 60,6° piklerini ihtiva etmektedir. Bu kırınım pikleri JCPDS-71-2194 kart numarası ve litaretürde raporlanmış In₂O₃ kristal yapısıyla uyumludur (Ullah *et al.* 2020; Yaragani *et al.* 2021). FTO-ERGO/In₂O₃ elektrodunun XRD spektrumunda GO yapısına karşılık gelen 2θ=12,3° civarında herhangi bir kırınım pikine rastlanmaması GO'in elektrokimyasal yöntemle başarıyla indirgendiğini destekler. Difraktogramda ERGO yapısına karşılık gelen 2θ=24,5° kırınım pikine

rastlanmaması ise, ERGO/Cr₂O₃ nanokompozitine benzer şekilde, metal oksit partikülleriyle kompozitlenen ERGO tabakalarının istiflenme düzeninin bozulmasına bağlanabilir. FTO-ERGO/In₂O₃ elektrodunun XRD spektrumunda metalik In veya hidroksit formuna ait kırınım piklerine rastlanmaması, ERGO/In₂O₃ nanokompozitinin elektrokimyasal yöntemle saf kristal yapıda başarıyla sentezlenebildiğini desteklemektedir.

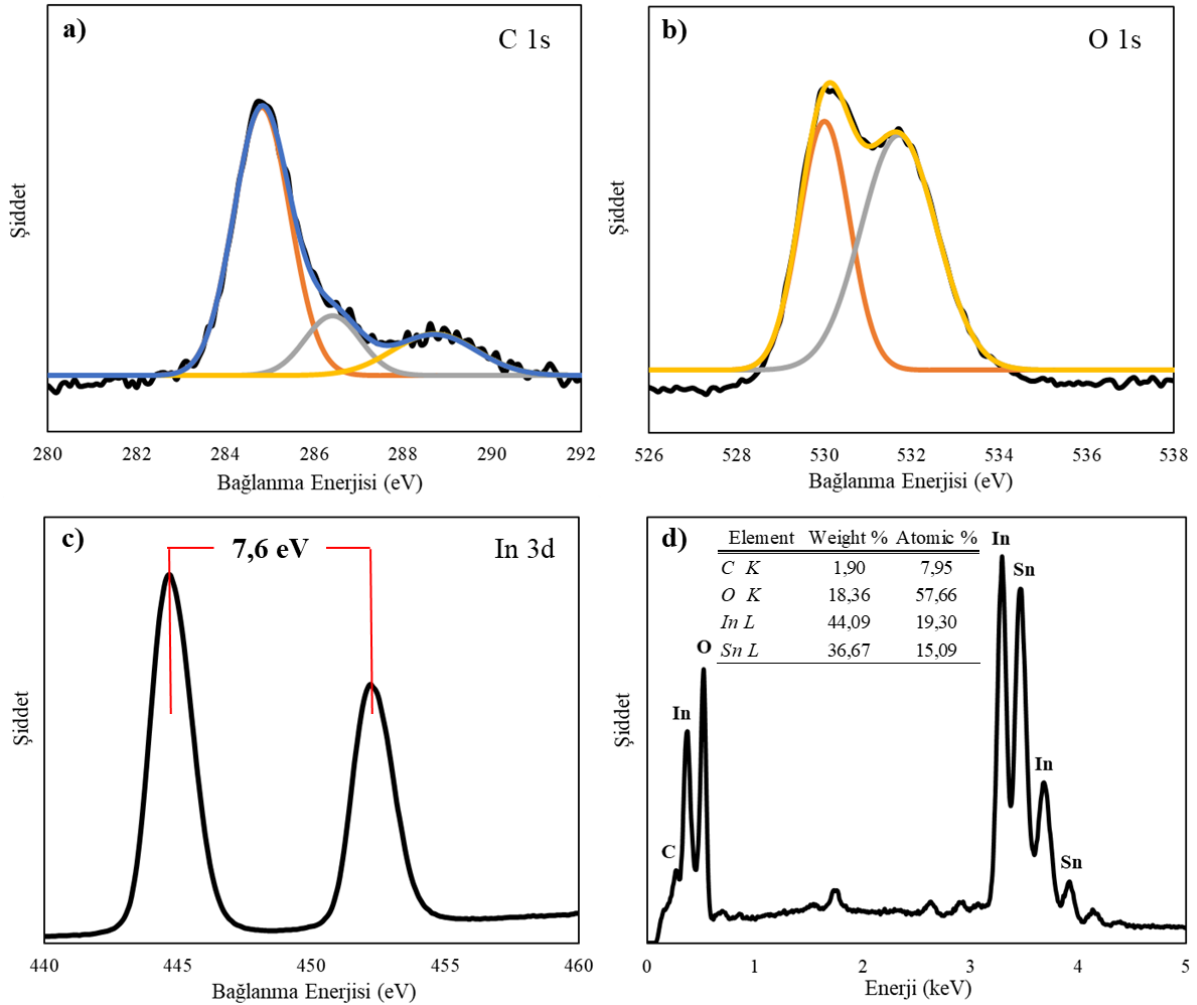


Şekil 90. FTO-ERGO/In₂O₃ ve FTO'nin XRD spektrumları.

XPS analizleri

ERGO/In₂O₃ nanokompozitinin yapısal karakterizasyonunda yüzey kompozisyonu XPS analizleriyle aydınlatılmıştır. Şekil 91a-c'de C 1s, O 1s ve In 3d bölgeleri için elde edilen çekirdek XPS spektrumları gösterilmiştir. OriginPro 9.0 programı kullanılarak gauss fonksiyonuna göre dekonvolüsyon edilen C 1s çekirdek spektrumunda (Şekil 91a) tepe noktası 284,8 eV'ta gözlemlenen pik ERGO yapısından kaynaklanan C-C, bu pik sonrasında gözlemlenen 286,4 eV ve 288,6 eV'daki pikler ise sırasıyla C-O ve C=O bağlarına atfedilir. Şekil 91b'de gösterilen, ERGO/In₂O₃ nanokompozitinin O 1s bölgesi için fit edilen çekirdek XPS spektrumunda 530,0 eV'daki pik In-O-In yapısındaki oksijen bağlarına karşılık gelirken, yaklaşık 531,8 eV'ta gözlenen tepe ise C-O bağlarının varlığına veya metal oksit yığınınındaki oksijen boşluklarına atfedilebilir (Shinde *et al.* 2014). FTO-ERGO/In₂O₃ elektrodunun O 1s çekirdek spektrumunda 533,0 eV bağlanma enerjisinde yüzey kusurlarına ve adsorplanmış hidroksillere atfedilen pik oluşumuna ise rastlanılmamıştır. Şekil 91c'deki In 3d çekirdek spektrumunda yaklaşık olarak 444,6 eV ve 452,2 eV'ta tespit edilen fotoelektronlar, In₂O₃'in

sırasıyla $\text{In } 3d_{5/2}$ ve $\text{In } 3d_{3/2}$ değerlik durumları ile ilişkilendirilir. Ayrıca bu iki pik arasındaki 7,6 eV'lık spin-orbit yarılmaları In 'un oksit bileşiğinde +3 değerliğinde bulunduğunu destekler (Wiranwetchayan *et al.* 2018). Yapılan XPS analizleri ile elektrokimyasal sentez yöntemi kullanılarak FTO kaplı cam elektrot yüzeyinde ERGO/ In_2O_3 nanokompozitinin büyütülebileceği desteklenmiştir.



Şekil 91. FTO-ERGO/ In_2O_3 elektrotlarının (a) C 1s, (b) O 1s, (c) In 3d XPS çekirdek ve (d) EDS spektrumları.

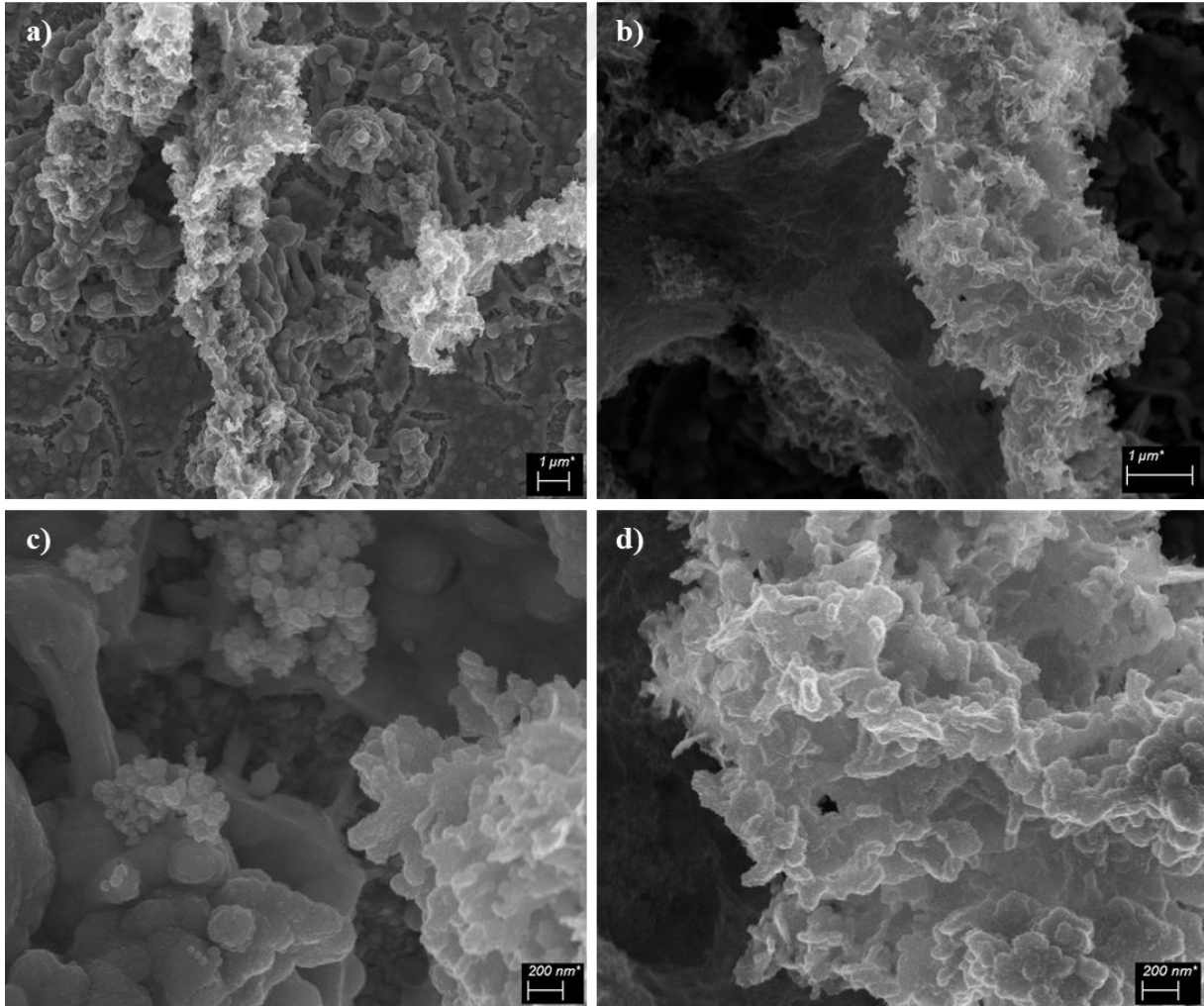
EDS analizleri

Elektrokimyasal yöntem kullanılarak sentezlenen ERGO/ In_2O_3 nanokompozitinin elementel bileşimi FE-SEM cihazına entegre çalışan EDS analizi ile aydınlatılmıştır. Şekil 91d'de verilen EDS spektrumunda, FTO kaynaklı Sn piklerinin yanı sıra, ERGO/ In_2O_3 nanokompozit bileşiminde yer alan C, O ve In pikleri de tespit edilmiştir. Tespit edilen bu pikler ERGO/ In_2O_3 nanokompozitinin elementel bileşimini oluşturan C, O ve In elementlerinin varlığını açık bir şekilde ortaya koymaktadır.

ERGO/In₂O₃ nanokompozitinin morfolojik karakterizasyonu

SEM analizleri

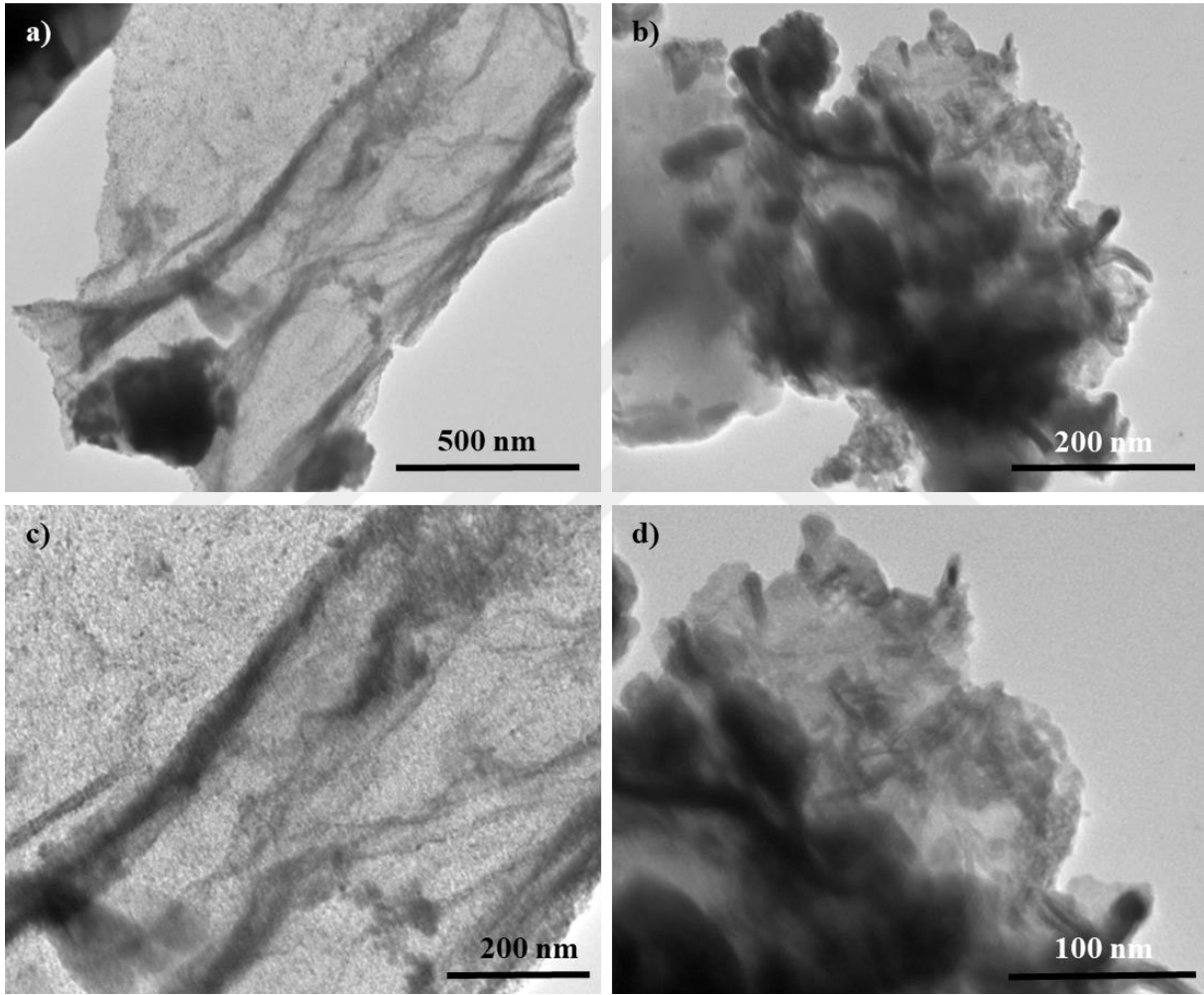
Elektrokimyasal sentez şartları optimize edilen ERGO/In₂O₃ nanokompozitinin, Şekil 92a-b'de verilen SEM görüntülerinde, RGO'nin karakteristik çarşaf şeklindeki kıvrımlı tabakalarının In₂O₃ nanoyapılarıyla başarılı bir şekilde kompozitlenebildiği ve gözenekli bir yüzey alanına sahip olduğu gözükmemektedir. Şekil 92c-d'de verilen daha yüksek büyütme oranına sahip SEM görüntülerinde ise topak şeklinde büyüyen In₂O₃ nanoyapılarının varlığı açıkça ortaya koyulmuştur. SEM analizlerinde bu yapıların ERGO tabakalarıyla birlikte elektrot yüzeyini iyi bir şekilde kapladığı ve belirli alanlarda agrega olmadıkları görülmüştür. Topak şeklindeki In₂O₃ morfolojisine, literatürde raporlanan çalışmalarda farklı yöntemler kullanılarak sentezlenen In₂O₃ yapılarının morfolojik karakterizasyonunda da rastlanmıştır (Zhang *et al.* 2021; Shen *et al.* 2021). ERGO/In₂O₃ nanokompozitinin sahip olduğu gözeneklilik gibi morfolojik özellikler süperkapasitör uygulamalarında yüksek kapasitif etki için oldukça önemlidir.



Şekil 92. (a-d) FTO-ERGO/In₂O₃ elektrotlarının farklı büyütme oranlarında kaydedilen SEM görüntüleri.

TEM analizleri

ERGO/ In_2O_3 nanokompozitinin morfolojik karakterizasyonu yapılan TEM analizleri ile zenginleştirilmiştir. Şekil 93a-b'de verilen TEM görüntülerinde ERGO ve topak şeklinde büyüyen In_2O_3 nanoyapılarının varlığı açıkça gözükmemektedir. Bu alanlardan daha yüksek büyütme oranında alınan görüntüler ise Şekil 93c-d'de gösterilmiştir. ERGO/ In_2O_3 nanokompozitinin yapılan TEM analizleri, kompozitin nanoyapısal formda oluşarak iyonlarla etkileşiminde yüksek hız ve adsorpsiyon sağlayabilecek gözenekli bir yüzey alanına sahip olduğunu gösterir.



Şekil 93. FTO-ERGO/ In_2O_3 elektrotlarının farklı büyütme oranlarında kaydedilen TEM görüntüleri.

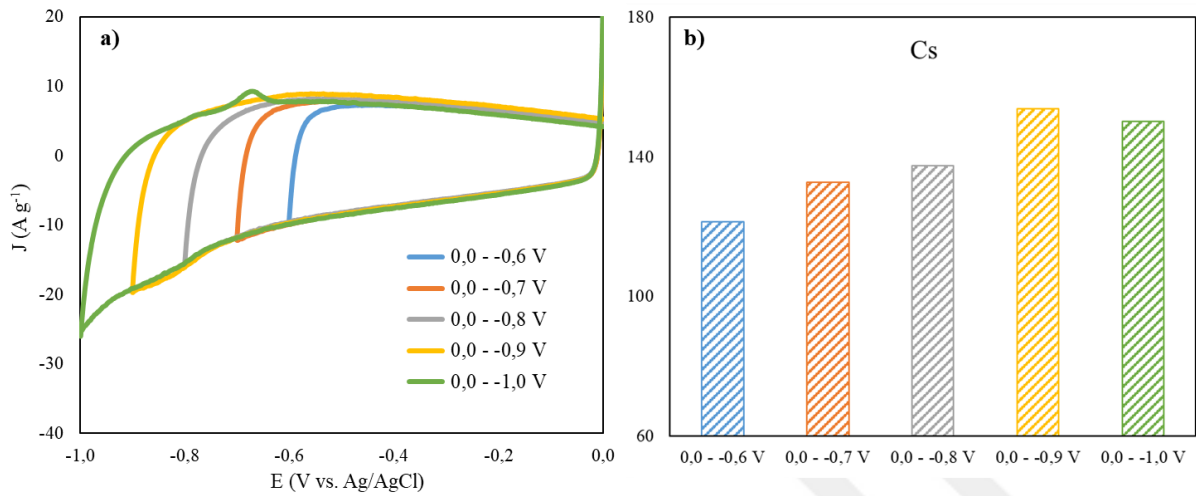
ERGO/ In_2O_3 nanokompozitinin kapasitif özelliklerinin belirlenmesi

ERGO/ In_2O_3 nanokompozitinin kapasitif özelliklerinin belirlenmesi için yapılan elektrokimyasal karakterizasyon çalışmalarında ERGO/ Cr_2O_3 nanokompozitine benzer şekilde CV, GCD ve EIS teknikleri kullanılmıştır. Elektrokimyasal sentez şartları optimize edilen ERGO/ In_2O_3 nanokompozitinin kapasitif özelliklerinin belirlenmesi için yapılan çalışmalarda

üretilen ve karakterize edilen FTO-ERGO/ In_2O_3 elektrodunun kapasitif özellikleri, ERGO/ Cr_2O_3 tarafında en iyi etkiyi yaratan 1,0 M Na_2SO_4 sulu çözeltisinde incelenmiştir.

CV analizleri

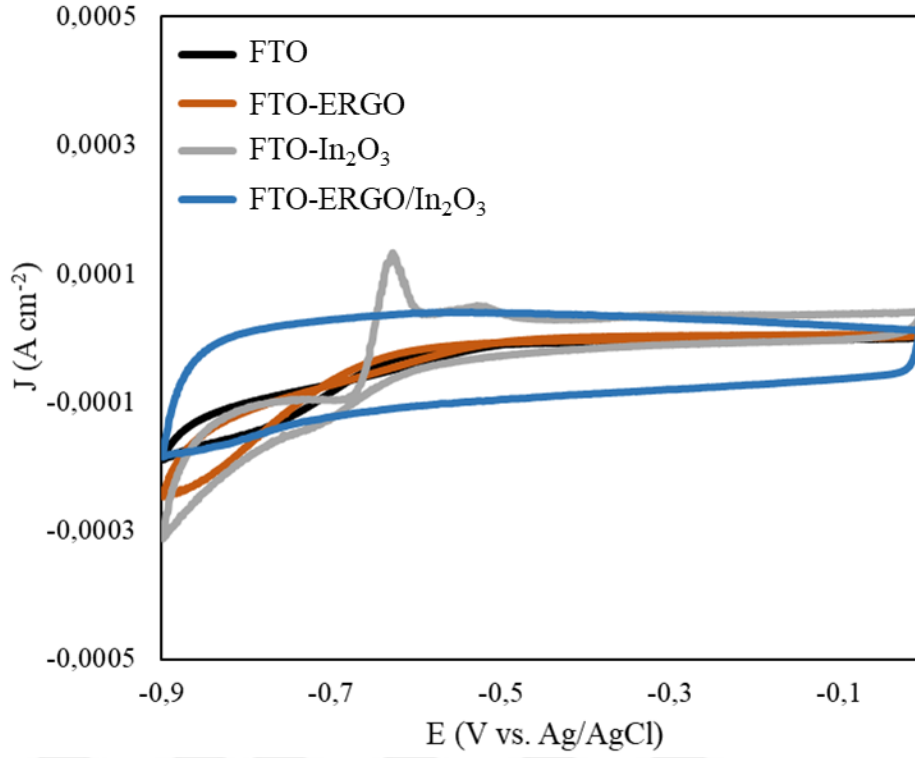
Öncelikle FTO-ERGO/ In_2O_3 elektrodunun 1,0 M Na_2SO_4 sulu çözeltisinde farklı çalışma potansiyel penceresindeki kapasitif özellikleri incelenmiştir. Bunun için FTO-ERGO/ In_2O_3 elektrodu kullanılarak 1,0 M Na_2SO_4 sulu çözeltisinde 50 mV s^{-1} tarama hızında 0,0 ile -0,6 V, 0,0 ile -0,7 V, 0,0 ile -0,8 V, 0,0 ile -0,9 V ve 0,0 ile -1,0 V (vs. Ag/AgCl) çalışma potansiyel pencerelerinde CV'ler alınmıştır (Şekil 94a).



Şekil 94. (a) FTO-ERGO/ In_2O_3 elektrodunun 1,0 M Na_2SO_4 sulu çözeltisinde 50 mV s^{-1} tarama hızında farklı çalışma potansiyel pencerelerinde kaydedilen CV'leri ve (b) hesaplanan C_s değerleri.

Şekil 94a'da verilen CV'ler ışığında FTO-ERGO/ In_2O_3 elektrodunun hesaplanan C_s değerlerinde (Şekil 94b) en yüksek değer 0,0 ile -0,9 V (vs. Ag/AgCl) çalışma potansiyel penceresinde oluşmuştur. En yüksek C_s değeri ve Ag/AgCl elektroduna karşın artan potansiyel penceresi aralığının elektrodun hidrojen oluşumu reaksiyonunu (HER) katalizlemesine neden olacak olması dolayısıyla, çalışma potansiyel penceresi 0,0 ile -0,9 V (vs. Ag/AgCl) olarak belirlenmiştir.

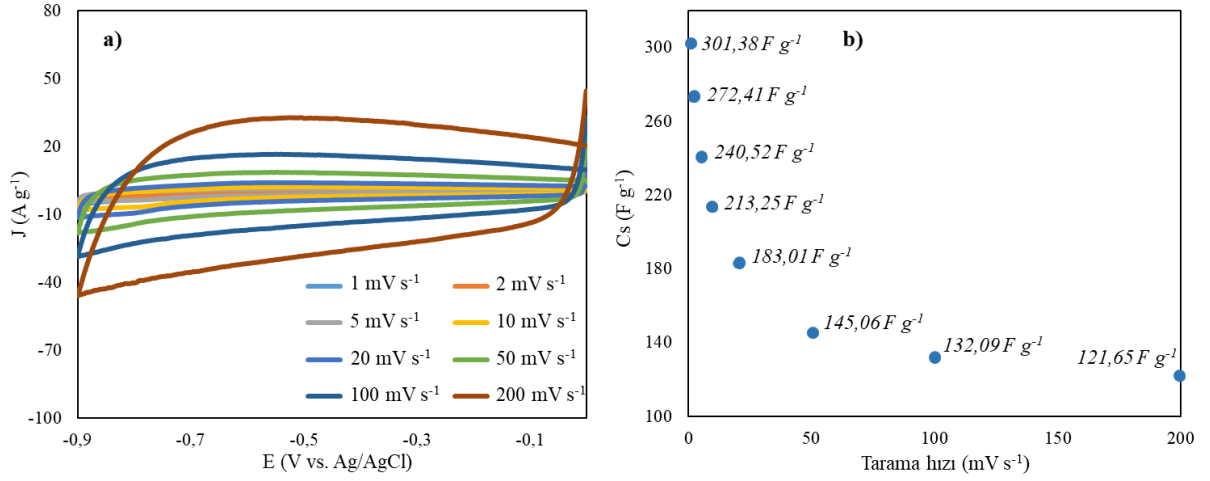
FTO-ERGO/ In_2O_3 elektrodunun bileşenlerine oranla gösterdiği kapasitif davranışın incelenmesi için ayrı ayrı sentezlenen FTO-ERGO ve FTO- In_2O_3 elektrotlarının belirlenen potansiyel aralığında (0,0 ile -0,9 V (vs. Ag/AgCl)), 50 mV s^{-1} tarama hızında, 1,0 M Na_2SO_4 sulu çözeltisinde CV'leri kaydedilmiştir. Bu CV'ler herhangi bir malzeme ile yüzeyi modifiye edilmemiş, temiz FTO elektrodunun ve optimize sentez şartları kullanılarak üretilmiş FTO-ERGO/ In_2O_3 elektrodunun aynı şartlarda alınan CV'leri ile karşılaştırılmıştır (Şekil 95).



Şekil 95. FTO, FTO-ERGO, FTO-In₂O₃ ve FTO-ERGO/In₂O₃ elektrotlarının 1,0 M Na₂SO₄ sulu çözeltisinde 50 mV s⁻¹ tarama hızında alınan CV'leri.

CV'ler ışığında toplam CV alanları karşılaştırıldığında ERGO/In₂O₃ nanokompozitinin bileşenlerine oranla daha iyi kapasitif etkiye sahip olduğu görülmüştür. Bu durum In₂O₃ ve ERGO arasındaki sinerjik etkiye ve ERGO'nin sahip olduğu geniş sipesifik yüzey alanı ile genişletilmiş elektrot/elektrolit arayüzeyleri meydana getirebilmesine atfedilebilir.

Bileşenlerine oranla daha iyi kapasitif etkiye sahip olduğu belirlenen ERGO/In₂O₃ nanokompozitinin Cs değerinin hesaplanması için optimize edilen elektrokimyasal sentez şartlarında üretilen FTO-ERGO/In₂O₃ elektrodun 1,0 M Na₂SO₄ sulu çözeltisinde, 0,0 ile -0,9 V (vs. Ag/AgCl) potansiyel penceresinde, 1,0, 2,0, 5,0, 10, 20, 50, 100 ve 200 mV s⁻¹ tarama hızlarında kaydedilen CV'leri Şekil 96a'da verilmiştir. Kaydedilen CV'ler kapsamında her tarama hızı için hesaplanan Cs değerleri ise Şekil 96b'de gösterilmiştir.

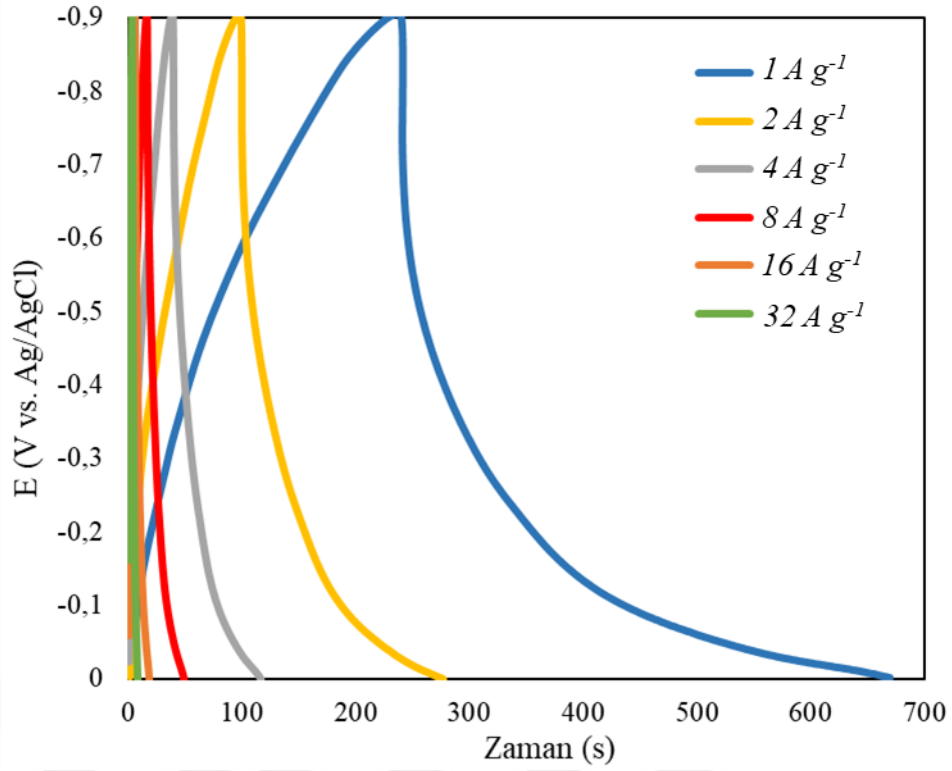


Şekil 96. FTO-ERGO/In₂O₃ elektrodunun 1,0 M Na₂SO₄ sulu çözeltisinde farklı tarama hızlarında (a) kaydedilen CV'leri ve (b) hesaplanan Cs değerleri.

Farklı tarama hızlarında yapılan CV çalışmaları ışığında FTO-ERGO/In₂O₃ elektrodunun 1 mV s⁻¹ tarama hızı için 301,38 F g⁻¹'lık iyi bir Cs değerine sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca artan tarama hızlarıyla birlikte literatüre benzer şekilde FTO-ERGO/In₂O₃ elektrodunun Cs değerinin azaldığı görülmüştür.

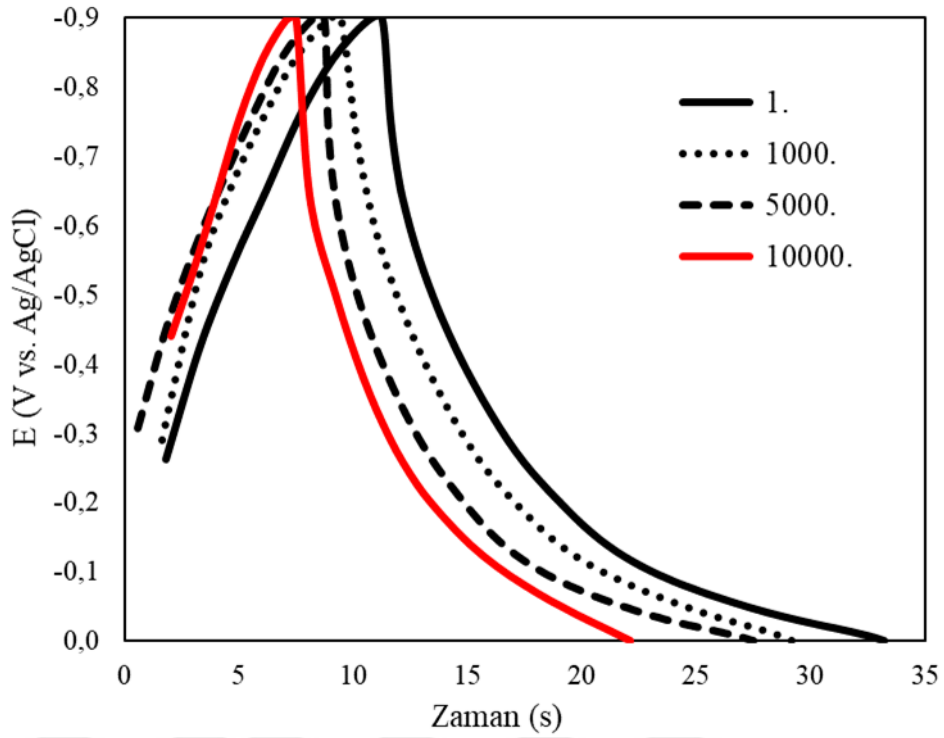
GCD analizleri

Bu tez çalışmasında FTO-ERGO/In₂O₃ elektrodunun kapasitif özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan bir diğer teknik GCD olmuştur. FTO-ERGO/In₂O₃ elektrodunun GCD tekniği kullanılarak 1,0 M Na₂SO₄ sulu çözeltisinde 0,0 ile -0,9 V (vs. Ag/AgCl) potansiyel penceresinde farklı akım yoğunluklarında elde edilen şarj/deşarj eğrileri Şekil 97'de verilmiştir. Bu eğriler ışığında her akım yoğunluğu için hesaplanan Cs değerleri; 1,0, 2,0, 4,0, 8,0, 16 ve 32 A g⁻¹ akım yoğunluğu için sırasıyla 477,78, 395,42, 342,71, 290,04, 223,11 ve 170,66 F g⁻¹'dir.



Şekil 97. FTO-ERGO/In₂O₃ elektrodunun GCD tekniği kullanılarak 1,0 M Na₂SO₄ sulu çözeltisinde 0,0 ile -0,9 V (vs. Ag/AgCl) potansiyel penceresinde farklı akım yoğunluklarında elde edilen şarj/deşarj eğrileri.

FTO-ERGO/In₂O₃ elektrodunun şarj/deşarj çevrim ömrü, GCD tekniği kullanılarak 1,0 M Na₂SO₄ sulu çözeltisinde 0,0 ile -0,9 V (vs. Ag/AgCl) potansiyel aralığında 10 A g⁻¹ akım yoğunluğunda gerçekleştirilen ardışık 10000 şarj/deşarj döngüsüyle araştırılmıştır. Şekil 98’de FTO-ERGO/In₂O₃ elektrodunun 1., 1000., 5000. ve 10000. şarj/deşarj döngüsü sonrası kaydedilen GCD eğrileri gösterilmiştir.

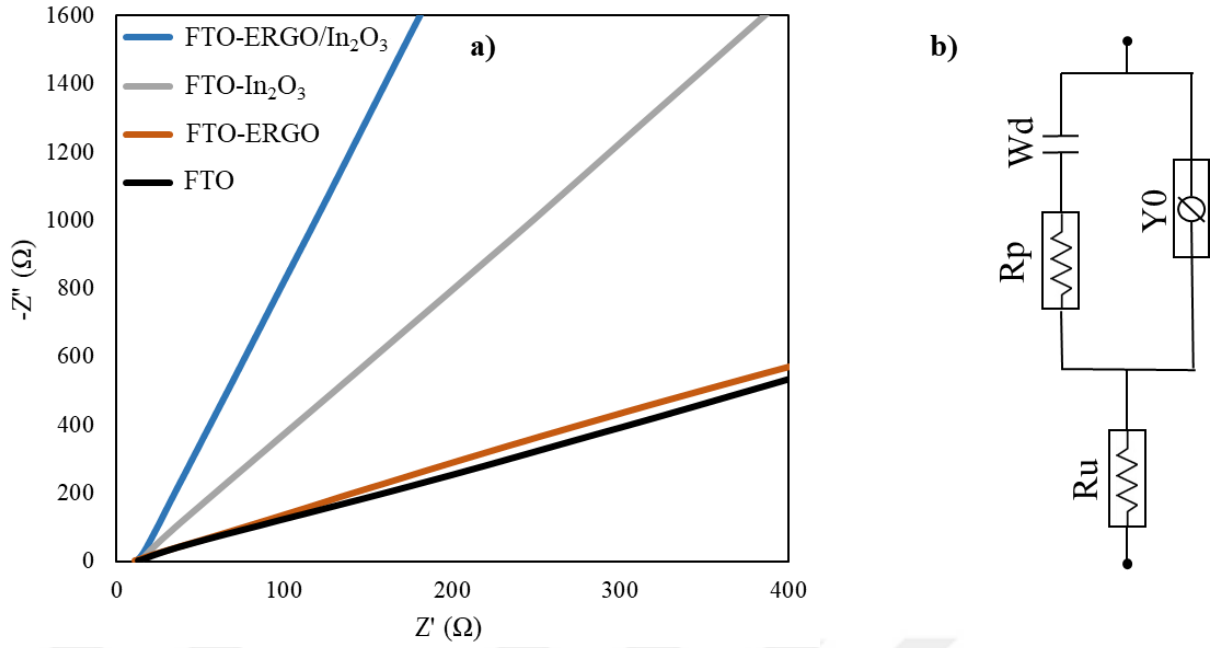


Şekil 98. FTO-ERGO/In₂O₃ elektrodunun 1,0 M Na₂SO₄ sulu çözeltisinde 0,0 ile -0,9 V (vs. Ag/AgCl) potansiyel aralığında 10 A g⁻¹ akım yoğunluğunda 1., 1000., 5000. ve 10000. şarj/deşarj döngüsü sonrası elde edilen GCD eğrileri.

GCD eğrileri kullanılarak hesaplanan Cs değerleri kapsamında, FTO-ERGO/In₂O₃ elektrodun kapasitif özelliklerini 1000 şarj/deşarj döngüsü sonrasında %89,9, 5000 şarj/deşarj döngüsü sonrasında %85,5 ve 10000 şarj/deşarj döngüsü sonrasında %77,3 oranında koruduğu belirlenmiştir. Şarj/deşarj çevrim ömrü çalışmaları, ERGO/In₂O₃ nanokompozitinin kapasitif davranışlarının nötral ortamda iyi bir stabiliteye sahip olduğuna ışık tutmaktadır.

EIS analizleri

ERGO/In₂O₃ nanokompozitin elektrokimyasal karakterizasyonunda EIS analizi kullanılarak elektrot/elektrolit arayüzünde meydana gelen elektron transfer mekanizması araştırılmıştır. EIS ölçümleri 1,0 M Na₂SO₄ sulu çözeltisi içerisinde 10 mV AC potansiyeli ile 0,1 Hz - 10 kHz frekans aralığında üç elektrotlu elektrokimyasal hücre kullanılarak yapılmıştır. Şekil 99a'da FTO, FTO-ERGO, FTO-In₂O₃ ve FTO-ERGO/In₂O₃ elektrotlarının kaydedilen Nyquist diyagramları verilmiştir.



Şekil 99. FTO, FTO-ERGO, FTO-In₂O₃ ve FTO-ERGO/In₂O₃ elektrotlarının 1,0 M Na₂SO₄ sulu çözeltisinde 10 mV AC potansiyeli ile 0,1 Hz - 10 kHz frekans aralığında elde edilen Nyquist diyagramları.

EIS analizi ile elde edilen Nyquist diyagramları Şekil 99b’de verilen devreye göre modellenerek hesaplanan R_p, R_u, W_d ve Y₀ değerleri Tablo 8’de verilmiştir. Elektrokimyasal çözelti direnci 4 elektrot için de benzer ve oldukça düşüktür. FTO-ERGO/In₂O₃ elektrodunun hesaplanan ve diğer elektrotlara oranla daha düşük olan elektron transfer direnci, ERGO/In₂O₃ nanokompoziti yüzeyinde gerçekleşen hızlı elektron transfer mekanizmasına atfedilebilir. Ayrıca ERGO/Cr₂O₃ nanokompozitine benzer şekilde, ERGO varlığının ERGO/In₂O₃ nanokompozitinde de elektrokimyasal yük transfer süreçlerini hızlandırarak kompozit öz direncinin düşmesini sağladığı öngörülmektedir.

Tablo 8. FTO, FTO-ERGO, FTO-In₂O₃ ve FTO-ERGO/In₂O₃ elektrotlarının R_p, R_u, W_d ve Y₀ değerleri

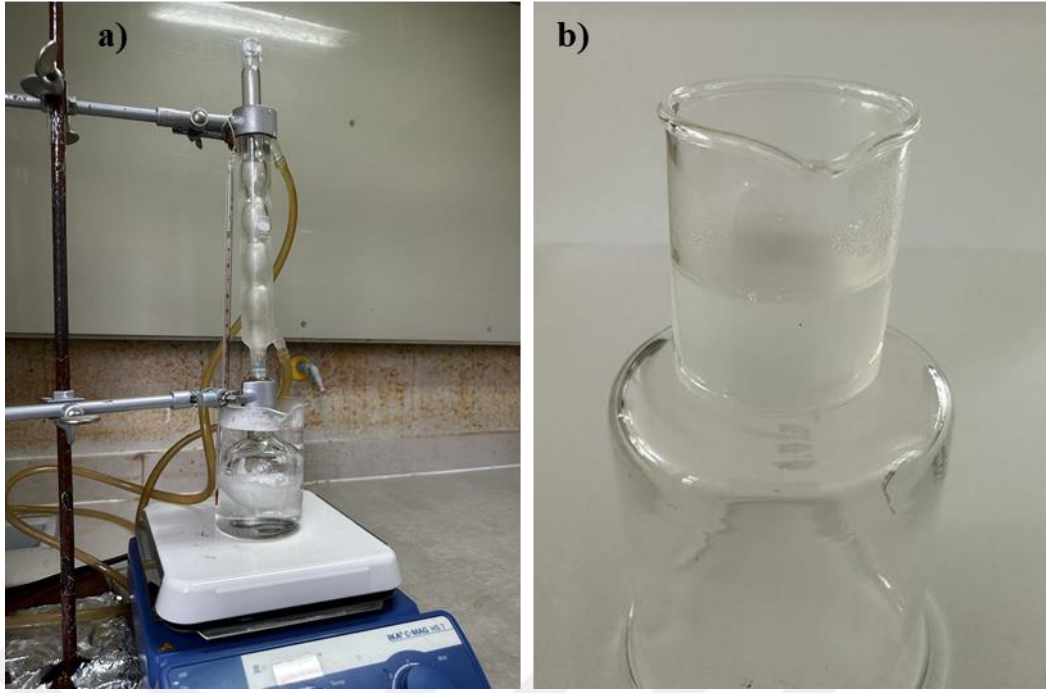
Elektrot	R _p (Ω)	R _u (Ω)	Y ₀ (Ω ⁻¹ s cm ⁻²)	W _d (Ω ⁻¹ s ^{1/2} cm ⁻²)
FTO	31,0	12,74	106,3E-6	284,1E-6
FTO-ERGO	25,66	10,48	111,9E-6	102,6E-6
FTO-In ₂ O ₃	20,8	13,59	5,42E-6	75,15E-9
FTO-ERGO/In ₂ O ₃	10,62	11,74	79,2E-6	590,3E-9

Asimetrik ERGO/In₂O₃//ERGO/Cr₂O₃ aygıtının üretimi ve SK özelliklerinin belirlenmesi

Asimetrik ERGO/In₂O₃//ERGO/Cr₂O₃ aygıtının üretimi

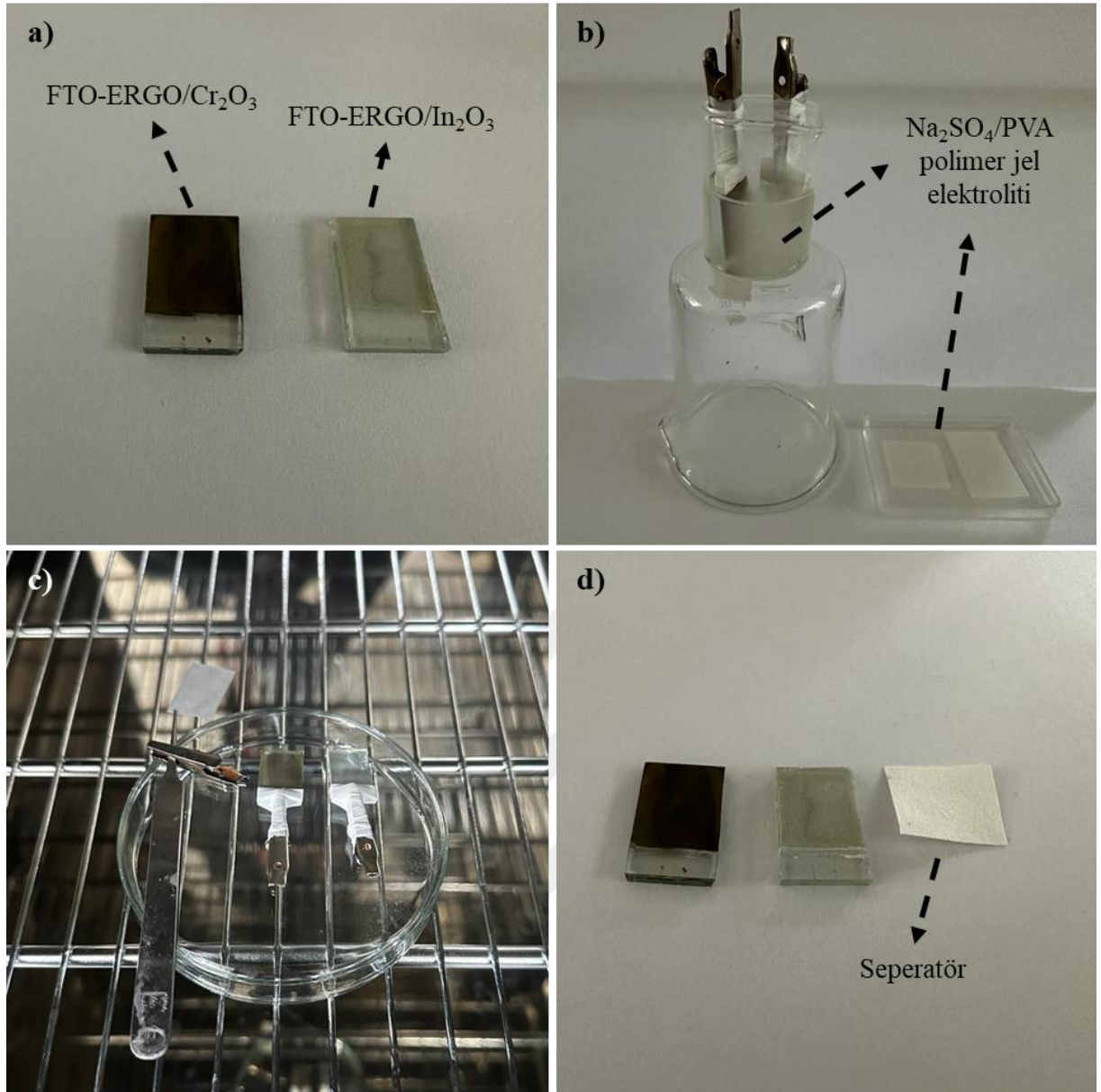
Bu tez çalışmasında ERGO/Cr₂O₃ ve ERGO/In₂O₃ nanokompozitlerinin elektrokimyasal sentezi, karakterizasyonu ve kapasitif özellikleri ayrı ayrı belirlendikten sonra asimetrik ERGO/In₂O₃//ERGO/Cr₂O₃ SK aygıtının üretimine geçilmiştir. Asimetrik SK aygıtının üretiminde ERGO/Cr₂O₃ ve ERGO/In₂O₃ nanokompozitleri elektroaktif malzeme olarak kullanılmıştır. Nanokompozitlerin elektrokimyasal sentezinde substrat olarak seçilen FTO kaplı cam elektrot, asimetrik SK aygıtında aynı zamanda akım toplayıcı levha işlevi de görmüştür. Aygıtın diğer bileşenlerinden olan seperatör için kantitatif filtre kağıdı, elektrolit için ise Na₂SO₄/PVA polimer jel elektroliti kullanılmıştır.

Elektrolit, SK'lerin enerji depolama özelliklerini belirleyen en önemli bileşenlerinden biridir. Sulu elektrolitlerin yüksek iyonik iletkenlikleri bulunur fakat suyun 1,23 V'luk elektroliz potansiyeli SK'lerin yüksek enerji ve güç yoğunluğunu sınırlar (Lu *et al.* 2014). Ayrıca sulu elektrolitler kullanıldıkları aygıtlardan sızabilirler ve bu da çeşitli ekipman zararları oluşturabilir. Bu nedenle SK'lerde daha pratik kullanım olanağı sağlayan polimer jel elektrolitler tercih edilir. Bu tez çalışmasında ERGO/In₂O₃//ERGO/Cr₂O₃ SK aygıtının üretiminde Na₂SO₄/PVA polimer jel elektroliti kullanılmıştır. Jel elektrolitin hazırlanması için öncelikle 5 mL saf su içerisine eklenen 1 g PVA, 90 °C'de 30 dakika karıştırılarak çözündürülmüştür. Daha sonra bu çözeltiye 5 mL saf su içerisinde çözündürülen 1 g Na₂SO₄ eklenmiş ve buharlaşmanın engellenmesi için geri distilasyon düzeneği (Şekil 100a) kullanılarak 2 saat boyunca 90 °C'de 1250 rpm'de karıştırılmıştır. Tamamlanan karıştırma işlemi sonrasında elektrolit oda sıcaklığına gelinceye dek soğutulmuştur (Şekil 100b).



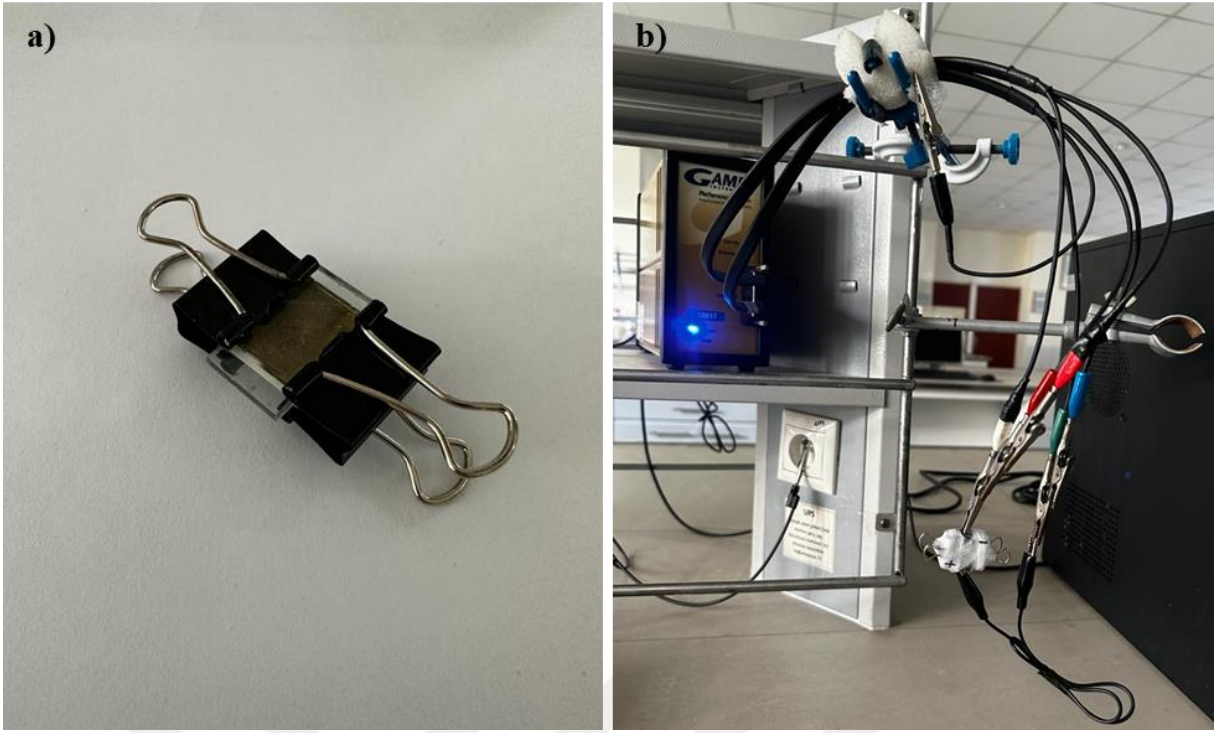
Şekil 100. (a) $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{PVA}$ polimer jel elektrolitinin hazırlanmasında kullanılan geri distilasyon düzeneğinin ve (b) hazırlanan $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{PVA}$ polimer jel elektrolitinin fotoğrafları.

Asimetrik ERGO/ In_2O_3 //ERGO/ Cr_2O_3 SK aygıtının üretimi için 1 cm^2 alana sahip FTO-ERGO/ In_2O_3 ve FTO-ERGO/ Cr_2O_3 elektrotları (Şekil 101a) hazırlanmıştır. Elektrotlar ve seperatör $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{PVA}$ polimer jel elektrolitine daldırılarak, oda sıcaklığında toplam 30 dakika boyunca bekletilmişlerdir (Şekil 101b). Daha sonra kuruması için etüvde 40°C 'de 1 saat tutulan elektrotlar ve seperatör (Şekil 101c), bu süre sonunda kullanıma hazır hale getirilmiştir (Şekil 101d).



Şekil 101. Asimetrik ERGO/In₂O₃//ERGO/Cr₂O₃ SK aygıtının üretim aşamalarını gösteren fotoğraflar.

Asimetrik ERGO/In₂O₃//ERGO/Cr₂O₃ SK aygıtının üretiminde kullanıma hazır hale getirilen FTO-ERGO/In₂O₃, FTO-ERGO/Cr₂O₃ elektrotları ve seperatör, 2 adet 19 mm'lik yalıtkan kısıkaç kullanılarak, seperatör elektrotların arasında olacak şekilde bir araya getirilmiştir (Şekil 102a). Son aşamada bütünlüğünü daha iyi koruyabilmesi için parafilm ile sıkı bir şekilde sarılan ERGO/In₂O₃//ERGO/Cr₂O₃ SK aygıtı, gerekli elektrokimyasal ölçümler için potansiyostat cihazının iki elektrotlu konfigürasyonuna bağlanmıştır (Şekil 102b).



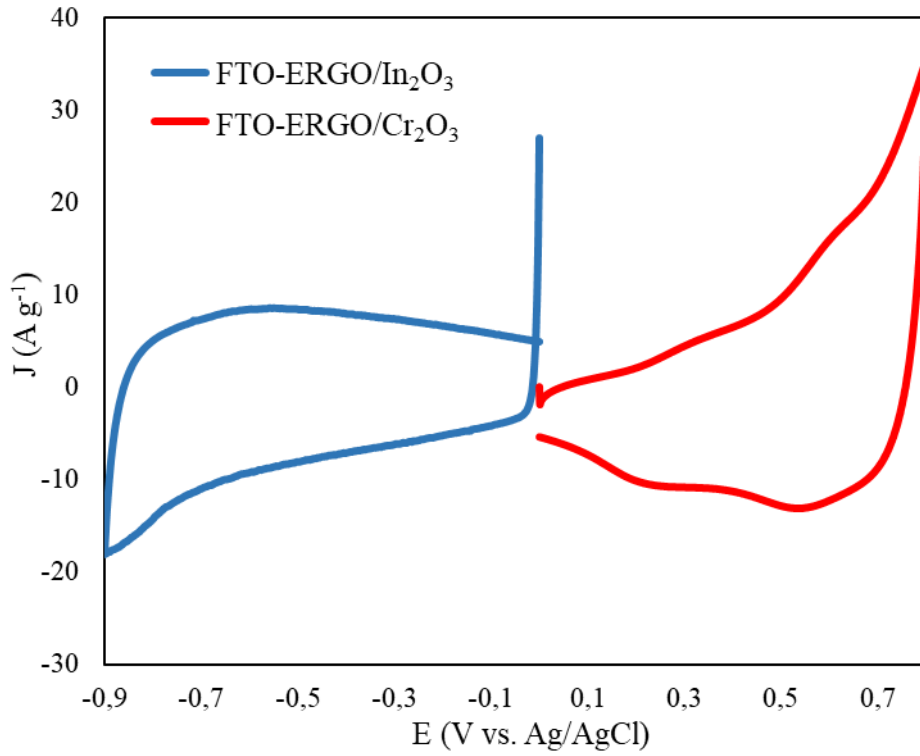
Şekil 102. (a) Üretilen asimetrik ERGO/In₂O₃//ERGO/Cr₂O₃ SK aygıtını ve (b) elektrokimyasal ölçümler için potansiyostat cihazının iki elektrotlu konfigürasyon bağlantısını gösteren fotoğraflar.

Asimetrik ERGO/In₂O₃//ERGO/Cr₂O₃ aygıtının SK özelliklerinin belirlenmesi

Asimetrik ERGO/In₂O₃//ERGO/Cr₂O₃ aygıtının SK özelliklerinin belirlenmesi için yapılan iki elektrotlu elektrokimyasal karakterizasyon çalışmalarında CV ve GCD analizleri kullanılmıştır. Bu analizlerde SK aygıtından en yüksek spesifik kapasitans, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu elde edilebilecek şartlar belirlenmiştir.

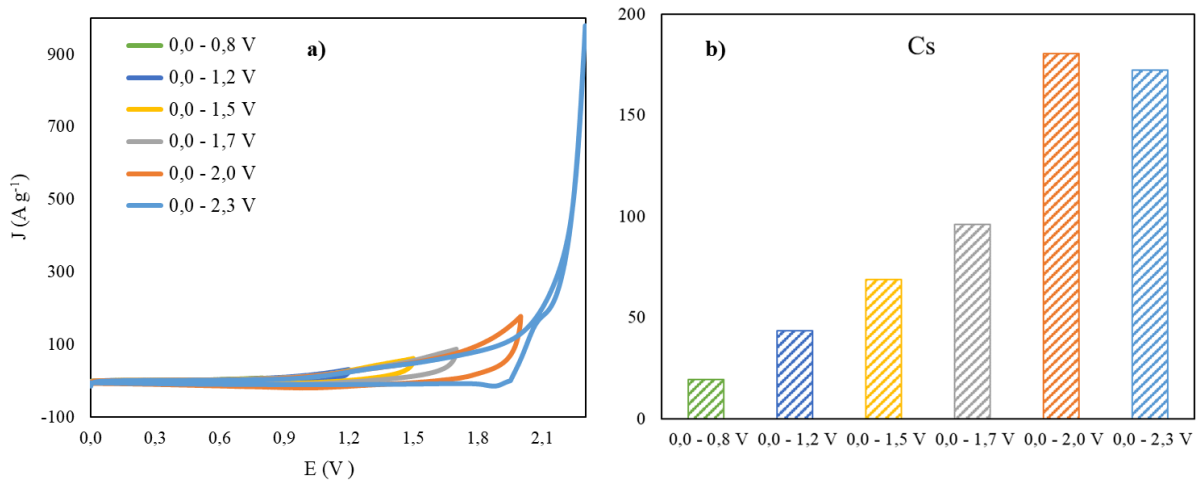
CV analizleri

Şekil 103'te kapasitif özellikleri belirlenen FTO-ERGO/In₂O₃ ve FTO-ERGO/Cr₂O₃ elektrotlarının 1,0 M Na₂SO₄ sulu çözeltisinde 50 mV s⁻¹ tarama hızında kaydedilen CV'leri tek bir grafikte birleştirilerek verilmiştir.



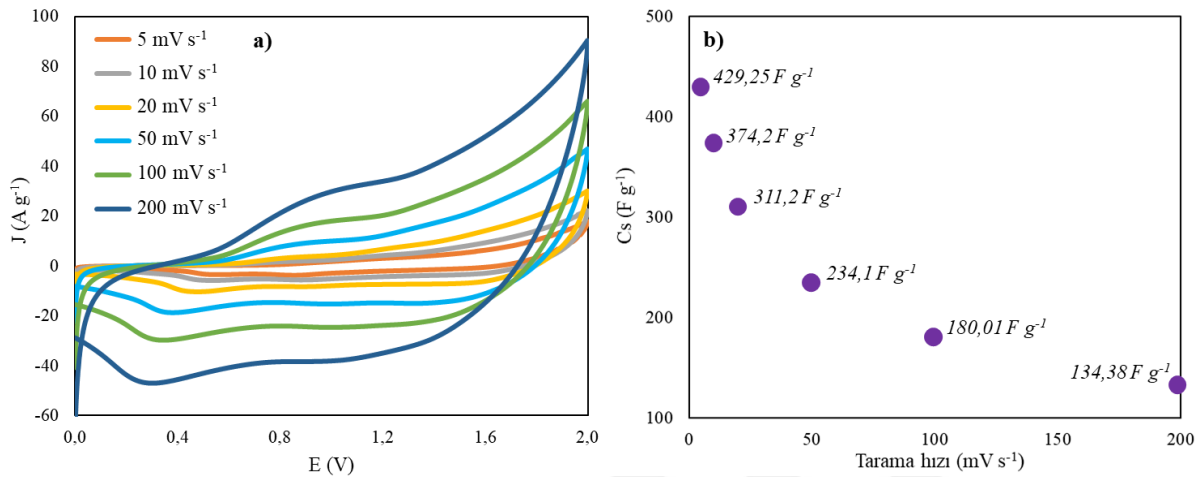
Şekil 103. FTO-ERGO/In₂O₃ ve FTO-ERGO/Cr₂O₃ elektrotlarının 1,0 M Na₂SO₄ sulu çözeltisinde 50 mV s⁻¹ tarama hızında kaydedilen CV'leri.

CV'ler incelendiğinde asimetrik ERGO/In₂O₃//ERGO/Cr₂O₃ SK aygıtında FTO-ERGO/Cr₂O₃ elektrodunun pozitif yüklenecek terminal yani anot, FTO-ERGO/In₂O₃ elektrodunun ise negatif yüklenecek terminal yani katot olarak belirlenmesi gerektiği açıkça gözükmemektedir. Bu kapsamda kutupları belirlenen asimetrik ERGO/In₂O₃//ERGO/Cr₂O₃ aygıtının öncelikle farklı çalışma potansiyel penceresindeki SK özellikleri incelenmiştir. Bunun için aygıt kullanılarak 100 mV s⁻¹ tarama hızında 0,0 ile 0,8 V, 0,0 ile 1,2 V, 0,0 ile 1,5 V, 0,0 ile 1,7 V, 0,0 ile 2,0 V ve 0,0 ile 2,3 V çalışma potansiyel pencerelerinde CV'ler alınmıştır (Şekil 104).



Şekil 104. (a) Asimetrik ERGO/In₂O₃//ERGO/Cr₂O₃ SK aygıtının 100 mV s⁻¹ tarama hızında farklı çalışma potansiyel pencerelerinde kaydedilen CV'leri ve (b) hesaplanan Cs değerleri.

Şekil 104a’da verilen CV’ler kullanılarak asimetrik ERGO/In₂O₃//ERGO/Cr₂O₃ SK aygıtının hesaplanan Cs değerlerinde (Şekil 104b) en yüksek değer 0,0 ile 2,0 V çalışma potansiyel penceresinde gözlemlenmiştir. Bu kapsamda aygıtın çalışma potansiyel penceresi oldukça geniş bir aralık olan 0,0 ile 2,0 V aralığı olarak belirlenmiştir. Asimetrik ERGO/In₂O₃//ERGO/Cr₂O₃ SK aygıtının bu geniş çalışma potansiyel penceresinde Cs değerinin hesaplanması için 5,0, 10, 20, 50, 100 ve 200 mV s⁻¹ tarama hızlarında kaydedilen CV’leri Şekil 105a’da gösterilmiştir. Kaydedilen CV’ler kullanılarak her tarama hızı için hesaplanan Cs değerleri ise Şekil 105b’de gösterilmiştir.

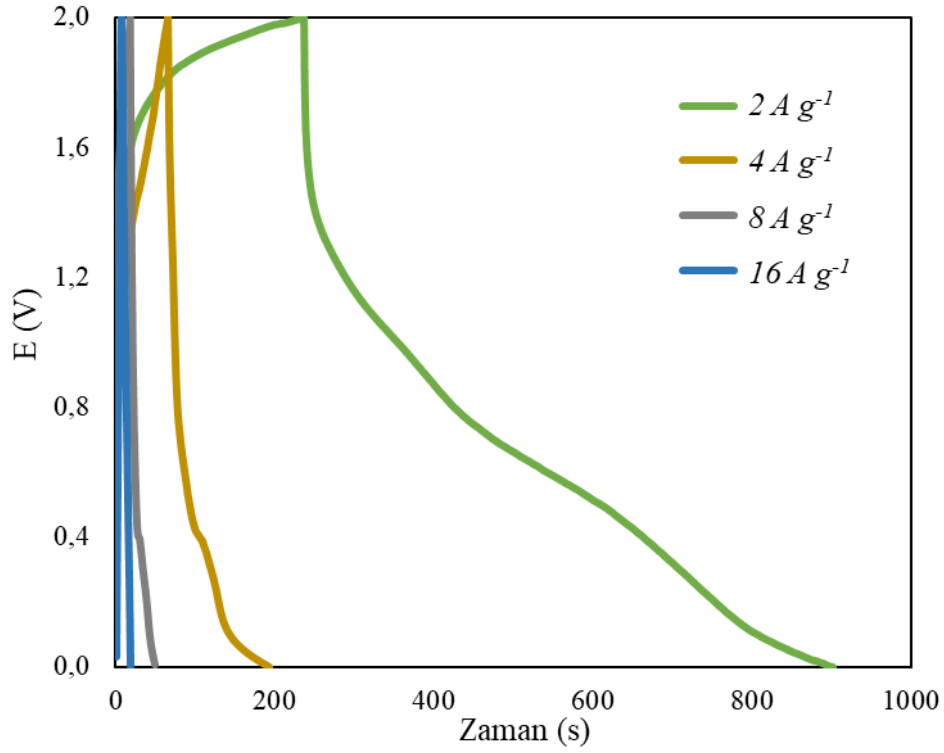


Şekil 105. Asimetrik ERGO/In₂O₃//ERGO/Cr₂O₃ SK aygıtının farklı tarama hızlarında (a) kaydedilen CV’leri ve (b) hesaplanan Cs değerleri.

Farklı tarama hızlarında yapılan CV çalışmalarında asimetrik ERGO/In₂O₃//ERGO/Cr₂O₃ SK aygıtının 5 mV s⁻¹ tarama hızında 429,25 F g⁻¹’lık oldukça iyi bir Cs değerine sahip olduğu belirlenmiştir. Artan tarama hızlarıyla birlikte asimetrik ERGO/In₂O₃//ERGO/Cr₂O₃ SK aygıtının Cs değerinde azalma meydana gelmiştir.

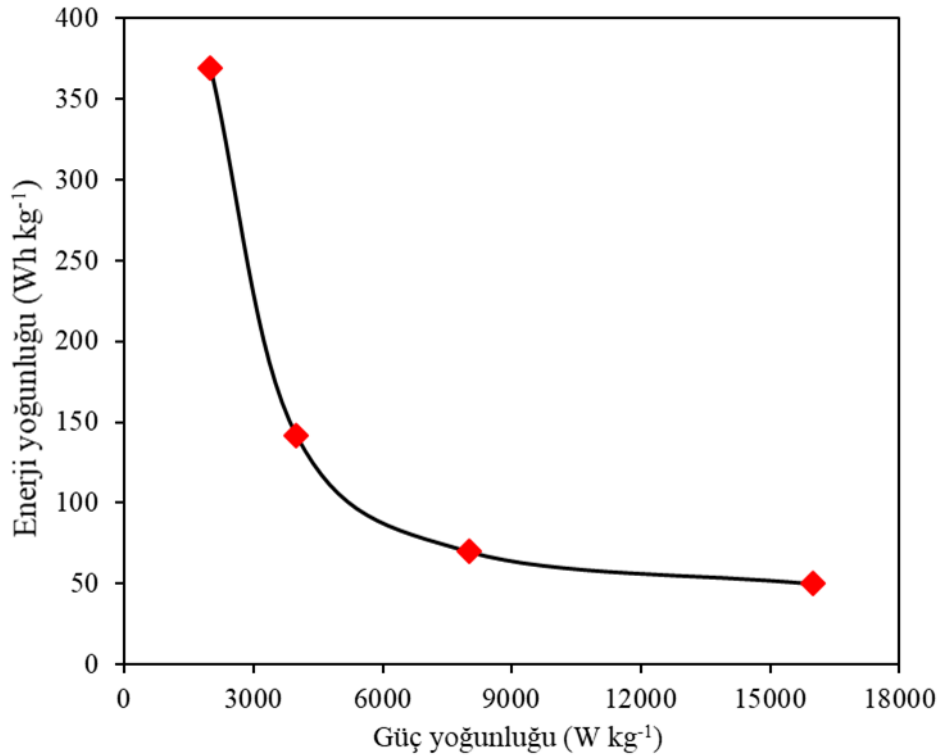
GCD analizleri

Asimetrik ERGO/In₂O₃//ERGO/Cr₂O₃ SK aygıtının enerji depolama özellikleri GCD analizleri ile de desteklenmiştir. Bu kapsamda üretilen aygıt, farklı akım yoğunluklarında 0,0 ile 2,0 V çalışma potansiyel penceresinde GCD tekniği kullanılarak şarj/deşarj edilmiştir. Elde edilen şarj/deşarj eğrileri (Şekil 106) kullanılarak asimetrik ERGO/In₂O₃//ERGO/Cr₂O₃ SK aygıtının Cs değerleri; 2,0, 4,0, 8,0 ve 16 A g⁻¹ akım yoğunluğu için sırasıyla 664,22, 254,51, 125,78 ve 89,84 F g⁻¹ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 106. Asimetrik ERGO/In₂O₃//ERGO/Cr₂O₃ SK aygıtının GCD tekniği kullanılarak 0,0 ile 2,0 V potansiyel penceresinde farklı akım yoğunluklarında elde edilen şarj/deşarj eğrileri.

GCD analizleriyle şarj/deşarj eğrileri elde edilen asimetrik ERGO/In₂O₃//ERGO/Cr₂O₃ SK aygıtının, bu eğriler kullanılarak hesaplanan enerji ve güç yoğunluğunu gösteren Ragone grafiği Şekil 107’de verilmiştir.



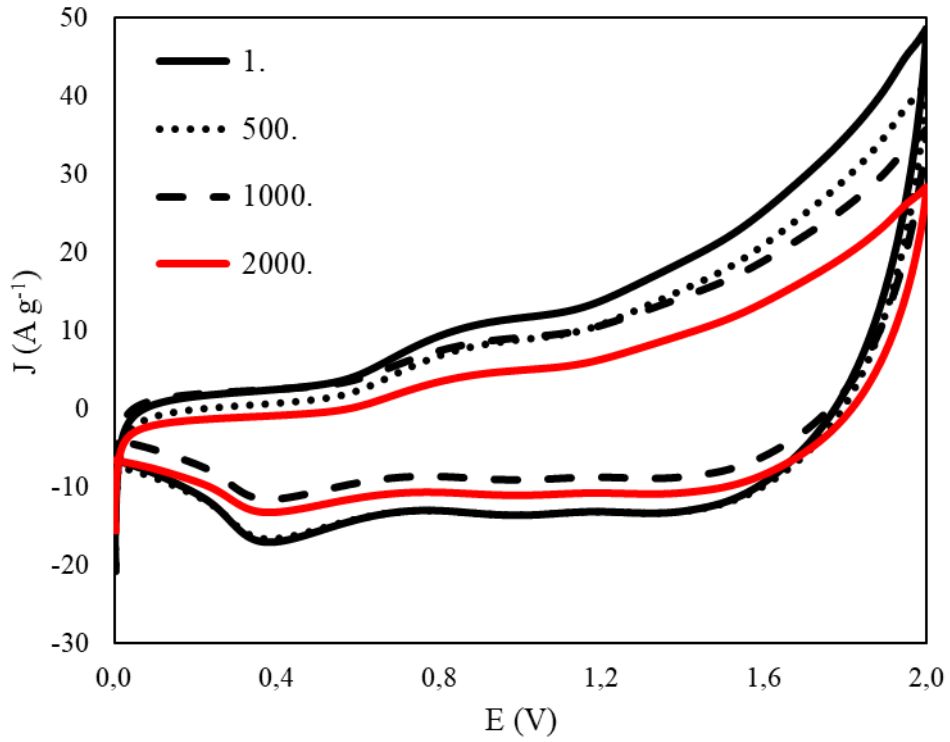
Şekil 107. Asimetrik ERGO/In₂O₃//ERGO/Cr₂O₃ SK aygıtının enerji ve güç yoğunluğunu gösteren Ragone grafiği.

Ragone grafiği incelendiğinde asimetrik ERGO/In₂O₃//ERGO/Cr₂O₃ SK aygıtının 15984,34 W kg⁻¹ maksimum güç yoğunluğuna ve 369,01 Wh kg⁻¹ maksimum enerji yoğunluğuna sahip olduğu gözükmemektedir. Asimetrik ERGO/In₂O₃//ERGO/Cr₂O₃ SK aygıtının artan güç yoğunluğuyla birlikte azalan enerji yoğunluğu EED sistemlerinde tipik olarak gözlemlenen bir davranıştır. Üretilen asimetrik ERGO/In₂O₃//ERGO/Cr₂O₃ SK aygıtının maksimum güç ve enerji yoğunluğu, literatürde bildirilen çeşitli grafen esaslı metal oksit kompozitleri ile Tablo 9’da karşılaştırılmıştır.

Tablo 9. Literatürde Bildirilen Çeşitli Grafen Esaslı Metal Oksit Kompozitlerinin Güç ve Enerji Yoğunluğu

Aygıt malzemesi	Güç yoğunluğu (W kg ⁻¹)	Enerji yoğunluğu (Wh kg ⁻¹)	Kaynak
RGO	1328	213	Jana <i>et al.</i> 2014
Polianilin-RGO	60000	8,3	Liu <i>et al.</i> 2014
RuO ₂ /Grafen	10000	4,3	Wu <i>et al.</i> 2010
MnO ₂ /Grafen	5000	7,0	Wu <i>et al.</i> 2010
Co ₃ O ₄ /Grafen	600	165	Yan <i>et al.</i> 2016
V ₂ O ₅ /Grafen	136,4	54,3	Li <i>et al.</i> 2015
RGO/WO ₃	6000	26,7	Pieretti <i>et al.</i> 2020
MO ₃ /RGO	535,6	36,2	Reddy <i>et al.</i> 2019
TiO ₂ /Grafen	2357	14,25	Nagaraju <i>et al.</i> 2018
ERGO/In ₂ O ₃ //ERGO/Cr ₂ O ₃	15984,34 - 2000	49,91 - 369,01	Bu çalışma

Asimetrik ERGO/In₂O₃//ERGO/Cr₂O₃ SK aygıtının şarj/deşarj çevrim ömrü, CV tekniği ile analiz edilmiştir. Bunun için aygıt kullanılarak 0,0 ile 2,0 V potansiyel aralığında 50 mV s⁻¹ tarama hızında ardışık 2000 CV alınmıştır. Şekil 108’de ERGO/In₂O₃//ERGO/Cr₂O₃ aygıtının ardışık 1., 500., 1000. ve 2000. CV’leri gösterilmiştir.



Şekil 108. Asimetrik ERGO/In₂O₃//ERGO/Cr₂O₃ SK aygıtının 0,0 ile 2,0 V potansiyel aralığında 50 mV s⁻¹ tarama hızında alınan ardışık 1., 500., 1000. ve 2000. CV'leri.

Kaydedilen CV'ler kullanılarak hesaplanan Cs değerleri kapsamında, asimetrik ERGO/In₂O₃//ERGO/Cr₂O₃ SK aygıtının kapasitif özelliklerini 500 CV sonrasında %88,87, 1000 CV sonrasında %72,04 ve 2000 CV sonrasında ise %63,4 oranında koruduğu belirlenmiştir. Şarj/deşarj çevrim ömrü çalışmaları, asimetrik ERGO/In₂O₃//ERGO/Cr₂O₃ SK aygıtının kapasitif davranışlarının kabul edilebilir bir seviyede stabil olduğunu göstermiştir.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması öncelikle ERGO/Cr₂O₃ nanokompozitinin elektrokimyasal sentezi, karakterizasyonu ve kapasitif özelliklerinin belirlenmesiyle başlamıştır. Bunun için ERGO/Cr₂O₃ nanokompozitinin elektrokimyasal sentezine yönelik en iyi kapasitif etkiyi yaratacak sekiz farklı optimizasyon parametresi belirlenmiştir. Bu parametrelerde çeşitli denemeler yapılarak ERGO/Cr₂O₃ nanokompozitinin optimum elektrokimyasal sentez şartları belirlenmiştir. Bu şartlar; 5,0 mL 25 mM CrCl₃ + 50 mM NH₄Cl sulu çözeltisi ile 5,0 mL 0,1 mg/mL GO (50 mM NH₄Cl sulu çözeltisinde dispers edilmiş) dispersiyonu karışımının 1000 rpm hızında karıştırılırken ve karışımdan sabit akışta O₂ gazı geçirilirken -1,45 V'ta (vs. Ag/AgCl) 45 dk süreyle FTO kaplı cam elektrot kullanılarak yapılan depozisyonudur. Ayrıca ara formda nanokompozit yapısında bulunabilecek metal hidroksit bileşenlerinin ve *H₂O'nun yapıdan uzaklaşması için gerekli olan tavlama sürecinde en iyi kapasitif etkinin 400 °C tavlama sıcaklığı ve 1 saat tavlama süresinde olduğu tespit edilmiştir. Elektrokimyasal sentezle yeniden üretilebilirliği test edilen ERGO/Cr₂O₃ nanokompozitinin, XRD, XPS, EDS, SEM ve TEM analizleriyle yapısal ve morfolojik karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmalarıyla FTO kaplı cam elektrot yüzeyinde elektrokimyasal yöntemle başarılı bir şekilde sentezlenebileceği gösterilen ERGO/Cr₂O₃ nanokompozitinin kapasitif özellikleri CV, GCD ve EIS teknikleri ile analiz edilmiştir. CV analizlerinde öncelikle en yüksek spesifik kapasitansın elde edilebileceği farklı çözelti şartları ve derişimi incelenmiştir. Belirlenen çözelti şartlarında ve derişiminde devam edilen CV, GCD ve EIS analizlerinde ERGO/Cr₂O₃ nanokompozitinin oldukça iyi spesifik kapasitansa, şarj/deşarj çevrim ömrüne ve bileşenlerine oranla daha iyi elektrokimyasal aktiviteye sahip olduğu tespit edilmiştir. Başarıyla gerçekleştirilen ERGO/Cr₂O₃ nanokompozitlerinin elektrokimyasal sentezi ve karakterizasyonu çalışmalarıyla, ERGO/Cr₂O₃ nanokompozitinin elektrokimyasal yöntemle sentezine yönelik literatür boşluğu doldurulmuştur. Ayrıca sentezlenen ERGO/Cr₂O₃ nanokompozitinin belirlenen kapasitif özellikleriyle oldukça kısıtlı olan karbon esaslı Cr₂O₃ kompozitlerine ait literatür verisi zenginleştirilmiştir.

Tezin devam eden kısmında ERGO/In₂O₃ nanokompozitinin elektrokimyasal sentezi, karakterizasyonu ve kapasitif özelliklerinin belirlenmesine yönelik çalışmalar yürütülmüştür. Elektrokimyasal sentez için daha önce belirlenen optimizasyon parametreleri kullanılarak ERGO/In₂O₃ nanokompozitinin optimum sentez şartları belirlenmiştir. ERGO/In₂O₃ nanokompozitinin optimum sentez şartları; 5,0 mL 10 mM InCl₃ + 0,1 M KCl sulu çözeltisi ile

5,0 mL 0,2 mg/mL GO (0,1 M KCl sulu çözeltisinde dispers edilmiş) dispersiyonu karışımdan sabit akışta O₂ gazı geçirilirken -1,1 V'ta (vs. Ag/AgCl) 20 dk süreyle FTO kaplı cam elektrot kullanılarak yapılan depozisyonudur. Optimum tavlama şartları ise 400 °C tavlama sıcaklığı ve 30 dakika tavlama süresi olarak tespit edilmiştir. Optimize edilen sentez şartlarında elektrokimyasal yöntemle yüksek oranda yeniden üretilebildiği belirlenen ERGO/In₂O₃ nanokompozitinin, yapısal ve morfolojik karakterizasyonu için XRD, XPS, EDS, SEM ve TEM analizleri yapılmıştır. Bu analizlerle ERGO/In₂O₃ nanokompozitinin FTO kaplı cam elektrot yüzeyinde elektrokimyasal yöntemle başarılı bir şekilde sentezlenebileceği gösterilmiştir. EIS, CV ve GCD teknikleri ile kapasitif özellikleri analiz edilen ERGO/In₂O₃ nanokompozitinin, önceki çalışmalarda belirlenmiş olan çözelti şartlarında ve derişiminde, uzun şarj/deşarj çevrim ömrüne, iyi spesifik kapasitansa ve bileşenlerine oranla gelişmiş elektrokimyasal aktiviteye sahip olduğu saptanmıştır. ERGO/In₂O₃ nanokompozitinin elektrokimyasal sentezi ve karakterizasyonuna yönelik yapılan başarılı çalışmalar ile literatüre ilk defa ERGO/In₂O₃ nanokompozitinin elektrokimyasal yöntemle sentezi kazandırılmıştır. Nanokompozitin tespit edilen kapasitif özellikleriyle de oldukça sınırlı olan karbon esaslı In₂O₃ kompozitlerine ait literatür bilgisine yeni veriler eklenmiştir.

Tez çalışmasının son aşamasında, sentezlenen ERGO/In₂O₃ ve ERGO/Cr₂O₃ nanokompozitleri esaslı asimetrik ERGO/In₂O₃//ERGO/Cr₂O₃ SK aygıtının literatürde ilk defa üretimine ve SK özelliklerinin belirlenmesine yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Üretimi gerçekleştirilen asimetrik ERGO/In₂O₃//ERGO/Cr₂O₃ SK aygıtının SK özellikleri CV ve GCD analizleriyle ile aydınlatılmıştır. Bu analizlerde asimetrik ERGO/In₂O₃//ERGO/Cr₂O₃ SK aygıtının oldukça geniş çalışma potansiyel penceresine, iyi spesifik kapasitansa ve kabul edilebilir şarj/deşarj çevrim ömrüne sahip olduğu belirlenmiştir. İki ayrı grafen esaslı nanokompozitin elektrokimyasal sentezine ve kapasitif özelliklerinin belirlenmesine yönelik yapılan bu çalışma kapsamında, üretilen asimetrik ERGO/In₂O₃//ERGO/Cr₂O₃ SK aygıtının sahip olduğu üstün SK özellikleriyle elektrokimyasal enerji depolama sistemlerine ışık tutacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Adib, K., Chameh, B., and Gravand, F. 2020. Reduced graphene oxide-Cr₂O₃ nanocomposite as electrode material in supercapacitors. *Analytical and Bioanalytical Electrochemistry*, 12, 7, 931-943.
- Afzal, A., Atiq, S., Saleem, M., Ramay, S. M., Naseem, S., and Siddiqi, S. A. 2016. Structural and magnetic phase transition of sol-gel-synthesized Cr₂O₃ and MnCr₂O₄ nanoparticles. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 80, 96-102.
- Aghaie-Khafri, M., and Lafdani, M. H. K. 2012. A novel method to synthesize Cr₂O₃ nanopowders using EDTA as a chelating agent. *Powder Technology*, 222, 152-159.
- Akinwolemiwa, B., Peng, C., and Chen, G. Z. 2015. Redox Electrolytes in Supercapacitors. *Journal of The Electrochemical Society*, 162, 5.
- Amal Raj, M., and Abraham John, S. 2014. Graphene layer modified glassy carbon electrode for the determination of norepinephrine and theophylline in pharmaceutical formulations. *Analytical Methods*, 6, 7, 2181-2188.
- Ambrosi, A., and Pumera, M. 2013. Precise tuning of surface composition and electron-transfer properties of graphene oxide films through electroreduction. *Chemistry - A European Journal*, 19, 15, 4748-4753.
- Amin, H. M. A., El-Kady, M. F., Atta, N. F., and Galal, A. 2018. Gold Nanoparticles Decorated Graphene as a High Performance Sensor for Determination of Trace Hydrazine Levels in Water. *Electroanalysis*, 30, 8, 1757-1766.
- Asen, P., Shahrokhian, S., and Zad, A. I. 2018. Ternary nanostructures of Cr₂O₃/graphene oxide/conducting polymers for supercapacitor application. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 823, 505-516.
- Azaïs, P., Duclaux, L., Florian, P., Massiot, D., Lillo-Rodenas, M. A., Linares-Solano, A., Peres, J. P., Jehoulet, C., and Béguin, F. 2007. Causes of supercapacitors ageing in organic electrolyte. *Journal of Power Sources*, 171, 2, 1046-1053.
- Babu, S. H., Kaleemulla, S., Rao, N. M., and Krishnamoorthi, C. 2016. Indium oxide: A transparent, conducting ferromagnetic semiconductor for spintronic applications. In *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 416, 66-74.
- Báez, D. F., Tapia, F., Sierra-Rosales, P., and Bollo, S. 2019. In situ Electroreduction of Graphene Oxide: Increased Sensitivity for the Determination of NADH. *Electroanalysis*, 31, 3, 461-467.
- Bai, J., Qi, P., Ding, X., and Zhang, H. 2016. Graphene composite coated carbon fiber: Electrochemical synthesis and application in electrochemical sensing. *RSC Advances*, 6, 14, 11250-11255.
- Bai, J., Wang, X., Meng, Y., Zhang, H. M., and Qu, L. 2014. Fabrication of graphene coated carbon fiber microelectrode for highly sensitive detection application. *Analytical Sciences*, 30, 9.
- Balachandran, U., Siegel, R. W., Liao, Y. X., and Askew, T. R. 1995. Synthesis, sintering, and magnetic properties of nanophase Cr₂O₃. *Nanostructured Materials*, 5, 5, 505-512.

- Balakrishnan, G., Kuppusami, P., Sairam, T. N., Subba Rao, R. V., Mohandas, E., and Sastikumar, D. 2009. Influence of background gas atmosphere on formation of Cr₂O₃ thin films prepared by pulsed laser deposition. *Surface Engineering*, 25,3.
- Basha, S. I., Shah, S. S., Ahmad, S., Maslehuddin, M., Al-Zahrani, M. M., and Aziz, M. A. 2022. Construction Building Materials as a Potential for Structural Supercapacitor Applications. *Chemical Record*, 22,11.
- Benkoulal, S., Sublemontier, O., Patanen, M., Nicolas, C., Sirotti, F., Naitabdi, A., Gaie-Levrel, F., Antonsson, E., Aureau, D., Ouf, F. X., Wada, S. I., Etcheberry, A., Ueda, K., and Miron, C. 2015. Water adsorption on TiO₂ surfaces probed by soft X-ray spectroscopies: Bulk materials vs. isolated nanoparticles. *Scientific Reports*, 5, 15088.
- Biswas, S., and Drzal, L. T. 2010. Multilayered nanoarchitecture of graphene nanosheets and polypyrrole nanowires for high performance supercapacitor electrodes. *Chemistry of Materials*, 22, 20, 5667–5671.
- Boldyrev, Y. I., Ivanova, N. D., Sokolsky, G. V., Ivanov, S. V., and Stadnik, O. A. 2013. Thin film nonstoichiometric chromium oxide-based cathode material for rechargeable and primary lithium batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 17, 8, 2213–2221.
- Bonanni, A., Ambrosi, A., and Pumera, M. 2012. On oxygen-containing groups in chemically modified graphenes. *Chemistry - A European Journal*, 18, 15, 4541-4548.
- Broughton, J. N., and Brett, M. J. 2005. Variations in MnO₂ electrodeposition for electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, 50, 24, 4814-4819.
- Brousse, T., Bélanger, D., and Long, J. W. 2015. To Be or Not To Be Pseudocapacitive? *Journal of The Electrochemical Society*, 162,5.
- Burke, A. 2000. Ultracapacitors: Why, how, and where is the technology. *Journal of Power Sources*, 91, 1, 37-50.
- Calvo, A. S., Botas, C., Martín-Yerga, D., Álvarez, P., Menéndez, R., and Costa-García, A. 2015. Comparative Study of Screen-Printed Electrodes Modified with Graphene Oxides Reduced by a Constant Current. *Journal of The Electrochemical Society*, 162,10.
- Cao, H., Qiu, X., Liang, Y., Zhao, M., and Zhu, Q. 2006. Sol-gel synthesis and photoluminescence of p -type semiconductor Cr₂O₃ nanowires. *Applied Physics Letters*, 88, 241112.
- Çepni, E., and Öznülür Özer, T. 2022. Electrochemical deposition of Indium(III) hydroxide nanostructures for novel battery-like capacitive materials. *Journal of Energy Storage*, 45, 103678.
- Chang, J., Lee, W., Mane, R. S., Cho, B. W., and Han, S. H. 2008. Morphology-dependent electrochemical supercapacitor properties of indium oxide. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 11,1.
- Cheemalapati, S., Devadas, B., and Chen, S. M. 2014. Highly sensitive and selective determination of pyrazinamide at poly-L-methionine/reduced graphene oxide modified electrode by differential pulse voltammetry in human blood plasma and urine samples. *Journal of Colloid and Interface Science*, 418, 132-139.
- Cheemalapati, S., Palanisamy, S., and Chen, S. M. 2013. Electrochemical determination of isoniazid at electrochemically reduced graphene oxide modified electrode. *International Journal of Electrochemical Science*, 8,3.
- Chen, B., Wang, Y., Li, C., Fu, L., Liu, X., Zhu, Y., Zhang, L., and Wu, Y. 2017. A Cr₂O₃/MWCNTs composite as a superior electrode material for supercapacitor. *RSC Advances*, 7,40, 3953-3962.

- Chen, G. Z. 2013. Understanding supercapacitors based on nano-hybrid materials with interfacial conjugation. In *Progress in Natural Science: Materials International* 23, 3, 245-255.
- Chen, K., Chen, L., Chen, Y., Bai, H., and Li, L. 2012. Three-dimensional porous graphene-based composite materials: Electrochemical synthesis and application. *Journal of Materials Chemistry*, 22,39.
- Chen, L., Tang, Y., Wang, K., Liu, C., and Luo, S. 2011. Direct electrodeposition of reduced graphene oxide on glassy carbon electrode and its electrochemical application. *Electrochemistry Communications*, 13, 2, 133-137.
- Chen, L. C., Tien, C. H., and Liao, W. C. 2011. A phosphor-free white light-emitting diode using In₂O₃: Tb transparent conductive light converter. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 44,16.
- Chen, P., Shen, G., Sukcharoenchoke, S., and Zhou, C. 2009. Flexible and transparent supercapacitor based on In₂O₃ nanowire/carbon nanotube heterogeneous films. *Applied Physics Letters*, 94, 4, 043113.
- Chen, Y., Chen, K., Bai, H., & Li, L. 2012. Electrochemically reduced graphene porous material as light absorber for light-driven thermoelectric generator. *Journal of Materials Chemistry*, 22, 34, 17800-17804.
- Chodankar, N. R., Pham, H. D., Nanjundan, A. K., Fernando, J. F. S., Jayaramulu, K., Golberg, D., Han, Y. K., and Dubal, D. P. 2020. True Meaning of Pseudocapacitors and Their Performance Metrics: Asymmetric versus Hybrid Supercapacitors. In *Small* Vol. 16, Issue 37.
- Choudhary, R. B., Ansari, S., and Purty, B. 2020. Robust electrochemical performance of polypyrrole (PPy) and polyindole (Pn) based hybrid electrode materials for supercapacitor application: A review. In *Journal of Energy Storage*, 29, 101302.
- Chrisma, R. B., Jafri, R. I., and Anila, E. I. 2023. A review on the electrochemical behavior of graphene–transition metal oxide nanocomposites for energy storage applications. In *Journal of Materials Science*, 58, 14, 6124–6150.
- Cougnon, C., Lebègue, E., and Pognon, G. 2015. Impedance spectroscopy study of a catechol-modified activated carbon electrode as active material in electrochemical capacitor. *Journal of Power Sources*, 274.
- Cummings, C. Y., Attard, G. A., Mitchels, J. M., and Marken, F. 2012. Surface state trapping and mobility revealed by junction electrochemistry of nano-Cr₂O₃. *Australian Journal of Chemistry*, 65,1.
- Deng, K. Q., Zhou, J. hong, and Li, X. F. 2013. Direct electrochemical reduction of graphene oxide and its application to determination of l-tryptophan and l-tyrosine. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 101, 183-188.
- Deng, L., Wang, J., Zhu, G., Kang, L., Hao, Z., Lei, Z., Yang, Z., and Liu, Z. H. 2014. RuO₂/graphene hybrid material for high performance electrochemical capacitor. *Journal of Power Sources*, 248.
- Deng, S., Lei, J., Cheng, L., Zhang, Y., and Ju, H. 2011. Amplified electrochemiluminescence of quantum dots by electrochemically reduced graphene oxide for nanobiosensing of acetylcholine. *Biosensors and Bioelectronics*, 26,11.
- Dobbelaere, T., Vereecken, P. M., and Detavernier, C. 2017. A USB-controlled potentiostat/galvanostat for thin-film battery characterization. *HardwareX*, 2, 34-49.

- Doğan, H. Ö., Ekinci, D., and Demir, Ü. 2013. Atomic scale imaging and spectroscopic characterization of electrochemically reduced graphene oxide. *Surface Science*, 611.
- Dsoke, S., and Abbas, Q. 2020. Benefits of Organo-Aqueous Binary Solvents for Redox Supercapacitors Based on Polyoxometalates. *ChemElectroChem*, 7, 11, 2466-2476.
- Dubal, D. P., Ayyad, O., Ruiz, V., and Gómez-Romero, P. 2015. Hybrid energy storage: The merging of battery and supercapacitor chemistries. In *Chemical Society Reviews* Vol. 44, Issue 7.
- Dubal, D. P., Chodankar, N. R., Caban-Huertas, Z., Wolfart, F., Vidotti, M., Holze, R., Lokhande, C. D., and Gomez-Romero, P. 2016. Synthetic approach from polypyrrole nanotubes to nitrogen doped pyrolyzed carbon nanotubes for asymmetric supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 308, 158-165.
- Dutta, A., and Ouyang, J. 2015. Ternary NiAuPt nanoparticles on reduced graphene oxide as catalysts toward the electrochemical oxidation reaction of ethanol. *ACS Catalysis*, 5,2.
- Egharevba, G. O., Eleruja, M. A., Osasona, O., Akinwunmi, O. O., Olofinjana, B., Jeynes, C., and Ajayi, E. O. 2011. Synthesis and Some Properties of Metal Organic Chemical Vapour Deposited Lithium Chromium Oxide Thin Films. *Journal of Materials Science Research*, 1,1.
- Eigler, S., and Hirsch, A. 2014. Chemistry with graphene and graphene oxide - Challenges for synthetic chemists. In *Angewandte Chemie - International Edition*, 53, 30, 7720-7738.
- El-Sheikh, S. M., Mohamed, R. M., and Fouad, O. A. 2009. Synthesis and structure screening of nanostructured chromium oxide powders. *Journal of Alloys and Compounds*, 482,1–2.
- Emeline, A. V., Kataeva, G. V., Panasuk, A. V., Ryabchuk, V. K., Sheremetyeva, N. V., and Serpone, N. 2005. Effect of surface photoreactions on the photocoloration of a wide band gap metal oxide: Probing whether surface reactions are photocatalytic. *Journal of Physical Chemistry B*, 109, 11, 5175–5185.
- Fan, X., Zhang, G., and Zhang, F. 2015. Multiple roles of graphene in heterogeneous catalysis. *Chemical Society Reviews*, 44,10.
- Fan, X., Peng, Z., Yang, Y., Zhou, H., and Guo, X. 2015. Atomic H-induced cutting and unzipping of single-walled carbon nanotube carpets with a teepee structure and their enhanced supercapacitor performance. *Journal of Materials Chemistry A*, 3,18, 10077-10084.
- Feng, X., Yan, Z., Chen, N., Zhang, Y., Ma, Y., Liu, X., Fan, Q., Wang, L., and Huang, W. 2013. The synthesis of shape-controlled MnO₂/graphene composites via a facile one-step hydrothermal method and their application in supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 1,41.
- Frackowiak, E., Meller, M., Menzel, J., Gastol, D., and Fic, K. 2014. Redox-active electrolyte for supercapacitor application. *Faraday Discussions*, 172.
- Gao, M., Xu, Y., Wang, X., Sang, Y., and Wang, S. 2016. Analysis of Electrochemical Reduction Process of Graphene Oxide and its Electrochemical Behavior. *Electroanalysis*, 28,6.
- Geim, A. K. 2009. Graphene: Status and prospects. In *Science*, 324, 5934, 1530-1534.
- Geim, A. K., and Novoselov, K. S. 2007. The rise of graphene. *Nature Materials*, 6,3.
- Gevaerd, A., Watanabe, E. Y., Fernandes, K., Papi, M. A. P., Banks, C. E., Bergamini, M. F., and Marcolino-Junior, L. H. 2020. Electrochemically Reduced Graphene Oxide as

- Screen-printed Electrode Modifier for Fenamiphos Determination. *Electroanalysis*, 32, 8, 1689-1695.
- Gibot, P., and Vidal, L. 2010. Original synthesis of chromium (III) oxide nanoparticles. *Journal of the European Ceramic Society*, 30,4.
- Gibot, P. 2020. Centimetric-sized chromium (III) oxide object synthesized by means of the carbon template replication. *Ceramics*, 3,1.
- Giovannetti, R., Rommozzi, E., Zannotti, M., and D'Amato, C. A. 2017. Recent advances in graphene based TiO₂ nanocomposites (GTiO₂Ns) for photocatalytic degradation of synthetic dyes. In *Catalysts* Vol. 7, Issue 10.
- Gordon, T. R., Cargnello, M., Paik, T., Mangolini, F., Weber, R. T., Fornasiero, P., and Murray, C. B. 2012. Nonaqueous synthesis of TiO₂ nanocrystals using TiF₄ to engineer morphology, oxygen vacancy concentration, and photocatalytic activity. *Journal of the American Chemical Society*, 134, 15, 6751–6761.
- Guan, L., Yu, L., and Chen, G. Z. 2016. Capacitive and non-capacitive faradaic charge storage. *Electrochimica Acta*, 206.
- Guo, H. L., Wang, X. F., Qian, Q. Y., Wang, F. Bin, and Xia, X. H. 2009. A green approach to the synthesis of graphene nanosheets. *ACS Nano*, 3, 9, 2653–2659.
- Guo, J., Zhang, Q., Li, Q., Sun, J., Li, C., He, B., Zhou, Z., Xie, L., Li, M., and Yao, Y. 2018. Rational Design of Hierarchical Titanium Nitride@Vanadium Pentoxide Core-Shell Heterostructure Fibrous Electrodes for High-Performance 1.6 v Nonpolarity Wearable Supercapacitors. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 10,35.
- Guo, T., Yao, M. S., Lin, Y. H., and Nan, C. W. 2015. A comprehensive review on synthesis methods for transition-metal oxide nanostructures. *CrystEngComm*, 17,19.
- Guo, Y., Wu, B., Liu, H., Ma, Y., Yang, Y., Zheng, J., Yu, G., and Liu, Y. 2011. Electrical assembly and reduction of graphene oxide in a single solution step for use in flexible sensors. *Advanced Materials*, 23, 40, 4626-4630.
- Gupta, R. K., Mitchell, E., Candler, J., Kahol, P. K., Ghosh, K., and Dong, L. 2014. Facile synthesis and characterization of nanostructured chromium oxide. *Powder Technology*, 254.
- Gutowski, M., Jaffe, J. E., Liu, C. L., Stoker, M., Hegde, R. I., Rai, R. S., and Tobin, P. J. 2002. Thermodynamic stability of high-K dielectric metal oxides ZrO₂ and HfO₂ in contact with Si and SiO₂. *Applied Physics Letters*, 80,11.
- Hao, R., Yuan, J., and Peng, Q. 2006. Fabrication and sensing behavior of Cr₂O₃ nanofibers via in situ gelation and electrospinning. *Chemistry Letters*, 35, 11, 1248-1249.
- Hasan, M. M., Islam, T., Shah, S. S., Awal, A., Aziz, M. A., and Ahammad, A. J. S. 2022. Recent Advances in Carbon and Metal Based Supramolecular Technology for Supercapacitor Applications. In *Chemical Record* Vol. 22, Issue 7.
- Hassan, H. M. A., Abdelsayed, V., Khder, A. E. R. S., Abouzeid, K. M., Ternier, J., El-Shall, M. S., Al-Resayes, S. I., and El-Azhary, A. A. 2009. Microwave synthesis of graphene sheets supporting metal nanocrystals in aqueous and organic media. *Journal of Materials Chemistry*, 19,23.
- Hehl, F. W., Obukhov, Y. N., Rivera, J. P., and Schmid, H. 2009. Magnetoelectric Cr₂O₃ and relativity theory. *European Physical Journal B*, 71,3.
- Hernández, C. N., García, M. B. G., Santos, D. H., Heras, M. A., Colina, A., and Fanjul-Bolado, P. 2016. Aqueous UV-VIS spectroelectrochemical study of the voltammetric reduction

- of graphene oxide on screen-printed carbon electrodes. *Electrochemistry Communications*, 64, 65-68.
- Hilder, M., Winther-Jensen, B., Li, D., Forsyth, M., and MacFarlane, D. R. 2011. Direct electro-deposition of graphene from aqueous suspensions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13,20.
- Hosseini, M. G., Rasouli, H., Shahryari, E., and Naji, L. 2017. Electrochemical behavior of a Nafion-membrane-based solid-state supercapacitor with a graphene oxide—multiwalled carbon nanotube—polypyrrole nanocomposite. *Journal of Applied Polymer Science*, 134,24.
- Huang, C. Y., Lin, G. C., Wu, Y. J., Lin, T. Y., Yang, Y. J., and Chen, Y. F. 2011. Efficient light harvesting by well-aligned In₂O₃ nanopushpins as antireflection layer on Si solar cells. *Journal of Physical Chemistry C*, 115, 26, 13083–13087.
- Huang, Z., Chai, C., Tan, X., Wu, J., Yuan, A., and Zhou, Z. 2007. Photoluminescence properties of the In₂O₃ octahedrons synthesized by carbothermal reduction method. *Materials Letters*, 61,29.
- Hui, K. H., Ambrosi, A., Pumera, M., and Bonanni, A. 2016. Improving the Analytical Performance of Graphene Oxide towards the Assessment of Polyphenols. *Chemistry - A European Journal*, 22, 11, 3830-3834.
- Hummers, W. S., and Offeman, R. E. 1958. Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80,6.
- Inkson, B. J. 2016. Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) for Materials Characterization. In *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*.
- Jampasa, S., Siangproh, W., Duangmal, K., and Chailapakul, O. 2016. Electrochemically reduced graphene oxide-modified screen-printed carbon electrodes for a simple and highly sensitive electrochemical detection of synthetic colorants in beverages. *Talanta*, 160.
- Jana, M., Khanra, P., Murmu, N. C., Samanta, P., Lee, J. H., and Kuila, T. 2014. Covalent surface modification of chemically derived graphene and its application as supercapacitor electrode material. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16, 16, 7618-7626.
- Jankovský, O., Sedmidubský, D., Sofer, Z., Luxa, J., and Bartůňek, V. 2015. Simple synthesis of Cr₂O₃ nanoparticles with a tunable particle size. *Ceramics International*, 41,3.
- Jeyapragasam, T., Saraswathi, R., Chen, S. M., and Chen, T. W. 2017. Acetylcholinesterase biosensor for the detection of methyl parathion at an electrochemically reduced graphene oxide-nafion modified glassy carbon electrode. *International Journal of Electrochemical Science*, 12,6.
- Jeyapragasam, T., Saraswathi, R., Chen, S. M., and Lou, B. S. 2013. Detection of methyl parathion at an electrochemically reduced graphene oxide (ERGO) modified electrode. *International Journal of Electrochemical Science*, 8,11.
- Jia, H., Zhang, Y., Chen, X., Shu, J., Luo, X., Zhang, Z., and Yu, D. 2003. Efficient field emission from single crystalline indium oxide pyramids. *Applied Physics Letters*, 82,23.
- Jian, L., Shihua, H., and Lö, H. 2015. Metal-catalyzed growth of In₂O₃ nanotowers using thermal evaporation and oxidation method. *Journal of Semiconductors*, 36, 12, 123007.

- Jin, H., Huang, Y., and Jian, J. 2015. Sensing mechanism of the zirconia-based highly selective NO sensor by using a plate-like Cr₂O₃ sensing electrode. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 219.
- Jin, Y., Chen, H., Chen, M., Liu, N., and Li, Q. 2013. Graphene-patched CNT/MnO₂ nanocomposite papers for the electrode of high-performance flexible asymmetric supercapacitors. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 5,8.
- Jost, K., Stenger, D., Perez, C. R., McDonough, J. K., Lian, K., Gogotsi, Y., and Dion, G. 2013. Knitted and screen printed carbon-fiber supercapacitors for applications in wearable electronics. *Energy and Environmental Science*, 6, 9, 2698-2705.
- Ju, H. F., Song, W. L., and Fan, L. Z. 2014. Rational design of graphene/porous carbon aerogels for high-performance flexible all-solid-state supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 2,28.
- Julkapli, N. M., and Bagheri, S. 2015. Graphene supported heterogeneous catalysts: An overview. In *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 2, 948-979.
- Kalubarme, R. S., Kim, Y. H., and Park, C. J. 2013. One step hydrothermal synthesis of a carbon nanotube/cerium oxide nanocomposite and its electrochemical properties. *Nanotechnology*, 24,36.
- Karuppasamy, L., Chen, C. Y., Anandan, S., and Wu, J. J. 2018. Sonochemical fabrication of reduced graphene oxide supported Au nano dendrites for ethanol electrooxidation in alkaline medium. *Catalysis Today*, 307.
- Karuppasamy, L., Gurusamy, L., Lee, G. J., and Wu, J. J. 2019. Synthesis of Metal/Metal Oxide Supported Reduced Graphene Oxide (RGO) for the Applications of Electrocatalysis and Supercapacitors. In *Carbon Nanostructures*.
- Kempen, P. J. 2021. Electron microscopy and its application to the characterization of omega-3 delivery systems. In *Omega-3 Delivery Systems: Production, Physical Characterization and Oxidative Stability*, 149-164.
- Keum, K., Kim, J. W., Hong, S. Y., Son, J. G., Lee, S. S., and Ha, J. S. 2020. Flexible/Stretchable Supercapacitors with Novel Functionality for Wearable Electronics. In *Advanced Materials Vol. 32, Issue 51*.
- Khamlich, S., McCrindle, R., Nuru, Z. Y., Cingo, N., and Maaza, M. 2013. Annealing effect on the structural and optical properties of Cr/ α -Cr₂O₃ monodispersed particles based solar absorbers. *Applied Surface Science*, 265, 745-749.
- Khamlich, S., Nemraoui, O., Mongwaketsi, N., McCrindle, R., Cingo, N., and Maaza, M. 2012. Black Cr/ α -Cr₂O₃ nanoparticles based solar absorbers. *Physica B: Condensed Matter*, 407,10.
- Khoo, W. Y. H., Pumera, M., and Bonanni, A. 2013. Graphene platforms for the detection of caffeine in real samples. *Analytica Chimica Acta*, 804.
- Kim, J., Rim, Y. S., Chen, H., Cao, H. H., Nakatsuka, N., Hinton, H. L., Zhao, C., Andrews, A. M., Yang, Y., and Weiss, P. S. 2015. Fabrication of high-performance ultrathin In₂O₃ film field-effect transistors and biosensors using chemical lift-off lithography. *ACS Nano*, 9, 4, 4572–4582.
- Kim, T., Choi, W., Shin, H. C., Choi, J. Y., Kim, J. M., Park, M. S., and Yoon, W. S. 2020. Applications of voltammetry in lithium ion battery research. In *Journal of Electrochemical Science and Technology Vol. 11, Issue 1*.

- Kong, Y., Ren, X., Huo, Z., Wang, G., Tao, Y., and Yao, C. 2013. Electrochemical detection of pyrosine with electrochemically reduced graphene oxide modified glassy carbon electrode. *European Food Research and Technology*, 236,6.
- Korkmaz, A. R., Çepni, E., and Öztürk Doğan, H. 2021. Electrodeposited Nickel/Chromium(III) Oxide Nanostructure-Modified Pencil Graphite Electrode for Enhanced Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction Activity. *Energy and Fuels*, 35,7.
- Kumar, A., and Xu, Q. 2018. Two-Dimensional Layered Materials as Catalyst Supports. In *ChemNanoMat* Vol. 4, Issue 1.
- Kumar, N., Pradhan, L., and Jena, B. K. 2022. Recent progress on novel current collector electrodes for energy storage devices: Supercapacitors. In *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment* Vol. 11, Issue 1.
- Kumar, R., Agrawal, A., Bhuvana, T., and Sharma, A. 2018. Porous indium oxide hollow spheres (PIOHS) for asymmetric electrochemical supercapacitor with excellent cycling stability. *Electrochimica Acta*, 270.
- Lambert, T. N., Chavez, C. A., Hernandez-Sanchez, B., Lu, P., Bell, N. S., Ambrosini, A., Friedman, T., Boyle, T. J., Wheeler, D. R., and Huber, D. L. 2009. Synthesis and characterization of titania-graphene nanocomposites. *Journal of Physical Chemistry C*, 113,46.
- Lebreau, F., Islam, M. M., Diawara, B., and Marcus, P. 2014. Structural, magnetic, electronic, defect, and diffusion properties of Cr₂O₃: A DFT+ U study. *Journal of Physical Chemistry C*, 118, 31, 18133–18145.
- Lei, S., Peng, X., Liang, Z., Li, X., Wang, C., Cheng, B., Xiao, Y., and Zhou, L. 2012. Self-template formation and properties study of Cr₂O₃ nanoparticle tubes. *Journal of Materials Chemistry*, 22,4.
- Lei, Z., Zhang, J., and Zhao, X. S. 2012. Ultrathin MnO₂ nanofibers grown on graphitic carbon spheres as high-performance asymmetric supercapacitor electrodes. *Journal of Materials Chemistry*, 22,1.
- Li, B., Xing, C., Zhang, H., Hu, L., Zhang, J., Jiang, D., Su, P., and Zhang, S. 2021. Kinetic-matching between electrodes and electrolyte enabling solid-state sodium-ion capacitors with improved voltage output and ultra-long cyclability. *Chemical Engineering Journal*, 421, 127832.
- Li, D., Wu, W., Zhang, Y., Liu, L., and Pan, C. 2014. Preparation of ZnO/graphene heterojunction via high temperature and its photocatalytic property. *Journal of Materials Science*, 49,4.
- Li, G., Wang, X., Hassan, F. M., Li, M., Batmaz, R., Xiao, X., and Yu, A. 2015. Vanadium Pentoxide Nanorods Anchored to and Wrapped with Graphene Nanosheets for High-Power Asymmetric Supercapacitors. *ChemElectroChem*, 2,9.
- Li, J., Tang, W., Liu, G., Li, W., Deng, Y., Yang, J., and Chen, Y. 2016. Reduced graphene oxide modified platinum catalysts for the oxidation of volatile organic compounds. *Catalysis Today*, 278, 203-208.
- Li, J., Meng, H., Xie, S., Zhang, B., Li, J., Li, L., Ma, H., Zhang, J., and Yu, M. 2014. Ultra-light, compressible and fire-resistant graphene aerogel as a highly efficient and recyclable absorbent for organic liquids. *Journal of Materials Chemistry A*, 2,9.
- Li, S. J., Deng, D. H., Pang, H., Liu, L., Xing, Y., and Liu, S. R. 2012. Preparation of electrochemically reduced graphene oxide-modified electrode and its application for

- determination of p-aminophenol. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16, 9, 2883–2889.
- Li, S-J., Xing, Y., Deng, D., Shi, M., and Guan, P. 2014. A comparative study of different types of reduced graphene oxides as electrochemical sensing platforms for hydroquinone and catechol. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 19, 861–870
- Liu, C., Teng, Y., Liu, R., Luo, S., Tang, Y., Chen, L., and Cai, Q. 2011. Fabrication of graphene films on TiO₂ nanotube arrays for photocatalytic application. *Carbon*, 49,15.
- Liu, C., Wang, K., Luo, S., Tang, Y., and Chen, L. 2011. Direct electrodeposition of graphene enabling the one-step synthesis of graphene-metal nanocomposite films. *Small*, 7,9.
- Liu, L., Gou, Y., Gao, X., Zhang, P., Chen, W., Feng, S., Hu, F., and Li, Y. 2014. Electrochemically reduced graphene oxide-based electrochemical sensor for the sensitive determination of ferulic acid in *A. sinensis* and biological samples. *Materials Science and Engineering C*, 42.
- Liu, Q., Lu, W., Ma, A., Tang, J., Lin, J., and Fang, J. 2005. Study of quasi-monodisperse In₂O₃ nanocrystals: Synthesis and optical determination. *Journal of the American Chemical Society*, 127, 15, 5276–5277.
- Liu, X., Shang, P., Zhang, Y., Wang, X., Fan, Z., Wang, B., and Zheng, Y. 2014. Three-dimensional and stable polyaniline-grafted graphene hybrid materials for supercapacitor electrodes. *Journal of Materials Chemistry A*, 2,37.
- Liu, X., Zhou, L., Yi, R., Zhang, N., Shi, R., Gao, G., and Qiu, G. 2008. Single-crystalline indium hydroxide and indium oxide microcubes: Synthesis and characterization. *Journal of Physical Chemistry C*, 112,47.
- Long, J. W., Bélanger, D., Brousse, T., Sugimoto, W., Sassin, M. B., and Crosnier, O. 2011. Asymmetric electrochemical capacitors-Stretching the limits of aqueous electrolytes. *MRS Bulletin*, 36,7.
- López-Oyama, A. B., Domínguez-Crespo, M. A., Torres-Huerta, A. M., Onofre-Bustamante, E., Gámez-Corrales, R., and Cayetano-Castro, N. 2018. Electrochemical alternative to obtain reduced graphene oxide by pulse potential: Effect of synthesis parameters and study of corrosion properties. *Diamond and Related Materials*, 88.
- Lu, X., Yu, M., Wang, G., Tong, Y., and Li, Y. 2014. Flexible solid-state supercapacitors: Design, fabrication and applications. In *Energy and Environmental Science* Vol. 7, Issue 7.
- Ma, F., Ding, S., Ren, H., and Liu, Y. 2019. Sakura-based activated carbon preparation and its performance in supercapacitor applications. *RSC Advances*, 9,5.
- Ma, H., Xu, Y., Rong, Z., Cheng, X., Gao, S., Zhang, X., Zhao, H., and Huo, L. 2012. Highly toluene sensing performance based on monodispersed Cr₂O₃ porous microspheres. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 174, 325-331.
- Ma, H. L., Zhang, Y., Hu, Q. H., Yan, D., Yu, Z. Z., and Zhai, M. 2012. Chemical reduction and removal of Cr(vi) from acidic aqueous solution by ethylenediamine-reduced graphene oxide. *Journal of Materials Chemistry*, 22,13.
- Malik, R., Zhang, L., McConnell, C., Schott, M., Hsieh, Y. Y., Noga, R., Alvarez, N. T., and Shanov, V. 2017. Three-dimensional, free-standing polyaniline/carbon nanotube composite-based electrode for high-performance supercapacitors. *Carbon*, 116.
- Mavrou, G., Tsiapas, P., Sotiropoulos, A., Galata, S., Panayiotatos, Y., Dimoulas, A., Marchiori, C., and Fompeyrine, J. 2008. Very high- κ ZrO₂ with La₂O₃ (LaGeOx) passivating interfacial layers on germanium substrates. *Applied Physics Letters*, 93,21.

- Mirzaee, M., and Dehghanian, C. 2018. Pulsed electrodeposition of reduced graphene oxide on Ni–NiO foam electrode for high-performance supercapacitor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43,27.
- Mirzaee, M., Dehghanian, C., and Sabet Bokati, K. 2018. ERGO grown on Ni-Cu foam frameworks by constant potential method as high performance electrodes for supercapacitors. *Applied Surface Science*, 436, 1050-1060.
- Mirzaee, M., Dehghanian, C., and Sarbishei, S. 2018. Facile synthesis of nano dendrite-structured Ni–NiO foam/ERGO by constant current method for supercapacitor applications. *Journal of Applied Electrochemistry*, 48,8.
- Mishra, R. K., Ryu, J. H., Kwon, H. I., and Jin, S. H. 2018. A new strategy for integrating semiconducting SWCNTs into pseudo-cubic In₂O₃ heterostructures for solid-state symmetric supercapacitors with a superior stability and specific-capacitance. *Journal of Materials Chemistry A*, 6, 31, 15253-15264.
- Montiel, H., Alvarez, G., Conde-Gallardo, A., and Zamorano, R. 2015. Microwave absorption behavior in Cr₂O₃ nanopowders. *Journal of Alloys and Compounds*, 628.
- Mousavi, F., Shamsipur, M., Taherpour, A., and Pashabadi, A. 2019. A rhodium-decorated carbon nanotube cathode material in the dye-sensitized solar cell: Conversion efficiency reached to 11%. *Electrochimica Acta*, 308.
- Mousavi, F., and Taherpour, A. A. 2019. A carbon nanotube-iron (III) oxide nanocomposite as a cathode in dye-sensitized solar cells: Computational modeling and electrochemical investigations. *Electrochimica Acta*, 318.
- Mutyala, S., and Mathiyarasu, J. 2016. A reagentless non-enzymatic hydrogen peroxide sensor presented using electrochemically reduced graphene oxide modified glassy carbon electrode. *Materials Science and Engineering: C*, 69, 398-406.
- Nagar, B., Dubal, D. P., Pires, L., Merkoçi, A., and Gómez-Romero, P. 2018. Design and Fabrication of Printed Paper-Based Hybrid Micro-Supercapacitor by using Graphene and Redox-Active Electrolyte. *ChemSusChem*, 11,11.
- Nagaraju, P., Alsalme, A., Alswieleh, A., and Jayavel, R. 2018. Facile in-situ microwave irradiation synthesis of TiO₂/graphene nanocomposite for high-performance supercapacitor applications. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 808, 90-100.
- Naumov, O., Lohmann, F., Abel, B., and Varga, A. 2016. Functionalised Carbon Nanotubes As Components in Solid Acid Fuel Cell Electrodes. *ECS Meeting Abstracts*, MA2016-01,8.
- Noori, A., El-Kady, M. F., Rahmanifar, M. S., Kaner, R. B., and Mousavi, M. F. 2019. Towards establishing standard performance metrics for batteries, supercapacitors and beyond. In *Chemical Society Reviews* Vol. 48, Issue 5.
- Ouyang, J. H., and Sasaki, S. 2001. Effects of different additives on microstructure and high-temperature tribological properties of plasma-sprayed Cr₂O₃ ceramic coatings. *Wear*, 249,1–2.
- Öztürk Doğan, H., Kurt Urhan, B., Çepni, E., and Eryiğit, M. 2019. Simultaneous electrochemical detection of ascorbic acid and dopamine on Cu₂O/CuO/electrochemically reduced graphene oxide (Cu_xO/ERGO)-nanocomposite-modified electrode. *Microchemical Journal*, 150.
- Padmanathan, N., Shao, H., McNulty, D., O'Dwyer, C., and Razeeb, K. M. 2016. Hierarchical NiO-In₂O₃ microflower (3D)/ nanorod (1D) hetero-architecture as a supercapattery electrode with excellent cyclic stability. *Journal of Materials Chemistry A*, 4,13.

- Pearnton, S. J., Abernathy, C. R., Overberg, M. E., Thaler, G. T., Norton, D. P., Theodoropoulou, N., Hebard, A. F., Park, Y. D., Ren, F., Kim, J., and Boatner, L. A. 2003. Wide band gap ferromagnetic semiconductors and oxides. In *Journal of Applied Physics*, 93, 1, 1–13.
- Pei, Z., Xu, H., and Zhang, Y. 2009. Preparation of Cr₂O₃ nanoparticles via C₂H₅OH hydrothermal reduction. In *Journal of Alloys and Compounds* Vol. 468, Issues 1–2.
- Peng, X. Y., Liu, X. X., Diamond, D., and Lau, K. T. 2011. Synthesis of electrochemically-reduced graphene oxide film with controllable size and thickness and its use in supercapacitor. *Carbon*, 49, 11, 3488–3496.
- Permatasari, F. A., Irham, M. A., Bisri, S. Z., and Iskandar, F. 2021. Carbon-based quantum dots for supercapacitors: Recent advances and future challenges. In *Nanomaterials* Vol. 11, Issue 1.
- Pieretti, J. C., Trevisan, T. B., de Moraes, M. M. M., de Souza, E. A., and Domingues, S. H. 2020. High capacitive rGO/WO₃ nanocomposite: the simplest and fastest route of preparing it. *Applied Nanoscience (Switzerland)*, 10,1.
- Ping, J., Wang, Y., Fan, K., Wu, J., and Ying, Y. 2011. Direct electrochemical reduction of graphene oxide on ionic liquid doped screen-printed electrode and its electrochemical biosensing application. *Biosensors and Bioelectronics*, 28,1.
- Pisana, S., Lazzeri, M., Casiraghi, C., Novoselov, K. S., Geim, A. K., Ferrari, A. C., and Mauri, F. 2007. Breakdown of the adiabatic Born-Oppenheimer approximation in graphene. *Nature Materials*, 6, 3, 198–201.
- Porada, S., Weingarth, D., Hamelers, H. V. M., Bryjak, M., Presser, V., and Biesheuvel, P. M. 2014. Carbon flow electrodes for continuous operation of capacitive deionization and capacitive mixing energy generation. *Journal of Materials Chemistry A*, 2,24.
- Prashanth, S. N., Teradal, N. L., Seetharamappa, J., and Satpati, A. K. 2014. Fabrication of an Electrochemical Sensor Based on Electroreduced Graphene Oxide for the Determination of Valganciclovir. *Journal of The Electrochemical Society*, 161,6.
- Pruna, A., Wu, Z., Zapien, J. A., Li, Y. Y., and Ruotolo, A. 2018. Enhanced photocatalytic performance of ZnO nanostructures by electrochemical hybridization with graphene oxide. *Applied Surface Science*, 441.
- Qu, F., Liu, H., Guarecuco, R., Jiao, Y., and Yang, M. 2016. Mesoporous InN/In₂O₃ heterojunction with improved sensitivity and selectivity for room temperature NO₂ gas sensing. *Nanotechnology*, 27,38.
- Raj, M. A., Gowthaman, N. S. K., and John, S. A. 2016. Highly sensitive interference-free electrochemical determination of pyridoxine at graphene modified electrode: Importance in Parkinson and Asthma treatments. *Journal of Colloid and Interface Science*, 474.
- Raj, M. A., and John, S. A. 2013. Fabrication of electrochemically reduced graphene oxide films on glassy carbon electrode by self-assembly method and their electrocatalytic application. *Journal of Physical Chemistry C*, 117, 8, 4326–4335.
- Ramesha, G. K., and Sampath, N. S. 2009. Electrochemical reduction of oriented Graphene oxide films: An in situ Raman spectroelectrochemical study. *Journal of Physical Chemistry C*, 113,19.
- Rao, C. N. R., Sood, A. K., Subrahmanyam, K. S., and Govindaraj, A. 2009. Graphene: The new two-dimensional nanomaterial. In *Angewandte Chemie - International Edition*, 48, 42, 7752–7777.

- Reddy, B. J., Vickraman, P., and Justin, A. S. 2019. Microwave synthesis of MoO₃-reduced graphene oxide nanocomposite for high performance asymmetric supercapacitors. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30, 4, 3618–3628.
- Ren, J., Bai, W., Guan, G., Zhang, Y., and Peng, H. 2013. Flexible and weaveable capacitor wire based on a carbon nanocomposite fiber. *Advanced Materials*, 25,41.
- Ren, P. G., Yan, D. X., Ji, X., Chen, T., and Li, Z. M. 2011. Temperature dependence of grapheme oxide reduced by hydrazine hydrate. *Nanotechnology*, 22,5.
- Reyes-Gil, K. R., Sun, Y., Reyes-García, E., and Raftery, D. 2009. Characterization of photoactive centers in n-doped in TiO₂ visible photocatalysts for water oxidation. *Journal of Physical Chemistry C*, 113, 28, 12558–12570.
- Rocha, D. P., Dornellas, R. M., Cardoso, R. M., Narciso, L. C. D., Silva, M. N. T., Nossol, E., Richter, E. M., and Munoz, R. A. A. 2018. Chemically versus electrochemically reduced graphene oxide: Improved amperometric and voltammetric sensors of phenolic compounds on higher roughness surfaces. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 254.
- Rocha, D. P., Dornellas, R. M., Nossol, E., Richter, E. M., Silva, S. G., Santana, M. H. P., and Munoz, R. A. A. 2017. Electrochemically Reduced Graphene Oxide for Forensic Electrochemistry: Detection of Cocaine and its Adulterants Paracetamol, Caffeine and Levamisole. *Electroanalysis*, 29,11.
- Rumble, J. R., Bickham, D. M., and Powell, C. J. 1992. The NIST x-ray photoelectron spectroscopy database. *Surface and Interface Analysis*, 19,1–12.
- Şahan, H., Göktepe, H., Patat, Ş., and Ülgen, A. 2010. Effect of the Cr₂O₃ coating on electrochemical properties of spinel LiMn₂O₄ as a cathode material for lithium battery applications. *Solid State Ionics*, 181,31–32.
- Saraf, M., Rajak, R., and Mobin, S. M. 2016. A fascinating multitasking Cu-MOF/rGO hybrid for high performance supercapacitors and highly sensitive and selective electrochemical nitrite sensors. *Journal of Materials Chemistry A*, 4,42.
- Sengottaiyan, C., Jayavel, R., Shrestha, R. G., Subramani, T., Maji, S., Kim, J. H., Hill, J. P., Ariga, K., and Shrestha, L. K. 2019. Indium oxide/carbon nanotube/reduced graphene oxide ternary nanocomposite with enhanced electrochemical supercapacitance. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 92,3.
- Shafi, I., Liang, E., and Li, B. 2021. Ultrafine chromium oxide (Cr₂O₃) nanoparticles as a pseudocapacitive electrode material for supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 851.
- Shafi, I., Liu, Y., Zeng, G., Li, Z., Li, B., and Liang, E. 2020. Cr₂O₃/rGO nanocomposite with excellent electrochemical capacitive properties. *SN Applied Sciences*, 2,11.
- Shah, S. S., Das, H. T., Barai, H. R., and Aziz, M. A. 2022. Boosting the Electrochemical Performance of Polyaniline by One-Step Electrochemical Deposition on Nickel Foam for High-Performance Asymmetric Supercapacitor. *Polymers*, 14, 2, 270.
- Shaheen Shah, S., Abu Nayem, S. M., Sultana, N., Saleh Ahammad, A. J., and Abdul Aziz, M. 2022. Preparation of Sulfur-doped Carbon for Supercapacitor Applications: A Review. In *ChemSusChem* Vol. 15, Issue 1.
- Shahrokhian, S., and Ghalkhani, M. 2006. Simultaneous voltammetric detection of ascorbic acid and uric acid at a carbon-paste modified electrode incorporating thionine-nafion ion-pair as an electron mediator. *Electrochimica Acta*, 51,13.

- Sharma, M., Adalati, R., Kumar, A., Chawla, V., and Chandra, R. 2021. Single step fabrication of nanostructured Cr₂O₃-MoO₂ composite flexible electrode for top-notch asymmetric supercapacitor. *Applied Surface Science*, 555, 149721.
- Shen, G., Xu, J., Wang, X., Huang, H., and Chen, D. 2011. Growth of directly transferable In₂O₃ nanowire mats for transparent thin-film transistor applications. *Advanced Materials*, 23,6.
- Sheng, K., Sun, Y., Li, C., Yuan, W., and Shi, G. 2012. Ultrahigh-rate supercapacitors based on electrochemically reduced graphene oxide for ac line-filtering. *Scientific Reports*, 2.
- Shi, F., Li, L., Wang, X. L., Gu, C. D., and Tu, J. P. 2014. Metal oxide/hydroxide-based materials for supercapacitors. In *RSC Advances Vol. 4, Issue 79*.
- Shinde, D. V., Ahn, D. Y., Jadhav, V. V., Lee, D. Y., Shrestha, N. K., Lee, J. K., Lee, H. Y., Mane, R. S., and Han, S. H. 2014. A coordination chemistry approach for shape controlled synthesis of indium oxide nanostructures and their photoelectrochemical properties. *Journal of Materials Chemistry A*, 2,15.
- Shown, I., Hsu, H. C., Chang, Y. C., Lin, C. H., Roy, P. K., Ganguly, A., Wang, C. H., Chang, J. K., Wu, C. I., Chen, L. C., and Chen, K. H. 2014. Highly efficient visible light photocatalytic reduction of CO₂ to hydrocarbon fuels by Cu-nanoparticle decorated graphene oxide. *Nano Letters*, 14,11.
- Sibin, K. P., Swain, N., Chowdhury, P., Dey, A., Sridhara, N., Shashikala, H. D., Sharma, A. K., and Barshilia, H. C. 2016. Optical and electrical properties of ITO thin films sputtered on flexible FEP substrate as passive thermal control system for space applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 145, 314-322.
- Sohouli, E., Keihan, A. H., Shahdost-fard, F., Naghian, E., Plonska-Brzezinska, M. E., Rahimi-Nasrabadi, M., and Ahmadi, F. 2020. A glassy carbon electrode modified with carbon nanotubes for electrochemical determination of fentanyl. *Materials Science and Engineering C*, 110.
- Sone, B. T., Manikandan, E., Gurib-Fakim, A., and Maaza, M. 2016. Single-phase α -Cr₂O₃ nanoparticles' green synthesis using *Callistemon viminalis*' red flower extract. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 9,2.
- Song, C., Gui, Y., Xing, X., and Zhang, W. 2016. Well-dispersed chromium oxide decorated reduced graphene oxide hybrids and application in energy storage. *Materials Chemistry and Physics*, 173.
- Song, M. Y., Kwon, S. N., Park, H. R., and Mumm, D. R. 2011. Effects of fine Cr₂O₃ addition on Mg's hydrogen-storage performance. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 17,2.
- Stoica, D., Brewer, P. J., Brown, R. J. C., and Fisticaro, P. 2011. Influence of fabrication procedure on the electrochemical performance of Ag/AgCl reference electrodes. *Electrochimica Acta*, 56, 27, 10009-10015.
- Su, D. S., Perathoner, S., and Centi, G. 2013. Nanocarbons for the Development of Advanced Catalysts, 113, 8, 5782-5816.
- Sun, Y., Du, C., An, M., Du, L., Tan, Q., Liu, C., Gao, Y., and Yin, G. 2015. Boron-doped graphene as promising support for platinum catalyst with superior activity towards the methanol electrooxidation reaction. *Journal of Power Sources*, 300.
- Szubzda, B., Szmaja, A., Ozimek, M., and Mazurkiewicz, S. 2014. Polymer membranes as separators for supercapacitors. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 117,4.

- Taheriniya, S., and Behboodi, Z. 2016. Comparing green chemical methods and chemical methods for the synthesis of titanium dioxide nanoparticles. *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, 7,12.
- Teradal, N. L., Narayan, P. S., and Jaladappagari, S. 2013. Electro-reduced graphene oxide film modified glassy carbon electrode as an electrochemical sensor for sibutramine. *Analytical Methods*, 5,24.
- Teradal, N. L., Narayan, P. S., Satpati, A. K., and Seetharamappa, J. 2014. Fabrication of electrochemical sensor based on green reduction of graphene oxide for an antimigraine drug, rizatriptan benzoate. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 196, 596-603.
- Thirumalai, D., Kathiresan, V., Lee, J., Jin, S. H., and Chang, S. C. 2017. Electrochemical reactive oxygen species detection by cytochrome: C immobilized with vertically aligned and electrochemically reduced graphene oxide on a glassy carbon electrode. *Analyst*, 142,23.
- Tuzluca, F., Yesilbag, Y. O., Akkus, T., and Ertugrul, M. 2017. Effects of graphite on the synthesis of 1-D single crystal In₂O₃ nanostructures at high temperature. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 66, 62-68.
- Ullah, H., Yamani, Z. H., Qurashi, A., Iqbal, J., and Safeen, K. 2020. Study of the optical and gas sensing properties of In₂O₃ nanoparticles synthesized by rapid sonochemical method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31, 20, 17474–17481.
- Ullah, S., Khan, I. A., Choucair, M., Badshah, A., Khan, I., and Nadeem, M. A. 2015. A novel Cr₂O₃-carbon composite as a high performance pseudo-capacitor electrode material. *Electrochimica Acta*, 171.
- Urhan, B. K., Öztürk Doğan, H., Öznülür Özer, T., and Demir, Ü. 2020. One-pot Electrochemical Synthesis of Ni Nanoparticles-decorated Electroreduced Graphene Oxide for Improved NADH Sensing. *Electroanalysis*, 32,10.
- Velmurugan, M., Balasubramanian, P., and Chen, S. M. 2017. Determination of caffeic acid in wine samples based on the electrochemical reduction of graphene oxide modified screen printed carbon electrode. *International Journal of Electrochemical Science*, 12,5.
- Verma, K. D., Sinha, P., Banerjee, S., Kar, K. K., and Ghorai, M. K. 2020. Characteristics of separator materials for supercapacitors. In *Springer Series in Materials Science Vol. 300*.
- Viinikanoja, A., Wang, Z., Kauppila, J., and Kvarnström, C. 2012. Electrochemical reduction of graphene oxide and its in situ spectroelectrochemical characterization. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14,40.
- Wang, B., Ruan, T., Chen, Y., Jin, F., Peng, L., Zhou, Y., Wang, D., and Dou, S. 2020. Graphene-based composites for electrochemical energy storage. In *Energy Storage Materials Vol. 24*.
- Wang, C., and Astruc, D. 2018. Recent developments of metallic nanoparticle-graphene nanocatalysts. In *Progress in Materials Science Vol. 94*.
- Wang, F., Cao, Y., Zhang, B., Gao, L., and Ge, J. 2015. A Sensitive Amperometric Sensor for the Determination of Sophocarpine Based on Vertically Oriented Graphene Nanosheets Modified Glassy Carbon Electrode. *Journal of The Electrochemical Society*, 162,6.
- Wang, F., Wu, Y., Lu, K., Gao, L., and Ye, B. 2014. A simple, rapid and green method based on pulsed potentiostatic electrodeposition of reduced graphene oxide on glass carbon electrode for sensitive voltammetric detection of sophoridine. *Electrochimica Acta*, 141.

- Wang, G., Tang, Q., Bao, H., Li, X., and Wang, G. 2013. Synthesis of hierarchical sulfonated graphene/MnO₂/polyaniline ternary composite and its improved electrochemical performance. *Journal of Power Sources*, 241, 231-238.
- Wang, G., Zhang, L., and Zhang, J. 2012. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews*, 41,2.
- Wang, F., Wu, Y., Lu, K., and Ye, B. 2015. A sensitive voltammetric sensor for taxifolin based on graphene nanosheets with certain orientation modified glassy carbon electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 208, 188-194.
- Wang, J., Kondrat, S. A., Wang, Y., Brett, G. L., Giles, C., Bartley, J. K., Lu, L., Liu, Q., Kiely, C. J., and Hutchings, G. J. 2015. Au-Pd nanoparticles dispersed on composite titania/graphene oxide-supports as a highly active oxidation catalyst. *ACS Catalysis*, 5,6.
- Wang, J. G., Yang, Y., Huang, Z. H., and Kang, F. 2012. Rational synthesis of MnO₂/conducting polypyrrole@carbon nanofiber triaxial nano-cables for high-performance supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry*, 22,33.
- Wang, L., Ma, Y., Yang, M., and Qi, Y. 2015. One-pot synthesis of 3D flower-like heterostructured SnS₂/MoS₂ for enhanced supercapacitor behavior. *RSC Advances*, 5,108.
- Wang, Q., Zhang, J., Xu, Y., Wang, Y., Wu, L., Weng, X., You, C., and Feng, J. 2021. A one-step electrochemically reduced graphene oxide based sensor for sensitive voltammetric determination of furfural in milk products. *Analytical Methods : Advancing Methods and Applications*, 13, 1, 56-63.
- Wang, Y., Gai, S., Niu, N., He, F., and Yang, P. 2013. Fabrication and electrochemical performance of 3D hierarchical β -Ni(OH)₂ hollow microspheres wrapped in reduced graphene oxide. *Journal of Materials Chemistry A*, 1,32.
- Wang, Y., Yu, L., and Xia, Y. 2006. Electrochemical Capacitance Performance of Hybrid Supercapacitors Based on Ni(OH)₂/Carbon Nanotube Composites and Activated Carbon. *Journal of The Electrochemical Society*, 153,4.
- Wang, Z., Zhou, X., Zhang, J., Boey, F., and Zhang, H. 2009. Direct electrochemical reduction of single-layer graphene oxide and subsequent functionalization with glucose oxidase. *Journal of Physical Chemistry C*, 113,32.
- Wei, G., Qu, J., Zheng, Y., Qi, T., and Guo, Q. 2012. Preparation of Cr₂O₃ precursors by hydrothermal reduction in the abundant Na₂CO₃ and Na₂CrO₄ solution. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 19,11.
- Wu, J., Wang, L., Xie, Z., Zou, L., and Ye, B. 2016. Electrochemical behavior of isofraxidin at an electrodeposition reduced graphene oxide electrode and its analytical application. *Analytical Methods*, 8,7.
- Wu, Z. S., Parvez, K., Feng, X., and Müllen, K. 2013. Graphene-based in-plane micro-supercapacitors with high power and energy densities. *Nature Communications*, 4.
- Wu, Z. S., Ren, W., Wang, D. W., Li, F., Liu, B., and Cheng, H. M. 2010. High-energy MnO₂ nanowire/graphene and graphene asymmetric electrochemical capacitors. *ACS Nano*, 4, 10, 5835–5842.
- Wu, Z. S., Wang, D. W., Ren, W., Zhao, J., Zhou, G., Li, F., and Cheng, H. M. 2010. Anchoring hydrous RuO₂ on graphene sheets for high-performance electrochemical capacitors. *Advanced Functional Materials*, 20,20.

- Wu, Z. S., Zhou, G., Yin, L. C., Ren, W., Li, F., and Cheng, H. M. 2012. Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage. In *Nano Energy*, 1, 1, 107-131.
- Wu, Z., Li, L., Yan, J. M., and Zhang, X. B. 2017. Materials Design and System Construction for Conventional and New-Concept Supercapacitors. In *Advanced Science* Vol. 4, Issue 6.
- Xing, R., Xu, L., Song, J., Zhou, C., Li, Q., Liu, D., and Song, H. W. 2015. Preparation and gas sensing properties of In₂O₃/Au nanorods for detection of volatile organic compounds in exhaled breath. *Scientific Reports*, 5.
- Xu, H., Lou, T., and Li, Y. 2004. Synthesis and characterize of trivalent chromium Cr(OH)₃ and Cr₂O₃ microspheres. *Inorganic Chemistry Communications*, 7,5.
- Xu, X., Wu, T., Xia, F., Li, Y., Zhang, C., Zhang, L., Chen, M., Li, X., Zhang, L., Liu, Y., and Gao, J. 2014. Redox reaction between graphene oxide and in powder to prepare In₂O₃/reduced graphene oxide hybrids for supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 266, 282-290.
- Xu, Y., Zhou, Y., Guo, J., Zhang, S., and Lu, Y. 2019. Preparation of SnS₂/g-C₃N₄ composite as the electrode material for Supercapacitor. *Journal of Alloys and Compounds*, 806.
- Xue, X., Wan, L., Li, W., Tan, X., Du, X., and Tong, Y. 2023. A Self-Healing Gel Polymer Electrolyte, Based on a Macromolecule Cross-Linked Chitosan for Flexible Supercapacitors. *Gels*, 9,1.
- Xue, Z., Hou, H., Rao, H., Hu, C., Zhou, X., Liu, X., and Lu, X. 2015. A green approach for assembling graphene films on different carbon-based substrates and their electrocatalysis toward nitrite. *RSC Advances*, 5,46.
- Yamanashi, M., Kometani, N., and Tsuji, K. 2015. Preliminary experiment of X-ray diffraction imaging. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 355.
- Yan, H., Bai, J., Liao, M., He, Y., Liu, Q., Liu, J., Zhang, H., Li, Z., and Wang, J. 2016. One-Step Synthesis of Co₃O₄/Graphene Aerogels and Their All-Solid-State Asymmetric Supercapacitor. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 8, 1143-1152.
- Yan, L., Yu, X., Zhao, C., Wang, L., and Wang, F. 2015. A rapid, green and controllable method to fabricate the electrodeposition of a film of reduced graphene oxide as sensing materials for the determination of matrine. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 738.
- Yang, J., and Gunasekaran, S. 2013. Electrochemically reduced graphene oxide sheets for use in high performance supercapacitors. *Carbon*, 51, 1, 36-44.
- Yang, S., Li, G., Hu, M., and Qu, L. 2014. Preparation of electrochemically reduced graphene oxide/multi-wall carbon nanotubes hybrid film modified electrode, and its application to amperometric sensing of rutin. *Journal of Chemical Sciences*, 126,4.
- Yao, S., Cai, W., Liu, L., Liao, X., Tao, K., Feng, F., and Yang, G. 2016. Electrochemical behavior of eriocitrin and highly sensitive determination based on an electrochemically reduced graphene oxide modified glassy carbon electrode. *Analytical Methods*, 8,18.
- Yaragani, V., Kamatam, H. P., Deva Arun Kumar, K., Mele, P., Christy, A. J., Gunavathy, K. V., Alomairy, S., and Al-Buriah, M. S. 2021. Erratum: Yaragani et al. Structural, magnetic and gas sensing activity of pure and cr doped in₂o₃ thin films grown by pulsed laser deposition. *Coatings* 2021, 11, 588. In *Coatings* Vol. 11, Issue 9.
- Yaseen, M., Khattak, M. A. K., Humayun, M., Usman, M., Shah, S. S., Bibi, S., Hasnain, B. S. U., Ahmad, S. M., Khan, A., Shah, N., Tahir, A. A., and Ullah, H. 2021. A review of

- supercapacitors: Materials design, modification, and applications. In *Energies*, 14, 22, 7779.
- Ye, W., Zhang, X., Chen, Y., Du, Y., Zhou, F., and Wang, C. 2013. Pulsed electrodeposition of reduced graphene oxide on glass carbon electrode as an effective support of electrodeposited Pt microspherical particles: Nucleation studies and the application for methanol electro-oxidation. *International Journal of Electrochemical Science*, 8, 2, 2122-2139.
- Yun, C., and Hwang, S. 2021. Analysis of the Charging Current in Cyclic Voltammetry and Supercapacitor's Galvanostatic Charging Profile Based on a Constant-Phase Element. *ACS Omega*, 6,1.
- Zhang, B., Zhang, C., He, H., Yu, Y., Wang, L., and Zhang, J. 2010. Electrochemical synthesis of catalytically active Ru/RuO₂ core-shell nanoparticles without stabilizer. *Chemistry of Materials*, 22,13.
- Zhang, D., Ouyang, X., Ma, J., Li, L., and Zhang, Y. 2016. Electrochemical Behavior and Voltammetric Determination of Curcumin at Electrochemically Reduced Graphene Oxide Modified Glassy Carbon Electrode. *Electroanalysis*, 28,4
- Zhang, J., and Zhao, X. S. 2012. On the configuration of supercapacitors for maximizing electrochemical performance. In *ChemSusChem* Vol. 5, Issue 5
- Zhang, K., Zhang, L. L., Zhao, X. S., and Wu, J. 2010. Graphene/polyaniline nanofiber composites as supercapacitor electrodes. *Chemistry of Materials*, 22, 4, 1392–1401.
- Zhang, K., Shen, Y., Lin, Z., and Dong, Z. 2021. Ultra-high ethanol sensitivity sensor based on porous In₂O₃ decorated with gold nanoparticles. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 135.
- Zhang, M., Wang, Y., Huang, L., Xu, Z., Li, C., and Shi, G. 2015. Multifunctional Pristine Chemically Modified Graphene Films as Strong as Stainless Steel. *Advanced Materials*, 27, 42, 6708-6713.
- Zhang, N., Qiu, H., Liu, Y., Wang, W., Li, Y., Wang, X., and Gao, J. 2011. Fabrication of gold nanoparticle/graphene oxide nanocomposites and their excellent catalytic performance. *Journal of Materials Chemistry*, 21, 11080-11083.
- Zhang, S., and Pan, N. 2015. Supercapacitors performance evaluation. In *Advanced Energy Materials* Vol. 5, Issue 6.
- Zhang, W., Tan, Y., Gao, Y., Wu, J., Hu, J., He, S., Stein, A., and Tang, B. 2015. In₂O₃ Nanoparticles on Three-Dimensionally Ordered Macroporous (3DOM) Carbon for Pseudocapacitor Electrodes. *Electrochimica Acta*, 176.
- Zhang, Y., Hao, H., and Wang, L. 2016. Effect of morphology and defect density on electron transfer of electrochemically reduced graphene oxide. *Applied Surface Science*, 390.
- Zhang, Y., Zhang, M., Wei, Q., Gao, Y., Guo, L., Al-Ghanim, K. A., Mahboob, S., and Zhang, X. 2016. An easily fabricated electrochemical sensor based on a graphene-modified glassy carbon electrode for determination of octopamine and tyramine. *Sensors (Switzerland)*, 16, 4, 535.
- Zhao, M., Zhou, M. F., Feng, H., Cong, X. X., and Wang, X. L. 2016. Determination of Tryptophan, Glutathione, and Uric Acid in Human Whole Blood Extract by Capillary Electrophoresis with a One-Step Electrochemically Reduced Graphene Oxide Modified Microelectrode. *Chromatographia*, 79,13–14.
- Zheng, Y., Yang, Y., Chen, S., and Yuan, Q. 2016. Smart, stretchable and wearable supercapacitors: Prospects and challenges. In *CrystEngComm* Vol. 18, Issue 23.

- Zhou, A., Bai, J., Hong, W., and Bai, H. 2022. Electrochemically reduced graphene oxide: Preparation, composites, and applications. In *Carbon*, 191, 301-332.
- Zhou, J., Ren, K., Zheng, Y., Su, J., Zhao, Y., Ryan, D., and Wu, H. 2010. Fabrication of a microfluidic Ag/AgCl reference electrode and its application for portable and disposable electrochemical microchips. *Electrophoresis*, 31, 18, 3083-3089.
- Zhou, M., Wang, Y., Zhai, Y., Zhai, J., Ren, W., Wang, F., and Dong, S. 2009. Controlled synthesis of large-area and patterned electrochemically reduced graphene oxide films. *Chemistry - A European Journal*, 15, 25, 6116-6120.
- Zhou, Y., Hu, X. C., Fan, Q., and Wen, H. R. 2016. Three-dimensional crumpled graphene as an electro-catalyst support for formic acid electro-oxidation. *Journal of Materials Chemistry A*, 4, 12, 4587-4591.
- Zhu, J., Jiang, Y., Lu, Z., Zhao, C., Xie, L., Chen, L., and Duan, J. 2017. Single-crystal Cr₂O₃ nanoplates with differing crystallinities, derived from trinuclear complexes and embedded in a carbon matrix, as an electrode material for supercapacitors. *Journal of Colloid and Interface Science*, 498, 351-363.
- Zhu, X., Xu, J., Duan, X., Lu, L., Zhang, K., Yu, Y., Xing, H., Gao, Y., Dong, L., Sun, H., and Yang, T. 2015. Controlled synthesis of partially reduced graphene oxide: Enhance electrochemical determination of isoniazid with high sensitivity and stability. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 757, 183-191.
- Zou, X., Liu, X., Wang, C., Jiang, Y., Wang, Y., Xiao, X., Ho, J. C., Li, J., Jiang, C., Xiong, Q., and Liao, L. 2013. Controllable electrical properties of metal-doped In₂O₃ nanowires for high-performance enhancement-mode transistors. *ACS Nano*, 7, 1, 10244-10251.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı:	Emir ÇEPNİ
Doğum tarihi:	
Doğum Yeri:	
Uyruğu:	
Adres:	
Tel:	
E-mail:	
Eğitim	
Lise:	Erzurum Anadolu Lisesi
Lisans:	Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği
Yüksek lisans:	Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nanobilim ve Nanomühendislik Bilim Dalı
Doktora:	Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nanobilim ve Nanomühendislik Bilim Dalı
Yabancı Dil Bilgisi	
İngilizce:	İyi (Yökdil: 73,75 YDS: 67,5)
Üye Olunan Mesleki Kuruluşlar	
Tezden Üretilmiş Yayınlar	
- Çepni, E., and Öznülüer Özer, T. 2022. Electrochemical deposition of Indium(III) hydroxide nanostructures for novel battery-like capacitive materials. Journal of Energy Storage, 45, 103678. - Çepni, E. , Öznülüer, T. and Demir, Ü. 2021. İndiyum Oksit Nanoyapılarının Elektrokimyasal Sentezi Ve İndiyum Oksit/Kadmiyum Sülfür Kuantum Nokta Duyarlı Güneş Pillerinin Tasarımı. Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi, Ejosat Özel Sayı 2021, 657-662.	
Tezden Üretilmiş Bildiriler	
- Çepni, E. and Öznülüer Özer, T. Tam metin bildiri. Photoelectrochemical properties of electrochemically produced p-type chromium(III) oxide nanostructures. 4th International Eurasian Conference on Science, Engineering and Technology (EurasianSciEnTech 2022), Ankara, 14 - 16 Aralık 2022, 518-521. - Çepni, E. , Öznülüer, T. and Demir, Ü. Özet bildiri. Electrochemical Synthesis Of Indium Oxide Nanostructures And Design Of Indium Oxide/Cadmium Sulfide Quantum Dot Sensitized Solar Cells International Conference on Design, Research and Development, Kayseri, Türkiye, 15 - 18 Aralık 2021, 177.	