



**KARBON-SİLİSYUM VE KARBON-AZOT
HİBRİT YAPILARININ SENTEZİ VE
SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARI**

Ertuğrul CEYRAN

Danışman: Prof. Dr. Duygu EKİNCİ
Doktora Tezi
Kimya Ana Bilim Dalı
2024
(Her hakkı saklıdır.)

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

**KARBON-SİLİSYUM VE KARBON-AZOT HİBRİT YAPILARININ SENTEZİ VE
SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARI**

(Synthesis and Supercapacitor Applications of Carbon-Silicon and Carbon-Nitrogen Hybrid Structures)

DOKTORA TEZİ

Ertuğrul CEYRAN

Danışman: Prof. Dr. Duygu EKİNCİ

Erzurum
Şubat, 2024

KABUL VE ONAY TUTANAĞI

Ertuğrul CERYAN tarafından hazırlanan “Karbon-Silisyum ve Karbon-Azot Hibrit Yapılarının Sentezi ve Süperkapasitör Uygulamaları” başlıklı çalışması 22 /02/ 2024 tarihinde yapılan tez savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak jürimiz tarafından Kimya Ana Bilim Dalı, Analitik Kimya Bilim Dalında doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı:	Prof. Dr. Şakir AYDOĞAN <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı ıslak imzalıdır
Danışman:	Prof. Dr. Duygu EKİNCİ <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı ıslak imzalıdır
Jüri Üyesi:	Doç. Dr. Kader DAĞCI KIRANŞAN <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı ıslak imzalıdır
Jüri Üyesi:	Doç. Dr. Ahmet DEMİR <i>Düzce Üniversitesi</i>	Aslı ıslak imzalıdır
Jüri Üyesi:	Doç. Dr. Ali YEŞİLDAĞ <i>Kafkas Üniversitesi</i>	Aslı ıslak imzalıdır

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 ıslak imzalıdır

Bu çalışma Tübitak 1001 projeleri kapsamında desteklenmiştir.
Proje No: 122R031

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

ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Doktora Tezi olarak *Prof. Dr. Duygu EKİNCİ* danışmanlığında sunulan “Karbon-Silisyum ve Karbon-Azot Hibrit Yapılarının Sentezi ve Süperkapasitör Uygulamaları” 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	7	30
Kuramsal Temeller	10	30
Materyal ve Yöntem	6	35
Araştırma Bulguları ve Tartışma	4	20
Sonuçlar	0	20
Tezin Geneli	5	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
Ertuğrul CEYRAN	Prof. Dr. Duygu EKİNCİ
22.2.2024	22.2.2024
İmza: Aslı ıslak imzalıdır	İmza: Aslı ıslak imzalıdır

* 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 tezi olarak sunduğum bu çalışma, Sayın Prof. Dr. Duygu EKİNCİ danışmanlığında Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Doktora eğitimim süresince danışmanlığımı üstlenen, çalışmamın her safhasında bana desteğini büyük bir şefkat ile sunan, başarılarla dolu akademik hayatı boyunca kazandığı tecrübelerini büyük bir sabırla bana öğreten, öğrencisi olabildiğim için gurur duyduğum ve hayatım boyunca örnek alacağım kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. Duygu EKİNCİ'ye derin minnet ve şükranlarımı sunarım.

Tez İzleme Komitesinde bulunan değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Şakir AYDOĞAN, Sayın Prof. Dr. Murat ALANYALIOĞLU ve Sayın Doç. Dr. Kader DAĞCI KIRANŞAN'a katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım süresince destek ve yardımlarını eksik etmeyen kıymetli hocalarım Sayın Dr. Züleyha KUDAŞ'a, Sayın Arş. Gör. Dr. Ömer Faruk ÜNAL'a, Sayın Hossain Bakhsh Nazari'ye, tüm grup arkadaşlarıma ve kıymetli iş arkadaşım Sayın Abdulaziz GÜNEŞ'e teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım boyunca tüm imkanlarıyla bana destek veren Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi Merkezi Araştırma ve Uygulama Laboratuvarı Müdürlüğü'ne ve kurum müdürü değerli hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Akın AKINCIOĞLU'na ve tüm zorluklarda yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Furkan ORHAN'a derin minnet ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım süresince Tübitak 1001 projeleri kapsamında (Proje No: 122R031) tarafıma sağlanan maddi destekten dolayı Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu'na teşekkürlerimi sunarım.

Bu meşakkatli süreçte kendi hayatından fedakârca ödün veren, her zaman yanımda olduğunu hissettiren eşim Gözde ÖZKAN CEYRAN'a ve motivasyon kaynağım olan çocuklarıma sonsuz teşekkür ederim.

Ertuğrul CEYRAN

ÖZET

DOKTORA TEZİ

KARBON-SİLİSYUM VE KARBON-AZOT HİBRİT YAPILARININ SENTEZİ VE SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARI

Ertuğrul CEYRAN

Danışman: Prof. Dr. Duygu EKİNCİ

Amaç: Bu çalışmanın amacı, ucuz ve çevre dostu malzemeler kullanarak yüksek hızda şarj edilebilirliğe ve yüksek kapasitif davranışa sahip süperkapasitör sistemleri üretmek ve bunları esnek ve giyilebilir tasarımlarla birleştirerek yeni nesil enerji depolama cihazları geliştirmektir.

Yöntem: Çalışmada esnek süperkapasitör elektrotların (ESE) üretimi için, öncelikle saf pamuktan üretilmiş kumaş (CF) örneği grafen oksit (GO) ve karbon siyahı (CB) içeren aktif materyal karışımı ile kaplandı. CF yüzeyine kaplanmış olan GO, L-askorbik asit (L-AA) kullanılarak indirgenmiş grafen oksite (RGO) dönüştürüldü. Bu işlem sonucunda elde edilen ESE'lerin fonksiyonallazasyon işleminde silisyum atomu içeren klorosilan molekülleri [metil trikloro silan (MTCS), fenil trikloro silan (PTCS), dikloro difenil silan (DCDPS), oktil trikloro silan (OTCS) ve oktadesil trikloro silan (ODTCS)] ve azot atomu içeren azid molekülleri [4-azido bütanoik asit (4-ABA), 4-azido butan-1-ol (4-ABO), 1-azido oktan (1-AO), 8-azido oktanoik asit (8-AOA), 8-azido oktan-1-ol (8-AOO) ve 16-azido heksadekanoik asit (16-AHA)] kullanıldı. Dopant bileşikler ile kovalent fonksiyonallazasyon edilmiş ESE'lerin karakterizasyon analizleri FT-IR spektroskopisi, Raman spektroskopisi, X-ışını kırınımı (XRD), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirildi. ESE'lerin elektrokimyasal performansları ise üç ve iki elektrotlu hücre tasarımında döngüsel voltametri (CV), galvanostatik şarj/deşarj (GCD) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) teknikleri ile araştırıldı.

Bulgular: Karakterizasyon çalışmaları, dopant bileşikler ile gerçekleştirilen fonksiyonallazasyon işlemlerinin başarılı bir şekilde sağlandığını gösterdi. ESE'lerin üç elektrotlu sistemlerdeki elektrokimyasal incelemeleri, kloro silan molekülleri arasında DCDPS çözeltisinde (10 mM) fonksiyonallazasyon edilen elektrotun (DCDPS(10)-RGO:CF) en yüksek spesifik kapasitansa (1 mVs^{-1} 'de $C_{s,CV}$ 683,9 mFcm^{-2} ve $0,5 \text{ mAc}^{-2}$ 'de $C_{s,GCD}$ 627,9 mFcm^{-2}), azid molekülleri arasında ise 4-ABA çözeltisinde (5 mM) fonksiyonallazasyon edilen elektrotun (4-ABA(5)-RGO:CF) en yüksek spesifik kapasitansa (1 mVs^{-1} 'de $C_{s,CV}$ 715,2 mFcm^{-2} ve $0,5 \text{ mAc}^{-2}$ 'de $C_{s,GCD}$ 517,9 mFcm^{-2}) sahip olduğunu gösterdi. DCDPS(10)-RGO:CF ve 4-ABA(5)-RGO:CF elektrotlarının negatif elektrot ve RGO:CF elektrotun pozitif elektrot olarak kullanıldığı asimetrik aygıtlar geliştirildi ve elektrokimyasal performansları incelendi. DCDPS(10)-RGO:CF//RGO:CF ve 4-ABA(5)-RGO:CF//RGO:CF aygıtlarının CV'lerden hesaplanan $C_{s,CV}$ değerleri 1 mVs^{-1} 'de sırasıyla 187,0 mFcm^{-2} ve 134,6 mFcm^{-2} olarak belirlendi. GCD eğrilerinden hesaplanan $C_{s,GCD}$ değerleri ise $0,1 \text{ mAc}^{-2}$ 'de sırasıyla 105,5 mFcm^{-2} ve 82,8 mFcm^{-2} olarak belirlendi.

Sonuç: Bu çalışma sonucunda çevre dostu ve ucuz materyallerden, kovalent olarak fonksiyonallazasyon edilmiş yüksek kapasitif davranışa ve uzun çevrim kararlılığına sahip, esnek ve giyilebilir süperkapasitör aygıtlar geliştirildi. Edinilen tecrübelerin yeni nesil süperkapasitör sistemlerin geliştirilmesine katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Esnek ve giyilebilir süperkapasitör, organosilan, organoazid, fonksiyonallazasyon.

Şubat 2024, 203 sayfa

ABSTRACT

DOCTORAL DISSERTATION

SYNTHESIS AND SUPERCAPACITOR APPLICATIONS OF CARBON-SILICON AND CARBON-NITROGEN HYBRID STRUCTURES

Ertuğrul CEYRAN

Supervisor: Prof. Dr. Duygu EKİNCİ

Purpose: This study aims to produce supercapacitor systems with high-speed rechargeability and high capacitive behaviour using cheap and environmentally friendly materials and to develop next-generation energy storage devices by combining them with flexible and wearable designs.

Method: For the fabrication of flexible supercapacitor electrodes (FSE) in this study, firstly, a pure cotton fabric (CF) sample was coated with a mixture of active material containing graphene oxide (GO) and carbon black (CB). The GO coated on the CF surface was converted to reduced graphene oxide (RGO) using L-ascorbic acid (L-AA). In the functionalization process of the FSEs obtained as a result of this process, chlorosilane molecules containing silicon atoms [methyl trichloro silane (MTCS), phenyl trichloro silane (PTCS), dichloro diphenyl silane (DCDPS), octyl trichloro silane (OTCS), and octadecyl trichloro silane (ODTCS)] and azide molecules containing nitrogen atoms [4-azido butanoic acid (4-ABA), 4-azido butan-1-ol (4-ABO), 1-azido octane (1-AO), 8-azido octanoic acid (8-AOA), 8-azido octan-1-ol (8-AOO) and 16-azido hexadecanoic acid (16-AHA)] were used. Characterization analyses of ESEs covalently functionalized with dopant compounds were carried out by FT-IR spectroscopy, Raman spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and scanning electron microscopy (SEM). The electrochemical performances of FSEs were investigated by cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge/discharge (GCD), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques in three and two-electrode cell designs.

Findings:

Characterization studies showed that the functionalization processes carried out with dopant compounds were successfully achieved. Electrochemical investigations of FSEs in three-electrode systems showed that the electrode (DCDPS(10)-RGO:CF) functionalized in DCDPS solution (10 mM) between chloro silane molecules had the highest specific capacitance ($C_{S,CV}$ 683.9 mFcm⁻² at 1 mVs⁻¹ and $C_{S,GCD}$ 627.9 mFcm⁻² at 0.5 mAcm⁻²), while among the azide molecules, the electrode (4-ABA(5)-RGO:CF) functionalized in 4-ABA solution (5 mM) showed the highest specific capacitance ($C_{S,CV}$ 715.2 mFcm⁻² at 1 mVs⁻¹ and $C_{S,GCD}$ 517.9 mFcm⁻² at 0.5 mAcm⁻²). Asymmetric devices using DCDPS(10)-RGO:CF and 4-ABA(5)-RGO:CF as negative electrodes and RGO:CF as positive electrode, were developed and their electrochemical performances were investigated. The $C_{S,CV}$ values of DCDPS(10)-RGO:CF//RGO:CF and 4-ABA(5)-RGO:CF//RGO:CF devices calculated from CVs were determined as 187.0 mFcm⁻² and 134.6 mFcm⁻² at 1 mVs⁻¹, respectively. $C_{S,GCD}$ values calculated from GCD curves, were determined as 105.5 mFcm⁻² and 82.8 mFcm⁻² at 0.1 mAcm⁻², respectively.

Results: As a result of this study, covalently functionalized, flexible, and wearable supercapacitor devices exhibiting high capacitive behavior and long cycle stability were successfully developed using environmentally friendly and cost-effective materials. It is anticipated that the insights gained will significantly contribute to the advancement of new-generation supercapacitor system.

Keywords: Flexible and wearable supercapacitor, organosilane, organoazide, functionalisation.

February 2024, 203 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	x
KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ	xx
GİRİŞ.....	1
KURAMSAL TEMELLER.....	4
Enerji	4
Kapasitörler	6
Süperkapasitörler.....	10
Elektriksel çift tabaka kapasitörler	12
Psödokapasitörler	15
Hibrit kapasitörler	16
Süperkapasitör uygulamalarında karbon materyaller.....	16
Süperkapasitör uygulamalarında fonksiyonallzasyon.....	20
MATERYAL VE YÖNTEM	43
Materyal	43
Yöntem.....	44
Grafen oksit sentezi.....	44
Esnek süperkapasitör elektrotların (ESE) üretimi.....	44
Esnek süperkapasitör elektrotların fonksiyonallzasyonu	46
Esnek süperkapasitör elektrotların elektrokimyasal performansı	56
Esnek süperkapasitör elektrotların yapısal karakterizasyonu	70
Esnek süperkapasitör elektrotların yüzey analizleri.....	81
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	85
Grafen Oksit Sentezi ve Karakterizasyonu	86
Esnek süperkapasitör elektrotların hazırlanması ve karakterizasyonu.....	87

ESE'lerin organosilan bileşikleri ile fonksiyonallazasyonu ve karakterizasyonu	95
Si-RGO:CF grubu ESE'lerin üç elektrotlu hücre sisteminde elektrokimyasal performanslarının araştırılması	108
ESE'lerin Organoazid Bileşikleri ile Fonksiyonallazasyonu ve Karakterizasyonu.....	118
N-RGO:CF grubu ESE'lerin üç elektrotlu hücre sisteminde elektrokimyasal performanslarının araştırılması	134
DCDPS(10)-RGO:CF ve 4-ABA(5)-RGO:CF elektrotlarının yüzey morfolojisi ve karakterizasyonu	145
DCDPS(10)-RGO:CF//RGO:CF ve 4-ABA(5)-RGO:CF//RGO:CF asimetrik süperkapasitör aygıtların elektrokimyasal performanslarının araştırılması	149
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	162
KAYNAKÇA	163
ÖZGEÇMİŞ.....	180

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. CF, GO:CF, Ön İndirgenmiş GO:CF ve RGO:CF Substratlarına Ait Pik Pozisyonları (2θ), Kafes Düzlemlerine Ait Miller İndeksleri (hkl) ve Tabakalar Arası Mesafeleri (d_{hkl}).....	90
Tablo 2. CF, GO:CF ve RGO:CF Substratlarına ait C1s Bölgesinde Belirlenen Piklerin Alansal Yüzdeleri.....	93
Tablo 3. CF, GO:CF ve RGO:CF Substratına Ait O1s Bölgesinde Belirlenen Piklerin Alansal Yüzdeleri.....	94
Tablo 4. Si-RGO:CF Grubuna Ait Elektrotların Fonksiyonalizasyonu Sonucunda Selüloz I'e Ait Kafes Düzlemlerinin Tabakalar Arası Mesafe Değişimi.....	100
Tablo 5. Si-RGO:CF Grubu Elektrotlara Ait Raman Spektrum Verileri	102
Tablo 6. Si-RGO:CF Grubu ESE'lere Ait C1s Bölge XP Spektrumlarında Belirlenen Piklerinin Alansal Yüzdeleri.....	104
Tablo 7. Si-RGO:CF Grubu ESE'lere Ait O1s Bölge XP Spektrumlarında Belirlenen Piklerinin Alansal Yüzdeleri.....	105
Tablo 8. Si-RGO:CF Grubu ESE'lere Ait Si2p Bölge XP Spektrumlarında Belirlenen Piklerinin Alansal Yüzdeleri.....	106
Tablo 9. Si-RGO:CF Grubu ESE'lerin Üç Elektrotlu Hücre Sisteminde Kaydedilen Elektrokimyasal Performans Verileri.....	117
Tablo 10. N-RGO:CF Grubuna Ait Elektrotların Fonksiyonalizasyonu Sonucunda Selüloz I'e Ait Kafes Düzlemlerinin Tabakalar Arası Mesafe Değişimi.....	124
Tablo 11. N-RGO:CF Grubu Elektrotlara Ait Raman Spektrum Verileri	125
Tablo 12. N-RGO:CF Grubu ESE'lere Ait C1s Bölge XP Spektrumlarında Belirlenen Piklerinin Alansal Yüzdeleri.....	128
Tablo 13. N-RGO:CF Grubu ESE'lere Ait O1s Bölge XP Spektrumlarında Belirlenen Piklerinin Alansal Yüzdeleri.....	130
Tablo 14. N-RGO:CF Grubu ESE'lere Ait N1s bölge XP Spektrumlarında Belirlenen Piklerinin Alansal Yüzdeleri.....	132
Tablo 15. N-RGO:CF Grubu ESE'lerin Üç Elektrotlu Hücre Sisteminde Kaydedilen Elektrokimyasal Performans Verileri.....	144
Tablo 16. RGO:CF ve DCDPS(10)-RGO:CF Elektrotlarının Elementel Dağılımı.....	147
Tablo 17. RGO:CF ve 4-ABA(5)-RGO:CF Elektrotlarının Elementel Dağılımı.....	149

Tablo 18. Si-RGO:CF ve N-RGO:CF Gruplarının Fonksiyonalizasyon Prosedürlerine Göre Hazırlanmış RGO:CF Elektrotlarına Ait Pozitif Potansiyel Bölgesinde Kaydedilen Elektrokimyasal Performans Verileri	151
Tablo 19. DCDPS(10)-RGO:CF//RGO:CF Aygıtının Elektrokimyasal Performans Verileri	154
Tablo 20. 4-ABA(5)-RGO:CF//RGO:CF Aygıtının Elektrokimyasal Performans Verileri ..	157
Tablo 21. DCDPS (10)-RGO:CF//RGO:CF ve 4-ABA(5)-RGO:CF//RGO:CF ASC Aygıtlarının Elektrokimyasal Performans Kıyaslaması.....	160



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Leyden şişesi.	7
Şekil 2. Paralel plaka kapasitör	7
Şekil 3. Kapasitörlerin sınıflandırılması.....	8
Şekil 4. Elektrik alandaki polarize moleküller.	9
Şekil 5. Alüminyum elektrolitik kapasitör	10
Şekil 6. Süperkapasitör sisteminin bileşenleri.....	11
Şekil 7. Elektrokimyasal depolama/dönüşüm aygıtlarının spesifik enerji ve spesifik güç yetenekleri.	12
Şekil 8. Çift tabaka Helmholtz modeli: (a) İyonların elektrot yüzeyinde düzenlenmesi; (b) elektrostatik potansiyelin elektrot ve iyonlar arasındaki mesafeye bağlı değişimi ve (c) uygulanan potansiyel ile C_d arasındaki ilişki.	13
Şekil 9. Çift tabakanın Gouy-Chapman modeli. (a) İyonların dağınık bir şekilde düzenlenmesi; (b) elektrostatik potansiyelin elektrot ve iyonlar arasındaki mesafeye bağlı değişimi; (c) C_d 'nin potansiyel ile değişimi	14
Şekil 10. Çift tabakanın Stern modeli: (a) İyonların kompakt ve dağınık bir tabakada düzenlenmesi, (b) elektrostatik potansiyelin elektrot ile d mesafesi arasındaki değişimi ve (c) C_d 'nin potansiyel ile değişimi.....	15
Şekil 11. Karbon allotropları: (a) elmas, (b) grafit, (c) lonsdaleit, (d) bucky topu (C_{60}), (e) C_{540} , (f) C_{70} , (g) amorf karbon, (h) tek duvarlı karbon nanotüp (bucky tüpü)	17
Şekil 12. a) Hindistan cevizi kabuğundan üretilen aktif karbonun taramalı elektron mikroskobu görüntüsü ve b) aktif karbon içinde gözeneklerin nispi düzeni	18
Şekil 13. Bucky topu, karbon nanotüp ve grafitin yapı taşı olan ve yüksek iletkenliğe sahip grafenin iki boyutlu yapısı	19
Şekil 14. 4-aminofenol bileşiğinin RGO yapısına bağlanacağı muhtemel reaksiyonlar.....	23
Şekil 15. GO, GH, PHRG-10, PHRG-20, PHRG-30 ve PHRG-40 örneklerine ait XRD (a), Raman (b) ve FT-IR spektrumları (c).	23
Şekil 16. PHRG-30'un farklı tarama hızlarındaki CV eğrileri (a), GH ve PHRG grubunun 50 mVs^{-1} tarama hızındaki CV eğrileri (b), PHRG-30'un farklı akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri (c) ve GH ve PHRG grubunun $1 Ag^{-1}$ akım yoğunluğundaki GCD eğrileri.....	25

Şekil 17. GH ve PHRG grubunun farklı akım yoğunluklarındaki gravimetrik kapasitansı (a), EIS ölçümleri (b), Ragon eğrileri (c) ve PHRG-30'un çevrim kararlılığı.....	25
Şekil 18. ABQA bileşiğinin üretim prosesi.....	26
Şekil 19. ABQA-GO formunun üretim prosesi.....	27
Şekil 20. GP, GO ve ABQA-GO'ya ait FT-IR (a) ve Raman spektrumları (b).....	27
Şekil 21. Karbon kâğıt, GO ve ABQA-GO elektrotlarının 50 mVs ⁻¹ tarama hızındaki CV görüntüleri (a), ABQA-GO elektrotunun farklı tarama hızlarındaki CV görüntüleri (b), GO ve ABQA-GO elektrotlarının 1 Ag ⁻¹ akım yoğunluğundaki GCD eğrileri (c) ve ABQA-GO elektrotunun farklı akım yoğunluğundaki GCD eğrileri	28
Şekil 22. ABQA-GO elektrotunda gerçekleşen muhtemel redoks reaksiyon mekanizması	29
Şekil 23. ABQA-GO simetrik süperkapasitör hücresine ait farklı tarama hızlarındaki CV görüntüleri (a), farklı akım yoğunluğundaki GCD eğrileri (b), döngüsel stabilite (c) ve Nyquist eğrisi (d).	29
Şekil 24. Th/RGO nanokompozit üretimine ait reaksiyon mekanizması.....	30
Şekil 25. rGO ve Th/rGO örneklerine ait EIS ve GCD ölçümleri.	31
Şekil 26. Th/RGO örneğine ait tarama hızlarında CV ölçümleri (a), farklı akım yoğunluklarında GCD ölçümleri (b) farklı akım yoğunluklarındaki kapasitif değişim (c) ve stabilite çalışmaları (d).....	31
Şekil 27. Th/RGO örneğinin muhtemel psödokapasitif davranış mekanizması	32
Şekil 28. Th/RGO'ya ait FT-IR (a) ve XPS genel taraması (b).	32
Şekil 29. OTCS ve OTES moleküllerinin GO ve rGO yapısına muhtemel bağlanma mekanizması.....	34
Şekil 30. GO, GO-OTCS, GO-OTES, rGO-OTCS ve rGO-OTES örneklerine ait FT-IR spektrumları (Mungse <i>et al.</i> 2019).....	34
Şekil 31. GO-OTCS, GO-OTES, rGO-OTCS ve rGO-OTES örneklerine ait XRD spektrumları (Mungse <i>et al.</i> 2019).....	35
Şekil 32. EDTA-rGO üretim mekanizması	36
Şekil 33. GO, RGO, EDTA-GO ve EDTA-RGO'ya ait FT-IR spektrumları.	36
Şekil 34. FG'nin fonksiyonizasyon mekanizması	37
Şekil 35. GO ve sentezlenen FG'ye ait FT-IR spektrumları.	37
Şekil 36. Fonksiyonizasyon işleminde kullanılan ara ürünlere ait XRD spektrumları	38
Şekil 37. Fonksiyonizasyon işleminin şematik gösterimi	39
Şekil 38. Fonksiyonizasyon prosedüründeki ara ürünlere ait FT-IR (a) ve Raman (b) spektrumları	39
Şekil 39. SAMG oluşum mekanizmasının şematik gösterimi.....	40

Şekil 40. GnP ve SAMG örneklerine ait Raman spektrumları.	41
Şekil 41. Fonksiyonalizasyon işleminin şematik gösterimi	41
Şekil 42. FLG, PFPA-FLG, PFPA-NHS, mikrodalga yöntemi ile hazırlanan Man-FLG ve Man-NH ₂ yapılarına ait FT-IR spektrumları	42
Şekil 43. Kumaş yapısında bulunan selüloz polimeri ve GO arasındaki muhtemel fiziksel ve kimyasal etkileşim.....	45
Şekil 44. Organosilanların ESE yüzeyine muhtemel bağlanma şekilleri ve kullanılan organosilan türlerinin moleküler yapıları.....	47
Şekil 45. Organoazid moleküllerinin sentez reaksiyonu.	48
Şekil 46. 4-BBA bileşiğine ve 4-ABA sentez ürününe ait FT-IR spektrumu.	49
Şekil 47. 4-ABA sentez ürününe ait ¹ H (a) ve ¹³ C (b) NMR spektrumları.	49
Şekil 48. 4-BBO bileşiğine ve 4-ABO sentez ürününe ait FT-IR spektrumu.	50
Şekil 49. 4-ABO sentez ürününe ait ¹ H (a) ve ¹³ C (b) NMR spektrumları.	50
Şekil 50. 8-BOA bileşiğine ve 8-AOA sentez ürününe ait FT-IR spektrumu.....	51
Şekil 51. 8-AOA sentez ürününe ait ¹ H (a) ve ¹³ C (b) NMR spektrumları.	51
Şekil 52. 8-BOO bileşiğine ve 8-AOO sentez ürününe ait FT-IR spektrumu.....	52
Şekil 53. 8-AOO sentez ürününe ait ¹ H (a) ve ¹³ C (b) NMR spektrumları.	52
Şekil 54. 1-BO bileşiğine ve 1-AO sentez ürününe ait FT-IR spektrumu.	53
Şekil 55. 1-AO sentez ürününe ait ¹ H (a) ve ¹³ C (b) NMR spektrumları.....	53
Şekil 56. 16-BHA ve 16-AHA sentez ürününe ait FT-IR spektrumu.	54
Şekil 57. 16-AHA sentez ürününe ait ¹ H (a) ve ¹³ C (b) NMR spektrumları.	54
Şekil 58. Azid destekli çapraz bağlı kompozit membranların sentetik prosesi.....	55
Şekil 59. Organoazidlerin ESE yüzeyine muhtemel bağlanma şekilleri ve kullanılan organoazid türlerinin moleküler yapıları.....	55
Şekil 60. Üç elektrotlu elektrokimyasal hücrelerin gösterimi.	56
Şekil 61. Referans elektrotlar; (a) standart hidrojen elektrot (b) Ag/AgCl elektrot, (c) doygun kalomel elektrot	57
Şekil 62. SHE üzerinde gerçekleşen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonu.....	57
Şekil 63. Potansiyostat/galvanostat sisteminin basit bir diyagramı	60
Şekil 64. İki (a) ve üç (b) elektrotlu ölçüm sistemlerinde gerçekleştirilen kontak modelleri ..	61
Şekil 65. Başlangıç ve geçiş potansiyelini gösteren üçgen potansiyel-uyarma sinyali döngüsü (a) ve oluşan akım pikleri ve olduğu pik potansiyellerinin CV görüntüsü (b)	62
Şekil 66. Tersinir (a), tersinmez (b) ve yarı tersinir (c) voltamogramlar.	63

Şekil 67. (a) İdeal süperkapasitör, (b) gerçek süperkapasitör ve (c) psödokapasitif süperkapasitör için CV örnekleri.	64
Şekil 68. Galvanostatik şarj/deşarj eğrileri.	64
Şekil 69. (a) İdeal süperkapasitör, (b) gerçek süperkapasitör ve (c) psödokapasitif süperkapasitör için GCD örnekleri.	65
Şekil 70. Potansiyostatik-EIS ölçümünde uyarım ve yanıt sinyalleri.	67
Şekil 71. Bode grafiği (a) ve Nyquist grafiği (b) örnekleri.	68
Şekil 72. Karma kinetik ve yük aktarım kontrollü eşdeğer devre modeli (Randles Devresi).	68
Şekil 73. Devre elemanlarının Nyquist grafiği üzerinde gösterimi.	69
Şekil 74. Heteronükleer iki atomlu bir molekülün dipol değişimi.	71
Şekil 75. Moleküllerde gerilme (a) ve eğilme (b) titreşimleri.	71
Şekil 76. Rayleigh (a), Stokes (b) ve Anti-Stokes (c) Saçılmaları.	72
Şekil 77. Grafenin tabaka kalınlığına bağlı olarak G bandında gerçekleşen kayma (Thermo Scientific).	73
Şekil 78. X-ışınının kristal düzlemde kırınımı ve Bragg Yasası.	75
Şekil 79. X ışın tüpü (Skoog <i>et al.</i> 1998).	76
Şekil 80. XRD sisteminin basitleştirilmiş diyagramı (Harrington and Santiso 2021).	77
Şekil 81. Kararlı elektron dizilimine sahip enerji diyagramı (a), foton tarafından koparılan elektron ve kararsız elektron konfigürasyonu (b), X-ışını fotonu veya ikincil elektron oluşumu (c).	78
Şekil 82. Spinlerin manyetik alan dışında (a) ve manyetik alan içinde (b) davranışı.	80
Şekil 83. ^1H çekirdeğinin manyetik alanda rezonans olayı.	81
Şekil 84. SEM sistemine ait basitleştirilmiş bir diyagram (Alkan 2015).	82
Şekil 85. PE-örnek etkileşimi (Alkan 2015).	83
Şekil 86. Sentezlenen grafen oksite ait FT-IR spektrumu.	86
Şekil 87. Sentezlenen grafen oksite ait XRD spektrumu.	86
Şekil 88. ESE'lerin hazırlanması: GO:CF (a), ön indirgenmiş GO:CF (b), RGO:CF (c), esnek ve iletken ESE (d).	87
Şekil 89. CF, GO:CF, ön indirgenmiş GO:CF ve RGO:CF substratlara ait FT-IR spektrumları.	88
Şekil 90. CF, GO:CF, ön indirgenmiş GO:CF ve RGO:CF substratlarına ait XRD spektrumları.	89
Şekil 91. CF substratına ait kafes düzlemleri.	89
Şekil 92. CF, GO:CF ve RGO:CF substratlarına ait Raman spektrumları.	91
Şekil 93. CF, GO:CF ve RGO:CF substratlarına ait geniş bölge XP spektrumları.	92

Şekil 94. CF (a), GO:CF (b) ve RGO:CF (c) substratlarına ait C1s bölge XP spektrumları. ..93	93
Şekil 95. CF (a), GO:CF (b) ve RGO:CF (c) substratlarına ait O1s bölge XP spektrumları. ..94	94
Şekil 96. CF (a), GO:CF (b) ve RGO:CF (c) substratlarına ait 200 µm ölçekli SEM görüntüleri.95	95
Şekil 97. MTCS(Y)-RGO:CF ESE'lere ait FT-IR spektrumları.96	96
Şekil 98. PTCS(Y)-RGO:CF ESE'lere ait ait FT-IR spektrumları.96	96
Şekil 99. DCDPS(Y)-RGO:CF ESE'lere ait FT-IR spektrumları.97	97
Şekil 100. OTCS(Y)-RGO:CF ESE'lere ait FT-IR spektrumları.97	97
Şekil 101. ODTCS(Y)-RGO:CF ESE'lere ait FT-IR spektrumları.97	97
Şekil 102. MTCS(Y)-RGO:CF ESE'lere ait XRD spektrumları.98	98
Şekil 103. PTCS(Y)-RGO:CF ESE'lere ait XRD spektrumları.98	98
Şekil 104. DCDPS(Y)-RGO:CF ESE'lere ait XRD spektrumları.99	99
Şekil 105. OTCS(Y)-RGO:CF ESE'lere ait XRD spektrumları.99	99
Şekil 106. ODTCS(Y)-RGO:CF ESE'lere ait XRD spektrumları.99	99
Şekil 107. Si-RGO:CF grubu ESE'lere ait Raman spektrumları.101	101
Şekil 108. Si-RGO:CF grubu elektrotlara ait geniş bölge XP spektrumları.102	102
Şekil 109. Si-RGO:CF grubu ESE'lerin C1s bölge XP spektrumları: (a) RGO:CF, (b) MTCS(10)-RGO:CF, (c) PTCS(10)-RGO:CF, (d) DCDPS(10)-RGO:CF, (e) OTCS(10)-RGO:CF, (f) ODTCS(10)-RGO:CF.103	103
Şekil 110. Si-RGO:CF grubu ESE'lerin O1s bölge XP spektrumları: (a) RGO:CF, (b) MTCS(10)-RGO:CF, (c) PTCS(10)-RGO:CF, (d) DCDPS(10)-RGO:CF, (e) OTCS(10)-RGO:CF, (f) ODTCS(10)-RGO:CF.105	105
Şekil 111. Si-RGO:CF grubu ESE'lerin Si2p bölge XP spektrumları: (a) RGO:CF, (b) MTCS(10)-RGO:CF, (c) PTCS(10)-RGO:CF, (d) DCDPS(10)-RGO:CF, (e) OTCS(10)-RGO:CF, (f) ODTCS(10)-RGO:CF.106	106
Şekil 112. Si-RGO:CF grubu elektrotlarına ait 200 µm ölçekli SEM görüntüleri: (a) RGO:CF, (b) MTCS(10)-RGO:CF, (c) PTCS(10)-RGO:CF, (d) DCDPS(10)-RGO:CF, (e) OTCS(10)-RGO:CF, (f) ODTCS(10)-RGO:CF.....107	107
Şekil 113. RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.108	108
Şekil 114. MTCS(2.5)-RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.109	109

Şekil 115. MTCS(5)-RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.	109
Şekil 116. MTCS(10)-RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.	110
Şekil 117. PTCS(2.5)-RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.	110
Şekil 118. PTCS(5)-RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.	111
Şekil 119. PTCS(10)-RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.	111
Şekil 120. DCDPS(5)-RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.	112
Şekil 121. DCDPS(10)-RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.	112
Şekil 122. DCDPS(20)-RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.	113
Şekil 123. OTCS(2.5)-RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.	113
Şekil 124. OTCS(5)-RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.	114
Şekil 125. OTCS(10)-RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.	114

Şekil 126. ODTCS(2.5)-RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.	115
Şekil 127. ODTCS(5)-RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.	115
Şekil 128. ODTCS(10)-RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.	116
Şekil 129. 4-ABA(Y)-RGO:CF ESE'lere ait FT-IR spektrumları.	119
Şekil 130. 4-ABO(Y)-RGO:CF ESE'lere ait FT-IR spektrumları.	119
Şekil 131. 8-AOA(Y)-RGO:CF ESE'lere ait FT-IR spektrumları.	120
Şekil 132. 8-AOO(Y)-RGO:CF ESE'lere ait FT-IR spektrumları.	120
Şekil 133. 1-AO(Y)-RGO:CF ESE'lere ait FT-IR spektrumları.	120
Şekil 134. 16-AHA(Y)-RGO:CF ESE'lere ait FT-IR spektrumları.	121
Şekil 135. 4-ABA(Y)-RGO:CF ESE'lere ait XRD spektrumları.	122
Şekil 136. 4-ABO(Y)-RGO:CF ESE'lere ait XRD spektrumları.	122
Şekil 137. 8-AOA(Y)-RGO:CF ESE'lere ait XRD spektrumları.	122
Şekil 138. 8-AOO(Y)-RGO:CF ESE'lere ait XRD spektrumları.	123
Şekil 139. 1-AO(Y)-RGO:CF ESE'lere ait XRD spektrumları.	123
Şekil 140. 16-AHA(Y)-RGO:CF ESE'lere ait XRD spektrumları.	123
Şekil 141. N-RGO:CF grubu ESE'lere ait Raman spektrumları.	125
Şekil 142. N-RGO:CF grubu elektrotlara ait geniş bölge XP spektrumları.	126
Şekil 143. N-RGO:CF grubu ESE'lerin C1s bölge XP spektrumları: (a) RGO:CF, (b) 4-ABA(5)-RGO:CF, (c) 4-ABO(5)-RGO:CF, (d) 8-AOA(5)-RGO:CF, (e) 8-AOO(5)-RGO:CF, (f) 1-AO(5)-RGO:CF, (g) 16-AHA(5)-RGO:CF.	127
Şekil 144. N-RGO:CF grubu ESE'lerin O1s bölge XP spektrumları: (a) RGO:CF, (b) 4-ABA(5)-RGO:CF, (c) 4-ABO(5)-RGO:CF, (d) 8-AOA(5)-RGO:CF, (e) 8-AOO(5)-RGO:CF, (f) 1-AO(5)-RGO:CF, (g) 16-AHA(5)-RGO:CF.	129
Şekil 145. N-RGO:CF grubu ESE'lerin N1s bölge XP spektrumları: (a) RGO:CF, (b) 4-ABA(5)-RGO:CF, (c) 4-ABO(5)-RGO:CF, (d) 8-AOA(5)-RGO:CF, (e) 8-AOO(5)-RGO:CF, (f) 1-AO(5)-RGO:CF, (g) 16-AHA(5)-RGO:CF.	131
Şekil 146. N-RGO:CF grubu ESE'lerin 200 µm ölçekli SEM görüntüleri: (a) RGO:CF, (b) 4-ABA(5)-RGO:CF, (c) 4-ABO(5)-RGO:CF, (d) 8-AOA(5)-RGO:CF, (e) 8-AOO(5)-RGO:CF, (f) 1-AO(5)-RGO:CF, (g) 16-AHA(5)-RGO:CF.	133

Şekil 147. RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.	134
Şekil 148. 4-ABA(2.5)-RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.	135
Şekil 149. 4-ABA(5)-RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.	135
Şekil 150. 4-ABA(10)-RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.	136
Şekil 151. 4-ABO(2.5)-RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.	136
Şekil 152. 4-ABO(5)-RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.	137
Şekil 153. 4-ABO(10)-RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.	137
Şekil 154. 8-AOA(2.5)-RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.	138
Şekil 155. 8-AOA(5)-RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.	138
Şekil 156. 8-AOA(10)-RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.	139
Şekil 157. 8-AOO(2.5)-RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.	139

Şekil 158. 8-AOO(5)-RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.	140
Şekil 159. 8-AOO(10)-RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.	140
Şekil 160. 1-AO(2.5)-RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.	141
Şekil 161. 1-AO(5)-RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.	141
Şekil 162. 1-AO(10)-RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.	142
Şekil 163. 16-AHA(2.5)-RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.	142
Şekil 164. 16-AHA(5)-RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.	143
Şekil 165. DCDPS(10)-RGO:CF elektrotuna ait SEM görüntüleri.	146
Şekil 166. RGO:CF (a) ve DCDPS(10)-RGO:CF (b) elektrotlarının EDX spektrumları.	147
Şekil 167. 4-ABA(5)-RGO:CF elektrotuna ait SEM görüntüleri.	148
Şekil 168. RGO:CF (a) ve 4-ABA(5)-RGO:CF (b) elektrotlarının EDX spektrumları.	149
Şekil 169. Si-RGO:CF grubunun fonksiyonallazasyon prosedürüne göre hazırlanmış (a) RGO:CF elektrotunun pozitif potansiyel bölgede farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.....	150
Şekil 170. N-RGO:CF grubunun fonksiyonallazasyon prosedürüne göre hazırlanmış (a) RGO:CF elektrotunun pozitif potansiyel bölgede farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.....	151
Şekil 171. (a) Üç elektrotlu sistemde RGO:CF (pozitif elektrot) ve DCDPS(10)-RGO:CF (negatif elektrot) elektrotların 1 mVs^{-1} tarama hızındaki CV eğrileri. DCDPS(10)-	

RGO:CF//RGO:CF ASC aygıtın (b) 10 mVs^{-1} tarama hızında farklı potansiyel pencerelerinde kaydedilen CV eğrileri, (c) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (d) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri, (e) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği, (f) $0,7 \text{ mAcm}^{-2}$ akım yoğunluğunda kaydedilen döngüsel stabilite performansı ve kulombik verimi, (g) Ragon grafiği ve (h) farklı bükülme açılarında kaydedilen CV eğrileri. 153

Şekil 172. (a) Üç elektrotlu sistemde RGO:CF (pozitif elektrot) ve 4-ABA(5)-RGO:CF (negatif elektrot) elektrotların 1 mVs^{-1} tarama hızındaki CV eğrileri. 4-ABA(5)-RGO:CF//RGO:CF ASC aygıtının (b) 10 mVs^{-1} tarama hızında farklı potansiyel aralıklarında kaydedilen CV eğrileri, (c) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (d) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri, (e) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği, (f) $0,7 \text{ mAcm}^{-2}$ akım yoğunluğunda kaydedilen döngüsel stabilite performansı ve kulombik verimi, (g) Ragon grafiği ve (h) farklı bükülme açılarında kaydedilen CV eğrileri. 156

Şekil 173. DCDPS(10)-RGO:CF//RGO:CF ASC aygıtının LED lamba yakma performansı. 159

KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ

16-AHA	: 16-azido hekzadekanoik asit
16-BHA	: 16-bromo hekzadekanoik asit
1-AO	: 1-azido oktan
1-BO	: 1-bromo oktan
4-ABA	: 4-azido bütanoik asit
4-ABO	: 4-azido butan-1-ol
4-BBA	: 4-bromo bütanoik asit
4-BBO	: 4-bromo bütan-1-ol
8-AOA	: 8-azido oktanoik asit
8-AOO	: 8-azido oktan-1-ol
8-BOA	: 8-bromo oktanoik asit
8-BOO	: 8-bromo oktan-1-ol
A	: Elektrot yüzey alanı
AC	: Aktif karbon
ASC	: Asimetrik Süperkapasitör
CA	: Kontrol amplifikatörü
CB	: Karbon Siyahı
C_{d1}	: Çift tabakalı kapasitansı
CE	: Karşıt elektrot
CF	: Pamuklu kumaş
CV	: Döngüsel voltametri
D	: Difüzyon katsayısı
DCDPS	: Dikloro difenil silan
DMF	: N,N dimetil formamid
E	: Enerji yoğunluğu
EDLC	: Elektriksel çift tabaka kapasitörü
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
ESE	: Esnek süperkapasitör elektrot
F	: Farad
FSE	: Flexible supercapacitor electrode
GCD	: Galvanostatik şarj/deşarj
GO	: Grafen oksit
I_p	: Pik akımı

L-AA	: L-askorbik asit
MFC	: Mikrofiber selüloz
MTCS	: Metil trikloro silan
MWCNT	: Çoklu duvarlı karbon nanotüp
ODTCS	: Oktadesil trikloro silan
OTCS	: Oktil trikloro silan
P	: Güç yoğunluğu
PANI	: Polianilin
PPy	: Polipirol
PGSTAT	: Potansiyostat/galvanostat
PTCS	: Fenil trikloro silan
PVA	: Polivinil alkol
q	: Yük
R_{ct}	: Elektron transfer direnci
RE	: Referans elektrot
RG0	: İndirgenmiş grafen oksit
R_s	: Elektrolit çözeltisi direnci
S	: Algılama elektrotu
SCE	: Doygun kalomel elektrot
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SHE	: Standart hidrojen elektrot
W	: Warburg empedansı
WE	: Çalışma elektrotu
XPS	: X-ışını fotoelektron spektroskopisi
XRD	: X-ışını difraktometrisi
ε	: Ortamın dielektrik sabiti
ε₀	: Vakumun dielektrik sabiti
λ	: Dalga boyu
μ	: Manyetik moment

GİRİŞ

İnsanlık tarihi ateşin keşfi ile büyük bir devrim yaşadı. Keşfedilen bu ısı enerjisi, ısınma, beslenme, korunma gibi birçok amaç için kullanıldı. İnsanlık zaman içerisinde artan enerji ihtiyacını yine bu ısı enerjisi sisteminin diğer enerji formlarına dönüştürülmesiyle karşıladı. Sanayi devrimiyle birlikte sanayileşme yarışına giren ülkelerin enerjiye olan talepleri hızla artış gösterdi ve bu enerji talepleri milyonlarca yıllık oluşum süresi sonucunda var olan kömür, petrol, doğalgaz gibi fosil kaynaklardan karşılandı. Modern dünyamızda dünya nüfusunun büyük bir kısmı hala bu fosil kaynaklar üzerinden enerji ihtiyacını karşılamaktadır. Gelişmiş ve gelişmekte olan ülkeler yeni fosil kaynak arayışlarını sürdürürken bir yandan da alternatif enerji kaynakları üzerine yoğunlaşmaktadırlar. Bu durumun başlıca sebebi artan nüfusun enerji talebinin karşılanması ve sosyo-ekonomik gelişim sıralamasında geride kalmama çabasıdır.

Günümüzde enerji ihtiyacı genel olarak fosil kaynaklar, nükleer santraller ve az miktarda yenilenebilir enerji kaynaklarından karşılanmaktadır. Fosil kaynakların talep edilen enerjiyi karşılamadaki yeterliliği günümüz için sorun olarak görülmesinde, hızla artan dünya nüfusu ve yaşam standartlarının yükselmesiyle beraber artan tüketim hızı, yakın geleceğimiz için endişe vericidir (Hadjipaschalis *et al.* 2009; Pathak *et al.* 2016). Ülkemiz beklenen bu durumdan en çok etkilenecek ülkeler arasındadır. Çünkü ülkemiz fosil yakıtlar bakımından zengin bir ülke değildir. Enerji ihtiyacımızın büyük bir kısmı ithal edilen fosil yakıtlar yoluyla karşılanmaktadır. T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı'nın 2022 verilerine göre Türkiye'de ham petrol üretimi 3,58 milyon ton olarak gerçekleşmiş olup üretilebilir petrol rezervi 70 milyon ton olarak belirlenmiştir (T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı 2022). Ülkemizde ulaşım, sanayi, ısınma gibi birçok sektörde talep edilen enerjinin karşılanması için 2022 yılında ithal edilen ham petrol miktarı 33,49 milyon ton olarak gerçekleştirilmiştir. Yine bu verilere göre Türkiye'de 2022 yılında yaklaşık 408 milyon m³ doğalgaz üretimi yapılmış ve buna karşılık 54,6 milyar m³ doğalgaz ithalatı gerçekleştirilmiştir. 2022 yılı itibarıyla Karadeniz Sakarya gaz sahasında gerçekleştirilen keşifler sonucunda üretilebilir toplam rezervimiz ise 544 milyar m³'e çıkmıştır. Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu verilerine göre, 2021 yılı itibarıyla dünya genelinde kanıtlanmış kömür rezervi toplam 1,07 trilyon tondur. 2021 yılı itibarıyla Türkiye'nin kanıtlanmış işletilebilir linyit rezervi 19,32 milyar tondur. Ülke içerisinde gerçekleştirilen üretimin yanı sıra 2021 yılı içerisinde çeşitli kullanım amaçları doğrultusunda 37,26 milyon ton kömür ithalatı gerçekleşmiştir (Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu 2022; BP Statistical Review of World Energy 2021). Bu veriler ülkemizin enerji ihtiyacının büyük bir

kısmını ithalat yoluyla karşıladığını ve yıllık cari açığımızın artmasına sebep olduğunu göstermektedir.

Fosil yakıtlar, artan maliyetleri ve sınırlı olmaları gibi sorunların yanı sıra çevresel bakımdan da sorunlar ortaya çıkarmaktadırlar. Fosil kaynakların tüketimi sonucunda yaşama elverişli dengeler üzerine kurulu doğamız değişmektedir. Küresel ısınma sonucunda ortaya çıkan iklim değişiklikleri, diğer tüm canlılarla beraber adapte olduğumuz yaşam alanlarımızı hızlı bir şekilde değiştirmektedir. Kutuplardaki sıcaklık artışı sonucu küresel boyutta deniz seviyesinin yükselmesi, kuraklık, aşırı yağış gibi birçok felaket tüm canlıları olumsuz bir şekilde etkilemektedir.

Son yıllarda iklim değişikliği, çevresel kaygılar ve fosil yakıtların sürekli artan fiyatı, tüm dünyada temiz ve tükenmez bir enerji kaynağı arayışına sebep olmuştur. Bu problemler ya yeni çevre dostu enerji kaynaklarının keşfi ile ya da hâlihazırda var olan temiz enerjinin ihtiyaç doğrultusunda depolanmasını ve servisini sağlayan sistemlerin geliştirilmesiyle çözüme kavuşacaktır (Poonama *et al.* 2019; Ibrahim *et al.* 2008).

Enerji talebinin karşılanması için fosil yakıtlar dışında birçok alternatif enerji kaynağı doğamızda mevcuttur. Bu açıdan, yenilenebilir enerji kaynakları hem talep edilen enerjinin teminini sağlayabilmeleri, hem de çevre dostu olmaları sebebiyle öne çıkmaktadırlar. Yenilenebilir enerji kaynakları başlıca güneş, rüzgâr, jeotermal, hidrolik, biyokütle ve dalga enerjileri olarak gruplandırılmaktadır (Evrendilek and Ertekin 2003). Yenilenebilir enerji kaynaklarının sergilediği en büyük dezavantaj kesikli doğalarıdır. Örneğin gece veya kapalı havalarda güneş enerjisi sistemlerinden enerji elde edilememektedir. Benzer şekilde rüzgâr türbinlerinden rüzgârsız havalarda yine enerji elde edilememektedir. Bu sorunun yenilenebilir enerji kaynaklarının aktif enerji üretim süreçlerinde tüketim fazlası ürettikleri enerjinin depo edilebileceği sistemlerin geliştirilmesiyle çözüme kavuşacağı düşünülmektedir (Gonzalez *et al.* 2016; Karadaş *et al.* 2020).

Üretilen enerji için depolama sistemleri önemli bir faktördür. Depolama sistemleri güç değişikliklerini tolere edebilir, sistem esnekliğini artırabilir, rüzgâr ve güneş gibi değişkenliklere sahip yenilenebilir enerji kaynakları tarafından üretilen enerjinin depolanmasını ve dağıtılmasını sağlayabilirler. Bu sistemlerde farklı depolama teknolojileri kullanılmaktadır. Genel olarak mekanik enerji depolama (volanlar, sıkıştırılmış hava depolama, basınçlı su depolama), kimyasal enerji depolama (yakıt hücreleri, piller), termal enerji depolama (ısı depolayan güneş panelleri) ve elektriksel enerji depolama (manyetik enerji depolama, süper iletken manyetik enerji depolama, elektrokimyasal süperkapasitörler) gibi birçok depo sistemi mevcuttur (Huggins 2010; Willis *et al.* 2000; Rehmana *et al.* 201; Sahay *et al.* 2009; Zobaa,

2013). Enerjiye olan talebin her geçen gün arttığı dünyamızda, piller, yakıt hücreleri ve elektrokimyasal süperkapasitörler gibi enerji depolama sistemleri, tüm enerji depolama teknolojileri arasında en dikkat çekici keşifler olarak kabul görmüştür (Yu *et al.* 2013).

Günümüzde esnek ve giyilebilir enerji depolama sistemleri büyük ilgi görmektedir. İnsan mobilitesine adapte olabilecek esnekliğe ve mukavemete sahip enerji depolama sistemleri hayatın her yerinde kullanılabilme potansiyeline sahiptir. Bu yüzden enerji depolama sistemlerinde kullanılacak materyalin elektrokimyasal performansı kadar, bu materyalin hafif, esnek ve ucuz bir matriks içinde yer alması da oldukça önemlidir. Üstelik çevre dostu materyallerin kullanılması, tabiatın korunması ve sürdürülebilirlik açısından oldukça önemlidir.

Planladığınız tez çalışması, ucuz ve çevre dostu materyaller kullanılarak enerji depolama sistemleri sınıfında yer alan esnek ve giyilebilir süperkapasitörlerin üretimi üzerine kurgulanmıştır. Bu çalışmada, süperkapasitörlerin önemli avantajları olan yüksek hızda şarj ve yüksek kapasitif davranış özelliklerini, esnek ve giyilebilir tasarım ile birleştirerek potansiyel olarak yeni nesil enerji depolama cihazları elde edilmesi hedeflenmektedir.

Bu tez çalışması, günlük hayatta ve taşınabilir elektronik cihazlarda kullanılabilecek, çevreye duyarlı, esnek ve giyilebilir enerji depolama cihazlarının geliştirilmesine katkı sağlayabilir. Aynı zamanda, akademik alanda da süperkapasitör teknolojisinin gelişimine yönelik önemli bilgiler sunabilir ve gelecekteki araştırmalara ilham verebilir.

Bu çalışmada, karbon temelli asimetrik süperkapasitör aygıtlarının üretimi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda, doğal pamuktan üretilmiş ve temizlenmiş kumaş, karbon siyahı (CB) ve grafen oksit (GO) ile oluşturulan aktif materyal karışımı ile kaplandı. Kaplama işleminden sonra grafen tabanlı elektrotlar, organosilan [metil trikloro silan (MTCS), fenil trikloro silan (PTCS), dikloro difenil silan (DCDPS), oktil trikloro silan (OTCS) ve oktadesil trikloro silan (ODTCS)] ve organoazid [(4-azido butanoik asit (4-ABA), 4-azido butan-1-ol (4-ABO), 8-azido oktanoik asit (8-AOA), 8-azido oktan-1-ol (8-AOO), 1-azido oktan (1-AO) ve 16-azido hekzadekanoik asit (16-AHA)] molekülleri kullanılarak fonksiyonelize edildi. Hazırlanan fonksiyonelize edilmiş esnek süperkapasitör elektrotların (ESE) karakterizasyon analizleri FT-IR spektroskopisi, X-ışını kırınımı (XRD), Raman spektroskopisi, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), taramalı elektron mikroskobu (SEM) teknikleri ile araştırıldı. ESE'lerin elektrokimyasal performansları ise üç ve iki elektrotlu hücre tasarımında döngüsel voltametri (CV), galvanostatik şarj/deşarj (GCD) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) teknikleri ile araştırıldı.

KURAMSAL TEMELLER

Enerji

Enerji genel olarak maddenin ya da sistemin iş yapabilmesini sağlayan yetenek şeklinde tanımlanır. Yaşadığımız dünyanın da içinde bulunduğu evren enerjinin transfer edildiği sistemler üzerine kuruludur. Bu sistemler enerjinin çeşitli türlerine dönüşümünü sağlamaktadır. Bu enerji türlerine mekanik, ısı, kimyasal, nükleer ve elektrik enerjisi örnek olarak gösterilebilir.

Mekanik enerji yararlı iş yapabilen hareket enerjisi olarak tanımlanmaktadır. Rüzgârın çarpması sonucu rüzgâr türbininin kanatlarının dönmesini sağlayan enerji mekanik enerjidir. Benzer şekilde bir vidanın tornavida aracılığı ile sıkılmasını sağlayan enerji de mekanik enerji olarak tanımlanır. Bu enerji sınıfıyla faydalı iş yapılabileceği gibi elektrik enerjisi de üretilebilir.

Doğalgaz, kömür, biyoyakıt, petrol gibi yakıtların yanması sonucu açığa çıkan enerji ısı enerjisidir. Bu enerji buharlı bir trendeki su sistemini ısıtması ve treni hareket ettirmesiyle mekanik enerjiye ya da termik santrallerdeki türbinlerin çevrilmesiyle elektrik enerjisine dönüşebilmektedir.

Kimyasal bir tepkime sonucunda ortaya çıkan enerji sınıfı, kimyasal enerji olarak tanımlanmaktadır. Gündelik hayatın birçok alanında kullandığımız piller ve aküler depo ettikleri enerjiyi kimyasal bir reaksiyon sonucu açığa çıkarırlar.

Plütonyum, uranyum gibi ağır atomların parçalanması ya da lityum, helyum, hidrojen gibi hafif atomların birleşmesi sonucunda oluşan enerji nükleer enerji sınıfı olarak tanımlanır. Nükleer enerji santrallerinde nükleer reaksiyonlar sonucunda elektrik enerjisi üretilebilmektedir.

Atomların yapısında bulunan elektronların hareketi neticesinde ortaya çıkan enerji, elektrik enerjisi olarak tanımlanır. Bu enerji sistemi maddenin yapısına ait bir özelliktir. Günlük hayatımızın hemen hemen her alanında kullanılan elektrik enerjisi maddeye ait bir özelliktir. (Kozak ve Kozak 2012).

Yukarıda bahsedilen enerji çeşitleri günlük hayatımızda sürekli olarak tüketilmektedir. Tüketim çoğunlukla elektrik ve mekanik enerji türlerine dönüşüm ile gerçekleşmektedir. Küresel tüketim bazında hem elektrik hem de mekanik enerji türlerinin üretiminde nispeten

ucuz ve erişilebilir olduğu için fosil yakıtlar en büyük paya sahiptir. Ancak tüketim talebindeki artış, fosil yakıtların sınırlı olması ve fosil yakıt kullanımıyla hissedilebilir boyutlara ulaşan iklim değişiklikleri, gelişmiş ve gelişmekte olan ülkeleri yenilenebilir kaynaklardan enerji üretimine ve üretilen enerjilerin depo edilmesini konu alan çalışmalara yöneltmiştir.

Enerjinin depo edilmesini sağlayan sistemlerin amacı; tüketim fazlası enerjiyi gerekli olduğu durumlarda kullanılabilmesi amacıyla depo etmektir. Yani, enerji depolama sistemleri enerjiye olan ihtiyacın ortaya çıkması durumunda depoladıkları enerjinin sisteme aktarılmasını sağlarlar. Bu sistemlerde aranan en önemli kriterler depolama kapasitesi, şarj/deşarj stabilitesi, uzun ömür, düşük maliyet, yüksek enerji yoğunluğu şeklinde sıralanabilir. Bu sistemlerde enerji genel anlamda mekaniksel, kimyasal, termal ve elektriksel olarak depolanabilir (Çaliker ve Özdemir 2013).

Bir sisteme uygulanan kuvvet sonucunda oluşan mekanik enerjinin depo edilebileceği iki temel sistem vardır. Birincisi potansiyel enerjinin değişimi ile, ikincisi ise kinetik enerjinin değişimi ile ilişkilidir. İki enerji türü de gerektiği durumlarda birbirlerine ve hatta ısı veya faydalı işe dönüştürülebilir. Volan ve sıkıştırılmış hava enerji depolama sistemleri bu sistemlere örnek olarak verilebilir. Volan sistemi tahrik gücünün yüksek olduğu darbeli çalışan sistemlerde fazla enerjiyi üzerine alarak yük talebinin arttığı durumlarda depoladığı enerjiyi sisteme aktarır. Yani volan sistemleri mekanik enerjiyi depolayan bir batarya görevi görmektedir ve özellikle doğrusal gerçekleşen hareketin dönme hareketine çevrildiği mekanik sistemler için idealdir (Huggins 2010). Havanın sıkıştırılarak depo edilmesini sağlayan sistemler ise genel olarak enerjinin çok yoğun kullanımının gerekmediği sistemlerde kullanılır. Bu depo sistemi bir kompresör yardımıyla havanın kapalı bir ortama tahliye edilerek sıkıştırılması esasına dayanır. Enerjinin talep edildiği durumlarda sıkıştırılmış olan hava bir türbini çevirerek enerjiye dönüşür ve ilgili sisteme aktarılır. Bu sistemler için genel olarak doğal yeraltı kaynakları, erimiş tuz solüsyonları ve kayalardan oluşan fiziksel oluşumlar rezervuar olarak kullanılır (Schainker 1990).

Kimyasal olarak enerjinin depo edilmesinde elektrokimyasal materyaller kullanılarak kimyasal enerji elektrik enerjisine dönüştürür. Böyle sistemlerde enerji minimum iki reaktif materyalin kimyasal tepkimesiyle ortaya çıkar. Reaksiyon sonucunda meydana gelen enerji zaman ve potansiyele bağlı olarak oluşan elektrik akımıdır (Daniel *et al.* 2011). Bu sistemlere verilebilecek en basit örnek bir galvanik hücredir. Galvanik hücrelerde kimyasal reaksiyon sonucunda elektrik akımı oluşur (Linden *et al.* 2002). Günümüzde enerji depolama sistemleri olarak kullanılan piller aktif materyallerindeki kimyasal enerjiyi elektrokimyasal olarak, yani

tersinir olarak yükseltgenme-indirgenme sonucunda elektrik enerjisine dönüştürebilirler (Zobaa 2013).

Termal olarak enerjinin depolanmasına olanak sağlayan tüm sistemlerde ana prensip hep aynıdır. Enerjiye ihtiyaç duyulduğu takdirde hizmet vermek üzere sistem beslemesi yapılır. Bu sistemlerde depolama işlemi iki yolla gerçekleştirilir. İlki katı ya da sıvı materyallerin ortam sıcaklıklarının artırılmasıyla beraber kendi yapılarında depo ettiği enerjidir. İkinci olarak kimyasal bir yapı değişimine uğramadan materyalin faz değişimine neden olan depolama tekniğidir (Huggins 2010). Sistemler enerjinin depo veya transfer edilmesi ile yüksek ya da düşük sıcaklığın daha sonra kullanılmak üzere depolanmasına imkân verir (Cabeza 2012). Termal enerji depolama sistemleri, talebe göre sıcak, soğuk ya da her iki depolama için de kullanılabilir (Kocaman 2013).

Elektriksel enerji depolama sistemlerine süper iletken manyetik enerji depolama sistemi iyi bir örnektir. Bu sistemde kullanılan depo şekli basitçe, süper iletken bir bobin içerisine gönderilen akım sonucunda ortaya çıkan manyetik alanda enerjinin depo edilmesidir. Süper iletken manyetik enerji depolama sistemi genel olarak bobin (cryostat), enerji dönüşüm sistemi (bobin içi ve dışına enerji transferi için) ve soğutucu sistemden oluşur. Bu sistemin avantajları yaklaşık %97–98 seviyelerinde yüksek verimlilik, 20-30 milisaniye gibi kısa sürelerde talebe cevap verme ve uzun ömürlü olmaları olarak ifade edilebilir (Kuşdoğan *et al.* 2002).

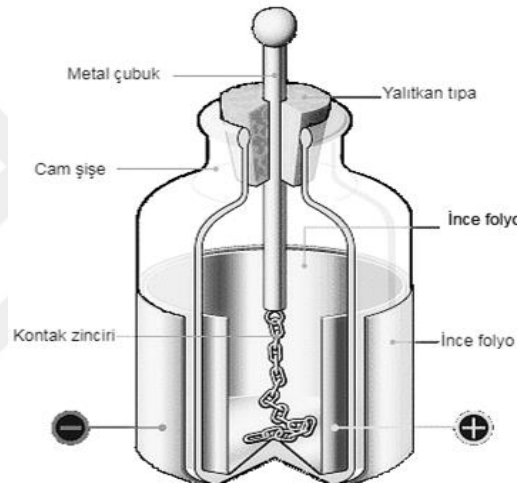
Elektriksel enerji depolama sistemlerine bir diğer örnek ise kapasitörlerdir. Elektrostatik kondansatörlerin en çok bilinen hali, iletken iki levha arasına yerleştirilmiş bir dielektrik materyalden oluşmaktadır. Kapasitörler oluşturulan elektriksel alan içerisinde kutuplaşma sonucunda elektronların depolanmasını sağlayan devre elemanlarıdır. Kapasitörün şarj işlemi gerilim farkının oluşturulması ile sağlanır. Bu tür kapasitörler elektrostatik olarak enerjiyi depo eden en basit kapasitör türüdür (Yu 2013). Kapasitörler ve süperkapasitörlerin çalışma prensipleri birbirine benzetmekle birlikte farklılıklarda barındırmaktadır. Kapasitörlerde enerji, iletken levhalar üzerinde birikirken, süperkapasitörlerde bu durum yüksek yüzey alanına sahip ve bazen redoks aktif materyallerin kullanıldığı elektrotların yüzeyinde gerçekleşmektedir. Böylelikle süperkapasitörler çok daha yüksek enerjiyi depolama kapasitelerine ulaşmaktadır (Jayalakshmi 2008).

Kapasitörler

Kapasitör hakkında ilk ortaya atılan sistem 1745 yılında elektrostatik alanında araştırmalar yapan Leyden Üniversitesi profesörlerinden Hollandalı bilim adamı Pieter Van

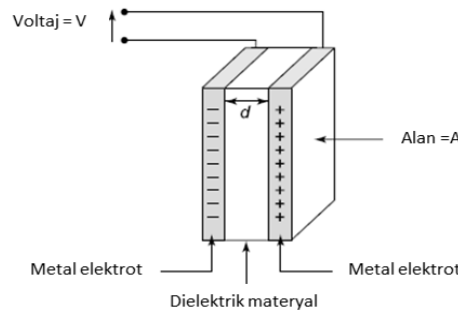
Musschenbroek tarafından elektriksel yükün depo edilmesi amacı ile keşfedilmiştir. Bu araştırmacının yapmış olduğu buluş günümüzde Leyden şişesi olarak bilinmektedir (Şekil 1).

Basitçe bir Leyden şişesi, tabanı ve yanlarını kaplayan dış ve iç metal folyo kaplamalı bir cam şişeden oluşmaktadır. Dış düğmeli pirinç çubuk ahşap bir tıpadan geçmiş ve iç kaplamaya gevşek bir zincirle tutturulmuştur. Harici düğmeye (statik bir güç kaynağı vasıtasıyla) bir elektrik yükü uygulandığında, iki metal folyo kaplama üzerinde sırasıyla pozitif ve negatif yükler birikir, ancak aralarındaki camdan dolayı kontak oluşmaz. Bir deşarj yolu sağlanana kadar yükler birbirini dengede tutar. İç ve dış folyo tabakaları bir iletken tarafından birleştirilirse, yükü boşaltan bir kıvılcım oluşturur. Leyden şişeleri ilk olarak deneylerde elektriğin depolanmasında, daha sonra da kablosuz ekipmanlarda kondenser olarak kullanılmıştır (Deshpande 2013).



Şekil 1. Leyden şişesi.

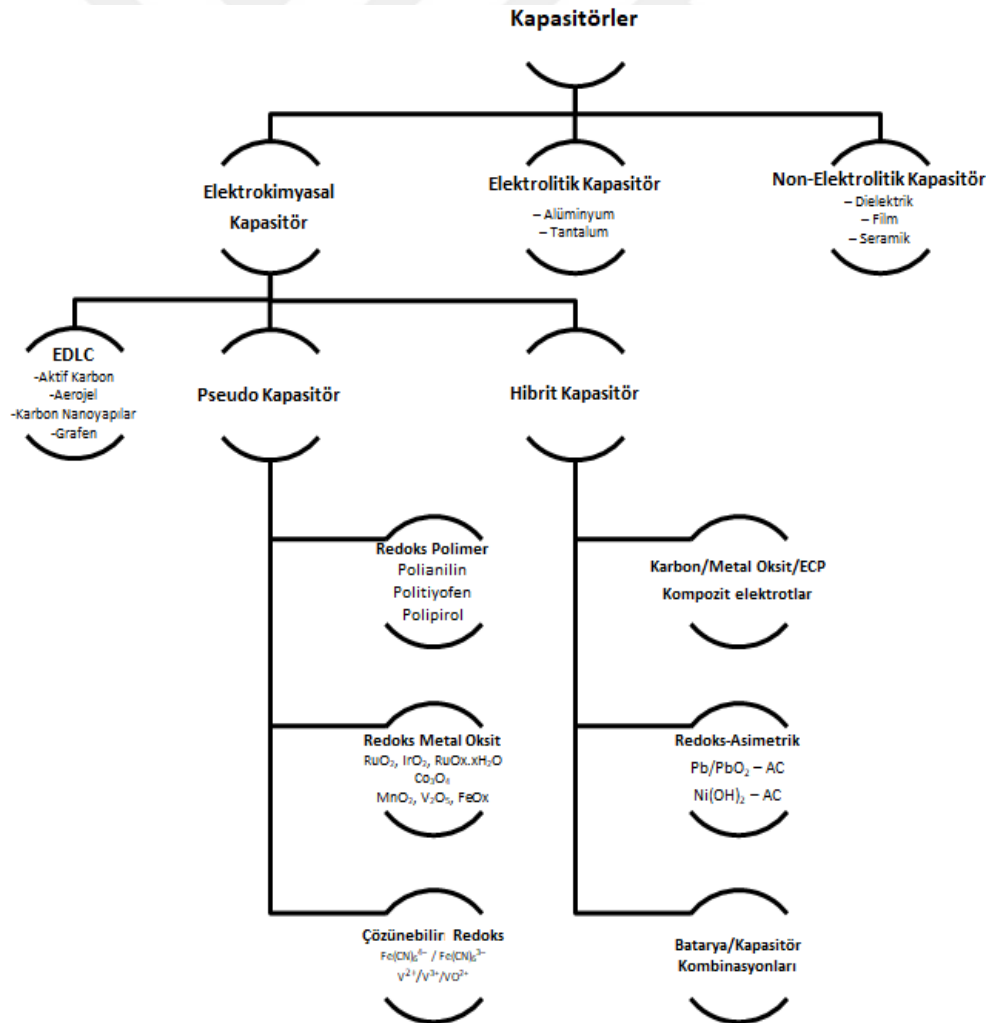
Bir kapasitör, dielektrik bir malzeme ile ayrılmış iki iletken olarak tanımlanır. İletkenler, levhalar, folyo, katı şekiller, hatta teller olabilir. Ayırıcı, hava, vakum, katılar, metal üzerine bir oksit tabakası (elektrolitik kapasitörlerde olduğu gibi), iletkenlerin üzerine yerleştirilmiş veya sarılmış düz ince kâğıt veya film şeklinde olabilir (Deshpande 2013).



Şekil 2. Paralel plaka kapasitör (Deshpande 2013).

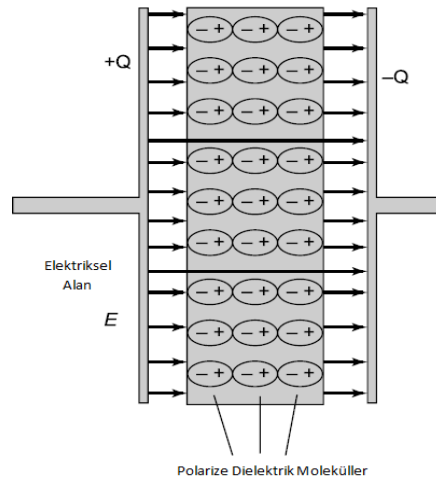
En çok bilinen kapasitör türlerinden paralel plaka kapasitörün genel yapısı Şekil 2’de gösterilmektedir. Gösterilen plakalar metal folyo veya metalize edilmiş bir film materyalinin iletken yüzeyi olabilir. Bu elektrot ve dielektrik seti çok ince ve tipik olarak uzun ve dar şekilde oluşturulur, sarılır ve sonra kapsüllenir. Bazı durumlarda ise kondansatör, serpiştirilmiş plakalar ve dielektrik materyal ile düzlemsel bir yapıda yapılabilmektedir.

Kapasitörlerin depoladığı enerji Farad birimi ile ifade edilir. Farad bir kapasitör hücresindeki 1 voltluk bir değişim sonrasında kapasitörün Coulomb cinsinden kazanacağı yükü ifade eder. Bu sistemler genel olarak iki temel amaç için kullanılmaktadır. İlki elektrik enerjisinin depo edilmesidir. Sistemin bu fonksiyonu güç ünitelerinin devrelerinde elektriksel dalgalanmayı önlemede, mikro-işlemcili bilgisayarların yedekleyici devrelerinde ve şarj ve deşarj zamanlayıcı devrelerinde kullanılmaktadır. İkinci işlevi ise doğru akım akışının bloke edilmesidir. Kapasitörlerin bu işlevi belirli frekansların ayarlanması veya filtrelenmesi mümkün kılmaktadır (Balakrishnan and Subramanian 2014). Şekil 3’de kapasitörlerin alt sınıfları paylaşılmıştır.



Şekil 3. Kapasitörlerin sınıflandırılması (Pandolfo et al. 2013)

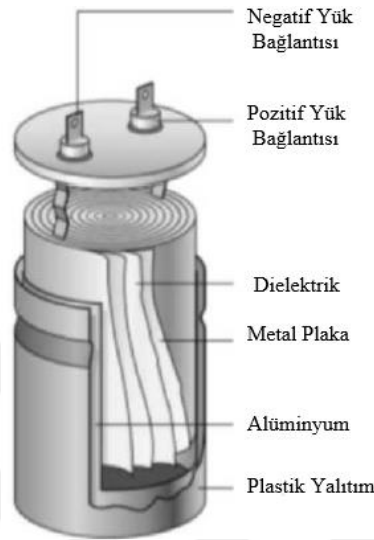
Kapasitörler sınıfında elektrolitik olmayan kapasitörlerden bahsetmeden önce dielektrik materyalleri açıklamak gerekir. Dielektrik materyaller, uygulanan elektrik alan tarafından polarize edilebilen yalıtkanlardır. Elektrik alan oluşturulduğunda, elektrik yükleri bir iletken olduğu gibi dielektrik materyallerden akamaz, sadece denge de bulundukları konumlarından hafifçe yer değişikliğine giderler (Şekil 4). Bu duruma dielektriksel polarizasyon denir. Dielektrik materyaller kapasitans, kayıp faktörü, voltaj kapasiteleri gibi kapasitör parametrelerinin çoğunu tanımlayan malzemelerdir. Dahası tüm dielektrik materyaller izolatördürler. Bu materyaller elektrostatik alanın bir destekçisi olarak kapasitörün plakaları veya elektrotları arasında kullanılırlar. Bir elektriksel ortamdaki zıt yüklü kutuplarda akım akışı minimumda tutulursa, elektrostatik alan enerji depolayabilir. Elektriksel alanda, materyallerin atomları sahip oldukları nötr konumdan yük bulutlarının veya dipollerinin konumuna doğru yönlendirilirler. Bu durum belirli bir enerjiyi emer ve enerji elektriksel alan var olduğu sürece veya çıkarıldıktan sonra bile depolama devam eder. Dipoller yönlendirildikten ve dış alan kaldırıldıktan sonra, kendi başlarına geri dönmezler, ancak bazı yollarla harici olarak nötralize edilmelidirler. Hiçbir yalıtkan ideal değildir ve zıt kutuplar arasında küçük de olsa bir kaçak akım vardır. Elektrolitik olmayan kapasitör türlerinde plakalar arasına dielektrik materyallerin kullanımı yaygındır. Bununla beraber polarize olamayan türlerinde seramik, cam, kâğıt, metal film gibi örnekleri mevcuttur (Deshpande 2013; Sharma *et al.* 2010).



Şekil 4. Elektrik alandaki polarize moleküller.

Elektrolitik kapasitörler elektrolitik olmayan kapasitörlere yapısal olarak benzerlik gösterse de farklılıklar mevcuttur. Çünkü iletken levhalar arasında polarize olan veya olmayan bir materyal yerine doğrudan bir elektrolit tuz çözeltisi ile temas halindedir. Bu kapasitörlere en uygun örnek alüminyum elektrolitik kapasitörleri gösterilebilir. Bu tip kapasitörlerde alüminyum levhalar yalıtkan bir oksit tabakasıyla kaplanır. Levhalar elektrolit çözeltisi ile ıslatılmış bir separatör varlığında üst üste istiflenir. Levhalara bağlı akım toplayıcılara

uygulanan bir potansiyel sonucunda levhalarda artı ve eksi kutuplaşma gerçekleşir. Çok ince olan oksit tabakalar dielektrik materyal özellik göstermesi neticesinde depolama gerçekleşir. Böylelikle elektrostatik kapasitörlere nazaran çok daha yüksek kapasitans değerlerine ulaşılmaktadır. Ancak yapıları gereği kaçak akım miktarı fazladır ve çevrim stabilitesi yüksek değildir. Genel olarak otomobiller, uçaklar, uzay sanayisi, monitörler ve bilgisayarın anakartlarında güç kaynağı olarak kullanılırlar (Jayalakshmi *et al.* 2008; Sharma *et al.* 2010; Yu *et al.* 2013).

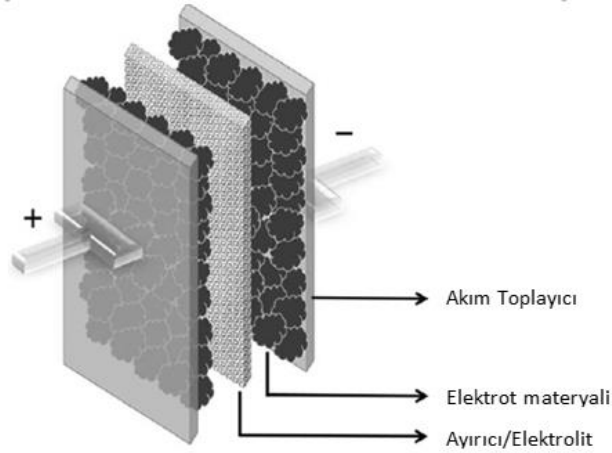


Şekil 5. Alüminyum elektrolitik kapasitör (Deshpande 2013).

Süperkapasitörler

Elektrokimyasal kapasitörler, kapasitör türleri içerisinde en çok çeşitliliğe sahip olmakla birlikte, sahip oldukları yüksek kapasitansdan dolayı da araştırmalarda yoğun ilgi görmektedir. İlk olarak çift tabakanın katı/elektrolit ara yüzündeki kapasitif performansı 1879 da Hermann von Helmholtz tarafından öngörülmüş olduğu bilinmektedir. Helmholtz yapmış olduğu araştırmaları sonucunda elektrot ile elektrolit çözeltisinin arasındaki bir ara yüzeyde (Helmholtz tabakası), elektrostatik bir ayrışma neticesinde yüklerin depo edildiğini keşfetmesiyle elektriksel çift tabaka kapasitörler (EDLC) literatüre kazandırılmıştır. Ticari olarak kullanımına olanak sağlayan pratik uygulamaları 1957 yılında Becker'ın (General Electric Corporation) karbon bazlı elektrolitik kapasitör uygulamasına karşılık alınan patentten sonra gerçekleştirilmiştir. Becker'den sonra 1969 yılında Sohio Corporation, tetra alkil amonyum tuzu bazlı elektrolit içeren sulu olmayan bir çözücü içinde gözenekli karbon kullanılarak ticari amaçlı ilk elektriksel çift tabaka kapasitörü üretmiştir (Boos 1970). Günümüzde süperkapasitörler üzerine çalışmalar büyük bir yoğunluk ile devam etmektedir. Bir süperkapasitör aygıtı aktif materyal, elektrolit çözeltisi, separatör, akım toplayıcı ve

bağlayıcılardan oluşmaktadır. Elektrot ve elektrolit materyalleri aktif bileşen olarak kabul edilirken, diğerleri süperkapasitörün pasif bileşenleridir.



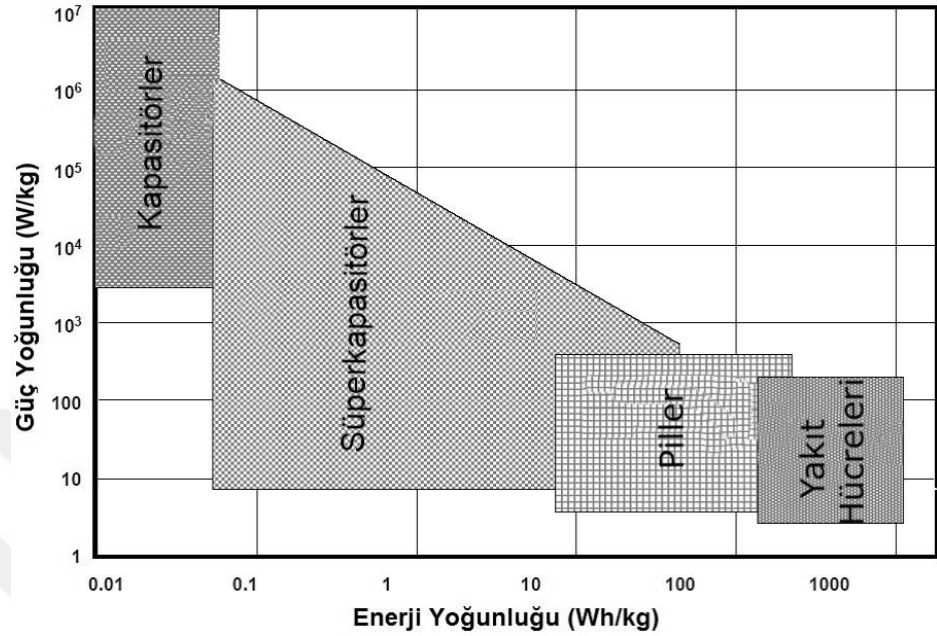
Şekil 6.Süperkapasitör sisteminin bileşenleri (Samantara and Ratha 2018).

Süperkapasitörlerin temel prensibinde elektrolit çözeltisindeki iyonların elektrotu oluşturan aktif materyal yüzeyine dağılımları sonucunda enerji depolaması vardır. Süperkapasitörleri geleneksel kapasitörlerden daha üstün kılan en önemli özellik çok daha büyük elektrot yüzey alanına (spesifik yüzey alanı) sahip olmaları ve elektrotlar arasındaki mesafenin geleneksel kondansatörlere göre çok daha kısa olmasıdır.

Süperkapasitörlerde elektriksel yükün depo edilmesi, şarj edilebilir pillere benzer bir işlevsellikte olduğu kabul edilse de yükün depolanma şekli pillerden farklıdır. Elektrokimyasal kapasitörleri, özellikle EDLC tipi kapasitörleri pillerden ayıran en önemli faktör elektriksel enerjinin depolanmasındaki mekanizmanın faradayik olmamasıdır. Bunun anlamı elektrot ve elektrolit çözeltisi arasındaki ara yüzde hiçbir elektron transferinin gerçekleşmemesi demektir. Yani iyonik yük ve elektriksel enerji elektrostatik olarak çekim sağlar. Pil gibi sistemlerde ise, esas işlem faradayiktir. Elektron transferi gerçekleşir ve bunun sonucunda oksidasyon-redüksiyon durumu değişir. (Lorenz et al. 1961; Schultze et al.1976; Conway et al. 1975). Bu nedenle süperkapasitörler pil gibi kabul edilmemelidir. Ayrıca süperkapasitörlerde elektrot-elektrolit ara yüzünde oluşan nanometre boyutundaki dielektriksel tabaka (d , nm) ve yüksek yüzey alanına sahip gözenekli materyallerin elektrot aktif materyalleri olarak kullanımı süperkapasitörlerin elektrolitik kapasitörlere kıyasla çok daha yüksek kapasitans sergilemesini sağlamaktadır (Conway 2013).

Ragon grafiği, enerji yoğunluğuna karşılık güç yoğunluğunun kıyaslandığı bir grafikdir. Ragon grafiğinde dikey eksenle enerjinin depolanacağı miktar, yatay eksenle ise enerjinin aktarım süresi belirtilmektedir. Süperkapasitörler güç yoğunluğu ve enerji yoğunluğu bakımından piller ve kapasitörler arasındaki bir alanda yer alırlar. Ragon grafiği incelendiğinde

yakıt hücreleri ve pillerin yüksek enerji yoğunluğuna sahip olduğu görülür. Fakat yakıt hücreleri ve pillerin güç yoğunlukları kısıtlıdır. Süperkapasitörler ise güç yoğunluğu bakımından yüksek, ancak enerji yoğunluğu bakımından düşük bir değere sahiptir (Douglas 2005; Kötz 2000; Simon 2008).



Şekil 7. Elektrokimyasal depolama/dönüşüm aygıtlarının spesifik enerji ve spesifik güç yetenekleri (Simon 2008; Kötz 2000).

Enerjinin depo edilme şekline bağlı olarak süperkapasitörler üç gruba ayrılmıştır. Bunlar EDLC, psödosüperkapasitörler ve hibrit süperkapasitörlerdir.

Elektriksel çift tabaka kapasitörler

EDLC hakkındaki ilk bilgiler 19. yüzyılda gerçekleştirilen çalışmalar neticesinde ortaya çıkmıştır. Bu sistem üzerine bilinen ilk patent Becker tarafından alınmıştır. İçeriği bakımından iletken akım toplayıcıların yüzeyi spesifik yüzey alanı yüksek bir karbon materyal ile kaplanmış ve sülfürik asit çözeltisi içerisine daldırılarak aygıt haline getirilmiştir (Cura 2015). Genel olarak EDLC'lerin enerji depolama mekanizmalarında iletken bir elektrot ve elektrolit çözeltisi arasındaki temas yüzeyinde elektronik ve elektrolitik yüklerin ayrışması temeli vardır (Kılıç 2014). Kapasitörün şarj işleminde dış akım kaynağı aracılığıyla elektronlar pozitif elektrottan negatif elektrota transfer edilir. Elektrolit çözeltisindeki iyonlar ise zıt yüklü olarak elektrot boyunca hareket ederler. Deşarj mekanizmasında ise negatif elektrottaki elektronlar pozitif elektrota doğru yönelirler (Arslan 2012; Cura 2015; Kılıç 2014).

19. yüzyıldan itibaren EDLC'lerin sergiledikleri kapasitans mekanizmalarına ait ortaya atılan bazı teoriler vardır. Bu teoriler Helmholtz modeli, Gouy ve Chapman modeli ve Stern modeli olarak da bilinmektedir.

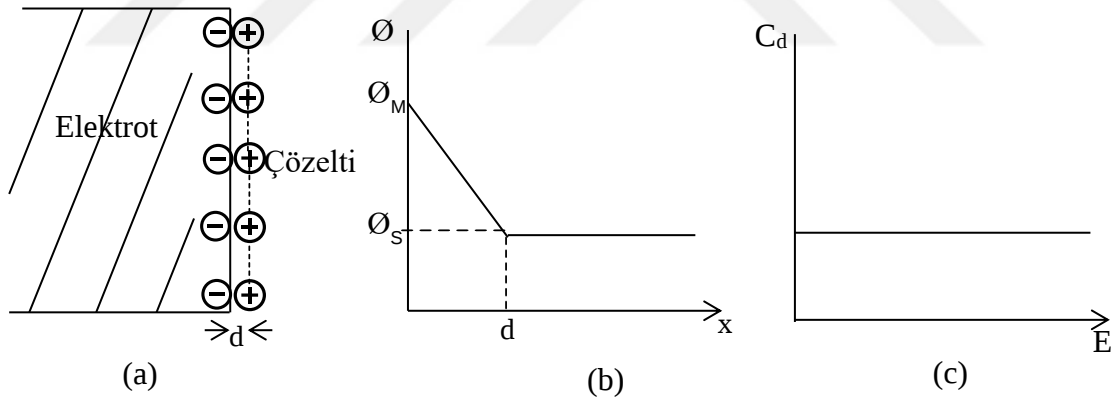
1879 yılında Helmholtz EDLC sistemini aydınlatmaya çalışmış ve ilk modeli öne sürmüştür. Helmholtz, pozitif yüklü metal yüzey ile iyon tabakasının etkileşimini açıklamaya çalıştığı modelinde, yüklü elektrot yüzeyi ile yüzeydeki zıt yüklü iyonların bir kapasitör gibi davrandığını öne sürmüştür. Çift tabakada biriken yük miktarının potansiyel ile ilişkisi eşitlik 2.1, 2.2 ve 2.3'te belirtilmiştir (Endo *et al.* 2001).

$$C = q/E \quad (2.1)$$

$$q = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{d} E \quad (2.2)$$

$$C_d = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{d} \quad (2.3)$$

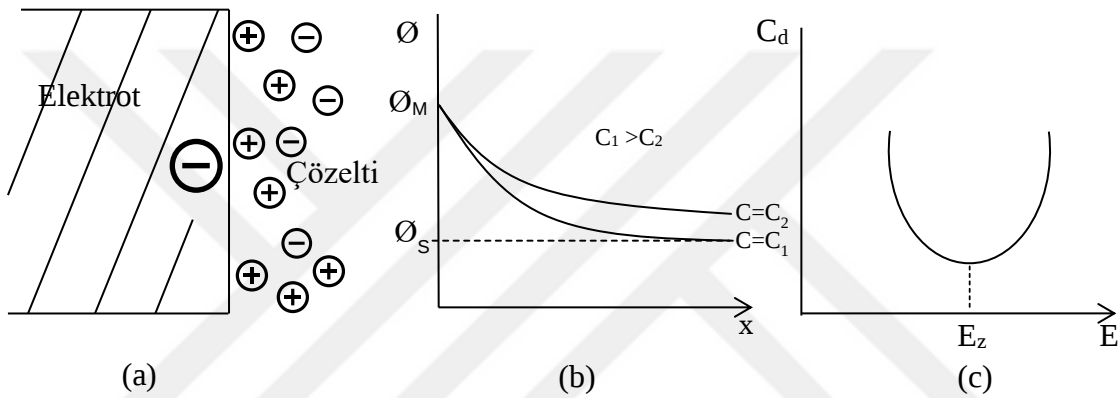
Burada C_d ; d kalınlığındaki EDL kapasitansı, q; elektriksel çift tabakada biriken yük yoğunluğu, E; ara yüzeydeki potansiyel, ε ; ortamın dielektrik sabiti, ε_0 ; vakumun dielektrik sabiti, d; elektriksel çift tabakanın kalınlığını temsil etmektedir. Anlaşılabacağı üzere oluşan kapasitans potansiyelden bağımsızdır ve sadece ortamın dielektrik sabitine ve elektrot ve iyonlar arasındaki mesafeye (d) bağlıdır. Metalin elektrostatik potansiyelinden (ϕ_M) çözeltinin elektrostatik potansiyeline (ϕ_s) düşüş doğrusaldır ve C_d , elektroda uygulanan potansiyele göre değişmez (Şekil 8.)



Şekil 8. Çift tabaka Helmholtz modeli: (a) İyonların elektrot yüzeyinde düzenlenmesi; (b) elektrostatik potansiyelin elektrot ve iyonlar arasındaki mesafeye bağlı değişimi ve (c) uygulanan potansiyel ile C_d arasındaki ilişki (Brett 2002).

Helmholtz modeli, yükün yoğunluğundan bağımsız, kullanılan çözücünün dielektrik sabitine ve elektriksel çift tabaka kalınlığına bağlı sabit bir diferansiyel kapasitans öngörmüştür. EDLC'nin açıklaması için iyi bir temel sağlasa da çözelti içinde iyonların difüzyonunu, karıştırılmasını, yüzeye adsorpsiyon olasılığını ve çözücü dipol momentleri ile elektrot arasındaki etkileşimi dikkate almamıştır (Bagotsky 2005).

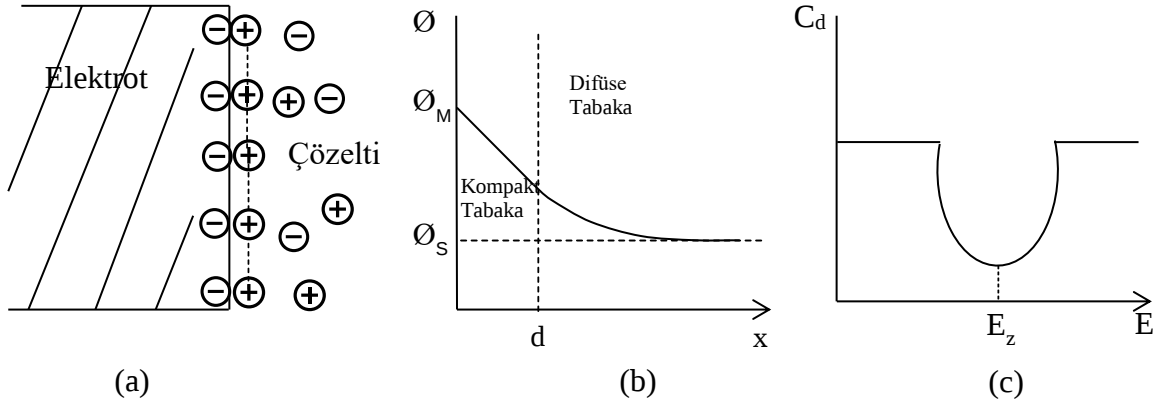
1910'da Louis Georges Gouy ve 1913'te David Leonard Chapman kapasitansın Helmholtz modelinde tanımlandığı gibi sabit olmadığını ve kapasitansın uygulanan potansiyele ve iyonik elektrolit çözeltisinin konsantrasyonuna bağlı olduğunu ifade etmişlerdir. Ayrıca yüklü katı maddeyi zıt yüklü iyonların çevrelediğini, ancak bu çevrelemenin sıkı bir durumda olmadığını savunmuşlardır. Bu modele göre çözeltideki iyonlar, elektrot yüzeyinden ayrılmalarıyla ortaya çıkan karşı potansiyelin onları kısıtlayacağı bir noktaya kadar sıvı faza difüze olma eğilimindedirler. Çözeltideki iyonların kinetik enerjisi, dağınık haldeki çift tabakanın kalınlığında kısmen belirleyici faktördür. ϕ_M 'den ϕ_S 'ye elektrostatik potansiyelin düşmesi doğrusal değildir ve kapasitansın büyüklüğüne bağlıdır. C_d , elektroda uygulanan potansiyele bağlıdır (Şekil 9) (Endo *et al.* 2001).



Şekil 9. Çift tabakanın Gouy-Chapman modeli. (a) İyonların dağınık bir şekilde düzenlenmesi; (b) elektrostatik potansiyelin elektrot ve iyonlar arasındaki mesafeye bağlı değişimi; (c) C_d 'nin potansiyel ile değişimi (Brett 2002).

1924 yılında Otto Stern, Helmholtz modelini Gouy-Chapman modeliyle birleştirmeyi önermiştir. Yani yüklü katı maddeyi bazı iyonlar Helmholtz modelinin önerdiği gibi sıkı bir şekilde çevrelerken, bazı iyonlar ise Gouy-Chapman modelinin önerdiği gibi dağınık bir katman oluşturur. Ayrıca Stern modeli iyonların sonlu bir boyuta sahip olduğunu belirtmiş ve bir iyonun elektroda en yakın yaklaşımının iyonik yarıçap mertebesinde olacağını ortaya koymuştur.

Gouy-Chapman modelindeki ilk iyonlar yüzeyden uzaktır, ancak Stern modelinde düzlemde özellikle yüzeye adsorbe edilmiş iyonların olabileceğini bir tabakayı (Stern tabakası) varsayar. İyonların oluşturduğu bu tabaka elektrot tarafından kuvvetli bir şekilde adsorbe edilir. Elektrot yüzeyinde absorplanan iyonların daha sık olarak bulunduğu kompakt tabaka (İç Helmholtz Düzlemi) ve elektrot yüzeyinden çözelti içlerine doğru difüzyona uğramış olan iyonların bulunduğu difüze tabaka (Dış Helmholtz Düzlemi) Şekil 10'da görülmektedir (Brett 2002; Conway 1991).



Şekil 10. Çift tabakanın Stern modeli: (a) İyonların kompakt ve dağınık bir tabakada düzenlenmesi, (b) elektrostatik potansiyelin elektrot ile d mesafesi arasındaki değişimi ve (c) C_d 'nin potansiyel ile değişimi (Brett 2002).

Psödokapasitörler

Yunanca bir kelime olan “Pseudos” kelimesi sahte, yalancı anlamına gelir. Bu kelimenin kapasitans kelimesiyle birleşmesi sonucu yaklaşık olarak, neredeyse kapasitif anlamı taşıyan ‘Psödokapasitans’ kelimesi türemiştir. Kelime anlam bakımından bir elektrotun elektrokimyasal bir uyarım sonucunda ortaya çıkan kapasitif davranışını tanımlar (Brousse *et al.* 2015).

Psödokapasitörlerin sahip olduğu kapasitif davranış elektrostatik olarak yüklerin ayrışmasından kaynaklanan elektriksel çift tabaka kapasitansından ziyade, elektrotun aktif bölgesinde gerçekleşen indirgenme-yükseltgenme reaksiyonları veya iyonların elektrot yüzeyine adsorpsiyonu sonucunda oluşan farklı bir kapasitif davranışla ilişkilidir. Bu reaksiyonların gerçekleşmesi için gerekli yük uygulanan potansiyele bağlıdır ve sistemdeki akım faradayiktir. Aygıtların şarj olması elektrotlardaki elektriksel yük yoğunluklarının değişmesinden ziyade, kimyasal kompozisyonun değişmesini ifade eder. Elektrotların yüzeyindeki aktif bölgelerde redoks reaksiyonları sonucunda elektriksel yük depo edilir. Deşarj işlemi ise gerçekleşen redoks reaksiyonun tersi gerçekleşerek dış bir devreye elektriksel yük iletilir. Bu süreçlerde (şarj ve deşarj) gerçekleşen reaksiyonlar faraday yasasına uyarlar. Yani uygulanan akımın sebep olduğu reaksiyon miktarı uygulanan akım miktarı ile doğru orantılıdır. Bu prensiple çalışan elektrotlar yük transfer elektrotları olarak adlandırılırlar. Faradayik olmayan akım sistemlerinde ise adsorpsiyon ve desorpsiyon gerçekleşse de çözelti-elektrot ara yüzeyinde bir yük transferi gerçekleşmez (Arbizzani *et al.* 1996; Jamink and Maier 2001; Razeed *et al.* 2016; Bard and Faulkner 2001).

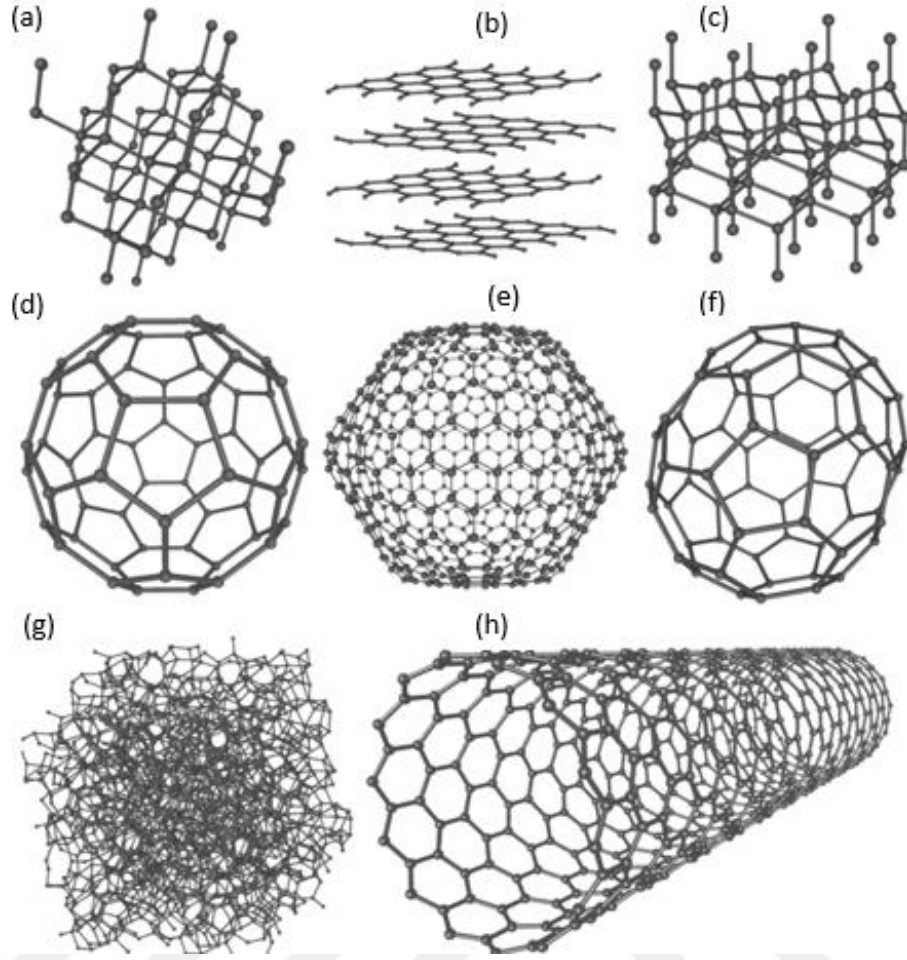
Hibrit kapasitörler

Hibrit kapasitörler çeşitli karbon materyaller ve geçiş metal oksitlerin çeşitli bileşenlerinden oluşturulan elektrotlar ile üretilen yüksek kapasitans sergileyen aygıtlardır. Bu tip kapasitörler hem faradayik hem de faradayik olmayan proseslerle elektriksel yükü depolarlar. Bu bakımdan enerji ve güç yoğunlukları EDLC'lere göre daha yüksektir. Ayrıca çevrim ömrü ve kararlılıkları psödokapasitörlerden daha iyidir. Hibrit kapasitörler genel olarak redoks-asimetrik, kompozit ve batarya-kapasitör tipi olmak üzere üç gruba ayrılırlar.

Redoks-asimetrik hibrit kapasitörler psödokapasitif özellik sergileyen bir elektrot ile elektriksel çift tabaka kapasitif davranışı sergileyen elektrottan oluşturulmuş aygıtlardır. Kompozit hibrit kapasitörler karbon materyallerin psödokapasitif özellikli (geçiş metal oksit, iletken polimer gibi) bir malzeme ile katkılanmasıyla elde edilir. Kompozit hibrit kapasitörleri redoks-asimetrik hibrit kapasitörlerden ayıran özelliği, yapı bakımından elektriksel çift tabakalı kapasitörlere benzerliğidir. Yani aygıtta ait her iki elektrotta aynı malzemeden üretilir. Batarya-kapasitör tipi hibrit aygıtlar ise redoks-asimetrik hibrit kapasitörlere benzer şekildedir. Yani farklı iki elektrottan oluşmaktadır. Genellikle batarya-kapasitör tipi hibrit aygıtların elektrotlarından biri lityum iyonu içeren materyalden oluşan elektrot malzemesi ile diğeri ise karbon temelli elektriksel çift tabaka kapasitif davranışı sergileyen elektrottan oluşmaktadır. Bu yöntemle çok daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip hibrit kapasitörler üretilmektedir (Tanrıverdi 2015; González *et al.* 2016).

Süperkapasitör uygulamalarında karbon materyaller

Karbon elementi (C) latince olarak "karbo" kelimesinden gelir ve kömür anlamını taşır. Atom numarası 6'dır ve periyodik tabloda 14. grup elementleri arasında yer alan ametal sınıfı bir elementtir. Sahip olduğu elektron dizilimi $1s^2 2s^2 2p^2$ formundadır ve değerlik orbitalindeki dört elektronu ile dört kovalent bağ yapabilir. Doğada ^{12}C , ^{13}C ve ^{14}C izotopları vardır. Bolluk bakımından yerkürede dördüncü sıradadır. Genellikle biyolojik formlarda da oksijenden sonra en bol bulunan elementtir. Geçmişten günümüze karbon elementini içeren birçok materyal çeşitli amaçlar için kullanılmıştır. Bu materyallere karbon siyahı örnek olarak verilebilir. Karbon siyahı günümüzde plastik araç gereçler, boyalar, mürekkepler, kaplamalar, araç lastikleri ve kauçuk ürünleri gibi birçok ticari üründe katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Ayrıca spesifik yüzey alanı, parçacık boyutu, iletkenlik gibi üstün özelliklerinden dolayı ileri sınıf teknolojik ürünlerin vazgeçilmez materyalidir (Ren *et al.* 2012; Long *et al.* 2013). Şekil 11'de bazı karbon allotropları paylaşılmıştır.

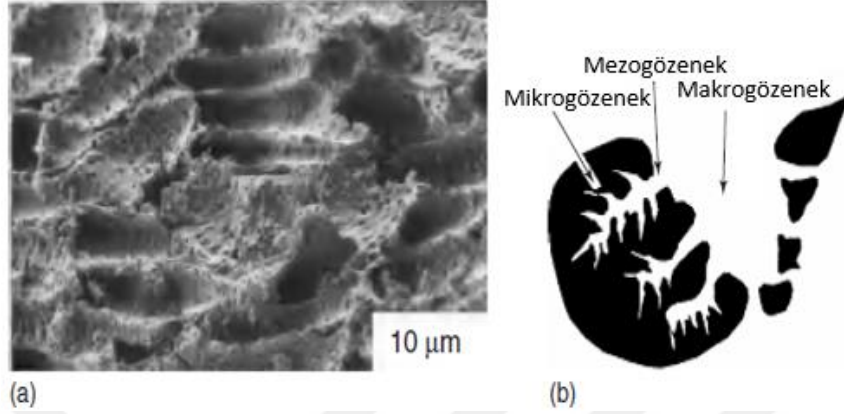


Şekil 11. Karbon allotropları: (a) elmas, (b) grafit, (c) lonsdaleit, (d) bucky topu (C60), (e) C540, (f) C70, (g) amorf karbon, (h) tek duvarlı karbon nanotüp (bucky tüpü) (Ströck 2006).

Karbon materyallerin süperkapasitör teknolojisi için en etkili materyallerden biri olduğu genel olarak birçok çalışmada savunulmuştur. Süperkapasitörlerin üretiminde, düşük maliyeti ve bulunabilirliğinden dolayı çeşitli karbon formları en çok kullanılan elektrot materyallerindendir. Elektrokimyasal davranışı belirleyen genel özellikleri, spesifik yüzey alanları, gözenek sıklığı ve boyutu, iletkenlikleri ve yüzeylerinin işlevselliğidir. Bu özellikleri arasında spesifik yüzey alanları, gözenek sıklıkları ve boyutları çok önemlidir. Çünkü elektrolit iyonlarının erişebileceği yüzey yapısı, kapasitans artışıyla doğrudan bağlantılıdır. Bu materyallere karbon siyahı, aktif karbon, karbon nanotüpler, karbon aerogeller, grafen örnek olarak verilebilir (Yang *et al.* 2017; Bo *et al.* 2012; Singh *et al.* 2015).

Aktif karbon, yüksek spesifik yüzey alanı ve nispeten düşük maliyeti sebebiyle süperkapasitör elektrotların üretimi için en yaygın olarak kullanılan materyaldir. Genel olarak karbonizasyon ve aktivasyon olarak bilinen inert atmosfer altında ısı işlemi ile karbonca zengin organik öncül materyallerden elde edilir. Karbonizasyon işlemi, ön materyallerin termokimyasal dönüşümü yoluyla amorf karbon üretirken, aktivasyon da karbon prekürsör tanelerinin fiziksel veya kimyasal aktivasyonla kısmi kontrollü oksidasyonu yapılarak yüksek

yüzey alanı oluşumu sağlar. Bu materyallerde aktivasyon işlemleri ile gözeneklilik artırılabilir. Nanogözenekler boyutlarına göre mikrogözenekler (<2 nm), mezo gözenekler (2-50 nm) ve makro gözenekler (> 50 nm) olarak sınıflandırılır (Simon and Burke 2008; Zhang and Zhao 2009).



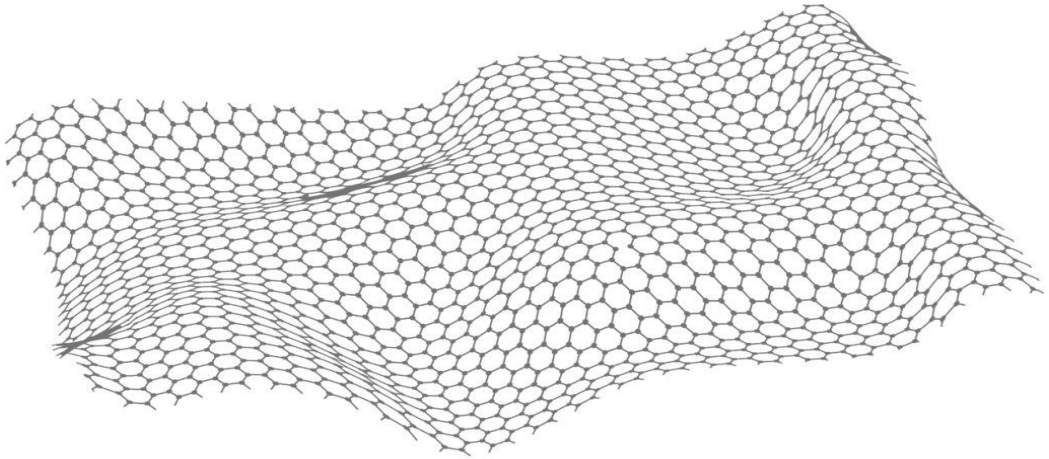
Şekil 12. a) Hindistan cevizi kabuğundan üretilen aktif karbonun taramalı elektron mikroskobu görüntüsü ve b) aktif karbon içinde gözeneklerin nispi düzeni (Inagaki 2010)

Karbon nanotüpler elektrokimyasal kapasitör üretimi için umut vaat eden materyaller olarak görülmüştür. Karbon nanotüpler, hidrokarbonların katalitik ayrışmasından üretilirler. Sentezleme yöntemine bağlı olarak, tamamen erişilebilir dış yüzey alanı ve yüksek elektrik iletkenliğine sahip tek duvarlı veya çok duvarlı karbon nanotüpler hazırlanabilir. Bununla birlikte, saflaştırılmış karbon nanotüp tozları ile gerçekleştirilen kapasitans ölçümlerinde 20-80 Fg^{-1} aralığında elde edilen düşük kapasitans değerlerinden dolayı süperkapasitör araştırmalarında büyük ilgi görmemiştir (Frackowiak and B'eguin 2002; Talapatra *et al.* 2006). Bu durum mikro gözenekli karbon nanotüplerin az gelişmiş hacimlerine atfedilmiştir. Çok duvarlı karbon nanotüpler söz konusu olduğunda, bu hacim nanotüplerin aktivasyonu ile artırılabilir (Frackowiak *et al.* 2002), ancak kapasitans değerleri hala aktif karbondan daha düşük kalmaktadır. Oksidasyon yoluyla psödokapasite katkısı getirilerek yüzey fonksiyonelleştirilmesi, protik ortamdaki kapasitif davranışın önemli ölçüde iyileşmesine katkı sağlayabileceği ancak, bu durumda çevrim ömrünün sınırlı olma eğiliminde olacağını bildirir çalışmalar söz konusudur (Frackowiak and B'eguin 2002).

Karbon aerogeller, rezorsinol ve formaldehidin çoklu yoğunlaşma reaksiyonuyla sol-jel olarak hazırlanır. İnert bir atmosferde ve yüksek sıcaklıklarda termal ayrışmasıyla kontrollü ve tek tip mezo-gözenekli bir dokuya ve yüksek elektrik iletkenliğine sahip karbon aerogel oluşumu sağlanabilmektedir. Sıralı ve birleşik gözenek yapısından dolayı karbon-aerogel bazlı elektrotların güç özellikleri genel olarak yüksektir (Pandolfo and Hollenkamp 2006).

Grafen, sp^2 hibritleşmesi sonucu oluşturduğu kovalent bağları ile birbirine bağlanmış ve bal peteği örgüsü şeklinde dizilimini kazanmış iki boyutlu bir karbon materyalidir. Grafenin yapısındaki karbon atomları kendisine en yakın iki komşu karbon atomu ile birbirine güçlü sigma (σ) bağları ile bağlanarak 120 derece açılı sp^2 hibritleşmesi oluştururken, boşta kalan elektronlarıyla da pi (π) bağları oluşturur. Grafen yapısındaki σ bağları grafene sağlamlık vererek yapısal iskeletini şekillendirirken, π bağları ise elektron iletme özelliği kazandırarak yüksek elektron mobilitésinin sağlanmasına izin verir. Söz konusu bu özellikleri nedeniyle grafen inanılmaz elektronik özellikler göstermektedir (Nosolev *et al.* 2004; Park and Ruoff, 2009; Sood *et al.* 2015).

Grafen iyi bilinen iki boyutlu karbon allotropu olmakla birlikte, aynı zamanda diğer boyutlardaki çoğu allotropunda yapı birimidir (Geim and Novoselov 2007). Grafen Bucky toplarına sarılabilir, tek boyutlu nanotüp içine yuvarlanabilir veya üç boyutlu grafitte istiflenebilir. Yüksek yüzey alanı, hafifliği, tabakalı yapısı ve indirgenmiş grafen oksit (RGO) yüzeyi üzerinde farklı redoks bölgelerinin varlığı; enerji depolama sistemlerinin (Li iyon pil, süperkapasitör vb.) tasarımı için grafeni uygun bir elektrot materyali yapmaktadır. Grafen ayrıca, teorik olarak geniş yüzey alanı ($2675 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) ve yüksek iç özgül kapasitans değeri (550 F g^{-1}) nedeniyle, elektrokimyasal çift tabakalı kapasitörler için uygun malzeme olarak seçilmiştir. Grafen esaslı malzemelerin spesifik kapasitans değeri, seçilen sentez yöntemi, elektrot tasarımı için izlenen prosedürler, elektrolit seçimi gibi bazı parametrelere bağlıdır (Ivanovskii 2012; Chen *et al.* 2013; Raccichini *et al.* 2015). Şekil 13’de grafenin iki boyutlu yapısının temsili görseli paylaşılmıştır.



Şekil 13. Bucky topu, karbon nanotüp ve grafitin yapı taşı olan ve yüksek iletkenliğe sahip grafenin iki boyutlu yapısı (Anonymous 2023).

Grafen üretimi genel olarak fiziksel ve kimyasal yollar ile gerçekleştirilmektedir. Fiziksel yollar ile üretime mikro-mekanik olarak grafit tabakalarından ayırma (Jayasena and Subbiah 2011), grafitin kimyasal ekfolasyonu (Chung 1987) ve epitaksiyel büyüme (Tetlow

et al. 2014) metotları örnek verilebilir. Kimyasal yolla üretime kimyasal buhar biriktirme (CVD), polimerik sentez (Arseven 2011) ve Hummers metodu (grafit oksit- grafene indirgenme) (Hummers and Offeman 1958) örnek olarak verilebilir. Grafenin kimyasal yöntemlerle sentezinde kimyasal buhar biriktirme metodu, Hummers metodu ve polimerik sentez metodu yaygın olarak kullanılmaktadır.

Yüksek spesifik yüzey alanına sahip karbon malzemeler, elektrot-elektrolit ara yüzünde daha fazla şarj birikimi sergilemiştir. Karbon yüzeyi üzerinde mikrogözenekler ve kusurlar oluşturmak ve spesifik yüzey alanını arttırmak için ısıtma işlemi, alkali işlem, buhar veya CO₂ aktivasyonu ve NH₃ ile plazma yüzey işlemi dahil olmak üzere çeşitli yaklaşımlar geliştirilmiştir. Bugüne kadar, optimum gözenek boyutunun karbon elektrot malzemelerin performansı üzerindeki etkisi konusunda ortak bir kabul yoktur. Bazı araştırma raporları, 0,4 veya 0,7 nm'lik gözenek boyutlarının sulu elektrolitler için uygun olabileceğini, yaklaşık 0,8 nm'lik gözenek boyutunun organik elektrolitler için daha iyi olabileceğini iddia etmektedir (Raymundo-Pinero *et al.* 2002; Salitra *et al.* 2000).

Karbon türevi yapıların süperkapasitör uygulamalarında kullanımında, Conway (1999) tarafından önerildiği gibi, çift tabaka tipi süperkapasitörler için karbon materyal üç temel özelliğe sahip olmalıdır: (1) yüksek spesifik alanı (2) karbon materyalin por boşluklarına elektrolitin erişebilirliği ve (3) gözenekli matrislerde partikül içi ve partiküller arası iletkenlik. Süperkapasitör elektrot malzemelerini seçme işleminde bu üç özelliğe dikkat edilmesi gerektiği düşünülmektedir.

Süperkapasitör uygulamalarında fonksiyonallizasyon

Fiziksel ve kimyasal özellikler, nanomalzemelerin enerji depolama alanında, özellikle süperkapasitör uygulamalarında göz önünde bulundurulması gereken etkenlerdir. Elektriksel iletkenlik, yapısal esneklik, değerlik ve iletkenlik bantları arasındaki bant boşluğu ve yük taşıyıcı mobilitenin optimizasyonu, süperkapasitörün elektrokimyasal yük depolama mekanizmasındaki sorunları çözmek ve geliştirmek için kilit noktalardır.

Yüzey fonksiyonallizasyonu, karbon temelli malzemelerin özgül kapasitansını iyileştirmek için etkili bir araç olarak düşünülmektedir. Yüzeydeki fonksiyonel grupların ve heteroatomların, iyonların adsorpsiyonuna yardımcı olduğu ve böylece karbon malzemelerin hidrofilikliğini/lipofilikliğini geliştirdiği, dolayısıyla ıslatılabilirliğin artmasına ve mikro gözenekler içinde hızlı elektrolit iyonu taşınmasına olanak sağladığı yönünde görüşler de mevcuttur (Kötz *et al.* 2000). Dahası hetero-yapılandırılmış nanomalzemeler, yüzeye iyon adsorpsiyonu ile birlikte, hızlı geri dönüşümlü faradayik reaksiyonlardan kaynaklanan ilave

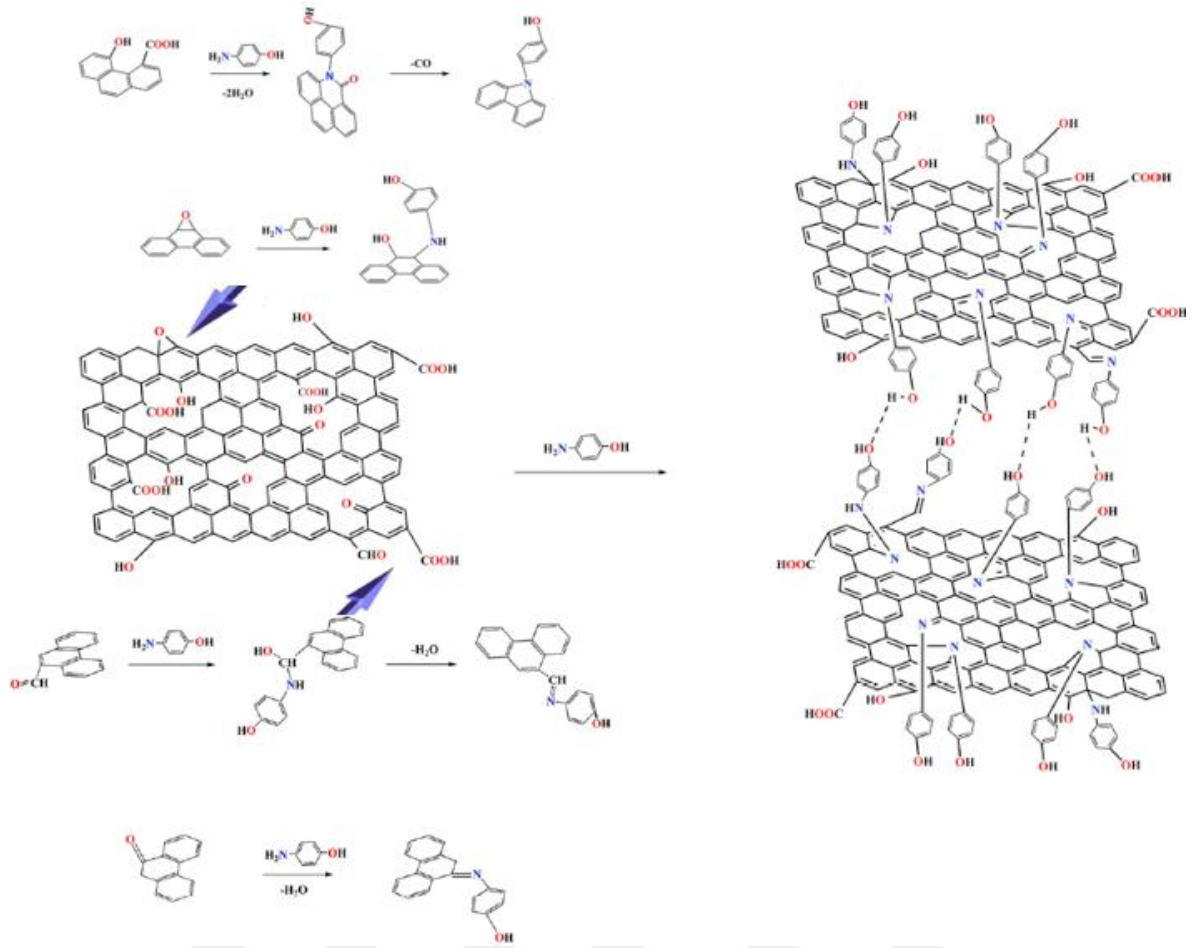
prosesler sağladığı için en iyi seçimlerden biridir. Heteroyapılar, elektriksel çift tabaka tipi kapasitif ya da psödokapasitif tip malzemelerin içine heteroatom katılmasıyla oluşturulabilir (Frackowiak 2007; Lota *et al.* 2005). Bu sistemlerde metal oksitlerin katkısı, elektrik iletkenliğini arttıran ek elektron sağlar, yüzey alanını genişletir ve elektrokimyasal aktif yerler olarak işlev gören kusurlar oluşturur. Öte yandan metal oksit dışı fonksiyonizasyonlarda ise, yarı iletken yapılar ve redoks aktivitesi sağlayan karbonlu materyallerde küçük bant boşlukları açılmasına yardımcı olmakla birlikte yüzey alanı genişletilebilmektedir. Yani kullanılacak olan aktif elektrot materyaline uygulanacak fonksiyonizasyon işlemi, aktif alanların ve kusurların oluşturulması, çoklu redoks aktivitesi, üstün iyonik iletkenlik, çevrim kararlılığı ve kısa difüzyon yolu ve yüksek yüzey alanının oluşması ile sonuçlanabilmektedir. Bu nedenle, yüksek enerji depolama uygulamalarında kazanımlar elde etmek için nano mimarili heteroyapılı elektrot malzemelerine yönelik araştırmalar önem kazanmaktadır (Huang *et al.* 2014; Saha *et al.* 2018; Xu *et al.* 2014).

Grafen temelli yapıların fonksiyonizasyonu genel olarak kovalent ve kovalent olmayan fonksiyonizasyon yöntemleri ile gerçekleştirilmektedir. Kovalent fonksiyonizasyon, katılanacak molekülün fonksiyonel grubu ile grafen yapısı arasında kovalent bir bağ oluşumu sonucunda gerçekleşmektedir. Bu modifikasyon türü için birçok metot geliştirilmiştir. Bunlara azid kimyası, Friedel–Crafts reaksiyonu, [2+1] siklokatılma (siklopropanasyon), esterleşme, amid bağ oluşumu, diazonyum kimyası ve epoksit halka açılması örnek verilebilir. Azidler grafenle klik kimyası yaklaşımıyla reaksiyona girebilir. Bu reaksiyon grafen yüzeyindeki terminal bir alkin grubuyla 1,3-dipolar siklokatılma reaksiyonu sonucunda gerçekleştirilir. Friedel-Crafts reaksiyonunda grafen yüzeyine fonksiyonel grupların eklenmesi elektrofilik aromatik substitüsyon yoluyla gerçekleştirilir. Elektron çeken veya elektron veren gruplar içeren aromatik halkalar bu fonksiyonizasyon için kullanılabilir. [2+1] siklokatılma yönteminde, bir dien ve dipol arasında kovalent birleşmeyle bir siklo eklemesi oluşur. Bu tür oluşumlara örnek olarak nitrenler gösterilebilirler. Nitrenler bu şekilde grafenle reaksiyona girerek istenilen fonksiyonel grupların eklenmesini sağlar. Esterleşme yöntemi ile grafen yapısında bulunan karboksil grupları, alkol gruplarıyla ester bağları oluşturmak için reaksiyona girebilir. Bu yöntem, alkol grupları aracılığıyla çeşitli fonksiyonel grupların eklenmesine olanak tanır. Amid bağ oluşumu ile aminler, grafendeki karboksil grupları ile reaksiyona girerek amid bağlarının oluşmasını sağlar. Bu yaklaşım, amin gruplarını içeren çeşitli fonksiyonel grupların kovalent olarak grafen yüzeyine bağlanmasına olanak tanır. Diazonyum yönteminde diazonyum tuzları grafeni radikal bir reaksiyonla fonksiyonize etmek için kullanılabilir. Son olarak epoksitler, grafendeki fonksiyonel gruplarla reaksiyona girerek epoksit halkasını açar ve kovalent bağlar oluşturur. Bu yöntemler, grafen yüzeyine çeşitli

fonksiyonel grupların eklenmesine olanak sağlamaktadır. Kovalent olmayan fonksiyonizasyon yöntemlerinde ise grafen temelli yapıların yüzeyine fonksiyonel gruplarla güçlü kimyasal bağlar oluşturmada, çeşitli etkileşimler aracılığıyla türlerin fiziksel bağlanması sağlanır. Bu sayede grafenin aromatik karakterini değiştirmeden özelliklerini geliştirmek ve farklı uygulamalarda kullanmak mümkün olur. Bu etkileşimlere örnek olarak π - π yığılma, hidrofobik etkileşimler ve elektrostatik etkileşimler gösterilebilir. π - π yığılma da büyük π bağı örgüsüne sahip grafen, π - π etkileşimi ile aromatik moleküllerle kovalent olmayan fonksiyonizasyon için ideal bir iskelet olarak kullanılabilir. Hidrofobik etkileşimlerde hidrofobik özelliklere sahip olan moleküller, grafen yüzeyine kovalent bir bağlanma olmadan adsorbe olabilirler. Elektrostatik etkileşimlerde ise grafen uygun yük taşıyan moleküller ile etkileşerek fonksiyonizasyon sağlanabilir (Shabbir *et al.* 2022; Peng and Zhang 2021; Yu *et al.* 2020;).

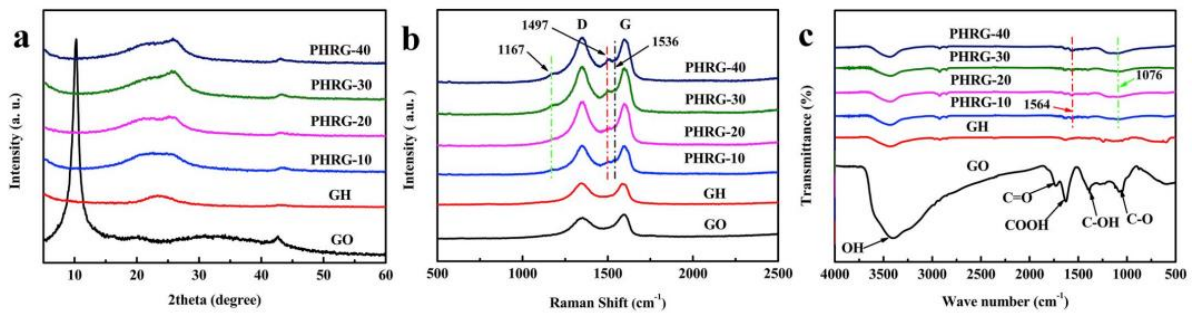
Son yıllarda süperkapasitör uygulamalarında kullanılan grafen temelli materyallerin organik moleküller ile yüzey fonksiyonizasyonuna ilişkin araştırmalar büyük bir ilgi görmektedir. Yüzey fonksiyonizasyonuna ait bazı örnek çalışmalar aşağıda paylaşılmıştır.

Zhang vd. (2019) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada hem grafenin fonksiyonizasyonu için hem de bir azot doping ajanı olarak 4-aminofenol bileşiği kullanılmıştır. Bileşik yapısındaki amin grubunun grafen yüzeyine kovalent olarak bağlanması sonucunda yapıya azot atomu dahil edilmiş ve bileşiğin fenol kısmı ile fonksiyonizasyon tamamlanmıştır. Fenolik hidroksil fonksiyonlu RGO (PHRG) sentezinde hidrotermal yöntem benimsenmiştir. Deiyonize su içerisinde disperse edilen 2 mgmL⁻¹ konsantrasyonundaki GO dispersiyonundan 50 mL alınarak 10 mg 4-aminofenol ile karıştırılmıştır. Daha sonra karışım teflon bir otoklav reaktörüne konularak 180 °C’de 12 saat bekletilmiştir. Aynı işlem 20 mg, 30 mg ve 40 mg dopant konsantrasyonları içinde gerçekleştirilmiştir. Örnekler dopant konsantrasyonuna bağlı olarak PHRG-10, PHRG-20, PHRG-30 ve PHRG-40 olarak isimlendirilmiştir. 4-aminofenol bileşiğinin aktivitesinin incelenebilmesi için dopant içermeyen GO örneği aynı prosedür ile hazırlanmış grafen hidrojel (GH) elde edilmiştir. Tüm örnekler deiyonize su ile yıkanarak 24 saat süreyle liyofilize edilmiştir. Dopant bileşiğinin grafen yapısına bağlanacağı muhtemel reaksiyonlar Şekil 14’de paylaşılmıştır.



Şekil 14. 4-aminofenol bileşiğinin RGO yapısına bağlanacağı muhtemel reaksiyonlar (Zhang *et al.* 2019).

Sentezlenen GO, GH, PHRG-10, PHRG-20, PHRG-30 ve PHRG-40 örneklerine ait XRD, Raman ve FT-IR spektrumları Şekil 15’de paylaşılmıştır.



Şekil 15. GO, GH, PHRG-10, PHRG-20, PHRG-30 ve PHRG-40 örneklerine ait XRD (a), Raman (b) ve FT-IR spektrumları (c) (Zhang *et al.* 2019).

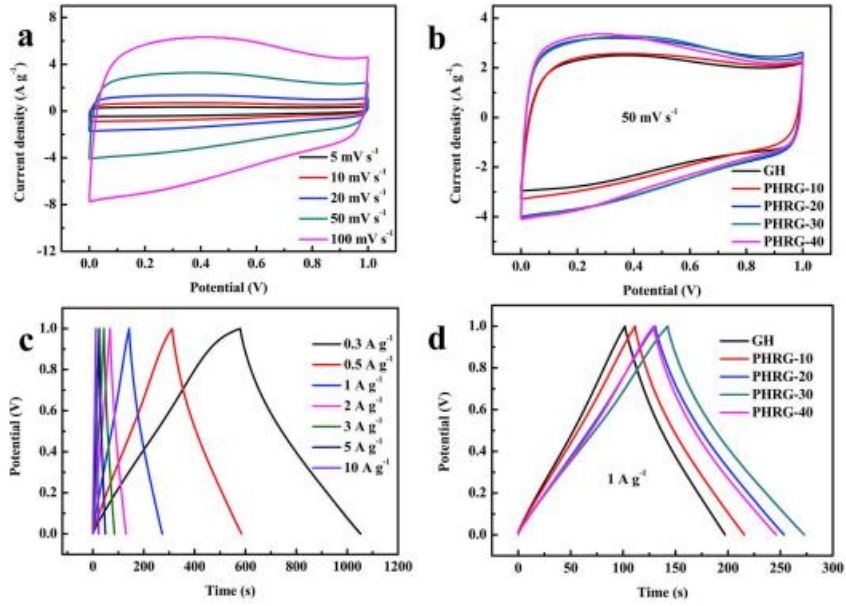
XRD spektrumlarında GO örneğine ait $2\theta=10,13^\circ$ ’de gelen (001) karakteristik piki hidrotermal uygulama sonucunda tüm örneklerde kaybolmuştur. Bu durum hidrotermal uygulama sonucunda GO yapısında bulunan oksijen içeren grupların uzaklaştığı ve yapının RGO yapısına dönüştüğünü kanıtlamaktadır. GH ve PHRG grubunda ise $2\theta=20-27^\circ$ aralığında zayıf ve geniş pikler ortaya çıkmıştır. GH ile PHRG örnekleri kıyaslandığında ise (002) piki

dopant konsantrasyonuna bağı olarak önemli ölçüde genişlemiştir. Bu durum azot dopingi ve hidroksil fonksiyonizasyonu sonucu kafes kusurlarının arttığını göstermektedir. Bu kusurların elektrolit iyonlarının temas edeceği yüzey alanını artırabileceği düşünülmektedir.

Tüm örnekler için Raman spektrumlarında ~ 1350 ve ~ 1590 cm^{-1} dalga sayısı aralığında D ve G bantları ortaya çıkmıştır. Burada D bandı kusurlara sahip karbon atomlarının A_{1g} simetri moduna atfedilmektedir. G bandı ise sp^2 hibritleşmesine sahip düzenli karbon atomlarının E_{2g} titreşim moduna atfedilmektedir. I_D/I_G oranı ise grafen yapısındaki kusur ve düzensizlikleri temsil eder. GO, GH, PHRG-10, PHRG-20, PHRG-30 ve PHRG-40 örnekleri için bu oran sırasıyla 0,92, 1,03, 1,03, 1,04, 1,04, 1,05 olarak belirlenmiştir. Dopant konsantrasyonuna bağı olarak bu değer artış göstermiştir. Bu durum ise azot atomunun grafen tabakasına dahil olarak kusurlu yapıyı oluşturduğunu kanıtlamaktadır. 1167, 1497 ve 1536 cm^{-1} 'de gözlenen pikler ise 4-aminofenol molekülünün Raman özelliğine atfedilmektedir.

Örneklere ait FT-IR spektrumlarında ise GO örneğinde 3421 cm^{-1} 'de gözlenen ve GO yapısındaki -OH gruplarına ait gerilme piklerinin hidrotermal uygulama sonucunda önemli ölçüde azaldığı görülmektedir. Bu durum GO'nun indirgendiğini kanıtlamaktadır. Ayrıca dopant derişimine karşılık 1076, 1200 ve 1564 cm^{-1} 'deki pikler ise aromatik aminlerin C-N gerilmesine ve grafen tabakalarında N-H bükülme titreşimine atfedilmektedir. Bu sonuçlar grafen yüzeyine 4-aminofenol molekülünün kovalent olarak bağlandığını kanıtlamaktadır.

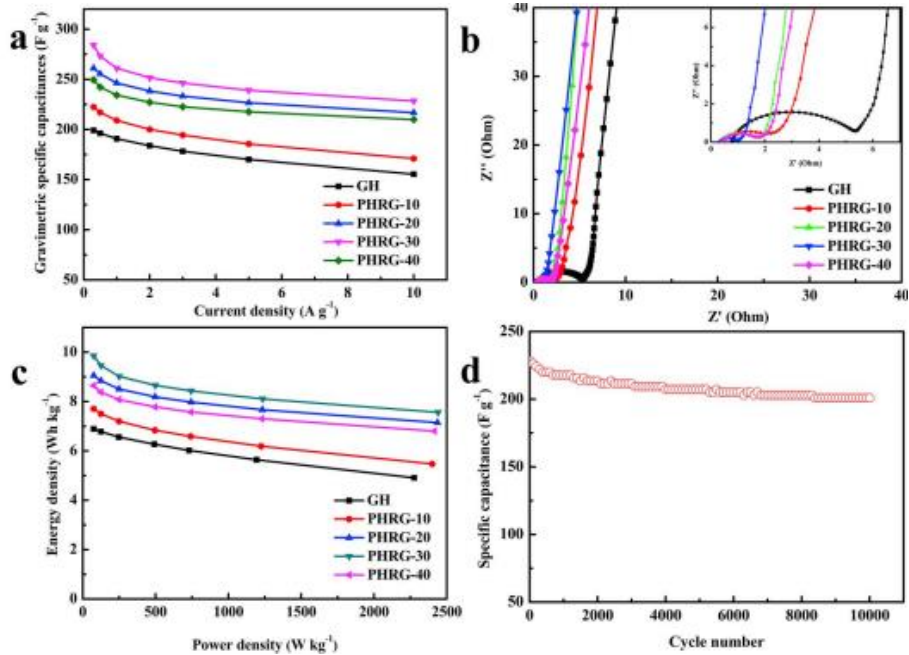
GH, PHRG-10, PHRG-20, PHRG-30 ve PHRG-40 hidrojellerinin elektrokimyasal ölçümleri simetrik olarak oluşturulan iki elektrot konfigürasyonunda CR2025 tipi düğme hücrelerinde gerçekleştirilmiştir. Hücrenin hazırlanmasında eşit kütlelerde alınan örnekler filtrelenmiş ve 10 MPa basınçta 30 saniye boyunca nikel köpük içerisine baskılanmıştır. Hazırlanan çalışma elektrotları bir gece boyunca 6 M KOH çözeltisi içerisinde bekletilmiş ve ardından aralarına selüloz separatör konularak CR2025 tipi düğme hücre içerisine yerleştirilmiştir. Elektrokimyasal performansları CV, GCD ve EIS teknikleri ile ölçülmüştür. CV ve GCD ölçümleri için potansiyel pencere aralığı 0-1 V olarak belirlenirken, EIS ölçümleri ise 0.01-105 Hz frekans aralığında gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümlere ait veriler Şekil 16'da paylaşılmıştır.



Şekil 16. PHRG-30'un farklı tarama hızlarındaki CV eğrileri (a), GH ve PHRG grubunun 50 mVs⁻¹ tarama hızındaki CV eğrileri (b), PHRG-30'un farklı akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri (c) ve GH ve PHRG grubunun 1Ag⁻¹ akım yoğunluğundaki GCD eğrileri (Zhang *et al.* 2019).

Şekil 16'da görüldüğü üzere gerçekleştirilen CV ve GCD analizlerinde PHRG-30 örneği diğer hidrojel arasında en yüksek spesifik kapasitansı sergilemiştir. Bu değer 0,3 Ag⁻¹ akım yoğunluğunda 284,1 Fg⁻¹ olarak belirlenmiştir. Buna karşılık GH hidrojelinin spesifik kapasitansı ise 0,3 Ag⁻¹ akım yoğunluğunda 199,1 Fg⁻¹ olarak belirlenmiştir.

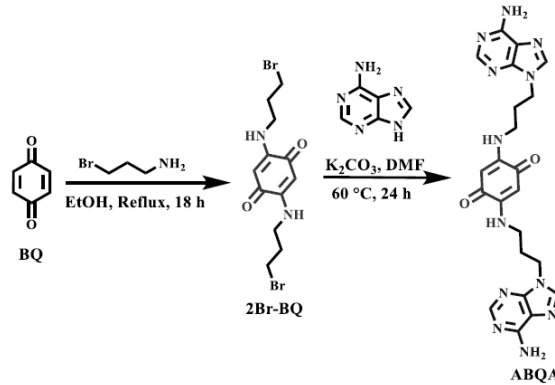
Şekil 17'de GH ve PHRG grubunun farklı akım yoğunluklarındaki gravimetrik kapasitansı, EIS ölçümleri, Ragon eğrileri ve PHRG-30'un çevrim kararlılığı paylaşılmıştır.



Şekil 17. GH ve PHRG grubunun farklı akım yoğunluklarındaki gravimetrik kapasitansı (a), EIS ölçümleri (b), Ragon eğrileri (c) ve PHRG-30'un çevrim kararlılığı (Zhang *et al.* 2019).

PHRG-30, 0,3 Ag⁻¹ akım yoğunluğunda 284,1 Fg⁻¹ kapasitans ve 10,0 Ag⁻¹ akım yoğunluğunda sergilediği kapasitansın %80,4'ünü koruyarak 228,4 Fg⁻¹ kapasitans sergilemiştir. EIS ölçümlerinde ise tüm örneklerde elektriksel iletkenliği ve yük transfer direncini temsil eden yarım çember ortaya çıkmıştır. PHRG grubunda ortaya çıkan iç direnç, GH'a nazaran oldukça küçüktür. Bu durum PHRG'lerin çok daha yüksek elektriksel iletkenlik ve daha düşük yük transfer direncine sahip olduğunun bir göstergesidir. PHRG grubu içerisinde en yüksek kapasitansa sahip PHRG-30 en düşük iç dirence sahiptir. Gerçekleştirilen hidrotermal reaksiyon sonucunda 4-aminofenol bileşiği kısmi bir indirgeyici ve azot doping ajanı olarak görev yapmıştır. Grafenin yüksek yüzey alanına sahip üç boyutlu yapısını düzenlerken, yapısında bulunan hidroksil grubu ile ıslanabilirliği artırdığı ve azot dopingi sayesinde elektriksel iletkenliğinin artırıldığı düşünülmektedir. Ragon grafiklerinden anlaşılacağı üzere PHRG-30, 0,3 Ag⁻¹ akım yoğunluğunda 75 Wkg⁻¹ güc yoğunluğu ve 9,9 Wh kg⁻¹'lık maksimum enerji yoğunluğu sergilemektedir. PHRG-30 elektrotunun döngüsel kararlılığı ise 0-1 V aralığında ve 10 Ag⁻¹ akım yoğunluğunda 10000 çevrim sonucunda kapasitansında %12'lik bir azalış sergilemiştir.

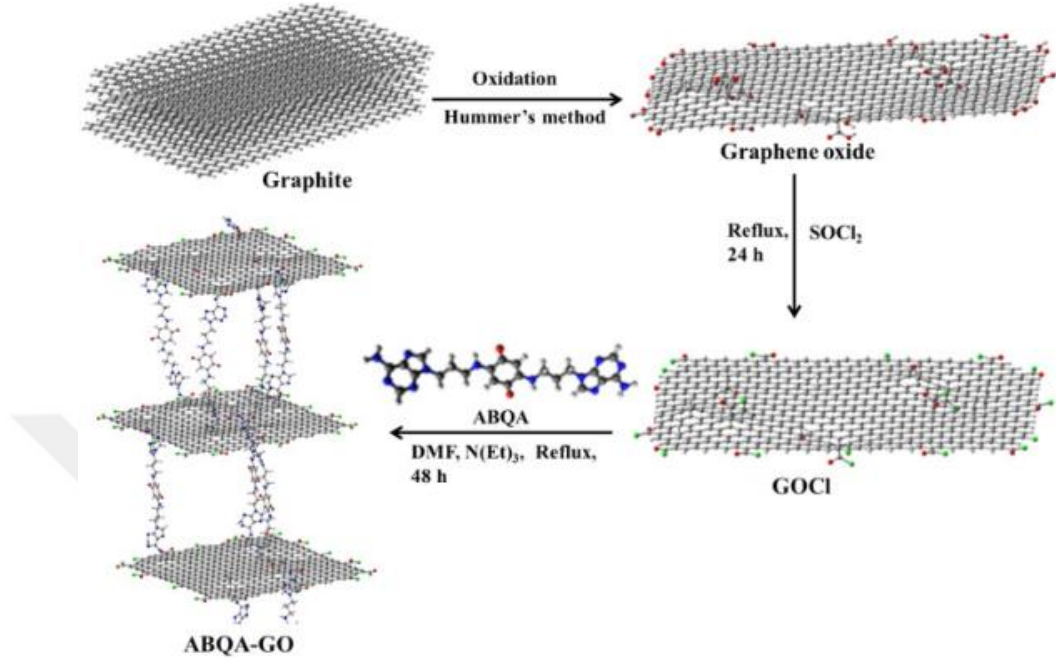
Grafenin fonksiyonizasyonuna diğer bir örnek olarak Biradar vd. (2023) tarafından gerçekleştirilen çalışma gösterilebilir. Simetrik süperkapasitör konformasyonunu konu alan çalışmada 2,5-bis((3-(6-amino-9H-purin-9-il)propil)amino)sikloheksa-2,5-dien-1,4-dion (ABQA) bileşiği sentezlenmiş ve süperkapasitör elektrot materyalinin fonksiyonizasyonu için kullanılmıştır. Şekil 18'de ABQA bileşiğinin sentez prosesi paylaşılmıştır.



Şekil 18. ABQA bileşiğinin üretim prosesi (Biradar *et al.* 2023).

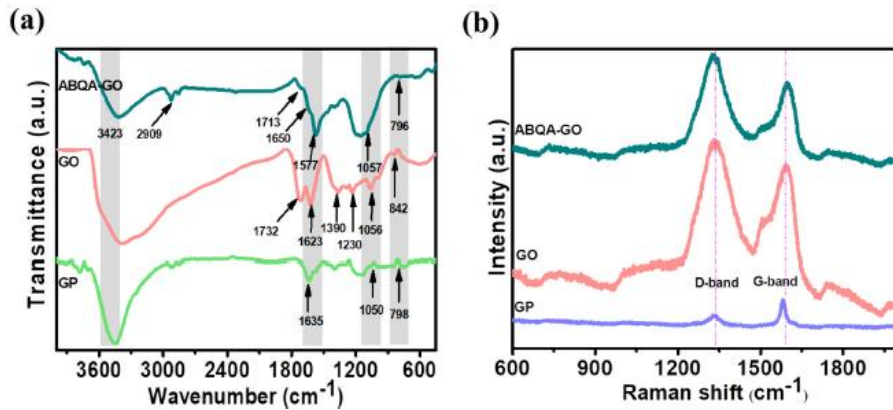
Molekülün sentezinde ilk olarak benzokinon (BQ) bileşiği 3-bromopropilamin bileşiği ile etanol içerisinde 18 saat reflux edilerek 2,5-bis((3-bromopropil)amino) sikloheksa-2,5-dien-1,4-dion bileşiği (2Br-BQ) sentezlenmiştir. Sonrasında 2Br-BQ bileşiği adenin bazı ve K₂CO₃ varlığında N,N-dimetilformamid (DMF) içerisinde 60 °C sıcaklıkta 24 saat bekletilerek ABQA bileşiğinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Süperkapasitör uygulamalarında kullanılacak olan aktif materyalin fonksiyonizasyonunu için ilk olarak Hummers metodu ile sentezlenmiş GO,

SOCl_2 ile 24 saat reflux edilmiş ve GO yapısındaki karboksilik asit gruplarının açıl klorürlere dönüşümü sağlanmıştır. Elde edilen GO-COCl formu daha sonra ABQA bileşiği ile DMF içerisinde disperse edilmiş ve 48 saat reflux edilerek ABQA-GO formuna dönüştürülmüştür (Şekil 19).



Şekil 19. ABQA-GO formunun üretim prosesi (Biradar *et al.* 2023).

GO sentezinde kullanılan yapraksı grafit (GP), GO ve sentezlenen ABQA-GO formuna ait FT-IR ve Raman spektrumları Şekil 20’de paylaşılmıştır.

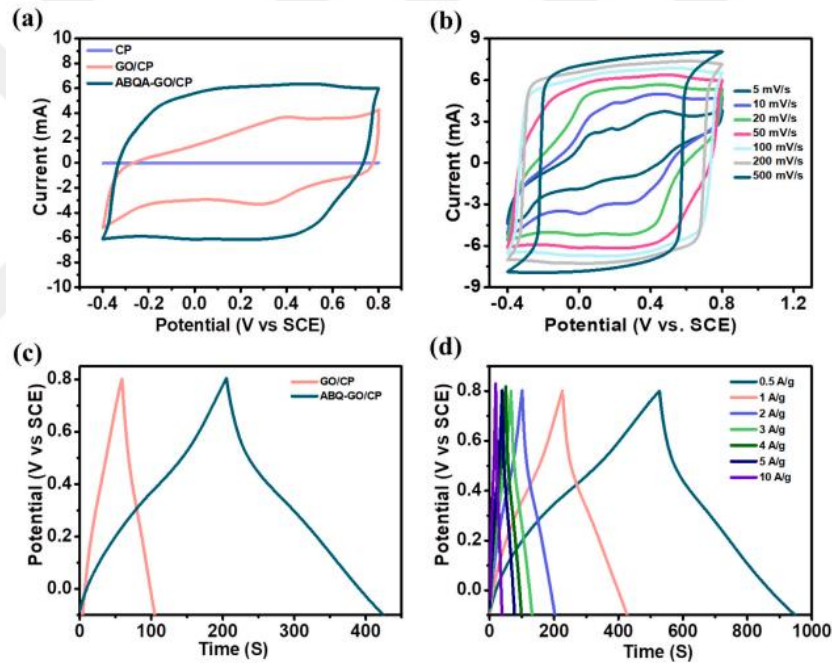


Şekil 20. GP, GO ve ABQA-GO’ya ait FT-IR (a) ve Raman spektrumları (b) (Biradar *et al.* 2023).

GO’nun ABQA fonksiyonizasyonu sonucu elde edilen ABQA-GO materyaline ait FT-IR spektrumunda 1713 cm^{-1} ’de gözlenen pik kinon karbonilinin C=O gerilmesine, 1650 cm^{-1} ’deki pik amid grubuna ait C=O gerilmesine, 1577 cm^{-1} ’de gözlenen pik ise adenin yapısında bulunan C=N gerilmesine atfedilmektedir. Ayrıca GO’ya ait FT-IR spekturmunda 1732 cm^{-1} ’de COOH grubundaki C=O gerilmesine atfedilen pikin fonksiyonizasyon işlemi sonrası

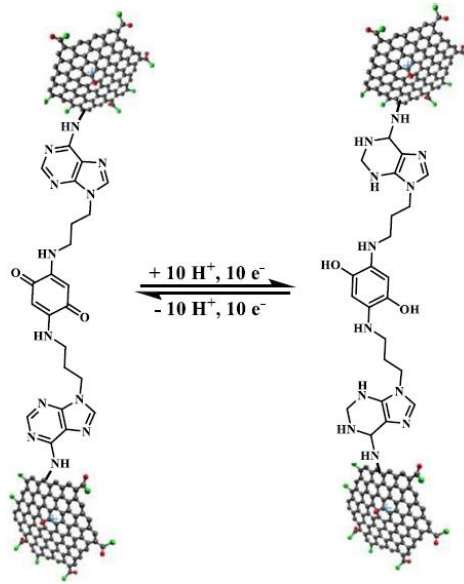
tamamen kaybolması dikkat çekicidir. Bu durum ABQA bileşiğinin GO yapısına amid bağı ile dahil edildiğini göstermektedir. Raman spektrumlarında ise GO materyalinin I_D/I_G oranı 1,11 iken, ABQA-GO için bu oran 1,24'e yükselmiştir. Bu durum ABQA-GO formunda çok daha fazla yapısal kusurun olduğunu ve GO levhalarının manipüle edilebildiğini kanıtlamaktadır.

Sentezlenen ABQA-GO formunun elektrokimyasal performansının incelenmesi için üç elektrotlu bir elektrokimyasal hücre kullanılmıştır. Çalışma elektrotu olarak GO (GO, aktif karbon, poli(viniliden florür) 75:20:5 oranında) ve ABQA-GO (ABQA-GO, aktif karbon, poli(viniliden florür) 75:20:5 oranında) karışımları N-metil pirolidon çözücüsü içerisinde hazırlanmış ve karbon kâğıdı üzerine karışım aktarıldıktan sonra kurutulmuştur. Karşıt elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak doygun kalomel elektrot kullanılmıştır. Ölçümlerde elektrolit çözeltisi olarak 1 M H_2SO_4 çözeltisi kullanılmıştır. Elektrotlara ait CV ve GCD eğrileri Şekil 21'de paylaşılmıştır.



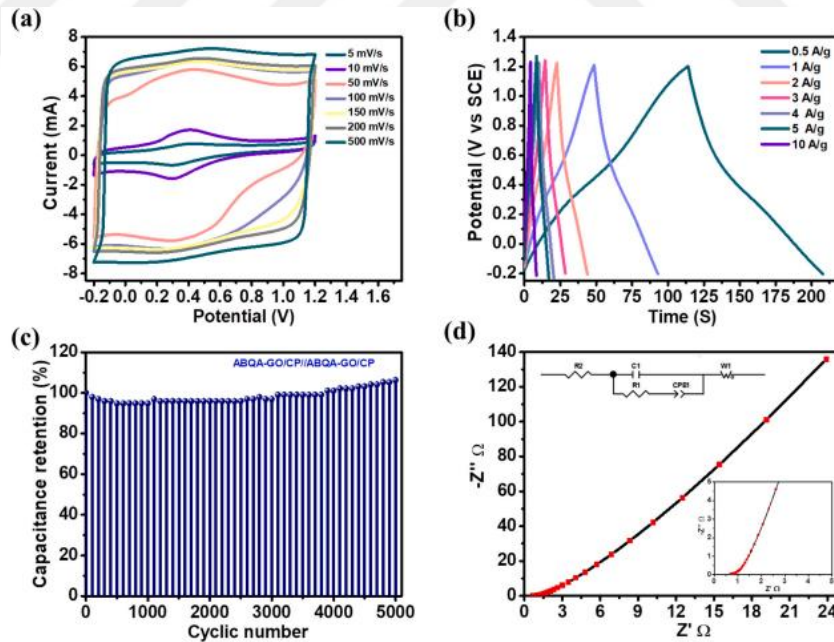
Şekil 21. Karbon kâğıt, GO ve ABQA-GO elektrotlarının 50 mVs^{-1} tarama hızındaki CV görüntüleri (a), ABQA-GO elektrotunun farklı tarama hızlarındaki CV görüntüleri (b), GO ve ABQA-GO elektrotlarının 1 Ag^{-1} akım yoğunluğundaki GCD eğrileri (c) ve ABQA-GO elektrotunun farklı akım yoğunluğundaki GCD eğrileri (Biradar *et al.* 2023).

ABQA-GO elektrotun üç elektrotlu sistemde -0,4 ile 0,8 V potansiyel pencere aralığında CV yöntemiyle 5 mVs^{-1} tarama hızında $203,20 \text{ Fg}^{-1}$, GCD yöntemiyle $0,5 \text{ Ag}^{-1}$ akım yoğunluğunda ise $235,55 \text{ Fg}^{-1}$ 'lık bir spesifik kapasitans sergilediği belirlenmiştir. Ayrıca 5 mVs^{-1} tarama hızında iki katodik (0,12 ve 0,3 V'da) ve iki anodik pik (0,08 ve 0,52 V'da) belirlenmiştir. Bu redoks piklerinin ABQA molekülündeki adenin ve benzokinon alt birimlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. ABQA-GO elektrotunda gerçekleşen muhtemel redoks reaksiyon mekanizması Şekil 22'de paylaşılmıştır.



Şekil 22. ABQA-GO elektrotunda gerçekleşen muhtemel redoks reaksiyon mekanizması

ABQA-GO materyalinden oluşturulan iki elektrotlu simetrik süperkapasitör hücresi bir Swagelok ölçüm hücresi aracılığıyla oluşturulmuş ve elektrolit çözeltisi olarak 1 M H₂SO₄ çözeltisi kullanılmıştır. ABQA-GO simetrik süperkapasitör hücresine ait farklı tarama hızlarındaki CV görüntüleri, farklı akım yoğunluğundaki GCD eğrileri, döngüsel stabilite ve Nyquist eğrisi Şekil 23’de paylaşılmıştır.

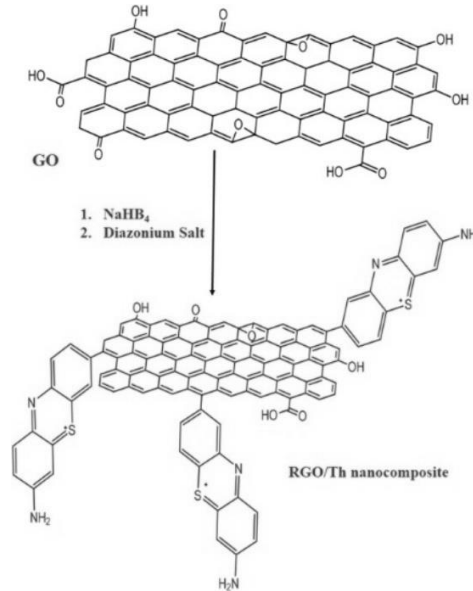


Şekil 23. ABQA-GO simetrik süperkapasitör hücresine ait farklı tarama hızlarındaki CV görüntüleri (a), farklı akım yoğunluğundaki GCD eğrileri (b), döngüsel stabilite (c) ve Nyquist eğrisi (d) (Biradar *et al.* 2023).

ABQA-GO elektrotlarından oluşturulan iki elektrotlu simetrik süperkapasitör hücresi ile gerçekleştirilen ölçümler neticesinde -0,2 ile 1,2 V potansiyel pencere aralığında ve 0,5 Ag⁻¹ akım yoğunluğunda aygıtın 134,17 Fg⁻¹’lık bir spesifik kapasitans sergilediği belirlenmiştir. Ayrıca

hücresinin $0,5 \text{ Ag}^{-1}$ akım yoğunluğundaki güç yoğunluğu ve enerji yoğunluğu sırasıyla 1256 Wkg^{-1} ve 32.87 Wh/kg olarak belirlenmiştir. EIS ölçümlerinde R_s $0,63 \text{ }\Omega\text{cm}^{-2}$, R_{ct} $0,79 \text{ }\Omega\text{cm}^{-2}$, C_{dl} $0,96 \text{ Fcm}^{-2}$, C_p $0,00022 \text{ Fcm}^{-2}$ ve W $1,02 \text{ }\Omega\text{cm}^{-2}$ olarak belirlenmiştir. Hücresinin çevrim kararlılığı bakımından gerçekleştirilen 5 Ag^{-1} akım yoğunluğundaki şarj deşarj çevrim döngüsünde ise 5000 çevrim sonucunda %106 kapasitans tutma performansı sergilediği belirlenmiştir.

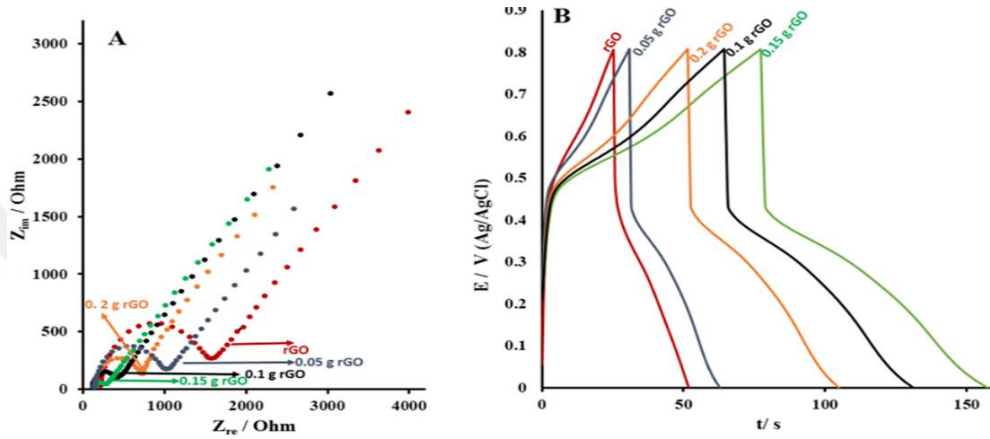
Grafenin fonksiyonallasyonu hakkında gerçekleştirilen bir başka çalışma ise 2019 yılında Alinajafi ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir (Alinajafi *et al.* 2018). Bu çalışmada RGO bir diazonyum reaksiyonu aracılığıyla tiyonin ile fonksiyonallate edilerek RGO/Th nanokompozit materyali üretilmiştir. Modifikasyonun reaksiyon mekanizması Şekil 24'de paylaşılmıştır. İlk olarak Hummers metodu ile hazırlanan GO'nun indirgenmesi için saf su içerisine GO eklenmiş ve 15 dakika ultrasonik banyo içerisinde bekletilmiş ve sıcaklığı 0°C 'ye düşürülerek GO'nun kütlege 5 katı NaBH_4 ilave edilerek 24 saat karıştırılmıştır. Elde edilen RGO süzölmüş, saf su ile yıkanmış ve oda sıcaklığında kurutulmuştur. Sonrasında RGO'nun fonksiyonallasyonu için sıcaklığı 0°C 'ye ayarlanan $0,5 \text{ M HCl}$, $0,05 \text{ M NaNO}_2$ ve $0,05 \text{ M}$ tiyonin içeren reaksiyon çözeltisi hazırlanmıştır. Çözelti içerisine $0,5 \text{ g}$ demir tozu eklenip karıştırılmış ve süspanse hale getirilmiştir. Bu yöntemle hazırlanan süspanسیونlar içerisine kullanılacak olan optimal RGO miktarını belirlemek için $0,05$, $0,1$, $0,15$ ve $0,2 \text{ g}$ RGO aktarılmış ve 24 saat karıştırıldıktan sonra elde edilen materyal saf su ile yıkanmış ve oda sıcaklığında kurutulmuştur.



Şekil 24. Th/RGO nanokompozit üretimine ait reaksiyon mekanizması (Alinajafi *et al.* 2018).

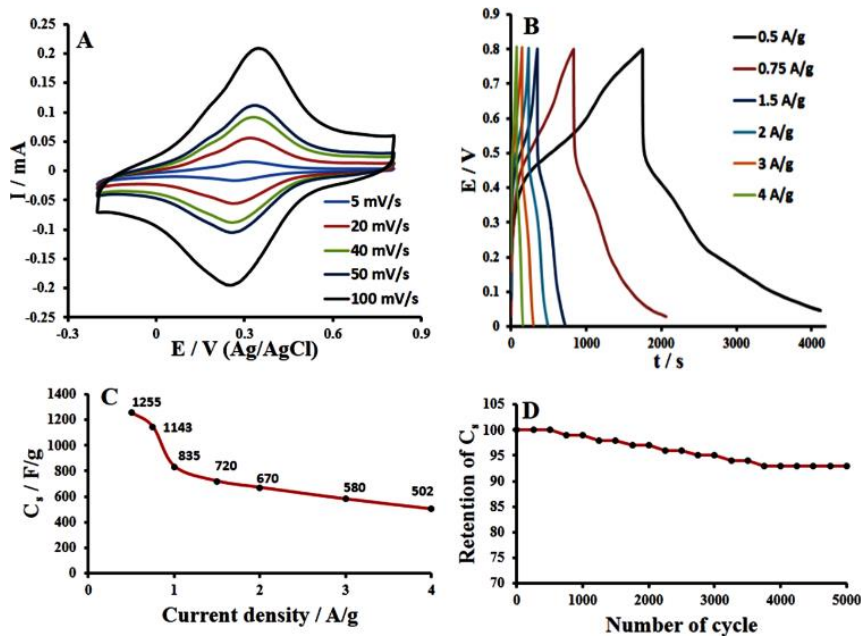
Th/RGO örneklerinin elektrokimyasal performans ölçümleri camı karbon elektrot (GCE) ile gerçekleştirilmiştir. Elektrot hazırlamak için saf su ile 2 mgmL^{-1} konsantrasyonunda Th/RGO dispersiyonu hazırlanmış ve $0,05 \text{ mm Al}_2\text{O}_3$ ile temizlenmiş GCD elektronun

yüzeyine 10 μL eklenmiş ve kurutulmuştur. Elektrokimyasal ölçümler üç elektrotlu sistem içerisinde gerçekleştirilmiştir. Elektrolit çözeltisi olarak 0,5 M H_2SO_4 çözeltisi, referans elektrot olarak ise Ag/AgCl elektrotu kullanılmıştır. GCD ölçümleri 0-0,8 V potansiyel aralığında ve 0,4 Ag^{-1} akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiştir. EIS yöntemiyle optimum RGO miktarının belirlenmesinde pH'sı 2 olan ve 5 mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ içeren 0,1 M KCl çözeltisi kullanılmıştır. Ölçümler 0,1-100.000 Hz aralığında ve 0,3 V'luk bir potansiyel ile gerçekleştirilmiştir. EIS ve GCD ölçümleri sonucunda optimal kütle 0,15 g RGO olarak belirlenmiştir. Ölçüm sonuçları Şekil 25'de belirtilmiştir.



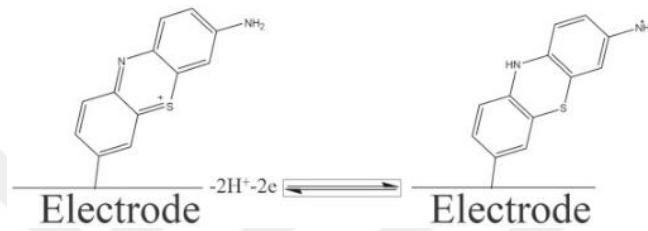
Şekil 25. rGO ve Th/rGO örneklerine ait EIS ve GCD ölçümleri (Alinajafi *et al.* 2018).

0,15 g RGO ile hazırlanan Th/RGO örneği kapasitif özelliklerinin belirlenmesi için farklı tarama hızlarında CV ölçümleri, farklı akım yoğunluklarında GCD ölçümleri ve stabilite çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Şekil 26'da ölçüm sonuçları paylaşılmıştır.



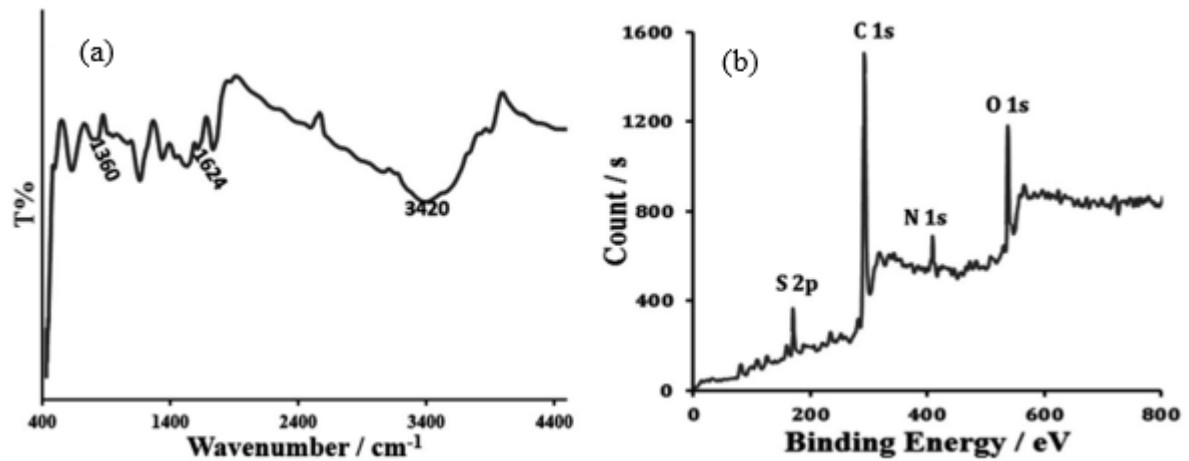
Şekil 26. Th/RGO örneğine ait tarama hızlarında CV ölçümleri (a), farklı akım yoğunluklarında GCD ölçümleri (b) farklı akım yoğunluklarındaki kapasitif değişim (c) ve stabilite çalışmaları (d) (Alinajafi *et al.* 2018).

Th/RGO örneğinin CV ölçümleri sonucunda 0,36 ve 0,25 V anodik ve katodik potansiyellere sahip tersinir redoks pikleri belirlenmiştir. Bu pikler tiyoninin asidik koşullar altında $2H^+$ ve $2e^-$ verişinden kaynaklanan redoks reaksiyonuna atfedilmektedir (Şekil 27). Bu durum Th/RGO'nun psödokapasif davranışa sahip olduğunu göstermektedir. GCD ölçümleri sonucunda elektrot $0,5 \text{ Ag}^{-1}$ akım yoğunluğunda 1255 Fg^{-1} spesifik kapasitans sergilemiştir. Akım yoğunluğa karşılık spesifik kapasitans grafiğinde görüldüğü üzere Th/RGO, 4 Ag^{-1} akım yoğunluğunda dahi kapasitif davranışını koruyarak 502 Fg^{-1} kapasitans sergilemiştir. Stabilitate çalışmasında 4 Ag^{-1} akım yoğunluğunda gerçekleştirilen 5000 çevrim sonucunda elektrot spesifik kapasitansının %93'ünü korumuştur.



Şekil 27. Th/RGO örneğinin muhtemel psödokapasitif davranış mekanizması (Alinajafi *et al.* 2018).

Sentez sonucunda elde edilen Th/RGO'ya ait FT-IR ve XPS genel taraması Şekil 28'de paylaşılmıştır.

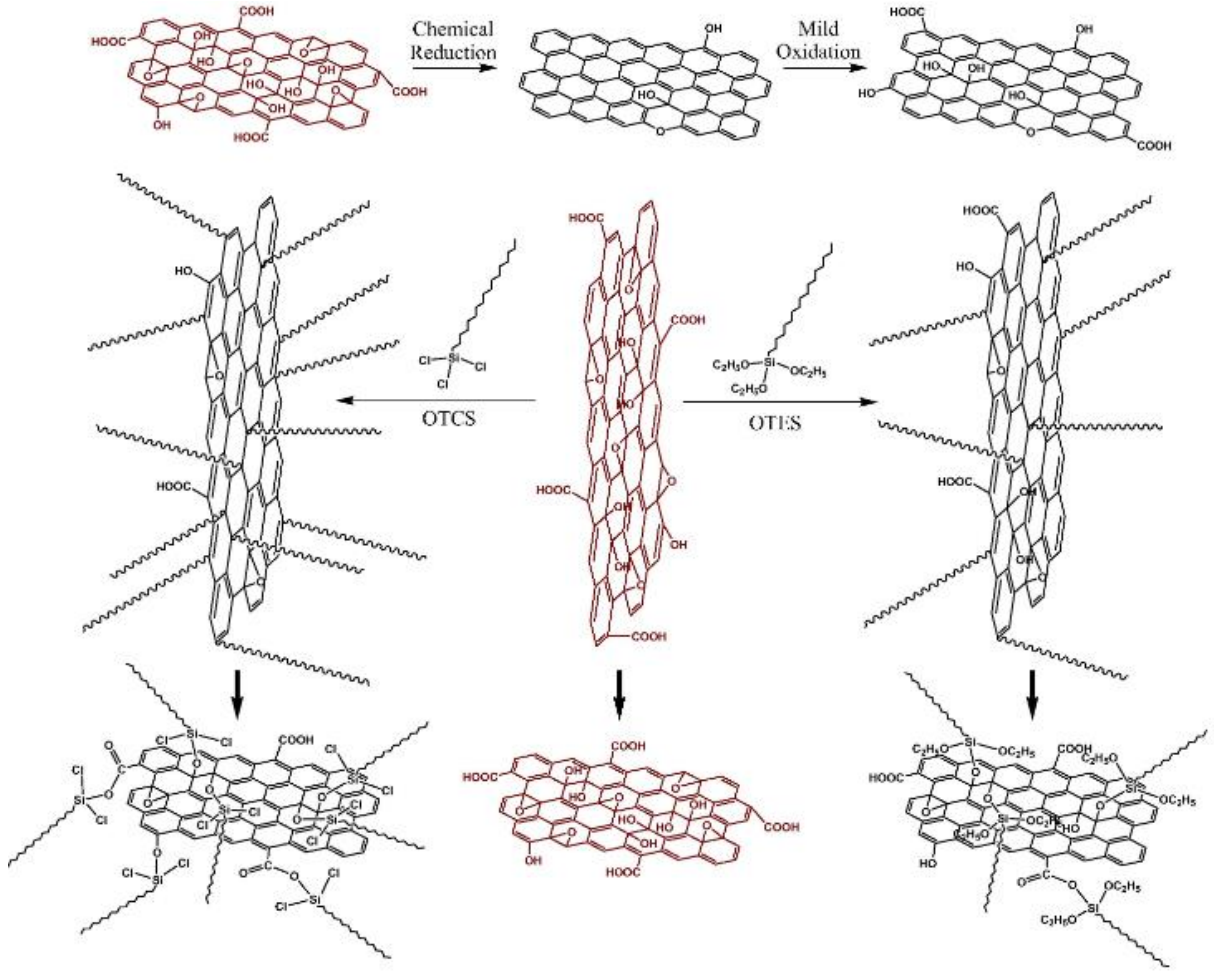


Şekil 28. Th/RGO'ya ait FT-IR (a) ve XPS genel taraması (b) (Alinajafi *et al.* 2018).

Th/RGO'ya ait FT-IR spekturumunda, amid grubuna ait N-H grubu ve O-H grubundan kaynaklı 3420 cm^{-1} gerilme pikine, tiyoinin yapısında bulunan fenil halkasından kaynaklı 1360 cm^{-1} pikine ve tiyoinin yapısında bulunan N-H grubunun bükülme titreşimine ait 1624 cm^{-1} pikine rastlanılmıştır. Th/RGO'ya ait XPS taramasında ise karbon, oksijen, azot ve kükürt atomuna ait pikler belirlenmiştir. (C1s 290 eV, O1s 539 eV, N1s 405 eV, S2p 172 eV). Sonuçlar Th/RGO'nun sentezinin başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir.

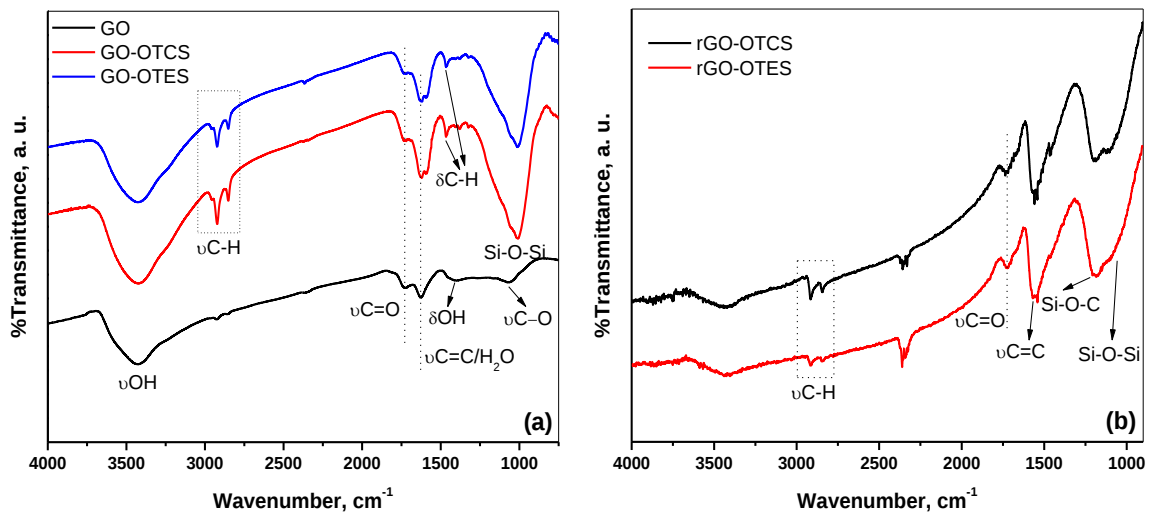
Grafen yapısının organik moleküller ile fonksiyonizasyonu, grafen tabakaları arasındaki mesafenin artışı ve yüzey alanını artıran yeni porların oluşumu, oluşan kusurlar sonucunda elektriksel iletkenliğin yavaşlatılması, redoks aktif bölgelerin faradayik reaksiyonları sonucunda psödokapasitif etkisi ve hidrofilik/liyofilik ıslanabilirlik sonucunda iç direncin azalması ve elektrolit iyonlarının aktif materyal gözeneklerine difüzyonunun kolaylaşması gibi birçok avantaj sağlamaktadır. Bu faktörler sayesinde aktif materyalin spesifik kapasitansı artmaktadır.

Tez çalışmamızda çeşitli organosilan ve organoazid molekülleri ile grafenin fonksiyonizasyonu planlandı. Yapılan literatür araştırmasında süperkapasitör uygulamaları için organosilan ve organoazid moleküllerinin kullanıldığı grafen fonksiyonizasyon çalışmalarına rastlanmamıştır. Farklı amaçlar doğrultusunda benzer moleküller ile gerçekleştirilen fonksiyonizasyon çalışmaları mevcuttur. Örneğin Mungse ve arkadaşları (2019) mekanik enerji sistemlerinde sürtünmenin ve aşınmanın önlenmesinde kullanılmak üzere alternatif katkı maddesi olarak organosilan molekülleri ile GO ve RGO yapılarının fonksiyonizasyonunu içeren bir çalışma gerçekleştirmiştir. Çalışmada oktadesil trikloro silan (OTCS) ve oktadesil trietoksi silan (OTES) molekülleri kullanılmıştır. Hummers yöntemi ile hazırlanan GO sulu dispersiyonu 5000 rpm'de santrifüj edildikten sonra süpernetant kısmındaki ince tabakalara sahip GO ayrı bir kaba alınarak 80°C'de kurutulmuş ve dopingde kullanılmak üzere muhafaza edilmiştir. Santrifüj sonrasında alt kısımda kalan kalın tabakalara sahip GO ise hidrazin hidrat ile indirgenmiş ve kısmi bir oksidasyon için 500 mg alınarak 40 mL HNO₃ içerisinde kısmi olarak oksitlendirilmiş ve RGO olarak adlandırılmıştır. Fonksiyonizasyon için 500 mg GO 125 mL toluen içerisinde disperse edildikten sonra karışıma 1 mL dopant reaktifi eklenmiş ve azot ortamında 24 saat reflux edilmiştir. Aynı işlem RGO içinde uygulanmış ve GO-OTCS, GO-OTES, rGO-OTCS ve rGO-OTES örnekleri elde edilmiştir. Ürünler reaksiyon sonunda toluen ve etanol ile yıkanmış ve kurutulmuştur. Şekil 29'da dopant reaktiflerinin GO ve RGO yapısına muhtemel bağlanma mekanizmaları paylaşılmıştır.



Şekil 29. OTCS ve OTES moleküllerinin GO ve rGO yapısına muhtemel bağlanma mekanizması (Mungse *et al.* 2019).

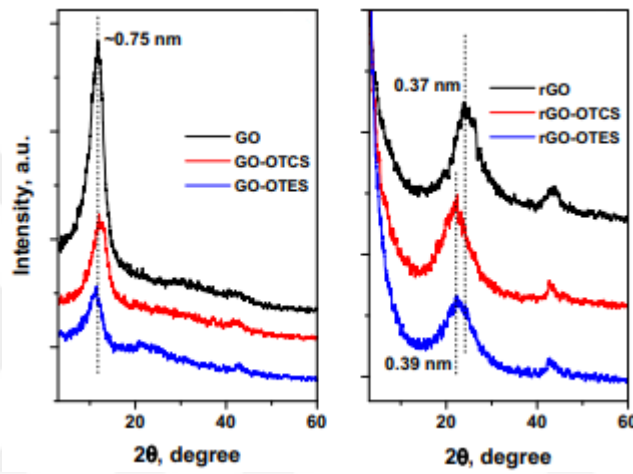
GO, GO-OTCS, GO-OTES, rGO-OTCS ve rGO-OTES örneklerine ait FT-IR spektrumları Şekil 30'da paylaşılmıştır.



Şekil 30. GO, GO-OTCS, GO-OTES, rGO-OTCS ve rGO-OTES örneklerine ait FT-IR spektrumları (Mungse *et al.* 2019).

OTCS ve OTES yapılarının GO ve RGO yapılarına kovalent olarak katıldığı FT-IR spektrumları tarafından doğrulanmaktadır. 3000-2800 cm^{-1} 'de gelen asimetrik ve simetrik C-H gerilme pikleri oktadesil zincirlerinin GO ve RGO yapısına katıldığını göstermektedir. Asimetrik ve simetrik C-H piklerinin şiddetinden anlaşılabileceği üzere OTCS ve OTES yapılarının GO yapısına bağlanması çok daha yoğun gerçekleşmiştir. Ayrıca OTCS bileşiği, OTES bileşiğinden daha yoğun bağlanma performansı göstermiştir. 1020 cm^{-1} 'de gözlenen pik Si-O grubuna, 1120 cm^{-1} 'deki pik ise Si-O-R grubuna atfedilmektedir.

GO-OTCS, GO-OTES, rGO-OTCS ve rGO-OTES örneklerine ait XRD spektrumları Şekil 31'de paylaşılmıştır.

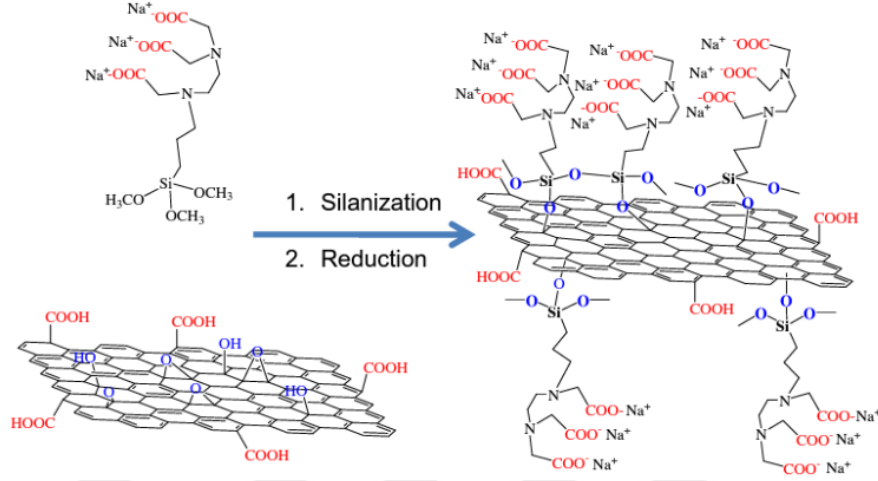


Şekil 31. GO-OTCS, GO-OTES, rGO-OTCS ve rGO-OTES örneklerine ait XRD spektrumları (Mungse *et al.* 2019).

GO'ya ait XRD spektrumunda 0,75 nm tabaka aralığına sahip (001) piki $2\theta=11,7^\circ$ 'de gözlenmiştir. Fonksiyonizasyon işlemi sonrası elde edilen GO-OTCS, GO-OTES örneklerinde ise (001) pikinin açısında bir değişim olmamıştır. RGO örneğine ait XRD spektrumunda ise 0,37 nm tabaka aralığına ait (002) piki $2\theta=22,4^\circ$ 'de gözlenmiştir. RGO-OTCS, RGO-OTES örneklerinde ise (002) piki $2\theta=21,25^\circ$ 'de gözlenmiştir. Bu durum fonksiyonizasyon sonrası tabakalar arasında 0,02 nm kadar bir genişlemenin gerçekleştiğini göstermektedir.

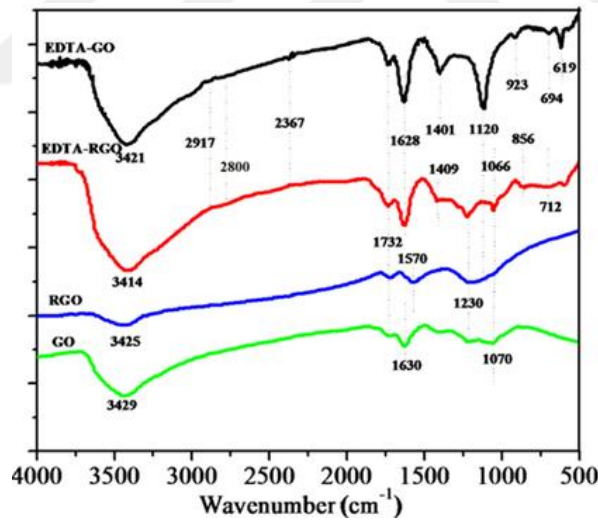
Hou ve arkadaşları tarafından (2010) gerçekleştirilen bir çalışmada sililasyon yöntemiyle grafenin fonksiyonizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma da grafen oksit tabakaları N-(trimetoksisililpropil)etilendiamintriasetik asit ile fonksiyonize edilmiş ve sonrasında indirgenerek grafenin fonksiyonizasyonu tamamlanmıştır. Bu işlem için 10 mg GO örneği 50 mL etanol içerisine eklenmiş ve 1 saat boyunca ultrasonik banyo içerisinde tutulmuştur. Ardından etanol içerisinde hazırlanmış %1'lik N-(trimetoksisililpropil)etilendiamintriasetik asit çözeltisi dispersiyon içerisine aktarılmış ve 60°C 'de 12 saat

karıştırılmıştır. Reaksiyon sonunda dispersiyon 100 mL metanol ile seyreltilmiş ve filtrelenmiştir. Sonrasında oluşan EDTA-GO metanol ve su ile yıkanmıştır. Hidrazin hidrat ile indirgeme sonrasında dispersiyon filtrelenmiş, metanol, su ve HCl ile yıkanıp kurutularak EDTA-RGO elde edilmiştir. Şekil 32’de EDTA-RGO üretim mekanizması paylaşılmıştır.



Şekil 32. EDTA-rGO üretim mekanizması (Hou *et al.* 2010).

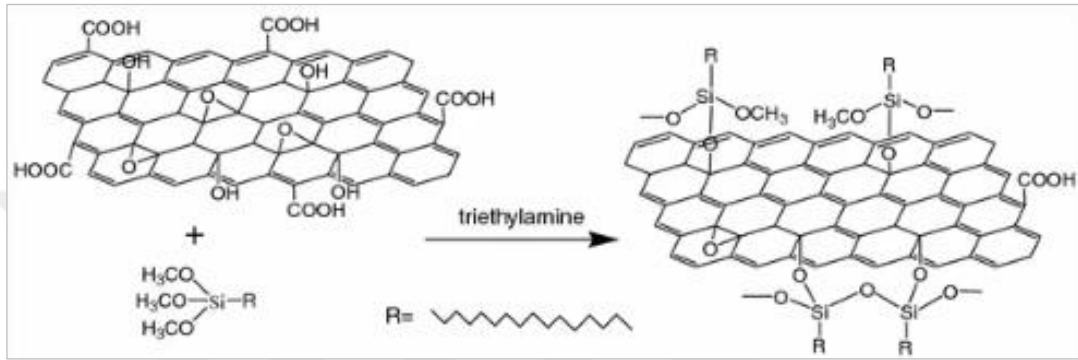
Sentezlenen GO, rGO, EDTA-GO ve EDTA-rGO’ya ait FT-IR spektrumları Şekil 33’de paylaşılmıştır.



Şekil 33. GO, RGO, EDTA-GO ve EDTA-RGO’ya ait FT-IR spektrumları (Hou *et al.* 2010).

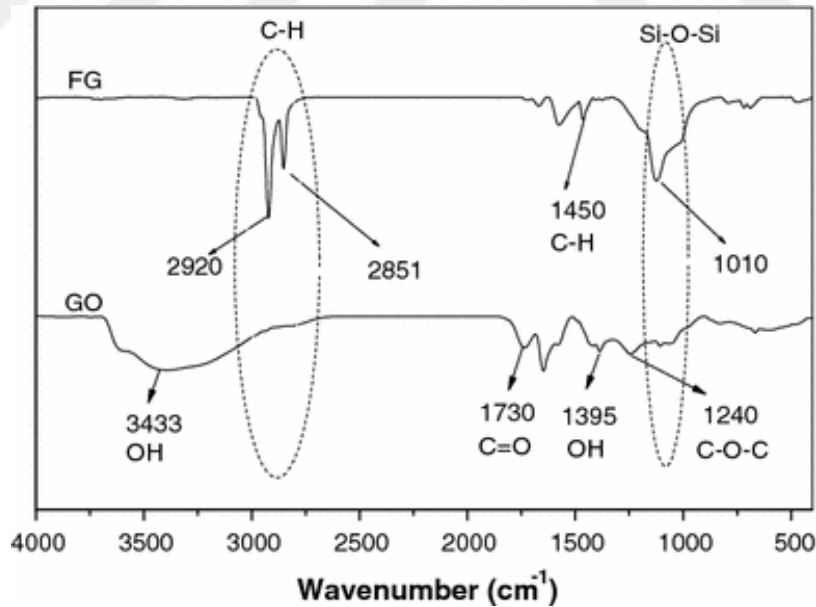
FT-IR spektrumları incelendiğinde GO ve rGO’ya ait spektrumlarda olmayan, EDTA-GO ve EDTA-rGO’ya ait spektrumlarda ortaya çıkan yeni pikler belirlenmiştir. Sililasyon sonucunda EDTA-GO ve EDTA-RGO’ya ait spektrumlarda 1628 cm⁻¹’de gözlenen pik EDTA yapısında bulunan iyonize karboksil gruplarına atfedilmektedir. EDTA-RGO için 1066 cm⁻¹’de gelen pik ise Si-O-C oluşumuna atfedilmektedir. Bu sonuçlar fonksiyonizasyonun gerçekleştiğini kanıtlamaktadır.

Ma ve arkadaşları (2013) tarafından gerçekleştirilen fonksiyonizasyon çalışmasında ise 16 zincirli alkil silan kullanılmıştır. Fonksiyonizasyon için 200 mg GO örneği 100 mL DMF içerisinde disperse edilip, üzerine 0,3 mL trietilamin ve 2,7 mg hekzadesil trimetoksi silan eklenmiştir. Karışım 30 dakika karıştırıldıktan sonra azot atmosferinde 24 saat 110 °C’de karıştırılmıştır. Sonrasında reaksiyona katılmayan silan molekülleri metanol ile seyreltilmiş ve filtrelenerek uzaklaştırılmıştır. Ardından fonksiyonize edilmiş grafen (FG) metanol ve su ile yıkanıp, 60°C’de 12 saat boyunca kurumaya bırakılmıştır. Şekil 34’de fonksiyonizasyon mekanizması paylaşılmıştır.



Şekil 34. FG’nin fonksiyonizasyon mekanizması (Ma *et al.* 2013)

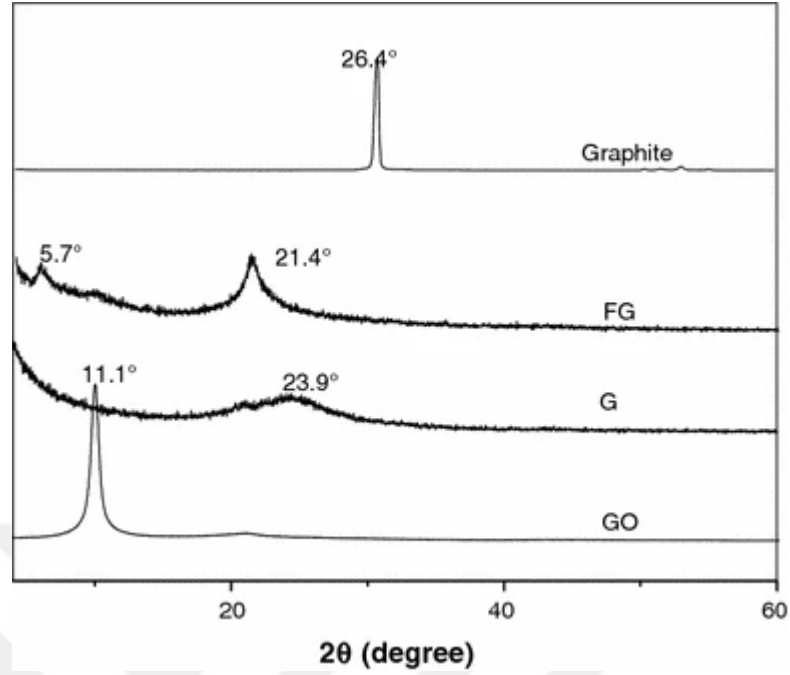
GO ve sentezlenen FG’ye ait FT-IR spektrumları Şekil 35’de paylaşılmıştır.



Şekil 35. GO ve sentezlenen FG’ye ait FT-IR spektrumları (Ma *et al.* 2013).

FG’ye ait FT-IR spektrumunda 2920 ve 2851 cm^{-1} ’de gözlenen pikler hekzadesil trimetoksi silan molekülündeki karbon zincirin asimetric ve simetric C-H gerilme titreşimlerine, 1450 cm^{-1} ’deki pik C-H bükülme titreşimlerine atfedilmektedir. 1010 cm^{-1} ’de gelen pik ise Si-O-Si grubuna atfedilmektedir.

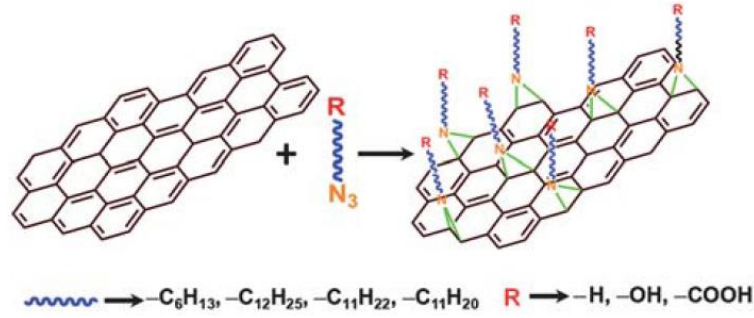
Fonksiyonizasyon işleminde kullanılan ara ürünlere ait XRD spektrumları Şekil 36’da paylaşılmıştır.



Şekil 36. Fonksiyonizasyon işleminde kullanılan ara ürünlere ait XRD spektrumları (Ma *et al.* 2013).

GO sentezinde kullanılan grafitte ait karakteristik (002) kırınım piki $2\theta=26,4^\circ$ ’de belirlenmiştir ($d=0,34$). Sentezlenen GO’ya ait (001) kırınım piki ise $2\theta=11,1^\circ$ ’de belirlenmiştir ($d=0,81$). Bu durum oksidasyon işleminin başarılı olduğunu göstermektedir. İndirgenmiş grafen (G) için $2\theta=23,9^\circ$ ’de (002) kırınım piki belirlenmiştir. Fonksiyonizasyon sonucunda elde edilen FG’ye ait spektrumda ise $2\theta=5,7^\circ$ ($1,55$ nm) ve $2\theta=21,4^\circ$ ’de iki kırınım piki belirlenmiştir. $2\theta=5,7^\circ$ ’deki pik GO’ya atfedilmektedir ve fonksiyonizasyon sonucunda tabakalar arası mesafenin $0,81$ nm’den $1,55$ nm’ye yükseldiği düşünülmektedir. $2\theta=21,4^\circ$ ’de gözlenen pik ise fonksiyonizasyon sonrası grafenin (002) kırınım pikine atfedilmektedir ve saf grafene oranla tabakalar arası mesafenin daha geniş olduğu anlaşılmaktadır. Bu sonuçlar fonksiyonizasyon işleminin başarılı olduğunu kanıtlamaktadır.

Literatür araştırmasında organoazid bileşikler ile gerçekleştirilen çeşitli grafen fonksiyonizasyon çalışmaları mevcuttur. Örneğin Vadukumpully ve arkadaşları (2011) tarafından gerçekleştirilen grafenin organik çözücüler içerisinde dağılma yeteneğinin iyileştirilmesini amaçlayan fonksiyonizasyon çalışmasında çeşitli alkil azidler kullanılmıştır. Fonksiyonizasyon işlemi için 1-azido hekzan, 1-azidododekan, 11-azidoundekanol (AUO) ve 11-azidoundekanoik asit (AUA) kullanılmıştır. Şekil 37’de fonksiyonizasyon işleminin şematik gösterimi paylaşılmıştır.

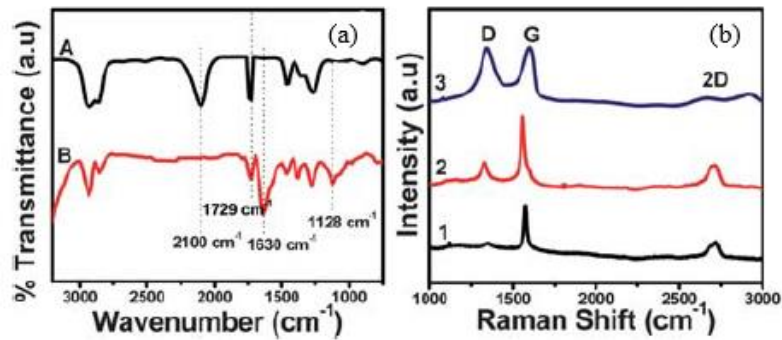


Şekil 37. Fonksiyonizasyon işleminin şematik gösterimi (Vadukumpully *et al.* 2011).

Alkil azidlerin üretim prosedürü ve fonksiyonizasyon çalışmalarında AUA bileşiği dışındaki diğer dopantlara ait bilgiler yazarlar tarafından elektronik ek bilgi dosyasında paylaşılmış, ancak dosya uzantısına erişilememiştir. Yayında AUA bileşiğine ait prosedür ve sonuçlar paylaşılmadığı için lüretatür değerlendirmesi bu bilgiler ışığında yapılacaktır.

AUA sentezi için 11-bromoundekanoik asit ve sodyum azid kullanılmıştır. Bu işlem için 4,52 mmol sodyum azid ve 3,77 mmol 11-bromoundekanoik asit alınarak 20 mL dimetilsülfoksit içine aktarılmış ve oda sıcaklığında bir gece karıştırılmıştır. Sonrasında çözelti su ile seyreltilmiş ve üzerine 1 M HCl çözeltisi eklenmiştir. Sonrasında etil asetat ile sıvı/sıvı ekstraksiyonu yapılarak ürün elde edilmiştir.

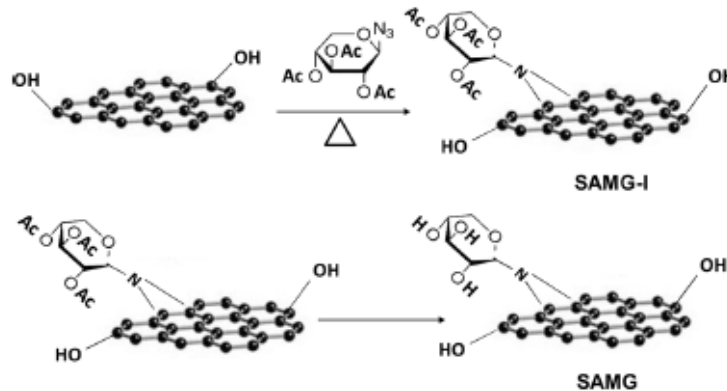
Fonsiyonizasyon için surfaktan (setil trimetil amonyum bromür, CTAB) ile kaplanmış grafenden 20 mg alınarak 50 mL o-diklorobenzen içerisinde karıştırılmıştır ve sıcaklık 160°C'ye getirilmiştir. Karışım içerisine 11-azido undekanoik asit iki farklı miktarda (1:1 ve 1:10) eklenerek denemeler yapılmıştır. Ekleme işlemi 5 mL o-diklorobenzen içerisinde çözülmüş halde ve damla damla şeklinde gerçekleştirilmiştir. Sonrasında karışım 45 dakika 160°C'de tutulmuş ve soğumaya bırakılmıştır. Fonksiyonize edilmiş grafen santrifüj edilerek çözeltilerden ayrılmış, aseton ile yıkanmış ve kurutulmuştur. Şekil 38'de fonksiyonizasyon prosedüründeki ara basamak ve ürünlere ait FT-IR ve Raman spektrumları paylaşılmıştır.



Şekil 38. Fonksiyonizasyon prosedüründeki ara ürünlere ait FT-IR (a) ve Raman (b) spektrumları (Vadukumpully *et al.* 2011)

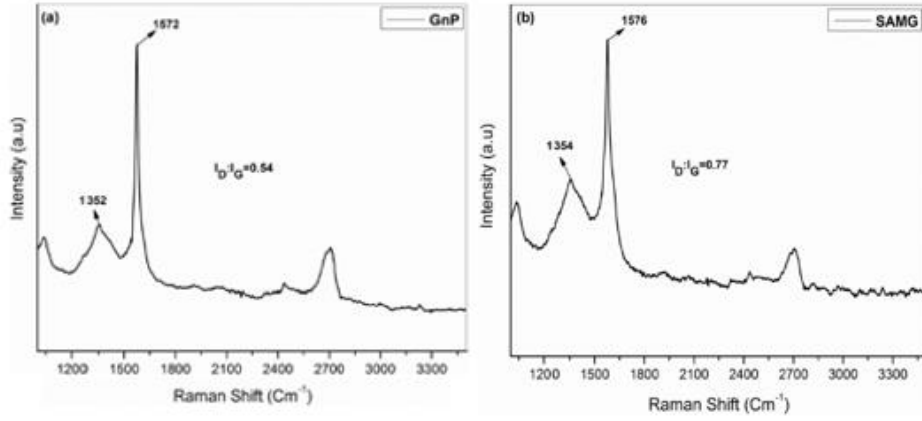
FT-IR spektrumlarında A spektrumu AUA bileşiğini temsil etmektedir. Spektrumda 2100 cm^{-1} 'de azid gerilmesine ve 1729 cm^{-1} 'de karboksilik asit grubundaki C=O gerilme titreşimine atfedilen pikler gözlenmiştir. B spektrumu ise 1:10 oranında dopant konsantrasyonu ile fonksiyonize edilen grafeni temsil etmektedir. Spektrumda 1128 cm^{-1} ve 1630 cm^{-1} 'de gözlenen pikler sırasıyla C-N gerilmesine ve C=C gerilmesine atfedilmektedir. Ayrıca 1729 cm^{-1} 'de karboksilik asit grubuna ait C=O gerilme titreşimi ve 2900 cm^{-1} 'de asimetrik ve simetrik C-H pikleri belirlenmiştir. Bu bilgiler fonksiyonizasyonun gerçekleştiğini kanıtlamaktadır. Raman spektrumlarında 1,2 ve 3 nolu spektrumlar sırasıyla grafen, 1:1 oranında fonksiyonize edilen grafen ve 1:10 oranında fonksiyonize edilen grafen numuneleri için kaydedilmiştir. Spektrumlarda dopant konsantrasyonuna karşılık D bandında büyük bir artış yaşanmıştır. Bu durumun düzenli grafen tabakalarında nitren modifikasyonu sonucu oluşan kusurlardan kaynaklı olduğu düşünülmektedir.

Bose ve Drzal (2015) tarafından gerçekleştirilen fonksiyonizasyon çalışmasında azid fonksiyonel gruba sahip şeker bileşiği (2,3,4-Tri-O-asetil- β -D-ksilopiranosil azid) kullanılarak grafen fonksiyonizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada belli bir miktarda grafen nanopartikül (GnP) alınarak 1,1,2,2-tetra kloroetan içerisinde 10 dakika karıştırılmış ve karışım azot gazıyla doyurulduktan sonra 150°C 'ye ısıtılmıştır. Aynı çözücüde çözülen şeker azidi 30 dakika süre içerisinde karışıma damla damla eklenmiştir. 150°C 'de 1 saat bekletildikten sonra karışım soğutulmuş ve karışıma etil asetat çözeltisi eklenerek $0,22\text{ }\mu\text{m}$ teflon filtre ile filtrelenmiştir. Filtrelemede elde edilen kalıntı (SAMG-I) etil asetat ve metanol ile yıkanmış ve kurutulmuştur. SAMG-I daha sonra etanol içerisinde disperse edilmiş ve metanol içerisinde hazırlanmış %60'lık sodyum metoksit eklenmiştir. Karışım azot atmosferinde ve oda sıcaklığında 24 saat karıştırılmış ve üzerine yavaşça distile su eklenmiştir. Elde edilen bazik karışım birkaç damla %37'lik HCl eklenerek nötralize edilmiş ve deasetilleme işlemi tamamlanmıştır. Yeniden filtrelenmiş ve ürün (SAMG) etil asetat ve su ile yıkanmış ve kurutulmuştur. Şekil 39'da SAMG oluşum mekanizmasının şematik gösterimi paylaşılmıştır.



Şekil 39. SAMG oluşum mekanizmasının şematik gösterimi (Bose and Drzal 2015).

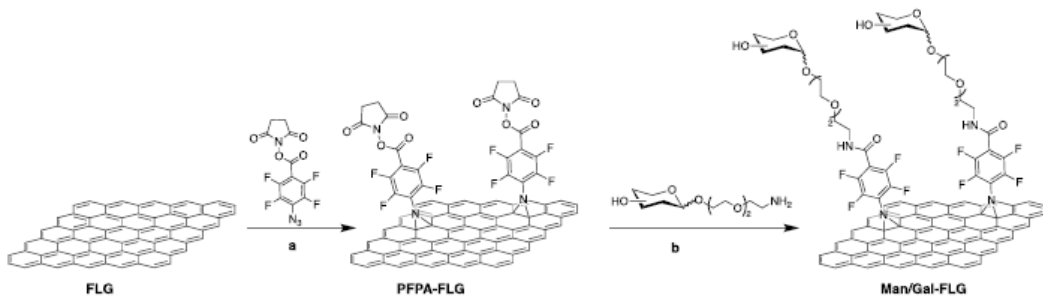
GnP ve SAMG örneklerine ait Raman spektrumları Şekil 40'da paylaşılmıştır.



Şekil 40. GnP ve SAMG örneklerine ait Raman spektrumları (Bose and Drzal 2015).

Örneklere ait Raman spektrumlarında GnP'ye ait I_D/I_G oranı 0,54 olarak belirlenirken, SAMG'a ait I_D/I_G oranı 0,77 olarak belirlenmiştir. Bu durum nitren modifikasyonundan kaynaklanan sp^3 hibrit popülasyonunun artışı, yani kusurların artışı göstermektedir.

Kong ve arkadaşları (2018) tarafından mikrodalga ve klasik ısıtma tekniği kullanılarak bir fonksiyonizasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada N-süksinimidil 4-azido tetrafloro benzoat (PFPA-NHS) molekülü ile tabakalarına ayrıştırılmış grafen (FLG) yapısında nitren reaksiyonları gerçekleştirilerek yapısal modifikasyon sağlanmıştır. Sonrasında PFPA-NHS molekül yapısına 2-[2-(2-aminoetoksi)etoksi]etil α -D-mannopyranosit (Man-NH₂) ve 2-[2-(2-aminoetoksi)etoksi]etil β -D-galaktozpirozanosit (Gal-NH₂) molekülleri dahil edilerek fonksiyonizasyon işlemi tamamlanmıştır. Şekil 41'de fonksiyonizasyon işleminin şematik gösterimi paylaşılmıştır.

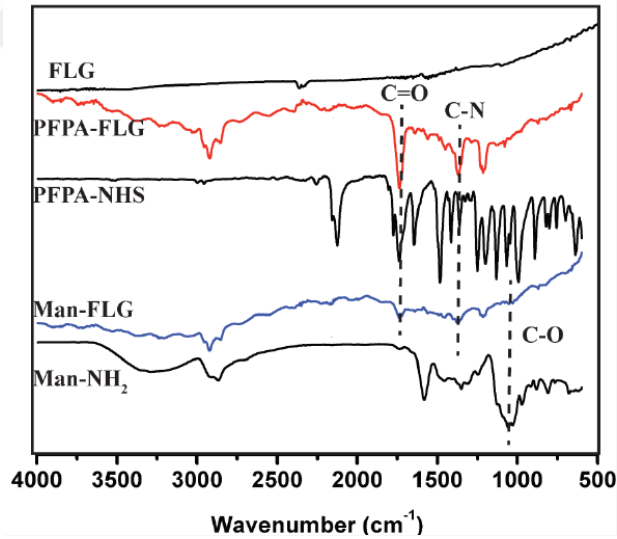


Şekil 41. Fonksiyonizasyon işleminin şematik gösterimi (Kong *et al.* 2018).

Fonksiyonizasyon işlemi için N-metil-2-pirolidon (NMP) içerisinde hazırlanan grafen dispersiyonundan (0,5 mg/mL) 20 mL alınmış ve 0,83 mmol PFPA-NHS ile 20 dakika ultrasonik banyo içerisinde tutulmuştur. Ardından bir mikrodalga fırın tüpü içerisine yerleştirilmiş ve karışıma 150°C'de yarım saat mikrodalga radyasyonu uygulanmıştır. Kıyaslama için grafen dispersiyonundan (0,5 mg/mL) 40 mL alınmış ve 1,66 mmol PFPA-NHS ile 20 dakika ultrasonik

banyo içerisinde tutulmuş ve klasik ısıtma yöntemi ile 150°C'de bir buçuk saat bekletilmiştir. Sonrasında karışımlar santrifüj edilmiş ve kalıntılar (PFPA-FLG) kloroform ve aseton ile yıkanıp kurutulmuştur. Şeker grupların yapıya dahil edilmesi için, Man-NH₂ ve Gal-NH₂ bileşiklerinden 0,035 mmol'lük miktarlarda alınmış ve 0,5 mL su içerisinde çözülüp, 14 mg PFPA-FLG içeren 4 mL'lik DMF dispersiyonlarına eklenmiştir. 48 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra, karışım santrifüjlenmiş ve elde edilen Man-FLG ve Gal-FLG kurutulmuştur.

Floresin izotiyosiyanat ile işaretlenmiş karbohidrat bağlayıcı proteinler olan lektinler (FITC-Con A ve FITC-RCA I) ve mikrodalga yöntemi ile sentezlenen Man-FLG ve Gal-FLG arasında bağlanma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Floresans mikroskop ile gerçekleştirilen taramada Gal-FLG örneğinde çok düşük bir floresans aktivite gözlemlenirken, Man-FLG örneklerinde yüksek bir floresans aktivite gözlemlenmiştir. Gerçekleştirilen termogravimetrik analizler sonucunda ise 600-700 °C aralığında kütle kaybı mikrodalga yöntemi ile gerçekleştirilen Man-FLG örneğini için $16,5 \pm 1,4$ olarak bulunurken, klasik ısıtma yöntemiyle gerçekleştirilen Man-FLG örneğinin kütle kaybı $10,6 \pm 4,8$ olarak belirlenmiştir. Bu durum fonksiyonizasyon işleminin mikrodalga yönteminde daha iyi sonuçlandığını göstermektedir. Şekil 42'de FLG, PFPA-FLG, PFPA-NHS, mikrodalga yöntemi ile hazırlanan Man-FLG ve Man-NH₂ yapılarına ait FT-IR spektrumları paylaşılmıştır.



Şekil 42. FLG, PFPA-FLG, PFPA-NHS, mikrodalga yöntemi ile hazırlanan Man-FLG ve Man-NH₂ yapılarına ait FT-IR spektrumları (Kong *et al.* 2018).

PFPA-FLG örneğine ait FT-IR spektrumunda N-süksinimidil ve tetraflorobenzoat grubundan kaynaklanan C=O gerilme titreşimine ait pik 1740 cm⁻¹'de ve azidlerin bağlanması sonucu ortaya çıkan C-N gerilme titreşimine ait pik ise 1368 cm⁻¹'de gözlenmiştir. 2900 cm⁻¹'de gözlemlenen pik ise asimetrik ve simetrik C-H gerilme piklerine atfedilmiştir. Aynı pikler Man-FLG örneğinde de oluşmuştur. Bu durum fonksiyonizasyonun gerçekleştiğini göstermektedir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Materyal

Çalışmalarımızda grafen oksitin sentezinde fosfor pentaoksit (Sigma-Aldrich), grafit tozu (325 mesh-Thermo Scientific), hidroklorik asit (HCl, %37, Sigma-Aldrich), hidrojen peroksit (H_2O_2 , %30, Merck), potasyum permanganat ($KMnO_4$, %99, Sigma-Aldrich), potasyum persülfat ($K_2S_2O_8$, %99, Sigma-Aldrich), sülfirik asit (H_2SO_4 , %99, Sigma Aldrich) bileşikleri kullanıldı. ESE'lerin üretimi ve fonksiyonallizasyonu süreçlerinde karbon siyahı (CB, Merck), L-askorbik asit (L-AA, %99,9, Tekkim), metil trikloro silan (MTCS, %99, Sigma-Aldrich), fenil trikloro silan (PTCS, %97, Sigma-Aldrich), dikloro difenil silan (DCDPS, %97, Thermo Scientific), oktil trikloro silan (OTCS, %97, Thermo Scientific), oktadesil trikloro silan (ODTCS, %95, Thermo Scientific), 4-bromo bütanoik asit (4-ABA, %98, Sigma-Aldrich), 4-bromo bütan-1-ol (4-ABO, % Apollo Scientific), 1-bromo oktan (1-AO, %99, Sigma-Aldrich), 8-bromo oktan-1-ol (8-AOO, %99, BLD Pharma), 8-bromo oktanoik asit (8-AOA, %99, Apollo Scientific), 16-bromo hegzadekanoik asit (16-AHA, %99, Sigma-Aldrich), potasyum klorür (KCl, %99, Merck), sodyum azid (NaN_3 , %99, Sigma-Aldrich), sodyum sülfat (Na_2SO_4 , %99, Sigma-Aldrich), toluen (%99,8, Merck), N,N-dimetil formamid (DMF, %99,8, Sigma-Aldrich), asetonitril (%99,9, Sigma-Aldrich), etil asetat (%99,9, Sigma-Aldrich), hekzan (%99,9, Merck), dotörökloroform (%99,96, Merck), petrol eteri (Sigma-Aldrich) ve silika jel (230-400 mesh, Merck) kimyasalları kullanıldı.

ESE'lerin üretim sürecinde çalkalamalı inkübatör (Zhicheng -ZHWY), deiyonize su cihazı (Merck Millipore-Direct-Q), etüv (Mettler UN55), evaporatör (Heidolph- Hei-VAP), hassas terazi (And-Gr-200), ısıtıcılı manyetik karıştırıcı (Daihan MSH-20D) ve ultrasonik banyo (Isolab-GMBH) sistemleri kullanıldı. Elektrokimyasal performans incelemelerinde potansiyostat-galvanostat cihazı (Iviumstat-A06061), yapısal karakterizasyon ve yüzey morfolojisi incelemelerinde FT-IR spektrometre (Thermo Scientific-Nicolet IS10), NMR spektrometresi (Magritek-Spinsolve), Raman spektrometresi (WITech Alpha 300R), taramalı elektron mikroskobu (FEI- Quanta Feg 450), X ışını difraktometresi (Rigaku- Miniflex) ve X ışını fotoelektron spektrometresi (Specs-Flex) kullanıldı.

Yöntem

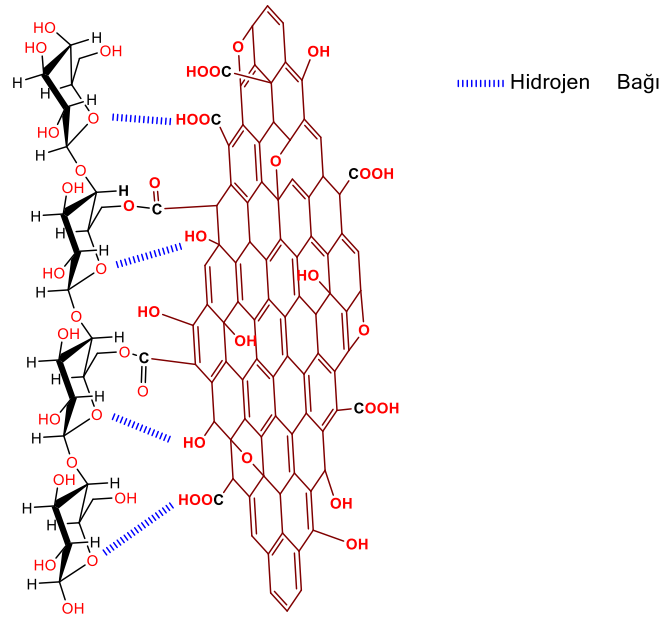
Grafen oksit sentezi

Tüm çalışma boyunca kullanılan grafen oksit (GO) literatüre 1958 yılında Hummers ve Offeman tarafından kazandırılan metot üzerinde çeşitli modifikasyonlar yapılarak oluşturulan bir yöntem ile sentezlendi. Bu yöntemde, 12,5 mL H_2SO_4 (%97) çözeltisi bir manyetik karıştırıcı vasıtasıyla karıştırılarak $\sim 80^\circ C$ 'ye kadar ısıtıldı. Daha sonra karışıma 2,5 g P_2O_5 ve ardından 2,5 g $K_2S_2O_8$ eklendi ve çözünmesi beklendi. Çözelti şeffaf hâl aldıktan sonra 3 g grafit tozu yavaş bir şekilde eklenerek 5 saat karıştırıldı. Karıştırma işlemi sonrası çözelti oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra üzerine 500 mL saf su eklendi ve filtre kâğıdı ile süzülerek kurutuldu. Kurutulan çökelek, buz banyosunda $0^\circ C$ 'ye kadar soğutulan 115 mL H_2SO_4 (%97) çözeltisi içerisine alınarak 15 dakika karıştırıldı. Ardından 15 g $KMnO_4$ çözelti içerisine yavaşça eklendi. Ekleme sonrası sıcaklık $60-70^\circ C$ 'ye kadar çıkarıldıktan sonra $40^\circ C$ 'ye sabitlenerek 2 saat karıştırıldı. Sıcaklık $20^\circ C$ 'ye düşürülüp, çözelti üzerine 250 mL saf su yavaş bir şekilde ilave edildi ve 2 saat karıştırıldı. Karıştırma işlemi sonrası karışım üzerine 750 mL saf su ve 12,5 mL H_2O_2 eklendi. Çözelti filtrelendi ve elde edilen grafen oksit 150 mL %10'luk HCl ile yıkandı ve kurutuldu.

Esnek süperkapasitör elektrotların (ESE) üretimi

Fonksiyonelize iletken grafen tabakaları ile kaplı esnek süperkapasitör elektrotların (ESE) üretiminde hem esnek ve mukavemetli hem de geniş yüzey alanı ve por çeşitliliğine sahip elektrotların elde edilebilmesi için, substrat olarak ucuz ve doğada kolayca geri dönüştürülebilen ham pamuktan üretilmiş kumaş (CF) tercih edildi. Kumaş, yapısındaki selüloz zincirlerinde yoğun olarak bulunan hidroksil gruplarından dolayı oldukça uygun bir materyaldir. Bu gruplar, GO'nun yapısındaki oksijen içeren fonksiyonel gruplar ile gerçekleştireceği hidrojen bağları ve uygun şartların sağlanmasıyla muhtemel esterleşme reaksiyonları ile GO ve kumaş arasında kimyasal (kovalent) bağlara olanak sağlayacaktır (Şekil 43). Böylece GO ile kumaş arasındaki etkileşim artacaktır. Bu işlemde kovalent bağlanma şartlarının iyi ayarlanması gerekmektedir. Çünkü selülozu oluşturan glukoz molekülleri arasındaki glikozit bağlarının parçalanması ile kumaş parçalanmaya başlayacaktır.

Kumaş yapısında bulunan hidroksil gruplarının sağlayacağı bir diğer avantaj ise, sulu elektrolit çözeltilerinde hidroksil grupları ile su molekülleri arasında oluşacak hidrojen bağları vasıtasıyla kumaşın ıslanabilirliğinin artması ve böylece elektrolit çözeltisindeki iyonların elektrot yüzeyine difüzyonunun kolay olmasıdır.



Şekil 43. Kumaş yapısında bulunan selüloz polimeri ve GO arasındaki muhtemel fiziksel ve kimyasal etkileşim.

ESE üretiminde kullanılacak olan kumaşlar doğal pamuktan üretildikleri için yapılarının biyolojik kalıntılardan temizlenmesi gereklidir. Bunun için sıcaklığı $\sim 95^\circ\text{C}$ olan 1 M NaOH çözeltisi içerisinde CF numuneleri ($10 \times 10\text{ cm}^2$) 2 saat bekletildi ve ardından pH bakımından nötr hale gelene kadar deiyonize su ile yıkandı ve kurutuldu. Grafen tabakaları ile kaplanmış kumaş ESE'lerin üretimi için (i) kumaş yüzeyine GO dispersiyonunun homojen bir şekilde damlatılıp kurutulması ve (ii) yüzeye kaplanan GO tabakalarının indirgenmesini içeren iki adımlı bir prosedür takip edildi. Kumaş yüzeyinin aktif GO materyali ile kaplanması (GO:CF) için yapılan optimizasyon çalışmalarında gerek elektrokimyasal performans (iletkenlik, spesifik kapasitans ve çalışılabilir potansiyel aralığı), gerekse fiziki performans (esneklik, sağlamlık) gibi kriterler için denemeler gerçekleştirildi ve bu işlemler sonucunda birim kumaş alanındaki aktif materyal kütlesi (1:10 oranında karbon siyahı ve GO karışımı) 6.875 mgcm^{-2} olarak belirlendi. Bu oranın altında yüksek direnç, üzerinde ise elektrot yüzeyinde çatlama ve esneklik kaybının meydana geldiği gözlemlendi. Kumaş yüzeyindeki GO'nun indirgeme işlemi iki safhada gerçekleştirildi. Birinci safhada GO:CF toluen içerisinde 24 saat reflux edilerek GO'nun ön indirgemesi gerçekleştirildi ve ön indirgenmiş GO:CF ürünü elde edildi. Sonrasında GO'nun yüksek oranda indirgenebilmesi ve elektrotun iletken hal alabilmesi için 2 g L-askorbik asit içeren 50 mL indirgeme çözeltisi içerisinde ön indirgenmiş GO:CF elektrotlar 80°C 'de 12 saat bekletildi ve saf su ile yıkanıp kurutuldu. Bu işlem sonucunda esnek ve iletken RGO:CF elektrotlar elde edildi.

Esnek süperkapasitör elektrotların fonksiyonallizasyonu

Karbon temelli süperkapasitörlerin üretimlerinde, aktif karbon materyallerin heteroyapılar ile fonksiyonallizasyonu sayesinde kapasitans bakımından çok daha iyi performanslar gösterdiği birçok literatür kaynağı ile kanıtlanmıştır (Biradar *et al.* 2023; He *et al.* 2022; Xie *et al.* 2021; Zhang *et al.* 2019; Alinajafi *et al.* 2019; Sun *et al.* 2018; Wang *et al.* 2015). Bu durum, fonksiyonel grupların redoks reaksiyonları sebebiyle gösterdikleri psödokapasitans, fonksiyonel grupların katkılanması esnasında karbon materyallerinde ortaya çıkan mezoporların kazandırdığı geniş yüzey alanına bağlı EDLC ve yüksek iletkenliğe sahip grafen tabakalarında fonksiyonallizasyon ile oluşan ve elektron transferinin yavaşlamasına sebep olan kusurların katkısı ile ilişkilendirilmiştir. Fonksiyonallizasyon işlemi bir denge içerisinde tutulmalıdır. Fonksiyonallizasyon dopant derişimi düşük oranda yapılır ise kapasitansa olan katkısı küçük olur. Yüksek oranda uygulanan derişimlerde ise yoğun bir şekilde oluşacak olan kusurlar neticesinde azalan iletkenliğe bağlı olarak kapasitans da azalır. Bu durumda maksimum kapasitansdan faydalanmak için optimizasyon çalışmaları yapılarak fonksiyonallizasyon derişimleri belirlenmelidir.

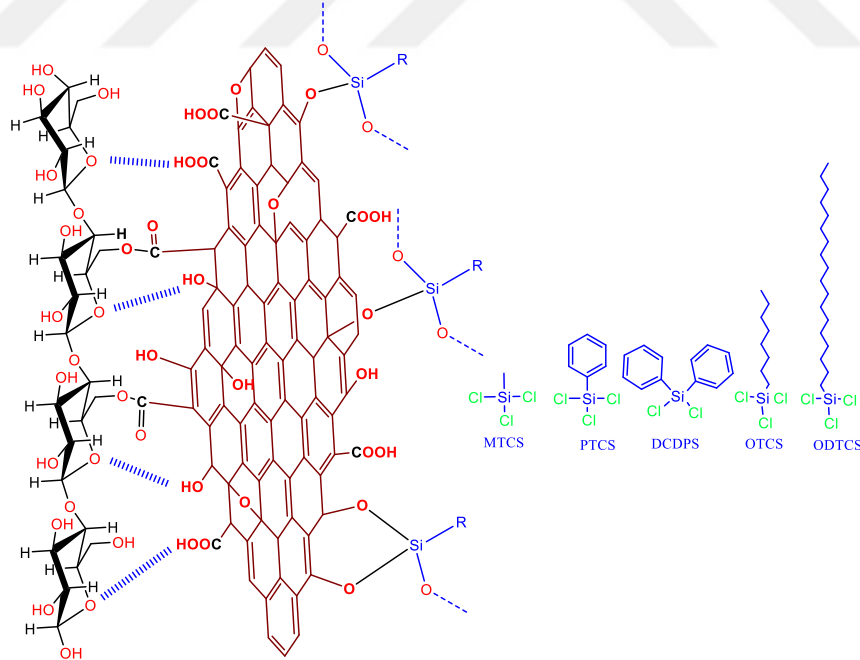
Bu çalışmada ESE'lerin elektrokimyasal performanslarının iyileştirilmesi için heteroyapılar ile fonksiyonallize edilmesi planlanmıştır. Fonksiyonallizasyon işleminde ise organosilan ve organoazid türevi moleküllerin ESE yüzeyine kovalent bir modifikasyonla bağlanacağı sistemler üzerine durulmuştur.

Organosilan molekülleri ile ESE yüzeylerinin fonksiyonallizasyonu

Silisyumun doğrudan karbon ile yapacağı kovalent bir bağ için gerekli olan enerji oldukça yüksektir. Bu bağın gerçekleşmesi için gerekli olan sıcaklık yaklaşık olarak 2700 °C'dir (Schlichting and Riley 1991). Bu sıcaklık elbette ki kütlelerinin büyük bir kısmını ham pamuğun oluşturduğu ESE'lerin yanması için yeterli bir sıcaklıktır. Bu durumda ESE yüzeyine silisyumun katkılanması için Si-C bağlanma modelinden farklı bir bağlanma modeli gereklidir. Organohalosilanlar oksijen ve oksijen içeren gruplara karşı oldukça reaktif davranırlar ve halojenlerinden koparak oksijen ile silisyum-oksijen bağı yaparlar. Bu durumun sebebi silisyum-halojen bağının oldukça reaktif olmasından kaynaklanır. Reaktivitenin sebebi ise silisyum-halojen bağının kutupsallığı, silisyum atomunun büyük yarıçapı (1,17 Å) nedeniyle saldırgan bir nükleofilin kolaylıkla silisyum atomuna erişme kolaylığı ve silisyum atomuna ait boş 3d orbitallerinden kaynaklı ara geçiş ürünlerinin oluşma olasılığının artmasından kaynaklanmaktadır (Cameron 1975). ESE yüzeyine organosilanların kovalent olarak bağlanması için, ESE üretiminin ilk aşamasıda elde edilen GO kaplanmış ham kumaş (GO:CF) substratlar bu reaksiyon için oldukça uygundur. Çünkü GO kaplı kumaş, organosilan

molekülleri ile GO arasında Si-O-C bağ oluşumu için gerekli olan oksijen bakımından oldukça zengindir. Bu doğrultuda kumaş yapısının bozulmayacağı ve Si-O-C bağ oluşumunun sağlanabileceği apolar bir solvent içerisinde orta sıcaklıkta reflux işlemi ile kumaş yüzeylerinin fonksiyonizasyonu başarıldı (Şekil 29) (Mungse *et al.* 2019).

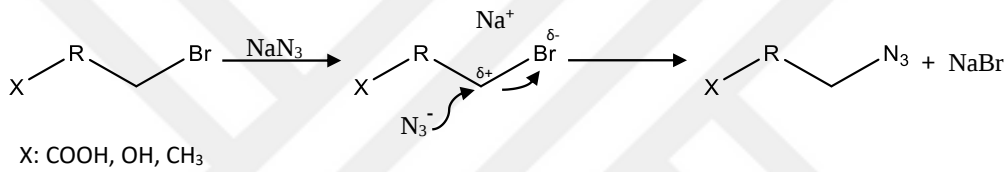
Fonksiyonizasyon işlemi, ESE üretim prosesinde belirtilmiş ölçekte hazırlanmış 2x5 cm² alana sahip GO:CF substratın susuz toluen (P₂O₅ varlığında distillenmiş) ile hazırlanmış ve farklı konsantrasyonda (kapasitif performansına bağlı olarak 2,5, 5, 10 ve 20 mM) organosilan moleküllerini içeren çözelti içerisinde konularak N₂ atmosferinde 24 saat ~110 °C’de reflux edilmesi ile gerçekleştirildi. Reflux sonrasında fonksiyonize edilen GO:CF substratlar, asetonitril ve saf su ile birkaç kez yıkandı. Daha sonra bu substratlar, indirgeyici ajan olarak L-askorbik asit (2 g) içeren sulu çözeltide (50 mL) 80 °C’de 12 saat bekletilerek, iletken ve silan molekülleri ile fonksiyonize RGO:CF elektrotlar elde edildi. Fonksiyonizasyon işleminde satın alınan beş çeşit organohalosilan molekülü kullanıldı. Bunlar metil trikloro silan (MTCS), fenil trikloro silan (PTCS), dikloro difenil silan (DCDPS), oktil trikloro silan (OTCS) ve oktadesil trikloro silan (ODTCS) şeklindedir. Şekil 44’de organosilanların ESE yüzeyine muhtemel bağlanma şekilleri ve kullanılan organosilan türlerinin moleküler yapıları paylaşılmıştır.



Şekil 44. Organosilanların ESE yüzeyine muhtemel bağlanma şekilleri ve kullanılan organosilan türlerinin moleküler yapıları.

Organoazid molekülleri ile ESE yüzeylerinin fonksiyonallizasyonu

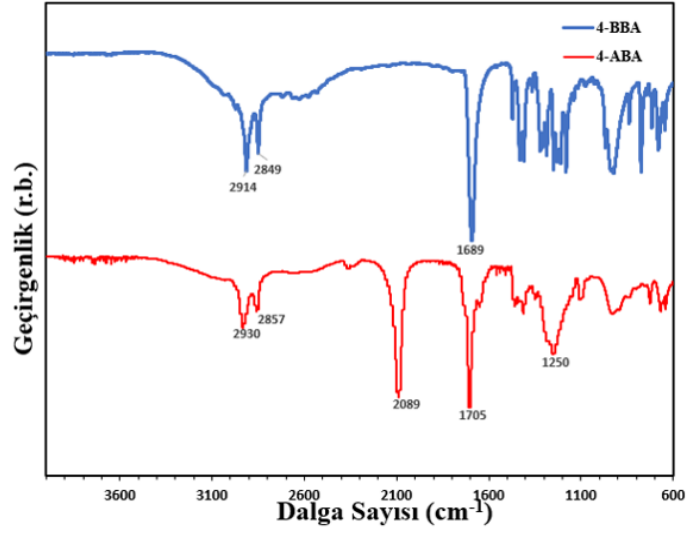
ESE yüzeyine katılacak olan organoazidler, organobromürlerinin sodyum azid ile nükleofilik yer değiştirme (S_N2) reaksiyonu sonucunda sentezlendi. Bileşiklerin sentezinde Tripolszky vd. (2019) tarafından yayınlanan prosedürden faydalanıldı. Reaksiyonlar N,N-dimetil formamid (DMF) içerisinde organobromürlerin (4-bromo butanoik asit (4-BBA), 4-bromo butan-1-ol (4-BBO), 8-bromo oktanoik asit (8-BOA), 8-bromo oktan-1-ol (8-BOO), 1-bromo oktan (1-BO) ve 16-bromo hegzadekanoik asit (16-BHA) ve sodyum azid bileşiklerinin 1:5 eşdeğer mol oranında, 70 °C’de ve 100 rpm’de karıştırılmasıyla (~20 saat) gerçekleştirildi. Reaksiyon mekanizması Şekil 45’de paylaşılmıştır. Reaksiyonun tamamlanması ince tabaka kromatografisi ve FT-IR spektrumları ile takip edildi. Bu yöntemle 4-azido bütanoik asit (4-ABA), 4-azido butan-1-ol (4-ABO), 8-azido oktanoik asit (8-AOA), 8-azido oktan-1-ol (8-AOO), 1-azido oktan (1-AO) ve 16-azido hegzadekanoik asit (16-AHA) bileşikleri sentezlendi.



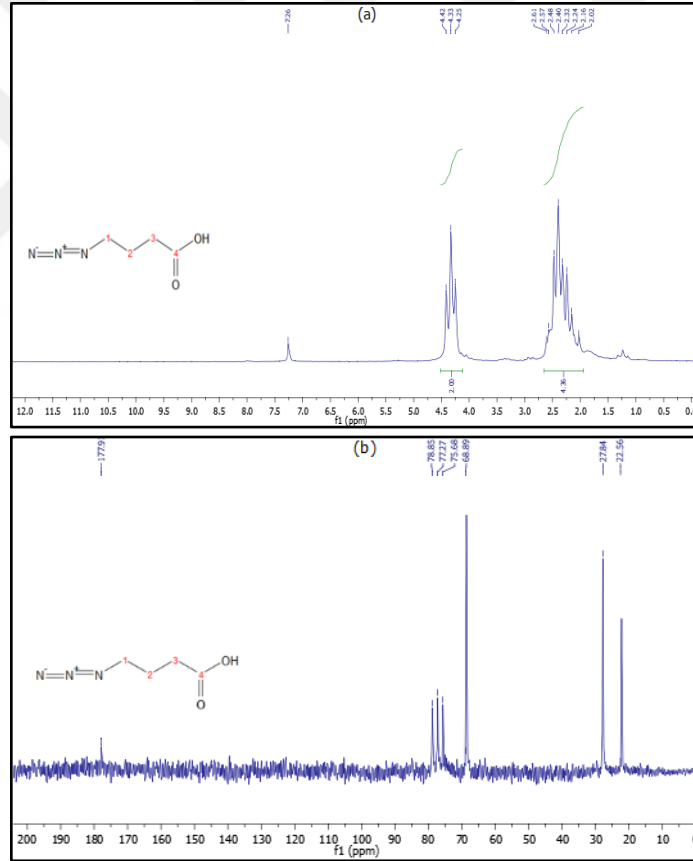
Şekil 45. Organoazid moleküllerinin sentez reaksiyonu.

Sentez reaksiyonu sonucunda 8-AOA, 8-AOO, 1-AO ve 16-AHA bileşikler DMF’den uzaklaştırmak için etil asetat ve su ile oluşturulan sıvı-sıvı ekstraksiyon sisteminden iki kez geçirildi. Etil asetat fazına alınan organoazidler, çözücünün bir döner buharlaştırıcı vasıtasıyla uzaklaştırılması sonucunda saf olarak elde edildi. Ancak 4-ABA ve 4-ABO bileşikler hem su hemde etil asetat çözücüsünde çözünürlük kazandığı için sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemiyle ayrıştırılamadı. Bileşikler hekzan içerisinde hazırlanmış silika jel (Silica 60-Merck) ile doldurulan dolgu kolon sisteminde hekzan-etil asetat gradientinin uygulandığı bir mobil faz sisteminde kromatografik yöntemle saflaştırıldı. Saflaştırılan organoazid bileşiklerine ait FT-IR, ¹H ve ¹³C NMR spektrumları Şekil 46-57’de paylaşılmıştır.

4-azido bütanoik asit (4-ABA):



Şekil 46. 4-BBA bileşiğine ve 4-ABA sentez ürününe ait FT-IR spektrumu.



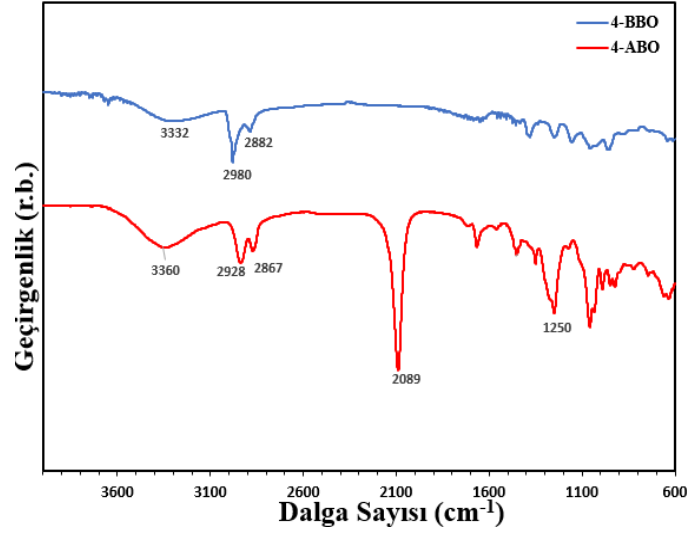
Şekil 47. 4-ABA sentez ürününe ait ^1H (a) ve ^{13}C (b) NMR spektrumları.

FT-IR (cm^{-1}): 2930, 2857, 2089, 1705, 1250.

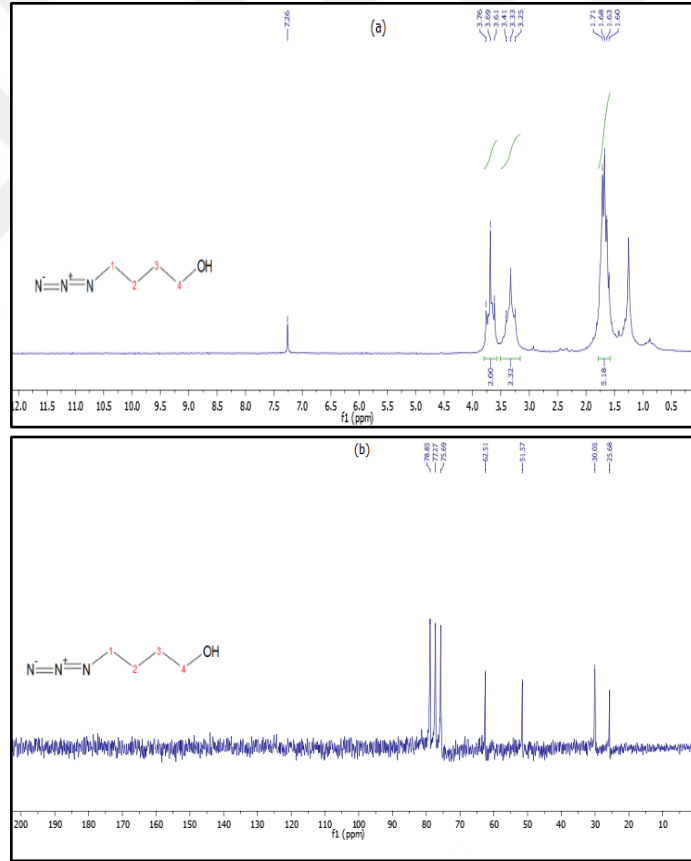
^1H -NMR (80 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 4.33 (t, 2H, CH_2 , J = 6.7 Hz), 2.67-1.92 (m, 4H, 2CH_2).

^{13}C -NMR (20 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 177.9 (COOH), 68.9 (NCH₂), 27.8 (CH_2), 22.6 (CH_2)

4-azido bütan-1-ol (4-ABO):



Şekil 48. 4-BBO bileşiğine ve 4-ABO sentez ürününe ait FT-IR spektrumu.



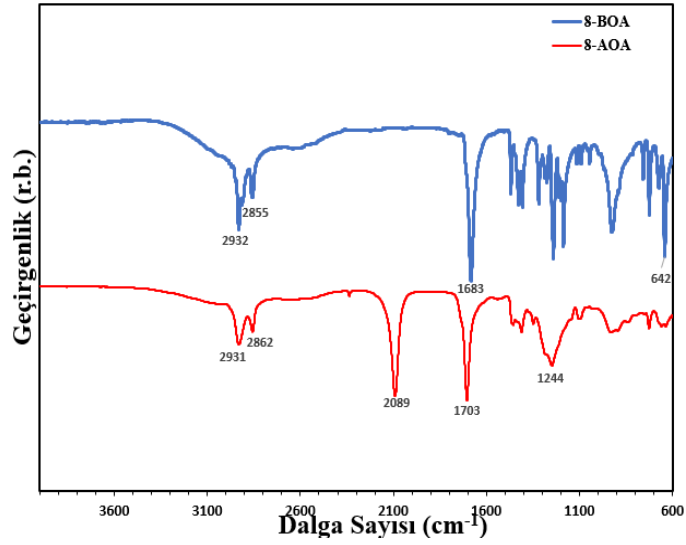
Şekil 49. 4-ABO sentez ürününe ait ^1H (a) ve ^{13}C (b) NMR spektrumları.

FT-IR (cm^{-1}): 3360, 2928, 2867, 2089, 1250.

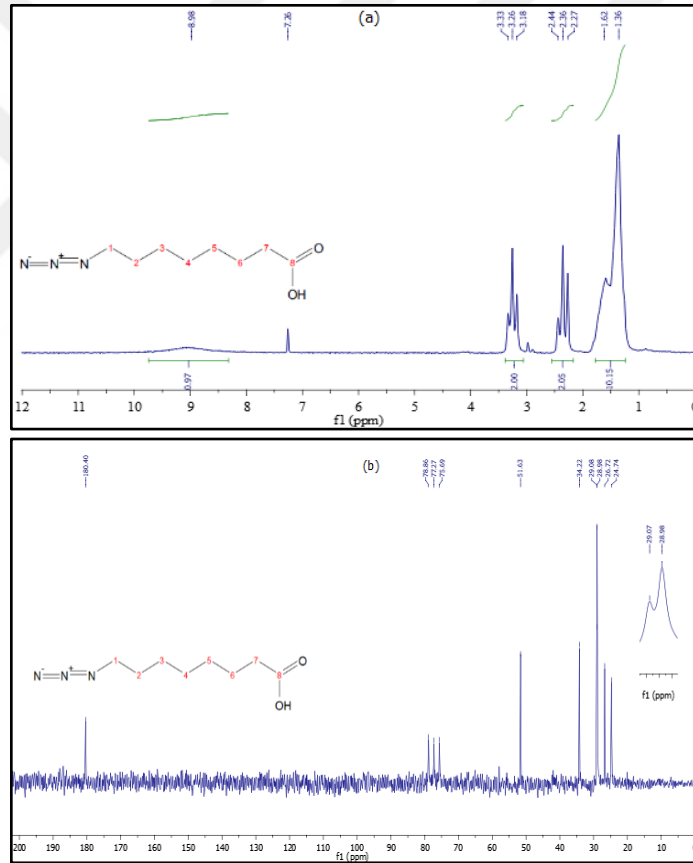
^1H NMR (80 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 3.69 (t, 2H, OCH_2 , J = 6.0 Hz), 3.33 (t, 2H, NCH_2 , J = 6.3 Hz), 1.99-1.11 (m, 5H, 2CH_2 ve OH).

^{13}C NMR (20 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 62.5 (OCH_2), 51.6 (NCH_2), 30.1 (CH_2), 25.7 (CH_2).

8-azido oktanoik asit (8-AOA):



Şekil 50. 8-BOA bileşiğine ve 8-AOA sentez ürününe ait FT-IR spektrumu.



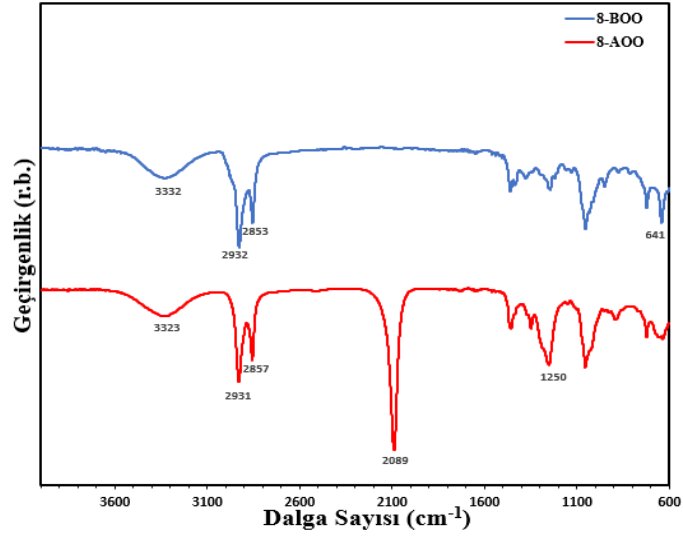
Şekil 51. 8-AOA sentez ürününe ait ^1H (a) ve ^{13}C (b) NMR spektrumları.

FT-IR (cm^{-1}): 2931, 2862, 2089, 1703, 1244.

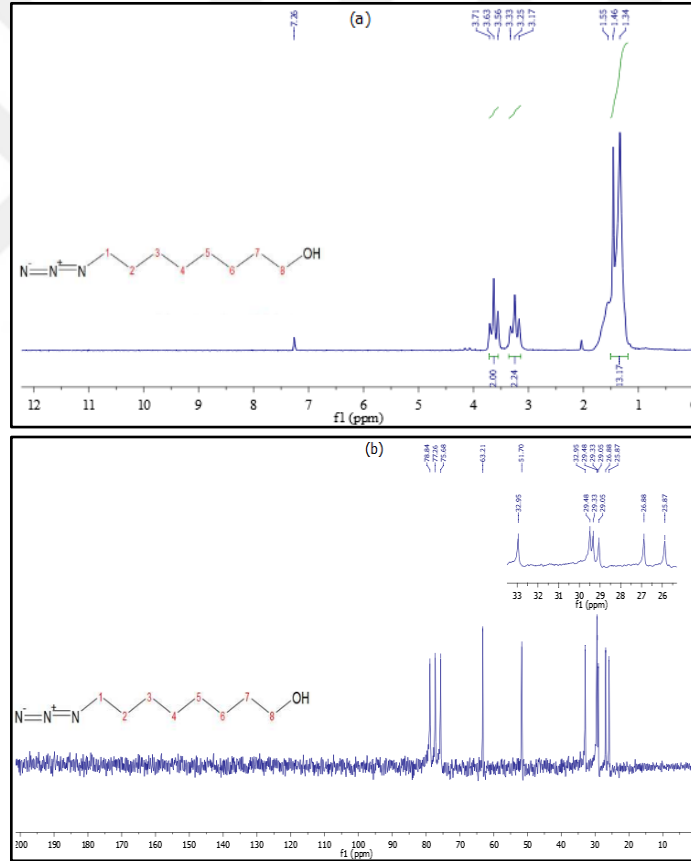
^1H NMR (80 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 8.98 (bs, 1H, OCOH), 3.26 (t, 2H, CH_2 , J = 6.4 Hz), 2.36 (t, 2H, NCH_2 , J = 6.9 Hz), 1.62-1.36 (m, 10H, 5 CH_2).

^{13}C NMR (20 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 180.4 (OCOH), 51.1 (NCH_2), 34.2 (CH_2), 29.1 (CH_2), 29.0 (2 CH_2), 26.7 (CH_2), 24.7 (CH_2).

8-azido oktan-1-ol (8-AOO):



Şekil 52. 8-BOO bileşiğine ve 8-AOO sentez ürününe ait FT-IR spektrumu.



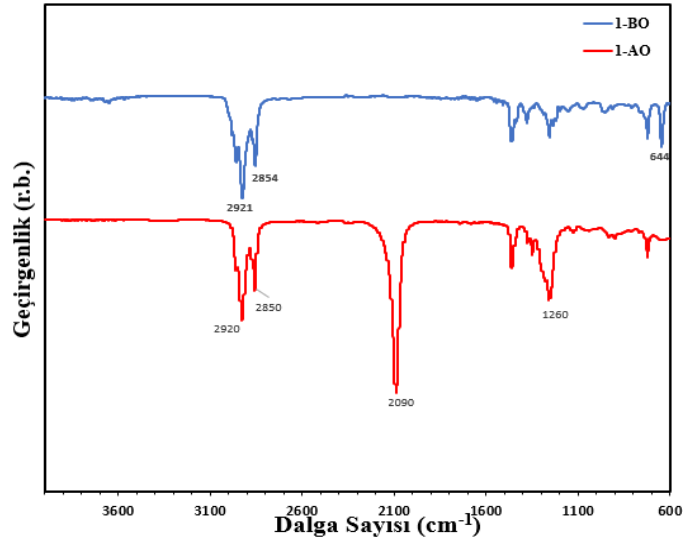
Şekil 53. 8-AOO sentez ürününe ait ^1H (a) ve ^{13}C (b) NMR spektrumları.

FT-IR (cm^{-1}): 3323, 2931, 2857, 2089, 1250.

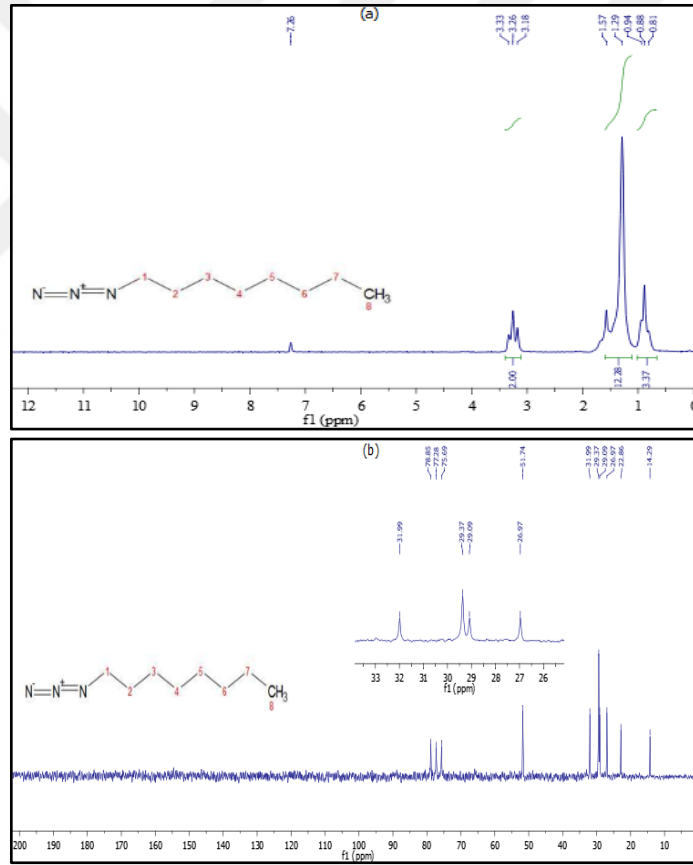
^1H NMR (80 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 3.63 (t, 2H, OCH_2 , J = 6.0 Hz), 3.25 (t, 2H, NCH_2 , J = 6.3 Hz), 1.55-1.34 (m, 13H, 6 CH_2 ve OH).

^{13}C NMR (20 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 62.3 O(CH_2), 51.7 N(CH_2), 33.0 (CH_2), 29.5 (CH_2), 29.3 (CH_2), 29.1 (CH_2), 26.9 (CH_2), 25.9 (CH_2).

1-azido oktan (1-AO):



Şekil 54. 1-BO bileşiğine ve 1-AO sentez ürününe ait FT-IR spektrumu.



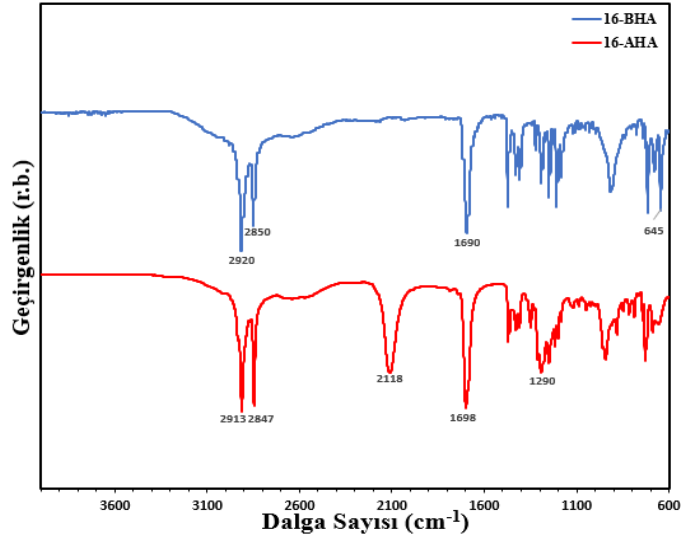
Şekil 55. 1-AO sentez ürününe ait ^1H (a) ve ^{13}C (b) NMR spektrumları.

FT-IR (cm^{-1}): 2920, 2850, 2090, 1260.

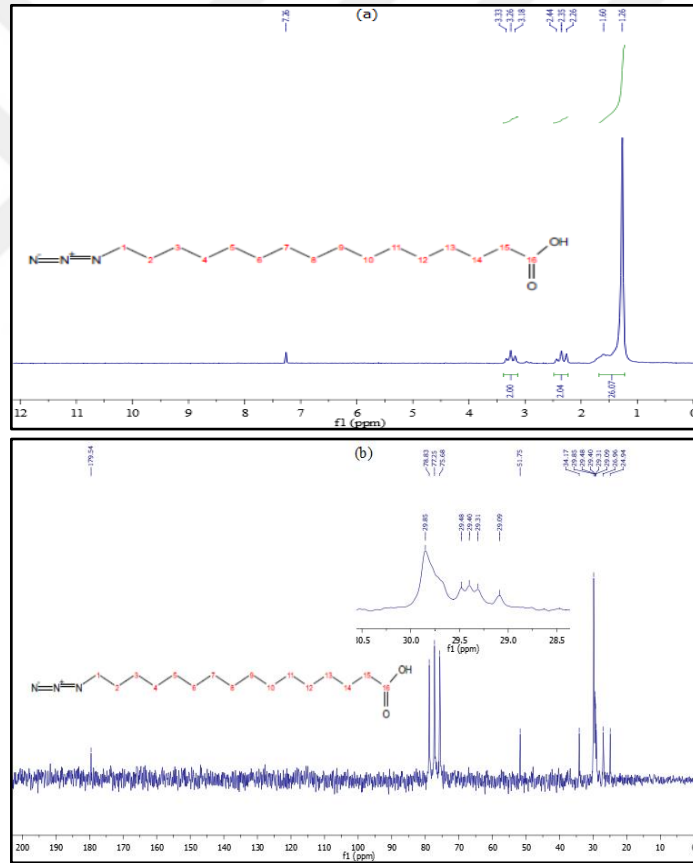
^1H NMR (80 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 3.25 (t, 2H, NCH_2 , J = 6.3 Hz), 1.57-1.29 (m, 12H, 6CH_2), 0.81 (t, 3H, CH_3 , J = 5.4 Hz).

^{13}C NMR (20 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 51.7 (NCH_2), 32.0 (CH_2), 29.4 (2CH_2), 29.1 (CH_2), 27.0 (CH_2), 22.9 (CH_2), 14.3 (CH_3).

16-azido heksadekanoik asit (16-AHA):



Şekil 56. 16-BHA ve 16-AHA sentez ürününe ait FT-IR spektrumu.



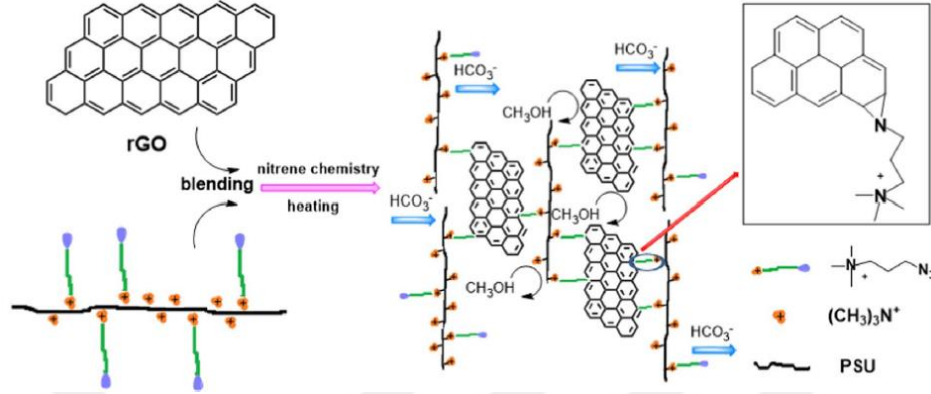
Şekil 57. 16-AHA sentez ürününe ait ^1H (a) ve ^{13}C (b) NMR spektrumları.

FT-IR (cm^{-1}): 2913, 2847, 2118, 1698, 1290.

^1H NMR (80 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 3.25 (t, 2H, NCH_2 , J = 6.4 Hz), 2.35 (t, 2H, CH_2 , J = 7.0 Hz), 1.60-1.26 (m, 26H, 13CH_2).

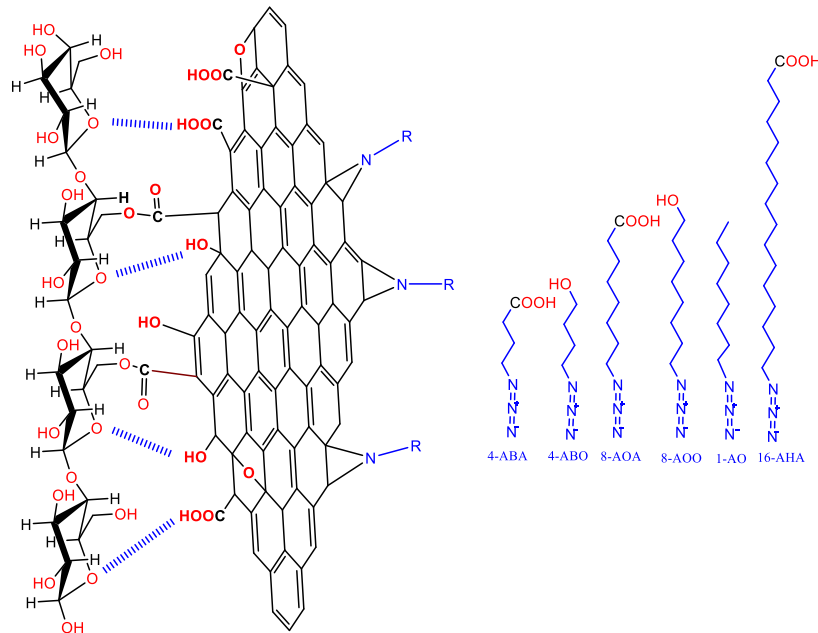
^{13}C NMR (20 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 179.5 (OCOH), 51.8 (NCH_2), 34.2 (CH_2), 29.9 (7CH_2), 29.5 (CH_2), 29.4 (CH_2), 29.3 (CH_2), 29.1 (CH_2), 27.0 (CH_2), 24.9 (CH_2).

Hu vd. (2017) tarafından anyon değişim membranları üzerine gerçekleştirilmiş bir çalışmada, azid içeren bileşiklerin DMF içerisinde ve 50°C gibi düşük bir sıcaklıkta ve 10 saatlik bir sürede RGO'ya nitren reaksiyonu ile bağlandığını gösterir veriler paylaşılmıştır (Şekil 58).



Şekil 58. Azid destekli çapraz bağlı kompozit membranların sentetik prosesi (Hu *et al.* 2017).

Saflaştırılan organoazidlerin ESE yüzeyine kovalent olarak bağlanması için, Hu vd. (2017) tarafından yapılan çalışmanın şartları uygulanarak RGO:CF elektrotlar ile ön denemeler gerçekleştirildi. RGO:CF elektrotlar farklı konsantrasyonlarda (2,5, 5, ve 10 mM) organoazid molekülleri içeren DMF çözeltilerine daldırıldı ve (50°C, 50 rpm) 72 saat bekletildi. Süreç sonunda elektrotlar sırasıyla su ve asetonitril ile yıkandı ve 40 °C'de 24 saat kurutuldu. Organoazidlerin ESE yüzeyine muhtemel bağlanma şekilleri ve kullanılan organoazid türlerinin moleküler yapıları Şekil 59'da paylaşılmıştır.



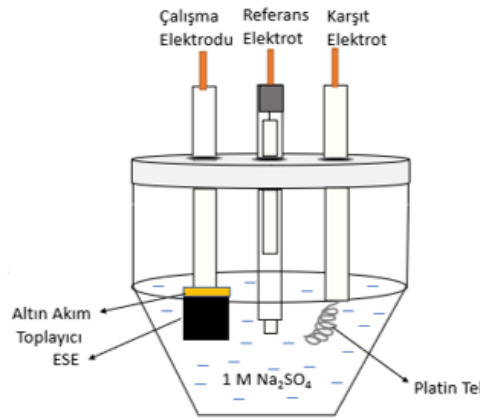
Şekil 59. Organoazidlerin ESE yüzeyine muhtemel bağlanma şekilleri ve kullanılan organoazid türlerinin moleküler yapıları.

Esnek süperkapasitör elektrotların elektrokimyasal performansı

Hazırlanan fonksiyonelize ve boş ESE'lerin elektrokimyasal performansının değerlendirilebilmesi için elektrokimyasal hücreye ve elektrokimyasal analizöre ihtiyaç vardır. Aşağıda elektrokimyasal hücre ve elektrokimyasal analizör hakkında bilgi verilmiştir.

Elektrokimyasal hücreler

Elektrokimyasal hücreler, elektron alışverişine dayalı olarak gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonların veya elektrostatik yolla sergilenen kapasitif davranışların takibine olanak sağlayan sistemlerdir. Elektrokimyasal hücreler iki veya üç elektrotlu olarak dizayn edilebilmektedirler. Üç elektrotlu sistemler, çalışma elektrotu, karşıt elektrot, referans elektrot ve elektrolit çözeltisinden oluşurken; iki elektrotlu sistemlerde üç elektrotlu sistemden farklı olarak referans elektrot kullanılmamaktadır. Üç elektrotlu sistemlerde çalışma elektrotunun sahip olduğu potansiyel referans elektrot kullanıldığı için tüm süreç boyunca takip edilebilirken, iki elektrotlu sistemlerde bu durum mümkün değildir. Şekil 60'da ESE'lerin elektrokimyasal performanslarının incelendiği üç elektrotlu elektrokimyasal hücreye ait görsel paylaşılmıştır.



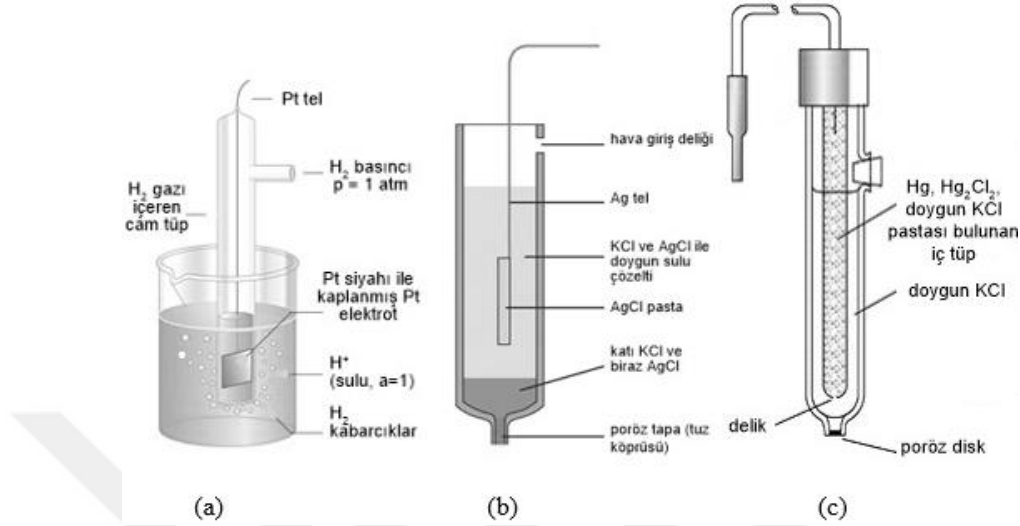
Şekil 60. Üç elektrotlu elektrokimyasal hücrelerin gösterimi.

Elektrokimyasal hücrede kullanılan devre elemanları aşağıda alt başlıklar halinde irdelenmiştir.

Referans elektrotlar

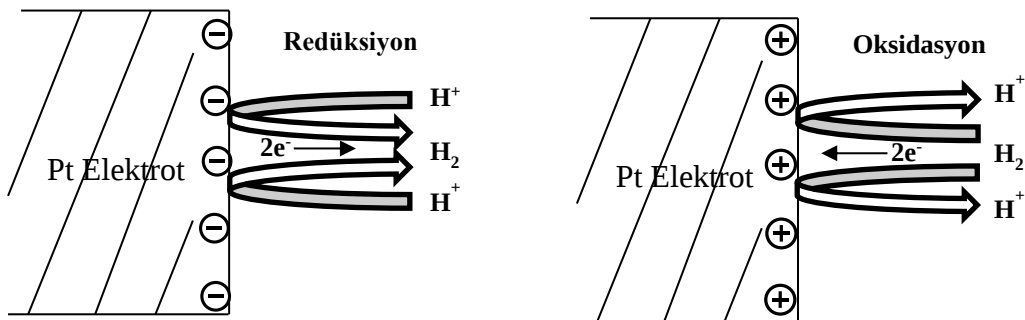
Referans elektrot (RE) tarafından sergilenen potansiyel elektrokimyasal analizör sistemi tarafından referans olarak kabul edilir. Bu sayede çalışma elektrotunun sahip olduğu potansiyel tam olarak belirlenebilmektedir. Ayrıca yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerinin tam olarak belirlenebilmesi, bağlantı hattındaki ve çözelti içindeki potansiyel kaybının önlenmesi ve çözelti direncinin giderilmesi için de referans elektrot

kullanılmaktadır. Ancak referans elektrot, voltajının geniş bir akım yoğunluğu aralığında sabit kalması için ideal polarize olmayan özelliklere sahip olmalıdır. Bu şartı sağlayan referans elektrotlar genel olarak birçok voltametrik ölçümlerde kullanılmaktadır. Şekil 61’de elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan referans elektrotlar temsili olarak paylaşılmıştır.



Şekil 61. Referans elektrotlar; (a) standart hidrojen elektrot (b) Ag/AgCl elektrot, (c) doygun kalomel elektrot (Beşergil 2023).

Standart hidrojen elektrot (SHE) en çok bilinen referans elektrotlar arasındadır. Genel olarak elektrot Şekil 61-a’ da gösterildiği gibi H⁺ iyonu bakımından aktivitesi sabit ($\alpha=1$) olan asidik bir çözelti içerisine daldırılmış platinlenmiş (H₂PtCl₆ bileşiğinin hızlı indirgenmesi sonucu oluşan ince tanecikli kaplama) bir platin levha ve bu levhayı 1 atm basınca sahip H₂ gazı atmosferinde tutan cam tüpten oluşur. Sisteme gönderilen H₂ gazı ile çözeltinin doyurulması sağlanır ve yüzey alanı genişletilmiş platin levha üzerinden elektron aktarımı sağlanarak eşitlik 3.1’ deki yarı reaksiyon meydana gelir. Bu reaksiyonun hücre potansiyeli tüm sıcaklıklar için 0,00 V olarak kabul edilir. Platin levha üzerinde gerçekleşen redoks reaksiyonu Şekil 62’de paylaşılmıştır.



Şekil 62. SHE üzerinde gerçekleşen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonu.



Nernst eşitliğinde ifade edilecek olursa;

$$E = E^0 - \frac{2,303.R.T}{2F} \log \frac{p_{H_2}}{\alpha^2_{H^+}} \quad (3.2)$$

$$E = E^0 - \frac{0,0591}{2} \log \frac{p_{H_2}}{\alpha^2_{H^+}} \quad (3.3)$$

$E^0 = 0,00 \text{ V}$ ve $p_{H_2} = 1 \text{ atm}$ ise;

$$E = 0,0591 \log \alpha_{H^+}$$

$$E = - 0,0591 pH \quad (3.4)$$

(Faraday Sabiti (F): 96500 C mol^{-1} Evrensel Gaz Sabiti(R): $8,314 \text{ J mol}^{-1} K^{-1}$ Sıcaklık (T): 298 K)

Potansiyel ölçüm uygulamalarında kullanılan standart hidrojen elektrot, elektrot yüzeyinin hazırlanması, reaktif aktivitelerinin kontrolü ve stabilitesinin sağlanmasında zorluklar yaşanmasından dolayı pek kullanışlı değildir. Elektrot potansiyeli gönderilen gazın basıncına, H^+ iyonun aktivitesine ve sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. İdeal bir referans elektrot kolaylıkla hazırlanabilmeli, potansiyelinin sıcaklıkla değişme katsayısı küçük olmalı, belirli bir akım aralığında tersinir olarak davranabilmelidir. Bu özelliklere tam anlamıyla sahip olmayan SHE'nin yerini cıva ve gümüş gibi bir metal ile o metalin çözünürlüğü az tuzundan oluşturulan referans elektrotlar almıştır. Bu elektrotlardan en çok bilinen referans elektrotlar, doymuş kalomel elektrot (SCE) ve gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl) elektrottur.

Ag/AgCl elektrot, gümüş bir telin AgCl ile kaplanmasından sonra potasyum klorür yönünden doymuş bir çözeltiye daldırılmasıyla oluşur. Bu elektrot seyreltik bir hidroklorik asit çözeltisine daldırılan gümüş tele yükseltgeyici bir potansiyel uygulanmasıyla elde edilebilir. İşlem sonrası tel yüzeyinde ince ve rijit halde AgCl birikir. Yarı hücre potansiyeli SHE'a karşın, 25°C 'de $+0,22 \text{ V}$ 'dur. Bu elektrotta eşitlik 3.5'de gösterilen dönüşümlü reaksiyon meydana gelir.



Nernst eşitliği ile ifade edilecek olur ise;

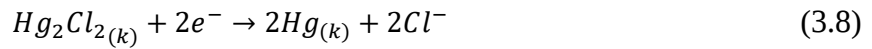
$$E = E^0_{AgCl_{(k)}/Ag^+} - \frac{0,0591}{1} \log \alpha_{Cl^-} \quad (3.6)$$

Gümüş klorürün 25°C 'de indirgenme potansiyeli yani $5,5 \text{ M}$ 'lik doymuş KCl çözeltisindeki klor iyonunun analitik aktivitesi $\sim 2,40$ olduğuna göre, elektrotun 25°C 'de çözelti içerisinde göstereceği potansiyel;

$$E = 0,222 - \frac{0,0591}{1} \log(2,40) \quad (3.7)$$

$E \sim 0,199 \text{ V}$ olacaktır.

Elektrokimyasal ölçümlerde sıklıkla kullanılan diğer bir referans elektrot doygun kalomel elektrottur (SCE). SCE genel olarak iç ve dış tüp olmak üzere iki kısımdan oluşur. İç tüp platin bir tel vasıtasıyla birbirleriyle temas halinde olacak şekilde civa (I) klorür (Hg_2Cl_2 , kalomel), civa ve doygun KCl içeren pastayı ihtiva eder. Dış tüp ise doygun KCl çözeltisi ile doludur. SCE yarı hücresinde aşağıdaki reaksiyon meydana gelmektedir ve potansiyeli SHE'a karşın, 25°C 'de $0,268 \text{ V}$ ' tur. Bu elektrotta eşitlik 3.8'de gösterilen dönüşümlü reaksiyon meydana gelir.



Nernst eşitliği ile ifade edilecek olur ise;

$$E = E^0_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/2\text{Hg}^{2+}} - \frac{0,0591}{2} \log \alpha^2_{\text{Cl}^-} \quad (3.9)$$

Cıva (I) klorürün 25°C 'de indirgenme potansiyeli ve $5,5 \text{ M}$ 'lık doygun KCl çözeltisindeki klor iyonunun analitik aktivitesi $\sim 2,40$ olduğuna göre, elektrotun 25°C 'de çözelti içerisinde SHE'a karşı göstereceği potansiyel;

$$E = E^0_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/2\text{Hg}^{2+}} - \frac{0,0591}{2} \log(2,40)^2 \quad (3.10)$$

$E \sim 0,245 \text{ V}$ olacaktır.

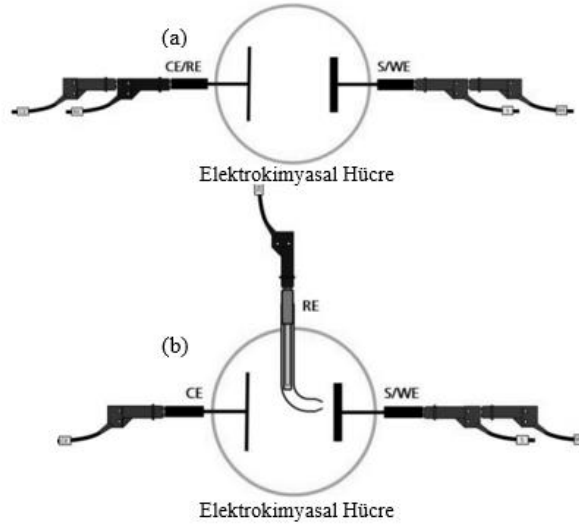
Gerçekleştirilen tüm elektrokimyasal ölçümlerde referans elektrot olarak SCE kullanılmıştır.

Çalışma ve karşıt elektrot

Çalışma elektrotu (WE) elektrokimyasal ölçüm süresince uygulanan potansiyele bağlı olarak, redüksiyon esnasında katot, oksidasyon esnasında ise anot olarak görev yapar. Tüm süreç boyunca potansiyeli ve akımı kayıt ve kontrol edilebilir. Yapısı gereği referans elektrotun aksine kolayca polarizlenebilir. Çalışma elektrodu olarak $1 \times 1 \text{ cm}^2$ alana sahip kare geometrisinde ESE'lar altın akım toplayıcı ile sabitlenerek kullanılmıştır.

Karşıt elektrot (CE) devrenin tamamlanması için kullanılan ve çalışma elektrotundaki redoks reaksiyonunun tam tersi reaksiyonun gerçekleştiği elektrottur. Yapılan tüm araştırmalarda karşıt elektrot olarak elektrokimyasal reaksiyona katılmayan platin tel kullanılmıştır.

amplifikatörü (CA) adı verilen bir elektronik bloğun çıkışına bağlanır. Kontrol amplifikatörünün görevi akımı hücre içinden akmaya zorlamaktır. Akım değeri, bir akım takipçisi (LowCF, düşük akımlarda) ile veya bir şönt (HighCR, yüksek akımlarda) kullanılarak ölçülür. Potansiyel farkı referans elektrot ve algılama elektrotu (S) arasında bir diferansiyel amplifikatör (Diffamp) aracılığıyla belirlenir. Sistemin potansiyostatik veya galvanostatik olarak kullanılacağı moda PSTAT/GSTAT anahtarı ayarlanır. Sinyal daha sonra dijitalden analoğa dönüşümü sağlayan bir dönüştürücü (E_{in}) vasıtasıyla ayarlanan dalga biçimiyle birlikte kontrol amplifikatörü için bir giriş olarak kullanılacak olan Toplama Noktası (Σ) ile beslenir. Potansiyel her zaman referans elektrot ve algılama elektrotu arasında ölçülür. Akım ve potansiyel her zaman çalışma elektrotu ve karşıt elektrot arasında uygulanır ve akım her zaman çalışma elektrotunda ölçülür (Metrohm 2018). İki ve üç elektrotlu ölçüm sistemlerinde gerçekleştirilen kontak modelleri Şekil 64’de paylaşılmıştır.



Şekil 64. İki (a) ve üç (b) elektrotlu ölçüm sistemlerinde gerçekleştirilen kontak modelleri (Metrohm 2018).

Tez çalışmasında gerçekleştirilen tüm ölçümlerde Iviumstat Electrochemical Interface marka A06061 model PGSTAT sistemi kullanılmıştır.

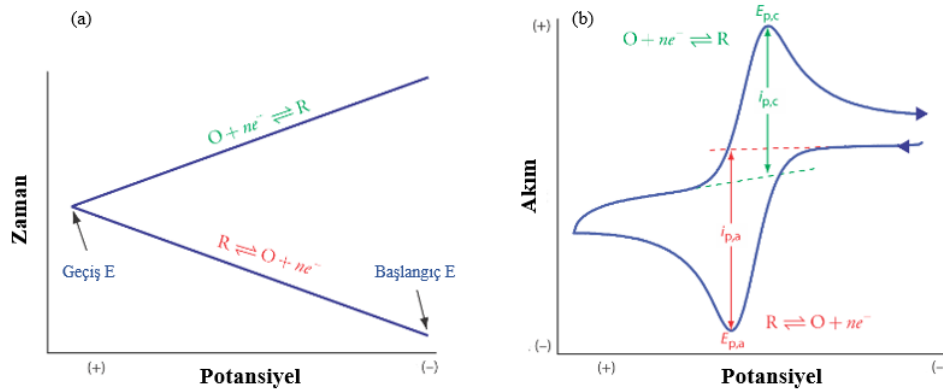
Süperkapasitörlerin elektrokimyasal performans analizleri

Süperkapasitörlerin performansının değerlendirilmesinde genel olarak akım, potansiyel ve zamana bağlı uygulamalar kullanılır. En çok kullanılan yöntemler döngüsel voltametri (CV), galvanostatik şarj-deşarj (GCD) testleri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)’dir (Conway 1999).

Döngüsel voltametri (CV)

Döngüsel voltametri tekniği süperkapasitör ve pil gibi elektrik enerjisini depo eden sistemlerin performansını belirlemek için yaygın olarak kullanılan elektrokimyasal bir tekniktir. Bu voltametri tekniğinde elektrotlara periyodik bir şekilde ve doğrusal olarak değişen elektriksel alan uygulanır. Sınır olarak belirlenen potansiyele ulaşıldığında uygulanan potansiyel rampası tersine çevrilir. Bu işlem sonucunda çalışma elektrotuna uygulanan potansiyele karşı akım verileriyle çizilen x ve y koordinatlı grafik neticesinde akıma karşı gerilimin izini gösteren döngüsel bir voltamogram elde edilir (Kumar *et al.* 2020; Marken *et al.* 2010; Yang *et al.* 2015; Kim 2015; González *et al.* 2016).

Voltametrik tekniklerde uygulanan potansiyel aralıkta gerçekleşen redoks aktivitesinin bilinmesi, gerçekleştirilen incelemenin anlamlı sonuçlara ulaşması bakımından önemlidir. Elektrotta eşitlik 3.11’de gösterildiği gibi bir redox reaksiyonunun gerçekleşmesi sonucunda anodik ve katodik akımlar [yükseltgenme reaksiyonu sonucunda anodik akım ($I_{p,a}$), indirgenme reaksiyonu sonucunda katodik akım ($I_{p,c}$)] meydana gelir (Van Benschoten *et al.* 1983). İncelenen analitin oksidasyon ve redüksiyon piklerini tahmin etmek için hem ileri hem de geri tarama gereklidir. Şekil 65’de tersinir bir voltamogramda zamana bağlı olarak potansiyel değişimi ve redoks reaksiyonu sonucunda oluşan anodik ve katodik akımları gösterir voltamogram paylaşılmıştır.



Şekil 65. Başlangıç ve geçiş potansiyelini gösteren üçgen potansiyel-uyarma sinyali döngüsü (a) ve oluşan akım pikleri ve oluştuğu pik potansiyellerinin CV görüntüsü (b) (Harvey 2022).

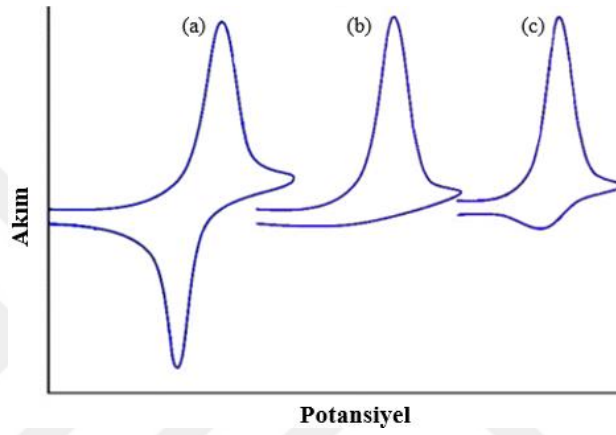
Tersinir bir voltametrik ölçümde bir türün indirgenmesi neticesinde oluşan katodik akım pikine karşılık, taramanın tersine çevrildiği durumda aynı türün yükseltgenmesine ait anodik akım piki oluşur. Elde edilen pikin maksimum akım değeri (I_p), Randles-Sevcik eşitliği ile hesaplanır. Tarama hızının sabit tutulduğu ölçümlerden elde edilen maksimum akım değeri,

analit konsantrasyonu ile doğru orantılıdır. Dolayısıyla bir seri standart derişimin ölçümü ile oluşturulacak olan kalibrasyon denklemi ile kantitatif ölçümler gerçekleştirilebilmektedir.

$$I_p = 2.687 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} v^{1/2} C_A \quad (3.12)$$

I_p : pik akımı (amper), n : alınan-verilen elektron sayısı, A : elektrot yüzey alanı (cm^2), D : difüzyon katsayısı (cm^2/s), C_A : Analit konsantrasyonu (mol/cm^3), v : tarama hızı (V/s)

Elektrot yüzeyinde gerçekleşen aktiviteye bağlı olarak voltamogramlar, çeşitli şekiller almaktadır. Elektron transfer hızı, kütle transfer hızı ve reaksiyon mekanizması (kimyasal ara reaksiyon vb.) gibi etmenler voltamogramların tersinir, tersinmez ve yarı tersinir şekiller almasında aktif rol oynamaktadır (Şekil 66).



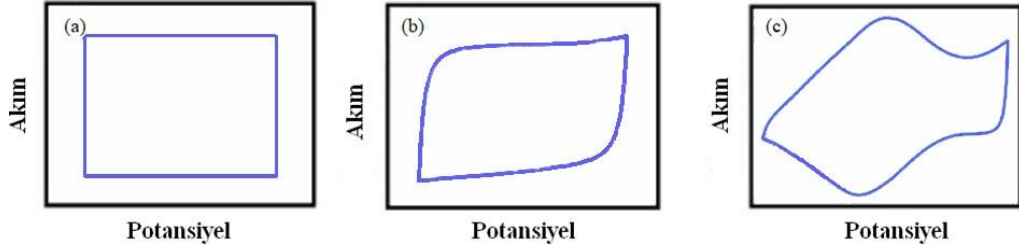
Şekil 66. Tersinir (a), tersinmez (b) ve yarı tersinir (c) voltamogramlar.

İdeal tersinir bir sistemde $I_{p,a} / I_{p,c}$ oranı 1'dir. Yarı dalga potansiyeli ($E_{1/2}$), (elektroaktif maddeler için sabit şartlarda karakteristiktir) eşitlik 3.13'deki formül üzerinden hesaplanır ve anodik ve katodik pik potansiyelleri arasındaki bir noktadadır.

$$E_{1/2} = \frac{E_{p,a} + E_{p,c}}{2} \quad (3.13)$$

CV ölçümlerinde, elektrolit çözeltisindeki tuzun ve çözücünün türü ve bunların kombinasyonu, çalışma elektrotundaki aktif malzeme ve sıcaklık gibi faktörler potansiyel pencere aralığının belirlenmesinde aktif rol oynar (Harvey 2022).

Süperkapasitörlerin gerek stabilite gerekse sahip olduğu kapasitif performansın değerlendirilmesi için yapılan incelemelerde yaygın olarak döngüsel voltametri tekniği kullanılmaktadır. Şekil 67'de ideal süperkapasitörlere, gerçek süperkapasitörlere ve psödokapasitans sergileyen süperkapasitörlere ait CV örnekleri paylaşılmıştır.

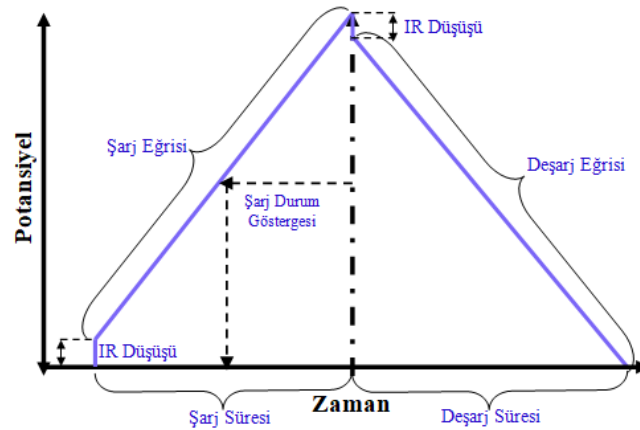


Şekil 67. (a) İdeal süperkapasitör, (b) gerçek süperkapasitör ve (c) psödokapasitif süperkapasitör için CV örnekleri.

İç direnç göstermeyen ideal süper kapasitör CV eğrisi (Şekil 67-a), tarama hızına bağlı olarak simetrik bir dikdörtgen şekli göstermektedir. Ancak gerçek süperkapasitör CV eğrisinde (Şekil 67-b) iç direncin varlığından dolayı dikdörtgen şeklinden sapma gözlenirken, psödokapasitif süperkapasitör CV eğrisinde (Şekil 67-c) ise iç direnç kaynaklı dikdörtgen şeklinden sapmanın yanında, indirgenme ve yükseltgenmeden kaynaklı pikler de ortaya çıkmaktadır.

Galvanostatik şarj/deşarj tekniği (GCD)

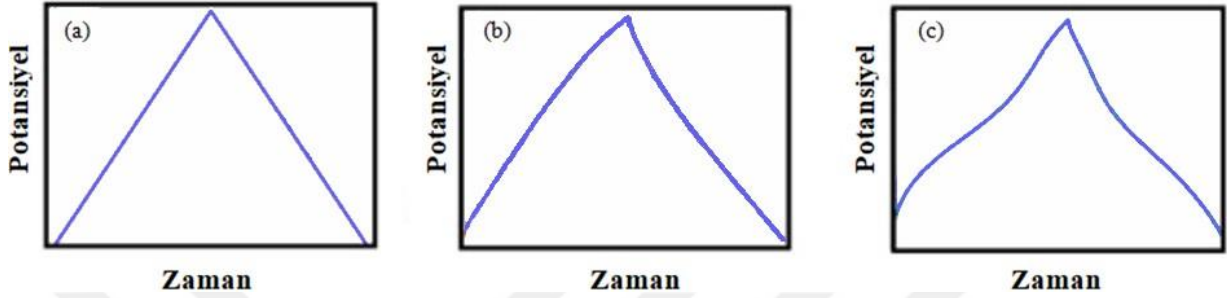
Galvanostatik şarj-deşarj (GCD) tekniği (*kronopotansiyometri* olarak da bilinir), CV tekniğinden çok daha farklı olarak, çalışma elektrotuna sabit bir akım yoğunluğu uygulanır. Uygulanan akım sonucunda oluşan potansiyel değişim, zamanın bir fonksiyonu olarak ölçülerek sistem performansı test edilir. Genel bir tanımla; belirli bir potansiyel aralıkta şarj-deşarj işleminin zamana bağlı olarak incelenmesidir (Kim 2014). Şekil 68’de temsili GCD grafiği paylaşılmıştır.



Şekil 68. Galvanostatik şarj/deşarj eğrileri.

GCD tekniğinden elde edilen eğriler, CV tekniğinde olduğu gibi birçok önemli performans kriterine ait bilgiye ulaşmaya olanak sağlamaktadır. Bu bilgiler, spesifik kapasitans, IR düşüşü, EDLC ve faradayik yük depolama dağılımı ve stabilite olarak sıralanabilir.

Bilindiği gibi elektriksel çift tabaka prensibine dayalı süperkapasitörler için potansiyel aralık, yük depolamadan bağımsızdır. Ancak redoks-aktif ve interkalasyonlu psödokapasitörler için yük depolama, kullanılan malzeme için sabit olan potansiyel aralığa bağlıdır. Bu durum GCD tekniğinde de kendini göstermektedir. Şekil 69'de ideal süperkapasitörlere, gerçek süperkapasitörlere ve psödokapasitans sergileyen süperkapasitörlere ait GCD eğrilerine ait örnekler paylaşılmıştır.



Şekil 69. (a) İdeal süperkapasitör, (b) gerçek süperkapasitör ve (c) psödokapasitif süperkapasitör için GCD örnekleri.

İç direnç göstermeyen ideal süperkapasitör GCD eğrileri (Şekil 69-a), uygulanan akım yoğunluğuna bağlı olarak simetrik bir üçgen şekli göstermektedir. Ancak gerçek süperkapasitör GCD eğrilerinde (Şekil 69-b) iç direncin varlığından dolayı üçgen şekilden sapma gözlenmekle beraber IR düşüşü meydana gelir. Psödokapasitif süperkapasitörlerde (Şekil 69-c) ise iç direnç kaynaklı üçgen şekilden sapmanın yanında, indirgenme ve yükseltgenmeden kaynaklı belirli potansiyel noktalarda zamana bağlı olarak oluşan ve lineerlikten uzak eğri şekiller ortaya çıkmaktadır.

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) elektrokimyasal sistemlerin karakterizasyonu hakkında bilgi almak için son derece güçlü bir yöntemdir. Öyle ki araştırmaya, yerinde ve tahribatsız tek bir ölçümde, hızlı yük transfer süreçleri, ara yüzey süreçleri ve yavaş kütle taşıma süreçleri hakkında bilgi sahibi olmasına olanak sağlar. EIS tekniği elektriksel yük depolama aygıtlarının şarj durumu ve sağlık durumu gibi çeşitli durumlarını araştırmak için de kullanılabilir. Kısacası EIS elektriksel yük depolama aygıtlarının davranışını modellemede kullanılan fiziksel parametreleri elde etmek için öncül elektrokimyasal bir teknik olarak kabul edilir (Zabara 2021).

Genel olarak EIS karmaşık birçok cebirsel hesaplamalar içermesine rağmen, temelde empedans olarak adlandırılan basit bir kavrama dayanmaktadır. Empedans ohmik direnç ve reaktansın birleşik etkilerinden dolayı ortaya çıkan, bir elektrik devresinin veya bileşenlerinin alternatif akıma karşı sergilediği muhalefet olarak tanımlanabilir. Cebirsel olarak ifadesi ise

voltaj ve akım arasında bir oran olduğunu savunan Ohm yasasına dayanır. Eşitlik 3.14’de gösterildiği üzere bu yasaya göre, elektriksel bir devrede bulunan bir iletken hattın iki noktası üzerinden geçen akım, voltaj farkıyla doğru; direnç ile ters orantılıdır.

$$Z = \frac{V}{I} \quad (3.14)$$

I: akım (amper), V: potansiyel fark (volt) ve Z: direnç (ohm)

Elektrokimyasal terimi EIS için; iyonlar tarafından gerçekleştirilen kütle ve yük transferinden doğan akıma karşılık sergilenen direncin elektrokimyasal ortamını temsil eder. Spektroskopi ise bir tayf terimi olmakla birlikte ışık, ses, elektromanyetik dalga veya diğer fiziki gerçeklerin birbiri ardına sonsuz değişiminin incelenmesi durumudur. EIS’de ise bu terim alternatif uyarma sinyalinde geniş bir frekans aralığının (mHz ve MHz aralığında) kullanılması anlamına gelir. Alternatif uyarma sinyali, belirli bir genliğe sahip olan ve belirli bir frekans aralığında uygulanan bir sinüs dalgasıdır. Uyarım bir potansiyel sinyali aracılığıyla gerçekleşirse, cevap akım olarak alınır ve bu sistem Potansiyostatik-EIS olarak adlandırılır. Uyarım bir akım sinyali ile yapılır ve yanıt potansiyel değişim ile alınır ise bu sistem de Galvanostatik-EIS olarak adlandırılır (Zabara 2021).

EIS ölçümünde kullanılan sinüzoidal dalga, frekans ve genlik olmak üzere iki parametreyi içerir. Potansiyostatik-EIS ele alınacak olursa; uyarım bir f frekansında ($\text{Hz} = 1/\text{s}$) uygulanan küçük bir E_0 voltaj genliği ile yapılır. Zamanın bir fonksiyonu olarak E_t uyarım sinyali eşitlik 3.16 ile ifade edilebilir.

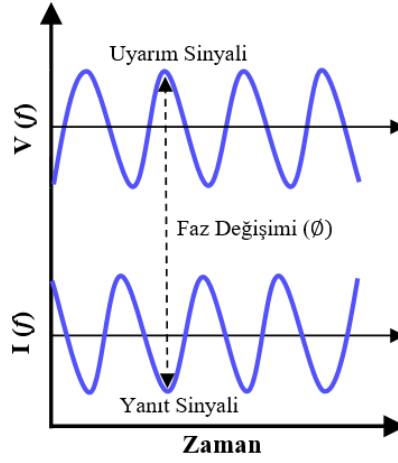
$$\omega = 2\pi f \quad (3.15)$$

$$E_t = E_0 \sin(\omega t) \quad (3.16)$$

Formüldeki $2\pi f$ ifadesi radyal frekans (ω) olarak tanımlanır. Uyarım sinyali sonrası elde edilecek olan yanıt, I_0 genliğinde ve aynı frekansda kaydırılmış bir faza ($\emptyset$) sahip I_t akım sinyali olacaktır. Bu sinyal eşitlik 3.17 ile ifade edilebilir.

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \emptyset) \quad (3.17)$$

Elde edilen iki sinyal görüntüsü Şekil 70’de gösterilmiştir.



Şekil 70. Potansiyostatik-EIS ölçümünde uyarım ve yanıt sinyalleri.

E_t ve I_t sinyalleri arasındaki oran bize eşitlik 3.18 ile ifade edildiği gibi empedansı verecektir.

$$Z_t = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad (3.18)$$

Euler formülü dikkate alınarak ($\exp(ix) = \cos(x) + i\sin(x)$) empedans eşitlik 3.19 şeklinde yazılabilir:

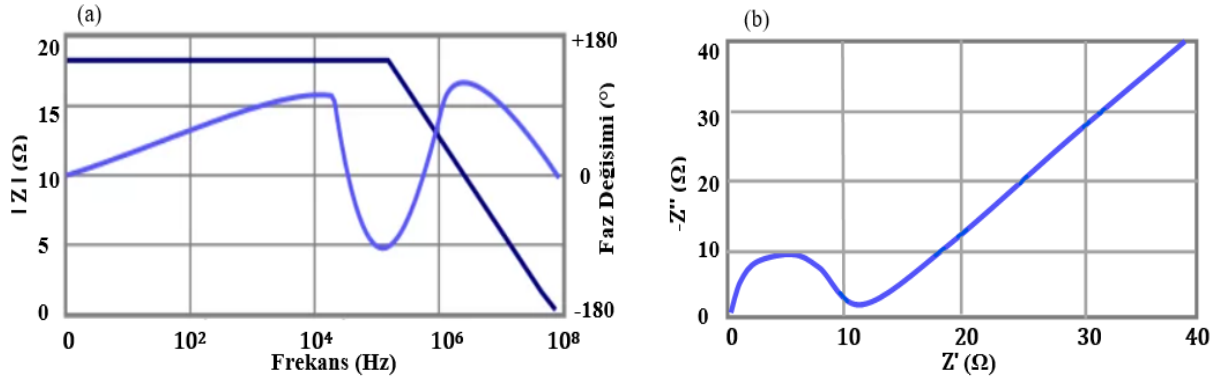
$$Z_t = Z_0(\cos\phi + i\sin\phi) \quad (3.19)$$

İki değişkenli bir sistem olduğu için empedans, reel (Z_R) ve sanal (Z_S) olmak üzere iki bileşenin toplamı, yani mutlak değerli bir büyüklük (Z), hemde bir faz kayması (ϕ) cinsinden ifade edilebilmektedir. Bunlar;

$$Z_t = |Z_R + Z_S| \text{ ve } \phi = \arctan\left(\frac{Z_R}{Z_S}\right) \quad (3.20)$$

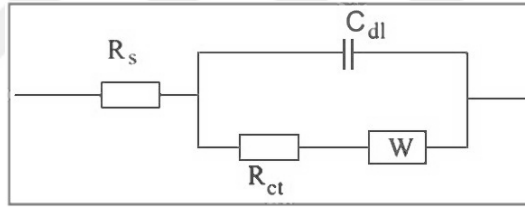
şeklinde gösterilebilir (Mei *et al.* 2018; Brett 2022; Zabara 2021).

Grafiksel olarak empedans iki farklı yolla ifade edilebilir. Bunlardan ilki x ekseninde frekansa karşılık, y ekseninde faz kayması veya mutlak empedansın yer aldığı Bode grafiğidir (Şekil 71-a). İkinci yol ise x eksenine reel empedans (Z_R veya Z' olarak gösterilir) bileşenine karşılık, y ekseninde sanal empedans (Z_S veya Z'' olarak gösterilir) bileşeninin negatifinin yer aldığı Nyquist grafiği (Şekil 71-b) ile ifade edilebilmektedir. Çalışmamızda empedans Nyquist grafiği ile ifade edilecektir.



Şekil 71. Bode grafiği (a) ve Nyquist grafiği (b) örnekleri.

Süperkapasitör sistemlerinde EIS'ler farklı frekanslarda çeşitli yanıtlar içerir. Bu yanıtlar EDLC, yük transferi, kütle transferi ve ara yüzey süreçleri gibi durumlardan kaynaklanır. Empedans yanıtı genel olarak dirençsel, kapasitif ve difüzyonel veya bu üç durumun bileşimi olarak gerçekleşir. Spektrumun yorumlanması için bir elektrik devresi analogisi kullanılır. Devre analogileri, yük transferinden kaynaklanan direnç davranışın ve EDLC'den kaynaklanan kapasitif davranışın eşdeğerini modeller ve EIS'lerin yorumlanmasını kolaylaştırır. Şekil 72'de çalışmamız süresince EIS'lerin yorumlanmasında kullandığımız eşdeğer devre analogisi gösterilmektedir.



Şekil 72. Karma kinetik ve yük aktarım kontrollü eşdeğer devre modeli (Randles Devresi).

Burada R_s , R_{ct} , C_{dl} ve W sırasıyla elektrolit çözeltisi direnci, elektron transfer direnci, çift tabaka kapasitansı ve Warburg empedansını temsil etmektedir.

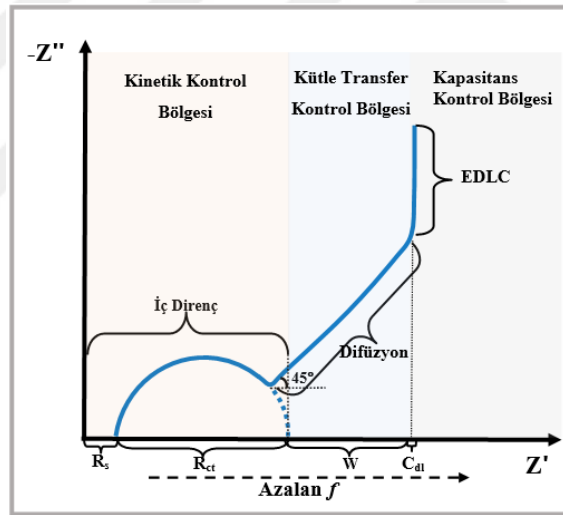
Bulk elektrolit çözelti direnci (R_s), genel olarak elektrokimyasal bir hücrenin empedansında önemli bir faktördür. İyon konsantrasyonu, iyon tipi, sıcaklık ve akımın taşındığı alanın geometrisine bağlı olan bu direnç türü, iyonik çözeltinin direnci ve akım toplayıcı ile elektrot arasındaki temas direncinin toplam katkısı ile ortaya çıkmaktadır.

Elektron transfer direnci (R_{ct}), kinetik olarak kontrol edilebilen bir redoks reaksiyonunda ortaya çıkar. Elektrolit çözeltisiyle temas halinde olan elektrot yüzeyindeki redoks aktif gruplar elektron alma veya verme eğilimindedirler. Gerçekleşen bu yük transferi prosesleri belirli bir hıza sahiptir. Hız, reaksiyonun türü, sıcaklık, ürünlerin konsantrasyonu ve uygulanan potansiyele bağlıdır. Düşük hızlardan kaynaklanan direnç yük transfer direnci olarak adlandırılır.

Çift tabakalı kapasitansta (C_{dl}) elektrota yüklenen yük neticesinde onu çevreleyen elektrolit çözeltisindeki iyonlar elektriksel bir katman oluşturlar. Elektrot yüzeyine çözeltiden gelen iyonların adsorpsiyonu ile bu çift tabaka oluşur. Bu tabaka sonucu elektrottaki yükler, iyonların yüklerinden amstrong mertebesinde ayrılır. Yalıtkan tabaka bir separatör görevi görür ve düşük kapasitanslı bir kapasitör oluşur. Kondansatörün kapasitansı elektrot potansiyeli, sıcaklık, iyonik konsantrasyonlar, iyon türleri, oksit tabakaları, elektrot pürüzlülüğü ve safsızlık adsorpsiyonu gibi birçok parametreye bağlıdır.

Çözelti ortamdaki kütle transferine (difüzyon) ait empedans Warburg empedansı (W) elemanı ile modellenmiştir. Empedans, potansiyel pertürbasyonun frekansına bağlıdır. Yüksek frekanslarda difüze olan reaktantların çok uzağa gitmesine gerek olmadığı için Warburg empedansı küçüktür. Ancak düşük frekanslarda reaktantların daha uzağa difüze olması gerekir ve bu durumda Warburg empedansını artırır.

Yukarıda bahsedilen tüm devre elemanlarının Nyquist grafiği üzerinde karşılık geldiği bölgeler Şekil 73’de gösterilmiştir.



Şekil 73. Devre elemanlarının Nyquist grafiği üzerinde gösterimi.

Süperkapasitörlerin elektrokimyasal performans değerlendirme parametreleri

Süperkapasitörlerin performansının değerlendirilmesinde spesifik kapasitans, enerji yoğunluğu, güç yoğunluğu, EIS parametreleri ve stabil çevrim sayısı kullanılmaktadır. CV ve GCD tekniği ile süperkapasitör materyalinin spesifik kapasitans (C_{CV} ve C_{GCD}) değerleri hesaplanabilmektedir. Bu hesaplamalarda kullanılan formüller eşitlik 3.21 ve 3.22’te ifade edilmiştir. Ayrıca süperkapasitörlerin enerji yoğunluğu (E) ve güç yoğunluğu (P) ise eşitlik 3.23 ve 3.24’de ki denklemler ile belirlenir (Sui *et al.* 2021; Taş *et al.* 2023).

$$C_{CV} = \frac{\int_{V_0}^{V_h} I(V) dV}{A \times v \times \Delta V} \quad (3.21)$$

$$C_{GCD} = \frac{I \times \Delta t}{A \times \Delta V} \quad (3.22)$$

$$E = \frac{C_{GCD} \times (\Delta V)^2}{2} \quad (3.23)$$

$$P = \frac{E \times 3600}{\Delta t} \quad (3.24)$$

Burada C_{CV} ve C_{GCD} , sırasıyla döngüsel voltametri ve galvanostatik deşarj eğrileri ile tespit edilen spesifik kapasitansı (mFcm^{-2}) ifade eder. I akımı (mA) ve $\int_{V_0}^{V_h} I(V) dV$ ifadesi ise voltamogram alanını (mAV) ifade etmektedir. v tarama hızını (V/s), ΔV potansiyel pencere aralığını (V), Δt deşarj süresini (s), A elektrot alanını (cm^2), E enerji yoğunluğunu (mWh/cm^2), P ise güç yoğunluğunu (mW/cm^2) ifade etmektedir.

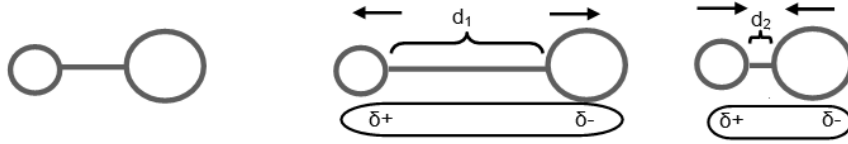
Çalışmamızda EIS ölçümleri ise 10 mV 'luk genliğe sahip sinüzoidal potansiyel sinyali kullanılarak $0,01 \text{ Hz}$ ila 100.000 Hz frekans aralığında gerçekleştirildi.

Esnek süperkapasitör elektrotların yapısal karakterizasyonu

FT-IR spektroskopisi

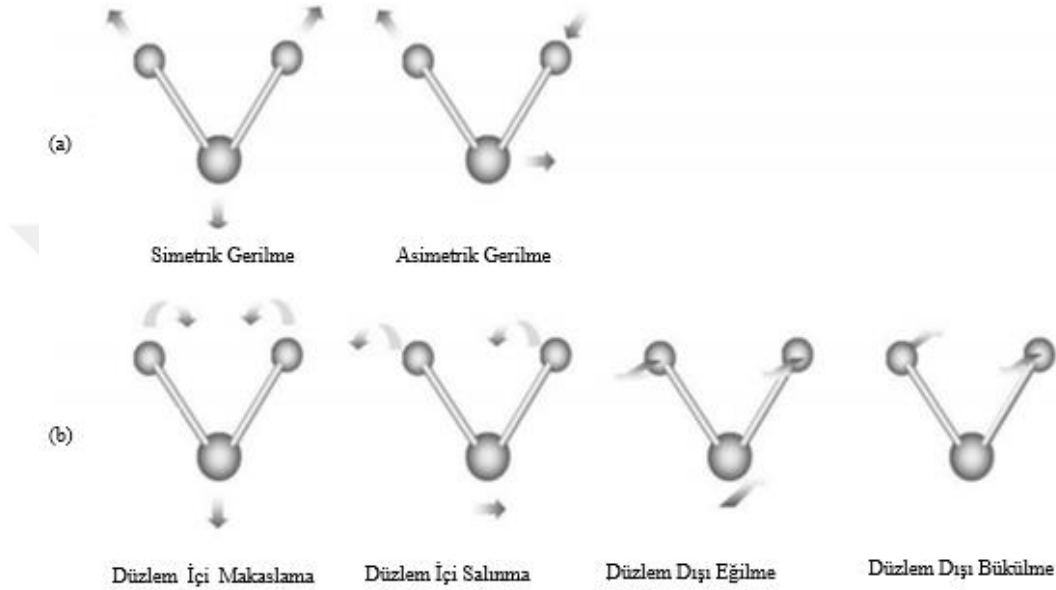
Kızılötesi (Infrared, IR) bölgesi elektromanyetik spektrumda $0,78 \mu\text{m}$ ile $1000 \mu\text{m}$ dalga boyuna sahip ışınların bölgesini temsil eder. Bölge yakın IR ($0,78 \mu\text{m}$ - $12,5 \mu\text{m}$), orta IR ($2,5 \mu\text{m}$ - $15 \mu\text{m}$) ve uzak IR ($15 \mu\text{m}$ - $1000 \mu\text{m}$) olacak şekilde gruplara ayrılır. Bu bölgelere ait ışınlar 100 - 400 nm dalga boyu aralığına sahip morötesi (ultraviyole, UV) ışınları kadar enerjili değildir ve bir molekül ile olan etkileşimleri UV ışınlarının sağladığı gibi elektronik geçişleri sağlamaz. Ancak IR ışınları molekülün temel elektronik halde bulunan vibrasyonel ve rotasyonel enerji seviyeleri arasındaki geçişleri sağlayabilecek kadar enerji sahibidir (Skoog *et al.* 1998).

IR spektroskopisinde bir molekül tarafından absorpsiyonun gerçekleşebilmesi için bir seçicilik kuralı vardır ki bu titreşim esnasında molekülün elektriksel dipol momentinde değişim olma şartıdır. Şekil 74'de IR absorpsiyonunca aktif heteronükleer iki atomlu bir molekülün örneği gösterilmektedir. Bu tarz bir molekülde moleküle ait bağların genişleyip daralması sonucu dipol moment değişir. Bu durumda molekülün titreşim hareketlerini sergileyeceği bir frekansta gönderilen IR ışını absorplanır. Homonükleer iki atomlu bir molekülde ise bağ ne kadar uzun olursa olsun molekülün dipol momenti sıfır olarak kalacaktır ve IR absorpsiyonunca aktif olmayacaktır.



Şekil 74. Heteronükleer iki atomlu bir molekülün dipol değişimi.

IR spektrum görüntüsünü oluşturan absorpsiyon bantlarının nedeni titreşimsel hareketlerdir. Titreşimsel hareketler gerilme ve eğilme hareketleri olarak sınıflandırılır ve oluşmaları için gerekli olan enerji IR ışınlarının absorpsiyonu ile sağlanır (Şekil 75).



Şekil 75. Moleküllerde gerilme (a) ve eğilme (b) titreşimleri.

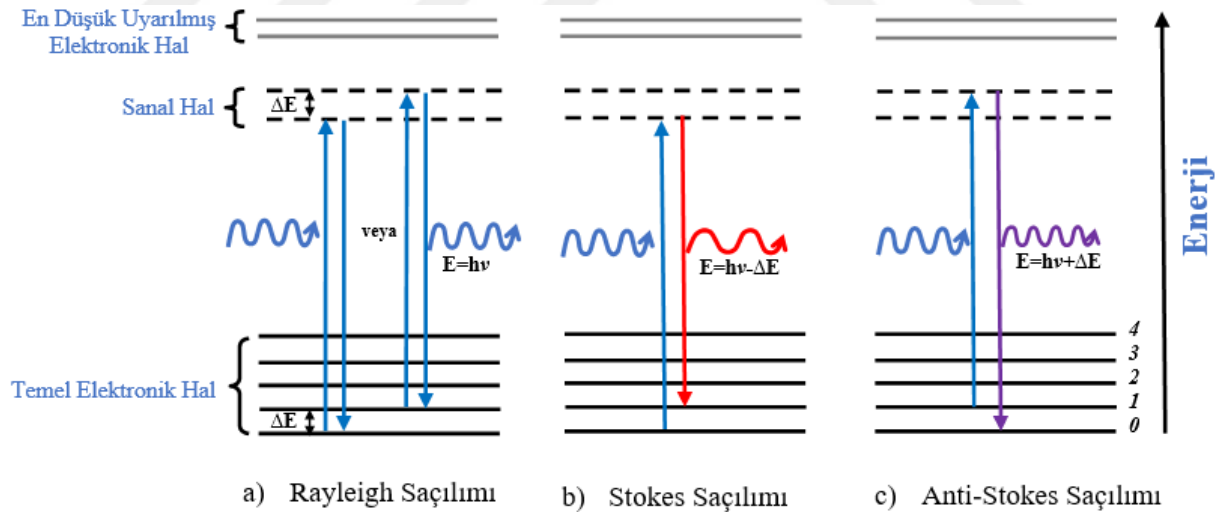
Elde edilen IR spektrumu incelenen yapı ile alakalı birçok bilgi barındırır. Moleküle bağlı fonksiyonel gruplar, organik yapıların aromatik ya da alifatik yapısı ve molekülün kimliğini teşkil eden parmak izi bölgesi bu bilgiler arasında sıralanabilir. Bu bilgiler diğer enstrümanlar ile elde edilen bilgileri destekleyici niteliktedir.

Tez çalışmamızdaki tüm FT-IR spektrum ölçümlerinde Thermo Scientific marka Nicolet IS10 model ATR modüllü FT-IR spektrometre kullanıldı.

Raman spektroskopisi

Chandrasekhara Venkata Raman isimli bilim insanı yapmış olduğu çalışmalar neticesinde; monokromatik bir ışık demetinin bir molekül üzerine gönderilmesi sonucu molekülden saçılan ışığın büyük bir kısmının gönderilen monokromatik ışıkla aynı dalga boyuna sahip olduğunu, ancak saçılan ışınların küçük bir kısmının ise farklı dalga boylarına kaydığını keşfetmiş ve bu kaymanın molekülden moleküle farklılık gösterdiğini belirlemiştir. Bu durumu molekülün kimyasal yapısıyla ilişkilendirerek Raman Spektroskopisinin temelini atmış ve bu çalışma sonucunda 1931 Nobel Fizik Ödülüne layık görülmüştür.

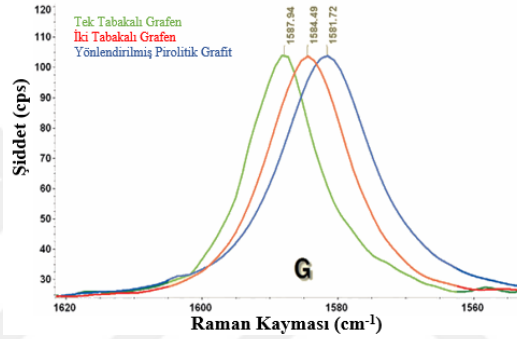
Raman spektroskopisinde görünür ya da yakın IR bölgesine ait güçlendirilmiş bir lazer ışını molekül üzerine gönderilerek etkileşim sağlanır. Eğer gönderilen ışın, molekül tarafından absorbe edilmez ise ışın saçılmaları meydana gelir. Temel elektronik haldeki elektronlar temel elektronik hal ile en düşük uyarılmış elektronik hal arasında bir sanal hal seviyesine uyarılır ve durulma esnasında molekülden saçılan ışın belirli bir açı ile ölçülür. Gönderilen ışın saçılan ışın ile aynı dalga boyuna sahip ise bu saçılma türüne *Rayleigh Saçılması* denir. Bu saçılma türü elastik saçılma olarak da bilinir. Saçılan ışın gönderilen ışıdan daha büyük bir dalga boyuna (yani daha az enerjiye) sahip ise, bu durumda gönderilen ışıdan moleküle enerji transfer edilmiştir ve moleküldeki uyarılan elektron daha yüksek bir titreşimsel enerji seviyesine geçmiştir. Bu saçılma türüne *Stokes Saçılması* denir. Eğer gönderilen ışın moleküldeki uyarılmış halde bulunan elektron ile etkileşime geçer ise, elektron uyarılma sonrası daha az enerjili olan titreşimsel enerji seviyesine transfer olur ve bu durumda molekül, saçılan ışına kendi enerjisinden transfer ederek, gönderilen ışıdan daha küçük dalga boyuna (yani daha yüksek enerjiye) sahip ışın saçar. Bu saçılma türüne ise *Anti-Stokes Saçılması* denir. Şekil 76'da bu saçılmaları temsil eden enerji diagramı paylaşılmıştır. Stokes ve Anti-Stokes saçılmaları moleküllerin titreşimsel enerji seviyelerinin karakteristiği nedeniyle molekülden moleküle farklılıklar göstermektedir. Gönderilen ışık ile saçılan ışık arasındaki enerji farkları bu nedenle oluşur ve bu kaymalara *Raman Kayması* adı verilir (Ahlawat 2014; Smith and Clark 2004).



Şekil 76. Rayleigh (a), Stokes (b) ve Anti-Stokes (c) Saçılmaları

Çoğunlukla Anti-Stokes pikleri karşılıkları olan Stokes piklerinden daha düşük bir şiddete sahiptir. Bu sebepten dolayı Raman spektroskopisinde çoğunlukla Stokes kısmı kullanılır. Ancak florensans özelliğe sahip moleküllerden kaynaklı etkileşimlerin Stokes saçılmalarında önemli derecede girişim gösterdiği unutulmamalıdır. Bundan dolayı floresans özellik gösteren materyaller çalışılırken daha düşük dalgaboylarında ortaya çıkan Anti-Stokes piklerinden yararlanılmalıdır (Smith and Clark 2004).

Grafen ve grafenden türetilen polimer yapıların karakterizasyonunda Raman spektroskopisi önemli bir yer tutmaktadır. Çünkü grafen yapısal olarak sp^2 bağlara sahip karbon atomlarının oluşturduğu petek örgülerinden meydana gelir. Aynı şekilde grafenin çıkış malzemesi olan grafitte petek örgülerin üstüste istiflenmiş bir modelidir. Her iki yapıda da sp^2 hibritleşmesi yapan karbon atomu ortaktır ve bu durum Raman spektrumunda G-bandı ($\sim 1582 \text{ cm}^{-1}$) ile temsil edilmektedir. Bandın konumu uyarıcı lazer kaynağının frekansından hemen hemen bağımsızdır. G bandı sp^2 hibritleşmesi veya başka bir deyişle düzenli örgü hakkında bilgi vermekle birlikte tabakanın kalınlığı hakkında da bilgi verir. Tabaka kalınlığı arttıkça band daha düşük enerjiye kayar. Şekil 77’de 632 nm ’de uyarım yapılan farklı tabaka kalınlıklarına sahip grafenlere ait G bandı kıyaslaması gösterilmektedir. Ancak bandın konumu küçük gerilmelere karşı oldukça hassastır.



Şekil 77. Grafenin tabaka kalınlığına bağlı olarak G bandında gerçekleşen kayma (Thermo Scientific).

Raman spektrumunda diğer bir bant modeli ise D bandıdır ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$). D bandı sp^2 karbon atomlarından oluşan grafenin yapısında oluşan kusurlara karşılık gelir. Yani düzensizliği temsil eder. Bant, bir fonon kafes titreşiminin bir sonucu olarak oluşur ve genellikle grafit ve grafende çok zayıftır. Bandın şiddeti yapıdaki kusurlar ile doğru orantı gösterir. Bu durum fonksiyonallazasyon sonucu oluşan kusurların araştırılmasına olanak sağlar. Ayrıca G bandının aksine, konumu ve şekli uyarıcı lazer kaynağının frekansından oldukça etkilenir. Bu yüzden yapılacak araştırmalarda tüm uyarım şartları eşit olmalıdır.

Grafen türevi yapıların Raman spektrumlarında karşılaşılan diğer bir bant ise 2D bandıdır ($\sim 2685 \text{ cm}^{-1}$). Bu bant türü karbon nanotüp türü yapıların araştırılmasında G' bandı olarak da tanımlanmaktadır. Bu bant türü iki fonon kafesli bir titreşim sürecinin sonucu olmakla birlikte, D bandının aksine, kusurlara atfedilemez. Çünkü 2D bandı, D bandının var olmadığı bir grafen materyalinde dahi güçlü bir sinyal ile ortaya çıkar. Bu nedenle kusurlar ile doğru orantılı bir sinyal olduğu söylenemez. 2D bandı, G bandında olduğu gibi tabaka kalınlıklarının belirlenmesinde kullanılabilir. 2D bandı tabaka kalınlığı arttıkça daha yüksek dalga sayılarına

kayar. Bandın konumu ve şekli uyarıcı lazer kaynağının frekansından oldukça etkilenir. Bu yüzden yapılacak araştırmalarda tüm uyarım şartları eşit olmalıdır.

ESE yüzeyine kaplanmış olan RGO'nun artan dopant konsantrasyonuna karşılık oluşan kusur yoğunluğu, D ve G bantlarının pik şiddet oranları (I_D/I_G) ile belirlendi. Ayrıca pik pozisyonlarından tabaka kalınlıkları hakkında bilgi sağlandı.

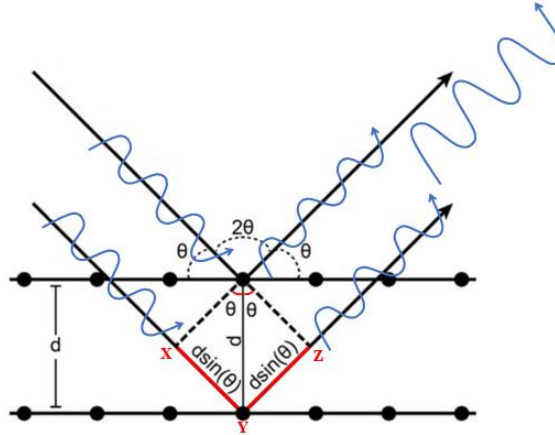
Tüm ölçümler WITech marka Alpha 300R model Raman spektrometresi ile gerçekleştirildi.

X-ışınları difraktometrisi (XRD)

1895 yılında W.C. Röntgen isimli bilim insanı Crookes tüpü ile yaptığı katot ışın denemelerinde baryum platinosiyani (Ba[Pt(CN)₄]) kaplı levhanın katot tüpü içerisinde ışıma yaptığını görmüş, ancak bu ışıma kaynağına anlamlı bir sebep bulamamıştır. Matematiksel terimlerde bilinmeyen için kullanılan X ifadesini bu ışına vererek günümüzde kullandığımız X ışını (Röntgen ışını olarak da bilinir) ifadesini oluşturmuştur. Böylelikle Röntgen, 0,001-10 nm dalga boyu aralığında ve elektromanyetik spektrumda UV ışınlarından daha büyük enerjiye sahip bu ışın türünü sağlık, savunma sanayi, endüstriyel ve bilimsel araştırma alanlarında sıklıkla kullandığımız X ışını olarak insanlık tarihine kazandırmıştır.

X ışının keşfi sonrası, onun doğasını dahi iyi anlamak birçok araştırmacının arzu ettiği bir durum haline gelmiştir. X ışının dalga mı, yoksa tanecik özelliği mi gösterdiği tartışma konusu olduğu bir dönemde araştırmacılara, basit kristalin yapıların birbirini tekrar eden birimlerden oluştuğuna ve bu birimlerinde aynı tipte atom türlerinden oluştuğuna dair güçlü bir inanç hâkimdi. Hatta elementlerin yoğunlukları, atom numaraları ve Avogadro sayısından faydalanılarak basit hesaplamalar ile X ışının dalga özelliğinin kanıtlanması için kristalin gerekli boyutlara sahip tekrar eden birimlerden oluşması gerektiğini gösterebildiler. Ancak bu durumun X ışını ile kanıtlanması 1914 yılında W. Freidrich, P. Knipping ve M. von Laue'nın bakır sülfat kristali üzerinde gerçekleştirilen kırınım deneyi ile gerçekleşmiş oldu (Freidrich *et al.* 1912). Deney sonucunda bir kırınım modeli elde ettiler ve X ışınının hem dalga hem de tanecik özelliği gösteren elektromanyetik bir radyasyon olması gerektiğine karar verdiler. X ışını ile kristal yapıların analizlerini mümkün kılan öneri ise Bragg ailesinden geldi. W.H. Bragg ve oğlu W.L. Bragg X-ışının kristal bir yüzeye girmesi ile kristal yüzeyinden yansıması arasındaki bağlantıyı açıklamıştır ve çalışmaları sonucunda W.L. Bragg 1915 Nobel Fizik ödülünü kazanmıştır. Günümüzde Bragg yasası olarak bilinen bu kanuna göre; X-ışın demeti bir kristal yapının yüzeyine belli bir geliş açısı (θ) ile gönderildiğinde, aynı saçılma açısı (θ) ile geri yansır ve katedilen mesafe farkı (d), dalga boyunun bir tam sayısı olan n 'ye eşit olduğunda,

yapıcı bir girişim meydana gelir (Şekil 78). Bu şekilde yapıcı girişim oluşumu sonucu kırınım desenleri elde edilir.



Şekil 78. X-ışınının kristal düzlemde kırınımı ve Bragg Yasası.

X-ışınlarının katettikleri mesafeler arasındaki fark ise;

$$XYZ = XY + YZ \quad (3.25)$$

şeklinde olacaktır. Dik üçgenler üzerinden;

$$\sin\theta = \frac{XY}{d} = \frac{YZ}{d} \quad (3.26)$$

$$XY = YZ = d\sin\theta \quad (3.27)$$

ifadesine ulaşılabilir. Bu ifade eşitlik 3.25'e uygulandığında ise;

$$XY + YZ = 2d\sin\theta \quad (3.28)$$

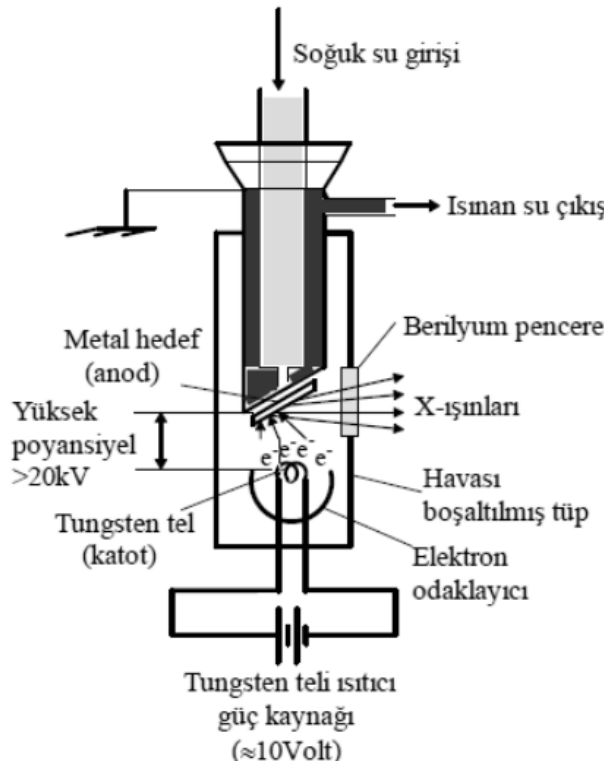
olarak katedilen mesafe farkı bulunur. Kırınımın seçicilik şartı mesafe farkının λ ya da λ' 'nin katları şeklinde olmalıdır. Bu nedenle;

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.29)$$

ifadesi elde edilir. Bu ifadeyle eğer kristal düzleme gelen ışının açısı ve dalga boyu bilinir ise kristal yapıdaki atomik düzlemler arası mesafe hesaplanabilir (Şişman 2006).

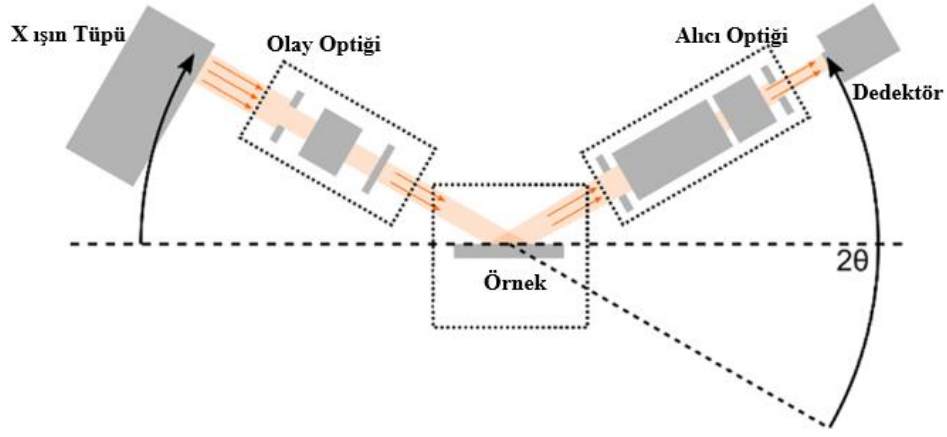
Günümüzde çalışma prensibi olarak Bragg yasasını temel alan X ışınları difraktometresi (XRD) sistemi kristal yapıları oluşturan atomların geometrik düzeni ve tabakalar arası mesafeleri belirlemek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Sistemde X ışın tüpünden üretilen ışın sabit dalga boyuna filtrelenerek kullanılmaktadır. Sabit bir dalgaboyunda X ışını üretmek için, Şekil 79'da belirtilen şekilde düzenlenmiş bir sisteme ihtiyaç vardır. Bu sistemde başlangıç olarak hızlandırılmış elektron demeti gereklidir. Bunun için genel olarak düşük eşik enerjili tungsten filamentler kullanılır. Filamente yaklaşık 10 V kadar bir potansiyel uygulanarak tel kızgın hale getirilir. Elektron saçmak için uygun hale gelen kızgın filament vakum ortamında

katot olarak görev alırken, karşısında karakteristik X ışınıni sağlayacak olan elementinde bulunduğu soğutma destekli bakır blok ise anot görevi görür. Katotdan saçılan elektronların bir odaklayıcı ile rotası hedefe doğru yönlendirilir ve elektronların hızlanması için anot ve katot arasında 20.000 V'un üzerinde bir potansiyel uygulanır. Hızlandırılmış elektronlar hedef metaline ait atomun iç orbitalindeki bir eletronu koparır ve bir üst enerjideki elektron kopan eletronun yerini alırken fazla olan enerjisini karakteristik X ışınıni olarak açığa çıkarır. Oluşan X ışınıni berilyum pencereden geçirilerek paralel hale getirilir ve örnek üzerine odaklandırılır (Skoog *et al.* 1998).



Şekil 79. X ışın tüpü (Skoog *et al.* 1998).

Oluşturulan X ışınıni yatay veya dikey ekseninde hareket ettirilen bir numune tutucu üzerindeki numuneye belirlenen açı aralığında (2θ) ve belirlenen tarama hızlarında gönderilir. Kristal örnek X ışınıni kırınımına uğratarak saçılan ışınıni detektöre gönderir. Dedektör olarak genellikle sintilasyon sayaçları, katı hal dedektörleri floresan ekranlar kullanılır. Bu işlem bir gonyometre aracılığıyla gerçekleştirilir. Gonyometrenin bir ucunda X ışınıni tüpü yer alırken, diğer ucunda ise dedektör yer alır. Şekil 80’de bir X ışınıni difraktometresine ait basit bir diyagram paylaşılmıştır.



Şekil 80. XRD sisteminin basitleştirilmiş diyagramı (Harrington and Santiso 2021).

Çalışmamızda organosilan ve oraganoazid bileşikleri ile fonksiyonelize edilen elektrotlara ait X ışını kırınım desenleri Cu K α radyasyonuna sahip (λ :1,5405 Å) Rigaku marka Miniflex model difraktometri ile 5-80° (2 θ) aralığında elde edildi.

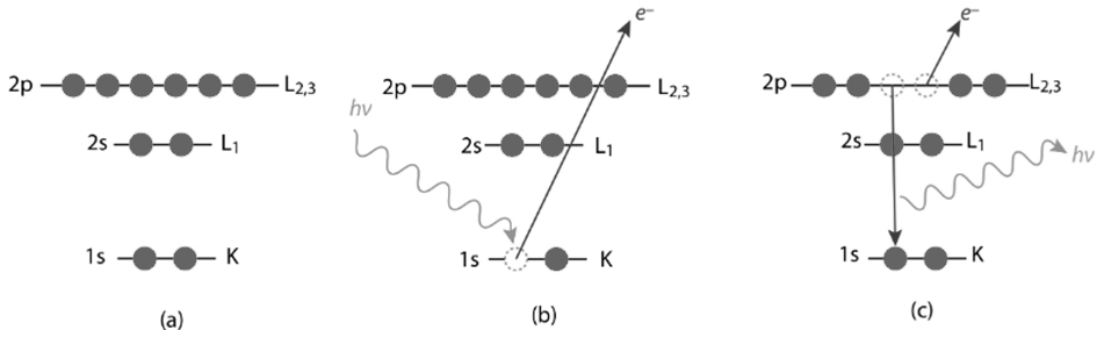
X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS)

X-ışınları fotoelektron spektroskopisi üzerine ilk denemeleri gerçekleştiren İsveçli fizikçi K. Siegbahn, ilk kez XPS sisteminde NaCl bileşiğine ait spektrumu elde etti ve XPS sisteminin geliştirilmesine olan katkılarından dolayı 1981 yılında Nobel Fizik ödülünü Lazer Spektroskopisi alanında çalışmalar yapan N. Bloembergen ve A. L. Schawlow ile paylaşmıştır.

XPS yöntemi; araştırılan elementin örnek içerisindeki moleküler yapısı ve yükseltgenme basamağı hakkında detaylıca bilgi almayı mümkün kılmaktadır. Bu sistemde $h\nu$ enerjili monokromatik X-ışını demetindeki yeterli enerjiye sahip fotonlar örnekteki elementin kararlı bir konfigürasyona sahip iç orbitalinden (Şekil 81-a) bir elektronu koparır ve bu olay sonrasında kararsız bir elektron konfigürasyonuna sahip uyarılmış iyon meydana gelir (Şekil 81-b).



Bu durum sonrası iki ihtimal söz konusudur. Daha yüksek enerjili bir orbitalden gelen bir elektron, koparılan ilk elektron sonucu oluşan boş orbitale hareket eder ve sahip olduğu enerjinin fazlasını ya X-ışını fotonu olarak açığa çıkarır ya da ikincil bir elektron salınımına sebep olur (Şekil 81-c).



Şekil 81. Kararlı elektron dizilimine sahip enerji diyagramı (a), foton tarafından koparılan elektron ve kararsız elektron konfigürasyonu (b), X-ışını fotonu veya ikincil elektron oluşumu (c).

Koparılan elektronun kinetik enerjisi, örneğe yöneltilen X-ışınlarının sahip olduğu enerjiye ve elektronun bağlanma enerjisine bağlıdır. Elektron, X-ışını fotonlarından aldığı enerjiyle bağlanma enerjisini yener ve artan enerjiyi kinetik enerjisine dönüştür.

Bağlanma enerjisi ise elektronun bulunduğu atom türünün ve elektronun orbital seviyesinin karakteristik bir özelliğidir. Saçılan elektronların bağlanma enerjisi;

$$E_b = hv - E_k - \Phi \quad (3.31)$$

denklemleri ifade edilebilir. Burada E_b elektronun bağlanma enerjisi, E_k elektronun kinetik enerjisi ve hv ise gönderilen fotonların enerjisini temsil eder. Φ değeri ise iş fonksiyonu olarak tanımlanır ve ortama bağlı bir düzeltme faktörüdür (Sezen 2008).

XPS sisteminde bir atoma ait değerlik elektronları arasında özdeş baş kuantum sayılı orbitaller için bağlanma enerjisi farkı minimum 50 eV kadardır. Bu enerji baş kuantum sayısının artmasıyla doğru orantılı olarak artış gösterir. Aynı atom türünde ve aynı enerji seviyesine sahip orbitaldeki elektronların farklı bağlanma enerjisi göstermelerinin sebebi ise bulundukları farklı çevrelerden kaynaklanmaktadır. Bu durum atoma bağlı grupların sayısına, atomun yükseltgenme basamağına ve elektronegativite değerlerine bağlı olarak değişiklik gösterir ve bu olaya kimyasal kayma adı verilir (Topçu 2017).

Çalışmamızda organosilan ve oraganoazid bileşikler ile katkılanan elektrotlara ait XPS spektrumları Specs marka Flex model XPS sistemi ile elde edildi.

Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (NMR)

Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisinin keşfedilmesinin tarihsel sürecinde, 1936 yılında ilk olarak Hollandalı fizikçi C.J. Gorter atom çekirdeğinin manyetik yöneliminin dışardan uygulanan bir manyetik alan ile değiştirilebileceğini ifade etse de teçhizat yetersizliği sebebiyle bu hipotezini kanıtlama imkânı bulamadı (Waals 1996). Benzer şekilde I.I. Rabi LiCl bileşiğinin manyetik alanı üzerine gerçekleştirdiği çalışmalar neticesinde Gorter'in savunduğu

hipoteze uyumlu veriler elde etti (Rabi *et al.* 1938). Stern-Gerlach deneyini gerçekleştirerek açısal momentumun uzamsal yöneliminin nicelleştirilebildiğini kanıtladı ve bu çalışmasından dolayı 1944 Nobel Fizik ödülüne layık görüldü. 1945 yılında ise F. Bloch ve E.M. Purcell tarafından yürütücülüğünü yaptığı iki ayrı grup birbirinden bağımsız olarak yeni bulgular ortaya koydu. NMR’da aktif elementlerin kendilerine özgü bir rezonans frekanslarının olmasından kaynaklı olarak standart bir spektroskopik analiz yöntemine geçildi ve ayrıca katılar ve sıvılar için yeni teknikler geliştirildi. Çalışmaları sonucunda Bloch ve Purcell 1952 yılı Nobel Fizik ödülünü paylaştılar (Dolgu 2009).

NMR spektroskopisi, güçlü manyetik bir alan içine yerleştirilen bir moleküldeki atom çekirdeklerinin radyo frekansı bölgesindeki ışımaları absorplaması ile yapının aydınlatılması tekniğidir. Sistemin temelinde atom çekirdeğinin manyetik özellikleri esastır. Proton içeren atom çekirdeği bir küre olarak düşünüldüğünde, çekirdeğin kendi ekseninde dönmesiyle birlikte pozitif yükte çekirdeğin eksenini etrafından dairesel olarak hareket eder. Pozitif yükün hareketi neticesinde manyetik momenti (μ) olan bir manyetik alan oluşur. Ayrıca klasik fizikten de bilindiği üzere; kendi ekseninde dönen bir cisim açısal momentuma sahip olur. Çekirdeğin de kendi eksenini etrafında dönmesiyle (P) açısal momentum kazanır. Açısal momentum ve manyetik momentum arasında ki ilişki eşitlik 3.32’de belirtilmiştir.

$$\mu = \gamma \cdot P \quad (3.32)$$

μ : Manyetik moment γ : Jiromanyetik Sabiti P : Açısal moment

Burada her element farklı bir jiromanyetik sabite sahiptir. Ayrıca açısal momentumun alabileceği değerler kuvantalıdır ve eşitlik 3.33’den anlaşılacağı üzere alacağı değer manyetik kuantum sayısı ile ilişkilidir.

$$P = \frac{h \cdot m}{2\pi} \quad (3.33)$$

Burada h Plank sabitini, m ise manyetik kuantum sayısını temsil etmektedir.

Bir çekirdeğin NMR’ca aktif olması için spin kuantum sayısı (I) sıfırdan büyük olmalıdır. Spin kuantum sayısı atom çekirdeğindeki proton ve nötron sayılarına bağlıdır. Element izotoplarına bakıldığında proton ve nötron sayıları çift olan izotopların (^{12}C , ^{16}O gibi) spin kuantum sayıları sıfırdır. Dolayısıyla bu izotoplar NMR ile incelenemez. Proton sayıları tek, nötron sayıları çift olan izotoplar (^1H , ^{11}B , ^{19}F , ^{31}P gibi) ve proton sayıları çift, nötron sayıları tek (^{13}C , ^{17}O , ^{33}S) olan izotopların spin kuantum sayıları $\frac{1}{2}$ ve tek katlarına eşittir ve NMR ile incelenebilir. Son olarak proton ve nötron sayıları tek olan (^2D , ^{10}B , ^{14}N , ^{18}O gibi) izotopların spin kuantum sayıları tam sayılardan meydana gelir ve dolayısıyla NMR spektroskopisinde aktiftirler. Manyetik kuantum sayısı ile spin kuantum sayısı arasında;

$$m = (2l + 1) \quad (3.34)$$

ilişkisi vardır. Eşitlik 3.34’de ifade edilen değer manyetik kuantum sayısını değil, manyetik kuantum tür sayısını temsil etmektedir. Yani manyetik alan içerisine getirilen bir çekirdeğin kaç farklı enerji seviyesinde yarılmaya göstereceğini ifade etmektedir.

Eşitlik 3.32 ve eşitlik 3.33’de ki terimleri cebirsel olarak birleştirdiğimizde ise manyetik moment değerinin de yine manyetik kuantum sayısına bağlı olduğunu ve kuvantalı bir değer alabileceği görülmektedir.

$$\mu = \gamma \cdot \frac{h.m}{2\pi} \quad (3.35)$$

Manyetik bir dipol, H_0 şiddetine sahip manyetik bir alana getirildiğinde ise manyetik dipol belirli bir potansiyel enerji kazanır. Bu enerji;

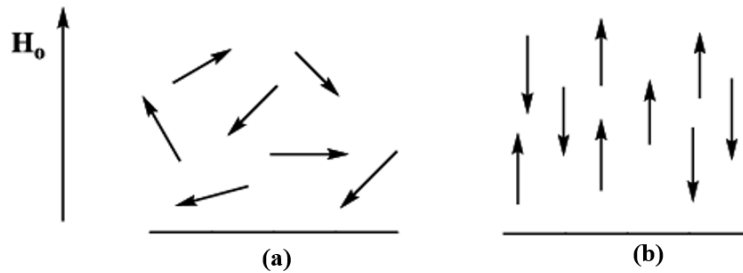
$$E = \mu \cdot H_0 \quad (3.36)$$

şeklinde ifade edilebilir. Eşitlik 3.35’deki manyetik moment denklemini bu formül ile birleştirdiğimizde ise;

$$E = \gamma \cdot \frac{h.m}{2\pi} H_0 \quad (3.37)$$

eşitliğini elde ederiz. Bu eşitlik de bize açısal momentum ve manyetik moment gibi manyetik alana girecek olan dipolünde alabileceği enerji sayısının kuvantalı olduğunu ifade etmektedir. Tüm bu bilgiler manyetik bir alana giren dipolün sahip olabileceği enerji seviyesi sayısı manyetik kuantum sayısına ve dolayısı ile spin kuantum sayısına bağlı olduğunu göstermektedir.

Proton (^1H) veya spin kuantum sayısı sıfırın üzerinde olan bir çekirdek dış bir manyetik alan uygulanmadığı takdirde manyetik momentleri rasgele bir düzen sergilerler (Şekil 82-a). Dış bir manyetik alan içerisine getirildiklerinde ise farklı enerji seviyelerinde yarılmalar meydana gelir (Şekil 82-b).

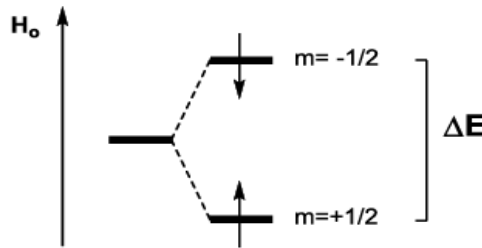


Şekil 82. Spinlerin manyetik alan dışında (a) ve manyetik alan içinde (b) davranışı.

Homojen bir manyetik alan içinde $I > 0$ olan bir çekirdeğin manyetik kuantum sayısı kadar yarılmaları gerçekleşir. Protonu örnek verecek olursak, $I = \frac{1}{2}$ olduğundan m sayıları eşitlik 3.34'ten;

$$m = 2 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 2 \quad (3.38)$$

şeklinde olur. Yani m uygulanan manyetik alana paralel ve anti paralel olmak üzere iki yarıma gerçekleşir. Burada önemli olan durum rezonans olayıdır ki bunu uygulanan manyetik alana paralel olarak yönelmiş manyetik momentin anti paralel olarak yönlenmesi yani spin çevrilmesini sağlamaktır (Şekil 83). Bu olaya *Rezonans* olayı denir.



Şekil 83. ^1H çekirdeğinin manyetik alanda rezonans olayı.

Spin çevrilmesinin sağlanması iki seviye arasındaki enerji farkı kadar enerjinin elektromanyetik radyasyon aracılığıyla verilmesi sonucu sağlanır. Bu enerji farkı eşitlik 3.37 ile hesaplanabilir. Elektromanyetik radyasyonun absorpsiyonu kaydedilerek NMR spektrumu elde edilir. Spin çevrilmesi gerçekleşen, yani alt enerji seviyesinden üst enerji seviyesine geçen momentin yeniden ölçüm yapılabilir hale gelmesi için elektromanyetik radyasyondan aldığı enerjiyi vererek tekrar eski konumuna geri dönmelidir. Bu olaya *Röleksasyon* denir (Balcı 2011).

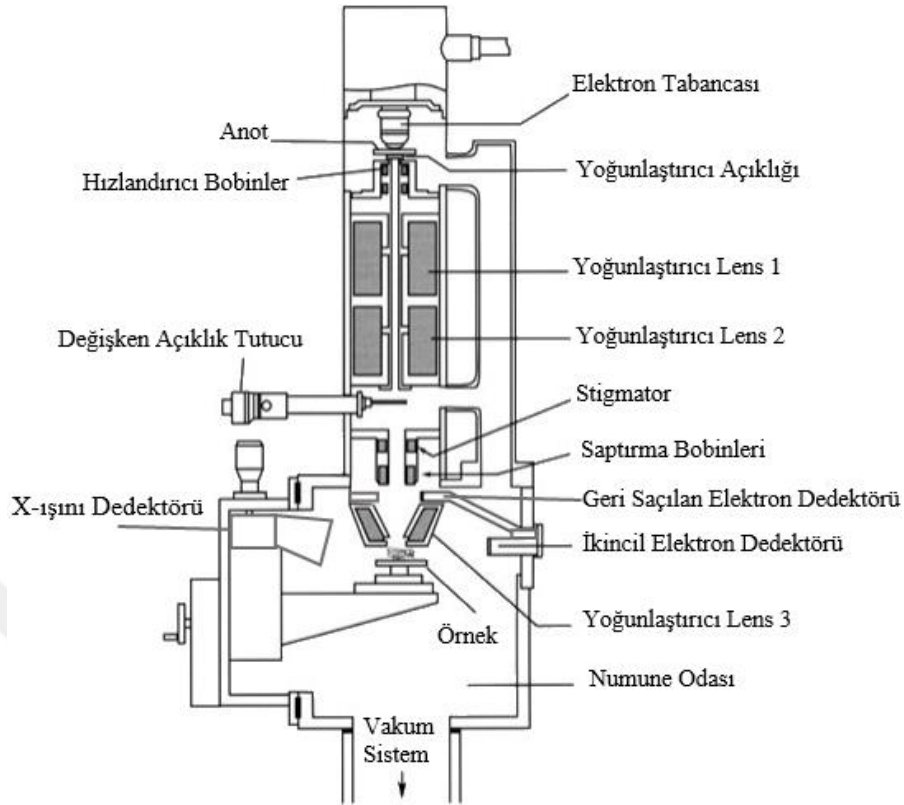
Çalışmamızda sentezlenen organoazidlerin yapı teşhisleri NMR spektroskopisinde ^1H ve ^{13}C çekirdeklerinin incelenmesi Magritek marka Spinsolve model NMR sistemi ile gerçekleştirildi.

Esnek süperkapasitör elektrotların yüzey analizleri

Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

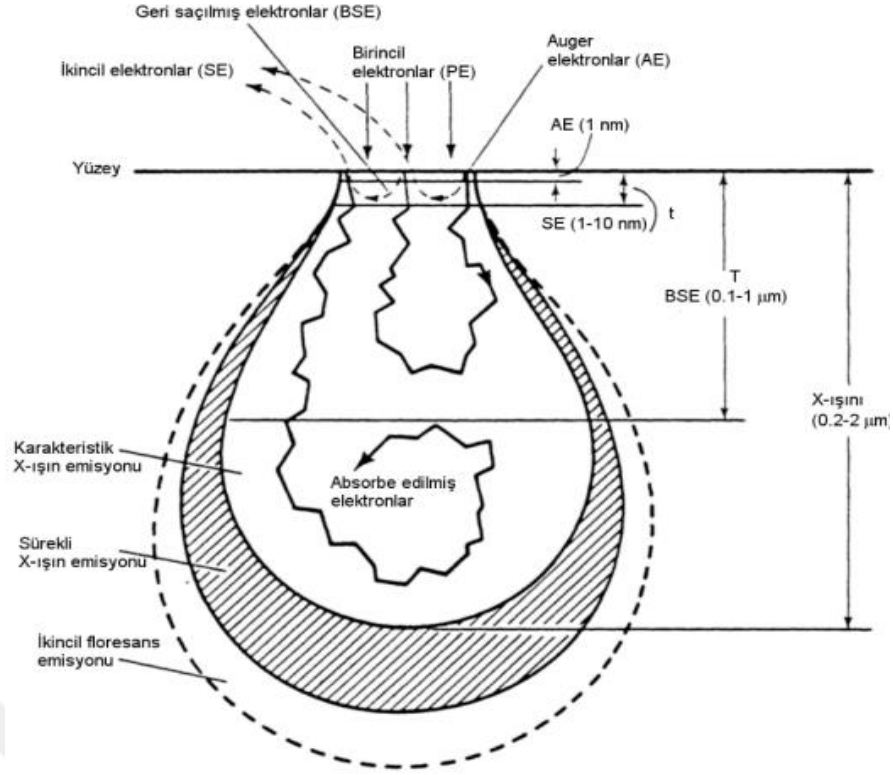
Taramalı elektron mikroskobu (SEM, Scanning Electron Microscope) sistemi ilk olarak 1926 yılında H. Busch tarafından elektromanyetik lensin patent başvurusu ile modern dünyada konuşulur hale geldi. 1931 yılında Berlin Üniversitesi'nde fizikçi E. Ruska ve elektrik mühendisi M. Knoll ise ilk bilinen elektron mikroskobunu tasarlamayı başardı. Ruska elektron optiğine yaptığı katkılardan dolayı 1986 Nobel Fizik ödülünü G. Binnig ve H. Rohrer ile

paylaşmıştır. Şekil 84’de günümüzde kullanılan modern SEM sistemine ait basitleştirilmiş bir diyagram paylaşılmıştır.



Şekil 84. SEM sistemine ait basitleştirilmiş bir diyagram (Alkan 2015)

SEM sistemi diğer ışık mikroskoplarından çok daha farklı bir çalışma prensibine sahiptir. Sistem odaklandığı küçük alanın hızlandırılmış elektronlar ile taranması sonucunda görüntüleme gerçekleşir. Elektron tabancası ile üretilen elektron demeti (birincil elektronlar, PE) pozitif bir potansiyele sahip anota doğru hareket ettirilir ve hızlandırma bobinleri aracılığıyla örnek istikametinde hızlandırılır. Yoğunlaştırıcı lensler ve stigmatör kullanılarak monokromatik bir elektron demeti oluşturulur ve demet örnek üzerinde saptırma bobinlerinin yardımı ile hareket ettirilir. PE-örnek etkileşimi sonucunda oluşan çeşitli olaylar ve bu olayların örnek içerisindeki oluşum derinlikleri Şekil 85’te belirtilmiştir.



Şekil 85. PE-örnek etkileşimi (Alkan 2015).

Bu etkileşimler elastik ve elastik olmayan etkileşimler olarak iki başlık altında toplanabilir. Elastik etkileşme (veya saçılma), gelen elektronun örnek yüzeyinde bulunan bir atomun çekirdeği tarafından veya yakın enerjiye sahip dış orbital elektronları tarafından sapıtılması ile gerçekleşir. Bu etkileşim türü sırasında ihmal edilebilir seviyede enerji kaybı yaşanır. Saçılan elektronun yön değiştirme açısı 90° 'den büyük ise bu elektron türüne Geri Saçılan Elektron (BSE) olarak adlandırılır ve Geri Saçılan Elektron Dedektörü ile bu etkileşim sinyale çevrilerek karakterize edilir. Elastik olmayan etkileşme (veya saçılma) ise, elektron demeti ile numune atomlarının etkileşmesi sonucu oluşur ve hızlandırılmış elektronlara ait enerjinin büyük bir kısmı atomlara ait elektronlara aktarılır. Birincil elektron eğer atomun dış orbitalindeki bir elektron ile çarpışır ve onu çok küçük bir enerji transferi ile koparır ise bu elektrona ikincil elektron (SE) denir. Birincil elektronlar atomun iç orbitallerindeki elektronlar ile çarpışarak bu elektronları da koparabilirler. Kopan elektronun orbitalinde oluşan elektron boşluğu bir üst orbitalde bulunan elektron tarafından doldurulur. İki orbital arasındaki enerji farkı sabit olduğu ve yüksek transfer olasılıklarının sınırlı olması nedeniyle bu enerjiye karşılık gelecek X ışını yayılımı gerçekleşir. Yayınlanan X ışını karakteristiktir ve X ışını dedektörü ile bu etkileşim sinyale çevrilerek karakterize edilir (Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi, EDX). Olay, X ışını yayılımı yerine ortaya çıkan enerji farkının dış orbitaldeki bir elektrona aktarılması ve bu elektronun serbest kalmasıyla sonuçlanabilir. Bu elektrona Auger elektron denir (Skoog *et al.* 2016). Bu bilgiler ışığında yüzey topografyası, bileşimi ve diğer elektriksel

özellikleri hakkında bilgi içeren sinyaller üretir ve bu sinyaller yazılım programları tarafından görüntüye dönüştürülür.

Çalışmamızda organosilan ve oraganoazid bileşikleri ile fonksiyonalize edilen elektrotlara ait SEM görüntüleri ve EDX spekturumları FEI marka Quanta Feg 450 model taramalı elektron mikroskobu ile elde edildi.



ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Çalışmamızda karbon temelli asimetrik süperkapasitör aygıtların üretimi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda kullanılmak üzere doğal pamuktan üretilmiş ve temizlenmiş kumaş (CF) örneği ($10 \times 10 \text{ cm}^2$), damlatma-kurutma yöntemi ile asetonitril içerisinde dispers edilmiş aktif materyal karışımı (CB:GO, 1:10) ile kaplandı ve GO:CF substratı elde edildi. Sonrasında GO:CF substratın hem iletken RGO:CF'ye dönüşmesi hem de substratın fonksiyonallığı için iki farklı prosedür izlendi. Bu prosedürlerin ilkinde öncelikle GO:CF substratın organohalosilan bileşikleriyle [metil trikloro silan (MTCS), fenil trikloro silan (PTCS), dikloro difenil silan (DCDPS), oktil trikloro silan (OTCS) ve oktadesil trikloro silan (ODTCS)] fonksiyonallığı, GO:CF substratların ($2 \times 5 \text{ cm}^2$) susuz toluen ile hazırlanmış çeşitli konsantrasyonlardaki (2,5, 5, 10, 20 mM) dopant çözeltileri içerisinde inert atmosferde (N_2) 24 saat reflux edilmesi ile sağlandı. Daha sonra elde edilen fonksiyonallık edilmiş GO:CF substratlar, L-askorbik asit (L-AA) indirgeyici ajanını içeren sulu çözeltisi içerisine alındı ve 80°C 'de 12 saat reflux edilerek grafen oksit türlerinin indirgenmesi ile Si-RGO:CF fonksiyonallık elektrotlar elde edildi.

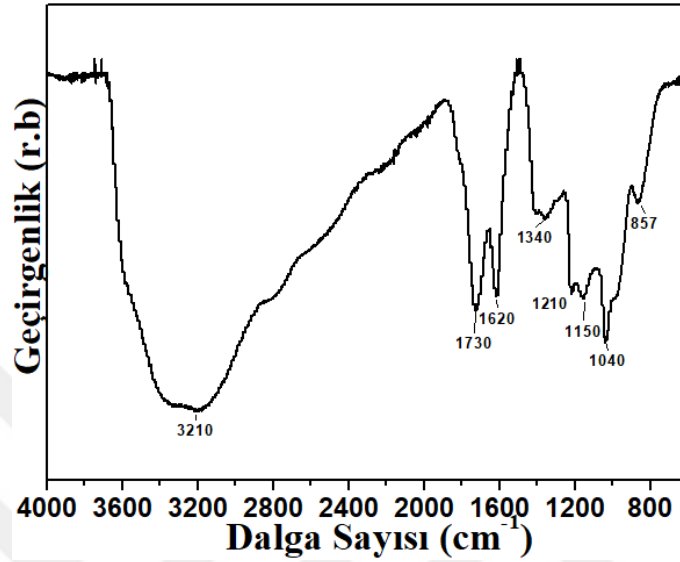
İkinci prosedürde ise öncelikle GO:CF substrat ($2 \times 5 \text{ cm}^2$), inert atmosfer şartlarında (N_2) L-AA indirgeyici ajan sulu çözeltisi içerisine alındı ve uygun şartlarda reflux edilerek, grafen oksit türlerinin indirgenmesi ile RGO:CF substratına dönüştürüldü. Daha sonra RGO:CF substratların organoazid bileşikleriyle [4-azido butanoik asit (4-ABA), 4-azido butan-1-ol (4-ABO), 8-azido oktanoik asit (8-AOA), 8-azido oktan-1-ol (8-AOO), 1-azido oktan (1-AO) ve 16-azido heksadekanoik asit (16-AHA)] fonksiyonallığı, N,N dimetilformamid (DMF) çözücüsü ile hazırlanmış çeşitli konsantrasyonlardaki (2,5, 5, 10 mM) dopant çözeltilerinde substratın bekletilmesi ile sağlandı. Böylece N-RGO:CF fonksiyonallık elektrotlar elde edildi.

Elektrot isimlendirmesi X(Y)-RGO:CF şeklinde yapıldı. Burada X dopant bileşiğin kısaltılmış ismini, Y ise dopant çözeltisinin mM cinsinden konsantrasyonunu temsil etmektedir.

Fonksiyonallık edilen ESE'lerin karakterizasyon analizleri FT-IR spektroskopisi, X-ışını kırınımı (XRD), Raman spektroskopisi, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirildi. Fonksiyonallık edilen ESE'lerin elektrokimyasal performansları ise üç ve iki elektrotlu hücre tasarımında döngüsel voltametri (CV), galvanostatik şarj/deşarj (GCD) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) teknikleri ile araştırıldı.

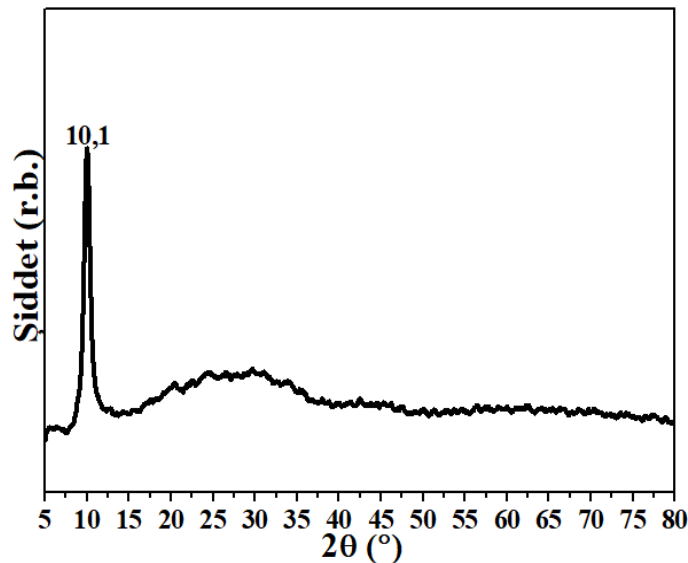
Grafen Oksit Sentezi ve Karakterizasyonu

Çalışmamızda kullandığımız GO'nun sentezi, Yöntem kısmında belirtilmiş olan sentez prosedürüne göre gerçekleştirildi ve sentezlenen GO numunesi XRD ve FT-IR teknikleri ile karakterize edildi. GO örneğine ait FT-IR ve XRD spektrumları Şekil 86 ve Şekil 87'de verilmektedir.



Şekil 86. Sentezlenen grafen oksite ait FT-IR spektrumu.

Sentezlenen GO'ya ait FT-IR spektrumunda 3200-3500 cm⁻¹ aralığında görülen geniş absorpsiyon bandı ve 1730 cm⁻¹, 1620 cm⁻¹, 1150 cm⁻¹, 1210 cm⁻¹ ve 1040 cm⁻¹'deki pikler sırasıyla -OH grubunun güçlü gerilme hareketi, karboksilik ve karbonil gruplarındaki C=O gerilme hareketi, C=C gerilme hareketi, C-O-C gerilme hareketi ve C-O gerilme hareketlerine atfedilmektedir (Gong *et al.* 2015; Rattana *et al.* 2012; Zhao *et al.* 2017).



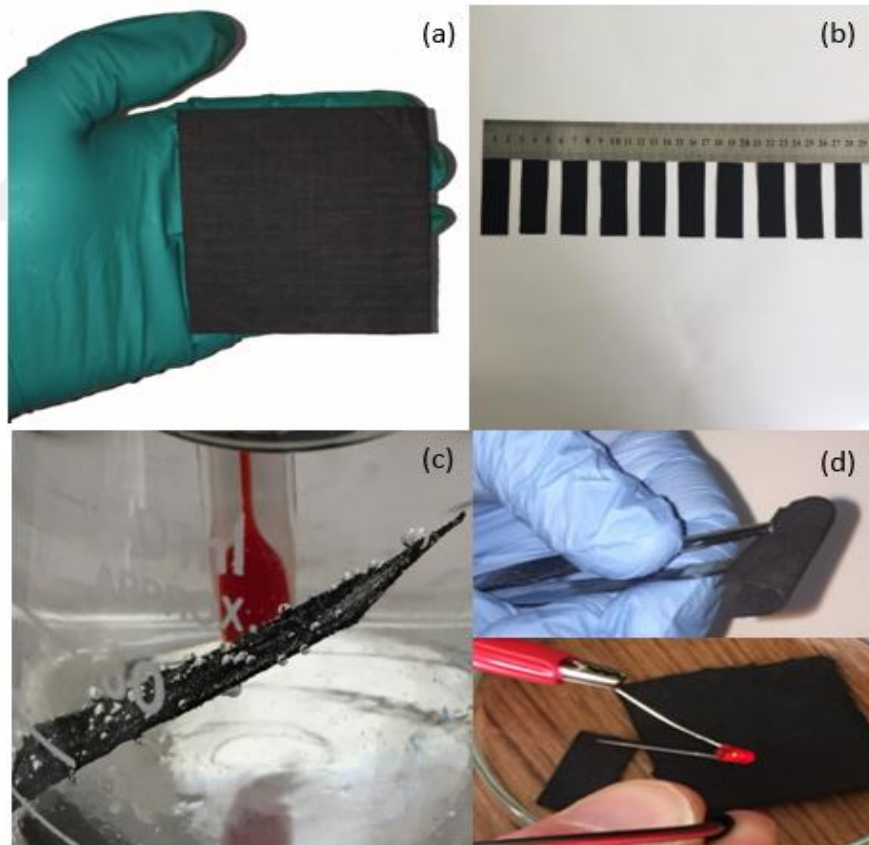
Şekil 87. Sentezlenen grafen oksite ait XRD spektrumu.

Sentezlenen GO örneğinin XRD spektrumunda kristalografik yapısı ile uyumlu $2\theta=10,1^\circ$ ’de GO (001) kırınım deseni gözlemlendi (Surekha *et al.* 2020; Song *et al.* 2014). Bragg yasası üzerinden tabakalar arası mesafe (d_{001}) 0,875 nm olarak belirlendi ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$) (Ban *et al.* 2012; Marcano *et al.* 2010).

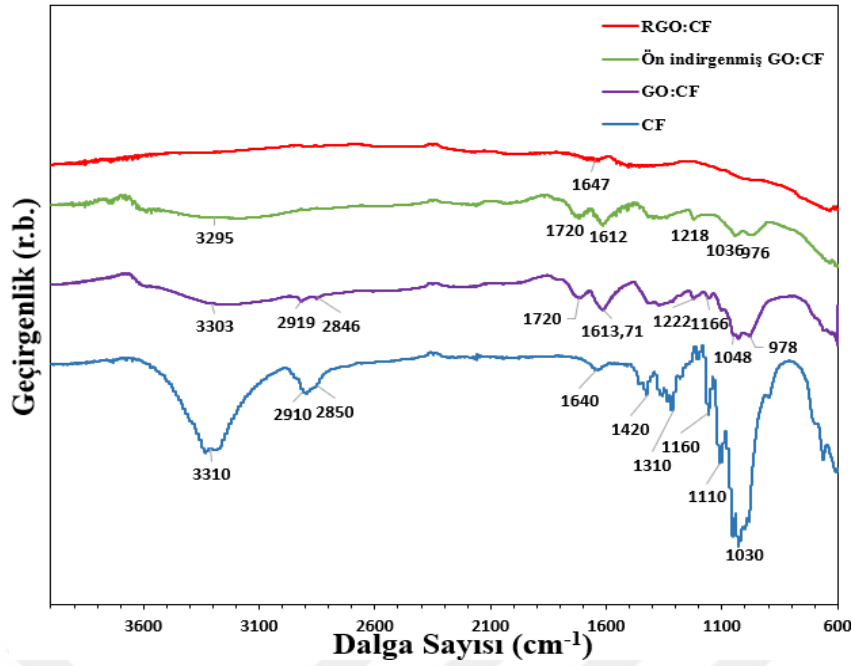
FT-IR ve XRD spektrumları GO’nun literatür ile uyumlu bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir.

Esnek süperkapasitör elektrotların hazırlanması ve karakterizasyonu

ESE’lerin hazırlanması, temizlenmiş saf kumaşın (CF) aktif materyal karışımı (GO ve CB) ile kaplanması (GO:CF), toluen ile reflux edilerek ön indirgenmesi (ön indirgenmiş GO:CF) ve L-askorbik asit (L-AA) ile tam indirgenmesi (RGO:CF) safhalarından oluşmaktadır (Şekil 88). CF, GO:CF, ön indirgenmiş GO:CF ve RGO:CF substratlarına ait FT-IR, XRD, Raman, XPS ve SEM analizleri gerçekleştirildi. Hazırlanan substratlar için FT-IR spektrumları Şekil 89’da paylaşılmıştır.



Şekil 88. ESE’lerin hazırlanması: GO:CF (a), ön indirgenmiş GO:CF (b), RGO:CF (c), esnek ve iletken ESE (d).

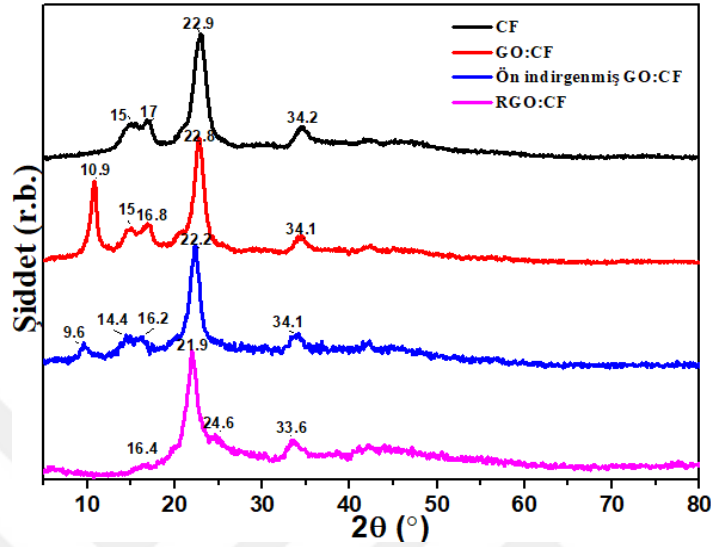


Şekil 89. CF, GO:CF, ön indirgenmiş GO:CF ve RGO:CF substratlara ait FT-IR spektrumları.

Şekil 89’da temizlenmiş CF örneğine ait FT-IR spektrumunda 3310 cm^{-1} ’de gözlenen geniş absorpsiyon bandı selüloz iskeletinde bulunan O-H gruplarının gerilme hareketine atfedilmektedir. 2910 cm^{-1} ve 2850 cm^{-1} ’de görülen pikler sırasıyla asimetric ve simetric C-H gerilme, 1420 cm^{-1} ’de gözlenen pik C-H düzlem içi bükülme, 1310 cm^{-1} ’deki pik C-H düzlem içi salınma, 1160 cm^{-1} ve 1110 cm^{-1} ’deki pikler köprü C-O-C asimetric gerilme ve 1030 cm^{-1} ’de görülen geniş pik ise C-O gerilme hareketi ile ilişkilendirilebilir (Chung *et al.* 2004; Kurian *et al.* 2015). 1640 cm^{-1} ’de gözlenen pik ise yüzeye adsorplanmış H_2O moleküllerinin varlığına atfedilmektedir (Chung *et al.* 2004). CF örneğinin aktif materyal karışımı ile kaplanması sonucunda elde edilen GO:CF’ye ait FT-IR spektrumunda, yaklaşık 3303 cm^{-1} ’de geniş bir şekilde ortaya çıkan pik O-H gerilme hareketi, 1720 cm^{-1} ’deki pik karboksilik ve karbonil gruplarındaki C=O gerilme hareketi, 1613 cm^{-1} ’de gözlenen pik C=C gerilme hareketi, 1222 cm^{-1} ve 1048 cm^{-1} ’deki pikler C-O gerilme hareketi ve 1166 cm^{-1} ve 1110 cm^{-1} ’de görülen pikler köprü C-O-C asimetric gerilme hareketine atfedilmektedir (Gong *et al.* 2015; Rattana *et al.* 2012; Zhao *et al.* 2017). 2919 cm^{-1} ve 2846 cm^{-1} ’deki pikler ise sırasıyla asimetric ve simetric C-H gerilme hareketine atfedilmektedir ve substrat olarak kullanılan CF’den kaynaklandığı düşünülmektedir. Ön indirgenmiş GO:CF’ye ait spektrumda, oksijen içeren fonksiyonel grupların varlığına işaret eden piklerin kısmen kaybolduğu gözlemlendi. Ayrıca CF numunesinin FT-IR spektrumunda belirgin olarak görülen ve 1160 cm^{-1} ve 1110 cm^{-1} ’deki köprü C-O-C titreşimsel gerilme hareketine atfedilen piklerin önemli ölçüde azaldığı belirlendi. L-AA ile indirgeme sonrası elde edilen RGO:CF’ye ait FT-IR spektrumunda ise, oksijen içeren fonksiyonel gruplara ait piklerin neredeyse tamamen kaybolması indirgenmenin yüksek oranda

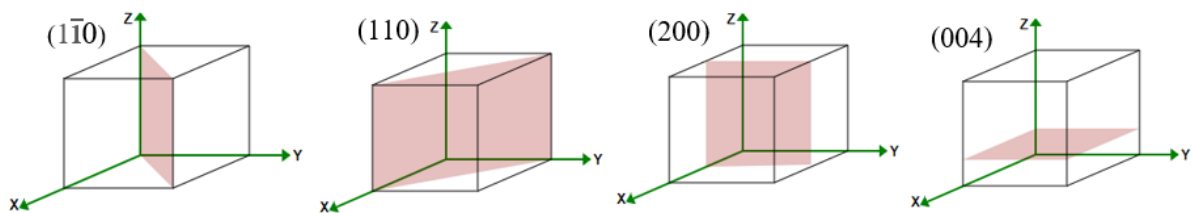
gerçekleştiğine işaret etmektedir. Bu durum CF yüzeyine kaplı GO'nun RGO'ya dönüştüğünü kanıtlamaktadır.

CF, GO:CF, ön indirgenmiş GO:CF ve RGO:CF substratlarına ait XRD spektrumları Şekil 90'da paylaşılmıştır.



Şekil 90. CF, GO:CF, ön indirgenmiş GO:CF ve RGO:CF substratlarına ait XRD spektrumları.

Şekil 90'da CF için kaydedilen XRD spektrumunda $2\theta=15^\circ$, 17° , $22,9^\circ$ ve $34,2^\circ$ 'de sırasıyla (004), (1-10), (110), (200) ve (004) kafes düzlemlerine ait kırınım pikleri gözlemlendi. Bu kırınım deseni doğada en bol bulunan selüloz I (β -1,4-bağlı D-Glukoz) polisakkaritine ait tipik kırınım desenidir (French 2014; Andra *et al.* 2021). Şekil 91'de bu kırınımına ait kafes düzlemleri paylaşılmıştır.



Şekil 91. CF substratına ait kafes düzlemleri.

GO:CF için kaydedilen spektrumda, yüzeyde GO'nun varlığına işaret eden, $2\theta=10,1^\circ$ 'de gözlenen ve (001) kırınım desenine atfedilen pikin, $2\theta=10,9^\circ$ 'ye kaydığı; ancak CF'ye ait piklerin 2θ değerlerinde önemli bir kayma sergilemediği tespit edildi. Ön indirgenmiş GO:CF için, indirgeme öncesinde $2\theta=10,9^\circ$ 'de görülen GO'ya ait (001) kırınım pikinin ön indirgeme sonrasında $2\theta=9,6^\circ$ 'ye kaydığı ve şiddetinin büyük oranda azaldığı gözlemlendi. Yine bu substrat için CF'ye ait $2\theta=15^\circ$ 'deki (1-10) kırınım pikinin $2\theta=14,4^\circ$ 'ye, $2\theta=17^\circ$ 'deki (110) kırınım pikinin $2\theta=16,2^\circ$ 'ye ve $2\theta=22,9^\circ$ 'de gözlenen (200) kırınım pikinin $2\theta=22,2^\circ$ 'ye

kaydđđı belirlendi. RGO:CF için kaydedilen XRD spektrumda ise, GO'ya atfedilen $2\theta=9,6^\circ$ 'deki (001) ve CF'ye atfedilen $2\theta=15^\circ$ 'de (1-10) kırınım piklerinin spektrumda tamamen kaybolduđđ; yine CF'ye ait $2\theta=17^\circ$ 'de görülen (110) kırınım pikinin $2\theta=16,2^\circ$ 'ye kaydđđı ve şiddetinin önemli ölçüde azaldđđı gözlendi. Üstelik RGO'ya ait (002) kırınım pikinin de $2\theta=24,6^\circ$ 'de yayvan bir şekilde ortaya ıktđđı tespit edildi. Tablo 1'de elektrot üretiminin tüm aşamalarında hazırlanan substratların XRD pik pozisyonları, kafes düzlemleri ve tabakalar arası mesafeleri paylaşılmıştır.

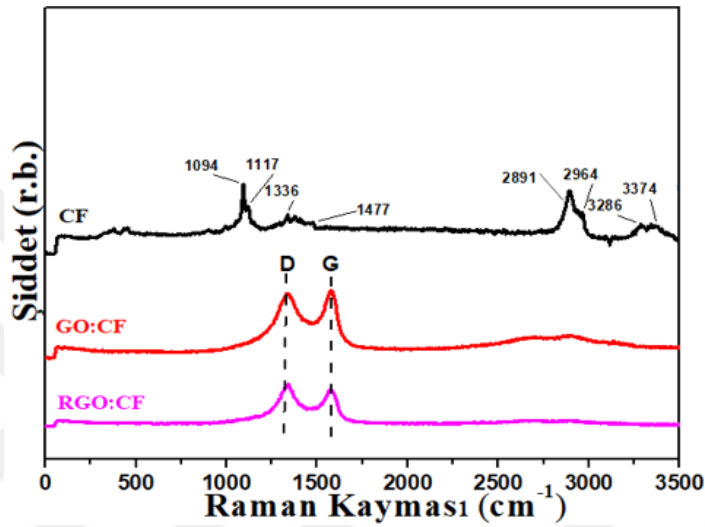
Tablo 1. CF, GO:CF, n İndirgenmiş GO:CF ve RGO:CF Substratlarına Ait Pik Pozisyonları (2θ), Kafes Dzlemlerine Ait Miller İndeksleri (hkl) ve Tabakalar Arası Mesafeleri (d_{hkl}).

	Pozisyon (2θ)	Miller İndeks (hkl)	Kırınım Kaynađđı	d_{hkl} (nm)
CF	15,0	(1-10)	CF	0,590
	17,0	(110)	CF	0,521
	22,9	(200)	CF	0,388
	34,2	(004)	CF	0,262
GO:CF	10,9	(001)	GO	0,811
	15,0	(1-10)	CF	0,590
	16,8	(110)	CF	0,527
	22,8	(200)	CF	0,389
	34,1	(004)	CF	0,262
n indirgenmiş GO:CF	9,6	(001)	GO	0,920
	14,4	(1-10)	CF	0,615
	16,2	(110)	CF	0,547
	22,2	(200)	CF	0,400
	34,1	(004)	CF	0,262
RGO:CF	16,4	(110)	CF	0,540
	21,9	(200)	CF	0,405
	24,6	(002)	RGO	0,362
	33,6	(004)	CF	0,266

CF'ye ait kafes düzlemlerinin GO:CF substratında neredeyse hiç etkilenmediđđ gözlendi. Bu durum GO'nun CF'ye sadece fiziksel bir etkileşim ile bağlanmasıdan kaynaklanabilir. n indirgenmiş GO:CF substratında ise uygulanan sıcaklık sonucunda substrat yüzeydeki GO'nun oksidasyon seviyesinin azalması, dolayısıyla GO'ya ait (001) kafes düzleminin tabakaları arasındaki mesafenin azalması beklenir. Ancak n indirgenmiş GO:CF substratındaki (001) kafes düzleminin şiddetinin azalmasına rađđmen daha küçük 2θ açısına kaydđđı ve tabakaları arasındaki mesafenin arttıđđı görülmektedir. GO'nun oksidasyon derecesine bađđlı olarak (001) kırınım pikinin pozisyonlarının belirlendiđđ literatür çalışmaları mevcuttur (Thangavel *et al.* 2014; Krishnamoorthy *et al.* 2013) ve bu çalışmalarda oksidasyon seviyesinin azalmasıyla kırınım piki daha bk 2θ açılarına kaydđđı görülmektedir. Yani

tabakalar arası mesafe azalmaktadır. Bu beklenmeyen durum ön indirgenmiş GO:CF substratına uygulanan ısı işlem sonucunda GO ve CF arasında oluşan kovalent bir etkileşimden kaynaklanabilir. RGO:CF substratında ise hem GO'ya ait (001) kırınım piki, hemde CF'ye ait (1-10) kırınım piki tamamen kaybolmuştur. CF'ye ait (110) kafes düzleminin tabakaları arası mesafesi ise 0,540 nm seviyelerine kadar artmıştır. CF'ye ait (002) ve (004) kafes düzlemleri ise en dar tabaka mesafelere sahiptir ve tüm substratlarda önemli bir değişim gözlenmedi.

Şekil 92'de CF, GO:CF ve RGO:CF substratlarına ait Raman spektrumları paylaşılmıştır.



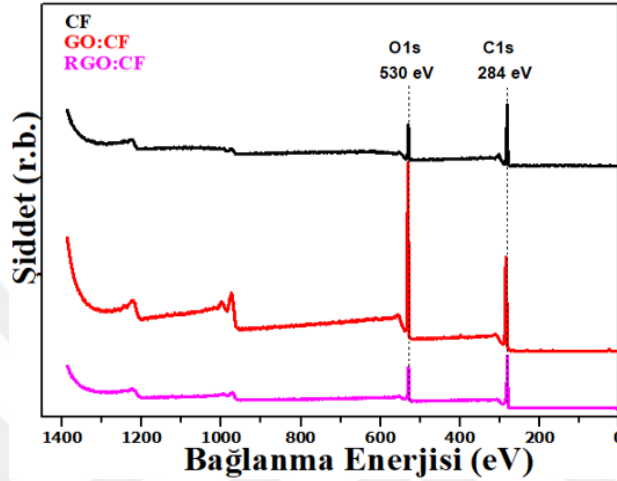
Şekil 92. CF, GO:CF ve RGO:CF substratlarına ait Raman spektrumları.

Şekil 92'de paylaşılan CF'ye ait Raman spektrumu literatür kaynaklarında belirtilen selüloz I'e ait veriler ile uyumludur (Agarwal *et al.* 2010; Schenzel *et al.* 2009;). Burada 1094 cm^{-1} ve 1117 cm^{-1} 'de gözlenen pikler sırasıyla glukoz zincirlerinde bulunan C-O-C grubuna ait asimetrik ve simetrik gerilme hareketlerine atfedilmektedir. 1336 cm^{-1} ve 1477 cm^{-1} 'de gözlenen pikler sırasıyla alifatik karbon zincirine ait düzlem içi salınma ve düzlem içi bükülme hareketlerine atfedilmektedir. 2891 cm^{-1} ve 2964 cm^{-1} 'de görülen pikler sırasıyla alifatik karbon zincirine ait simetrik ve asimetrik gerilme hareketlerine atfedilmektedir. 3286 cm^{-1} ve 3374 cm^{-1} 'deki pikler ise -OH gruplarının gerilme hareketlerine atfedilmektedir (Kavkler and Demsar 2021; Adar 2016).

GO:CF ve RGO:CF örneklerinde selüloz I'e ait pikler kaybolurken, grafitik yapının karakteristik D ve G bantları ortaya çıkmıştır. Burada D bandı grafen yapısındaki kusurlara ait karbon atomlarının A_{1g} simetri moduna atfedilmektedir. G bandı ise Brillouin bölgesinin merkezinde yer alan sp^2 hibrit karbonlarına ait E_{2g} fononunun saçılmasından kaynaklanır ve yapıdaki düzenlilikle doğru orantılıdır (Sağlam *et al.* 2021).

D ve G bandlarının şiddet oranları ($I_{D/G}$) grafen yapısının düzenliliğinin bir ölçüsüdür. GO:CF için bu oran 0,975 olarak belirlenirken; RGO:CF örneğinde bu oran 1,046 olarak belirlendi. Bu durum GO'nun indirgenmesi ile kusurların arttığına atfedilebilir (De Silva *et al.* 2018; Sharma *et al.* 2017).

Hazırlanan substratların içerdiği elementler ve elementel bağ yapılarının belirlenebilmesi için XPS tekniğinden faydalanıldı. CF, GO:CF ve RGO:CF substratlarına ait geniş bölge XP spektrumları Şekil 93'de paylaşılmıştır.

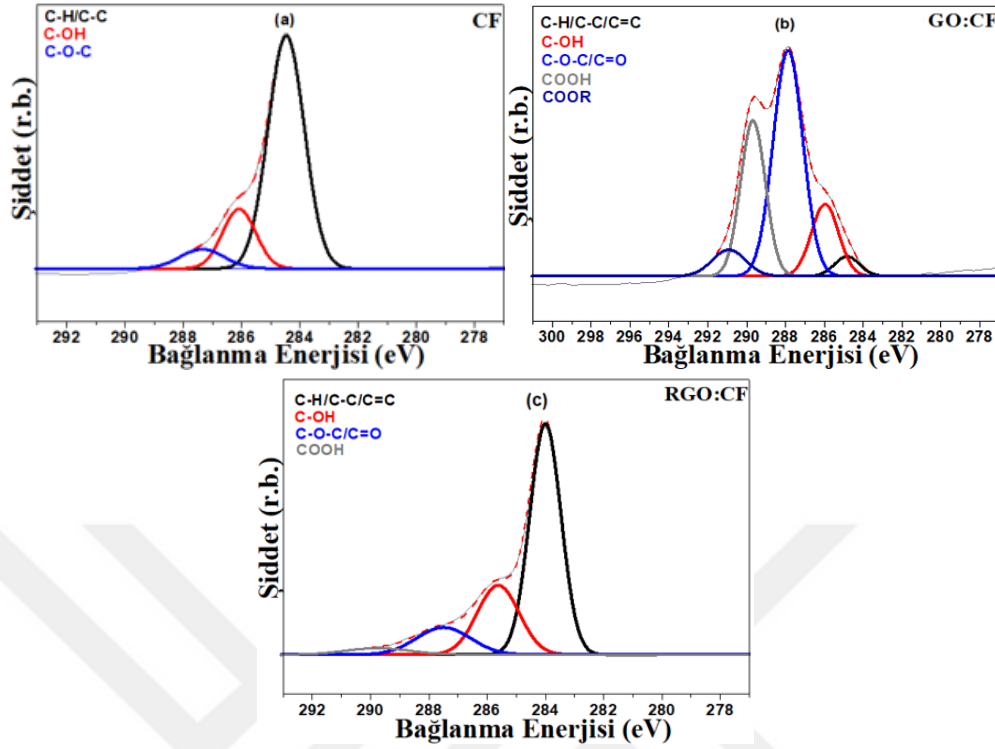


Şekil 93. CF, GO:CF ve RGO:CF substratlarına ait geniş bölge XP spektrumları.

CF, GO:CF ve RGO:CF substratlarına ait geniş bölge XP spektrumlarında 284 ve 530 eV bağlanma enerjilerinde karakteristik C1s ve O1s pikleri gözlenmektedir (Kamlangkla *et al.* 2010). GO:CF substratında belirlenen O1s pik şiddetinin, RGO:CF substratında büyük oranda azalması GO'nun yüksek oranda indirgenliğini desteklemektedir. Substratlarda bulunan elementel bağ yapılarının incelenmesi için belirlenen pikler fit edildi. Şekil 94'de CF, GO:CF ve RGO:CF substratlarına ait C1s bölge XP spektrumları ve Tablo 2'de belirlenen piklerin alansal yüzdeleri paylaşılmıştır.

Selüloz I polimeri birbirine β -1,4 glukozid bağıyla bağlanmış bir glukoz polimeridir. Bu polimerde üç farklı tipte karbon atomu vardır ve bu atomlar C-H/C-C, C-OH ve C-O-C gruplarındaki karbon atomlarıdır. Dolayısıyla üç farklı bağlanma enerjisine sahip üç pik noktası sergilemelidir. CF'ye ait XP spektrumunda C1s bölgesinin fit edilmesi ile yaklaşık 284, 286 ve 287,5 eV bağlanma enerjilerinde 3 pikin varlığı tespit edildi. Bu pikler sırasıyla C-H/C-C, C-OH ve C-O-C grubu karbon atomlarına atfedilmektedir (Kamlangkla *et al.* 2010). GO:CF substratına ait spektrumun fit edilmesi sonucunda bu piklere ek olarak, yaklaşık 287,5, 289,8 ve 290,8 eV bağlanma enerjilerinde C=O, COOH ve COOR gruplarının karbon atomuna atfedilebilir pikler gözlemlendi (Chen *et al.* 2020; Chen *et al.* 2014; Perrozzi *et al.* 2012; Ganguly

et al. 2011; Wang et al. 2017). Bu sonuçlar CF yüzeyine kaplanan aktif materyal karışımının yüksek oranda C-O-C/C=O, COOH ve COOR gruplarına sahip olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 94. CF (a), GO:CF (b) ve RGO:CF (c) substratlarına ait C1s bölge XP spektrumları.

RGO:CF substrana ait spektrumun fit edilmesi sonucunda ise C-O-C/C=O ve COOH gruplarının yüksek oranda azaldığı ve COOR grubunun ise tamamen kaybolduğu gözlemlendi. Bu durum GO:CF substratının başarılı bir şekilde indirgendiğini kanıtlamaktadır.

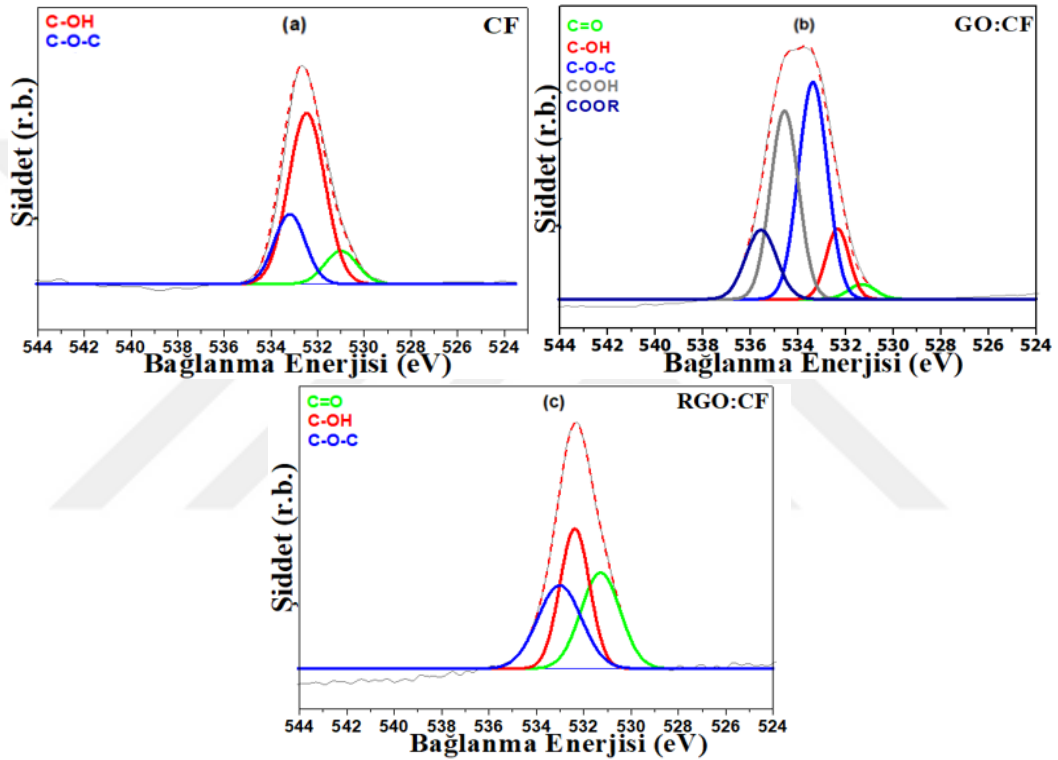
Tablo 2. CF, GO:CF ve RGO:CF Substratlarına ait C1s Bölgesinde Belirlenen Piklerin Alansal Yüzdeleri

	C-H/C-C/C=C (284,0-284,8) eV	C-OH (285,6-286,1) eV	C-O-C/C=O (287,4-287,9) eV	COOH (289,7-289,8) eV	COOR (290,8) eV
CF	75,0	17,5	7,5	-	-
GO:CF	3,5	15,0	48,2	27,9	6,3
RGO:CF	60,1	24,1	12,2	3,5	-

Şekil 95'te CF, GO:CF ve RGO:CF substratlarına ait O1s bölge XP spektrumları ve Tablo 3'de belirlenen piklerin alansal yüzdeleri paylaşılmıştır.

Selüloz I polimerinin yapısında glukoz monomerlerine bağlı C-OH ve monomerleri birbirine bağlayan köprü iskeletinde C-O-C yapıları mevcuttur. Dolayısıyla CF substratına ait O1s XP spektrumu incelendiğinde bu iki tip O atomuna ait iki farklı bağlanma enerjisinde pik belirlenmelidir. Ancak CF substratına ait O1s XP spektrumu fit edildiğinde yaklaşık 531,0, 532,3 ve 533,3 eV bağlanma enerjilerinde üç farklı pik gözlemlendi. İlk iki bağlanma enerjisine

sahip pikler sırasıyla C-OH ve C-O-C gruplarındaki O atomlarına atfedilmektedir (Gao *et al.* 2012). 531,0 eV bağlanma enerjisinde gözlenen pik ise literatürde C=O grubundaki O atomu ile ilişkilendirilmektedir (Hsu *et al.* 2018). Fakat selüloz I polimerinin yapısında böyle bir pik beklenmemektedir ve CF substratına ait FT-IR spektrumunda da C=O grubuna atfedilebilir bir pik görülmektedir. Selüloz ile ilgili çalışmalar araştırıldığında bu bölgede belirlenen pikin bir artifact piki olduğu ve bu durumun örnek yapısını temsil etmeyen bir diferansiyel şarj sebebiyle ortaya çıktığı anlaşılmaktadır (Haensel *et al.* 2009; Gengenbach *et al.* 2021). Bu sebepten dolayı CF substratına ait spektrumunun integrasyonunda artifact pikine ait alan dahil edilmedi.



Şekil 95. CF (a), GO:CF (b) ve RGO:CF (c) substratlarına ait O1s bölge XP spektrumları.

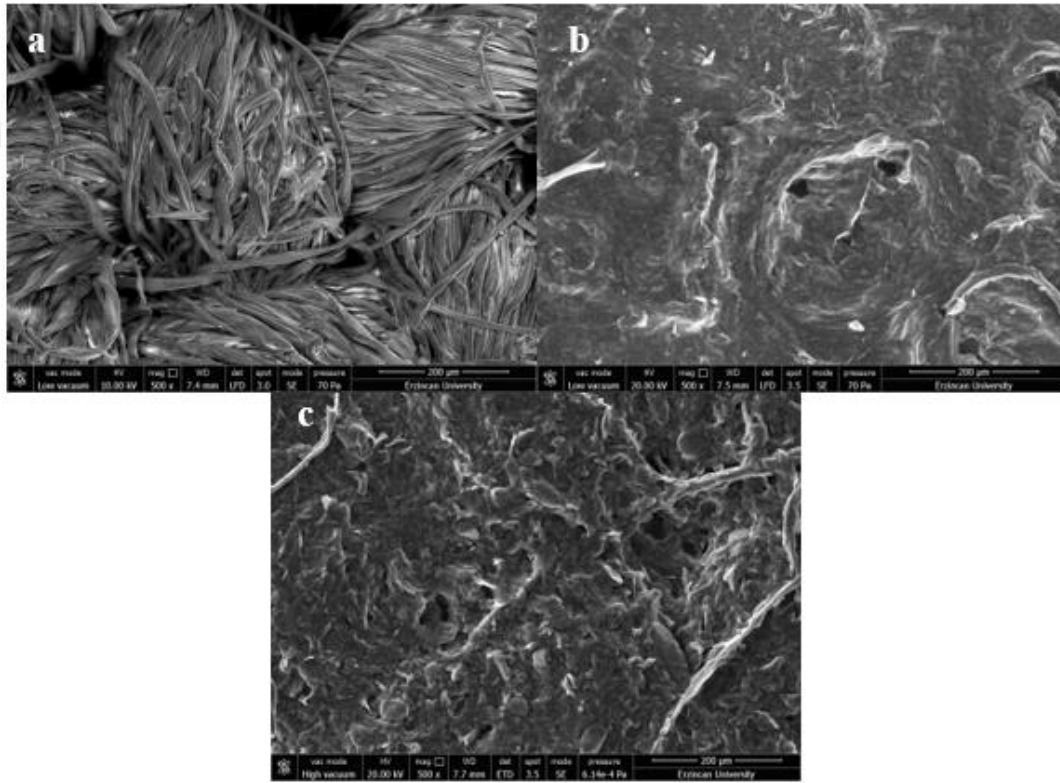
GO:CF substratına ait O1s XP spektrumu fit edildiğinde ise yaklaşık olarak 531,0, 532,3, 533,3, 534,6 ve 535,6 eV bağlanma enerjilerinde pikler belirlendi. Bu pikler sırasıyla GO yapısında bulunan C=O, C-OH, C-O-C, COOH ve COOR gruplarına atfedilmektedir (Arun *et al.* 2020; Hsu *et al.* 2018; Solís-Fernández *et al.* 2011).

Tablo 3. CF, GO:CF ve RGO:CF Substratına Ait O1s Bölgesinde Belirlenen Piklerin Alansal Yüzdeleri

	C=O (531,0-531,3) eV	C-OH (532,3-532,5) eV	C-O-C (533,0-533,4) eV	COOH (534,6) eV	COOR (535,6) eV
CF		74,1	25,9	-	-
GO:CF	2,6	10,3	40,0	33,6	13,6
RGO:CF	32,6	36,0	31,4	-	-

RGO:CF substratına ait spektrumun fit edilmesi sonucunda ise C=O, C-OH ve C-O-C grublarındaki O atomlarına atfedilen pikler yaklaşık 531,0, 532,3 ve 533,3 eV bağlanma enerjilerinde gözlemlendi. GO:CF substratına ait spektrumda gözlenen COOH ve COOR gruplarındaki O atomuna ait piklerin ise tamamen kaybolduğu ya da şiddetinin büyük oranda azaldığı görülmektedir. Bu durum L-AA ile gerçekleştirilen indirgenme sürecinin gerçekleştiğini göstermektedir.

CF, GO:CF ve RGO:CF substratların yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu ile analiz edilmiştir. Şekil 96'da CF, GO:CF ve RGO:CF substratlarına ait 200 µm ölçekli SEM görüntüleri paylaşılmıştır.



Şekil 96. CF (a), GO:CF (b) ve RGO:CF (c) substratlarına ait 200 µm ölçekli SEM görüntüleri.

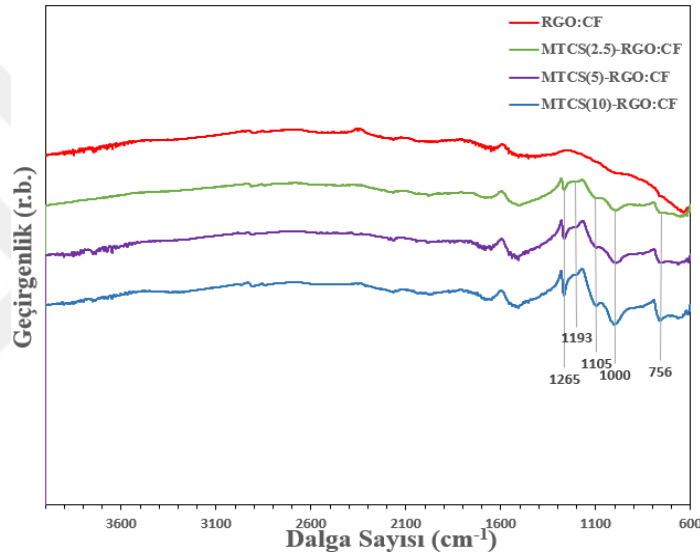
CF yüzeyi için alınan SEM görüntüsünde (Şekil 96-a) lifli yapılar net olarak görülmektedir. Diğer yandan GO:CF ve RGO:CF substratların SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 96-b ve c), kumaş yüzeylerin grafen türevleri ile tamamen kaplandığı görülmektedir.

ESE'lerin organosilan bileşikleriyle fonksiyonallasyonu ve karakterizasyonu

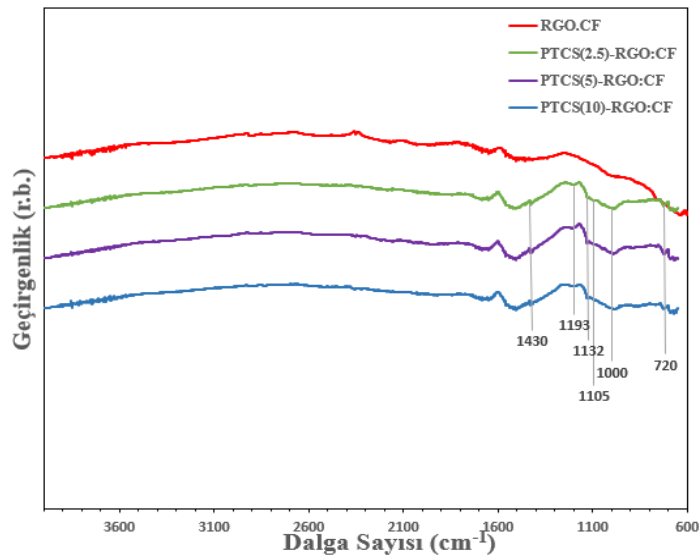
Organosilanlar ile ESE'lerin kovalent fonksiyonallasyon işlemi, (i) GO:CF substratların, farklı konsantrasyonlarda organosilan moleküllerini içeren toluen çözeltisinde reflux edilmesi ve (ii) fonksiyonallate GO:CF substratların, L-AA indirgeyici ajan ile sıcakta muamele edilmesi prosedürleri takip edilerek başarıldı. Organosilan bileşiklerinin oksijen zengin yüzeylere bağlanmadaki yüksek reaktivitesinden dolayı, fonksiyonallasyon işlemi

GO:CF susbtratlar yüzeyinde gerçekleştirildi. Fonksiyonizasyon işleminde satın alınan beş farklı organohalosilan molekülü kullanıldı. Bunlar metil trikloro silan (MTCS), fenil trikloro silan (PTCS), dikloro difenil silan (DCDPS), oktil trikloro silan (OTCS) ve oktadesil trikloro silan (ODTCS) şeklindedir. Organosilan molekülleri ile fonksiyonize edilen ESE'lerin grubunu temsil etmesi için Si-RGO:CF isimlendirmesi yapıldı. Elektrot isimlendirmesi ise X(Y)-RGO:CF şeklinde yapıldı. Burada X dopant bileşiğin kısaltılmış ismini, Y ise dopant çözeltisinin mM cinsinden konsantrasyonunu temsil etmektedir.

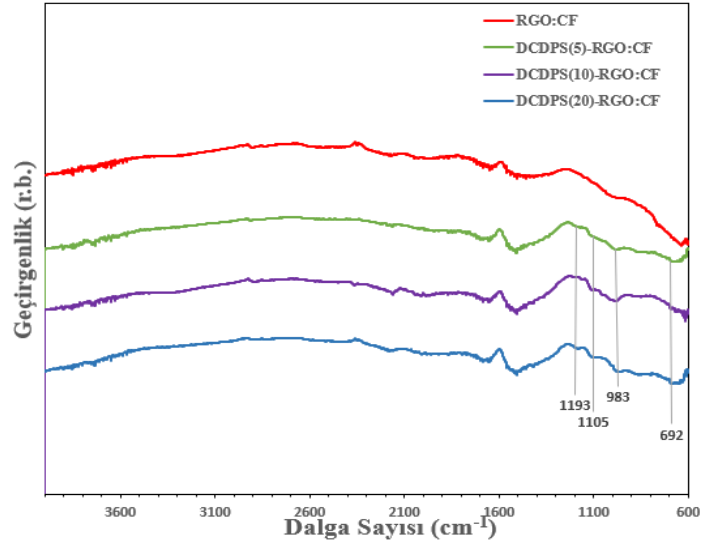
Si-RGO:CF grubu ESE'lere ait FT-IR spektrumları 4000-600 cm^{-1} dalga sayısı aralığında kaydedildi. Hazırlanan fonksiyonize ESE'lere ait FT-IR spektrumları Şekil 97-101'de paylaşılmıştır.



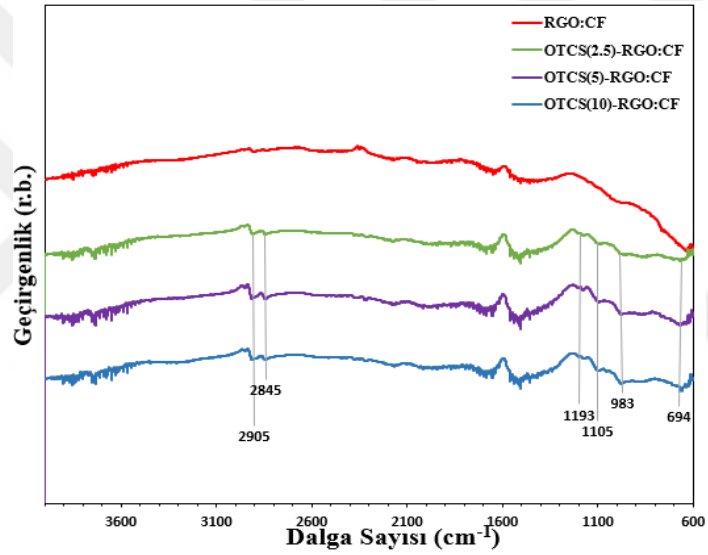
Şekil 97. MTCS(Y)-RGO:CF ESE'lere ait FT-IR spektrumları.



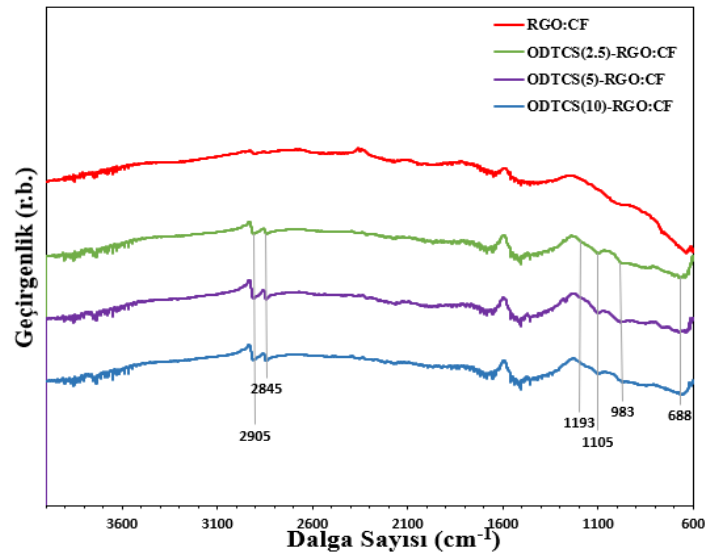
Şekil 98. PTCS(Y)-RGO:CF ESE'lere ait FT-IR spektrumları.



Şekil 99. DCDPS(Y)-RGO:CF ESE'lere ait FT-IR spektrumları.



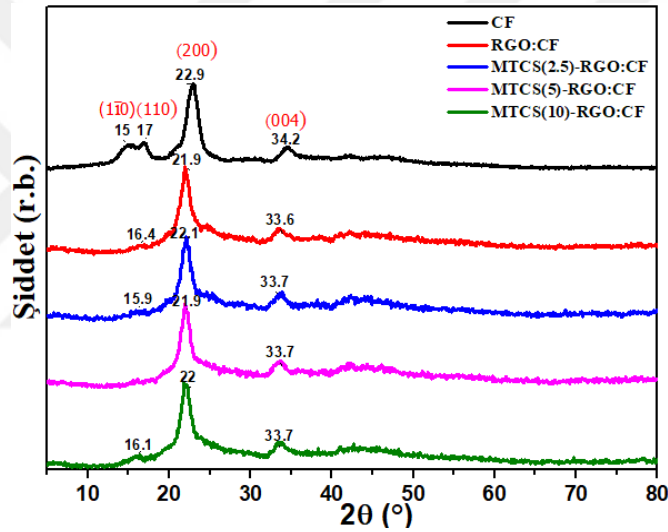
Şekil 100. OTCS(Y)-RGO:CF ESE'lere ait FT-IR spektrumları.



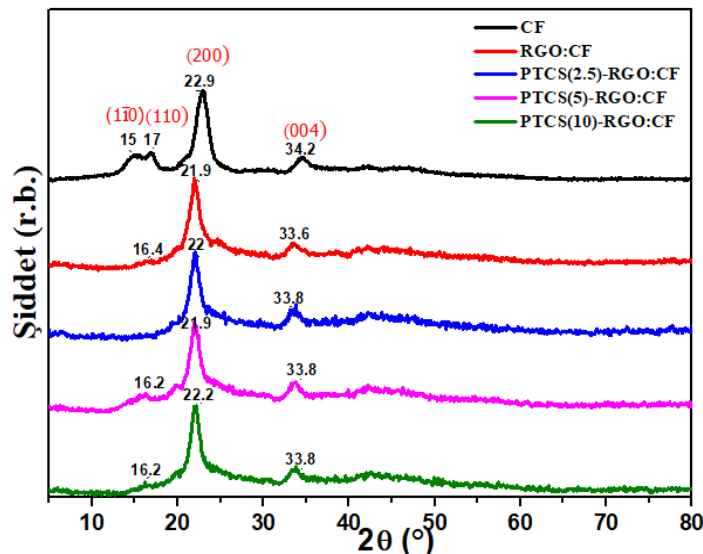
Şekil 101. ODTCS(Y)-RGO:CF ESE'lere ait FT-IR spektrumları.

Si-RGO:CF grubuna ait elektrotların FT-IR spektrumları incelendiğinde tüm elektrotlarda 1193, 1105, 983 cm^{-1} dalga sayılarında ortaya çıkan pikler gözlemlendi. Burada 1193 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen pik Si-O-CH₂ grubundaki C-H düzlem dışı salınım (Rubio *et al.* 2018), 1105 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen pik Si-O-C asimetrik gerilme (Jing *et al.* 2002; Saha *et al.* 2014; Majoul *et al.* 2015) ve 983 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen pik ise Si-O-Si veya Si-OH simetrik gerilme titreşimsel hareketlerine (Akkari *et al.* 2002) atfedilmektedir. Ayrıca uzun alifatik karbon zincirine sahip olan OTCS ve ODTCS dopantları ile fonksiyonize edilen elektrotlarda 2905 ve 2845 cm^{-1} dalga sayılarında sırasıyla asimetrik ve simetrik gerilme hareketlerine atfedilen pikler gözlenmektedir (Gong *et al.* 2015). Bu veriler elektrotların organosilan molekülleri ile fonksiyonizasyonunun gerçekleştiğini desteklemektedir.

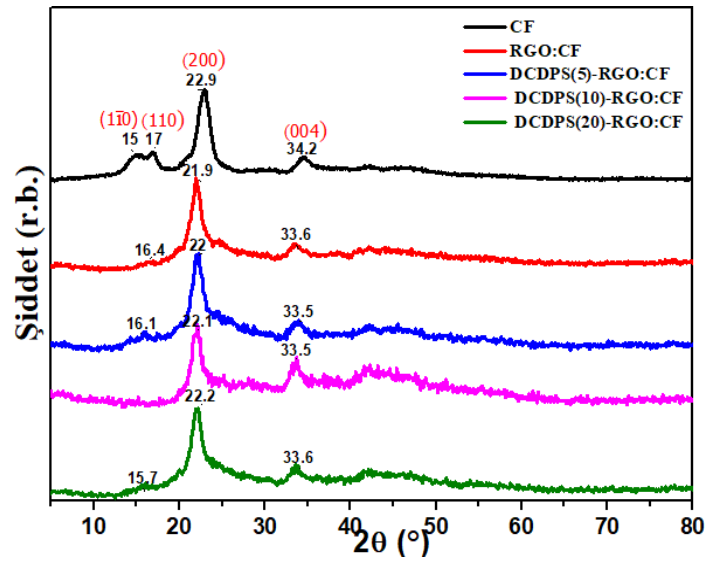
Si-RGO:CF grubu elektrotların kristalografik yapılarının incelenmesi için kaydedilen XRD spektrumları Şekil 102-106'da paylaşılmıştır.



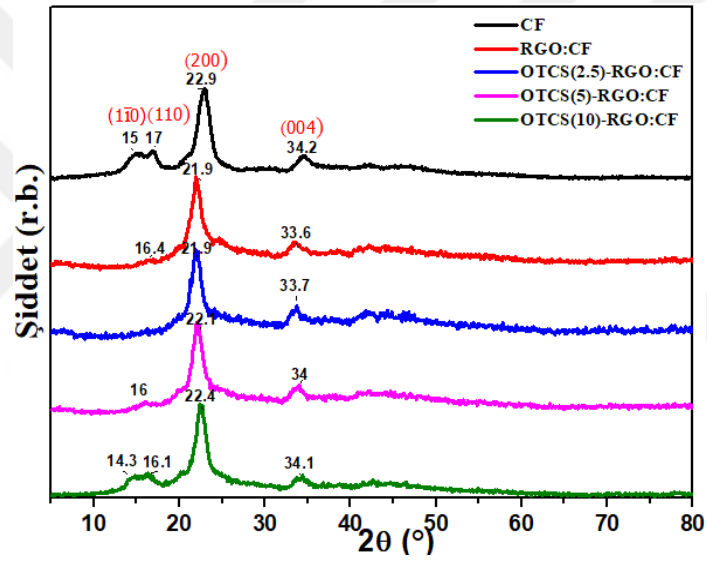
Şekil 102. MTCS(Y)-RGO:CF ESE'lere ait XRD spektrumları.



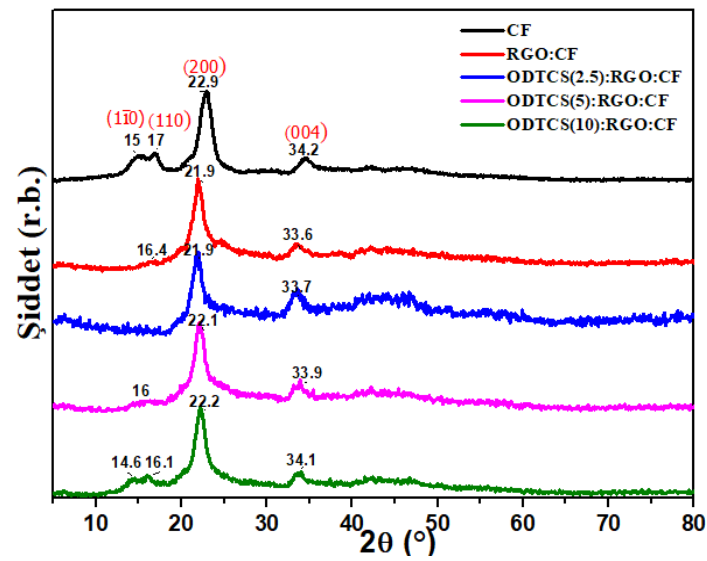
Şekil 103. PTCS(Y)-RGO:CF ESE'lere ait XRD spektrumları.



Şekil 104. DCDPS(Y)-RGO:CF ESE'lere ait XRD spektrumları.



Şekil 105. OTCS(Y)-RGO:CF ESE'lere ait XRD spektrumları.



Şekil 106. ODTCS(Y)-RGO:CF ESE'lere ait XRD spektrumları.

Tablo 4’de Si-RGO:CF grubu elektrotların fonksiyonizasyonu sonucunda selüloz I’e ait kafes düzlemlerinin tabakalar arası mesafe değişimi paylaşılmıştır.

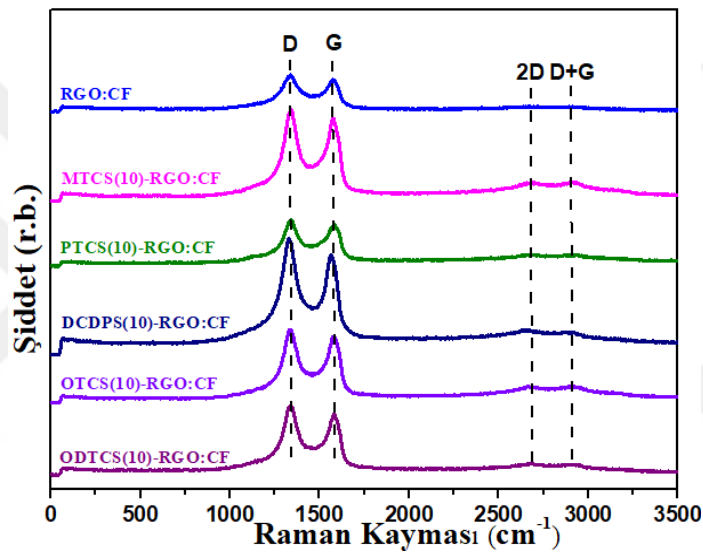
Tablo 4. Si-RGO:CF Grubuna Ait Elektrotların Fonksiyonizasyonu Sonucunda Selüloz I’e Ait Kafes Düzlemlerinin Tabakalar Arası Mesafe Değişimi.

	$d_{(1-10)}$ (nm)	$d_{(110)}$ (nm)	$d_{(200)}$ (nm)	$d_{(004)}$ (nm)
CF	0,590	0,521	0,388	0,262
RGO:CF	-	0,540	0,405	0,266
MTCS(2.5)-RGO:CF	-	0,557	0,402	0,266
MTCS(5)-RGO:CF	-	0,553	0,405	0,266
MTCS(10)-RGO:CF	-	0,550	0,404	0,266
PTCS(2.5)-RGO:CF	-	-	0,404	0,265
PTCS(5)-RGO:CF	-	0,553	0,405	0,266
PTCS(10)-RGO:CF	-	0,550	0,404	0,266
DCDPS(5)-RGO:CF	-	0,550	0,404	0,267
DCDPS(10)-RGO:CF	-	-	0,402	0,267
DCDPS(20)-RGO:CF	-	0,564	0,402	0,266
OTCS(2.5)-RGO:CF	-	-	0,405	0,266
OTCS(5)-RGO:CF	-	0,553	0,402	0,263
OTCS(10)-RGO:CF	0,598	0,550	0,396	0,260
ODTCS(2.5)-RGO:CF	-	-	0,405	0,266
ODTCS(5)-RGO:CF	-	0,553	0,402	0,264
ODTCS(10)-RGO:CF	0,623	0,550	0,400	0,263

XRD spektrumlarında CF substratının (1-10) kafes düzlemine ait kırınım deseni fonksiyonize edilen ESE örneklerinin büyük bir çoğunluğunda kaybolmaktadır. CF’nin GO ve çeşitli polimerler ile kaplandığı bazı çalışmalarda benzer durumlar görülmektedir. Literatürde selüloz I’e ait (1-10) kafes düzlemi pikinin kaybolması iki nedenle açıklanmaktadır. Bunlardan birincisi kaplanan polimerin ince film oluşturarak piki baskıladığı ya da kumaş yüzdesinin kaplamadan dolayı azalması yönündedir (Ding *et al.* 2019; Zhang *et al.* 2019; Yaghoubidoust *et al.* 2020). Ancak uzun alkan zincirlerine sahip OTCS ve ODTCS bileşikler ile 10 mM konsantrasyonlarda fonksiyonize edilen ESE’lerde bu pikin yeniden görülebilir olması buradaki durumu doğrulamamaktadır. İkincisi ise dopantların fiziksel ve kimyasal özelliklerinden kaynaklı olarak selüloz I polimerinin stereoregularitesini değiştirdiği yönündedir (Alhashmi Alamer *et al.* 2020; Ahmed *et al.* 2020; Jalil *et al.* 2022). Bu sıradışı durum grafen ve dopantların selüloz I polimerinin stereoregularitesini değiştirdiği anlamına

gelebilir. Aynı durum (110) kafes düzleminde kısmende olsa görülmektedir. Her iki kafes düzlemi de selüloz I polimerinin en geniş tabaka mesafesine sahip düzlemleridir ve bu iki kafes düzleminin dışındaki kafes düzlemlerinde piklerin varlığı gözlemlendi.

Selüloz I'e ait (110) kafes düzleminin RGO:CF için, 0,521 nm'den 0,540 nm'ye genişlediği belirlendi. Fonsiyonizasyon sonucunda ise tüm ESE'ler için bu değerin yaklaşık 0,550 nm olduğu ve maksimum tabaka mesafesinin DCDPS(20)-RGO:CF elektrotunda 0,564 nm'ye kadar genişlediği belirlendi. Bu sonuç, dopantların RGO ile veya selüloz I polimeri ile etkileşime girerek (110) kafes düzleminin tabaka mesafesini artırdığı anlamına gelebilir. Selüloz I'e ait (200) ve (004) kafes düzlemleri için genel itibariyle büyük bir değişim gözlenmedi.



Şekil 107. Si-RGO:CF grubu ESE'lere ait Raman spektrumları.

RGO:CF ve 10 mM derişimindeki dopant çözeltilerinde fonksiyonize edilen Si-RGO:CF grubu elektrotların fonksiyonizasyon sürecinde oluşan kusur yoğunlukları ve yapısal değişikliklerinin belirlenmesi için Raman spektrumundan faydalanıldı. Kaydedilen Raman spektrumları Şekil 107'de paylaşıldı. Raman spektrumlarında D bandı ($\sim 1340 \text{ cm}^{-1}$), G bandı ($\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$), 2D bandı ($\sim 2680 \text{ cm}^{-1}$) ve D+G bandı ($\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$) literatürde grafen hakkında gerçekleştirilen çalışmalarda belirtilen pozisyonlara yakın bölgelerde belirlendi (Eckmann *et al.* 2012; Mao *et al.* 2015; Sağlam *et al.* 2021). Tablo 5'te bu bantlara ait pik pozisyonları, pik şiddet değerleri ve $I_{D/G}$ oranları paylaşılmaktadır.

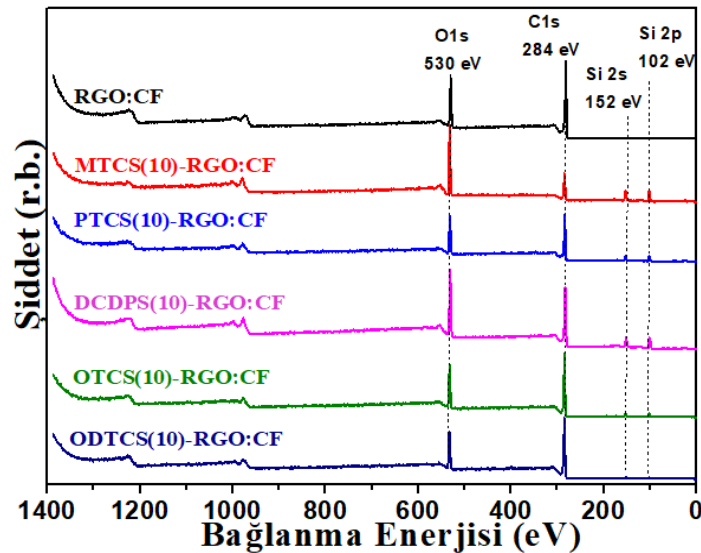
D ve G bantlarının şiddet oranları ($I_{D/G}$) grafen yapısının düzenliliğinin bir ölçüsüdür. RGO:CF elektrotunda bu oran 1,046 olarak belirlenirken, Si-RGO:CF grubu elektrotların genelinde artış olmakla birlikte en yüksek oran DCDPS(10)-RGO:CF elektrotunda 1,098 olarak belirlendi. Bu durum fonksiyonizasyon sürecinde elektrot yüzeyindeki kusurların arttığını yani fonksiyonizasyonun gerçekleştiğini kanıtlamaktadır.

Tablo 5. Si-RGO:CF Grubu Elektrotlara Ait Raman Spektrum Verileri

	D Bandı		G Bandı		2D Bandı		D+G Bandı		I _D /G
	Pozisyon (cm ⁻¹)	Şiddet (cps)	Pozisyon (cm ⁻¹)	Şiddet (cps)	Pozisyon (cm ⁻¹)	Şiddet (cps)	Pozisyon (cm ⁻¹)	Şiddet (cps)	
RGO:CF	1340,2	5862	1572,3	5602	2675,2	4089	2907,9	4075	1,046
MTCS(10)-RGO:CF	1340,2	8966	1572,3	8488	2678,6	4833	2907,9	4836	1,056
PTCS(10)-RGO:CF	1340,2	6400	1580,2	6062	2685,5	4448	2931,1	4417	1,055
DCDPS(10)-RGO:CF	1328,0	10426	1560,5	9492	2664,9	5273	2894,6	5182	1,098
OTCS(10)-RGO:CF	1332,1	7913	1580,2	7533	2682,0	4703	2911,2	4725	1,050
ODTCS(10)-RGO:CF	1340,2	7696	1580,2	7223	2678,1	4426	2907,9	4381	1,065

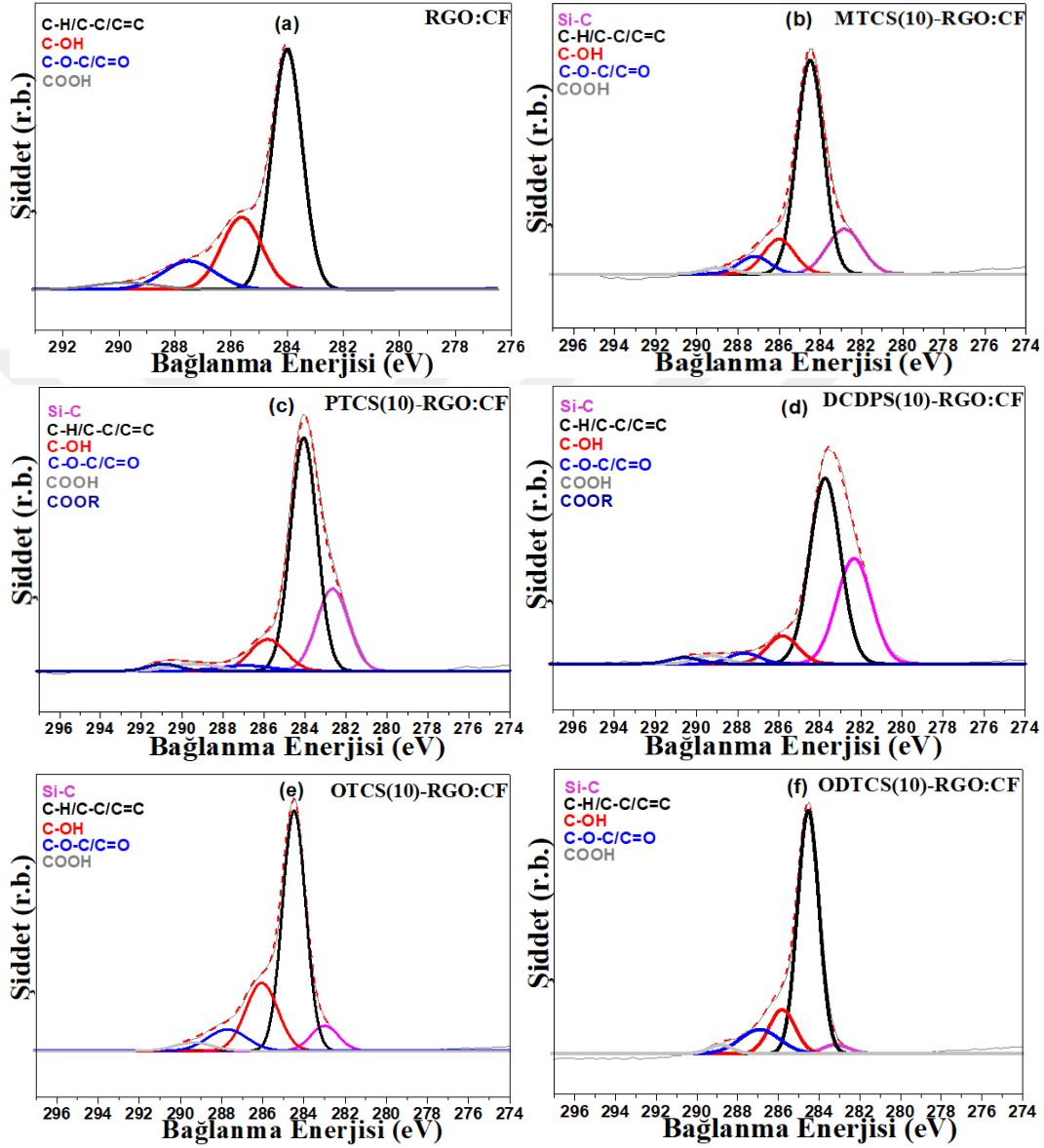
G ve 2D bantlarının pozisyonu tabaka kalınlığı hakkında bilgi vermektedir. Tabaka kalınlığı arttıkça G ve 2D bantları daha düşük enerjiye, diğer bir deyişle daha düşük dalga sayısına kaymaktadır. G bandının pozisyonu RGO:CF için 1572,3 cm⁻¹, DCDPS(10)-RGO:CF elektrotunda ise 1560,5 cm⁻¹ dalga sayısı olarak belirlendi. 2D bant pozisyonu ise RGO:CF için 2675,2 cm⁻¹ ve DCDPS(10)-RGO:CF elektrotu için 2664,9 cm⁻¹ dalga sayısı olarak belirlendi. Dalga sayılarındaki bu kaymaların, fonksiyonallazasyon işlemi sürecinde RGO tabaka kalınlıklarının artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Wall 2012).

RGO:CF ve 10 mM derişimindeki dopant çözeltilerinde fonksiyonallazasyon edilen Si-RGO:CF grubu elektrotlarının içerdiği elementler ve elementel bağ yapılarının belirlenebilmesi için XPS tekniğinden faydalanıldı. Si-RGO:CF grubu elektrotlarına ait geniş bölge XP spektrumları Şekil 108’de paylaşılmıştır.

**Şekil 108.** Si-RGO:CF grubu elektrotlara ait geniş bölge XP spektrumları.

Si-RGO:CF grubu elektrotlara ait geniş bölge XP spektrumlarında 102, 152, 284 ve 530 eV bağlanma enerjilerinde sırasıyla karakteristik Si2p, Si2s, C1s ve O1s pikleri gözlenmektedir (Shi *et al.* 2019; Kamlangkla *et al.* 2010). Belirlenen Si2p ve Si2s pikleri fonksiyonallazasyon

sürecinde ESE'lere organosilan moleküllerinin bağlandığını doğrulamaktadır. Substratlarda bulunan elementel bağ yapılarının incelenmesi için belirlenen pikler fit edildi. Şekil 109'da RGO:CF ve 10 mM derişimindeki dopant çözeltilerinde fonksiyonelize edilen Si-RGO:CF grubu elektrotlarına ait C1s bölge XP spektrumları verilmektedir. Ayrıca Tablo 6'da belirlenen piklerin alansal yüzdeleri paylaşılmıştır.



Şekil 109. Si-RGO:CF grubu ESE'lerin C1s bölge XP spektrumları: (a) RGO:CF, (b) MTCS(10)-RGO:CF, (c) PTCS(10)-RGO:CF, (d) DCDPS(10)-RGO:CF, (e) OTCS(10)-RGO:CF, (f) ODTCS(10)-RGO:CF.

10 mM derişimindeki dopant çözeltilerinde fonksiyonelize edilen Si-RGO:CF grubu ESE'lere ait C1s XP spektrumlarının fit edilmesiyle Si-C bağına atfedilen pikler ~282,5 eV bağlanma enerjisinde gözlenmektedir (Meşkinis *et al.* 2020; Meneses *et al.* 2018; Kaur *et al.* 2015). Diğer yandan bu pik RGO:CF substratında görülmemektedir. Bu sonuç silan molekülleri ile fonksiyonizasyonun gerçekleştiğini destekler önemli bir kanıttır.

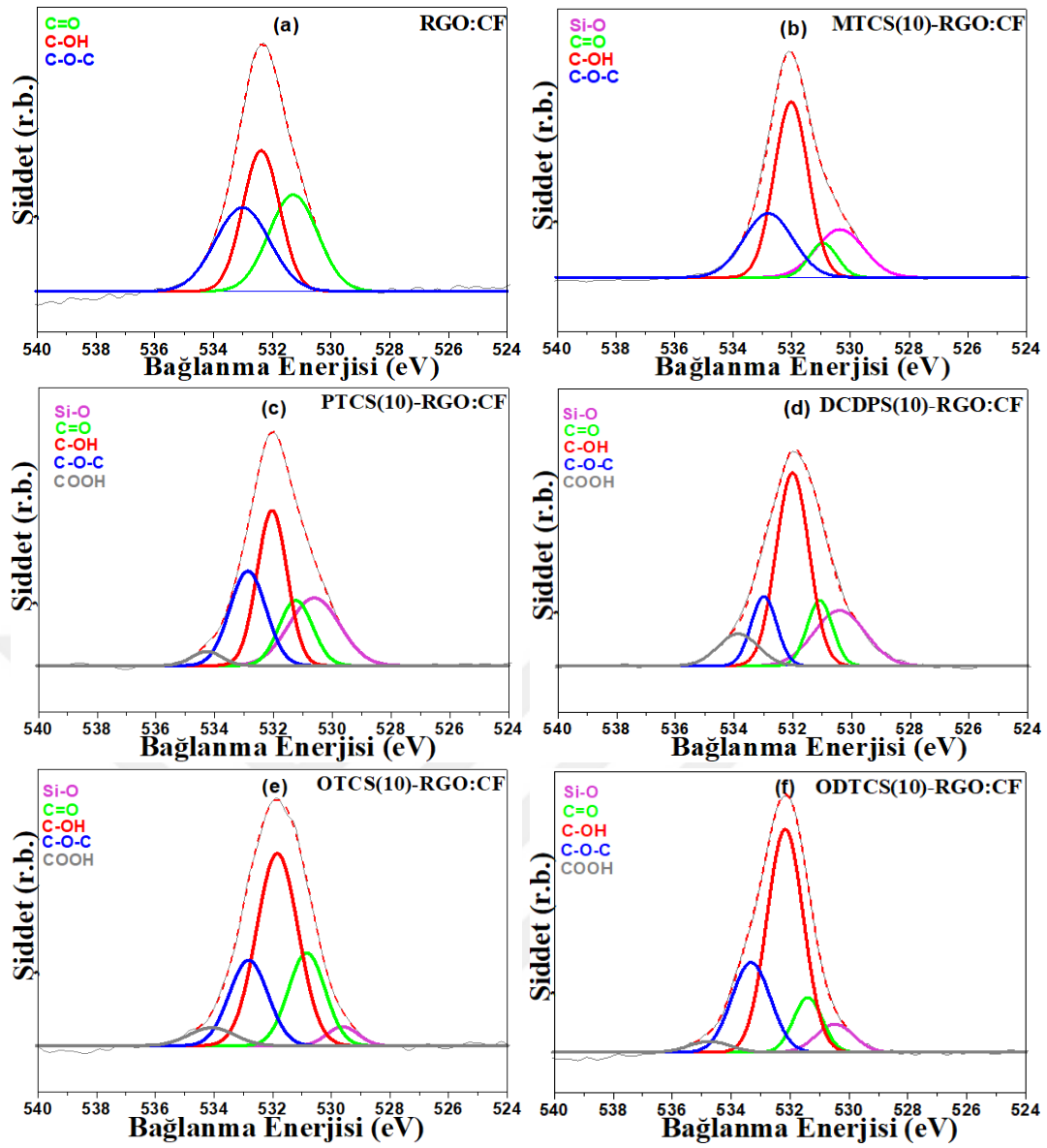
Tablo 6. Si-RGO:CF Grubu ESE'lere Ait C1s Bölge XP Spektrumlarında Belirlenen Piklerinin Alansal Yüzdeleri

	Si-C (282,3- 283,0) eV	C-H/C-C/C=C (283,7- 284,5) eV	C-OH (285,6- 286,1) eV	C-O-C/C=O (286,9- 287,7) eV	COOH (288,9- 289,8) eV	COOR (290,6- 290,9) eV
RGO:CF	-	60,1	24,1	12,2	3,5	-
MTCS(10)-RGO:CF	17,1	63,0	11,8	5,9	2,1	-
PTCS(10)-RGO:CF	24,3	57,3	10,5	2,7	3,1	2,1
DCDPS(10)-RGO:CF	33,4	51,6	7,8	3,0	3,0	1,7
OTCS(10)-RGO:CF	7,3	58,0	22,7	8,8	3,3	-
ODTCS(10)-RGO:CF	3,0	67,5	14,7	12,2	2,6	-

Si-C bağına atfedilen bu pikler arasında alansal yüzdenin en yüksek olduğu elektrot, Si atomuna bağlı iki fenil halkası nedeniyle DCDPS(10)-RGO:CF elektrotu olarak belirlendi. Uzun alifatik zincirlere sahip dopantlar ile fonksiyonelize edilen elektrotlarda (OTCS(10)-RGO:CF ve ODTCS(10)-RGO:CF) ise Si-C grubunun C atomuna atfedilen pikler daha düşük alansal yüzdelerde gözlemlendi.

Şekil 110'da RGO:CF ve 10 mM derişimindeki dopant çözeltilerinde fonksiyonelize edilen Si-RGO:CF grubu elektrotlarına ait O1s bölge XP spektrumları verilmektedir. Ayrıca Tablo 7'de belirlenen piklerin alansal yüzdeleri paylaşılmıştır. 10 mM derişimindeki dopant çözeltilerinde fonksiyonelize edilen Si-RGO:CF grubu elektrotlarının O1s XP spektrumlarının fit edilmesiyle ~ 530 eV bağlanma enerjisinde Si-O grubuna atfedilen ve RGO:CF substratında görülmeyen yeni bir pikin varlığı ortaya çıkmaktadır (Huang and Chen 2023). Bu pikin en yüksek alansal yüzdesi PTCS(10)-RGO:CF ve DCDPS(10)-RGO:CF elektrotları için tespit edildi. Alansal yüzdenin uzun karbon zincirine sahip dopant bileşikleriyle fonksiyonelize edilen elektrotlarda [OTCS(10)-RGO:CF ve ODTCS(10)-RGO:CF] giderek azaldığı görüldü. Bu durum uzun alifatik karbon zincirine sahip dopantların elektrot yüzeyine daha düşük oranda bağlanma eğiliminde olduğu fikrini desteklemektedir.

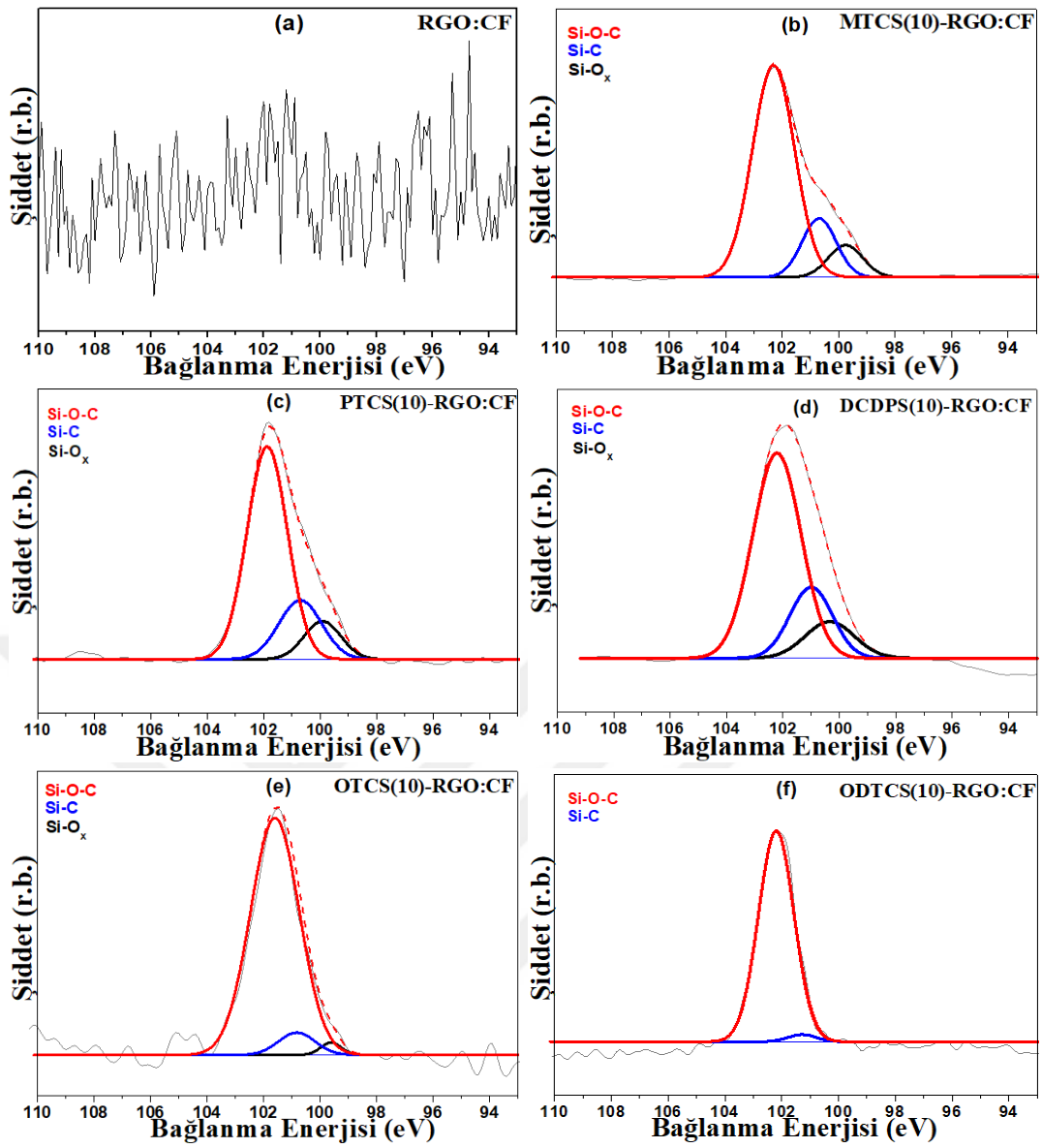
Şekil 111'de RGO:CF ve 10 mM derişimindeki dopant çözeltilerinde fonksiyonelize edilen Si-RGO:CF grubu elektrotların Si2p bölge XP spektrumları ve Tablo 8'de belirlenen piklerin alansal yüzdeleri verilmektedir. Si-RGO:CF grubu ESE'lere ait Si2p XP spektrumlarının fit edilmesiyle yaklaşık 100, 101 ve 102 eV bağlanma enerjilerinde sırasıyla Si-O_x, Si-C ve Si-O-C gruplarına atfedilen üç pik tespit edildi (Meşkinis *et al.* 2020; Meneses *et al.* 2018). RGO:CF elektrotunda bu pikler gözlenmedi. Si-RGO:CF grubu ESE'lerin XP spektrumları fonksiyonelizasyon işlemiyle organosilan moleküllerinin ESE yüzeyine kovalent olarak bağlandığına işaret etmektedir.



Şekil 110. Si-RGO:CF grubu ESE'lerin O1s bölge XP spektrumları: (a) RGO:CF, (b) MTCS(10)-RGO:CF, (c) PTCS(10)-RGO:CF, (d) DCDPS(10)-RGO:CF, (e) OTCS(10)-RGO:CF, (f) ODTCS(10)-RGO:CF.

Tablo 7. Si-RGO:CF Grubu ESE'lere Ait O1s Bölge XP Spektrumlarında Belirlenen Piklerinin Alansal Yüzdeleri

	Si-O (529,6- 530,6) eV	C=O (530,8- 531,4) eV	C-OH (531,8- 532,4) eV	C-O-C (532,8- 533,3) eV	COOH (533,9- 534,4) eV	COOR (-)
RGO:CF	-	32,6	36,0	31,4	-	-
MTCS(10)-RGO:CF	18,5	7,8	48,4	25,3	-	-
PTCS(10)-RGO:CF	24,4	15,4	33,0	24,2	3,0	-
DCDPS(10)-RGO:CF	20,4	12,0	45,7	12,7	9,2	-
OTCS(10)-RGO:CF	7,2	10,8	55,2	23,7	3,1	-
ODTCS(10)-RGO:CF	3,7	21,1	49,6	20,5	5,1	-

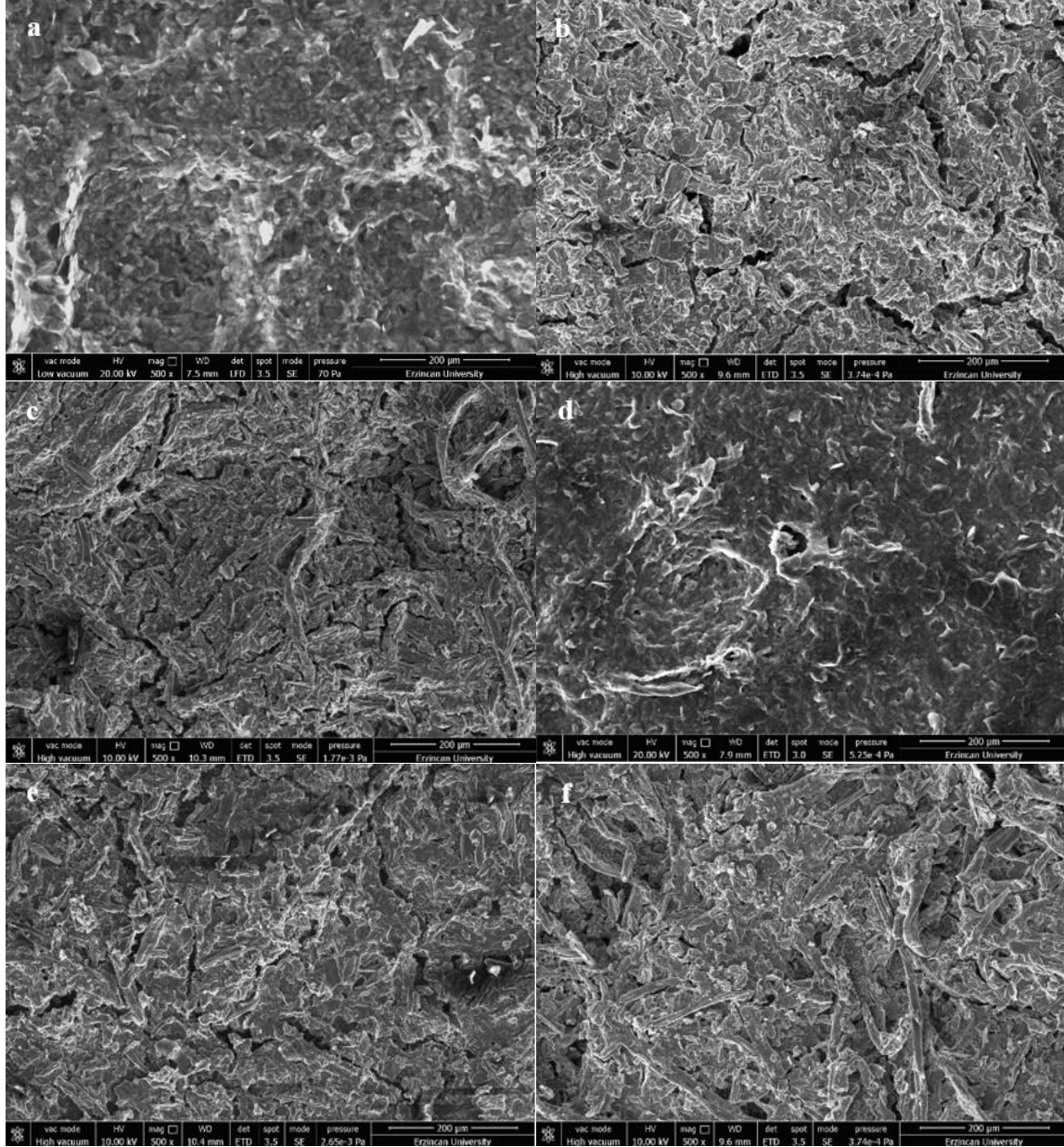


Şekil 111. Si-RGO:CF grubu ESE'lerin Si2p bölge XP spektrumları: (a) RGO:CF, (b) MTCS(10)-RGO:CF, (c) PTCS(10)-RGO:CF, (d) DCDPS(10)-RGO:CF, (e) OTCS(10)-RGO:CF, (f) ODTCS(10)-RGO:CF.

Tablo 8. Si-RGO:CF Grubu ESE'lere Ait Si2p Bölge XP Spektrumlarında Belirlenen Piklerinin Alansal Yüzdeleri

	Si-Ox (99,6-100,3) eV	Si-C (100,7-101,3) eV	Si-O-C (101,9-102,3) eV
RGO:CF	-	-	-
MTCS(10)-RGO:CF	9,2	16,7	74,1
PTCS(10)-RGO:CF	11,3	20,3	68,5
DCDPS(10)-RGO:CF	12,2	20,6	67,2
OTCS(10)-RGO:CF	2,0	6,5	91,5
ODTCS(10)-RGO:CF	-	2,6	97,4

Fonksiyonize elektrotların yüzey morfolojilerinin incelenmesi için taramalı elektron mikroskopundan faydalanıldı. RGO:CF ve 10 mM derişimindeki dopant çözeltilerinde fonksiyonize edilen Si-RGO:CF grubu elektrotlarına ait 200 µm ölçekli SEM görüntüleri Şekil 112’de paylaşılmıştır.



Şekil 112. Si-RGO:CF grubu elektrotlarına ait 200 µm ölçekli SEM görüntüleri: (a) RGO:CF, (b) MTCS(10)-RGO:CF, (c) PTCS(10)-RGO:CF, (d) DCDPS(10)-RGO:CF, (e) OTCS(10)-RGO:CF, (f) ODTCS(10)-RGO:CF.

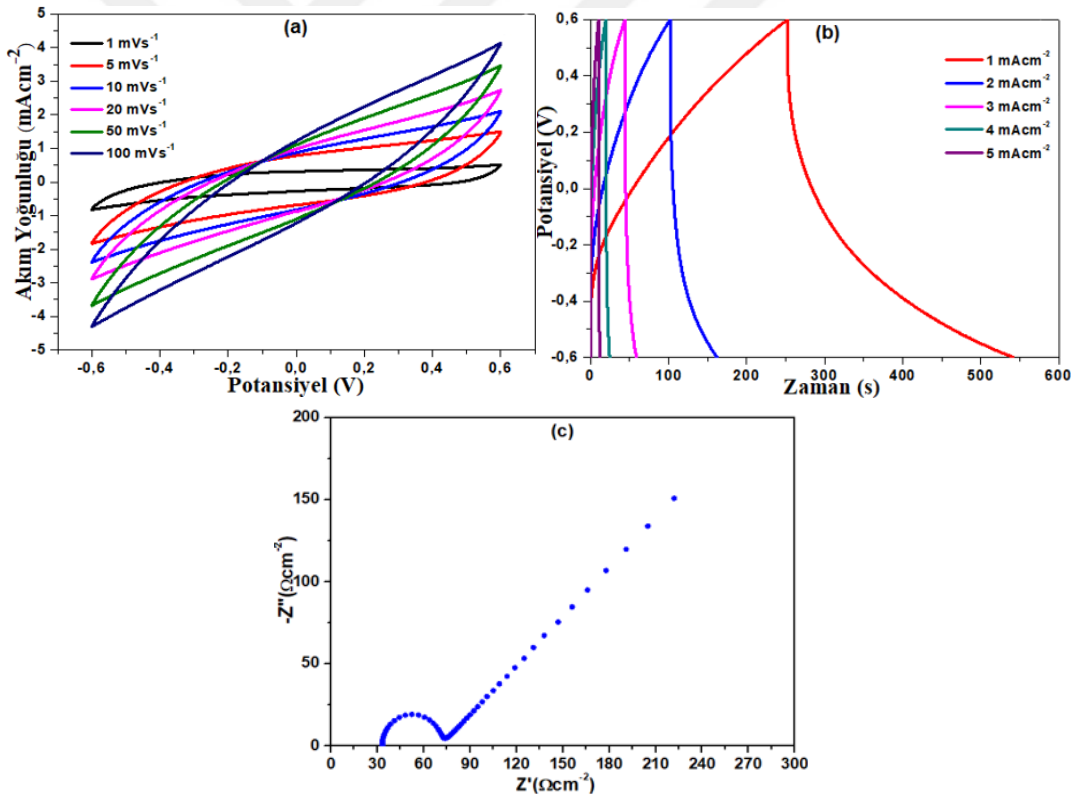
Orgonsilan molekülleri ile işlevselleştirilen ESE örneklerinde genel itibari ile tabakalı yapılar gözlemlendi. Ancak DCDPS(10)-RGO:CF elektrotuna ait SEM görüntüsü diğerlerinden farklı bir morfolojiye sahip olduğu görülmektedir. Bu morfoloji GO:CF (Şekil 96-b) örneğinin yumuşak dokulu yapısına oldukça yakındır. Bu durum DCDPS bileşiği ile gerçekleştirilen

fonksiyonallazasyon sonucunda dopant bileşimin elektrot yüzeyinde ince bir film oluşturmasından kaynaklanabilir.

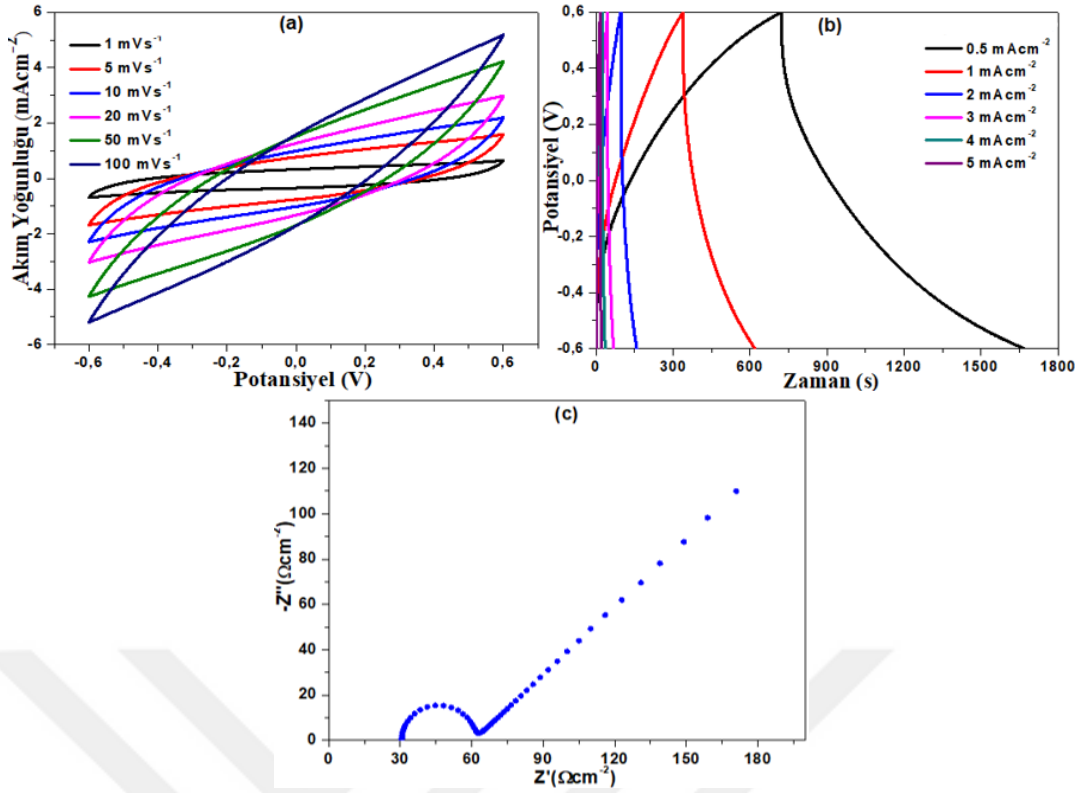
Si-RGO:CF grubu ESE'lerin üç elektrotlu hücre sisteminde elektrokimyasal performanslarının araştırılması

Üretilen elektrotların elektrokimyasal performansı üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede CV, GCD ve EIS teknikleri kullanılarak incelendi. $1 \times 1 \text{ cm}^2$ teorik alana sahip elektrotlar çalışma elektrotu olarak kullanıldı. Karşıt elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak doygun kalomel elektrot (SCE) ve elektrolit çözeltisi olarak saf su ile hazırlanmış 1 M Na_2SO_4 çözeltisi kullanıldı.

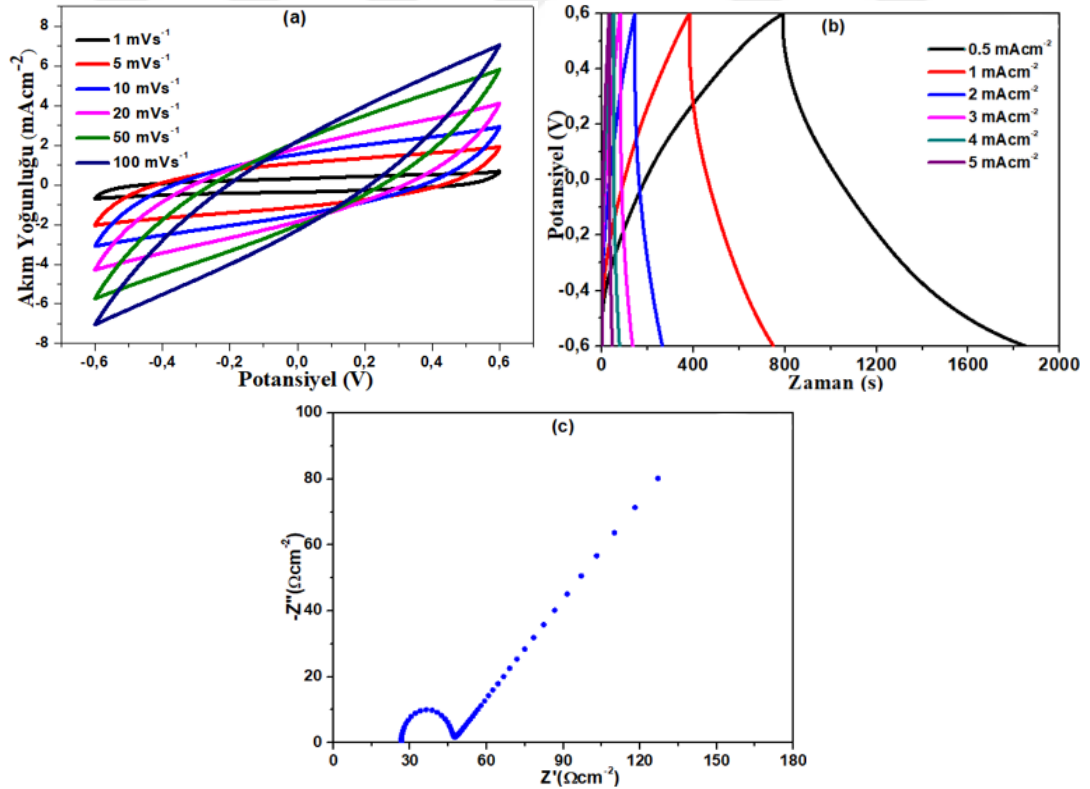
Si-RGO:CF grubu ESE'lere ait CV eğrileri, GCD eğrileri ve Nyquis grafikleri Şekil 113-128'de paylaşılmıştır. GCD ölçümlerinde bazı elektrotlar $0,5 \text{ mAcm}^{-2}$ akım yoğunluğundaki deşarj sürelerini tamamlayamadığı için grafiksel ve tablosal verilerde bu ölçümler paylaşılmamıştır.



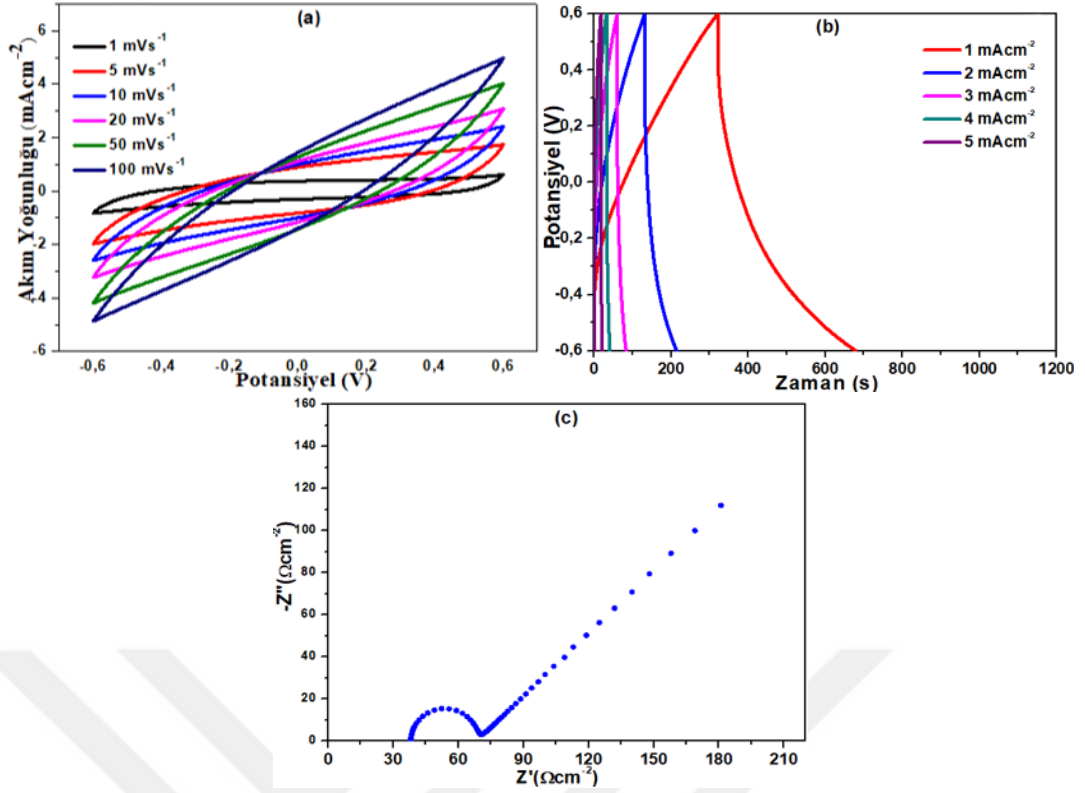
Şekil 113. RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.



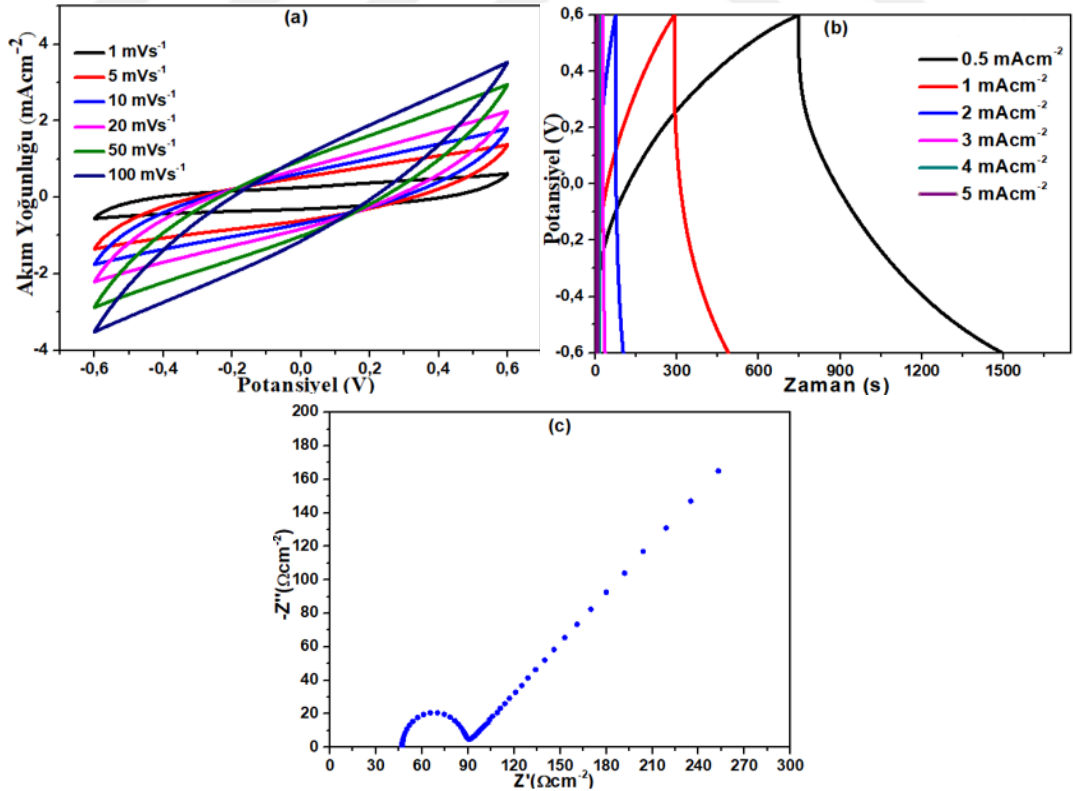
Şekil 114. MTCS(2.5)-RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.



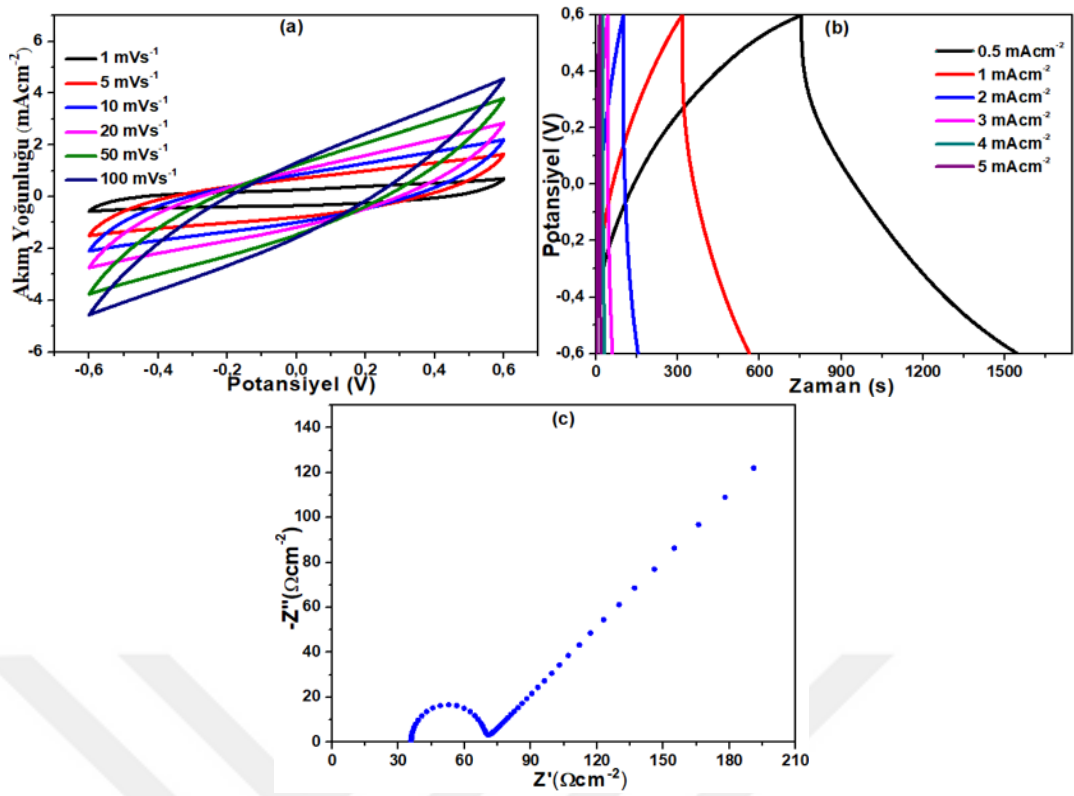
Şekil 115. MTCS(5)-RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.



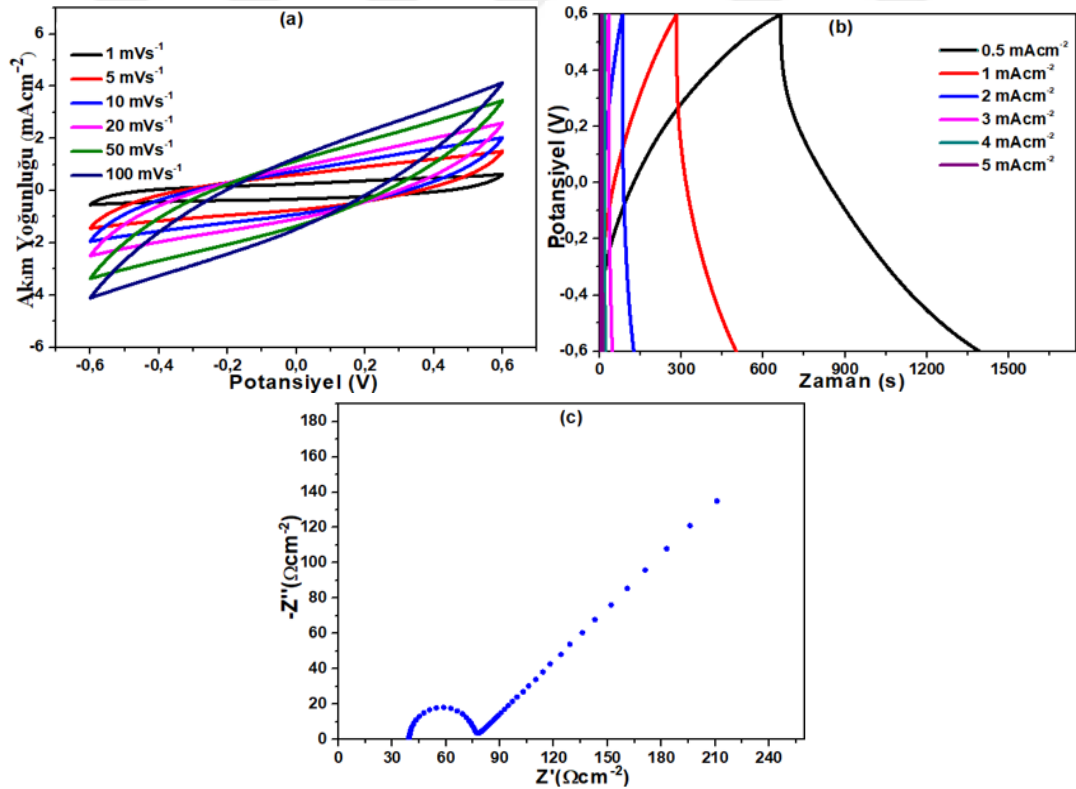
Şekil 116. MTCS(10)-RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.



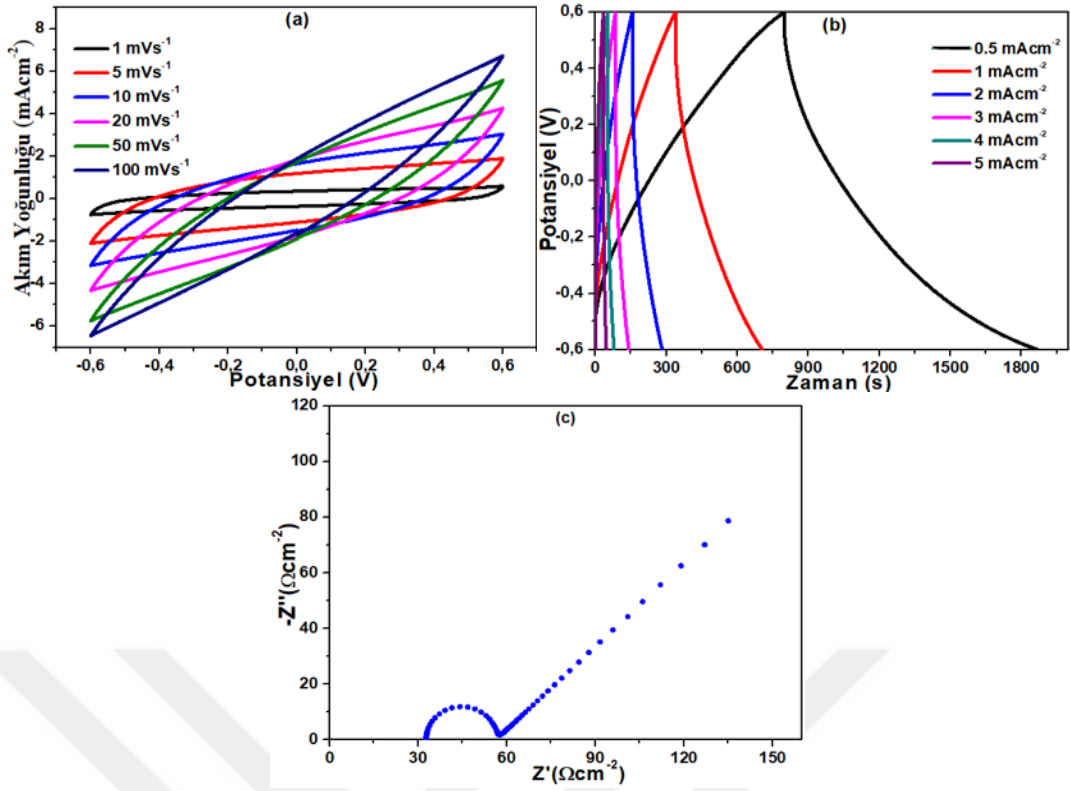
Şekil 117. PTCS(2.5)-RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.



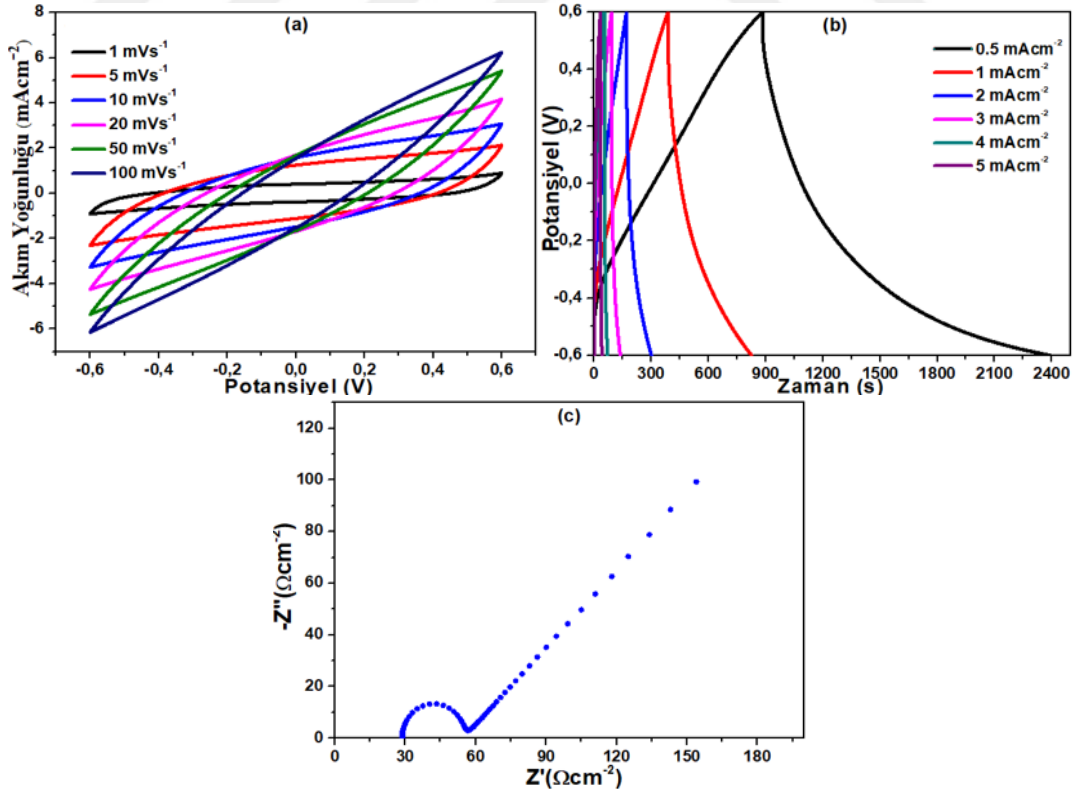
Şekil 118. PTCS(5)-RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.



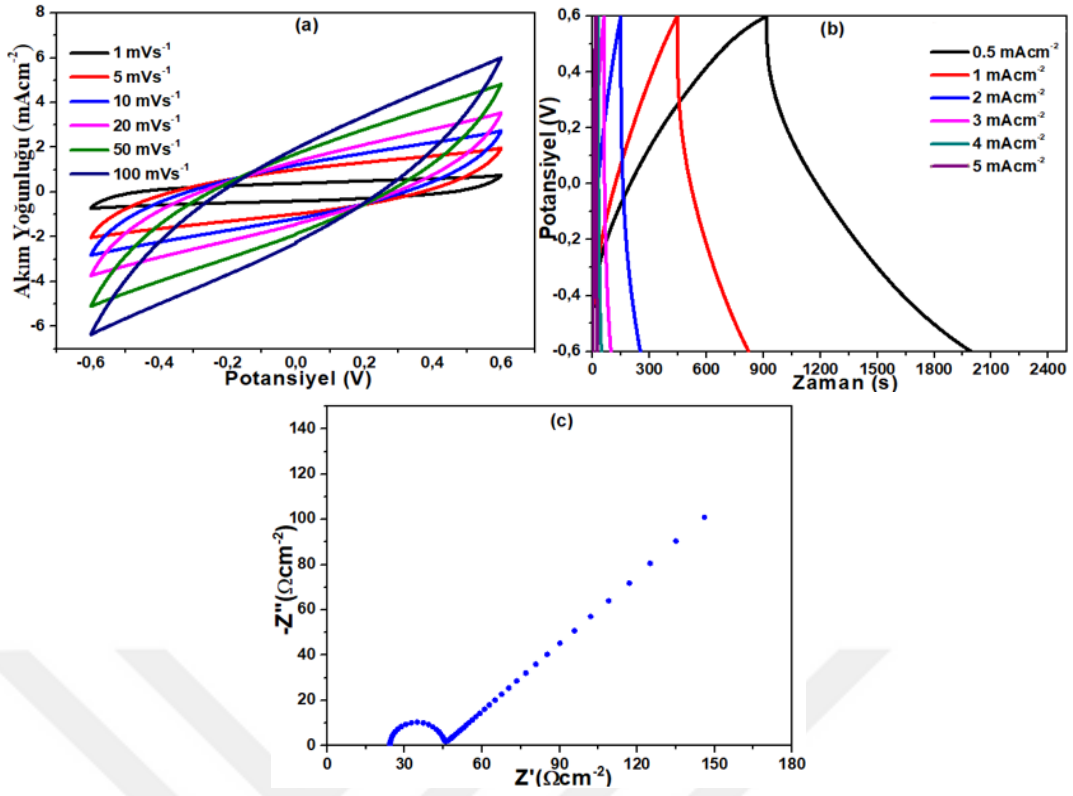
Şekil 119. PTCS(10)-RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.



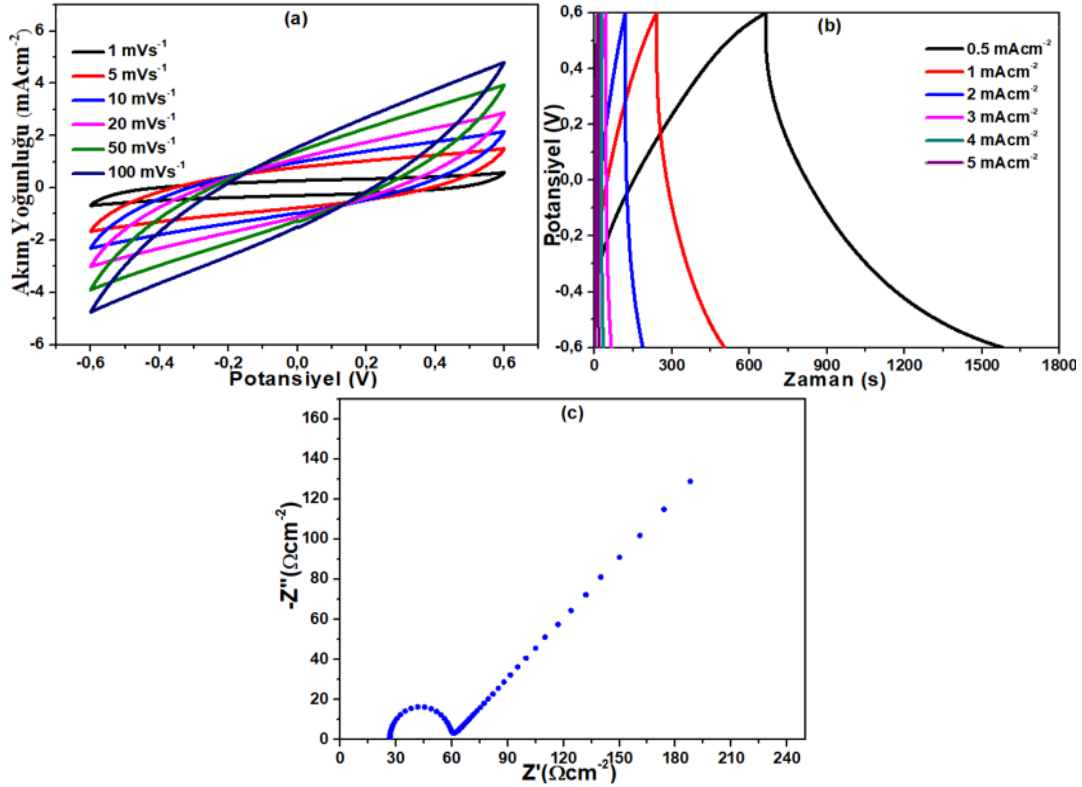
Şekil 120. DCDPS(5)-RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.



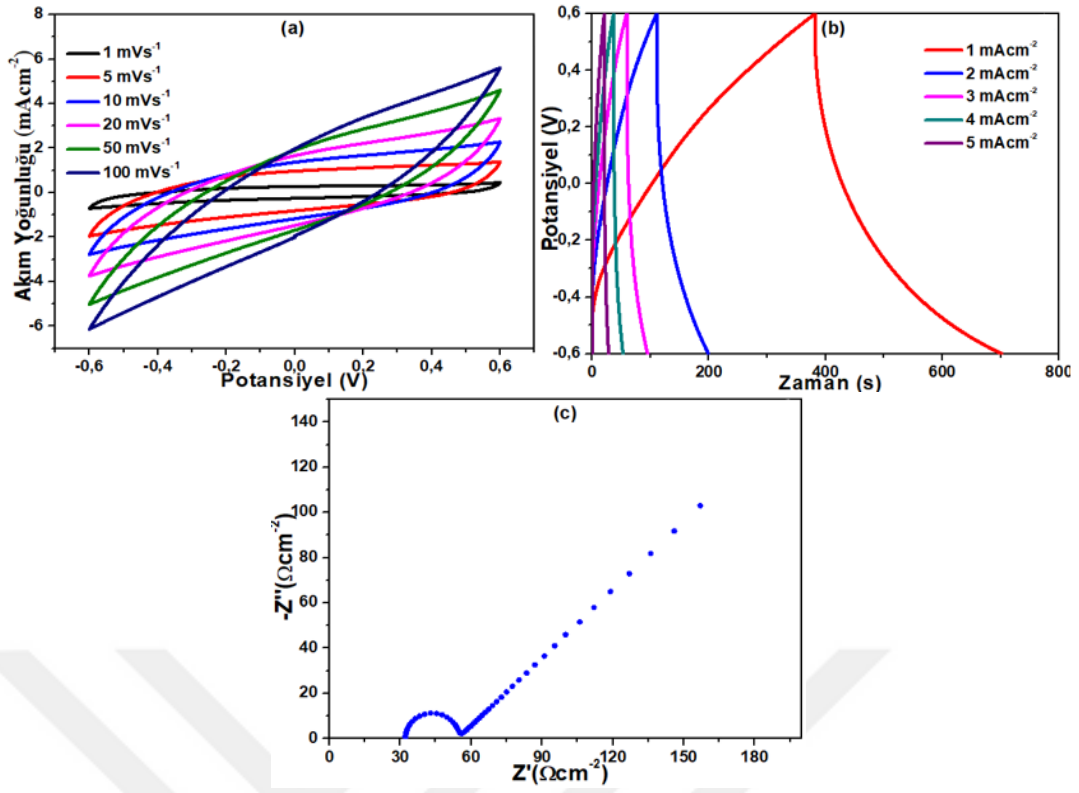
Şekil 121. DCDPS(10)-RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.



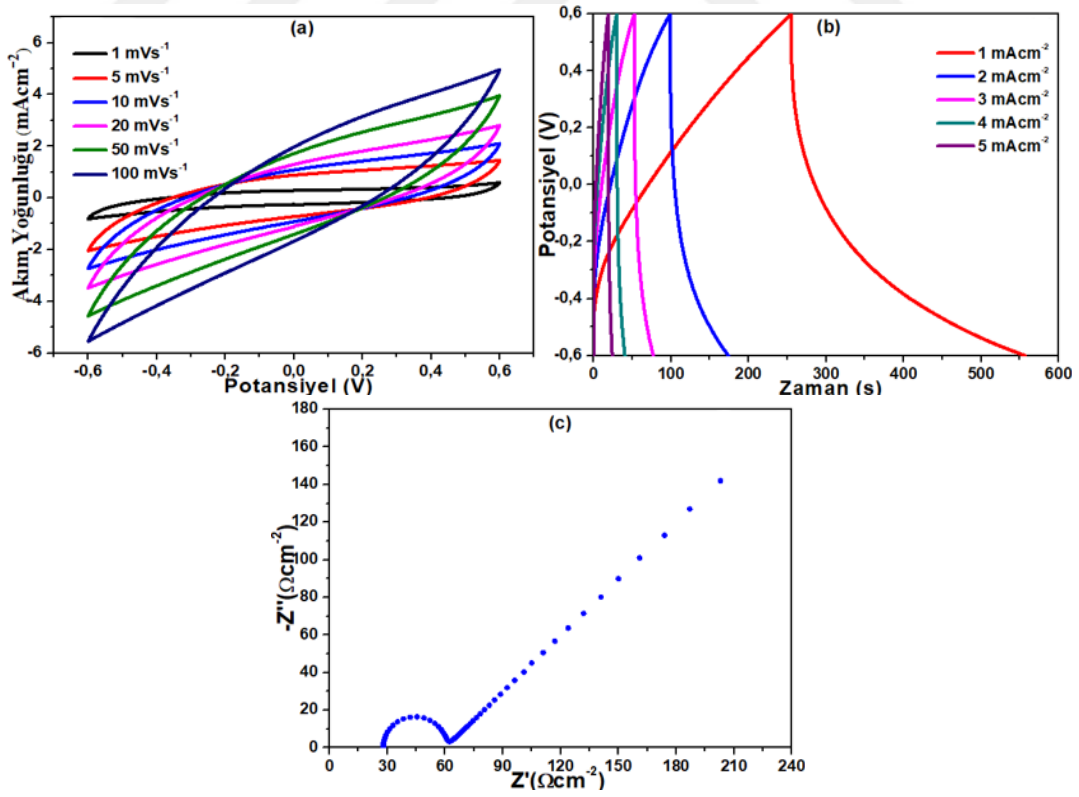
Şekil 122. DCDPS(20)-RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.



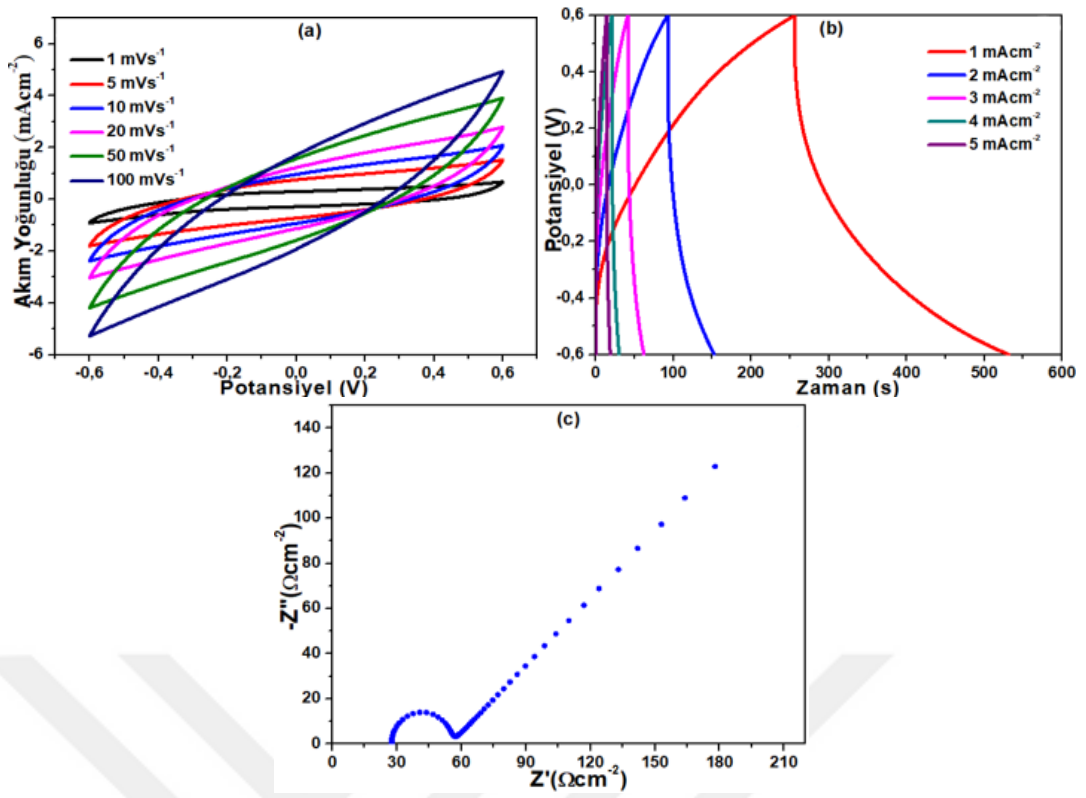
Şekil 123. OTCS(2.5)-RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.



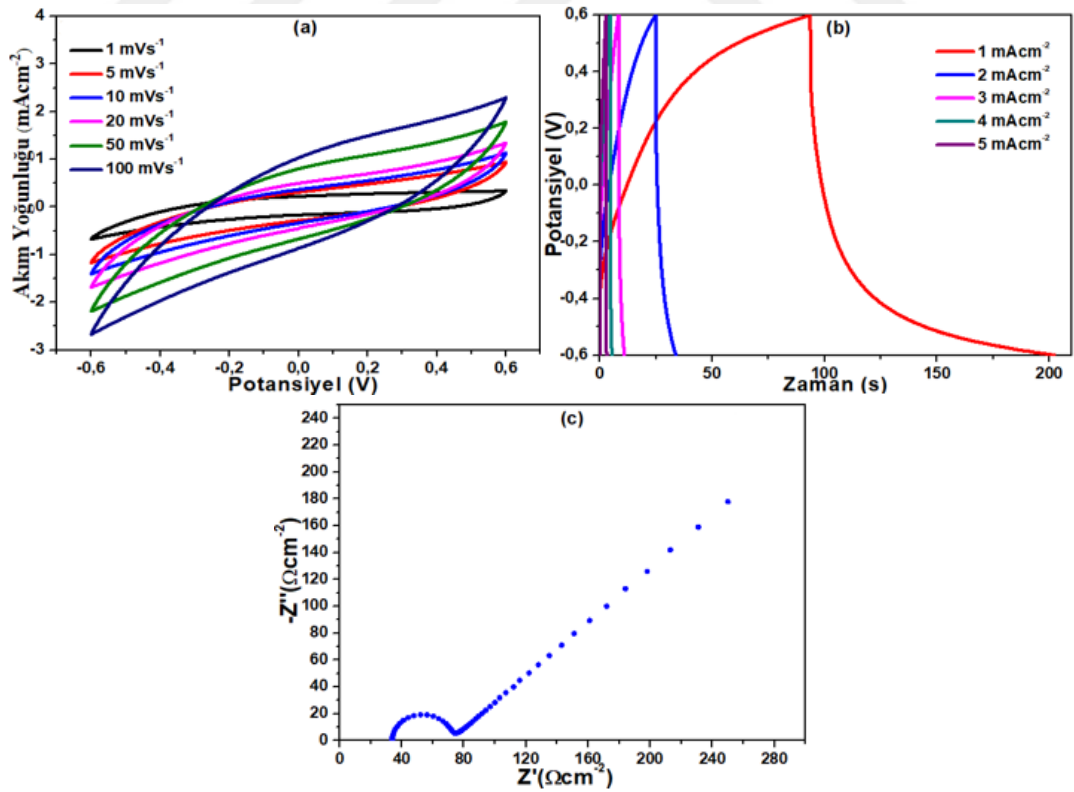
Şekil 124. OTCS(5)-RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.



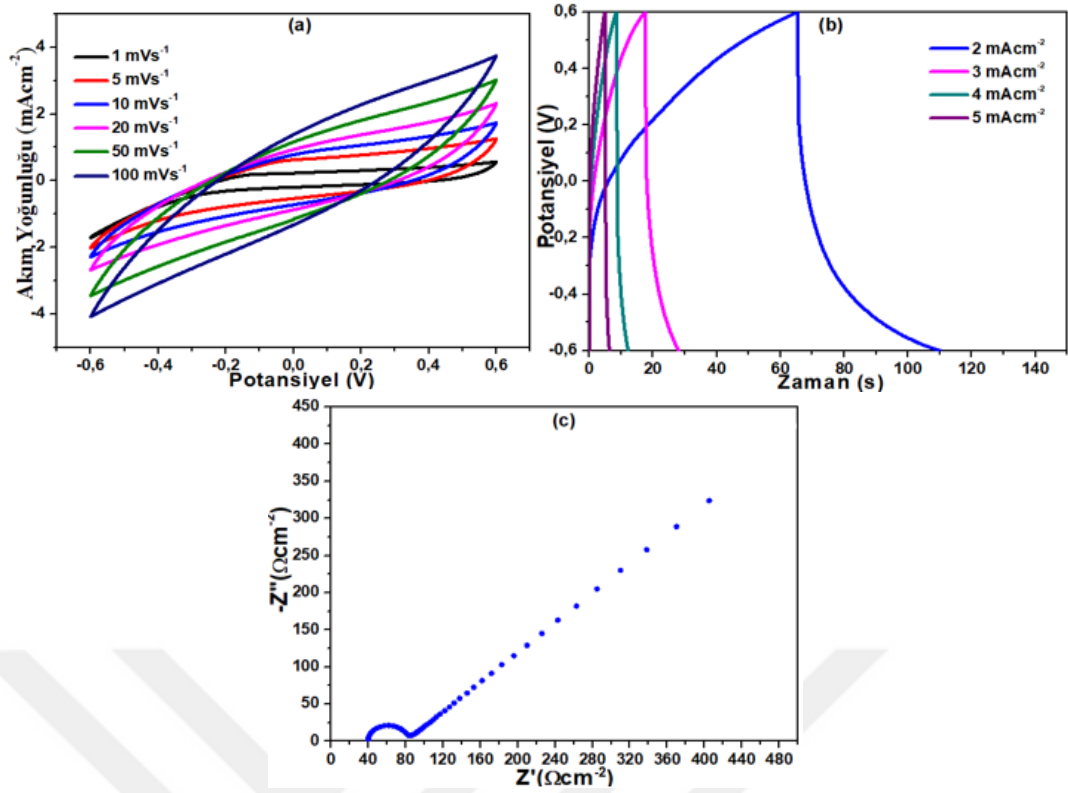
Şekil 125. OTCS(10)-RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.



Şekil 126. ODTCS(2.5)-RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.



Şekil 127. ODTCS(5)-RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.



Şekil 128. ODTCS(10)-RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.

Si-RGO:CF grubu ESE'lerin üç elektrotlu hücre sistemde kaydedilen elektrokimyasal performans verileri Tablo 9'da paylaşılmıştır.

CV tekniğiyle gerçekleştirilen ölçümlerde, RGO:CF elektrotunun 1 mVs^{-1} tarama hızında $C_{s,CV}$ değeri $502,1 \text{ mFcm}^{-2}$ olarak hesaplandı. Fonksiyonelize ESE'ler arasında ise 1 mVs^{-1} tarama hızında en yüksek $C_{s,CV}$ değeri DCDPS(10)-RGO:CF elektrotu için $683,9 \text{ mFcm}^{-2}$ olarak belirlendi. GCD tekniğiyle gerçekleştirilen ölçümlerde ise RGO:CF elektrotu 1 mAcm^{-2} akım yoğunluğunda $231,3 \text{ mFcm}^{-2}$ 'lik $C_{s,GCD}$ değeri sergiledi. Fonksiyonelize edilen ESE'ler arasında 1 mAcm^{-2} akım yoğunluğunda en yüksek $C_{s,GCD}$ değeri DCDPS(10)-RGO:CF elektrotu için $364,2 \text{ mFcm}^{-2}$ olarak belirlendi. Bu elektrot $0,5 \text{ mAcm}^{-2}$ akım yoğunluğunda $627,9 \text{ mFcm}^{-2}$ 'lik $C_{s,GCD}$ değeri gösterdi. Fonksiyonelize Si-RGO:CF grubu elektrotlar arasında CV ve GCD ölçümleri sonucunda en iyi performansı DCDPS(10)-RGO:CF elektrotu sergiledi.

Tablo 9. Si-RGO:CF Grubu ESE'lerin Üç Elektrotlu Hücre Sisteminde Kaydedilen Elektrokimyasal Performans Verileri

Elektrot	C _{s, cv} (mFcm ⁻²)						C _{s, GCD} (mFcm ⁻²)						EIS			
	1 mVs ⁻¹	5 mVs ⁻¹	10 mVs ⁻¹	20 mVs ⁻¹	50 mVs ⁻¹	100 mVs ⁻¹	0,5 mAcm ⁻²	1 mAcm ⁻²	2 mAcm ⁻²	3 mAcm ⁻²	4 mAcm ⁻²	5 mAcm ⁻²	R _s (Ohm)	R _{ct} (Ohm)	C _{dl} (μF)	W (Ohm/ s ^{1/2})
RGO:CF	502,1	230,1	128,8	69,9	32,1	17,3	-	231,3	99,2	43,0	15,3	5,8	33,2	38,0	6,5	53,5
MTCS(2.5)-RGO:CF	555,8	241,1	156,1	97,8	46,0	23,0	393,8	237,7	105,2	57,6	33,4	18,5	30,6	30,5	5,6	39,1
MTCS(5)-RGO:CF	595,4	355,8	236,2	138,2	61,5	31,6	441,3	307,6	201,2	134,6	88,6	55,1	26,5	19,9	4,1	28,4
MTCS(10)-RGO:CF	577,1	267,7	150,8	84,5	38,7	19,9	-	297,8	137,7	57,5	28,7	15,4	38,2	30,6	5,5	39,8
PTCS(2.5)-RGO:CF	472,3	176,3	101,7	59,4	28,44	15,2	309,6	167,2	65,7	18,2	7,67	1,7	40,1	40,9	5,4	58,5
PTCS(5)-RGO:CF	522,3	233,1	141,4	82,4	38,8	20,2	330,8	236,7	90,3	45,2	22,7	11,7	35,8	33,1	4,6	43,3
PTCS(10)-RGO:CF	494,9	211,2	127,4	74,5	35,8	18,8	303,3	182,2	70,1	32,2	16,4	7,5	39,5	36,1	4,1	48,1
DCDPS(5)-RGO:CF	612,7	348,1	228,2	120,7	46,4	21,2	446,7	306,7	209,5	102,9	90,28	57,3	32,7	23,7	3,5	27,9
DCDPS(10)-RGO:CF	683,9	368,3	240,0	131,9	51,7	24,8	627,9	364,2	216,7	115,3	60,2	33,3	28,7	26,3	8,4	35,2
DCDPS(20)-RGO:CF	670,6	306,8	184,4	107,6	53,7	30,5	449,4	313,7	170,1	90,9	53,3	31,2	24,3	20,5	3,7	36,0
OTCS(2.5)-RGO:CF	453,5	242,0	148,2	84,5	39,6	22,1	382,8	219,2	115,6	52,5	33,7	16,9	26,7	32,5	4,2	45,7
OTCS(5)-RGO:CF	481,2	290,6	198,4	118,2	52,2	27,9	-	267,5	148,3	90,5	53,8	33,4	32,2	22,3	4,6	36,5
OTCS(10)-RGO:CF	463,1	255,0	154,7	91,6	46,2	26,2	-	250,8	125,2	60,3	34,8	25,8	28,0	32,5	3,5	50,5
ODTCS(2.5)-RGO:CF	447,2	229,8	145,2	90,2	46,7	25,7	-	230,2	101,5	52,7	30,7	18,3	27,6	27,7	6,0	43,5
ODTCS(5)-RGO:CF	457,5	270,2	172,9	99,3	46,	26,1	-	243,3	130,3	70,3	47,5	21,7	33,9	37,8	6,8	63,3
ODTCS(10)-RGO:CF	308,9	164,1	109,0	67,0	33,7	19,2	-	-	74,4	25,2	12,9	5,1	39,8	41,1	4,4	114,9

Uzun alifatik karbon zincirine sahip dopant moleküller ile fonksiyonize edilen ESE'ler (OTCS(Y)-RGO:CF ve ODTCS(Y)-RGO:CF) için ise düşük spesifik kapasitans değerleri belirlendi. Bu durum, uzun alifatik karbon zincirine sahip dopantların elektrot yüzeyini apolar bir forma dönüştürmesi ve polar çözücülerde hazırlanan elektrolit iyonlarının elektrot yüzeyine difüze olamaması ile açıklanabilir.

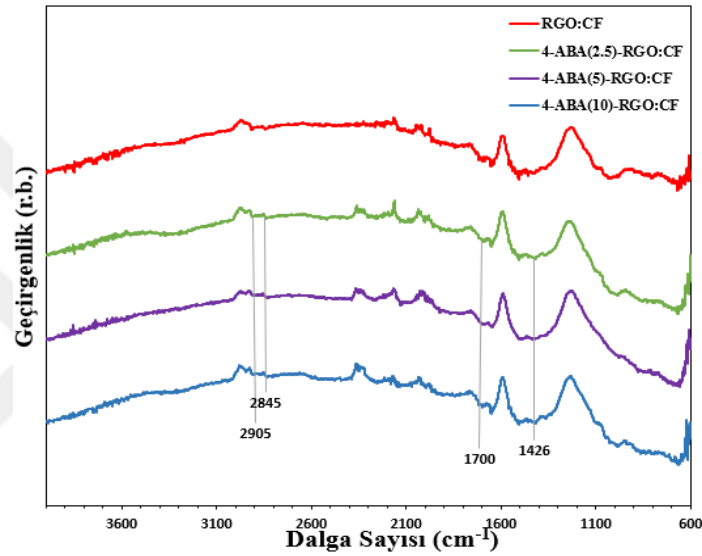
ESE'lere ait Nyquist grafiklerinin fit edilmesi ile eşdeğer seri direnç (R_s), yük transfer direnci (R_{ct}), Warburg direnci (W) ve çift tabaka kapasitansı (C_{dl}) değerleri elde edildi. Burada eğrinin gerçek eksenine ile olan kesişimi, elektrolit çözeltisi ve temas dirençlerinin toplamı olan R_s 'yi temsil etmektedir. Bu değer fonksiyonize edilen ESE'lerde en düşük DCDPS(20)-RGO:CF elektrotunda (24,3 ohm), en yüksek ise ODTCS(10)-RGO:CF elektrotunda (39,8 ohm) belirlendi. Yüksek frekans bölgesinde gözlenen yarım dairenin çapı ise R_{ct} 'yi temsil eder ve elektrot materyalinin hem yapısı hemde kalınlığı hakkında bilgi verir. Ayrıca elektrot yüzeyindeki redoks aktif grupların reaksiyon hızı bu direnç türü için belirleyicidir. En düşük R_{ct} direnci MTCS(5)-RGO:CF elektrotunda (19,9 ohm), en yüksek ise ODTCS(10)-RGO:CF elektrotunda (41,1 ohm) gözlemlendi. Bu durum elektrolit iyonlarının difüzyon hızının elektrot yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonların hızlarından daha düşük bir seviyede olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. W değerleri bu durumu doğrulamaktadır. Nyquist grafiğinin eğimi, elektrolit iyonlarının elektrot yüzeyine taşınmasından doğan direnci temsil eden W değerini göstermektedir. Tüm elektrotların W değeri dopant moleküllerdeki alifatik karbon zincirindeki karbon sayısı ile doğru orantılı olarak arttığı gözlemlendi ve en yüksek değer ODTCS(10)-RGO:CF elektrotunda (114,9 ohm/s^{1/2}) gözlemlendi. C_{dl} kapasitansı ise yüklü elektrotun elektrolit çözeltisindeki iyonlar tarafından çevrelenerek elektriksel bir katman oluşturmasından kaynaklanır. C_{dl} kapasitansı en yüksek DCDPS(10)-RGO:CF elektrotunda (8,4 µF), en düşük ise DCDPS(5)-RGO:CF ve OTCS(10)-RGO:CF elektrotlarında (3,5 µF) belirlendi.

ESE'lerin Organoazid Bileşikleriyle Fonksiyonizasyonu ve Karakterizasyonu

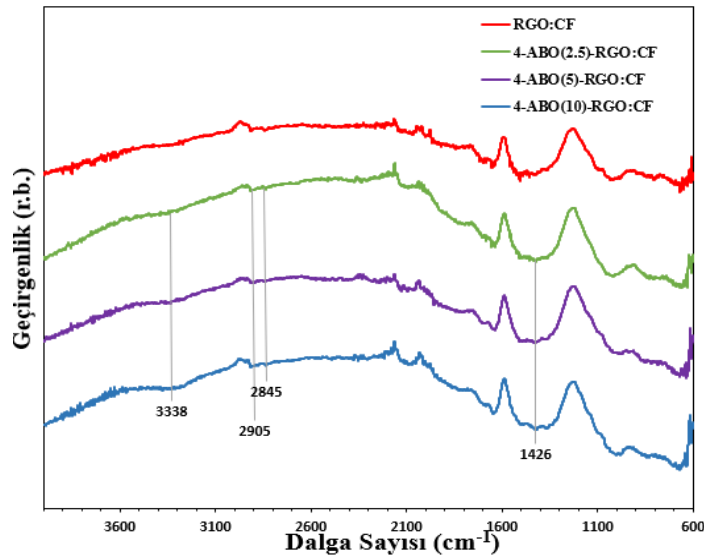
Organoazidler ile ESE'lerin kovalent fonksiyonizasyon işlemi, (i) GO:CF substratlarının toluen çözücüsü içerisinde reflux edilmesi ile ön indirgenmiş GO:CF substratlarına dönüştürülmesi, (ii) L-AA indirgeyici ajan ile sıcakta muamele edilmesi sonucu RGO:CF substratlarının elde edilmesi ve (iii) RGO:CF substratların organoazid moleküllerini içeren N,N dimetil formamid çözeltisinde muamelesi ile kaplanması prosedürleri takip edilerek başarıldı. Organoazid bileşiklerindeki azid gruplarının, nitren reaksiyonu ile grafen yapısında bulunan π bağlarını kullanarak yapıya bağlanmalarından dolayı, fonksiyonizasyon işlemi π bağlarınınca zengin RGO:CF substratlar ile gerçekleştirildi. Fonksiyonizasyon işleminde

sentezi gerçekleştirilen altı farklı organoazid molekülü kullanıldı. Bunlar 4-azido bütanoik asit (4-ABA), 4-azido butan-1-ol (4-ABO), 8-azido oktanoik asit (8-AOA), 8-azido oktan-1-ol (8-AOO), 1-azido oktan (1-AO) ve 16-azido hekzadekanoik asit (16-AHA) şeklindedir. Organoazid molekülleri ile fonksiyonize edilen ESE'ler N-RGO:CF şeklinde isimlendirildi. Elektrot isimlendirmesi ise X(Y)-RGO:CF şeklinde yapıldı. Burada X dopant bileşiğin kısaltılmış ismini, Y ise dopant çözeltisinin mM cinsinden konsantrasyonunu temsil etmektedir.

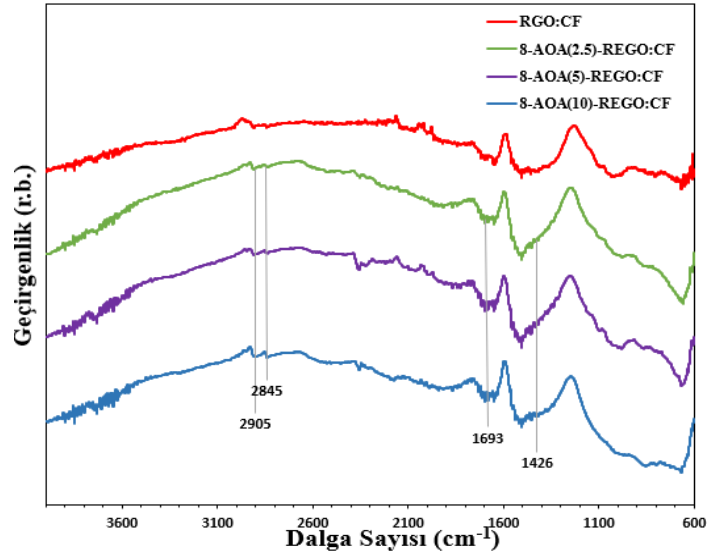
N-RGO:CF grubu ESE'lere ait FT-IR spektrumları 4000-600 cm^{-1} dalga sayısı aralığında kaydedildi. Hazırlanan fonksiyonize ESE'lere ait FT-IR spektrumları Şekil 129-134'de paylaşılmıştır.



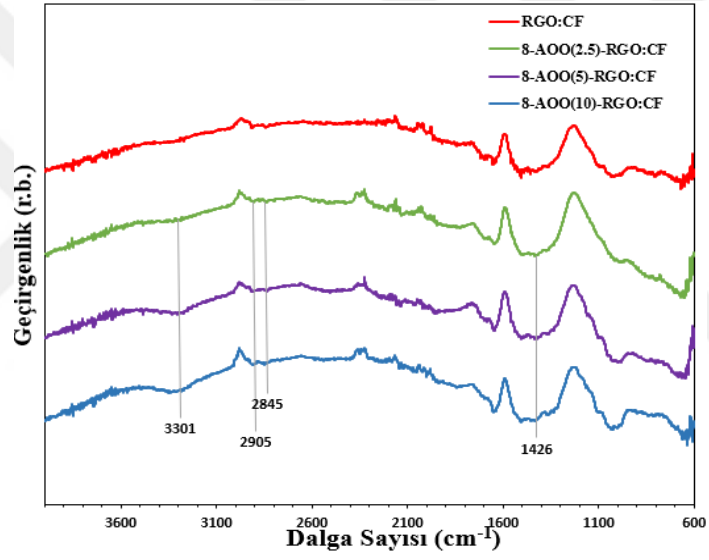
Şekil 129. 4-ABA(Y)-RGO:CF ESE'lere ait FT-IR spektrumları.



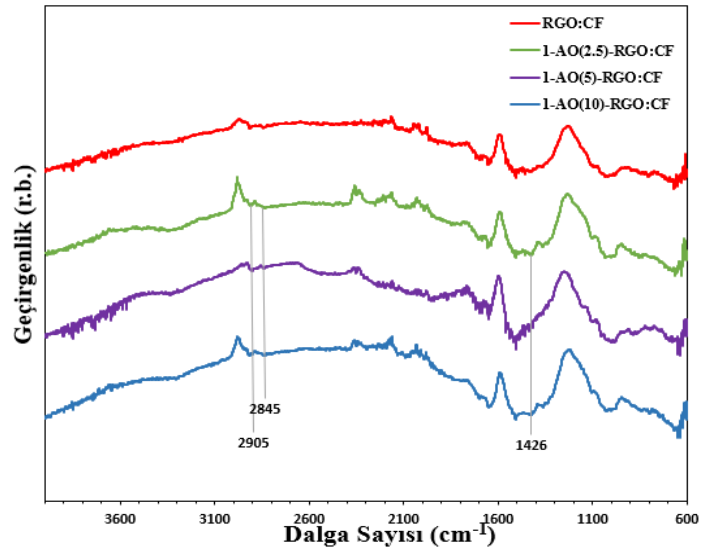
Şekil 130. 4-ABO(Y)-RGO:CF ESE'lere ait FT-IR spektrumları.



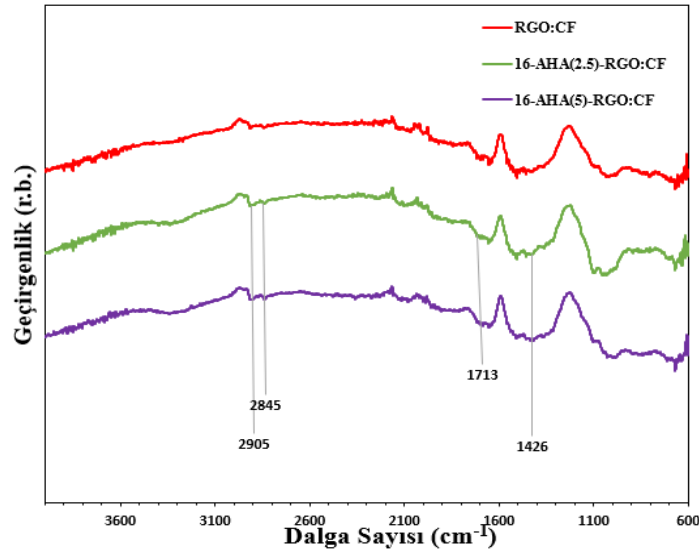
Şekil 131. 8-AOA(Y)-RGO:CF ESE'lere ait FT-IR spektrumları.



Şekil 132. 8-AOO(Y)-RGO:CF ESE'lere ait FT-IR spektrumları



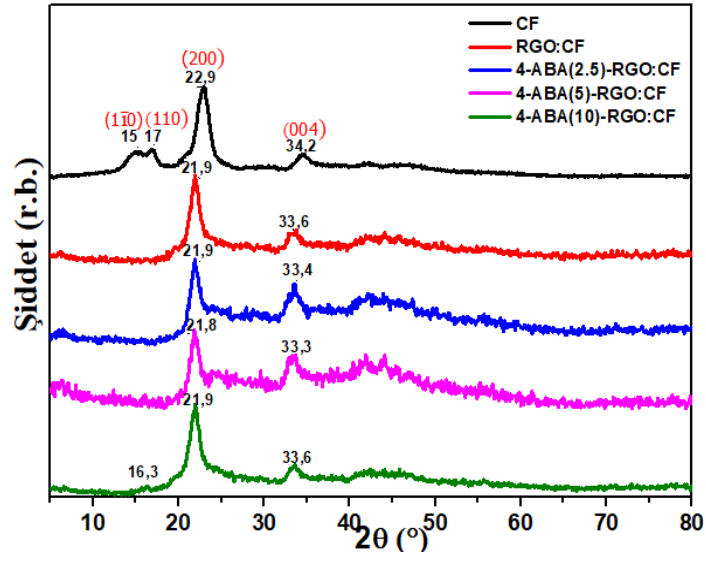
Şekil 133. 1-AO(Y)-RGO:CF ESE'lere ait FT-IR spektrumları



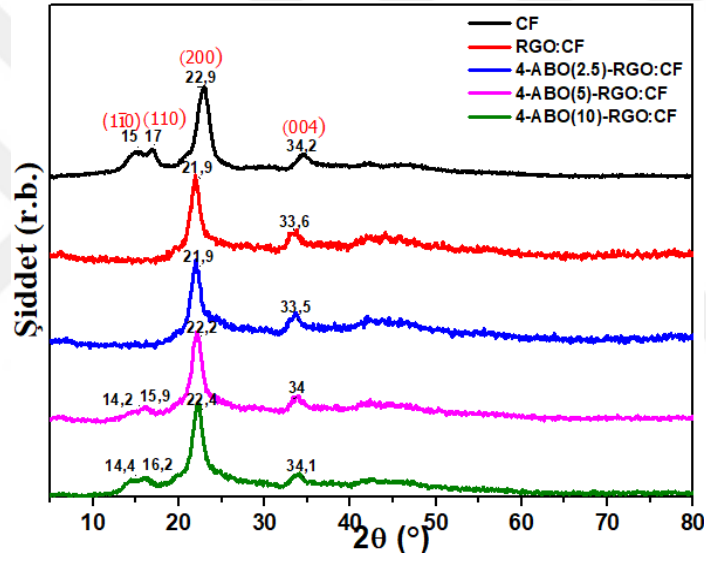
Şekil 134. 16-AHA(Y)-RGO:CF ESE'lerine ait FT-IR spektrumları.

N-RGO:CF grubu elektrotlara ait FT-IR spektrumları incelendiğinde 1426 cm^{-1} dalga sayısında C-N grubuna ait bağın titreşimsel gerilme hareketine atfedilen pikler gözlemlendi (Sholkamy *et al.* 2019; Kim *et al.* 2007; Alowasheer *et al.* 2018) ve genel itibarıyla dopant konsantrasyonuna bağlı olarak bu piklerin şiddetlerinde artış belirlendi. Karboksil grubuna sahip dopant moleküller (4-ABA, 8-AOA ve 16-AHA) ile fonksiyonize edilen elektrotlarda ve RGO:CF elektrotunda yaklaşık 1700 cm^{-1} dalga sayısında C=O grubuna ait bağın gerilme hareketine atfedilen titreşimsel pikler gözlemlendi ve fonksiyonize edilen elektrotlarda bu pikin şiddetinin RGO:CF elektrotuna kıyasla kısmen daha yüksek olduğu belirlendi. Benzer şekilde tüm elektrotlarda yaklaşık olarak 3300 cm^{-1} dalga sayısında O-H grubuna ait bağın titreşimsel gerilme hareketine atfedilen pikler gözlemlendi. OH grubuna sahip dopant moleküller (4-ABO ve 8-AOO) ile fonksiyonize edilen elektrotlarda ise 3301 cm^{-1} dalga sayısında belirlenen piklerin şiddetinin daha yüksek olduğu gözlemlendi. Diğer elektrotlarda da bu gerilme hareketine ait titreşimsel pikin varlığı, matriks olarak kullanılan CF substrat ve RGO'daki OH gruplarına atfedilebilir. Ayrıca fonksiyonize edilen elektrotların spektrumunda 2905 ve 2845 cm^{-1} dalga sayılarında belirlenen ve alifatik karbon zincirinde bulunan C-H bağının asimetrik ve simetrik gerilme hareketine atfedilen piklerin, RGO:CF elektrotunda gözlenen piklerden daha büyük şiddete sahip olduğu belirlendi. Bu veriler organoazid bileşiklerinin ESE yüzeyine nitren reaksiyonu ile bağlandığını desteklemektedir.

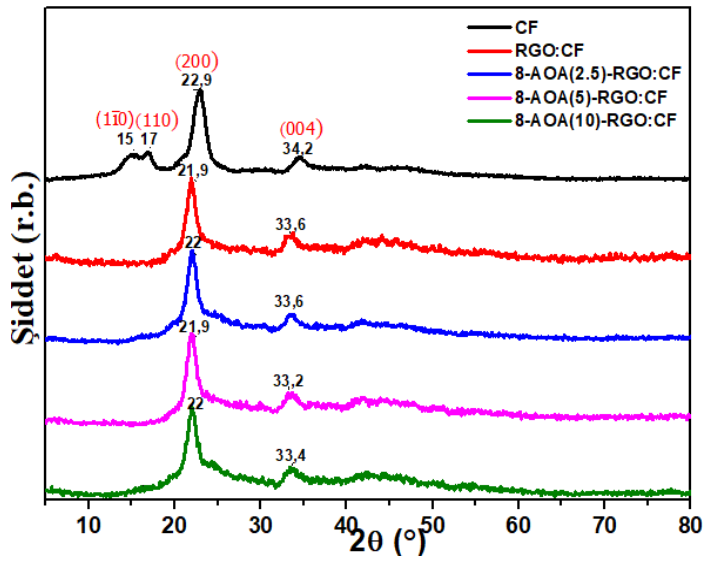
N-RGO:CF grubu elektrotların kristalografik yapılarının incelenmesi için kaydedilen XRD spektrumları Şekil 135-140'da paylaşılmıştır.



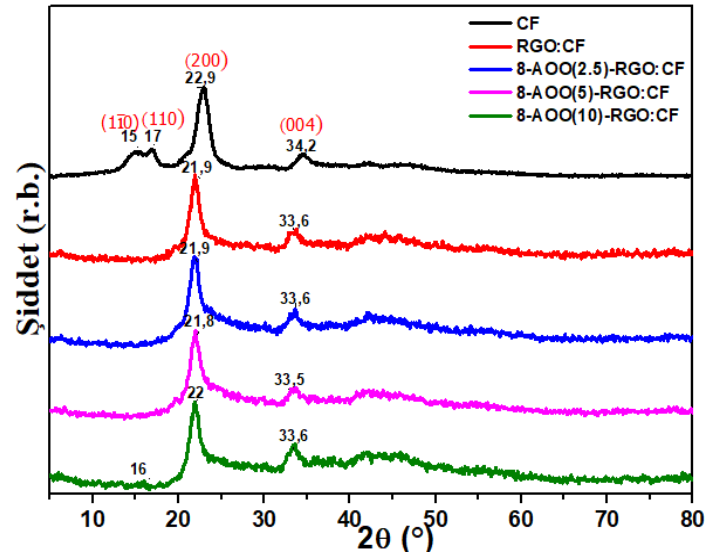
Şekil 135. 4-ABA(Y)-RGO:CF ESE'lere ait XRD spektrumları.



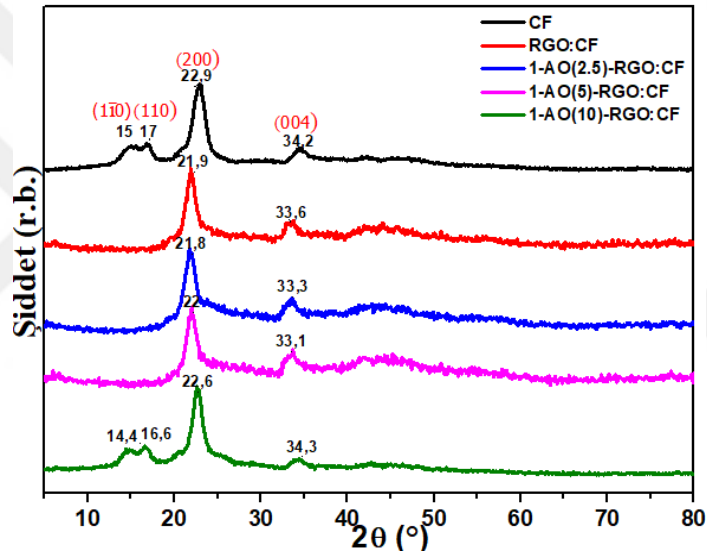
Şekil 136. 4-ABO(Y)-RGO:CF ESE'lere ait XRD spektrumları.



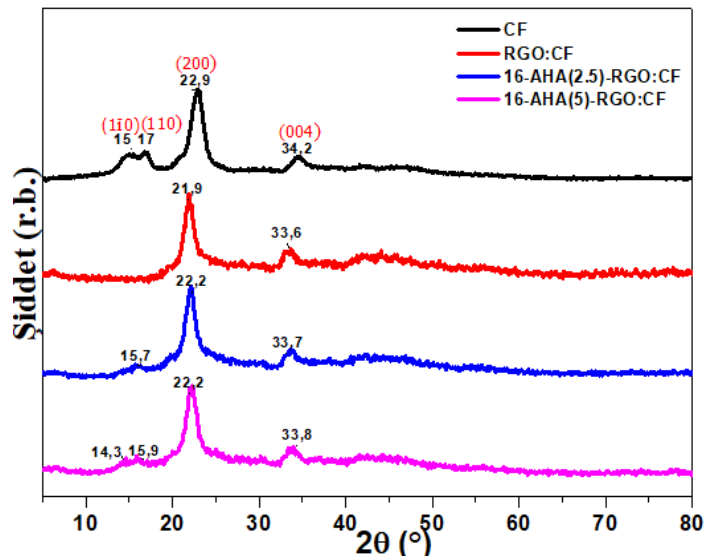
Şekil 137. 8-AOA(Y)-RGO:CF ESE'lere ait XRD spektrumları.



Şekil 138. 8-AOO(Y)-RGO:CF ESE'lere ait XRD spektrumları.



Şekil 139. 1-AO(Y)-RGO:CF ESE'lere ait XRD spektrumları.



Şekil 140. 16-AHA(Y)-RGO:CF ESE'lere ait XRD spektrumları.

Tablo 10’da N-RGO:CF grubu elektrotların fonksiyonizasyonu sonucunda selüloz I’e ait kafes düzlemlerinin tabakalar arası mesafe değişimi paylaşılmıştır.

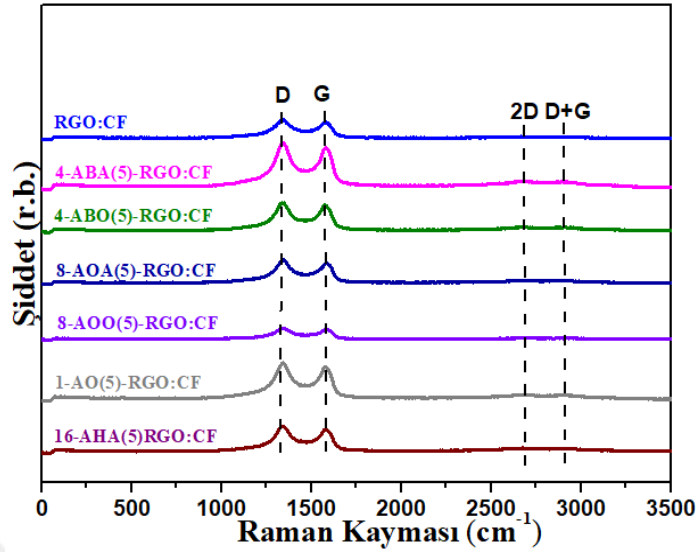
Tablo 10. N-RGO:CF Grubuna Ait Elektrotların Fonksiyonizasyonu Sonucunda Selüloz I’e Ait Kafes Düzlemlerinin Tabakalar Arası Mesafe Değişimi

	$d_{(1-10)}$ (nm)	$d_{(110)}$ (nm)	$d_{(200)}$ (nm)	$d_{(004)}$ (nm)
CF	0,590	0,521	0,388	0,262
RGO:CF	-	-	0,405	0,266
4-ABA(2.5)-RGO:CF	-	-	0,405	0,268
4-ABA(5)-RGO:CF	-	-	0,407	0,269
4-ABA(10)-RGO:CF	-	0,543	0,405	0,266
4-ABO(2.5)-RGO:CF	-	-	0,405	0,267
4-ABO(5)-RGO:CF	-	0,543	0,400	0,263
4-ABO(10)-RGO:CF	0,605	0,546	0,396	0,262
8-AOA(2.5)-RGO:CF	-	-	0,403	0,266
8-AOA(5)-RGO:CF	-	-	0,405	0,269
8-AOA(10)-RGO:CF	-	-	0,403	0,268
8-AOO(2.5)-RGO:CF	-	-	0,405	0,266
8-AOO(5)-RGO:CF	-	-	0,407	0,267
8-AOO(10)-RGO:CF	-	0,553	0,403	0,266
1-AO(2.5)-RGO:CF	-	-	0,407	0,268
1-AO(5)-RGO:CF	-	-	0,404	0,270
1-AO(10)-RGO:CF	0,614	0,533	0,393	0,261
16-AHA(2.5)-RGO:CF	-	0,543	0,400	0,265
16-AHA(5)-RGO:CF	0,618	0,557	0,400	0,265

Si-RGO:CF grubuna ait XRD spektrumlarında olduğu gibi, N-RGO:CF grubu elektrotlara ait XRD spektrumlarında da selüloz I’e ait (1-10) ve (110) kafes düzlemlerinin kırınım desenleri, fonksiyonize edilen ESE örneklerinin XRD spektrumlarında genel olarak görülmemektedir. Bu durumun selüloz I’e ait (1-10) ve (110) kafes düzlemlerinin en geniş tabaka mesafesine sahip olması ve bu kafes düzlemlerinin fonksiyonizasyon sürecinde stereoregularitelerinin değişmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Daha kısa tabaka mesafelerine sahip (200) ve (004) kafes düzlemlerinde ise genel itibariyle büyük bir değişim belirlenemedi.

RGO:CF ve 5 mM derişimindeki dopant çözeltilerinde fonksiyonize edilen N-RGO:CF grubu elektrotların fonksiyonizasyon sürecinde oluşan kusur yoğunlukları ve

yapısal değişikliklerinin belirlenmesi için Raman spektrumundan faydalandı. Kaydedilen Raman spektrumları Şekil 141’de paylaşıldı.



Şekil 141. N-RGO:CF grubu ESE’lere ait Raman spektrumları.

RGO:CF ve 5 mM derişimindeki dopant çözeltilerinde fonksiyonize edilen N-RGO:CF grubu elektrotlara ait Raman spektrumlarında D bandı ($\sim 1340\text{cm}^{-1}$), G bandı ($\sim 1580\text{cm}^{-1}$), 2D bandı ($\sim 2680\text{cm}^{-1}$) ve D+G bandı ($\sim 2900\text{cm}^{-1}$) literatürde grafen üzerine gerçekleştirilen çalışmalarda belirtilen pozisyonlara yakın bölgelerde belirlenmiştir (Eckmann *et al.* 2012; Mao *et al.* 2015; Sağlam *et al.* 2021). Tablo 11’de bu bantlara ait pozisyonlar, şiddet değerleri ve $I_{D/G}$ oranları paylaşılmıştır.

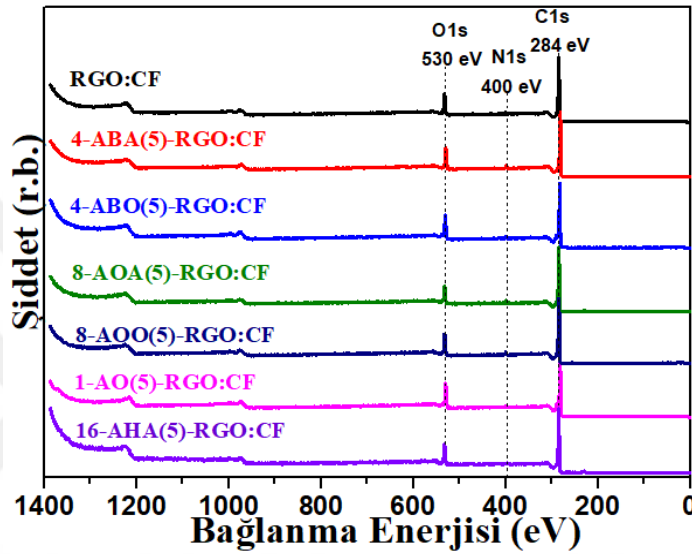
Tablo 11. N-RGO:CF Grubu Elektrotlara Ait Raman Spektrum Verileri

	D Bandı		G Bandı		2D Bandı		D+G Bandı		$I_{D/G}$
	Pozisyon (cm^{-1})	Şiddet (cps)	Pozisyon (cm^{-1})	Şiddet (cps)	Pozisyon (cm^{-1})	Şiddet (cps)	Pozisyon (cm^{-1})	Şiddet (cps)	
RGO:CF	1338,4	5814	1574,5	5605	2665,1	4089	2896,0	4075	1,037
4-ABA(5)-RGO:CF	1336,2	8711	1580,2	8200	2671,6	4663	2908,2	4639	1,062
4-ABO(5)-RGO:CF	1334,6	6966	1576,9	6702	2683,7	4407	2910,1	4395	1,039
8-AOA(5)-RGO:CF	1344,4	6331	1584,2	5959	2684,8	4183	2919,0	4152	1,062
8-AOO(5)-RGO:CF	1336,2	5118	1581,1	4901	2691,4	3989	2922,0	3978	1,044
1-AO(5)-RGO:CF	1339,1	7766	1576,6	7392	2668,4	4430	2903,5	4404	1,051
16-AHA(5)-RGO:CF	1344,8	6635	1583,6	6313	2677,6	4314	2905,7	4285	1,051

RGO:CF ve N-RGO:CF elektrotlarına ait Raman spektrumlarından belirlenen D ve G bandlarının şiddetleri kullanılarak $I_{D/G}$ oranları belirlendi. N-RGO:CF elektrotlarında bu oran birbirlerine yakın olmakla birlikte, tamamı RGO:CF örneğinin sahip olduğu oranın üzerine çıktığı gözlemlendi. Artan kusur yoğunluğu fonksiyonizasyonun gerçekleştiğini doğrulamaktadır. Elektrotlar arasında en yüksek $I_{D/G}$ oranı ise 4-ABA(5)-RGO:CF ve 8-

AOA(5)-RGO:CF elektrotlarında 1,062 olarak belirlendi. Ayrıca G ve 2D bant pozisyonlarının tüm ESE'lerde RGO:CF elektrotuna ait pozisyonlardan daha yüksek dalga sayısına kaydığı gözlemlendi. Bu durumun ESE'lerin fonksiyonallazasyonu sürecinde RGO tabaka kalınlıklarının azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Wall 2012).

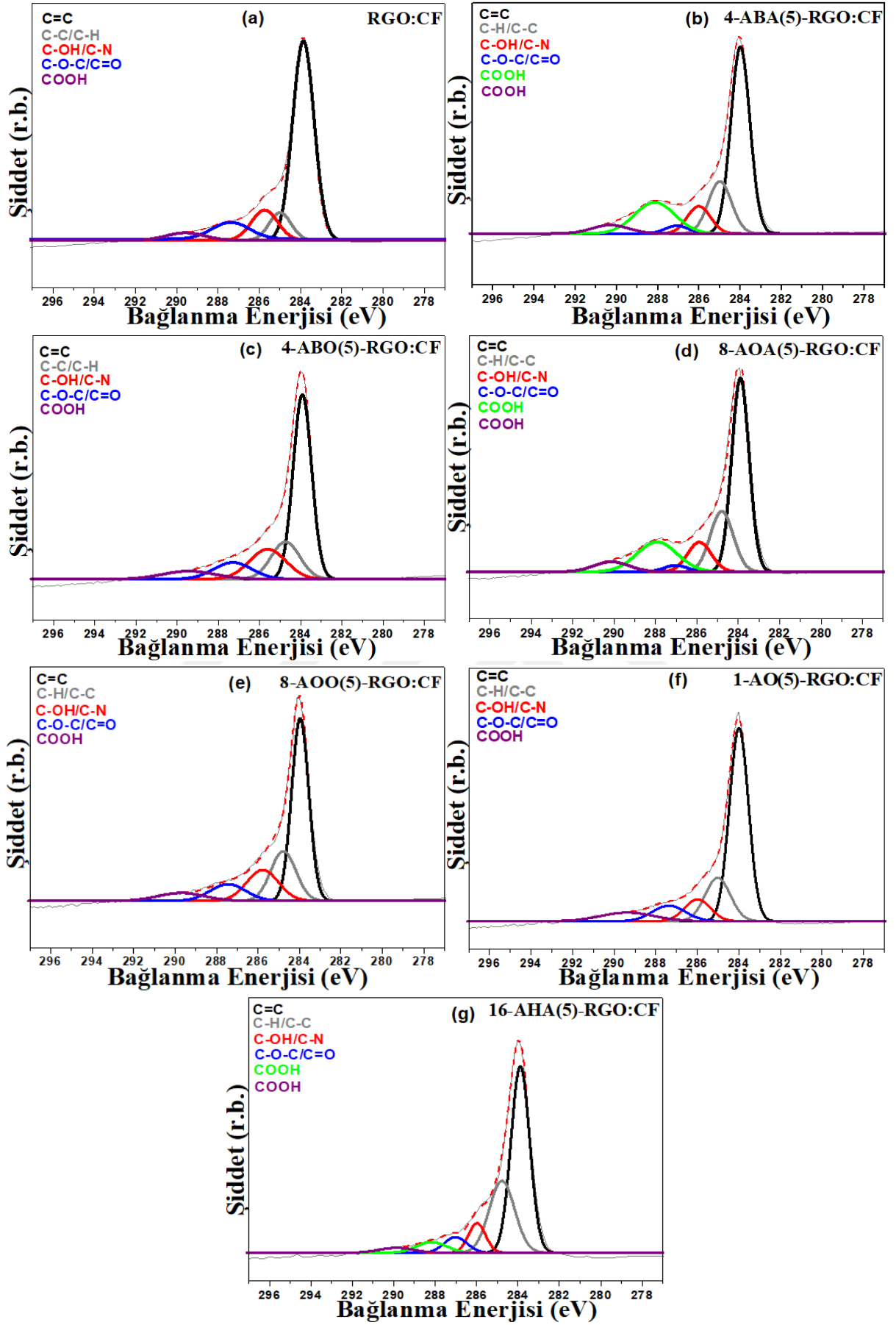
RGO:CF ve 5 mM derişimindeki dopant çözeltilerinde fonksiyonallaz edilen N-RGO:CF grubu elektrotlarının içerdiği elementler ve elementel bağ yapılarının belirlenebilmesi için XPS tekniğinden faydalanıldı. N-RGO:CF grubu elektrotlarına ait geniş bölge XP spektrumları Şekil 142'de paylaşılmıştır.



Şekil 142. N-RGO:CF grubu elektrotlara ait geniş bölge XP spektrumları.

N-RGO:CF grubu elektrotlara ait geniş bölge XP spektrumlarında 284, 400 ve 530 eV bağlanma enerjilerinde sırasıyla karakteristik C1s, N1s ve O1s pikleri gözlemlendi (Holzinger *et al.* 2003; Kamlangkla *et al.* 2010). Belirlenen N1s piki fonksiyonallazasyon sürecinde ESE'lere organoazid moleküllerinin bağlandığını doğrulamaktadır. Substratlarda bulunan elementel bağ yapılarının incelenmesi için belirlenen pikler fit edildi. Şekil 143'de RGO:CF ve 5 mM derişimindeki dopant çözeltilerinde fonksiyonallaz edilen N-RGO:CF grubu elektrotlarına ait C1s bölge XP spektrumları verilmektedir. Ayrıca Tablo 12'de belirlenen piklerin alansal yüzdeleri paylaşılmıştır.

N-RGO:CF grubu ESE'lere ait C1s XP spektrumların fit edilmesi ile ~285 eV bağlanma enerjisinde dopant moleküllerin yapısında bulunan alifatik karbon zincirlerin varlığını destekleyen sp^3 hibritleşmiş C atomuna atfedilebilir pikler gözlemlendi (Chen *et al.* 2020; Chen *et al.* 2014). Üstelik bu piklerin alansal yüzdelерinin karbon zincirinin uzunluğuyla doğru orantılı olarak arttığı belirlendi.



Şekil 143. N-RGO:CF grubu ESE'lerin C1s bölge XP spektrumları: (a) RGO:CF, (b) 4-ABA(5)-RGO:CF, (c) 4-ABO(5)-RGO:CF, (d) 8-AOA(5)-RGO:CF, (e) 8-AOO(5)-RGO:CF, (f) 1-AO(5)-RGO:CF, (g) 16-AHA(5)-RGO:CF.

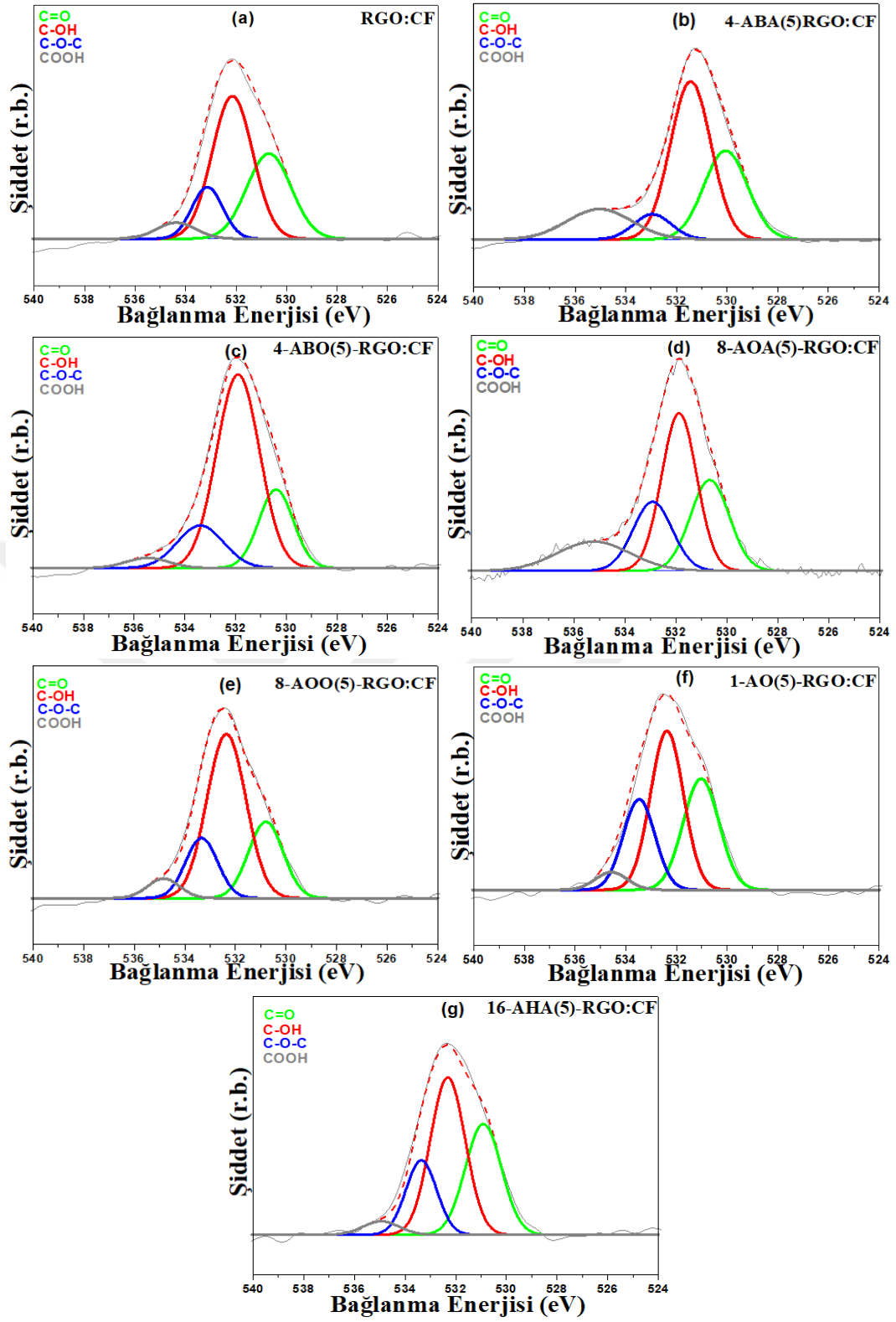
Tablo 12. N-RGO:CF Grubu ESE'lere Ait C1s Bölge XP Spektrumlarında Belirlenen Piklerinin Alansal Yüzdeleri

	C=C (284,4- 284,7) eV	C-H/C-C (283,7- 284,2) eV	C-OH /C-N (285,7-286,2) eV	C-O-C/C=O (286,8-287,4) eV	COOH (288,5-288,9) eV	COOH (290,1-290,7) eV
RGO:CF	63,5	9,8	12,9	10,2	-	3,6
4-ABA(5)-RGO:CF	49,9	16,9	8,8	2,5	17,5	4,3
4-ABO(5)-RGO:CF	51,6	16,0	16,5	9,6	-	6,3
8-AOA(5)-RGO:CF	47,1	19,4	9,8	2,7	16,7	4,9
8-AOO(5)-RGO:CF	49,5	19,8	15,5	9,3	-	5,5
1-AO(5)-RGO:CF	58,5	17,3	8,9	8,1	-	7,2
16-AHA(5)-RGO:CF	52,4	27,5	7,6	5,3	4,7	2,5

Genel olarak COOH grubundaki C atomuna ait pikin ~290 eV bağlanma enerjisinde gözlenmesi beklenir (Chen *et al.* 2020; Chen *et al.* 2014). Ancak karboksilik asit grubuna sahip 4-ABA ve 8-AOA dopant molekülleri ile işlevselleştirilen (4-ABA(5)-RGO:CF ve 8-AOA(5)-RGO:CF) elektrotların spektrumlarında ~290 eV bağlanma enerjisinde gözlenen piklere ek olarak, ~288 eV bağlanma enerjisi seviyesinde baskın yeni pikler gözlemlendi (Şekil-b ve d). Bu durum grafen tabakasındaki COOH gruplarından ziyade, dopant moleküllerin alifatik karbon zincirlerine bağlı COOH grubuna ait karbon atomlarının daha düşük bağlanma enerjisine sahip olmalarından kaynaklanabilir. Bu kimyasal kaymanın sebebi ise COOH gruplarının bağlı olduğu karbon atomunun çevresinde farklı elektronegativiteye sahip atomların bulunmasından dolayı olabilir.

Şekil 144'de RGO:CF ve 5 mM derişimindeki dopant çözeltilerinde fonksiyonelize edilen N-RGO:CF grubu elektrotlara ait O1s bölge XP spektrumları verilmektedir. Ayrıca Tablo 13'de belirlenen piklerin alansal yüzdeleri paylaşılmıştır. O1s XP spektrumlarının fit edilmesi sonucunda C1s spektrumlarını destekler nitelikte pikler gözlemlendi. 4-ABA(5)-RGO:CF ve 8-AOA(5)-RGO:CF elektrotlarının spektrumlarında COOH grubuna ait oksijen atomuna atfedilebilir pikler ~535 eV bağlanma enerjisinde baskın olarak gözlemlendi. 16-AHA(5)-RGO:CF elektrotunda ise bu pikin çok daha düşük alansal yüzdeye sahip olduğu belirlendi. Bu sonuç organoazid molekülleri ile fonksiyonizasyonun gerçekleştiğini doğrulamaktadır.

Şekil 145'te RGO:CF ve 5 mM derişimindeki dopant çözeltilerinde fonksiyonelize edilen N-RGO:CF grubu elektrotlara ait N1s bölge XP spektrumları verilmektedir. Belirlenen piklerin alansal yüzdeleri ise Tablo 14'de paylaşılmıştır.

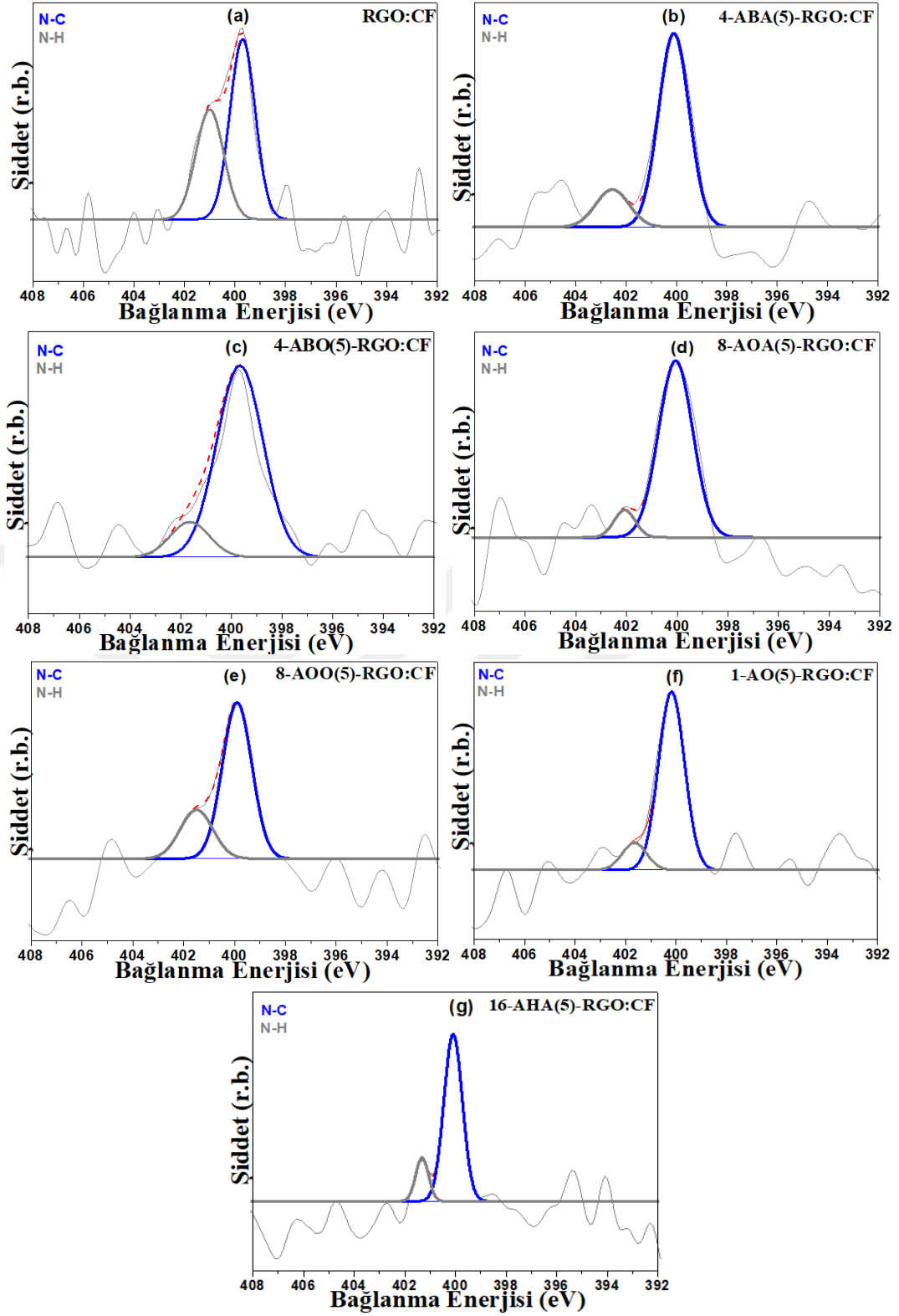


Şekil 144. N-RGO:CF grubu ESE'lerin O1s bölge XP spektrumları: (a) RGO:CF, (b) 4-ABA(5)-RGO:CF, (c) 4-ABO(5)-RGO:CF, (d) 8-AOA(5)-RGO:CF, (e) 8-AOO(5)-RGO:CF, (f) 1-AO(5)-RGO:CF, (g) 16-AHA(5)-RGO:CF.

Tablo 13. N-RGO:CF Grubu ESE'lere Ait O1s Bölge XP Spektrumlarında Belirlenen Piklerinin Alansal Yüzdeleri

	C=O (530,4-530,9) eV	C-OH (531,6-532,4) eV	C-O-C (533,0-533,3) eV	COOH (534,6-534,9) eV
RGO:CF	32,0	49,2	13,5	5,3
4-ABA(5)-RGO:CF	29,3	48,6	7,1	14,9
4-ABO(5)-RGO:CF	20,1	62,1	14,7	3,2
8-AOA(5)-RGO:CF	25,5	39,9	19,4	15,3
8-AOO(5)-RGO:CF	22,8	55,2	16,6	5,4
1-AO(5)-RGO:CF	31,5	41,4	22,7	4,4
16-AHA(5)-RGO:CF	32,6	44,8	18,7	4,0

Şekil 145'te RGO:CF ve 5 mM derişimindeki dopant çözeltilerinde fonksiyonize edilen N-RGO:CF grubu elektrotlara ait N1s bölge XP spektrumları verilmektedir. Ayrıca Tablo 14'de belirlenen piklerin alansal yüzdeleri paylaşılmıştır. N-RGO:CF grubu ESE'lere ait N1s XP spektrumlarının fit edilmesi ile genel olarak tüm elektrotlarda ~400 ve ~402 eV bağlanma enerjilerinde iki pik gözlemlendi. ~400 eV bağlanma enerjisinde gözlenen pik literatürdeki birçok çalışmada N-C grubuna atfedilmektedir (Holzinger *et al.* 2003; Riedo *et al.* 2000; Yan *et al.* 2004). Atfedilen bu grup organoazid bileşiklerindeki azid gruplarının grafen tabakasındaki π bağlarını kullanarak nitren formunu oluşturduğunu desteklemektedir. Ancak RGO:CF elektrotunda bu pikin varlığı beklenmemektedir. Literatür araştırmalarında N,N-dimetilformamid çözücüsünün eser miktarda su ile hidrolizi sonucunda $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ ve HCOOH moleküllerine parçalandığını gösterir çalışmalara rastlanıldı (Zhou *et al.* 2011; Teo *et al.* 2006; Chang *et al.* 2005). Burada $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ molekülünün protonasyonu sonucunda ise pozitif yüklü $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]^+$ iyonu oluşmaktadır. Elektrot yüzeyindeki COOH gruplarının negatif yüklü COO^- formlarının oluşması durumunda ise pozitif yüklü $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]^+$ iyonu ile COO^- grupları arasında bir elektrostatik çekim gerçekleşebilir ve $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]^+$ iyonik olarak elektrot yapısına dahil olabilir. Bu sebeple RGO:CF elektrotunda da C-N bağı görüldüğü düşünülmektedir. Ayrıca ~402 eV bağlanma enerjisinde gözlenen pik N-H grubuna atfedilmektedir (Scheglov *et al.* 2018) ve $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]^+$ iyonundan dolayı tüm elektrotlarda görülmektedir. Fonksiyonize edilen elektrotlarda N-H bağına atfedilen pikin şiddetinin RGO:CF elektrotuna oranla büyük oranda azalması ve C-N bağına atfedilen pikin şiddetinin artması bu durumun önemli bir kanıtıdır.

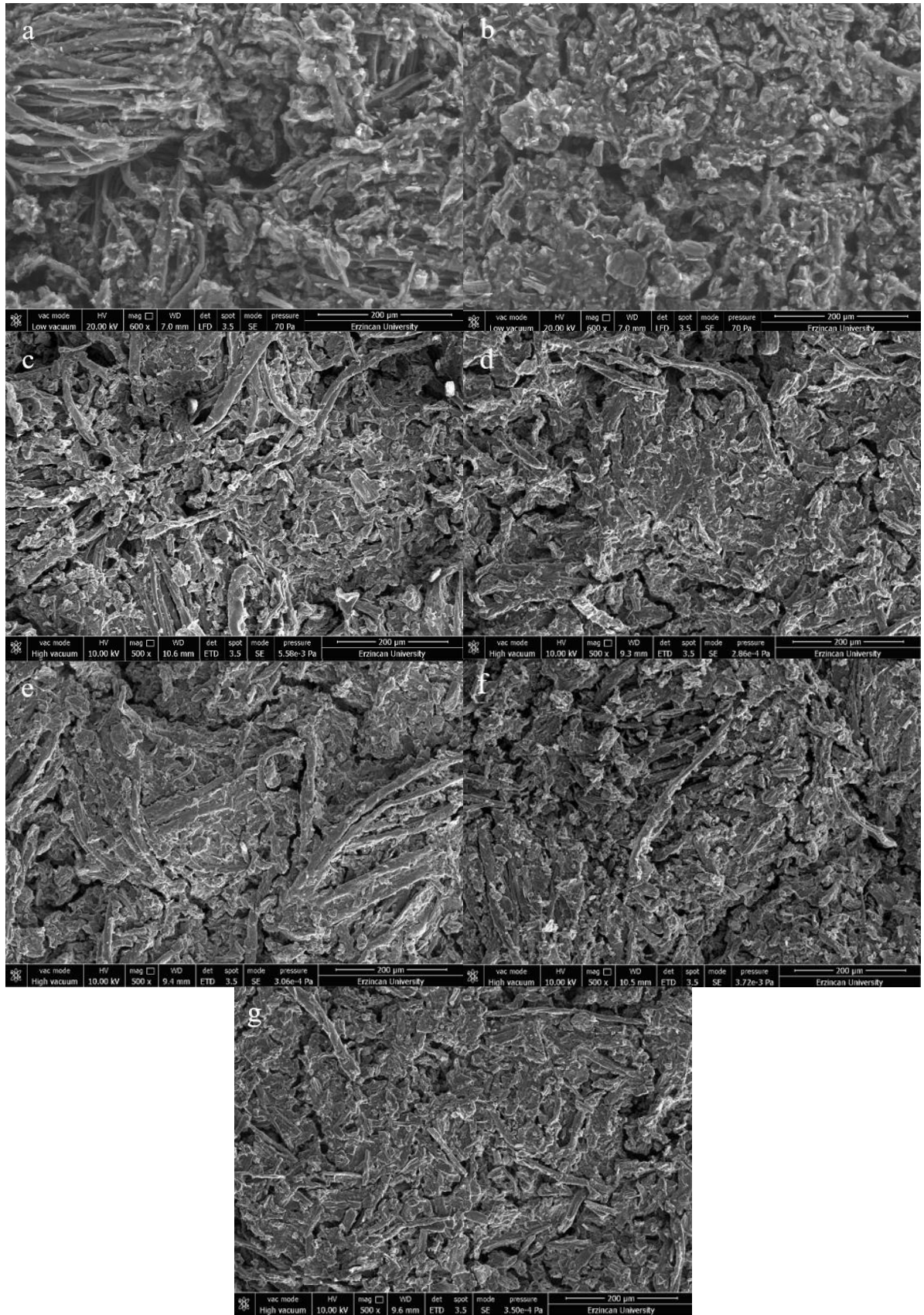


Şekil 145. N-RGO:CF grubu ESE'lerin N1s bölge XP spektrumları: (a) RGO:CF, (b) 4-ABA(5)-RGO:CF, (c) 4-ABO(5)-RGO:CF, (d) 8-AOA(5)-RGO:CF, (e) 8-AOO(5)-RGO:CF, (f) 1-AO(5)-RGO:CF, (g) 16-AHA(5)-RGO:CF.

Tablo 14. N-RGO:CF Grubu ESE'lere Ait N1s bölge XP Spektrumlarında Belirlenen Piklerinin Alansal Yüzdeleeri

	N-C (%) (399,7-400,2) eV	N-H (%) (401,6-402,5) eV
RGO:CF	59,8	40,2
4-ABA(5)-RGO:CF	86,6	13,4
4-ABO(5)-RGO:CF	82,6	17,4
8-AOA(5)-RGO:CF	91,3	8,7
8-AOO(5)-RGO:CF	74,2	25,8
1-AO(5)-RGO:CF	87,4	12,6
16-AHA(5)-RGO:CF	84,8	15,2

Yüzey morfolojisinin incelenmesi için taramalı elektron mikroskobundan faydalanıldı. RGO:CF ve 5 mM derişimindeki dopant çözeltilerinde fonksiyonalize edilen N-RGO:CF grubu elektrotlarına ait 200 µm ölçekli SEM görüntüleri Şekil 146'da paylaşılmıştır.



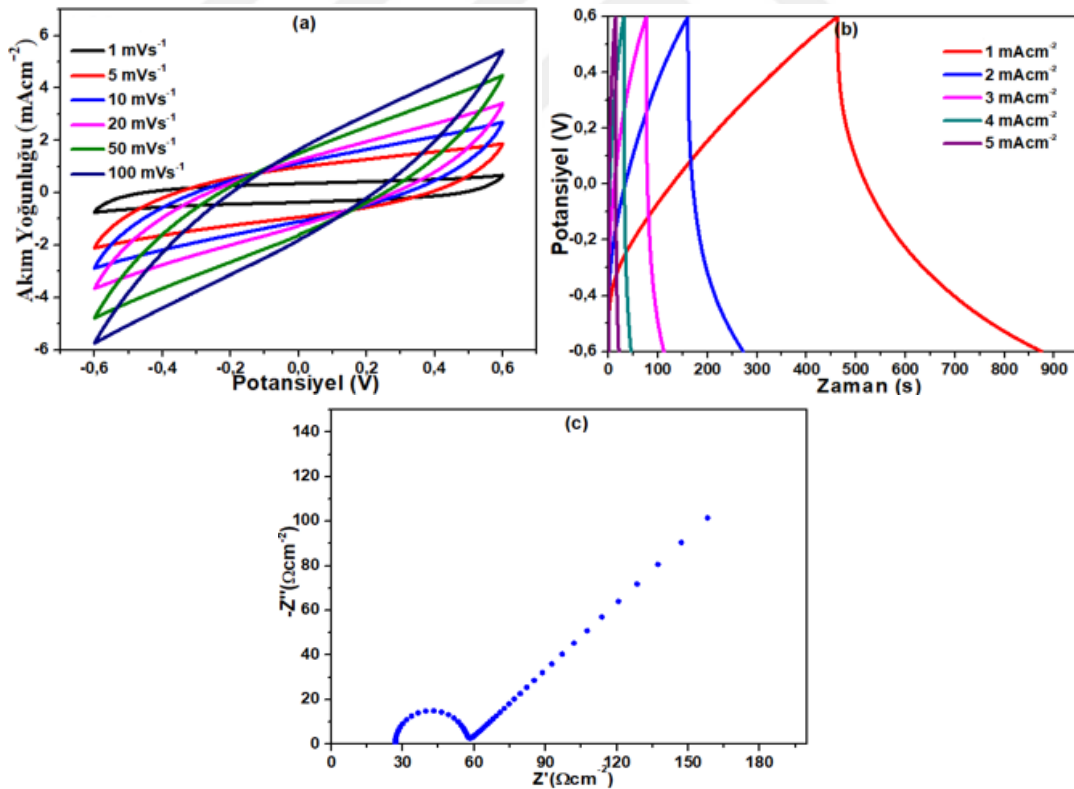
Şekil 146. N-RGO:CF grubu ESE'lerin 200 µm ölçekli SEM görüntüleri: (a) RGO:CF, (b) 4-ABA(5)-RGO:CF, (c) 4-ABO(5)-RGO:CF, (d) 8-AOA(5)-RGO:CF, (e) 8-AOO(5)-RGO:CF, (f) 1-AO(5)-RGO:CF, (g) 16-AHA(5)-RGO:CF.

Orgonazid molekülleri ile işlevselleştirilen ESE örneklerinde genel itibari ile tabakalı yapılar gözlemlendi. Ancak fonksiyonallaştırılan ESE'ler arasında büyük bir farklılığa rastlanılmadı.

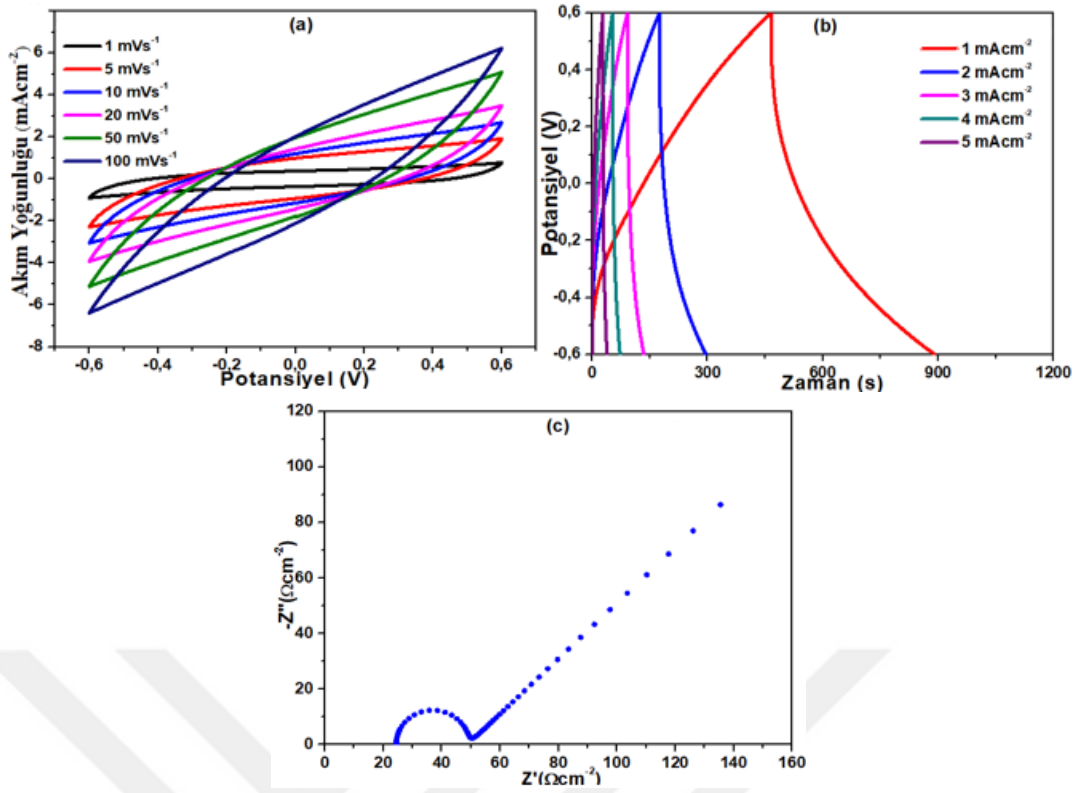
N-RGO:CF grubu ESE'lerin üç elektrotlu hücre sisteminde elektrokimyasal performanslarının araştırılması

Üretilen elektrotların elektrokimyasal performansı, üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede CV, GCD ve EIS teknikleri kullanılarak incelendi. $1 \times 1 \text{ cm}^2$ teorik alana sahip elektrotlar çalışma elektrotu olarak kullanıldı. Karşıt elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak doygun kalomel elektrot (SCE) ve elektrolit çözeltisi olarak saf su ile hazırlanmış 1 M Na_2SO_4 çözeltisi kullanıldı.

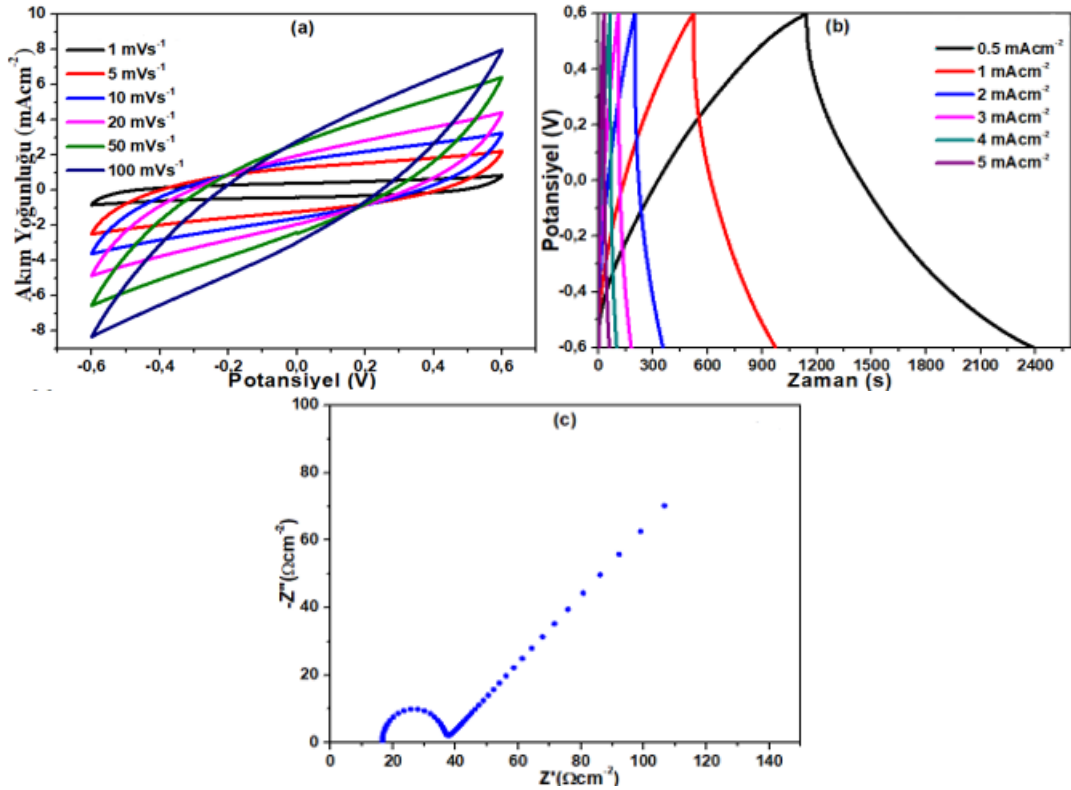
N-RGO:CF grubu ESE'lere ait CV eğrileri, GCD eğrileri ve Nyquist grafikleri Şekil 147-164'de paylaşılmıştır. GCD ölçümlerinde bazı elektrotlar $0,5 \text{ mAcm}^{-2}$ akım yoğunluğundaki deşarj sürelerini tamamlayamadığı için grafiksel ve tablosal verilerde bu ölçümler paylaşılmamıştır. N-RGO:CF grubu ESE'lerin üç elektrotlu hücre sisteminde kaydedilen elektrokimyasal performans verileri Tablo 15'de paylaşılmıştır.



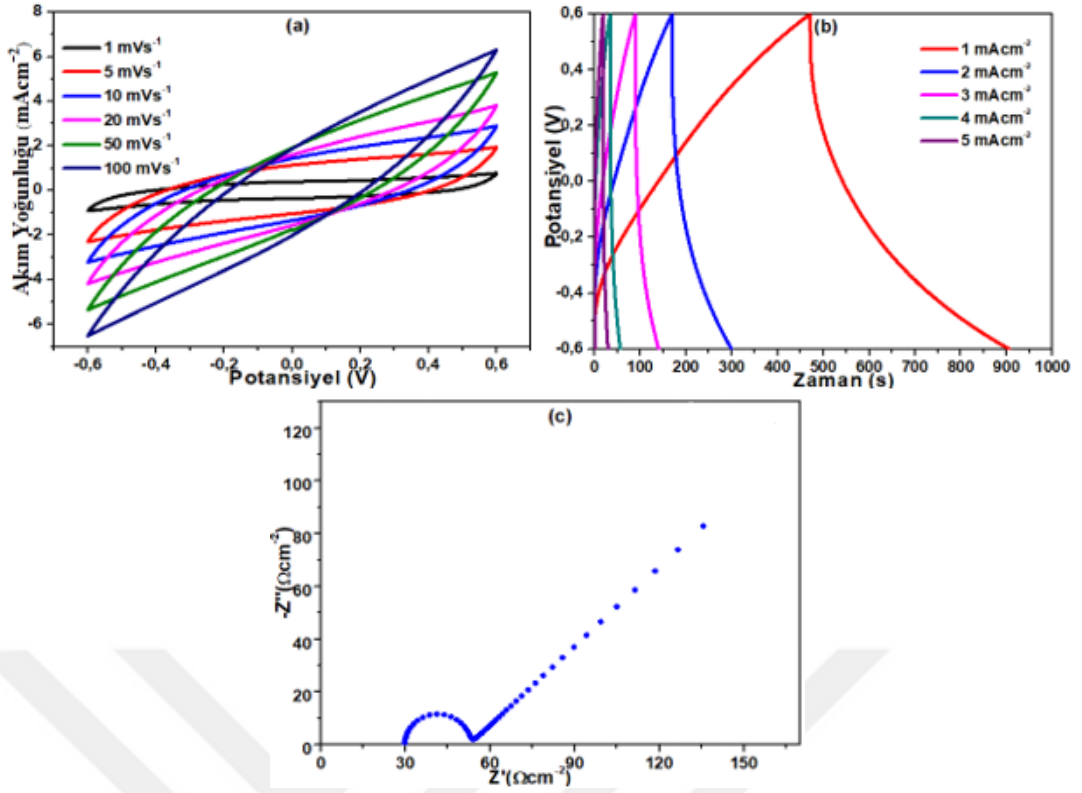
Şekil 147. RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.



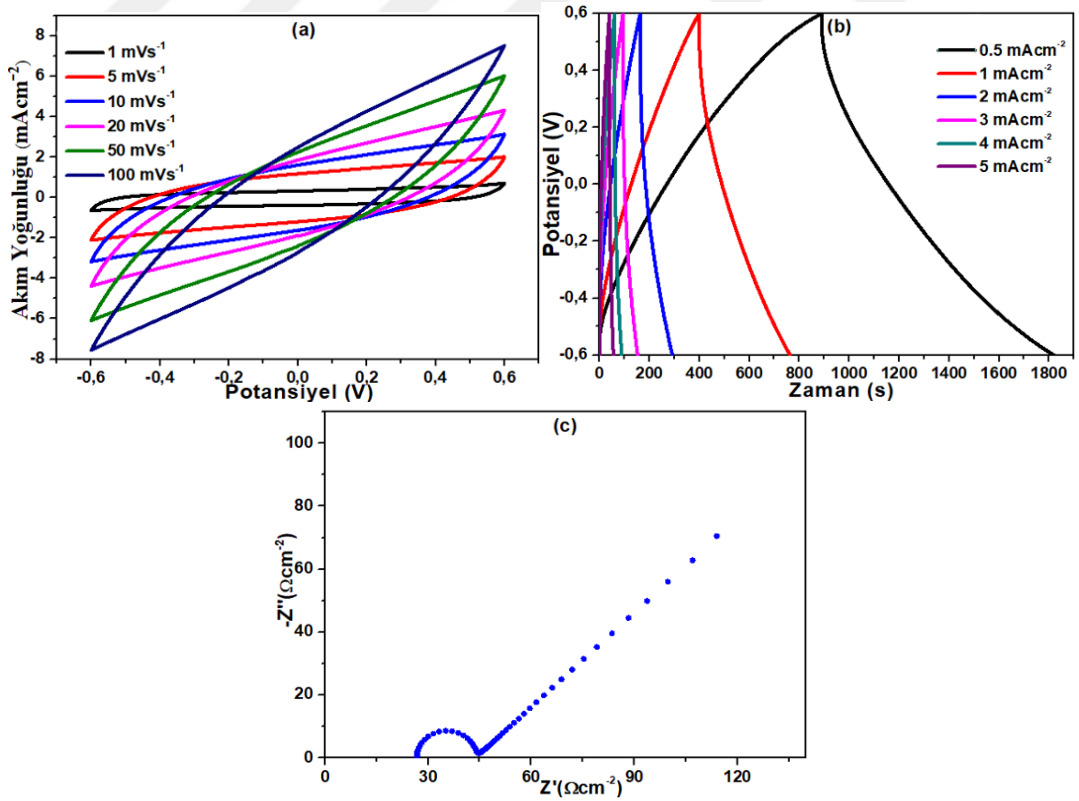
Şekil 148. 4-ABA(2.5)-RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.



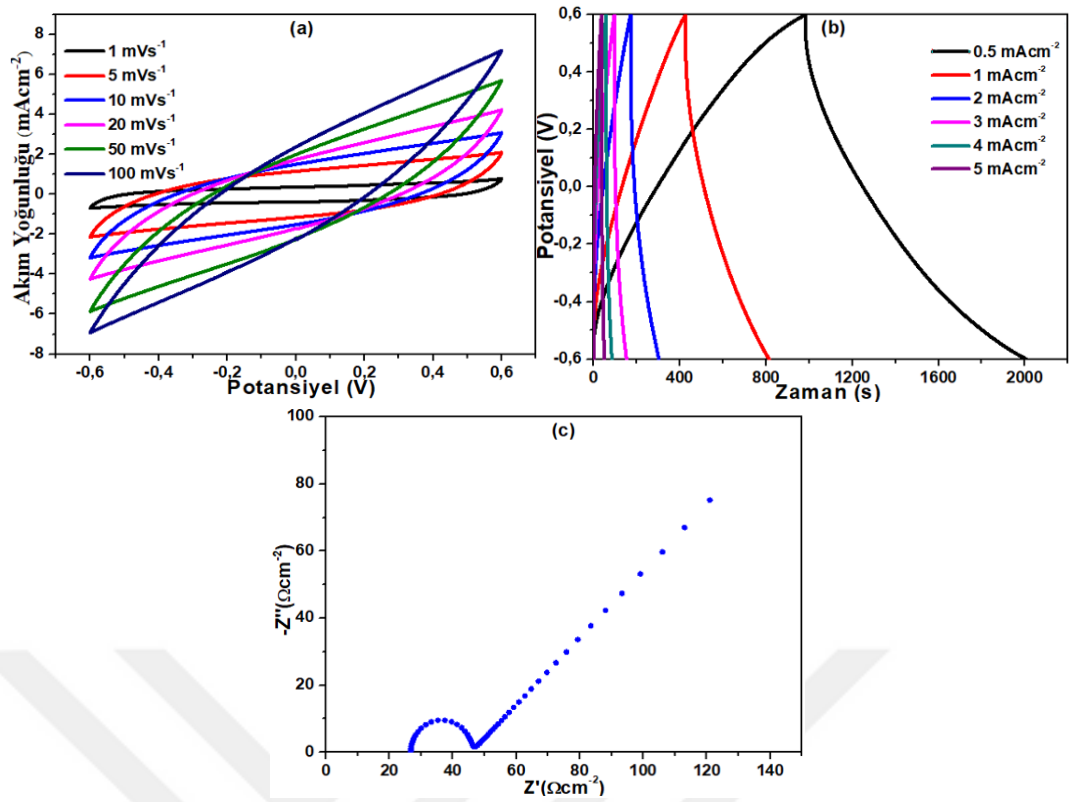
Şekil 149. 4-ABA(5)-RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.



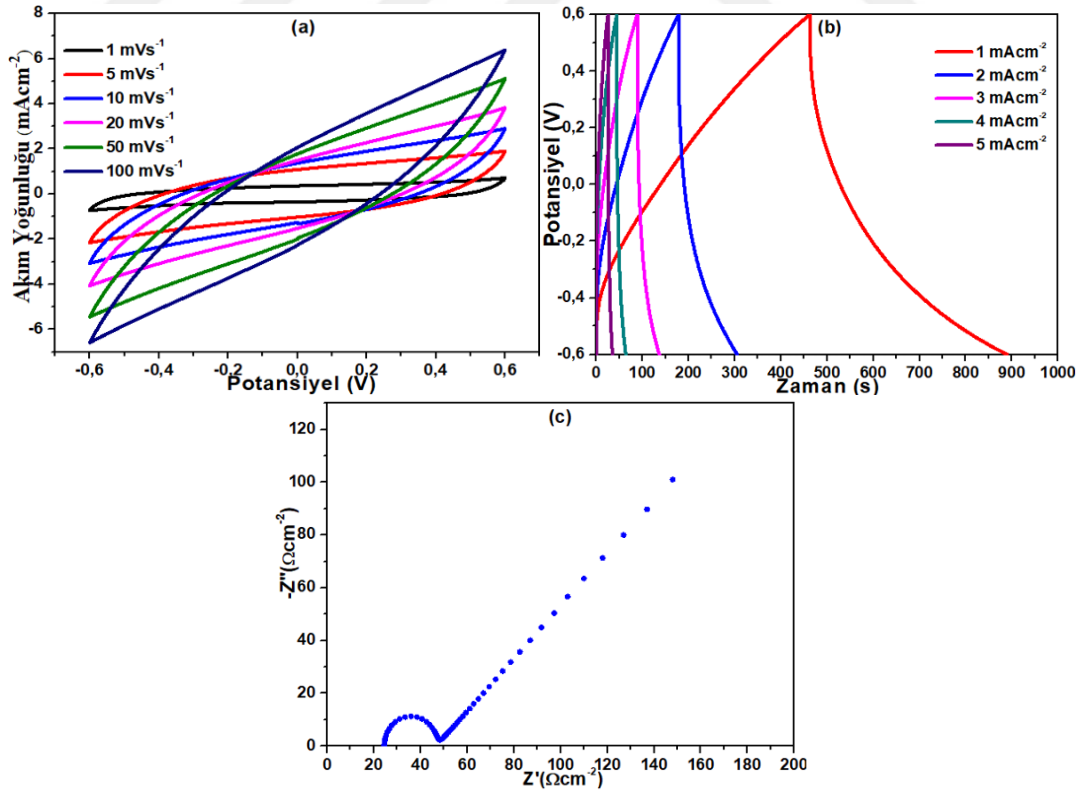
Şekil 150. 4-ABA(10)-RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.



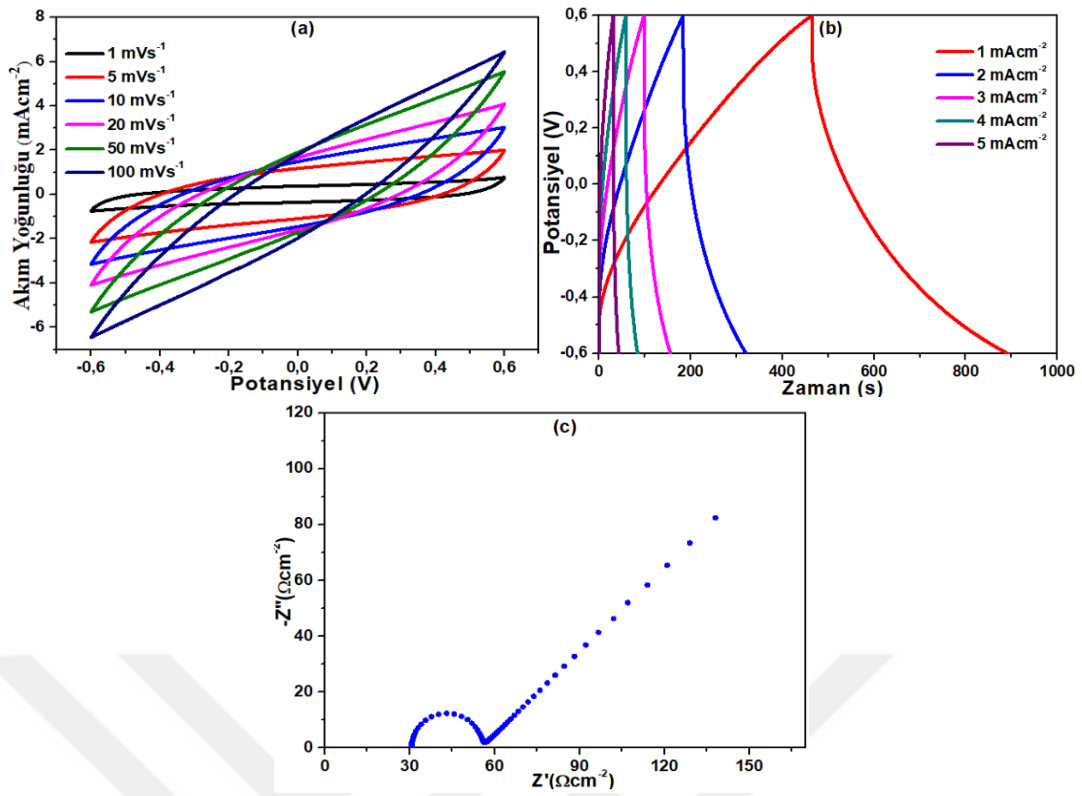
Şekil 151. 4-ABO(2.5)-RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.



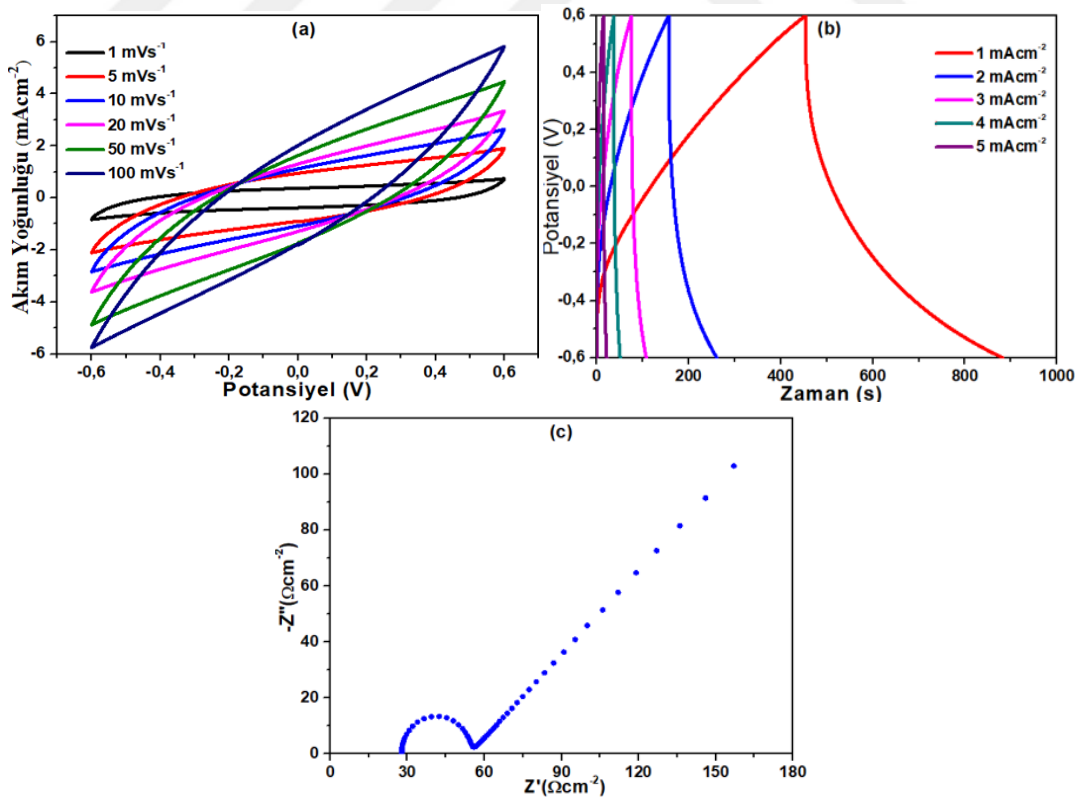
Şekil 152. 4-ABO(5)-RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.



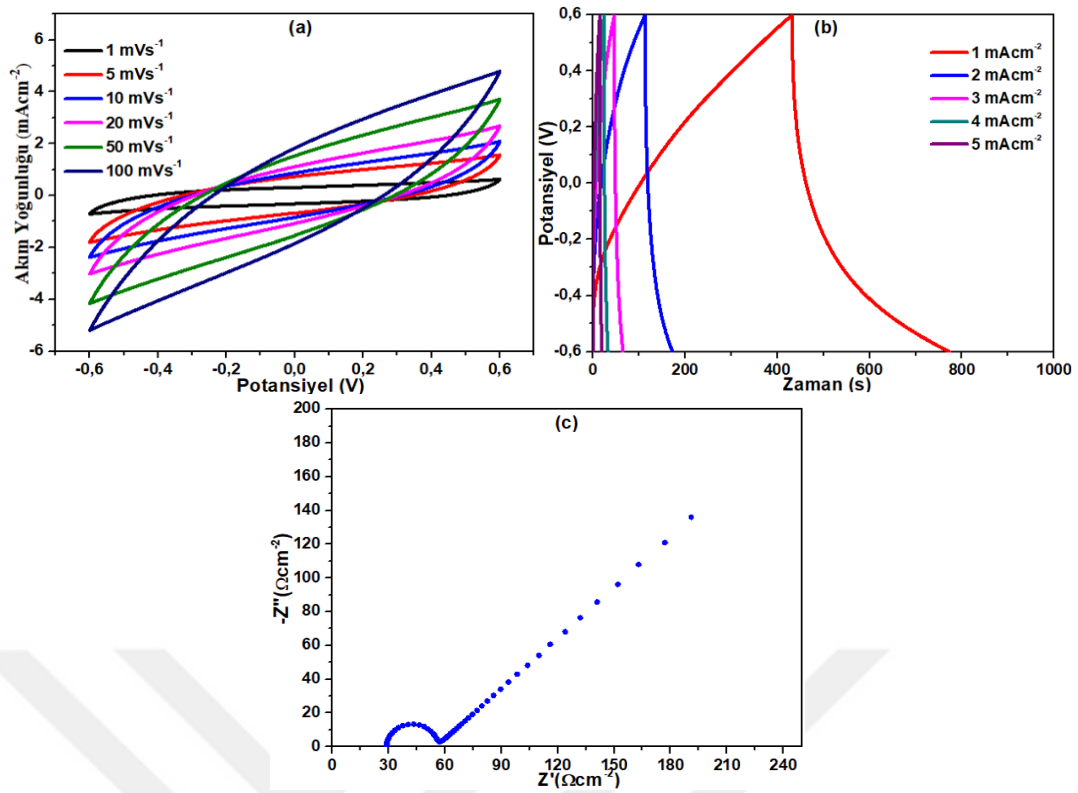
Şekil 153. 4-ABO(10)-RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.



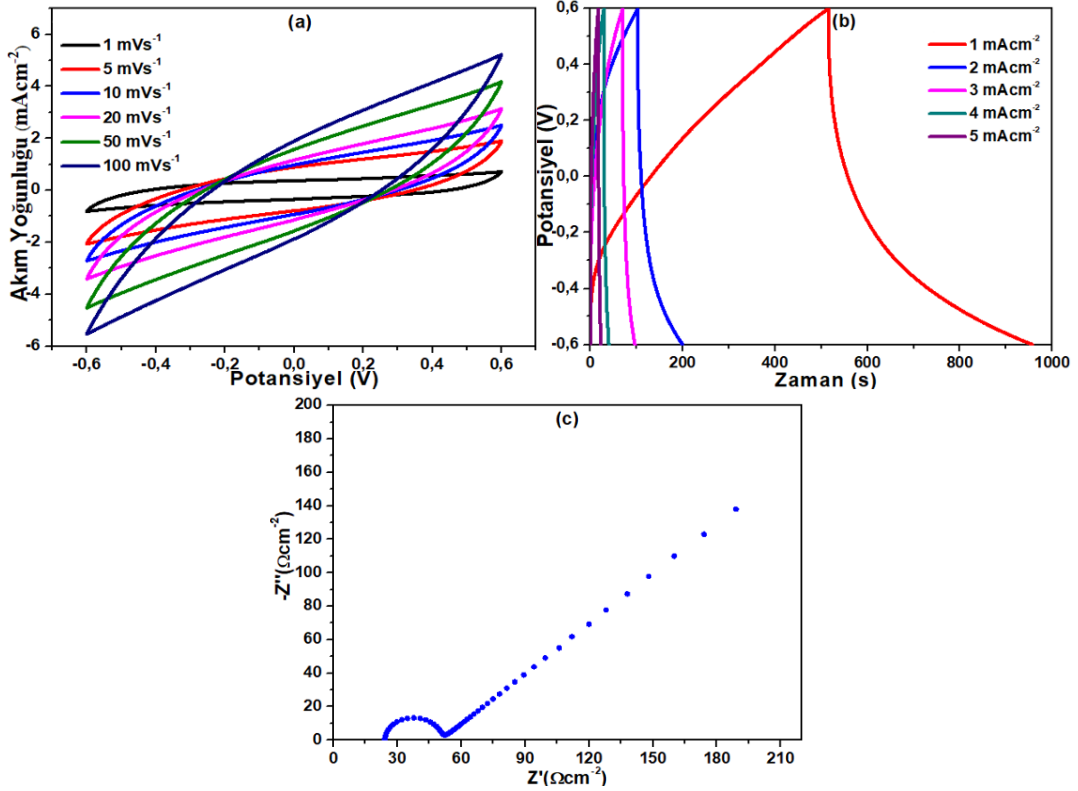
Şekil 154. 8-AOA(2.5)-RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.



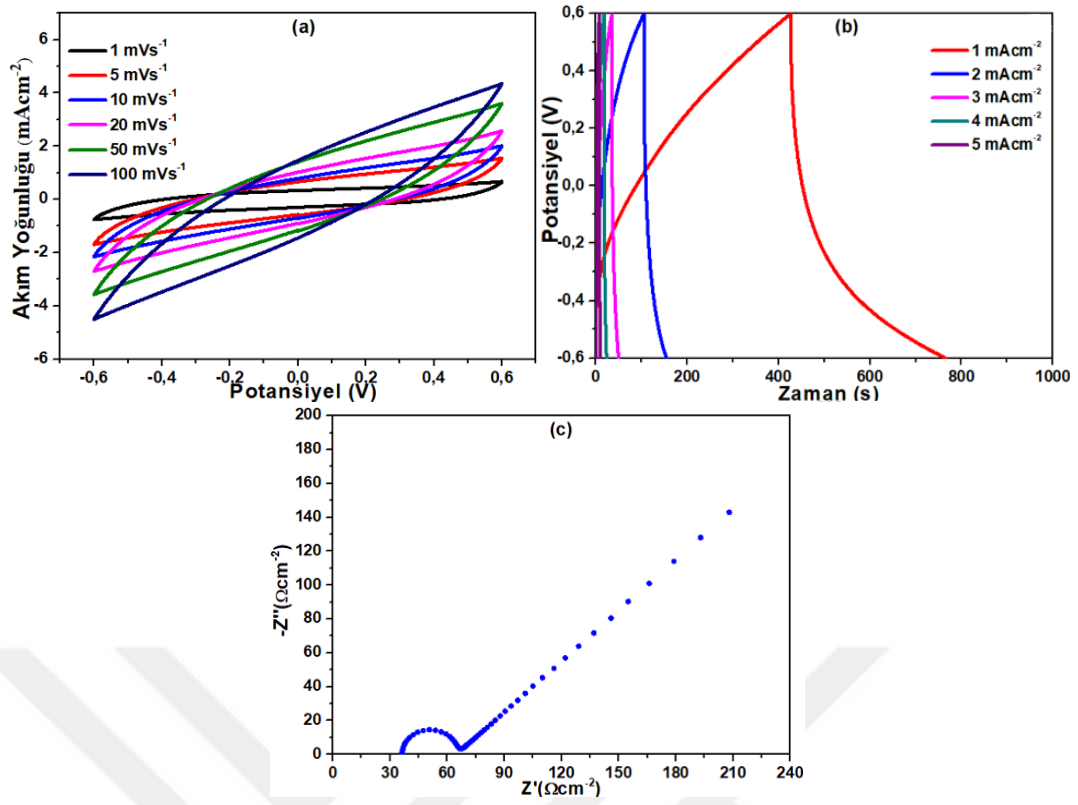
Şekil 155. 8-AOA(5)-RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.



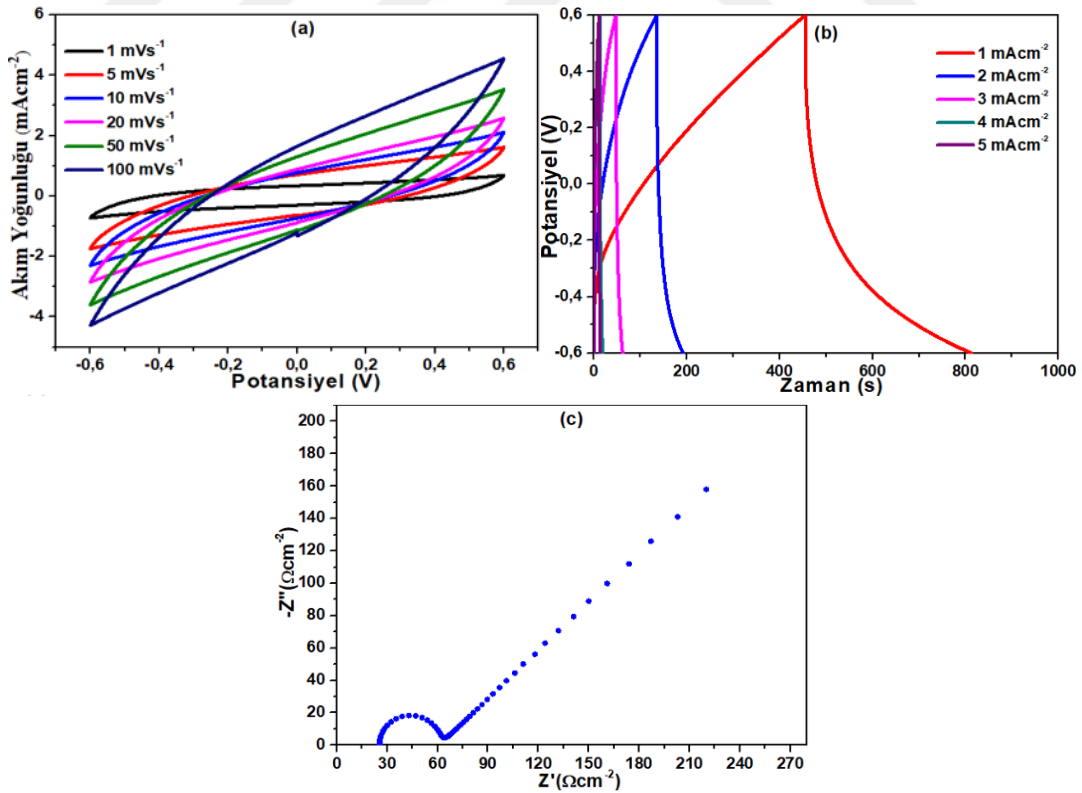
Şekil 156. 8-AOA(10)-RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.



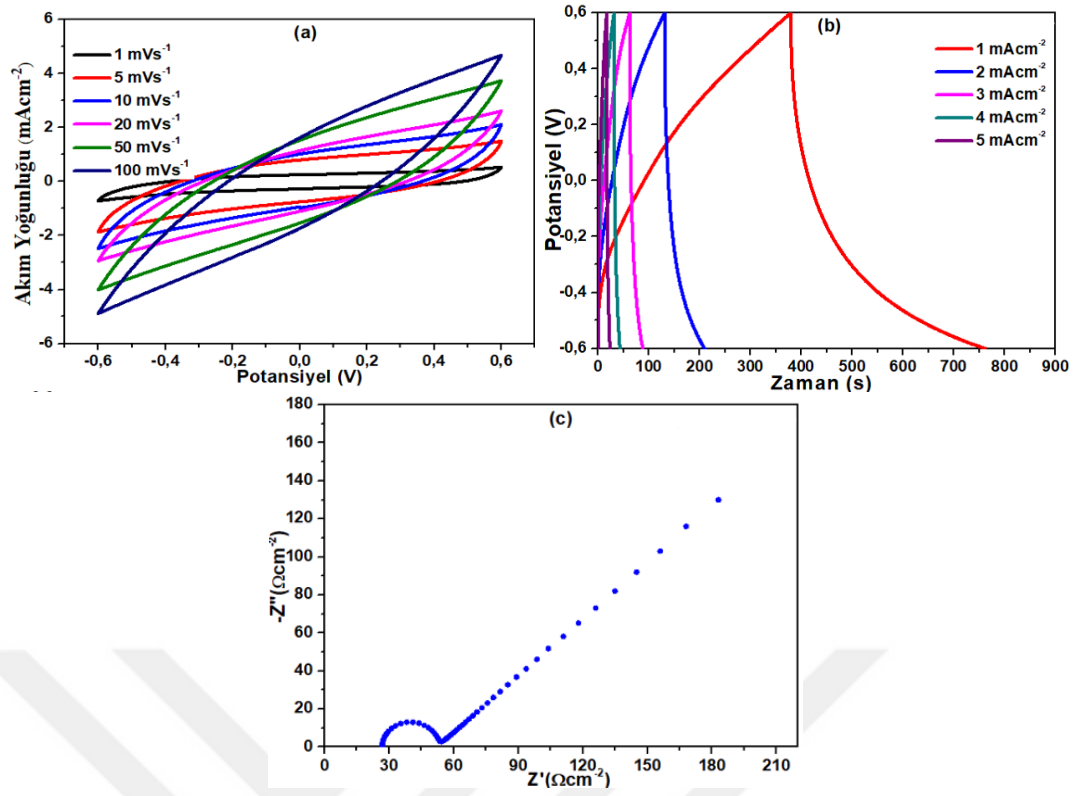
Şekil 157. 8-AOO(2.5)-RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.



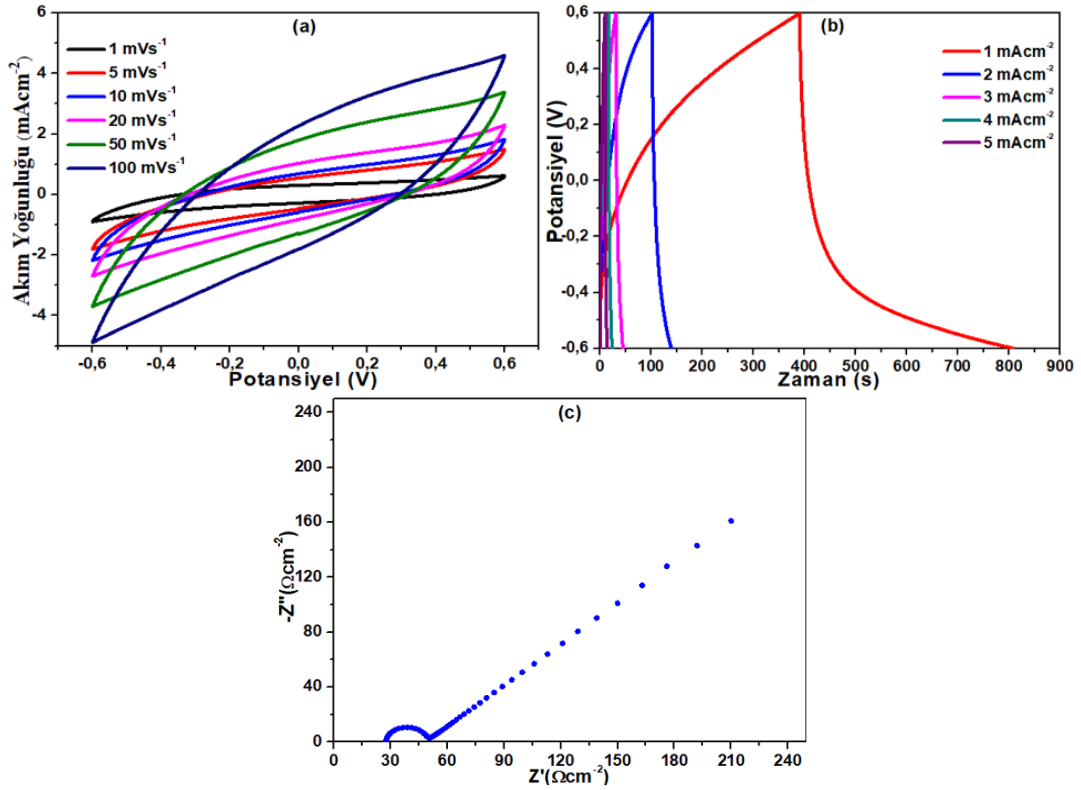
Şekil 158. 8-AOO(5)-RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.



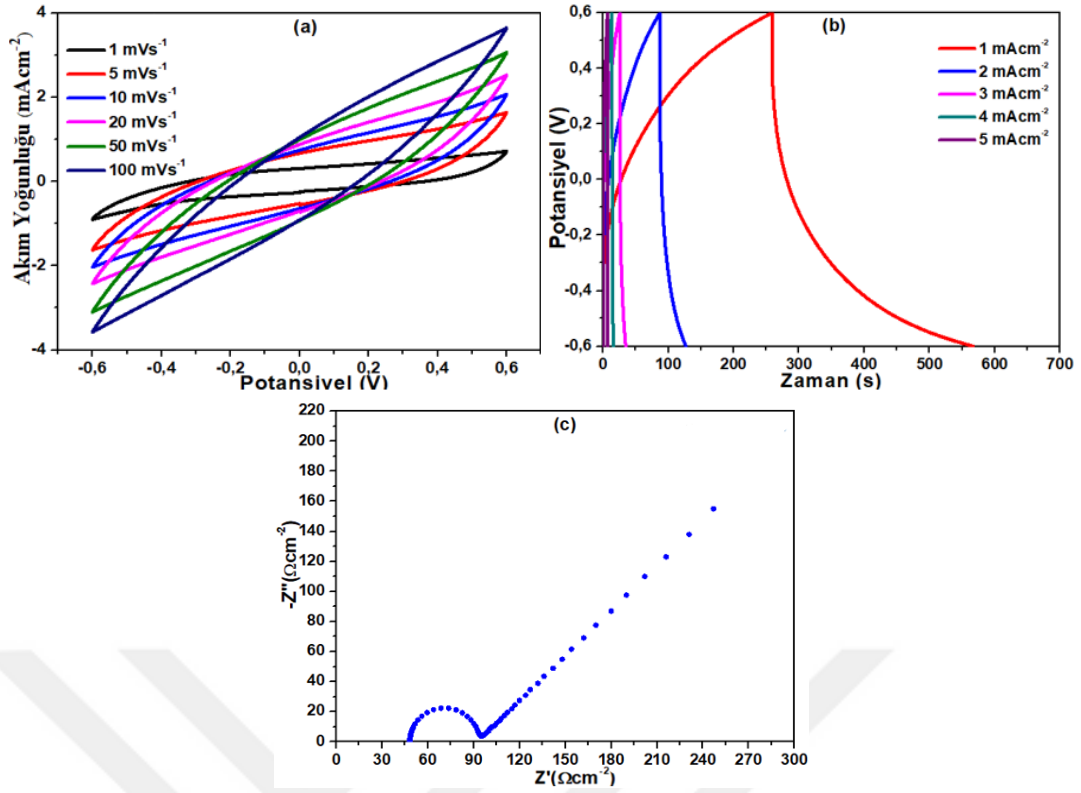
Şekil 159. 8-AOO(10)-RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.



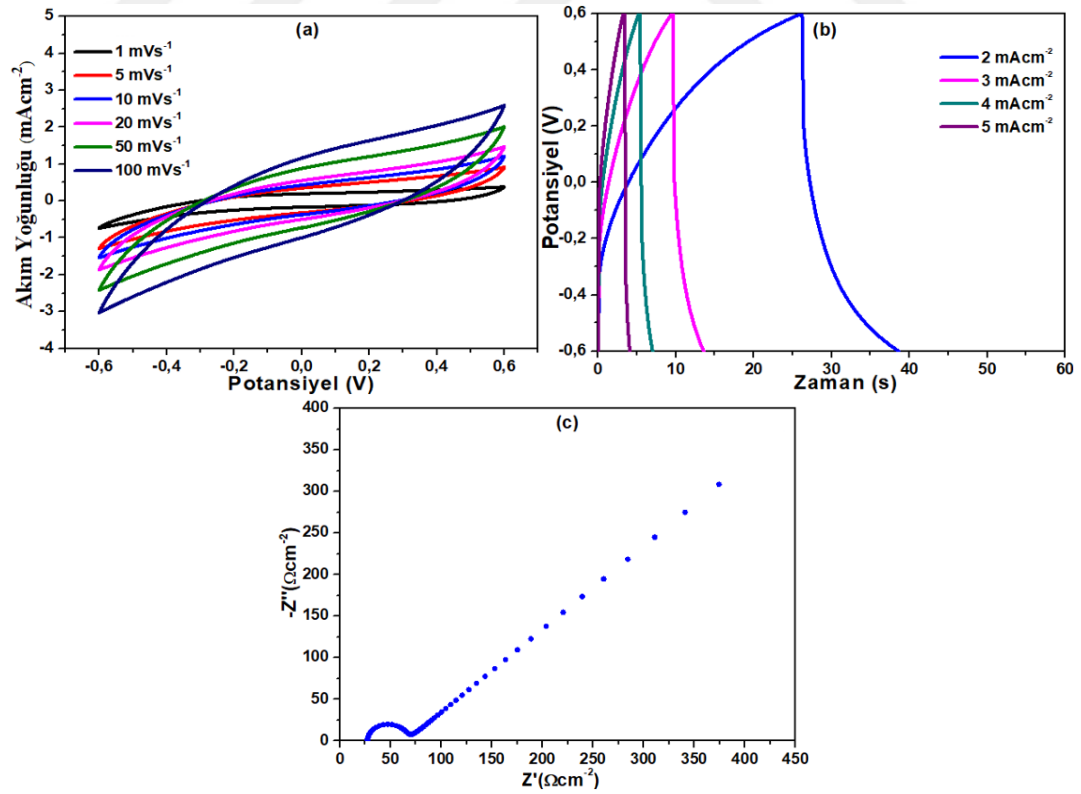
Şekil 160. 1-AO(2.5)-RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.



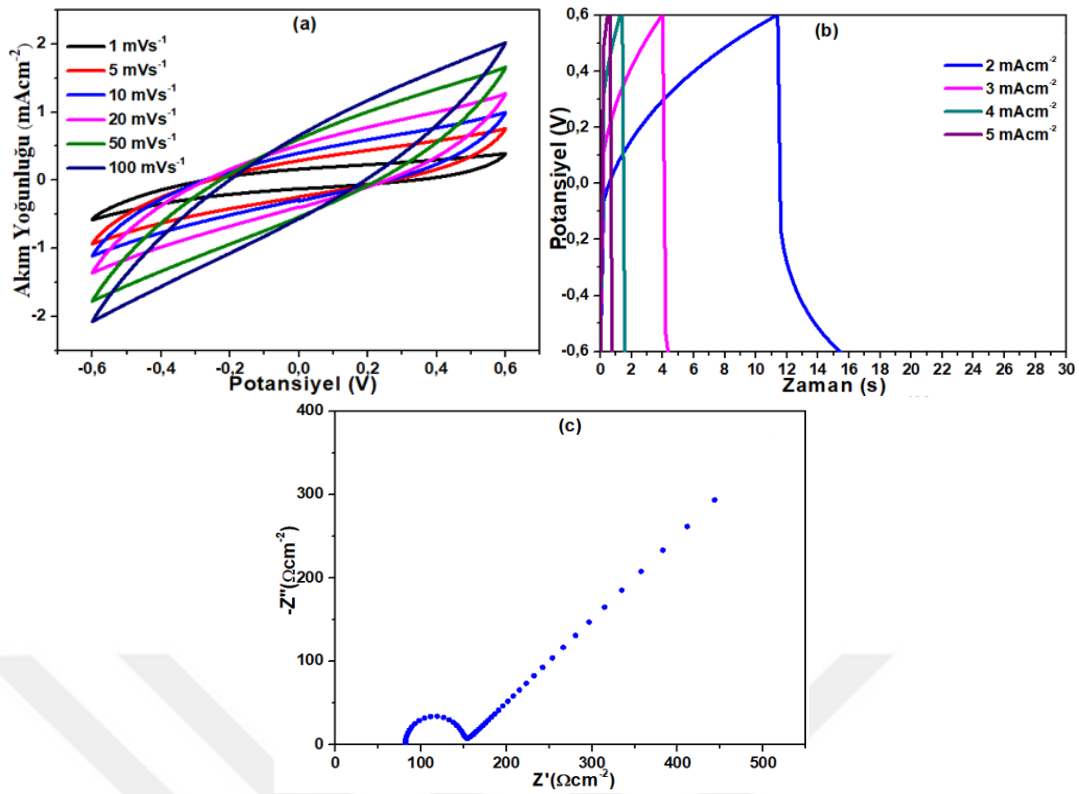
Şekil 161. 1-AO(5)-RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.



Şekil 162. 1-AO(10)-RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.



Şekil 163. 16-AHA(2.5)-RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.



Şekil 164. 16-AHA(5)-RGO:CF elektrotu için (a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.

CV tekniğiyle gerçekleştirilen ölçümlerde, N-RGO:CF grubu elektrotların hazırlanma prosedürüne göre hazırlanmış ve spesifik kapasitans olarak referans olarak kabul edilen RGO:CF elektrotunun $C_{s,CV}$ değeri 1 mVs^{-1} tarama hızında $617,6 \text{ mFcm}^{-2}$ olarak belirlendi. Fonksiyonelize ESE'ler arasında ise en yüksek $C_{s,CV}$ değeri 1 mVs^{-1} tarama hızında 4-ABA(5)-RGO:CF elektrotu için $715,2 \text{ mFcm}^{-2}$ olarak belirlendi. GCD tekniğiyle gerçekleştirilen ölçümlerde ise RGO:CF elektrotu $0,5 \text{ mAcm}^{-2}$ akım yoğunluğunda deşarj süresini tamamlayamadığı için $C_{s,GCD}$ değeri belirlenemedi, ancak 1 mAcm^{-2} akım yoğunluğundaki $C_{s,GCD}$ değeri $343,2 \text{ mFcm}^{-2}$ olarak belirlendi. Fonksiyonelize edilen ESE'ler için 1 mAcm^{-2} akım yoğunluğundaki en yüksek $C_{s,GCD}$ değeri 4-ABA(5)-RGO:CF elektrotunda $380,5 \text{ mFcm}^{-2}$ olarak belirlenirken, aynı elektrot için $0,5 \text{ mAcm}^{-2}$ akım yoğunluğundaki $C_{s,GCD}$ değeri ise $517,9 \text{ mFcm}^{-2}$ olarak belirlendi. Fonksiyonelize N-RGO:CF grubu elektrotlarda CV ve GCD ölçümleri sonucunda 4-ABA(5)-RGO:CF elektrotu en yüksek kapasitif performansı sergiledi. 4-ABO ve 8-AOA dopant molekülleri ile fonksiyonelize edilen ESE'ler dışındaki elektrotlar ise RGO:CF elektrotunun spesifik kapasitans değerinin altında değerler gösterdi. Bu durumun uzun alifatik karbon zincirine sahip dopantların elektrot yüzeyini apolar bir forma dönüştürmesi ve polar çözücüde hazırlanan elektrolit iyonlarının elektrot yüzeyine difüze olamamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tablo 15. N-RGO:CF Grubu ESE'lerin Üç Elektrotlu Hücre Sisteminde Kaydedilen Elektrokimyasal Performans Verileri

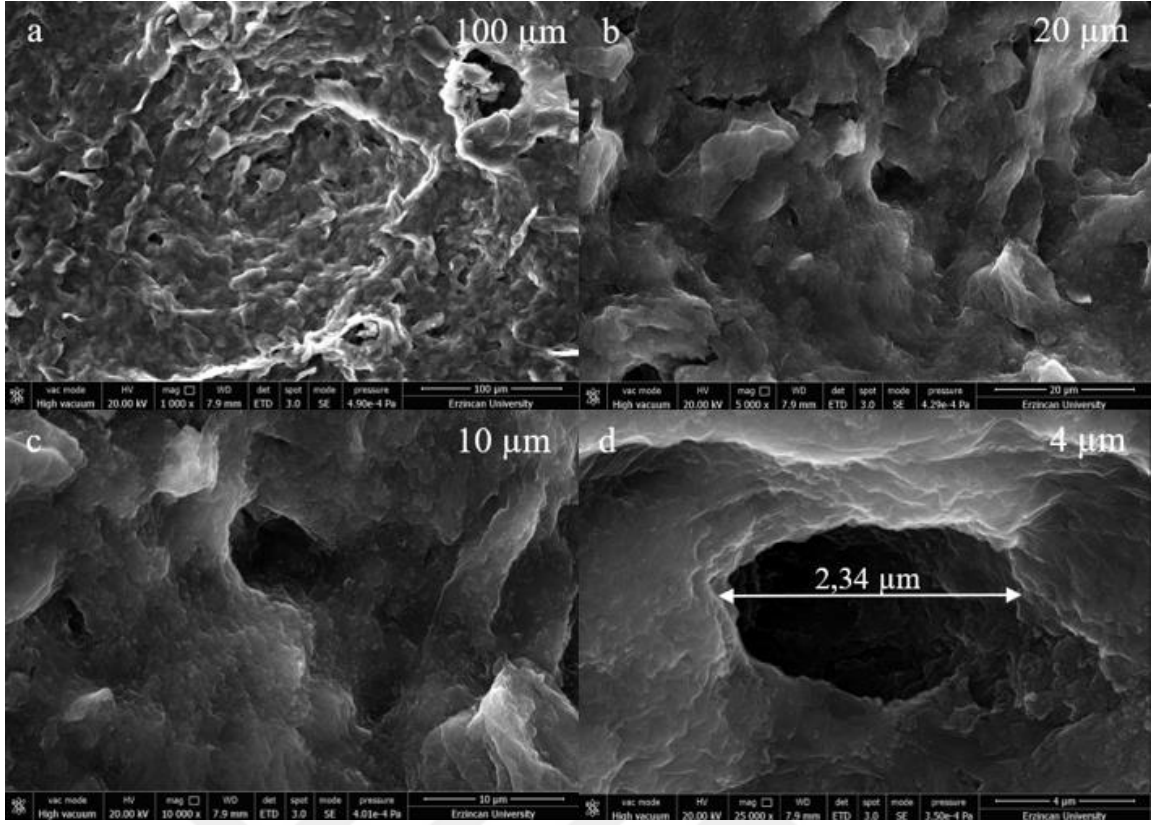
Elektrot	$C_{S,CV}$ (mFcm ⁻²)							$C_{S,GCD}$ (mFcm ⁻²)					EIS			
	1 mVs^{-1}	5 mVs^{-1}	10 mVs^{-1}	20 mVs^{-1}	50 mVs^{-1}	100 mVs^{-1}	$0,5\text{ mAcm}^{-2}$	1 mAcm^{-2}	2 mAcm^{-2}	3 mAcm^{-2}	4 mAcm^{-2}	5 mAcm^{-2}	R_s (Ohm)	R_{ct} (Ohm)	C_{dl} (μF)	W (Ohm /s ^{1/2})
RGO:CF	617,6	300,2	172,2	95,4	45,5	24,3	-	343,2	186,1	90,5	47,3	27,5	26,8	29,8	4,8	36,0
4-ABA(2.5)-RGO:CF	649,0	299,0	181,5	109,4	54,8	28,9	-	354,3	200,3	106,0	64,8	42,5	24,5	24,6	5,5	30,7
4-ABA(5)-RGO:CF	715,2	396,5	251,3	149,6	74,7	40,4	517,9	380,5	258,2	173,6	114,7	77,5	16,6	19,8	10,8	24,9
4-ABA(10)-RGO:CF	633,9	338,2	208,7	116,9	52,9	27,1	-	361,5	215,8	127,5	72,7	48,4	29,8	22,9	5,5	29,4
4-ABO(2.5)-RGO:CF	639,1	385,9	250,6	143,5	68,1	36,3	386,7	303,7	213,7	146,5	96,1	64,2	26,7	17,2	4,7	25,0
4-ABO(5)-RGO:CF	658,6	370,5	233,1	132,0	61,4	32,3	426,3	322,8	219,4	142,5	89,3	55,8	26,8	19,1	4,6	26,3
4-ABO(10)-RGO:CF	611,0	335,6	205,5	115,2	55,5	30,7	-	349,5	211,5	119,5	64,6	38,3	24,5	22,4	5,5	35,7
8-AOA(2.5)-RGO:CF	635,2	359,8	223,1	121,3	51,9	25,8	-	355,7	230,3	144,0	84,8	49,2	30,7	24,7	4,1	29,2
8-AOA(5)-RGO:CF	633,1	286,9	168,6	98,8	49,4	27,0	-	356,7	173,3	80,5	44,7	28,3	27,8	26,7	4,3	36,4
8-AOA(10)-RGO:CF	536,3	221,2	134,2	84,5	45,7	26,4	-	282,7	98,7	46,1	27,3	16,7	29,1	26,5	4,3	48,1
8-AOO(2.5)-RGO:CF	608,2	260,8	148,4	88,7	46,8	27,2	-	368,8	161,3	66,9	35,3	21,7	24,2	26,3	4,6	49,0
8-AOO(5)-RGO:CF	530,6	195,0	116,7	74,0	38,0	20,8	-	338,2	81,9	36,6	28,9	13,8	32,4	28,7	4,4	50,8
8-AOO(10)-RGO:CF	536,2	208,2	116,7	68,6	36,5	21,0	-	297,8	93,7	35,6	19,3	11,7	25,4	36,1	5,6	56,2
1-AO(2.5)-RGO:CF	456,1	248,2	153,8	84,7	44,4	23,3	-	318,0	130,3	63,3	44,8	25,4	26,8	25,8	4,3	46,1
1-AO(5)-RGO:CF	479,8	162,4	103,4	74,0	47,2	29,8	-	347,5	62,3	33,6	25,3	15,8	27,8	21,0	5,5	56,8
1-AO(10)-RGO:CF	455,3	184,3	104,4	58,8	27,3	13,6	-	256,7	46,3	22,4	6,7	2,1	48,2	44,5	2,4	54,9
16-AHA(2.5)-RGO:CF	298,6	106,1	64,6	41,8	24,4	15,9	-	-	20,7	10,3	6,0	3,3	27,2	38,7	6,1	109,9
16-AHA(5)-RGO:CF	234,0	83,2	53,5	34,0	16,5	8,6	-	-	7,3	2,0	1,5	1,9	81,9	67,0	2,6	111,1

Elektrolit çözeltisi ve temas dirençlerinin toplamı olan R_s direnci, fonksiyonize edilen ESE'ler arasında en düşük değerde 4-ABA(5)-RGO:CF elektrotunda (16,6 ohm), en yüksek değer ise 16-AHA(5)-RGO:CF elektrotunda (81,9 ohm) belirlendi. R_{ct} direnci ise kısa alifatik karbon zincirine sahip dopant moleküller ile fonksiyonize edilen elektrotlarda genel olarak düşük seviyelerde gözlenirken, uzun alifatik karbon zincirine sahip dopant moleküller ile fonksiyonize edilen elektrotlarda giderek arttığı gözlemlendi. Uzun alifatik karbon zincirine sahip dopant moleküller ile fonksiyonizasyon sonucunda elektrotlar apolar bir hal almaktadır. Bunun sonucunda polar elektrolit çözeltisindeki iyonların elektrot yüzeyine ulaşma hızının, elektrot yüzeyinde gerçekleşen reaksiyon hızlarından daha düşük bir seviyeye düşmesinden dolayı R_{ct} direncinin arttığı düşünülmektedir. W değerleri bunu kanıtlamaktadır. Tüm elektrotların W değerleri dopant moleküllerin alifatik karbon zincirindeki karbon sayısı ile doğru orantılı olarak arttığı gözlemlendi ve en yüksek değer 16-AHA(5)-RGO:CF elektrotunda ($111,1 \text{ ohm/s}^{1/2}$) belirlendi. C_{dl} kapasitansı ise en yüksek 4-ABA(5)-RGO:CF elektrotunda ($10,8 \mu\text{F}$), en düşük ise 1-AO(10)-RGO:CF ve 16-AHA(5)-RGO:CF elektrotlarında (sırasıyla $2,4$ ve $2,6 \mu\text{F}$) belirlendi.

DCDPS(10)-RGO:CF ve 4-ABA(5)-RGO:CF elektrotlarının yüzey morfolojisi ve karakterizasyonu

Fonksiyonize edilen ESE'lerde maksimum kapasitans gösteren elektrotlar Si-RGO:CF grubunda DCDPS(10)-RGO:CF elektrotu ve N-RGO:CF grubunda 4-ABA(5)-RGO:CF elektrotu olarak belirlendi. Elektrotların yüzey morfolojisi ve sahip olunan elementel dağılımının incelenmesi için düşük ölçekli SEM görüntüleri ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) tekniklerinden faydalanıldı.

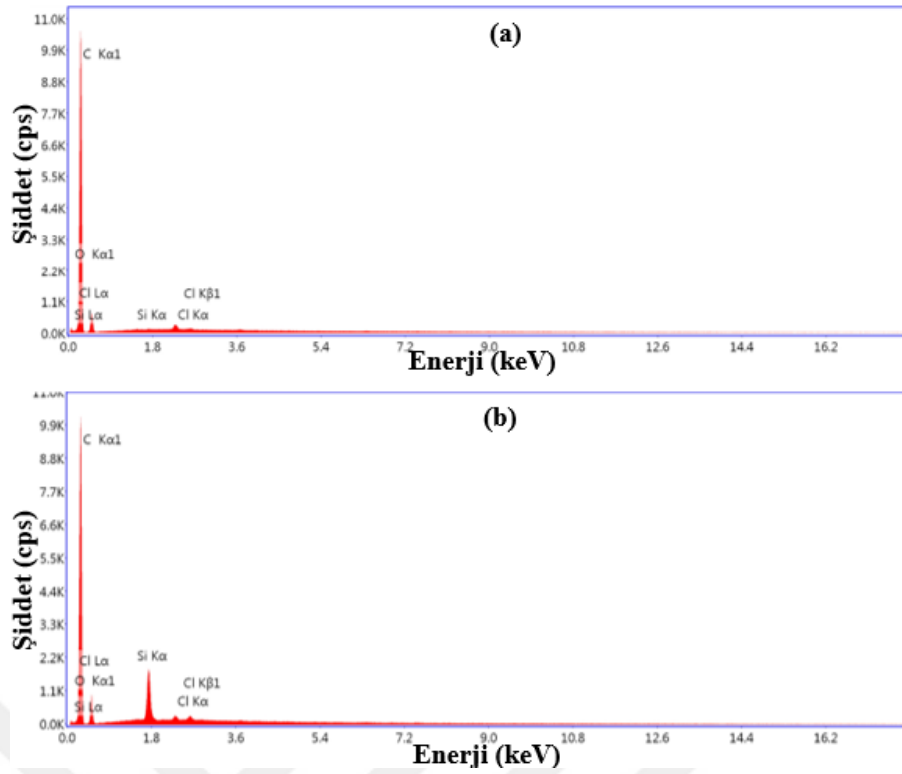
Şekil 165'te DCDPS(10)-RGO:CF elektrotuna ait düşük ölçekli SEM görüntüleri paylaşılmıştır.



Şekil 165. DCDPS(10)-RGO:CF elektrotuna ait SEM görüntüleri.

Genel itibariyle DCDPS(10)-RGO:CF elektrotunun SEM görüntülerinde elektrot yüzeyindeki filmin amorf, μm mertebesinde yoğun gözenekli bir dağılıma sahip olduğu gözlemlendi ve bu durumun elektrota yüksek yüzey alanına sahip bir morfolojik karakter kazandırdığı düşünülmektedir.

Şekil 166’da DCDPS(10)-RGO:CF elektrotuna ve Si-RGO:CF grubu elektrotların üretim prosedüründe hazırlanmış RGO:CF elektrotuna ait enerji dağılımlı X-ışını spektrumları paylaşılmıştır. Enerji dağılımlı X-ışını (EDX) spektrumları sonucunda elde edilen elementel dağılım verileri ise Tablo 16’da paylaşılmıştır.



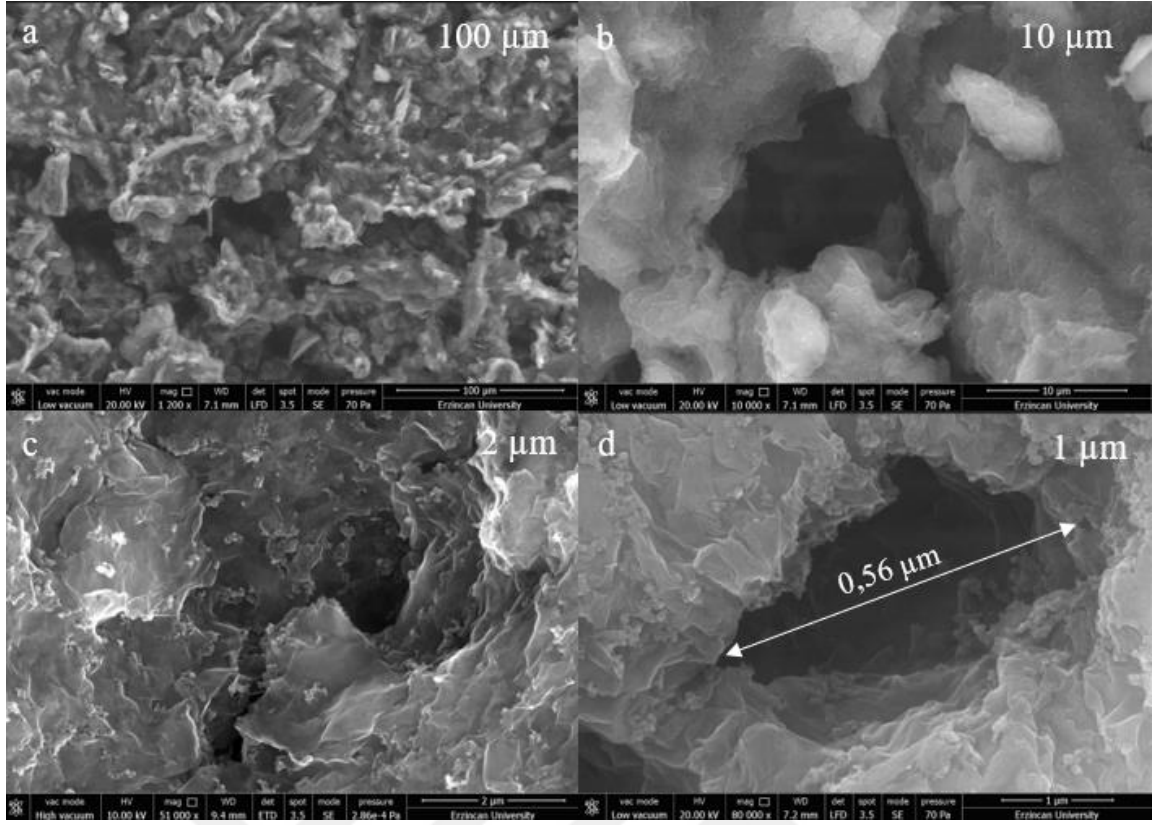
Şekil 166. RGO:CF (a) ve DCDPS(10)-RGO:CF (b) elektrotlarının EDX spektrumları.

Tablo 16. RGO:CF ve DCDPS(10)-RGO:CF Elektrotlarının Elementel Dağılımı

	Element	Atomik %	Kütlesel %
RGO:CF	C	86,7	83,0
	O	13,2	16,9
	Si	0,0	0,0
	Cl	0,1	0,1
DCDPS(10)-RGO:CF	C	85,3	80,1
	O	13,1	16,4
	Si	1,5	3,3
	Cl	0,1	0,3

EDX spektrumları sonucunda elde edilen verilerde RGO:CF elektrotu için Si elementine ait herhangi bir pike rastlanılmadı. DCDPS(10)-RGO:CF elektrotunda ise atomik yoğunluk bakımından %1,5 oranında Si elementinin varlığı gözlemlendi. Ayrıca RGO:CF ve DCDPS(10)-RGO:CF elektrotlarında Cl elementinin atomik yoğunluklukları %0,1 oranında olduğu gözlemlendi. Bu durum DCDPS molekülünün moleküler yapısında bulunan Cl atomlarının tamamen uzaklaştığını ve elektrot yüzeyine bağlandığını kanıtlamaktadır.

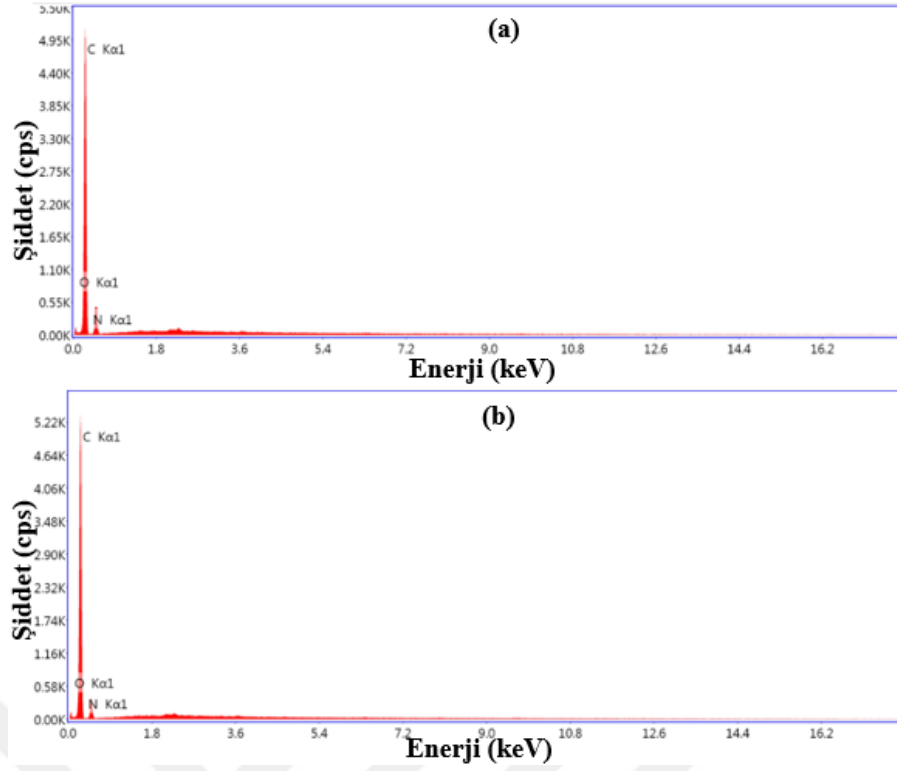
Şekil 167’de 4-ABA(5)-RGO:CF elektrotuna ait düşük ölçekli SEM görüntüleri paylaşılmıştır.



Şekil 167. 4-ABA(5)-RGO:CF elektrotuna ait SEM görüntüleri.

Genel itibariyle 4-ABA(5)-RGO:CF elektrotuna ait SEM görüntülerinde DCDPS(10)-RGO:CF elektrotunun aksine, elektrot yüzeyindeki grafen tabakalarının daha ince tabakalı ve düzenli bir formda olduğu gözlemlendi. Bu durum organoazidler ile fonksiyonallizasyon işleminin tamamen indirgenmiş RGO:CF elektrotundan başlatılması ve dolayısıyla elektrotun oksijen içeren fonksiyonel grup profilinin daha düşük seviyede olmasından kaynaklanabilir. Ayrıca karşılaşılan gözenekler DCDPS(10)-RGO:CF elektrotuna kıyasla daha düşük genişliğe sahip olduğu gözlemlendi.

Şekil 168’de 4-ABA(5)-RGO:CF elektrotuna ve N-RGO:CF grubu elektrotların üretim prosedüründe hazırlanmış RGO:CF elektrotuna ait enerji dağılımlı X-ışını spektrumları paylaşılmıştır. EDX spektrumları sonucunda elde edilen elementel dağılım verileri ise Tablo 17’de paylaşılmıştır.



Şekil 168. RGO:CF (a) ve 4-ABA(5)-RGO:CF (b) elektrotlarının EDX spektrumları.

Tablo 17. RGO:CF ve 4-ABA(5)-RGO:CF Elektrotlarının Elementel Dağılımı

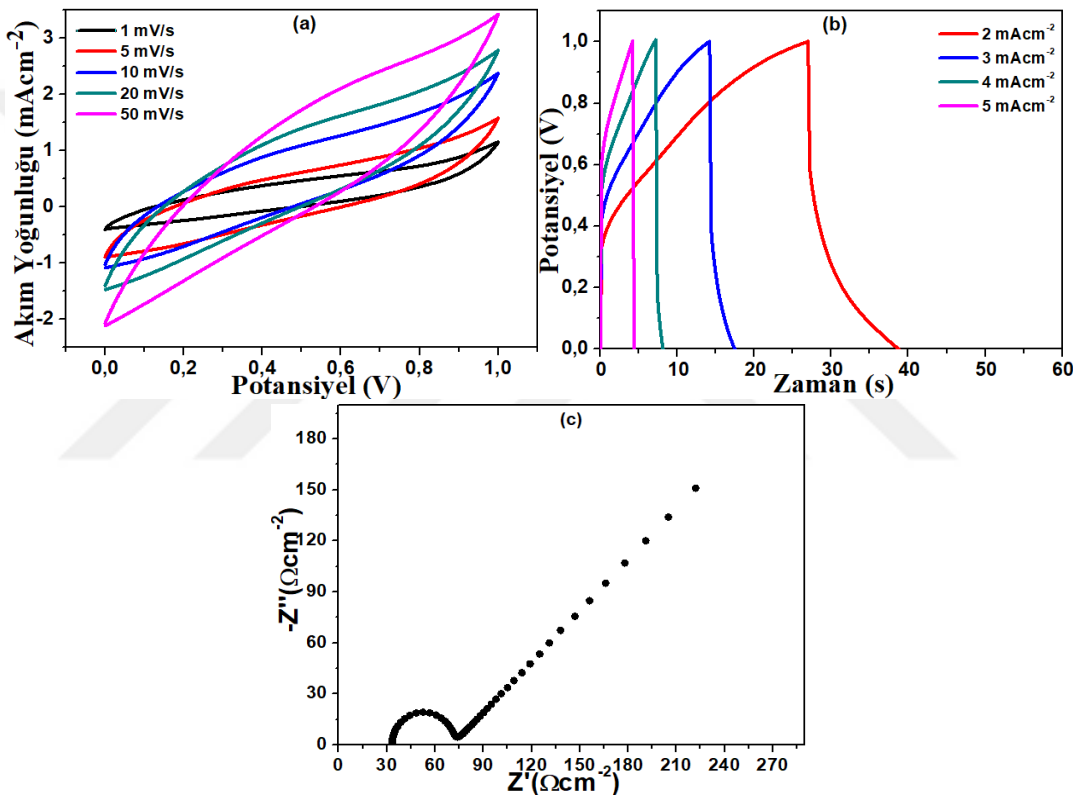
	Element	Atomik %	Kütlesel %
RGO:CF	C	77,7	72,7
	O	18,9	23,6
	N	3,5	3,8
4-ABA(5)-RGO:CF	C	82,5	78,5
	O	13,2	16,7
	N	4,3	4,8

EDX spektrumları sonucunda elde edilen verilerde RGO:CF elektrotunda N elementinin atomik yoğunluğu %3,5 olarak belirlendi. Bu durum RGO:CF'nin hazırlanmasında kullanılan N,N dimetil formamid çözücüsünün yapıya dahil olması ile açıklanabilir. 4-ABA(5)-RGO:CF elektrotu için N elementinin atomik yoğunluğunun arttığı (%4,3) görüldü. Bu oransal artış, fonksiyonallasyon işleminin gerçekleştiğini desteklemektedir.

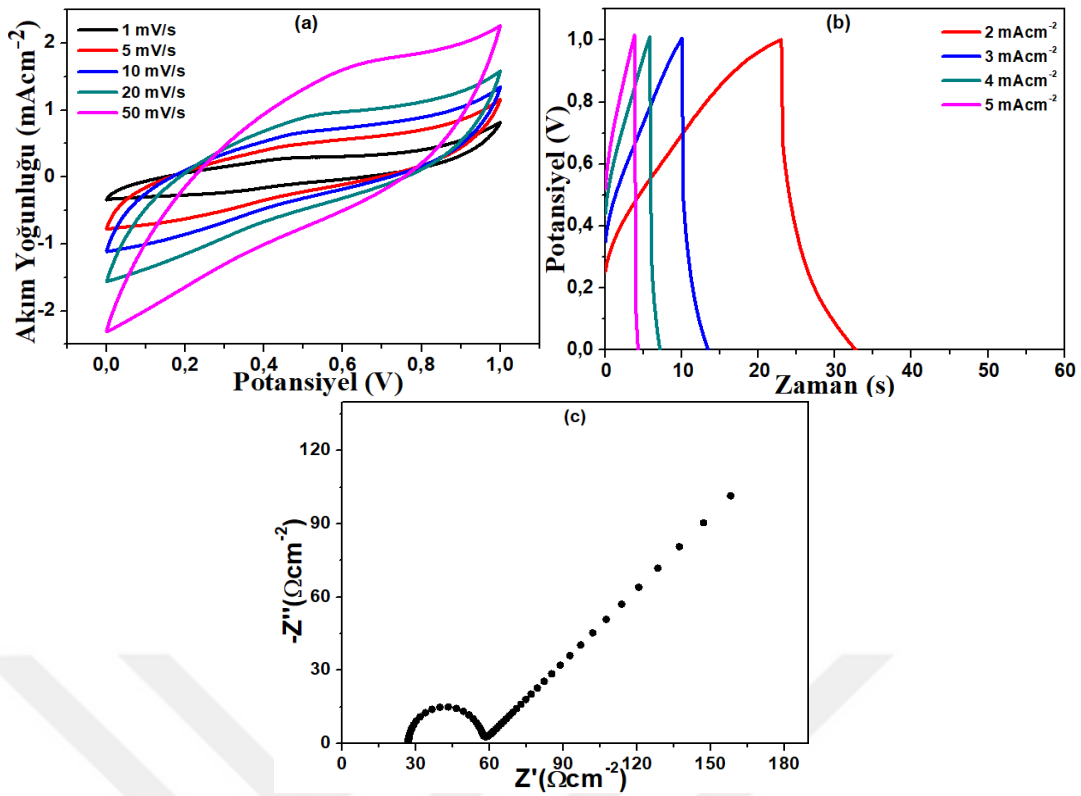
DCDPS(10)-RGO:CF//RGO:CF ve 4-ABA(5)-RGO:CF//RGO:CF asimetrik süperkapasitör aygıtların elektrokimyasal performanslarının araştırılması

Asimetrik dizayn aygıtların çalışma potansiyel aralığını üst seviyeye çıkarabileceği ve bunun sonucunda enerji yoğunluğunu artırabileceği için, ESE'lerden oluşturulan iki elektrotlu aygıtlar asimetrik olarak dizayn edildi. Bu tasarımda DCDPS(10)-RGO:CF ve 4-ABA(5)-RGO:CF elektrotları negatif elektrot olarak kullanılırken, pozitif elektrot olarak ise ESE'lerin kendi üretim prosedürlerine göre hazırlanan RGO:CF elektrotlar kullanıldı.

Asimetrik süperkapasitör aygıtların elektrokimyasal performanslarının araştırılmasından önce Si-RGO:CF ve N-RGO:CF gruplarının fonksiyonallasyon prosedürlerine göre hazırlanmış RGO:CF elektrotların pozitif bölgedeki elektrokimyasal performansları üç elektrotlu sistemde incelendi. Ölçümlerde elektrolit olarak 1 M Na₂SO₄ çözeltisi, çalışma elektrotu olarak 1x1 cm² teorik alana sahip RGO:CF elektrot, karşıt elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak SCE kullanıldı. Şekil 169 ve Şekil 170 Si-RGO:CF ve N-RGO:CF gruplarının fonksiyonallasyon prosedürlerine göre hazırlanmış RGO:CF elektrotların pozitif potansiyel bölgede ve farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve 0,01-100.000 Hz frekans aralığında kaydedilen Nyquist grafiklerini göstermektedir.



Şekil 169. Si-RGO:CF grubunun fonksiyonallasyon prosedürüne göre hazırlanmış (a) RGO:CF elektrotunun pozitif potansiyel bölgede farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.



Şekil 170. N-RGO:CF grubunun fonksiyonizasyon prosedürüne göre hazırlanmış (a) RGO:CF elektrotunun pozitif potansiyel bölgede farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri ve (c) 0,01-100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği.

Si-RGO:CF ve N-RGO:CF gruplarının fonksiyonizasyon prosedürlerine göre hazırlanmış RGO:CF elektrotlarına ait pozitif potansiyel bölgedeki elektrokimyasal performans verileri Tablo 18’de paylaşılmıştır.

Tablo 18. Si-RGO:CF ve N-RGO:CF Gruplarının Fonksiyonizasyon Prosedürlerine Göre Hazırlanmış RGO:CF Elektrotlarına Ait Pozitif Potansiyel Bölgesinde Kaydedilen Elektrokimyasal Performans Verileri

Elektrot	$C_{S,CV}$ (mFcm ⁻²)					$C_{S,GCD}$ (mFcm ⁻²)				EIS			
	1 mVs ⁻¹	5 mVs ⁻¹	10 mVs ⁻¹	20 mVs ⁻¹	50 mVs ⁻¹	2 mAcm ⁻²	3 mAcm ⁻²	4 mAcm ⁻²	5 mAcm ⁻²	R_s (Ohm)	R_{ct} (Ohm)	C_{dl} (μF)	W (Ohm/s ^{1/2})
RGO:CF (Si-RGO:CF)	322,2	127,5	82,6	52,7	29,3	25,0	10,8	5,6	3,1	33,2	38,0	6,5	53,5
RGO:CF (N-RGO:CF)	296,8	117,9	79,9	52,0	30,7	23,6	10,2	4,0	3,0	26,8	29,8	4,8	36,0

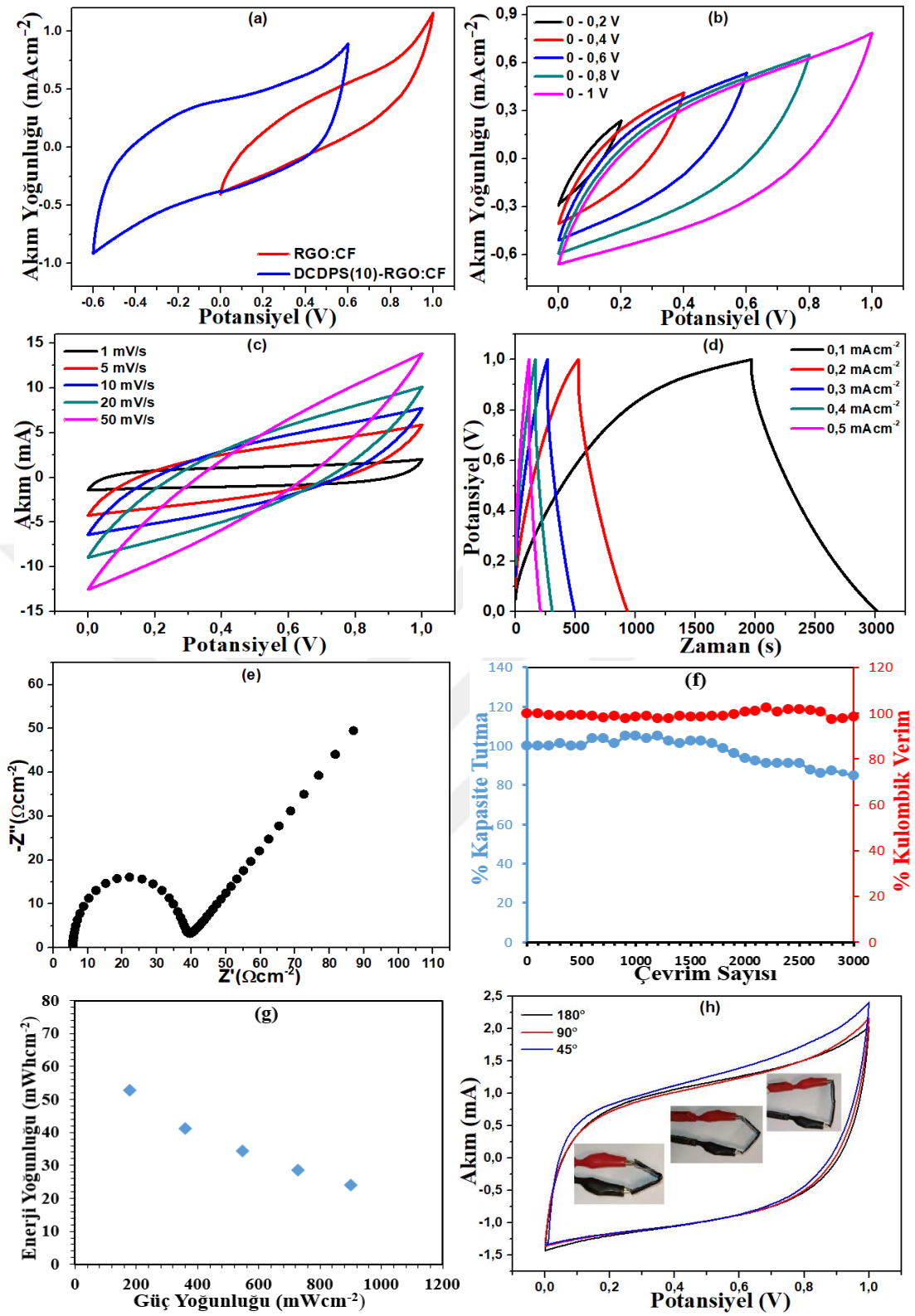
Elde edilen veriler her iki yöntem ile üretilen RGO:CF elektrotlarının kapasitif bakımdan birbirlerine oldukça yakın performans sergilediğini göstermektedir.

Asimetrik süperkapasitör (ACS) aygıtların hazırlanmasında, DCDPS(10)-RGO:CF ve 4-ABA(5)-RGO:CF elektrotları 5x2 cm² boyutunda hazırlandı ve negatif elektrotlar olarak kullanıldı. Her iki aygıt için pozitif elektrot olarak ise kendi prosedürlerinde hazırlanan 5x2 cm²

boyutunda RGO:CF elektrotları kullanıldı. Jel elektrolit olarak polivinil alkol (PVA, moleköl ağırlığı:128.000 g/mol) ve Na₂SO₄ ile hazırlanmış elektrolit kullanıldı. Akım toplayıcılar olarak ise saf alüminyum şeritler kullanıldı. Elektrotlar arasındaki temasın engellenmesi ve iyon geçişleri için 1 M Na₂SO₄ çözeltisi ile ıslatılmış Whatman filtre kâğıdı bir separatör olarak kullanıldı. Separatör, jel elektrolit ile kaplanmış pozitif ve negatif elektrotlar arasına yerleştirilerek bir sandviç modeli oluşturuldu.

Şekil 171’de DCDPS(10)-RGO:CF//RGO:CF ASC aygıtı üzerinde gerçekleştirilen elektrokimyasal performans parametreleri paylaşılmıştır.





Şekil 171. (a) Üç elektrotlu sistemde RGO:CF (pozitif elektrot) ve DCDPS(10)-RGO:CF (negatif elektrot) elektrotların 1 mVs^{-1} tarama hızındaki CV eğrileri. DCDPS(10)-RGO:CF//RGO:CF ASC aygıtın (b) 10 mVs^{-1} tarama hızında farklı potansiyel pencerelerinde kaydedilen CV eğrileri, (c) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (d) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri, (e) 0,01- 100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği, (f) $0,7 \text{ mAcm}^{-2}$ akım yoğunluğunda kaydedilen döngüsel stabilite performansı ve kulombik verimi, (g) Ragon grafiği ve (h) farklı bükülme açılarında kaydedilen CV eğrileri.

DCDPS(10)-RGO:CF//RGO:CF ASC aygıtında kullanılacak olan pozitif ve negatif elektrotlarının optimal kapasitif performans sergiledikleri potansiyel aralıklarını belirlemek için üç elektrotlu sistemde ve 1 mVs^{-1} tarama hızında CV eğrileri alındı. Pozitif elektrot olarak kullanılacak olan RGO:CF elektrotu için 0 ila +1 V aralığı, DCDPS(10)-RGO:CF elektrotu için ise -0,6 V ila +0,6 V aralığı kabul edildi (Şekil 171-a). Sonrasında DCDPS(10)-RGO:CF//RGO:CF ASC aygıtının optimal çalışma potansiyelini belirlemek için 10 mVs^{-1} tarama hızında 0 ila +1 V aralığında değişen farklı potansiyel aralıklardaki CV eğrileri alındı (Şekil 171-b). Aygıtın çalışma potansiyeli olarak +1 V üzeri potansiyellerde gerçekleştirilen ön denemelerde stabil çalışma performansında düşüş belirlendiği için, potansiyel aralık 0 ile +1 V aralığı olarak kabul edildi. Potansiyel aralık belirlendikten sonra 1 mVs^{-1} ila 50 mVs^{-1} arasında değişen farklı tarama hızlarında CV, $0,1 \text{ mAcm}^{-2}$ ile $0,5 \text{ mAcm}^{-2}$ aralığında değişen farklı akım yoğunluklarında GCD ve 0,01-100.000 Hz frekans aralığında EIS ölçümleri yapıldı (Şekil 171 c-e). Aygıtın hesaplanan elektrokimyasal performans verileri Tablo 19’da paylaşılmıştır.

Tablo 19. DCDPS(10)-RGO:CF//RGO:CF Aygıtının Elektrokimyasal Performans Verileri

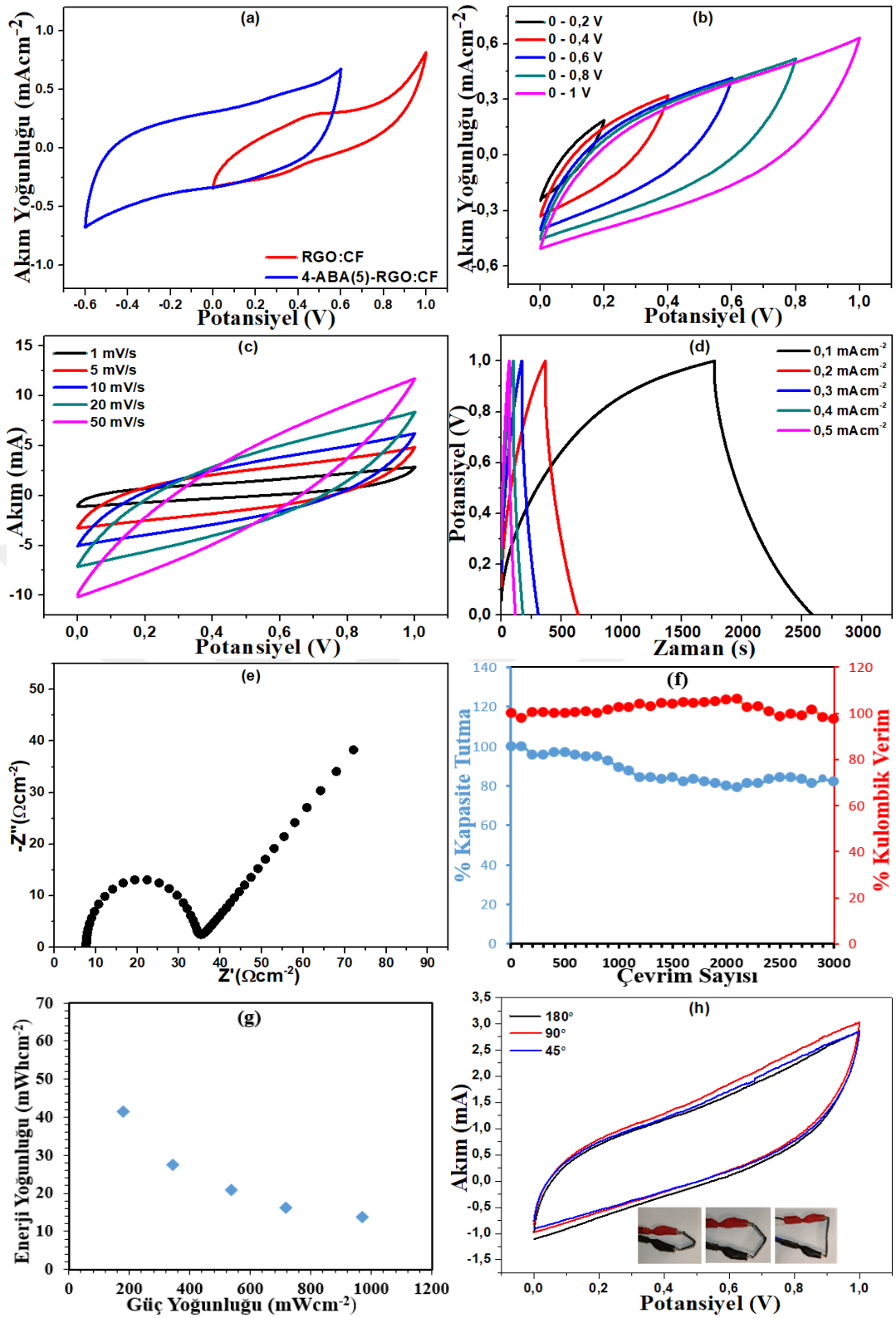
Elektrot	C _{s, CV} (mFcm ⁻²)					C _{s, GCD} (mFcm ⁻²)					EIS			
	1 mVs^{-1}	5 mVs^{-1}	10 mVs^{-1}	20 mVs^{-1}	50 mVs^{-1}	$0,1 \text{ mAcm}^{-2}$	$0,2 \text{ mAcm}^{-2}$	$0,3 \text{ mAcm}^{-2}$	$0,4 \text{ mAcm}^{-2}$	$0,5 \text{ mAcm}^{-2}$	R _s (Ohm)	R _{ct} (Ohm)	C _{dl} (μF)	W (Ohm ^{1/2})
DCDPS(10)-RGO:CF//RGO:CF	186,7	79,4	51,0	29,3	11,25	105,5	82,2	69,0	57,1	47,8	5,7	31,8	30,0	17,5

DCDPS(10)-RGO:CF//RGO:CF aygıtına ait CV eğrileri 1 mVs^{-1} tarama hızında simetrik dikdörtgen voltamogramlar sergilerken, 50 mVs^{-1} tarama hızına yaklaştıkça direnç sebebi ile voltamogramlarda kuyruklanmalar gözlemlendi. GCD ölçümleri ise neredeyse tüm akım yoğunluklarında simetrik üçgen şeklinde eğriler verdi. Nyquist grafiğinin Randles devre analogisi ile fit edilmesi sonucunda elde edilen R_s değeri, elektrot yüzeyi ile jel elektrolit arasındaki direncin oldukça küçük olduğunu gösterdi. Elde edilen R_{ct} değerinin ise üç elektrotlu elektrokimyasal hücre sisteminde ölçümü yapılan fonksiyonelize ESE’lerin R_{ct} değerlerinden daha yüksek olduğu gözlemlendi. Aygıtın elektrokimyasal kararlılığının belirlenmesi için $0,7 \text{ mAcm}^{-2}$ akım yoğunluğunda 3000 GCD çevrimi gerçekleştirildi ve bu işlem sonucunda aygıtın başlangıç kapasitansını %85 oranında koruduğu belirlendi. Çevrim sonucunda kulombik verim %98,3 olarak hesaplandı (Şekil 171-f). GCD eğrileri kullanılarak aygıtın enerji ve güç yoğunlukları belirlendi ve bu değerler ile Ragon grafiği oluşturuldu (Şekil 171-g). Ragon grafiği aygıtın maksimum enerji yoğunluğunun $179,5 \text{ mWcm}^{-2}$ güç yoğunluğunda $52,8 \text{ mWhcm}^{-2}$ olduğunu gösterdi. $900,0 \text{ mWcm}^{-2}$ güç yoğunluğunda ise bu değer $23,9 \text{ mWhcm}^{-2}$ olarak belirlendi. Aygıtın esnekliğinin test edilebilmesi için, hücre farklı açılarda bükülmelere maruz bırakıldı ve 1 mVs^{-1} tarama hızında CV eğrileri alındı (Şekil 171-h). Genel itibari ile

aygıtın tüm bükölme açılarında dikdörtgen şeklinde voltamogramlar sergilediği ve neredeyse özdeş CV eğrileri verdiği gözlandı.

Şekil 172’de 4-ABA(5)-RGO:CF//RGO:CF ASC aygıtı üzerinde gerçekleştirilen elektrokimyasal performans parametreleri paylaşılmıştır.





Şekil 172. (a) Üç elektrotlu sistemde RGO:CF (pozitif elektrot) ve 4-ABA(5)-RGO:CF (negatif elektrot) elektrotların 1 mVs⁻¹ tarama hızındaki CV eğrileri. 4-ABA(5)-RGO:CF//RGO:CF ASC aygıtının (b) 10 mVs⁻¹ tarama hızında farklı potansiyel aralıklarında kaydedilen CV eğrileri, (c) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, (d) farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GCD eğrileri, (e) 0,01- 100.000 Hz aralığında kaydedilen Nyquist grafiği, (f) 0,7 mAcm⁻² akım yoğunluğunda kaydedilen döngüsel stabilite performansı ve kulombik verimi, (g) Ragon grafiği ve (h) farklı bükülme açılarında kaydedilen CV eğrileri.

4-ABA(5)-RGO:CF//RGO:CF ASC aygıtında kullanılacak olan pozitif ve negatif elektrotların optimal kapasitif performans sergiledikleri potansiyel aralıklarını belirlemek için üç elektrotlu sistemde ve 1 mVs^{-1} tarama hızında CV eğrileri alındı. DCDPS(10)-RGO:CF//RGO:CF ASC aygıtına benzer şekilde RGO:CF elektrotu için 0 ile +1 V aralığı, 4-ABA(5)-RGO:CF elektrotu için ise -0,6 V ile +0,6 V aralığı uygun voltaj aralığı olarak kabul edildi (Şekil 172-a). 4-ABA(5)-RGO:CF//RGO:CF ASC aygıtının optimal çalışma potansiyelini belirlemek için 10 mVs^{-1} tarama hızında 0 ile +1 V aralığında değişen farklı potansiyel aralıklarda CV eğrileri kaydedildi (Şekil 172-b) ve aygıtın optimal çalışma potansiyel aralığı 0 ile +1 V olarak belirlendi. Belirlenen potansiyel aralığında 1 mVs^{-1} ve 50 mVs^{-1} arasında değişen farklı tarama hızlarında CV eğrileri (Şekil 172-c) ve $0,1 \text{ mAcm}^{-2}$ ve $0,5 \text{ mAcm}^{-2}$ aralığında değişen farklı akım yoğunluklarında GCD eğrileri kaydedildi (Şekil 172-d). EIS ölçümleri ise 0,01-100.000 Hz frekans aralığında ölçüldü (Şekil 172-e). Aygıtın hesaplanan elektrokimyasal performans verileri Tablo 20’de paylaşılmıştır.

Tablo 20. 4-ABA(5)-RGO:CF//RGO:CF Aygıtının Elektrokimyasal Performans Verileri

Elektrot	$C_s, CV (\text{mFcm}^{-2})$					$C_s, GCD (\text{mFcm}^{-2})$					EIS			
	1 mVs^{-1}	5 mVs^{-1}	10 mVs^{-1}	20 mVs^{-1}	50 mVs^{-1}	$0,1 \text{ mAcm}^{-2}$	$0,2 \text{ mAcm}^{-2}$	$0,3 \text{ mAcm}^{-2}$	$0,4 \text{ mAcm}^{-2}$	$0,5 \text{ mAcm}^{-2}$	$R_s (\text{Ohm})$	$R_{ct} (\text{Ohm})$	$C_{dl} (\mu\text{F})$	$W (\text{Ohm}/\text{s}^{1/2})$
4-ABA(5)-RGO:CF//RGO:CF	134,6	62,6	41,8	25,8	11,0	82,8	55,2	41,6	32,6	27,7	7,6	26,5	31,7	13,5

DCDPS(10)-RGO:CF//RGO:CF ASC aygıtında olduğu gibi, 4-ABA(5)-RGO:CF//RGO:CF ASC aygıtında da CV eğrileri 1 mVs^{-1} tarama hızında simetrik dikdörtgen şeklini sağlarken, 50 mVs^{-1} tarama hızına yaklaştıkça direnç sebebi ile bu görüntüsünü kaybetmektedir. GCD eğrileri ise tüm akım yoğunluklarında simetrik üçgen şekline yakın eğrilerdir. EIS ölçümü sonucunda elde edilen Nyquist grafiğinin fit edilmesi ile Randles devre elemanlarının sahip olduğu değerler belirlendi. R_s değeri elektrot yüzeyi ile jel elektrolit arasındaki direncin oldukça küçük olduğunu doğruladı. R_{ct} değerinin ise DCDPS(10)-RGO:CF//RGO:CF aygıtına ait R_{ct} değerinden daha düşük olduğu görüldü. Aygıtın elektrokimyasal kararlılığın belirlenmesi için $0,7 \text{ mAcm}^{-2}$ akım yoğunluğunda 3000 GCD çevrimi yapıldı ve bu işlem sonucunda aygıtın başlangıç kapasitansını %82 oranında koruduğu belirlendi. Çevrim sonucunda kulombik verim %97,6 olarak hesaplandı (Şekil 172-f). GCD eğrileri kullanılarak hesaplanan enerji ve güç yoğunlukları ile Ragon grafiği oluşturuldu (Şekil 172-g). Ragon grafiği aygıtının maksimum enerji yoğunluğunun $181,1 \text{ mWcm}^{-2}$ güç yoğunluğunda $41,4 \text{ mWhcm}^{-2}$ olduğunu gösterdi. $970,0 \text{ mWcm}^{-2}$ ’lik güç yoğunluğunda ise bu değer $13,9 \text{ mWhcm}^{-2}$ olarak belirlendi. Aygıtın esnekliğinin test edilmesi için, elektrot farklı

açılarda büküldü ve 1 mVs^{-1} tarama hızında CV eğrileri alındı (Şekil 172-h). Tüm ölçümlerde voltamogramlar dikdörtgensel şeklini korudu.

DCDPS(10)-RGO:CF//RGO:CF ve 4-ABA(5)-RGO:CF//RGO:CF ASC aygıtlarının elektrokimyasal performansları karşılaştırıldığında, spesifik kapasitans, elektrokimyasal kararlılık, enerji ve güç yoğunluğu bakımından DCDPS(10)-RGO:CF//RGO:CF ASC aygıtının çok daha iyi performans sergilediği görülmektedir. Bunun sebebi negatif elektrot olarak kullanılan DCDPS(10)-RGO:CF elektrotunun dopant bileşiği olan DCDPS molekülünün ESE yüzeyine oksijen içeren gruplar aracılığıyla bağlanmış olmasından kaynaklanabilir. Oksijen atomu yüksek elektronegatifliğe sahiptir ve elektrolit çözeltisi ile gerçekleştireceği hidrojen bağları ile elektrotun ıslanabilirliğini artırabilir. Ayrıca DCDPS(10)-RGO:CF elektrotuna ait C1s XP spektrumunda (PTCS(10)-RGO:CF elektrotunda da görülmektedir) diğer Si-RGO:CF grubu elektrotlarda görülemeyen COOH ve COOR gruplarına atfedilen pikler gözlenmektedir. Bu gruplar doğrudan iletken grafen tabakasına bağlı oldukları için küçük miktarda da olsa toplam kapasitansa psödokapasitif katkısı olabilir. Son olarak grafen yüzeyine silan atomu üzerinden fenil halkalarının bağlanması elektrot yüzeyinde hareket eden elektronlar için bir kusur görevi gören delokalizasyon noktaları olabilir. Tüm bu özelliklerin hem kapasitif artışa hemde ıslanabilirliğe katkı sağladığı düşünülmektedir.

DCDPS(10)-RGO:CF//RGO:CF ASC aygıtının gerçek bir elektronik devre performansının belirlenmesi için kırmızı ışıklı ticari bir diyotu ($1,5 \text{ V}$, 15 mA) yakma süresi test edildi. Aygıtın stabil olarak çalışabildiği potansiyel aralığının 0 ile $+1 \text{ V}$ arasında olması ve LED lambanın yanma potansiyelinin $1,5 \text{ V}$ sınır değerinde olmasından dolayı performans testi iki özdeş DCDPS(10)-RGO:CF//RGO:CF aygıtının seri bağlanması ile gerçekleştirildi. Bunun için $5 \times 2 \text{ cm}^2$ alana sahip özdeş DCDPS(10)-RGO:CF//RGO:CF ASC aygıtları hazırlandı ve $+1 \text{ V}$ potansiyele ulaşmaya kadar şarj edildi. Ardından aygıtlar seri olarak bağlandı ve kutup başları hem LED lambaya hemde potansiyel değişimin takibi için bir multimetreye bağlandı. Şekil 173'de oluşturulan devrenin LED lambayı yakma süresine ait dijital fotoğraflar paylaşılmıştır.



Şekil 173. DCDPS(10)-RGO:CF//RGO:CF ASC aygıtının LED lamba yakma performansı.

Başlangıç aşamasında şarj edilmiş ve seri olarak bağlanmış DCDPS(10)-RGO:CF//RGO:CF ASC aygıtların 2 V'luk bir potansiyel sergilediği görüldü. Devre Şekil 173'de olduğu gibi kapalı devre haline getirildiğinde ise LED lamba 30 dakika boyunca yandı ve bu süre sonunda seri bağlanan aygıtlar 1,556 V'luk bir potansiyel uygulamaya devam etti. Bu sonuç aygıtların gerçek bir elektronik devrede çalıştığını doğrulamaktadır.

Literatürde selüloz temelli metal içermeyen esnek süperkapasitörler çalışmaları araştırıldı ve DCDPS(10)-RGO:CF//RGO:CF ve 4-ABA(5)-RGO:CF//RGO:CF ASC aygıtlarının elektrokimyasal performansları ile mukayese edildi (Tablo 21).

Tablo 21. DCDPS (10)-RGO:CF//RGO:CF ve 4-ABA(5)-RGO:CF//RGO:CF ASC Aygıtlarının Elektrokimyasal Performans Kıyaslaması

Materyal	Aygıt Tipi	Elektrolit	Potansiyel	C_s, cv	C_s, GCD	Stabilite	Referans
SWCNT/CF	Simetrik	1 M LiPF ₆	0V—3V	—	480 mFcm ⁻² / 0,2 mAcm ⁻²	—	Hu <i>et al.</i> , 2010
AC/CF	Simetrik	1 M Na ₂ SO ₄	-0,2V—0,6V	—	430 mFcm ⁻² / 0,25 mAcm ⁻²	—	Jost <i>et al.</i> , 2011
RGO/MFC	Simetrik	PEO/LiCl	0V—1V	154,5 mFcm ⁻² /20 mVs ⁻¹	40,76 mFcm ⁻² / 0,03 mAcm ⁻²	—	Zhang <i>et al.</i> , 2013
MWCNT/ MFC	Simetrik	PVA/H ₃ PO ₄	0V—1V	—	5,99 mFcm ⁻² / 0.024 mAcm ⁻²	5000 çevrim/%97	Niu <i>et al.</i> , 2014
MWCNTs /Selüloz membran	Simetrik	PVA/H ₂ SO ₄	0V—0,8V	75 mFcm ⁻² /5 mVs ⁻¹	—	—	Liu <i>et al.</i> , 2016
CNT/CF	Simetrik	PVA/H ₃ PO ₄	-0,2V—0,8V	4,45 mFcm ⁻² /25 mVs ⁻¹	—	—	Huang <i>et al.</i> , 2016
PPy /CNT/CF	Simetrik	PVA/H ₃ PO ₄	-0,2V—0,8V	50,09 mFcm ⁻² /25 mVs ⁻¹	—	—	Huang <i>et al.</i> , 2016
RGO/CF	Simetrik	PVA/H ₂ SO ₄	-0,2V—0,8V	—	2,5 mFcm ⁻² /0,1 mAcm ⁻²	10000 çevrim/%97	Abdelkader <i>et al.</i> , 2017
PPy/CF//CNT:RGO:CF	Asimetrik	1 M Na ₂ SO ₄	0V—1,8V	—	569,6 mFcm ⁻² /1 mAcm ⁻²	1000 çevrim/%94	Liang <i>et al.</i> , 2017
PANI/RGO/CF	Simetrik	PVA/H ₃ PO ₄	0,2V—0,8V	246 mFcm ⁻² /5 mVs ⁻¹	—	3800 çevrim/%98	Jin <i>et al.</i> , 2018
PPy/MWCNT/MFC	Simetrik	PVA/H ₂ SO ₄	0V—1V	258 mFcm ⁻² /5 mVs ⁻¹	219,4 mFcm ⁻² / 0,5 mAcm ⁻²	2500 çevrim/%97	Jyothibasus <i>et al.</i> , 2018
AC/CF	Simetrik	PVA/ADP	-0,8V—0,8V	—	49,1 mF cm ⁻² /0,12 mAcm ⁻²	12500 çevrim/%99	Yong <i>et al.</i> , 2018
PPy/MWCNT/MFC	3 Elektrot	2 M NaCl	0V—0,8V	5,05 mF cm ⁻² /1 mVs ⁻¹	—	1000 çevrim/%129	Zhao <i>et al.</i> , 2019
RGO/CF	Simetrik	PVA/H ₂ SO ₄	0V—1V	—	9.54 mFcm ⁻² /0,06 mAcm ⁻²	8000 çevrim/%88	Li <i>et al.</i> , 2023
DCDPS(10)-RGO:CF//RGO:CF	Asimetrik	PVA/Na₂SO₄	0V—1V	186,96 mFcm⁻²/1 mVs⁻¹	105,50 mFcm⁻²/0,1 mAcm⁻²	3000 çevrim/%85	Bu çalışma
4-ABA(5)-RGO:CF//RGO:CF	Asimetrik	PVA/Na₂SO₄	0V—1V	134,64 mFcm⁻²/1 mVs⁻¹	82,80 mFcm⁻²/0,1 mAcm⁻²	3000 çevrim/%82	Bu çalışma

Literatürde karşılaşılan, metal veya metal oksit türevi materyaller ile fonksiyonelize edilmeyen ve doğal pamuk kumaşların ve selüloz materyallerin matriks olarak kullanıldığı esnek süperkapasitör aygıtların elektrokimyasal performansları Tablo 20’de paylaşılmıştır. Dizaynını gerçekleştirdiğimiz ACS aygıtların elektrokimyasal performanslarının diğer aygıtlar ile yarışabilir bir potansiyele sahip olduğu görülmektedir.



SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, ham pamuktan üretilmiş CF yüzeyi GO ile kaplandı ve iletken hale getirilerek esnek süperkapasitör elektrotlar üretildi. ESE'lerin kapasitif performanslarının geliştirilmesi adına, satın alınan organosilan türevi (MTCS, PTCS, DCDPS, OTCS ve ODTCS) ve sentezlenen organoazid türevi (4-ABA, 4-ABO, 8-AOA, 8-AOO, 1-AO ve 16-AHA) çeşitli dopant bileşikler ile fonksiyonizasyonlar gerçekleştirildi. Organosilan grubu bileşikler ESE yüzeyine C-O-Si bağı ile bağlanırken, organoazid bileşikler nitren reaksiyonu sonucunda C-N bağı ile yüzeylere bağlandı. ESE yüzeylerinde planlanan fonksiyonizasyon reaksiyonlarının gerçekleştiği FT-IR, XRD, Raman, XP ve EDX spektroskopisi teknikleri ile doğrulandı.

ESE'lerin üç elektrotlu sistemlerdeki elektrokimyasal incelemeleri sonucunda en yüksek spesifik kapasitans değerleri, organohalosilan molekülleri arasında DCDPS çözeltisinde (10 mM) fonksiyonize edilen DCDPS(10)-RGO:CF elektrotu (1 mVs^{-1} tarama hızında $C_{S,CV}$ 683,9 mFcm^{-2} ve $0,5 \text{ mAcm}^{-2}$ akım yoğunluğunda $C_{S,GCD}$ 627,9 mFcm^{-2}), organoazid molekülleri arasında ise 4-ABA çözeltisinde (5 mM) fonksiyonize edilen 4-ABA(5)-RGO:CF elektrotu (1 mVs^{-1} tarama hızında $C_{S,CV}$ 715,2 mFcm^{-2} ve $0,5 \text{ mAcm}^{-2}$ akım yoğunluğunda $C_{S,GCD}$ 517,9 mFcm^{-2}) olarak belirlendi.

DCDPS(10)-RGO:CF ve 4-ABA(5)-RGO:CF elektrotlarının negatif elektrot ve RGO:CF elektrotun pozitif elektrot olarak kullanıldığı asimetrik süperkapasitör aygıtlar hazırlandı ve elektrokimyasal performansları incelendi. DCDPS(10)-RGO:CF//RGO:CF ve 4-ABA(5)-RGO:CF//RGO:CF aygıtlarının CV eğrilerinden hesaplanan $C_{S,CV}$ değerleri 1 mVs^{-1} tarama hızında sırasıyla 187,0 mFcm^{-2} ve 134,6 mFcm^{-2} olarak belirlendi. GCD eğrilerinden hesaplanan $C_{S,GCD}$ değerleri ise $0,1 \text{ mAcm}^{-2}$ akım yoğunluğunda sırasıyla 105,5 mFcm^{-2} ve 82,8 mFcm^{-2} olarak belirlendi. Aygıtların elektrokimyasal kararlılıklarının belirlenmesi için $0,7 \text{ mAcm}^{-2}$ akım yoğunluğunda 3000 GCD çevrimi uygulandı ve bunun sonucunda DCDPS(10)-RGO:CF//RGO:CF aygıtı için %85, 4-ABA(5)-RGO:CF//RGO:CF aygıtı için %82'lik bir kapasitif kararlılık belirlendi.

Bu çalışmada, doğada kolayca kaybolabilen, çevre dostu ve ekonomik materyaller kullanılarak geliştirilen, yüksek kapasitif performansa ve uzun ömürlü çevrim stabilitesine sahip, aynı zamanda esnek ve giyilebilir süperkapasitör aygıtlar başarıyla geliştirildi. Bu deneyimlerin, gelecekteki süperkapasitör sistemlerinin gelişimine katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

KAYNAKÇA

- Abdelkader, A. M., Karim, N., Vallés, C., Afroj, S., Novoselov, K. S., & Yeates, S. G. 2017. Ultraflexible and robust graphene supercapacitors printed on textiles for wearable electronics applications. *2D Materials*, 4(3), 035016.
- Adar, F. 2016. Characterizing modified celluloses using Raman spectroscopy. *Spectroscopy*, 31(11), 22-27.
- Agarwal, U. P., Reiner, R. S., & Ralph, S. A. 2010. Cellulose I crystallinity determination using FT-Raman spectroscopy: univariate and multivariate methods. *Cellulose*, 17, 721-733.
- Ahlawat, N. 2014. Raman spectroscopy: a review. *International journal of computer science and mobile computing*, 3(11), 680-685.
- Ahmed, A., Jalil, M. A., Hossain, M. M., Moniruzzaman, M., Adak, B., Islam, M. T., ... & Mukhopadhyay, S. 2020. A PEDOT: PSS and graphene-clad smart textile-based wearable electronic Joule heater with high thermal stability. *Journal of Materials Chemistry C*, 8(45), 16204-16215.
- Alanyalıoğlu, M., 2006. S, Se ve Te'ün Potansiyel Altı Depozisyonu ve PbS, PbSe ve PbTe'ün Yeni Bir Elektrodepozisyon Yöntemi İle Sentezi ve Karakterizasyonu. Doktora tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Atatürk Üniversitesi.
- Alhashmi Alamer, F., Badawi, N. M., Alodhayb, A., Okasha, R. M., & Kattan, N. A. 2020. Effect of dopant on the conductivity and stability of three different cotton fabrics impregnated with PEDOT: PSS. *Cellulose*, 27, 531-543.
- Alinajafi, H. A., Ensafi, A. A., & Rezaei, B. 2018. Reduced graphene oxide decorated with thionine, excellent nanocomposite material for a powerful electrochemical supercapacitor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(41), 19102-19110.
- Alkan, A., 2015. 22. Ulusal Elektron Mikroskopi Kongresi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Kocaeli Üniversitesi.
- Alowasheer, A., Tominaka, S., Ide, Y., Yamauchi, Y., & Matsushita, Y., 2018. Two-dimensional cyano-bridged coordination polymer of Mn (H₂O)₂ [Ni (CN)₄]: structural analysis and proton conductivity measurements upon dehydration and rehydration. *CrystEngComm*, 20(42), 6713-6720.
- Amrouche, S. O., Rekioua, D., Rekioua, T., Bacha, S., 2016. Overview of energy storage in renewable energy systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (45), 20914-20927.
- Andra, S., Balu, S. K., Jeevanandam, J., Muthalagu, M., Danquah, M. K., 2021. Surface cationization of cellulose to enhance durable antibacterial finish in phytosynthesized silver nanoparticle treated cotton fabric. *Cellulose*, 28 (9), 5895-5910.
- Andrijanto, E., Shoelarta S., Subiyanto G., Rifki S., 2016. Facile Synthesis of Graphene from Graphite Using Ascorbic Acid as Reducing Agent, *AIP Conference Proceedings* 1725, 020003.
- Arango, D.I., Zapata-Benabith Z., Arenas E.C., Perez-Osorno J.C., 2018. Influence of surface modification with nitric acid on electrochemical performance of agroindustrial waste-based activated carbon, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 29, 15557–15569.
- Arbizzani, C., Mastragostino, M. and Menegheta, L., 1996, Polymer-based redox supercapacitors: A comparative study, *Electrochemical Acta*, 41, 21-26.

- Arseven, M., 2011, Polikristalin bakır folyo üzerinde grafen sentezi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Hacettepe Üniversitesi.
- Arslan, A., 2012. Bazı iletken Polimerlerin Süperkapasitör Uygulamaları. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi.
- Arun, T., Mohanty A., Rosenkranz A., Wang B., Yu J., Mauricio J. Morel M.J., Udayabhaskar R., Samuel A. Hevia S.A., Akbari-Fakhrabadi A., Mangalaraja R.V., Ramadoss A., 2021. Role of electrolytes on the electrochemical characteristics of Fe₃O₄/MXene/RGO composites for supercapacitor applications, *Electrochimica Acta*, 367,137473.
- Arun, V., Perumal, E. M., Prakash, K. A., Rajesh, M., & Tamilarasan, K., 2020. Sequential fractionation and characterization of lignin and cellulose fiber from waste rice bran. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104124.
- Ayala, P., Reppert J., Grobosch M., Knupfer M., Pichler T., Rao A., 2010. Evidence for substitutional boron in doped single-walled carbon nanotubes, *Applied Physics Letters*, 96, 183110.
- Bagotsky, V., 2005. *Fundamentals of Electrochemistry*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, New Jersey.
- Balakrishnan, A., and Subramanian, K.R.V., 2014. *Nanostructured Ceramic Oxides for Supercapacitor Applications*, CRC Press.
- Balcı, M., 2011. Nükleer Manyetil Rezonans Spektroskopisi, ODTÜ Yayıncılık, 7-19, Ankara.
- Ban, F. Y., Majid, S. R., Huang, N. M., & Lim, H. N., 2012. Graphene oxide and its electrochemical performance. *Int. J. Electrochem. Sci*, 7(5), 4345-4351.
- Bard, A. J, and Faulkner, L. R., 2001. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, Inc.
- Becker, H.I., 1957 Low voltage electrolytic capacitor. United States Pat. Off. (2), 4.
- Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C.H, Weibel E., 1982. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. Lett.* 49-57.
- Biradar, M. R., Rao, C. R., Bhosale, S. V., & Bhosale, S. V. 2023. Bio-inspired adenine-benzoquinone-adenine pillar grafted graphene oxide materials with excellent cycle stability for high energy and power density supercapacitor applications. *Journal of Energy Storage*, 58, 106399.
- Bo, Z., Wen, Z., Kim, H., Lu, G., Yu, K., Chen, J., 2012. One-step fabrication and capacitive behavior of electrochemical double layer capacitor electrodes using vertically-oriented graphene directly grown on metal, *Carbon*, 4379–4387.
- Boos, DL., 1970. Electrolytic capacitor having carbon paste electrodes. US Patent 3,536,963, 1–10.
- Bose, S., & Drzal, L. T. 2015. Functionalization of graphene nanoplatelets using sugar azide for graphene/epoxy nanocomposites. *Carbon letters*, 16(2), 101-106.
- Boukherroub, R., Wojtyk, J.T.C., Wayner, D.D.M., Lockwood, D.J. 2002. Thermal Hydrosilylation of Undecylenic Acid with Porous Silicon, *J. Electrochem. Soc.*, 149, H59–H63.
- Brett, C. M., 2022. Electrochemical impedance spectroscopy in the characterisation and application of modified electrodes for electrochemical sensors and biosensors. *Molecules*, 27 (5), 1497.

- Brett, C.M.A., Brett, A.M.O., 2002. *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*, Oxford University Press, UK.
- Brousse, T., and Daniel, B., 2015, To Be or Not To Be Pseudocapacitive? *Journal of The Electrochemical Society*, (5), 5185–5189.
- Buriak, J.M., Allen, M.J., 1998. Lewis Acid Mediated Functionalization of Porous Silicon with Substituted Alkenes and Alkynes, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 1339–1340.
- Cabeza, L. F., 2012. Thermal Energy Storage. Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences, (3), 211–253.
- Cameron, J. H., 1975. A study of the hydrolysis reactions of phenyl silicon-trichloride and dimethyl silicon-dichloride in a laminar flow tubular reactor., Doctoral Dissertation, Michigan State University.
- Chaiyakun, S., Witit-Anun, N., Nuntawong, N., Chindaudom, P., Oaew, S., Kedkeaw, C., Limsuwan, P., 2012. Preparation and characterization of graphene oxide nanosheets. *Procedia Engineering*, 32, 759-764.
- Chang, Y., Teo, J. J., & Zeng, H. C. 2005. Formation of colloidal CuO nanocrystallites and their spherical aggregation and reductive transformation to hollow Cu₂O nanospheres. *Langmuir*, 21(3), 1074-1079.
- Chatterjee, S., Carter R., Oakes L., Erwin W.R., Bardhan R., Pint C.L., 2014. Electrochemical and corrosion stability of nanostructured silicon by graphene coatings: toward high power porous silicon supercapacitors, *J. Phys. Chem.*, 118, 10893-10902.
- Chen, J., Li C., Shi G., 2013. Graphene materials for electrochemical capacitors. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 4, 1244–1253.
- Chen, L., Xu, Z., Li, J., Zhou, B., Shan, M., Li, Y., Liu, L., Li, B., Niu, J., 2014. Modifying graphite oxide nanostructures in various media by high-energy irradiation. *Rsc Advances*, 4 (2), 1025-1031.
- Chen, X., Wang, X., Fang, D., 2020. A review on C1s XPS-spectra for some kinds of carbon materials. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 28 (12), 1048-1058.
- Chung, C., Lee, M., Choe, E. K., 2004. Characterization of cotton fabric scouring by FT-IR ATR spectroscopy. *Carbohydrate Polymers*, 58 (4), 417-420.
- Chung, D., 1987, Exfoliation of graphite. *Journal of materials science*, (12), 4190- 4198.
- Colomban, Ph., 2005. Case study: Glasses, glazes and ceramics – Recognition of ancient technology from the Raman spectra, in *The Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History*. RSC Analytical Spectroscopy Monographs, 192-205.
- Conway, B.E., 1999. *Electrochemical Supercapacitors*, New York. Kluwer Academic/Plenum Press.
- Conway, B.E., Kozłowska, H.A., Sharpe, W.B.A., 1975. Chemical aspects of specific adsorption and underpotential electrode position in relation to charge transfer, *Zeit. Phys. Chem.*, N.F. 61-98.
- Cura, B., 2015. Aktif Karbon ve Grafen Esaslı Süperkapasitörlerin Farklı Deşarj Akımı ve İyon Türlerindeki Elektrolitler İle Gösterdiği Performans Değişimleri. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara Üniversitesi.
- Çaliker, A., and Özdemir E. 2013. Modern Enerji Depolama Sistemleri ve Kullanım Alanları, 5. Enerji Verimliliği ve Kalitesi Sempozyumu. Kartepe. Kocaeli. 175- 179.

- Dai, L., Chang, D. W., Baek, J. B., Lu, W., 2012. Carbon nanomaterials for advanced energy conversion and storage. *Small*, 8 (8), 1130-1166.
- Daniel, C. and Besenhard, J.O., 2011. *Handbook of Battery Materials*. Second Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. U.S.A.
- De Silva, K. K. H., Huang, H. H., & Yoshimura, M. 2018. Progress of reduction of graphene oxide by ascorbic acid. *Applied Surface Science*, 447, 338-346.
- Deshpande R.P., 2013 *Capacitors Technology and Trends*. McGraw Hill Education Private Limited. India.
- Ding, X., Wang, Y., Xu, R., Qi, Q., Wang, W., & Yu, D. 2019. Layered cotton/rGO/NiWP fabric prepared by electroless plating for excellent electromagnetic shielding performance. *Cellulose*, 26, 8209-8223.
- Dolgu, Harun 2009. "Nörolojik Tanı ve Nöroşirürjide Bilgisayarlı Görüntülemenin Tarihi, Gelişimi ve Etkisi: CT, MRI ve DTI". Doğa Öncülleri.
- Douglas, H., and Pillay, P., 2005. Sizing Ultracapacitors for Hybrid Electric Vehicles. *IECON 2005: Thirty-First Annual Conference of the Ieee Industrial Electronics Society*, Vols 1-3, 1599-1604.
- Eckmann, A., Felten, A., Mishchenko, A., Britnell, L., Krupke, R., Novoselov, K. S., & Casiraghi, C. 2012. Probing the nature of defects in graphene by Raman spectroscopy. *Nano letters*, 12(8), 3925-3930.
- Endo, M., Takeda, T., Kim, Y., Koshiba, K., Ishii, K., 2001. High power electric double layer capacitor (EDLC's); from operating principle to pore size control in advanced activated carbons, *Carbon Sci.* 1 (3) 117–128.
- Evrendilek, F., and Ertekin, C., 2003. Assessing the potential of renewable energy sources in Turkey. *Renewable Energy*, 28 (15), 2303-2315.
- Frackowiak E., Beguin F., 2001. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors, *Carbon*, 39, 937-950.
- Frackowiak, E., 2007. Carbon materials for supercapacitor application, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (9), 1774–1785.
- Frackowiak, E., and B'eguín, F. 2002. Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbons, *Carbon*, (40), 1775–1787.
- Frackowiak, E., Delpeux, S., Jurewicz, K., Szostak, K., Cazorla-Amoros D., Béguin, F.. 2002. Enhanced capacitance of carbon nanotubes through chemical activation, *Chem. Phys. Lett.* 361.35–41.
- French, A. D., 2014. Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs. *Cellulose*, 21 (2), 885-896.
- Fujisawa K., Cruz-SilvaR., Yang K.S., Kim Y.A., Hayashi T., Endo M., Terrones M., Dresselhouse M, S. 2014. Importance of open, heteroatom-decorated edges in chemically doped-graphene for supercapacitor applications *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 9532-9540.
- Ganguly, A., Sharma, S., Papakonstantinou, P., & Hamilton, J. 2011. Probing the thermal deoxygenation of graphene oxide using high-resolution in situ X-ray-based spectroscopies. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(34), 17009-17019.
- Gao, Y., Wang, X. H., Yang, H. P., & Chen, H. P. 2012. Characterization of products from hydrothermal treatments of cellulose. *Energy*, 42(1), 457-465.

- García-Miguel, E., Meza-Márquez, O. G., Osorio-Revilla, G., Téllez-Medina, D. I., Jiménez-Martínez, C., Cornejo-Mazón, M., ... & Gallardo-Velazquez, T. 2018. Detection of cyanuric acid and melamine in infant formula powders by mid-FTIR spectroscopy and multivariate analysis. *Journal of food quality*.
- Geim A.K., Novoselov K.S., 2007. The rise of graphene *Nature Materials*, 6, 183–191.
- Gengenbach, T. R., Major, G. H., Linford, M. R., & Easton, C. D., 2021. Practical guides for x-ray photoelectron spectroscopy (XPS): Interpreting the carbon 1s spectrum. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 39(1).
- Ghosh S., Barg S, Jeong S.M., Ostrikov K.K., 2020. Heteroatom-Doped and Oxygen-Functionalized Nanocarbons for High-Performance Supercapacitors, *Adv. Energy, Mater.* 10,2001239.
- Gong, Y., Li, D., Fu, Q., Pan, C., 2015. Influence of graphene microstructures on electrochemical performance for supercapacitors. *Progress in Natural Science: Materials International*, 25 (5), 379-385.
- González, A., Goikolea, E., Barrena, J. A., Mysyk, R., 2016. Review on supercapacitors: Technologies and materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58, 1189-1206.
- Guo H.L, Su P., Kang X., 2013. Synthesis and characterization of nitrogen-doped graphene hydrogels by hydrothermal route with urea as reducing-doping agents. *Journal of Materials Chemistry*, 1, 22-48.
- Guo M.Q., Huang J.-Q., Kong X.Y., Peng H.J., Shui H., Qian F.Y., Zhu L., Zhu W.C., Zhang Q. 2016. Hydrothermal synthesis of porous phosphorus-doped carbon nanotubes and their use in the oxygen reduction reaction and lithium-sulfur batteries, *New. Carbon Materials*, 31, 352-362.
- Hadjipaschalis, I., Poullikkas, A. and Efthimiou, V., 2009. Overview of current and future energy storage technologies for electric power applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, (6), 1513–1522.
- Haensel, T., Comouth, A., Lorenz, P., Ahmed, S. U., Krischok, S., Zydziak, N., ... & Schaefer, J. A., 2009. Pyrolysis of cellulose and lignin. *Applied Surface Science*, 255(18), 8183-8189.
- Harrington, G. F., and Santiso, J., 2021. Back-to-Basics tutorial: X-ray diffraction of thin films. *Journal of Electroceramics*, 47 (4), 141-163.
- He, H., & Gao, C. 2010. General approach to individually dispersed, highly soluble, and conductive graphene nanosheets functionalized by nitrene chemistry. *Chemistry of Materials*, 22(17), 5054-5064.
- He, Y., Wei, Q., An, N., Meng, C., & Hu, Z. 2022. Organic Small-Molecule Electrodes: Emerging Organic Composite Materials in Supercapacitors for Efficient Energy Storage. *Molecules*, 27(22), 7692.
- Holzinger, M., Abraham, J., Whelan, P., Graupner, R., Ley, L., Hennrich, F., ... & Hirsch, A. 2003. Functionalization of single-walled carbon nanotubes with (R-) oxycarbonyl nitrenes. *Journal of the American Chemical Society*, 125(28), 8566-8580.
- Hsu, A. R., Chien, H. H., Liao, C. Y., Lee, C. C., Tsai, J. H., Hsu, C. C., ... & Chen, J. Z. 2018. Scan-mode atmospheric-pressure plasma jet processed reduced graphene oxides for quasi-solid-state gel-electrolyte supercapacitors. *Coatings*, 8(2), 52.

- Hu, B., Miao, L., Zhao, Y., Lü, C., 2017. Azide-assisted crosslinked quaternized polysulfone with reduced graphene oxide for highly stable anion exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, 530, 84-94.
- Hu, L., Pasta, M., La Mantia, F., Cui, L., Jeong, S., Deshazer, H. D., ... & Cui, Y. 2010. Stretchable, porous, and conductive energy textiles. *Nano letters*, 10(2), 708-714.
- Huang, W. C., & Chen, H. R. 2023. Application of Cotton Swab–Ag Composite as Flexible Surface-Enhanced Raman Scattering Substrate for DMMP Detection. *Molecules*, 28(2), 520.
- Huang, M., Zhang, Y.X., Li, F., Wang, Z.C., Alamus, N., Hu, Z.Y., Wen, Q., 2014. Liu Merging of kirkendall growth and ostwald ripening: CuO@MnO₂ core-shell architectures for asymmetric supercapacitors *Sci. Rep.*, (4), 4518.
- Huggins, R. A., 2010. *Energy Storage*. Springer New York Heidelberg Dordrecht London, USA.
- Hui Xie H., Yin Hai Zhu Y., Yuhui Wu Y., Zhilian Wu Z., Enhui Liu E., 2014. The effect of hydroquinone as an electrolyte additive on electrochemical performance of the polyaniline supercapacitor, *Materials Research Bulletin* 50, 303–306.
- Hummers Jr, W. S., and Offeman, R. E., 1958. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, (6), 1339-1339.
- Ibrahim, H., Ilinca, A., Perron, J., 2008. Energy storage systems-Characteristics and comparisons. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12 (5), 1221-1250.
- Inagaki, M., 2010. In *Carbons for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems* (eds F. B'eguine and E. Frackowiak), Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, pp. 37–76.
- Ivanovskii A.L., 2012. Graphene-based and graphene-like materials. *Russian Chemical Reviews*, 81, 571-605.
- Jalil, M. A., Ahmed, A., Hossain, M. M., Adak, B., Islam, M. T., Moniruzzaman, M., ... & Mukhopadhyay, S. 2022. Synthesis of PEDOT: PSS solution-processed electronic textiles for enhanced Joule heating. *ACS omega*, 7(15), 12716-12723.
- Jamnik, J., and Maier, J., 2001. Generalised equivalent circuits for mass and charge transport: chemical capacitance and its implications. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3(9), 1668 1678.
- Jayalakshmi, M., and Balasubramanian, K., 2008. Simple capacitors to supercapacitors-an overview. *International Journal of Electrochemical Science*, 3 (11), 1196-1217.
- Jayalakshmi S., Puthirath A., 2014. *Supercapacitors: Fundamental Aspects Nanostructured Ceramic Oxides for Supercapacitor Applications*, Editörler: Balakrishnan, A., Subramanian K.R.V, New York : CRC Press.
- Jayasena, B. and Subbiah, S., 2011. A novel mechanical cleavage method for synthesizing few layer graphenes, *Nanoscale research letters*, (1), 95.
- Jeong, H., Lee J., Shin W.H., 2012. Nitrogen-doped multiwall carbon nanotubes for lithium storage with extremely high capacity. *Nano letters* ,11, 2472-2477.
- Jeong, H.M., Lee J.W., Shin W.H., Choi Y.J., Shin H.J., Kang J.K., Choi J.W., 2011. Nitrogen doped graphene for high-performance ultracapacitors and the importance of nitrogen-doped sites at basal planes, *Nano Lett.*, 11, 2472-2477.

- Jin K., Zhou M., Zhao H., Zhai S., Ge F., Zhao Y., Cai Z., 2019. Electrodeposited CuS nanosheets on carbonized cotton fabric as flexible supercapacitor electrode for high energy storage, *Electrochimica Acta*, 295, 668-676.
- Jin Z., Yao J, Kittrell C, Tour JM., 2011. Large-scale growth and characterizations of nitrogen-doped monolayer graphene sheets. *ACS Nano*, 5, 4112-4117.
- Jin, C., Wang, H. T., Liu, Y. N., Kang, X. H., Liu, P., Zhang, J. N., ... & Zhu, Q. 2018. High-performance yarn electrode materials enhanced by surface modifications of cotton fibers with graphene sheets and polyaniline nanowire arrays for all-solid-state supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 270, 205-214.
- Jing, S. Y., Lee, H. J., & Choi, C. K. 2002. Chemical bond structure on Si-OC composite films with a low dielectric constant deposited by using inductively coupled plasma chemical vapor deposition. *Journal of the Korean Physical Society*, 41(5), 769.
- Jyothibas, J. P., & Lee, R. H. 2018. Facile, scalable, eco-friendly fabrication of high-performance flexible all-solid-state supercapacitors. *Polymers*, 10(11), 1247.
- Kamlangkla, K., Paosawatyanong, B., Pavarajarn, V., Hodak, J. H., & Hodak, S. K. 2010. Mechanical strength and hydrophobicity of cotton fabric after SF₆ plasma treatment. *Applied surface science*, 256(20), 5888-5897.
- Karadaş, H.A., Atmaca, S., Ünal, Y., 2020. A Decision-Making Problem for Investment on Renewable Energy Sources in Turkey. *Journal of New Results in Science*, 9 (3), 57-72.
- Kaur, A., Chahal, P., & Hogan, T. J. I. E. D. L. 2015. Selective fabrication of SiC/Si diodes by excimer laser under ambient conditions. *IEEE Electron Device Letters*, 37(2), 142-145.
- Kavkler, K., & Demšar, A. 2011. Examination of cellulose textile fibres in historical objects by micro-Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 78(2), 740-746.
- Kılıç, R., 2014. Farklı Elektrokimyasal Yöntemlerle Sentezlenen Poli(1-5 Diaminonaftalin) Filmlerinin Süperkapasitör Özelliklerinin İncelemesi. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi.
- Kicinski, W., Szala M., Bystrzejewski M., 2014. Sulfur-doped porous carbons: synthesis and applications, *Carbon* 68, 1-32.
- Kim B.H., Yang K.S., 2014. Enhanced electrical capacitance of tetraethyl orthosilicate-derived porous carbon nanofibers produced via electrospinning *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 714–715, 92-96.
- Kim, B.K., Sy, S., Yu, A., Zhang, J. 2014. Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Conversion. *Handbook of Clean Energy Systems*, 1-25.
- Kim, M., Hwang, S., & Yu, J. S. 2007. Novel ordered nanoporous graphitic C₃N₄ as a support for Pt–Ru anode catalyst in direct methanol fuel cell. *Journal of Materials Chemistry*, 17(17), 1656-1659.
- Kocaman B., 2013. Akıllı Şebekeler ve Mikro Şebekelerde Enerji Depolama Teknolojileri. Akıllı Şebekeler ve Türkiye Elektrik Şebekesinin Geleceği Sempozyumu, 26-27 Nisan 2013, Ankara.
- Kondratowicz I., Nadolska M., Żelechowska K., 2018. Reduced Graphene Oxide Joins Graphene Oxide To Teach Undergraduate Students Core Chemistry and Nanotechnology Concepts, *Journal of Chemical Education*, 95 (6), 1012-1017.
- Kötz, R., Carlen, M., 2000. Principles and applications of electrochemical capacitors, *Electrochim. Acta* (45), 2483– 2498.

- Krishnamoorthy, K., Veerapandian, M., Yun, K., & Kim, S. J. 2013. The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. *Carbon*, 53, 38-49.
- Kumar, R., Sahoo S., Joanni E., Singh R.K., Maegawa K., Tan W.K., Kawamura G., Kar K.K., Matsuda A., 2020. Heteroatom doped graphene engineering for energy storage and conversion. *Materials Today*, 39, 47-65.
- Kumar, S., Lei, Y., Alshareef, N. H., Quevedo-Lopez, M. A., & Salama, K. N. 2018. Biofunctionalized two-dimensional Ti₃C₂ MXenes for ultrasensitive detection of cancer biomarker. *Biosensors and Bioelectronics*, 121, 243-249.
- Kumar, Y., Rawal, S., Joshi, B., Hashmi, S. A., 2019. Background, fundamental understanding and progress in electrochemical capacitors. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 23, 667-692.
- Kurian, J. K., Garipey, Y., Orsat, V., Raghavan, G. V., 2015. Microwave-assisted lime treatment and recovery of lignin from hydrothermally treated sweet sorghum bagasse. *Biofuels*, 1759-7269.
- Kuşdoğan, Ş., Kurt, G., Arsoy, A., 2002, "Süperiletken Manyetik Enerji Depolama Sisteminin İncelenmesi ve Teknolojik Değerlendirilmesi", *Uluslararası Teknolojik Bilimler Dergisi*, (1), 12.
- Launer, P., Arkles B. 2008. Silicon compounds: Silanes and Silicones, Gelest Inc., 223-226.
- Leenaerts, O., Partoens B., Peeters F., 2008. Adsorption of H₂O, NH₃, CO, NO₂, and NO on graphene: a first-principles study. *Physical Review B*, 77, 125416.
- Li, L., Du, D., He, C., Yu, L., Tang, W., Hu, S., ... & Kong, L. 2023. Cotton yarns decorated with hydrothermally reduced graphene oxide for flexible supercapacitors. *Industrial Crops and Products*, 205, 117547.
- Li, S., Fan Z., 2019 Nitrogen-doped carbon mesh from pyrolysis of cotton in ammonia as binder-free electrodes of supercapacitors. *Microporous Mesoporous Materials*. 274 ,313-317.
- Li, Y., Lu Z., Xin B., Yan Liu Y., Cui Y., Hu Y., 2020. All-solid-state flexible supercapacitor of Carbonized MXene/Cotton Fabric for wearable energy storage, *Applied Surface Science*, 528, 146975.
- Lin, T., Huang F., Liang J., Wang Y., 2011. A facile preparation route for boron-doped graphene, and its CdTe solar cell application, *Energy & Environmental Science*, 4, 862-865.
- Lin, V.S.Y., Moteshareei K. Dancil K.P.S., Sailor, M.J., Ghadiri M.R. 1997. A Porous Silicon-Based Optical Interferometric Biosensor, *Science*, 278, 840-843.
- Linden, D., Reddy, T.B. 2002. *Handbook of Batteries*. McGraw-Hill, Inc., 3. Edition, New York, A.B.D.
- Liu, L. H., and Yan, M., 2011. Functionalization of pristine graphene with perfluorophenyl azides. *Journal of Materials Chemistry*, 21 (10), 3273-3276.
- Liu, L.H., Yan M., 2011. Functionalization of pristine graphene with perfluorophenyl azides, *J. Mater. Chem.*, 21, 3273.
- Liu, Y.N., Wang H.T., Kang X.H., Wang Y.F., Yang S.Y., Bian S.W., 2018. Cotton fabric and zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) derived hierarchical nitrogen-doped porous carbon nanotubes/carbon Fabric electrodes for all-solid-state supercapacitors, *Journal of Power Sources*, 402, 413–421.

- Long, C. M., Nascarella, M. A., & Valberg, P. A., 2013. Carbon black vs. black carbon and other airborne materials containing elemental carbon: physical and chemical distinctions. *Environmental Pollution* (Barking, Essex: 1987), 181, 271–286.
- Lorenz, W. and Salie, G., 1961. Reaction steps of the electrochemical phase-boundary reaction, *Zeit. Phys. Chem., N.F.* (29), 390–408.
- Lota, G., Grzyb, B., Machnikowska, H., Machnikowski J., Frackowiak, E., 2005. Effect of nitrogen in carbon electrode on the supercapacitor performance, *Chem. Phys. Lett.* (404) 53–58.
- Ma, W. S., Li, J., Deng, B. J., & Zhao, X. S. 2013. Preparation and characterization of long-chain alkyl silane-functionalized graphene film. *Journal of Materials Science*, 48, 156-161.
- Ma, W., Xie L., Dai L., Sun G., Chen J., Su F., Cao Y., Lei H., Kong Q., Chen C.M., 2018, Influence of phosphorus doping on surface chemistry and capacitive behaviors of porous carbon electrode, *Electrochimica Acta* 266, 420-430.
- Mahadevan, D., Periandy, S., & Ramalingam, S. 2011. Vibrational spectroscopy (FTIR and FTRaman) investigation using ab initio (HF) and DFT (B3LYP) calculations on the structure of 3-Bromo phenol. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 78(2), 575-581.
- Majoul, N., Aouida, S., & Bessaïs, B. 2015. Progress of porous silicon APTES-functionalization by FTIR investigations. *Applied Surface Science*, 331, 388-391.
- Malachuk, P.A., 1969. Correlation of linear sweep voltammetric and chronoamperometric data for n-value determinations. *Anal. Chem.* (41), 1493.
- Mao, F., Wiklund, U., Andersson, A. M., & Jansson, U. 2015. Graphene as a lubricant on Ag for electrical contact applications. *Journal of materials science*, 50, 6518-6525.
- Marciano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., ... & Tour, J. M., 2010. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS nano*, 4(8), 4806-4814.
- Marken, F., Neudeck, A., Bond, A.M., 2010. *Electroanal. Methods Guid. to Exp. Appl.* Berlin, Heidelberg, Springer.
- Mei X., Meng X., Wu F. 2015. Hydrothermal method for the production of reduced graphene oxide, *Physica E*, 68, 81–86.
- Mei, B. A., Munteshari, O., Lau, J., Dunn, B., Pilon, L., 2018. Physical interpretations of Nyquist plots for EDLC electrodes and devices. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122 (1), 194-206.
- Meneses, M., Moreno, M., Morales, A., Torres, A., Rosales, P., & Vivaldo, I. 2018. Study and optimization of the photoluminescence of amorphous silicon carbide thin films. *MRS Advances*, 3(64), 3905-3916.
- Meškinis, Š., Vasilaiuskas, A., Andrulevičius, M., Peckus, D., Tamulevičius, S., & Viskontas, K. 2020. Diamond like carbon films containing Si: structure and nonlinear optical properties. *Materials*, 13(4), 1003.
- Metrohm 2018. Basic overview of the working principle of a potentiostat/galvanostat (PGSTAT) – Electrochemical cell setup. www.metrohm.com/en/products/electrochemistry. Son erişim tarihi: 01.07.2023.
- Mungse H.P., Gupta K., Singh R., Sharma O.P., Sugimura H., Khatri O.P. 2019. Alkylated graphene oxide and reduced graphene oxide: Grafting density, dispersion stability to

- enhancement of lubrication properties, *Journal of Colloid and Interface Science* 541, 150–162.
- Nakamoto K., Kano Y., Kitajou A., Okada S., 2016. Electrolyte dependence of the performance of a Na₂FeP₂O₇// NaTi₂(PO₄)₃ rechargeable aqueous sodium-ion battery, *Journal of Power Sources* 327, 327-332.
- Nelles, J., Sendor, D., Ebbers, A., Petrat, F.M., Wiggers, H., Schulz, C., Simon, U., 2007. Functionalization of Silicon Nanoparticles via Hydrosilylation with 1-alkenes, *Colloid Polym. Sci.*, 285, 729– 736.
- Niu, Q., Gao, K., & Shao, Z. 2014. Cellulose nanofiber/single-walled carbon nanotube hybrid non-woven macrofiber mats as novel wearable supercapacitors with excellent stability, tailorability and reliability. *Nanoscale*, 6(8), 4083-4088.
- Okuda, M., Ohta, K., & Tominaga, K. 2015. Vibrational dynamics of azide-derivatized amino acids studied by nonlinear infrared spectroscopy. *The Journal of chemical physics*, 142(21).
- Pandolfo, A.G., and Hollenkamp, A.F., 2006. Carbon properties and their role in supercapacitors, *J. Power. Sources*, 157, 11–27.
- Pathak, A., Singh, M., Chauhan, A., Anand, S. and Tyagi, V., 2016. Thermal energy storage: way of sustainable development. *International Journal of Scientific and Technical Advancements*, (4), 7-12.
- Pavesi, L., Guardini, R., Mazzoleni, C., 1996. Porous Silicon Resonant Cavity Light Emitting Diodes, *Solid State Commun.*, 97, 1051-1053.
- Peng, C., & Zhang, X. 2021. Chemical Functionalization of Graphene Nanoplatelets with Hydroxyl, Amino, and Carboxylic Terminal Groups. *Chemistry*, 3(3), 873-888.
- Perrozzi, F., Prezioso, S., Donarelli, M., Bisti, F., De Marco, P., Santucci, S., ... & Ottaviano, L. (2013). Use of optical contrast to estimate the degree of reduction of graphene oxide. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(1), 620-625.
- Pham, C.V., Eck M., Krueger M., 2013. Thiol functionalized reduced graphene oxide as a base material for novel graphene-nanoparticle hybrid composites, *Chemical Engineering Journal*, 231, 146–154.
- Rabi, I. I., Zacharias, J. R., Millman, S., Kusch, P., 1938. A new method of measuring nuclear magnetic moment. *Physical Review*, 53 (4), 318.
- Raccichini, R., Varzi A., Passerini S., Scrosati B., 2015. The role of graphene for electrochemical energy storage. *Nat Mater* (14), 271–279.
- Ramasahayam, S.K., Nasini U.B., Shaikh A.U., Viswanathan T., 2015. Novel tannin-based Si, P co-doped carbon for supercapacitor applications *Journal of Power Sources*, 275, 835-844.
- Rattana, S. Chaiyakun, N. Witit-anun, N. Nuntawong, P. Chindaudom, S. Oaew, C. Kedkeaw d, P. Limsuwan. 2012. Preparation and characterization of graphene oxide nanosheets, *Procedia Engineering* 32 (2012) 759 – 764
- Raymundo-Pinero, E., Cazorla-Amoros, D., Linares-Solano, A., Delpeux, S., Frackowiak, E., Szostak, K., Béguin, F., 2002. High surface area carbon nanotubes prepared by chemical activation, *Carbon* (40), 1614–1617.
- Razeeb, K.M., Hasan, M., Jamal, M., Mathewson, A., 2016, Electrochemically Fabricated Nanostructures in Energy Storage and Conversion Applications, *Handbook of Nanoelectrochemistry: Electrochemical Synthesis Methods, Properties and*

- Characterization Techniques. In: Aliofkhazraei, M., Hamdy Makhoulouf, A.S., (ed.), Chapter 4, Springer Reference, Switzerland.
- Reddy, A.L.M., Srivastava A., Gowda S.R., Gullapalli H., Dubey M., Ajayan P.M., 2010. Synthesis of nitrogen-doped graphene films for lithium battery application. *ACS Nano*, 4, 6337-6342.
- Rehman, S., Al-Hadhrami, L. M., Alam, M. M., 2015. Pumped hydro energy storage system: A technological review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 44, 586-598.
- Ren, Z., Lan, Y., Wang, Y., 2012. *Aligned Carbon Nanotubes: Physics, Concepts, Fabrication and Devices* (2013 edition.). Heidelberg; New York: Springer.
- Revankar, S. T. 2019, Sayfa 209-214 *Chemical Energy Storage*, in *Storage and Hybridization of Nuclear Energy*, Editörler: Bindra, H., Revankar S. Cambridge, Massachusetts: Academic Press.
- Riedo, E., Comin, F., Chevrier, J., Schmithusen, F., Decossas, S., & Sancrotti, M. 2000. Structural properties and surface morphology of laser-deposited amorphous carbon and carbon nitride films. *Surface and Coatings Technology*, 125(1-3), 124-128.
- Robin, J., David R., 2000. Boron-doping effects in carbon nanotubes, *Journal of Materials Chemistry*, 10, 1425-1429.
- Rubio, J., Mazo, M. A., Martín-Ilana, A., & Tamayo, A. 2018. FT-IR study of the hydrolysis and condensation of 3-(2-amino-ethylamino) propyl-trimethoxy silane. *boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio*, 57(4), 160-168.
- Sağlam, M., Güzeldir, B., Türüt, & Ekinçi, D. 2021. Role of reduced graphene oxide-gold nanoparticle composites on Au/Au-RGO/p-Si/Al structure depending on sample temperature. *Journal of Electronic Materials*, 50, 4752-4761.
- Saha, S., Samanta P, Murmu N.C., Kuilaat., 2018. A review on the heterostructure nanomaterials for supercapacitor application, *Journal of Energy Storage* (17), 181–202.
- Sahay, K., Dwivedi B. 2009. Energy Storage Technology for Performance Enhancement of Power Systems. *Electrical Power Quality & Utilization Magazine*, 4:1–12.
- Salitra, G., Soffer, A., Eliad, L., Cohen, Y., Aurbach, D., 2000. Carbon electrodes for double-layer capacitors I. Relations between ion and pore dimensions, *J. Electrochem. Soc.* (147), 2486-2493.
- Salonen, J., Björkqvist, M., Paski, J., 2004. Temperature-Dependent Electrical Conductivity in Thermally Carbonized Porous Silicon, *Sens. Actuators, A: Phys.*, 116, 438–441.
- Salonen, J., Laine, E., Niinisto, L., 2002. Thermal Carbonization of Porous Silicon Surface by Acetylene, *J. Appl. Phys.* 91, 456–461.
- Schainker, R. B., 1990., *CAESscope* 13 (2). Electr. Power Res. Inst., Palo Alto, CA.
- Scheglov, A., Helmke, A., Loewenthal, L., Ohms, G., & Vioel, W. 2018. XPS and ATR-FT-IR study on chemical modifications of cold atmospheric plasma (CAP) operated in air on the amino acids L-proline and trans-4-Hydroxy-L-proline. *Plasma Processes and Polymers*, 15(9), 1800078.
- Schenzel, K., Almlöf, H., & Germgård, U. 2009. Quantitative analysis of the transformation process of cellulose I $\rightarrow$ cellulose II using NIR FT Raman spectroscopy and chemometric methods. *Cellulose*, 16, 407-415.
- Schultze J.W., and Koppitz, F.D., 1976. Bond formation in electrosorbates correlation between the electrosorption valency and Pauling's electronegativity for aqueous solutions, *Electrochim. Acta*, 21, 327-337.

- Semenenko, M. O., Babichuk, I. S., Kyriienko, O., Bodnar, I. V., Caballero, R., & Leon, M. 2017. RF electromagnetic field treatment of tetragonal kesterite CZTSSe light absorbers. *Nanoscale Research Letters*, 12, 1-8.
- Sezen, H., 2008. İnce PS/PMMA polimer filmlerin elektriksel özelliklerinin dinamik XPS ile incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bilkent Üniversitesi.
- Shabbir, M., Raza, Z. A., Shah, T. H., & Tariq, M. R., 2022. Recent progress in graphenes: synthesis, covalent functionalization and environmental applications. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 12(6), 1033-1051
- Sharma, K., Arora, A., Tripathi, S. K., 2019. Review of supercapacitors: Materials and devices. *Journal of Energy Storage*, 21, 801-825.
- Sharma, N., Sharma, V., Jain, Y., Kumari, M., Gupta, R., Sharma, S. K., & Sachdev, K., 2017. Synthesis and characterization of graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO) for gas sensing application. In *Macromolecular Symposia* (Vol. 376, No. 1, p. 1700006).
- Sharma, P. and Bhatti, T.S., 2010. A review on electrochemical double layer capacitors. *Energy Conversion and Management*, (12), 2901-2912.
- Sheng, Z.H., Gao H.L., Bao W.J., Wang F.B., Xia X.H., 2012. Synthesis of boron doped graphene for oxygen reduction reaction in fuel cells, *Journal of Materials Chemistry*. 22, 390-395.
- Shi, H., Xie, Z., Zhang, Y., Yuan, A., & Xu, J. 2019. A SiOC anode material derived from PVA-modified polysiloxane with improved Li-storage cycling stability. *Ionics*, 25, 3051-3058.
- Sholkamy, E. N., Ahamd, M. S., Yasser, M. M., & Eslam, N. 2019. Anti-microbiological activities of bio-synthesized silver Nano-stars by *Saccharopolyspora hirsuta*. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 26(1), 195-200.
- Simon, P., and Gogotsi, Y., 2013. Capacitive energy storage in nanostructured carbon–electrolyte systems. *Accounts of Chemical Research*, 46 (5), 1094-1103.
- Simon, P., Burke, A., 2008. Nanostructured carbons: double-layer capacitance and more, *Electrochem. Soc. Interface* 17 (1), 38-44.
- Simon, P., Gogotsi, Y., 2008. Materials for electrochemical capacitors, *Nat. Mater.* 7 (11), 845-854.
- Singh, A.P., Karandikar, P.B., Tiwari, N.K., 2015. Effect of electrode shape on the parameters of supercapacitor, *IEEE* 669-673.
- Skoog, D., Holler, F., Crouch, S, 2016. *Enstrümental Analiz İlkeleri*. (6), 607-612, Kanada.
- Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., 1998. *Principles of Instrumental Analysis*, Harcourt Brace & Company, 639-656.
- Smith, G.D., and Clark, R. J. H., 2004. Raman microscopy in archaeological science, *Journal of Archaeological Science*, (31), 1137-1160.
- Solís-Fernández, P., Paredes, J. I., Villar-Rodil, S., Guardia, L., Fernández-Merino, M. J., Dobrik, G., ... & Tascón, J. M. D. 2011. Global and local oxidation behavior of reduced graphene oxide. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(16), 7956-7966.
- Song, J., Wang, X., & Chang, C. T., 2014. Preparation and characterization of graphene oxide. *Journal of Nanomaterials*, 2014.

- Strom, T. A., Dillon, E. P., Hamilton, C. E., Barron, A. R., 2010. Nitrene addition to exfoliated graphene: a one-step route to highly functionalized graphene. *Chemical communications*, 46 (23), 4097-4099.
- Sui, H., Van Toan, N., Ono, T., 2021. Vertically-oriented graphene electrodeposited with MnO₂ on native SiO₂/Si for high-performance supercapacitor electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 895, 115507.
- Sun, J., Klechikov, A., Moise, C., Prodana, M., Enachescu, M., & Talyzin, A. V. 2018. A molecular pillar approach to grow vertical covalent organic framework nanosheets on graphene: hybrid materials for energy storage. *Angewandte Chemie*, 130(4), 1046-1050.
- Sun, J., Xu, Z., Li, W., Shen, X., 2017. Effect of nano-SiO₂ on the early hydration of alite-sulphoaluminate cement. *Nanomaterials*, 7 (5), 102.
- Sun, W., Kherani, N.P., Hirschman, K.D., Gadeken, L.L., Fauchet, P.M.A., 2005. Three-Dimensional Porous Silicon P-N Diode for Betavoltaics and Photovoltaics, *Adv. Mater.*, 17, 1230.
- Surekha, G., Krishnaiah, K. V., Ravi, N., & Suvarna, R. P. 2020. FT-IR, Raman and XRD analysis of graphene oxide films prepared by modified Hummers method. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1495, No. 1, p. 012012). IOP Publishing.
- Swierczyński, M., Teodorescu, R., Rasmussen, C. N., Rodriguez, P., Vikelgaard, H., 2010. Overview of the energy storage systems for wind power integration enhancement. *IEEE International Symposium on Industrial Electronics*.
- Şişman, İ., 2006. CdS, CdSe ve CdTe Bileşik Yarıiletken İnce Filmlerinin Aynı Çözeltiden Elektrokimyasal Olarak Au(111) Elektrodu Üzerinde Büyütülmesi ve AFM, STM, XRD ve UV-VIS Spektroskopisi İle Karakterizasyonu. Doktora tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Atatürk Üniversitesi.
- T.C. Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı <https://enerji.gov.tr/bilgi-merkezi-enerji-dogalgaz> Son erişim tarihi: 01.07.2023.
- T.C. Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı <https://enerji.gov.tr/bilgi-merkezi-enerji-petrol> Son erişim tarihi: 01.07.2023.
- T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı. Bilgi Merkezi/Enerji/Doğalgaz Son erişim tarihi: 01.07.2023.
- T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı. Bilgi Merkezi/Enerji/Petrol Son erişim tarihi: 01.07.2023.
- Talapatra, S., Kar, S., Pal, S.K., Vajtai, R., Ci, L., Victor, P., Shaijumon, M.M., Kaur, S., Nalamasu, O., and Ajayan, P.M., 2006. Direct growth of aligned carbon nanotubes on bulk metals, *Nat. Nanotechnol.*,(1), 112-116.
- Tanrıverdi A., 2015. Hidrotermal Yöntemle Üretilen İndirgenmiş Grafen Oksit/Bor Katkılı ZnO Kompozit Maddesinin Süper Kondansatör Performansı. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi.
- Teo, J. J., Chang, Y., & Zeng, H. C. 2006. Fabrications of hollow nanocubes of Cu₂O and Cu via reductive self-assembly of CuO nanocrystals. *Langmuir*, 22(17), 7369-7377.
- Tetlow, H., Posthuma de Boer, J., Ford, I. J., Vvedensky, D. D., Coraux, J. ve Kantorovich, L., 2014, Growth of epitaxial graphene: Theory and experiment, *Physics Reports*, 542 (3), 195-295.

- Thangavel, S., & Venugopal, G. 2014. Understanding the adsorption property of graphene-oxide with different degrees of oxidation levels. *Powder technology*, 257, 141-148.
- Topçu, E., 2017. Müstakil Grafen/Poli (Metilen Mavisi)/Gümüş Nanopartikül Elektrotun Hazırlanması, Karakterizasyonu Ve Amperometrik Nadd Sensör Uygulaması, Doktora tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Atatürk Üniversitesi.
- Tripolszky, A., Németh, K., Szabó, P. T., Bálint, E., 2019. Synthesis of (1, 2, 3-triazol-4-yl) methyl phosphinates and (1, 2, 3-triazol-4-yl) methyl phosphates by copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition. *Molecules*, 24 (11), 2085.
- Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu <https://www.tki.gov.tr/istatistikler> Son erişim tarihi: 01.07.2023.
- Vadukumpully, S., Gupta, J., Zhang, Y., Xu, G. Q., Valiyaveetil, S., 2011. Functionalization of surfactant wrapped graphene nanosheets with alkylazides for enhanced dispersibility. *Nanoscale*, 3 (1), 303-308.
- Van Benschoten, J.J., Lewis, J.Y., Heineman, W.R., Roston, D.A., Kissinger, P.T. 1983. Cyclic voltammetry experiment. *Journal of Chemical Education*, 60 (9), 772.
- W. Freidrich, P. Knipping, and M. Von Laue, *Proc. Bavarian Acad. Sci.*, 1912, 303; Reprinted in *Naturewissenschaften*, 1952, 39, 367.
- Waals, J. 1996. "Gorter's footprints on the trail that led to magnetic resonance," *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, 1; p. 677, Ed. D.M. Grant and RK Harris, Wiley.
- Wall M., 2012. Raman Spectroscopy Optimizes Graphene Characterization. *AM&P Technical Articles*, 170(4):35-38
- Wang H.F., Tang C., Zhang Q., 2019. A review of graphene-based 3D van der Waals hybrids and their energy applications, *Nanotoday*, 25, 27-37.
- Wang, D., Wu K., Gentle I., 2012. Anodic chlorine/nitrogen co-doping of reduced graphene oxide films at room temperature. *Carbon*, 50, 3333-3341.
- Wang, D.W, Li F., Chen Z.G, Lu G.Q., Cheng H.M., 2008. Synthesis and electrochemical property of boron doped mesoporous carbon in supercapacitor. *Chemistry of Materials*, 20, 7195-7200.
- Wang, G.P., Zhang L., Zhang J.J., 2012. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors, *Chemical Society Reviews*. 41, 797.
- Wang, H., Maiyalagan T., Wang X., 2012. Review on recent progress in nitrogen-doped graphene: synthesis, characterization, and its potential applications. *ACS Catalysis*, 2:781-94.
- Wang, H., Zhou Y., Wu D., Liao L., Zhao S.L., Peng H.L., Liu Z.F., 2013. Synthesis of borondoped graphene monolayers using the sole solid feedstock by chemical vapour deposition. *Small*, 9, 1316-1320.
- Wang, J., Chew S., Zhao Z., Ashraf S., Wexler D., Chen J., Ng S.H., Chou S.L., Liu H.K., 2008. Sulfur-mesoporous carbon composites in conjunction with a novel ionic liquid electrolyte for lithium rechargeable batteries, *Carbon*, 46, 229-235.
- Wang, J., Yao, Q., Sheng, C., Jin, C., & Sun, Q. 2017. One-step preparation of graphene oxide/cellulose nanofibril hybrid aerogel for adsorptive removal of four kinds of antibiotics. *Journal of Nanomaterials*, 2017.
- Wang, P., Wu, Q., Han, L., Wang, S., Fang, S., Zhang, Z., & Sun, S. 2015. Synthesis of conjugated covalent organic frameworks/graphene composite for supercapacitor electrodes. *Rsc advances*, 5(35), 27290-27294.

- Wang, W., Li T., Liu K., Wang S., Peng H., 2020. Effects of three fabric weave textures on the electrochemical and electrical properties of reduced graphene/textile flexible electrodes, *RSC Adv.*, 10, 6249.
- Wang, Z., Chen Y., Li P., He J., Zhang W., Guo Z., Li Y., Dong M., 2016. Synthesis of silicon-doped reduced graphene oxide and its applications in dye-sensitive solar cells and supercapacitors, *RSC Adv.*, 6, 15080-15086.
- Wei, T., Dong T., Xing H., Liu Y., Z., 2017. Dai, Cucurbituril and azide cofunctionalized graphene oxide for ultrasensitive electro-click biosensing, *Anal. Chem.*, 89, 12237-12243.
- Wen, Z., Wang X, Mao S., 2012. Crumpled nitrogen-doped graphene nanosheets with ultrahigh pore volume for high-performance supercapacitor. *Advanced Materials*, 24, 5610-5616.
- Wills, H Lee and Scott Walter G, "Distributed Generation Planning and Evaluation" Marcel Dekker Inc. New York, 2000.
- Winter, M., and Brodd, R.J. 2004. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors, *Chemical Reviews*, 104, 4245-4269.
- Wu, G., Lu, C., Wu, X., Zhang, S., He, F., & Ling, L. 2004. X-ray photoelectron spectroscopy investigation into thermal degradation and stabilization of polyacrylonitrile fibers. *Journal of applied polymer science*, 94(4), 1705-1709.
- Wu, T., Shen H., Sun L., Cheng B., Liu B., Shen J., 2012. Nitrogen and boron doped monolayer graphene by chemical vapor deposition using polystyrene, urea and boric acid, *New Journal of Chemistry* 36, 1385-1391.
- Wu, Z., Winter A, Chen L. 2012. Three-dimensional nitrogen and boron co-doped graphene for high-performance all-solid-state supercapacitors. *Advanced Materials*, 24, 5130-5135.
- Xiao, N., Lau D., Shi W., 2013. A simple process to prepare nitrogen-modified few-layer graphene for a supercapacitor electrode. *Carbon*, 57, 184-90.
- Xie, Y., Wang, X., Hou, L., Wang, X., Zhang, Y., Zhu, C., ... & He, M. 2021. Graphene covalently functionalized by cross-linking reaction of bifunctional pillar organic molecule for high capacitance. *Journal of Energy Storage*, 38, 102530.
- Xu, S.L., Gai, F.O.N., Niu, S., Gao, Y.J., Chen, P.P., 2014. Sandwich type three-dimensional layered double hydroxide nanosheet array / graphene composite: fabrication and high supercapacitor performance. *J. Mater. Chem. B*, (2), 1022-1031.
- Yaghoubidoust, F., Salimi, E., Wicaksono, D. H. B., & Nur, H. 2020. Physical and electrochemical appraisal of cotton textile modified with polypyrrole and graphene/reduced graphene oxide for flexible electrode. *The Journal of The Textile Institute*, 112(4), 646-658.
- Yan, X., Xu, T., Chen, G., Yang, S., Liu, H., & Xue, Q. 2004. Preparation and characterization of electrochemically deposited carbon nitride films on silicon substrate. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 37(6), 907.
- Yang Y., Liu L., Tang Y., Zhang Y., Jia D., Kong L., 2016. Bamboo-like carbon nanotubes containing sulfur for high performance supercapacitors, *Electrochimica. Acta* 191, 846-853.
- Yang, H., Kannappan, S., Pandian, A.S., Jang, J.H., Lee, Y.S., Lu, W., 2017. Rapidly annealed nanoporous graphene materials for electrochemical energy storage, *J. Mater. Chem.*, 5, 23720-23726

- Yang, H., Kannappan, S., Pandian, A.S., Jang, J.H., Lee, Y.S., Lu, W., 2017. Rapidly annealed nanoporous graphene materials for electrochemical energy storage, *J. Mater. Chem.*, 5, 23720-23726.
- Yang, Y., Hou X., Ding C., Lan J.L., Yu Y., Yang X., 2017. Eco-Friendly Fabricated Nonporous Carbon Nanofibers with High Volumetric Capacitance: Improving Rate Performance by TriDopants of Nitrogen, Phosphorus, and Silicon *Inorg. Chem. Front.*, 4, 2024-2032.
- Yang, Z., Nie H., Chen X.A., Chen X., Huang S., 2013. Recent progress in doped carbon nanomaterials as effective cathode catalysts for fuel cell oxygen reduction reaction, *Journal of. Power Sources* 236, 238-249.
- Yi, J., Qing Y., Wu C., Zeng Y., Wu Y., Lu X., Tong Y., 2017. Lignocellulose-derived porous phosphorus-doped carbon as advanced electrode for supercapacitors, *Journal of Power Sources* 351, 130-137.
- Yong, S., Owen, J., & Beeby, S. 2018. Solid-State Supercapacitor Fabricated in a Single Woven Textile Layer for E-Textiles Applications. *Advanced Engineering Materials*, 20(5), 1700860.
- Yu, A., Chabot V., Zhang J., 2013 *Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Delivery: Fundamentals and Applications USA: Taylor & Francis Group*
- Yu, A.C., 2013. Fundamentals of electrochemical double-layer, 1: 117-119, Canada.
- Yu, W., Sisi, L., Haiyan, Y., & Jie, L. 2020. Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: A review. *RSC advances*, 10(26), 15328-15345.
- Yun, Y.S., Le V.D., Kim H., Chang S.J., Baek S.J., Park S., Kim B.H., Kim Y.H., Kang K., Jin H.J., 2014. Effects of sulfur doping on graphene-based nanosheets for use as anode materials in lithiumion batteries. *Journal of Power Sources*, 262, 79-85.
- Yusuf, M., Kumar M., Ali Khan M., Sillanpää M., Arafat H. 2019 A review on exfoliation, characterization, environmental and energy applications of graphene and graphene-based composites. *Advanced Colloid Interface* ,273,102036.
- Z. Yang, Z. Yao, G. Li, G. Fang, H. Nie, Z. Liu, Zhou X., Chen X., Huang S., 2011. Sulfur-doped graphene as an efficient metal-free cathode catalyst for oxygen reduction, *ACS Nano*, 6, 205-211.
- Zhang, C., Tian, J., Rao, W., Guo, B., Fan, L., Xu, W., & Xu, J. 2019. Polypyrrole@ metal-organic framework (UIO-66)@ cotton fabric electrodes for flexible supercapacitors. *Cellulose*, 26, 3387-3399.
- Zhang, L., You T., Zhou T., Zhou X., Xu F., 2016. Interconnected hierarchical porous carbon from lignin-derived by products of bioethanol production for ultrahigh performance supercapacitors, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8, 13918-13925.
- Zhang, L.L., Zhao, X.S., 2009. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes, *Chem. Soc. Rev.*, 38 (9), 2520-2531.
- Zhang, X., Lin, Z., Chen, B., Sharma, S., Wong, C. P., Zhang, W., & Deng, Y. 2013. Solid-state, flexible, high strength paper-based supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(19), 5835-5839.
- Zhao, H., Yang, B., Zhou, M., Jin, Z., Liu, C., Cai, Z., & Zhao, Y. 2019. Pulse-potential electrochemical fabrication of coaxial-nanostructured polypyrrole/multiwall carbon nanotubes networks on cotton fabrics as stable flexible supercapacitor electrodes with high areal capacitance. *Cellulose*, 26, 4071-4084.

- Zhao, X., Zhang, J., Shi, L., Xian, M., Dong, C., Shuang, S., 2017. Folic acid-conjugated carbon dots as green fluorescent probes based on cellular targeting imaging for recognizing cancer cells. *RSC Advances*, 7 (67), 42159-42167.
- Zhou, D., Cheng, Q. Y., & Han, B. H. 2011. Solvothermal synthesis of homogeneous graphene dispersion with high concentration. *Carbon*, 49(12), 3920-3927.
- Zhou, Q., Ye X., Wan Z., Jia C., 2015. A three-dimensional flexible supercapacitor with enhanced performance based on lightweight, conductive graphene-cotton Fabric electrode, *Journal of Power Sources*, 296, 186-196.
- Zobaa, A. F. (Ed.). 2013. *Energy Storage: Technologies and Applications*. BoD–Books on Demand.
- Zou, K., Deng Y., Chen J., Qian Y., Yang Y., Li Y., Chen G., 2018. Hierarchically porous nitrogen-doped carbon derived from the activation of agriculture waste by potassium hydroxide and urea for high-performance supercapacitors, *J. Power Sources* 378, 579-588.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı:	Ertuğrul CEYRAN
Doğum tarihi:	
Doğum Yeri:	
Uyruğu:	
Adres:	
Tel:	
E-mail:	
Eğitim	
Lise:	Erzurum Atatürk Endüstri Meslek Lisesi-Kimya
Lisans:	Erzincan Üniversitesi-Kimya (2014)
Yüksek lisans:	Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Fen Bilimleri Ens, Kimya Anabilim Dalı (2017)
Doktora:	Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens, Kimya Anabilim Dalı (Devam ediyor)
Yabancı Dil Bilgisi	
İngilizce:	İyi