



Ag NPs-SnO₂/İndirgenmiş Grafen Oksit Kâğıt: Süperkapasitör için Esnek Elektrot Materyali Üretimi

Elif Erçarıkçı^{1*}, Kader Dağcı Kıranşan², Ezgi Topçu³

^{1*} Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Erzurum, Türkiye, (ORCID: 0000-0002-8490-1644), elif.ercarikci@atauni.edu.tr

² Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Erzurum, Türkiye (ORCID: 0000-0002-0764-9393), kdagci@atauni.edu.tr

³ Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Erzurum, Türkiye (ORCID: 0000-0003-1506-9089), ezgitopcu@atauni.edu.tr

(Uluslararası Araştırma-Geliştirme ve Tasarım Konferansı – 15-18 Aralık 2021)

(DOI: 10.31590/ejosat.1041309)

ATIF/REFERENCE: Erçarıkçı, E., Dağcı Kıranşan, K. & Topçu, E. (2021). Ag NPs-SnO₂/İndirgenmiş Grafen Oksit Kâğıt: Süperkapasitör için Esnek Elektrot Materyali Üretimi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (32), 721-727.

Öz

Bu çalışmada, gümüş nanopartiküller (Ag NPs) ile dekore edilmiş kalay (IV) oksit (SnO₂)/indirgenmiş grafen oksit (rGO) esnek kağıt elektrot üretilmiş ve bu malzemenin (Ag NPs-SnO₂/rGO) süperkapasitör (SK) performansı araştırılmıştır. Bu amaçla basit hidrotermal yöntemle sentezlenen SnO₂ ve GO karıştırılmış ve hazırlanan bu dispersiyon vakumla filtre edilerek SnO₂/rGO esnek kağıt elektrot elde edilmiştir. Daha sonra, SnO₂/rGO esnek kağıt elektrot yüzeyinde Ag NPs'nin elektrokimyasal depozisyonuyla Ag NPs-SnO₂/rGO esnek kağıt elektrot üretilmiştir. Elde edilen malzemelerin karakterizasyonu, taramalı elektron mikroskobu, enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi ve X-ışını kırınımı teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan esnek ve serbest duran Ag NPs-SnO₂/rGO kağıt elektrotun SK performansı araştırılmıştır. Bu esnek kağıt elektrotun spesifik kapasitans değeri 0,5 A g⁻¹'de 280 F g⁻¹ olarak belirlenmiştir. Ayrıca, esnek SK uygulamalarında Ag NPs-SnO₂/rGO kağıt elektrotların kullanımı araştırılmıştır. Ag NPs-SnO₂/rGO kağıt elektrotun 180° içe doğru 200 kez katlanması sonucunda başlangıç spesifik kapasitans değerinde sadece %28'lik bir azalma olduğu gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: İndirgenmiş Grafen Oksit, Esnek Kağıt Elektrot, Gümüş Nanopartiküller.

Ag NPs-SnO₂/Reduced Graphene Oxide Paper: Production of Flexible Electrode Material for Supercapacitor

Abstract

In this study, tin (IV) oxide (SnO₂)/reduced graphene oxide (rGO) flexible paper electrode decorated with silver nanoparticles (Ag NPs) was produced, and supercapacitor (SC) performance of this material (Ag NPs-SnO₂/rGO) was investigated. For this purpose, SnO₂ synthesized by a simple hydrothermal method and GO were mixed and this prepared dispersion was vacuum filtered to obtain SnO₂/rGO flexible paper electrode. Then, Ag NPs-SnO₂/rGO flexible paper electrode was produced through electrochemical deposition of Ag NPs on the SnO₂/rGO flexible paper electrode surface. Characterization of the obtained material was performed using scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, and X-ray diffraction techniques. The SC performance of the prepared flexible and free-standing Ag NPs-SnO₂/rGO paper electrode was investigated. The specific capacitance value of this flexible paper electrode was determined as 280 F g⁻¹ at 0.5 A g⁻¹. Additionally, the use of Ag NPs-SnO₂/rGO paper electrodes in flexible SC applications was studied. It was observed that there was only a 28% decrease in the initial specific capacitance value as a result of folding Ag NPs-SnO₂/rGO paper electrode at 180° inward 200 times.

Keywords: Reduced Graphene Oxide, Flexible Paper Electrode, Silver Nanoparticles.

* Sorumlu Yazar: elif.ercarikci@atauni.edu.tr

1. Giriş

Modern dünyada katlanabilir cep telefonları ve saatler, dokunmatik ekranlar, giyilebilir sensörler ve vücuda yerleştirilebilen tıbbi cihazlar gibi esnek elektronik cihazlar hayatımızı kolaylaştırmaktadır (Chee vd., 2016). Giyilebilir ve taşınabilir bu elektronik cihazların hızlı gelişimiyle birlikte esneklik ve yüksek enerji depolama özelliklerine sahip cihazların tasarımı önem kazanmıştır. Esnek enerji depolama cihazları, tekrarlanan katlanma ve/veya esnetme sonrasında performansından önemli bir düşüş olmadan enerjiyi depolayabilen cihazlardır (Wang ve Shi 2015). Bu esnek enerji depolama sistemlerinin tasarımı için süperkapasitörler (SK) yüksek güç yoğunluğu, yüksek çevrim ömrü ve hızlı şarj/deşarj kapasitesi gibi dikkat çekici özellikleri ile mükemmel bir adaydır (Feng vd., 2018).

Son yıllarda karbon nanaotüpler (Hu vd., 2010) ve grafen (Dağcı Kıranşan ve Topçu 2020) gibi karbon temelli materyallerin SK uygulamalarında esnek elektrot olarak kullanımı üzerine çok sayıda çalışma gerçekleştirilmiştir. Karbon materyaller arasında grafen, yüksek teorik spesifik yüzey alanına ($\sim 2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) sahiptir (Allen vd., 2010). Ayrıca grafenin iki boyutlu tabaka yapısı, yüksek mekanik stabiliteye sahip grafen temelli kağıt yapılarının oluşumuna imkan sağlamaktadır (Shao vd., 2015). Grafen temelli esnek kağıt elektrotların hazırlanmasında genellikle GO (grafen oksit) kullanılmaktadır (Wang vd., 2012). Yalıtkan olan GO kağıt indirgenerek iletken rGO (indirgenmiş grafen oksit) kağıt elektrot elde edilebilmektedir. Herhangi bir desteğe bağlı olmayan rGO kağıt oldukça esnek, iletken ve hafif olması gibi özelliklerinden dolayı esnek SK elektrot materyali olarak ideal bir adaydır. Ancak rGO kağıtların üretim sürecinde grafen tabakaları, tabakalar arası π - π etkileşimleri ve van der Waals güçlerinin etkisi ile agrega olabilir ya da tekrardan bir araya gelebilir (Ke vd., 2016). Agregasyonun gerçekleşmesi durumunda grafenin yüzey alanı ve elektrolit iyonlarının elektrot yapısına difüzyonu azalabilir (Vickery vd., 2009). Bunun sonucunda elektrotun SK performansı azalabilir. Grafen katmanları arasına metal oksitler (MO) gibi aralayıcı maddelerin eklenmesi, grafen tabakalarının agregasyonunu önlemek için en etkili yöntemlerden biridir (Wang vd., 2012).

MO arasında SnO_2 düşük maliyeti, yüksek kapasitansı, çevre dostu olması ve yüksek termal kararlılığı gibi özellikleri ile SK (Liu vd., 2014) ve Lityum iyon pillerinde (Liang vd., 2012) elektrot materyali olarak tercih edilmektedir. Ancak SnO_2 'nin elektrik iletkenliği düşüktür (Velmurugan vd., 2016). Bu da, SK uygulamalarında performansı azaltabilir. Bu durumun üstesinden gelebilmek için SnO_2 gibi MO yapıları, iletkenliği yüksek ve çevre dostu olan Ag nanopartikülleri (NPs) ile modifiye edilebilir. Böylece elektrotun elektron transferi artırılabilir ve bunun sonucunda da elektrotun kapasitif performansı geliştirilebilmektedir (Yan vd., 2017). Saravanakumar vd., Ag- SnO_2 NPs yapısını sentezlemiş ve bu yapının SK performansını incelemiştir. SnO_2 'ye kıyasla modifiye edilmiş yapıda hem iletkenlik hem de kapasitif performansın daha yüksek olduğu rapor edilmiştir (Saravanakumar vd., 2018).

Ag NPs ile modifiye edilen MO/rGO üçlü nanokompozit elektrotların hem psödokapasitans hem de elektrokimyasal çift tabakalı kapasitör (EDLC) mekanizmaları ile akımı depolayabildiği rapor edilmiştir (Ma vd., 2014).

Bu çalışmada, Ag NPs- SnO_2 /rGO kağıdın esnek SK elektrot materyali olarak üretimi için iki adımlı prosedür uygulanmıştır. İlk adımda, hidrotermal yöntem ile sentezlenen SnO_2 ile GO dispersiyonunun kompozit çözeltisi hazırlanmıştır. Vakum filtrasyon sisteminde bu kompozit çözelti filtre edilmiştir. Bu işlem sonrasında elde edilen SnO_2 /GO kağıdın kimyasal olarak indirgenmesi ile esnek ve iletken olan SnO_2 /rGO kağıt üretilmiştir. İkinci adımda ise Ag NPs'nin, SnO_2 /rGO kağıt yüzeyine depozisyonu hızlı, düşük maliyetli ve çevre dostu olan elektrokimyasal yöntem ile gerçekleştirilmiştir. Bu prosedür sonucunda elde edilen esnek Ag NPs- SnO_2 /rGO kağıt, SK elektrot materyali olarak kullanılmıştır. rGO ve SnO_2 /rGO kağıda kıyasla Ag NPs- SnO_2 /rGO kağıdın daha yüksek kapasitans değerine sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca esnek SK uygulamalarında elektrot materyali olarak Ag NPs- SnO_2 /rGO kağıdın kullanımının mümkün olduğu belirlenmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. GO'nun Sentezi ve GO Dispersiyonunun Hazırlanması

GO, modifiye Hummers (Kovtyukhova vd., 1999) yöntemi ile sentezlenmiştir. Bu yöntem, ön oksidasyon ve ikinci oksidasyon basamağından oluşan iki basamaklı bir prosedürdür.

2.1.1. Ön Oksidasyon Basamağı

Öncelikle 12.5 mL derişik H_2SO_4 90 °C'ye ısıtıldıktan sonra üzerine 2.5 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ve 2.5 g P_2O_5 eklenmiştir. Elde edilen karışımın sıcaklığı 80 °C'ye getirilmiş ve üzerine 3.0 g grafit tozu yavaşça eklenmiştir. Baloncuklu ürünün çökmesinden sonra karışım 5 saat boyunca 80 °C'de karıştırılarak bekletilmiştir. Daha sonra karışım, oda sıcaklığında soğutulmuş ve üzerine 500 mL distile saf su eklenerek seyreltilmiştir. Bir gece bekletilen ürün süzülüş ve artık kimyasalları uzaklaştırmak için distile saf su ile birkaç kez yıkanmıştır. Ürün, oda koşullarında kurutulmuştur. Böylece grafitin ön oksidasyon işlemi tamamlanmıştır.

2.1.2. İkinci Oksidasyon Basamağı

Ön okside edilmiş olan grafit, 0 °C'deki 115 mL derişik H_2SO_4 çözeltisine eklenmiş ve karışım homojen oluncaya kadar karıştırılmıştır. Karışıma 15 g KMnO_4 yavaşça eklenmiş ve bu işlem sırasında sıcaklığın 10 °C'nin üzerine çıkmaması sağlanmıştır. Ekleme işleminden sonra sıcaklık 35 °C'ye çıkarılmış ve bu sıcaklıkta karışım 2 saat boyunca karıştırılarak reaksiyonun gerçekleşmesi sağlanmıştır. Bu süre sonunda karışım buz banyosuna alınmıştır. Soğutulan karışım üzerine 250 mL distile saf su yavaşça eklenmiş ve 2 saat boyunca karıştırılmıştır. Bu işlem sırasında sıcaklığın 55 °C'nin üzerine çıkmaması sağlanmıştır. Daha sonra karışım üzerine 750 mL distile saf su ve 12.5 mL % 30'luk (w/w) H_2O_2 eklenmiştir. Rengi hardal sarısı olan ürün bir gün oda koşullarında bekletilmiştir. Dekantasyon işleminden sonra sütlü kahverengi olan ürün süzülüştür. Süzüntü birçok kez 1:10 sulu HCl çözeltisi ve en son saf su ile yıkanmıştır. Ürün oda koşullarında kurutulduktan sonra içerdiği safsızlıkları uzaklaştırmak için 3 hafta boyunca diyaliz edilmiştir. Böylece ikinci oksidasyon işlemi tamamlanmıştır. Bu işlem sonucunda ürün olarak grafit oksit elde edilmiştir.

2.1.3. GO dispersiyonunun hazırlanması

1.0 mg mL⁻¹ GO sulu dispersiyonunu (Şekil 1) hazırlamak amacıyla diyaliz işleminden sonra süzülüş kurutulmuş GO katısı, su içerisinde sonikatör yardımı ile dispers edilmiştir. Bu homojen

GO dispersiyonunun birkaç ay süre boyunca kararlılığını çökmeye olmaksızın koruduğu bilinmektedir (Dağcı ve Alanyalıoğlu, 2016).



Şekil 1. GO dispersiyonunun fotoğrafı.

2.2. Ag NPs-SnO₂/rGO Kağıdın Hazırlanması

2.2.1. SnO₂ Sentezi

SnO₂ hidrotermal yöntem ile sentezlenmiştir (Zeng vd., 2013). Öncelikle, 1.0 mL derişik HCl, 40 mL etanol içerisine eklenmiş ve oda koşullarında 20 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karışıma 0.24 g SnCl₂.2H₂O eklendikten sonra karışım 10 dakika sonike edilmiş ve 1 saat karıştırılmıştır. Elde edilen çözelti, paslanmaz çelik teflon-çizgi otoklav içerisinde 180 °C sıcaklıkta 24 saat boyunca ısıtılmıştır. Oda koşullarında soğutulduktan sonra elde edilen ürün birkaç kez etanol ve saf su ile santrifüj edilerek yıkanmıştır. Yıkanan ürün 60 °C'de kurutulmuştur. Böylece beyaz renkli toz SnO₂ elde edilmiştir.

2.2.2. SnO₂/rGO Kağıdın Hazırlanması

SnO₂/rGO kağıdın hazırlanmasında öncelikle GO/SnO₂ dispersiyonu hazırlanmıştır. Bu amaçla 1.0 mg mL⁻¹ derişime sahip olan 100 mL GO dispersiyonu üzerine 25 mg toz SnO₂ eklenmiştir. Elde edilen karışım, 1 saat boyunca ultrasonik banyoda karıştırılmıştır. Elde edilen dispersiyon, bir nükleoporik polikarbonat membran filtre kağıdı (Whatman; Ø = 47 mm; gözenek boyutu, 0.2 µm) üzerinden ultrafiltrasyon vakum hücresi (EZ-Stream) ile filtrelenmiştir. Elde edilen ürün oda koşullarında kurutulmuştur. Daha sonra SnO₂/GO kağıt membrandan soyularak elde edilmiştir. Elde edilen kağıt %57'lik (w/w) hidrojen iyodür (HI) çözeltisi içerisinde, karanlık ortamda 1 saat boyunca kimyasal olarak indirgenmiştir. İndirgeme işlemi sonrası kağıt, birkaç kez etanol ve saf su ile yıkanarak oda koşullarında kurutulmuştur. Böylece esnek, serbest duran ve iletken olan SnO₂/rGO kağıt elektrot elde edilmiştir. Karşılaştırma yapmak amacıyla rGO kağıdın hazırlanma prosedürü de benzer şekilde yapılmıştır.

2.2.3. Ag NPs-SnO₂/rGO Kağıdın Hazırlanması

Esnek Ag NPs-SnO₂/rGO kağıdın üretiminde düşük maliyetli ve oda koşullarında uygulanabilirlik gibi özelliklerinden dolayı elektrokimyasal yöntemler kullanılmıştır (Erçarıkçı vd., 2014). Bu amaçla ilk olarak SnO₂/rGO kağıt, 25 mm x 5 mm boyutlarında kesilmiştir. Daha sonra SnO₂/rGO kağıt, Pt levha ile bağlantı kurularak üç elektrotlu hücre sisteminde çalışma elektrotu olarak kullanılmıştır. 1.0 mM AgNO₃ ve 0.1 M KNO₃ içeren çözeltide -0.3 V sabit potansiyelde, 300 saniye boyunca elektrodpozisyon tekniği kullanılarak SnO₂/rGO kağıt elektrot yüzeyinde Ag NPs yapıları sentezlenmiştir (Yang vd., 2014). Böylece esnek Ag NPs-SnO₂/rGO kağıt elektrot hazırlanmıştır.

2.2.4. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

Kullanılan tüm kimyasallar analitik reaktif derecede saftır. Bu kimyasallar Sigma-Aldrich'ten satın alınmıştır ve saflaştırılmadan kullanılmıştır. Deneylerde distile saf su kullanılmıştır.

Üretilen materyallerin morfolojik ve temel kimyasal analizi ZEISS SIGMA 300 marka SEM-EDS cihazı ile incelenmiştir. XRD spektrumları, monokromatize Cu Ka radyasyona (λ = 1.5406 Å) sahip bir Rigaku TTR III X ışını difraktometresi ile elde edilmiştir.

2.2.5. Elektrokimyasal Performans Ölçümleri

Üç elektrotlu bir hücreye bağlı Epsilon (BASi) ve Gamry (600+) potansiyostat sistemleri ile dönüşümlü voltmetri (CV), elektrodpozisyon ve galvanostatik şarj-deşarj (GSD) deneyleri yapılmıştır. Elektrokimyasal çalışmalarda 25 mm x 5 mm boyutlarında kesilerek hazırlanan SnO₂/rGO kağıt elektrotlar ve bu kağıt elektrotların elektrodpozisyonu sonucu hazırlanan Ag NPs-SnO₂/rGO kağıt elektrotlar doğrudan çalışma elektrotu olarak kullanılmıştır. Ayrıca elektrokimyasal hücrede Ag/AgCl (doymuş KCl) elektrot referans elektrot olarak ve Pt tel karşıt elektrot olarak kullanılmıştır.

Üretilen esnek elektrot materyallerin kapasitif performansı 1.0 M KOH çözeltisinde değerlendirilmiştir. Elektrotların spesifik kapasitansları aşağıda verilen eşitliklere göre hesaplanmıştır:

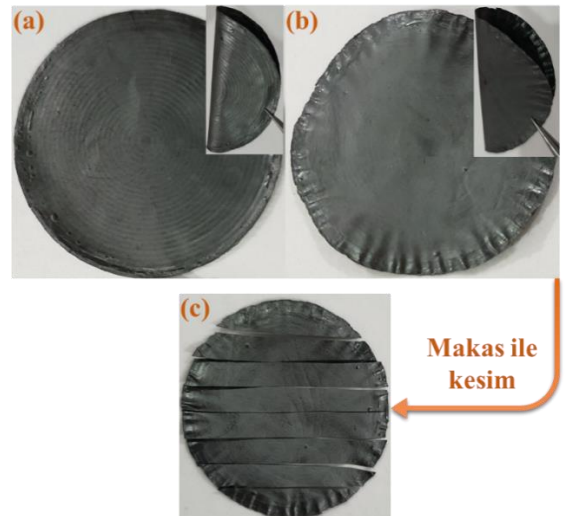
$$C_{s,CV} = \int I(V) \Delta V / m \times \Delta V \times v \quad (\text{Eşitlik 1})$$

$$C_{s,GSD} = I \times \Delta t / m \times \Delta V \quad (\text{Eşitlik 2})$$

Bu eşitlikte C_s, spesifik kapasitans (F g⁻¹); I kapasitif akım (A); ΔV şarj vedeşarjda oluşan potansiyel penceresi (V); v tarama hızı (V s⁻¹); Δtdeşarj zamanı (s); ve m aktif materyalin toplam kütesidir (g).

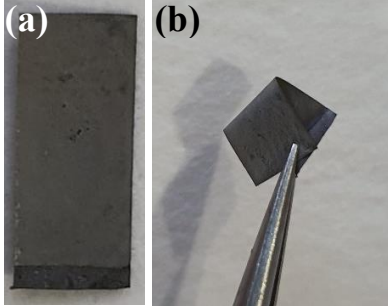
3. Araştırma Sonuçları ve Tartışma

Esnek rGO temelli kağıtlar daha önceki çalışmalarımıza göre vakum filtrasyon yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır (Erçarıkçı ve Alanyalıoğlu 2021; Topçu vd., 2016). Üretilen rGO ve SnO₂/rGO kağıtların fotoğrafları Şekil 2'de sunulmuştur.



Şekil 2. (a) rGO kağıdın, (b) SnO₂/rGO kağıdın ve (c) makas ile kesilmiş SnO₂/rGO kağıdın fotoğrafları. (İç fotoğraflar: katlanmış kağıtlar).

Hazırlanan her iki kağıt materyalin de oldukça esnek olduğu belirlenmiştir (Şekil 2 (a) ve (b) iç fotoğraflar). Bu durum, rGO kağıt yapısına SnO₂'nin katkılanması sonucunda da kağıt yapısının esnekliğini koruduğunu göstermiştir. Ayrıca elde edilen SnO₂/rGO kağıdın renginin rGO kağıdinkinden farklı olduğu görülmektedir. Esnek SnO₂/rGO elektrotların makas ile kolayca kesilerek kullanılabilceği Şekil 2 (c)'de gösterilmiştir.

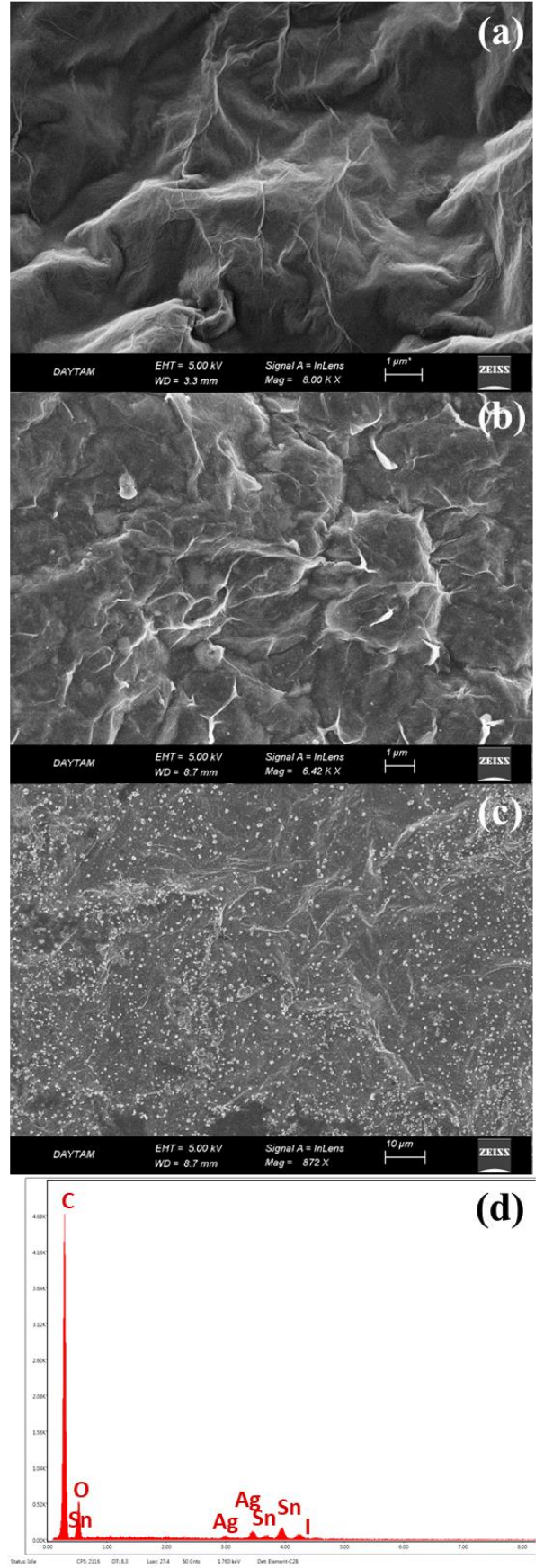


Şekil 3. Ag NPs-SnO₂/rGO kağıt elektrotun (a) düz ve (b) katlanmış fotoğrafları.

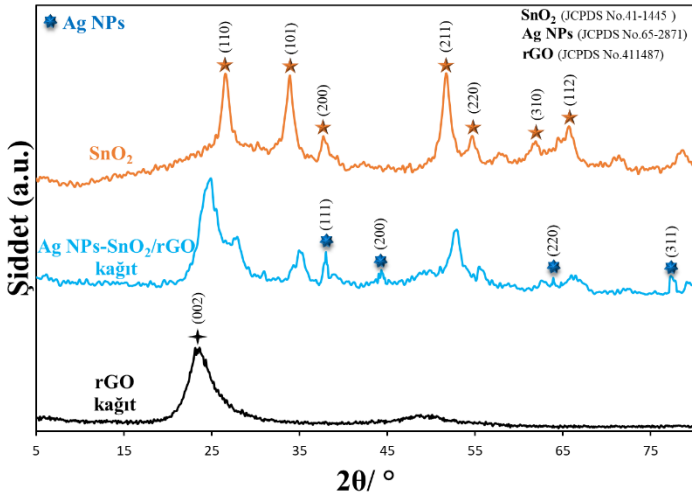
SnO₂/rGO kağıdın çalışma elektrotu olarak kullanıldığı AgNO₃ ve KNO₃ içeren çözelti içerisinde elektrodepozisyon tekniği uygulanmış ve Ag NPs-SnO₂/rGO kağıt elektrot hazırlanmıştır (Şekil 3a). Ag NPs'nin elektrodepozisyonu sonrasında kağıt elektrotta meydana gelen renk değişimi görülmektedir. Ayrıca Şekil 3b'de Ag NPs-SnO₂/rGO kağıt elektrotun depozisyon sonrasında da esnekliğini koruduğu gösterilmiştir.

Elde edilen kağıtların morfolojik karakterizasyonları SEM tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. rGO, SnO₂/rGO ve Ag NPs-SnO₂/rGO kağıtlara ait üst yüzey SEM görüntüleri Şekil 4'de verilmiştir. rGO kağıda ait SEM görüntüsü (Şekil 4a) incelendiğinde esnek grafen yapısına ait karakteristik kıvrılmış yapı dikkat çekmektedir. rGO yapısına SnO₂ katlandığında rGO'nun kıvrımlı yapısının korunduğu belirlenmiştir. Ag NPs-SnO₂/rGO kağıdın SEM görüntüsü incelendiğinde ise elektrot yüzeyine Ag NPs'nin homojen bir şekilde kaplandığı görülmektedir. rGO yüzeyinde oluşan bu 3 boyutlu homojen yapının, elektrotun elektrokimyasal performansının artmasına etki edebileceği öngörülmüştür (Jiao vd., 2019). Böylece esnek Ag NPs-SnO₂/rGO kağıdın hem 3 boyutlu yapısının sunduğu büyük yüzey alanı hem de artan elektrokimyasal performansından dolayı SK uygulamalarında etkili olacağı öngörülmüştür.

Ag NPs-SnO₂/rGO kağıda ait EDS spektrumu Şekil 4d'de sunulmuştur. EDS spektrumu incelendiğinde rGO kağıt yapısından kaynaklanan C ve O elementlerinin varlığı belirlenmiştir. Kağıdın HI içerisinde indirgenmesinden kaynaklanan I elementinin de varlığı görülmektedir. Spektrumda Ag ve Sn elementlerine ait pikler elde edilmiştir. Bu piklerin varlığı, rGO yapısına SnO₂'nin katlandığını ve Ag NPs'nin kağıt yüzeyine kaplandığını desteklemektedir.

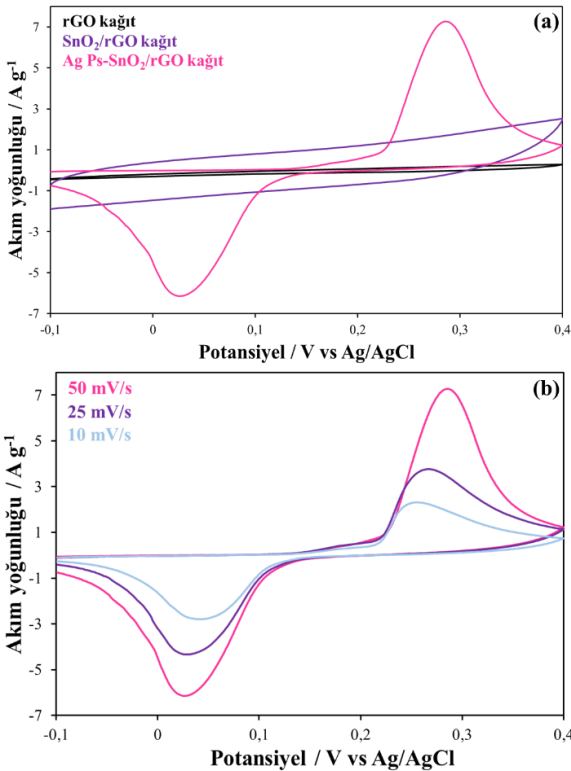


Şekil 4. (a) rGO, (b) rGO/SnO₂ ve (c) Ag NPs-rGO/SnO₂ kağıtlara ait yüzey SEM görüntüleri. (d) Ag NPs-rGO/SnO₂ kağıda ait EDS spektrumu.



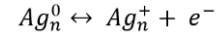
Şekil 5. Üretilen materyallerin XRD spektrumları.

rGO ve Ag NPs-SnO₂/rGO kağıtların ve SnO₂'nin kristal yapı analizlerini gerçekleştirmek için XRD tekniği kullanılmıştır (Şekil 5). rGO kağıdın XRD spektrumu incelendiğinde 24.5°'de grafen yapılarının karakteristik (002) kristal kırınımına karşılık gelen pikin olduğu belirlenmiştir. SnO₂'nin XRD spektrumu incelendiğinde elde edilen tüm kırınım piklerinin saf SnO₂ (JCPDS: 41-1445) ile uyumlu olduğu belirlenmiştir (Yang vd., 2018). Ag NPs-SnO₂/rGO kağıdın XRD spektrumu incelendiğinde ise rGO ve SnO₂'nin kırınım piklerine ek olarak yaklaşık 38.18°, 44.48°, 64.6° ve 77.54° 2θ değerlerinde Ag NPs'nin sırasıyla (111), (200), (220) ve (311) kırınımına karşılık gelen piklerin olduğu belirlenmiştir (JCPDS card No: 65-2871) (Wu vd., 2015). Bu sonuçlar Ag NPs-SnO₂/rGO kağıdın başarılı bir şekilde hazırlandığını desteklemektedir.

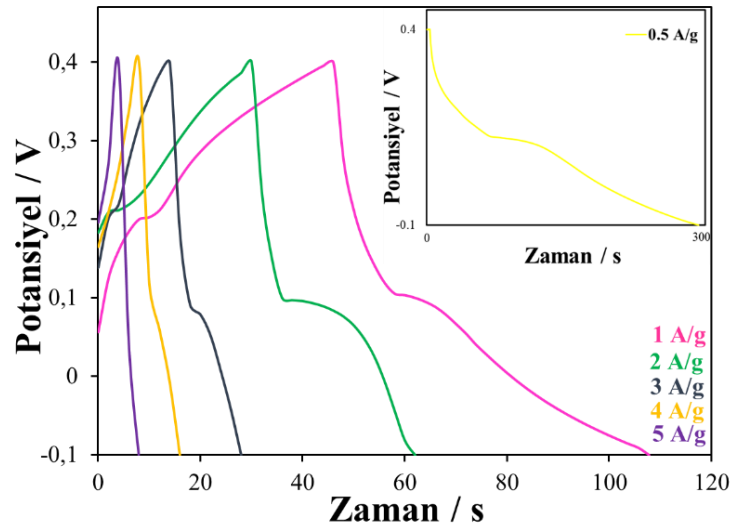


Şekil 6. (a) rGO, SnO₂/rGO ve Ag NPs-SnO₂/rGO kağıtların 1.0 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilmiş CV grafikleri (Tarama hızı: 50 mVs⁻¹). (b) Ag NPs-SnO₂/rGO kağıdın 1.0 M KOH çözeltisi içerisinde farklı tarama hızlarında elde edilmiş CV grafikleri.

Hazırlanan rGO, SnO₂/rGO ve Ag NPs-SnO₂/rGO kağıtların elektrokimyasal performanslarını karşılaştırmak amacıyla, 1.0 M KOH çözeltisi içerisinde CV tekniği kullanılmıştır. rGO kağıt, grafen nanotabakalarının kompakt yapısından dolayı belirgin bir kapasitif özellik göstermemiştir (Şekil 6a) (Dağcı Kıranşan ve Topçu 2020). SnO₂/rGO kağıdın CV grafiği incelendiğinde ise grafen tabakaları arasında SnO₂ yapısının katılanması sonucu kağıdın kapasitif davranışında artış gözlenmiştir (Liang vd., 2012). Ag NPs-SnO₂/rGO kağıdın CV grafiği incelendiğinde redoks pik çiftinin varlığı görülmektedir. Ag NPs'nin varlığından kaynaklanan bu elektrokimyasal redoks reaksiyonu aşağıdaki reaksiyona atfedilmiştir (Sahoo vd., 2018):



rGO, SnO₂/rGO ve Ag NPs-SnO₂/rGO kağıtların spesifik kapasitans değerleri Şekil 6a'daki CV grafiklerinden yararlanılarak sırasıyla 18, 30.4 ve 60 F g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Ag NPs-SnO₂/rGO kağıdın spesifik kapasitansının rGO ve SnO₂/rGO kağıda kıyasla daha fazla olduğu belirlenmiştir. Şekil 6b'de Ag NPs-SnO₂/rGO kağıdın 10, 25 ve 50 mVs⁻¹ tarama hızlarında elde edilmiş CV grafikleri verilmiştir. Tarama hızı arttıkça, pik akım yoğunluklarının arttığı ve üç tarama hızında da elektrodun psödokapasitif davranış sergilediği belirlenmiştir.

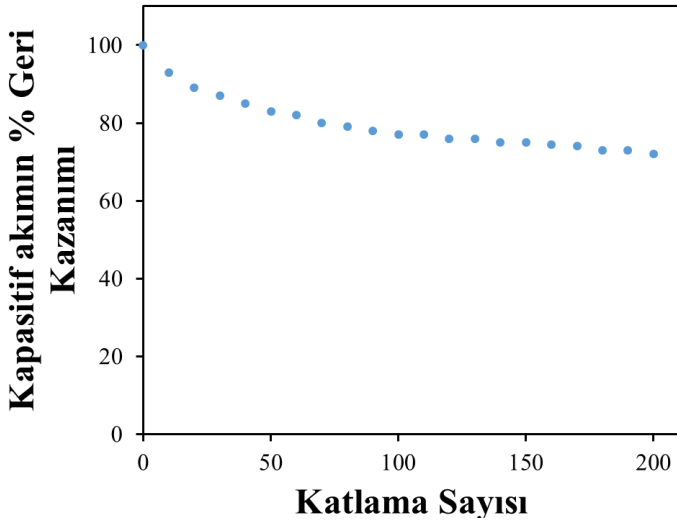


Şekil 7. Ag NPs-SnO₂/rGO kağıdın farklı akım yoğunluklarında GSD eğrileri.

Ag NPs-SnO₂/rGO kağıdın 0.5, 1, 2, 3, 4 ve 5 A g⁻¹ değerlerinde GSD eğrileri verilmiştir (Şekil 7). Akım yoğunluğu değerleri arttıkça şarj-deşarj zamanının azaldığı görülmektedir. Bu durum daha düşük akım yoğunluğu değerlerinde elektrolit iyonlarının elektrotun porlarına daha kolay bir şekilde interkale olduğunu göstermektedir (Xu vd., 2019). Ag NPs-SnO₂/rGO kağıt elektrotun 0.5, 1, 2, 3, 4 ve 5 A g⁻¹ değerlerinde spesifik kapasitansları sırasıyla 280, 140, 120, 84, 64 ve 40 F g⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

Ag NPs-SnO₂/rGO kağıdın SK uygulamasında esnekliğini test etmek için 1.0 M KOH çözeltisi içerisinde 50 mVs⁻¹ tarama hızında elde edilen CV grafiklerinden faydalanılarak spesifik kapasitans değerleri belirlenmiştir (Herbir CV alınmadan önce esnek Ag NPs-SnO₂/rGO kağıt elektrotu 180° katlanmıştır). Şekil 8'de katlama sayısına karşı elektrotun spesifik kapasitans değerinde % geri kazanım grafiği verilmiştir. 200 katlama sonrası elektrotun başlangıç spesifik kapasitans değerinin %28 azaldığı belirlenmiştir. Bu durum esnek Ag NPs-SnO₂/rGO kağıdın 180°

açıyla 200 kez katlanması sonucunda performansından sadece %28 azalma ile SK uygulamalarında esnek elektrot materyali olarak kullanımının uygun olduğunu göstermektedir.



Şekil 8. Ag NPs-SnO₂/rGO kağıdın katlama sonrası kapasitans performansı.

4. Sonuç

Ag NPs-SnO₂/rGO esnek kağıt elektrot, vakum filtrasyon yöntemi ile hazırlanan SnO₂/rGO kağıt elektrot yüzeyinin elektrokimyasal yöntem kullanılarak Ag NPs ile kaplanması sonucu hazırlanmıştır. Ag NPs-SnO₂/rGO esnek kağıdın yapısal ve morfolojik karakterizasyonları farklı teknikler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Üretilen Ag NPs-SnO₂/rGO esnek kağıdın SK performansı incelenmiştir. SK uygulamalarında rGO ve SnO₂/rGO kağıtlarına kıyasla Ag NPs-SnO₂/rGO esnek kağıdın daha yüksek performans sergilediği belirlenmiştir. 180° katlama açısı ile 200 kez katlama sonrası Ag NPs-SnO₂/rGO esnek kağıdın spesifik kapasitans değerinde %28 azalma olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar SK uygulamalarında esnek elektrot materyali olarak Ag NPs-SnO₂/rGO esnek kağıdın önemli bir aday olduğunu göstermiştir.

5. Teşekkür

Bilimsel ve akademik katkılarından dolayı danışmanımız Prof. Dr. Murat ALANYALIOĞLU'na teşekkürlerimizi sunarız.

Kaynakça

Allen, M. J., Tung, V. C., Kaner, R. B. (2010). Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. *Chem. Rev.*, 110, 132-145.

Chee, W. K., Lim, H. N., Zainal, Z., Huang, Z. N., Harrison, I., Andou, Y. (2016). Flexible Graphene-Based Supercapacitors: A Review. *J. Phys. Chem. C*, 120, 4153-4172.

Dağcı, K., Alanyalıoğlu, M. (2016). Preparation of Free-Standing and Flexible Graphene/Ag Nanoparticles/Poly(pyronin Y) Hybrid Paper Electrode for Amperometric Determination of Nitrite. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8, 2713-2722.

Dağcı Kırınşan, K., Topçu, E. (2020). SnS₂-gC₃N₄/rGO Composite Paper as an Electrode for High-Performance Flexible Symmetric Supercapacitors. *Synthetic Metals* 264, 116390.

Erçarıkçı, E., Alanyalıoğlu, M. (2021). Dual-Functional Graphene-Based Flexible Material for Membrane Filtration

and Electrochemical Sensing of Heavy Metal Ions. *IEEE SENSORS JOURNAL*, VOL. 21, NO. 3.

Erçarıkçı, E., Dağcı, K., Topçu, E., Alanyalıoğlu, M. (2014). Electrochemical preparation of poly(methylene blue)/graphene nanocomposite thin films. *Materials Research Bulletin* 55, 95-101 97.

Feng, X., Li, Y., Chen, G., Liu, Z., Ning, X., Hu, A., Tang, Q., Chen, X. (2018). Free-standing MnO₂/nitrogen-doped graphene paper hybrids as binder-free electrode for supercapacitor applications. *Materials Letters* 231, 114-118.

Hu, L., Pasta, M., Mantia, F. L., Cui, L., Jeong, S., Deshazer, H. D., Choi, J. W., Han, S. M., Cui, Y. (2010). Stretchable, Porous, and Conductive Energy Textiles. *Nano Lett.*, 10, 708-714.

Jiao, S., Li, T., Xiong, C., Tang, C., Li, H., Zhao, T., Dang, A. (2019). A Facile Method to Prepare Silver Doped Graphene Combined with Polyaniline for High Performances of Filter Paper Based Flexible Electrode. *Nanomaterials*, 9, 1434.

Ke, Q., Wang, J. (2016). "Graphene-based materials for supercapacitor electrodes-A review", *J Materiomics*, 2, 37-54.

Kovtyukhova, N. I., Ollivier, P. J., Martin, B. R., Mallouk, T. E., Chizhik, S. A., Buzaneva, E. V., Gorchinskiy, A. D., (1999). Layer-by-Layer Assembly of Ultrathin Composite Films from Micron-Sized Graphite Oxide Sheets and Polycations. *Chem. Mater.*, vol. 11, no. 3, pp. 771-778.

Liang, J., Zhao, Y., Guo, L., Li, L. (2012). Flexible Free-Standing Graphene/SnO₂ Nanocomposites Paper for Li-Ion Battery. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4, 5742-5748.

Liu, Y., Jiao, Y., Zhang, Z., Qu, F., Umar, A., Wu, X., Hierarchical SnO₂ Nanostructures Made of Intermingled Ultrathin Nanosheets for Environmental Remediation, Smart Gas Sensor, and Supercapacitor Applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2014, 6, 2174-2184.

Ma, L., Shen, X., Ji, Z., Zhu, G., Zhou, H. (2014). Ag nanoparticles decorated MnO₂/reduced graphene oxide as advanced electrode materials for supercapacitors. *Chemical Engineering Journal* 252, 95-103.

Sahoo, P. K., Kumar, N., Thiyagarajan, S., Thakur, D., Panda, H. S. (2018). Freeze-Casting of Multifunctional Cellular 3D-Graphene/Ag Nanocomposites: Synergistically Affect Supercapacitor, Catalytic, and Antibacterial Properties. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 6, 7475-7487.

Shao, Y., El-Kady, M. F., Wang, L. J., Zhang, Q., Li, Y., Wang, H., Mousaviae, M. F., Kaner, R. B. (2015). Graphene-based materials for flexible supercapacitors. *Chem. Soc. Rev.*, 44, 3639.

Saravanakumar, B., Ramachandran, S. P., Ravil, G., Ganesh, V., Ravichandran, S., P. M. Mareeswaran, Yuvakkumar, R. (2018). Enhanced pseudocapacitive performance of SnO₂, Zn-SnO₂, and Ag-SnO₂ nanoparticles, *Ionics*, 24:4081-4092.

Topçu, E., Dağcı Kırınşan, K., Alanyalıoğlu, M. (2016). Free-standing Graphene/Poly(methylene blue)/AgNPs Composite Paper for Electrochemical Sensing of NADH. *Electroanalysis*, 28, 2058-2069.

Velmurugan, V., Srinivasarao, U., Ramachandran, R., Saranya, M., Grace, A. N. (2016). Syntkiyashesis of tin oxide/graphene (SnO₂/G) nanocomposite and its electrochemical properties for supercapacitor applications. *Materials Research Bulletin* 84, 145-151.

Vickery, J. L., Patil, A. J., Mann, S. (2009). Fabrication of Graphene-Polymer Nanocomposites With Higher-Order Three-Dimensional Architectures. *Adv. Mater.*, 21, 2180-2184.

- Wang, G. K., Sun, X., Lu, F. Y., Sun, H. T., Yu, M. P., Jiang, W. L., Liu C. S., J. Lian., (2012). Flexible pillared graphene-paper electrodes for high-performance electrochemical supercapacitors. *Small*, 8, 452–459.
- Wang, X., Cao, X., Bourgeois, L., Guan, H, Chen, S., Zhong, Y., Tang, D-M., Li, H., Zhai, T., Li, L., Bando, Y., Golberg, D. (2012). N-Doped Graphene-SnO₂ Sandwich Paper for High-Performance Lithium-Ion Batteries, *Adv. Funct. Mater.*, 22, 2682-2690.
- Wang, X., Shi, G. (2015). Flexible graphene devices related to energy conversion and storage. *Energy Environ. Sci.*, 8, 790.
- Wu, Q., Diao, P., Sun, J., Jin, T., Xu, D., Xiang, M. (2015). Electrodeposition of Vertically Aligned Silver Nanoplate Arrays on Indium Tin Oxide Substrates. *J. Phys. Chem. C*, 119, 20709-20720.
- Xu, Y., Zhou, Y., Guo, J., Zhang, S., Lu, Y. (2019). Preparation of SnS₂/g-C₃N₄ composite as the electrode material for Supercapacitor, *J. Alloys Compd.*, 806, 343-349.
- Yan, Y., Wang, T., Li, X., Pang, H., Xue, H. (2017). Noble metal-based materials in high-performance Supercapacitors, *Inorg. Chem. Front.*, 4, 33.
- Yang, S., Li, G., Zhao, J., Zhu, H., Qu, L. (2014). Electrochemical preparation of Ag nanoparticles/poly(methylene blue) functionalized graphene nanocomposite film modified electrode for sensitive determination of rutin. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 717-718, 225-230.
- Yang, T., Zhu, M., Gu, K., Zhai, C., Zhao, Q., Yang, X, Zhang, M. (2018). Facile synthesis of SnO₂ nanoparticles for improved formaldehyde detection. *New J. Chem.*, 42, 13612.
- Zeng, W., Miao, B., Zhou, Q., Lin, L. (2013). Hydrothermal synthesis and gas sensing properties of variety low dimensional nanostructures of SnO₂. *Physica E47*, 116-121.