

**HEGZAGONAL BOR NİTRÜR KATKILI İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT
TEMELLİ MALZEMELERİN ASİMETRİK SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARI**

EFKAN GÜL

**Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi
Danışman: Prof. Dr. Murat ATEŞ
2025**

T.C.
TEKİRDAĞ NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



HEGZAGONAL BOR NİTRÜR KATKILI İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT
TEMELLİ MALZEMELERİN ASİMETRİK SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARI

EFKAN GÜL

ORCID: 0000-0001-9247-5617

KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Danışman: Prof. Dr. Murat ATEŞ

OCAK-2025
Her hakkı saklıdır.

ÖZET

HEGZAGONAL BOR NİTRÜR KATKILI İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT TEMELLİ MALZEMELERİN ASİMETRİK SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARI

Efkan GÜL

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Murat ATEŞ

Tez çalışma planında, literatürde henüz çok fazla çalışılmamış olan ve dünyada rezerv bakımından en çok Türkiye'de bulunan Bor minerallerinden (borik asit) üretilecek olan yüksek yüzey alanlı ve moleküler yapısı grafene benzeyen hekzagonal bor nitrür (h-BN) kullanılmıştır. Grafen oksit (GO) grafitten yola çıkılarak yükseltgeyici ajan ile modifiye Hummers metodu kullanılarak sentezlenmiştir. GO mikrodalga yöntemi ile indirgenmiş grafen okside dönüştürülmüştür. Belirli oranlarda h-BN, Çinko (II) oksit (ZnO, %1-2) nano-partikülleri, karbon siyahı ve poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) iletken polimerleri ile N-Metil 2-pirolidon kullanılarak çamur haline getirilmiştir. Sentezlenen malzemelerin karakterizasyonları Fourier dönüşümlü kızılötesi- zayıflatılmış toplam yansıma (FTIR-ATR), taramalı elektron mikroskopu-Enerji dağılımlı X-ışını (SEM-EDX), Termogravimetrik analiz-diferansiyel analiz (TGA-DTA), Brunauer-Emmet-Teller (BET) ve Dört nokta prob analiz ölçümleriyle gerçekleştirilmiştir. Özellikle elektrot bileşenleri arasında elektrik iletkenliği, por büyüklüğü ve yüzey alanı ilişkisi kurularak paslanmaz çelik (SS) elektrot üzerine iki elektrot sistemli (asimetrik elektrot) süperkapasitör cihazlar yapılmıştır. Süperkapasitör cihaz performansları döngülü voltametri (CV), galvanostatik yükleme-boşalma (GCD) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EES) yöntemleriyle gerçekleştirilmiş ve 1000 döngüde stabilite ölçümleri CV metodu ile alınmıştır. Yapılan 11 farklı elektrokimyasal performans testinde, en yüksek spesifik kapasitans 9 nolu deneme için 2 mV/s tarama hızında CV metodu ile $C_{sp} = 480,13$ F/g elde edilmiştir. Ayrıca teorik ve deneysel EES verileri $R_s(CR_1(W))$ eşdeğer devre ile ZSimpWin 3.22 devre simülasyon programı ile karşılaştırılarak en uygun devre analizleri gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: H-Bor-Nitrür, İndirgenmiş Grafen Oksit, Asimetrik Süperkapasitör, PEDOT, ZnO

ABSTRACT

ASYMMETRIC SUPERCAPACITOR APPLICATIONS OF REDUCED GRAPHENE OXIDE BASED MATERIALS DOPED WITH HEXAGONAL BORON NITRIDE

Efkan GÜL

Department of Chemistry

MSc. Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Murat ATEŞ

In this thesis, hexagonal boron nitride (h-BN) has been studied with a high surface area and molecular structure similar to graphene, synthesized from boric acid (the most existence of boron minerals in Türkiye). Graphene oxide (GO) was synthesized from graphite using oxidizing agent by the modified Hummers method. GO material was reduced to rGO using microwave-assisted method. It was turned into slurry using a few drops of N-Methyl-2-pyrrolidone by different proportions of h-BN, zinc (II) oxide (ZnO, 1-2%) nanoparticles, carbon black and poly (3,4 ethylenedioxy thipnone) (PEDOT) conductive polymers. The synthesized materials were characterized by Fourier transform infrared-Attenuated total reflection (FTIR-ATR), Scanning electron microscopy-Energy dispersive X-ray (SEM-EDX), Thermogravimetric analysis differential thermal analysis (TGA-DTA), Brunauer-Emmet-Teller (BET) analysis and Four-point probe analysis. In particular, supercapacitor devices with a two-electrode system (asymmetric electrode) were built on stainless steel (SS) electrode by establishing the relationship between electrical conductivity, pore size and surface area among the electrode components. Supercapacitor device performances were measured by cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge/discharge (GCD) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) methods. In addition, stability measurements were taken at 1000 charge/discharge measurements by CV methods. In 11 different electrochemical performance tests, the highest specific capacitance was obtained as $C_{sp} = 480,13 \text{ F/g}$ by CV method at a scan rate of 2 mV/s for trial number: 9. In addition, the most appropriate circuit analyzes were carried out by comparing theoretical and experimental EIS data in $R_s(CR_1(W))$ equivalent circuit with the ZSimpWin 3.22 circuit simulation programme.

Keywords: h-Boron Nitride, Reduced Graphene Oxide, Asymmetric Supercapacitor, PEDOT, ZnO

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
SİMGELER DİZİNİ.....	ix
KISALTMALAR DİZİNİ	x
TEŞEKKÜR	xii
1. GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı ve Literatüre Sağladığı Katkı	2
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1 Süperkapasitörler	3
2.2 h-Bor Nitrür	6
2.3 Çinko Oksit	7
2.4 Grafen Oksit ve İndirgenmiş Grafen Oksit	8
2.5 Karbon Siyahı	9
2.6 Poli(3,4-etilen dioksi tiyofen) (PEDOT).....	10
2.7 Süperkapasitör Cihaz Yapımı	11
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	12
3.1 Kullanılan Kimyasallar	12
3.2 Kullanılan Cihazlar	12
3.3 Kullanılan Elektrokimyasal Yöntemler	12
3.3.1 Döngüsel Voltametri Metodu	13
3.3.2 Galvanostatik Yükleme Boşalma Metodu	13
3.3.3 Elektrokimyasal Empedans Spektroskop Metodu	14
3.3.4 Stabilitate Metodu.....	15
4. MALZEME SENTEZLERİ	16
4.1 Grafen (GO) Sentezi	16
4.2 İndirgenmiş Grafen Oksit (rGO) Sentezi	17
4.3 Poli(3,4-etilen dioksi tiyofen) Sentezi	17
4.4 h-BN Sentezi	18
5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	19

5.1 Malzemelerin Karakterizasyonu	19
5.1.1 SEM-EDX Analizleri.....	19
5.1.2 BET Analizleri	22
5.1.3 TGA-DTA Analizleri.....	24
5.1.4 FTIR-ATR Analizleri.....	25
5.1.5 Katı İletkenlik Analizleri	26
5.2 Süperkapasitör Elektrot Yapımı.....	27
5.3 Elektrokimyasal Performans Sonuçları (Optimizasyon çalışması).....	28
5.3.1 CV Analizi	29
5.3.2 GCD Analizi	32
5.3.3 EES Analizleri	34
5.3.4 Stabilite Analizi	36
5.4 En iyi Elektrokimyasal performansın Sonuçlarını (Optimizasyon çalışması).....	36
5.4.1. CV Analizi.....	36
5.4.2 GCD Analizi	39
5.4.3 EES Analizleri	42
5.4.4 Stabilite Analizi	43
5.5 Eşdeğer Devre Modeli Analizi.....	44
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	46
KAYNAKLAR	47
EK-1 EŞDEĞER DEVRE MODELLERİ	53
TEZDEN ÜRETİLMİŞ ESERLER	58
ÖZGEÇMİŞ	59

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 5. 1. GO, rGO, PEDOT, h-BN malzemelerinin EDX haritalama metoduna göre ağırlıkça % bileşenleri	21
Çizelge 5. 2. GO, rGO, h-BN ve ZnO malzemelerinin BET analizi değerleri.....	23
Çizelge 5. 3. GO, rGO, PEDOT ve h-BN malzemelerinin katı iletkenlik analiz sonuçları	26
Çizelge 5. 4. Tezde kullanılan ilk 5 denemenin elektroaktif malzemelerinin çamur yapımında birleşme oranları	28
Çizelge 5. 5. Tezde kullanılan 6 ile 11 arasındaki denemelerin elektroaktif malzemelerin çamur yapımında birleşme oranları	29
Çizelge 5.6. İlk 5 deneme için CV metoduna göre elde edilen C_{sp} değerleri	32
Çizelge 5.7. Yapılan denemelerin eşdeğer devre modeli analizi [$R_s(CR_1(W))$].....	45

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Enerji depolama sistemleri Ragone Grafiği	4
Şekil 1.2. Süperkapasitörlerin sınıflandırılması ve kullanılan elektrot çeşitleri.....	5
Şekil 1.3. EÇKK enerji depolama mekanizması	6
Şekil 2. 4. h-BN yapısı	7
Şekil 2.5. Çinko oksit (ZnO) kristal yapısı.....	7
Şekil 1.6. Grafen, Grafen oksit (GO) ve İndirgenmiş grafen oksit (rGO).....	9
Şekil 1.7. Karbon siyahının yapısı.....	10
Şekil 2.8. poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT)	11
Şekil 1.9. Süperkapasitör cihaz şeması.....	11
Şekil 3.1. DV grafikleri kullanılarak spesifik kapasitans hesaplama denklemi	13
Şekil 3.2. GCD eğrileri kullanılarak spesifik kapasitans hesaplaması	13
Şekil 3.3. GCD eğrilerinden yola çıkılarak süperkapasitöre ait enerji hesaplama denklemi ...	14
Şekil 3.4. GCD eğrilerinden yola çıkarak süperkapasitöre ait güç hesaplama denklemi.....	14
Şekil 3.5. Nyquist grafiği kullanılarak kapasitans hesaplama denklemi	14
Şekil 3.6. Bode-magnitude grafiği kullanılarak çift katmanlı kapasitanst hesaplama denklemi	14
Şekil 3.7. CV metodu kullanılarak 100 mV/s tarama hızında 1000 döngüde kapasitans korunmasını hesaplama denklemi	15
Şekil 4.1. Elde edilen GO sentezinin deney yapılışı.....	16
Şekil 4.2. GO sentezinin mikrodalga ile indirgeme işlemi.....	17
Şekil 1.3. Elde edilen PEDOT sentezinin deney yapılışı	17
Şekil 1.4. Elde edilen h-BN sentezinin deney yapılışı	18
Şekil 5.1. GO ve rGO'nun SEM görüntülerinin farklı 2 büyütme miktarlarındaki gösterimi; a) GO 'nun 5 µm büyütme; b) GO'nun 30 µm büyütme; c) rGO'nun 5 µm büyütme; d) rGO'nun 30 µm büyütme.....	19
Şekil 5.2. PEDOT ve h-BN'nin SEM görüntülerinin farklı 2 büyütme miktarlarındaki gösterimi; a) PEDOT'ın 5 µm büyütme; b) PEDOT'ın 30 µm büyütme; c) h-BN'nin 5 µm büyütme; d) h-BN'nin 30 µm büyütme.....	20

Şekil 5.3. GO maddesinin a) C, b) O, c) C ve O; rGO maddesinin d) C, e) O ve f) C ve O elementlerine ait EDX haritama görüntüleri	21
Şekil 5.4. PEDOT maddesinin a) C, b) O, c) S, d) C, O ve S; h-BN maddesinin e) B, f) N ve g) B ve N elementlerine ait EDX haritama görüntüleri	22
Şekil 5. 5. GO, rGO, h-BN ve ZnO malzemelerinin BET analizi grafikleri a) Absorplama miktarı ile bağıl basınç grafiği, b) Artan gözenek hacmi ile por genişliği grafiği	23
Şekil 5. 6. rGO, PEDOT, h-BN ve ZnO malzemelerinin a) TG-Sıcaklık, b) DTA-Sıcaklık analizi grafikleri.....	24
Şekil 5. 7. rGO, PEDOT, h-BN ve ZnO malzemelerine ait FTIR-ATR grafikleri	25
Şekil 5.8. Katı iletkenlik analizi direnç hesaplama denklemi	26
Şekil 5.9. Katı iletkenlik analizi iletkenlik hesaplama denklemi	26
Şekil 5. 10. Gerçekleştirilen süperkapasitör cihazın yapım aşamaları	27
Şekil 5.11. 2-75 mV/s tarama hızındaki CV grafikleri, a) Deneme 1, b) Deneme 2, c) Deneme 3, d) Deneme 4, e) Deneme 5	30
Şekil 5.12. 100-1000 mV/s tarama hızındaki CV grafikleri, a) Deneme 1, b) Deneme 2, c) Deneme 3, d) Deneme 4, e) Deneme 5.....	31
Şekil 5. 13. 1'den 5'e kadar olan denemelerin farklı tarama hızlarındaki spesifik kapasitans grafiği	32
Şekil 5.14. 0,1-1,0 A/g sabit akım yoğunluğunda GCD grafikleri, a) Deneme 1, b) Deneme 2, c) Deneme 3, d) Deneme 4, e) Deneme 5.....	33
Şekil 5.15. 2-10,0 A/g sabit akım yoğunluğunda GCD grafikleri, a) Deneme 1, b) Deneme 2, c) Deneme 3, d) Deneme 4, e) Deneme 5.....	34
Şekil 5.16. İlk 5 denemenin EES grafikleri, a) Nyquist, b) Bode-magnitude, c) Bode-faz, d) Admitans. Ölçümler 0,1-100.000 Hz frekans aralığında alınmıştır	35
Şekil 5.17. 1'den 5'e kadar olan denemelerin 100 mV/s tarama hızında 1000 döngü ile gerçekleştirilen stabilite analiz grafiği.....	36
Şekil 5.18. 2-75 mV/s tarama hızındaki CV grafikleri, a) Deneme 6, b) Deneme 7, c) Deneme 8, d) Deneme9, e) Deneme 10, f) Deneme 10	37
Şekil 5.19. 100-1000 mV/s tarama hızındaki CV grafikleri, a) Deneme 6, b) Deneme 7, c) Deneme 8, d) Deneme9, e) Deneme 10, f) Deneme 10.....	38
Şekil 5. 20. 6'dan 11'e kadar olan denemelerin farklı tarama hızlarındaki spesifik kapasitans grafiği	39
Şekil 5.21. 0,1-1,0 A/g sabit akım yoğunluğunda GCD grafikleri, a) Deneme 6, b) Deneme 7, c) Deneme 8, d) Deneme9, e) Deneme 10, f) Deneme 10.....	40

Şekil 5.22. 2-10,0 A/g sabit akım yoğunluğunda GCD grafikleri, a) Deneme 6, b) Deneme 7, c) Deneme 8, d) Deneme9, e) Deneme 10, f) Deneme 10	41
Şekil 5.23. Deneme 6-7-8-9-10 ve 11'in EES grafikleri, a) Nyquist, b) Bode-magnitude, c) Bode-faz, d) Admitans. Ölçümler 0,1-100.000 Hz frekans aralığında alınmıştır	43
Şekil 5.24. 6'dan 11'e kadar olan denemelerin 100 mV/s tarama hızında 1000 döngü ile gerçekleştirilen stabilite analiz grafiği.....	44
Şekil 5.25. $R_s(CR_1(W))$ eşdeğer devre modelinden elde edilen Deneme 1'in Nyquist grafiği.....	44
Şekil 5.26. $R_s(CR_1(W))$ eşdeğer devre modelinden elde edilen Deneme 9'un Nyquist grafiği.....	45
Şekil 5.27. $R_s(CR_1(W))$ eşdeğer devre modelinden elde edilen Deneme 2'nin Nyquist grafiği...	53
Şekil 5.28. $R_s(CR_1(W))$ eşdeğer devre modelinden elde edilen Deneme 3'ün Nyquist grafiği.....	53
Şekil 5.29. $R_s(CR_1(W))$ eşdeğer devre modelinden elde edilen Deneme 4'ün Nyquist grafiği.....	54
Şekil 5.30. $R_s(CR_1(W))$ eşdeğer devre modelinden elde edilen Deneme 5'in Nyquist grafiği.....	54
Şekil 5.31. $R_s(CR_1(W))$ eşdeğer devre modelinden elde edilen Deneme 6'nın Nyquist grafiği...	55
Şekil 5.32. $R_s(CR_1(W))$ eşdeğer devre modelinden elde edilen Deneme 7'nin Nyquist grafiği...	55
Şekil 5.33. $R_s(CR_1(W))$ eşdeğer devre modelinden elde edilen Deneme 8'in Nyquist grafiği.....	56
Şekil 5.34. $R_s(CR_1(W))$ eşdeğer devre modelinden elde edilen Deneme 10'un Nyquist grafiği ..	56
Şekil 5.35. $R_s(CR_1(W))$ eşdeğer devre modelinden elde edilen Deneme 11'in Nyquist grafiği ..	57

SİMGELER DİZİNİ

NH_3	Amonyak
NH_4OH	Amonyum hidroksit
C_{dl}	Çift katman kapasitans
F	Farad
Θ	Faz açısı
P	Güç yoğunluğu
h-BN	Hegzagonal bor nitrür
HZ	Hertz
H_2O_2	Hidrojen peroksit
HCl	Hidroklorik asit
rGO	İndirgenmiş grafenoksit
μl	Mikrolitre
Pth	Politiyofen
PVP	Polivinil Prolidon
PEDOT	Poli(3,4-etilen dioksi tiyofen)
KMnO_4	Potasyum permanganat
PC_s	Pseudokapasitans
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
S	Siemens
NaOH	Sodyum hidroksit
C_{sp}	Spesifik kapasitans
H_2SO_4	Sülfürik asit
$\sim$	Yaklaşık
EDOT	3,4- etilendioksitiyofen

KISALTMALAR DİZİNİ

A	Amper
AC	Alternatif Akım
APS	Amonyum Persülfat
BET	Yüzey Alanı Ölçümü
BJH	Barret-Joyner Halenda
CM	Santimetre
CV	Döngülü Voltametri
DI	Deiyonize
DK	Dakika
EÇKK	Elektrokimyasal Çift Katmanlı Kapasitör
EES	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
ESR	Elektrik seri direnci
EV	Elektrovolt
FTIR	Fourier-transform İnfrared Spektroskopisi
G	Gram
GCD	Galvanostatik Yükleme Boşalma
GO	Grafen Oksit
kg	Kilogram
KS	Karbon Siyahı
kV	Kilovolt
Li-iyon	Lityum iyon
M	Metre
M	Molar
Mg	Miligram
ml	Mililitre
mV	Milivolt
Nm	Nanometre
S	Saniye
SC	Süperkapasitör
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SS	Paslanmaz çelik
TGA-DTA	Termal-Gravimetrik Analiz

UV	Ultraviyole
V	Volt
ZnO	Çinko oksit



TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanması sürecinde bilgi ve deneyimlerini paylaşarak beni yönlendiren, sabır ve anlayışla destek veren değerli danışmanım Sayın Prof.Dr. Murat ATEŞ hocama sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Çalışmam boyunca analizlerin tamamlanmasında her zaman destek veren, rehberliği ve katkılarıyla bana yol gösteren değerli hocam Dr. Ozan YÖRÜK'e, gelecekteki başarılarına olan inancımla birlikte, en içten teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca yüksek lisans öğrenimi için beni motive eden, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen aileme ve her anlamda yol arkadaşı olan Sıla EROĞLU'na da teşekkürü borç bilirim.

Bu tez çalışması TÜBİTAK 2210-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Yüksek Lisans Bursu ile desteklenmiştir. Bu yüksek lisans bursu için TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Efkan GÜL

1. GİRİŞ

Günümüzün hibrit araç teknolojisi ve elektrik enerjisi depolama aygıtlarının yeterli elektrokimyasal performansa (yüksek spesifik enerji, uzun çalışma performansı vb.) sahip olmaması önemli problemler arasındadır. Bu problemin çözümüne yönelik tez çalışmasında literatürde bildiğimiz kadarıyla bulunmayan elektroaktif elektrot malzemesi geliştirilmesi (h-BN, ZnO, Karbon siyahı ve PEDOT) ve süperkapasitör cihaz uygulamalarında elektrokimyasal performans problemlerinin çözülmesi hedeflenmiştir. Tezdeki hedefler kapsamında malzeme sentezleri, karakterizasyonları ve süperkapasitör cihazların elektrokimyasal ölçümleri ile eşdeğer devre uygulama analizleri yapılmıştır.

1.1 Literatür Özeti

Süperkapasitörler 3 temel mekanizma ile çalışmaktadırlar. Birincisi karbon temelli malzemelere dayanan Elektrik çift katmanlı kapasitans (EDLC) dir. EDLC mekanizması elektrostatik bir etkileşmenin sonucu olarak elektrot/elektrolit iyonlarının yüzey adsorpsiyonu ile sağlanmaktadır (Hsieh vd., 2022). Diğer bir deyişle, elektrot yüzeyi ile elektrolitik ara yüzeyinde oluşan Helmholtz çift katmanında yük ayrılmasıyla elektriğin elektrostatik olarak depolanmasıdır. İkincisi ise geçiş metal oksit ve iletken polimer gibi malzemelerden oluşan Pseudokapasitans (PCs) mekanizmadır. PCs mekanizma ile çalışma süperkapasitörlerde genellikle daha yüksek spesifik kapasitans sağlanabilmektedir. Bu mekanizma elektroaktif malzemelerin hızlı ve tersinir (dönüşümlü) Faradayik reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır (Christuraj vd., 2022). Ancak, şarj-deşarj işlemleri ve çevrimi (stabilitesi) sınırlıdır. Bütün bunları değerlendirerek, tezde üçüncü temel mekanizma olarak değerlendirilen hem EDLC hem de PCs mekanizmayı içerecek şekilde malzeme bileşenlerinden oluşan hibrit süperkapasitörlerden (HC) oluşan elektroaktif malzemeler seçilmiştir (Han vd., 2021).

Literatürde, hBN/rGO elektrot malzemelerinden oluşan süperkapasitör için özellikle 5000 döngüde 0 °C’de %107 başlangıç kapasitansı, 50 °C’de ise %111 başlangıç kapasitansı raporlanmıştır (Yang vd., 2020). rGO/h-BN ile sülfonilik asit ile (SAA) fonksiyonlandırılmış Ni köpük üzerine elektrokimyasal biriktirme ile spesifik kapasitansı $C_{sp} = \sim 1300$ F/g, enerji yoğunluğu $E = 95.3$ Wh/kg ve güç yoğunluğu $P = 7200$ W/kg elde edilmiştir (Saha vd., 2017). Sülfonlandırılmış polisülfon (SPSU)/%5 h-BN/0,2 iyonik sıvı elektrodun spesifik kapasitansı $C_{sp} = 90.4$ F/g, 1 A/g’de $E = 43.8$ Wh/kg ve $P = 1100$ W/kg elde edilmiştir (Gunday vd., 2019). h-BN/C nanokompozit 2 M KOH elektrolit çözeltisinde $C_{sp} = 250$ F/g, 0.5 A/g elde edilmiştir.

SC cihazın potansiyel aralığı 1,45 V olup, enerji ve güç yoğunlukları sırasıyla $E=17$ Wh/kg ve $P=245$ W/kg elde edilmiştir (Li vd., 2019). 2D/3D h-BN/rGO nanokompozit elektrodunun maksimum spesifik kapasitans değeri bazik ortamda $C_{sp}= 304$ F/g ve asidik ortamda $C_{sp}= 226$ F/g elde edilmiştir (Patil vd., 2020).

1.2 Tezin Amacı ve Literatüre Sağladığı Katkı

Tez önerisinin özgün değeri dünyadaki Bor mineral rezervinin %72'sini (Buluttekin vd., 2008) bulunduran ülkemizdeki bor elementinin katma değeri yüksek bir teknoloji ürününde kullanılması amaçlanmıştır. Bu amaçla bor madeninden elde edilecek hekzagonal bor nitrür (h-BN) malzemesinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, grafitten yola çıkılarak modifiye Hummers metodu ile grafen oksit (GO) sentezlenmiş ve mikrodalga yöntemi ile indirgenmiş grafen okside (rGO) dönüştürülmüştür. PEDOT iletken polimeri ise kimyasal oksidatif polimerizasyon yöntemi ile sentezlenmiştir. Ticari olarak satın alınan çinko oksit (ZnO) ve karbon siyahı (KS)'nında kullanıldığı asimetrik süperkapasitörler oluşturulmuş ve farklı ağırlıkça yüzde oranlarında elektrokimyasal performans testleri gerçekleştirilmiştir. Bu yönüyle ve tezdeki bileşen oranlarıyla literatürde asimetrik süperkapasitör çalışması mevcut değildir. Ayrıca malzeme karakterizasyonları ve eşdeğer devre uygulamalarının yapılacak olması da tez çalışmasına farklı bir özgünlük katmaktadır.

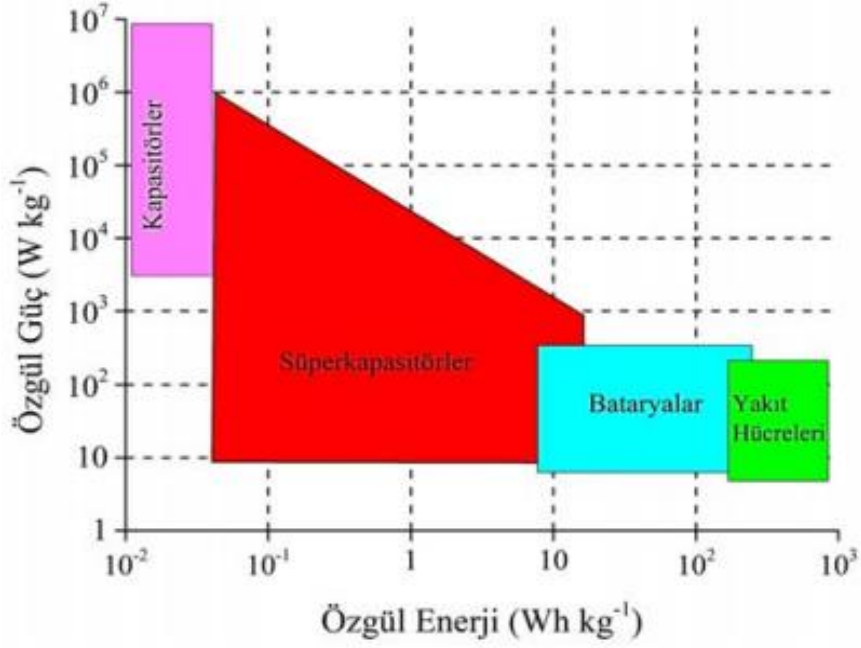
2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Süperkapasitörler

Her geçen süre zarfında süperkapasitör çalışmaları artmaktadır. Enerji depolama sistemlerine olan gereksim ve ihtiyaç SC teknolojinin gelişmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Günümüzde sürekli azalan fosil yakıtları ve temiz enerji ihtiyacı, süregelen savaşlardaki enerji ihtiyaçları oldukça önemli hale gelmektedir.

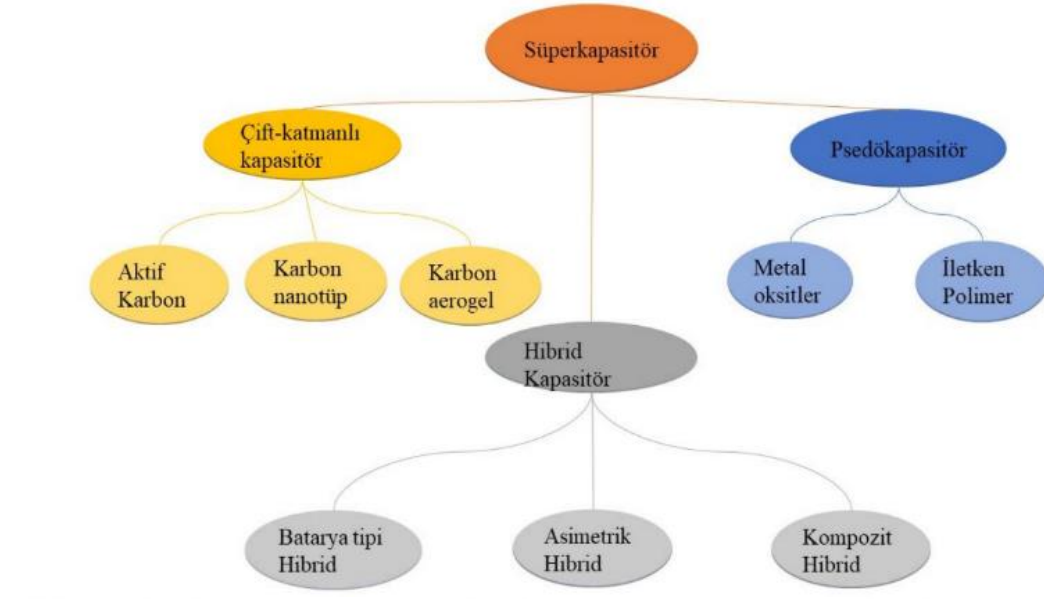
Süperkapasitörler iki elektrot ve 3 elektrot sistemli çalışabilmektedir. Tezde sadece 2 elektrot sistemli paslanmaz çelikten (SS) oluşan SC'ler yapılmıştır. SC'ler elektrotlar ve elektrotlar arasında ayırıcı (Membran veya separatör) ve elektrolit çözeltiden oluşmaktadır (González vd., 2016). Elektrolit çözeltisi türü ve miktarı da elektrokimyasal performans sonuçlarına önemli oranda katkı yapmaktadır. Süperkapasitörleri geleneksel kapasitör ve lityum-iyon (Li-iyon) bataryalardan ayıran en önemli özellikleri yüksek güç yoğunlukları ve uzun döngü kararlılıklarına sahip olmalarıdır. Böylece, SC'ler tüketimden (fotoğraf makineleri, elektrikli scooter, elektrikli araba, bilgisayar donanımları, vb.) savunma sanayine kadar uzanan çok geniş bir yelpazede kullanım alanı bulmaktadırlar. Elektrikli ve hibrit araçlarda süperkapasitör kullanımının avantajı batarya performansını arttırmasıdır. Tezde asimetrik süperkapasitörün elektrokimyasal performans ölçümleri yapılmış olup h-BN temelli kompozitler hazırlanmıştır.

Enerji depolama sistemleri yaklaşık 150 yıllık bir geçmişe sahiptir ve günümüzde pazar payı en çok olan kurşun-asit bataryalardır (Hashmi vd., 2020). Her geçen gün gelişen teknoloji ve bilim sayesinde enerji depolama sistemleri sürekli gelişmektedir. Lityum-iyon bataryaların üstünlüğü lityum rezervlerinin sınırlı olmasından dolayı ilerleyen zamanda düşecektir. Bu durum karşısında yüksek özgül güç yoğunluğuna ve daha uzun döngü kararlılığına sahip yüksek elektroperformanslı SC'ler geliştirilmiştir (Yavuz vd., 2020). Enerji depolama aygıtlarının enerji ve güç yoğunluk değerlerini Ragone grafiği ile gösterebiliriz (Şekil 2.1).



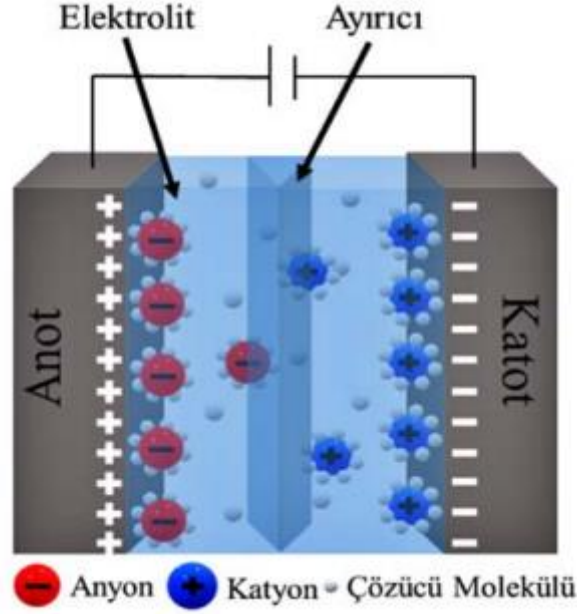
Şekil 2.1. Enerji depolama sistemleri Ragone Grafiği (Özada vd., 2024)

Ragone grafiğinde süperkapasitörlerin batarya ve yakıt hücre sistemlerine göre özgül güç yoğunluğunun daha fazla olduğu anlaşılmaktadır. Faradik ve Faradik olmayan elektrokimyasal davranış sergileyen reaksiyonlar olmak üzere süperkapasitörler ikiye ayrılırlar. Faradik olmayan, elektrik çift katmanlı süperkapasitör tiplerinde görülen reaksiyonlardır. Bu süperkapasitörler elektrot yüzeylerinde karbon bazlı (grafen oksit, karbon nanotüp, vb.) malzemeler içerirler (Yuan vd., 2016). Faradik olan reaksiyonlar ise psödokapasitör olarak adlandırılan elektrot yüzeylerinde redoks tepkimeleri ile kimyasal depolama sağlamaktadırlar. Bu elektrot yüzeylerinde metal oksitlerin yanı sıra iletken polimerlerden meydana gelmektedir (Yibowei vd., 2021). Süperkapasitörler 100.000'in üzerinde şarj-deşarj döngü sayısı, uzun ömürlü olması, diğer geleneksel pillere göre daha hızlı şarj olması ve daha üstün yük depolama avantajı sunmaktadır (Burke vd., 2007).



Şekil 2.2. Süperkapasitörlerin sınıflandırılması ve kullanılan elektrot çeşitleri (Özada vd., 2024)

Elektriksel çift katmanlı kapasitörlerde (EÇKK) ise enerji yoğunluğu bilinen kapasitörlere benzer olarak yük ayrımı yöntemiyle depolanırlar. Geleneksel kapasitörlerden farkı ise daha fazla enerji depolamasıdır. Elektriksel çift katmanlı kapasitörlerin enerji depolama mekanizması elektrot ile elektrolitin arasında yük transferi olmadan elektrostatik yük absorplamaya dayanmaktadır. Bu kapasitörler ise iki adet porlu yapıya sahip elektrodun iletken ve mekanik olarak ayrılmış elektrolitin içine konulmasıyla oluşur. Elektriksel çift katmanlı kapasitörler için kullanılan karbon bazlı elektrotların gözenek yapıları kapasitörün özgül kapasitansını ve iyon hareketlerini etkiler (Wang vd., 2013).



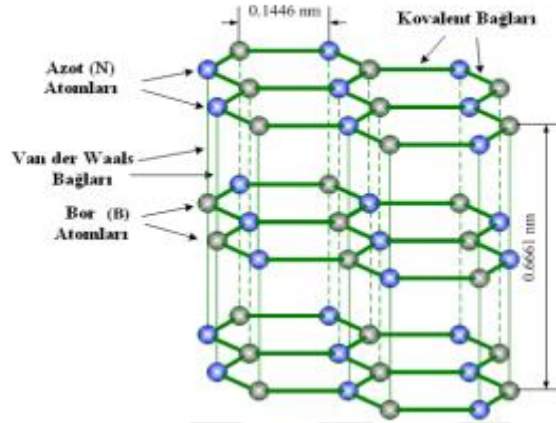
Şekil 2.3. EÇKK enerji depolama mekanizması (Özada vd., 2024)

2.2 h-Bor Nitrür

Hekzagonal bor nitrür (h-BN) bor ve azot atomlarından oluşan, yapısal olarak grafene benzeyen iki boyutlu (2D) bir malzemedir (Patil vd., 2020). Bor nitrür ailesinin en yaygın formudur ve genellikle bal peteği yapısına benzer ve beyaz grafen olarak adlandırılır. Bor (B) ve azot (N) atomlarının altıgen bir ağ oluşturacak şekilde düzenlenir. h-BN'nin her atomu bir azot atomuna ve her azot atomunda bir bor atomuna bağlıdır. Moleküler yapısı ile grafenin yapısına oldukça benzerdir (Althubaiti vd., 2022) h-BN, yapısında katmanlar halinde ve birbirine paraleldir. Katmanlar arasında zayıf van der Waals kuvvetleri olan grafene kıyasla, h-BN güçlü iyonik bağ ile bağlıdır. Ayrıca elektronik band aralığı oldukça geniştir (~ 5 eV). Bu nedenle saf haldeki h-BN elektriksel iletkenliği yalıtkandır. Nano-elektronik alanlarda çok fazla uygulama alanı bulamaz. Kontrollü katkılama, h-BN'nin bant aralığını azaltabilir ve elektriksel özelliklerini önemli ölçüde değiştirebilir ve ortaya çıkan hibrit, nanoelektronik/nanofotonik uygulamalar için uygun malzeme olarak kabul edilebilir. B–N'deki bağ uzunluğu, C–C'deki bağ uzunluğundan yaklaşık %1,7 daha yüksektir ve bu nedenle, grafenin h-BN'ye göre daha düşük bir iç direnç beklenir. Ayrıca grafen ve h-BN birlikte elektrot malzemesi olarak kullanılabilir (Gunday vd., 2019).

h-BN/grafen kompozitinin h-BN alanları geniş bir bariyer içeren büyük bir bant aralığından oluşur ve kompozit ağ tabakası oluşturur. Aynı zamanda yapıda nano-boşluklar vardır, bu boşluklar kafes gibi davranırlar. Bu kafes yapılar h-BN ve grafen tabakalarında hibrit

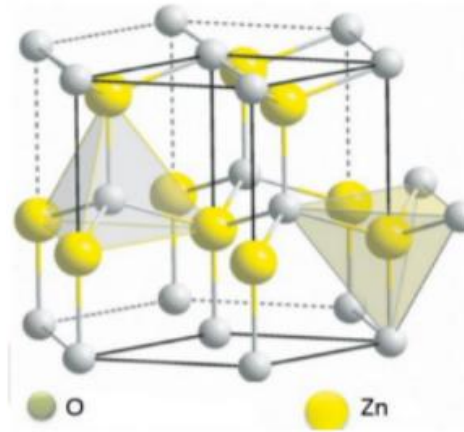
atomik katmanların bulunabileceğini ve nanokompozitin düşük bant aralıklarından dolayı yarı iletken olarak davrandığını göstermiştir (Saha vd., 2015).



Şekil 2. 4. h-BN yapısı (Öz., 2016)

2.3 Çinko Oksit

Çinko oldukça kuvvetli oksitleyicidir (indirgeyici ajan). İndirgenme potansiyeline sahip olduğu için çinko oksit (ZnO) oluşturmak için çinko kolayca oksitlenebilir. Çinko oksit (ZnO) 3.37eV bant boşluğuna ve 60 meV uyarma bağlama enerjisine sahip olan doğal n-tipli elektriksel yarı iletken özelliğine sahip olan metal oksittir (Król, 2017).



Şekil 2.5. Çinko oksit (ZnO) kristal yapısı (Sarı, 2013)

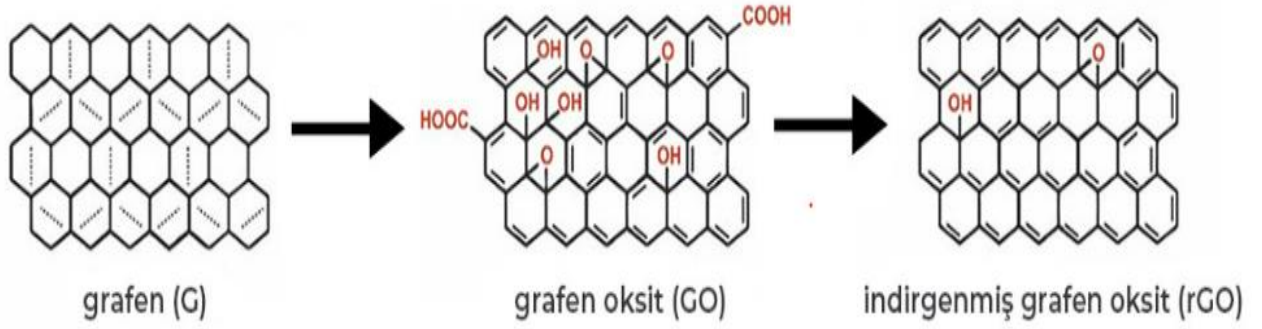
Çinko oksitin (ZnO) n-tipi iletkenliğe sahip olması stokiyometrik olmayan özelliğe sahip olmasından kaynaklanır yani örgüdeki oksijen boşlukları ve sıkışmış Zn atomlarından kaynaklanmaktadır (Akgül, 2015). Bu özellik çinko oksite (ZnO) oda sıcaklıklarında UV ışığı kolay absorbe gücü kazandırmaktadır (Ong, 2018). Ayrıca yüksek kimyasal reaktivliğe sahip olması nedeniyle yüzeye çok farklı şekillerde bağlanabilmektedir. Çinko oksidin (ZnO)

termal/kimyasal kararlılığı, çevreye karşı uyumu, yüksek teorik enerji yoğunluğu diğer kapasitif metal oksitlerle karşılaştırıldığında ekonomik olması gibi özellikler süperkapasitörlerde katkı maddesi olarak kullanılmasına olanak sağlar. Çinko oksidin önemli üstünlüklerinden biri de nano malzeme olarak (nano levhalar, gözenekli mikro küreler, nano elyaflar gibi) çeşitli morfolojiye sahip olarak sentezlenebilmesidir (Diallo, A., vd., 2015). Bunlara ek olarak, ZnO'nin elektrokimyasal performansının mikro-yapısına, morfolojisine ve spesifik yüzey alanına bağlı olduğu kanıtlanmıştır. ZnO yarı iletken malzemesi yüksek elektron hareketliliği, geniş bant aralığına sahip olması gibi çok yönlü avantajlarının bulunması geliştirmekte olan süperkapasitör alanındaki çalışmalara avantaj sağlamaktadır (Tuzcu, E. 2020).

2.4 Grafen Oksit ve İndirgenmiş Grafen Oksit

Son yıllarda dünyada oluşan enerji ihtiyacını karşılamak için pil ve süperkapasitörlerin daha az maliyet ve daha verimli kullanılması açısından literatürde birçok çalışma yapılmıştır. Grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) bal peteği örgülü moleküler yapısı nedeniyle geniş yüzey alanı sayesinde süperkapasitör teknolojilerinde oldukça yoğun olarak çalışılmaktadır. GO ve rGO yüksek termal, mekanik ve elektronik özellikleri sayesinde her geçen gün önem kazanmışlar. Grafenin pozitif özelliklerini daha da arttırmak için inorganik dolgu malzemeleri ile katkılanılmaktadırlar. Kompozit türevlerinden oluşan dolgu malzemeleri çoğunlukla metal oksit ve iletken polimerlerden oluşmaktadır. Kompozit malzemelere çok düşük miktarlarda bile olsa grafen eklendiğinde elektriksel ve mekanik özellikleri ve performansı arttırılabilmektedir (Zhang vd., 2010).

Grafeni elde etmek için birçok yöntem (kimyasal, ısı, mikrodalga, UV vb.) geliştirilmiştir. İnorganik maddeler, metal ve metal oksitlerken dolgusuz olarak, organik yapılar ise doğal biyopolimerlerden oluşmaktadır. Literatürde kullanılan birçok karbon nano-yapılar vardır ve bunlardan en çok kullanılanlar arasında fulleren, grafen ve karbon nanotüpler gelmektedir (Jamróz vd., 2019). İndirgenmiş grafen oksit ise (rGO) elektrokimyasal performansı grafene göre daha da arttıran bir malzemedir. Yüksek elektrik iletkenliği ve geniş teorik yüzey alanına ($\sim 2600 \text{ m}^2/\text{g}$) (Alamin vd., 2024) sahip bir karbon nano yapıdır. Özellikle süperkapasitörlerde kullanımı oldukça avantaj sağlamaktadır. rGO, metal oksit ve iletken polimerler bir arada kullanılınca iletkenlik açısından grafen kadar yüksek olmasa da iletken polimerler sayesinde kompozitin hem iletkenliğini arttırırken hem de yük tutma ve taşıma kapasitelerini arttırır. Ayrıca yüzey alanını oldukça arttırmış olurlar.



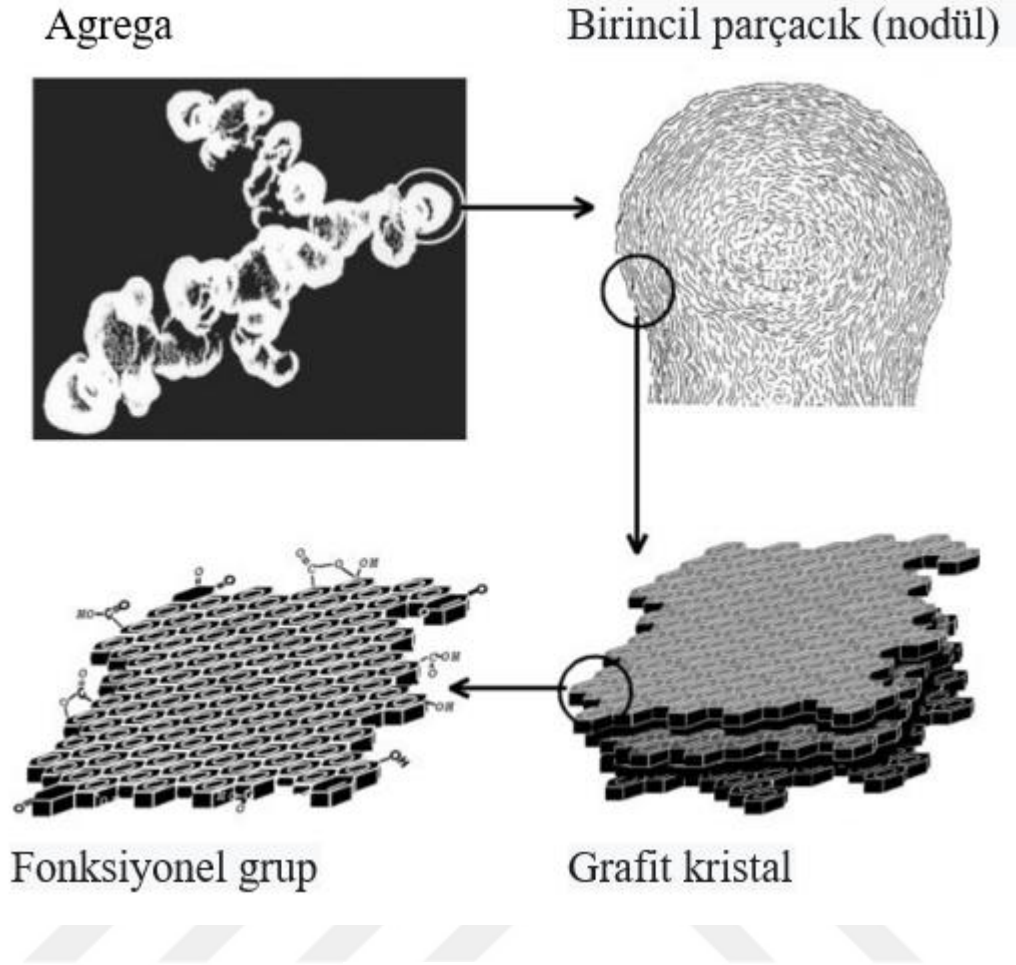
Şekil 2.6. Grafen, Grafen oksit (GO) ve İndirgenmiş grafen oksit (rGO) (Gostaviceanu vd., 2024)

2.5 Karbon Siyahı

Karbon siyahı, (KS) katı halde, yüksek yüzey alanı (10 nm) boyutundan oluşan ince parçacıklı para-kristalin bir karbon malzemesidir. Bu malzemenin farklı alanlarda geniş bir uygulama alanı vardır. Örneğin, mürekkeplerde renklendirici pigment olarak ve çeşitli malzemelerin mekanik özelliklerini geliştirmek amacı ile takviye edici dolgu malzemesi olarak kullanılırlar. Özellikle elektrik iletkenliğini artıran malzemelerde çok sık kullanılırlar. Malzeme bilimi açısından karbon siyahının bu çok yönlü özellikleri onu avantajlı bir bileşen yapmaktadır.

Karbon siyahının partiküllerinin boyutu ve yüzey alanı geçirimli elektron mikroskobu (TEM) kullanılarak yüksek hassasiyet ile belirlenebilir. Partikül boyutları 10-100 nm arasında değişen porlu yapılar performansı oldukça etkilemektedir (Wang vd., 2000). Partikül boyutu karbon siyahının daha düşük yüzey alanına sahip olmasına ve viskozitenin azalmasına neden olabilir.

Karbon siyahı kristal yapısını taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yüksek hassasiyetle ölçülebilir. Gözenek boyutunun belirlenmesinde en sık kullanılan yöntem BET (Brunauer-Emmet-Teller) adsorpsiyon yöntemidir. BET olarak adlandırılan adsorpsiyon yöntemi azot gazı kullanılarak yapılan bir yöntemdir. Karbon siyahı partiküllerinin yüzeyindeki pürüzlülüğü ve enerjik yüzey yapısını, farklı agrega yapılarını ve partikül boyutlarına sahip karbon siyahını detaylı bir şekilde inceler (Schröder vd., 2007).

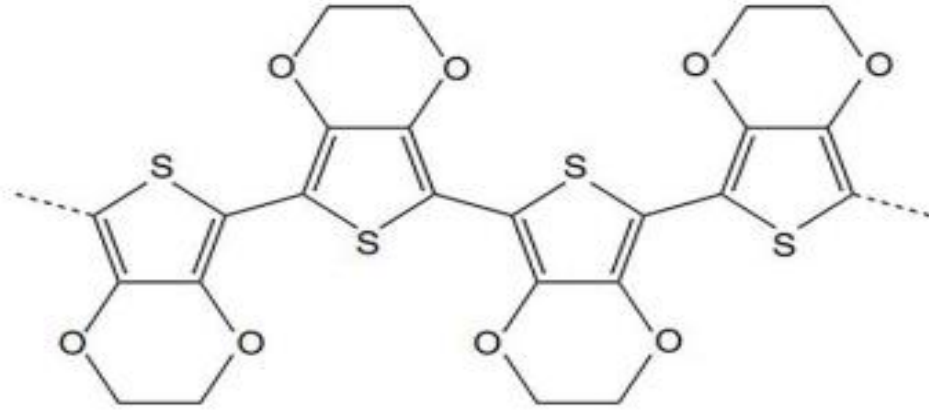


Şekil 2.7. Karbon siyahının yapısı (Wang vd.,2000)

2.6 Poli(3,4-etilen dioksi tiyofen) (PEDOT)

Polianilin, polipirol politiyofen ve bunların türevleri (Peng, vd., 2008) gibi iletken polimerler literatürde çok fazla araştırılmıştır. Süperkapasitörler için gelecek vaad eden elektroaktif malzemeler olarak bilinmektedir. Araştırmacılar bu iletken polimerleri kapsamlı bir şekilde çalışmış ve çalışmaya devam etmektedir. İletken polimer olan politiyofen (PTh) ile ilgili ilk çalışmalar mono- ve dialkoksi sübstitüye tiyofen türevlerinin sentezlenmesi ile başlamıştır (Daoust ve Leclerc, 1991). Ancak yükseltgenip katkılандıkları zaman mono- ve dialkoksitiyofenler düşük iletkenlik göstermiştir. 3,4- etilendioksitiyofenin (EDOT) ve türevlerinin elektrokimyasal sentezleri gerçekleştirilmiştir (Shakeri Siavashani vd., 2022).

Bu iletken polimerlerin arasında bulunan poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT), yüksek elektriksel iletkenlik (550 S/cm'e kadar), iyi termal performans, düşük toksisite, (~1,35 V) geniş potansiyel aralığı olan, hızlı elektrokimyasal geçiş ve kimyasal kararlılığı sayesinde popüler bir tiyofen türevi olan iletken polimerdir (Lei vd., 2011).

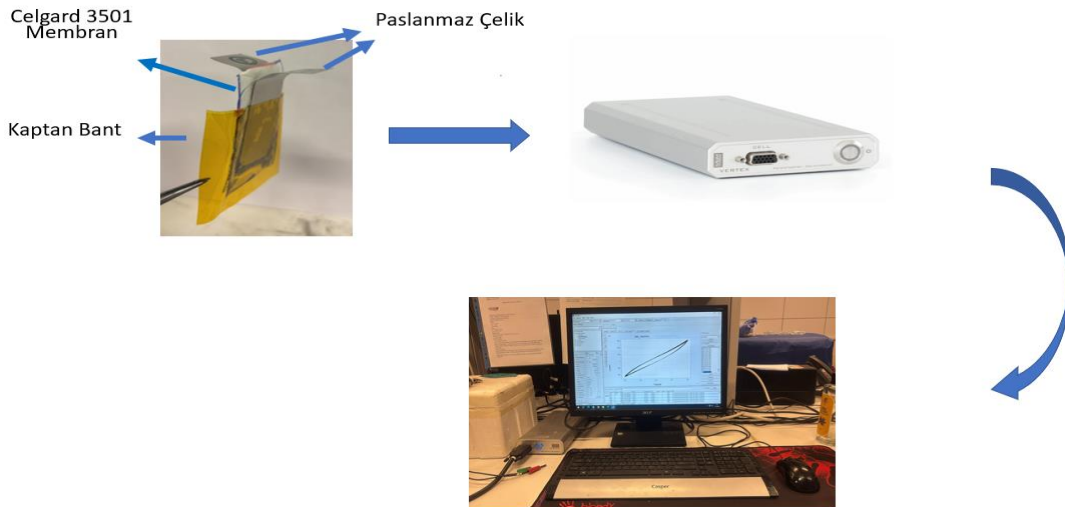


Şekil 2.8. poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) (Kymissis., 2008)

Ayrıca iletken polimerler arasında benzersiz olmasının nedeni, PEDOT'ın düşük bant aralığında katkılı halde yüksek optik şeffaflık sağlamasıdır. Bu nedenlerle günümüzde elektrokronik cihazlar, süperkapasitörler ve birçok potansiyel uygulama için çok geniş uygulama alanında çalışmalar vardır (Baykara., 2022).

2.7 Süperkapasitör Cihaz Yapımı

Elektrokimyasal ölçümler (CV, GCD ve EES metotları) araştırma laboratuvarlarımızda mevcut olan Ivium-Vertex potansiyostat/galvanostat cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tezde, hekzagonal bor nitrür (h-BN)/indirgenmiş grafen oksit (rGO) diğer malzemeler (ZnO, PEDOT ve karbon siyahı) kompozit sisteminde polivinil pirolidon (PVP) bağlayıcı ile çamur metoduna elektrotlar hazırlanmış ve asimetrik süperkapasitör cihazlar yapılarak elektrokimyasal testleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.9. Süperkapasitör cihaz şeması

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Kullanılan Kimyasallar

Grafit (%99), Çinko oksit (ZnO, %97), hidroklorik asit (HCl %37), amonyum hidroksit (NH₄OH, %25-30), sülfürik asit (H₂SO₄, %95-97), potasyum permanganat (KMnO₄, ≥ %99), 3,4-Etilendioksitiyofen (EDOT %97), amonyak (NH₃ %25-30), borik asit (%99,5), naftelen-1, 5-disülfonik asit tetrahidrat, amonyum persülfat (APS, %98,5), ve Karbon siyahı (%99,95) kullanılmıştır. Süperkapasitör cihaz yapımı için ve kapton tape (Bertech), membran (Celgard 3501, Nanografi), paslanmaz çelik (SS, Trinity Brand Ind., USA) kullanılmıştır.

3.2 Kullanılan Cihazlar

IVIUMSTAT Vertex model Potansiyostat/Galvanostat (software iviumsoft and Faraday kafesi, BASI hücresi Stand C3), SEM (Fei, Quanta Feg 250), FTIR-ATR (Bruker, Vertex 70 ATR), BET (micromeritics Tristar II), ısı-gravimetrik (TGA-DTA) analizleri ve malzemelerin karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Ayrıca ultrasonik banyo (Elma, E3OH, Elmasonic), deiyonize su makinesi (purelab Option-Q, Elga, CV25), vakum etüvü (Qiatek, QVO55), homojinizatör (Branson, SFX 150), çeker ocak (Tura Çelik), pres makinesi (MTI Corporation, YLJ-24T), manyetik karıştırıcı (Heidolph), 4 nokta prop katı iletkenlik cihazı (Qiatek FFP-4), otoklav parr instrument company (4749 series), ısıtıcılı magnetik karıştırıcı (WiseStir MSH20-D), santrifüj (Elektro-mag M4808P), mikrodalga fırın (BOSCH-HMT84G421) gibi cihazlarda tezin farklı aşamalarında kullanılmıştır.

3.3 Kullanılan Elektrokimyasal Yöntemler

Sentezi gerçekleştirilen kompozit nanokompozitlerin elektrokimyasal performanslarının belirlenmesi için döngüsel voltametri (CV), galvanostatik yükleme-boşalma (GCD), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve stabilite ölçümleriyle gerçekleştirilmiştir. Ayrıca EIS ölçümlerinden elde edilen veriler ZSimpWin 3.22 devre programında $R_s(CR_1(W))$ devresinde teorik ve deneysel olarak simüle edilip, devre parametreleri yorumlanmıştır.

3.3.1 Döngüsel Voltametri Metodu

Sentezlenen elektroaktif malzemeler Çizelge 5. 4. ve Çizelge 5. 5.'teki oranlar kullanılarak süperkapasitör cihazlar yapılmıştır. Yapılan süperkapasitörlerin elektrokimyasal performans testleri DV ölçümleri ile hem spesifik kapasitans (C_{sp}) hem de 100 mV/s tarama hızında stabilite ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Döngüsel voltametri (CV), bir elektrokimyasal teknik olup, bir elektrotun potansiyelinin belirli bir hızda lineer olarak değiştirilmesi ve buna karşılık gelen akımın ölçülmesi esasına dayanır (Sharma ve Chand, 2023). DV ölçüm verilerinden kapasitans hesaplanabilir. Voltammogramın eğrisi altında kalan alan, kapasitansı belirlemek için kullanılır. Kapasitans, süperkapasitörün enerji depolama kapasitesinin bir ölçüsüdür (Ahmad vd., 2020). DV grafikleri kullanılarak spesifik kapasitans hesaplaması Şekil 3.1'de gösterilen denkleme göre yapılmaktadır.

$$C_{sp} = \int (I \times dV) / v \times m \times \Delta V \quad (3.1)$$

Bu formülde C_{sp} spesifik kapasitans (F/g), I deşarj akımı (A), ΔV potansiyel pencere (V), v tarama hızı (mV/s) ve m elektroaktif malzemelerin toplam kütlesidir.

3.3.2 Galvanostatik Yükleme Boşalma Metodu

Galvanostatik yükleme/boşalma (GCD) testi, süperkapasitörlerin performansını değerlendirmek için yaygın olarak kullanılan bir elektrokimyasal yöntemdir. Bu test, sabit bir akım altında süperkapasitörün şarj ve deşarj döngülerinin gerçekleştirilmesini içerir. Test sırasında, süperkapasitörün voltajı zamanla ölçülür ve voltaj-zaman eğrisi (şarj ve deşarj eğrileri) elde edilir. Deşarj kapasitansı ($C_{deşarj}$), deşarj eğrisinin doğrusal kısmından Şekil 3.2'de verilen denklem ile hesaplanır.

$$C_{sp} = 2 \times I \times \Delta t / m \times \Delta V \quad (3.2)$$

Bu formülde, C_{sp} süperkapasitörün gravimetrik kapasitansı (F/g), I deşarj akımı (A), m tek bir elektrot üzerindeki toplam aktif malzemenin kütlesi, Δt deşarj süresi (s) ve ΔV deşarj işleminden sonraki voltaj düşüşüdür (V) (Wang vd., 2020).

Spesifik enerji ve spesifik güç aşağıdaki Şekiller 3.3 ve 3.4 sırasıyla kullanılarak GCD eğrilerinden hesaplanır (Feng vd., 2018).

$$E = C_{sp} \times (\Delta V)^2 / (2 \times 3.6) \quad (3.3)$$

$$P = E \times 3600 / \Delta t_t \quad (3.4)$$

Bu denklemlerde C_{sp} süperkapasitörün spesifik kapasitansı (F/g), ΔV uygulanan voltaj aralığı (V) and t_d deşarj zamanı (s).

3.3.3 Elektrokimyasal Empedans Spektroskop Metodu

Eşdeğer seri direnç (ESR), bir süperkapasitör veya kondansatörün iç direncinin bir ölçüsüdür. Bu direnç, cihazın içindeki metal bağlantılar, elektrot malzemeleri, elektrolit ve diğer iç bileşenlerden kaynaklanabilir. ESR, bir cihazın performansını değerlendirirken önemli bir parametredir çünkü süperkapasitörün şarj ve deşarj sırasında enerji kayıplarına neden olur (Sopčić vd., 2022).

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EES), bir elektrokimyasal sistemin dinamik özelliklerini incelemek için kullanılan bir tekniktir. EES, geniş bir frekans aralığında küçük bir alternatif akım (AC) sinyali uygulanarak, süperkapasitör cihazın empedansının ölçülmesi esasına dayanır (Babu vd., 2023). Yapılan ölçümün dataları kullanılarak Nyquist, Bode-magnitude, Bode-faz, Admittans grafikleri çizilir. Nyquist grafiği kullanılarak kapasitans Şekil 3.5’de verilen denklem üzerinden hesaplanır.

$$C_{sp} = -1 / (2\pi \times f \times Z'') \quad (3.5)$$

Formülde $\pi = 3.14$, f frekans (Hz) ve $-Z''$ impedansın hayali direnci (Ω)’dir. Çift katmanlı kapasitans (C_{dl}) Bode-magnitude grafiği üzerinden doğrusal bölümün $w=1$ ($\log w=0$) değerine ekstrapolasyonu kullanılarak aşağıda verilen Şekil 3.6’daki denklem ile hesaplanır (Panchal vd., 2024).

$$|Z| = \frac{1}{C_{dl}} \quad (3.6)$$

3.3.4 Stabilit e Metodu

Stabilit e testi süperkapasitör cihazın uzun süreli kullanımda dayanıklılığını ölçmek amacıyla yapılır. CV metodu kullanılarak 100 mV/s tarama hızında 1000 döngü yükleme ve boşaltma yapılarak kapasitansın ilk değerine göre ne kadar korunduğu denklem şekil 3.7 ile hesaplanır.

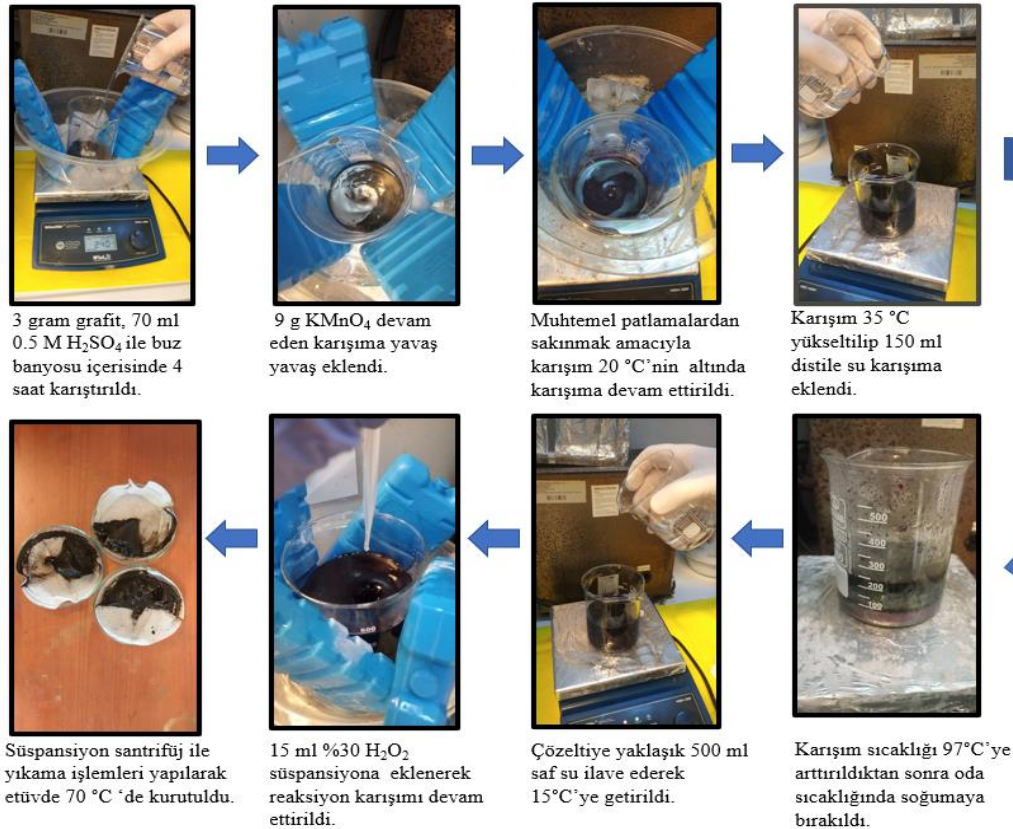
$$\%Verim = \frac{[(C_{spilk} - C_{spson})]}{C_{spilk}} \times 100 \quad (3.7)$$

4. MALZEME SENTEZLERİ

4.1 Grafen (GO) Sentezi

Hummers metodunu modifiye ederek grafitten başlayarak grafen oksit (GO) elde edilmiştir (Hummers ve Offeman, 1958). Sülfirik asit ve potasyum permanganatın oksitleyici etkisiyle grafit tabakaları arasına oksijen atomu ve fonksiyonel gruplar (karboksil, hidroksil, epoksi) eklenerek grafen oksit (GO) elde edilir.

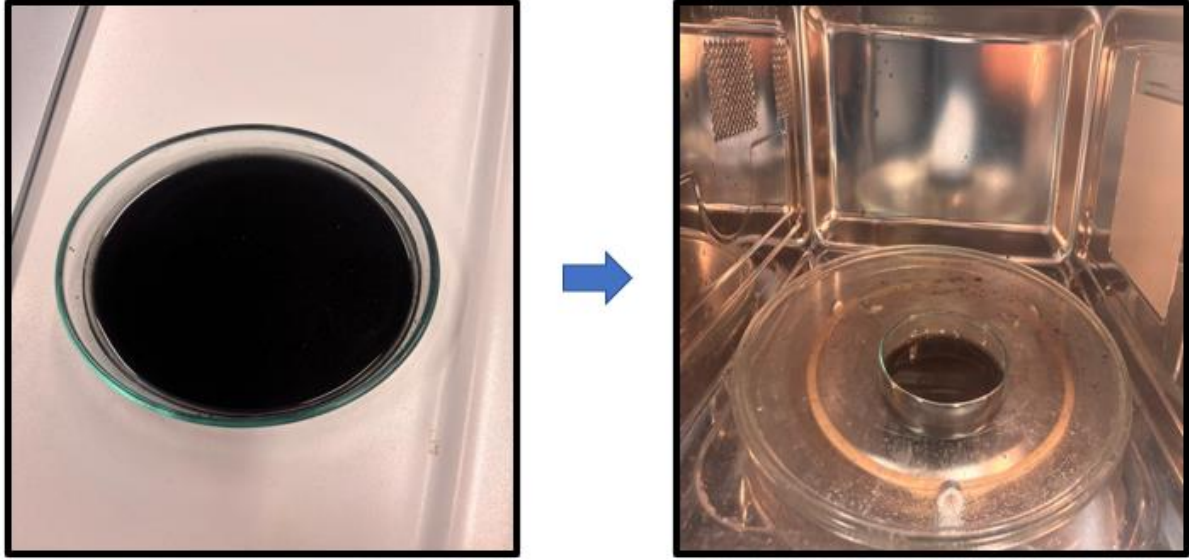
3 gram grafit, 70 ml 0,5 M H_2SO_4 ile buz banyosu içerisinde 4 saat karıştırıldı. 9 g $KMnO_4$ devam eden karışıma azar azar ilave edilerek karışım sabit hızda devam ettirildi. Muhtemel patlamalardan sakınmak amacıyla süspansiyon sıcaklığı $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin altında karıştırmaya devam edildi. Ardından karışımın sıcaklığı $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ye yükseltildi. Karışım içerisine 150 ml deiyonize su (DI) eklenerek karışım sıcaklığı $97\text{ }^{\circ}\text{C}$ ye yükseltildi ve ardından oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Yaklaşık olarak 500 ml su ve 15 ml %30 Hidrojen peroksit (H_2O_2) süspansiyona damla damla eklenerek reaksiyonu karıştırmaya 4 saat daha devam ettirildi. Daha sonra süspansiyona santrifüj ile yıkama işlemleri yapılarak etüvde $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de kurutuldu.



Şekil 4.1. Elde edilen GO sentezinin deney yapılışı

4.2 İndirgenmiş Grafen Oksit (rGO) Sentezi

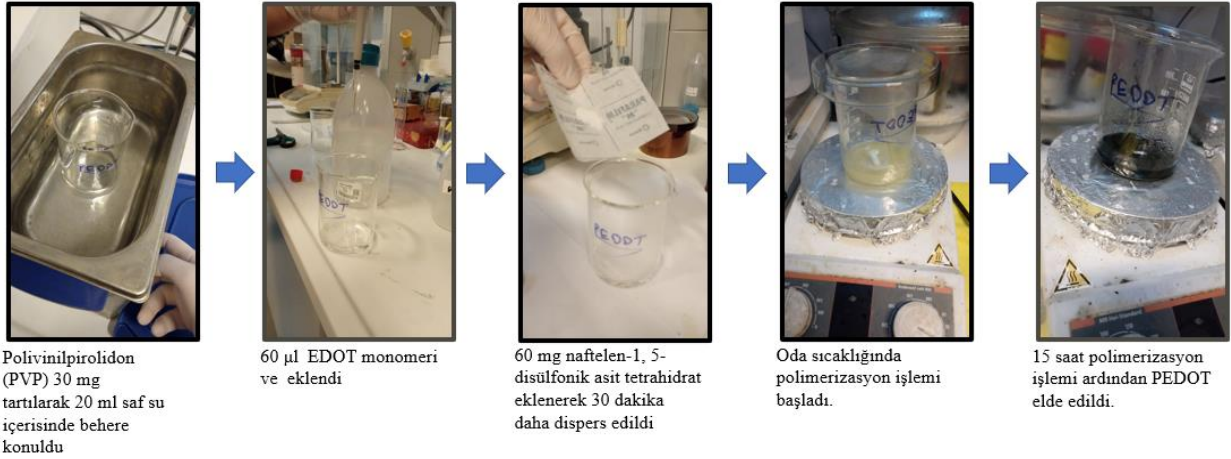
GO'nun mikrodalga metoduyla indirgenmesi için çözelti bir petri kabında 150 ml saf suda, 180 Watt'da 10 dk boyunca mikrodalga işleme uğratılmıştır (Ates vd., 2019).



Şekil 4.2. GO sentezinin mikrodalga ile indirgeme işlemi

4.3 Poli(3,4-etilen dioksi tiyofen) Sentezi

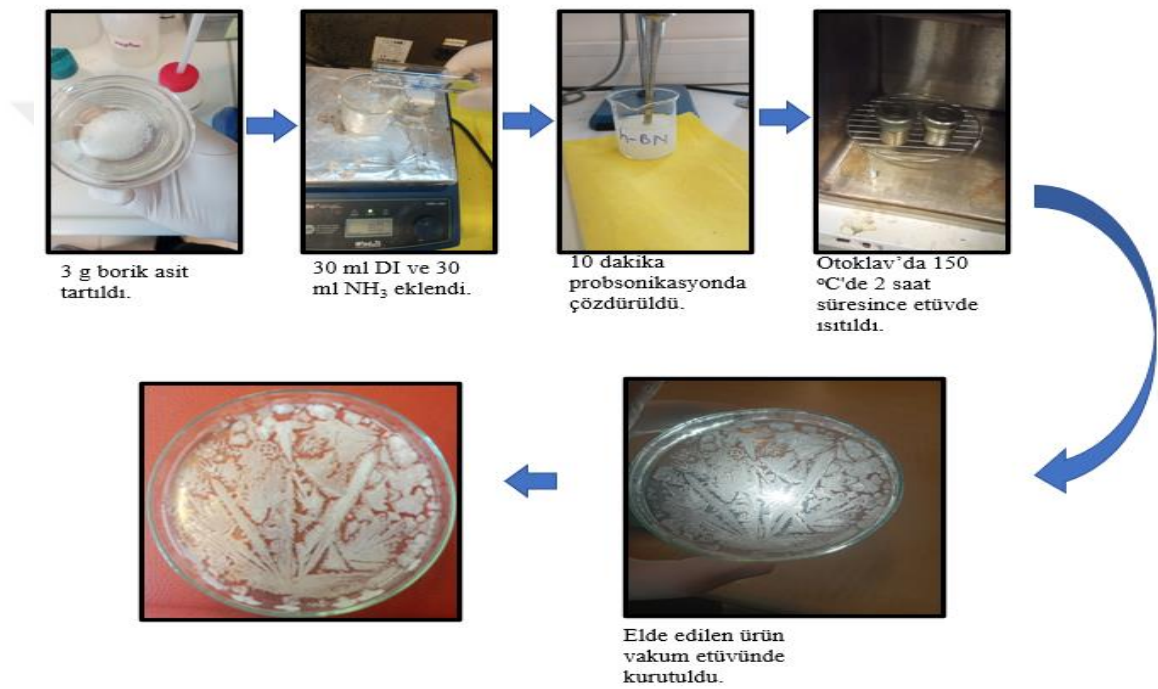
20 ml saf su ile 30 mg polivinilpirolidon (PVP) birbiri içerisinde çözündürülerek, 1/2 saat ultrasonikasyon işlemi ile homojen hale getirildi. EDOT monomeri (60 µl) ve naftelen-1 (60 mg), 5-disülfonik asit tetrahidrat eklenerek 1/2 saat daha dispers edildi. 500 mg amonyum persülfat (APS) behere eklenerek karıştırıldı. Ardından polimerizasyon 1 gün süresince devam ettirildi. Sentezlenen PEDOT süzgeç kağıdında süzülerek 60°C'de 12 saat süreyle vakum etüvü altında kurutma işlemi yapıldı (Ates, Caliskan ve Ozten, 2018)



Şekil 4.3. Elde edilen PEDOT sentezinin deney yapılışı

4.4 h-BN Sentezi

Literatürde 2 boyutlu yapıda h-BN maddesi mekanik exfoliasyon (Lee vd., 2010), fiziksel ve kimyasal buhar biriktirme (Wang vd., 2014) ve doğrudan sentez (Nag vd., 2010) gibi farklı yöntemlerle sentezlenmiştir. Tezde, 3 g Borik asit 30 ml deiyonize (DI) suda çözündürülerek üzerine 30 ml amonyak (NH_3) eklendi. Ardından 10 dakika prob-sonikasyonda çözündürüldü. Sonrasında karışım çözeltisi Teflondan yapılmış otoklava alınıp $150\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2 saat süresince etüvde ısıtıl işlem uygulandı. Elde edilen ürün vakum etüvüne alınıp $50\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kurutuldu (Saha vd., 2017).



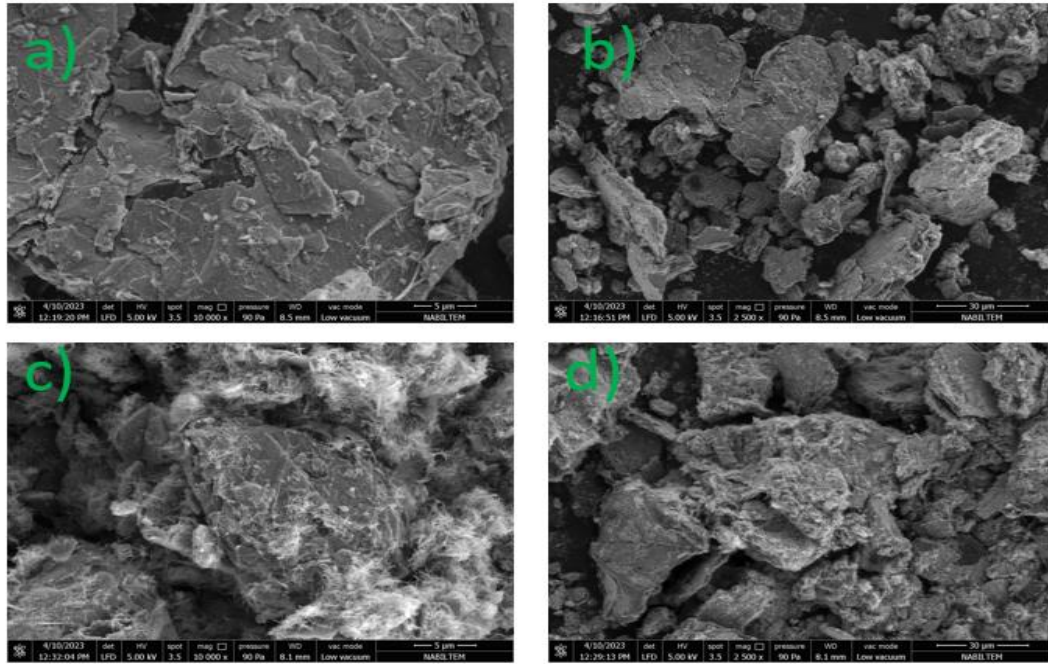
Şekil 4.4. Elde edilen h-BN sentezinin deney yapılışı

5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

5.1 Malzemelerin Karakterizasyonu

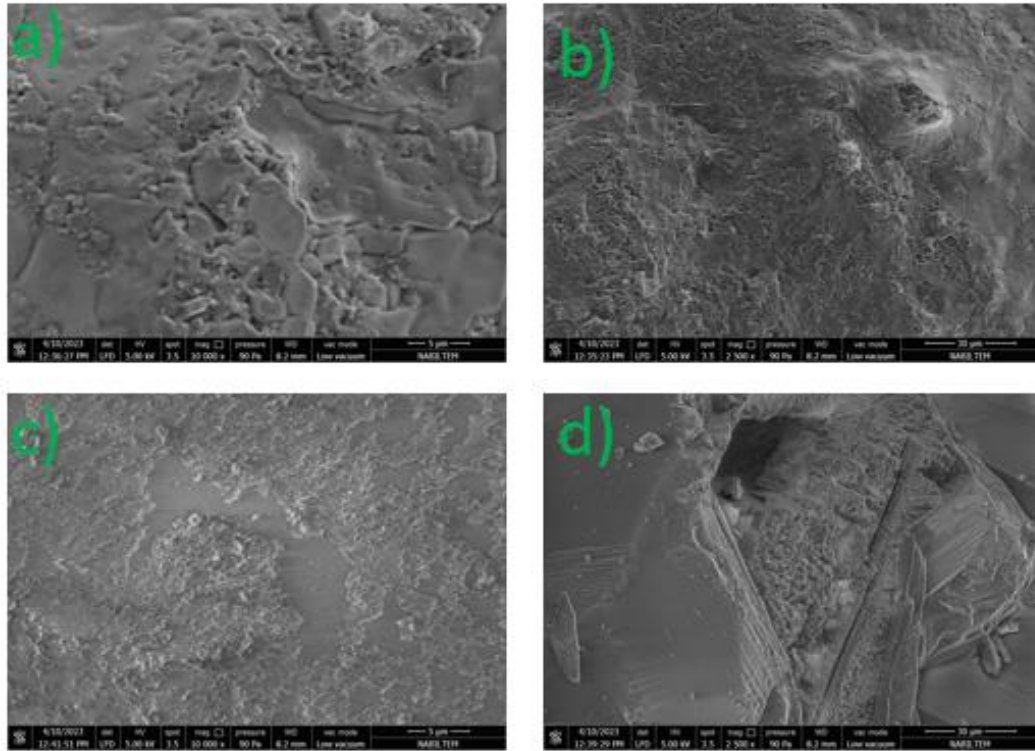
5.1.1 SEM-EDX Analizleri

Sentezlenen malzemelerin morfolojik analizleri SEM-EDX (Taramalı elektron mikroskobu-Enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi) ile gerçekleştirilmiştir. EDX analizlerinde hangi elementlerin bulunduğu ve bu elementlerin kimyasal konsantrasyon oranlarının belirlendiği hem nicel hem de nitel analiz olarak tespit edilmektedir (Mohammed vd., 2018). GO ve rGO malzemelerine ait SEM görüntüleri sırasıyla 5 μm ve 30 μm boyutlarında Şekil 5.1’de verilmiştir. Şekil 5.1.a’da ise GO’ya ait 5 μm büyütme görüntüsünde fonksiyonel grupların (epoksi, hidroksil ve karboksil) yoğunluğundan kaynaklı pürüzlü ve tabakaların kırılmış yapısı gösteriyor olabilir (Hidayah vd., 2017). Şekil 5.1.b’de gözlemlenen 30 μm boyutlarında SEM görüntüsündeki düzensiz katman yapıları, GO’nun oksitlenmiş yüzey özelliklerini laminar yapısını yansıtmaktadır. Literatürde benzer çalışmalar mevcut olup, ince tabakaların rastgele bir araya gelmesi, belirgin kenarları ve katlanmaları ile birlikte görüldüğü rGO tabakalarının SEM görüntüsünde (5 μm ve 30 μm büyütme) gözlemlenmektedir (Şekil 5.1.c-Şekil 5.1.d) (Shalaby vd., 2015).



Şekil 5.1. GO ve rGO’nun SEM görüntülerinin farklı 2 büyütme miktarlarındaki gösterimi; a) GO’nun 5 μm büyütme; b) GO’nun 30 μm büyütme; c) rGO’nun 5 μm büyütme; d) rGO’nun 30 μm büyütme

Poli(3,4-etilen dioksitiyofen), h-BN malzemelerine ait SEM görüntüleri sırasıyla 5 μm ve 30 μm boyutlarında Şekil 5.2’de verilmiştir. Şekil 5.2.a-b incelendiğinde PEDOT yüzeyi morfolojik olarak pürüzlü yapıdadır. Bu da parçacıkların düzgün dağılmadığını ancak süperkapasitörlerde elektronik ve iyonik taşıma kapasitesinin yüksek olduğunu göstermektedir (Khan vd., 2020). Aynı zamanda polimer matrisinde çatlamlar olduğu tespit edilmiştir. h-BN’ye ait 5 μm ve 30 μm büyütme SEM görüntülerinden nano-kemer yapıda yüzeylerin pürüzlü olduğu ve gazlı bez benzeri şekilde homojen olmayan bir görüntüye sahiptir (Şekil 5.2.c ve d) (Lin vd., 2022).

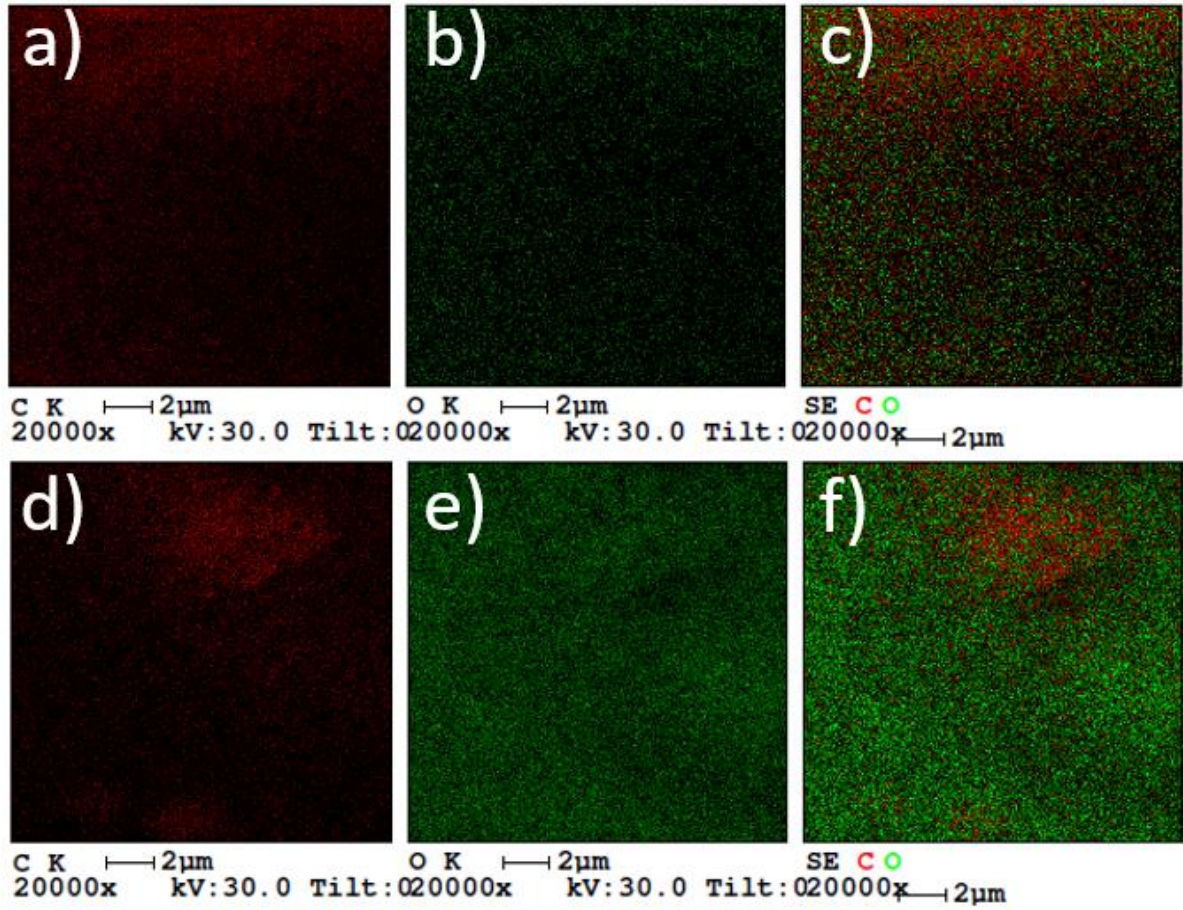


Şekil 5.2. PEDOT ve h-BN’nin SEM görüntülerinin farklı 2 büyütme miktarlarındaki gösterimi; a) PEDOT’ın 5 μm büyütme; b) PEDOT’ın 30 μm büyütme; c) h-BN’nin 5 μm büyütme; d) h-BN’nin 30 μm büyütme

Sentezlenen malzemelerin EDX analiz sonuçları Çizelge 5.1’de verilmiştir. rGO’nun oksijen elementinin ağırlıkça yüzdesi GO’ya göre %34,53 azalış göstermesi GO yapısında bulunan oksijen gruplarının mikrodalga ışınları yoluyla yapıdan başarılı bir şekilde uzaklaştırıldığını göstermektedir. PEDOT homopolimerde ise ağırlıkça %22,98 oranında S elementi olması, PEDOT’ın polimerleştiğini göstermektedir. h-BN için ağırlıkça %59,41 B ve %40,49 N elementinin varlığının h-BN’nin başarılı bir şekilde sentezlenmesini göstermektedir.

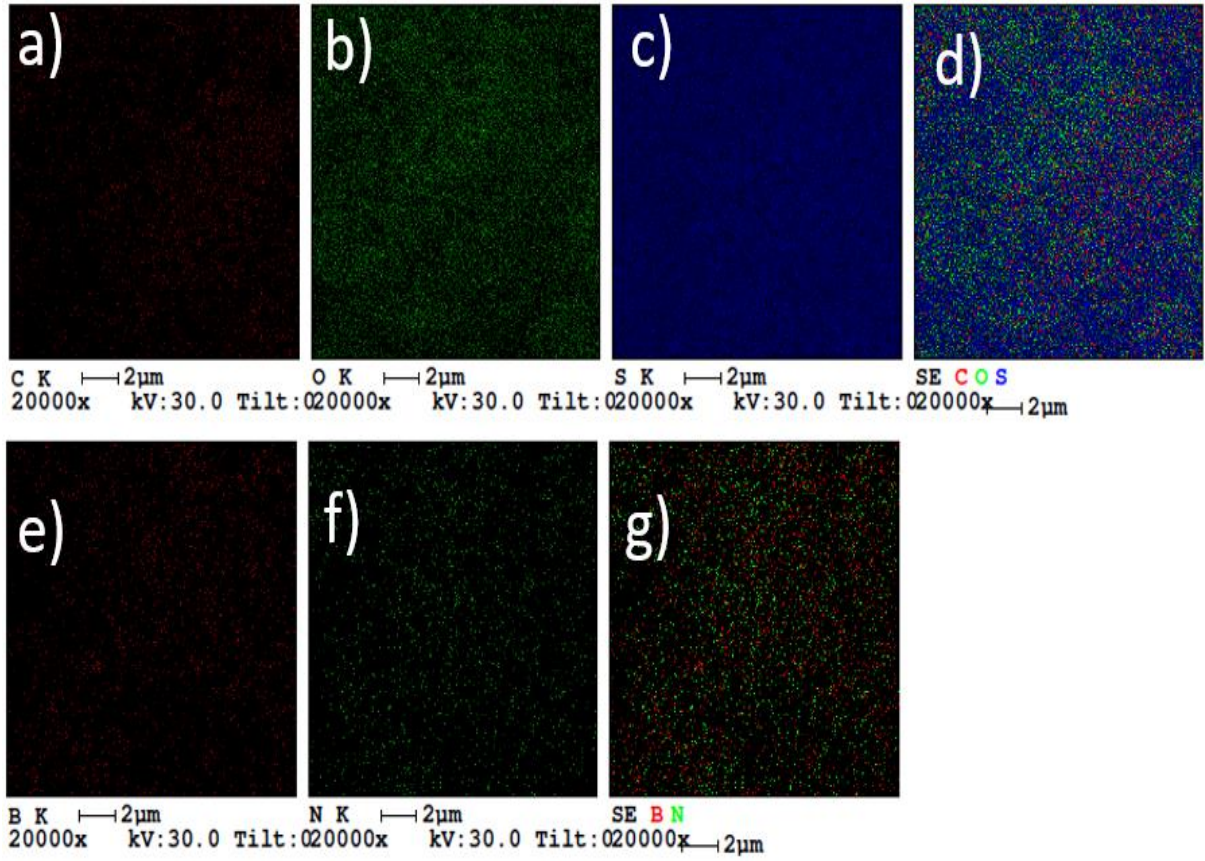
Çizelge 5. 1. GO, rGO, PEDOT, h-BN malzemelerinin EDX haritalama metoduna göre ağırlıkça % bileşenleri

Malzemeler	C / %	O / %	S / %	B / %	N / %
GO	59,86	40,14	----	----	----
rGO	94,39	5,61	----	----	----
PEDOT	27,15	49,87	22,98	----	----
h-BN	----	----	----	59,41	40,49



Şekil 5.3. GO maddesinin a) C, b) O, c) C ve O; rGO maddesinin d) C, e) O ve f) C ve O elementlerine ait EDX haritalama görüntüleri

GO ve rGO'nun EDX haritalama görüntüleri sonuçları Şekil 5.3'te verilmiştir. 2 µm büyütme elementlerin dağılımlarını içeren sonuçlarda karbon elementi kırmızı renkte, oksijen elementi ise yeşil renkte gösterilmiştir.



Şekil 5.4. PEDOT maddesinin a) C, b) O, c) S, d) C, O ve S; h-BN maddesinin e) B, f) N ve g) B ve N elementlerine ait EDX haritama görüntüleri

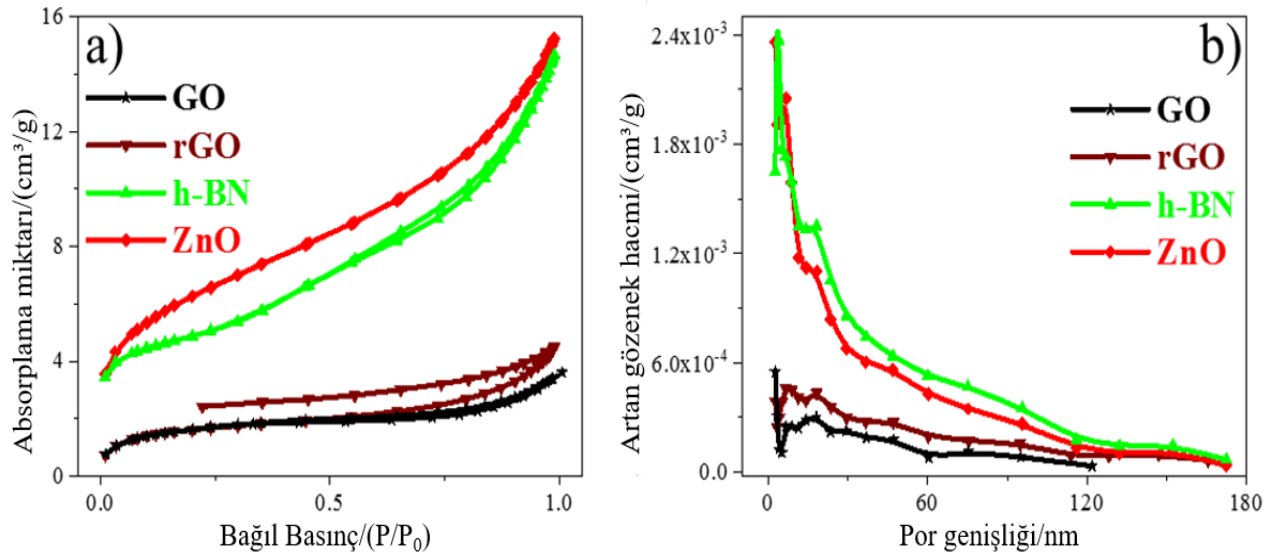
PEDOT ve h-BN'nin EDX haritalama görüntüleri sonuçları Şekil 5.4'te verilmiştir. 2 µm büyütme elementlerin dağılımlarını içeren sonuçlarda PEDOT Şekil 5.4. a-d'de karbon elementi kırmızı renkte, oksijen elementi yeşil ve kükürt mavi renkte h-BN Şekil 5.4. e-g'de bor elementi kırmızı renkte, azot elementi yeşil renkte gösterilmiştir.

5.1.2 BET Analizleri

Sabit sıcaklıkta adsorbe olan maddenin yüzeydeki miktarı adsorpsiyon izotermi ile tespit edilir. Adsorpsiyon izotermi türleri arasında Langmuir izotermi ve Branauer-Emmet-Teller (BET) izotermi bulunur. Gözenek yapısının belirlenmesi için genellikle Barret-Joyner Halende (BJH) yönteminden yararlanılır. (Webb vd., 1997).

GO, rGO, h-BN ve ZnO malzemelerin por hacmi, por büyüklüğü dağılımları Barret-Joyner Halende (BJH) modelindeki desorpsiyon izotermine göre hesaplanmıştır. BET analiz sonuçlarına göre por büyüklüğü dağılımı eğrisi analizinden elde edilen verilere göre GO, rGO,

h-BN ve ZnO malzemelerin por genişliği sırasıyla 3.54, 4.60, 5.30 ve 4.12 nm bulunmuştur (Çizelge 5.2).



Şekil 5. 5. GO, rGO, h-BN ve ZnO malzemelerinin BET analizi grafikleri a) Adsorplama miktarı ile bağıl basınç grafiği, b) Artan gözenek hacmi ile por genişliği grafiği

GO, rGO, h-BN ve ZnO malzemelerinin por hacmi, por genişliği ve yüzey alanı ile ilgili ayrıntılı sonuçlar Çizelge 5.2’te verilmiştir.

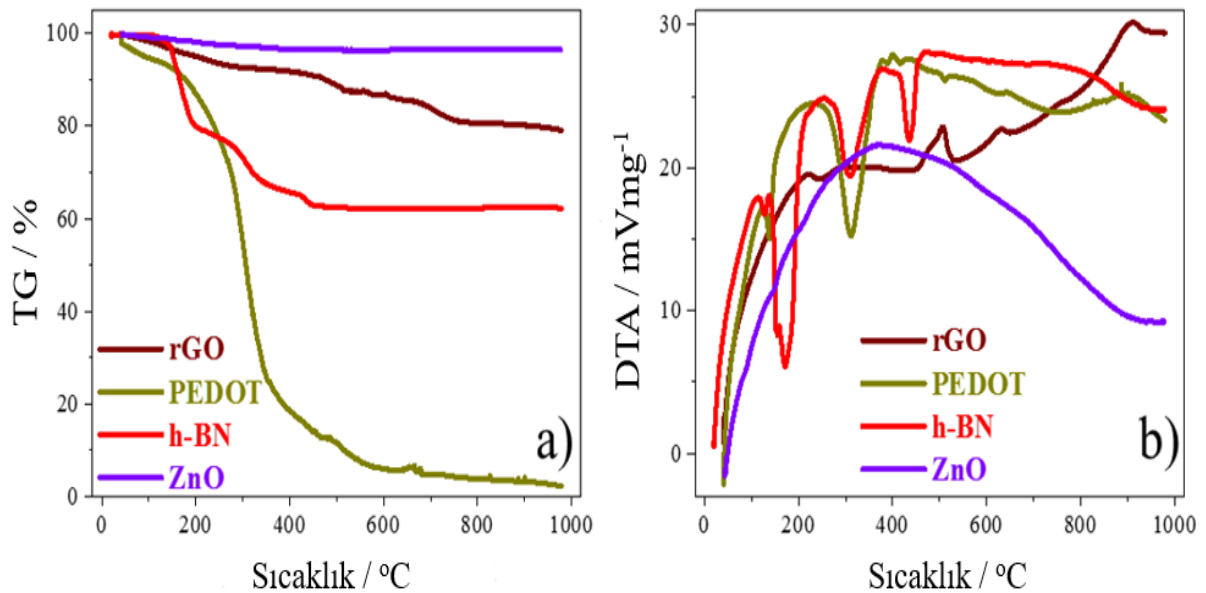
Çizelge 5. 2. GO, rGO, h-BN ve ZnO malzemelerinin BET analizi değerleri

Parametreler	GO	rGO	h-BN	ZnO
Yüzey alanı (m²/g)	5,91	5,82	16,87	22,65
Por hacmi (cm³/g)	0,004	0,007	0,022	0,023
Por genişliği (nm)	3,54	4,60	5,30	4,12

5.1.3 TGA-DTA Analizleri

TG-sıcaklık ve DTA-sıcaklık analizleri TGA-DTA cihazı kullanılarak azot gazı enjekte edilip inert hale getirilen ortamda, sıcaklığı dakikada 10°C artırarak 25°C'den 1000°C'ye kadar gerçekleştirilmekte olup termal davranışları kaydedilmiştir. (Şekil 5.6.a ve b). ZnO metal oksidi 978 °C'de yalnız %3,8 kayıp ile %96,20 olarak madde miktarı sabit kalmıştır. Ancak, rGO ~300 °C'ye kadar %7 kayıp varken, 500 °C civarı %13 ısıl bozunmaya uğramıştır. 978 °C'de ise ~%79 madde kalırken, %21 madde kaybı yaşanmıştır. h-BN için 150 °C'ye kadar yalnızca %2,34 kütle kaybı olurken, 150 °C'den 461 °C'ye kadar ciddi bir madde kaybı meydana gelmiştir. Bu sıcaklıktan sonra 1000 °C'ye kadar ısıtmaya rağmen ısıl bozunma göstermemiştir. PEDOT ise iletken polimer olması nedeniyle en fazla ısıl bozunmaya uğrayan madde olup, 150 °C'den sonra bozunma hızlanmış ve 375 °C'ye kadar keskin bir düşme ile %8'lik bir kütle kaybı göstermiştir. 700 °C'ye kadar kayıp devam edip, %4'e inmiştir. 975 °C'de ise polimerin sadece %2'si kalmıştır (Şekil 5.6a).

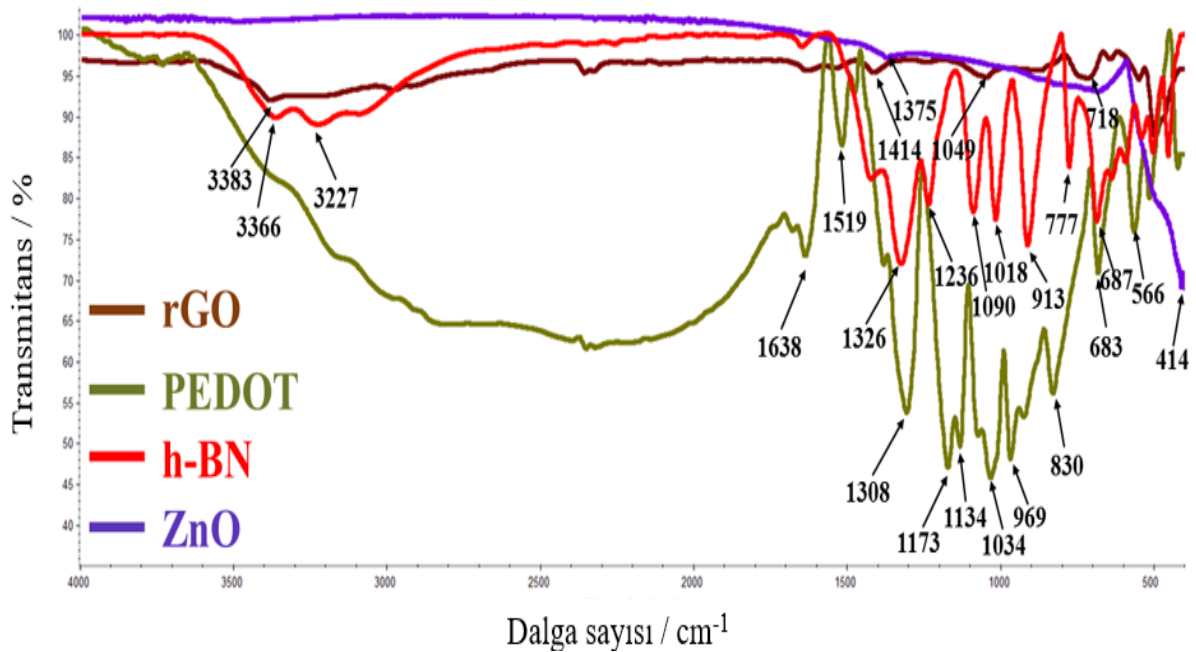
DTA-sıcaklık grafiğinde ise ZnO maddesi için endotermik ısıl davranış gözlemlenirken, h-BN, PEDOT ve rGO için farklı sıcaklık değerlerinde hem endotermik hem de ekzotermik ısıl davranış gösterdiği tespit edilmiştir (Şekil 5.6.b).



Şekil 5. 6. rGO, PEDOT, h-BN ve ZnO malzemelerinin a) TG-Sıcaklık, b) DTA-Sıcaklık analizi grafikleri

5.1.4 FTIR-ATR Analizleri

GO'nun mikrodalga yöntemi yardımıyla indirgenmesinden sonra, oksijen içeren gruplar önemli ölçüde azalmıştır. rGO'nun FT-IR spektrumunda 3383 cm^{-1} ve 1414 cm^{-1} 'deki pikler, OH gerilmesi ve C-O-H bükülme titreşimi sırasıyla gözlemlendi (Zhang vd., 2011). 1049 cm^{-1} 'deki pik rGO'nun C-O gerilme pikine atfedilmektedir. FTIR-ATR spektrumunda Şekil 5.7' de gösterildiği gibi, PEDOT quinoidal yapısından kaynaklanan 1519 cm^{-1} 'deki C=C fonksiyonel grubunu içermektedir (Lei vd., 2011). 1308 cm^{-1} civarındaki absorpsiyon bandı, PEDOT'un tiyofen halkasının C-C gerilmesini göstermektedir. Tiyofen halkasındaki C-O-C bağlarının absorpsiyon bantları ise 1034 cm^{-1} , 1134 cm^{-1} ve 1173 cm^{-1} 'de gözlemlenmektedir. 683 cm^{-1} 'de gözlenen pik ise tiyofen halkasındaki C-S gerilme titreşimini göstermektedir (Azman vd., 2016). 1326 cm^{-1} 'te gözlenen pik, B-N bağlarının gerilme titreşimine karşılık gelmektedir. B-N-B eğilme titreşimi 687 cm^{-1} ve 777 cm^{-1} 'de gözlemlenmektedir. Tespit edilen bu pikler literatürde de h-BN için karakteristik olarak verilmiştir (Rahman vd., 2023). FTIR-ATR spektrumunda gözlenen 414 cm^{-1} 'deki pik Zn-O bağlarının gerilme titreşimini ifade etmektedir (Mohamed vd., 2020) (Shi vd., 2019).



Şekil 5. 7. rGO, PEDOT, h-BN ve ZnO malzemelerine ait FTIR-ATR grafikleri

5.1.5 Katı İletkenlik Analizleri

GO, rGO, PEDOT, h-BN ve ZnO malzemelerinin katı iletkenlik sonuçları çizelge 5.3'de verilmiştir. Tezde sentezlenen malzemelerin (GO, rGO, PEDOT, h-BN ve ZnO) press cihaz yardımı ile pelet haline getirelek hazırlanmış ve Dört Nokta Prob cihazı ile ölçülmüştür. Ölçümler Şekil 5.8 ve 5.9'da ki denkleme göre hesaplanmıştır.

$$\text{Direnç}(\rho/\Omega - \text{cm}) = \frac{\pi \times t}{\ln 2 \times \frac{V}{I}} = 4,53 \times t \times \text{rezistans} \quad (5.8)$$

$$\text{İletkenlik}(\sigma/S \times \text{cm} - 1) = \frac{1}{\rho} \quad (5.9)$$

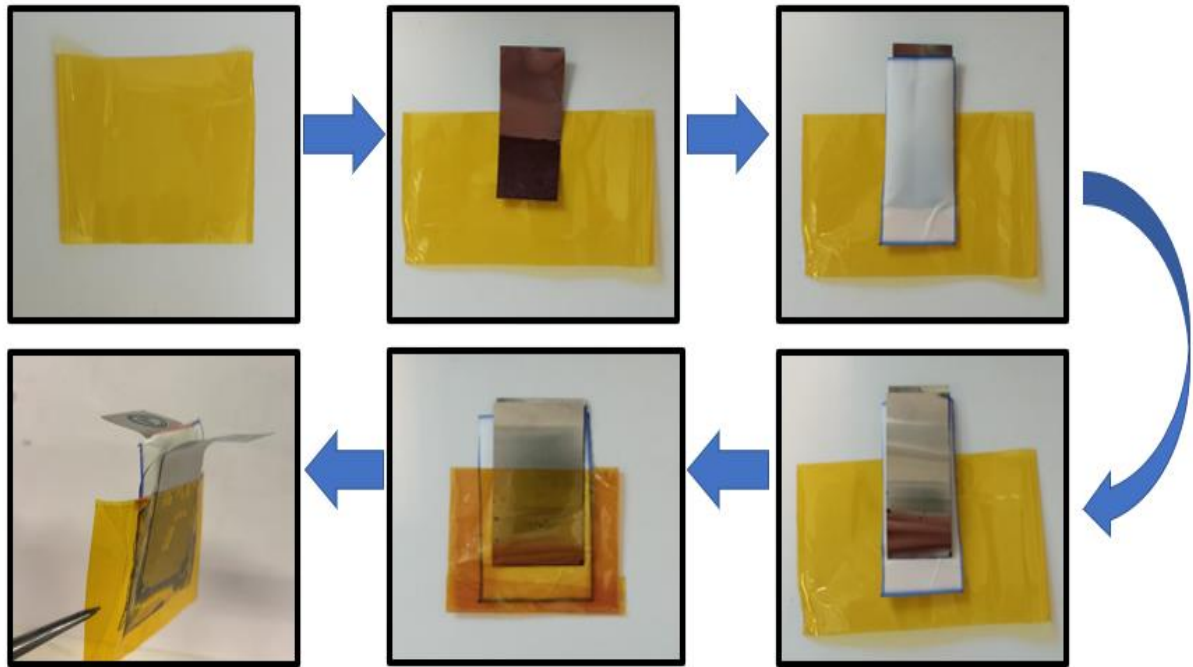
4 farklı malzeme arasından en yüksek katı iletkenlik değeri ZnO için $\sigma=2,16 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ olarak hesaplanmıştır. ZnO redoks aktif bileşenin elektrot malzemesine katılanmasında elektron transfer hızını arttırıcı madde olması ile süperkapasitör cihazın elektrokimyasal performansını arttırmıştır (Hossain vd., 2016). Karbon malzemeye göre hem PEDOT hem de h-BN ve ZnO'nin iletkenliği daha yüksektir. Bu açıdan elektrot bileşenleri olarak EDLC mekanizmasındaki elektron hızını arttırıcı yönde kullanılmışlardır. h-BN iletkenliği düşük ($\sigma=1,0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$) elektrot aktif malzemesidir. 6 eV'luk geniş bant aralığı enerjisine sahiptir (Liu vd., 2018). Literatürde, saf h-BN'nin spesifik kapasitansı $C_{sp}=54 \text{ F/g'dır}$. Bu nedenle h-BN'nin geniş bant aralığı enerji depolama cihazları alanındaki uygulamaları engellemektedir (Han vd., 2020).

Çizelge 5. 3. GO, rGO, PEDOT ve h-BN malzemelerinin katı iletkenlik analiz sonuçları

Malzemeler	Kalınlık / cm	Direnç / Ω	Tabaka direnci / Ω	İletkenlik / (S/cm)
GO	0,0500	18643	745720,1	$5,36 \times 10^{-5}$
rGO	0,0230	426686,5	5766033,3	$2,34 \times 10^{-6}$
PEDOT	0,0111	5677,27	511465,8	$1,76 \times 10^{-4}$
h-BN	0,0250	9968,26	148780,1	$1,00 \times 10^{-4}$
ZnO	0,0018	462,28	256825,9	$2,16 \times 10^{-3}$

5.2 Süperkapasitör Elektrot Yapımı

Elektrokimyasal kapasitörler (Süperkapasitör) 2 elektrottan ve bu elektrotları ayıran bir ayıraç (membran) ve iki elektrot arasında bulunan elektrolitten (1 M Na₂SO₄) oluşurlar. Elektrotlardan biri referans diğeri çalışma olmak üzere 2'ye ayrılırlar. Tezde 2'li elektrot sistemi asimetrik süperkapasitör yapılmak için kullanıldı. Elektrot olarak ise paslanmaz çelik (SS, stainless steel 'Good fellow England') 2×6 cm boyutunda hazırlanarak üzerine çamur yöntemi kullanılarak yapıldı. Sentezlenen malzemeler tezde belirtilen oranda ayrı ayrı havanda bir araya getirilip iyice ezilerek birbirleri arasında homojen öğütüldü. Ardından 10 mg polivinilprolidon (PVP) eklenerek her elektrot için ayrı ayrı hazırlandı. Hazırlanan kompozitlerin üzerine damla damla 1-metil-2-prolidon eklenip karıştırılarak çamur haline getirildi. Daha sonra 2×6 cm olan elektrotların üzerine 2×2 olcuk şekilde (yüzey alanı= 4 cm²) Doctor Blade cihazı yardımıyla elektrot yüzeyine sürüldü. Ardından elektrotları etüv yardımı ile 80°C 2 saat kurutuldu. Etüvden çıkarılan elektrotları süperkapasitör cihaz haline getirmek için 2 elektrot arasına Celgard 3501 membran ayıraç olarak kullanıldı. Elektrotları ve arasındaki membranı kapatmak için yalıtkan bant olan kapton tape bant (Bertech) kullanıldı. Cihazın yapım aşamaları Şekil 5. 10.'da gösterilmiştir



Şekil 5. 10. Gerçekleştirilen süperkapasitör cihazın yapım aşamaları

Elektrolit çözelti olarak ise literatürde araştırması sonucunda h-BN içeren nanokompozitlerin 1 M Na₂SO₄ elektrolit çözeltisi olarak kullanıldı. Oluşturulan cihazın anot ve katot elektrot bölümlerine ayrı ayrı olarak 20 µl elektrolit mikropipet yardımı ile eklendi. Elektrokimyasal performans testleri siklik voltametri (CV), galvanostatik yükleme-boşalma (GCD) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EES) methodları kullanılarak gerçekleştirildi.

5.3 Elektrokimyasal Performans Sonuçları (Optimizasyon çalışması)

İlk 5 deneme için anottaki PEDOT miktarını oransal olarak diğer bileşenlere eşit olarak dağıtılmıştır. Gerçekleştirilen 5 ölçüm için bulunan en yüksek kapasitans değeri 1 numaralı denemede bulunmuştur (CV metodunda C_{sp}=145,41 F/g). İlk 5 deneme için kompozitteki bileşenlerin % oranları Çizelge 5.4.'te verilmiştir

Çizelge 5. 4. Tezde kullanılan ilk 5 denemenin elektroaktif malzemelerinin çamur yapımında birleşme oranları.

Deneme No	h-BN / %	rGO / %	ZnO / %	PEDOT / %	Karbon siyahı / %
1-KATOT	-	60	5	30	5
1-ANOT	-	85,71	7,14	-	7,14
2-KATOT	5	55	5	30	5
2-ANOT	7,14	78,57	7,14	-	7,14
3-KATOT	10	50	5	30	5
3-ANOT	14,28	71,43	7,14	-	7,14
4-KATOT	15	45	5	30	5
4-ANOT	21,43	64,28	7,14	-	7,14
5-KATOT	20	40	5	30	5
5-ANOT	28,57	57,14	7,14	-	-

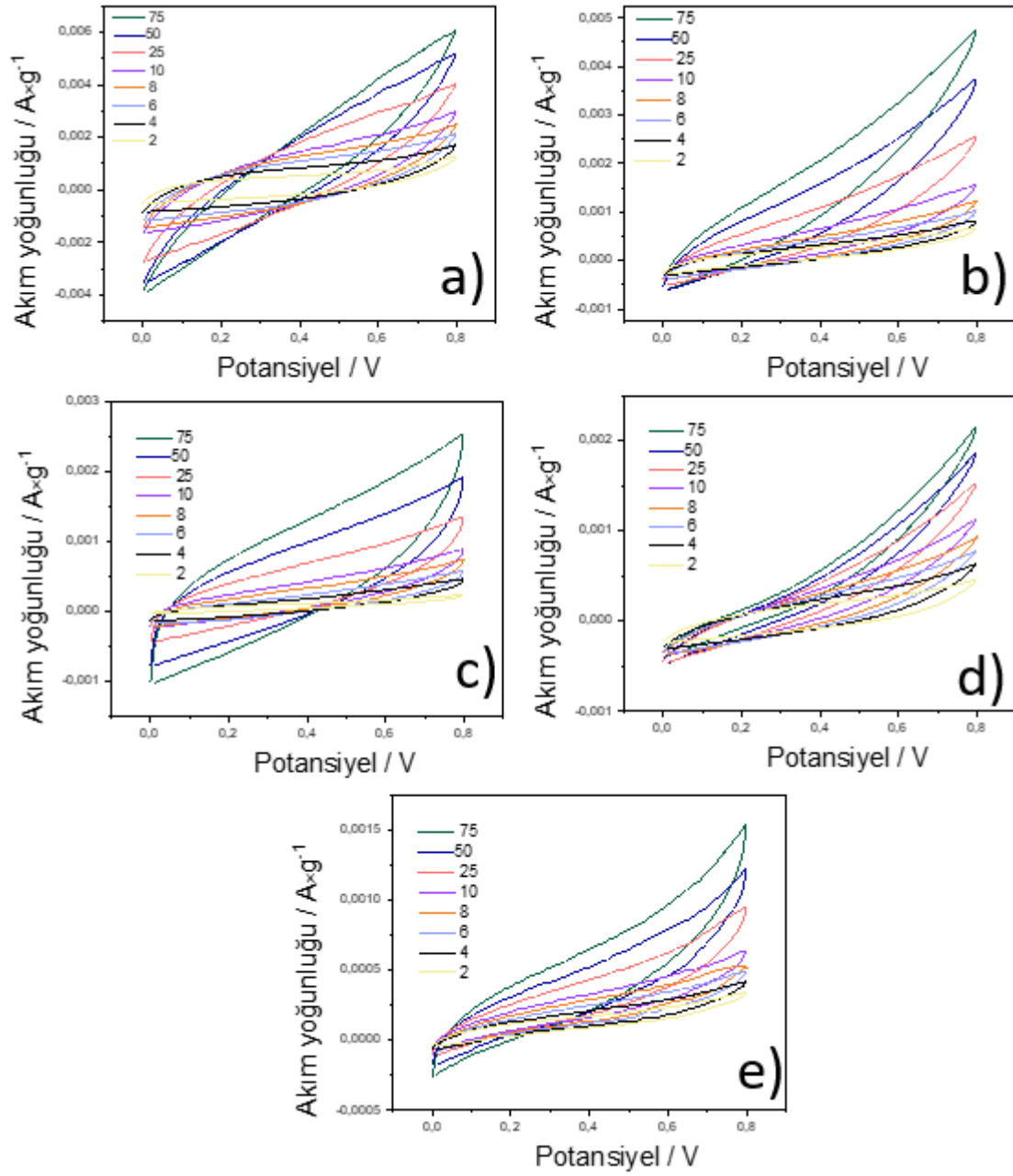
h-BN katkılamanın elektrokimyasal performansı düşürecek yönde etkilediği için 6'dan 11'e olan denemelerde ise h-BN kullanılmamıştır. Denemelerdeki % bileşen oranları Çizelge 5.5.'te verilmiştir. SC cihaz asimetrik süperkapasitör olduğundan dolayı katot miktarındaki PEDOT artırılırken anot tarafında kullanılmayıp oransal olarak diğer malzemelerin üzerine eklenerek iletken polimer etkisi de tez'de incelenmiştir.

Çizelge 5. 5. Tezde kullanılan 6 ile 11 arasındaki denemelerin elektroaktif malzemelerin çamur yapımında birleşme oranları

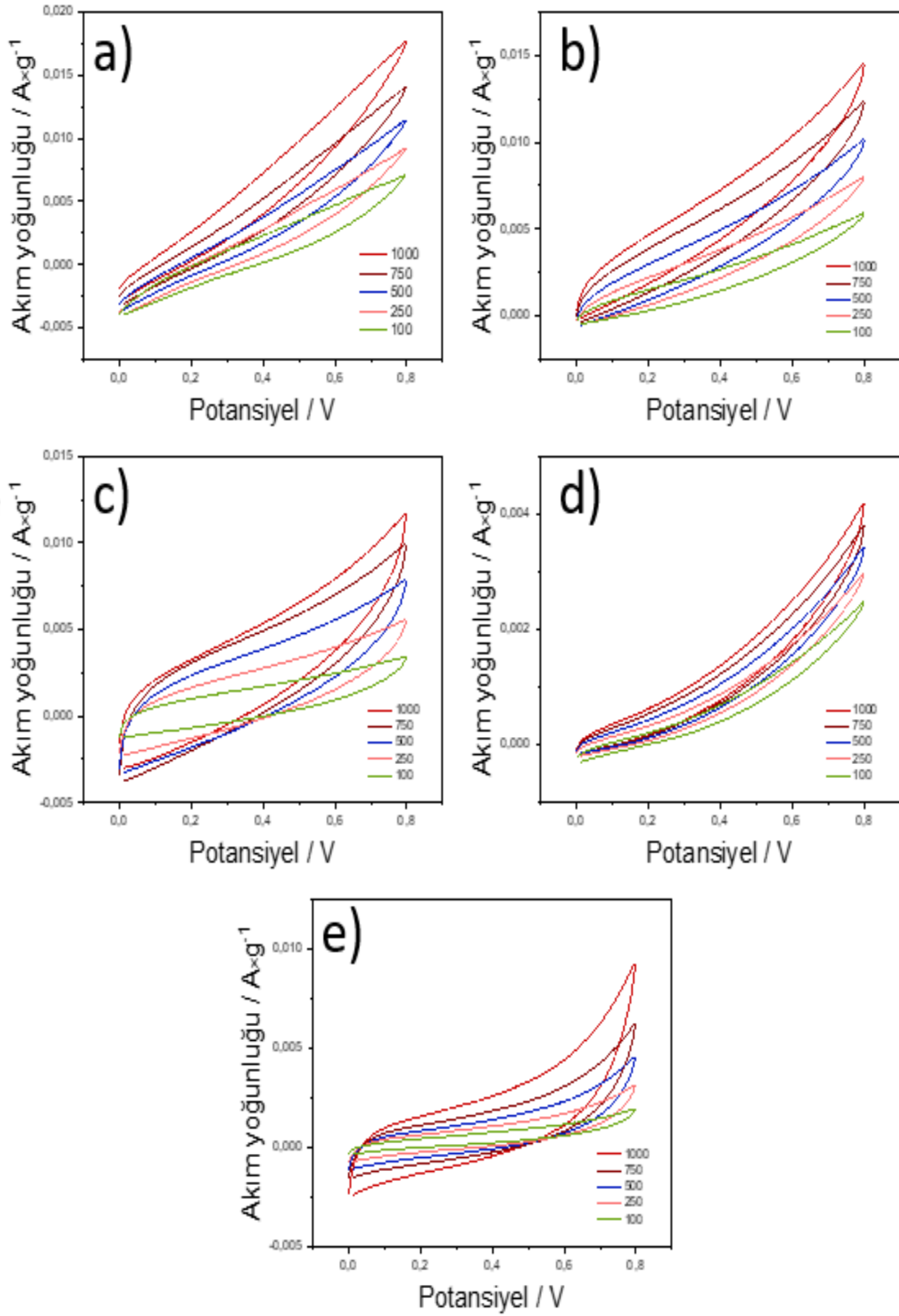
Deneme No	h-BN / %	rGO / %	ZnO / %	PEDOT / %	Karbon siyahı / %
6-KATOT	-	55	5	35	5
6-ANOT	-	85,71	7,14	-	7,14
7-KATOT	-	50	5	40	5
7-ANOT	-	83,3	8,3	-	8,30
8-KATOT	-	45	5	45	5
8-ANOT	-	81,81	9,09	-	9,09
9-KATOT	-	40	5	50	5
9-ANOT	-	80	10	-	10
10-KATOT	-	35	5	55	5
10-ANOT	-	77,7	11,1	-	11,10
11-KATOT	-	30	5	60	5
11-ANOT	-	75	12,5	-	12,50

5.3.1 CV Analizi

SC cihazların ilk 5 denemesi için CV ölçümleri Şekil 5.11'da verilmiştir. Cihaz CV ölçüm parametreleri ise 2-75 mV/s tarama hızında ve 1 M Na₂SO₄ elektrolit çözeltisi ile gerçekleştirilmiştir. CV ölçümlerine göre farklı tarama hızlarında yükleme ve boşalma eğrilerinin artan akım yoğunluklarıyla elde edildiği görülmektedir. Bu durum cihazın çalıştığını göstermektedir. İlk 5 denemede asimetrik elektrot bileşenleri Çizelge 5.4'te verilmiştir. CV ölçümlerine göre ilk 5 denemede en yüksek spesifik kapasitans 1. denemede $C_{sp}=145,15$ F/g ile 2 mV/g tarama hızında elde edilmiştir (Çizelge 5.4). 1. deneme de h-BN malzemesi katkısız SC elektrotlar hazırlanmıştır. Anot bölüme h-BN katkıya sonucu (%5, 2 deneme) spesifik kapasitans 3,30 kat azalarak $C_{sp}=43,93$ F/g'a 2 mV/s'de inmiştir. %10 h-BN katkısı ile spesifik kapasitans daha düşmüş sonrasında 4. denemede (%15 h-BN katkılama) spesifik kapasitans $C_{sp}=52,36$ F/g elde edilmiştir. Ancak, %20 h-BN katkılamada spesifik kapasitans tekrar $C_{sp}=18,17$ F/g'a 2 mV/s'de düşmüştür. Sonuç olarak h-BN katkılama spesifik kapasitans düşürücü yönde etki etmiştir. Bu açıdan ölçümlere 1 nolu deneme baz alınarak devam edilmiştir. Ayrıca ilk 5 denemeye ait 100-1000 tarama hızındaki CV ölçümleri Şekil 5.12'de verilmiştir.



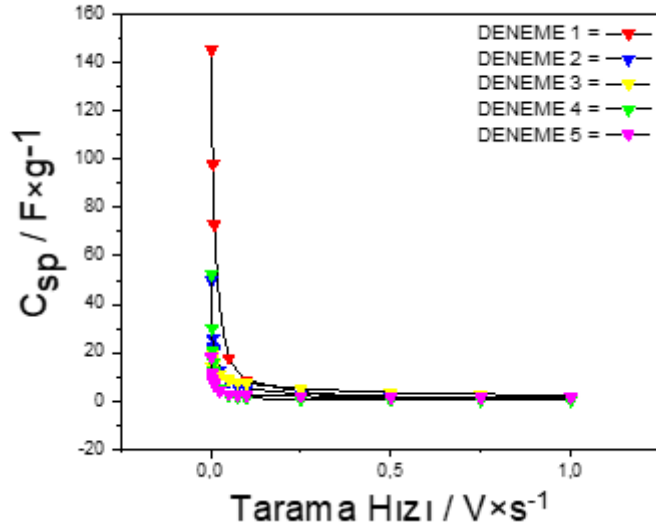
Şekil 5.11. 2-75 mV/s tarama hızındaki CV grafikleri, a) Deneme 1, b) Deneme 2, c) Deneme 3, d) Deneme 4, e) Deneme 5



Şekil 5.12. 100-1000 mV/s tarama hızındaki CV grafikleri, a) Deneme 1, b) Deneme 2, c) Deneme 3, d) Deneme 4, e) Deneme 5

Çizelge 5.6. İlk 5 deneme için CV metoduna göre elde edilen C_{sp} değerleri

Denemeler	$C_{sp} / (F/g)$
1	145,15 (2 mV/s)
2	43,93 (2 mV/s)
3	17,75 (4 mV/s)
4	52,36 (2 mV/s)
5	18,17 (2 mV/s)



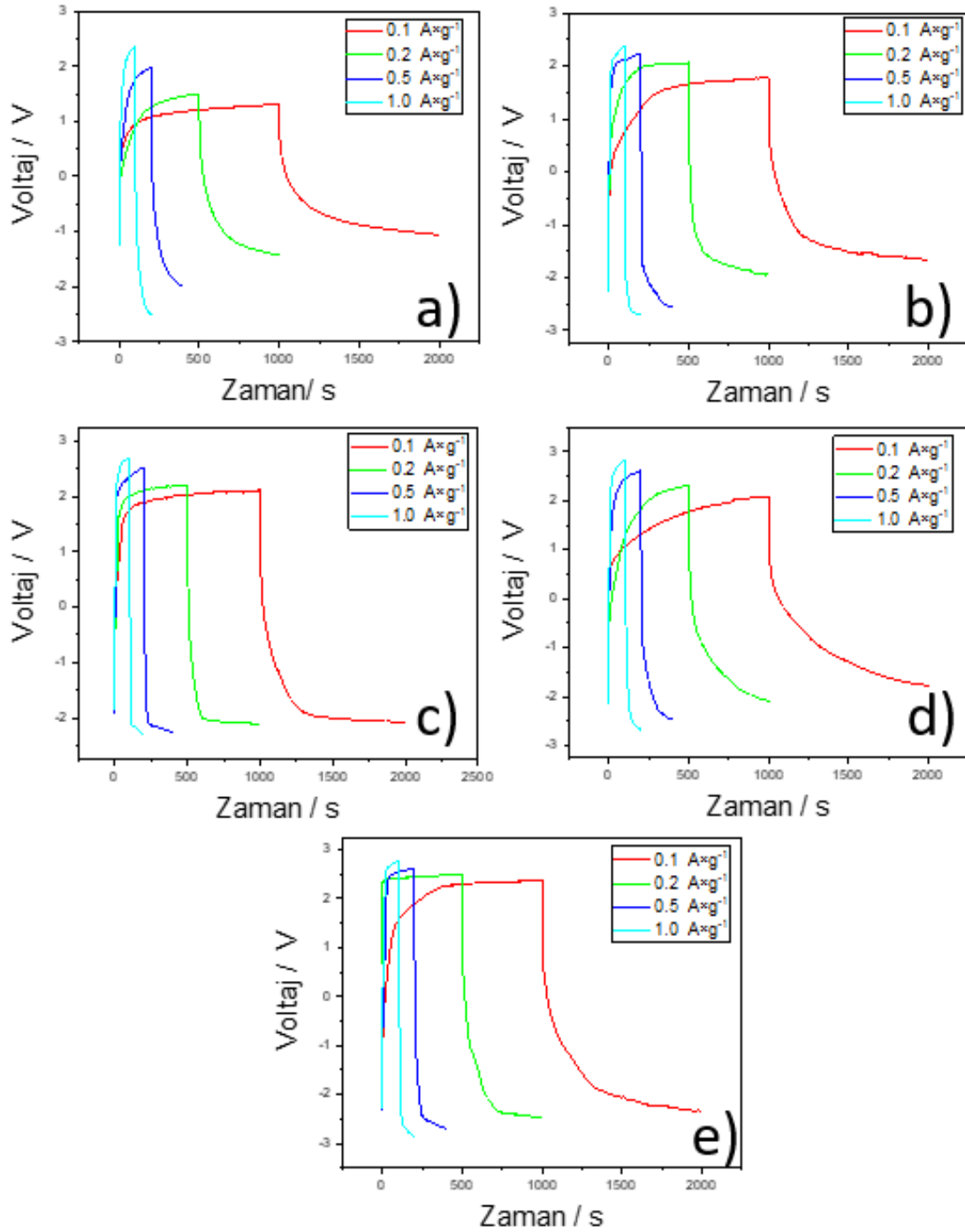
Şekil 5. 13. 1'den 5'e kadar olan denemelerin farklı tarama hızlarındaki spesifik kapasitans grafiği

CV ölçüm sonuçları Çizelge 5.6. ve Şekil 5.13'de de verilmiştir.

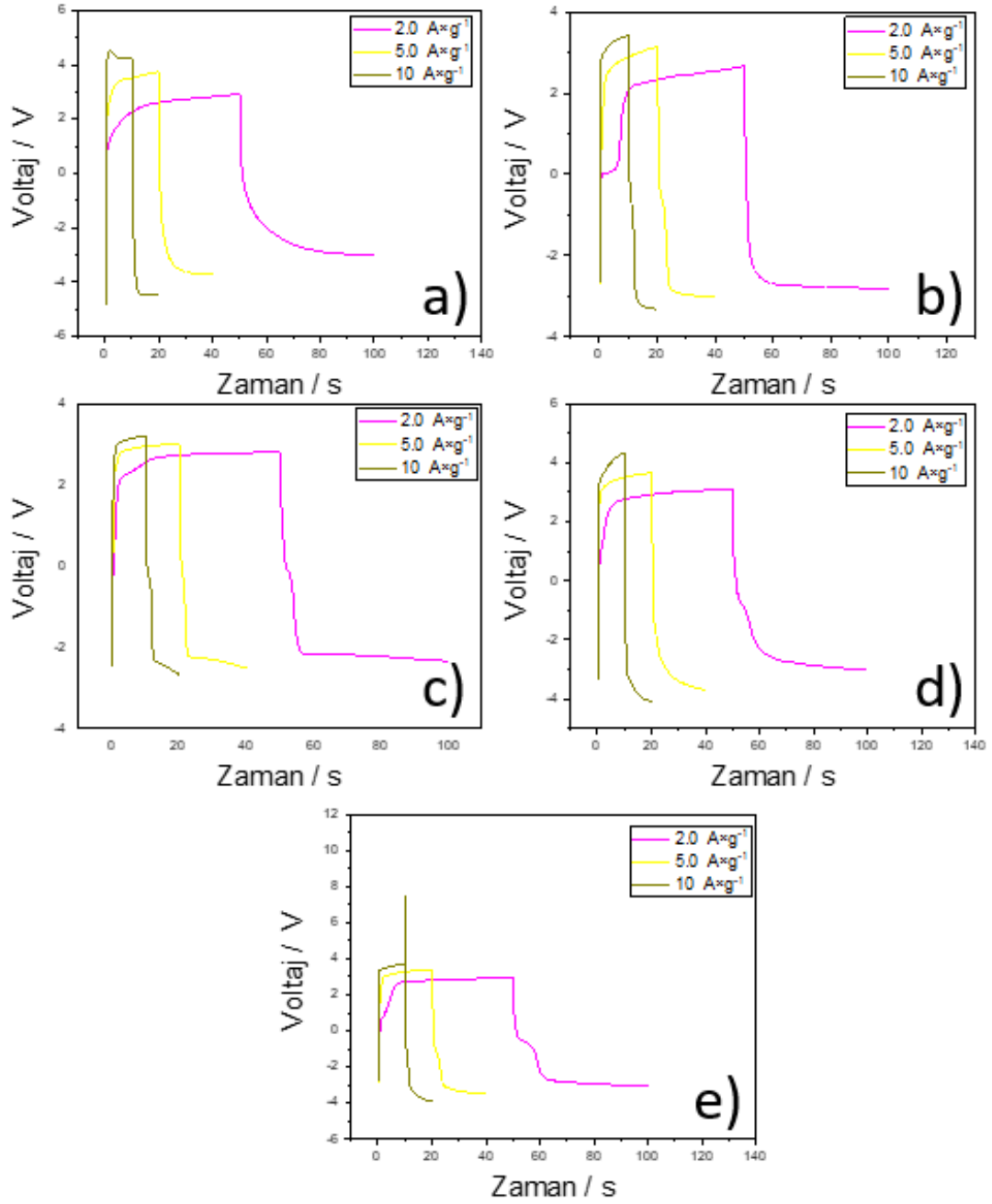
5.3.2 GCD Analizi

SC cihazın ilk 5 denemesine ait GCD metoduna göre elde edilen sonuçlar farklı akım yoğunluklarında (0,1-1,0 ve 2-10,0 A/g) Şekil 5.14 ve Şekil 5.15'te verilmiştir. h-BN yüksek yüzey alanına sahip grafene benzer III ve V grup elementlerinden oluşur (Mashioloane vd., 2023). En yüksek spesifik kapasitans $C_{sp} = 0,41 F/g$ ile 0,1 mA'de elde edilmiştir. h-BN katkısız bileşen oranlarında CV metodu ile paralel olarak en yüksek spesifik kapasitans hesaplanmıştır.

GCD metoduna göre elde edilen en yüksek enerji yoğunluğu $E = 0,48 \text{ Wh/kg}$ 2 nolu denemede göre yoğunluğu ise $P = 175 \text{ W/kg}$ 5 nolu denemede elde edilmiştir.



Şekil 5.14. 0,1-1,0 A/g sabit akım yoğunluğunda GCD grafikleri, a) Deneme 1, b) Deneme 2, c) Deneme 3, d) Deneme 4, e) Deneme 5



Şekil 5.15. 2-10,0 A/g sabit akım yoğunluğunda GCD grafikleri, a) Deneme 1, b) Deneme 2, c) Deneme 3, d) Deneme 4, e) Deneme 5

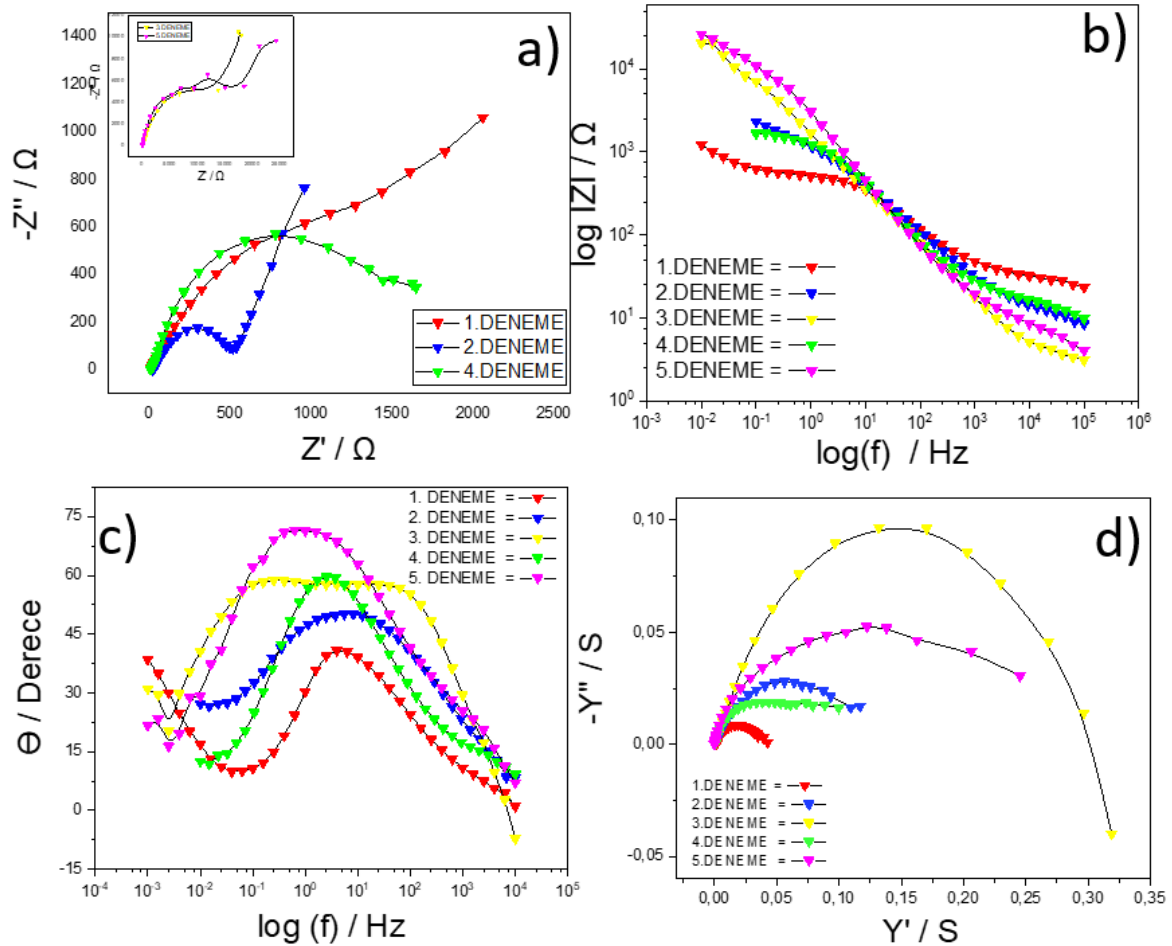
5.3.3 EES Analizleri

İlk 5 denemenin EES grafikleri (Nyquist, Bode-magnitude, Bode-faz ve Admitans) Şekil 5.16'da verilmiştir. Ölçümler 0,1-100.000 Hz frekans aralığında alınmıştır. Nyquist grafiğinden elde edilen sonuçlara göre en yüksek spesifik kapasitans $C_{sp}=0,164$ F/g ile Deneme-1'de verilmiştir. Diğer spesifik kapasitans sonuçları sırasıyla $C_{sp}=0,0152$, 0,0178, 0,0161 ve 0,0174 F/g ile Deneme-2, 3, 4 ve 5'te elde edilmiştir (Şekil 5.16a). En yüksek spesifik kapasitans çift katmanlı kapasitans (C_{dl}) için Deneme-1'de $C_{dl}=0,00642$ F/g'da elde edilmiştir. Şekil

5.16'da elde edilen diğer C_{dl} değerleri sırasıyla 0,00437, 0,00058, 0,00219 ve 0,0004 F/g Deneme-2, 3, 4 ve 5'te elde edilmiştir.

Bode-faz grafiği ilk 5 deneme için incelendiğinde en yüksek faz açısı $\theta=71,61^\circ$ ile 0,89 Hz'de elde edilmiştir. Diğer denemelere ait en yüksek faz açılı sırasıyla $\theta=40,54^\circ$, 4, 19 Hz'de, $\theta=50,37^\circ$, 7, 02 Hz'de, $\theta=58,65^\circ$, 0, 21 Hz'de, $\theta=59,40^\circ$, 2, 65 Hz'de Deneme-1, 2, 3 ve 4 için elde edilmiştir (Şekil 5.16c).

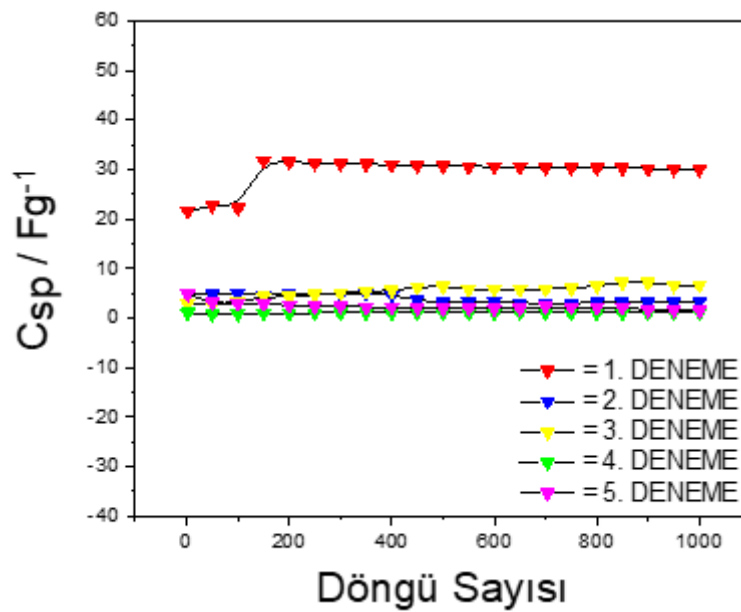
Admitans grafikleri EES yöntemine göre malzemenin iletkenliği hakkında bilgi verir. En yüksek iletkenlik Deneme-3'te $Y''=0,028$ S ($Y'=0,018$ S'te) elde edilmiştir. Diğer iletkenlik değerleri sırasıyla $Y''=0,0068$ S ($Y'=0,018$ S'te), $Y''=0,015$ S ($Y'=0,018$ S'te), $Y''=0,018$ S ($Y'=0,018$ S'te), $Y''=0,022$ S Deneme-1,4, 2 ve 5 için elde edilmiştir (Şekil 5.16d).



Şekil 5.16. İlk 5 denemenin EES grafikleri, a) Nyquist, b) Bode-magnitude, c) Bode-faz, d) Admitans. Ölçümler 0,1-100.000 Hz frekans aralığında alınmıştır

5.3.4 Stabilité Analizi

Uzun süreli yükleme-boşalma performansı CV yöntemine göre 100 mV/s tarama hızında 1000 döngüde ilk 5 deneme için alınmıştır. Deneme 1 ,3 ve 4 için spesifik kapasitans korumanın %100'ün üzerinde olduğu tespit edilmiştir. Sırasıyla Deneme-1, 2, 3, 4 ve 5 için yüzde spesifik koruma değerleri %132,19, %68,50, %120, %103,02 ve %76,20'dir. Stabilitenin %100'ün üzerinde olması malzemenin zamanla stabil hale gelmesi ve çevrim sayısının artmasıyla daha fazla yük depolayabilme kabiliyetine sahip olmasıyla açıklanmaktadır (Yuan vd., 2009).

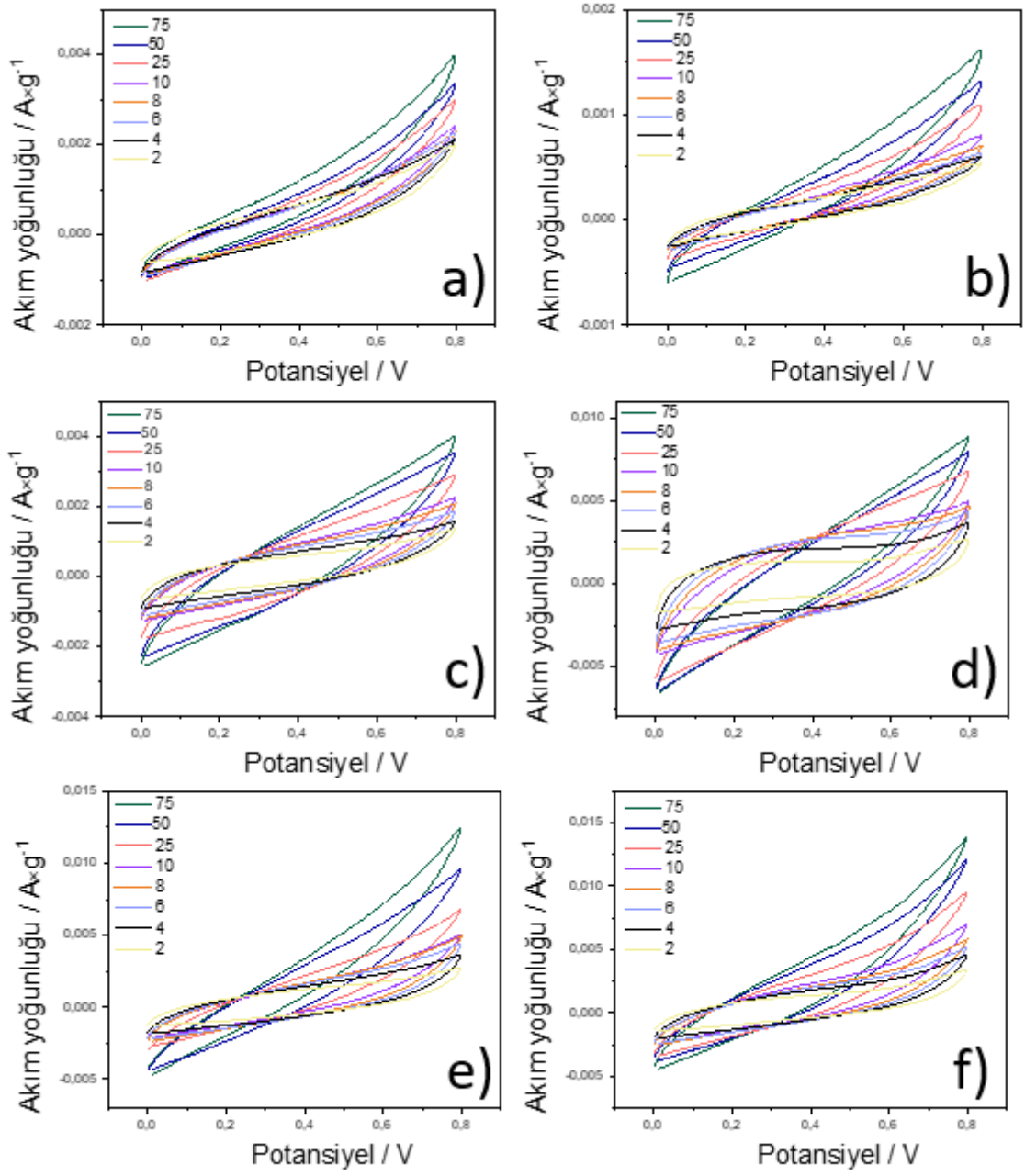


Şekil 5.17. 1'den 5'e kadar olan denemelerin 100 mV/s tarama hızında 1000 döngü ile gerçekleştirilen stabilite analiz grafiği

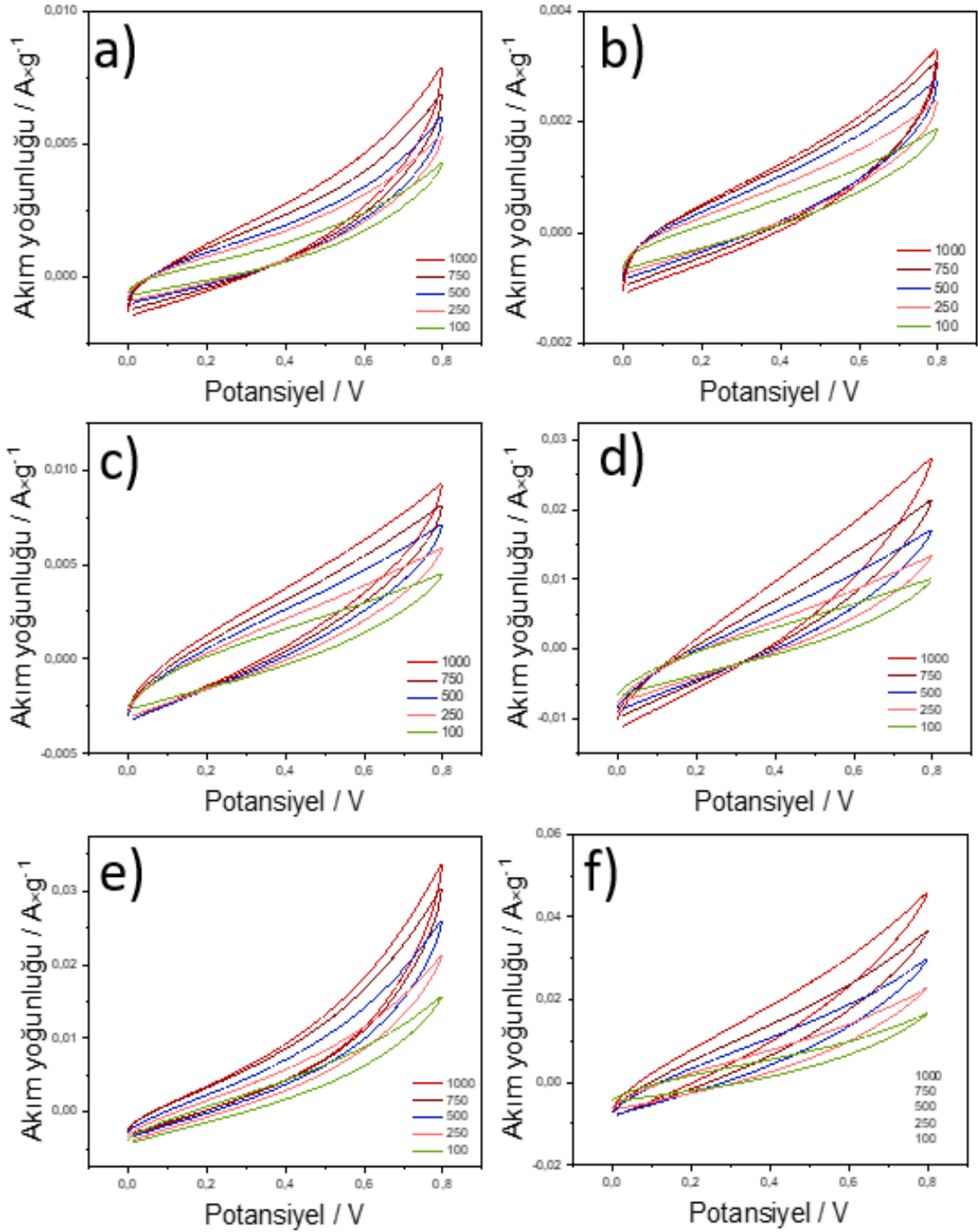
5.4 En iyi Elektrokimyasal performansın Sonuçlarını (Optimizasyon çalışması)

5.4.1. CV Analizi

İlk 5 deneme sonucu CV ölçümlerine göre elde edilen en iyi spesifik kapasitans değeri (Deneme-1) alınarak Deneme 6-11 arasındaki elektrot bileşenlerine Çizelge 5.5'e göre oransal olarak dağıtılmıştır. Deneme 6-11 için 2-75 mV/s tarama hızındaki CV grafikleri Şekil 5.18a-f'de verilmiştir. Ayrıca Deneme 6-11'e ait 100-1000 mV/s tarama hızlarındaki CV grafikleri Şekil 5.19a-f'de verilmiştir.

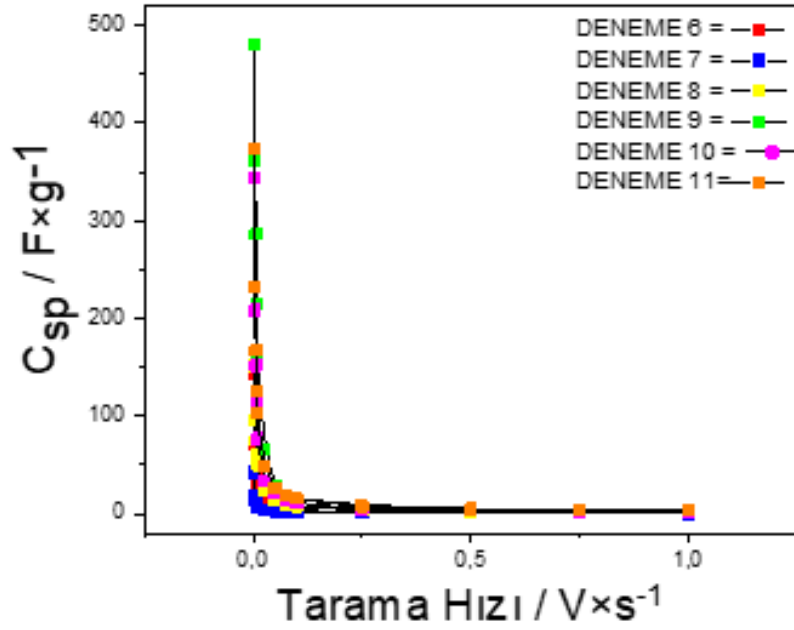


Şekil 5.18. 2-75 mV/s tarama hızındaki CV grafikleri, a) Deneme 6, b) Deneme 7, c) Deneme 8, d) Deneme 9, e) Deneme 10, f) Deneme 10



Şekil 5.19. 100-1000 mV/s tarama hızındaki CV grafikleri, a) Deneme 6, b) Deneme 7, c) Deneme 8, d) Deneme9, e) Deneme 10, f) Deneme 10

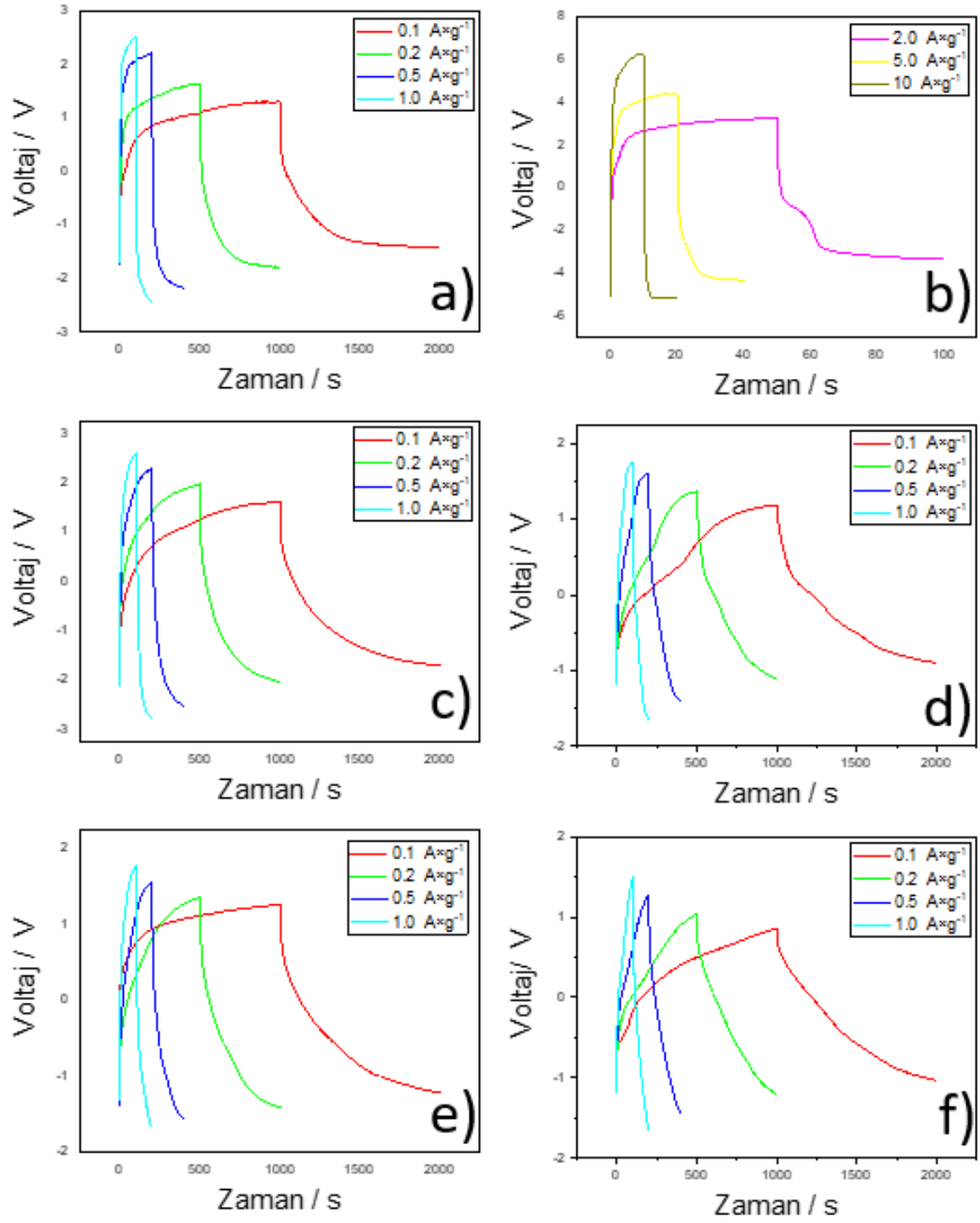
Deneme 6-11 arası elde edilen en yüksek spesifik kapasitans değeri Deneme-9 içi $C_{sp}=480,133$ F/g olarak 2 mV/s tarama hızında elde edilmiştir. Diğer spesifik kapasitans sonuçları sırasıyla $C_{sp}=143,13$, 41,86, 151,52, 343,51 ve 373,03 F/g Deneme 6, 7, 8, 10, 11 için elde edilmiştir.



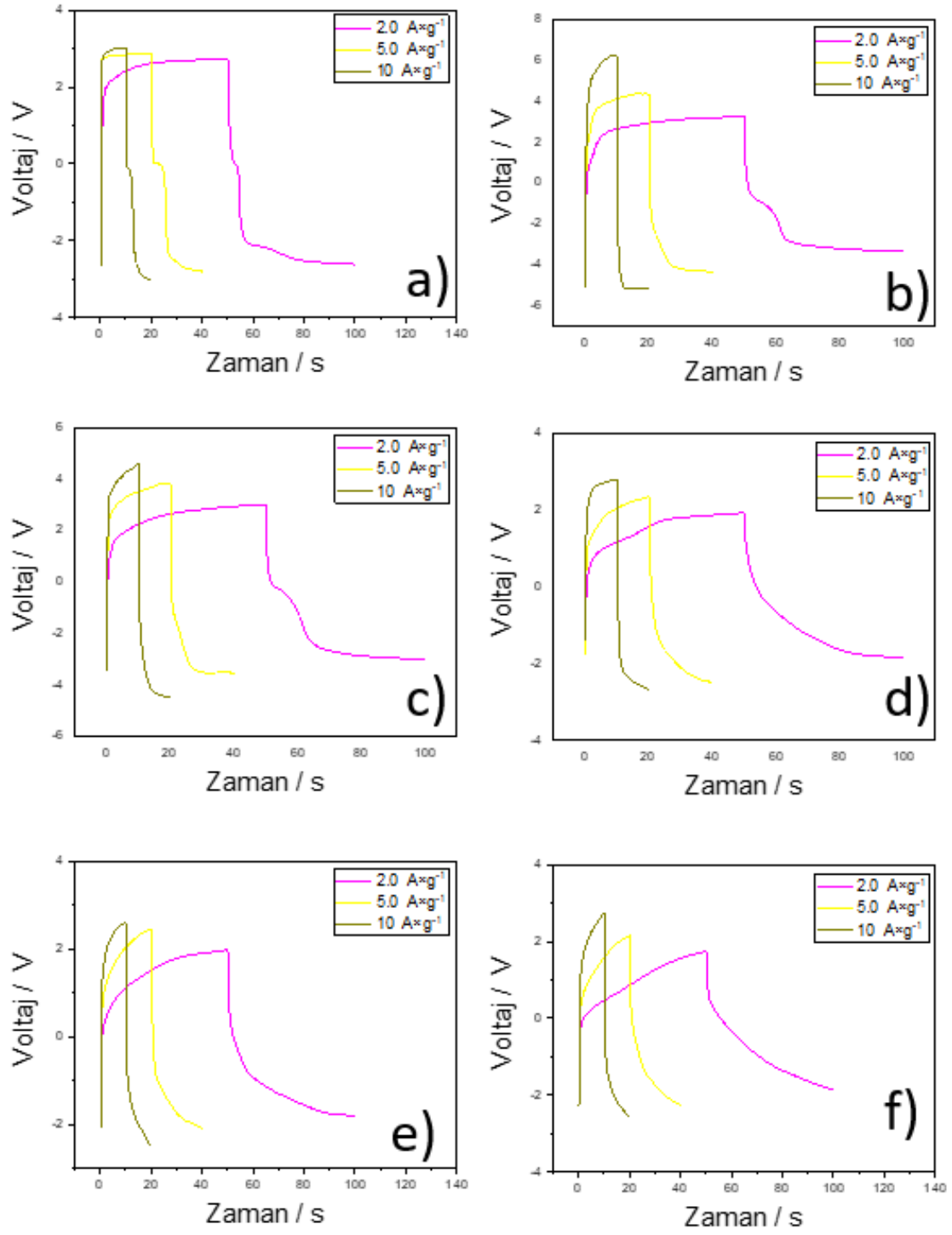
Şekil 5. 20. 6'dan 11'e kadar olan denemelerin farklı tarama hızlarındaki spesifik kapasitans grafiği

5.4.2 GCD Analizi

Deneme 6-11 arasındaki galvanostatik yükleme boşalma grafikleri sabit akım yoğunlukları 0,1-1,0 A/g arasında Şekil 5.21a-f ile sabit akım yoğunlukları 2,0-10,0 A/g arasında Şekil 5.22a-f'de verilmiştir. Elde edilen GCD ölçümlerinden en yüksek spesifik kapasitans değeri Deneme-9 için 0,1 A/g'da $C_{sp}=0,86$ F/g elde edilmiştir. CV sonuçlarında da Deneme 9'un en yüksek elde edilmesi her iki metod içinde çalışmanın Deneme 9 için en uygun elektrot bileşenleri olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.21. 0,1-1,0 A/g sabit akım yoğunluğunda GCD grafikleri, a) Deneme 6, b) Deneme 7, c) Deneme 8, d) Deneme9, e) Deneme 10, f) Deneme 10



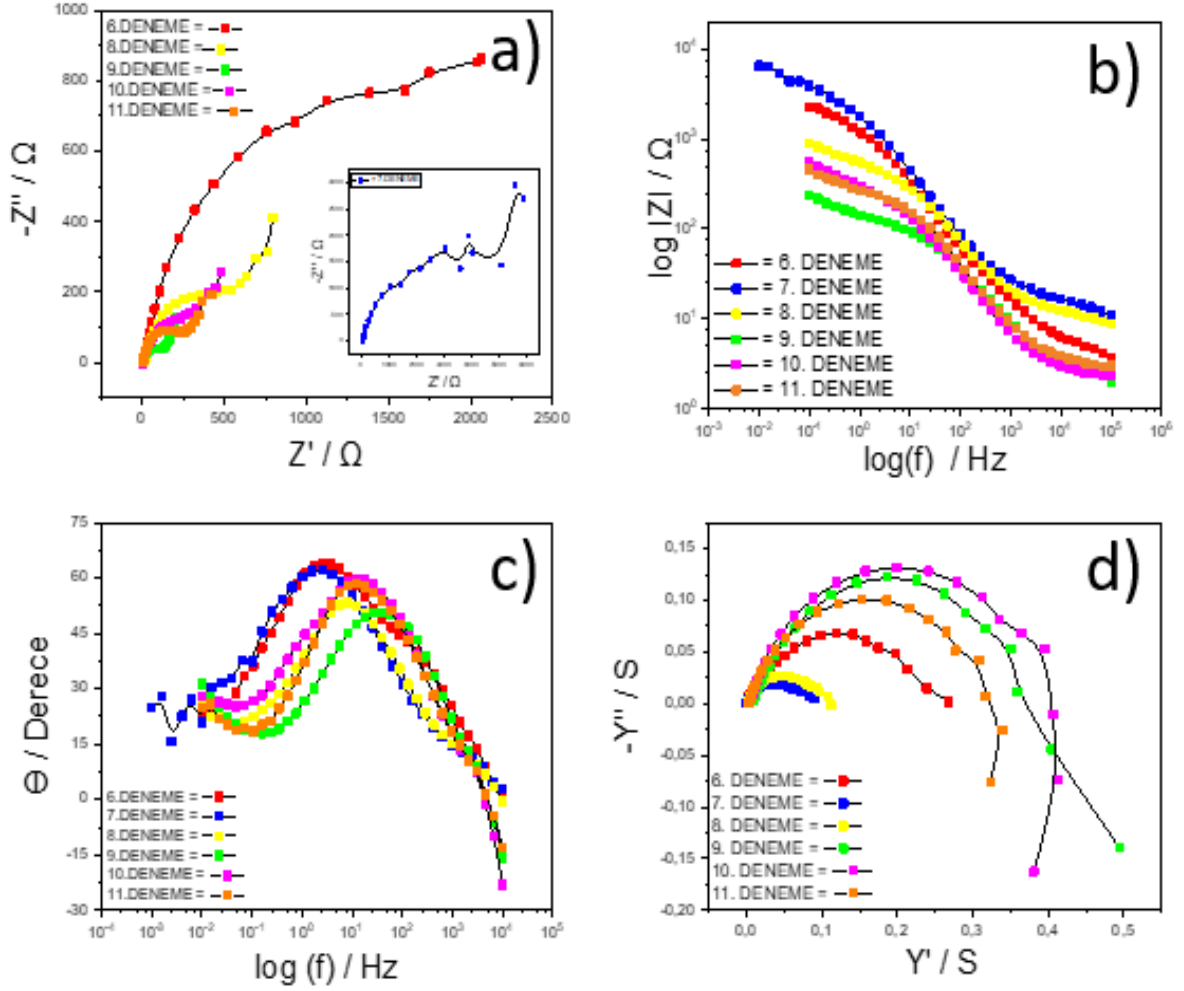
Şekil 5.22. 2-10,0 A/g sabit akım yoğunluğunda GCD grafikleri, a) Deneme 6, b) Deneme 7, c) Deneme 8, d) Deneme9, e) Deneme 10, f) Deneme 10

5.4.3 EES Analizleri

Deneme 6-11'in elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EES) grafikleri (Nyquist, Bode-magnitude, Bode-faz ve Admitans), 0,1-100.000 Hz frekans aralığında Şekil 5.23'de verilmiştir. Deneme 6-11 Nyquist grafik sonuçlarına göre en yüksek spesifik kapasitans $C_{sp}=0,222$ F/g ile Deneme-9 için elde edilmiştir. Diğer spesifik kapasitans sonuçları ise sırasıyla $C_{sp}=0,0275, 0,0695, 0,0512, 0,0785$ ve $0,112$ F/g Deneme-6, 7, 8, 10 ve 11 elde edilmiştir (Şekil 5.23a). Çift katmanlı kapasitans (C_{dl}) değeri ise Şekil 5.23b'deki Bode-magnitude grafiği üzerinden hesaplama yapılarak elde edilir. En yüksek C_{dl} değeri $0,07294$ F/g ile Deneme-9 için elde edilmiştir. Diğer C_{dl} değerleri sırasıyla $C_{dl}=0,00667, 0,00183, 0,00148, 0,02323$ ve $0,02949$ F/g Deneme 6, 7, 8, 10 ve 11 için elde edilmiştir (Şekil 5.23b).

Faz açısı ise $\theta=90^\circ$ ye yakın değerlerde kapasitif davranış artmaktadır. En yüksek faz açısı Şekil 5.23c'deki grafik üzerinden $\theta=64^\circ$ ile $2,52$ Hz'de elde edilmiştir. Diğer faz açıları ise sırasıyla $\theta=62,02^\circ$ ile $2,07$ Hz (Deneme-7), $53,06^\circ$ ile $7,90$ Hz (Deneme-8), $50,63^\circ$ ile $37,37$ Hz (Deneme-9), $59,47^\circ$ ile $14,47$ Hz (Deneme-10) ve $58,25^\circ$ ile $10,92$ Hz (Deneme-11) elde edilmiştir.

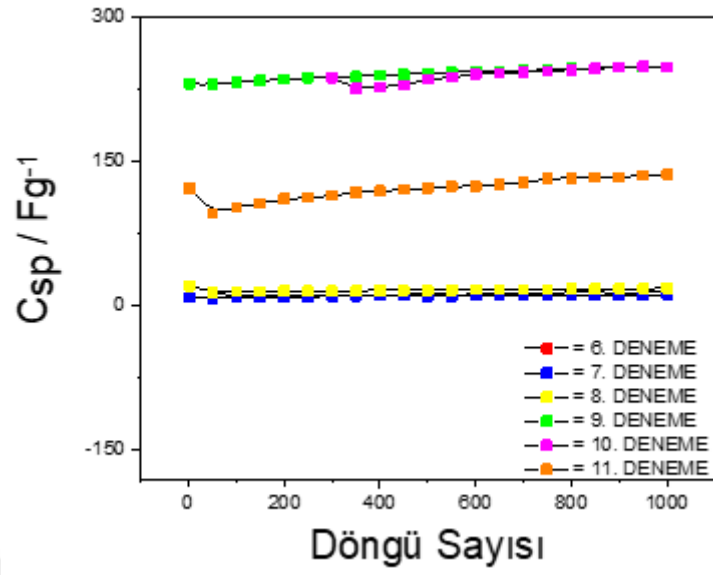
Admitans grafikleri ise elektrot malzemelerinin iletkenlikleri hakkında bilgi verir. Buna göre $Y'=0,0442$ S'de en yüksek iletkenlik Deneme-10'da $Y''=0,0660$ S olarak hesaplanmıştır. Diğer iletkenlik değerleri ise sırasıyla $Y'=0,0442$ S'de iletkenlik Deneme-6'da $Y''=0,0420$ S, Deneme-7'de $Y''=0,0173$ S, Deneme-8'de $Y''=0,0273$ S, Deneme-9'da $Y''=0,0529$ S, Deneme-11'de $Y''=0,0544$ S elde edilmiştir (Şekil 5.23d).



Şekil 5.23. Deneme 6-7-8-9-10 ve 11'in EES grafikleri, a) Nyquist, b) Bode-magnitude, c) Bode-faz, d) Admitans. Ölçümler 0,1-100.000 Hz frekans aralığında alınmıştır

5.4.4 Stabilite Analizi

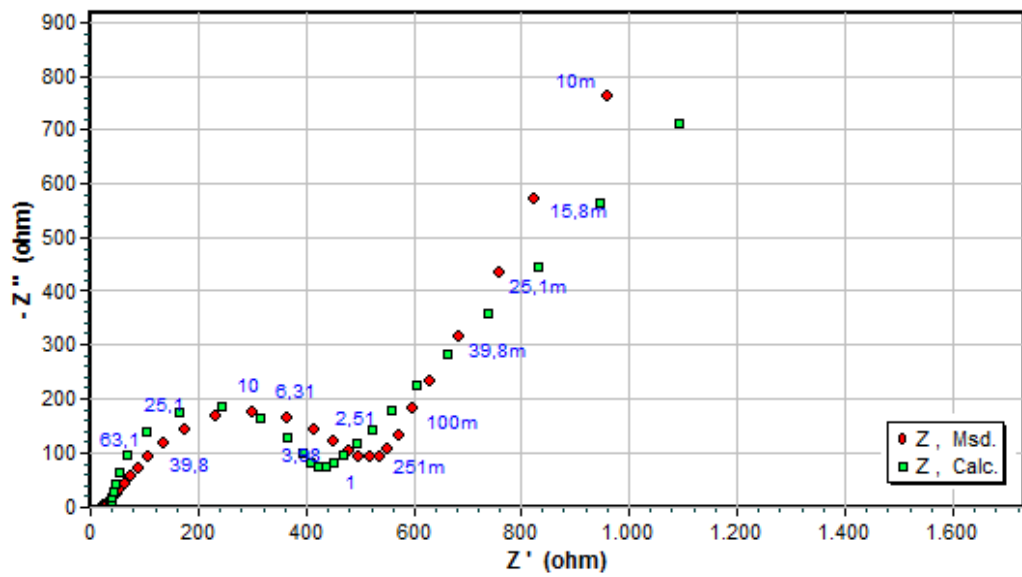
Stabilite ölçümleri CV metoduna göre 100 mV/s tarama hızında 1000 defa yükleme-boşalma perfromansına göre Deneme 6-11 için 1 M Na_2SO_4 elektrolit çözeltisinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.24). 1000 defa yükleme boşalma sonucu başlangıç kapasitans değeri koruması en yüksek Deneme-7 için %128,4 elde edilmiştir. Diğer kapasitans korumaları sırasıyla Deneme 6 için %77,35, Deneme-8 için %89,67, Deneme-9 için %107,74, Deneme-10 için %111,97 ve Deneme-11 için %111,79 tespit edilmiştir. Stabilitenin %100'ün üzerinde olması elektrolit ile elektrot arasında ıslanabilirliğin denge sağlanması sonucu ve çevrim sayısının artması ile daha fazla yük depolayabilme kabiliyetine sahip olması ile açıklanabilmektedir (Şekil 5.24).



Şekil 5.24. 6'dan 11'e kadar olan denemelerin 100 mV/s tarama hızında 1000 döngü ile gerçekleştirilen stabilite analiz grafiği

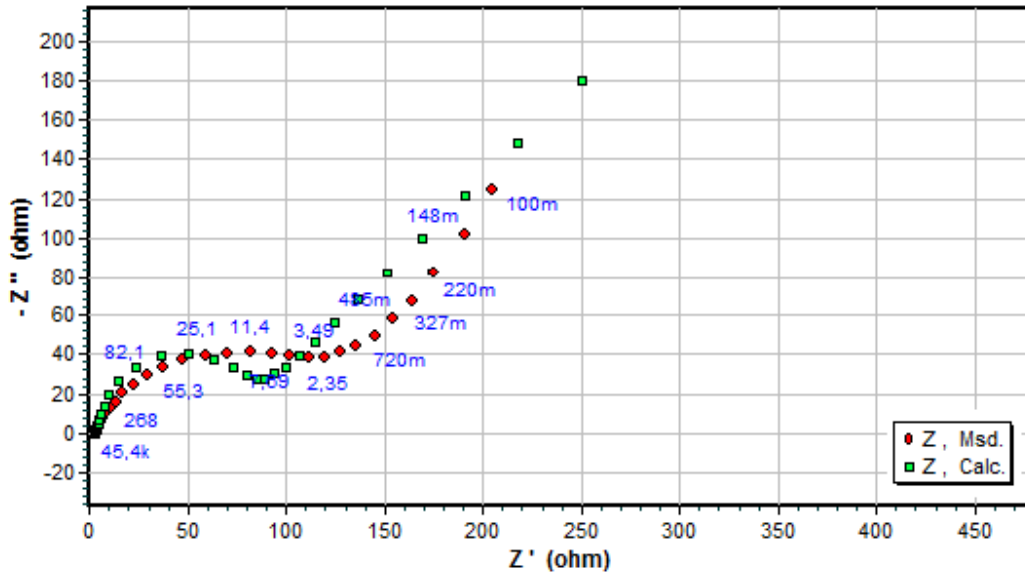
5.5 Eşdeğer Devre Modeli Analizi

Eşdeğer devre analizi için ZSimpWin 3.22 devre analiz programında $R_s(CR_1(W))$ devresi Kramers Kronig test uygulanarak yapılmış ve Çizelge 5.7' deki sonuçlar elde edilmiştir. h-BN artışının incelendiği ilk 5 deneme için CV ölçümüne göre en yüksek spesifik kapasitans değerinin en yüksek elde edildiği 1 numaralı denemede ($C_{sp}=145,15$ F/g) Şekil 5.25'teki Nyquist grafiği verilmiştir.



Şekil 5.25. $R_s(CR_1(W))$ eşdeğer devre modelinden elde edilen Deneme 1'in Nyquist grafiği

Elde edilen grafikte teorik ve deneysel EES verilerinin birbirine çakıştığı gözlenmiş ve devrenin uygulanabilirliği % hata değerinin %20'den küçük ve $\chi^2 < 10^{-2}$ olmasına göre alınmıştır. Ayrıca 6-11 deneme için CV metoduna göre en yüksek spesifik kapasitans 9 nolu denemede $C_{sp} = 480,13 \text{ F/g}$ ile elde edilmiştir. 9 nolu denemeye ait $R_s(CR_1(W))$ eşdeğer devre modeli sonucuna göre Nyquist garfı Şekil 5.26'da verilmiştir.



Şekil 5.26. $R_s(CR_1(W))$ eşdeğer devre modelinden elde edilen Deneme 9'un Nyquist garfı

Çizelge 5.7. Yapılan denemelerin eşdeğer devre modeli analizi [$R_s(CR_1(W))$]

Deneme No	R_s / Ω	C_1 / F	R_1 / Ω	$W / S \times s^5$	χ^2
1	36	$1,63 \times 10^{-5}$	344,8	$3,96 \times 10^{-4}$	0,04693
2	7,314	$6,89 \times 10^{-5}$	373,8	$5,08 \times 10^{-4}$	0,01107
3	1,746	$1,25 \times 10^{-4}$	$1,11 \times 10^4$	$6,52 \times 10^{-4}$	0,09212
4	11,52	$5,05 \times 10^{-5}$	771,8	$8,02 \times 10^{-4}$	0,0174
5	3,597	$5,56 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^4$	$7,69 \times 10^{-4}$	0,03526
6	3,12	$7,19 \times 10^{-5}$	1031	$9,98 \times 10^{-4}$	0,01109
7	11,05	$6,2 \times 10^{-5}$	1869	$6,7 \times 10^{-4}$	0,01453
8	9,745	$4,01 \times 10^{-5}$	242,3	$1,31 \times 10^{-3}$	0,01591
9	2,723	$3,49 \times 10^{-5}$	649,5	$4,95 \times 10^{-3}$	0,03866
10	2,065	$9,31 \times 10^{-5}$	153,9	$2,86 \times 10^{-3}$	0,02883
11	2,862	$5,63 \times 10^{-5}$	145,7	$3,09 \times 10^{-3}$	0,01636

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tezde h-BN katkılı rGO temelli malzemelerin Çinko oksit (ZnO), karbon siyahı, PEDOT gibi malzemelerle katkılanarak asimetrik süperkapasitör cihazlar yapılmıştır. Malzemelerin karakterizasyonları FTIR-ATR, SEM-EDX, TGA-DTA, BET, Dört nokta prob katı iletkenlik ile analiz edilmiştir. Elde edilen malzemelerin EDX analizlerinden yapıdaki elementlerin ağırlıkça % bileşenleri elde edilmiştir. BET analiz sonuçlarına göre en yüksek yüzey alanı 22,65 m²/g ile ZnO için elde edilmiştir. Ayrıca por hacmi bakımından da en yüksek ZnO'dur. rGO malzemesinin porlu yapısı, por genişliği 4,60 nm ile en yüksek değerde olduğu tespit edilmiştir. FTIR-ATR yapı analizleri ile rGO, PEDOT, h-BN ve ZnO maddeleri incelenmiştir. Yapıların başarılı bir şekilde sentezlendikleri tespit edilmiştir. Özellikle B-N-B eğilme titreşiminin 687 cm⁻¹ ve 777 cm⁻¹ 'de elde edilmesi h-BN'nin borik asitten sentezlendiğini göstermiştir. Termal ısı davranışları TGA-DTA analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Özellikle PEDOT iletken polimerinin daha fazla ısı bozunmaya uğradığı gözlemlenmiştir. 400-600 °C arası bu bozunma çok daha fazla olmaktadır. ZnO ise termal dayanımı en fazla olan maddedir. DTA-Sıcaklık grafiğinde ZnO maddesi endotermik ısı davranış gösterirken, h-BN, PEDOT ve rGO için farklı sıcaklık değerlerinde hem endotermik hem de ekzotermik ısı davranış gösterdiği tespit edilmiştir. Katı iletkenlik ölçümlerine göre ZnO nanopartikülleri en yüksek iletkenlik değeri (2.16×10⁻³ S/cm) ile elde edilmiştir. Ayrıca PEDOT için katı iletkenlik (1.76×10⁻⁴ S/cm) elde edilmiştir. Elektrokimyasal ölçüm sonuçlarında CV metoduna göre Deneme 1 'de en yüksek spesifik kapasitans C_{sp}= 145,12 F/g, 2mV/s tarama hızında elde edilmiştir. Deneme 6-11 arasında ise en yüksek spesifik kapasitans Deneme 9 için C_{sp}= 480,13 F/g ile 2 mV/s tarama hızında elde edilmiştir. Stabilite ölçümleri 1000 defa yükleme boşalma ile CV metoduna göre Deneme 1, 3, 4, 7, 10 ve 11 'de %100 ve üzerinde elde edilmiştir. Ayrıca elektrokimyasal empedans spektroskopi sonuçlarının ZsimpWin 3.22. devre simülasyon programı ile teorik ve deneysel sonuçları karşılaştırılmış ve R_s(CR₁(W)) eşdeğer devresi ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

Sonuç olarak h-BN katkılı rGO temelli asimetrik süperkapasitör elektrot malzemelerinin enerji depolama sistemlerinde kullanabileceği raporlanmıştır.

KAYNAKLAR

- Ahmad, R., Khan, U. A., Iqbal, N., & Noor, T. (2020). Zeolitic imidazolate framework (ZIF)-derived porous carbon materials for supercapacitors: an overview. *RSC advances*, 10(71), 43733-43750.
- Akgül, Ö. (2015). İndirgenmiş Grafen Oksit/Çinko Oksit Kompozit Madde Sentezi ve Süperkapasitör Uygulaması (Yüksek Lisans Tezi). Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı Kahramanmaraş.
- Alamin, A. A., Elsaid, M. A., Mansour, A. A., & Anis, W. R. (2024). FeCo₂S₄/RGO/Ag diamond-like nanostructured electrode material for highly efficient symmetric supercapacitor. *Journal of Energy Storage*, 89, 111621.
- Althubaiti, N., Mussa, Y., Bongu, C. S., Bayhan, Z., Arsalan, M., Soliman, A., & Alsharaeh, E. (2022). Reduced graphene oxide/hexagonal boron nitride-based composite as a positive electrode in asymmetric supercapacitors. *Journal of Materials Science*, 57(30), 14371-14385.
- Ates, M., Caliskan, S., & Ozten, E. (2018). Preparation of rGO/Ag/PEDOT nanocomposites for supercapacitors. *Materials Technology*, 33(14), 872-883.
- Ates, M., Yildirim, M., Kuzgun, O., & Ozkan, H. (2019). The synthesis of rGO, rGO/RuO₂ and rGO/RuO₂/PVK nanocomposites, and their supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 787, 851-864.
- Azman, N. H. N., Lim, H. N., & Sulaiman, Y. (2016). Effect of electropolymerization potential on the preparation of PEDOT/graphene oxide hybrid material for supercapacitor application. *Electrochimica Acta*, 188, 785-792.
- Babu, A., Somesh, T. E., Dechamma, C. A., Hemavathi, A. B., Kakarla, R. R., Kulkarni, R. V., & Raghu, A. V. (2023). Ternary structured magnesium cobalt oxide/graphene/polycarbazole nanohybrids for high performance electrochemical supercapacitors. *Materials Science for Energy Technologies*, 6, 399-408.
- Baykara, E., A. (2022). Polipirol ve poli (3,4-etilendioksitiyofen) esaslı bazı kompozitlerin elektrokimyasal sentezi ve süperkapasitör özelliklerinin incelenmesi (Doktora Tezi). Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı Kütahya.
- Burke, A. (2007). R&D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, 53(3), 1083-1091.
- Christuraj, P., Raja, M. D., Pari, S., & Shankar, V. U. (2022). Synthesis of Mn doped CdO nanoparticles by co-precipitation method for supercapacitor applications. *Materials Today: Proceedings*, 50, 2679-2682.
- Daoust, G., & Leclerc, M. (1991). Structure-property relationships in alkoxy-substituted polythiophenes. *Macromolecules*, 24(2), 455-459.

- Diallo, A., Ngom, B. D., Park, E., & Maaza, M. (2015). Green synthesis of ZnO nanoparticles by *Aspalathus linearis*: structural & optical properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 646, 425-430.
- Du Yuan, Y. G. Z., & Jia, C. (2016). Carbon nanotube-polymer composites for energy storage applications. *Carbon Nanotubes: Current Progress of their polymer Composites*, 439.
- Feng, L., Wang, K., Zhang, X., Sun, X., Li, C., Ge, X., & Ma, Y. (2018). Flexible solid-state supercapacitors with enhanced performance from hierarchically graphene nanocomposite electrodes and ionic liquid incorporated gel polymer electrolyte. *Advanced Functional Materials*, 28(4), 1704463.
- González, A., Goikolea, E., Barrena, J. A., & Mysyk, R. (2016). Review on supercapacitors: Technologies and materials. *Renewable and sustainable energy reviews*, 58, 1189-1206.
- Gostaviceanu, A., Gavrilas, S., Copolovici, L., & Copolovici, D. M. (2024). Graphene-Oxide Peptide-Containing Materials for Biomedical Applications. *International Journal of Molecular Sciences*, 25(18), 10174.
- Gunday, S. T., Cevik, E., Yusuf, A., & Bozkurt, A. (2019). Nanocomposites composed of sulfonated polysulfone/hexagonal boron nitride/ionic liquid for supercapacitor applications. *Journal of Energy Storage*, 21, 672-679.
- Gunday, S. T., Cevik, E., Yusuf, A., & Bozkurt, A. (2019). Nanocomposites composed of sulfonated polysulfone/hexagonal boron nitride/ionic liquid for supercapacitor applications. *Journal of Energy Storage*, 21, 672-679.
- Han, C., Wang, X., Peng, J., Xia, Q., Chou, S., Cheng, G., ... & Li, W. (2021). Recent progress on two-dimensional carbon materials for emerging post-lithium (Na⁺, K⁺, Zn²⁺) hybrid supercapacitors. *Polymers*, 13(13), 2137.
- Han, R., Liu, F., Wang, X., Huang, M., Li, W., Yamauchi, Y., ... & Huang, Z. (2020). Functionalised hexagonal boron nitride for energy conversion and storage. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(29), 14384-14399.
- Hashmi, S. A., Yadav, N., & Singh, M. K. (2020). Polymer electrolytes for supercapacitor and challenges. *Polymer Electrolytes: Characterization Techniques and Energy Applications*, 231-297.
- Hidayah, N. M. S., Liu, W. W., Lai, C. W., Noriman, N. Z., Khe, C. S., Hashim, U., & Lee, H. C. (2017, October). Comparison on graphite, graphene oxide and reduced graphene oxide: Synthesis and characterization. In *AIP conference proceedings* (Vol. 1892, No. 1). AIP Publishing.
- Hossain, M. M., Shima, H., Islam, M. A., Hasan, M., & Lee, M. (2016). Simple synthesis process for ZnO sphere-decorated CNT fiber and its electrical, optical, thermal, and mechanical properties. *RSC advances*, 6(6), 4683-4694.
- Hsieh, M. C., Chen, B. H., Hong, Z. Y., Liu, J. K., Huang, P. C., & Huang, C. M. (2022). Fabrication of 5 V High-Performance Solid-State Asymmetric Supercapacitor Device Based on MnO₂/Graphene/Ni Electrodes. *Catalysts*, 12(5), 572.

- Hummers Jr, W. S., & Offeman, R. E. (1958). Preparation of graphitic oxide. *Journal of the american chemical society*, 80(6), 1339-1339.
- Jamróz, E., Kulawik, P., & Kopel, P. (2019). The effect of nanofillers on the functional properties of biopolymer-based films: A review. *Polymers*, 11(4), 675.
- Khan, S., Majid, A., & Raza, R. (2020). Synthesis of PEDOT: PPy/AC composite as an electrode for supercapacitor. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(16), 13597-13609.
- Król, A., Pomastowski, P., Rafińska, K., Railean-Plugaru, V., & Buszewski, B. (2017). Zinc oxide nanoparticles: Synthesis, antiseptic activity and toxicity mechanism. *Advances in colloid and interface science*, 249, 37-52.
- Kymissis, I. (2008). *Organic field effect transistors: theory, fabrication and characterization*. Springer Science & Business Media.
- Lee, C., Li, Q., Kalb, W., Liu, X. Z., Berger, H., Carpick, R. W., & Hone, J. (2010). Frictional characteristics of atomically thin sheets. *science*, 328(5974), 76-80.
- Lei, C., Wilson, P., & Lekakou, C. (2011). Effect of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)(PEDOT) in carbon-based composite electrodes for electrochemical supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 196(18), 7823-7827.
- Lei, Z., Christov, N., & Zhao, X. S. (2011). Intercalation of mesoporous carbon spheres between reduced graphene oxide sheets for preparing high-rate supercapacitor electrodes. *Energy & Environmental Science*, 4(5), 1866-1873.
- Li, T., Jiao, X., You, T., Dai, F., Zhang, P., Yu, F., ... & Wu, Y. (2019). Hexagonal boron nitride nanosheet/carbon nanocomposite as a high-performance cathode material towards aqueous asymmetric supercapacitors. *Ceramics International*, 45(4), 4283-4289.
- Lin, L., Chen, S., Qi, X., Yao, J., Meng, L., & Chen, W. (2022). h-BN doped β -MnO₂ nanobelts composite as superior electrode materials for supercapacitors. *Materials Letters*, 328, 133209.
- Liu, Q., Chen, C., Du, M., Wu, Y., Ren, C., Ding, K., ... & Huang, C. (2018). Porous hexagonal boron nitride sheets: effect of hydroxyl and secondary amino groups on photocatalytic hydrogen evolution. *ACS Applied Nano Materials*, 1(9), 4566-4575.
- Mashiloane, K. C., Mahlangu, O. T., Madito, M. J., Motsa, M. M., & Nxumalo, E. N. (2023). Effect of hexagonal-boron nitride nanosheets (h-BNNSs) on the structural morphology and performance of polyvinylidene fluoride (PVDF) membranes for water-oil separation. *Materials Today Communications*, 35, 106107.
- Mohamed, I. M., Yasin, A. S., & Liu, C. (2020). Synthesis, surface characterization and electrochemical performance of ZnO@ activated carbon as a supercapacitor electrode material in acidic and alkaline electrolytes. *Ceramics International*, 46(3), 3912-3920.
- Mohammed, A., & Abdullah, A. (2018, November). Scanning electron microscopy (SEM): A review. In *Proceedings of the 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics—HERVEX, Băile Govora, Romania* (Vol. 2018, pp. 7-9).

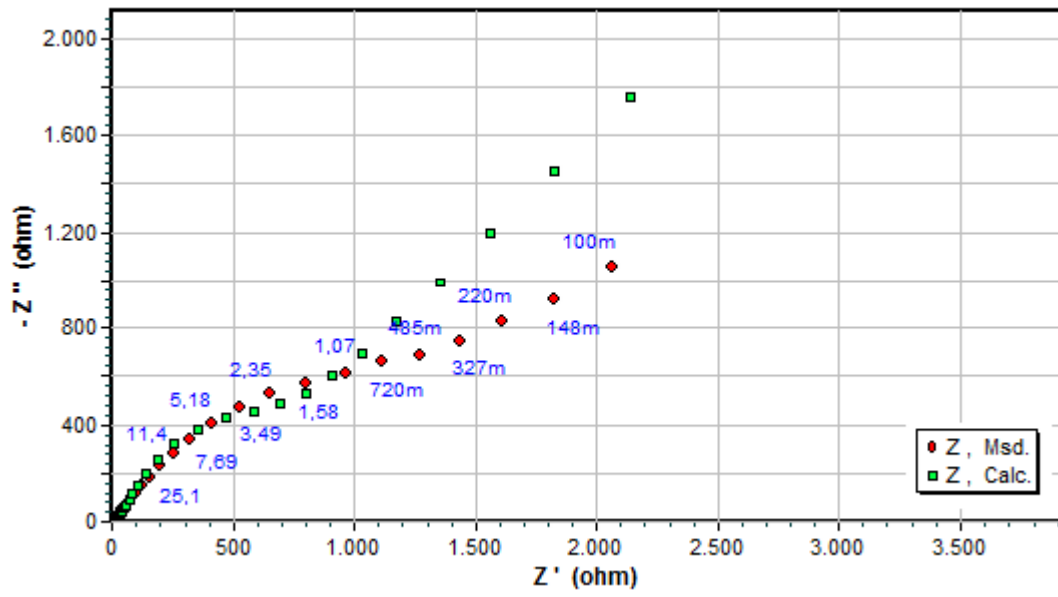
- Nag, A., Raidongia, K., Hembram, K. P., Datta, R., Waghmare, U. V., & Rao, C. N. R. (2010). Graphene analogues of BN: novel synthesis and properties. *ACS nano*, 4(3), 1539-1544.
- Ong, C. B., Ng, L. Y., & Mohammad, A. W. (2018). A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, 536-551.
- Öz, M. (2016). Hegzagonal bor nitrürün açık atmosferde termal davranışları. *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fen Bilimleri Dergisi*, 37(1), 57-64.
- Özada, Ç., & Ünal, M. (2024). Süperkapasitör: Temelleri ve malzemeleri. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 39(2), 1315-1332.
- Panchal, K., Bhakar, K., Sharma, K. S., Kumar, D., & Prasad, S. (2024). Review on electrochemical impedance spectroscopy: a technique applied to hollow structured materials for supercapacitor and sensing applications. *Applied Spectroscopy Reviews*, 1-26.
- Patil, I. M., Kapse, S., Parse, H., Thapa, R., Andersson, G., & Kakade, B. (2020). 2D/3D heterostructure of h-BN/reduced graphite oxide as a remarkable electrode Material for supercapacitor. *Journal of Power Sources*, 479, 229092.
- Peng, C., Jin, J., & Chen, G. Z. (2007). A comparative study on electrochemical co-deposition and capacitance of composite films of conducting polymers and carbon nanotubes. *Electrochimica acta*, 53(2), 525-537.
- Rahman, M. M., Hossen, M. R., Alam, I., Rahman, M. H., Faruk, O., Nurbas, M., ... & Khan, M. M. R. (2023). Synthesis of hexagonal boron nitride based PANI/h-BN and PANI-PPy/h-BN nanocomposites for efficient supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 947, 169471.
- Saha, S., Jana, M., Khanra, P., Samanta, P., Koo, H., Murmu, N. C., & Kuila, T. (2015). Band gap engineering of boron nitride by graphene and its application as positive electrode material in asymmetric supercapacitor device. *ACS applied materials & interfaces*, 7(26), 14211-14222.
- Saha, S., Samanta, P., Murmu, N. C., Kim, N. H., Kuila, T., & Lee, J. H. (2017). Electrochemical functionalization and in-situ deposition of the SAA@ rGO/h-BN@ Ni electrode for supercapacitor applications. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 52, 321-330
- Sarı, M. Ç. (2013). Al₂O₃ Katkısının çinko oksit'in elektriksel iletkenliğine ve mikroyapısına etkisi (Yüksek lisans tezi). İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Schröder, A., Klüppel, M., & Schuster, R. H. (2007). Characterisation of Surface Activity of Carbon Black and its Relation to Polymer-Filler Interaction. *Macromolecular Materials and Engineering*, 292(8), 885-916.
- Shakeri Siavashani, V., Nevin, G., Montazer, M., & Altay, P. (2022). Highly stretchable conductive fabric using knitted cotton/lycra treated with polypyrrole/silver NPs composites post-treated with PEDOT: PSS. *Journal of Industrial Textiles*, 51(3_suppl), 4571S-4588S.

- Shalaby, A., Nihitjanova, D., Markov, P., Staneva, A. D., Iordanova, R. S., & Dimitriev, Y. B. (2015). Structural analysis of reduced graphene oxide by transmission electron microscopy. *Bulgarian Chemical Communications*, 47(1), 291-295.
- Sharma, S., & Chand, P. (2023). Supercapacitor and electrochemical techniques: A brief review. *Results in Chemistry*, 5, 100885.
- Shi, X., Liu, J. B., Hosseini, M., Shemshadi, R., Razavi, R., & Parsaee, Z. (2019). Ultrasound-assisted photodegradation of Alprazolam in aqueous media using a novel high performance nanocomposite hybridation g-C₃N₄/MWCNT/ZnO. *Catalysis Today*, 335, 582-590.
- Sopčić, S., Antić, D., & Mandić, Z. (2022). Effects of the composition of active carbon electrodes on the impedance performance of the AC/AC supercapacitors. *Journal of solid state electrochemistry*, 26(3), 591-605.
- Tuzcu, E. (2020). Flor Katkılı ZnO, SnO₂, NiO Nanoparçacıkların Süperkapasitör Uygulamaları (Yüksek Lisans Tezi). Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Anabilim Dalı, Yüksek Trabzon.
- Wang, L., Wu, B., Chen, J., Liu, H., Hu, P., & Liu, Y. (2014). Monolayer hexagonal boron nitride films with large domain size and clean interface for enhancing the mobility of graphene-based field-effect transistors. *Advanced materials*, 26(10), 1559-1564.
- Wang, M. J., Gray, C. A., Reznick, S. A., Mahmud, K., & Kutsovsky, Y. (2000). Carbon black. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*.
- Wang, W., Lin, B., Cao, Y., Sun, Y., Zhang, X., Yang, H., & Sun, H. (2020). High-performance GdxSr_{1-x}NiO₃ porous nanofibers prepared by electrospinning for symmetric and asymmetric supercapacitors. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 140, 109361.
- Wang, Y., & Xia, Y. (2013). Recent progress in supercapacitors: from materials design to system construction. *Advanced materials*, 25(37), 5336-5342.
- Webb, P. A., Orr, C., Camp, R. W., Olivier, J. P., & Yunes, Y. S. (1997). *Analytical methods in fine particle technology* (Vol. 55). Norcross: Micromeritics Instrument Corporation.
- Yang, T., Liu, H. J., Bai, F., Wang, E. H., Chen, J. H., Chou, K. C., & Hou, X. M. (2020). Supercapacitor electrode based on few-layer h-BNNSs/rGO composite for wide-temperature-range operation with robust stable cycling performance. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 27, 220-231.
- Yavuz, A., Bedir, M., & Tunç, A. (2020). Fabrication of heat-treated bulk copper for binder-free electrodes. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(23), 21168-21179.
- Yibowei, M. E., Adekoya, J. G., Adediran, A. A., & Adekomaya, O. (2021). Carbon-based nano-filler in polymeric composites for supercapacitor electrode materials: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 26269-26279.
- Yuan, C., Zhang, X., Su, L., Gao, B., & Shen, L. (2009). Facile synthesis and self-assembly of hierarchical porous NiO nano/micro spherical superstructures for high performance supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry*, 19(32), 5772-5777.

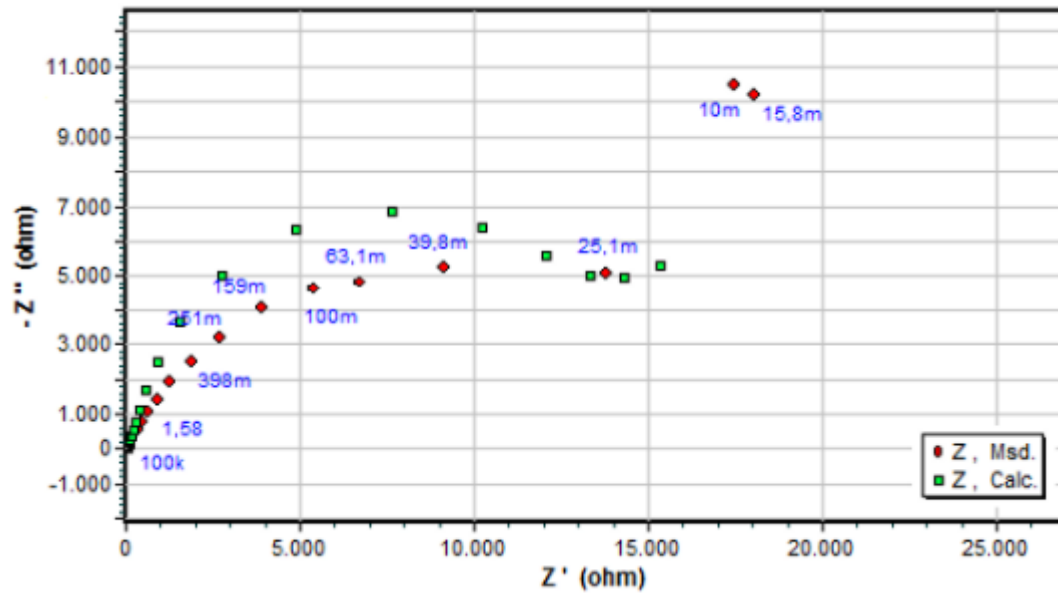
- Zhang, J., Jiang, J., Li, H., & Zhao, X. S. (2011). A high-performance asymmetric supercapacitor fabricated with graphene-based electrodes. *Energy & Environmental Science*, 4(10), 4009-4015.
- Zhang, Y., Guo, L., Wei, S., He, Y., Xia, H., Chen, Q., ... & Xiao, F. S. (2010). Direct imprinting of microcircuits on graphene oxides film by femtosecond laser reduction. *Nano today*, 5(1), 15-20.



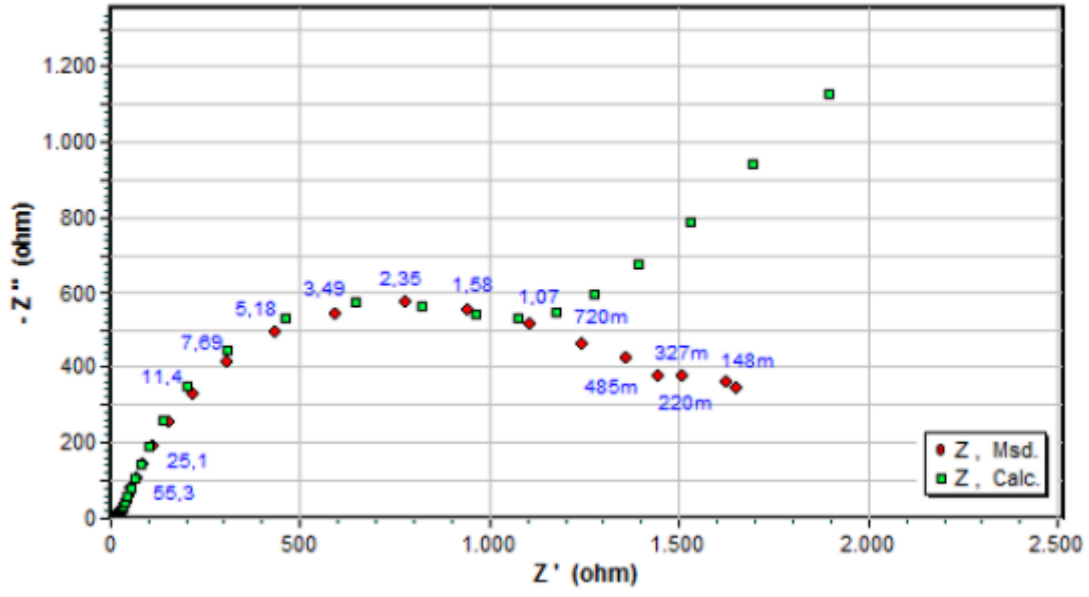
EK-1 EŞDEĞER DEVRE MODELLERİ



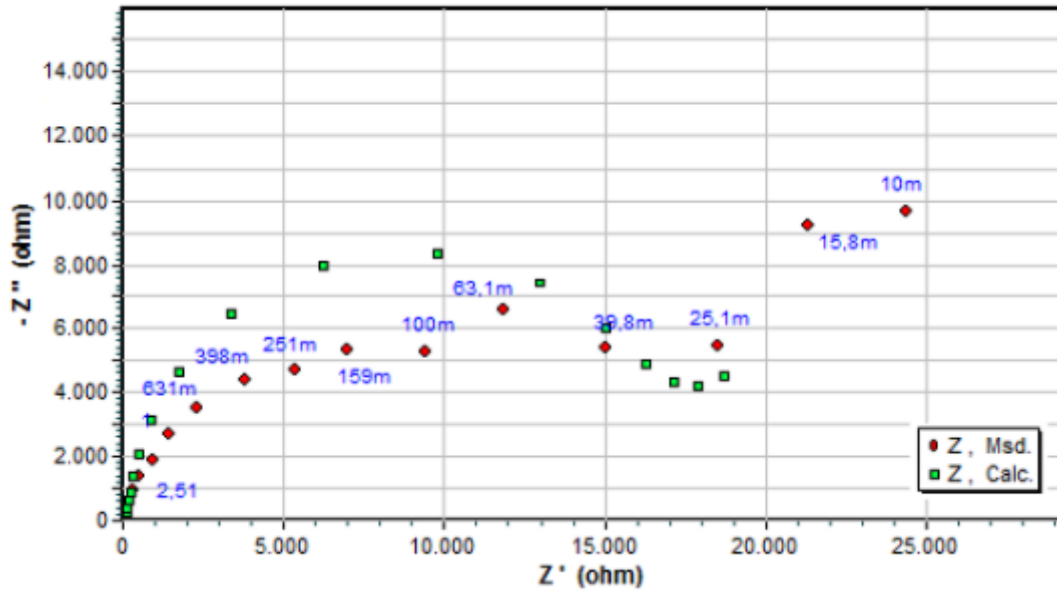
Şekil 5.27. $R_s(CR_1(W))$ eşdeğer devre modelinden elde edilen Deneme 2'nin Nyquist grafiği



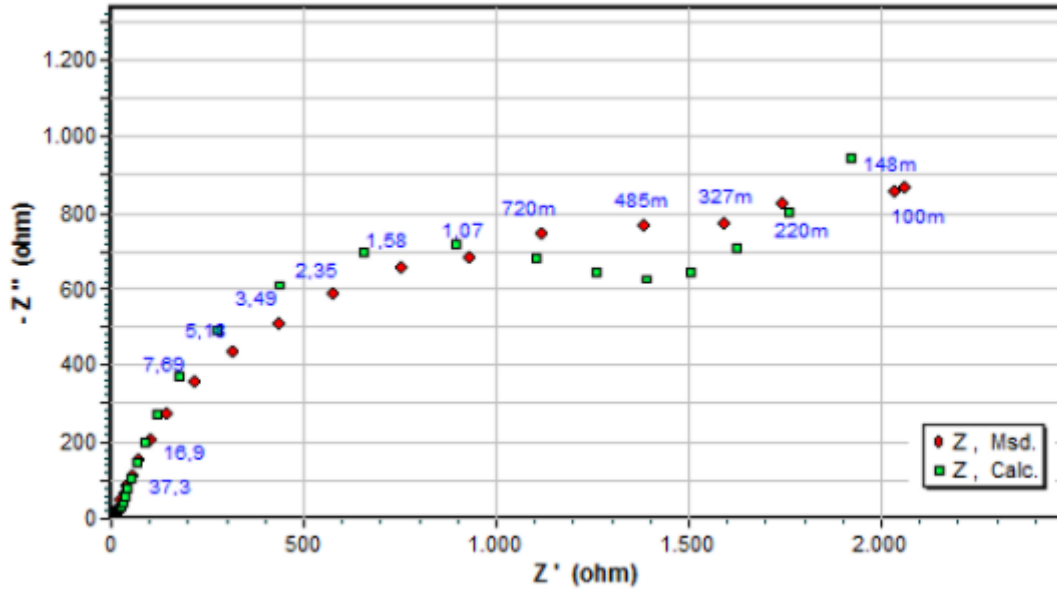
Şekil 5.28. $R_s(CR_1(W))$ eşdeğer devre modelinden elde edilen Deneme 3'ün Nyquist grafiği



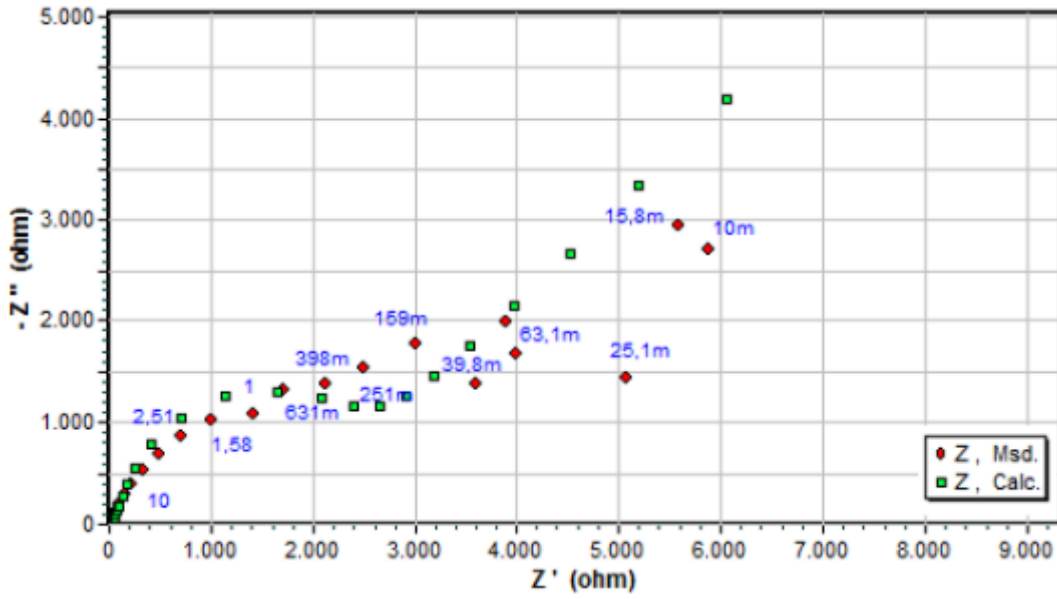
Şekil 5.29. $R_s(CR_1(W))$ eşdeğer devre modelinden elde edilen Deneme 4'ün Nyquist grafiği



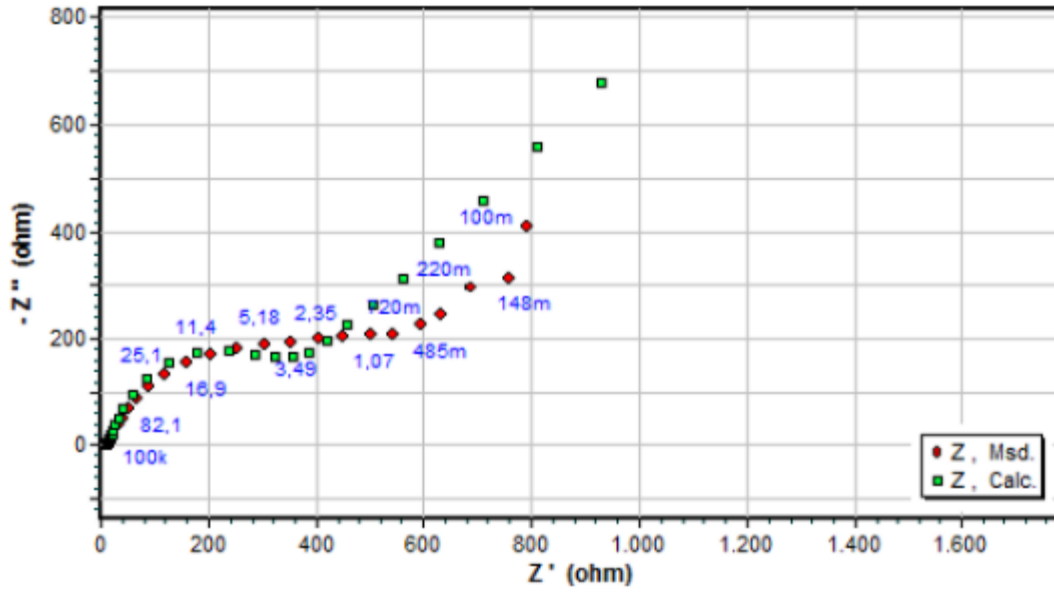
Şekil 5.30. $R_s(CR_1(W))$ eşdeğer devre modelinden elde edilen Deneme 5'in Nyquist grafiği



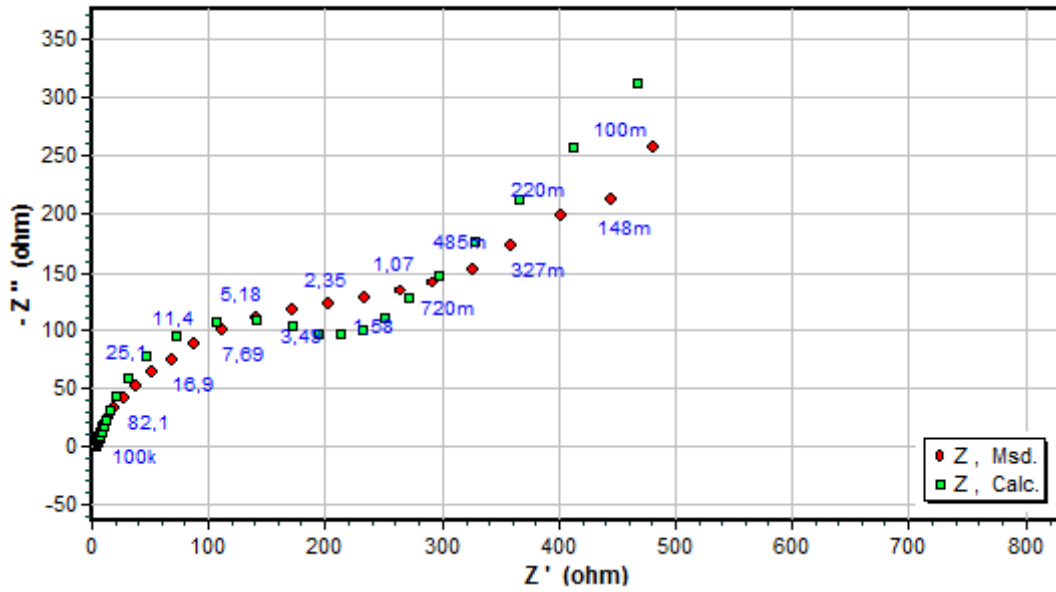
Şekil 5.31. $R_s(CR_1(W))$ eşdeğer devre modelinden elde edilen Deneme 6'nın Nyquist grafiği



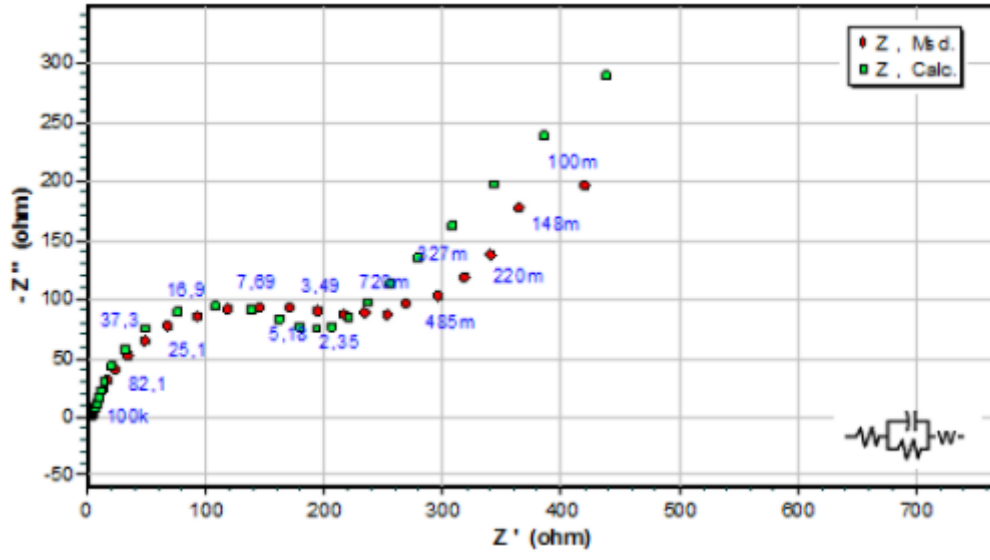
Şekil 5.32. $R_s(CR_1(W))$ eşdeğer devre modelinden elde edilen Deneme 7'nin Nyquist grafiği



Şekil 5.33. $R_s(CR_1(W))$ eşdeğer devre modelinden elde edilen Deneme 8'in Nyquist grafiği



Şekil 5.34. $R_s(CR_1(W))$ eşdeğer devre modelinden elde edilen Deneme 10'un Nyquist grafiği



Şekil 5.35. $R_s(CR_1(W))$ eşdeğer devre modelinden elde edilen Deneme 11'in Nyquist grafiği

TEZDEN ÜRETİLMİŞ ESERLER

A. Uluslararası Hakemli Makaleler

B. Uluslararası Makaleler

M. Ates, O. Yoruk, Y. Bayrak, E. Gul, F. Nacak, Asymmetric 2032 coin cell Supercapbattery device applications of rGO/Co₃O₄/Polypyrrole and rGO/Copper oxide Nanocomposites. Journale of Energy Storage.

Ates, M., Yoruk, O., Oksuz, R., Gul, E., Comparison of S-doped Reduced graphene oxide, Molybdenum disulfide with Polyaniline and Polypyrrole Hybrid Nanocomposites for Supercapacitors. Polymer Bulletin, İncelemede

C. Uluslararası Konferans Bildirileri

Ates, M., Nacak, F., Gul, E., Design of hybrid supercapacitor electrode materials, ICASEM IV, 4th International Congress on Applied Sciences Engineering and Mathematics Congress, Sözlü sunum-4582, 22 Ekim, 2022, TNKU, Tekirdag, Türkiye.

Supercapbattery performances of rGO/Fe₂O₃/PEDOT hybrid nanocomposites, sözlü sunum, 1st International Conference on Trends in Advanced Research on 4-7 March in 2023 at Konya/Turkey

D. Projeler

TÜBİTAK 2210-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Yüksek Lisans Bursu

