

T.C.
ERZİNCAN BİNALİ YILDIRIM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SÜPERKAPASİTÖR İÇİN GRAFEN@VA-BCN-NT@WS₂ KOMPOZİT
ELEKTROT ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Ahmad HÜSEYİN

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Fatma Nur TUZLUCA YEŞİLBAĞ

FİZİK
ANABİLİM DALI

ERZİNCAN
2021
Her Hakkı Saklıdır.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SÜPERKAPASİTÖR İÇİN GRAFEN@VA-BCN-NT@WS₂ KOMPOZİT ELEKTROT ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Ahmad HÜSEYİN

Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Fatma Nur TUZLUCA YEŞİLBAĞ

Bu tez çalışmasında süperkapasitör için Grafen@VA-BCN-NT@WS₂ kompozit elektrot üretimi aşamalı bir şekilde gerçekleştirilmiş olup bu elektrot yapısı spesifik kapasitans, enerji yoğunluğu ve döngü kararlılığı gibi parametreler yönünden araştırılmıştır. İlk aşamada grafen sentezi, ikinci aşamada ise grafen üzerine FCCVD yöntemi ile 950°C'de VA-BCN-NT'ler büyütülmüştür. Bu yöntemde katalizör kaynağı olarak ferrosen, kaynak malzeme olarak da borik asit, etanol ve asetonytril çözeltisi kullanılmıştır. Son aşama olarak VA-BCN-NT'ler üzerine hidrotermal yöntemle WS₂ nanoyapraklar büyütülmüştür. VA-BCN-NT'ler üzerine iyi yapışan WS₂ nanoyapraklar aracılığıyla 3D çekirdek@kabuk yapısı elde edilerek sinerjistik bir etki oluşturulmuştur. Üç elektrotlu test hücresinde 6M KOH elektrolit kullanılarak ayrı ayrı gerçekleştirilen GCD ölçümlerinde 0,5 A g⁻¹ akım yoğunluğunda VA-BCN-NT'lerin spesifik kapasitansı 364 F g⁻¹ olarak hesaplanırken VA-BCN-NT@WS₂ elektrot yapısının spesifik kapasitansı da 690 F g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Bununla birlikte 20 A g⁻¹ akım yoğunluğunda alınan 10.000 şarj/deşarj döngüsü sonrasında VA-BCN-NT'ler başlangıçtaki spesifik kapasitansının %97'sine sahipken 5.000 şarj/deşarj döngüsü sonrasında VA-BCN-NT@WS₂ elektrot yapısı başlangıçtaki spesifik kapasitansının %74'üne sahip olarak mükemmel bir döngü kararlılığı sergilemiştir. Buna ek olarak iki elektrotlu simetrik yapıdaki VA-BCN-NT@WS₂ süperkapasitör için 1 A g⁻¹ akım yoğunluğunda spesifik kapasitans 170 F g⁻¹ olarak elde edilmiştir. Ayrıca bu süperkapasitörün 1 V potansiyel aralığında 10.000 döngü sonunda spesifik kapasitansının %85'ini koruduğu gözlemlenmiştir. Enerji yoğunluğu 23.6 Wh kg⁻¹ iken güç yoğunluğu ise 4250 W kg⁻¹ olarak bulunmuştur.

2021, 88 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Grafen, Süperkapasitör, VA-BCN nanotüp, WS₂ dikalkojenit

ABSTRACT

MSc Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF GRAPHENE@VA-BCN-NT@WS₂ COMPOSITE ELECTRODE FOR SUPERCAPACITOR

Ahmad HÜSEYİN

Erzincan Binali Yıldırım University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Fatma Nur TUZLUCA YEŞİLBAĞ

In this thesis, the synthesis of Graphene@VA-BCN-NT@WS₂ composite electrode for the supercapacitor was carried out in stages, and this electrode structure was investigated in terms of parameters such as specific capacitance, energy density, and cycle stability. In the first step graphene synthesis and in the second step VA-BCN-NTs were grown at 950°C by FCCVD method on graphene. In this method, ferrocene was used as the catalyst source, and boric acid, ethanol, and acetonitrile solution were used as the source material. As a final step, WS₂ nanosheets were grown on VA-BCN-NTs by hydrothermal method. A synergistic effect was created by obtaining a 3D core@shell structure through WS₂ nanosheets that adhere well to VA-BCN-NTs. In the GCD measurements performed separately in a three-electrode test cell using 6M KOH electrolyte, the specific capacitance of the VA-BCN-NTs at a current density of 0.5 A g⁻¹ was calculated as 364 F g⁻¹, while the specific capacitance of the VA-BCN-NT@WS₂ electrode structure was also calculated as 690 F g⁻¹. However, VA-BCN-NTs have 97% of their initial specific capacitance after 10.000 charge/discharge cycles taken at a current density of 20 A g⁻¹, while the VA-BCN-NT@WS₂ electrode structure has 74% of initial specific capacitance after 5.000 charge/discharge cycles. In addition, the specific capacitance was obtained as 170 F g⁻¹ at a current density of 1 A g⁻¹ for the VA-BCN-NT@WS₂ supercapacitor with a two-electrode symmetrical structure. Also, it has been observed that this supercapacitor maintains 85% of its specific capacitance at the end of 10.000 cycles in the 1 V potential window. While the energy density was 23.6 Wh kg⁻¹, the power density was found to be 4250 W kg⁻¹.

2021, 88 Pages

Keywords: Graphene, Supercapacitor, VA-BCN nanotube, WS₂ dichalcogenide.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın tamamlanmasında sağladığı imkânlar, gösterdiği yoğun ilgi ve fedakârlığı ile hiçbir zaman yardımını esirgemeyen kıymetli danışman hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Fatma Nur TUZLUCA YEŞİLBAĞ'a,

Yüksek lisansım süresince desteğini, bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen değerli hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Yaşar Özkan YEŞİLBAĞ'a,

Saygıdeğer hocalarım Öğr. Gör. Dr. Erhan KARACA ve Dr. Öğr. Üyesi Mustafa Sami ATA'ya,

Analizlerimizde göstermiş oldukları nezaketten ötürü Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (DAYTAM)'nden Uzman Ahmet Emre KASAPOĞLU'na, Bilkent Üniversitesi Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (UNAM)'nden Mustafa GÜLER'e, Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Temel Bilimler Uygulama ve Araştırma Merkezi (EÜTAM)'nden Teknisyen Abdulaziz GÜNEŞ ve Teknisyen Harun ASLANER'e,

Çalışmalarım boyunca bana vermiş oldukları yoğun destek ve teşviklerinden dolayı çok değerli aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması, Proje 217M323 kodu ile TÜBİTAK tarafından desteklenmiş olup otuz üç ayda tamamlanmıştır. Projenin amacına erişmesinde ana katkıyı sağlayan TÜBİTAK-MAG grubunun yanında Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi'nin ilave katkıları projenin tamamlanmasında önemli destek sağlamıştır. Bu anlamda ilgili birimlere teşekkür ediyoruz.

Ahmad HÜSEYİN

Temmuz, 2021

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ	x
SİMGELER ve KISALTMALAR	xi
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	3
3. KURAMSAL TEMELLER	8
3.1. Süperkapasitörler	8
3.2. Uygulama Alanları.....	10
3.3. Elektrokimyasal Kapasitansın Genel Özellikleri ve Kapasitans İlkeleri	12
3.4. Süperkapasitör Türleri ve Yük Depolama Mekanizmaları	15
3.4.1. Elektrik çift tabaka kapasitörler	16
3.4.2. Psödokapasitörler	19
3.4.3. Hibrit Kapasitörler	21
3.5. Süperkapasitör Elektrot Malzemeleri	27
3.5.1. Karbon temelli elektrot malzemeleri	27
3.5.1.1. Grafen.....	29
3.5.1.2. Karbon nanotüpler.....	30
3.5.1.3. Bor ve azot katkılı karbon nanoyapılar	32
3.5.2. İletken polimerler.....	37
3.5.3. Metal oksitler	38
3.5.4. İki boyutlu geçiş metali dikalkojenitleri	38
3.6. Karbon Nanotüp ve Grafen Sentezleme Yöntemleri	40
3.6.1. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile karbon nanotüp sentezi	41
3.6.2. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile grafen sentezi.....	44
4. MATERYAL ve YÖNTEM	48
4.1. CVD sisteminde çok katmanlı grafen (ÇKG) sentezi.....	48
4.2. ÇKG sentezinin deney basamakları	49

4.3. Grafen üzerinde VA-BCN-NT'lerin FCCVD yöntemi ile büyütülmesi.....	50
4.4. WS ₂ nanoyaprakların VA-BCN-NT'lerin üzerine büyütülmesi	50
4.5. Yapısal ve morfolojik analizler.....	51
4.6. Elektrokimyasal analizler.....	51
5. ARAŞTIRMA BULGULARI	54
5.1. ÇKG'nin yapısal ve morfolojik analizleri.....	54
5.2. Borik asit, etanol ve asetonitril kullanılarak büyütülen BCN-NT'ler.....	58
5.3. VA-BCN-NT'lerin üzerine büyütülen WS ₂ 'ün yapısal ve morfolojik analizleri 63	
5.4. Elektrokimyasal ölçümler	68
5.4.1. Üç elektrotlu ölçüm sonuçları	68
5.4.2. İki elektrotlu simetrik hücre ölçümleri	72
6. SONUÇLAR.....	74
KAYNAKLAR	77
EKLER.....	88
7. Ek-1. Tez Çalışması Süresince Yapılan Akademik Çalışmalar.....	88

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Düşey doğrultuda büyüemeyen ve büyüyen BC ₂ N nanotüplerdeki iyonik difüzyonun şematik gösterimi (Zhou vd., 2014).....	6
Şekil 3.1. Farklı enerji depolama teknolojileri ve aygıt türleri (Liu vd., 2018).....	8
Şekil 3.2. Enerji depolama sistemlerinin enerji ve güç yoğunluklarının karşılaştırılması (Yu vd., 2013).	9
Şekil 3.3. Süperkapasitörlerin tarihsel gelişimi (Shao vd., 2018).....	10
Şekil 3.4. Ticari süperkapasitörün iç yapısı.	11
Şekil 3.5. (a) Elektrikli otobüs, (b) forklift, (c) rüzgâr türbinleri, (d, e) endüstriyel vinçler, (f) elektrikli feribotlar ve SC uygulamalarına örnekler (Dhibar 2017).....	12
Şekil 3.6. Geleneksel kapasitör.	13
Şekil 3.7. Enerji ve güç yoğunluklarının karşılaştırılması ile ilgili bir örnek.	14
Şekil 3.8. Süperkapasitörün iç yapısı (Liu, 2017; Nikjoo, 2021).	15
Şekil 3.9. Süperkapasitör türleri (Wang vd., 2012).	15
Şekil 3.10. Elektrik çift tabaka kapasitörün iç yapısı (Chodankar vd., 2020).	16
Şekil 3.11. Gözenekli karbon yapısı ve elektrolitteki iyonların şematik gösterimi (Noori vd., 2019).....	17
Şekil 3.12. Pozitif yüklü bir yüzey üzerinde EDL modelleri: (a) Helmholtz modeli, (b) Gouy-Chapman modeli ve (c) Stern modeli, IHP ve OHP'yi gösterilmesi (Béguin vd., 2014).....	18
Şekil 3.13. Psödokapasitansı oluşturan farklı redoks mekanizmalarının CV eğrileri (a) RuO ₂ .xH ₂ O'da oluşan psödokapasitans, (b) Nb ₂ O ₅ 'te meydana gelen psödokapasitans, (c) polipiroldaki katkılama ile oluşan psödokapasitans ve (d) altın elektrot yüzeyinde kurşunun birikmesinden elde edilen psödokapasitans (Noori vd., 2019).....	20
Şekil 3.14. Hibrit enerji depolama sistemleri (a) Enerji depolama mekanizmasının şematik gösterimi ve hibrit süperkapasitör-batarya (BSH) cihazının yapısı, (b) Çeşitli hibrit süperkapasitör-batarya aygıt ve elektrotlar (Noori vd., 2019).	22
Şekil 3.15. Simetrik, asimetric ve hibrit konfigürasyonların şematik gösterimi (Noori vd., 2019).....	23
Şekil 3.16. Süperkapasitörün enerji yoğunluğunu etkileyen parametreler (Yan vd., 2014).	24
Şekil 3.17. Süperkapasitör ile bataryanın elektrokimyasal davranışının karşılaştırılması: (b, e, h, k) döngüsel voltamogram eğrileri ve (c, f, i, l) galvanostatik şarj-deşarj eğrileri (Chodankar vd., 2020).....	25
Şekil 3.18. (a) EDLC (yeşil eğri), psödokapasitör (mavi eğri) ve batarya (kırmızı eğri) elektrot malzemeleri için tipik Nyquist grafik gösterimleri (b) Süperkapasitör	

elektrot malzemesi için Nyquist grafiği (Majumdar vd., 2020; Mathis vd., 2019).....	27
Şekil 3.19. Karbon temelli elektrot malzemeleri (Neto vd., 2009).....	28
Şekil 3.20. 3D Hiyerarşik gözenekli grafitik karbon (HPGC) malzemesinin gözenekli yapısı (Wang vd., 2008).	28
Şekil 3.21. Grafen yapısı.....	29
Şekil 3.22. (a) Tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) yapısı, (b) Çift duvarlı karbon nanotüp (DWCNT) yapısı, (c) Çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) yapısı (Rafique vd., 2016).....	30
Şekil 3.23. Karbon nanotüplerin türleri (Christou vd., 2016; Saikia, 2018).....	31
Şekil 3.24. B-C-N üçgeninde yer alan nanomalzemeler (Yap 2009).	32
Şekil 3.25. Grafen benzerleri olan h-BN ve h-BCN'nin her ikisi de Grafen gibi 2D özelliklere sahip olduğu için bir veya birkaç tabakalı nanoyaprak morfolojisinde sentezlenebilirler (Song vd., 2012).	33
Şekil 3.26. (a) B-C-N üçlü faz sistemi (Song vd., 2012) (b) BC ₂ N'nin farklı izomerlerinin kristal yapısı. Dolgulu siyah, pembe ve mavi daireler sırasıyla karbon, bor ve azotu ifade etmektedir (Zhuang vd., 2015).	34
Şekil 3.27. (a) İş fonksiyonuna göre C/BCN çekirdek@kabuk nanotüplerin Seebeck katsayılarıdır (b) Yüksek ve düşük sıcaklık arasındaki CNT/BCN/CNT yapılarının enerji dağılımıdır (Gri ve mavi alanlar sırasıyla elektronların ve deliklerin bulunma ihtimalini belirtir) (c-e) C/BCN çekirdek@kabuk nanotüplerin özelliklerinin şematik gösterimidir (Chiang vd., 2016).	35
Şekil 3.28. Grafen ağındaki farklı N atomlarının (graphitic, pyridinic ve pyrrolic) şematik gösterimi (Wei vd ., 2009).	36
Şekil 3.29. Bor ve azotun karbon yapısına katkılanması ve elektronik durum (Zhao & Xie, 2018).....	37
Şekil 3.30. Farklı 2B malzemeler ve özellikleri (Lv vd., 2015).	39
Şekil 3.31. Geçiş metali ve üç kalkojen atomundan oluşan TMD'ler (Chhowalla vd., 2013).....	39
Şekil 3.32. Karbon nanotüpler (CNT'ler) üretme yöntemleri (Prasek vd., 2011).	40
Şekil 3.33. Grafen sentezinde kullanılan yöntemler (Bhuyan vd., 2016).	40
Şekil 3.34. Kimyasal buhar biriktirme (CVD) sürecindeki karbon nanotüplerin büyütme mekanizması (Azam vd., 2013).....	43
Şekil 3.35. Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yönteminde grafen sentezi sırasında Cu ve Ni yüzeyindeki karbon difüzyonu (Lavin-Lopez vd., 2017; Bhorla, 2019).	44
Şekil 3.36. (a) Cu ve (b) Ni altaşlar üzerindeki grafen büyütmesinin şematik diyagramı (Ani vd, 2018).	46
Şekil 4.1. Deney sisteminin şematik gösterimi.....	48
Şekil 4.2. Deneyle ilgili gerçekleştirdiğimiz kimyasal buhar biriktirme (CVD) sistemi.....	48

Şekil 4.3. Ni alttaş yüzeyine ÇKG sentezinde sıcaklık ve zamana bağlı olarak izlenen yol.	49
Şekil 4.4. VA-BCN-NT'lerin sentezlenmesine ait deney düzeneği.	50
Şekil 4.5. Gamry Referans 1010E Potentiostat cihazı.	51
Şekil 4.6. (a) Üç ve (b) iki elektrotlu hücrede ölçüm için kullanılan düzenekler.....	53
Şekil 5.1. Deney öncesi (a) ve sonrasında (b) Ni alttaş üzerine büyütülen ÇKG.....	54
Şekil 5.2. Ni alttaş üzerine farklı parametrelerde sentezlenen ÇKG'nin Raman sonuçları.	55
Şekil 5.3. Ni alttaş yüzeyi ile bu yüzey üzerine büyüyen ÇKG FESEM görüntüleri (Yesilbag vd., 2021).....	56
Şekil 5.4. S6 numunesinin elementel haritalaması.	57
Şekil 5.5. (a) S6 numunesinin Raman haritalaması, (b) Raman spektrumu.....	57
Şekil 5.6. (a, b) Grafen üzerinde sentezlenen BCN-NT'lerin FESEM ve (c, d) EDS analizleri.	59
Şekil 5.7. VA-BCN-NT'lerin (a) BF-TEM görüntüsü, (b) HR-TEM görüntüsü, (c) HAADF-STEM görüntüsü, (d) SAED deseni ve (e) EDS analizi.	60
Şekil 5.8. 950 °C sıcaklıkta sentezlenen VA-BCN-NT'lerin elementel haritalaması.....	61
Şekil 5.9. VA-BCN-NT'lerin (a) XPS tam spektrumu, (b) B 1s, (c) C 1s ve (d) N 1s yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları.....	62
Şekil 5.10. VA-BCN-NT'lerin Raman spektrumu.	63
Şekil 5.11. (a,b) 12 ve (c,d) 24 saatte sentezlenen VA-BCN-NT@WS ₂ kompozit yapıların FESEM görüntüleri.	63
Şekil 5.12. VA-BCN-NT@WS ₂ kompozit yapının (a) BF-TEM görüntüsü, (b) SAED deseni ve (c) EDS analizi.	64
Şekil 5.13. VA-BCN-NT@WS ₂ kompozit yapısının elementel haritalaması.	65
Şekil 5.14. VA-BCN-NT ve VA-BCN-NT@WS ₂ yapılarının XRD analizi.	66
Şekil 5.15. VA-BCN-NT@WS ₂ yapısının Raman analizi.	66
Şekil 5.16. VA-BCN-NT@WS ₂ yapısının (a) XPS tam spektrumu, (b) W 4f, (c) S 2p yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu.	67
Şekil 5.17. (a) Ni@Gr ve Ni@Gr@VA-BCN-NT elektrotlarının 50 mV/s'lik tarama hızında alınan CV eğrileri, (b) Ni@Gr@VA-BCN-NT elektronun farklı tarama hızlarında alınan CV eğrileri, (c) Ni@Gr@VA-BCN-NT elektronun 0.5, 1, 2, 5, 10 ve 20 A g ⁻¹ akım yoğunluklarındaki GCD eğrisi ve (d) bu akım yoğunluklarındaki spesifik kapasitansları (e) elektrotunun 10.000 döngü sonunda kapasitans değişimi ve kulombik verimi, (f) elektrotun ilk 4 ve son 4 döngüsü (g) EIS spektrumu ve Nyquist grafiği, (h) VA-CNT ile VA-BCN- NT yapıdaki elektrotların EIS spektrumlarının karşılaştırılması, yüksek frekans bölgesindeki davranışları.....	69

- Şekil 5.18.** (a) Ni@Gr@VA-BCN-NT@WS₂ elektronun farklı tarama hızlarında alınan CV eğrileri, (b) 0.5, 1, 2, 5, 10 ve 20 A g⁻¹ akım yoğunluklarındaki GCD eğrisi ve (c) bu akım yoğunluklarındaki spesifik kapasitansları (d) elektrotunun 5.000 döngü sonunda kapasitans değişimi (e) EIS ölçümünün Nyquist grafiği ve eşdeğer devresi. 71
- Şekil 5.19.** Simetrik VA-BCN-NT@WS₂ elektronun farklı tarama hızlarında alınan CV eğrileri, (b) 1, 2, 5, 10 ve 20 A g⁻¹ akım yoğunluklarındaki GCD eğrisi ve (c) bu akım yoğunluklarındaki spesifik kapasitansları, (d) elektrotunun 10.000 döngü sonunda kapasitans değişimi. 73
- Şekil 5.20.** Simetrik VA-BCN-NT@WS₂ elektrot yapısının ragon grafiği. 73
- Şekil 6.1.** Grafen@VA-BCN-NT@WS₂ kompozit elektrot yapısının sentezlenme süreci. 74
- Şekil 6.2.** Seri bağlı üç elektrot ile (a) 1 adet led lambanın yakılması, (b) 3 adet paralel bağlı led lambaların yakılması. 75

TABLULAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 3.1. Süperkapasitör ve pil tipi elektrotlardaki yük depolama mekanizmaları ve bir araya getirilmesi (Yu ve Chen, 2016).	23
Tablo 5.1. ÇKG sentezine ait deney parametreleri.....	54
Tablo 6.1. Farklı elektrot malzemelerinin elektrokimyasal performansları.	76



SİMGELER ve KISALTMALAR

Simgeler

A	Alan
A	Amper
\AA	Angstrom
C	Coulomb
C	Kapasitans
C_{diff}	Difüzyon tabakasının kapasitansı
C_H	Helmholtz çift tabakasının kapasitansı
C_t	Toplam kapasitans
cm	Santimetre
d	İki elektrot arasındaki mesafe
dk	Dakika
E	Enerji
eV	Elektron Volt
ϵ	Dielektriğin elektriksel geçirgenliği
ϵ_0	Havanın (boşluğun) elektriksel geçirgenliği
F	Farad
g	Gram
I	Sabit deşarj akımı
kg	Kilogram
kHz	Kilohertz
κ	Dielektrik sabiti
m	Metre
m^-	Negatif elektrottaki kütle
m^+	Pozitif elektrottaki kütle
mAh	Mili amper hour
mg	Miligram
mHz	Milihertz
ml	Mililitre
μL	Mikrolitre
μm	Mikrometre
mmol	Milimol
mTorr	Militor
mV	Milivolt
nm	Nanometre
P	(Power) Güç
Pa	Pascal
q	Yük

Q	Yük
s	Saniye
t	Zaman
t	Deşarj süresi
TPa	Terapascal
V	Volt
ΔV	Voltajdaki değişim
v	Tarama hızı
W	Watt
Wh	Watt hour
Z	Empedans
Z'	Gerçek (Reel) empedans
Z''	Sanal (Imaginary) empedans
Z_{CPE}	Sabit faz elemanı
$-Z_{sanal}$	Sanal (Imaginary) empedans
Ω	Ohm
σ	Yüzey yük yoğunluğu

Kısaltmalar

AC	Activated Carbon (Aktif Karbon)
Al	Aluminum (Alüminyum)
ASC	Asymmetric Supercapacitor (Asimetrik Süperkapasitör)
Ar	Argon
Au	Altın
B	Boron (Bor)
BET	Brunauer–Emmett–Teller
BN	Boron Nitride (Bor Nitrür)
BN	Boron Nitrogen (Bor Azot)
BCN	Boron Carbon Nitrogen (Bor Karbon Azot)
BSH	Battery Supercapacitor Hybrid (Batarya Süperkapasitör Hibrit)
C	Carbon (Karbon)
$C_2H_2O_4$	Oxalic Acid (Oksalik Asit)
C_2H_3N	Acetonitrile (Asetonitril)
CH_4	Methane (Metan)
C_2H_5OH	Etanol (Ethanol)
C_2H_5NS	Thioacetamide

CNT	Carbon Nanotube (Karbon Nanotüp)
CNF	Carbon Nanofiber (Karbon Nanofiber)
COOH	Karboksilik Asit
Co	Cobalt (Kobalt)
Co ₃ O ₄	Cobalt (II,III) Oxide (Kobalt Oksit)
CPE	Constant Phase Element (Sabit Faz Elemanı)
Cu	Copper (Bakır)
CV	Cyclic Voltammetry (Döngüsel Voltametri)
CVD	Chemical Vapor Deposition (Kimyasal Buhar Biriktirme)
ÇKG	Çok Katmanlı Grafen
DWCNT	Double-Walled Carbon Nanotube (Çift Duvarlı Karbon Nanotüp)
EC	Electrical Capacitor (Elektriksel Kapasitör)
EDLC	Electric Double Layer Capacitor (Elektrik Çift Tabaka Kapasitör)
EDS	Energy Dispersion X-Ray Spectroscopy (Enerji Ayırmımlı X-ışını Spektroskopisi)
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy (Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi)
ESR	Equivalent Series Resistance
FCCVD	Floating Catalyst Chemical Vapor Deposition
Fe	Demir
FESEM	Field Emission Scanning Electron Microscope (Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskopu)
GCD	Galvanostatic Charge Discharge (Galvanostatik Şarj Deşarj)
GE	General Electric
Gr	Graphene (Grafen)
H ₂	Hydrogen (Hidrojen)
HAADF	High-Angle Annular Dark Field
h-BN	Hexagonal Boron Nitride (Hekzagonal Bor Nitrür)
H ₂ O	Su
H ₃ BO ₃	Boric Acid (Borik Asit)
Hg	Cıva
HgO	Cıva Oksit
HPGC	Hierarchical Porous Graphitic Carbon (Hiyerarşik Gözenekli Grafit Karbon)
IHP	Inner Helmholtz Plane

JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards (Toz Kırınım Standartları Ortak Komitesi)
k-BN	Cubic Boron Nitride
KOH	Potassium Hydroxide (Potasyum Hidroksit)
Li	Lithium (Lityum)
LPCVD	Low-Pressure Chemical Vapor Deposition (Düşük Basıncılı Kimyasal Buhar Biriktirme)
MFC	Mass Flow Controller (Kütle Akış Kontrolörü)
MnO ₂	Manganese Dioxide (Mangan Dioksit)
MoO ₃	Molybdenum trioxide (Molibden Oksit)
MoS ₂	Molybdenum Disulfide (Molibden Disülfür)
MWCNT	Multi-Walled Carbon Nanotube (Çok Duvarlı Karbon Nanotüp)
N	Nitrogen (Azot)
NiO	Nickel Oxide (Nikel Oksit)
Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O	Sodium tungstate dihydrate
Nb ₂ O ₅	Niobium pentoxide (Niyobyum (V) Oksit)
Ni	Nickel (Nikel)
Ni ₃ C	Nickel Carbide (Nikel Karbür)
NT	Nanotube (Nanotüp)
OH ⁻	Hidroksil
OHP	Outer Helmholtz Plane
P	Phosphor (Fosfor)
PANI	Polyaniline (Polianilin)
Pb	Kurşun
PPy	Polypyrrole (Polipirol)
PRI	Pinnacle Research Institute
Pt	Platinum (Platin)
PTh	Polythiophene (Politiyofen)
R _s	Seri direnç
R _{ct}	Yük transfer direnci
r-BN	Rhombohedral Boron Nitride
rGO	Reduced Graphene Oxide (İndirgenmiş Grafen Oksit)
RuO ₂	Ruthenium (IV) oxide (Rutenyum Oksit)
S	Sulphur (Sülfür)
SAED	Selected Area Electron Diffraction

SAD	Selected Area Diffraction
SC	Supercapacitor (Süperkapasitör)
sccm	Standard Cubic Centimeter Per Minute (Dakikada Standart Kübik Santimetre)
SCE	Saturated Calomel Electrode (Doymuş Kalomel Elektrot)
Se	Selenium (Selenyum)
Si	Silicium (Silisyum)
SiO ₂	Silicium Dioxide (Silisyum Dioksit)
SSA	Specific Surface Area (Spesifik Yüzey Alanı)
STEM	Scanning Transmission Electron Microscopy
SWCNT	Single-Walled Carbon Nanotube (Tek Duvarlı Karbon Nanotüp)
Te	Tellurium (Tellür)
TEM	Transmission Electron Microscope (Geçirimli Elektron Mikroskobu)
TMD	Transition Metal Dichalcogenides (Geçiş Metali Dikalkojenitleri)
TiO ₂	Titanium Dioxide (Titanyum Dioksit)
VA	Vertical Aligned (Dikey Hizalanmış)
VA-CNTs	Vertically Aligned Carbon Nanotubes (Dikey olarak hizalanmış karbon nanotüpler)
VLS	Vapor-Liquid-Solid (Buhar-Sıvı-Katı)
VS	Vapor-Solid (Buhar-Katı)
VSS	Buhar-Katı-Katı (Vapor-Solid-Solid)
W	Warburg empedansı
w-BN	Wurtzite Boron Nitride
WS ₂	Tungsten Disulfide (Tungsten Disülfür)
1D	Bir Boyutlu (One Dimensional)
2D	İki Boyutlu (Two Dimensional)
3D	Üç Boyutlu (Three Dimensional)
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy (X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi)
XRD	X-Ray Diffraction (X-ışını Kırınımı)

1. GİRİŞ

İklim değişikliği ve fosil yakıtlar, toplumların karşı karşıya olduğu başlıca zorluklar arasındadır. Hızlı nüfus artışı ve yaşam standartlarının yükselmesi, enerji tüketiminin artmasına ve dolayısıyla sınırlı fosil yakıt tüketiminin artmasına neden olmaktadır. Fosil yakıtların yakılması, karbondioksit (CO₂) ve metan (CH₄) gibi diğer sera gazlarının yanı sıra azot oksit ve kükürt oksitler gibi büyük miktarlarda toksik gazların üretimine yol açmaktadır (Park vd., 2010). Güvenli ve temiz enerji, günümüzde üzerinde çalışılan en önemli konulardan biridir. Bilim adamları ve araştırma grupları, güneş enerjisi, rüzgar enerjisi ve jeotermal enerji gibi tükenmez (yenilenebilir) kaynaklardan enerji üretmek için temiz ve sürdürülebilir çözümler geliştirmek adına yoğun bir şekilde çalışmaktadır. Bununla birlikte, bu kaynaklardan doğası gereği enerjinin sürekli elde edilememesi sonucunda verimli enerji depolama sistemlerine olan ihtiyaç artmaktadır. Enerji genellikle kimyasal, mekanik veya termal enerji şeklinde depolanmaktadır ancak bu enerjinin elektriğe dönüştürülmesi ek kayıplara neden olmaktadır. Bu bağlamda elektrokimyasal enerji depolama aygıtları, enerjinin dönüşümü sırasında mümkün olan en az kayıpla elektrik enerjisini depolama ve sağlama yetenekleriyle büyük bir potansiyel sunmaktadır (Chen vd., 2017). Şarj edilebilir piller ve elektrokimyasal kapasitörler, güvenli enerji depolama sağlayan iki ana elektrokimyasal aygıttır. Piller, faradayik kimyasal reaksiyonlar ile elektrik yükünü depolar ve sınırlar dahilinde yüksek bir enerji yoğunluğu (50-200 Wh kg⁻¹) sağlar (Wang vd., 2018). Aslında, pillerin bu yüksek enerji yoğunlukları, taşınabilir elektronik cihazların 1990'ların başından günümüze kadar artarak büyümesini sağlamıştır. Bununla birlikte, pillerdeki faradayik reaksiyonların kinetiği, enerjinin hızlı iletimini sınırlamakta ve bu durum güç yoğunluklarında (1 kW kg⁻¹) azalmaya neden olmaktadır. Modern taşınabilir elektronik cihazlar ve elektrikli arabalar, aynı anda hem yüksek enerji hem de yüksek kapasite sağlayabilen enerji depolama aygıtlarına ihtiyaç duymaktadır. Bu tür uygulamalardaki birçok avantajlar nedeniyle enerji depolama ihtiyaçlarını karşılamak için süperkapasitörlerin (SC'ler) geliştirilmesi önerilmektedir.

Hem yüksek kapasitans hem de hızlı şarj-deşarj oranı ve uzun döngü ömrü gibi avantajlara sahip olması süperkapasitörleri geleneksel pillerden ayırmaktadır. Süperkapasitörler, hibrit elektrik motorlarından havacılık ve savunma endüstrilerindeki

darbeli güç uygulamalarına kadar çok çeşitli yüksek güç gerektiren uygulamalarda pillerin yerine kullanılabilir veya birbirleriyle entegre bir şekilde çalışabilirler. İki ana süperkapasitör türü vardır: karbon elektrotlarına dayalı elektrik çift tabaka kapasitörler (EDLC'ler) ve metal oksitler veya iletken polimerlere dayalı psödokapasitörler. Karbon elektrotlar, uzun döngü ömrü ve hızlı şarj-deşarj oranı sağlamakta, ancak sınırlı kapasitansa sahip olmaktadır. Metal oksit elektrotlar ise genellikle karbon elektrotlardan çok daha yüksek kapasitansa sahip olup iletkenlikleri daha düşük olmaktadır. Uygun kapasitans ve iletkenliğe sahip olabilen tek metal oksit RuO_2 olmasına rağmen bazı özellikleri nedeniyle çok yaygın kullanılamamaktadır. Örneğin Ru toksik bir metaldir ve yüksek maliyetli olması çoğu ticari uygulama için oldukça engelleyicidir. Metal oksitlerle bir araya getirilerek oluşturulan iletken karbon elektrotların kullanımı ise düşük maliyetlidir. Düşük kapasiteli ve düşük maliyetli elektrotlar süperkapasitör teknolojisi için uygun bir çözüm sağlayabilir. EDLC'ler, elektrot/elektrolit arayüzeyinde enerjiyi depolamakta ve elektrotun aktif malzemesinin büyük bir kısmı içerisinde hiçbir elektrokimyasal reaksiyon gerçekleşmemektedir. Bu şekilde yük depo eden süperkapasitörler, yüksek güç yoğunluğu ($\sim 15 \text{ kW kg}^{-1}$) ve yaklaşık 10^6 'lara varan döngü ömrü sağlamakta, ancak pillere kıyasla daha düşük enerji yoğunluğuna ($\sim 6 \text{ Wh kg}^{-1}$) sahip olabilmektedir. Bu nedenle, süperkapasitörlerin enerji yoğunluklarının artırılmasına yönelik birçok çalışma yapılmaktadır. Yüksek yüzey alanı sağlayan elektrot malzemeleri ve geniş voltaj penceresine sahip elektrokimyasal elektrolitler kullanılarak daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip süperkapasitörler elde edilebilmektedir.

Enerji depolamaya yönelik çalışmaların bilim dünyasında her zaman önemli bir yeri vardır. 21. yüzyılın en önemli enerji depolama aygıtları arasında yer alan batarya, elektrokimyasal kapasitör (süperkapasitör) ve yakıt hücresi gibi sistemlerin geliştirilmesi oldukça önemlidir (Rolison ve Nazar 2011). Her üç sistemin ortak özelliği ise elektrot ve elektrolit ara yüzeyinde meydana gelen reaksiyonlar aracılığıyla üretilen enerjinin depo edilmesi esasına dayanmasıdır. Bu ara yüzeydeki elektrokimyasal süreçlerin daha iyi anlaşılması, enerji depolama aygıtlarının performansını daha da artıracaktır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Patil ve arkadaşları ticari süperkapasitörlerin ağırlıklarının büyük bir kısmının alttaştan kaynaklandığını ve bu alttaşların kapasitansa olan katkılarının az olmasının yanında daha düşük enerji ve güç yoğunluğuna sebep olduklarını ifade etmişlerdir (Patil vd., 2015). Bu sebepten ideal hafifliğinin yanı sıra kapasitansı arttıran özel yüzey alanına, gözenek boyut dağılımına ve yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olan Grafenin süperkapasitörler için daha elverişli olduğu literatürdeki çalışmalar ile desteklenmektedir (Patil vd., 2015). Bu bağlamda ilk defa hem yüksek enerji hem de yüksek güç yoğunluğuna sahip olan Grafen@VA-BCN-NT@WS₂ süperkapasitör kompozit elektrot malzemelerinin Nikel alttaşlar üzerine üretimi bu tez çalışmasında hedeflenmiştir.

Bilindiği üzere Grafen, bir atom kalınlığında, karbon atomlarının iki boyutlu (2D) altıgen bir yapıda dizilimiyle oluşan tabaka halindeki bir karbon allotropudur (Polat vd., 2014). Yüksek seviyedeki elektriksel iletkenliği Grafeni önemli kılan özelliklerinden biridir. Karbon atomlarının bağ yapmak için dört elektronları vardır. 2D Grafende üç bağ yaptıklarından dördüncü elektron kristalde serbestçe dolaşmakta ve Grafene yüksek bir iletkenlik kazandırmaktadır. Metallerde açıkta kalan elektronlar enerji kaybına ve ısı oluşumuna sebep olurken Grafende oda sıcaklığındaki elektronlar herhangi bir çarpışma olmadan oldukça uzun mesafeleri kat edebilmektedir. Gözenek-boyut dağılımı ile gözenek şekli ve yapısından dolayı yüksek spesifik yüzey alanına sahip olan karbon; elektrokimyasal performans yönünden iyi elektriksel iletkenlik, yüksek kimyasal kararlılık ve geniş aralıkta çalışma sıcaklığı gibi avantajlara sahiptir (Wu vd., 2012; Beguin vd., 2014). Çünkü spesifik yüzey alanı ve gözenek-boyut dağılımı, karbon malzemesinin performansını etkileyen en önemli iki faktördür. Ancak, karbon ve karbon türevleri kullanılarak elde edilen elektrot malzemelerinin spesifik kapasitans ve enerji yoğunluğu sırasıyla 200 F g⁻¹ ve 10 Wh kg⁻¹ değerlerinin altındadır (Zheng vd., 2012; Zhang X vd., 2014). Kimyasal yöntemlerle sentezlenen Grafen elektrot malzemelerde ise şarj-deşarj işlemlerinden sonra malzemenin büzülmesinden dolayı aktif yüzey alanı azalmaktadır (Kim Y vd., 2012). Bu sebepten birçok araştırmacı spesifik kapasitans ve enerji yoğunluğunu artırmak için pseudokapasitif etki sergileyen ikili ve üçlü geçiş metali oksitleri/hidroksitleri ve sülfürlerini Grafen üzerine doğrudan sentezleme yolunu seçmiştir (Shen vd., 2015; Sun vd., 2016; Zhang L vd., 2016a; Masikhwa vd., 2017).

Ancak geçiş metali oksitleri ve hidroksitlerinden meydana gelen pseudokapasitif elektrotlar karbon malzemelerle karşılaştırıldığında, elektron ve iyon transferi için yüksek direnç göstererek kapasitelerini, farklı akım yoğunluklarındaki şarj-deşarj kabiliyetlerini ve dögü kararlılıklarını önemli ölçüde kısıtlamaktadır (Patil vd., 2015).

Bununla birlikte literatürde üç boyutlu (3D) Grafen-karbon nanotüp (CNT) kompozit yapıların sentezlendiğı çalışmalar da mevcuttur (Yang vd., 2011). Ancak bu çalışmalarda ise genel olarak elektrokimyasal ölçümler esnasında CNT'lerin aktif yüzey alanlarını azaltacak şekilde büzüşmeleri ve Grafenin pul pul dökülmesinden dolayı süperkapsitör performansının azaldığı ifade edilmektedir. Yani rastgele doğrutularda büyüyen CNT'ler gözenek yapılarındaki uyumsuzluklardan dolayı şarj-deşarj esnasında elektrolit iyonlarının dolaşımını zorlaştırmaktadır (Iyyamperumal vd., 2012). Buna karşın Kim ve arkadaşları CVD sisteminde yaptıkları çalışmada CNT'leri Si/SiO₂@Grafen üzerine düşey doğrutuda Nikel katalizör eşliğinde büyüterek CNT'ler ile Grafen arasındaki direnci azaltmakla birlikte büzüşmeyi de en aza indirmişlerdir (Kim Y vd., 2012).

Zhu ve arkadaşları yine CVD sisteminde 3D-Süngerimsi Nikel@Grafen üzerine Nikel katalizör aracılığıyla sentezledikleri CNT'leri MnO₂ ile kaplamışlardır (Zhu vd., 2014). Böylece zengin gözenekli 3D ağ yapısındaki Grafen@CNT'lerin yüksek iletkenlik (117 S cm⁻¹) ve yüksek spesifik yüzey alanları sayesinde iyon ve yük taşınımını kolaylaştırdıkları için direncin (1.25 Ω) azaldığını gözlemlemişlerdir.

Lee ve arkadaşları ise grafen oksit tabakalar üzerine mikro dalga yöntemiyle oluşturdukları Fe nanoparçacıklar aracılığıyla CNT'ler sentezlemişlerdir. Bu CNT yüzeylerine tekrar mikro dalga yöntemiyle oluşturdukları Fe nanoparçacıklar aracılığıyla da CNT ana gövdelerinden dallanarak büyüyen yeni CNT'ler elde ederek meydana getirdikleri hiyerarşik Grafen-CNT-Fe 3D nanoyapıları lityum iyon pillerde anot malzemesi olarak kullanmışlardır (Lee vd., 2013).

Son yıllarda ise karbon malzemelerden elde edilen süperkapsitörlerin performansını artırmak için bu malzemeler içerisine redoks karakteristiğine sahip Bor (B) ve Azot (N) gibi pseudokapasitif etki gösteren elementler katılanmaktadır (Iyyamperumal vd., 2012; Lu vd., 2014; Zhou vd., 2014). Araştırmalar özellikle karbon malzemeleri kimyasal yönden daha işlevsel bir duruma getiren B ve N'nin Grafen ve CNT'ye katılanmasıyla

bu yapılardaki elektron taşınımının ve spesifik kapasitansın daha da arttığını göstermektedir (Guo ve Gao, 2009; Tomko vd., 2011; Iyyamperumal vd., 2012; Kim B vd., 2013; Lu vd., 2014; Zhou vd. 2014). Bu sebepten CVD sisteminde gerçekleştirdiğimiz çalışmamızda demir (Fe) katalizör nanodamlacıklar aracılığıyla Grafen üzerine birbirine paralel ve düşey doğrultuda BCN nanotüpler (BCN-NT) sentezlenmiştir. Grafen@BCN-NT kompozit elektrot yapısının özgün olduğu düşünülmektedir. Aslında süperkapasitör uygulamaları için B ve N katkılı Grafen nanoşerit (Dou vd., 2015) ve düşey doğrultuda büyütülen BCN-NT'ler (Iyyamperumal vd., 2012; Zhou vd., 2014) ile ilgili çalışmalar literatürde mevcuttur. Ancak Grafen üzerine BCN-NT'lerin sentezlenmesi ile ilgili olarak literatürde herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır.

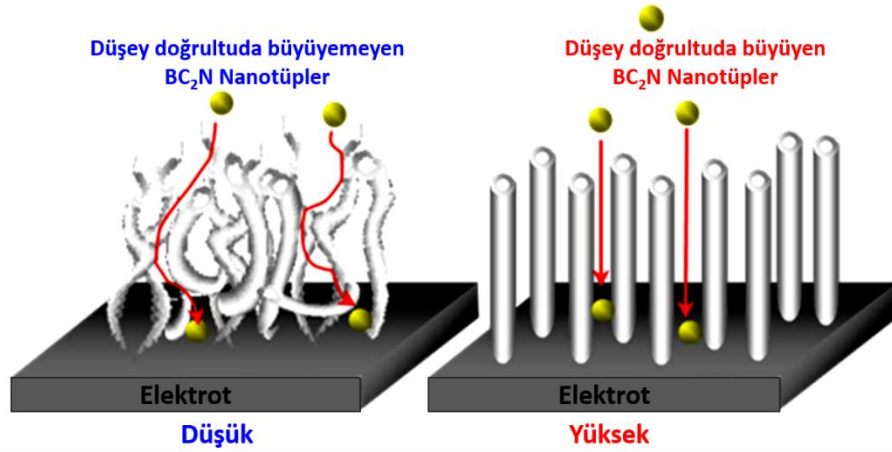
$B_xC_yN_z$ nanotüpler genellikle CVD sisteminde kimyasal toz ve gazlar aracılığıyla sentezlenmektedir. Wang ve Iyyamperumal arkadaşları ile melamin diborat ($C_3N_6H_6 \cdot 2H_3BO_3$) kullanarak Si/SiO₂ alttaşlar üzerine Fe/Ni katalizörler aracılığıyla Ar/H₂ gazları eşliğinde sırasıyla BCN ve B_{0,26}C_{0,57}N_{0,17} nanotüpleri sentezlemişlerdir (Wang S vd., 2011; Iyyamperumal vd., 2012).

Mo ve arkadaşları ise CVD sisteminde N₂/H₂ gazlarının yanı sıra C, B ve demir oksit (Fe₂O₃) tozlarını kullanarak BCN nanotüpleri büyütmüşlerdir (Mo vd., 2010). Luo ve arkadaşları yine CVD sisteminde paslanmaz çelik alttaşlar üzerine B_{0,45}C_{0,31}N_{0,24} nanotüpleri sentezlemek için N₂/H₂/C₂H₆O gazları ile çinko oksit (ZnO) ve B tozlarını kullanmışlardır (Luo vd., 2009). Raidongia ve arkadaşları da amorf CNT'ler içerisine borik asit ve üre (CH₄N₂O) katkılayarak amonyak gazı (NH₃) eşliğinde 1050 °C'deki CVD sisteminde BC₄N nanotüpleri elde etmişlerdir (Raidongia vd., 2008).

Zhang ve arkadaşları NaBH₄;Fe(C₅H₅)₂;H₂NCH₂CH₂NH₂ tozlarını kullanarak CVD sisteminde N₂ gazı aracılığıyla BC₄N nanotüpleri sentezlemişlerdir (Zhang G vd., 2013). Hidrotermal yöntem ile BC₂N nanotüpleri büyüten Zhou ve arkadaşları ise kaynak malzeme olarak NaN₃;NH₄BF₄;CTAB (C₁₉H₄₂BrN) kullanmışlardır (Zhou vd., 2014). Yu ve Zhi arkadaşları ile Nikel alttaşlar üzerine Hot Filaman-CVD sisteminde B₂H₆;CH₄;N₂;H₂ gazları aracılığıyla sırasıyla B_{0,34}C_{0,42}N_{0,24} ve B_{0,08}C_{0,76}N_{0,16} nanotüpleri

birbirine paralel ve düşey doğrultuda büyütmüşlerdir (Yu vd., 2000; Zhi vd., 2002). Bu çalışmalar arasından sadece Iyyamperumal ve Zhou arkadaşları ile toz kaynaklardan farklı sitokiyometrilere sentezledikleri $B_xC_yN_z$ nanotüplerin süperkapasitör özelliklerini araştırmışlardır.

Iyyamperumal ve arkadaşları çalışmalarında CNT'lerin, düşey doğrultuda büyüemeyen ve büyüeyen BCN nanotüplerin spesifik kapasitans değerlerini sırasıyla 117.3, 167.3 ve 321 F g⁻¹ olarak vermişlerdir (Iyyamperumal vd., 2012). En yüksek kapasitans değerini özellikle birbirine paralel ve düşey doğrultuda büyüyen BCN nanotüplerden elde etmişlerdir. Benzer şekilde Zhou ve arkadaşları çalışmalarında CNT'lerin, düşey doğrultuda büyüemeyen ve büyüeyen BC₂N nanotüplerin spesifik kapasitans değerlerini sırasıyla 41, 70.18 ve 547 F g⁻¹ olarak vermişlerdir (Zhou vd., 2014). En yüksek kapasitans değerini yine özellikle birbirine paralel ve düşey doğrultuda büyüyen BC₂N nanotüplerden elde etmişlerdir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Düşey doğrultuda büyüemeyen ve büyüyen BC₂N nanotüplerdeki iyonik difüzyonun şematik gösterimi (Zhou vd., 2014).

Ayrıca Grafen gibi yüksek yüzey alanına ve düzlem içi iletkenliğe sahip olan WS₂ geçiş metali dikalkojeniti (TMD-Transition-metal dichalcogenides) süperkapasitörler için oldukça elverişli kapasitif bir malzemedir (Da vd., 2014; Choudhary vd., 2016; Zhou vd., 2017). Yakın zamandaki araştırmalar işlevsel nanomalzemelerle hiyerarşik olarak bir araya getirilen WS₂'lerin elektrokimyasal performanslarının arttığını göstermektedir. Örneğin, WO₃@WS₂ nanoteller, Fe₃O₄ nanoparçacıklar@WS₂ nanoyapraklar ve

indirgenmiş Grafen oksit-(GO)@WS₂ nanoyapraklar süperkapasitör elektrot malzemesi olarak çalışılmıştır (Choudhary vd., 2016; Tu vd., 2016; Dai vd., 2016).

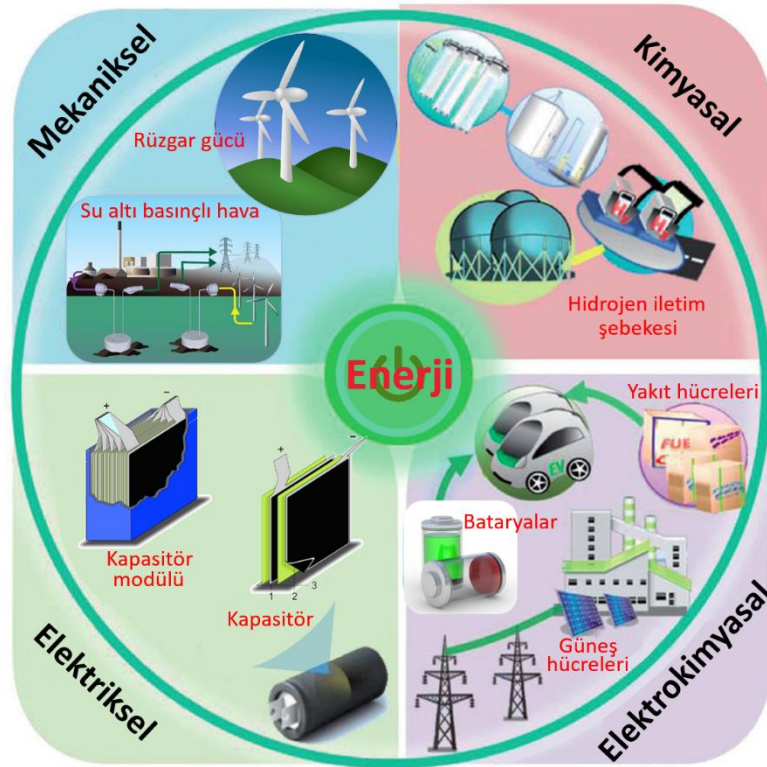
Gao ve arkadaşları da 2018 yılında gerçekleştirdikleri çalışmada WS₂-MWCNTs/PANI kompozit elektrot malzemesinin spesifik kapasitansını 1 A g⁻¹ akım yoğunluğunda 760.1 F g⁻¹ olarak bulmuşlardır. Simetrik yapıdaki WS₂-MWCNTs/PANI süperkapasitör için 0.5 mA cm⁻² akım yoğunluğunda spesifik kapasitansı 1158.7 mF cm⁻² olarak elde etmişlerdir (Gao vd., 2018).



3. KURAMSAL TEMELLER

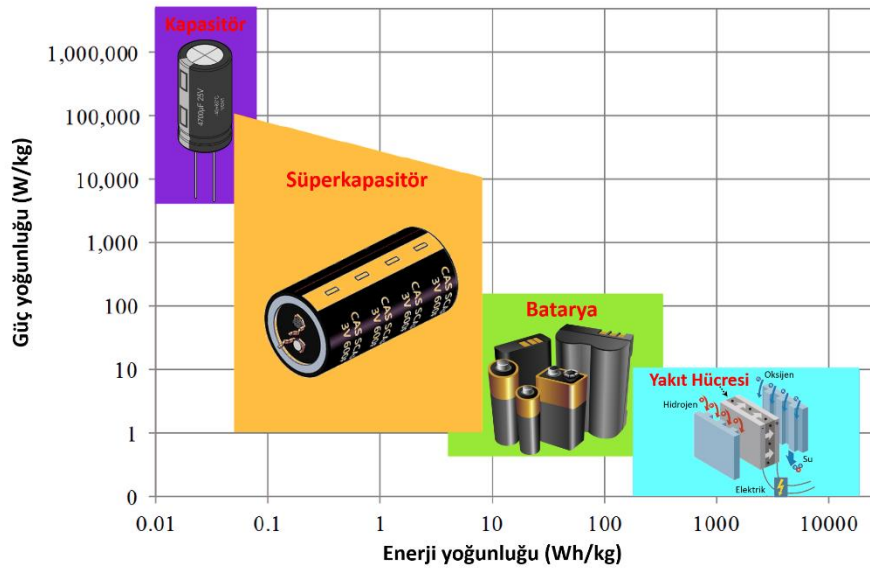
3.1. Süperkapasitörler

Enerji depolama sistemleri çok farklı şekillerde enerji üretilebildiğinden her birinin avantajlarının yanı sıra bazı dezavantajları da vardır. Bu temelde aygıtın özelliğine, depolanan toplam enerjiye, aygıt için gerekli enerji miktarına, cihazın ömrüne ve fiziksel durum da (sıcaklık, boyut ve esneklik gibi) dahil olmak üzere ihtiyaç duyulacak kullanım alanının gereksinimleri ile orantılı olarak dikkate alınmalıdır (Şekil 3.1). Bunlardan en yaygın olan ikisi batarya ve kapasitör tabanlı sistemlerdir. Enerji depolamada bataryaların ve yakıt hücrelerinin çalışma prensibi, kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüştürülmesidir. Geleneksel kapasitörler de enerjinin depolanması, elektrik yüklerinin bir polimer film veya bir oksit tabakası gibi yalıtkan malzeme ile fiziksel olarak ayrılmasına bağlıdır. Her türlü enerji depolama aygıtı, enerji ve güç yoğunluklarını kendi bünyelerinde farklı şekillerde ortaya koymaktadır (Liu vd., 2018).



Şekil 3.1. Farklı enerji depolama teknolojileri ve aygıt türleri (Liu vd., 2018).

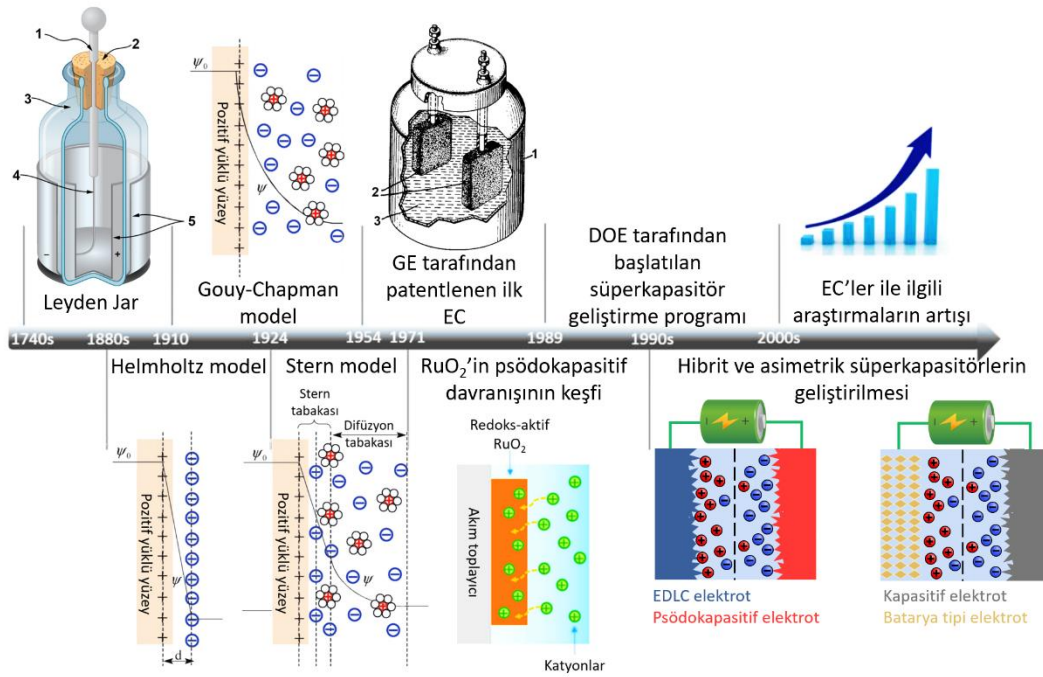
Enerji depolama sistemlerinde Şekil 3.2’de gösterildiği üzere genellikle enerji ve güç yoğunluklarının karşılaştırılmasında Ragon diyagramı kullanılmaktadır. Güç yoğunluğu birim zamanda ortalama aktarılabilir enerji olarak tanımlanırken enerji yoğunluğu ise birim kütle başına aygıtta depolanan toplam enerji miktarı olarak tanımlanmaktadır. Geleneksel kapasitörlerin hızlı şarj/deşarj kabiliyetleri nedeniyle çok yüksek güç yoğunluğuna sahip olmalarına rağmen enerji yoğunlukları çok düşüktür. Bataryalar, daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip olup uzun süre düşük güç yoğunluğuna ihtiyaç duyulan sistemler için uygun enerji depolama aygıtlarıdır. Yakıt hücreleri ise bataryalara göre daha yüksek enerji yoğunluğu ortaya koyarlar, ancak güç yoğunluğu açısından bataryalardan daha düşüktürler. Süperkapasitörler, bataryalar ve geleneksel kapasitörler arasındaki boşluğu doldurur ancak geleneksel kapasitörlerden daha yüksek enerji yoğunluğu sağlamasına rağmen geleneksel kapasitörlere göre daha düşük güç yoğunluğu sağlar (Sun vd., 2019).



Şekil 3.2. Enerji depolama sistemlerinin enerji ve güç yoğunluklarının karşılaştırılması (Yu vd., 2013).

Ewald Georg von Kleist ve Pieter van Musschenbroek, "Leyden Kavanozu" adını verdikleri ilk süperkapasitörü icat ettiler. Bu süperkapasitör, içerisinde kalay folyo bulunan su dolu cam kavanozda yer almaktadır. Kavanoz içerisinde kalay folyo, elektrik iletkenliğini sağlamak için metal bir çubuk veya zincir kullanılarak güç kaynağı ile şarj edilmektedir. Benjamin Franklin tarafından yapılan deneysel araştırmalar, yükün suda

değil cam da depolandığını göstermiştir. Daha sonra kapasitörlerde elektrik yükünün depolama mekanizması araştırılmış ve çift tabakalı kapasitörlerin ilk prototipi Helmholtz tarafından önerilmiş, sonrasında *General Electric* şirketi tarafından kullanılmıştır. 1971’de Becker yüksek spesifik yüzey alanına (SSA) sahip aktif karbon elektrotları üretmiş ve NEC firması da bu elektrotlar ile oluşturulan süperkapasitörleri bilgisayar belleğine yedek güç sağlamak için kullanmışlardır. Panasonic firması daha sonra bellek yedekleme uygulamaları için başarılı bir güç kaynağı haline gelen Goldcaps markasını pazarlamıştır. Düşük iç dirence sahip olan ilk ultrakapasitör PRI tarafından geliştirilmiş ve PRI ultrakapasitör olarak tanımlanmıştır. 1992’de Maxwell şirketi, PRI teknolojisini satın almış ve enerji performanslarını belirtmek için cihazlara Boost Caps adını vermiştir. Şu anda, süperkapasitörler çeşitli yüksek güç uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Geçmişten günümüze kadar olan tarihsel süreç içerisindeki teknolojik gelişmeler sonucunda ortaya çıkan süperkapasitörlerin gösterimi Şekil 3.3’te verilmiştir.

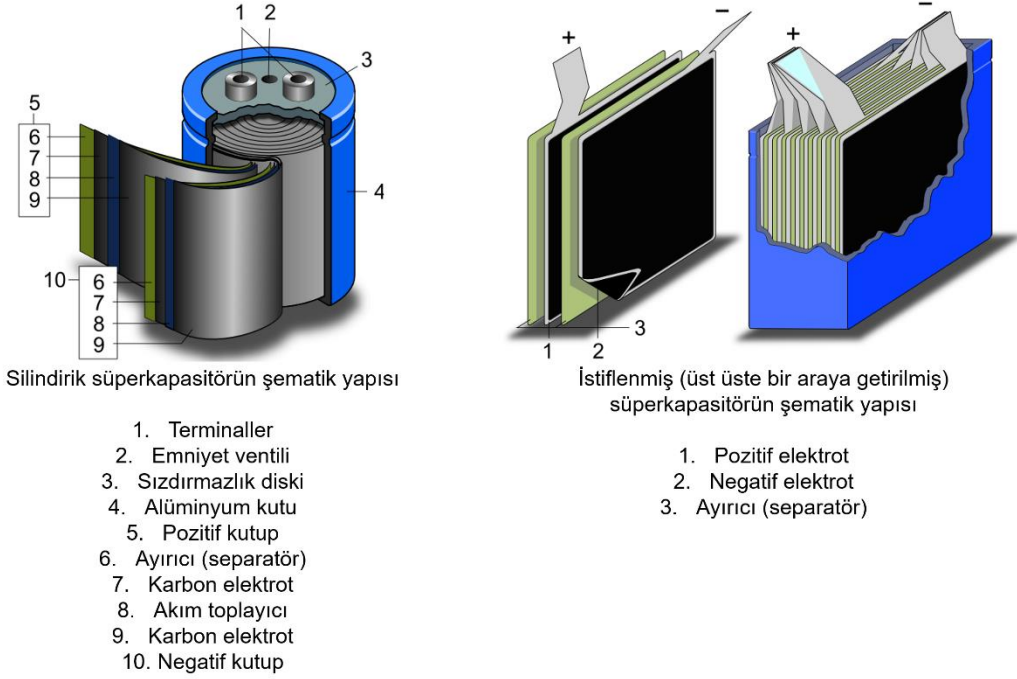


Şekil 3.3. Süperkapasitörlerin tarihsel gelişimi (Shao vd., 2018).

3.2. Uygulama Alanları

Süperkapasitörler, belirli oranda enerjiyi çok hızlı bir şekilde aktarabilen aygıtlardır (Şekil 3.4). Elektrotu oluşturan malzemelerin yüzeyinde yükler, süperkapasitörlere

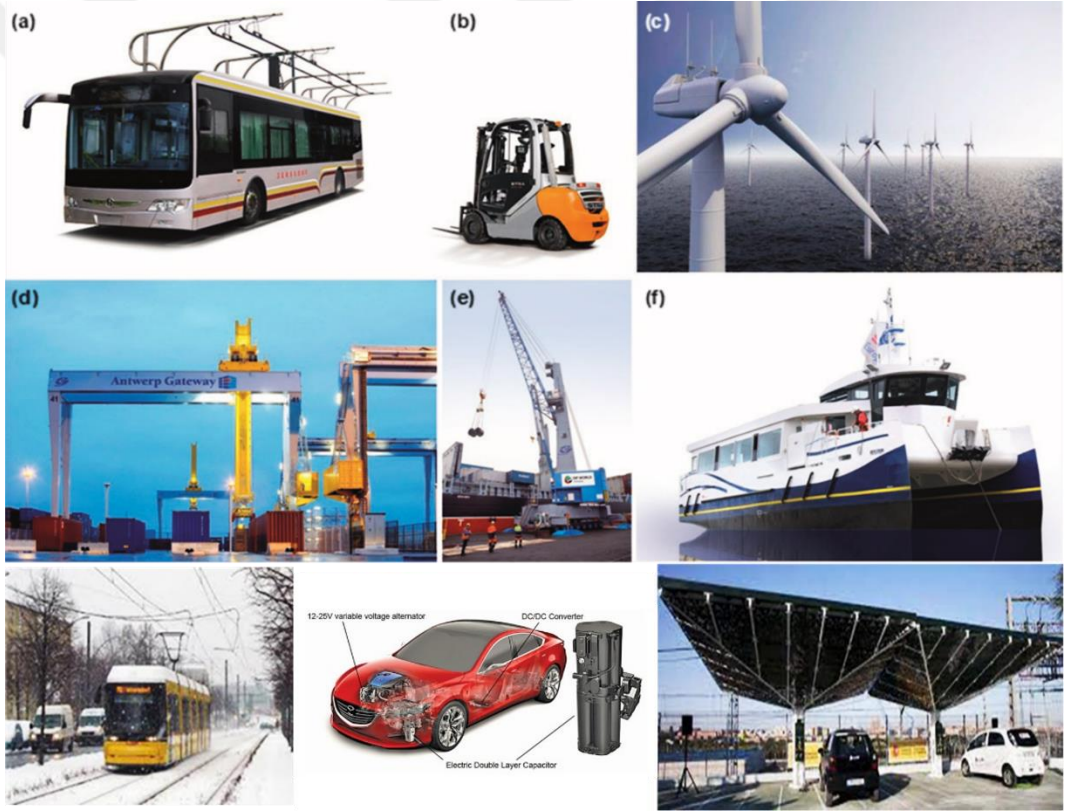
şarj/deşarj işlemlerinde iyonların hareketliliğinden dolayı hız kazandırmaktadır. Bu hızlı çalışabilme durumu hibrit elektrikli araçlar, darbeli güç cihazları, telekomünikasyon ve taşınabilir elektronikler gibi yüksek güç uygulamaları için çok önemli bir özelliktir.



Şekil 3.4. Ticari süperkapasitörün iç yapısı.

Günümüzde süperkapasitörler, hibrit elektrikli arabalarda, elektrikli trenlerde ve otobüslerde kullanılmaktadır (Şekil 3.5). Süperkapasitörler yüksek güç yoğunluğu, hızlı şarj/deşarj oranı ve düşük çalışma sıcaklığı gibi özelliklerinden dolayı yüksek enerji yoğunluğuna sahip Li-iyon pillerin yetersiz kaldığı soğuk ortamlarda kullanılmaktadırlar. Çin Halk Cumhuriyeti ve Avrupa'da şu anda popüler olan elektrikli otobüslerde süperkapasitörler kullanılmaktadır (Maxwell Technologies (NASDAQ: MXWL)). Süperkapasitörler, otobüs durağında yolcuların indirilmesi esnasında şarj edilir ve daha sonra otobüsün hızlanmasına yardımcı olmak için kullanılır. Bununla birlikte süperkapasitörler, tek başına veri depolamada enerji ihtiyaçlarını tam olarak karşılayamamaktadır. Tesla'nın elektrikli arabaları tamamen batarya ile çalışmaktadır ancak elektrik enerjisinin büyük bir kısmı hızlanma sırasında kullanıldığından dolayı batarya ağırlığı aracın hızlanmasında önemli bir etkiye sahiptir. Süperkapasitörler bataryalarla bir araya getirilirse, elektrikli aracın süperkapasitörler kullanılarak hızlanması beklenir ki bu durumda hızlanma için bataryalardan harcanan

enerji miktarı ile aracın ağırlığı azalır ve böylece aracın çalışma menzili artırılmış olur. Ayrıca süperkapasitörler, hibrit forkliftler gibi endüstriyel ekipmanlarda, kısa mesafeli (5-20 dakika) elektrikli gemilerde ve çalışırken yüksek kapasiteye ihtiyaç duyan askeri gemilerde, güç kesilmesinden dolayı hayati uygulama alanları olan hastanelerde, veri merkezlerinde ve iletişim tesislerinde de kullanılmaktadır. Geleneksel jeneratörler yukarıdaki belirtilen bazı uygulama alanlarında güç sağlamak için uzun bir süreye ihtiyaç duymasına rağmen süperkapasitörler yüksek verimlilik sağlayarak bu işin üstesinden gelebilmektedir. Bununla birlikte süperkapasitörler, motor devrini kontrol ederek güç verimini en üst düzeye çıkarması gereken rüzgâr türbini kontrol sistemlerine de güç sağlamak için kullanılmaktadır (Dhibar 2017).

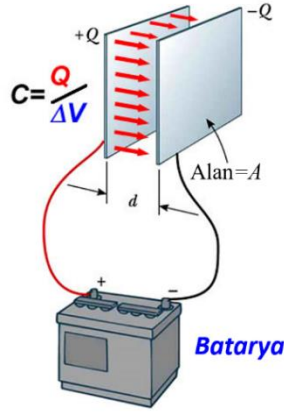


Şekil 3.5. (a) Elektrikli otobüs, (b) forklift, (c) rüzgâr türbinleri, (d, e) endüstriyel vinçler, (f) elektrikli feribotlar ve SC uygulamalarına örnekler (Dhibar 2017).

3.3. Elektrokimyasal Kapasitansın Genel Özellikleri ve Kapasitans İlkeleri

Geleneksel kapasitör, enerjiyi statik olarak depolayan pasif bir bileşendir. Geleneksel kapasitör, Şekil 3.6’da gösterildiği gibi bir yalıtkanla ayrılmış iki paralel elektrottan oluşmaktadır. İki elektrot arasında belirli bir potansiyel farkı uygulanarak şarj olması

durumunda, pozitif ve negatif yükler elektrotların yüzeyine doğru iletilir. Yüklü kapasitör elektrik devresine bağlandığında deşarj olurken kısa bir süre için voltaj kaynağı görevi görebilir.



Kapasitans

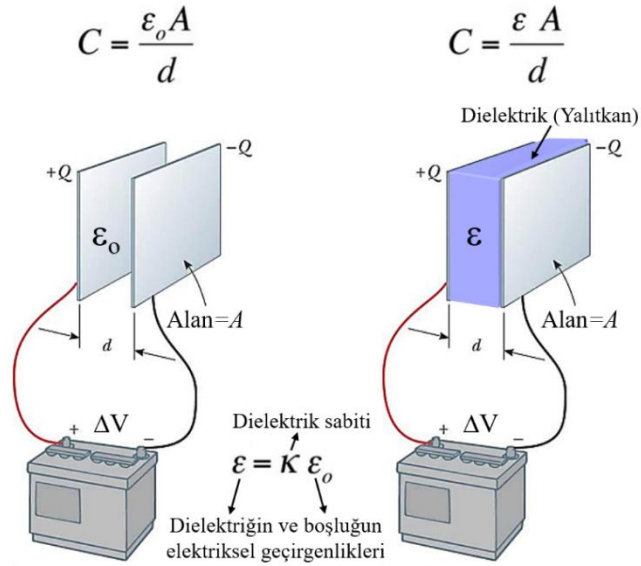
$$C = \frac{Q}{\Delta V} = \frac{\text{Coulomb}}{\text{Volt}} = \text{Farad}$$

Plaka düzlemleri arasındaki Elektrik Alan

Plaka düzlemleri arasındaki Potansiyel Fark

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon_0} = \frac{Q}{\epsilon_0 A}, \quad \Delta V = Ed = \frac{Qd}{\epsilon_0 A}$$

$$C = \frac{Q}{\Delta V} = \frac{Q}{Qd/\epsilon_0 A} = \frac{\epsilon_0 A}{d}$$



Şekil 3.6. Geleneksel kapasitör.

Kapasitörün kapasitansı (C), her bir elektrotta depolanan elektrik yüklerinin (Q) miktarı ile aralarındaki potansiyel farkın (V) oranıdır. Kapasitans için genel matematiksel ifade denklem (3.1)'deki gibi yazılabilir:

$$C = \frac{Q}{V} \quad (3.1)$$

İdeal bir paralel plakalı kapasitör için kapasitans (C), elektrotun alanı (A) ve dielektrik geçirgenliği (ϵ) ile orantılı iken elektrotlar arasındaki mesafe (d) ile ters orantılıdır. Bu durumda kapasitans denklem (3.2) ile ifade edilebilir:

$$C = \epsilon_0 \epsilon \frac{A}{d} \quad (3.2)$$

Burada (ϵ_0) boşluğun elektriksel geçirgenliğini ve (ϵ) ise iki levha arasındaki malzemenin dielektrik geçirgenliğini temsil eder.

Ek olarak, bir kapasitörün iki ana özelliği vardır; güç ve kapasitans. Her ikisi de birim ağırlık veya birim hacim ya da birim alan başına güç olarak ifade edilebilir. Enerji, kapasitans ve iki elektrot arasındaki potansiyel farkın (V) karesiyle doğru orantılı iken güç ise birim zamanda harcanan enerji ile ifade edilmektedir (Şekil 3.7) (Denklem 3.3).

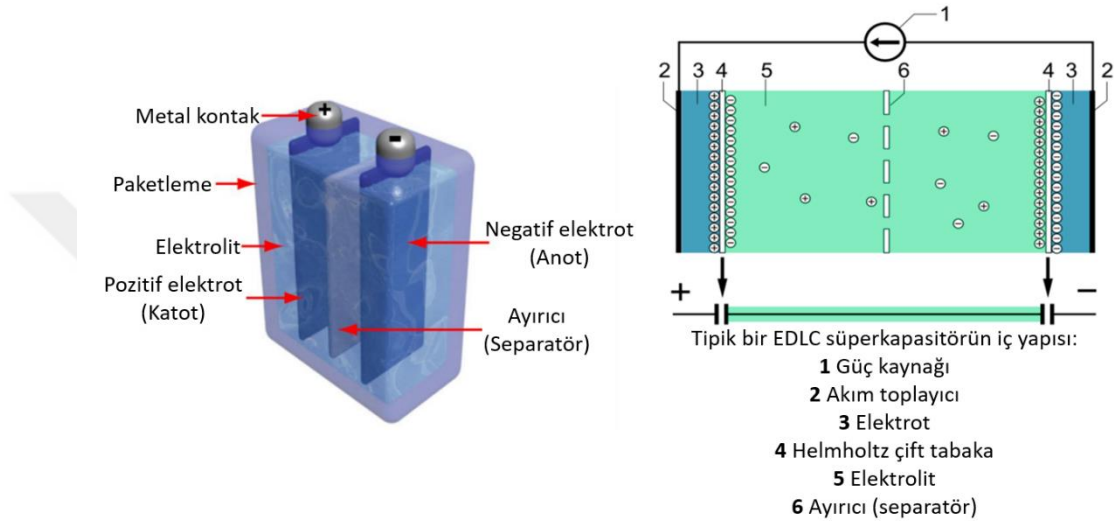
$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad ; \quad P = \frac{E}{t} \quad (3.3)$$



Şekil 3.7. Enerji ve güç yoğunluklarının karşılaştırılması ile ilgili bir örnek.

Şekil 3.8’de gösterildiği gibi bir süperkapasitörün iç yapısında pozitif ve negatif elektrot, elektrolit ve ayırıcı malzemeler bulunmaktadır. Geleneksel kapasitörlerde kullanılan paralel metal elektrotlardan farklı olarak elektrot malzemesi en önemli bileşendir. Ayırıcı (separatör), elektron transferini engellemek için kullanılır ve sadece iyonların geçişine izin verir. Dış elektrik alan, pozitif ve negatif yükleri ayırır ve bu yükler elektrotların yüzeylerinde birikir ve zıt yüklerin doğal olarak birbirini çekme özelliğinden dolayı

elektrolit iyonları ayırıcıdan geçer ve elektrotların gözeneklerine nüfuz eder. Elektrotlar, iyonların yeniden birleşmesini önlemek için tasarlanmıştır. Böylece, elektrot/elektrolit ara yüzeyinde pozitif ve negatif yükler çift tabaka oluşturur. Yüksek kapasitans ve yüksek enerji yoğunluğu elde etmek için, yüksek yüzey alanlı ve elektrot/elektrolit ara yüzeyindeki yükler arasında çok kısa bir mesafe sağlayan gözenekli yapıya sahip elektrot malzemeleri kullanılmaktadır.



Şekil 3.8. Süperkapasitörün iç yapısı (Liu, 2017; Nikjoo, 2021).

3.4. Süperkapasitör Türleri ve Yük Depolama Mekanizmaları

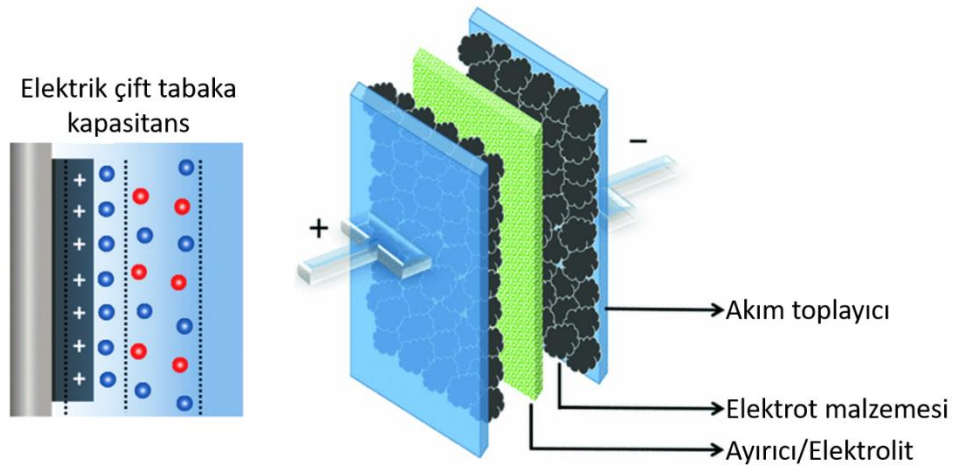


Şekil 3.9. Süperkapasitör türleri (Wang vd., 2012).

Süperkapasitörler, elektrostatik veya hızlı elektrokimyasal faradayik süreçlere dayanan enerji depolama aygıtları olup elektrot/elektrolit ara yüzeyindeki yük depolama mekanizmalarına göre Şekil 3.9'daki gibi sınıflandırılabilirler.

3.4.1. Elektrik çift tabaka kapasitörler

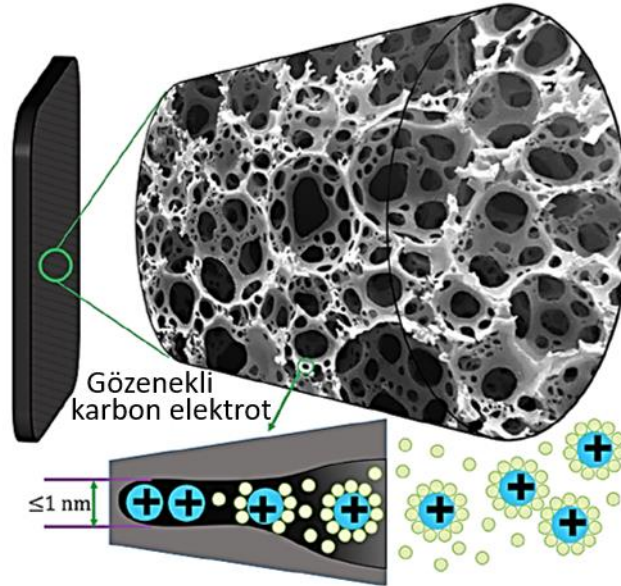
Elektrik çift tabaka kapasitörler (EDLC'ler), ticari olarak yoğun bir şekilde kullanılan süperkapasitörlerdir. Gelişen teknolojik ilerlemeyle birlikte, EDLC'ler giderek daha önemli hale gelmekte ve çok farklı uygulamalarda kullanılmaktadırlar. EDLC'ler esas olarak bataryalar ile birlikte kullanılırlar, ancak bazı durumlarda bataryalar ile yer değiştirerek kullanılmak doğru bir seçenek olmaktadır. EDLC yapısındaki süperkapasitörün teknolojisi yeni değildir ve geçen yüzyılın ortalarında geliştirilmiştir. Yükler, elektrot/elektrolit ara yüzeyinde pozitif ve negatif yükler halinde ayrılarak elektriksel olarak depolanır (Şekil 3.10). Bu şekilde enerjinin depolanmasında hiçbir kimyasal reaksiyon meydana gelmemektedir. Şarj/deşarj işlemi sırasında elektrot/elektrolit ara yüzeyinde elektron transferi yoktur. Bu nedenle EDLC, bir bataryadan çok daha fazla (~1.000.000) hızlı şarj/deşarj edilebilmektedir. EDLC'lerde, elektrot malzemesi olarak grafen (Gr), karbon nanotüp (CNT) ve yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon gibi malzemeler kullanılmaktadır (Kiamahalleh vd., 2012).



Şekil 3.10. Elektrik çift tabaka kapasitörün iç yapısı (Chodankar vd., 2020).

EDLC'ler tarafından kullanılan enerjinin depolanma ilkesi, elektrokimyasal çift tabaka oluşumuna dayanmaktadır. Elektroda voltaj uygulandığında, potansiyel farkından dolayı

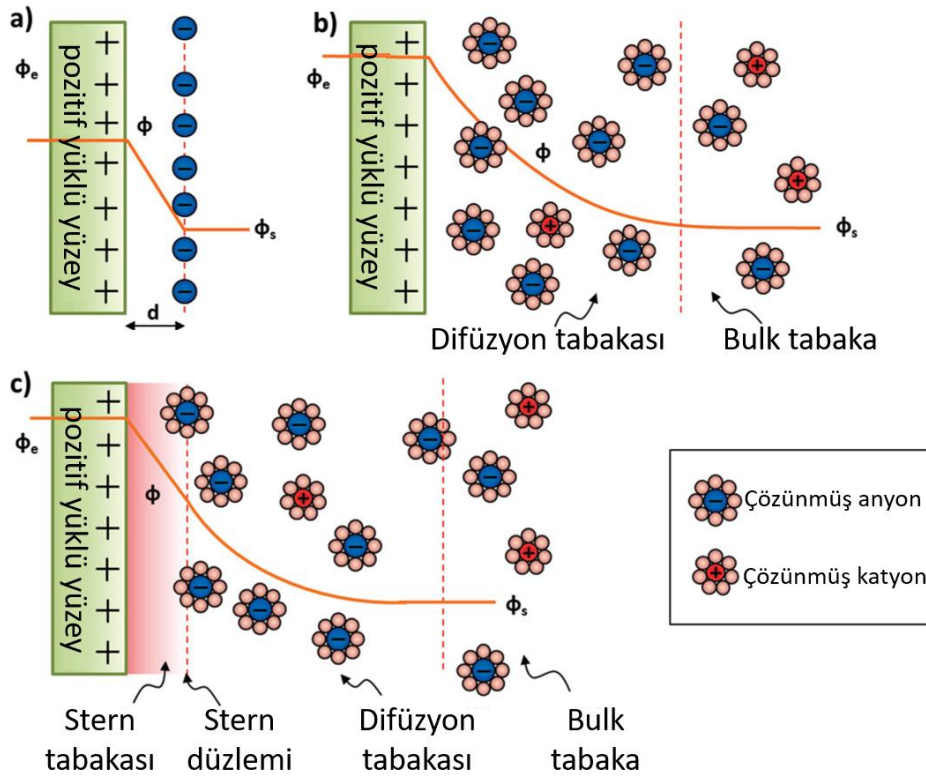
elektrot yüzeyinde yükler birikir. Elektrolitin negatif iyonları, yüksek yüzeyli ve gözenekli karbon malzemelerden oluşan elektrotun yüzeyine dağılmış olan pozitif yükler tarafından çekildiğinde zıt yükler arasında bir elektriksel çekim kuvveti oluşur. Bu olası en büyük iyon difüzyonuna imkân tanımaktadır (Wang vd., 2012). Yüzeyde yüksek yük artışına sahip çift tabakadaki zıt iyonlar, yüzeyde etkili aktif durumlar ve elektrotlar arasındaki kısa mesafe, yüksek enerji yoğunluğuna ulaşılmasına imkân sağlamaktadır. Bu yük depolama mekanizması sayesinde enerji oldukça hızlı bir şekilde aktarılabilmektedir (Zhao vd., 2011). Bununla birlikte, elektrostatik yüzey yük depolama mekanizması nedeniyle, EDLC'ler sınırlı bir enerji yoğunluğuna sahiptirler ve bu nedenle mevcut araştırmalar enerji performansını artırmaya yöneliktir. EDLC performansı, kullanılan elektrolitin türüne bağlı olarak ayarlanabilir. EDLC elektrot malzemelerindeki yük depolama, spesifik yüzey alanına, gözenek boyutu ve yapısına bağlıdır. Yüksek bir yüzey alanı yük depolamaya yardımcı olmasına rağmen, kapasitansa katkı sağlayan mikro-gözenek yapısı sınırlıdır. Yeterli gözenek boyutu, karbon temelli malzemelerin kapasitansını büyük ölçüde artırır. En yüksek kapasitans, gözenek boyutu elektrolitte çözünen iyonların yarıçapı ile eşleştiğinde elde edilebilir (Şekil 3.11) (Noori vd., 2019).



Şekil 3.11. Gözenekli karbon yapısı ve elektrolitteki iyonların şematik gösterimi (Noori vd., 2019).

1853'te Helmholtz, elektrot malzemelerinin yük depolama mekanizmasını açıklayarak elektrik çift tabaka (EDL) teorisini öneren ilk kişiydi. EDLC malzemelerinin, paralel

plakalı kapasitördeki yük depolamayla aynı şekilde yük depoladığını ifade etmiş ve elektrostatik olarak ara yüzeyde iki karşıt yük tabakasının nasıl oluştuğunu açıklamıştır (Şekil 3.12 (a)). Bu modelde, su moleküllerinin ve anti-iyonların adsorpsiyonu dikkate alınmamıştır. Bu nedenle Gouy-Chapman yirminci yüzyılın başlarında elektrolit iyonlarının ortamdaki dağılımının, difüzyon tabakasındaki termal hareketten kaynaklandığını öne süren bir model geliştirmiştir (Şekil 3.12 (b)). Bu modelde iyonlar noktasal yükler olarak değerlendirilmiştir. Yüzeğe yakın çözeltideki iyon konsantrasyonu Boltzmann dağılımına uymaktadır. Gouy-Chapman modelindeki bu yaklaşım gerçek durumu ortaya koymada daha iyi olsa da oldukça yüksek yüklü çift tabakalarda başarısız olmaktadır. Gouy-Chapman modeline göre EDL'nin teorik kapasitansı daha fazla tahmin edilmiştir.



Şekil 3.12. Pozitif yüklü bir yüzey üzerinde EDL modelleri: (a) Helmholtz modeli, (b) Gouy-Chapman modeli ve (c) Stern modeli, IHP ve OHP'yi gösterilmesi (Béguin vd., 2014).

Bu nedenle 1924'te Stern, Helmholtz modeli ile iki iyon dağılım tabakasının varlığını gösteren Gouy-Chapman modelini birleştirerek alternatif bir teori geliştirdi. Elektrot yüzeyinde, yoğun iyonlar ve sıkıştırılmamış karşı yoğun iyonlar bulunduğu için, bu iki

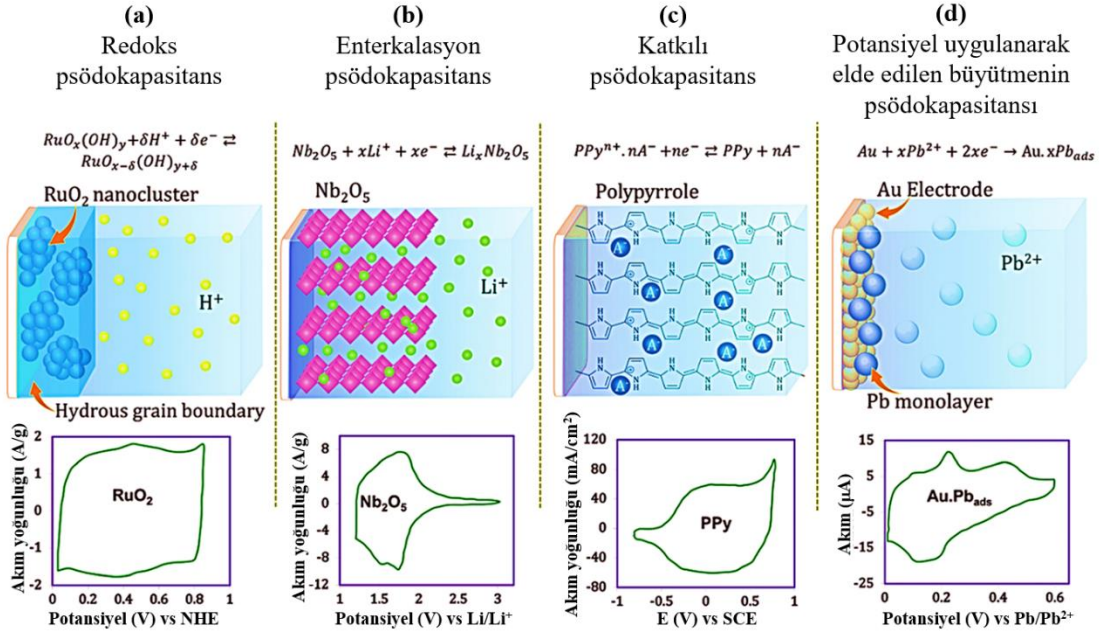
tür yoğun iyon yapısı, iç Helmholtz yapısı (IHP) ve dış Helmholtz yapısı (OHP) adıyla ayırt edilmiştir (Şekil 3.12 (c)). İkinci tabaka, Gouy-Chapman modelinde açıklanan durum ile aynı olan difüzyon tabakası olarak adlandırıldı. Bu nedenle, her iki tabakanın toplam kapasitansı (C_t), birleşik tabaka (Helmholtz tabakası) ve difüzyon tabakasından oluşmaktadır. Toplam kapasitans, Helmholtz çift tabakasının (C_H) ve difüzyon tabakasının kapasitanslarının (C_{diff}) toplamı olup toplam kapasitans denklem (3.4) ile ifade edilmektedir (Simon vd., 2014):

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{diff}} \quad (3.4)$$

3.4.2. Psödokapasitörler

EDLC'lerin aksine psödokapasitif elektrotlar yükleri, elektrot malzemelerinin yüzeyinde veya yakınında hızlı faradayik redoks reaksiyonları yoluyla depolamaktadır. Bu mekanizma, elektrot malzemesinin elektron transferi sonucu değerlik durumunun değişmesiyle ilgilidir. RuO₂, psödokapasitif davranış sergileyen ve literatürde yer alan ilk elektrot malzemesidir. RuO₂, mükemmel yük depolama performansı sunabilmesine rağmen, diğer metal oksitlerle karşılaştırıldığında yüksek maliyet ve büyük ticari ölçekte üretme gibi zorluklarından dolayı pratik uygulamalarda kullanılması kısıtlanmaktadır. MnO₂, yüksek teorik kapasitansa (1300 F g⁻¹) nispeten düşük maliyete, çevresel açıdan güvenilirliği nedeniyle RuO₂'ye göre alternatif bir elektrot malzemesi olarak araştırılmaktadır. RuO₂ ve MnO₂ psödokapasitif metal oksitler olarak kabul edilse de deney koşullarındaki değişiklik neticesinde (örneğin farklı elektrolit kullanımı) CV eğrilerinde oksidasyon piklerinin görünebileceği unutulmamalıdır. RuO₂ elektrot yapısında yük depolama süreci bir tür faradayik reaksiyonlar yoluyla meydana gelse de voltamogram eğrisi dikdörtgensel bir eğri olarak oluşmakta ve bu eğri tipik kapasitif özellik sergilemektedir. Psödokapasitör terimi, kapasitif özellik sergileyen ancak yükün elektrot/elektrolit ara yüzeyi üzerinden aktarılan faradayik reaksiyonlar yoluyla depolandığı elektrot malzemelerini belirtmek için kullanılır. Bu süreç, yüzey ve tersinir oksidasyon hücrelerinin termodinamiğindeki değişken bir süreçtir. Ancak kapasitans, yük (Q) ve voltajdaki değişim (ΔV) arasındaki doğrusal ilişkiyi kaynaklanır. Psödokapasitördeki enerji depolamanın elektrokimyasal davranışı, EDLC'lerdeki

elektrostatik davranış ile pil tipi malzemelerdeki faradayik reaksiyonların hâkim olduğu katı hal difüzyonunun elektrokimyasal davranışı arasında bir ara durum göstermektedir. Yük depolama mekanizmalarına göre psödokapasitörler; redoks psödokapasitans, enterkalasyon psödokapasitans, katkılı psödokapasitans ve potansiyel uygulanarak elde edilen büyütmenin psödokapasitansı olarak gruplandırılabilirler (Şekil 3.13).



Şekil 3.13. Psödokapasitansı oluşturan farklı redoks mekanizmalarının CV eğrileri (a) $RuO_2 \cdot xH_2O$ 'da oluşan psödokapasitans, (b) Nb_2O_5 'te meydana gelen psödokapasitans, (c) polipiroldeki katkılama ile oluşan psödokapasitans ve (d) altın elektrot yüzeyinde kurşunun birikmesinden elde edilen psödokapasitans (Noori vd., 2019).

Enterkalasyon psödokapasitansta, yüzey redoks reaksiyonlarından ayrı olarak bazı tabakalı malzemeler (TiO_2 , Nb_2O_5 ve MoO_3 gibi) kristal fazda değişiklik olmaksızın elektrolit iyonlarının tabakalar arasına girmesi nedeniyle faradayik yük transferine uğrarlar. Bu malzemelerin kapasitansı, psödokapasitans malzemelerine yaklaşan veya hatta bunları aşan hızlı yük depolama kabiliyeti sergilemektedirler. Bu yüzden redoks psödokapasitörler olarak adlandırılmazlar. Bu nedenle, bu tür bir yük depolama mekanizması, sulu olmayan bir elektrolit sisteminde yaygın olan "enterkalasyon yoluyla psödokapasitörler" olarak tanımlanmıştır. Enterkalasyon psödokapasitansın elektrokimyasal özellikleri şunlardır: akım, tarama hızıyla doğru orantılıdır, kapasitans şarj süresiyle önemli ölçüde değişmez ve tepe potansiyeli, tarama hızı ile önemli ölçüde

değişmez. Enterkalasyon psödokapasitansın en büyük avantajı, malzemelerin enterkalasyon sırasında faz dönüşümlerine maruz kalmamasıdır. Genel reaksiyon mekanizması denklem (3.5)'de gösterildiği gibi ifade edilmektedir:



Nb₂O₅, enterkalasyon psödokapasitansın tipik bir örneğidir. Genel olarak, yüklerin enterkalasyon yapan iyonlar ile depo edildiği sistemlerde, depolanan toplam yük üç bölüme ayrılabilir:

- 1- Katı haldeki (bulk) yapıya iyonların enterkalasyon sürecindeki faradayik katkı durumu.
- 2- Psödokapasitans olarak adlandırılan, iyonların hızlı dinamik difüzyonu ile aktif malzemelerin yüzeylerine ve/veya yüzeyine yakın bölgelerdeki faradayik yük transfer durumu.
- 3- Faradayik olmayan yük depolama süreçlerini içeren çift tabaka kapasitör durumu

Bu nedenle, kapasitif katkılardan kaynaklı yükler ile ara tabakalardan kaynaklı yükleri bulk Li-iyon yapısındaki yüklerden ayırmak önemlidir.

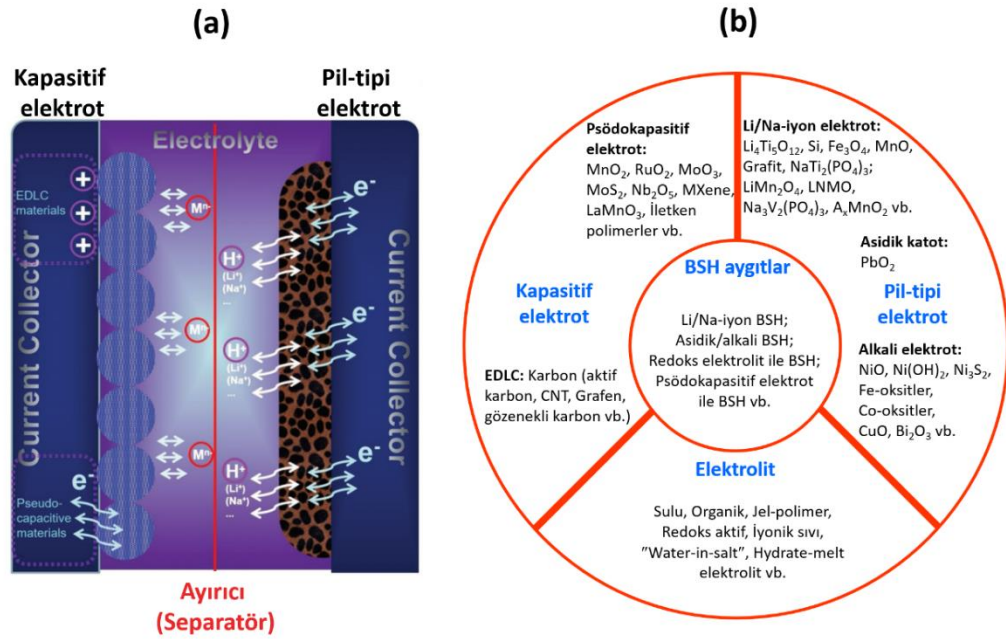
3.4.3. Hibrit Kapasitörler

EDLC'ler, psödokapasitörler ve bataryalar ile bir araya getirilerek "hibrit kapasitörler" adı verilen yeni bir kapasitör sistemi oluşturulmaktadır. Bu sistem, bataryalar tarafından sağlanan yüksek enerji yoğunluğu ile çift tabakalı kapasitörler tarafından sağlanan yüksek güç yoğunluğunu birleştirmektedir. Bu tip enerji depolama aygıtları genellikle EDLC'lere kıyasla çok daha fazla kapasitans ve büyük oranda daha fazla güç yoğunluğu sergilerler. Ancak süperkapasitörlerde yapılan tüm iyileştirmelere rağmen, bataryalar ile karşılaştırıldığında enerji yoğunluğunun az olması ve faradayik elektrotlarda uzun şarj/deşarj döngülerinin sonunda kapasitansının sınırlı olması gibi bazı dezavantajlar bulunmaktadır (Yu vd., 2013). İki tür hibrit enerji depolama sistemi vardır:

Birincisi, aygıt seviyesinde hibridizasyon (harici hibridizasyon),

İkincisi, malzeme seviyesinde hibridizasyon (dahili hibridizasyon).

Aygıt seviyesindeki depolama sistemlerinde güç aktarım elektroniğine ihtiyaç duyulmaktadır çünkü batarya süperkapasitörle (psödokapasitörler veya EDLC'ler) tek bir çerçevede birleştirilerek üretilmektedir. Bu kombinasyon nedeniyle, cihaz genelindeki hibrit sistemler birden çok bileşen gerektirmekte olup tipik olarak üretim karmaşıklığı, yüksek maliyet ve artan ağırlık veya hacimden muzdariptir. Mevcut araştırmalar ise malzeme seviyesindeki hibridizasyonun aygıt seviyesindeki hibridizasyondan daha iyi olduğunu göstermektedir. Bu araştırmalarda, yüksek güç yoğunluğu ve uzun döngü ömrüne sahip kapasitörler ile yüksek enerji yoğunluğuna sahip bataryaları tek bir aygıtta elde etmek amaçlanmaktadır. Malzeme seviyesindeki hibridizasyonda hibrit sistem, aynı anda hem batarya benzeri bir yük depolama işlemi hem de süperkapasitör benzeri bir yük depolama işlemi içermektedir (Şekil 3.14).



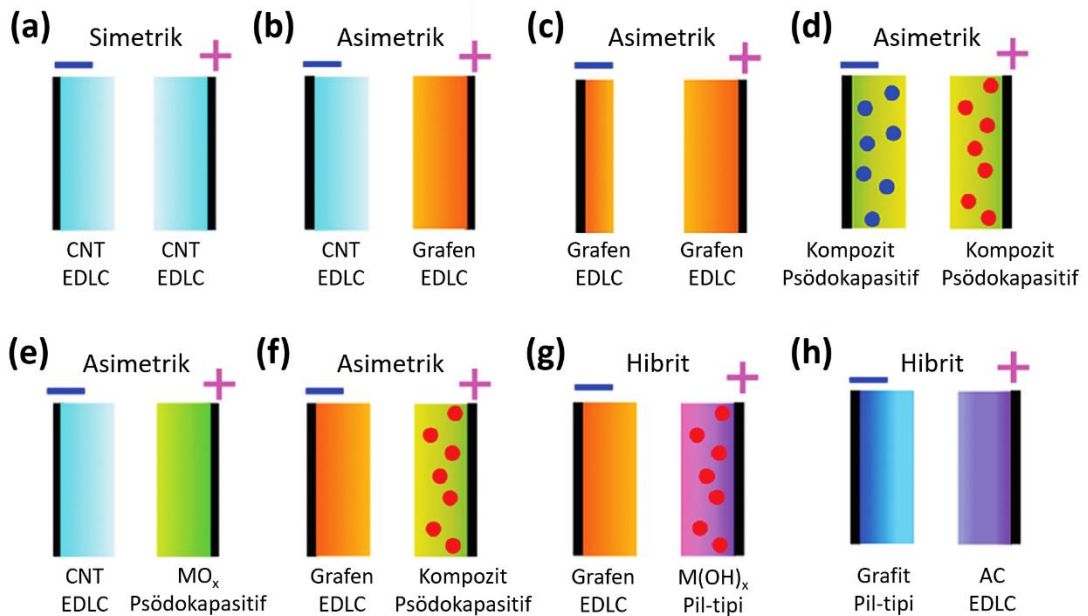
Şekil 3.14. Hibrit enerji depolama sistemleri (a) Enerji depolama mekanizmasının şematik gösterimi ve hibrit süperkapasitör-batarya (BSH) cihazının yapısı, (b) Çeşitli hibrit süperkapasitör-batarya aygıt ve elektrotlar (Noori vd., 2019).

Batarya ve süperkapasitör kombinasyonu ile oluşturulan hibrit aygıtlar, süperkapasitör-batarya (supercapattery) terimini doğurdu (Tablo 3.1). Bu hibrit enerji depolama sistemlerini oluşturmak için süperkapasitörlerde kullanılan bazı elektrotlar, batarya tipi elektrotlar ile bir araya getirilmiştir. Bu hibrit sistemin davranışı, süperkapasitörünkine benzer şekilde daha yüksek kapasitans ve daha uzun kullanım ömrünün yanı sıra şarj

edilebilir bataryanınkine benzer şekilde daha yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir. Bu entegre batarya ve süperkapasitör kombinasyonu, enerji depolama kullanımını yaygınlaştırmakla birlikte hem bataryalara hem de süperkapasitörlere dayalı aygıtların performansını iyileştirmektedir.

Tablo 3.1. Süperkapasitör ve pil tipi elektrotlardaki yük depolama mekanizmaları ve bir araya getirilmesi (Yu ve Chen, 2016).

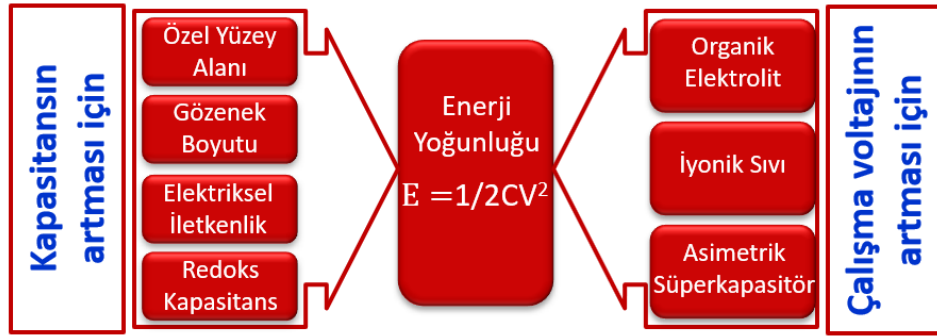
Aygıt	Supercapattery							Pil
	Süperkapasitör			Hibrit				
	EDLC	Psödokapasitör		Kapasitif Hibrit		Diğerleri (Supercabattery)		
Elektrot malzemesi	Kapasitif	Kapasitif	Kapasitif + Faradayik	Kapasitif	Kapasitif + Faradayik	Kapasitif	Kapasitif+ Faradayik	Faradayik
	+	+	+	+	+	+	+	+
	Kapasitif	Kapasitif + Faradayik	Kapasitif + Faradayik	Faradayik	Faradayik	Faradayik	Faradayik	Faradayik
Spesifik enerji (Wh kg ⁻¹)	102 (iyonik sıvı), 6.7 (sulu)	3.6	26.6	230	261	-	208.6	250
Maksimum spesifik güç (kW kg ⁻¹)	111.6	24.7	13	59	25	-	3	1.5
Döngü ömrü	>10,000	>5,000	>5,000	>1,000	>10,000	-	>1,000	<1,200
Elektrolit tipi	İyonik sıvı, Sulu	Sulu	Sulu	İyonik sıvı	İyonik sıvı	-	Organik	Organik



Şekil 3.15. Simetrik, asimetrik ve hibrit konfigürasyonların şematik gösterimi (Noori vd., 2019).

Sınıflandırmaya giren diğere bir terim de asimetrik süperkapasitörlerdir. Burada "asimetrik" ve "hibrit" terimlerinin elektrotlar için değil, yalnızca aygıtlar için kullanılabileceğini not ediyoruz. Farklı yük depolama mekanizmalarına sahip çeşitli elektrotların birleştirilmesiyle oluşturulan süperkapasitörler asimetrik süperkapasitörlerdir (ASC). Bu asimetrik süperkapasitörlerde elektrotların biri EDLC iken diğere psödokapasitif yapıda olabilir. Aynı tip elektrot malzemesine sahip olan ancak her elektrotta farklı aktif malzeme kütlelerine ($m_- \neq m_+$) sahip süperkapasitörler de asimetrik süperkapasitör olarak kabul edilmektedir. Pozitif ve negatif elektrotlar arasındaki kütle oranının artırılması, elektrotla aynı aktif malzemeye sahip EDLC tabanlı aygıtlarda önemlidir (Şekil 3.15).

Süperkapasitörler genellikle düşük enerji yoğunluğuna sahiptir ve bu da yüksek enerji gerektiren alanlarda kullanımlarını sınırlamaktadır. Bu sorunun üstesinden gelmek için, Şekil 3.16'da belirtilen parametrelerle hücrenin hem kapasitesini hem de çalışma voltajını artırmak için çeşitli çalışmalar yapılmaktadır (Yan vd., 2014).

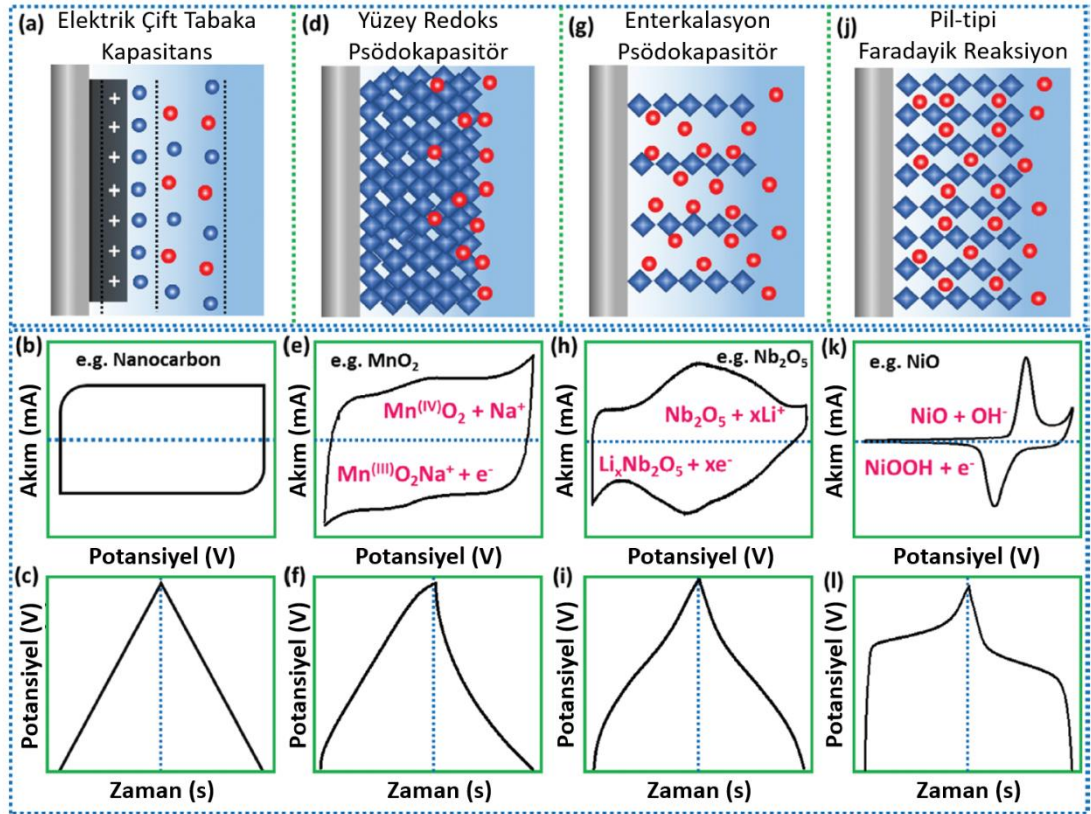


Şekil 3.16. Süperkapasitörün enerji yoğunluğunu etkileyen parametreler (Yan vd., 2014).

EDLC'lerde ve psödokapasitörlerde yük depolama süreçleri doğası veya davranışı bakımından kapasitiftir. Galvanostatik şarj/deşarj (GCD) eğrileri üçgen benzeri şekillenime sahipken döngüsel voltamogram eğrileri (CV) ise dikdörtgene benzer yapıdadırlar. Öte yandan şarj edilebilir pillerin ve/veya hibrit aygıtların CV eğrilerinde net bir tepe noktası bulunurken, GCD eğrilerinde ise doğrusal olmayan üçgen şekli bulunmaktadır (Choudhary vd., 2017; Noori vd., 2019). Kapasitif yük depolama mekanizmalarını doğru açıklamak için kullanılan ölçüt Farad'tır. Faradayik (kapasitif olmayan) yük depolama işlemlerinde ise mAh (yani $q/3.6$) kullanılarak yük depolama

kapasitesi ortaya koyulmaktadır. EDLC'ler, bataryalar ve psödokapasitörler arasındaki yük depolama mekanizması birbirinden açıkça farklıdır (Şekil 3.17 a-l). Her ikisi de faradayik reaksiyonlar ile yük depolama mekanizması esasına dayanan bataryalar ve psödokapasitörler arasında bir ayırım yapılmak istenildiğinde karışıklık ortaya çıkmaktadır. İki mekanizmayı ayırt etmeye yardımcı olan iki ana özellik vardır:

(1) Bataryada, elektrot malzemesinin CV ölçümlerinde açık ve dar bir tepe şeklinde eğri görünürken GCD ölçümünde ise eğrilme noktası görünmektedir (Şekil 3.17 j, k, l). Psödokapasitif elektrot malzemesinin CV ölçümü geniş bir dikdörtgen veya dikdörtgene yakın şekillenimde olmakla birlikte tepe noktaları görünüyorsa da batarya özelliği gösteren tepeden çok daha geniştir (Şekil 3.17 d-i).



Şekil 3.17. Süperkapasitör ile bataryanın elektrokimyasal davranışının karşılaştırılması: (b, e, h, k) döngüsel voltamogram eğrileri ve (c, f, i, l) galvanostatik şarj-deşarj eğrileri (Chodankar vd., 2020).

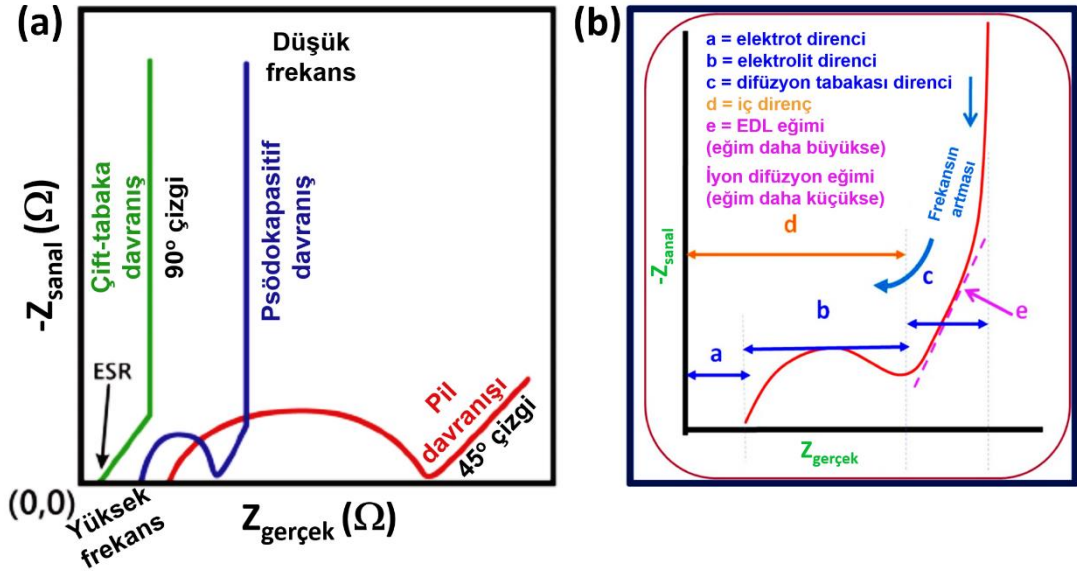
(2) Bataryalarda faradayik redoks reaksiyonları difüzyon kontrollü süreçler olduğu için akım, tarama hızının karekökü ($I \propto v^{0.5}$) ile orantılı iken psödokapasitörlerde akım,

tarama hızı ($I \propto \nu$) ile doğru orantılıdır. Hem batarya hem de süperkapasitör özellikleri bir arada bulunduran hibrit enerji depolama sistemleri, süperkapasitör ve batarya arasında özellikler sergilerler. CV verileri analiz edilerek, bu davranışın hangi mekanizmadan kaynaklandığını tespit etmek mümkündür (Shao vd., 2018).

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) tekniği bataryaları ve süperkapasitörleri tanımlayan başka bir tekniktir. Empedans ölçümü, üç farklı bölümü içeren Nyquist diyagramı ile temsil edilir ve bu diyagram eğrinin reel eksen ile kestiği durum, yüksek frekans bölgesindeki yarım daire ve düşük frekans bölgesindeki doğrusal eğriden oluşmaktadır. Elektrokimyasal çalışmalarda Nyquist diyagramları, EDLC’de, psödokapasitörlerde ve batarya malzemelerinde yük taşıma kinetiğini anlamak ve yorumlamak için de kullanılabilir. Sabit faz elemanlarına (Z_{CPE}) ve seri dirençlere sahip devre modeline dayanan Nyquist eğrileri, yük transfer direnci, konfigürasyona bağlı çift tabaka kapasitansı ve düşük frekans bölgesinde oluşan difüzyon süreci hakkında bilgi sağlamaya yardımcı olmaktadır.

Birçok EDLC yapı, herhangi bir yarım daire olmaksızın yüksek frekans bölgesinde reel eksenden (Z') başlayan ve düşük frekans bölgesinde düz bir dikey (90°) eğri içermektedir (Şekil 3.18 a). Çünkü elektrot malzemesinde faradayik ve iyonik difüzyon durumları yoktur. Nyquist diyagramında EDLC malzemesine ait grafiğin çizgi eğimi, batarya malzemesine ait grafiğin çizgi eğiminden çok daha büyüktür. Çünkü EDLC’lerde yük depolama süreci, hızlı şekilde elektriksel çift tabakanın oluşturulmasıyla gerçekleşmektedir. Bununla birlikte farklı karbon malzemeleri olarak incelenen geleneksel EDLC malzemelerinin çoğu, faradayik yük transfer işlemlerinde yer alan aktif redoks reaksiyonlarını gerçekleştiren yüzey fonksiyonel gruplar (OH, COOH) veya heteroatomlar (N, B, P ve S gibi) nedeniyle küçük yarım daireler sergilemektedir (Şekil 3.18 a). Buna karşılık, faz değişimlerinden kaynaklanan tipik bir bataryada, yavaş iyon difüzyon kinetiğine sahip faradayik yük transfer süreci meydana gelir, böylece çift tabaka kapasitörden çok daha büyük bir yarım daire ve ardından yaklaşık 45° ’lik bir açıyla eğimli düz bir çizgi oluşur. Psödokapasitörler ise ideal olarak, aşırı hızlı yüzey kontrollü faradayik reaksiyonlar nedeniyle, küçük yarım daireler ve 90° veya daha az faz açısına sahip dikey çizgiler gösterirler (Mathis vd., 2019). Empedans ölçümü sonucunda elde edilen Nyquist grafiğinde elektrotun direnci, elektrolitin direnci, difüzyon tabakasının

direnci, iç direnç ve iyonların difüzyonunu ifade eden eğim gibi değerler Şekil 3.18 b’de gösterilmektedir.



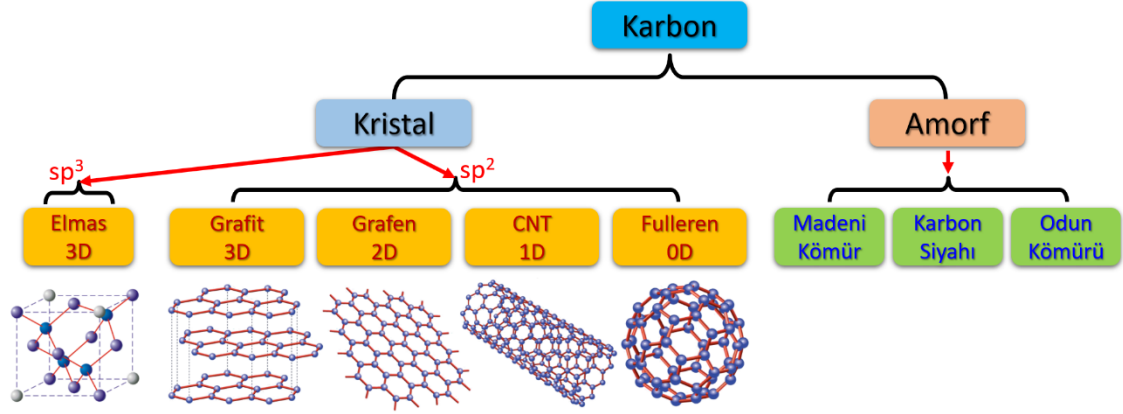
Şekil 3.18. (a) EDLC (yeşil eğri), psödokapasitör (mavi eğri) ve batarya (kırmızı eğri) elektrot malzemeleri için tipik Nyquist grafik gösterimleri (b) Süperkapasitör elektrot malzemesi için Nyquist grafiği (Majumdar vd., 2020; Mathis vd., 2019).

3.5. Süperkapasitör Elektrot Malzemeleri

3.5.1. Karbon temelli elektrot malzemeleri

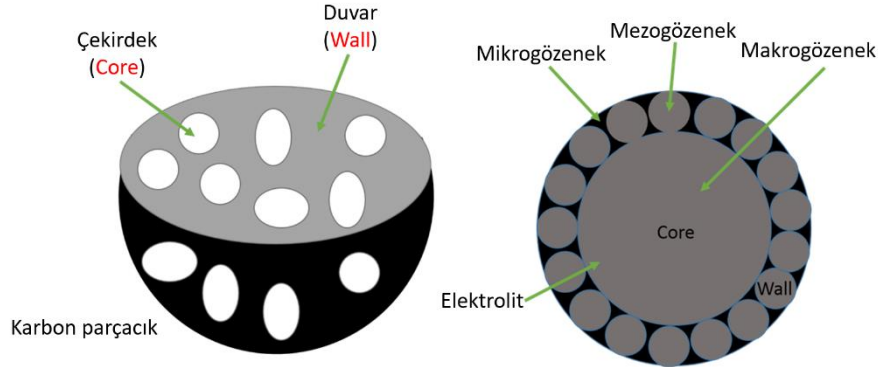
Karbon, hayatımızın önemli bir bileşeni olmakla birlikte doğada bolluk açısından dördüncü sırada yer almaktadır. Karbonun temel özelliği, diğer elementlerle birleşebilme özelliğidir. Örneğin hidrokarbonlar, karbon ve hidrojen atomlarının zincir veya halka şeklinde birleştirilmesiyle oluşturulur. Metil radikallerine azot, oksijen ve diğer yeni elementlerin eklenmesi daha karmaşık moleküller (asitler, alkoller vb.) oluşturur, bu uzun ve kendini tekrarlayan sepet bağlanması polimerik yapılar meydana getirir. Bu uzun ve birbirine bağlı düzen, karbonun elektronik yapısının bir sonucudur. $1s^2 2s^2 2p^2$ elektronik konfigürasyon sağlayan karbon periyodik tabloda altıncı sırada yer alır. Karbon malzemeler, düşük maliyet, bolluk, toksik olmayan (çevre dostu), yüksek spesifik yüzey alanı, iyi elektronik iletkenlik, iyi kimyasal kararlılık, yüksek sıcaklıkta kararlılık ve işleme kolaylığı gibi avantajları nedeniyle süperkapasitör elektrotlarını oluşturan temel malzemeler arasında yer alır. Karbon malzemelerin performansı yapısına ve şekline

bağlıdır. En önemli karbon yapıları: karbon nanotüpler (CNT), grafen (Gr), aktif karbon (AC) ve karbon nanofiber (CNF)'lerdir (Şekil 3.19).



Şekil 3.19. Karbon temelli elektrot malzemeleri (Neto vd., 2009).

Süperkapasitörler için karbon malzemelerin önemi iki durumdan kaynaklanmaktadır: Birincisi, karbon malzemesinin spesifik yüzey alanı ikincisi ise karbon bileşiklerinin gözenekli yapısıdır. Gözenekli yapılar boyutlarına göre makrogözenekli (50 nm'den büyük), mezogözenekli (2 ile 50 nm arası) ve mikrogözenekli (2 nm'den küçük) olacak şekilde gruplandırılırlar (Su vd., 2010; Chodankar vd., 2020) (Şekil 3.20)



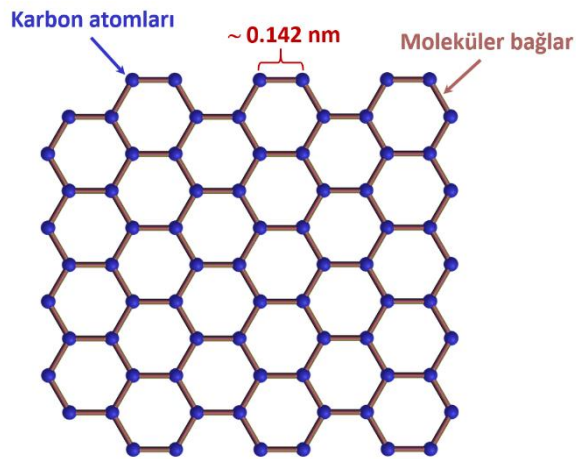
Şekil 3.20. 3D Hiyerarşik gözenekli grafitik karbon (HPGC) malzemesinin gözenekli yapısı (Wang vd., 2008).

EDLC yapının spesifik kapasitansı, Brunauer-Emmett-Teller (BET) yönteminden hesaplanan spesifik yüzey alanıyla doğru orantılıdır. Bu ilişki küçük BET değerleri için geçerlidir, ancak yüzey alanı $1500-1200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 'den daha yüksek olduğunda kapasitans neredeyse sabit hale gelmektedir. BET yöntemi, karbonun spesifik yüzey alanını tahmin

etmede genellikle iyi sonuçlar verir. Benzer BET değerlerine sahip malzemeler mutlaka aynı kapasitansa sahip değildir ve farklı boyutlardaki gözeneklere belirli bir iyonun eklenmesi mutlaka aynı kapasitansı vermez. Aslında kapasitans, ortalama gözenek boyutu ile iyonların etkili boyutu arasındaki ilişki tarafından kontrol edilmektedir. Bu ilişki, CV analizleri yapılarak incelenebilir ve ortalama gözenek boyutunun iyonların boyutundan biraz daha küçük olması durumunda, uygulanan tarama hızı azaltılarak iyonların gözeneklere girmeye zorlanması mümkündür. Kristalize karbon için kapasitans, gözeneklerin boyutuyla orantılıdır, daralmış gözenekler eşdeğer seri dirençte (ESR) bir artışa ve dolayısıyla daha düşük kapasitans değerine neden olurlar. Özellikle mikro-gözenekli karbon yapısında eşdeğer seri direnç oldukça yüksektir. Bu nedenle, difüzyon direncini azaltmak için iyon boyutu ile gözenek boyutunun uyumluluğunu sağlamak için mezo-gözenekli yapıda gözenekli karbon malzemelerin kullanılması tercih edilir (Dhawane vd., 2018).

3.5.1.1.Grafen

Grafen, karbon temelli bir malzeme olup iki boyutlu (2D) yapıda sp^2 hibridizasyonu ile karbon atomlarının bir araya gelmesiyle oluşmuş altıgen yapıya sahiptir. Grafen tabakasının kalınlığı bir karbon atomuna eşit olup ince olmasına rağmen bilinen en dayanıklı malzemelerden biri olarak kabul edilir. İyi bir elektriksel ve ısıl iletkenliğe sahiptir. Çok yoğun olmasına rağmen neredeyse şeffaf (~%97 geçirgen) bir malzemedir. Bir helyum atomu da grafenin altıgen yapısından neredeyse hiç geçemez.



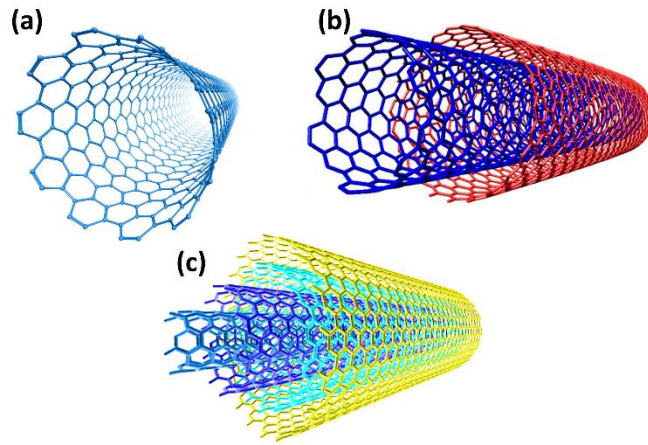
Şekil 3.21. Grafen yapısı.

Grafen; grafit, karbon nanotüp ve fulleren gibi diğer birçok karbon yapısının en temel yapı taşıdır. Grafenin benzersiz yapıdaki oluşumu sp^2 hibridizasyonunun bir sonucu olup atomik düzlemde her karbon atomu diğer karbon atomları ile üç güçlü bağ yapmaktadır. Bu güçlü bağlar, atomlar arasındaki mesafeyi 0,142 nm'de tutar (Şekil 3.21).

Yüksek elektron mobilitesine ($> 150000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$), mekanik esnekliğe (> 100 çelikten daha güçlü) ve yüksek teorik yüzey alanına ($2630 \text{ m}^2/\text{g}$) sahip olması grafeni, süperkapasitör uygulamaları için ideal bir elektrot malzemesi haline getirmektedir. Teorik hesaplamalar neticesinde, grafen yüzeyinin yükleri depolayarak tamamen kullanılması durumunda kapasitansının $\sim 550 \text{ F g}^{-1}$ düzeyinde olacağı öngörülmektedir (Huang vd., 2012).

3.5.1.2.Karbon nanotüpler

Karbon nanotüpler (CNT'ler), uzunlukları mikrometre ve çapları ise nanometre ölçeğinde değişen benzersiz silindirik yapıya sahip tek boyutlu (1D) nanomalzemelerdir. Bir veya daha fazla grafen tabakasının sarılmasıyla oluşturulurlar. Şekil 3.22'de gösterildiği gibi karbon nanotüpler, genellikle tek duvarlı (SWCNT), çift duvarlı (DWCNT) veya çok duvarlı (MWCNT) olarak sınıflandırılır (Rafique vd., 2016).

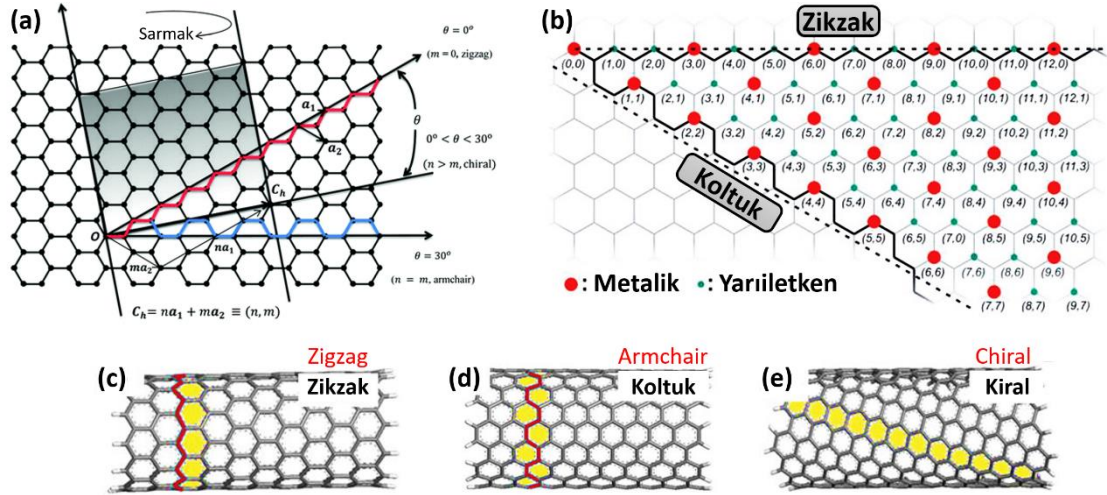


Şekil 3.22. (a) Tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) yapısı, (b) Çift duvarlı karbon nanotüp (DWCNT) yapısı, (c) Çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) yapısı (Rafique vd., 2016).

Tek duvarlı karbon nanotüpler (SWCNT), vektör ile tanımlanan tek boyutlu birim hücre cinsinden ifade edilebilen tek tabakalı bir grafendir:

$$C_h = na_1 + ma_2$$

Burada C_h kiral vektör, a_1 ve a_2 birim vektör, n ve m ise tamsayılardır. Bu şekilde oluşturulan nanotüp, nanotüp (n, m) olarak ifade edilir. Şekil 3.23'de gösterildiği üzere $m = 0$ nanotüpler zikzak, $n = m$ nanotüpler koltuk ve $n \neq m$ nanotüpler kiral olarak adlandırılırlar.



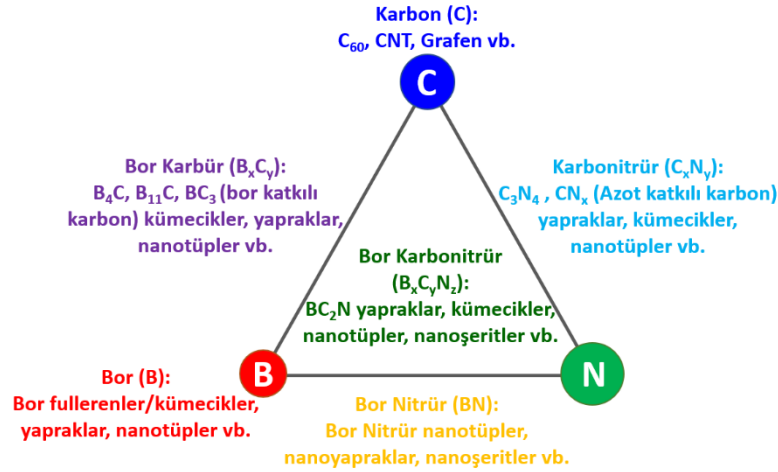
Şekil 3.23. Karbon nanotüplerin türleri (Christou vd., 2016; Saikia, 2018).

Karbon nanotüpler (CNT), 1991 yılında bilim adamı Iijima tarafından TEM tekniği kullanılarak ark vakum yöntemi ile elde edilen karbon yapısına daha yakından bakılarak keşfedilmiştir. SWCNT'ler ve MWCNT'lerin özellikleri incelenerek farklı uygulamalarda nasıl kullanıldıkları araştırılmıştır. Karbon nanotüpler, sp^2 bağ ve silindirik altıgen ağ yapısı sayesinde elektrik ve ısı iletkenliği iyi, yüksek mekanik dayanım, optimum kimyasal kararlılık ve birim hacim başına düşük kütle gibi mükemmel özelliklere sahiptirler. Karbon nanotüpler çelikten yüzlerce kat daha serttir. Young modülü yaklaşık 1,2 TPa'dır (SWCNT'ler için 1 TPa ve MWCNT'ler için 1,28 TPa). Karbon nanotüplerin, alüminyumun yarısı ($2,7 \text{ g/cm}^3$) kadar $\sim 1,4\text{-}1,33 \text{ g/cm}^3$ yoğunluğa sahip olması onları hafif uygulamalar için çok çekici kılmaktadır. Farklı büyütme teknikleriyle elde edilen karbon nanotüpler, üç farklı yapıda bulunurlar: (1) "toz halinde" istiflenmiş karbon nanotüpler, (2) yatay olarak hizalanmış karbon nanotüpler ve (3) dikey olarak hizalanmış karbon nanotüpler (VA-CNT) (Shi ve Plata, 2018). Karbon nanotüplerin elektriksel iletkenliği yapılarına bağlıdır. Karmaşık karbon nanotüpler, yapıları nedeniyle daha yavaş elektron ve iyon transferi sergilemektedir (örneğin CNT

boyunca iyon difüzyonunun engellenmesi). Bu durumun aksine VA-CNT'ler, CNT uzunluğu boyunca daha yüksek iletkenlik sağlarken karışık CNT yapısına oranla daha büyük spesifik yüzey alanı sağlamaktadır (Aydınlı vd., 2018). Karbon nanotüplerin özellikleri yarıçaplarına bağlıdır. MWCNT'lerde, tabakalar arası mesafe ~0,34 nm olup metalik iletkenlik sergileyen eş merkezli boru şeklindeki yapılara sahiptirler. Bununla birlikte SWCNT'ler, metalik veya yarıiletken bir davranış göstermektedirler. Karbon nanotüpler, çok farklı uzunluklarda (<1, 1-2, 2-5, 5-10 ve >10 μm) yüksek spesifik yüzey alanına (SWCNT >1600 m^2/g , MWCNT >430 m^2/g) sahiptirler. Ayrıca karbon nanotüpler mükemmel elektron mobilitesine (15000 $\text{cm}^2/\text{V.s}$) sahip olduğundan dolayı enerji depolama uygulamalarında (süperkapasitör ve batarya) aktif elektrot malzemesi olarak kullanım açısından yaygın bir şekilde araştırılmaktadır.

3.5.1.3. Bor ve azot katkılı karbon nanoyapılar

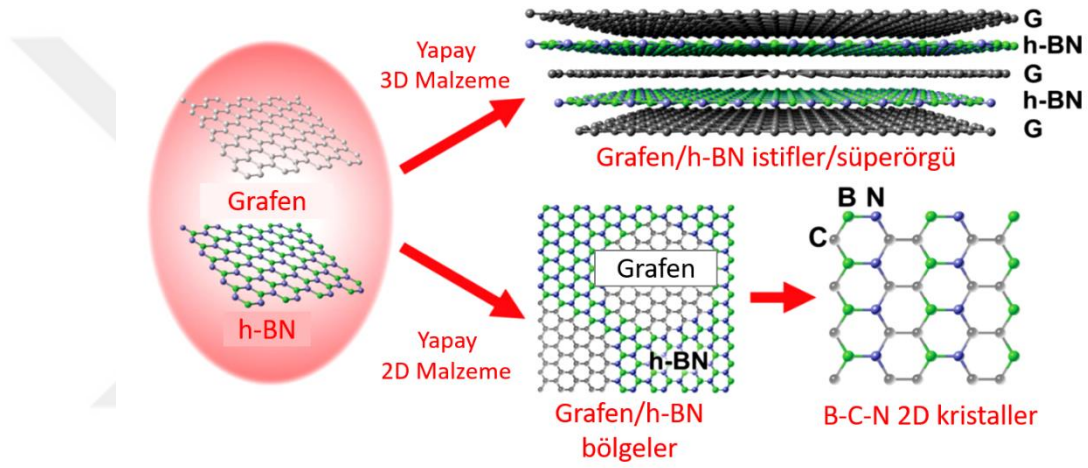
Saf karbonda olduğu gibi çeşitli kovalent bağlar oluşturma esnekliklerinden dolayı bazen "sınır karbon malzemeleri" olarak adlandırılan B ve N sayesinde bağ hibridizasyonu (sp^2 ve sp^3), moleküler paketleme ve yapının kompozisyonu kontrol edilerek yeni özelliklere sahip malzemeler oluşturulabilmektedir (Şekil 3.24) (Yap 2009).



Şekil 3.24. B-C-N üçgeninde yer alan nanomalzemeler (Yap 2009).

Benzer şekilde Bor Nitrür (BN) de karbon gibi sp^2 ve sp^3 kovalent bağlı fazlara sahiptir. sp^2 hibridizasyonu sonucunda hegzagonal ve rombohedral BN (h-BN ve r-BN), sp^3 hibridizasyonu sonucunda kübik ve wurtzit BN (k-BN ve w-BN) fazları oluşmaktadır

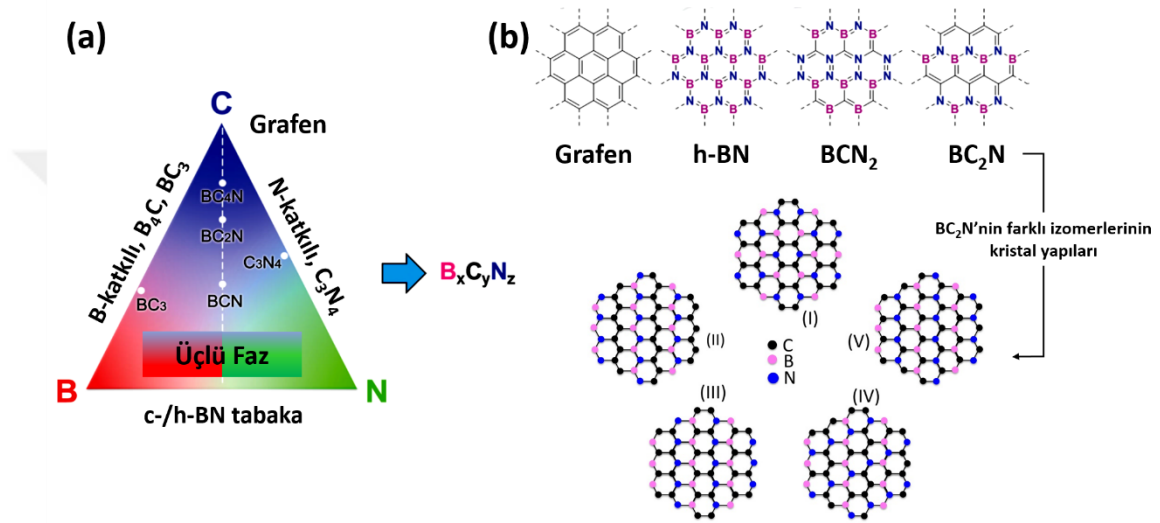
(Mirkarimi vd., 1997). Özellikle h-BN atomik tabakaların içerisinde güçlü, tabakalar arasında ise zayıf bağ yapan grafitik bir yapıya sahiptir (Şekil 3.25) (Song vd., 2012). h-BN, Grafen ile örgü sabitinde yalnızca %2'lik bir farklılık ile aynı kristal yapıya sahip olsa da oda sıcaklığında Grafen yüksek bir iletkenlik gösterirken h-BN yüksek bir yalıtkanlık (bant aralığı ~6 eV) göstermektedir (Liu Z vd., 2013; Suzuki vd., 2013). Ayrıca kimyasal inertlik, termal kararlılık, yüksek erime noktası, yüksek termal iletkenlik, düşük yoğunluk ve iyi optiksel geçirgenlik gibi mükemmel özelliklere sahip olan h-BN termal, optik ve elektronik endüstrisindeki çeşitli uygulamalar için oldukça dikkat çekmektedir (Pan ve Chen 2014; Xia vd., 2016).



Şekil 3.25. Grafen benzerleri olan h-BN ve h-BCN'nin her ikisi de Grafen gibi 2D özelliklere sahip olduğu için bir veya birkaç tabakalı nanoyaprak morfolojisinde sentezlenebilirler (Song vd., 2012).

Karbon atomlarının h-BN örgüsüne katılanmasıyla bir yalıtıcıdan bir yarıiletken dönüşen üç bileşenli Bor Karbon Azot (BCN) kompozit yapısı elde edilmektedir (Şekil 3.26) (Bai vd., 2000). Bu yapının da kübik (c-BCN) ve hekzagonal (h-BCN) fazları mevcuttur. Ancak c-BCN, elmas yapının özelliklerini gösterirken h-BCN, enerji bant aralığından dolayı yarıiletken özellikler göstermektedir (Jalaly vd., 2017). Aslında atomik örgü yapıları aynı ancak elektronik özellikleri farklı olan C ve BN'nin bir araya getirilmesiyle meydana gelen farklı stokiometrilere $B_xC_yN_z$ nanoyapılar birçok araştırmacıya ilham kaynağı olmaktadır. $B_xC_yN_z$ nanoyapılar bazı deneysel parametrelerin doğru bir şekilde kontrol edilmesiyle farklı morfolojilerde de sentezlenebilmektedir (Yu J vd., 2000; Zhi C vd., 2002; Raidongia vd., 2008; Luo vd., 2009; Mo vd., 2010; Kumar vd., 2013; Zhang G vd., 2013; Dou vd., 2015; Li, vd., 2017).

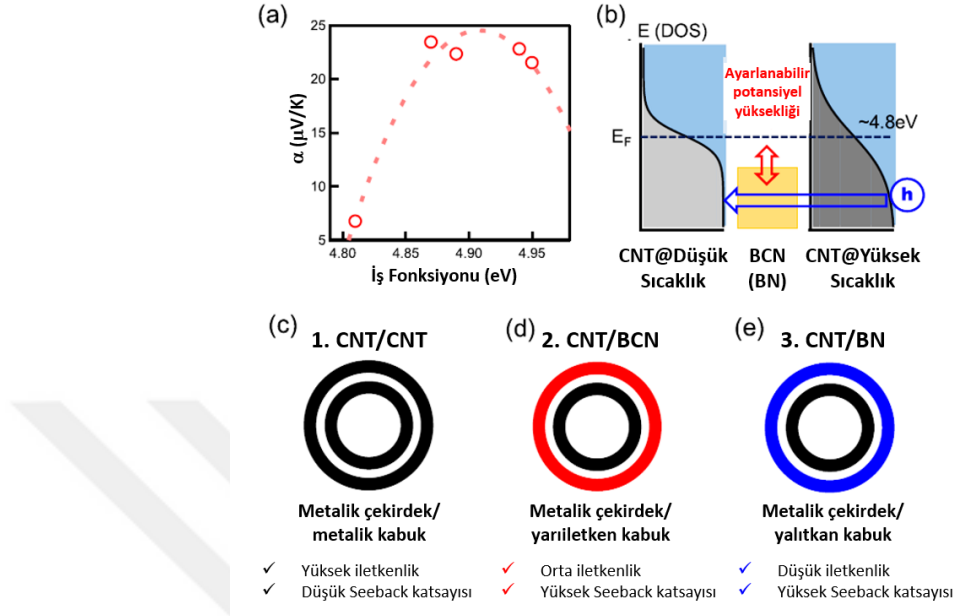
B-N ve C-C bağlarının B-C ve N-C bağlarından daha kararlı olması $B_xC_yN_z$ nano yapılarının C ve BN bölgelerinden meydana gelme olasılığını artırmaktadır (Yap 2009). Bu nano yapılardaki karbon konsantrasyonunun artmasıyla elektriksel iletkenlik de artmaktadır. Ayrıca kimyasal bileşenlerinin x, y, z oranlarına göre ayarlanabilir olması bu nano yapıların en önemli özelliğidir. Bu sayede $B_xC_yN_z$ nano yapılar nanoelektronik, optik aygıtlar ve alan emisyonu gibi birçok teknolojik alana hitap etmektedir (Bai vd., 2000; Zhang T vd., 2016; Chiang vd., 2016; Umrao vd., 2017).



Şekil 3.26. (a) B-C-N üçlü faz sistemi (Song vd., 2012) (b) BC_2N 'nin farklı izomerlerinin kristal yapısı. Dolgulu siyah, pembe ve mavi daireler sırasıyla karbon, bor ve azotu ifade etmektedir (Zhuang vd., 2015).

BCN nanotüpler, BN nanotüpler gibi CNT'ler ile hemen hemen aynı örgü parametrelerine sahiptir (Iyyamperumal vd., 2012). BCN nanotüplerin bant aralığı yarı metalik grafit ile yalıtkan h-BN arasındadır (Şekil 3.27) (Chiang vd., 2016). Bu sebepten BCN nanotüplerin elektronik özellikleri B, C ve N atomlarının kompozisyonlarının ayarlanmasıyla CNT'lere göre daha kolay bir şekilde kontrol edilmektedir (Blase vd., 1997). Yani geometrik yapı yerine kimyasal bileşimin değiştirilmesiyle BCN nanotüplerin bant aralıkları geniş bir ölçekte ayarlanabilmektedir (Liao vd., 2007; Chiang vd., 2016). C atomlarının yerine B ve N atomlarının kısmen yerleşmesiyle atomik kompozisyonu ve yapısı belirlenen bu BCN nanotüpler benzersiz elektronik ve termal özelliklere sahiptir (Chiang vd., 2016; Jalaly vd., 2017). Mevcut deneysel veriler BCN nanotüplerin enerji bant aralığının yalnızca stokiometrik oranla değil aynı zamanda

elektronik yapıyı etkileyen düzen-düzensizlik, kusurlar, çap ve kiralite gibi diğer yapısal özelliklerle de belirlendiğini göstermektedir (Chiang vd., 2016).

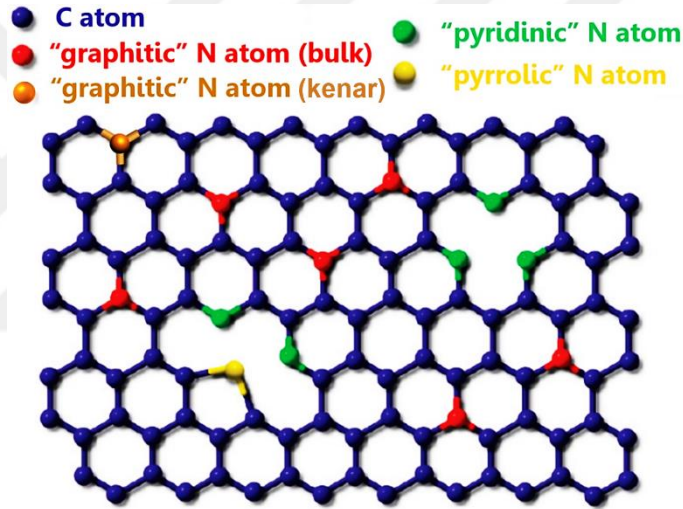


Şekil 3.27. (a) İş fonksiyonuna göre C/BCN çekirdek@kabuk nanotüplerin Seebeck katsayılarıdır (b) Yüksek ve düşük sıcaklık arasındaki CNT/BCN/CNT yapılarının enerji dağılımıdır (Gri ve mavi alanlar sırasıyla elektronların ve deliklerin bulunma ihtimalini belirtir) (c-e) C/BCN çekirdek@kabuk nanotüplerin özelliklerinin şematik gösterimidir (Chiang vd., 2016).

Karbon nanotüpler, en boy oranının yüksek olmasının bir sonucu olarak gözenekli bir yapı oluşturma eğilimindedir. Ayrıca MWCNT'ler mezogözenekli yapıda açık bir merkezi kanal oluştururlar. Bu durum elektrolit iyonlarının yapı içerisinden geçerek, şarj/deşarj döngüleri sırasında iyonların kolay hareketini sağlayan elektrot/elektrolit arayüzünü oluşturabilir. Elektronik aygıtların günlük kullanım oranlarının artması, yüksek kapasiteli enerji depolama aygıtlarına olan ihtiyacı artırmaktadır. Karbon nanotüpler, iyi spesifik kapasitansa sahip olabilirler ancak uygulamalar için yetersiz kalabilirler. Karbon nanotüplerin yüzeylerindeki heteroatomlar, spesifik kapasitans değerlerini artırdığı (psödokapasitif davranarak) için N, B, P ve S gibi başka atomlar eklenerek geliştirilebilirler. Karbon yapısına eklenen farklı atomlar arasında bor (B) ve azot (N) diğer elementlere göre bazı avantajlar sağlamaktadır. Bunlardan birincisi, B ve N'nin atomik yarıçapının C'ninkine yakın olması hem B hem de N'nin karbon yapısına kolayca girmesini sağlamaktadır. İkinci olarak ise karbon yapısına katılan bor atomu,

üçlü valans elektronları nedeniyle bir elektron alıcısı gibi davranabilir ve bu da Fermi seviyesinin iletkenlik bandına kaymasına neden olur ve böylece bor katkılı karbonun elektronik yapısı değişebilir. Ayrıca karbon yapısına azot atomlarının katılması, azotun (3,04) karbona (2,55) göre daha yüksek elektrik negatifliği nedeniyle elektrolit iyonlarının absorpsiyon enerjisini artırmaktadır. N ve C'nin elektrik negatifliğindeki büyük fark, n tipi taşıyıcı konsantrasyonu dahil olmak üzere grafitik karbon yapısında birçok benzersiz özelliğine neden olmaktadır.

Bir N atomu, C atomlarıyla güçlü bağlar oluşturabildiğinden grafen yapısına katıldığında, grafenin elektronik özelliklerini değiştirebilir. Ayrıca grafen yapısına azot katıldığında daha fazla elektron elde edilebilir (Li vd., 2019; Rafique vd., 2016).

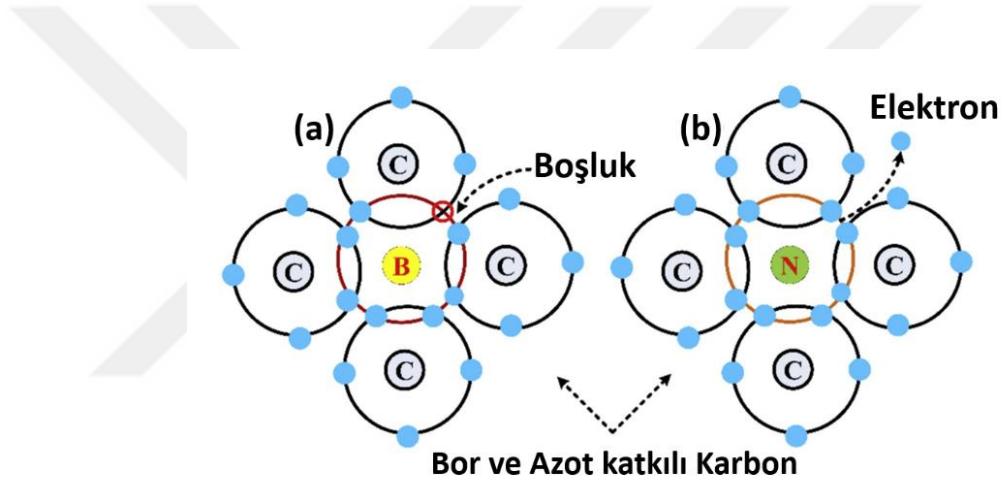


Şekil 3.28. Grafen ağındaki farklı N atomlarının (graphitic, pyridinic ve pyrrolic) şematik gösterimi (Wei vd., 2009).

N- pyridinic yapısında, her N atomu iki C atomuna bağlanır ve sisteme bir elektron verir. N- pyrrolic atomları söz konusu olduğunda ise her N atomu iki C atomuna bağlanarak π seviyesine iki elektron katkıda bulunur (Şekil 3.28) (Wei vd., 2015). N atomlarının karbon ağına dahil edilmesi, malzemelerin süperkapasitör davranışını iyileştirmektedir. Heteroatomlar yapının ıslanabilirliğini artırır, böylece mikrogözenekler içerisinde elektrolit iyonlarının hızlı taşınmasını kolaylaştırır. Teorik olarak, grafen yapısında N bulunması elektron yoğunluğunu değiştirerek elektrot kapasitansında önemli bir iyileştirme sağlamaktadır. Ayrıca, yapıdaki N türlerinin redoks reaksiyonlarını katalizleyebileceği ve kapasitif elektrokimyasal yanıtta katkıda bulunabileceği

düşünülmektedir. Olası reaksiyonlar göz önünde bulundurulduğunda, N- pyridinic yapı asidik ortamda proton ile reaksiyona girerken, N- pyrrolic yapı ise alkali ortamda hidroksil grubu ile reaksiyona girebilmektedir (Bulusheva vd., 2013; Yeh vd., 2014).

B ve N'nin karbon yapısına birlikte katılanması durumunda karbonun elektronik yoğunluğunu artıran bütünleyici bir süreç meydana gelmektedir. Bu nedenle B ve N'nin ortak aktivitesi, kimyasal reaksiyonu, elektronik iletkenliği ve yüzey uyumluluğu ayarlanarak karbon malzemelerin genel elektrokimyasal performansı artırılabilir. Bu nedenle karbon yapısına katılan elementlerin kontrolünün sağlanabilmesi, elektrotun yüksek performansını iyileştirmede önemli bir rol oynamaktadır (Şekil 3.29) (Zhao ve Xie, 2018).



Şekil 3.29. Bor ve azotun karbon yapısına katılanması ve elektronik durum (Zhao & Xie, 2018).

3.5.2. İletken polimerler

İletken polimerler, faradayik redoks reaksiyonları sonucunda yüklerin depolanması esasına dayanan ve psödokapasitif özellik sergileyen malzemelerdir. Elektrot malzemesi olarak genellikle polianilin (PANI), polipirol (PPy), polietilen (PTh) ve türevleri kullanılmaktadır. PANI nispeten kolay sentezlenebilmesi, düşük maliyete sahip olması, yüksek iletkenliği ve iyi kararlılığı nedeniyle en çok çalışılan polimerdir. Günümüze kadar, PANI ile elde edilmiş elektrotların spesifik kapasitansları $160-815 \text{ F g}^{-1}$ aralığında değişmektedir. Bununla birlikte, şarj/deşarj döngüsü sonunda zayıf kararlılığa, elektrot yapısında şişme ve küçülmenin oluşması, dar çalışma voltaj penceresine ve elektrolit iyonlarının elektrot içinde yavaş difüzyon yapabilmesi gibi nedenlerden dolayı

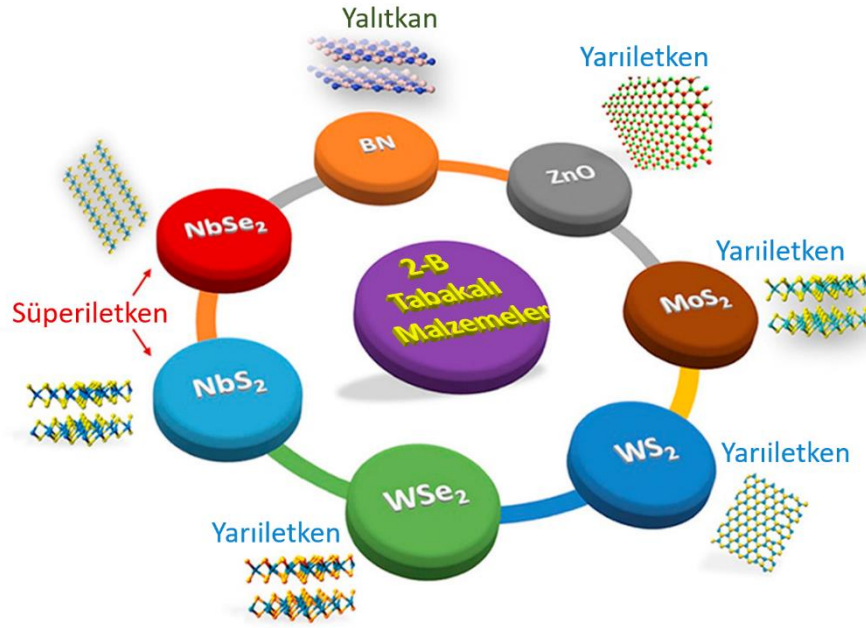
dezavantajlara sahiptir. Buna rağmen iletken polimerler, inorganik batarya elektrot malzemelerinden daha iletkendir ve bu nedenle iyi kapasiteye sahiptirler.

3.5.3. Metal oksitler

Süperkapasitör elektrot malzemesi olarak araştırıldığında metal oksitlerin karbon malzemeler ve iletken polimerlerden daha fazla yük depolayabildiği belirlenmiştir. Yük depolama işlemi, elektrot/elektrolit arayüzeyinde hızlı faradayik redoks reaksiyonları sonucunda oluşan elektron transferi esasına dayanmaktadır. Diğer bir deyişle, yükler bir veya daha fazla oksidasyon durumunda var olan metal oksit yüzeylerinde hızlı tersinir redoks reaksiyonları yoluyla depolanır. Metal oksitin yüzey fonksiyonel grupları, kusurları ve tane sınırları, yük transfer reaksiyonlarının merkezleri olarak işlev görebilir. En çok araştırılan metal oksitler arasında RuO_2 , MnO_2 , NiO ve Co_3O_4 yer almaktadır. Bunlardan MnO_2 , yüksek kapasitans, düşük maliyet ve bolluğu nedeniyle süperkapasitörler için en umut verici elektrot malzemesidir. RuO_2 haricindeki çoğu metal oksitlerin iletkenliği çok düşüktür. Metal oksitlerde, tane sınırlarının artması daha yavaş iyon taşınımı sağlamaktadır. Uzun şarj/deşarj döngüsünden sonra hacmin değişmesi, gözeneklerin boyutlarının ve yapılarının farklılaşması ve yüzeydeki yük dağılımlarının kontrol edilmesi zorlaşmaktadır. Bu yüzden metal oksitler, pratik uygulamalarda süperkapasitör elektrot malzemesi olarak tek başlarına kullanılamazlar, bunun yerine karbon malzemelerle bir araya getirilip hibrit yapıda kullanılabilirler (Wu vd., 2012; Zhi vd., 2013; Liu vd., 2016).

3.5.4. İki boyutlu geçiş metali dikalkojenitleri

Geçiş metali dikalkojenitleri (TMD), grafen (Gr) ve h-BN gibi iki boyutlu (2D) yapıya sahiptirler. Bu malzemeler mükemmel elektriksel, optik ve mekanik özellikler sergilemektedirler. Bu özellikleri sayesinde enerji depolama aygıtlarında, elektronik uygulamalarda, optoelektronik ve sensörler dahil olmak üzere çeşitli alanlarda iyi bir potansiyele sahiptirler. Bu iki boyutlu malzemeler, mekanik ekfoliasyon (aşındırma), sıvı içerisinde aşındırma ve kimyasal buhar biriktirme gibi teknikler ile sentezlenebilmektedirler (Şekil 3.30).



Şekil 3.30. Farklı 2B malzemeler ve özellikleri (Lv vd., 2015).

TMD'ler iki farklı elementin bir araya gelmesiyle oluşur. Periyodik tablodaki M geçiş metalini ve X ise S, Se veya Te gibi kalkojeni temsil etmektedir (Şekil 3.31). TMD'lerin tabakaları 6-7 Å kalınlığa sahip olup zayıf Van der Waals kuvvetleriyle biraraya gelmiş altıgen yapıdaki atomlardan meydana gelmektedir. MX atomunun bağ uzunluğu, mineralin boyutuna ve kalkojen iyonlarına bağlı olarak 3,15-4,03 Å aralığında değişmektedir (Chhowalla vd., 2013; Lv vd., 2015).

MX_2

M= Geçiş metali
X = Kalkojen

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo

Şekil 3.31. Geçiş metali ve üç kalkojen atomundan oluşan TMD'ler (Chhowalla vd., 2013).

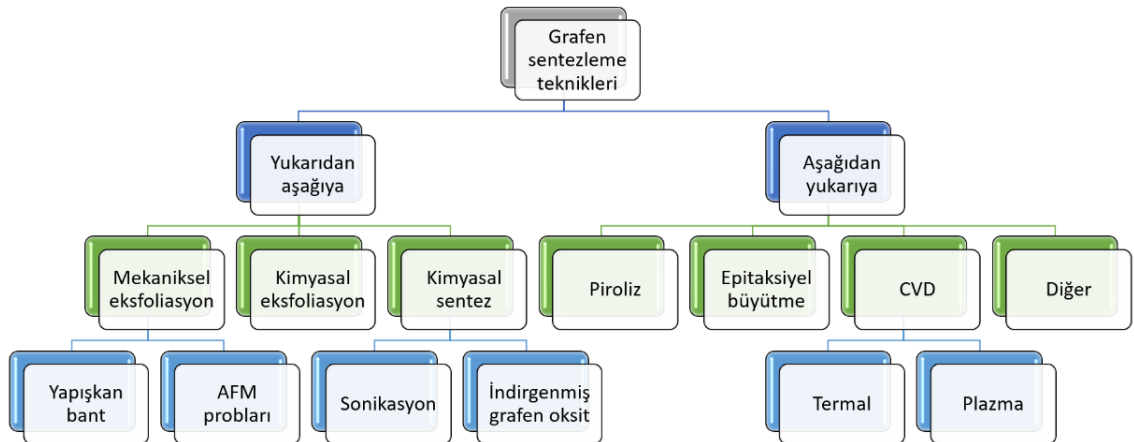
3.6. Karbon Nanotüp ve Grafen Sentezleme Yöntemleri

Karbon nanotüpler ark/deşarj, lazer ablasyon ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) gibi yöntemler ile sentezlenebilmektedir (Şekil 3.32).



Şekil 3.32. Karbon nanotüpler (CNT'ler) üretme yöntemleri (Prasek vd., 2011).

Grafen sentezleme yöntemleri arasında en yaygın olarak kullanılanlar; a-) Mekanik pul pul dökülme, b-) Grafen oksitin kimyasal olarak indirgenmesi c-) Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi ve d-) SiC altaş üzerinde termal ayrışma sonucu grafenin elde edilmesidir (Şekil 3.33) (Prasek vd., 2011; Bhuyan vd., 2016).



Şekil 3.33. Grafen sentezinde kullanılan yöntemler (Bhuyan vd., 2016).

3.6.1. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile karbon nanotüp sentezi

Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi, karbon nanotüplerin seri üretimi için farklı kullanım parametreleri sunması ve ölçeklenebilir miktarda ürün elde edilmesi yönünden en önemli yöntemlerden birisidir. Farklı karbon kaynaklarının (katı-sıvı-gaz) yanı sıra farklı katalizörlerin ve farklı alttaş malzemelerinin kullanılabilmesi gibi çeşitli avantajlara sahip olması nedeniyle diğer yöntemlerden ayrılmaktadır. CVD yönteminde CNT büyümesini etkileyen ana faktörler basınç, sıcaklık, hidrokarbon kaynağı ve konsantrasyonu, kullanılan katalizör, alttaş, katalizör destek tabakası ve reaksiyon süresidir. Karbon nanotüpler (SWCNT'ler-MWCNT'ler) 400-1500°C arasındaki sıcaklıklarda üretilmektedir. Çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT'ler) daha düşük sıcaklıklarda üretilebilirken tek duvarlı karbon nanotüpler (SWCNT'ler) ise nispeten daha yüksek sıcaklıklarda üretilmektedir. Farklı türde karbon kaynakları CVD yönteminde karbon kaynağı olarak kullanılmaktadır. En çok kullanılan karbon kaynakları metan, asetilen, etan, etilen, ksilen, karbon monoksit, izobütan ve etanoldür. Ayrıca, karbon nanotüplerin büyütülmesinde özellikle polimerler, poliakrilonitril karbonasyon, poliforuril alkol ve amino-dikloro-triazin gibi diğer organik bileşikler başarılı bir şekilde kullanılmıştır. CNT sentezi için kullanılabilen doğal karbon kaynakları da kafur, terebentin yağı, okaliptüs yağı, hint yağı, hindistan cevizi yağı ve hurma yağıdır. Büyütme esnasında zincir ve halka yapısına sahip karbon kaynakları sıcaklıktan dolayı ayrışır. Benzen ve ksilen gibi çok halkalı hidrokarbonlardan kavisli duvarlara sahip nispeten kavisli nanotüpler üretilir. Etanol, karbon nanotüplerin sentezlenmesinde kullanılan en iyi karbon kaynaklarından biridir. Çünkü etanolün yapısında bulunan OH, katalizör yüzeyinde bulunan amorf karbonu indirgemekte yüksek saflıkta karbon nanotüplerin üretilmesinde etkisi olan katalizörün ömrünü uzatmaya yardımcı olmaktadır. CVD sisteminde karbon nanotüplerin sentezi için önemli olan katalizörler ise Fe, Co, Ni veya bunların alaşımlarıdır. Geçiş metallerinden oluşan katalizörler aşağıda belirtilen özelliklere sahiptirler:

1- Yüksek sıcaklıklarda hidrokarbonun katalizör içerisindeki çözünürlüğünün yüksek olması. Katalizör nanodamlacık içerisinde hidrokarbonlar, kendiliğinden parçalanma (ayrışma) sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda çözünürler. Karbonun demir

içerisindeki çözünürlüğü %20.2, nikeldeki %10.7, molibdendeki %60-70 ve kobaltdaki ise %3.9'dur.

2- Katalizörün içerisindeki karbonun difüzyon oranı yüksektir.

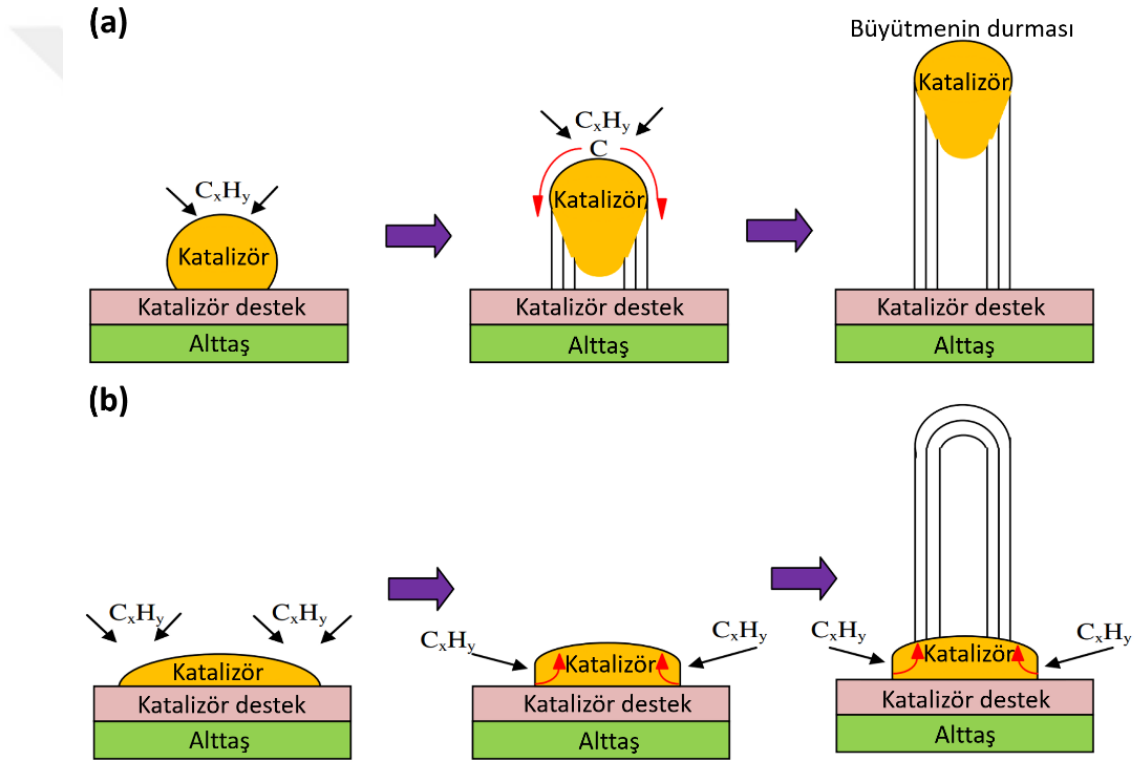
3- Geçiş metalleri (Fe, Co, Ni gibi) karbon nanotüpler (CNT) ile iyi tutunur.

Katalizörler CNT'lerin çaplarında, uzunluklarında, üretim miktarlarında ve kalitelerinde önemli bir rol oynamaktadır. Katalizör nanoparçacıklar, karbon nanotüplerin büyümesinde çekirdeklenme yeri olarak davranmaktadır. Küçük çaplı katalizör nanodamları tek duvarlı karbon tüplerin (SWCNT'ler) büyümesine neden olurken, büyük çaplı katalizör nanodamları ise çok duvarlı karbon tüplerin (MWCNT'ler) büyümesine neden olduğundan katalizörlerin çapları CNT'lerin büyütülmesinde çok önemli bir rol oynamaktadır.

CNT'lerin sentezlenmesinin öncesinde katalizör altta yüzeyinde belirli kalınlıklarda ince film olarak büyütülür. Sentezleme sıcaklığına ayarlanan fırın içerisine üzerinde katalizör bulunan altta koyulur ve katalizör hidrojen gazı eşliğinde sıcaklık arttıkça nanodamları haline gelmektedir. Bu tavlama işlemi, nanodamlardan karbon nanotüplerin büyüebilmesi için küresel şekli alması açısından çok önemlidir. Küresel katalizör nanodamları ile karbon nanotüpler sentezlenirken, düzlemsel katalizör altta malzemeleri (Ni, Cu gibi) ile de grafen üretilmektedir. Başlangıçta, ortamdaki oksijen (atmosferik gazlar) inert gazla (argon veya helyum gibi) fırının içinden dışarı atılır ve ardından reaktör/fırın içerisine hidrojen ve argon gazı eşliğinde ısıtma işlemi ile sentezleme sıcaklığına (600-1200°C) kadar beklenilir. Fırın, büyütme sıcaklığına geldiğinde karbon kaynağı (etilen, metan veya asetilen gibi) büyütme ortamına gönderilir. Metal katalizörlerin yüzeyinde belirli sürelerde (genellikle 15-60 dakika) karbon ayrışması meydana gelir ve CNT büyümesi başlar. Yapılan araştırmalara rağmen karbon nanotüplerin büyütme mekanizması hala çalışmaların odak noktasıdır. Karbon nanotüplerin büyütülmesinde VLS (Buhar-Sıvı-Katı) ve VSS (Buhar-Katı-Katı) şeklinde iki mekanizma vardır.

VLS mekanizmasında, önce gaz halindeki hidrokarbon emilimi başlar ve katalizör nanodamlarının yüzeyinde ayrışarak birincil karbon atomlarını oluşturur. İkinci olarak karbon atomları, sıvı karbür oluşturmak üzere katalizör nanodamlarının içerisinde

çözünür ve daha sonra çözelti aşırı doymun hale ulaşınca kadar nanodamlacığın içerisinde yayılır. Son olarak katı karbon, katalizör nanodamlacığın dış yüzeyinde birikmeye başlar ve karbon nanotüp büyümesi oluşur. VSS büyütme mekanizmasında ise önce gaz halindeki hidrokarbon ayrışır, ayrışan karbon atomları katalizör nanodamlacıkta yayılır ve ardından karbon birikintileri bir nanotüp şeklinde büyümeye başlar. Elde edilen karbon nanotüp, katalizör parçacığın şekline, boyutuna ve ayrıca katalizör içerisindeki karbonun çözünme oranına bağlıdır. Kimyasal buhar biriktirme yönteminde karbon nanotüplerin büyütülmesi, tip büyütme modeli ve taban (kök) büyütme modeli olarak iki türe ayrılır (Şekil 3.34).

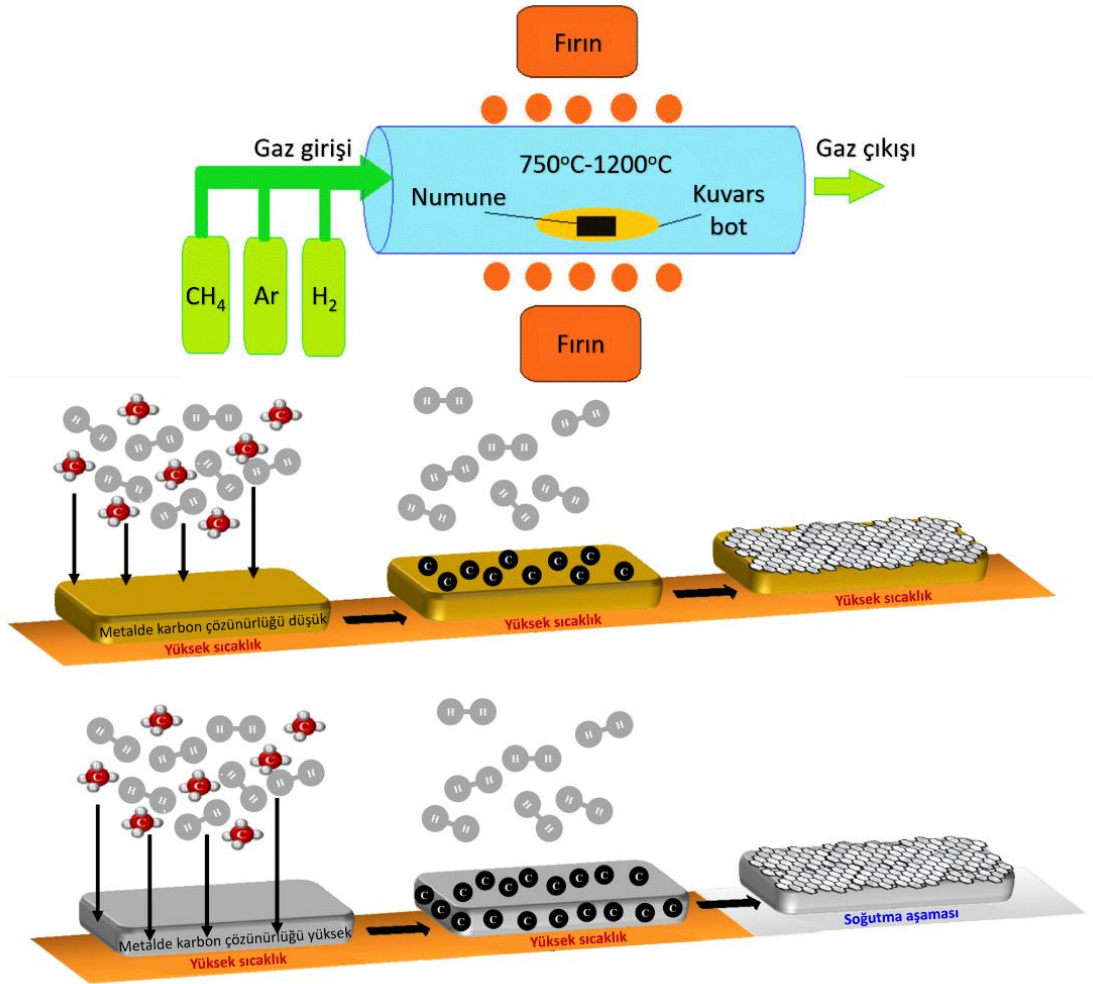


Şekil 3.34. Kimyasal buhar biriktirme (CVD) sürecindeki karbon nanotüplerin büyütme mekanizması (Azam vd., 2013).

Tip büyütme modelinde, katalizör nanodamlacıklar ile alttaş arasındaki etkileşim zayıftır, ardından katalizör nanodamlacıklar karbon nanotüpün tepesinde bulunarak yükselir. Kök tipi büyütme modelinde ise katalizör nanodamlacıkların alttaş yüzeyi ile etkileşimi oldukça iyidir ve bu nedenle karbon nanotüpün altındaki katalizör nanodamlacıklar, alttaşın yüzeyine güçlü bir şekilde tutunur (Azam vd., 2013).

3.6.2. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile grafen sentezi

Grafenin sentezlenmesinde CVD yöntemi geliştirilmekte olan en umut verici yöntemlerden biridir. Bu yöntemde gaz fazında bulunan bir grup bileşen, katı çökeltiler şeklinde numunenin yüzeyinde biriktirilmek üzere etkileşime girmektedir. Bu yöntem termodinamik, plazma fiziği, akışkan dinamiği gibi birçok konuyu içermenin yanı sıra buharlaşma, termal ayrışma, indirgenme, yükseltgenme, karbonizasyon, organik ve inorganik malzemeler gibi bir dizi kimyasal reaksiyonu da bulundurmaktadır. CVD yönteminde Cu, Ni ve Co gibi çeşitli geçiş metalleri geniş bir alanda yüksek kaliteli grafen elde etmeye uygun alttaş malzemeleridir (Şekil 3.35).

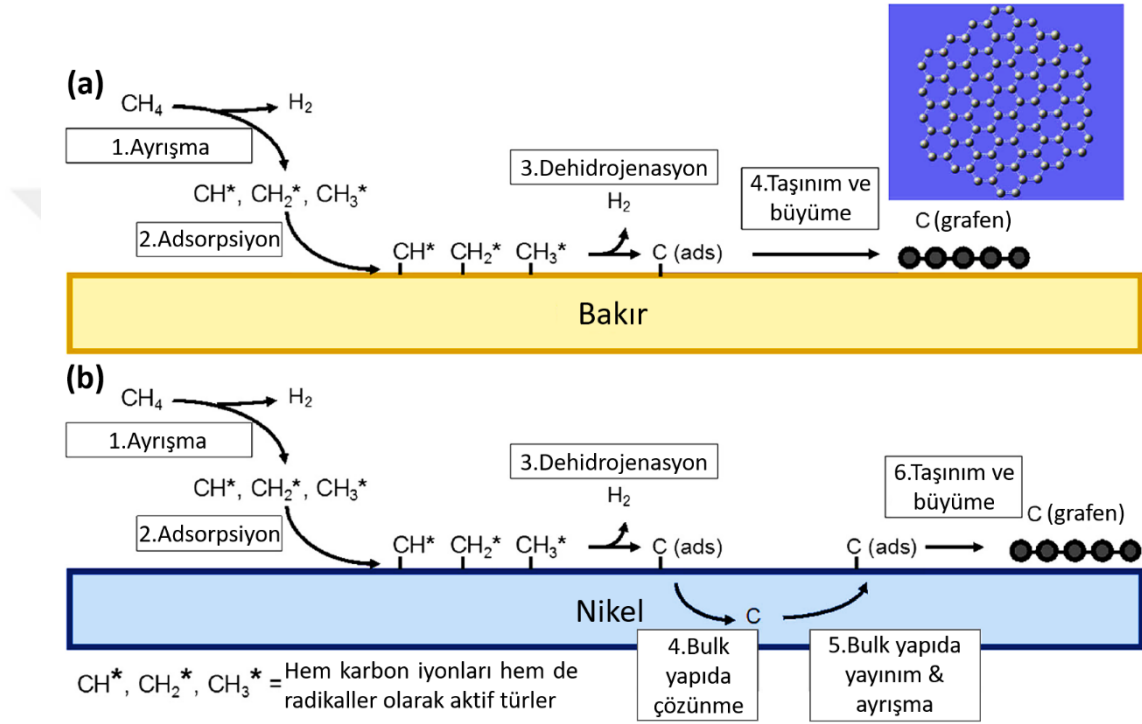


Şekil 3.35. Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yönteminde grafen sentezi sırasında Cu ve Ni yüzeyindeki karbon difüzyonu (Lavin-Lopez vd., 2017; Bhorja, 2019).

Bu katalizör alttaş malzemeleri 750-1200 °C arasında değişen sıcaklıklarda vakum ortamında veya inert gazların (argon veya helyum) kullanıldığı fırın içerisine yerleştirilir. Hidrojen gazı hem tavlama hem de büyütme süreçleri için önemlidir. Büyütme, numune yüzeyinde karbon kaynağının ayrışmasıyla (CH_x) başlamaktadır. Daha sonra grafen oluşumu (özellikle Ni alttaş malzemesinde), yüzeyde birikmiş karbonun soğutma esnasında saf metalden ayrılmasıyla meydana gelmektedir (Lavin-Lopez vd, 2017).

Grafenin büyümesi için genellikle bakır (Cu), nikel (Ni), platin (Pt) ve altın (Au) gibi metaller (katalizör/alttaş) kullanılmaktadır. Azot veya argon gibi inert gazlar kullanılarak ortam oksijenden arındırılır. Fırın yaklaşık 1000 °C gibi yüksek bir sıcaklığa çıkartılır. Daha sonra, termal ayrışma yoluyla karbon kaynağı rolünü oynayan metan veya etan gibi bir karbon kaynağı sisteme gönderilir ve belirli bir süre sonrasında ise sistem Ar gazı eşliğinde oda sıcaklığına kadar soğutulur. Bir alttaş üzerinde grafenin büyütülmesi çok karmaşık olup birçok eşzamanlı reaksiyonu içermektedir. Reaksiyonları iki kategoriye ayırmak en kolayıdır. Birincisi, karbon kaynağı olarak yer alan gaz fazından, genellikle metan gibi hidrokarbonlar, farklı aktif türleri (serbest radikaller) oluşturmak için ayrışma reaksiyonları oluşur. İkincisi, bu reaktif türler katalizörün yüzeyinde adsorbe olurlar ve yüzeyde grafenin oluşmasında gerekli olan başka reaksiyonların (dehidrojenasyon) yanı sıra çözünme oluşur. Soğutma sürecindeki durumlar (çökme/ayrılma) karbonun katalizördeki (alttaş) çözünürlüğünü azaltmaktadır. Metal yüzeyinde grafenin büyümesi için metalin karbona doymuş olması gerekir. Soğutulan karbon miktarına bağlı olarak, ortaya çıkan grafenin kalitesi belirlenir. Doymunluk yüksek olduğunda grafen bölgeleri sürekli ve polikristal grafen bir film oluşturmak üzere birleşirken, kısmi doymunluk durumu alttaş yüzeyinin kısmen kaplanmasıyla sonuçlanır. Alttaş yüzeyinin kristal özellikleri ve kristal şekli (kafes yönelimleri) çok önemlidir. Kristal kafesinin atomik düzlemleri, grafenin büyümesini kontrol etmede önemli bir rol oynar. Cu (111) üzerinde büyüyen grafen, diğer Cu türlerinde büyütülen grafene kıyasla daha az kusurlu bir tek tabaka oluşturma eğilimindedir ve Cu (111) kristal yüzeyinin grafene benzer altıgen bir şekle sahip olması nedeniyle büyüme hızı daha fazladır. Ni (111) alttaşı, diğer Ni alttaşlara kıyasla daha az grafen tabakası ile homojen bir şekilde büyümüştür. Grafenin büyümesinde tane sınırlarının durumu önemlidir, yani alttaşın sahip olduğu tane sınırlarındaki kusurlar ne kadar büyükse, grafen alan boyutu o kadar küçük olup

grafendeki kusurlar da o kadar büyüktür. Tek kristal nikel alttaşlarda birkaç tabakalı grafen oluşurken polikristal nikelde ise çok tabakalı grafen oluşur. Tek kristal metal üretmenin yüksek maliyeti nedeniyle, grafenin tek kristal alttaşlar üzerinde büyütülmesi bir şekilde sınırlıdır. Alttaşların fiziksel özelliklerinin, grafenin büyütülmesini büyük ölçüde etkilediği görülebilmektedir. Şekil 3.36’da Ni ve Cu alttaşların üzerindeki grafenin farklı büyüme mekanizmaları gösterilmektedir (Ani vd., 2018).



Şekil 3.36. (a) Cu ve (b) Ni alttaşlar üzerindeki grafen büyütmesinin şematik diyagramı (Ani vd., 2018).

Fiziksel olarak bakıldığında, çok tabakalı grafenin büyütülmesi, doğası gereği tek kristal olan çok düzgün bir alttaş üzerinde meydana gelir. Genel olarak, alttaşın kristalleşmesindeki ve yüzey morfolojisindeki iç özelliklerin neden olduğu kusurları azaltmak için yüzeyinin H₂ ortamında büyüme öncesinde belirli bir sürede tavlama gibi ön işlemlerden geçirilmesi bazı durumlar için yeterli olabilmektedir. Bu alttaşlar üzerindeki büyüme mekanizması birbirinden farklıdır. Ni alttaş söz konusu olduğunda, karbon atomları Ni içerisinde belirli oranda çözünür ve metale yayılır. Sıcaklık düştüğünde metal alttaş soğumaya başlar, ardından boyut olarak küçülür (daralma) ve alttaş içerisinde bulunan karbon metal yüzeyine difüzyon yapar ve karbon atomları

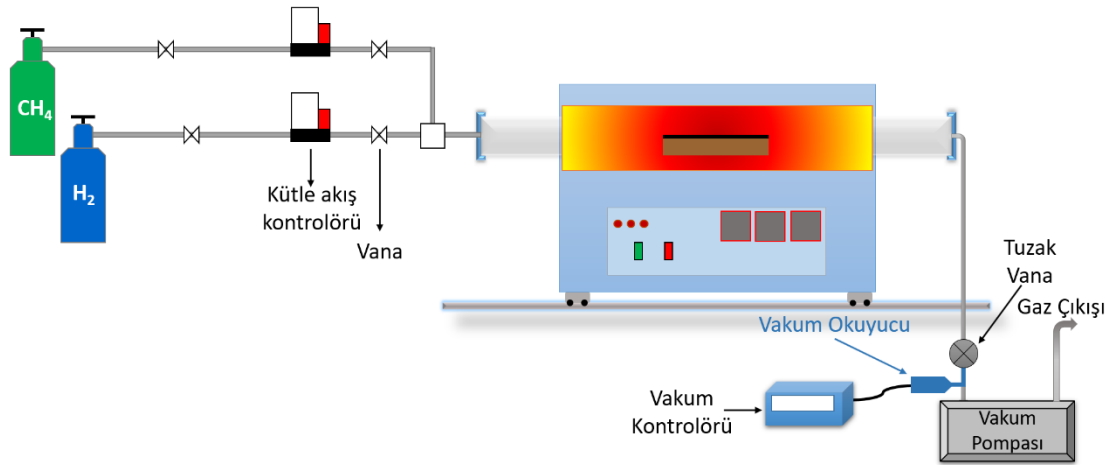
birbirine bağlanarak grafen için bir çekirdeklenme bölgesi oluşturur. Alttaş olarak Cu kullanıldığında, karbonun Cu alttaştaki çözünürlüğünün az olmasından dolayı daha çok karbon atomları bakırın yüzeyinde bağ oluşturarak farklı bir mekanizma ile grafen oluşturmaktadır. Her iki durumda metal yüzeyinde karbon atomlarının adsorpsiyonu (adatom) nedeniyle yüzey difüzyonu meydana gelir.



4. MATERYAL ve YÖNTEM

4.1. CVD sisteminde çok katmanlı grafen (ÇKG) sentezi

Şekil 4.1’de şematize edildiği gibi laboratuvarımızda kurulumu gerçekleştirilen kimyasal buhar biriktirme sisteminin son hali Şekil 4.2’de verilmektedir. Bu sistemde; rulman yatağı üzerinde hareket serbestisine sahip maksimum 1250°C sıcaklığa çıkabilen 3 sıcaklık bölgeli Protherm Marka yatay bir tüp fırın, CH₄ (Linde, saflık %99,95), H₂ (Air Liquide, saflık %99,9999) ve Ar (Air Liquide, saflık %99,9999) gazları ile birlikte debi ayarı kontrolleri için bu gazlar ile uyumlu Alicat marka MFC-gaz akış kontrolörleri ile 1’er adet vakum pompası (Edwards), vakum okuyucu (Inficon) ve vakum göstergesi (Nanovak) yer almaktadır.



Şekil 4.1. Deney sisteminin şematik gösterimi.

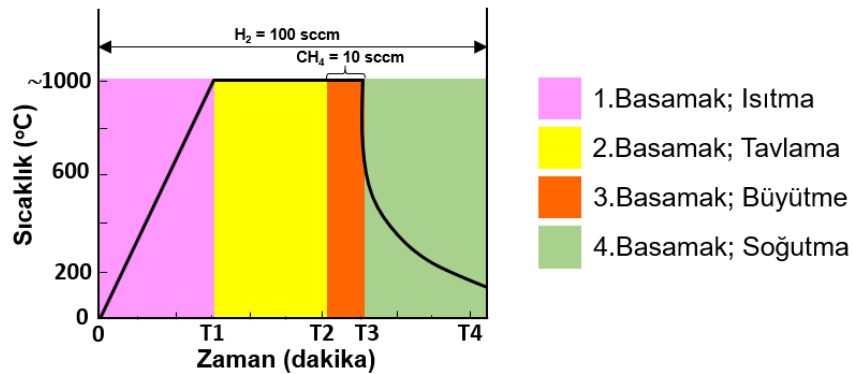


Şekil 4.2. Deneyleri gerçekleştirdiğimiz kimyasal buhar biriktirme (CVD) sistemi.

4.2. ÇKG sentezinin deney basamakları

ÇKG elde edebilmek amacıyla farklı parametrelerde çalışmalar gerçekleştirilmiş olup en uygun büyütme parametreleri belirlenerek Ni@Grafen kompozit yapıları elde edilmiştir. Grafen, kimyasal buhar biriktirme sisteminde vakum ortamında sentezlenmiştir. Vakum pompasının kullanıldığı kimyasal buhar biriktirme sistemi ile ilgili deneysel çalışmalar literatürde LPCVD (Low-Pressure Chemical Vapor Deposition) çalışmaları olarak da adlandırılmaktadır (Kalita vd., 2017; Ullah vd., 2018).

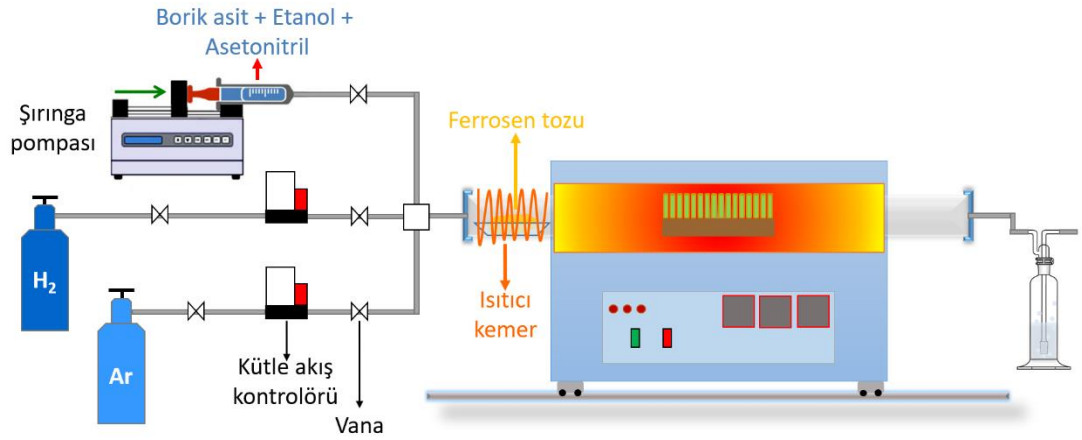
Ni alttaş alümina bot üzerinde Şekil 4.2'deki tüp fırının merkezine denk gelecek şekilde yerleştirilmiş olup deney sistemi vakum altına alınmıştır. Kuvars cam borunun içerisini atmosferik gazlardan arındırmak amacıyla yapılan bu ön vakum işleminde vakum değerinin 80-100 mTorr'a kadar düştüğü gözlemlenmiştir. Sonrasında yatay tüp fırının tüm sıcaklık bölgeleri 1035°C sıcaklığa ayarlanarak (fırın içi sıcaklık farklılıklarının oluşmaması için) deney sistemine 50-100 sccm aralığında H₂ gazı verilmiş olup gerçekleştirilen tüm deneylerin başlangıcından sonuna kadar her daim sistemde H₂ gazı bulundurulmuştur. Özellikle sistem oda sıcaklığından 1035°C sıcaklık değerine ulaştığında 15 dk süresince akıtılan H₂ gazı ile alttaşların yüzeyindeki oksit tabakaların kaldırılması sağlanmıştır. Daha sonra çok katmanlı grafen sentezi için sisteme 10-30 dk süresince 10-40 sccm CH₄ gazı verilmiştir. Tüm bu işlemler sonrasında ani soğutma için rulman yatağı üzerinde hareket serbestisine sahip olan yatay tüp fırın kaydırılarak numuneler H₂ gazı eşliğinde oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur (Şekil 4.3).



Şekil 4.3. Ni alttaş yüzeyine ÇKG sentezinde sıcaklık ve zamana bağlı olarak izlenen yol.

4.3. Grafen üzerinde VA-BCN-NT'lerin FCCVD yöntemi ile büyütülmesi

Bor, karbon ve azot kaynağı olarak sırasıyla borik asit (H_3BO_3), etanol (C_2H_5OH) ve asetonytril (C_2H_3N) kullanılırken katalizör olarak ise ferrosen tozu kullanılmıştır (Şekil 4.4). İlk olarak, 5 ml etanol içinde ağırlıkça %1 borik asit manyetik karıştırıcıda çözülmüştür. Daha sonra borik asit-etanol çözeltisi ile 5 ml asetonytril bir araya getirilerek 10 ml kaynak çözeltisi oluşturulmuştur. 0,15 g ferrosen alümina bota koyularak fırının ısıtma bölgesinin dışına denk gelecek şekilde kuvars tüpün içerisine yerleştirilmiştir. Sıcaklık $950\text{ }^{\circ}C$ 'ye ulaşana kadar ortama Ar (60 sccm) ve H_2 (60 sccm) gazları gönderilmiştir. Tüp fırının sıcaklığı $950\text{ }^{\circ}C$ 'ye ulaştığında, ferrosen ısıtıcı bir kemer kullanılarak buharlaşmaya başladığında, Ar ve H_2 gaz akış oranları sırasıyla 500 sccm, 300 sccm olarak değiştirilerek büyütme süreci başlatılmıştır. Kaynak çözeltisi, bir şırınga pompası kullanılarak 10 ml/s enjeksiyon hızı ile taşıyıcı gaz ile ortama gönderilmiştir. 30 dakika sonra çözelti akışı durdurulmuş ve fırın Ar gazı eşliğinde oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur.



Şekil 4.4. VA-BCN-NT'lerin sentezlenmesine ait deney düzeneği.

4.4. WS_2 nanoyaprakların VA-BCN-NT'lerin üzerine büyütülmesi

WS_2 nanoyapraklar hidrotermal yöntemle VA-BCN-NT'lerin üzerine büyütülmüştür. Bu aşamada 40 ml de-iyonize su içerisinde 0,3 g sodium tungstate dihydrate ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$) ve 0,4 g thioacetamide (C_2H_5NS) manyetik karıştırıcıda karıştırılırken 10 ml de-iyonize su içerisinde de 1 g oksalik asit ($C_2H_2O_4$) manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Bu çözeltiler ve üzerinde VA-BCN-NT'lerin büyüdüğü numune, 100 ml'lik teflon kaplı otoklav içerisine koyulmuş ve 24 saat boyunca $200\text{ }^{\circ}C$ sıcaklıktaki etüvde bekletilmiştir.

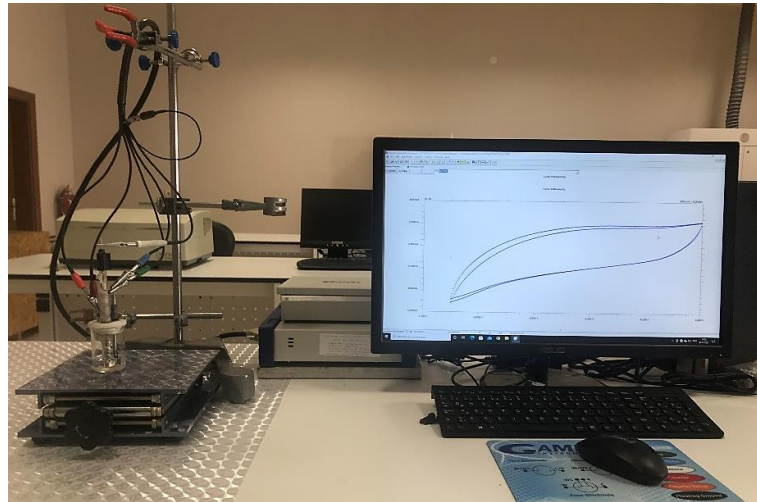
Oda sıcaklığına kadar soğuyan numune otoklavdan çıkarılarak safsızlıkları gidermek için birkaç kez de-iyonize su ve etanol işlem basamaklarından geçirilmiş ve ardından 80 °C’de 12 saat süresince etüvde kurutulmuştur. Ayrıca diğer tüm parametreler aynı kalmak koşulu ile deney süresi 12 saat olarak ayarlanmış ve deney tekrarlanmıştır.

4.5. Yapısal ve morfolojik analizler

Deneylede sentezlenen numunelerin kristal yapıları X-ışını kırınımı (PANalytical Empyrean, Cu-K α , $\lambda=1.54060$ Å) ile karakterize edilirken morfolojileri, alan etkili taramalı elektron mikroskopu (FESEM, FEI Quanta 450 FEG), geçirimli elektron mikroskopu (TEM, FEI Tecnai) ve mikro Raman spektrometre (WITec alpha300R, $\lambda=532$ nm) ile analiz edilmiştir. Kompozit yapının kimyasal bileşimini belirlemek için enerji dağılımlı X-ışını fotoelektron spektroskopisi (SPECS-Flex, Al-K α) ve FESEM cihazında yer alan EDS (EDAX, AMETEK Materials Analysis Division) kullanılmıştır.

4.6. Elektrokimyasal analizler

VA-BCN-NT ve VA-BCN-NT@WS₂ elektrot yapılarının elektrokimyasal analizleri oda sıcaklığında üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede Şekil 4.5’teki Gamry Referans 1010E potansiyostat cihazı aracılığıyla yapılmıştır. Referans elektrot olarak Hg/HgO, karşıt elektrot olarak Platin (Pt) folyo ve elektrolit olarak da 6M KOH sulu çözelti kullanılmıştır.



Şekil 4.5. Gamry Referans 1010E Potentiostat cihazı.

KOH sulu elektrolit çözeltisi, günümüzdeki süperkapasitör uygulamalarında direnç, iyonik iletkenlik, kapasitans ve iyon boyutu yönünden organik elektrolitlere göre daha avantajlı olmasından dolayı tercih edilmiştir (Yan vd., 2014).

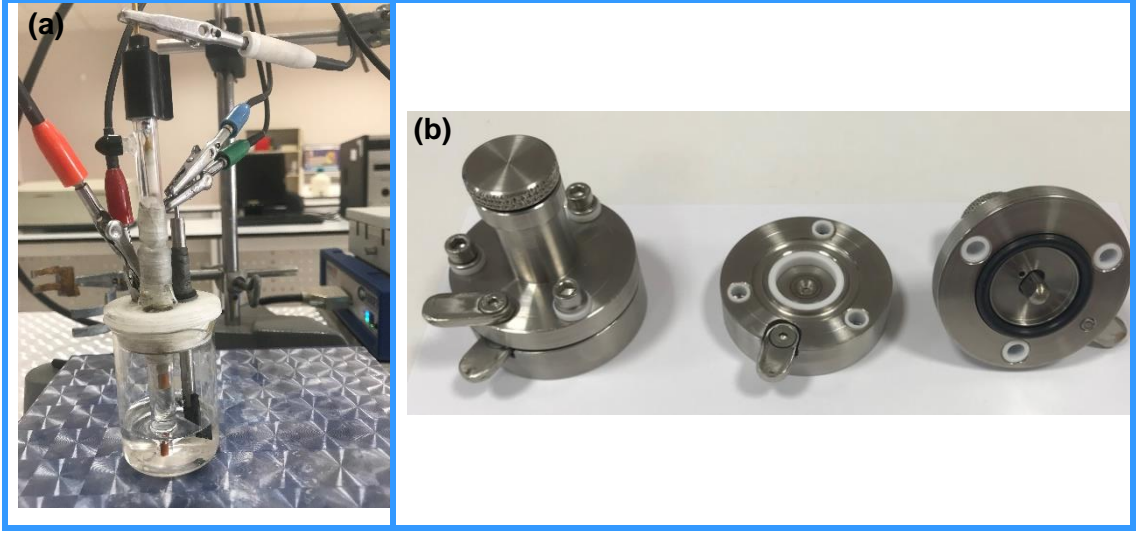
Tek bir elektrot yapısının spesifik kapasitansı (C_s) aşağıdaki denklem (4.1) yardımıyla hesaplanmıştır (Zhou vd., 2014; Hui vd., 2016; Pan vd., 2017).

$$C_s = \frac{I \times \Delta t}{m \times \Delta V} \quad (4.1)$$

Burada, C_s ($F g^{-1}$); spesifik kapasitans, (I); sabit deşarj akımı (Amper), Δt (s); deşarj süresi, ΔV (V); potansiyel aralık ve m (g); elektrotta bulunan elektroaktif malzemenin kütlesidir. VA-BCN-NT ve VA-BCN-NT@WS₂ elektrot yapılarının döngüsel voltametri (CV) ve galvanostatik şarj deşarj (GCD) ölçümleri farklı tarama hızlarında ($mV s^{-1}$) ve akım yoğunluklarında ($A g^{-1}$) belirli bir potansiyel aralığında alınırken elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri ise 10 kHz ile 10 mHz frekans aralığında alınmıştır. Elektrot üzerindeki aktif malzemelerin kütleleri, deney öncesinde ve sonrasında hassas terazi (AXIS $\delta:0.0001$) aracılığıyla belirlenmiştir. Empedans ölçümleri sonucunda potansiyostattaki yazılım (Gamry Echem Analyst) vasıtasıyla deneysel veriler ile uyumlu bir eşdeğer devre (R_s CPE R_{ct} W) oluşturulmuştur. Bu sayede devredeki seri direnç (R_s), çift tabakadaki kapasitansı içeren sabit faz açısı (CPE), elektrot ve elektrolit arasındaki ara yüzey direnci ile ilişkili olan yük transfer direnci (R_{ct}), iyonların elektrot yüzeyindeki gözeneklere difüzyonunu temsil eden Warburg empedansı (W) gibi parametreler hesaplanmıştır.

Grafen@VA-BCN-NT@WS₂ // Grafen@VA-BCN-NT@WS₂ hibrit elektrotlar ile iki elektrotlu simetrik hücre yapısında ölçümler gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.6). Elektrotlar arasındaki elektron transferi ile birlikte fiziksel teması da önlemek amacıyla iyi bir elektriksel yalıtkanlığa, elektrolit içerisindeki iyon transferi esnasında minimum dirence ve iyi kimyasal kararlılığa sahip olan Whatman fiber glass ayırıcı malzeme kullanılmıştır. Enerji ve güç yoğunlukları ise denklem (4.2) yardımıyla hesaplanmıştır.

$$E = \frac{1}{2} C_s \Delta V^2 \quad ; \quad P = \frac{E}{\Delta t} \quad (4.2)$$



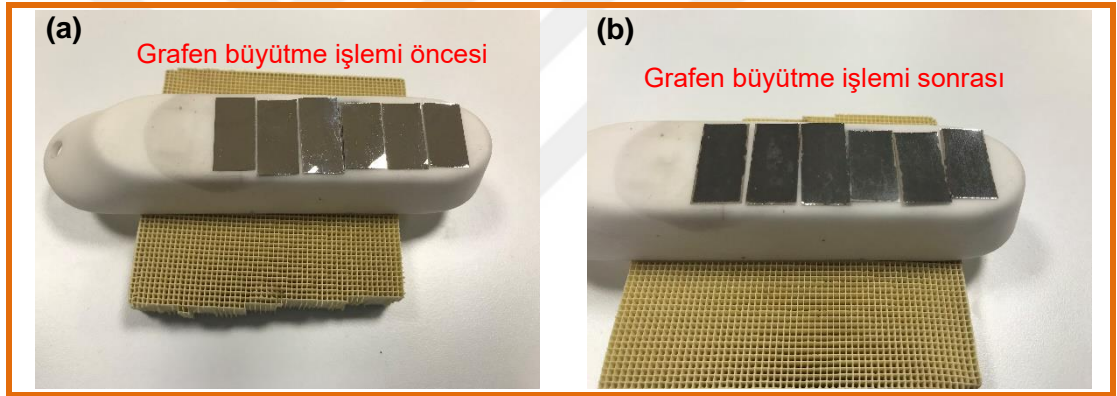
Şekil 4.6. (a) Üç ve (b) iki elektrotlu hücrede ölçüm için kullanılan düzenekler.

5. ARAŞTIRMA BULGULARI

5.1. ÇKG'nin yapısal ve morfolojik analizleri

ÇKG elde edebilmek amacıyla farklı parametrelerde çalışmalar gerçekleştirilmiş olup en uygun büyütme parametreleri belirlenerek Ni@Grafen kompozit yapıları elde edilmiştir. Grafen CVD sisteminde vakum ortamında sentezlenmiştir.

Şekil 5.1'deki görüntülerde oda sıcaklığına kadar soğuyan numunelerdeki koyu renklenmelerin olduğu bölgelerde ÇKG büyümelerinin gerçekleştiği FESEM, EDS ve Raman analizleri ile doğrulanmıştır. Bunun yanı sıra ÇKG sentezi ile ilgili farklı parametrelerde gerçekleştirilen deneysel çalışmalara ait bilgiler ise Tablo 5.1'de verilmiştir.



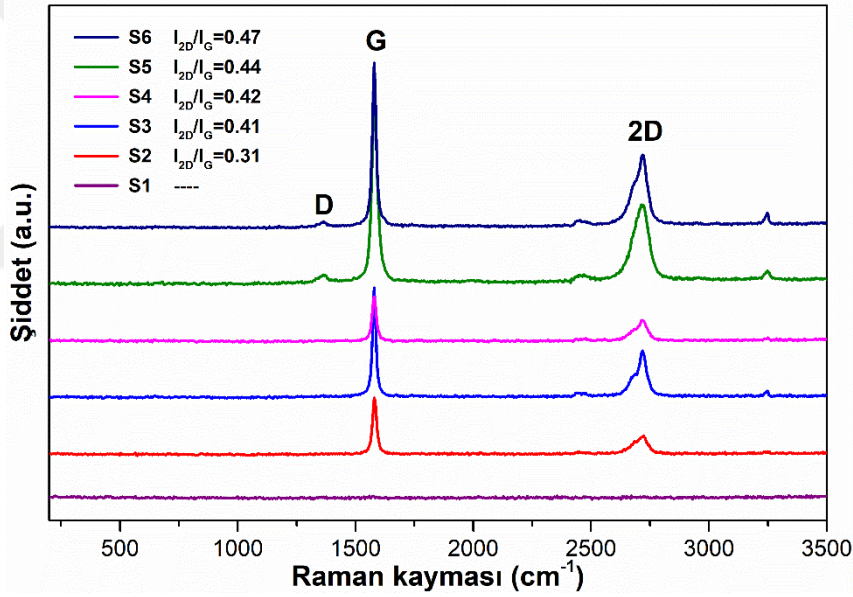
Şekil 5.1. Deney öncesi (a) ve sonrasında (b) Ni alttaş üzerine büyütülen ÇKG.

Tablo 5.1. ÇKG sentezine ait deney parametreleri.

Deney No	Nunume	H ₂ (sccm)	CH ₄ (sccm)	Büyütme süresi (dk.)
1	S1	50	10	10
2	S2	50	10	20
3	S3	50	10	30
4	S4	50	15	30
5	S5	50	20	30
6	S6	50	40	30

Sentezlenen ÇKG'lere ait raman analizleri Şekil 5.2'de verilmektedir. CH₄ gaz akışı oranı (10 sccm) sabit tutularak büyütme süresi değiştirilen ilk üç deneysel çalışmanın ilkinde herhangi bir grafen büyümesi gerçekleşmemiştir. Büyütme süresinin sırasıyla 20 ve 30

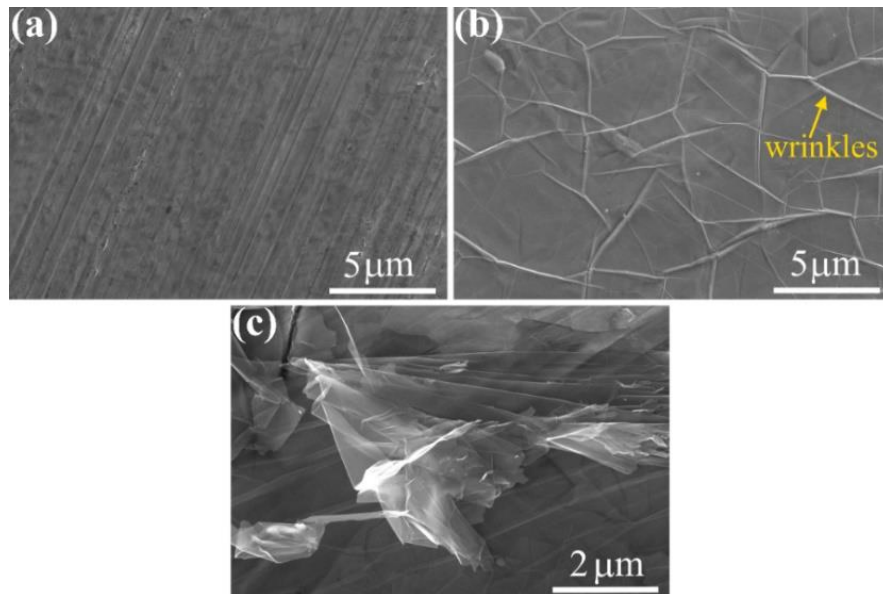
dk'ya çıkarıldığı ikinci ve üçüncü deneylerde ise Ni alttaş üzerinde grafen büyümelerinin gerçekleştiği ve I_{2D}/I_G şiddet oranlarının da sırasıyla 0.31 ve 0.41 olduğu tespit edilmiştir. Büyütme süresi sabit tutularak (30 dk) CH_4 gaz akışı oranlarının sırasıyla 15, 20 ve 40 sccm olarak değiştirildiği dördüncü, beşinci ve altıncı deneylerden elde edilen grafenlere ait I_{2D}/I_G şiddet oranlarının ise sırasıyla 0.42, 0.44 ve 0.47 olduğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre hem büyütme süresi hem de CH_4 gaz akış oranı arttıkça I_{2D}/I_G oranının da arttığı gözlemlenmiştir. Bilindiği üzere $I_{2D}/I_G < 1$ olması sentezlenen grafenin ÇKG olduğunun bir göstergesidir (Sagar vd., 2014). Bunun yanı sıra beşinci ve altıncı deneylere ait raman analizlerindeki D-bandının varlığı ise ÇKG yapısındaki kusurları ifade etmektedir. Birinci deney hariç diğer tüm deneylere ait raman analizlerinde D-bandının G-bandına kıyasla çok zayıf olduğu görülmektedir. Bu durum sentezlenen ÇKG'lerin kalitelerinin mükemmel olduğunu ifade etmektedir (Yesilbag vd., 2021).



Şekil 5.2. Ni alttaş üzerine farklı parametrelerde sentezlenen ÇKG'nin Raman sonuçları.

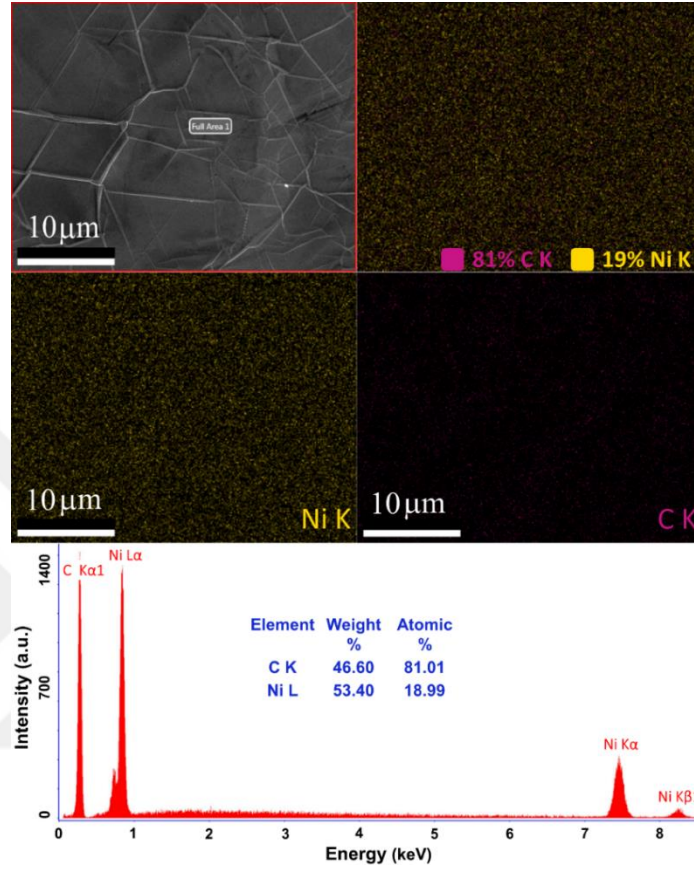
Devam eden süreçte I_{2D}/I_G şiddet oranının en yüksek olduğu altıncı deneyde sentezlenen ÇKG kullanılmıştır. Saf Ni alttaş yüzeyi ve bu ÇKG'ye ait FESEM görüntüleri ise Şekil 5.3 (a)- (b)'de verilmektedir. Şekil 5.3 (b)'de görüldüğü üzere yapısında wrinkles'ların yer aldığı ÇKG, Ni alttaş yüzeyine oldukça homojen bir şekilde büyümüştür. Büyütme esnasında karbon kaynağı (CH_4), polikristal Ni alttaşın basamak kenarlarında, kusur bölgelerinde ve tane sınırlarında ayrışmakta ve bu bölgelerde çökelmeyi tercih etmektedir (Liu H ve Liu Y 2017). Ani soğutma sürecinde ise karbon atomları Ni alttaş yüzeyine

difüze olarak ÇKG yapısını oluşturmaktadır. ÇKG yapısındaki wrinkles'ların oluşum nedeni ise bu tane sınırları ve kusur bölgeleridir. H₂ gazı konsantrasyonu ve alttaş malzemesi, ÇKG'nin büyümesinde iki önemli faktördür. Birincisi, H₂ gazı sadece grafen oluşumu için önemli değil, aynı zamanda çeşitli kristallerin oluşumunu engellemeye de çalışmaktadır. Grafen, Ni(111) alttaş üzerinde çekirdeklenmeyi ve büyümeyi tercih etmektedir. Ni alttaş malzemesinin H₂ gazı varlığında tavlanması Ni(200) kristal yapı oluşumu olasılığını azaltmaktadır. Ni alttaş tabakası yüzeyindeki doğal oksit tabakası yüksek sıcaklıkta H₂ gazı ile reaksiyona girerek su buharı oluşturmakta ve Ni metalik formda kalmaktadır. Bu reaksiyon nedeniyle Ni alttaş malzemesi, grafenin daha geniş bir alanda büyümesine izin vererek daha pürüzsüz ve daha temiz bir yüzey haline gelmektedir. Grafen büyümesini etkileyen bir diğer faktör, karbon-karbon (C-C) ve karbon-metal (C-M) bağları arasındaki etkileşimdir. C-C bağları karbon atomlarının birikiminden sorumluyken, C-M bağları grafenin kalitesini ve yapısını belirlemektedir. Ni alttaşın kullanıldığı durumda, karbon atomları çözünmekte ve alttaş malzemesi içerisine yayılarak kararsız olan Ni₃C'yi oluşturmaktadır. Hızlı soğutma durumunda sıcaklık düştükçe, çözülmüş karbon atomları karbonun azalan çözünürlüğü nedeniyle alttaşın yüzeyinde yavaşça yer değiştirmektedir. Daha sonra karbon atomları alttaşın yüzeyine yayılmakta ve grafenin büyümesi için bir çekirdeklenme alanı oluşturmaktadır (Kozlova vd., 2015). Numune yüzeyine atılan çizik sonrası elde edilen Şekil 5.3 (c)'deki görüntü de yine tabakalı yapıda büyümelerin gerçekleştiğinin bir göstergesidir.



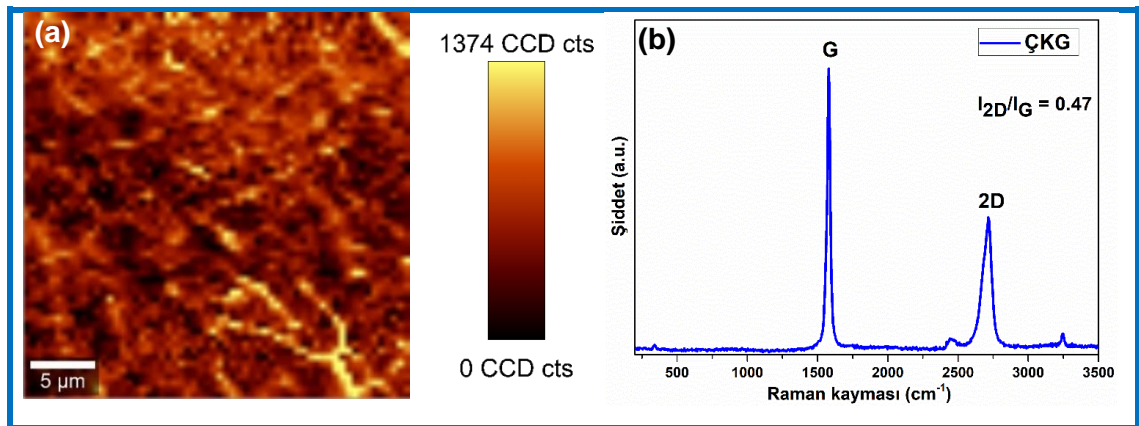
Şekil 5.3. Ni alttaş yüzeyi ile bu yüzey üzerine büyüyen ÇKG FESEM görüntüleri (Yesilbag vd., 2021).

Bu ÇKG'e ait EDS analizi de Şekil 5.4'te verilmektedir. Burada yer alan elementel haritalama sonuçlarına göre C ve Ni atomlarının atomik konsantrasyonlarının sırasıyla %81 ve %19 olduğu gözlemlenmektedir.



Şekil 5.4. S6 numunesinin elementel haritalaması.

Şekil 5.5 (a)'da S6 numunesinin Raman haritalaması verilmektedir. Ni alttaş üzerinde grafen film homojen bir şekilde büyümüştür. Grafene ait I_{2D}/I_G şiddet oranı ise 0,47 olarak belirlenmiştir (Şekil 5.5 (b)).



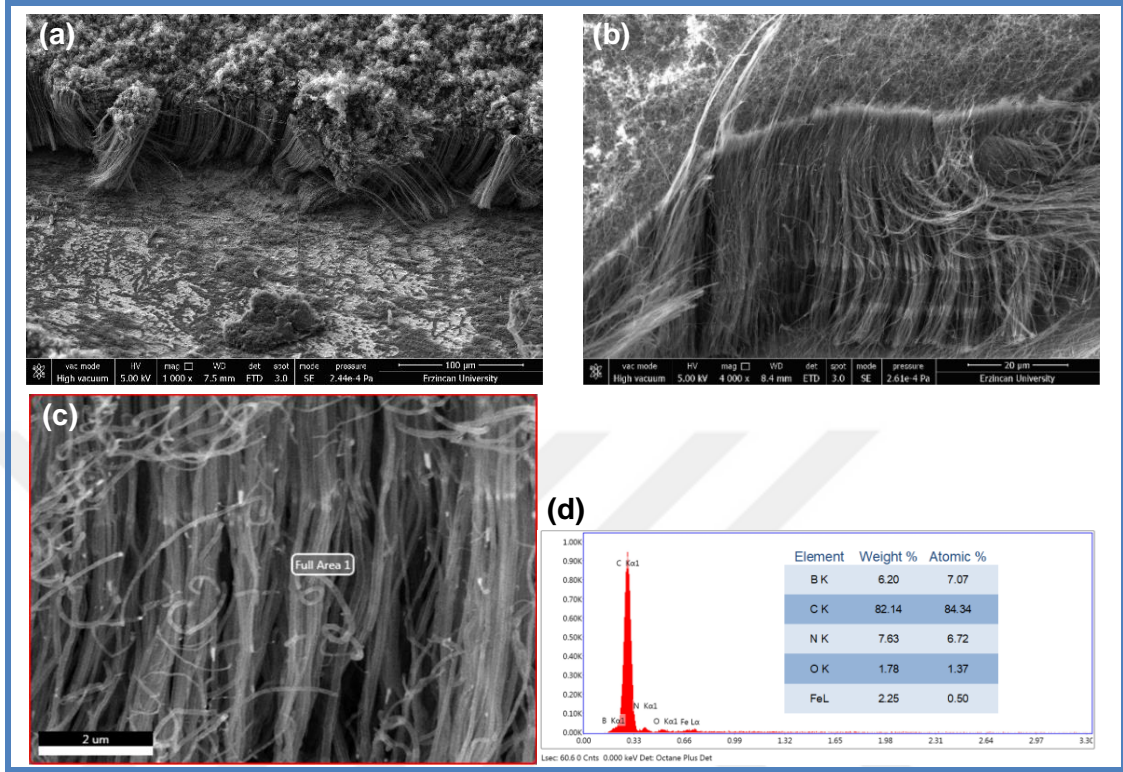
Şekil 5.5. (a) S6 numunesinin Raman haritalaması, (b) Raman spektrumu.

5.2. Borik asit, etanol ve asetonitril kullanılarak büyütülen BCN-NT'ler

Şekil 5.6 (a, b)'de FESEM sonuçlarından görüldüğü üzere 950°C sıcaklıkta VA-BCN-NT'ler düşey doğrultuda ve homojen bir şekilde büyümüşlerdir. Bor ve azot, CNT yapısına başarılı bir şekilde katılarak Fe katalizör ile grafitik karbon yapısını oluşturup düşey doğrultuda büyümeler sağlamıştır. Aslında bor, karbon ve azot elementleri ile BCN-NT yapısı 900-950 °C gibi yüksek sıcaklıklarda da oluşabilmektedir. Bu sıcaklıklardaki büyütme mekanizması ise Fe-C ve Fe-B faz diyagramlarına göre açıklanabilmektedir (Wirth vd., 2012; Tuzluca vd., 2019). Bu sıcaklıklarda hem karbon'un hem de bor'un, katalizör nanodamlacı içerisindeki çözünürlüğü daha fazladır. Bu durumda B, C ve N, katalizör nanodamlacığın yüzeyine ulaşır ulaşmaz grafitik karbon yapısının oluşumu sağlanabilmekte ve VA-BCN-NT'lerin büyümesi meydana gelebilmektedir (Iyyamperumal vd., 2012). VA-BCN-NT'ler grafene iyi tutunmuş olup 3 boyutlu yüksek iletkenliğe sahip kompozit yapı elde edilmiştir (Şekil 5.6 (a, b)). Bu elde edilen yapı, yüksek yüzey alanı sağlamanın yanı sıra elektron taşınımını (transferi) da kolaylaştırmaktadır VA-BCN-NT'ler çok duvarlı olmakla birlikte uzunlukları ~60 µm ve çapları da 40-80 nm aralıklarında değişmekte olup yoğun ve sık bir şekilde büyümüşlerdir. Şekil 5.6 (c, d)'de gösterildiği üzere tüm yüzey üzerinden alınan EDS analizinde de yapı içerisinde B, C, N, O ve Fe elementlerine ait atomik konsantrasyonlar belirli oranlarda bulunmaktadır.

Genel anlamda ise BCN-NT'lerin büyüme aşamalarında bor ve azot, büyümenin başlangıcında nanotüp yapısında yer almaktadır. Azot ve bor atomlarının CNT yapısına dahil edilmesi büyük oranda kaynak seçimine, katalizöre, reaksiyon sıcaklığına ve süresine, gaz akış oranına ve basınca bağlı olmaktadır. Bor ve azot'un atom numaralarının karbon atomuna yakın olması nedeniyle bor ve azot CNT'nin yapısında yer alabilmektedir. Bu durum CNT'ye elektronik yapısının değişmesi, iletkenliğinin iyileşmesi ve kararlılığının artması gibi birçok özellik kazandırmaktadır. Azot atomları nanotüplerin oluşumunu yavaşlatarak boyca daha kısa CNT'lerin büyümesine neden olabilirken, bor ise CNT'lerin daha karışık büyümelerine neden olabilmektedir. Ayrıca bor yapının oksidasyon direncini artırırken, azot azaltmaktadır (Koos vd., 2010). Bu nedenle bor ve azot, CNT morfolojisini ve özelliklerini kontrol etme açısından tamamlayıcı özelliklere sahiptir. Sonuç olarak büyütme ortamında bor, karbon ve azot

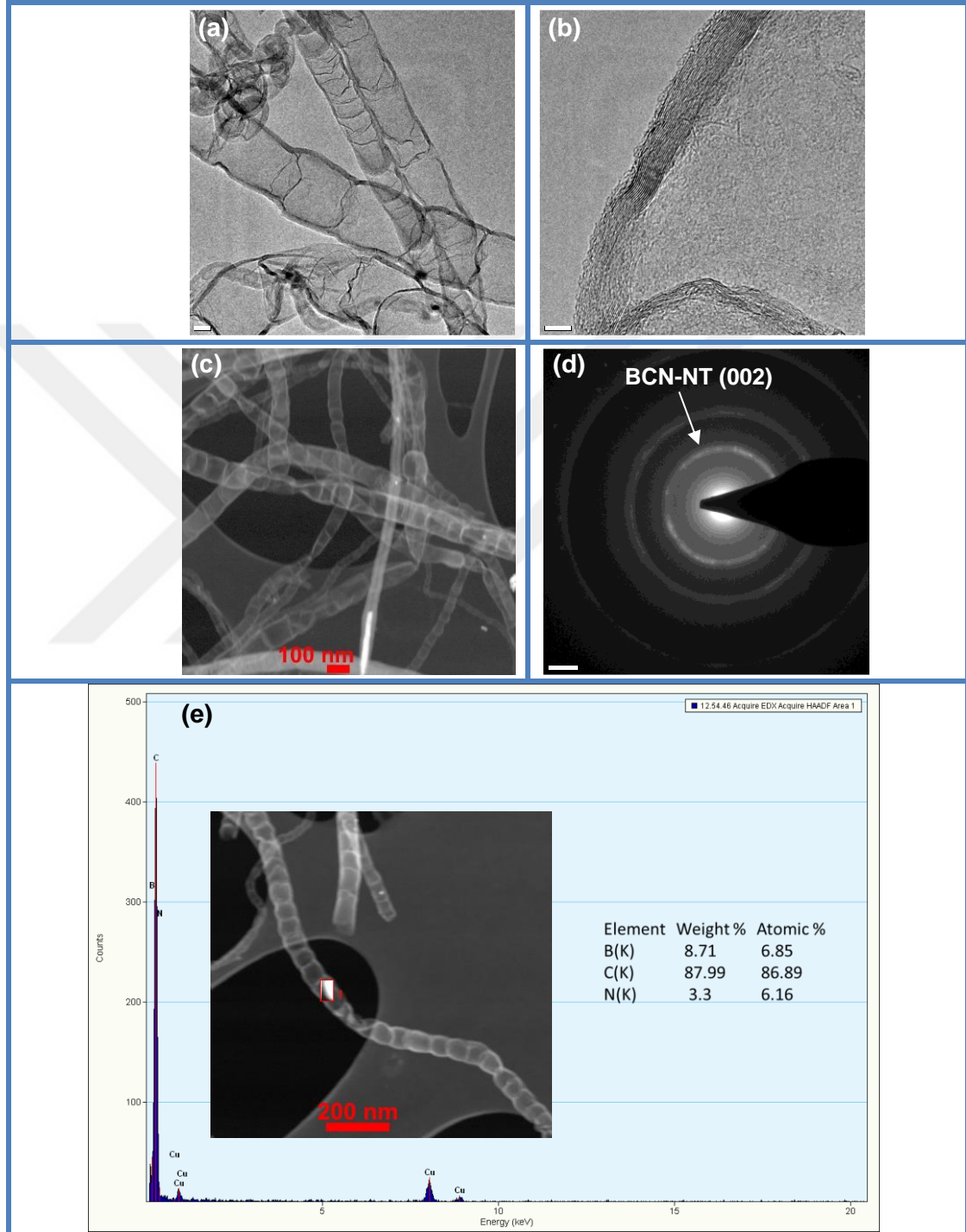
kaynakları ortam sıcaklığından dolayı ayrılmakta ve sonrasında Fe katalizör ile çekirdeklenme oluşturarak VA-BCN-NT büyümesini gerçekleştirmektedir.



Şekil 5.6. (a, b) Grafen üzerinde sentezlenen BCN-NT'lerin FESEM ve (c, d) EDS analizleri.

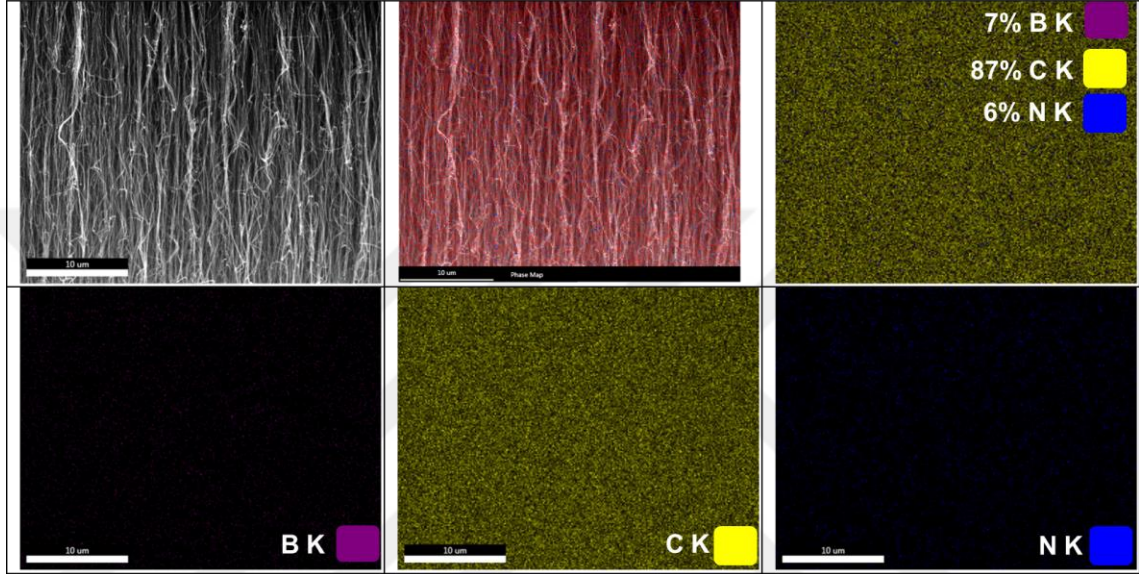
950 °C sıcaklıkta sentezlenen BCN-NT'lerin TEM analizine ait görüntüler Şekil 5.7 (a) ve (b)'de verilmiştir. CNT yapısına B ve N'nin dahil edilmesi nanotüplerin iç yapısını değiştirmiştir (Xu vd., 2010). Şekil 5.7'(a) ve (c)'de büyüyen BCN-NT'ler, yığın halinde konik bir yapıya benzemekte ve yüksek kristaliteye sahip oluklu duvarlardan oluşan nanotüpleri içermektedir (Keru vd., 2015). Bununla birlikte BCN-NT'lerin yapısında kusurların daha az olduğu Raman analizleri ile de doğrulanmıştır. BCN-NT'lerin duvarlarında meydana gelen dalgalanma ve bambu yapısında nanotüplerin oluşumu, grafitik karbon yapısında B veya N'nin varlığından kaynaklanmakta ve bu da grafit tabakasının eğrilmesiyle sonuçlanmaktadır (Iyyamperumal vd., 2012; Tsierkezos vd., 2016). Şekil 5.7 (d)'de verilen SAED (Selected Area Electron Diffraction) deseni, BCN-NT'lerin özellikle grafitin olağan en güçlü yansıma düzlemine karşılık gelen (002) düzleminden kaynaklanmakta ve en içteki halka grafitik yapıyı doğrulamaktadır. Şekil 5.7 (e)'deki EDS analizinde yapı içerisinde bor, karbon ve azot atomlarının atomik

konsantrasyonları sırasıyla %6.85, %86.89 ve %6.16 olup TEM gridine ait bakır da tespit edilmiştir. TEM analizine göre, BCN-NT boyunca Bor ve Azot'un nanotüp yapısına katkılanarak büyüdüğü görülmektedir.



Şekil 5.7. VA-BCN-NT'lerin (a) BF-TEM görüntüsü, (b) HR-TEM görüntüsü, (c) HAADF-STEM görüntüsü, (d) SAED deseni ve (e) EDS analizi.

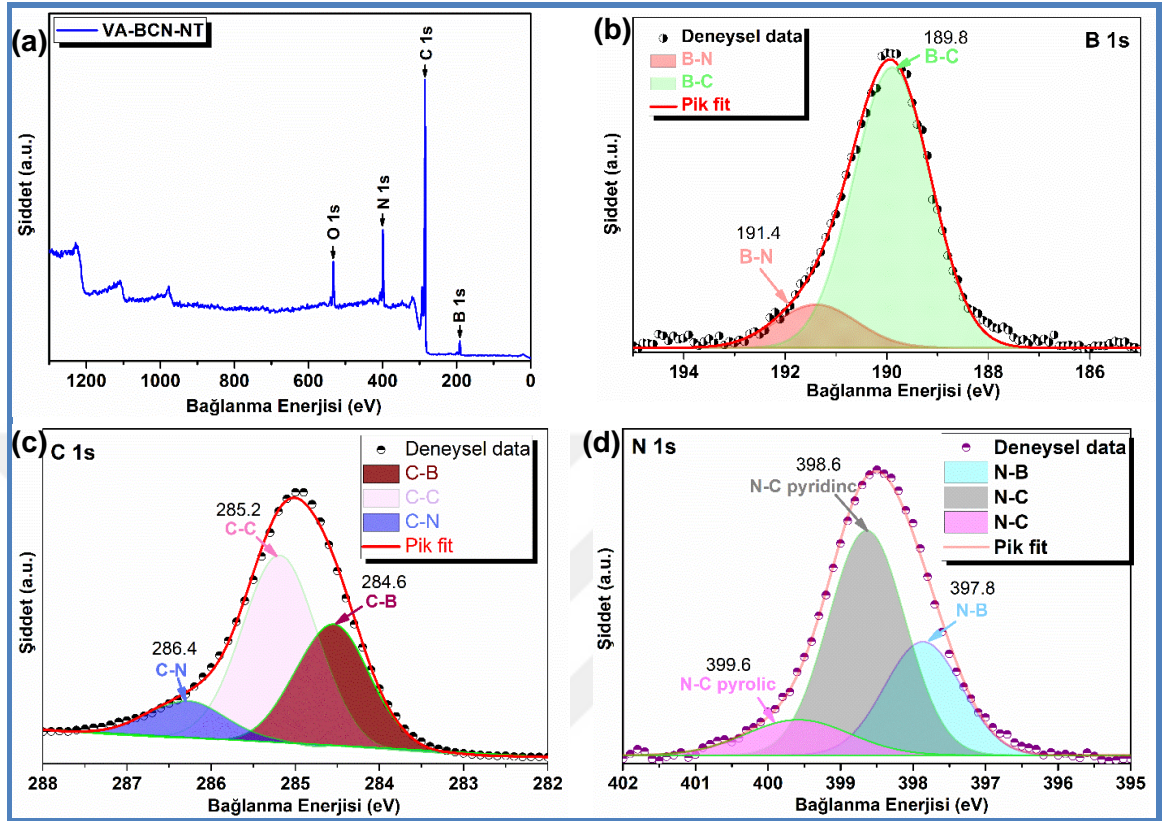
Sentezlenen VA-BCN-NT'lerin elementel kompozisyon ve dağılımını doğrulamak için elementel haritalama yapılmıştır. Numunenin elementel haritalaması Şekil 5.8'de verilmiştir. Burada yer alan elementel haritalama sonuçlarına göre B, C ve N atomlarının atomik konsantrasyonlarının sırasıyla %7, %87 ve %6 olduğu görülmektedir. Literatürde CNT yapısına bor ve azot katılırken bu atomik oranlar genellikle %10'u geçmemektedir (Keru vd., 2013; Sharma vd., 2019).



Şekil 5.8. 950 °C sıcaklıkta sentezlenen VA-BCN-NT'lerin elementel haritalaması.

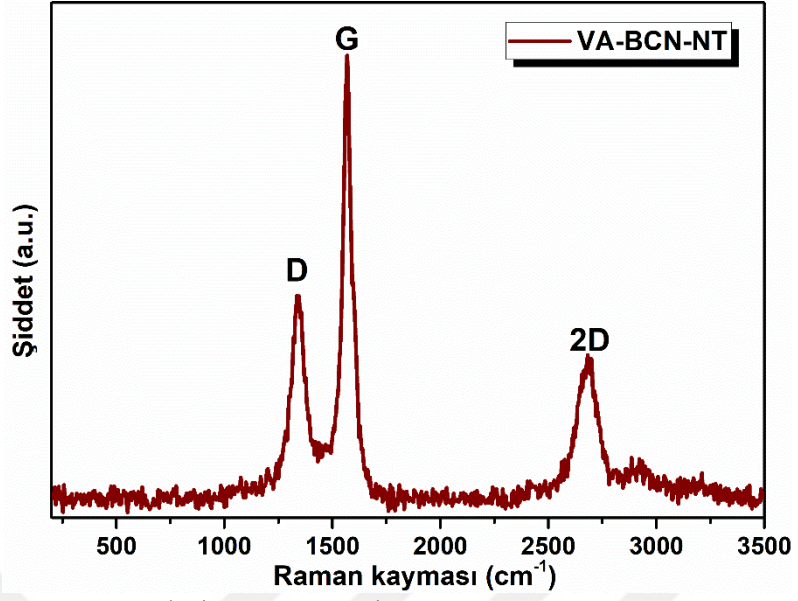
VA-BCN-NT yapılarının kimyasal bileşimi ve ana elementlerin kimyasal bağ yapıları hakkında bilgi elde etmek amacıyla XPS analizi yapılmıştır. Şekil 5.9 (a)'da görüldüğü üzere tam spektrumda B, C, N ve O elementleri yer almaktadır. Şekil 5.9 (b)'deki yüksek çözünürlüklü B 1s pikinde, sırasıyla B-C ve B-N bağlanma enerjilerine karşılık gelen 189.8 eV ve 191.4 eV'da iki adet pik bulunmaktadır. Bununla birlikte Şekil 5.9 (c)'deki C 1s spektrumunda, 285.2 eV'daki karbon pikinin daha düzgün ve daha geniş olması, B ve N atomlarının karbon nanotüpün sp^2 yapısına dahil olmasından kaynaklanmaktadır. C 1s piki ise sırasıyla C-C, C-N, C-B bağlarına karşılık gelen yaklaşık 285.2 eV, 286.4 eV ve 284.6 eV'da üç adet pike ayrılabilir. Benzer şekilde, yüksek çözünürlüklü N 1s pikinde, azot atomlarının karbon atomları ile N-C (pyridinic) ve N-C (pyrrolic) gibi iki farklı şekilde bağ yaptığını gösteren 398.6 eV ve 399.6 eV'a karşılık gelen pikler yer almaktadır (Şekil 5.9 (d)) (Zhang G vd., 2013). Yine bu yapı içerisinde 397.6 eV bağlanma enerjisi ile N-B piki de gözlemlenmektedir. Tüm bu XPS analizleri, B ve N'nin CNT yapısında

C ile kovalent olarak bağlandığını ve ayrıca B ve N'nin birbirine kısmen bağlı olduğunu ve BCN nanotüp yapısını oluşturduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 5.9. VA-BCN-NT'lerin (a) XPS tam spektrumu, (b) B 1s, (c) C 1s ve (d) N 1s yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları.

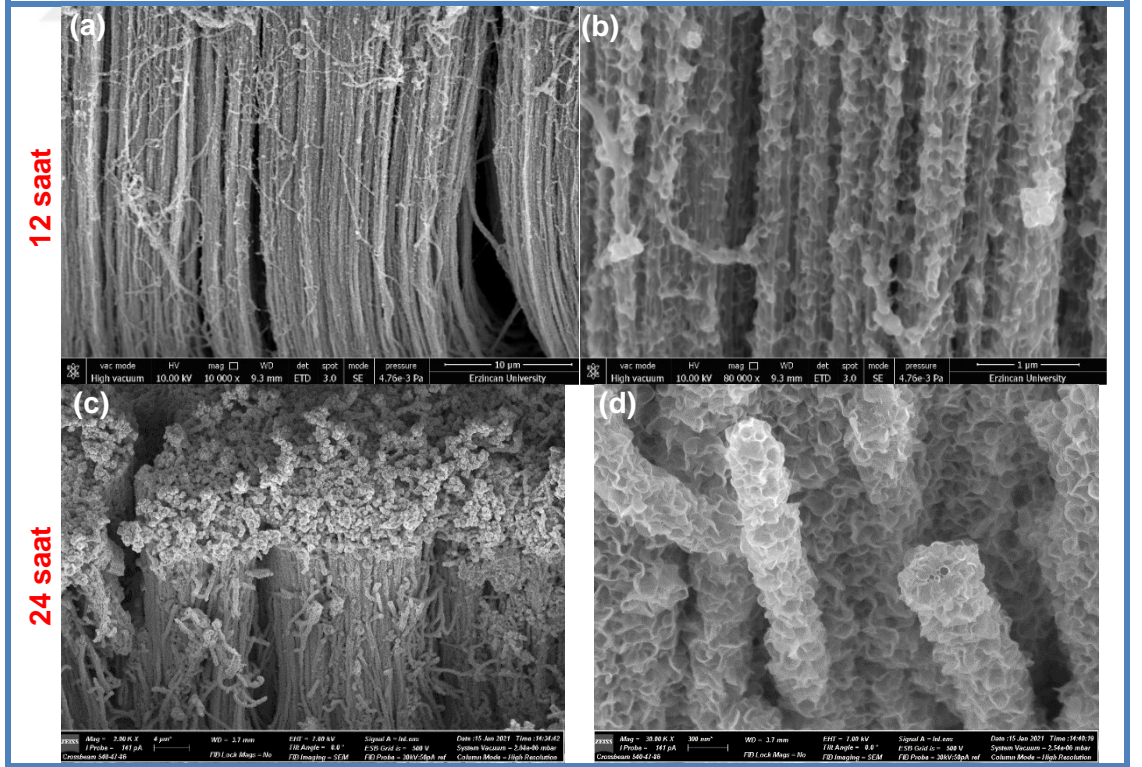
Şekil 5.10'da VA-BCN-NT'lerin Raman spektrumları gösterilmektedir. Raman spektrumunda D, G ve 2D bantları görülmektedir. Raman spektrumunda 2D bandının oluşması B ve N atomlarının karbon yapısına başarılı bir şekilde katıldığını doğrulamaktadır. Çünkü 2D bandının şiddeti, CNT'lerin metalik doğasındaki artışı göstermektedir. 1340 cm^{-1} civarında bulunan ilk pik D-bandına ve 1573 cm^{-1} civarındaki ikinci pik G-bandına karşılık gelmektedir. 2683 cm^{-1} civarında bulunan üçüncü pik ise 2D-bandına karşılık gelmektedir. Yapıdaki kusurlara karşılık gelen I_D/I_G şiddet oranı, yaklaşık 0.47'dir. I_{2D}/I_G şiddet oranının 0.34 değeri, bor ve azotun CNT yapısında olduğunu göstermektedir (Koos vd., 2010).



Şekil 5.10. VA-BCN-NT'lerin Raman spektrumu.

5.3. VA-BCN-NT'lerin üzerine büyütülen WS₂'ün yapısal ve morfolojik analizleri

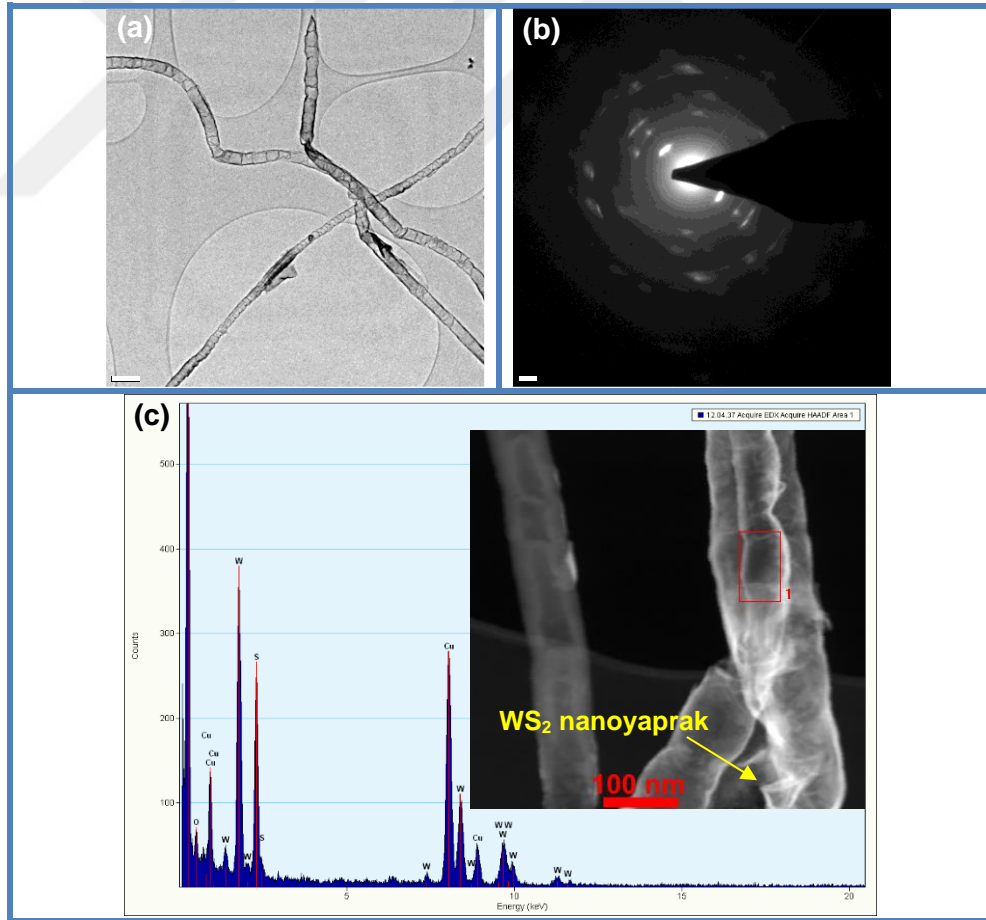
VA-BCN-NT'ler üzerine 12 saat ve 24 saat süresince hidrotermal yöntemle büyütülen WS₂ nanoyapraklara ait FESEM görüntüleri Şekil 5.11 (a-d)'de verilmektedir.



Şekil 5.11. (a,b) 12 ve (c,d) 24 saatte sentezlenen VA-BCN-NT@WS₂ kompozit yapıların FESEM görüntüleri.

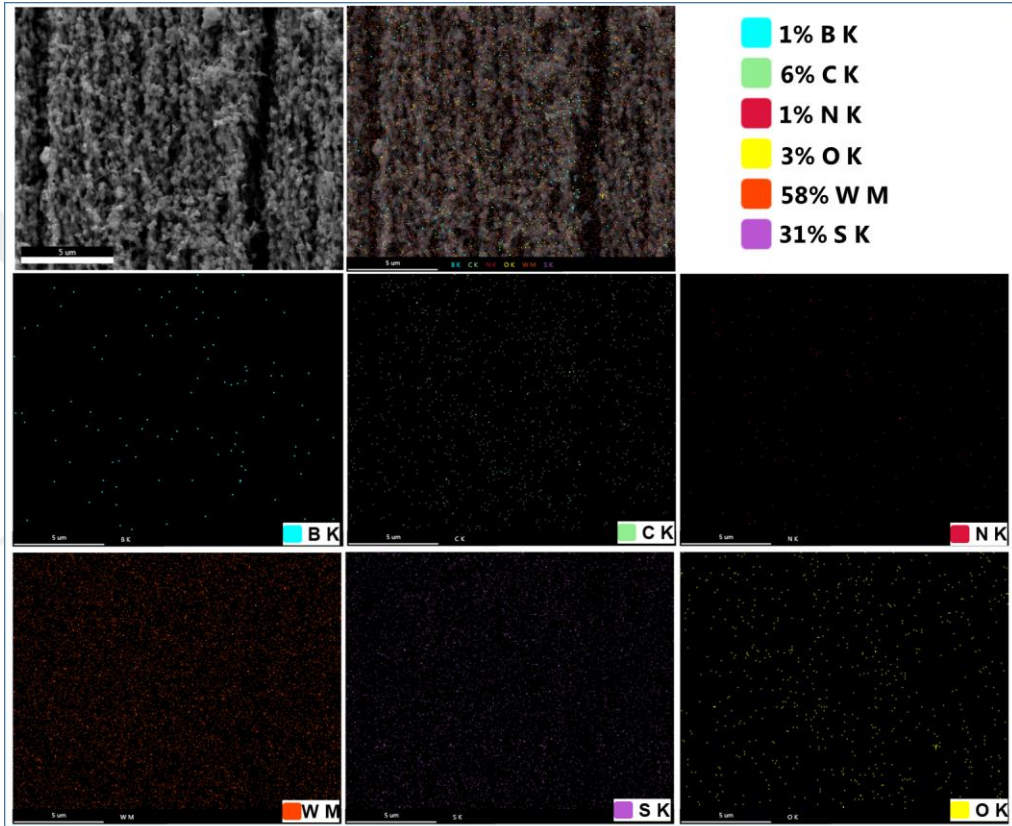
WS₂ nanoyaprakların, VA-BCN-NT'lerin üzerine iyi yapışarak 3D çekirdek@kabuk yapısını oluşturduğu görülmektedir. CNT yapısında yer alan bor ve azot atomları, CNT'leri daha fonksiyonel hale getirebilmekte ve WS₂ nanoyaprakların yüzeye daha iyi yapışmasına ve kolay büyümesine neden olabilmektedir. Bu morfolojik yapıda VA-BCN-NT'lerin yük aktarım mesafesi kısalmakta ve performansta ise iyi kararlılık sağlayabilen fonksiyonel grup olarak davranmaktadır. VA-BCN-NT'ler, CNT'lere göre hidrofilik özellik göstermektedir. Bu durum, WS₂ nanoyaprakların VA-BCN-NT'ler üzerinde daha fazla çekirdeklenme imkanı bulabilmesine neden olmuş ve daha iyi büyümüşlerdir.

Hidrotermal yöntem ile VA-BCN-NT'ler üzerinde WS₂ nanoyaprakların büyümesine ait HAADF-STEM görüntüsü Şekil 5.12 (a)'da verilmiştir. Şekil 5.12 (b)'de verilen SAED deseninde daha parlak kırınım halkaları, WS₂ nanoyaprakların kristalitesini ortaya koymaktadır. Ayrıca Şekil 5.12 (c)'deki EDS analizinde de yapı içerisinde B, C ve N atomlarının yanı sıra W ve S atomları da tespit edilmiştir.



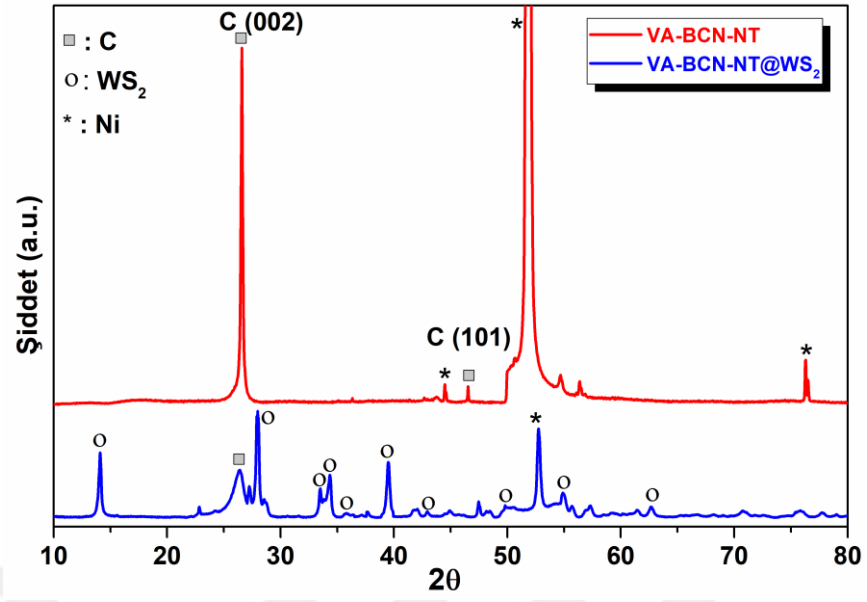
Şekil 5.12. VA-BCN-NT@WS₂ kompozit yapının (a) BF-TEM görüntüsü, (b) SAED deseni ve (c) EDS analizi.

VA-BCN-NT@WS₂ kompozit yapının elementel haritalaması Şekil 5.13'te verilmiştir. Elementel haritalama sonuçlarına göre B, C ve N atomlarının atomik konsantrasyonları sırasıyla %1, %6 ve %1 iken W ve S'ün atomik konsantrasyonlarının sırasıyla %58 ve %31 olduğu görülmektedir. Yapı içerisinde %3 oranında oksijen bulunmaktadır. Bu oksijen, hem VA-BCN-NT hem de VA-BCN-NT@WS₂ yapısına ait XPS analizlerinde de bulunmaktadır.



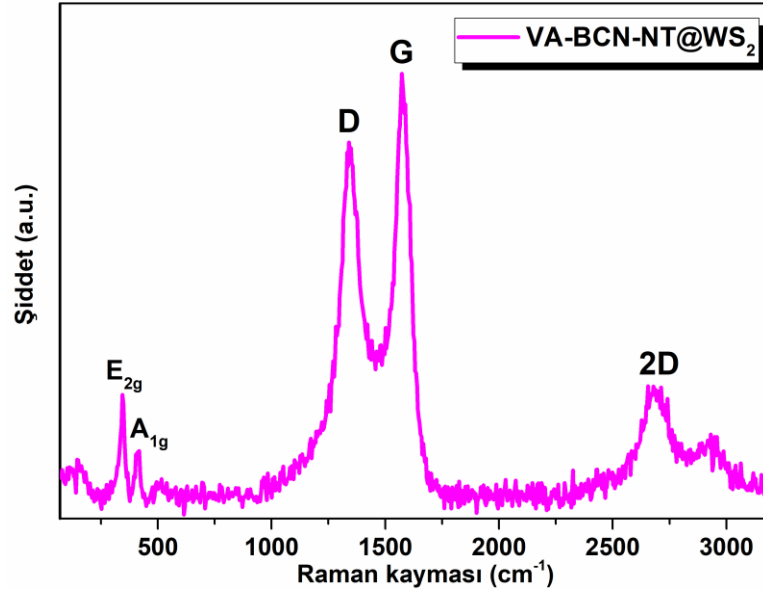
Şekil 5.13. VA-BCN-NT@WS₂ kompozit yapısının elementel haritalaması.

VA-BCN-NT ve VA-BCN-NT@WS₂ yapılarına ait 10°-80° (2θ) aralığında alınan XRD kırınım desenleri Şekil 5.14'te verilmektedir. JCPDS Card No: 26-1079'a göre VA-BCN-NT'lerin 26.6'da yer alan XRD piki en yüksek pik olup yüksek sıcaklıkta grafitik karbonun (002) düzlemine karşılık gelmektedir. Pik şiddetinin fazla olmasının nedeni VA-BCN-NT'lerin iyi kristalitik yapıya sahip olduğunu göstermektedir. JCPDS Card No:84-1389'a göre de hekzagonal yapıdaki WS₂'ün (002), (004), (100), (101), (102), (103), (006), (105), (008) ve (107) kristal düzlemlerine ait sırasıyla 14.3, 28.9, 32.8, 33.6, 35.9, 39.5, 43.9, 49.7, 55.8, ve 62.6° açı değerlerine karşılık gelen 10 adet pik mevcuttur.



Şekil 5.14. VA-BCN-NT ve VA-BCN-NT@WS₂ yapılarının XRD analizi.

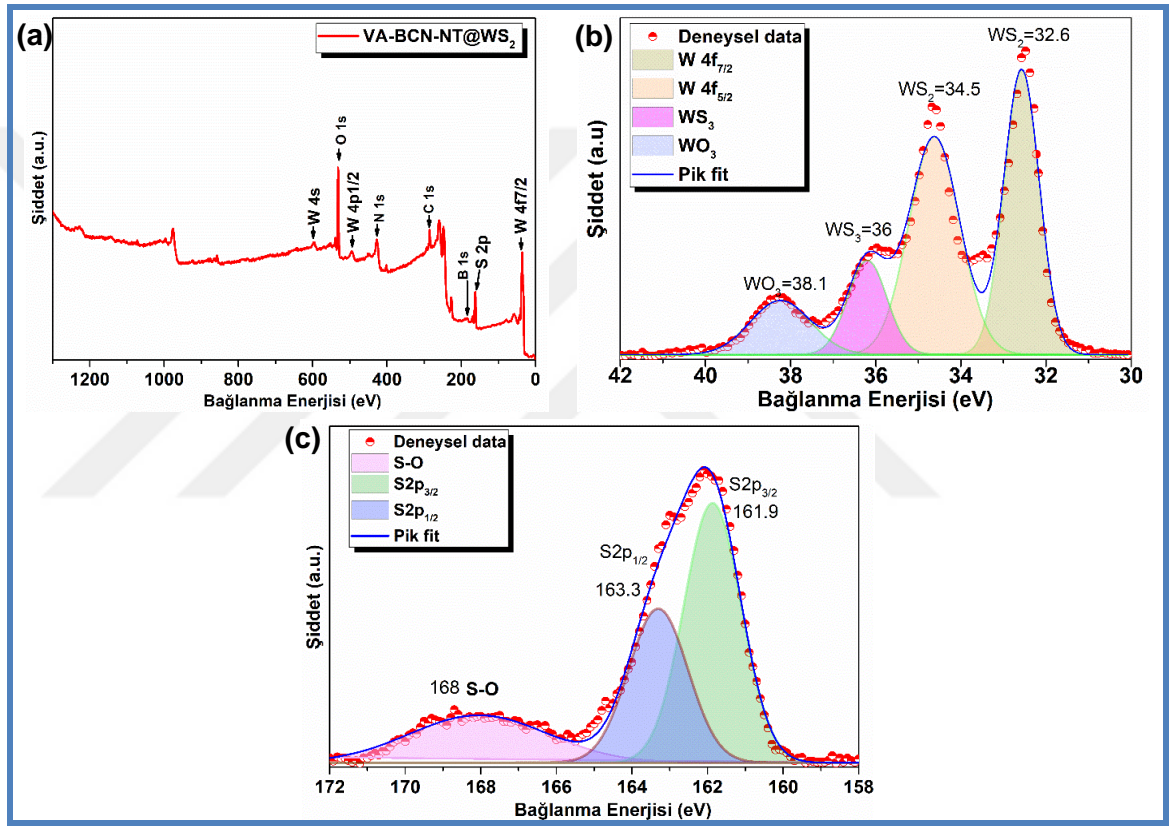
VA-BCN-NT@WS₂ hibrit yapının Raman spekturumu Şekil 5.15'te gösterilmektedir. 345 ve 413 cm⁻¹'de bulunan iki tepe piki sırasıyla W-S'ün düzlem içi titreşim modu olan E_{2g} ve düzlem dışı titreşim modu olan A_{1g}'ye karşılık gelmektedir (Nguyen vd., 2020). Bu durum tam spektrumda da görüldüğü üzere nanoyaprak halindeki WS₂'ün VA-BCN-NT yapısının üzerinde büyüdüğünü doğrulamıştır.



Şekil 5.15. VA-BCN-NT@WS₂ yapısının Raman analizi.

Bu sonuçlar yüksek kristaliniteye sahip VA-BCN-NT@WS₂ hibrit elektrot yapısının elektrokimyasal reaksiyonlar esnasında elektron transferini kolaylaştıran elektriksel iletkenliğini etkili bir şekilde artırmasına neden olmuştur (Ren vd., 2019).

VA-BCN-NT@WS₂ yapısındaki WS₂ bağlanma durumunun ve yüzey oluşumunun belirlenmesi amacıyla alınan XPS tam spektrumu Şekil 5.16 (a)'da verilmiştir. Bu tam spektrumda, W ve S elementlerinin yanı sıra B, C ve N elementlerinin varlığı WS₂'ün VA-BCN-NT üzerinde başarılı bir şekilde büyüdüğünü göstermektedir.



Şekil 5.16. VA-BCN-NT@WS₂ yapısının (a) XPS tam spektrumu, (b) W 4f, (c) S 2p yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu.

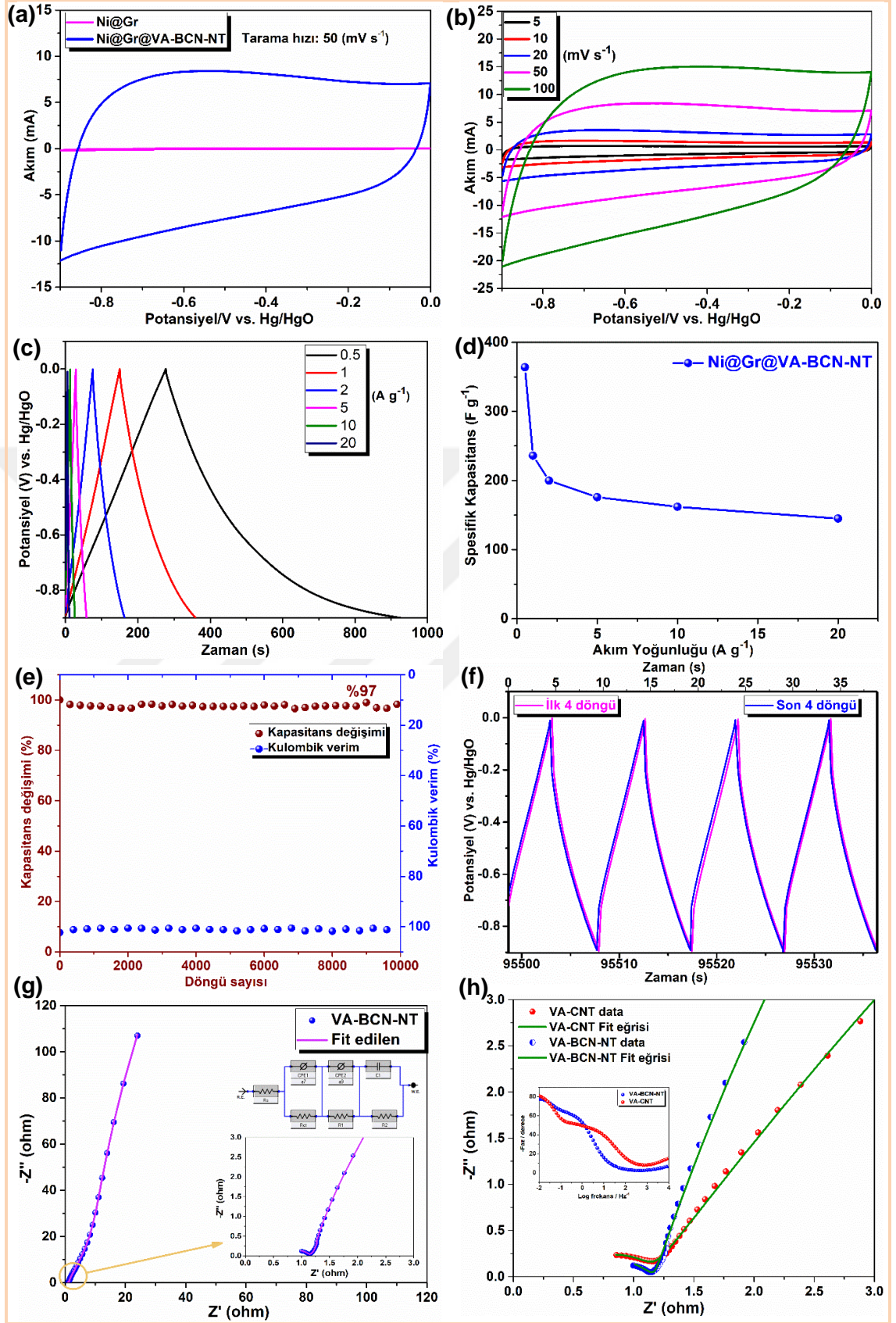
Şekil 5.16 (b)'deki spektrumda WS₂ yapısındaki W⁴⁺ oksidasyon durumuna karşılık gelen 32.6 eV ve 34.5 eV bağlanma enerjileri sırasıyla W 4f_{7/2} ve W 4f_{5/2} olarak belirtilmektedir (Zhao vd., 2019). Ayrıca yapı içerisinde belirli oranlarda bulunan 36.0 ve 38.1 eV'daki enjilere karşılık gelen sırasıyla WS₃ ve WO₃ fazları da yer almaktadır. Şekil 5.16 (c)'deki spektrumda sülfürün S 2p_{3/2} ve S 2p_{1/2} durumuna karşılık gelen sırasıyla 161.9 ve 163.3 eV'da pikler mevcuttur. Ayrıca yapı içerisinde az oranda bulunan oksijen, sülfür ile bağ (S-O) yaptığı için 168 eV'da küçük bir pik vermiştir. W-O ve S-O varlığı, hidrotermal

yöntemle büyütme esnasında WS₂'ün bir kısmının oksitlenmiş olmasından kaynaklanabilmektedir.

5.4. Elektrokimyasal ölçümler

5.4.1. Üç elektrotlu ölçüm sonuçları

Şekil 5.17 (a)'da verilen 50 mV s⁻¹'lik tarama hızında alınan CV eğrilerinde, alttaş malzemesi olan Ni@grafen ile VA-BCN-NT'ler arasında fark açık bir şekilde görülmektedir. VA-BCN-NT elektrot negatif bölgede dikdörtgensel eğri vermiştir. Karbon malzemelerdeki heteroatomlar, karbon atomlarına göre elektrolit içindeki iyonlar için daha uygun yerlerdir. Bununla birlikte karbon yapısındaki heteroatomların varlığı, elektrotun ıslanabilirliğini artırabilmekte ve bu durum elektrotun kapasitansının artmasına neden olabilmektedir. B ve N atomları, komşu C atomları ile aktif yük transfer bölgeleri olarak davranabilir, böylece VA-BCN-NT elektrotlarının performansını artırabilir. B-katkılı CNT'ler (malzemeler), delik (hole) transfer reaksiyonunun desteklenmesine ve elektrokimyasal performansa katkıda bulunabilme özelliğine sahiptirler. Bununla birlikte N-katkılı CNT'ler (pyrrolic-N, pyridinic-N ve graphitic-N), elektron vericisi gibi davranmakta ve yüksek iletkenliğe sahip karbon malzemelerin elde edilebilmesini sağlamaktadır (Zhao ve Xie 2018). B ve N katkılı karbon (BCN) yapılarında, B ve N'un (N: 3.04, B: 2.04) farklı elektronegatifliğe sahip olması karbonun elektronegatifliğini değiştirmektedir (Zhang L vd., 2016b). Bu durum yapının elektriksel iletkenliğini artırmaya yardımcı olmakta ve aynı zamanda şarj/deşarj kapasitesini geliştirerek yüksek enerji depolama kabiliyeti gösterebilmektedir (Tabassum vd., 2018). BCN-NT'lerin düşey doğrultuda büyümesi ise, şarj/deşarj işlemleri sırasında elektrolit iyonlarının taşınımını kolaylaştırmaya neden olmaktadır. BCN-NT'ler karmaşık bir şekilde büyüdüğünde ise elektrolit iyonlarının, BCN-NT'lerin uzunlukları boyunca difüzyonunu engelleyerek daha yavaş elektron ve iyon transferi sergilemesine sebep olmaktadır.



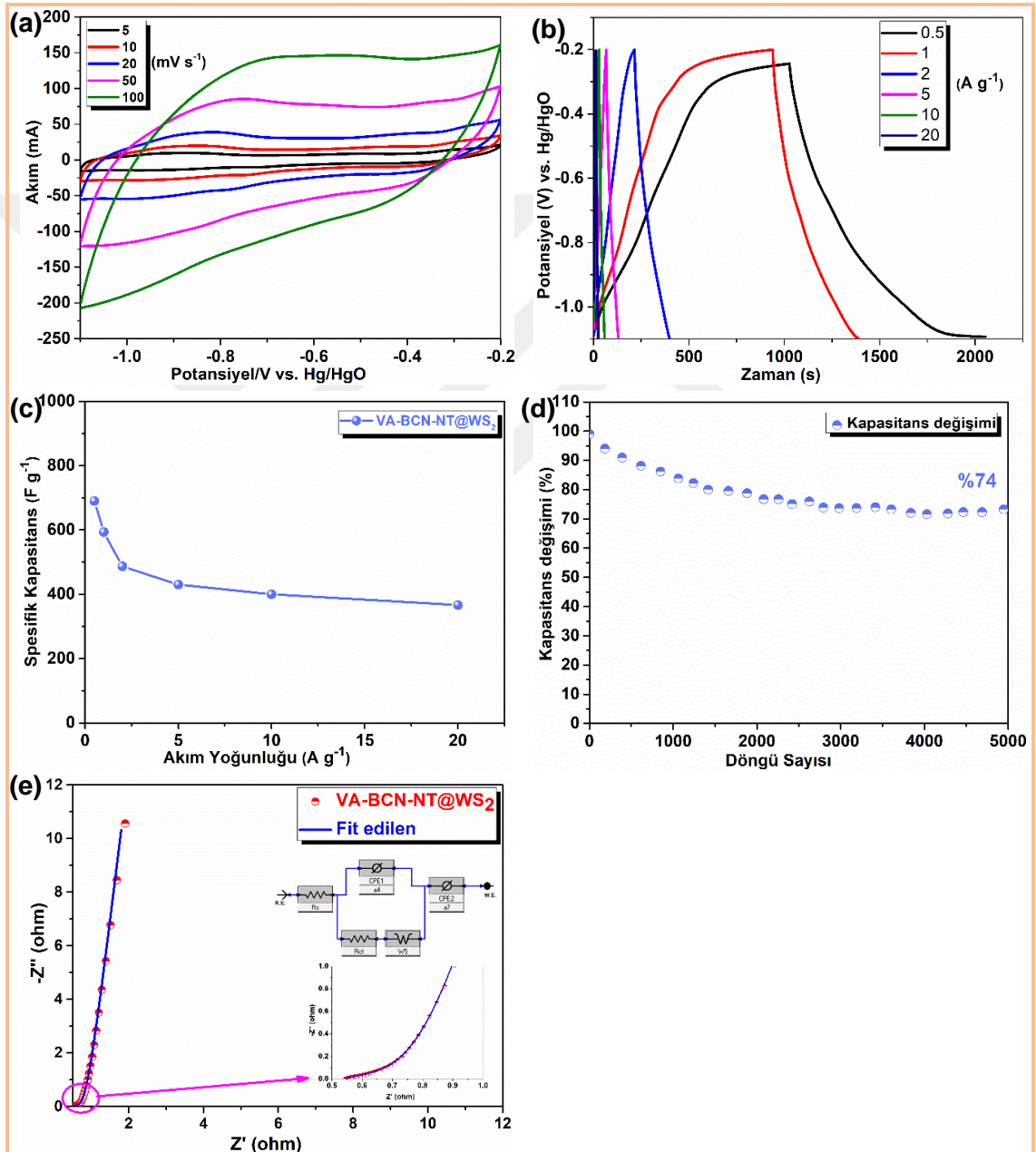
Şekil 5.17. (a) Ni@Gr ve Ni@Gr@VA-BCN-NT elektrotlarının 50 mV/s'lik tarama hızında alınan CV eğrileri, (b) Ni@Gr@VA-BCN-NT elektronun farklı tarama hızlarında

alınan CV eğrileri, (c) Ni@Gr@VA-BCN-NT elektronun 0.5, 1, 2, 5, 10 ve 20 A g⁻¹ akım yoğunluklarındaki GCD eğrisi ve (d) bu akım yoğunluklarındaki spesifik kapasitansları (e) elektrotunun 10.000 döngü sonunda kapasitans değişimi ve kulombik verimi, (f) elektrotun ilk 4 ve son 4 döngüsü (g) EIS spektrumu ve Nyquist grafiği, (h) VA-CNT ile VA-BCN-NT yapıdaki elektrotların EIS spektrumlarının karşılaştırılması, yüksek frekans bölgesindeki davranışları.

Şekil 5.17 (b) ve Şekil 5.17 (c)'de -0,9 V ile 0 V potansiyel aralığında farklı tarama hızlarında ve akım yoğunluklarında alınan VA-BCN-NT elektrotun sırasıyla CV ve GCD ölçümleri verilmektedir. CV eğrilerindeki dikdörtgensel şekil ve GCD eğrisindeki üçgen şekil kapasitif davranışın daha çok EDLC yapısından kaynaklandığını göstermektedir. Yapı içerisinde ~%7 oranında bulunan B ve ~%6,7 oranında bulunan N atomları psödokapasitif katkı sağlayarak kapasitansın artmasına neden olmuşlardır. Şekil 5.17 (d)'de, VA-BCN-NT elektrot için 0.5, 1, 2, 5, 10 ve 20 A g⁻¹ şarj-deşarj akım yoğunluklarında hesaplanan spesifik kapasitans değerleri ise sırasıyla 364, 236, 200, 176, 162 ve 145 F g⁻¹ olarak belirlenmiştir. VA-BCN-NT elektrotun benzersiz yapısal özelliği, yüksek şarj/deşarj oranındaki kapasitans performansını önemli ölçüde geliştirmiştir. Uzun döngü ömrü, süperkapasitör için önemli bir parametredir. 20 A g⁻¹'lik sabit akım yoğunluğunda test edilen VA-BCN-NT elektrotun uzun süreli döngü kararlılığı Şekil 5.17 (e)'de verilmektedir. 10.000 şarj-deşarj döngüsü sonrasında başlangıçtaki spesifik kapasitansının %97'sine sahip olan bu elektrot mükemmel bir elektrokimyasal kararlılık sergilemiştir. Elektrotun önemli bir elektrokimyasal değişime uğramadığı Şekil 5.17 (f)'deki ilk ve son dört şarj-deşarj döngüsü eğrisiyle de doğrulanmıştır.

VA-BCN-NT üzerine büyütülen WS₂ elektrot yapısının -1,1 V ile -0,2 V aralığında alınan CV ve GCD ölçümleri ise Şekil 5.18 (a) ve (b)'de yer almaktadır. Tarama hızı 5 mV s⁻¹'den 100 mV s⁻¹'ye çıktığında, CV eğrilerinin alanı düzgün bir şekilde artmakta ve bu durum elektrotun iyi kapasitif davranış ve mükemmel elektrokimyasal tersinirlik sağladığını göstermektedir (Şekil 5.18 (a)). VA-BCN-NT@WS₂ elektrot yapısı VA-BCN-NT ile karşılaştırıldığında çok daha geniş CV eğrisi vermiştir. Bu durum VA-BCN-NT@WS₂ elektrot yapısı içerisinde bulunan WS₂ nanoyaprakların elektrotun kapasitansını artırdığını göstermektedir. Şekil 5.18 (b)'de, VA-BCN-NT@WS₂ elektrot için 0.5, 1, 2, 5, 10 ve 20 A g⁻¹ şarj-deşarj akım yoğunluklarında hesaplanan spesifik kapasitans değerleri ise sırasıyla 690, 594, 487, 430, 400 ve 367 F g⁻¹ olarak

belirlenmiştir. Akım yoğunluğu arttıkça VA-BCN-NT@WS₂ elektrot yapısının spesifik kapasitansı azalmıştır. Bunun nedeni olarak hızlı şarj/deşarj işleminin, elektrolit iyonlarının WS₂ nanoyaprakların tüm yüzeyine ulaşmasını önleyebileceği ve dolayısıyla elektrottaki aktif türlerde bir azalmaya yol açabileceği sonucuna varılabilir. Bu arada WS₂ yapısının direnci, yük taşıyıcıları ile elektrot arasındaki etkileşimi de azaltabilir. Deşarj eğrileri, elektrotlarda dirence karşı iyi bir akım tepkisi göstermektedir.

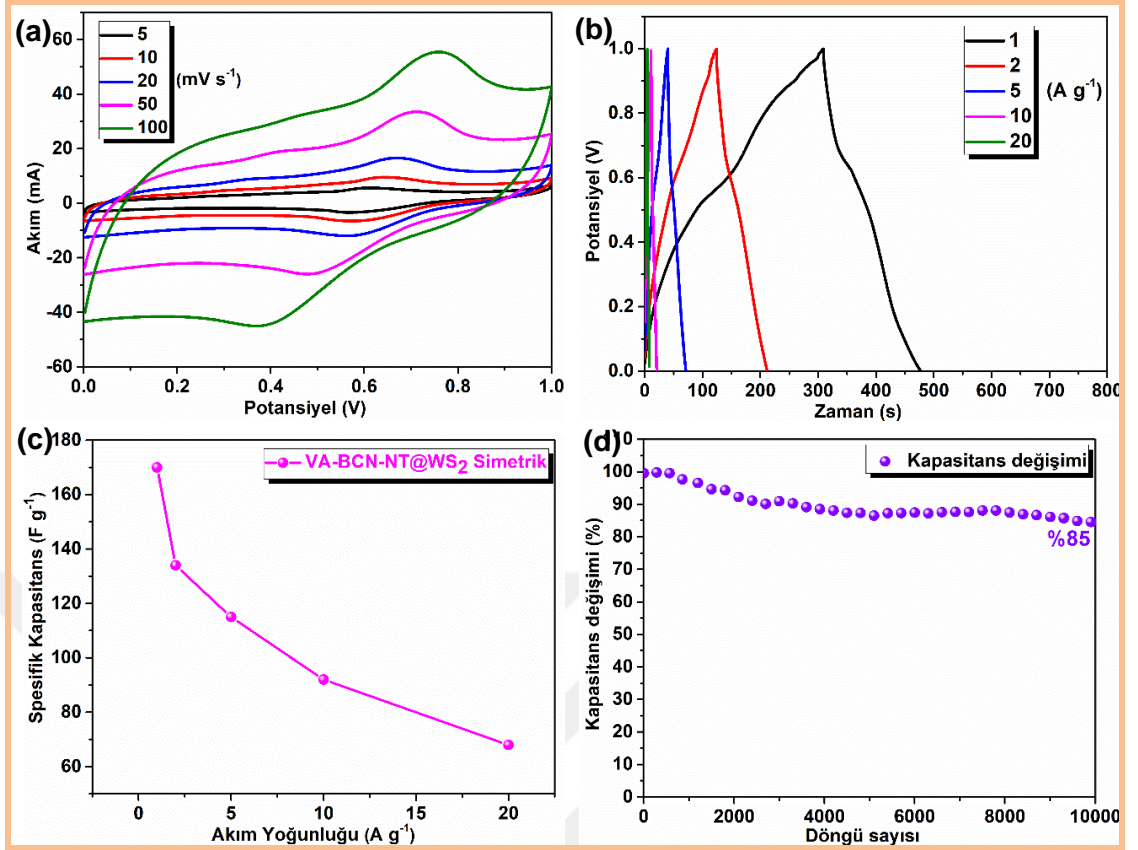


Şekil 5.18. (a) Ni@Gr@VA-BCN-NT@WS₂ elektrotun farklı tarama hızlarında alınan CV eğrileri, (b) 0.5, 1, 2, 5, 10 ve 20 A g⁻¹ akım yoğunluklarındaki GCD eğrisi ve (c) bu akım yoğunluklarındaki spesifik kapasitansları (d) elektrotunun 5.000 döngü sonunda kapasitans değişimi (e) EIS ölçümünün Nyquist grafiği ve eşdeğer devresi.

Bu akıma verilen tepki, WS₂ nanoyaprakların VA-BCN-NT'ler ile iyi bağ yapmasından kaynaklanan arayüzey iletkenliğine bağlıdır. Üç boyutlu yapıdaki VA-BCN-NT'ler, üzerine büyüyen WS₂ nanoyapraklardaki yük taşıyıcılarının hızlı ve verimli bir şekilde geçişini kolaylaştırmış ve iyi bir akım toplayıcı gibi davranarak sinerjistik bir etki oluşturmuştur. Bu durum Şekil 5.18 (e)'deki empedans ölçümü ile de doğrulanmıştır. VA-BCN-NT@WS₂'lerin EIS ölçümü, Nyquist grafiği ve fit edilen eşdeğer devre ise Şekil 5.18 (e)'de verilmiştir. Özellikle düşük frekans bölgesindeki Warburg empedansı redoks reaksiyonları esnasında elektrotun gözenekli yapısı içerisindeki OH⁻ iyonlarının difüzyonunu temsil etmektedir. Yani elektrotun davranışının kapasitif olduğunu göstermektedir. Bu devreye göre eşdeğer seri direnç ve yük transfer direnci sırasıyla 0.52 Ω ve 0.78 Ω olarak bulunmuştur. Bu durum WS₂ ile VA-BCN-NT arasındaki arayüzeyde elektriksel iletkenliğin iyi olması sayesinde verimli elektron transferini göstermektedir. VA-BCN-NT@WS₂ elektrotun döngü kararlılığını değerlendirmek için Şekil 5.18 (d)'de gösterildiği gibi 20 A g⁻¹ akım yoğunluğunda test edilmiştir. 5.000 döngüden sonra bile elektrot %74 kapasitans değerine sahip olup iyi bir kararlılık sergilemiştir.

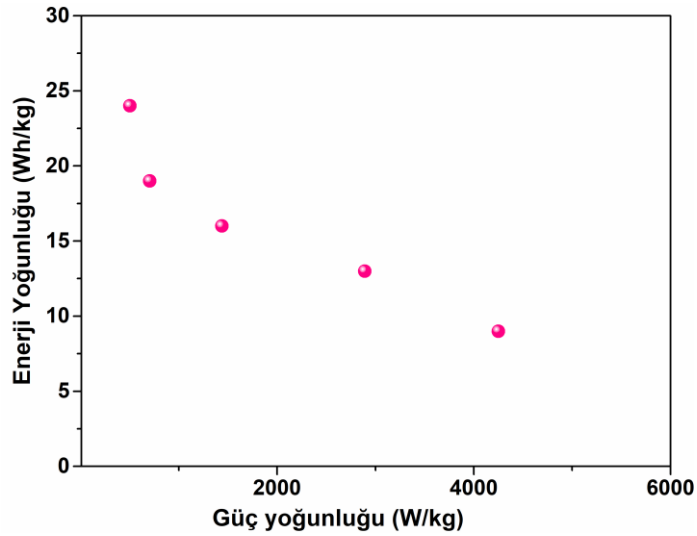
5.4.2. İki elektrotlu simetrik hücre ölçümleri

VA-BCN-NT@WS₂ elektrotunun enerji ve güç yoğunluğunu hesaplayabilmek için iki elektrotlu test hücresinde simetrik yapıda ölçümler Şekil 4.6'daki hücrede alınmıştır. Elektrotun 0 V ile 1 V aralığında alınan CV ve GCD ölçümleri Şekil 5.19 (a) ve (b)'de yer almaktadır. Tarama hızı 5 mV s⁻¹'den 100 mV s⁻¹'ye çıktığında, CV eğrilerinin alanı düzgün bir şekilde artmakta ve bu durum elektrotun iyi kapasitif davranış ve mükemmel elektrokimyasal tersinirlik sağladığını göstermektedir. Şekil 5.19 (b)'de, VA-BCN-NT@WS₂ elektrot için 1, 2, 5, 10 ve 20 A g⁻¹ şarj-deşarj akım yoğunluklarında hesaplanan spesifik kapasitans değerleri ise sırasıyla 170, 134, 115, 92 ve 68 F g⁻¹ olarak belirlenmiştir. Akım yoğunluğu arttıkça VA-BCN-NT@WS₂ elektrot yapısının spesifik kapasitansı azalmıştır. İki elektrotlu yapının döngü kararlılığını değerlendirmek için Şekil 5.19 (d)'de gösterildiği gibi 20 A g⁻¹ akım yoğunluğunda test edilmiştir. 10.000 döngüden sonra bile elektrot %85'lik bir kapasitans değerine sahip olup iyi bir kararlılık sergilemiştir.



Şekil 5.19. Simetrik VA-BCN-NT@WS₂ elektronun farklı tarama hızlarında alınan CV eğrileri, (b) 1, 2, 5, 10 ve 20 A g⁻¹ akım yoğunluklarındaki GCD eğrisi ve (c) bu akım yoğunluklarındaki spesifik kapasitansları, (d) elektrotunun 10.000 döngü sonunda kapasitans değişimi.

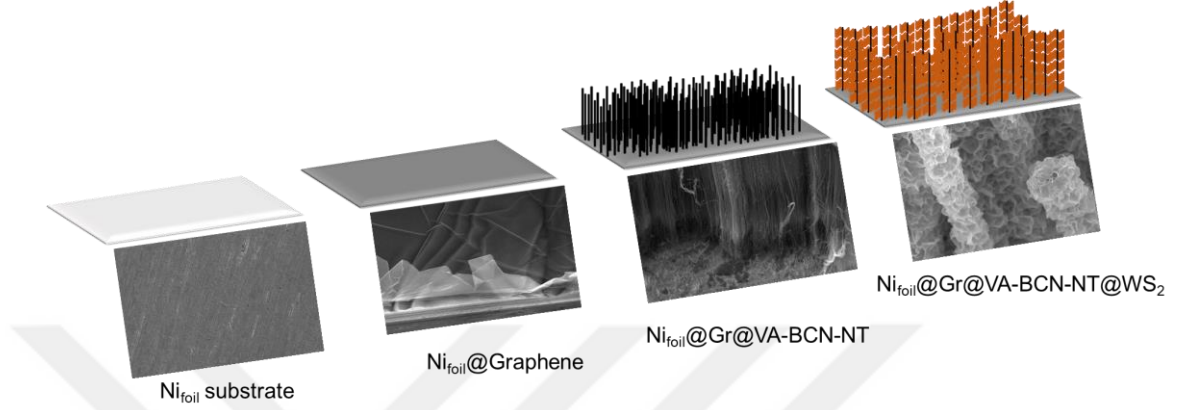
Ayrıca Şekil 5.20’de bu simetrik süperkapasitör yapısı 23.6 Wh kg⁻¹’lık enerji yoğunluğu sergilerken 4250 W kg⁻¹ güç yoğunluğu sergilemiştir.



Şekil 5.20. Simetrik VA-BCN-NT@WS₂ elektrot yapısının ragon grafiği.

6. SONUÇLAR

Grafen@VA-BCN-NT@WS₂ süperkapasitör kompozit elektrot üretimi Şekil 6.1’de verildiği gibi temelde 3 farklı deney basamağından oluşmaktadır.

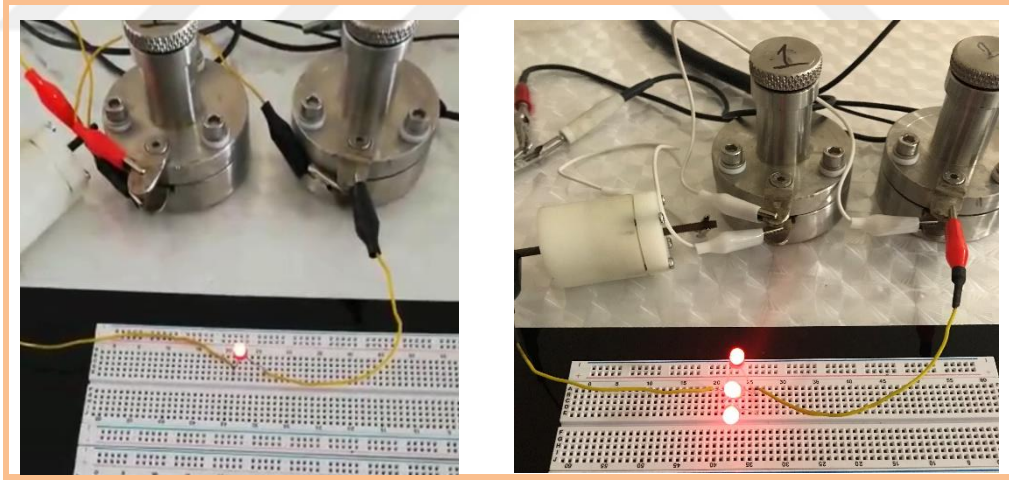


Şekil 6.1. Grafen@VA-BCN-NT@WS₂ kompozit elektrot yapısının sentezlenme süreci.

- Nikel alttaşı üzerine vakum ortamında CVD sisteminde farklı parametrelerde ÇKG büyütülmüştür. Büyütme işleminde H₂ gazının yanı sıra karbon kaynağı olarak CH₄ gazı kullanılmıştır. Nikel alttaşı üzerinde büyütülen grafenin; Raman, FESEM, EDS haritalama analizleri ile homojen olarak büyüdüğü tespit edilmiştir.
- VA-CNT’lerin elektrokimyasal özelliklerini iyileştirmek için B ve N, CNT yapısına doğrudan (büyütme esnasında) FCCVD yöntemi ile katılanmış ve bu yöntem ile sentezlenen VA-BCN-NT’lerin spesifik kapasitansı arttırdığı ortaya konulmuştur.
- Üç elektrotlu hücrede gerçekleştirilen GCD ölçümlerinde VA-BCN-NT’ler ile elde edilen spesifik kapasitans değeri 0,5 A g⁻¹ akım yoğunluğunda 364 F g⁻¹ olarak bulunmuştur. Bununla birlikte VA-BCN-NT’ler 20 A g⁻¹ akım yoğunluğunda 10.000 şarj-deşarj döngüsü sonrasında başlangıçtaki spesifik kapasitansının %97’sine sahip olup mükemmel bir döngü kararlılığı sergilemiştir.
- VA-BCN-NT’ler üzerine WS₂ nanoyapraklar hidrotermal yöntemle büyütülmüştür. VA-BCN-NT üzerine iyi yapışan WS₂ nanoyapraklar ile 3D çekirdek@kabuk yapısı

oluşturulmuştur. VA-BCN-NT@WS₂ kompozit yapısı FESEM, Raman, XRD, TEM, EDS ve XPS analizleri ile doğrulanmıştır.

- Üç elektrotlu hücrede VA-BCN-NT@WS₂ elektrot için 0.5 A g⁻¹ akım yoğunluğundaki spesifik kapasitans değeri 690 F g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. 20 A g⁻¹ akım yoğunluğunda 5.000 döngüden sonra bile VA-BCN-NT@WS₂ elektrot yapısı %74 kapasitans değerine sahip olup iyi bir kararlılık sergilemiştir.
- VA-BCN-NT@WS₂ elektrotunun enerji ve güç yoğunluğunu hesaplayabilmek için iki elektrotlu test hücresinde simetrik yapıda ölçümler alınmıştır. 1 A g⁻¹ akım yoğunluğunda spesifik kapasitansı 170 F g⁻¹ olarak bulunmuştur. 10.000 döngülük şarj-deşarj işleminden sonra bile elektrot, kapasitans değerinin %85'ini korumuştur.
- Enerji yoğunluğu 23.6 Wh kg⁻¹ iken güç yoğunluğu 4.250 W kg⁻¹ olarak elde edilmiştir. Üç simetrik elektrot Şekil 6.2'deki gibi seri bağlanarak hem 1 adet seri hem de 3 adet paralel lambanın yakılmasını sağlamıştır.



Şekil 6.2. Seri bağlı üç elektrot ile (a) 1 adet led lambanın yakılması, (b) 3 adet paralel bağlı led lambaların yakılması.

Tablo 6.1'de Gr@VA-CNTs, Gr@VA-BCN-NTs ve Gr@VA-BCN-NTs@WS₂ elektrotlarının elektrokimyasal performanslarının literatürde yer alan benzer elektrot yapıları ile bir karşılaştırılması verilmiştir. Gr@VA-BCN-NTs elektrot yapısının iyi bir spesifik kapasitans değerinin yanı sıra iyi bir döngü kararlılığı da sergilediği görülmüştür.

Tablo 6.1. Farklı elektrot malzemelerinin elektrokimyasal performansları.

Elektrot Malzemeleri	Spesifik Kapasitans ($F g^{-1}$) / Akım Yoğunluğu ($A g^{-1}$)	Döngü Kararlılığı	Enerji Yoğunluğu ($Wh kg^{-1}$)	Ref.
CNT	51.37 $F g^{-1}$ / 1.5 $A g^{-1}$	1000 döngü sonrası %100	2.57	Schopf ve Es-Souni 2016
Süngerimsi 3D-Grafen@CNT	286 $F g^{-1}$ / 1.78 $mA cm^{-2}$	85000 döngü sonrası %99.34	39.72	Wang W vd., 2013
Si/SiO ₂ @VA-BCN NTs	321 $F g^{-1}$ / 0.2 $A g^{-1}$	1000 döngü sonrası %95	--	Iyyamperumal vd., 2012
VA-BCN NTs	547 $F g^{-1}$ / 0.2 $A g^{-1}$	3500 döngü sonrası %97	--	Zhou vd., 2014
B-N katkılı Grafen nanoşerit	130.7 $F g^{-1}$ / 0.2 $A g^{-1}$	2000 döngü sonrası %97.5	--	Dou vd., 2015
B-N katkılı grafen benzeri karbon	254 $F g^{-1}$ / 0.25 $A g^{-1}$	20000 döngü sonrası %93	5.3	Chen Z vd., 2018
h-BN/C kompozit	250 $F g^{-1}$ / 0.5 $A g^{-1}$	1000 döngü sonrası ~%100	17	Li T vd., 2019
B-N katkılı karbon nanotel	540 $F g^{-1}$ / 1 $A g^{-1}$	10000 döngü sonrası ~%97.4	22.7	Zhao ve Xie 2018
Nanogözenekli BCN	745 $F g^{-1}$ / 1 $A g^{-1}$	3000 döngü sonrası ~%97.7	--	Chen D vd., 2019
Grafen@MoS ₂	265 $F g^{-1}$ / 10 $mV s^{-1}$	1000 döngü sonrası %92	63	Da vd., 2014
Süngerimsi 3D-Grafen@MoS ₂	59 $F g^{-1}$ / 1 $A g^{-1}$	2000 döngü sonrası %95	16	Masikhwa vd., 2017
CC@BCN-NT	106.8 mF/cm^2 / 0.5 mA/cm^2	5000 döngü sonrası %86.4	741.8 mWh/cm^3	Paul ve Roy 2021
Gr@VA-BCN-NTs	364 $F g^{-1}$ / 0.5 $A g^{-1}$	10000 döngü sonrası %97	--	Bu çalışma
Gr@VA-BCN-NTs@WS ₂	690 $F g^{-1}$ / 1 $A g^{-1}$	5000 döngü sonrası %74	23.6	Bu çalışma

VA: Düşey doğrultuda büyüyen (Vertical Aligned)
NTs: Nanotüpler
3D: 3-boyutlu yapı
rGO: İndirgenmiş grafen oksit

KAYNAKLAR

- Ani, M. H., Kamarudin, M. A., Ramlan, A. H., Ismail, E., Sirat, M. S., Mohamed, M. A., & Azam, M. A. (2018) "A critical review on the contributions of chemical and physical factors toward the nucleation and growth of large-area graphene", *Journal of Materials Science*, 53(10), 7095-7111.
- Augustyn, V., Simon, P., & Dunn, B. (2014) "Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage", *Energy & Environmental Science*, 7(5), 1597-1614.
- Aydinli, A., Yuksel, R., & Unalan, H. E. (2018) "Vertically aligned carbon nanotube–Polyaniline nanocomposite supercapacitor electrodes", *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(40), 18617-18625.
- Azam, M. A., Manaf, N. S. A., Talib, E., & Bistamam, M. S. A. (2013) "Aligned carbon nanotube from catalytic chemical vapor deposition technique for energy storage device: a review", *Ionics*, 19(11), 1455-1476.
- Bai, X. D., Wang, E. G., Yu, J., & Yang, H. (2000) "Blue–violet photoluminescence from large-scale highly aligned boron carbonitride nanofibers", *Applied Physics Letters*, 77(1), 67-69.
- Béguin, F., Presser, V., Balducci, A., & Frackowiak, E. (2014) "Carbons and electrolytes for advanced supercapacitors", *Advanced Materials*, 26(14), 2219-2251.
- Bhoria, R. S. (2019) "Enhancing liquid phase exfoliation of graphene in organic solvents with additives", In *Graphene and Its Derivatives-Synthesis and Applications*. IntechOpen.
- Bhuyan, M. S. A., Uddin, M. N., Islam, M. M., Bipasha, F. A., & Hossain, S. S. (2016) "Synthesis of graphene", *International Nano Letters*, 6 (2), 65–83.
- Blase, X., Charlier, J. C., De Vita, A., & Car, R. (1997) "Theory of composite BxCyNz nanotube heterojunctions", *Applied Physics Letters*, 70(2), 197-199.
- Bulusheva, L. G., Fedorovskaya, E. O., Kurennya, A. G., & Okotrub, A. V. (2013) "Supercapacitor performance of nitrogen-doped carbon nanotube arrays", *Physica Status Solidi (B)*, 250(12), 2586-2591.
- Chen, D., Hu, X., Huang, Y., Qian, Y., & Li, D. (2019) "Facile fabrication of nanoporous BCN with excellent charge/discharge cycle stability for high-performance supercapacitors", *Materials Letters*, 246, 28-31.
- Chen, X., Paul, R., & Dai, L. (2017) "Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage", *National Science Review*, 4(3), 453-489.

- Chen, Z., Hou, L., Cao, Y., Tang, Y., & Li, Y. (2018) "Gram-scale production of B, N co-doped graphene-like carbon for high performance supercapacitor electrodes", *Applied Surface Science*, 435, 937-944.
- Chhowalla, M., Shin, H. S., Eda, G., Li, L. J., Loh, K. P., & Zhang, H. (2013) "The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets", *Nature Chemistry*, 5(4), 263-275.
- Chiang, W. H., Hsieh, C. Y., Lo, S. C., Chang, Y. C., Kawai, T., & Nonoguchi, Y. (2016) "C/BCN core/shell nanotube films with improved thermoelectric properties", *Carbon*, 109, 49-56.
- Chodankar, N. R., Pham, H. D., Nanjundan, A. K., Fernando, J. F. S., Jayaramulu, K., Golberg, D., Han, Y. K., & Dubal, D. P. (2020) "True meaning of pseudocapacitors and their performance metrics: asymmetric versus hybrid supercapacitors", *Small*, 16(37), 2002806.
- Choudhary, N., Li, C., Chung, H. S., Moore, J., Thomas, J., & Jung, Y. (2016) "High-performance one-body core/shell nanowire supercapacitor enabled by conformal growth of capacitive 2D WS₂ layers", *ACS nano*, 10(12), 10726-10735.
- Christou, A., Stec, A. A., Ahmed, W., Aschberger, K., & Amenta, V. (2016) "A review of exposure and toxicological aspects of carbon nanotubes, and as additives to fire retardants in polymers", *Critical Reviews in Toxicology*, 46(1), 74-95.
- Da Silveira Firmiano, E. G., Rabelo, A. C., Dalmaschio, C. J., Pinheiro, A. N., Pereira, E. C., Schreiner, W. H., & Leite, E. R. (2014) "Supercapacitor electrodes obtained by directly bonding 2D MoS₂ on reduced graphene oxide", *Advanced Energy Materials*, 4(6), 1301380.
- Dai, Y., Wu, X., Sha, D., Chen, M., Zou, H., Ren, J., Wang, J., & Yan, X. (2016) "Facile self-assembly of Fe₃O₄ nanoparticles@WS₂ nanosheets: a promising candidate for supercapacitor electrode", *Electronic Materials Letters*, 12(6), 789-794.
- Dhawane, S. H., Kumar, T., & Halder, G. (2018) "Recent advancement and prospective of heterogeneous carbonaceous catalysts in chemical and enzymatic transformation of biodiesel", *Energy Conversion and Management*, 167, 176-202.
- Dhibar, S. (2017) "Electrochemical behaviour of graphene and carbon nanotubes based hybrid polymer composites", In *Hybrid Polymer Composite Materials* (pp. 211-248). Woodhead Publishing.
- Dou, S., Huang, X., Ma, Z., Wu, J., & Wang, S. (2015) "A simple approach to the synthesis of BCN graphene with high capacitance", *Nanotechnology*, 26(4), 045402.
- Gao, J., Ma, Y., Li, J., Fan, J., Shi, P., Xu, Q., & Min, Y. (2018) "Free-standing WS₂-MWCNTs hybrid paper integrated with polyaniline for high-performance flexible supercapacitor". *Journal of Nanoparticle Research*, 20(11), 1-12.

- Guo, H., & Gao, Q. (2009). "Boron and nitrogen co-doped porous carbon and its enhanced properties as supercapacitor", *Journal of Power Sources*, 186(2), 551-556.
- Huang, Y., Liang, J., & Chen, Y. (2012) "An overview of the applications of graphene-based materials in supercapacitors", *Small*, 8(12), 1805-1834.
- Hui, K. N., San Hui, K., Tang, Z., Jadhav, V. V., & Xia, Q. X. (2016) "Hierarchical chestnut-like MnCo₂O₄ nanoneedles grown on nickel foam as binder-free electrode for high energy density asymmetric supercapacitors", *Journal of Power Sources*, 330, 195-203.
- Iyyamperumal, E., Wang, S., & Dai, L. (2012) "Vertically aligned BCN nanotubes with high capacitance", *ACS Nano*, 6(6), 5259-5265.
- Jalaly, M., Gotor, F. J., Semnan, M., & Sayagués, M. J. (2017) "A novel, simple and rapid route to the synthesis of boron carbonitride nanosheets: combustive gaseous unfolding", *Scientific Reports*, 7(1), 1-13.
- Kalita, G., & Tanemura, M. (2017) "Fundamentals of Chemical Vapor Deposited Graphene and Emerging Applications", *In Graphene Materials-Advanced Applications*, IntechOpen.
- Keru, G., Ndungu, P. G., & Nyamori, V. O. (2013) "Nitrogen-doped carbon nanotubes synthesised by pyrolysis of (4-[(pyridine-4-yl) methylidene] amino) phenyl ferrocene", *Journal of Nanomaterials*, 2013.
- Keru, G., Ndungu, P. G., & Nyamori, V. O. (2015) "Effect of boron concentration on physicochemical properties of boron-doped carbon nanotubes", *Materials Chemistry and Physics*, 153, 323-332.
- Kiamahalleh, M. V., Zein, S. H. S., Najafpour, G., Sata, S. A., & Buniran, S. (2012) "Multiwalled carbon nanotubes based nanocomposites for supercapacitors: a review of electrode materials", *Nano*, 7(02), 1230002.
- Kim, B. H., Yang, K. S., & Woo, H. G. (2013) "Boron-nitrogen functional groups on porous nanocarbon fibers for electrochemical supercapacitors", *Materials Letters*, 93, 190-193.
- Kim, Y. S., Kumar, K., Fisher, F. T., & Yang, E. H. (2012) "Out-of-plane growth of CNTs on graphene for supercapacitor applications", *Nanotechnology*, 23(1), 015301.
- Koos, A. A., Dillon, F., Obraztsova, E. A., Crossley, A., & Grobert, N. (2010) "Comparison of structural changes in nitrogen and boron-doped multi-walled carbon nanotubes", *Carbon*, 48(11), 3033-3041.
- Kozlova, J., Niilisk, A., Alles, H., & Sammelselg, V. (2015) "Discontinuity and misorientation of graphene grown on nickel foil: Effect of the substrate crystallographic orientation", *Carbon*, 94, 160-173.

- Kumar, N., Moses, K., Pramoda, K., Shirodkar, S. N., Mishra, A. K., Waghmare, U. V., Sundaresan, A., & Rao, C. N. R. (2013) "Borocarbonitrides, $B_xC_yN_z$ ", *Journal of Materials Chemistry A*, 1(19), 5806-5821.
- Lavin-Lopez, M. P., Sanchez-Silva, L., Valverde, J. L., & Romero, A. (2017) "CVD-graphene growth on different polycrystalline transition metals", *AIMS Materials Science*, 4(1), 194–208.
- Lee, S. H., Sridhar, V., Jung, J. H., Karthikeyan, K., Lee, Y. S., Mukherjee, R., Koratkar, N., & Oh, I. K. (2013) "Graphene–nanotube–iron hierarchical nanostructure as lithium-ion battery anode", *ACS Nano*, 7(5), 4242-4251.
- Li, H., Tay, R. Y., Tsang, S. H., Jing, L., Zhu, M., Leong, F. N., & Teo, E. H. T. (2017) "Composition-controlled synthesis and tunable optical properties of ternary boron carbonitride nanotubes". *RSC Advances*, 7(21), 12511-12517.
- Li, T., Jiao, X., You, T., Dai, F., Zhang, P., Yu, F., Hu, L., Ding, L., Zhang, L., Wen, Z., & 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.
- Li, Y., Gao, W., Wang, F., Zhao, D., Zhang, Y., & Yin, H. (2019) "Self-ordered orientation of crystalline hexagonal boron nitride nanodomains embedded in boron carbonitride films for band gap engineering", *Coatings*, 9(3), 185.
- Liao, L., Liu, K., Wang, W., Bai, X., Wang, E., Liu, Y., Li, J., & Liu, C. (2007) "Multiwall boron carbonitride/carbon nanotube junction and its rectification behavior", *Journal of the American Chemical Society*, 129(31), 9562-9563.
- Liu, H., & Liu, Y. (2017) "Controlled chemical synthesis in CVD graphene", *Physical Sciences Reviews*, 2(4).
- Liu, J., Wang, J., Xu, C., Jiang, H., Li, C., Zhang, L., Lin, J., & Shen, Z. X. (2018) "Advanced energy storage devices: basic principles, analytical methods, and rational materials design", *Advanced Science*, 5(1), 1700322.
- Liu, T. (2017) "Exploration of Carbonaceous Materials for Supercapacitors", Doctoral dissertation, *UC Santa Cruz*.
- Liu, Z., Ma, L., Shi, G., Zhou, W., Gong, Y., Lei, S., Yang, X., Zhang, J., Yu, J., Hackenberg, K. P., Babakhani, A., Idrobo, J. C., Vajtai, R., Lou, J., & Ajayan, P. M. (2013) "In-plane heterostructures of graphene and hexagonal boron nitride with controlled domain sizes", *Nature nanotechnology*, 8(2), 119-124.
- Lu, Y., Huang, Y., Zhang, M., & Chen, Y. (2014) "Nitrogen-doped graphene materials for supercapacitor applications", *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 14(2), 1134-1144.
- Luo, L., Mo, L., Tong, Z., & Chen, Y. (2009) "Facile synthesis of ternary boron carbonitride nanotubes", *Nanoscale research letters*, 4(8), 834-838.

- Lv, R., Terrones, H., Elias, A. L., Perea-Lopez, N., Gutierrez, H. R., Cruz-Silva, E., Rajukumar, L. P., Dresselhaus, M. S., & Terrones, M. (2015) "Two-dimensional transition metal dichalcogenides: Clusters, ribbons, sheets and more", *Nano Today*, 10(5), 559-592.
- Majumdar, D., Mandal, M., & Bhattacharya, S. K. (2020) "Journey from supercapacitors to supercapatteries: recent advancements in electrochemical energy storage systems", *Emergent Materials*, 3, 347-367.
- Masikhwa, T. M., Madito, M. J., Bello, A., Dangbegnon, J. K., & Manyala, N. (2017) "High performance asymmetric supercapacitor based on molybdenum disulphide/graphene foam and activated carbon from expanded graphite", *Journal of Colloid and Interface Science*, 488, 155-165.
- Mathis, T. S., Kurra, N., Wang, X., Pinto, D., Simon, P., & Gogotsi, Y. (2019) "Energy storage data reporting in perspective-guidelines for interpreting the performance of electrochemical energy storage systems", *Advanced Energy Materials*, 9(39), 1902007.
- Mirkarimi, P. B., McCarty, K. F., & Medlin, D. L. (1997) "Review of advances in cubic boron nitride film synthesis", *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 21(2), 47-100.
- Mo, L., Chen, Y., & Luo, L. (2010) "Solid-state reaction synthesis of boron carbonitride nanotubes", *Applied Physics A*, 100(1), 129-134.
- Neto, A. C., Guinea, F., Peres, N. M., Novoselov, K. S., & Geim, A. K. (2009) "The electronic properties of graphene", *Reviews of Modern Physics*, 81(1), 109.
- Nguyen, T. P., Kim, S. Y., Lee, T. H., Jang, H. W., Van Le, Q., & Kim, I. T. (2020) "Facile synthesis of W₂C@WS₂ alloy nanoflowers and their hydrogen generation performance", *Applied Surface Science*, 504, 144389.
- Nikjoo, R., "Choosing the Right Supercapacitor for Your Application", <https://www.powerelectronicsnews.com/ebook-may-21-4-choosing-the-right-supercapacitor-for-your-application/>, 01.07.2021.
- Noori, A., El-Kady, M. F., Rahmanifar, M. S., Kaner, R. B., & Mousavi, M. F. (2019) "Towards establishing standard performance metrics for batteries, supercapacitors and beyond", *Chemical Society Reviews*, 48(5), 1272-1341.
- Pan, A., & Chen, Y. (2014) "Large-scale fabrication of boron nitride nanotubes with high purity via solid-state reaction method", *Nanoscale research letters*, 9(1), 1-6.
- Pan, Y., Gao, H., Zhang, M., Li, L., Wang, G., & Shan, X. (2017) "Three-dimensional porous ZnCo₂O₄ sheet array coated with Ni(OH)₂ for high-performance asymmetric supercapacitor", *Journal of Colloid and Interface Science*, 497, 50-56.

- Park, M. H., Kim, H. J., Kim, Y. J., Moon, T., Kim, K. D., & Hwang, C. S. (2014) "Thin $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ films: a new lead-free system for electrostatic supercapacitors with large energy storage density and robust thermal stability", *Advanced Energy Materials*, 4(16), 1400610.
- Patil, U., Lee, S. C., Kulkarni, S., Sohn, J. S., Nam, M. S., Han, S., & Jun, S. C. (2015) "Nanostructured pseudocapacitive materials decorated 3D graphene foam electrodes for next generation supercapacitors", *Nanoscale*, 7(16), 6999-7021.
- Paul, R., & Roy, A. K. (2021) "BN-codoped CNT based nanoporous brushes for all-solid-state flexible supercapacitors at elevated temperatures", *Electrochimica Acta*, 365, 137345.
- Polat, E. O., Balci, O., & Kocabas, C. (2014) "Graphene based flexible electrochromic devices", *Scientific Reports*, 4(1), 1-9.
- Prasek, J., Drbohlavova, J., Chomoucka, J., Hubalek, J., Jasek, O., Adam, V., & Kizek, R. (2011) "Methods for carbon nanotubes synthesis", *Journal of Materials Chemistry*, 21(40), 15872-15884.
- Rafique, I., Kausar, A., Anwar, Z., & Muhammad, B. (2016) "Exploration of epoxy resins, hardening systems, and epoxy/carbon nanotube composite designed for high performance materials: A review", *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 55(3), 312-333.
- Raidongia, K., Jagadeesan, D., Upadhyay-Kahaly, M., Waghmare, U. V., Pati, S. K., Eswaramoorthy, M., & Rao, C. N. R. (2008) "Synthesis, structure and properties of homogeneous BC_4N nanotubes", *Journal of Materials Chemistry*, 18(1), 83-90.
- Ren, J., Ren, R. P., & Lv, Y. K. (2019) " WS_2 -decorated graphene foam@CNTs hybrid anode for enhanced lithium-ion storage", *Journal of Alloys and Compounds*, 784, 697-703.
- Rolison, D. R., & Nazar, L. F. (2011) "Electrochemical energy storage to power the 21st century", *Mrs Bulletin*, 36(7), 486-493.
- Sagar, R. R., Zhang, X., & Xiong, C. (2014) "Growth of graphene on copper and nickel foils via chemical vapour deposition using ethylene", *Materials Research Innovations*, 18, 706-710.
- Saikia, N. (2018) "Functionalized Carbon Nanomaterials in Drug Delivery: Emergent Perspectives from Application", *Novel Nanomaterials-Synthesis and Applications*, 231-255.
- Schopf, D., & Es-Souni, M. (2016) "Supported porous carbon and carbon-CNT nanocomposites for supercapacitor applications", *Applied Physics A*, 122(3), 203.

- Shao, Y., El-Kady, M. F., Sun, J., Li, Y., Zhang, Q., Zhu, M., Wang, H., Dunn, B., & Kaner, R. B. (2018) "Design and mechanisms of asymmetric supercapacitors", *Chemical Reviews*, 118(18), 9233-9280.
- Sharma, A., Patwardhan, A., Dasgupta, K., & Joshi, J. B. (2019) "Kinetic study of boron doped carbon nanotubes synthesized using chemical vapour deposition", *Chemical Engineering Science*, 207, 1341-1352.
- Shen, L., Wang, J., Xu, G., Li, H., Dou, H., & Zhang, X. (2015) "NiCo₂S₄ nanosheets grown on nitrogen-doped carbon foams as an advanced electrode for supercapacitors", *Advanced Energy Materials*, 5(3), 1400977.
- Shi, W., & Plata, D. L. (2018) "Vertically aligned carbon nanotubes: production and applications for environmental sustainability", *Green Chemistry*, 20(23), 5245-5260.
- Simon, P., Gogotsi, Y., & Dunn, B. (2014) "Where do batteries end and supercapacitors begin? ", *Science*, 343(6176), 1210-1211.
- Song, L., Liu, Z., Reddy, A. L. M., Narayanan, N. T., Taha-Tijerina, J., Peng, J., Gao, G., Lou, J., Vajtai, R., & Ajayan, P. M. (2012) "Binary and ternary atomic layers built from carbon, boron, and nitrogen", *Advanced Materials*, 24(36), 4878-4895.
- Su, D. S., & Schlögl, R. (2010) "Nanostructured carbon and carbon nanocomposites for electrochemical energy storage applications", *ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials*, 3(2), 136-168.
- Sun, H., Zhu, J., Baumann, D., Peng, L., Xu, Y., Shakir, I., Huang, Y., & Duan, X. (2019) "Hierarchical 3D electrodes for electrochemical energy storage", *Nature Reviews Materials*, 4(1), 45-60.
- Sun, S., Wang, S., Li, S., Li, Y., Zhang, Y., Chen, J., Zhang, Z., Fang, S., & Wang, P. (2016) "Asymmetric supercapacitor based on NiCo₂O₄/three-dimensional graphene composite with high energy density", *Journal of Materials Chemistry A*, 4(4), 18646-18653.
- Suzuki, S., Molto Pallares, R., Orofeo, C. M., & Hibino, H. (2013) "Boron nitride growth on metal foil using solid sources", *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, 31(4), 041804.
- Tabassum, H., Qu, C., Cai, K., Aftab, W., Liang, Z., Qiu, T., Mahmood, A., Meng, W., & Zou, R. (2018) "Large-scale fabrication of BCN nanotube architecture entangled on a three-dimensional carbon skeleton for energy storage", *Journal of Materials Chemistry A*, 6(42), 21225-21230.
- Tomko, T., Rajagopalan, R., Aksoy, P., & Foley, H. C. (2011) "Synthesis of boron/nitrogen substituted carbons for aqueous asymmetric capacitors", *Electrochimica Acta*, 56(15), 5369-5375.

- Tsierkezos, N. G., Ritter, U., Thaha, Y. N., Downing, C., Szroeder, P., & Scharff, P. (2016) "Multi-walled carbon nanotubes doped with boron as an electrode material for electrochemical studies on dopamine, uric acid, and ascorbic acid", *Microchimica Acta*, 183(1), 35-47.
- Tu, C. C., Lin, L. Y., Xiao, B. C., & Chen, Y. S. (2016) "Highly efficient supercapacitor electrode with two-dimensional tungsten disulfide and reduced graphene oxide hybrid nanosheets", *Journal of Power Sources*, 320, 78-85.
- Tuzluca, F. N., Yesilbag, Y. O., & Ertugrul, M. (2019) "Synthesis of ultra-long boron nanowires as supercapacitor electrode material", *Applied Surface Science*, 493, 787-794.
- Ullah, Z., Riaz, S., Li, Q., Atiq, S., Saleem, M., Azhar, M., Naseem, S., & Liu, L. (2018) "A comparative study of graphene growth by APCVD, LPCVD and PECVD", *Materials Research Express*, 5(3), 035606.
- Umrao, S., Mishra, H., Srivastava, A., & Lee, S. (2017) "Microwave-assisted boron and nitrogen co-doped reduced graphene oxide as a transparent conductive electrode", *Applied Physics Letters*, 111(2), 023106.
- Wang, D. W., Li, F., Liu, M., Lu, G. Q., & Cheng, H. M. (2008) "3D aperiodic hierarchical porous graphitic carbon material for high-rate electrochemical capacitive energy storage", *Angewandte Chemie International Edition*, 47(2), 373-376.
- Wang, G., Zhang, L., & Zhang, J. (2012) "A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors", *Chemical Society Reviews*, 41(2), 797-828.
- Wang, H., Liang, M., Duan, D., Shi, W., Song, Y., & Sun, Z. (2018) "Rose-like Ni₃S₄ as battery-type electrode for hybrid supercapacitor with excellent charge storage performance", *Chemical Engineering Journal*, 350, 523-533.
- Wang, S., Iyyamperumal, E., Roy, A., Xue, Y., Yu, D., & Dai, L. (2011) "Vertically aligned BCN nanotubes as efficient metal-free electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: a synergetic effect by co-doping with boron and nitrogen", *Angewandte Chemie International Edition*, 50(49), 11756-11760.
- Wang, W., Guo, S., Penchev, M., Ruiz, I., Bozhilov, K. N., Yan, D., Ozkan, M., & Ozkan, C. S. (2013) "Three dimensional few layer graphene and carbon nanotube foam architectures for high fidelity supercapacitors", *Nano Energy*, 2(2), 294-303.
- Wei, D., Liu, Y., Wang, Y., Zhang, H., Huang, L., & Yu, G. (2009) "Synthesis of N-doped graphene by chemical vapor deposition and its electrical properties", *Nano Letters*, 9(5), 1752-1758.
- Wei, Q., Tong, X., Zhang, G., Qiao, J., Gong, Q., & Sun, S. (2015) "Nitrogen-doped carbon nanotube and graphene materials for oxygen reduction reactions", *Catalysts*, 5(3), 1574-1602.

- Wirth, C. T., Bayer, B. C., Gamalski, A. D., Esconjauregui, S., Weatherup, R. S., Ducati, C., Baehtz, C., Robertson, J., & Hofmann, S. (2012) "The phase of iron catalyst nanoparticles during carbon nanotube growth", *Chemistry of Materials*, 24(24), 4633-4640.
- Wu, Z. S., Zhou, G., Yin, L. C., Ren, W., Li, F., & Cheng, H. M. (2012). "Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage", *Nano Energy*, 1(1), 107-131.
- Xia, C., Garcia, A. C., Shi, S. Q., Qiu, Y., Warner, N., Wu, Y., Cai, L., Rizvi, H. R., D'Souza, N., & Nie, X. (2016) "Hybrid boron nitride-natural fiber composites for enhanced thermal conductivity", *Scientific reports*, 6, 34726.
- Xu, E., Wei, J., Wang, K., Li, Z., Gui, X., Jia, Y., Zhu, H., & Wu, D. (2010) "Doped carbon nanotube array with a gradient of nitrogen concentration", *Carbon*, 48(11), 3097-3102.
- Yan, J., Wang, Q., Wei, T., & Fan, Z. (2014) "Recent advances in design and fabrication of electrochemical supercapacitors with high energy densities", *Advanced Energy Materials*, 4(4), 1300816.
- Yang, S. Y., Chang, K. H., Tien, H. W., Lee, Y. F., Li, S. M., Wang, Y. S., Wang, j. Y., Ma, C. C. M., & Hu, C. C. (2011) "Design and tailoring of a hierarchical graphene-carbon nanotube architecture for supercapacitors", *Journal of Materials Chemistry*, 21(7), 2374-2380.
- Yap, Y. K. (Ed.). (2009) "BCN nanotubes and related nanostructures (Vol. 6)", *Springer Science & Business Media*.
- Yeh, M. H., Lin, L. Y., Li, T. J., Leu, Y. A., Chen, G. L., Tien, T. C., Hsieh, C. Y., Lo, S. C., Huang, S. J., Chiang, W. H., & Ho, K. C. (2014) "Synthesis of boron-doped multi-walled carbon nanotubes by an ammonia-assisted substitution reaction for applying in supercapacitors", *Energy Procedia*, 61, 1764-1767.
- Yesilbag, Y. O., Yesilbag, F. N. T., Huseyin, A., Tuzluca, M., Ismail, I., & Ertugrul, M. (2021) "Synthesis and characterization of graphene/carbon nanotube hybrid: effects of Ni catalyst thickness and H₂ flow rate on growth and morphological structure", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(6), 7943-7955.
- Yu, G., Xie, X., Pan, L., Bao, Z., & Cui, Y. (2013) "Hybrid nanostructured materials for high-performance electrochemical capacitors", *Nano Energy*, 2(2), 213-234.
- Yu, J., Ahn, J., Yoon, S. F., Zhang, Q., Rusli, Gan, B., Chew, K., Yu, M. B., Bai, X. D., & Wang, E. G. (2000) "Semiconducting boron carbonitride nanostructures: Nanotubes and nanofibers", *Applied Physics Letters*, 77(13), 1949-1951.
- Yu, L., & Chen, G. Z. (2016) "Redox electrode materials for supercapatteries", *Journal of Power Sources*, 326, 604-612.

- Zhang, G., Liu, Z., Zhang, L., Jing, L., & Shi, K. (2013) "Growth and characterization of BCN nanotubes with high boron and nitrogen content", *Journal of Chemical Sciences*, 125(5), 1169-1176.
- Zhang, L., DeArmond, D., Alvarez, N. T., Zhao, D., Wang, T., Hou, G., Malik, R., Heineman, W. R., & Shanov, V. (2016) "Beyond graphene foam, a new form of three-dimensional graphene for supercapacitor electrodes", *Journal of Materials Chemistry A*, 4(5), 1876-1886.
- Zhang, L., Xia, G., Guo, Z., Sun, D., Li, X., & Yu, X. (2016b) "In situ fabrication of three-dimensional nitrogen and boron co-doped porous carbon nanofibers for high performance lithium-ion batteries", *Journal of Power Sources*, 324, 294-301.
- Zhang, T., Wen, G., Wang, Y. P., & Xia, L. (2016) "Monodispersed boron carbonitride hollow spheres with high-performance microwave absorption property", *Materials Research Bulletin*, 74, 177-181.
- Zhang, X., Zhang, H., Li, C., Wang, K., Sun, X., & Ma, Y. (2014) "Recent advances in porous graphene materials for supercapacitor applications", *RSC Advances*, 4(86), 45862-45884.
- Zhao, D., Zhao, Q., Zhang, J., Liu, Y., & Guo, S. (2019) "Hierarchical Nanorods Constructed by Vertical WS₂ Nanosheets on Carbon Nanotube Cores with Enhanced Lithium Storage Properties", *Chemistry Select*, 4(43), 12779-12784.
- Zhao, X., Sánchez, B. M., Dobson, P. J., & Grant, P. S. (2011) "The role of nanomaterials in redox-based supercapacitors for next generation energy storage devices", *Nanoscale*, 3(3), 839-855.
- Zhao, Z., & Xie, Y. (2018) "Electrochemical supercapacitor performance of boron and nitrogen co-doped porous carbon nanowires", *Journal of Power Sources*, 400, 264-276.
- Zheng, C., Qian, W., Cui, C., Xu, G., Zhao, M., Tian, G., & Wei, F. (2012) "Carbon nanotubes for supercapacitors: Consideration of cost and chemical vapor deposition techniques", *J. Nat. Gas Chem.*, 21, 233-240.
- Zhi, C. Y., Guo, J. D., Bai, X. D., & Wang, E. G. (2002) "Adjustable boron carbonitride nanotubes", *Journal of Applied Physics*, 91(8), 5325-5333.
- Zhou, J., Li, N., Gao, F., Zhao, Y., Hou, L., & Xu, Z. (2014) "Vertically-aligned BCN nanotube arrays with superior performance in electrochemical capacitors", *Scientific Reports*, 4(1), 1-6.
- Zhou, R., Han, C. J., & Wang, X. M. (2017) "Hierarchical MoS₂-coated three-dimensional graphene network for enhanced supercapacitor performances", *Journal of Power Sources*, 352, 99-110.
- Zhu, G., He, Z., Chen, J., Zhao, J., Feng, X., Ma, Y., Fan, Q., Wang, L., & Huang, W. (2014) "Highly conductive three-dimensional MnO₂-carbon nanotube-graphene-

Ni hybrid foam as a binder-free supercapacitor electrode", *Nanoscale*, 6(2), 1079-1085.

Zhuang, X., Mai, Y., Wu, D., Zhang, F., & Feng, X. (2015) "Two-dimensional soft nanomaterials: a fascinating world of materials", *Advanced Materials*, 27(3), 403-427.



EKLER

7. Ek-1. Tez Çalışması Süresince Yapılan Akademik Çalışmalar

SCI, SSCI VE AHCI İndekslerine Giren Dergilerde Yayımlanan Makaleler

Yesilbag, Y. O., Tuzluca Yesilbag, F. N., **Huseyin, A.**, Tuzluca, M., Ismail, I., and Ertugrul, M. (2021) "Synthesis and characterization of graphene/carbon nanotube hybrid: effects of Ni catalyst thickness and H₂ flow rate on growth and morphological structure", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(6), 7943-7955.

Hakemli Kongre / Sempozyum Bildiri Kitaplarında Yer Alan Yayınlar

Yesilbag, Y. O., Tuzluca Yesilbag, F. N., **Huseyin, A.**, Tuzluca, M., and Ertugrul, M. "Synthesis and characterization of BCN nanotubes by floating catalyst CVD method", *4th International Symposium on Advanced Materials and Nanotechnology 2020*, Kuala-Lumpur / MALAYSIA, 01- 03 Aralık 2020, ss.282-287.

Huseyin, A. "Design of nanomaterials used for supercapacitor electrodes and methods for their synthesis", *The First Scientific Conference for Science and Technology*, Idleb / SYRIA, 2021

Projeler

"Süperkapasitör için Grafen@BCN-NT@WS₂ kompozit elektrot üretimi ve karakterizasyonu", TÜBİTAK-3501, 217M323, Bursiyer, 2021.