

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI GRAFEN ESASLI MALZEMELERİN SÜPERKAPASİTÖR
SİSTEMLERİNDEKİ PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ

Melih Beşir ARVAS

DOKTORA TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Kimya Programı

Danışman

Prof. Dr. Yücel ŞAHİN

Haziran, 2021

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI GRAFEN ESASLI MALZEMELERİN SÜPERKAPASİTÖR
SİSTEMLERİNDEKİ PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ**

Melih Beşir ARVAS tarafından hazırlanan tez çalışması 22.06.2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya Programı **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Yücel ŞAHİN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Yücel ŞAHİN, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Abdürrezzak Emin BOZDOĞAN, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Nilgün KARATEPE YAVUZ, Üye
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Sezgin BAKIRDERE, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Kadir PEKMEZ, Üye
Hacettepe Üniversitesi

Danışmanım Prof. Dr. Yücel ŞAHİN sorumluluğunda tarafımca hazırlanan hazırlanan Bazı Grafen Esaslı Malzemelerin Süperkapasitör Sistemlerindeki Performanslarının İncelenmesi başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Melih Beşir Arvas

İmza

Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'nün FDK-2019-3573 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Aileme...

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca tecrübe ve bilgilerinden faydalandığım, bilimsel anlamda her zaman yol göstericim, elindeki imkanların tümünü benimle paylaşan değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. Yücel ŞAHİN'e teşekkür ederim.

Tez çalışmamda emeği geçen ve çalışmalarımda desteğini hiç esirgemeyen Doç. Dr. Metin GENÇTEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez izleme komite toplantılarında, bilimsel bilgi birikimi ve tecrübeleriyle destek veren Sayın Prof. Dr. Abdürrezzak Emin BOZDOĞAN ve Sayın Prof. Dr. Nilgün KARATEPE YAVUZ'a çok teşekkür ederim.

Deneylerim sırasında laboratuvarında birlikte çalıştığım doktora arkadaşım Arş. Gör. Nilüfer KOÇYİĞİT'e teşekkür ederim. Deneysel tecrübeleriyle bilgisini paylaşarak destek olan Arş. Gör. Dr. Sibel YAZAR AYDOĞAN'a teşekkür ederim. Arkadaşlarım Dr. Tayfun ACAR ve Dr. Burcu UÇAR ACAR'a teşekkür ediyorum. Elektroanalitik Kimya Laboratuvarında çalışan arkadaşlarıma da teşekkür ederim.

Son olarak, bütün bu süreçlerde her zaman yanımda olan, beni hep destekleyen, bu hayatta sahip olduğum ve olabileceğim en kıymetli hazinem olan Annem'e Babam'a ve Kardeşlerim'e teşekkür ederim.

Melih Beşir ARVAS

İÇİNDEKİLER

ŞEKİL LİSTESİ	xv
TABLO LİSTESİ	xxviii
ÖZET	xxxi
ABSTRACT	xxxiii
1 GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı	3
1.3 Hipotez	5
2 SÜPERKAPASİTÖR	6
2.1 Süperkapasitörler ve Bataryalar	7
2.2 Süperkapasitör Performans Özellikleri	8
2.3 Süperkapasitörlerin Enerji Depolama Mekanizmaları.....	9
2.4 Süperkapasitörlerin Endüstride Kullanımı	11
2.5 Süperkapasitörlerde Kullanılan Elektrot Malzemeleri.....	12
2.5.1 Elektrikli Çift tabaka Kapasitörler için Malzemeler	12
2.5.2 Psödokapasitörler için Malzemeler	13
2.5.3 Hibrit Süperkapasitörler için Malzemeler	14
2.6 Süperkapasitörlerde Kullanılan Elektrolitler.....	15
2.6.1 Sulu Elektrolitler	16
2.6.2 Nötr Elektrolitler	18
2.6.3 Elektrikli Çift tabaka Kapasitörler için Nötr Elektrolitler	18
2.6.4 Organik Elektrolitler	19
2.7 Süperkapasitörlerde Kullanılan Seperatörler	19
2.8 Grafen.....	21
2.9 Grafen Üretim Yöntemleri	22
2.9.1 Mekanik Eksfoliasyon	22

2.9.2	Kimyasal Eksfoliasyon	22
2.9.3	Kimyasal Buhar Birikimi	23
2.9.4	Ark Deşarjı ile Grafen Üretimi.....	23
2.9.5	Grafite Oksitini İndirgenmesi	23
2.10	Grafenin Bazı Özellikleri	23
2.10.1	Manyetik Özellikler	23
2.10.2	Elektriksel Özellikler.....	24
2.10.3	Yüzey Alanı ve Gaz Adsorpsiyonu.....	24
2.10.4	Mekanik Özellikler	24
2.11	Heteroatom Katkılı Grafen Sentez Yöntemleri.....	25
2.11.1	Kimyasal Buhar Biriktirme	25
2.11.2	Bilyalı Öğütme.....	25
2.11.3	Aşağıdan Yukarıya Sentez.....	26
2.11.4	Termal Tavlama	26
2.11.5	Islak Kimyasal Yöntemler.....	26
2.12	Yücel Metot.....	27
2.13	Heteroatom Katkılı Grafenin Özellikleri	27
2.13.1	Azot (N) Katkılama.....	27
2.13.2	Fosfor (P) Katkılama.....	30
2.13.3	Kükürt (S) Katkılama.....	31
2.13.4	Klor (Cl) Katkılama	32
2.13.5	Eş (Ortak) Katkılama	33
3	MATERYAL VE YÖNTEM	36
3.1	Dönüşümlü Voltametri	36
3.2	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi	38
3.3	Kullanılan Cihazlar.....	39
3.3.1	Taramalı Elektron Mikroskobu	40

3.3.2 Brunauer-Emmett-Teller (BET).....	41
3.3.3 Zeta Sizer	41
3.3.4 Raman Spektroskopisi	42
3.3.5 X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi.....	43
3.4 Kullanılan Kimyasallar ve Elektrotlar	43
3.5 Heteroatom Katkılı Grafen Elektrotların ve Tozlarının Hazırlanması.....	45
3.6 Elektrokimyasal Ölçümler için Düğme Pil Şeklinde Süperkapasitörlerin Hazırlanması.....	49
4 SONUÇ VE ÖNERİLER	50
4.1 S-Katkılı Grafen Elektrotların Dönüşümlü Voltametri ile Hazırlanması ve Karakterizasyonu	50
4.2 S-Katkılı Grafen Elektrotların Spektroskopik ve Morfolojik Karakterizasyonu	54
4.3 S-Katkılı Grafen Elektrotların Elektrokimyasal Empedans Spektroskopik Karakterizasyonu	60
4.4 Süperkapasitör Uygulamasında S-Katkılı Grafen Elektrotların Dönüşümlü Şarj-Deşarj Testleri.....	62
4.5 S Katkılı Grafen Tozlarının Dönüşümlü Voltametri ile Hazırlanması ve Karakterizasyonu	66
4.6 S-Katkılı Grafen Tozların BET ve Zeta Potansiyeli Analizleri ile Karakterizasyonu	68
4.7 S-Katkılı Grafen Tozlarının Morfolojik Karakterizasyonu.....	70
4.8 S-Katkılı Grafen Tozlarının Raman Spektroskopik Karakterizasyonu.....	76
4.9 S-Katkılı Grafen Tozlarının XPS Analizleri.....	77
4.10Düğme Pil Şeklindeki Simetrik Süperkapasitörlerin Dönüşümlü Voltametri Yöntemiyle Karakterizasyonları.....	81
4.11S-Katkılı Grafen Tozlarının Elektrokimyasal Empedans Spektroskopik Karakterizasyonu	84
4.12Düğme Pil Simetrik Süperkapasitör Cihaz Performanslarının İncelenmesi	89
4.13S-Katkılı Grafen Tozlarının Süperkapasitör Uygulamaları	96
4.14N-Katkılı Grafen Elektrotların Dönüşümlü Voltametri ile Hazırlanması ve Karakterizasyonu	100
4.15N-Katkılı Grafen Elektrotların Spektroskopik ve Morfolojik Karakterizasyonu	106

4.16N-Katkılı Grafen Elektrotların Elektrokimyasal Empedans Spektroskopik Karakterizasyonu	112
4.17Süperkapasitör Uygulamasında N-Katkılı Grafen Elektrotların Dönüşümlü Şarj Deşarj Testleri	114
4.18N-Katkılı Grafen Tozlarının Dönüşümlü Voltametri ile Hazırlanması ve Karakterizasyonu	119
4.19N-Katkılı Grafen Tozlarının BET ve Zeta Potansiyel Analizleri ile Karakterizasyonu	121
4.20N-Katkılı Grafen Tozlarının Morfolojik Karakterizasyonu	124
4.21N-Katkılı Grafen Tozlarının Raman Spektroskopik Karakterizasyonu ...	129
4.22N-Katkılı Grafen Tozlarının XPS Analizleri	130
4.23Düğme Pil Şeklindeki Simetrik Süperkapasitörlerin Dönüşümlü Voltametri ile Karakterizasyonu.....	135
4.24N-Katkılı Grafen Tozlarının Elektrokimyasal Empedans Spektroskopik Karakterizasyonu	138
4.25Düğme Pil Şeklindeki Simetrik Süperkapasitörlerin Cihaz Performanslarının İncelenmesi	143
4.26N-Katkılı Grafen Tozlarının Süperkapasitör Uygulamaları.....	150
4.27Cl-Katkılı Grafen Elektrotların Dönüşümlü Voltametri ile Hazırlanması ve Karakterizasyonu	154
4.28Cl-Katkılı Grafen Elektrotların Spektroskopik ve Morfolojik Karakterizasyonu	159
4.29Cl-Katkılı Grafen Elektrotların Elektrokimyasal Empedans Spektroskopik Karakterizasyonu	165
4.30Süperkapasitör Uygulamasında Cl-Katkılı Grafen Elektrotların Dönüşümlü Şarj Deşarj Testleri	167
4.31Cl-Katkılı Grafen Tozlarının Dönüşümlü Voltametri ile Hazırlanması ve Karakterizasyonu	172
4.32Cl-Katkılı Grafen Tozlarının BET ve Zeta Potansiyel Analizleri ile Karakterizasyonu	174
4.33Cl-Katkılı Grafen Tozlarının Morfolojik Karakterizasyonu	176
4.34Cl-Katkılı Grafen Tozlarının Raman Spektroskopik Karakterizasyonu ..	181
4.35Cl-Katkılı Grafen Tozlarının XPS Analizleri	183
4.36Düğme Pil Şeklindeki Simetrik Süperkapasitörlerin Dönüşümlü Voltametri ile Karakterizasyonu.....	185
4.37Cl-Katkılı Grafen Tozlarının Elektrokimyasal Empedans Spektroskopik Karakterizasyonu	187
4.38Düğme Pil Şeklindeki Simetrik Süperkapasitörlerin Cihaz Performanslarının İncelenmesi	190

4.39Cl-Katkılı Grafen Tozlarının Süperkapasitör Uygulamaları	193
4.40P-Katkılı Grafen Elektrotların Dönüşümlü Voltametri ile Hazırlanması ve Karakterizasyonu	197
4.41P-Katkılı Grafen Elektrotların Spektroskopik ve Morfolojik Karakterizasyonu	202
4.42P-Katkılı Grafen Elektrotların Elektrokimyasal Empedans Spektroskopik Karakterizasyonu	208
4.43Süperkapasitör Uygulamasında P-Katkılı Grafen Elektrotların Dönüşümlü Şarj Deşarj Testleri	211
4.44P-Katkılı Grafen Tozlarının Dönüşümlü Voltametri ile Hazırlanması ve Karakterizasyonu	217
4.45P-Katkılı Grafen Tozlarının BET ve Zeta Potansiyel Analizleri ile Karakterizasyonu	220
4.46P-Katkılı Grafen Tozlarının Morfolojik Karakterizasyonu.....	222
4.47P-Katkılı Grafen Tozlarının Raman Spektroskopik Karakterizasyonu....	226
4.48P-Katkılı Grafen Tozlarının XPS Analizleri.....	228
4.49Düğme Pil Şeklindeki Simetrik Süperkapasitörlerin Dönüşümlü Voltametri ile Karakterizasyonu.....	231
4.50P-Katkılı Grafen Tozlarının Elektrokimyasal Empedans Spektroskopik Karakterizasyonu	233
4.51Düğme Pil Şeklindeki Simetrik Süperkapasitörlerin Cihaz Performanslarının İncelenmesi.....	237
4.52P-katkılı Grafen Tozlarının Süperkapasitör Uygulamaları.....	242
4.53S,N Eş Katkılı Grafen Elektrotların Dönüşümlü Voltametri ile Hazırlanması ve Karakterizasyonu	247
4.54S,N Eş Katkılı Grafen Elektrotların Morfolojik ve Spektroskopik Karakterizasyonu	253
4.55S,N Eş Katkılı Grafen Elektrotların Elektrokimyasal Empedans Spektroskopik Karakterizasyonu	263
4.56Süperkapasitör Uygulamasında S,N Eş Katkılı Grafen Elektrotların Dönüşümlü Şarj Deşarj Testleri	267
4.57S, N Eş Katkılı Grafen Tozlarının Dönüşümlü Voltametri ile Hazırlanması ve Karakterizasyonu	273
4.58S,N Eş Katkılı Grafen Tozlarının BET ve Zeta Potansiyel Analizleri ile Karakterizasyonu	274
4.59S,N Eş Katkılı Grafen Tozlarının Morfolojik Karakterizasyonu.....	277
4.60S,N Eş Katkılı Grafen Tozlarının XPS Analizleri.....	283
4.61Düğme Pil Şeklindeki Simetrik Süperkapasitörlerin Dönüşümlü Voltametri ile Karakterizasyonu.....	286

4.62S,N Eş Katkılı Grafen Tozlarının Elektrokimyasal Empedans Spektroskopik Karakterizasyonu	288
4.63Düğme Pil Şeklindeki Simetrik Süperkapasitörlerin Cihaz Performanslarının İncelenmesi.....	291
4.64S,N Eş Katkılı Grafen Tozlarının Süperkapasitör Uygulamaları	297
4.65Elektrokimyasal yöntemle farklı heteroatom katkılı grafen oksit esaslı elektrotların hazırlanması	301
4.66S-Katkılı, N-Katkılı ve Cl-Katkılı Grafen Oksit Elektrotların Morfolojik Karakterizasyonu	308
4.67Heteroatom katkılı Grafen Oksit Elektrotların Raman Analizi ile Karakterizasyonu	311
4.68Heteroatom Katkılı Grafen Oksit Elektrotların XPS Analizi ile Karakterizasyonu	312
4.69Heteroatom Katkılı Grafen Oksit Elektrotların Elektrokimyasal Empedans Spektroskopik Analizi.....	315
4.70Heteroatom Katkılı Elektrotların Süperkapasitör Uygulaması İçin Dönüşümlü Şarj-Deşarj Testleri.....	318
KAYNAKÇA	324
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR	369

SİMGE LİSTESİ

A	Alan
A	Amper
C_{dl}	Çift Tabaka Kapasitansı
R_s	Çözelti Direnci
Ω	Direnç
E	Enerji
P	Güç
g	Gram
Hz	Hertz
C	Kapasitans
m	Kütle
d	Mesafe
μ	Mikro
mA	Mili Amper
M	Molar
nm	Nano metre
V	Potansiyel
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat Derece
S	Saniye
F.g^{-1}	Spesifik Kapasitans
mV.s^{-1}	Tarama hızı
W	Watt
W	Warburg empedansı
$\sim$	Yaklaşık değer
R_{ct}	Yük transfer direnci
t	Zaman

KISALTMA LİSTESİ

AC	Alternatif Akım
Ag/AgCl	Gümüş/Gümüş Klorür
BET	Brunauer-Emmett-Teller (BET)
BSE	Geri Saçılmış Elektronlar
Cl-GE	Cl-Katkılı Grafen Elektrot
Cl-GT	Cl-Katkılı Grafen Tozu
Cl-GOT	Cl-Katkılı Grafen Oksit Tozu
Cl-GO	Cl-Katkılı Grafen Oksit Elektrot
CV	Dönüşümlü Voltametri
EDLC	Elektrokimyasal Çift Tabaka Kapasitör
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
H ₂ SO ₄	Sülfürik Asit
HNO ₃	Nitrik Asit
HClO ₄	Perklorik Asit
H ₃ PO ₄	Fosforik Asit
KGE	Kalem Grafit Elektrot
N-GE	N-Katkılı Grafen Elektrot
N-GO	N-Katkılı Grafen Oksit Elektrot
N-GT	N-Katkılı Grafen Tozu
N-GOT	N-Katkılı Grafen Oksit Tozu
Na ₂ SO ₄	Sodyum Sülfat
NaNO ₃	Sodyum Nitrat
NaClO ₄	Sodyum Perklorat
NaH ₂ PO ₄	Sodyum Dihidrojen Fosfat
P-GE	P-Katkılı Grafen Elektrot
P-GT	P-Katkılı Grafen Tozu
P-GOT	P-Katkılı Grafen Oksit Tozu
Pt	Platin
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SCE	Doygun Kalomel Elektrot
SE	İkincil Elektronlar
S-GE	S-Katkılı Grafen Elektrot

S-GT	S-Katkılı Grafen Tozu
S-GOT	S-Katkılı Grafen Oksit Tozu
S,N-GT	S,N Eş Katkılı Grafen Tozu
S,N-GOT	S,N Eş Katkılı Grafen Oksit Tozu
S-GO	S-Katkılı Grafen Oksit Elektrot
S,N-GE	S,N Eş Katkılı Grafen Elektrot
Ş.D	Şarj Deşarj
TK	Tuinstra ve Koenig denklemi
XPS	X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Geleneksel Süperkapasitör ile Süperkapasitör Çalışma Mekanizmaları	7
Şekil 2.2	Kapasitör, Süperkapasitör ve Batarya Şematik Gösterimi	8
Şekil 2.3	Ragon Eğrisi	9
Şekil 2.4	Elektrokimyasal çift tabaka süperkapasitörleri ve Psödokapasitörlerin Enerji Depolama Mekanizmaları	10
Şekil 4.1	KGE'lerin farklı potansiyel aralıklarında (-1.0 V ile 1.9 V, -0.4 V ile 1.9 V, 0.8 V ile 1.9 V, 1.4 V ile 1.9 V arasında) 5.0 M H ₂ SO ₄ çözeltisindeki Ag/AgCl (3.0 M KCl)'ye karşı 50 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramlar	51
Şekil 4.2	S-GE'lerin hazırlanma basamakları	51
Şekil 4.3	S-katkılı grafen reaksiyon mekanizması	52
Şekil 4.4	S katkılı grafen esaslı elektrotların 50 mV.s ⁻¹ tarama hızında Ag/AgCl'ye (3.0 M KCl'de) karşı 1.0 M H ₂ SO ₄ 'teki 0.0 V ile 1.2 V arasında elde edilen a) S1-GE, b) S2-GE, c) S3-GE ve d) S4-GE'nin dönüşümlü voltamogramları	54
Şekil 4.5	S1-GE30, S2-GE50, S3-GE50 ve S4-GE50'nin Raman spektrumları	55
Şekil 4.6	a) KGE, b) S1-GE30, c) S2-GE50, d) S3-GE50 ve e) S4-GE50'nin 20000 × büyüklüğünde SEM görüntüleri	56
Şekil 4.7	a) S1-GE30, b) S2-GE50, c) S3-GE50, ve d) S4-GE50'nin 100000 × büyüklüğünde SEM görüntüleri	57
Şekil 4.8	a) S1-GE30, b) S2-GE50, c) S3-GE50 ve d) S4-GE50 elektrotlarının C1s XPS spektrumları	58
Şekil 4.9	a) S1-GE30, b) S2-GE50, c) S3-GE50 ve d) S4-GE50 elektrotlarının O1s XPS spektrumları	59
Şekil 4.10	a) S1-GE30, b) S2-GE50, c) S3-GE50 ve d) S4-GE50 elektrotlarının S2p XPS spektrumları	60
Şekil 4.11	a) S1-GE30, S2-GE50, S3-GE50 ve S4-GE50'nin EIS spektrumları ve b) fitleme için kullanılan eşdeğer devre modeli	61
Şekil 4.12	S1-GE30, S2-GE50, S3-GE50 ve S4-GE50'nin dönüşümlü şarj-deşarj testleri	64
Şekil 4.13	S-Katkılı Grafen Esaslı Elektrotların Farklı akım yoğunluklarında Şarj-Deşarj Eğrileri	64
Şekil 4.14	S-Katkılı Grafen Esaslı Elektrotların Literatür ile Karşılaştırmalı Ragon Eğrisi	65

Şekil 4.15 S-katkılı grafen esaslı elektrotların a) S1-GE30, b) S2-GE50, c) S3-GE50 ve d) S4-GE50 kulombik verimlilik.....	65
Şekil 4.16 S1-GT, S2-GT, S3-GT ve S4-GT grafen tozlarının üretimi için dönüşümlü voltamogramlar.....	67
Şekil 4.17 Ultrasonik homojenizatörde farklı zamanlarda öğütülmüş S3-GTM'nin partikül boyut dağılımı	69
Şekil 4.18 Ultrasonik homojenizatörde öğütülmüş S3-GTM'nin pH bağlı zeta potansiyeli ölçümleri.....	70
Şekil 4.19 a) 75000×, b) 50000×, c) 30000×, d) 20000× ve e) 10000× büyüklüklerinde öğütülmüş S3-GTM tozunun SEM görüntüleri.....	71
Şekil 4.20 a) 50000×, b) 30000×, c) 20000×, d) 10000× ve e) 1000× büyüklüklerinde Al folyo üzerine kaplanmış S3-GTM tozunun SEM görüntüleri.....	72
Şekil 4.21 a) 75000×, b) 30000×, c) 50000×, d) 20000× ve e) 5000× büyüklükleri için Al folyo üzerinde öğütülmüş S3-GT tozunun SEM görüntüleri.....	73
Şekil 4.22 S1-GT tozlarına ait farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri.....	74
Şekil 4.23 S2-GT tozlarına ait farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri.....	74
Şekil 4.24 S3-GT tozlarına ait farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri.....	75
Şekil 4.25 S4-GT tozlarına ait farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri.....	75
Şekil 4.26 S-GOT tozlarına ait farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri	76
Şekil 4.27 S1-GT, S2-GT, S3-GT, S4-GT, S-GOT ve S3-GTM'nin Raman spektrumları	77
Şekil 4.28 a) S1-GT, b) S2-GT, c) S3-GT, d) S4-GT, e) S-GOT ve f) S3-GTM'nin C1s spektrumları.....	79
Şekil 4.29 a) S1-GT, b) S2-GT, c) S3-GT, d) S4-GT, e) S-GOT ve f) S3-GTM'nin O1s Spektrumları.....	80
Şekil 4.30 a) S1-GT, b) S2-GT, c) S3-GT, d) S4-GT, e) S-GOT ve f) S3-GTM'nin S2p spektrumları.....	81
Şekil 4.31 a-a`)</b> S1-GT, <b>b-b`) S2-GT, c-c`)</b> S3-GT, <b>d-d`) S4-GT, e-e`)</b> S-GOT ve <b>f-f`) S3-GTM'nin 1.0 M H ₂ SO ₄ ve 1.0 M Na ₂ SO ₄ içerisinde alınan anodik ve katodik potansiyelin birlikte taranmasıyla elde edilen dönüşümlü voltamogramları.....	84
Şekil 4.32 a-a`)</b> S1-GT, <b>b-b`) S2-GT, c-c`)</b> S3-GT, <b>d-d`) S4-GT, e-e`)</b> S-GOT ve <b>f-f`) S3-GTM'nin 1.0 M H ₂ SO ₄ ve 1.0 M Na ₂ SO ₄ çözeltileri içerisinde alınan fitlenmiş empedans spektrumları ve g) fitleme işleminde kullanılan eşdeğer devre modeli	87

Şekil 4.33 a-a`)</b> S1-GT, <b>b-b`) S2-GT, c-c`)</b> S3-GT, <b>d-d`) S4-GT, e-e`)</b> S-GOT ve <b>f-f`) S3-GTM'nin 1.0 M H ₂ SO ₄ ve 1.0 M Na ₂ SO ₄ içerisinde alınan simetrik süperkapasitör cihazları'nın dönüşümlü voltamogramları	91
Şekil 4.34 a-a`)</b> S1-GT, <b>b-b`) S2-GT, c-c`)</b> S3-GT, <b>d-d`) S4-GT, e-e`)</b> S-GOT ve <b>f-f`) S3-GTM'nin 1.0 M H ₂ SO ₄ ve 1.0 M Na ₂ SO ₄ içerisinde alınan simetrik süperkapasitör cihazları'nın tarama hızı optimizasyonlarını gösteren dönüşümlü voltamogramları.....	93
Şekil 4.35 a-a`)</b> S1-GT, <b>b-b`) S2-GT, c-c`)</b> S3-GT, <b>d-d`) S4-GT, e-e`)</b> S-GOT ve <b>f-f`) S3-GTM'nin 1.0 M H ₂ SO ₄ ve 1.0 M Na ₂ SO ₄ içerisinde alınan simetrik süperkapasitör cihazları'nın farklı akımlarda elde edilen şarjdeşarj eğrileri.....	95
Şekil 4.36 S1-GT, S2-GT, S3-GT, S4-GT, S-GOT ve S3-GTM'nin 1.0 M H ₂ SO ₄ ve 1.0 M Na ₂ SO ₄ içerisinde alınan simetrik süperkapasitör cihazları'nın 1000 döngülük şarjdeşarj performans testleri	97
Şekil 4.37 KGE'lerin farklı potansiyel aralıklarında (-1.0 V ile 1.9 V, -0.4 V ile 1.9 V, 0.8 V ile 1.9 V, 1.4 V ile 1.9 V arasında) 5.0 M HNO ₃ çözeltisindeki Ag/AgCl (3.0 M KCl)'ye karşı 50 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramları	102
Şekil 4.38 N-GE'lerin hazırlanma basamakları	102
Şekil 4.39 N-katkılı grafenin reaksiyon mekanizması.....	103
Şekil 4.40 N katkılı grafen esaslı elektrotların 50 mV.s ⁻¹ tarama hızında Ag/AgCl'ye (3.0 M KCl'de) karşı 1.0 M H ₂ SO ₄ 'teki 0.0 V ile 1.2 V arasında elde edilen dönüşümlü voltamogramları.....	105
Şekil 4.41 N1-GE20, N2-GE50, N3-GE20 ve N4-GE50'nin Raman spektrumları	107
Şekil 4.42 a) KGE, b) N1-GE20, c) N2-GE50, d) N3-GE20 ve e) N4-GE50'nin 20000 × büyüklüğünde SEM görüntüleri	108
Şekil 4.43 a) N1-GE20, b) N2-GE50, c) N3-GE20 ve d) N4-GE50'nin 100000 × büyüklükte SEM görüntüleri	109
Şekil 4.44 a) N1-GE20, b) N2-GE50, c) N3-GE20 ve d) N4-GE50 elektrotlarının C1s XPS spektrumları.....	110
Şekil 4.45 a) N1-GE20, b) N2-GE50, c) N3-GE20 ve d) N4-GE50 O1s XPS spektrumları	111
Şekil 4.46 a) N1-GE20, b) N2-GE50, c) N3-GE20 ve d) N4-GE50 elektrotlarının N1s XPS spektrumları.....	111
Şekil 4.47 a) N1-GE20, N2-GE50, N3-GE20, ve N4-GE50 elektrodunun empedans spektrumları ve b) fitleme işleminden kullanılan eş değer devre modeli.....	113

Şekil 4.48 N1-GE20, N2-GE50, N3-GE50 ve N4-GE50 elektrotlarının 1000 döngü boyunca elde edilen spesifik kapasitansları	116
Şekil 4.49 a) N1-GE20, b) N2-GE50, c) N3-GE20 ve d) N4-GE50 elektrotlarının şarjdeşarj döngüleri boyunca elde edilen kulombik verimlilikleri	117
Şekil 4.50 N1-GE20, N2-GE50, N3-GE20 ve N4-GE50 elektrotlarının farklı şarjdeşarj akım yoğunluklarındaki spesifik kapasitansları	117
Şekil 4.51 N- Katkılı elektrotların enerji ve güç yoğunluğunu gösteren Ragon Eğrisi	118
Şekil 4.52 N1-GT, N2-GT, N3-GT ve N4-GT tozlarının 50 mV.s ⁻¹ ile Ag/AgCl'ye (3M KCl'de) karşı hazırlanması için dönüşümlü voltamogramlar	120
Şekil 4.53 Azot katkı grafinin interkalasyon mekanizması	121
Şekil 4.54 N3-GTM'nin öğütme işleminde her bir saat sonrası ölçülen partikül dağılımı	123
Şekil 4.55 N3-GTM'nin öğütülmesi sırasında herbir saatin sonunda ölçülen pH'a bağlı zeta potansiyel ölçümleri	123
Şekil 4.56 N3-GTM'nin a) 75000×, b) 50000×, c) 30000×, d) 20000× ve e) 10000× büyütmelemlerdeki SEM görüntüleri	125
Şekil 4.57 Al folyo üzerine film halinde kaplanan N3-GTM tozlarının a) 50000×, b) 30000×, c) 20000×, d) 10000×, ve e) 1000× büyütmelemlerdeki SEM görüntüleri	126
Şekil 4.58 Al Folyo üzerine film halinde kaplanan N3-GT'nin a) 75000×, b) 30000×, c) 50000×, d) 20000× ve e) 5000× büyütmelemlerdeki SEM görüntüleri	126
Şekil 4.59 N1-GT'nin a) 75000x, b) 50000x ve c) 30000x büyütmelemlerdeki SEM görüntüleri	127
Şekil 4.60 N2-GT'nin a) 75000x, b) 50000x ve c) 30000x büyütmelemlerdeki SEM görüntüleri	127
Şekil 4.61 N3-GT'nin a) 75000x, b) 50000x ve c) 30000x büyütmelemlerdeki SEM görüntüleri	128
Şekil 4.62 N4-GT'nin a) 75000x, b) 50000x ve c) 30000x büyütmelemlerdeki SEM görüntüleri	128
Şekil 4.63 N-GOT'nin a) 75000x, b) 50000x ve c) 30000x büyütmelemlerdeki SEM görüntüleri	129
Şekil 4.64 N1-GT, N2-GT, N3-GT, N4-GT, N-GOT ve N3-GTM'nin Raman Spektrumları	130
Şekil 4.65 N1-GT'nin a) N1s, b) O1s ve c) C1s XPS Spektrumları	132
Şekil 4.66 N2-GT'nin a) N1s, b) O1s ve c) C1s XPS Spektrumları	132

Şekil 4.67 N3-GT'nin a) N1s, b) O1s ve c) C1s XPS Spektrumları	133
Şekil 4.68 N4-GT'nin a) N1s, b) O1s ve c) C1s XPS Spektrumları	134
Şekil 4.69 N-GOT'nin a) N1s, b) O1s ve c) C1s XPS Spektrumları	134
Şekil 4.70 N3-GTM'nin a) N1s, b) O1s ve c) C1s XPS Spektrumları	135
Şekil 4.71 a-a') N1-GT, b-b') N2-GT, c-c') N3-GT, d-d') N4-GT, e-e') N-GOT ve f-f') N3-GTM'nin 1.0 M HNO ₃ ve 1.0 M NaNO ₃ içerisinde alınan dönüşümlü voltamogramları	138
Şekil 4.72 a-a') N1-GT, b-b') N2-GT, c-c') N3-GT, d-d') N4-GT, e-e') N-GOT ve f-f') N3-GTM 1.0 M HNO ₃ ve 1.0 M NaNO ₃ çözeltileri içerisinde alınan fitlenmiş empedans spektrumları ve g) fitleme işleminde kullanılan eşdeğer devre modeli	142
Şekil 4.73 a-a') N1-GT, b-b') N2-GT, c-c') N3-GT, d-d') N4-GT, e-e') N-GOT ve f-f') N3-GTM'nin 1.0 M HNO ₃ ve 1.0 M NaNO ₃ içerisinde alınan simetrik süperkapasitör cihazları'nın dönüşümlü voltamogramları ...	145
Şekil 4.74 a-a') N1-GT, b-b') N2-GT, c-c') N3-GT, d-d') N4-GT, e-e') N-GOT ve f-f') N3-GTM'nin 1.0 M HNO ₃ ve 1.0 M NaNO ₃ içerisinde alınan simetrik süperkapasitör cihazları'nın tarama hızı optimizasyonlarını gösteren dönüşümlü voltamogramları	147
Şekil 4.75 a-a') N1-GT, b-b') N2-GT, c-c') N3-GT, d-d') N4-GT, e-e') N-GOT ve f-f') N3-GTM'nin 1.0 M HNO ₃ ve 1.0 M NaNO ₃ içerisinde alınan simetrik süperkapasitör cihazları'nın farklı akımlarda elde edilen şarjdeşarj eğrileri	149
Şekil 4.76 N1-GT, N2-GT, N3-GT, N4-GT, N-GOT ve N3-GTM'nin a) 1.0 M HNO ₃ ve b) 1.0 M NaNO ₃ içerisinde alınan simetrik süperkapasitör cihazlarının 1000 döngülük şarjdeşarj performans testleri	152
Şekil 4.77 KGE'lerin farklı potansiyel aralıklarında (-1.0 V ile 1.9 V, 0.8 V ile 1.9 V, 1.26 V ile 1.9 V arasında) 5.0 M HClO ₄ çözeltisindeki Ag/AgCl (3.0 M KCl)'ye karşı 50 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramları	156
Şekil 4.78 Cl-GE'lerin Hazırlanma Basamakları	156
Şekil 4.79 Cl-katkılı grafenin reaksiyon mekanizması	157
Şekil 4.80 Cl katkılı grafen esaslı elektrotların a) Cl1-GE, b) Cl2-GE ve c) Cl3-GE'nin 50 mV.s ⁻¹ tarama hızında Ag/AgCl'ye (3.0 M KCl'de) karşı 1.0 M H ₂ SO ₄ 'teki 0.0 V ile 1.2 V arasında elde edilen dönüşümlü voltamogramları	159
Şekil 4.81 Cl1-GE40, Cl2-GE20 ve Cl3-GE50'nin Raman Spektrumları	160
Şekil 4.82 a) KGE, b) Cl1-GE40, c) Cl2-GE20 ve d) Cl3-GE50'nin 20000× büyüklüğünde SEM görüntüleri	161

Şekil 4.83 a) Cl1-GE40, b) Cl2-GE20 ve c) Cl3-GE50'nin 100000× büyüklüğünde SEM görüntüleri.....	162
Şekil 4.84 a) Cl1-GE40, b) Cl2-GE50 ve c) Cl3-GE50 elektrotlarının Cl1s XPS spektrumları	163
Şekil 4.85 a) Cl1-GE40, b) Cl2-GE50 ve c) Cl3-GE50 elektrotlarının O1s XPS spektrumları	164
Şekil 4.86 a) Cl1-GE40, b) Cl2-GE50 ve c) Cl3-GE50, elektrotlarının Cl1s XPS spektrumları	164
Şekil 4.87 a) Cl1-GE40, Cl2-GE20 ve Cl3-GE50, elektrodunun empedans spektrumları ve b) fitleme işleminden kullanılan eş değer devre modeli.....	166
Şekil 4.88 Cl1-GE40, Cl2-GE20 ve Cl3-GE50 elektrotlarının 1000 döngü boyunca elde edilen spesifik kapasitansları	169
Şekil 4.89 a) Cl1-GE40, b) Cl2-GE20, ve c) Cl3-GE50 elektrotlarının şarjdeşarj döngüleri boyunca elde edilen kulombik verimlilikleri.....	169
Şekil 4.90 Cl1-GE40, Cl2-GE20 ve Cl3-GE50 elektrotlarının farklı şarjdeşarj akım yoğunluklarındaki spesifik kapasitansları	170
Şekil 4.91 Cl-Katkılı Grafen Elektrotların enerji ve güç yoğunluğunu gösteren Ragon Eğrisi.....	170
Şekil 4.92 Cl1-GT ve Cl2-GT grafen tozlarının 50 mV.s ⁻¹ ile Ag/AgCl'ye (3.0M KCl'de) karşı hazırlanması için dönüşümlü voltamogramlar.....	173
Şekil 4.93 Klor katkılı grafenin interkalasyon mekanizması	174
Şekil 4.94 Cl2-GTM'nin öğütme işleminde her bir saat sonrası ölçülen partikül boyut dağılımı.....	176
Şekil 4.95 Cl2-GTM'nin öğütülmesi sırasında herbir saatin sonunda ölçülen pH'a bağlı zeta potansiyel ölçümleri.....	176
Şekil 4.96 a) 75000 ×, b) 50000 ×, c) 30000 ×, d) 20000 × ve e) 10000 × büyüklüklerinde öğütülmüş Cl2-GTM tozunun SEM görüntüleri.....	178
Şekil 4.97 a) 50000 ×, b) 30000 ×, c) 20000 ×, d) 10000 × ve e) 1000 × büyüklüklerinde Al folyo üzerine kaplanmış Cl2-GTM tozunun SEM görüntüleri.....	179
Şekil 4.98 a) 75000 ×, b) 50000 ×, c) 30000 ×, d) 20000 × ve e) 5000 × büyüklükleri için Al folyo üzerinde öğütülmüş Cl2-GT tozunun SEM görüntüleri.....	180
Şekil 4.99 Cl1-GT'nin a) 75000x, b) 50000x ve c) 30000x büyütmelerdeki SEM görüntüleri.....	180
Şekil 4.100 Cl2-GT'nin a) 75000x, b) 50000x ve c) 30000x büyütmelerdeki SEM görüntüleri.....	181

Şekil 4.101 Cl-GOT'nin a) 75000x, b) 50000x ve c) 30000x büyütmelelerdeki SEM görüntüleri.....	181
Şekil 4.102 Cl1-GT, Cl2-GT, Cl-GOT, ve Cl2-GTM'nin Raman Spektrumları	182
Şekil 4.103 Cl1-GT'nin a) C1s, b) Cl1s ve c) O1s XPS Spektrumları.....	184
Şekil 4.104 Cl2-GT'nin a) C1s, b) Cl1s ve c) O1s XPS Spektrumları.....	184
Şekil 4.105 Cl-GOT'nin a) C1s, b) Cl1s ve c) O1s XPS Spektrumları	185
Şekil 4.106 Cl2-GTM'nin a) C1s, b) Cl1s ve c) O1s XPS Spektrumları	185
Şekil 4.107 a) Cl1-GT, b) Cl2-GT, c) Cl-GOT ve d) Cl2-GTM'nin 1.0 M HNO ₃ ve 1.0 M NaNO ₃ içerisinde alınan dönüşümlü voltamogramları.....	187
Şekil 4.108 a) Cl1-GT, b) Cl2-GT, c) Cl-GOT, d) Cl2-GTM'nin 1.0 M Na ₂ SO ₄ içerisinde alınan fitlenmiş empedans spektrumları ve e) fitleme işleminde kullanılan eşdeğer devre modeli	189
Şekil 4.109 a) Cl1-GT, b) Cl2-GT, c) Cl-GOT, d) Cl2-GTM'nin 1.0 M Na ₂ SO ₄ içerisinde alınan simetrik süperkapasitör cihazları'nın dönüşümlü voltamogramları	191
Şekil 4.110 a) Cl1-GT, b) Cl2-GT, c) Cl-GOT, d) Cl2-GTM'nin 1.0 M Na ₂ SO ₄ içerisinde alınan simetrik süperkapasitör cihazları'nın tarama hızı optimizasyonlarını gösteren dönüşümlü voltamogramları.....	192
Şekil 4.111 a) Cl1-GT, b) Cl2-GT, c) Cl-GOT, d) Cl2-GTM'nin 1.0 M Na ₂ SO ₄ içerisinde alınan simetrik süperkapasitör cihazları'nın farklı akımlarda elde edilen şarjdeşarj eğrileri	193
Şekil 4.112 Cl1-GT, Cl2-GT, Cl-GOT ve Cl2-GTM'nin 1.0 M Na ₂ SO ₄ içerisinde alınan simetrik süperkapasitör cihazları'nın 1000 döngülük şarjdeşarj performans testleri.....	195
Şekil 4.113 KGE'lerin farklı potansiyel aralıklarında (-1.0 V ile 1.9 V, 0.4 V ile 1.9 V, 1.0 V ile 1.9 V arasında) 5.0 M H ₃ PO ₄ çözeltisindeki Ag/AgCl (3.0 M KCl)'ye karşı 50 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramlar	198
Şekil 4.114 P-katkılı grafenin reaksiyon mekanizması	200
Şekil 4.115 P katkılı grafen esaslı elektrotların 50 mV.s ⁻¹ tarama hızında Ag/AgCl'ye (3.0 M KCl'de) karşı 1.0 M H ₂ SO ₄ 'teki a) P1-GE, b) P2-GE c) P3-GE ve 1.0 M H ₃ PO ₄ 'teki d) P1-GE e) P2-GE f) P3-GE 0 V ile 1.2 V arasında elde edilen dönüşümlü voltamogramları.....	202
Şekil 4.116 P1-GE50, P2-GE50 ve P3-GE50' nin Raman spektrumları.....	203
Şekil 4.117 a) P1-GE50, b) P2-GE50 ve c) P3-GE50'nin 20000× büyüklüğünde SEM görüntüleri.....	204
Şekil 4.118 a) P1-GE50, b) P2-GE50 ve c) P3-GE50' nin 100000× büyüklüğünde SEM görüntüleri.....	205

Şekil 4.119 a) P1-GE40, b) P2-GE50 ve c) P3-GE50, elektrotlarının C1s XPS spektrumları	207
Şekil 4.120 a) P1-GE40, b) P2-GE50 ve c) P3-GE50 elektrotlarının O1s XPS spektrumları	207
Şekil 4.121 a) P1-GE40, b) P2-GE50 ve c) P3-GE50 elektrotlarının P2p XPS spektrumları	208
Şekil 4.122 a) P1-GE40, P2-GE20 ve P3-GE50 elektrodunun 1.0 M H₂SO₄ içerisindeki ve b) P1-GE40, P2-GE20 ve P3-GE50 elektrodunun 1.0 M H₃PO₄ içerisindeki empedans spektrumları c) fitleme işleminden kullanılan eş değer devre modeli	210
Şekil 4.123 P1-GE50, P2-GE50 ve P3-GE50 elektrotlarının a) 1.0 M H₂SO₄ ve b) 1.0 M H₃PO₄ elektroliti içerisindeki 1000 döngü boyunca elde edilen spesifik kapasitansları	214
Şekil 4.124 Elektrotlarının şarjdeşarj döngüleri boyunca elde edilen kulombik verimlilikleri a) P1-GE40 (H₂SO₄), b) P2-GE50 (H₂SO₄), c) P3-GE50 (H₂SO₄) d) P1-GE40 (H₃PO₄), e) P2-GE50 (H₃PO₄), f) P3-GE50 (H₃PO₄)	215
Şekil 4.125 P-Katkılı elektrotların enerji ve güç yoğunluğunu gösteren Ragon Eğrisi	216
Şekil 4.126 P1-GT ve P2-GT grafen tozlarının 50 mV.s⁻¹ ile Ag/AgCl'ye (3.0M KCl'de) karşı hazırlanması için dönüşümlü voltamogramlar	219
Şekil 4.127 P-katkılı grafenin interkalasyon mekanizması	219
Şekil 4.128 P1-GTM'nin öğütme işleminde her bir saat sonrası ölçülen partikül dağılımı	221
Şekil 4.129 P1-GTM'nin öğütülmesi sırasında herbir saatin sonunda ölçülen pH'a bağlı zeta potansiyel ölçümleri	222
Şekil 4.130 a) 75000 ×, b) 50000 ×, c) 30000 ×, d) 20000 × ve e) 10000 × büyüklüklerinde öğütülmüş P1-GTM tozunun SEM görüntüleri	223
Şekil 4.131 a) 50000×, b) 30000×, c) 20000×, d) 10000× ve e) 1000× büyüklüklerinde Al folyo üzerine kaplanmış P1-GTM tozunun SEM görüntüleri	224
Şekil 4.132 a) 50000 ×, b) 30000 ×, c) 20000 ×, d) 10000 × ve e) 1000 × büyüklüklerinde Al folyo üzerine kaplanmış P1-GT tozunun SEM görüntüleri	225
Şekil 4.133 P1-GT'nin a) 75000x, b) 50000x ve c) 30000x büyütmelerdeki SEM görüntüleri	225
Şekil 4.134 P2-GT'nin a) 75000x, b) 50000x ve c) 30000x büyütmelerdeki SEM görüntüleri	226

Şekil 4.135 P-GOT'nin a) 75000x, b) 50000x ve c) 30000x büyütmelelerdeki SEM görüntüleri.....	226
Şekil 4.136 P1-GT, P2-GT, P-GOT ve P1-GTM'nin Raman Spektrumları	227
Şekil 4.137 a) P1-GT, b) P2-GT, c) P-GOT ve d) P1-GTM'nin C1s XPS Spektrumları	229
Şekil 4.138 a) P1-GT, b) P2-GT, c) P-GOT, ve d) P1-GTM'nin O1s XPS Spektrumları	230
Şekil 4.139 a) P1-GT, b) P2-GT, c) P-GOT ve d) P1-GTM'nin P2p XPS Spektrumları	230
Şekil 4.140 a-a`) P1-GT, b-b`) P2-GT, c-c`) P-GOT ve d-d`) P1-GTM'nin 1.0 M H_3PO_4 ve 1.0 M NaH_2PO_4 içerisinde alınan dönüşümlü voltamogramları	233
Şekil 4.141 a-a`) P1-GT, b-b`) P2-GT, c-c`) P-GOT ve d-d`) P1-GTM'nin 1.0 M H_3PO_4 ve 1.0 M NaH_2PO_4 çözeltileri içerisinde alınan fitlenmiş empedans spektrumları ve e) fitleme işleminde kullanılan eşdeğer devre modeli	236
Şekil 4.142 a-a`) P1-GT, b-b`) P2-GT, c-c`) P-GOT ve d-d`) P1-GTM'nin 1.0 M H_3PO_4 ve 1.0 M NaH_2PO_4 içerisinde alınan simetrik süperkapasitör cihazları'nın dönüşümlü voltamogramları	239
Şekil 4.143 a-a`) P1-GT, b-b`) P2-GT, c-c`) P-GOT ve d-d`) P1-GTM'nin 1.0 M H_3PO_4 ve 1.0 M NaH_2PO_4 içerisinde alınan simetrik süperkapasitör cihazları'nın tarama hızı optimizasyonlarını gösteren dönüşümlü voltamogramları	240
Şekil 4.144 a-a`) P1-GT, b-b`) P2-GT, c-c`) P-GOT ve d-d`) P1-GTM'nin 1.0 M H_3PO_4 ve 1.0 M NaH_2PO_4 içerisinde alınan simetrik süperkapasitör cihazları'nın farklı akımlarda elde edilen şarjdeşarj eğrileri	242
Şekil 4.145 P1-GT, P2-GT, P-GOT ve P1-GTM'nin a) 1.0 M H_3PO_4 ve b) 1.0 M NaH_2PO_4 içerisinde alınan simetrik süperkapasitör cihazları'nın 1000 döngülük şarjdeşarj performans testleri	244
Şekil 4.146 a) 5N0.1S-GE, b) 5N1S-GE, c) 5N3S-GE, d) 5S0.1N-GE, e) 5S1N-GE, f) 5S3N-GE ve g) 5S5N-GE'lerin -1.0 V ile 1.9 V potansiyel aralığında Ag/AgCl'ye karşı alınmış 50 $mV.s^{-1}$ tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramları	250
Şekil 4.147 S,N Eş katkılı grafen esaslı elektrotların sentezlenmesine ilişkin bir gösterim.....	250
Şekil 4.148 a) 5N01S-GE, b) 5N1S-GE, c) 5N3S-GE, d) 5N5S-GE, e) 5S0.1N-GE40, f) 5S1N-GE ve g) 5S3N-GE elektrotlarının farklı döngü sayılarında 1.0 M H_2SO_4 içerisinde 0-1.2 V potansiyel aralığında alınmış dönüşümlü voltamogramları	252

Şekil 4.149 5N01S-GE30, 5N1S-GE30, 5N3S-GE30, 5N5S-GE10, 5S0.1N-GE40, 5S1N-GE30 ve 5S3N-GE30 elektrotlarının Raman Spektrumları.....	254
Şekil 4.150 a) 5N01S-GE30, b) 5N1S-GE30, c) 5N3S-GE30, d) 5N5S-GE10, e) 5S0.1N-GE40, f) 5S1N-GE30 ve g) 5S3N-GE30 elektrotlarının 10000x ve 100000x büyüttmelerdeki SEM görüntüleri.....	256
Şekil 4.151 5N01S-GE30 elektrodunun a) C1s, b) N1s, c) O1s ve d) S2p XPS Spektrumları.....	259
Şekil 4.152 5N1S-GE30 elektrodunun a) C1s, b) N1s, c) O1s ve d) S2p XPS Spektrumları.....	260
Şekil 4.153 5N3S-GE30 elektrodunun a) C1s, b) N1s, c) O1s ve d) S2p XPS Spektrumları.....	260
Şekil 4.154 5N5S-GE10 elektrodunun a) C1s, b) N1s, c) O1s ve d) S2p XPS Spektrumları.....	261
Şekil 4.155 5S01N-GE30 elektrodunun a) C1s, b) N1s, c) O1s ve d) S2p XPS Spektrumları.....	261
Şekil 4.156 5S1N-GE30 elektrodunun a) C1s, b) N1s, c) O1s ve d) S2p XPS Spektrumları.....	262
Şekil 4.157 5S3N-GE30 elektrodunun a) C1s, b) N1s, c) O1s ve d) S2p XPS Spektrumları.....	262
Şekil 4.158 a) 5N01S-GE30, b) 5N1S-GE30, c) 5N3S-GE30, d) 5N5S-GE10, e) 5S01N-GE40, f) 5S1N-GE30 ve g) 5S3N-GE30 elektrotlarının fitlenmiş empedans spektrumları.....	266
Şekil 4.159 5N01S-GE30, 5N1S-GE30, 5N3S-GE30, 5N5S-GE10, 5S0.1N-GE40, 5S1N-GE30 ve 5S3N-GE30 elektrotlarının 1.0 M H ₂ SO ₄ elektroliti içerisindeki 1000 döngü boyunca elde edilen spesifik kapasitansları	269
Şekil 4.160 Elektrotlarının şarjdeşarj döngüleri boyunca elde edilen kulombik verimlilikleri a) 5N01S-GE30, b) 5N1S-GE30, c) 5N3S-GE30, d) 5N5S-GE10, e) 5S0.1N-GE40, f) 5S1N-GE30 ve g) 5S3N-GE30.....	270
Şekil 4.161 5N01S-GE30, 5N1S-GE30, 5N3S-GE30, 5N5S-GE10, 5S0.1N-GE40, 5S1N-GE30 ve 5S3N-GE30 elektrotlarının farklı şarjdeşarj akım yoğunluklarındaki spesifik kapasitansları.....	271
Şekil 4.162 S,N eş katkılı elektrotların enerji ve güç yoğunluğunu gösteren Ragon Eğrisi.....	271
Şekil 4.163 S,N1-GT ve S,N2-GT grafen tozlarının 50 mV.s ⁻¹ ile Ag/AgCl'ye (3.0M KCl'de) karşı hazırlanması için dönüşümlü voltamogramları.....	274
Şekil 4.164 S,N1-GTM'nin öğütme işleminde her bir saat sonrası ölçülen partikül boyut dağılımı.....	276

Şekil 4.165 S,N1-GTM'nin öğütülmesi sırasında herbir saatin sonunda ölçülen pH'a bağlı zeta potansiyel ölçümleri.....	277
Şekil 4.166 a) 75000 ×, b) 50000 ×, c) 30000 ×, d) 20000 × ve e) 10000 × büyüklüklerinde öğütülmüş S,N1-GTM tozunun SEM görüntüleri	278
Şekil 4.167 a) 50000×, b) 30000×, c) 20000×, d) 10000x ve e) 1000× büyüklüklerinde Al folyo üzerine kaplanmış S,N1-GTM tozunun SEM görüntüleri.....	279
Şekil 4.168 a) 50000×, b) 30000×, c) 20000×, d) 10000× ve e) 1000× büyüklüklerinde Al folyo üzerine kaplanmış S,N1-GT tozunun SEM görüntüleri.....	280
Şekil 4.169 S,N1-GT'nin a) 75000x, b) 50000x ve c) 30000x büyütmelerdeki SEM görüntüleri.....	280
Şekil 4.170 S,N2-GT'nin a) 75000x, b) 50000x ve c) 30000x büyütmelerdeki SEM görüntüleri.....	281
Şekil 4.171 S,N-GOT'nin a) 75000x, b) 50000x ve c) 30000x büyütmelerdeki SEM görüntüleri.....	281
Şekil 4.172 S,N1-GT, S,N2-GT, S,N-GOT, ve S,N1-GTM'nin Raman Spektrumları.....	282
Şekil 4.173 S,N1-GT'nin a) C1s, b) N1s, c) O1s ve d) S2p XPS Spektrumları...	284
Şekil 4.174 S,N2-GT'nin a) C1s, b) N1s, c) O1s ve d) S2p XPS Spektrumları...	284
Şekil 4.175 S,N-GOT'nin a) C1s, b) N1s, c) O1s ve d) S2p XPS Spektrumları ..	285
Şekil 4.176 S,N1-GTM'nin a) C1s, b) N1s, c) O1s ve d) S2p XPS Spektrumları	285
Şekil 4.177 a-a`)</b> S,N1-GT, <b>b-b`) S,N2-GT, c-c`)</b> S,N-GOT ve <b>d-d`) S,N1-GTM'nin 1.0 M H ₂ SO ₄ ve 1.0 M Na ₂ SO ₄ içerisinde alınan simetrik süperkapasitör cihazları'nın dönüşümlü voltamogramları.....	288
Şekil 4.178 a-a`)</b> S,N1-GT, <b>b-b`) S,N2-GT, c-c`)</b> S,N-GOT ve <b>d-d`) S,N1-GTM'nin 1.0 M H ₂ SO ₄ ve 1.0 M Na ₂ SO ₄ çözeltileri içerisinde alınan fitlenmiş empedans spektrumları ve e) fitleme işleminde kullanılan eşdeğer devre modeli	290
Şekil 4.179 a-a`)</b> S,N1-GT, <b>b-b`) S,N2-GT, c-c`)</b> S,N-GOT ve <b>d-d`) S,N1-GTM'nin 1.0 M H ₂ SO ₄ ve 1.0 M Na ₂ SO ₄ içerisinde alınan simetrik süperkapasitör cihazları'nın dönüşümlü voltamogramları.....	293
Şekil 4.180 a-a`)</b> S,N1-GT, <b>b-b`) S,N2-GT, c-c`)</b> S,N-GOT ve <b>d-d`) S,N1-GTM'nin 1.0 M H ₂ SO ₄ ve 1.0 M Na ₂ SO ₄ içerisinde alınan simetrik süperkapasitör cihazları'nın tarama hızı optimizasyonlarını gösteren dönüşümlü voltamogramları.....	295
Şekil 4.181 a-a`)</b> S,N1-GT, <b>b-b`) S,N2-GT, c-c`)</b> S,N-GOT ve <b>d-d`) S,N1-GTM'nin 1.0 M H ₂ SO ₄ ve 1.0 M Na ₂ SO ₄ içerisinde alınan simetrik	

süperkapasitör cihazları'nın farklı akımlarda elde edilen şarjdeşarj eğrileri	296
Şekil 4.182 S,N1-GT, S,N2-GT, S,N-GOT ve S,N1-GTM'nin a) 1.0 M H ₂ SO ₄ ve b) 1.0 M Na ₂ SO ₄ içerisinde alınan simetrik süperkapasitör cihazları'nın 1000 döngülük şarjdeşarj performans testleri	298
Şekil 4.183 S-GO elektrotlarının kronoamperogramları	302
Şekil 4.184 N-GO elektrotlarının kronoamperogramları	302
Şekil 4.185 Cl-GO elektrotlarının kronoamperogramları.....	303
Şekil 4.186 S,N ve Cl GO elektrotlarının reaksiyon mekanizması.....	304
Şekil 4.187 Kronoamperometri ile 1, 3, 5 ve 10 dakikada hazırlanan klor katkılı grafen oksit elektrotlarının 1.0 M H ₂ SO ₄ içerisinde 0 ile 1.2 V potansiyel aralığında 50mV.s ⁻¹ tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramları	306
Şekil 4.188 Kronoamperometri ile 1, 3, 5 ve 10 dakikada hazırlanan azot katkılı grafen oksit elektrotlarının 1.0 M H ₂ SO ₄ içerisinde 0 ile 1.2 V potansiyel aralığında 50mV.s ⁻¹ tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramları	306
Şekil 4.189 Kronoamperometri ile 1, 3, 5 ve 10 dakikada hazırlanan kükürt katkılı grafen oksit elektrotlarının 1.0 M H ₂ SO ₄ içerisinde 0 ile 1.2 V potansiyel aralığında 50mV.s ⁻¹ tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramları	307
Şekil 4.190 Kronoamperometri ile 10 dakikada hazırlanan kükürt,azot ve klor katkılı grafen oksit elektrotlarının 1.0 M H ₂ SO ₄ içerisinde 0 ile 1.2 V potansiyel aralığında 50mV.s ⁻¹ tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramları	307
Şekil 4.191 SGO-10 elektrodunun farklı büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri.....	309
Şekil 4.192 NGO-10 elektrodunun farklı büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri.....	310
Şekil 4.193 ClGO-10 elektrodunun farklı büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri.....	311
Şekil 4.194 S-GO10, N-GO10 ve Cl-GO10 elektrotlarının Raman Spektrumları.....	312
Şekil 4.195 S-GO10 elektrodunun a) S2p, b) O1s ve c) C1s XPS spektrumları	314
Şekil 4.196 N-GO10 elektrodunun a) N1s, b) O1s ve c) C1s XPS spektrumları	314
Şekil 4.197 Cl-GO10 elektrodunun a) Cl1s, b) O1s ve c) C1s XPS spektrumları	315

Şekil 4.198 a) Cl-GO10, b) N-GO10 ve c) S-GO10 elektrodunun Empedans Spektrumları.....	317
Şekil 4.199 S-GO10, N-GO10 ve Cl-GO10 elektrotlarının 1.0 M H₂SO₄ elektroliti içerisindeki 1000 döngü boyunca elde edilen spesifik kapasitansları	320
Şekil 4.200 Elektrotlarının şarj deşarj döngüleri boyunca elde edilen kulombik verimlilikleri a) S-GO10, b) N-GO10 ve c) Cl-GO10.....	321

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Elektrikli çift tabaka kapasitörler, psödokapasitörler ve hibrit kapasitörler için Karşılaştırma Tablosu.....	9
Tablo 3.1 Çalışılan yöntem/Kullanılan cihaz	39
Tablo 3.2 Kullanılan kimyasallar	44
Tablo 3.3 Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan elektrotlar ve malzemeler	44
Tablo 3.4 Heteroatom katkılı grafen elektrotların hazırlanmasında kullanılan yöntemler, parametreler ve kısaltmalar.....	46
Tablo 3.5 Heteroatom katkılı Grafen Tozlarının Hazırlanmasında Kullanılan Yöntemler, Parametreler ve Kısaltmalar	47
Tablo 4.1 S-Katkılı grafen esaslı elektrotların EIS ölçümlerinde elde edilen fitlenmiş empedans verileri.....	62
Tablo 4.2 Bu çalışmada S-katkılı Grafen esaslı elektrotlarla elde edilen en yüksek spesifik kapasitansların Literatür ile Karşılaştırılması	66
Tablo 4.3 S-GT'lerin Bet Yüzey Alanları.....	69
Tablo 4.4 S1-GT, S2-GT, S3-GT, S4-GT, S-GOT ve S3-GTM grafen tozlarının 1.0 M sülfürik asit içerisindeki fitlenmiş empedans değerleri.....	88
Tablo 4.5 S1-GT, S2-GT, S3-GT, S4-GT, S-GOT ve S3-GTM grafen tozlarının 1.0 M sodyum sülfat içerisindeki fitlenmiş empedans değerleri	88
Tablo 4.6 S3-GTM'nin a) 1.0 M H ₂ SO ₄ ve b) 1.0 M Na ₂ SO ₄ içerisindeki spesifik kapasitans, enerji ve güç yoğunlukları	98
Tablo 4.7 Bu çalışmada elde edilen spesifik kapasitans değerleri.....	98
Tablo 4.8 Bu çalışmada elde edilen spesifik kapasitans değerlerinin Literatürdeki Bazı Çalışmalarla Karşılaştırılması	99
Tablo 4.9 N-katkılı grafen esaslı elektrotların fitlenmiş EIS spektrum değerleri	113
Tablo 4.10 N-katkılı grafen esaslı elektrotların spesifik kapasitanslarının literatürle karşılaştırılması	118
Tablo 4.11 N-GT'lerin BET yüzey alanları.....	122
Tablo 4.12 N1-GT, N2-GT, N3-GT, N4-GT, N-GOT ve N3-GTM grafen tozlarının 1.0 M nitrik asit içerisindeki fitlenmiş empedans değerleri	142
Tablo 4.13 N1-GT, N2-GT, N3-GT, N4-GT, N-GOT ve N3-GTM grafen tozlarının 1.0 M sodyum nitrat içerisindeki fitlenmiş empedans değerleri	142
Tablo 4.14 N3-GTM'nin a) 1.0 M HNO ₃ ve b) 1.0 M NaNO ₃ içerisindeki spesifik kapasitans, enerji ve güç yoğunlukları	152

Tablo 4.15 Bu çalışmada elde edilen spesifik kapasitans değerleri.....	153
Tablo 4.16 Bu çalışmada elde edilen spesifik kapasitans değerlerinin literatürdeki bazı çalışmalarıyla karşılaştırılması.....	153
Tablo 4.17 Cl-katkılı grafen esaslı elektrotların fitlenmiş EIS spektrum verileri	166
Tablo 4.18 Cl-katkılı grafen esaslı elektrotların spesifik kapasitanslarının literatürle karşılaştırılması	171
Tablo 4.19 Cl-GT'lerin BET Yüzey Alanları	175
Tablo 4.20 Cl1-GT, Cl2-GT, Cl-GOT ve Cl2-GTM grafen tozlarının 1.0 M sodyum sülfat içerisindeki fitlenmiş empedans değerleri.....	189
Tablo 4.21 Cl2-GTM'nin 1.0 M Na ₂ SO ₄ içerisindeki spesifik kapasitans, enerji ve güç yoğunlukları	195
Tablo 4.22 Bu çalışmada elde edilen spesifik kapasitans değerleri.....	196
Tablo 4.23 Bu çalışmada elde edilen spesifik kapasitans değerlerinin literatürdeki bazı çalışmalarıyla karşılaştırılması.....	196
Tablo 4.24 P-katkılı grafen esaslı elektrotların 1.0 M H ₂ SO ₄ ve 1.0 M H ₃ PO ₄ içerisindeki fitlenmiş EIS spektrum değerleri	211
Tablo 4.25 P-katkılı grafen esaslı elektrotların spesifik kapasitanslarının literatürle karşılaştırılması.....	216
Tablo 4.26 P-GT'lerin BET Yüzey Alanları.....	221
Tablo 4.27 P1-GT, P2-GT, P-GOT ve P1-GTM grafen tozlarının 1.0 M fosforik asit içerisindeki fitlenmiş empedans değerleri	236
Tablo 4.28 P1-GT, P2-GT, P-GOT ve P1-GTM grafen tozlarının 1.0 M sodyum bihidrojen fosfat içerisindeki fitlenmiş empedans değerleri.....	237
Tablo 4.29 P1-GTM'nin a) 1.0 M HNO ₃ ve b) 1.0 M NaNO ₃ içerisindeki spesifik kapasitans, enerji ve güç yoğunlukları	245
Tablo 4.30 Bu çalışmada elde edilen spesifik kapasitans değerleri.....	245
Tablo 4.31 Bu çalışmada elde edilen spesifik kapasitans değerlerinin literatürdeki bazı çalışmalarıyla karşılaştırılması	246
Tablo 4.32 5N01S-GE30, 5N1S-GE30, 5N3S-GE30, 5N5S-GE10, 5S01N-GE40, 5S1N-GE30 ve 5S3N-GE30 grafen esaslı elektrotların 1.0 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içerisindeki fitlenmiş EIS spektrum verileri.....	266
Tablo 4.33 5N01S-GE30, 5N1S-GE30, 5N3S-GE30, 5N5S-GE10, 5S0.1N-GE40, 5S1N-GE30 ve 5S3N-GE30 elektrotlarının Spesifik Kapasitans değerleri	269
Tablo 4.34 S,N eş-katkılı grafen esaslı elektrotların spesifik kapasitanslarının literatürle karşılaştırılması	272
Tablo 4.35 S,N-GT'lerin BET Yüzey Alanları	276

Tablo 4.36 S,N1-GT, S,N2-GT, S,N-GOT ve S,N1-GTM grafen tozlarının 1.0 M sülfürik asit içerisindeki fitlenmiş empedans verileri.....	291
Tablo 4.37 S,N1-GT, S,N2-GT, S,N-GOT ve S,N1-GTM grafen tozlarının 1.0 M sodyum sülfat içerisindeki fitlenmiş empedans verileri	291
Tablo 4.38 S,N1-GTM'nin a) 1.0 M H ₂ SO ₄ ve b) 1.0 M Na ₂ SO ₄ içerisindeki spesifik kapasitans, enerji ve güç yoğunlukları.....	299
Tablo 4.39 Bu çalışmada elde edilen spesifik kapasitans değerleri.....	299
Tablo 4.40 Bu çalışmada elde edilen spesifik kapasitans değerlerinin literatürdeki bazı çalışmalarla karşılaştırılması	300
Tablo 4.41 S-GO , N-GO ve Cl-GO elektrotlarının 1.0 M H ₂ SO ₄ fitlenmiş EIS spektrum verileri.....	318
Tablo 4.42 S-GO10, N-GO10 ve Cl-GO10 elektrotlarının geometrik yüzey alanları ve spesifik kapasitans değerleri	321
Tablo 4.43 S-GO10, N-GO10 ve Cl-GO10 grafen oksit elektrotlarının spesifik kapasitanslarının literatürle karşılaştırılması	321

Bazı Grafen Esaslı Malzemelerin Süperkapasitör Sistemlerindeki Performanslarının İncelenmesi

Melih Beşir Arvas

Kimya Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. Yücel ŞAHİN

Bu tez çalışmasında, mevcut enerji depolama sistemlerine alternatif olabilecek süperkapasitörler için grafen esaslı malzemeler geliştirilmiştir. Elektrokimyasal çift tabaka kapasitörleri için geliştirilen heteroatom katkılı grafen esaslı elektrot ve toz malzemeler kullanılarak yüksek performanslı süperkapasitör sistemleri yapılmıştır. Bu kapsamda, Yücel Metot ile elde edilen kükürt (S), azot (N), klor (Cl), fosfor (P) ve kükürt-azot katkılı grafen esaslı malzemelerin elektrot olarak kullanılmasıyla geniş potansiyel çalışma aralığına, yüksek enerji ve güç yoğunluğuna sahip simetrik süperkapasitör sistemleri geliştirilmiştir. Yücel Metot ile üretilen heteroatom katkılı grafen esaslı malzemeler, literatürde yer alan mevcut grafen sentez yöntemlerine göre daha çevreci ve ekonomiktir. Bu yöntemde, grafit gibi bir ucuz öncül malzeme kullanılarak klasik üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede tek basamakta, yüksek kalitede, heteroatom katkılı grafen sentezi yapılmaktadır. Sentezlenen grafen esaslı elektrot ve tozların karakterizasyonları için elektrokimyasal (dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve dönüşümlü şarj deşarj testleri), spektroskopik ve

mikroskobik yöntemler kullanılmıştır. Grafen esaslı toz malzemelerin süperkapasitör performansları düğme tipi (coin cell) hücre içinde incelenmiştir. Bu tez çalışmasında, en yüksek kapasitans değeri (2531 mF/cm^2) klor katkılı grafen esaslı elektrot ile tozlarda ise N-katkılı grafen esaslı toz malzeme ile (235.3 F.g^{-1}) elde edilmiştir. Tez kapsamında elde edilen kapasitans değerlerinin literatürde mevcut olan kapasitans değerlerinden daha yüksek olduğu saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Enerji depolama sistemleri, grafen, süperkapasitör, elektrokimya, dönüşümlü şarj deşarj testi, dönüşümlü voltametri.

Investigation Of Performance Of Some Graphene-Based Materials In Supercapacitor Systems

Melih Beşir Arvas

Department of Chemistry

Doctor of Philosophy Thesis

Advisor: Prof. Dr. Yücel SAHİN

In this thesis, graphene-based materials have been developed for supercapacitors, which can be an alternative to conventional energy storage systems. High-performance supercapacitor systems have been made by using heteroatom-doped graphene-based electrode and powder materials developed for electrochemical double-layer capacitors. In this context, by using sulfur (S), nitrogen (N), chlorine (Cl), phosphorus (P) and sulfur-nitrogen doped graphene-based materials obtained by Yucel's Method as electrodes, symmetrical supercapacitor systems with wide potential operating range, high energy and power density have been developed. Heteroatom-doped graphene-based materials produced by the Yucel's Method are more environmentally friendly and economical than the existing graphene synthesis methods in the literature. In this method, high quality, heteroatom-doped graphene is synthesized in conventional three-electrode electrochemical cell in one step using an inexpensive precursor material such as graphite. Electrochemical (cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and cyclic charge-discharge tests), spectroscopic and microscopic methods were used for the characterization of the synthesized graphene-based

electrodes and powders. Supercapacitor performances of graphene-based powder materials were investigated in a coin cell. In this thesis study, the highest capacitance value (2531 mF.cm^{-2}) was obtained with chlorine-doped graphene-based electrode and in powders with N-doped graphene-based powder material (235.3 F.g^{-1}). It has been determined that the capacitance values obtained within the scope of the thesis are higher than the capacitance values available in the literature.

Keywords: Energy storage systems, graphene, supercapacitor, electrochemistry, cyclic charge discharge test, cyclic voltammetry

1.1 Literatür Özeti

Günümüzde enerjiye olan ihtiyaç gelişen teknolojiyle birlikte giderek artmaktadır. Ülkemizde ve dünyada enerji sistemlerine son dönemde büyük yatırımlar yapılmakta ve bu kapsamda yapılacak Ar-Ge çalışmalarına öncelik verilmektedir. Enerji pek çok kaynaktan elde edilebilmekte ve elde edilen bu enerjinin büyük çoğunluğu elektrik enerjisi olarak tüketilmektedir. Ancak elektrik enerjisinin depolanarak istenilen zamanda ve ihtiyaç duyulan yerde kullanımı stratejik ve ekonomik açıdan en az üretimi kadar önemli hale gelmiştir. Üretilen enerjinin depolanması ve ihtiyaç halinde verimli şekilde tekrardan kullanılması için çeşitli depolama teknolojileri geliştirilmiştir. Bu amaçla lityum bazlı piller (lityum iyon, lityum sülfür), nikel bazlı piller (nikel- kadmiyum, nikel metal-hidrür), çinko-sülfür piller, kurşun-asit aküler, redoks akışkan bataryalar ve süperkapasitörler ticari olarak kullanılan sistemlerin başında gelmektedir. Süperkapasitörler son dönemde hem özel uygulama alanlarına yönelik hem de batarya sistemleri ile hibrit sistemlerinde kullanımları ile son yıllarda önemli araştırmalarda yer almıştır. Geleceğin en önemli yeni nesil enerji depolama sistemleri olarak düşünülen süperkapasitörler endüstrinin pek çok alanında pil sistemlerine alternatif veya bu sistemler ile birlikte kullanımı ön plana çıkmaktadır. Süperkapasitörlerin güç yoğunluklarının pillere göre yüksek olması sebebiyle pil sistemlerini destekleyecek şekilde hibrit sistemlerde kullanımı sayesinde batarya sistemlerinde karşılaşılan sorunlara önemli katkılar sağlamaktadır. Geçmişten günümüze hızla gelişen teknoloji ile enerji depolama sistemlerinde kullanılacak nitelikli malzemelere duyulan ihtiyaç her geçen gün artış göstermektedir. Süperkapasitörlerde sistemin en önemli bileşeni olan, elektrot malzemesi olarak kullanılan karbon esaslı malzemeler başta olmak üzere çeşitli malzemeler kullanılabilmektedir. Bunların arasında karbon esaslı malzemeler ucuz olmaları,

çevreye zararları yok denecek kadar az olmaları ve sürdürülebilir üretim açısından kaynaklarının bolluğu sebebiyle endüstriyel anlamda sıkça tercih edilmektedir. Birçok açıdan üstün özelliklere sahip karbon esaslı bir malzeme olan grafen bu alanda öne çıkmaktadır. Grafen, kararlı yapısıyla iki boyutlu karbon atomlarının kristal karakteristiğine sahip olan oldukça önemli bir malzemedir. Üstün fiziksel, kimyasal ve elektriksel özelliklerine bağlı olarak, günümüz ileri teknoloji malzemeleri arasında yer alan grafen, kullanım alanları açısından düşünüldüğünde birçok avantaj sunmakta olup günümüzde akademik ve ticari çalışmaların ilgi odağı olmuştur. Grafen tek bir atom kalınlığında, iki boyutlu, nano yapıda ve sp^2 karbon atomları içeren bir karbon esaslı malzemedir. Geniş yüzey alanı, iyi elektronik iletkenlik, yüksek ısı, mekanik ve kimyasal dayanıklılık gibi birçok üstün özelliklere sahiptir [1,2]. Grafen malzemelerinin süperkapasitörlerde kullanımı, süperkapasitör özelliklerini iyileştirmekte ve performanslarına önemli düzeyde katkı sağlamaktadır. Ayrıca, ısı dayanımları sebebiyle ekstra soğutma sistemine ihtiyaç duyulmadan kullanılmaktadır. Yüksek yüzey alanı sayesinde depolama esnasında gerekli olan miktarda iyonların yüzeyde tutunmasını sağlamak ve bu durum bir süperkapasitörün performansını etkileyen birincil parametreler arasında bulunmaktadır [3,4]. Grafenin bir diğer üstün özelliği de yüksek elektronik iletkenliği sayesinde süperkapasitörlerde hızlı şarj özelliği sağlamasıdır [5]. Enerji depolamada grafenin performansını iyileştirmek için çeşitli uygulamalar araştırılmıştır. Bu uygulamalar arasında grafenin elektronik özelliklerinde değişiklik ve yük dağılımına etki için heteroatomları (O, N, S, B ve P) grafenin halka yapısı içerisine katkılama, grafenin elektrokimyasal özelliklerini geliştirmek için en etkili yöntemler arasında yer almaktadır [6]. Grafen nanotabakalarına azot (N), bor (B), fosfor (P), kükürt (S), klor (Cl) ve flor (F) katkılama yapılmaktadır. Katkılanan grafen malzemesinin iletken ve yarı iletken özelliklerini geliştirmekte ve bu malzemeler enerji depolama sistemlerinde kullanılmaktadır. Ayrıca bu katkılama işlemi yüzey özelliklerini iyileştirir ve yapısal ilave özellikler kazandırabilir. Grafenin altıgen halka yapısı içerisine heteroatom katkılama grafene yeni özellikler kazandırmakta ve bant boşluğunun ayarlanmasına yardımcı olmaktadır. Bu sayede elektrokimyasal

özellikleri değişen ve gelişen grafen esaslı malzemeler süperkapasitörler başta olmak üzere pek çok enerji depolama sistemlerinde kullanılmaktadırlar [7–9]. Heteroatomlar grafen yapısına kovalent olarak bağlanabilir ve heteroatom katkısı p tipi veya n tipi elektronik yapıya etki eder. Elektronik yapının değişimi kapasitif bir etki yapabilmekte ve dönüşümlü şarj deşarj testi esnasında kararlılığı artırmaktadır. Katkılama işlemi elektronik bant yapısının gelişmesiyle ve farklı bölgelerine heteroatom yerleşmesiyle enerji depolama performansına ek özellikler sunmaktadır [10–12].

1.2 Tezin Amacı

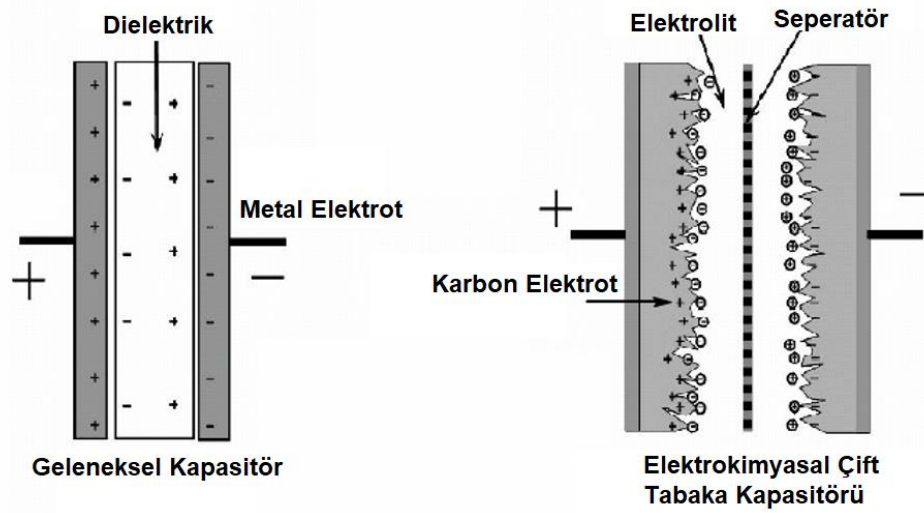
Bu tez çalışmasında, ilk kez Yucel Metodu kullanılarak üretilen heteroatom katkılı grafen elektrot ve grafen tozlarının süperkapasitör performansları incelenmiştir. Bu amaçla hazırlanan heteroatom katkılı grafen esaslı elektrotların spektroskopik, morfolojik ve elektrokimyasal karakterizasyonları yapılmış olup dönüşümlü şarj deşarj testleri ile süperkapasitör performansları araştırılmıştır. Elektrotların kulombik yük verimlilikleri, spesifik kapasitansları, enerji ve güç yoğunluğu değerleri hesaplanmıştır. Hazırlanan heteroatom katkılı grafen tozlarının yüzey morfolojilerini incelemek amacıyla taramalı electron mikroskopu analizleri yapılmıştır. Ayrıca grafen tozlarının özelliklerini belirlemek için Raman spektroskopisi analizleri yapılmıştır. Yüzey alanlarının artırılması amacıyla grafen tozları ultrasonik homojenizatörle öğütülerek boyut optimizasyonları yapılarak, öğütme esnasında zeta potansiyel değerleri de ölçülmüştür. Yüzey özelliklerinin belirlenmesi amacıyla üretilen heteroatom katkılı grafen tozlarına X-ışını fotoelektron spektroskopisi analizleri yapılmıştır. Yucel Metodu ile hazırlanan heteroatom katkılı grafen tozlarının düğme pil şeklinde simetrik süperkapasitör performansları incelenmiştir. Burada elektrolit olarak sulu çözeltilerin kullanılmasıyla geniş potansiyel aralıklarında çalışabilen yüksek spesifik kapasitans, enerji ve güç yoğunluğuna sahip süperkapasitör cihazları geliştirilmiştir. Elde edilen düğme pil şeklindeki simetrik süperkapasitörlerin elektrokimyasal performanslarının incelenmesinde dönüşümlü voltametri,

elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve dönüşümlü şarj deşarj testleri kullanılmıştır.

1.3 Hipotez

Yapılan tez çalışmasında Yucel Metodu ile üretilen heteroatom katkılı grafen esaslı elektrotların ve grafen tozları kullanılarak elde edilen düğme pil şeklindeki simetrik süperkapasitörlerin performanslarının araştırılması ve mevcut grafen üretim metotlarıyla üretilen grafen tozlarından elde edilen süperkapasitörlerden daha iyi performans özelliklerine sahip süperkapasitörlerin literature kazandırılması düşünülmüştür. Yucel Metot ile üretilen heteroatom katkılı grafen tozlarının hazırlanması tek basamakta, çevreci ve çok düşük maliyetlerle yapılabildiğinden mevcut üretim yöntemlerine kıyasla pekçok avantaja sahiptir. Bu grafen tozlarının simetrik süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanılmasıyla birlikte sulu elektrolit ortamında geniş potansiyel aralığında çalışabilen yüksek kapasiteli süperkapasitör cihazları elde edilmiştir. Bu tez çalışmasında grafit gibi ucuz bir öncül kullanılarak ek bir ayrıştırma ve saflaştırma işlemine ihtiyaç duyulmadan üretilen heteroatom katkılı grafen elektrotlar ve grafen tozları kullanılarak sulu elektrolitlerle çalışan yüksek performanslı simetrik süperkapasitör sistemlerinin oluşturulması hedeflenmiştir.

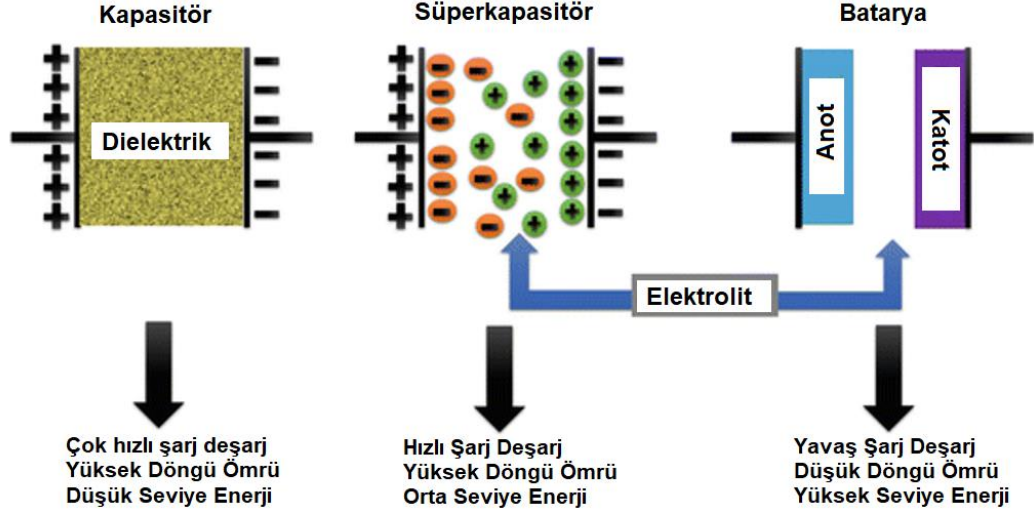
Kapasitörler, iki metal plaka arasına yerleştirilmiş yalıtım tabakasından oluşmuştur. Oluşan elektrik alan sayesinde elektrostatik olarak yük depolanır. Biriken yük'ün miktarı, levhaların arasındaki boşluk (d) ve alanın (A) bir fonksiyonu olarak ölçülür ve kapasitans olarak ifade edilir (C). Kapasitörde $d \approx 1 \mu\text{m}$ ve A ise 1'den küçüktür. Yani depolanan yük'ün miktarının çoğalması için mesafeyi kısaltmak ve alan değerini büyütmek gereklidir. Süperkapasitörlerin temeli işte bu noktada atılmıştır. Süperkapasitörde, kısa devreyi oluşumunun önüne geçmek için elektrotlar arasına ayırıcı (seperatör) konulur ve içerisine sıvı elektrolit ilave edilir [13]. Elektrolit iyonları şarj-deşarj esnasında zıt yüklü elektrodun yüzeyine gelerek bir yük katmanı oluşturur. Elektrot ile elektrolit arasındaki arayüzde biriken yük nanometre düzeyinde bir ayırma mesafesinde iki yüklü katman oluşturur ve bu mekanizmanın işlediği süperkapasitörler elektrokimyasal çift tabaka süperkapasitörleri olarak adlandırılır. Genellikle karbon esaslı malzemelerin kullanıldığı çift tabaka süperkapasitörlerinde, yüzey alanı son derece önemli bir parametredir. Yüksek yüzey alanına sahip malzemelerin kullanılmasıyla süperkapasitörler kapasitörlerden yaklaşık olarak 10.000 kat daha fazla yükü depolayabilirler. Geleneksel süperkapasitör ile süperkapasitör çalışma mekanizmalarının gösterimi Şekil 2.1'de verilmiştir [14].



Şekil 2.1 Geleneksel Süperkapasitör ile Süperkapasitör Çalışma Mekanizmaları

2.1 Süperkapasitörler ve Bataryalar

Süperkapasitörler ile bataryalar arasında çalışma prensibi olarak temel farklılıklar vardır. Batarya sisteminde anot ve katot bulunur ve elektrolit, pilin deşarj edilmesi esnasında iyonların anottan katoda taşınmasına, şarj sırasında katottan anoda geçmesini sağlar [15]. Batarya tipine göre elektrot ve elektrolit arasındaki taşınan yükün mekanizması değişir. Bataryaların çeşitleri, potansiyelleri ve şarj deşarj sırasında gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar Şekil 2.2’de gösterilmiştir. Bu noktada piller ile süperkapasitörler arasındaki temel bir fark ortaya çıkmaktadır. Pil sisteminde enerji kimyasal olarak depolanırken, süperkapasitör sisteminde enerji yüzeyde şarj ile depolanmaktadır. Pillerin ve süperkapasitörlerin güç performansları arasındaki büyük farkın varlığı depolama mekanizmalarıyla anlaşılabilir. Pil sisteminde güç yoğunluğu reaksiyon hızı ve iyonların anottan katoda toplu taşınması ile sınırlıyken, süperkapasitörde bu tür sınırlamalar olmadığından yüksek güç kapasiteleri elde edilebilir [16]. Kapasitör, süperkapasitör ve batarya’nın mekanizmaları Şekil 2.2’de gösterilmiştir [17].



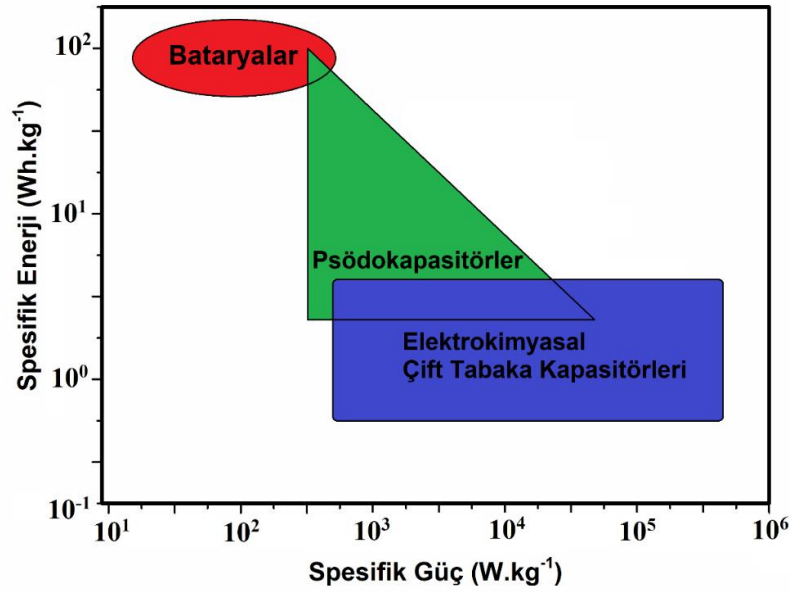
Şekil 2.2 Kapasitör, Süperkapasitör ve Batarya Şematik Gösterimi

Piller ve süperkapasitörler arasındaki diğer temel farklardan biri şarj deşarj döngü sayıları arasındaki farktır. Pil sistemleri yaklaşık olarak 1000 döngü kadar çalıştırılabilirken, süperkapasitörler neredeyse 100.000 döngünün üzerinde çalıştırılabilirler. Ancak süperkapasitörler (5-7 Wh/kg), pillere (20-150 Wh/kg) kıyasla daha düşük enerji yoğunluklarına sahip olduklarından, bu kısımlarının geliştirilmesi için çalışmalar yapılmaktadır [6,7].

2.2 Süperkapasitör Performans Özellikleri

Süperkapasitörlerin, geleneksel enerji depolama cihazlarına göre çeşitli avantajlara sahiptir: Süperkapasitörler, geleneksel kapasitörler ve pillerin arasında orta seviyede bir performans gösterir. Geleneksel kapasitörlerden daha yüksek enerji yoğunluğu ancak daha yüksek güç yoğunluğu üretirler. Süperkapasitörler, piller için saatlere ve kapasitörler için milisaniyeye kıyasla saniyeler içinde şarj edilebilir. Süperkapasitörler, şarjı oldukça yüksek oranlı geri dönüşümlü bir süreçte depolar [20]. Tipik şarj edilebilir piller yalnızca birkaç yüz şarj/deşarj döngüsü boyunca dayanırken, süperkapasitörler yüzbinlerce döngüye ulaşabilirler. Süperkapasitörler olağanüstü çalışma koşulları altında kullanılabilirler. Örneğin, süperkapasitörler, pillerin kullanılmadığı -40°C 'ye kadar düşük sıcaklıklarda kullanılabilir. Geleneksel pillerde olduğu gibi ağır metaller direkt olarak kullanılmaz ve ömürleri tükendiğinde imha sorunları da

yoktur [21]. Kapasitör, Süperkapasitör, Batarya ve Yakıt Pilleri'nin Enerji ve güç yoğunluk değerleri Şekil 2.3'te Ragon eğrisi ile gösterilmiştir.



Şekil 2.3 Ragon Eğrisi

2.3 Süperkapasitörlerin Enerji Depolama Mekanizmaları

Yük depolama mekanizmasına göre, süperkapasitörler üç ana tipte sınıflandırılabilir: elektrikli çift tabaka kapasitörler, psödokapasitörler ve hibrit kapasitörler.

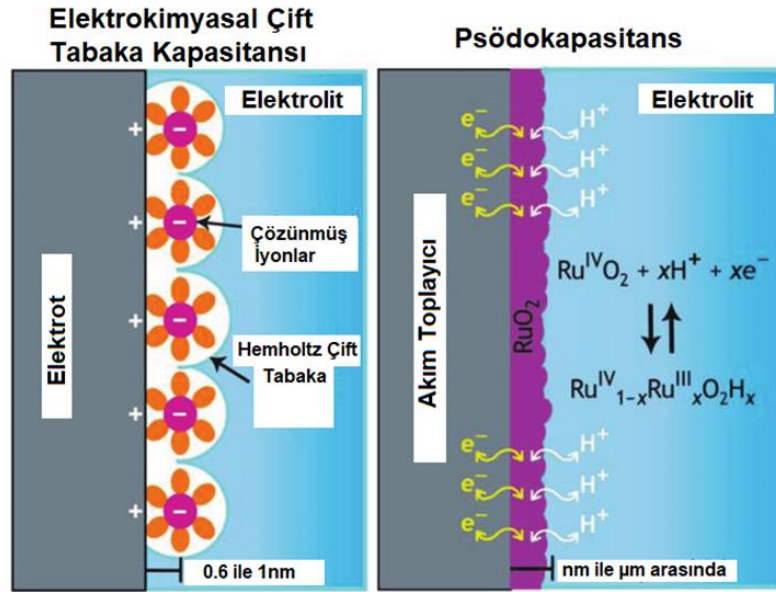
Tablo 2.1 Elektrikli çift tabaka kapasitörler, psödokapasitörler ve hibrit kapasitörler için karşılaştırma tablosu

Süperkapasitör Tipleri	Elektrikli çift tabaka kapasitörler	Psödokapasitörler	Hibrit Kapasitörler
Mekanizma	Elektrostatik olarak iyon adsorpsiyon ve desorpsiyonu	Faradayik Reaksiyon	Faradayik Reaksiyon ve Elektrostatik olarak iyon adsorpsiyon ve desorpsiyonu

Tablo 2.2 Elektrikli çift tabaka kapasitörler, psödokapasitörler ve hibrit kapasitörler için karşılaştırma tablosu (devamı)

Elektrot Malzemesi	Aktif Karbon, Grafen, Karbon Nanotüp, Karbon Esaslı Malzemeler	İletken Polimer, Metal Oksitler, Redoks aktif malzemeler	Kompozit Malzemeler, Asimetrik Psödoaktif Malzeme/EDLC
Enerji ve Güç Yoğunluğu	E: Düşük P: Çok Yüksek	E: Orta P: Yüksek	E: Orta P: Yüksek

Elektrikli çift tabaka kapasitörlerde yükler kapasitif malzemede depolanması yerine esas olarak elektrot ve elektrolit arasındaki ara yüzde oluşturulan bir elektrokimyasal çift tabakada depolar. Elektrokimyasal çift tabaka süperkapasitörleri ve psödokapasitörler'in enerji depolama mekanizmaları Şekil 2.4'de gösterilmiştir [22].



Şekil 2.4 Elektrokimyasal çift tabaka süperkapasitörleri ve Psödokapasitörler'in Enerji Depolama Mekanizmaları

Bu nedenle, kapasite ağırlıklı olarak elektrolit iyonlarının erişebildiği yüzey alanına bağlıdır [23]. Elektrokimyasal çift tabaka kapasitörlerin performanslarını etkileyen önemli faktörler arasında spesifik yüzey alanı, gözenek boyutu dağılımı,

gözenek şekli ve yapısı, elektriksel iletkenlik ve yüzey işlevselliği bulunmaktadır [24]. Psödokapasitörler, iletken polimerlerin veya metal oksitlerin yüzeyinde meydana gelen hızlı ve tersinir redoks reaksiyonları yoluyla yükü depolar [25]. Psödokapasitörde meydana gelen redoks reaksiyonları nedeniyle, genellikle düşük döngüsel kararlılık gösterirler. Hibrit sistemler, pil özelliği gösteren elektrotu aynı hücrede kapasitör özellikteki elektrotla birleştirerek psödokapasitörlere ve elektrokimyasal çift tabaka kapasitörlere bir alternatif sunar [26]. Ayrıca, optimum performans için farklı elektrolitler tasarlayarak bu tür hibrit konfigürasyonlarda, çalışma potansiyel aralığını genişletmek ve kararlı bir yapı oluşturmak için de tasarlanabilirler [27].

2.4 Süperkapasitörlerin Endüstride Kullanımı

Kesintisiz güç kaynağı uygulamalarında, aküler, bir jeneratör başlamadan önce genellikle 5 ila 15 dakikalık yedek zamanlı güç sağlar ve tam yükü karşılayabilirler. Süperkapasitörler, tam güçte yalnızca 5 ile 20 saniye yedekleme sağlayabilir. Bu nedenle, süperkapasitörlerin yüksek fiyatları, yüksek boyutları ve kütleleri nedeniyle yalnızca uzun çalışma süresi gerekmediğinde kullanımlarının söz konusu olabileceği anlamına gelir [16,17]. Günümüzde, daha yüksek enerjili kesintisiz güç kaynakları için geleneksel aküyü ve daha yüksek güçlü kesintisiz güç kaynakları için süperkapasitörleri birleştirmek faydalıdır. Süperkapasitörlerin yüksek gelişme yaşadıklarını ve fiyat açısından giderek daha rekabetçi hale geldikleri de bildirilmiştir [30]. Hibrit araç sistemlerinde kullanılan yakıt hücreleri yavaş dinamiklere sahiptir. Bu durum depolama cihazlarıyla daha hızlı dinamiklerle telafi edilebilir. Piller en iyi enerji yoğunluğu sunmalarına rağmen kötü bir güç yoğunluğuna sahiptir. Pillerin aksine, süperkapasitörler daha düşük enerji yoğunluğuna (1000 kat daha düşük) ancak daha yüksek güç yoğunluğuna (100 kat daha yüksek) sahiptir ve çok hızlı dinamik döngüler (1 ms'ye yakın şarj) sağlar [31]. Ayrıca pil ömrü çalışma sıcaklığı; boşaltma döngülerinin sayısı ve derinliği; oranı ve nihayetinde deşarj olmuş bir durumda dinlenme miktarı ve sayısı ve aşırı şarj gibi birçok faktöre bağlıdır. Ayrıca süperkapasitörler pillerden daha fazla döngü sağlayabilir ve çok hızlı dinamik döngülere çok uygundur

[20,21]. Süperkapasitör, mikro döngüleri ve hızlı dinamik güç kaynağını sağlayan en yüksek dinamik güç kaynağıdır. Akü, dinamik sınıflandırmada yakıt hücreleri ve süperkapasitörler arasındadır. Hibrit elektrikli araçlarda, metro trenleri ve tramvay taşımacılığı vb, kısa mesafelerde sık sık durur. Bunlar özellikle; yüksek güç kapasitesine, uzun çalışma ömrüne ve düşük bakım gereksinimlerine sahip olması gereken güvenli ve güvenilir enerji depolama cihazları gerektirir. Elektrokimyasal süperkapasitörler, bu gereksinimleri karşılayabilecek cihazlardan biridir [34]. Hızlanma veya tırmanma sırasında elektrokimyasal kapasitörler yük gereksinimleri sağlamak ve bütün bunları düşük sıcaklıklarda da yapabilmek adına önemlidir. 5-10 s süren normal frenlemede, elektrokimyasal süperkapasitör bir sonraki hızlanma için kinetik enerjiyi depolamak için yakalar. Elektrikli ve hibrit elektrikli araçlar için birincil enerji kaynağı olarak hizmet etmek uygun olmasa da, pik güç sağlamak ve hızlanma sırasında ana yükü aküden almak için ideal bir enerji depolama cihazıdır. Frenleme, enerjiyi rejeneratif frenlemeden yakalamak/saklamak ve motoru daha düşük sıcaklıklarda bile sık sık çalıştırmak için elektrokimyasal süperkapasitörler kullanılabilir [23,24]. Bir diğer örnek yenilenebilir enerji kaynaklarında kullanımıdır. Güneş ve rüzgar enerjisi genellikle hava koşullarıyla dalgalanır. Hava değişimleri milisaniye veya bir dakika içinde meydana gelir. Hava değiştikçe, güç çıkış ve elde edilen potansiyel %10'a kadar değişebilir. Bu değişkenlik, kararsızlık oluşturur ve kaynakların %30-50 oranlarında zayıf bir şekilde kullanılmasına neden olur. Elektrokimyasal kapasitör daha küçük bir paket boyutunda birkaç saniye reaktif güç sağlayarak bu durumun oluşmasını engelleyerek yüksek verimle depolama sağlar [37].

2.5 Süperkapasitörlerde Kullanılan Elektrot Malzemeleri

2.5.1 Elektrikli Çift tabaka Kapasitörler için Malzemeler

Elektrikli Çift tabaka Kapasitörlerde (EDLC) kapasitans değerini yükseltmek için yüksek spesifik yüzey alanı ve elektronik olarak iletken elektrotlar kullanılmaktadır. Grafen, karbon nanotüpler, aktif karbonlar grafen gibi çok çeşitli malzemeler süperkapasitör elektrot malzemesi olarak denenmiştir [38]. Çeşitli gözenek boyutlarına sahip olarak üretilen aktif karbonlar elektrikli çift tabaka

kapasitörlerde sıklıkla tercih edilmelerine rağmen, yüzey alanlarıyla doğrusal olarak kapasitans değerleri artmaz. Bu nedenle yalnızca aktif karbonların kullanıldığı çalışmalarda düşük spesifik kapasitans değerleri elde edilir [27,28]. Tek boyutlu malzemeler olan karbon nanotüpler, elektrikli çift tabaka kapasitörlerde çok fazla miktarda çalışılmıştır. Yüksek elektrik iletkenlikleri ve kolayca erişilebilen yüzey alanları nedeniyle genellikle yüksek güç uygulamaları için tercih edilen malzemelerdir. Ancak yüzey alanları genellikle $750 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ 'den küçük olduğundan aktif karbonlara göre daha az enerji yoğunluğuna sahiptirler [41]. Grafen ayrıca kimyasal kararlılığı, düşük maliyeti, $\sim 2630 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ 'lik en üst spesifik yüzey alanı, olağanüstü elektriksel iletkenliği, iyi mekanik esnekliği ve $\sim 21 \text{ }\mu\text{F}$ dahili kapasitansı nedeniyle süperkapasitör elektrotları için çok uygun bir aday olarak rapor edilmiştir [42]. Bu nedenle, grafenin yüzey alanı süperkapasitör cihazlarının performansını önemli ölçüde etkiler. Bununla birlikte, süperkapasitör cihazlarında bir elektrot malzemesi olarak grafenin kullanılmasının ana dezavantajı, aglomerasyonu ve ardından bitişik tabakalar arasında Van der Waals çekim kuvvetleri yoluyla yeniden istiflenmesidir. Yeniden istiflenme, etkin yüzey alanını ve dolayısıyla kapasitansını düşürecektir. Bu nedenle, grafene MnO_2 ve RuO_2 gibi metal oksit nanopartiküllerinin eklenmesi bu dezavantajın ve üstün kapasitansının üstesinden gelebilir. Grafen elektrotlara dayalı süperkapasitörlerin elektrokimyasal performansını geliştirmek için nanopartiküllerin kullanılmasına ilişkin bu yaklaşım da avantajlıdır. Örneğin, süperkapasitörler için elektrot malzemeleri olarak MnO_2 nanopartiküllü grafenin bileşimi, yaklaşık 216 F.g^{-1} toplam kapasitansla sonuçlanmıştır. Pozitif elektrotu olarak MnO_2 /grafen kompozit ve negatif elektrotu olarak ayrı grafen içeren asimetric süperkapasitörün $\sim 30 \text{ kW.kg}^{-1}$ ideal güç yoğunluğu ve $\sim 42 \text{ Wh.kg}^{-1}$ enerji yoğunluğu gösterdiği bildirilmiştir. Süper kapasitörlerde başka karbonlar da kullanılır. Elektrot seçimi için genel özellikler arasında, iyi elektrik iletkenliğine sahip yüksek ve erişilebilir spesifik bir yüzey alanıdır. Örneğin, karbonnanotüpler'in tipik tübüler yapısı yerine konik bir yapıya sahip tek duvarlı karbon nanohornlar, yüksek güçlü süperkapasitörler için kullanılmıştır [43].

2.5.2 Psödokapasitörler için Malzemeler

Psödokapasitörlerde elektrot olarak kullanım için redoks davranışı sergileyen malzemeler arasında geçiş metal oksitleri ve iletken polimerler bulunur. Psödokapasitör uygulamaları için kullanılabilen metal oksitlerin, elektronik olarak iletken olması, geri dönüşü olmayan faz/yapı değişiklikleri olmaksızın sürekli bir potansiyel aralığı üzerinde iki veya daha fazla oksidasyon durumunda bulunması gereklidir. Kapasitif davranışı, elektrot yüzeyinde veya yakınında protonların adsorpsiyonuyla birleştirilen bir dizi hızlı, tersinir elektron transfer reaksiyonunuyla elde edilir [32,33]. Birçok metal oksit'in denendiği psödokapasitörlerde manganez oksit yüksek enerji yoğunluğu ve yaklaşık 1380 F.g⁻¹ yüksek teorik kapasitansı nedeniyle ilgi çekici olmuştur [46]. Ancak metal oksitlerle yapılan süperkapasitörlerin çoğu pahalı olduklarından ticari olarak kullanılmaz.

Ayrıca psödokapasite için pekçok iletken polimer (polianilin, polipirrol, politiyofen ve bunların türevleri) denenmiş ve yaklaşık 3.0 V'luk çalışma voltajlarında çeşitli susuz elektrolitlerde yüksek gravimetrik ve hacimsel psödokapasitans elde edilmiştir. Ancak zayıf kararlı yapıları nedeniyle iletken polimerler kompozitleri halinde kullanılırlar [47]. Metal oksit ve iletken polimerlerin kullanıldığı psödokapasitörlerde faradayik olaylar düşük hızla gerçekleştiğinden, elektrokimyasal çift tabaka süperkapasitörlere göre daha düşük güç yoğunluklarına sahiptirler [48].

2.5.3 Hibrit Süperkapasitörler için Malzemeler

Asimetrik süperkapasitörler olarakta bilinen hibrit süper kapasitörlerde asimetrik konfigürasyon, sulu elektrolitlerin çalışma potansiyelini suyun termodinamik sınırının (~1.2 V) ötesine uzatabilir. Karbon, hidrojen evrimini nominal termodinamik değerin altındaki potansiyellere kaydırıldığından, yüksek oksijen aşırı potansiyeline sahip psödokapasitif metal oksitler ile birleştiğinde, 2.0V'a kadar çalışabilirler. Hibrit süperkapasitörlerin enerji yoğunluğu 20 Wh.kg⁻¹ kadar yüksek olabilir, bu bir kurşun asit bataryasına yakındır ayrıca çevrim ömrü daha yüksek olması diğer bir avantajıdır [37,38].

Lityum iyon kapasitörler, pil tipi pozitif elektrot ve karbon negatif elektrot kombinasyonunu içeren yeni ortaya çıkan bir başka hibrit kapasitör teknolojisidir. Lityum iyon kapasitörler elektrokimyasal çift tabaka kapasitörlerin enerji yoğunluğunun iki katından fazla olan 15 Wh.kg^{-1} değerine ulaşmışlardır. Genellikle, pil tipi elektrot, pozitif elektrot potansiyelini düşüren ve 3.8-4.0 V'a kadar yüksek çıkış voltajına izin veren lityum iyonları ile önceden katkılanır. Mevcut lityum iyon pillerde son teknoloji anot malzemesi olan grafit dahil olmak üzere çeşitli pil tipi elektrotlar geliştirilmiş ve ticarileştirilmiştir [39,40].

2.6 Süperkapasitörlerde Kullanılan Elektrolitler

Elektrokimyasal süperkapasitörlerin temel bileşeni olan elektrolitler iyonik iletkenlik sağlar ve böylece hücredeki her elektrotta yük dengelemesini kolaylaştırır. Bir elektrokimyasal süperkapasitör içindeki elektrolit, yalnızca elektriksel çift katman oluşumunda ve şarj depolama için tersinir redoks reaksiyonlarında (psödokapasitörlerde) temel bir rol oynamakla kalmaz, aynı zamanda elektrokimyasal süperkapasitörün performansını belirler. Şu anda, ticari elektrokimyasal süperkapasitörlerin çoğu hücre çalışma potansiyeli 2.5-2.8 V olan organik elektrolitleri kullanır. Çoğu organik elektrolit bazlı asetonitril çözücüyü kullanırken diğerleri propilen karbonat çözücüyü kullanır. Elektrolit yapısında: iyon tipi ve boyutu; iyon derişimi ve çözücü; iyon ve çözücü arasındaki etkileşim; elektrolit ve elektrot malzemeleri arasındaki etkileşim; ve potansiyel çalışma aralığı gibi özellikler elektrokimyasal çift tabaka kapasitansı, psödokapasite, enerji/güç yoğunlukları ve elektrokimyasal süperkapasitör döngü ömrü üzerinde bir etkiye sahiptir. Ayrıca, iyon ve çözücü arasındaki ve elektrolit ile elektrot malzemesi arasındaki etkileşimler, elektrokimyasal süperkapasitör'lerin ömrünü ve kendi kendine deşarjını etkileyebilir. Elektrolitler esas olarak sıvı elektrolitler ve katı/yarı katı hal elektrolitleri olarak iki kısma ayrılırlar. Genel olarak, sıvı elektrolitler ayrıca gruplandırılabilir. Sulu elektrolitler, organik elektrolitler ve iyonik sıvılar katı veya yarı katı haldeki elektrolitler genel olarak organik elektrolitlere ve inorganik elektrolitlere bölünmüştür. Her elektrolitin kendi avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır. Örneğin, sulu elektrolitler hem

yüksek iletkenliğe hem de kapasitansa sahiptir, ancak çalışma potansiyelleri dar ayrışma ile sınırlıdır. İyonik sıvılar organik elektrolitlerden daha yüksek voltajlarda çalışabilir. Katı hal elektrolitleri sıvı elektrolitlerin potansiyel sızıntı problemini önleyebilir, ancak aynı zamanda düşük iletkenlik gibi bir dezavantaja sahiptirler [53].

2.6.1 Sulu Elektrolitler

Genel olarak, enerji yoğunluğu göz önüne alındığında, sulu elektrolitler, dar voltaj pencereleri nedeniyle ticari elektrokimyasal süperkapasitör ürünleri için pek kullanılmaz. Bu durum, çoğu ticari elektrokimyasal süperkapasitörlerin sulu elektrolitler yerine organik elektrolitler kullanmasının ana nedenlerinden biri olabilir. Ancak sulu elektrolitler daha çok araştırılmakta ve geliştirilmeye çalışılmaktadır. Örneğin, 2014 yılında, yayınlanan literatürün yaklaşık %84.8'i elektrokimyasal süperkapasitörler için sulu elektrolitler kullanılmıştır. Bunun temel nedeni, sulu elektrolitlerin ucuz olması ve özel koşullara ihtiyaç duymadan laboratuvarlarda kolayca kullanılabilmesi ve dolayısıyla imalat ve montaj işlemlerini büyük ölçüde basitleştirmesidir. Öte yandan organik elektrolitler ve iyonik sıvılar, genellikle karmaşık saflaştırma prosedürleri gerektirir. Normalde, sulu elektrolitler yüksek iletkenlik sergiler (örneğin, 25 ° C'de 1 M H₂SO₄ için yaklaşık 0,8 S.cm⁻²), bu değer organik ve iyonik sıvı elektrolitlerinkinden daha yüksektir [54]. Ayrıca bu değer yüksek olması direnci düşürmek için faydalıdır ve daha iyi güç dağıtımına yol açar. Sulu elektrolitler için seçim kriterleri genellikle çıplak ve hidratlanmış katyonların ve anyonların boyutlarını ve iyonların hareketliliğini dikkate alır; bu durum, yalnızca iyonik iletkenliği değil, aynı zamanda spesifik kapasitans değerini de etkiler. Ek olarak, elektrolit seçiminde bir elektrolitin satbil potansiyel çalışma aralığı ve korozyon oluşturma derecesi de dikkate alınmalıdır.

Genel olarak, sulu elektrolitler, H₂SO₄, KOH ve Na₂SO₄'ün genel olarak kullanıldığı ve aynı zamanda en sık kullanılan elektrolitlerin olduğu asit, alkali ve nötr çözeltiler halinde gruplandırılabilir. Sulu elektrolitlerin ana dezavantajı, suyun ayrışmasıyla sınırlanan nispeten dar potansiyel çalışma aralıklarıdır. Örneğin, hidrojen evrimi, standart hidrojen elektroduna standart hidrojen elektrodu'na

karşı karşı yaklaşık 0 V'luk bir negatif elektrot potansiyelinde meydana gelir ve yaklaşık 1.23 V'luk bir pozitif elektrot potansiyelinde oksijen oluşumu meydana gelir; ortaya çıkan elektrokimyasal süperkapasitör, yaklaşık 1.23 V'luk bir hücre voltajına sahiptir. Gaz oluşumu, potansiyel olarak süperkapasitör hücrelerinin yırtılmasına neden olur, güvenliği tehdit eder ve performansı düşürür [55]. Gaz oluşumunu önlemek için, sulu elektrolitli süperkapasitörlerin hücre voltajı genellikle yaklaşık 1.0 V ile sınırlandırılır. Farklı asidik elektrolitler arasında H_2SO_4 , esas olarak çok yüksek iyonik iletkenliği nedeniyle (1.0 M H_2SO_4 için $0,8 \text{ S.cm}^{-1}$) sulu bazlı süperkapasitörler için en yaygın kullanılan asit elektrolittir. Tabi ki, bu iletkenlik büyük ölçüde H_2SO_4 derişimine bağlıdır. Genel olarak, elektrolitin iyonik iletkenliği asit derişimi çok düşükse azaltılabilir. H_2SO_4 elektrolitinin maksimum iyonik iletkenliği, 25°C 'de 1.0 M derişimde elde edilir ve çalışmaların çoğunda, özellikle karbon bazlı elektrot malzemeleri kullanan süperkapasitörler için 1.0 M H_2SO_4 elektrolit çözeltisi kullanır. Ek olarak, nötr elektrolitlere kıyasla H_2SO_4 'ün daha yüksek iyonik iletkenliği nedeniyle, çözelti direnci genellikle nötr elektrolitlerden daha düşüktür [56]. H_2SO_4 gibi güçlü bir asit elektroliti içeren elektrokimyasal çift tabaka süperkapasitörler için, son birkaç yılda yayınlanan literatürde bildirilen spesifik kapasitanslar esas olarak 100 ila 300 F.g^{-1} aralığındadır [44,45]. Aslında, spesifik kapasitansa en büyük katkı, birçok çalışmada incelendiği üzere karbon bazlı elektrot malzemelerinden yapılır, ve kapasitans değerine elektrolit katkısı elektrot malzemelerinden daha az olmalıdır [26,46,47]. Elektrokimyasal çift tabaka süperkapasitörlerin düşük enerji yoğunluğu nedeniyle, psödokapasitörler gibi diğer süperkapasitör türlerini keşfederek enerji yoğunluğunun değerini artırmak için yoğun çaba sarf edilmiştir. Karbon bazlı elektrot malzemeleri için, sulu H_2SO_4 elektrolitindeki spesifik kapasitansın, çift tabaka kapasitansının yanı sıra bazı psödokapasitans katkılarını da içerdiği gösterilmiştir [4,48]. Bu durumun oksijenli karbon türleri gibi belirli yüzey işlevlerinde meydana gelen hızlı redoks reaksiyonları sebebiyle olduğu açıklanmıştır [60]. Bu psödokapasite, karbon malzeme yüzeylerine heteroatomlar (örneğin oksijen [61], azot [50,51] ve fosfor [64]) katılarak daha da artırılabilir. Elektrolitin doğasının, karbon esaslı malzemelerin psödokapasitif özellikleri

üzerinde güçlü bir etkiye sahip olduğu vurgulanmalıdır çünkü yüzey işlevsellikleri farklı elektrolitlerle farklı şekilde davranır.

2.6.2 Nötr Elektrolitler

Asidik ve alkali elektrolitlerin yanı sıra, nötr pH değerine sahip elektrolitler de elektrokimyasal süperkapasitörler için geniş çapta incelenmiştir. Bu durum, daha büyük çalışma potansiyeli pencereleri, daha az korozyon ve daha fazla güvenlik gibi avantajlarından kaynaklanmaktadır. Nötr elektrolitlerdeki tipik iletken tuzlar arasında Li (ör. LiCl, Li₂SO₄ ve LiClO₄), Na (ör. NaCl, Na₂SO₄ ve NaNO₃), K (ör. KCl, K₂SO₄ ve KNO₃), Ca (Ca(NO₃)₂) ve Mg (örneğin, Mg₂SO₄) tuzları verilebilir [53,54]. Çeşitli nötr elektrolitler arasında, Na₂SO₄ en yaygın kullanılan nötr elektrolittir ve birçok psödokapasitif malzeme için umut verici bir elektrolit olduğu gösterilmiştir [55,56]. Bu nötr elektrolitler çoğunlukla psödokapasitörlerde ve hibrit süperkapasitör'lerde kullanılır, ancak bazı çalışmalar elektrokimyasal çift tabaka kapasitörlere de odaklanmıştır.

2.6.3 Elektrikli Çift tabaka Kapasitörler için Nötr Elektrolitler

Daha düşük iyonik iletkenlikler nedeniyle, nötr elektrolitler kullanan elektrokimyasal süperkapasitörlerin dirençleri genellikle daha düşüktür. Bununla birlikte, nötr elektrolitli karbon bazlı elektrokimyasal süperkapasitörler, hem asidik hem de alkali sulu elektrolitlerle karşılaştırıldığında artan elektrolit kararlı potansiyel pencereleri nedeniyle daha büyük çalışma potansiyel aralıkları verebilir [57–59].

Bir nötr elektrolit, asidik ve alkaline elektrolitlere kıyasla daha düşük H⁺ ve OH⁻ derişimlerine sahiptir. Bu nedenle, artan bir çalışma potansiyeliyle hidrojen ve oksijen oluşumu reaksiyonları için daha yüksek potansiyel gerekebilir. Bir çalışmada 0.5 M Na₂SO₄ elektrolitli simetrik aktif karbon bazlı bir süperkapasitör için 1.6 V yüksek hücre potansiyelinde 10.000 şarj-deşarj döngüsüyle mükemmel bir çevrim ömrü göstermiştir [66]. Bir diğer çalışmada karbon nanofiber elektrotlar için nitrojen ve oksijen katkısı kullanıldı ve süperkapasitör hücre

voltajını 1.8 V'a yükseltmiş ve elektrolit olarak 1 M Na₂SO₄ ile 450 W.kg⁻¹ güç yoğunluğunda 29,1 W.kg⁻¹ yüksek enerji yoğunluğu elde edilmiştir [72]. 1 M Li₂SO₄ elektrolit olarak kullanıldığı bir çalışmada karbon bazlı simetrik bir elektrokimyasal süperkapasitör için 2.2 V gibi daha da yüksek bir çalışma voltajı elde edilmiştir [73]. Nötr elektrolit bazlı süperkapasitörler için elde edilen çalışma voltajları, KOH ve H₂SO₄ elektrolitleri ile hazırlanan elektrokimyasal süperkapasitörlerin çalışma potansiyellerinden oldukça yüksek olduğundan ve nötr elektrolitler genellikle güçlü asidik ve alkali elektrolitlerden daha az aşındırıcı olduklarından, elektrokimyasal süperkapasitörler için daha uygun adaylar olarak belirlenmişlerdir.

2.6.4 Organik Elektrolitler

Akademik araştırmalarda sulu elektrolit bazlı süperkapasitörlere odaklanan kapsamlı çalışmalar olmasına rağmen, organik elektrolit bazlı süperkapasitörler, tipik olarak 2.5 V ila 2.8 V aralığında yüksek çalışma potansiyeli pencereleri nedeniyle şu anda ticari pazarda kullanılmaktadır. Ayrıca, organik elektrolitlerin kullanılması, mevcut toplayıcılar ve paketler için daha ucuz malzemelerin kullanılmasına izin verir. Ticari elektrokimyasal çift tabaka süperkapasitörleri için tipik organik elektrolitler, asetonitril veya polikarbonat çözücüsü içinde çözündürülmüş iletken tuzlardan (Örneğin; Tetraetilamonyum tetrafloroborat (TEABF₄) oluşur. Bununla birlikte, süperkapasitörler için organik elektrolitler kullanılırken dikkate alınması gereken başka konular da vardır. Sulu elektrolitler kullanan süperkapasitörler ile karşılaştırıldığında, organik elektrolitli süperkapasitörler genellikle daha yüksek bir maliyete, daha küçük bir özgül kapasiteye, daha düşük bir iletkenliğe ve yanıcılık, uçuculuk ve toksisite ile ilgili güvenlik sorunları oluşturur. Ayrıca, organik bir elektrolit, büyük performans düşüşüne ve ciddi kendi kendine deşarj sorunlarına yol açabilecek herhangi bir kalıntı kirliliği (örneğin, su) gidermek için sıkı bir şekilde kontrol edilen bir ortamda uzun ve zor saflaştırma süreçleri gerektirir [53].

2.7 Süperkapasitörlerde Kullanılan Seperatörler

Bir süperkapasitördeki ayırıcı (seperatör), iyon taşınmasına izin verir ancak elektronların geçişine izin vermez ve iki elektrot arasındaki elektriksel ve fiziksel teması önlemeye yöneliktir [74]. Yaygın olarak kullanılan ayırıcılar arasında filtre kağıdı, dokunmamış poliprolin matı, gözenekli poliprolin membran bulunur [63,64]. İdeal bir ayırıcı, iyi elektrik yalıtımına, yüksek gözenekliliğe, düşük kalınlığa ve iyi mekanik kararlılığa sahip olmalıdır. Bir ayırıcı, eşdeğer seri direnci etkileyerek süperkapasitör'ün performansına katkıda bulunur ve güç yoğunluğunu daha da etkiler. Seri direncin artan ayırıcı kalınlığıyla arttığı ve daha yüksek gözenekliliğe sahip bir ayırıcının daha düşük seri dirence yol açtığı bildirilmiştir [77]. Galvanostatik şarj-deşarj eğrisine göre bir süper kapasitörün güç yoğunluğu $P = E/t$ olarak ifade edilebilir, burada E enerji yoğunluğunu ve tdeşarj süresini temsil eder. Daha büyük eş değeri direnç,deşarj potansiyelinin azalmasına ve dolayısıyla daha düşük güç yoğunluğuna yol açar [78]. Bir süperkapasitör seperatörü, yapısal uygulamalar için gerekli olan özellikleri, elektrotlara yük taşıma ve arayüzey yapışmasını da sağlamalıdır [79]. Bir çalışmada cam elyaf keçe (0.16 mm), filtre kağıdı (0.18 mm) ve polipropilen zar (20 µm) dahil olmak üzere çeşitli aşındırıcı ayırıcıların hem elektriksel hem de mekanik performansı karşılaştırılmıştır. Ayırıcı olarak polipropilen membran kullanan süperkapasitörde, diğer ayırıcılara kıyasla en düşük kalınlık nedeniyle en iyi elektrokimyasal özellikleri sunduğu bulunmuştur [80]. Ayırıcı olarak filtre kağıdını kullanan süperkapasitörde, en kötü elektrokimyasal performansı sergilerken, iyi bir arayüzey sunmuştur. Ayırıcının gözenekliliği, süperkapasitöre yeterli miktarda elektrolit sağlayabilmesi için optimum olmalıdır. Çok yüksek gözeneklilik, mekanik mukavemette azalmaya neden olur ve yüksek sıcaklıkta büzölmeye neden olur. Öte yandan, gözeneklilik çok düşükse, ayırıcı yeterli miktarda elektrolit sağlayamaz ve cihazın iç direnci artacak ve dolayısıyla güç yoğunluğunda bir azalma beklenmektedir. Ayırıcının gözenekliliği tekdüze olmalıdır, aksi takdirde ayırıcı elektroliti tüm elektrot malzemesine sağlayamaz ve bu nedenle nihai performans tekrar azalacaktır [81].

Yüksek iç direnç, süperkapasitör cihazının performansını sınırlar. Süperkapasitörün iç direnci, elektrolit ve elektrot'un temas direncine, elektrolit

direncine ve ayırıcıdaki iyonların molar iletkenliğine bağlıdır. Ayırıcı malzeme, elektrotlar arasında iyonik yük dengelemesinden sorumlu olan yarı geçirgen bir malzemedir. Bu nedenle, elektrolit çözeltisindeki elektrolit iyonları'nın molar iletkenliği önemlidir [82]. Yüksek süper kapasitör performansı elde etmek için ayırıcı malzeme bileşimi, yapısı ve kalınlığı önemli faktörlerdir. Ayırıcının ıslanabilirliği ve iyonik iletkenliği yeterince yüksek olmalıdır, aksi takdirde süperkapasitörün güç performansı sınırlı olacaktır.

2.8 Grafen

İki boyutlu bir malzeme olan grafen, çok yüksek taşıyıcı hareketliliği [83], oda sıcaklığında gösterdiği Kuantum Hall etkisi [84] ambipolar elektrik alan etkisi gibi benzersiz elektriksel özelliklerinden dolayı çok ilgi çekmiştir. Grafenin aynı derecede ilginç olan diğer bazı özellikleri, beklenmedik derecede yüksek beyaz ışık emilimidir [85]. Yüksek elastikiyet [86], olağandışı manyetik özellikler [87], yüksek yüzey alanı [88], gaz adsorpsiyonu [89] ve moleküllerle yük-transfer etkileşimleri gibi diğer özellikleri de bulunmaktadır. Grafen normalde tek bir sp^2 bağlı karbon atomu katmanını ifade ederken, iki ve birkaç tabakalı grafenler üzerinde de önemli araştırmalar vardır. 2004 yılında grafen, grafit tabakalardan mikromekanik bölünme ile üretilmiştir. O zamandan beri, grafen sentezinde çok ilerleme kaydedilmiş ve tek tabakalı grafenler ve birkaç tabakalı grafenler hazırlamak için bir dizi yöntem geliştirilmiştir. Grafenin karakterizasyonu, grafen araştırmalarının önemli bir bölümünü oluşturur ve çeşitli mikroskobik ve spektroskopik tekniklere dayalı ölçümleri içerir. Karakterizasyon, tabaka sayısının ve kusur yokluğu veya varlığı açısından numunenin saflığının belirlenmesini içerir. Farklı yüzeylerdeki grafen tabakalarının sayısının belirlenmesi için optik kontrastı en basit ve etkili yöntemdir. Bu yöntem, havadan grafene, grafenden dielektriğe ve (ince dielektrik filmler durumunda) dielektrik-substrat arayüzlerindeki yansıyan ışık ışınlarının girişiminden kaynaklanan kontrasta dayanmaktadır [90]. Taramalı elektron mikroskobik (SEM) görüntülerinde kontrast, tabaka sayısını belirlemenin başka bir yoludur. Düşük elektron ivme geriliminde çalışan numuneden gelen ikincil elektron yoğunluğu, grafen tabakalarının sayısı ile

doğrusal bir ilişkiye sahiptir [91]. Transmisyon elektron mikroskobu (TEM), numunenin kenarlarını görüntülerken tabaka sayısını gözlemlemek için doğrudan kullanılabilir, her tabaka koyu bir çizgiye karşılık gelir.

Raman spektroskopisi, grafenin yapısal ve elektronik özelliklerini araştırmak için tahribatsız bir araç olarak yaygın bir şekilde kullanılmıştır [92]. Raman grafen spektrumunun üç ana bandı vardır. 1300 cm^{-1} civarında bulunan D bandı, kusur kaynaklı bir banttır. 1580 cm^{-1} civarında bulunan G-bandı, sp^2 karbon atomlarının düzlem içi titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 2700 cm^{-1} civarındaki 2D bant, ikinci dereceden bir işleminden kaynaklanır. D ve 2D bantlarının görünümü, çift rezonans Raman saçılma süreci ile ilgilidir ve tabaka sayısının artmasıyla 2D bandı genişler [93].

2.9 Grafen Üretim Yöntemleri

2.9.1 Mekanik Eksfoliasyon

Tabakaların grafitte istiflenmesi, kısmen doldurulmuş pz veya π orbitalinin tabakanın düzlemine dik olarak (van der Waals kuvvetleri dahil) üst üste binmesinin sonucudur. Pul pul dökülme, istiflemenin tersidir. Küçük kafes aralığı ve altıgen kafes düzleminde daha güçlü bağlanma ile karşılaştırıldığında dikey yönde zayıf bağ ve geniş kafes aralığı nedeniyle, grafitin tabakalar halinde dökülmesi yoluyla grafen levhalar üretimi yapılmıştır [94]. Gerçekten de farklı kalınlıktaki grafen levhalar, mekanik soyma yoluyla veya oldukça düzenli pirolitik grafit, tek kristal grafit veya doğal grafit gibi grafit malzemelerden tabakaların soyulmasıyla elde edilebilir. Tabakaların katlanması ve yırtılması, tercihen grafitin simetri eksenleri boyunca meydana gelen sp^2 grafitik ağda sp^3 benzeri hat kusurlarının oluşması nedeniyle ortaya çıkar.

2.9.2 Kimyasal Eksfoliasyon

Kimyasal olarak tabakalar halinde dökülme iki aşamalı bir işlemdir. İlk adım, ara katman aralığını artırmak, böylece ara katman van der Waals kuvvetlerini azaltmaktır. Bu, grafen interkalasyonlu bileşikler hazırlamak için grafenin interkalasyonu ile elde edilmiştir [95]. Grafenin interkalasyonu daha sonra

hızlı ısıtma veya sonikasyon yoluyla tek veya birkaç tabaka grafen halinde dökülür. Kimyasal olarak tabakalar halinde dökülmenin klasik bir örneği, ultrasonikasyonla grafit oksitten hazırlanan tek tabakalı grafen oksit oluşumudur. Grafen oksit (GO), grafitin H_2SO_4/H_3PO_4 'te $KMnO_4$ ve $NaNO_3$ gibi güçlü oksitleyici maddelerle oksidasyonunu içeren Hummers yöntemi ile kolayca hazırlanır [96].

2.9.3 Kimyasal Buhar Birikimi

Kimyasal buhar birikimi iyi derecede yüksek kaliteli grafenin biriktirilmesi için en umut verici, ucuz ve kolayca erişilebilir yaklaşım olarak belirlenmiştir. Süreç, yüksek sıcaklıkta bir hidrokarbon gazına maruz kalan bir geçiş metalinin karbon doygunluğuna dayanır. Substrat soğutulurken, geçiş metalindeki karbon çözünürlüğü azalır ve yüzeyden ince bir karbon filminin çökeldiği düşünülmektedir. Metan, etilen, asetilen ve benzen gibi farklı hidrokarbonlar, Ni, Cu, Co, Au ve Ru gibi çeşitli geçiş metali substratları üzerinde ayrıştırılmıştır [97].

2.9.4 Ark Deşarjı ile Grafen Üretimi

Hidrojen varlığında grafitin ark buharlaşmasıyla grafenin sentezi rapor edilmiştir. Bu prosedür, 100–200 nm'lik tabaka boyutuna sahip iki ila üç tabakalı H_2 atmosfer tabakalarında grafen ark boşaltım grafeni verir. Bu, ark boşaltma işlemi sırasında H_2 'nin varlığının, hidrojen ile sarkan karbon bağlarını sona erdirdiği ve kapalı yapıların oluşumunu engellediği bilgisinden yararlanır. Bu yöntem, grafeni bor ve nitrojenle katkılamak için uygun şekilde kullanılmıştır [98].

2.9.5 Grafit Oksitin İndirgenmesi

Grafit oksidin kimyasal indirgenmesi, büyük miktarlarda grafen hazırlamak için yerleşik prosedürlerden biridir [99]. Suda ultrasonikasyona tabi tutulduğunda grafit oksit, homojen bir koloidal dispersiyonu oluşturur. Grafene benzer özelliklere sahip indirgenmiş grafen oksit, kimyasal, termal veya elektrokimyasal indirgeme yollarıyla hazırlanır. Çoğu güçlü indirgeyici su ile hafif veya güçlü reaktiviteye sahipken, hidrazin monohidrat buna neden olmaz.

2.10 Grafenin Bazı Özellikleri

2.10.1 Manyetik Özellikler

Grafitle ilgili malzemelerde yüksek sıcaklıkta ferromanyetizmanın ortaya çıkması önemli konudur. Bir çalışmada, grafendeki manyetizmanın boşluk kusurları veya hidrojen kemisorpsiyonu tarafından indüklenebileceği gösterilmiştir [100]. Mikro gözenekli karbon, grafenle ilişkili topolojik bozukluktan kaynaklanan yüksek sıcaklıkta ferromanyetizma sergiler [101]. Grafen oksidin hidrazin ile kısmi indirgenmesi ve ardından numunelerin bir argon atmosferinde farklı sıcaklıklarda tavlamaıyla hazırlanan bir grafen numunesinde oda sıcaklığında ferromanyetizma oluştuğu bildirilmiştir [102].

2.10.2 Elektriksel Özellikler

Grafen, yarı metal veya sıfır boşluklu yarı iletkenidir. Fonksiyonellendirilmiş grafenler, 100–300 K aralığında çok az değişiklik gösteren öz direnç ile yarı iletken yapı gösterir. Fonksiyonellendirilmiş grafen'in direnci, yüksek sıcaklıklara ısıtıldığında önemli ölçüde azalır. Grafen'in oda sıcaklığı termal iletkenliği, temassız bir optik teknik kullanılarak ölçülmüştür. Ortalama tabaka sayısı, yüzey işlevselliği gibi farklı faktörlerin, farklı numunelerde farklı özelliklerin gözlemlenmesinden sorumlu olduğu bulunmuştur [103].

2.10.3 Yüzey Alanı ve Gaz Adsorpsiyonu

Tek tabakalı grafen'in teorik olarak $2600 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ [104] gibi geniş bir yüzey alanına sahip olduğu tahmin edilirken, fonksiyonellendirilmiş grafen'in yüzey alanı 270–1550 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ 'dir [105]. Serbest enerjiye ve denge sabitine kuantum etkilerinin katkısını dikkate alarak hesaplamalar yapılmış ve H_2 adsorpsiyon kapasitelerini önerilmiştir. Hazırlanan fonksiyonellendirilmiş grafen numunelerinde, atmosfer basıncında ağırlıkça %1.7'lik bir H_2 adsorpsiyon değeri ortaya çıkmış ve H_2 'nin adsorpsiyonunun yüzey alanıyla doğru orantılı olduğu bulunmuştur. Grafen için 298 K ve 100 atm'de ağırlıkça %3'lük bir maksimum adsorpsiyon elde edilmiştir [106].

2.10.4 Mekanik Özellikler

AFM'de nano indentasyon ile serbest duran tek tabakalı grafen membranların elastik özelliklerini ve içsel kırılma mukavemetini ölçtüler. Kusursuz tek tabakalı

grafen levhaların ~ 1 TPa'lık bir elastik modüllü ve 130 GPa'lık bir kuvvet ve 42 N.m⁻¹'lik bir kırılma mukavemeti gibi mükemmel mekanik özelliklere sahip olduğunu gösterdiler. Bu, grafen takviyeli polimer matriks kompozitlerin keşfedilmesine yol açmıştır [107].

2.11 Heteroatom Katkılı Grafen Sentez Yöntemleri

Grafen malzemelerinin sentezi için, çeşitli katkılama stratejilerinin türetilbileceği çok çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Aynı anda grafen sentezi ve heteroatom katkılamaı başarabilen yöntemler, kimyasal buhar biriktirme, bilyeli öğütme ve aşağıdan yukarıya sentezi içerir. İşlem sonrası yöntemler arasında yaş kimyasal yöntemler, grafen oksitlerin (GO) heteroatom öncüleriyle ısıt tavlamaı, plazma ve ark deşarjı yöntemleri yer alır.

2.11.1 Kimyasal Buhar Biriktirme

Büyük, sürekli, hatasız, tek veya birkaç tabakalı grafen filmleri sentezlemek için birçok kimyasal buhar biriktirme yöntemi geliştirilmiştir. Katalitik büyüme mekanizması, grafen filmlerin oluşumu sırasında heteroatomları, özellikle de heteroatomları doğrudan grafitik karbon kafeslerine dahil etmek için uygun bir yol haline getirir. Katkılama istenen yabancı atomları içeren katı, sıvı veya gaz halindeki öncülerin karbon kaynakları ile birlikte büyüme fırınına sokulmasıyla gerçekleştirilebilir [108]. Bazı durumlarda, karbon ve yabancı atomlar aynı öncüyü paylaşır. Ortak katkı maddeleri arasında sinerji yaratma amacı ile birden fazla türün birlikte katkısı da gerçekleştirilebilir. Bor (B) ve nitrojen (N), karbon (C) ile benzer boyutlara ve değerlik elektron numaralarına sahip olduğundan, bunları grafene dahil etmek nispeten daha kolaydır.

2.11.2 Bilyalı Öğütme

Bilyalı öğütme, grafiti tabakalandırarak ve C-C bağlarını kırarak, düşük maliyetle büyük miktarda grafen nano tabakaları üretmenin etkili bir yoludur. Grafen katkısı için benzersiz bir olanak sağlar. Kenarlarda yeni oluşturulmuş aktif karbon türleri (örneğin karboradikaller, karbokatyonlar ve karbanyonlar), mekanokimya yoluyla

katkı maddeleri ile kolayca reaksiyona girebilir. Böyle bir kenar seçici işlevselleştirme süreci, grafen bazal düzleminin mükemmel kristalliğini (ve dolayısıyla grafenin elektronik özelliklerini) korur [109]. Grafiti 48 saat boyunca N_2 atmosferi altında bilyeli frezeleme ile N_2 'yi grafen nanoplakaların kırık kenarlarında, ağırlıkça %14.84 (ağırlık yüzdesi) yüksek nitrojen içeriği ile başarılı bir şekilde gerçekleştirmiştir [98,99]. Buna ek olarak, tane boyutunun küçültülmesinden elde edilen entropi kazancı ve kenar işlevselleştirmesinden kaynaklanan entropi artışı, grafen nanotabakalarının çeşitli polar çözücüler içinde dağılımını kolaylaştırır.

2.11.3 Aşağıdan Yukarıya Sentez

Wurtz tipi indirgeyici birleştirme reaksiyonu, yüksek kaliteli heteroatom katkılı grafenin hazırlanması için aşağıdan yukarıya bir yöntem olarak önerilmiştir. Tetraklorometanın (CCl_4), bor tribromür (BBr_3) varlığında, hafif bir reaksiyon koşulu altında potasyum (K) ile reaksiyona sokulmasıyla, B katkılı birkaç tabakalı grafen, 2.56 katkı seviyesi ile başarıyla sentezlenmiştir [112]. Benzer şekilde, N-katkılı grafenin gram ölçeği (%4.5-16.4), 12 saat $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de lityum nitrür (Li_3N) ve CCl_4 'ten sentezlenmiştir [113].

2.11.4 Termal Tavlama

Kimyasal olarak tabakalar halinde dökülme yaklaşımlarıyla hazırlanan grafen oksitler (GO), O-katkılı grafen malzemeleri olarak kabul edilebilir. GO üzerindeki bol oksijen fonksiyonel grupları ve kusurları, diğer heteroatomların katkılanması için reaktif bölgeler olarak işlev görebilir. Yüksek sıcaklıklarda GO'nun veya indirgenmiş GO'nun ısıtılması, sp^2 'yi geri kazanmak için etkilidir. Karbon ağı ve eş zamanlı olarak uygun öncüllerin mevcudiyetiyle heteroatom katkısı elde edilir [102,103].

2.11.5 Islak Kimyasal Yöntemler

Katkılı grafen malzemelerin seri üretimi için düşük maliyetli yöntemler geliştirmeye çalışılmıştır. Grafen oksit sahip olduğu özelliklerden dolayı suda ve çeşitli çözücülerde iyi dağılabilir ve yüzeyindeki oksijen fonksiyonel grupları,

heteroatom öncüleriyle reaksiyon için uygun kimyasal ortam sağlar. Hidrazin, eşzamanlı GO azaltma ve çözelti içinde N-katkısı için kullanılmıştır [116]. Halojen katkılı grafen, grafit'in sıvı fazlı tabakalar halinde dökülmesi (örneğin sonikasyon) ile de elde edilebilir. Bununla birlikte, katkı seviyesi bu tür yöntemler kullanılarak ayarlanamaz ve genellikle büyük miktarda halojenli grafit yapmak zordur [117].

2.12 Yucel Metot

Grafen üretimi için dönüşümlü voltametri yöntemi alternatif bir yöntem olarak kabul edilir, zararlı kimyasal indirgeyicilerin kullanılmasını önler ve tek bir adımda grafen tozları elde etmeye uygundur. Heteroatom katkılanmasına olanak tanıyan Yucel metot ile grafen elektrotlu malzemelerin basit, çevreci, düşük maliyetli, tek basamakta sentezlenmesine olanak tanımaktadır. Yöntem, belirli bir aralıkta bir potansiyel uygulanarak grafit çubuktan hazırlanan grafen oksit ve grafen tozlarının üretimine dayanır. Yöntemin bir başka avantajı, grafit çubuklar gibi yaygın ve ucuz öncüllerin kullanılmasıdır. Dönüşümlü voltametri yöntemi, taranan potansiyeli değiştirerek fonksiyonel grup dahil azotun, sülfürün ve klorun seçici oluşumunu sağlar [106–112].

2.13 Heteroatom Katkılı Grafenin Özellikleri

Heteroatomların bozulmamış grafenin mükemmel altıgen karbon tabakasına istilası kaçınılmaz olarak yapısal ve elektronik bozulmalara neden olacak ve termal kararlılık, yük taşıma, fermi seviyesi, bant aralığı, optik özellikler ve manyetik özellikler de, değişikliklere yol açacaktır. Katkı maddelerinin tipine ve bunların bağlanma konfigürasyonlarına bağlı olarak, yeni veya geliştirilmiş özellikler ortaya çıkabilir ve belirli uygulamalar için faydalı olabilir. Grafen özelliklerinin heteroatom katkısı ile nasıl uyarlanabileceğine dair iyi bir anlayış, araştırmacıların grafen malzemelerinin yeni işlevlerini tasarlamaları ve keşfetmeleri ve bu nedenle uygulamalarının kapsamını daha da genişletmeleri için kritik öneme sahiptir [125].

2.13.1 Azot (N) Katkılama

Azot periyodik tablodaki karbona komşu bir elementtir. Esas olarak üç N bağlanma konfigürasyonu mevcuttur, grafitik (veya kuaterner), piridinik ve pirorik N. C – N (1.41 Å) ve C – C (1.42 Å), piridinik ve grafitik N grafen yapısı üzerinde olağanüstü bir etki yapar. Buna karşılık, sp³ bağlı pirrolük N, grafenin düzlemsel yapısını bozar [126].

Grafene azot katkılanması grafenin p-tipi yarı iletken malzeme olmasını sağlayabilir [127]. Azot katkısı, azot atomlarının boyutu ve azotun değerlik elektronlarının etkisiyle grafen malzemelerinin elektronik ve yapısal özelliklerinin geliştirilmesinde önemli rol oynar [128]. Azot katkısı grafendeki karbon atomlarının daha yüksek pozitif yükte olmasını neden olarak özelliklerini iyileştirir [129]. Azot grafenin yapısına, piridinik N (bir altıgende iki CN bağı), pirrolük N (bir beşgende iki CN bağı) ve kuaterner N (üç sp² CN bağı) dahil olmak üzere çeşitli bağlanma konfigürasyonları ile dahil olabilir. Grafen'in yapısında pridinik ve pirolitik azotun bulunması, bir süperkapasitörde elektrot malzemesi olarak kullanıldığında yapı üzerindeki elektron transferini hızlandırarak hızlı şarj olmasını sağlar [118,119].

N'nin (Pauling ölçeğinde 3.04) C'den (Pauling ölçeğinde 2.55) daha büyük elektronegatifliği, karbon ağında polarizasyon yaratır ve böylece grafenin elektronik, manyetik ve optik özelliklerini etkiler [131]. N-katkılı grafenin yarı iletken davranışı, katkılama konfigürasyonlarına bağlıdır. Grafitik N için, nitrojenin üç değerlik elektronu, komşu karbon atomları ile üç s-bağı oluşturur, bir elektron bir p bağı oluşumuna girer ve beşinci elektron kısmen iletim bandının orbitalinde yer alır [132]. Bir çalışmada ayrıca artan bir N-katkısı seviyesi ile p-tipinden n-tipine geçiş davranışı bildirilmiştir. Burada baskın türler bile piridinik ve pirrolük tipleridir [133]. Hem pirorik hem de piridinik N, bağlanmayan bir elektron çiftine sahip olmasına rağmen, yalnızca pirrolük N, spin polarizasyonuna yol açan p ve p * durumlarını oluşturabilir. Bu nedenle, pirorik N, güçlü manyetik momentler oluşturabilirken, piridinik N yalnızca zayıf bir etkiye sahiptir [134].

Periyodik tablodaki komşusu karbon olan azot, karbonunkine benzer bir atom boyutuna ancak farklı bir elektronik konfigürasyona sahiptir. Grafenin nitrojenle

katkılanması (N-katkısı), elektronik yapıyı kolaylıkla manipüle ederek grafitik kafes içinde pirolük, piridinik ve grafit benzeri veya kuaterner nitrojen olarak adlandırılan üç ortak bağlanma konfigürasyonu ile sonuçlanır. Yük taşıyıcı yoğunluğunu artırmaya ek olarak, büyük arayüz kapasitesine yol açar, katkı konfigürasyonu genel olarak N katkılı grafenin kapasitif özelliğini büyük ölçüde belirler ve bu nedenle bir elektrot tasarımında kilit bir faktördür [135]. N-katkılı grafenin tabaka dağılımı nedeniyle, CVD olmayan yöntemlerin gradyan katkılama yapmak için kullanımında bir artış olması sentez prosedürüne bağlıdır. Termal gibi yöntemler grafen oksidin (GO) tavlanması [136], yaş kimyasal hidrotermal [137], solvotermal gibi yöntemler [9], mikrodalga [138] ve plazma destekli teknikler [139], birkaç tabakalı N katkılı grafen elde etmek için yaygın olarak kullanılmıştır. Azot içeriği ve konfigürasyonu, plazmanın gücü ve maruz kalma süresi ile düzenlenebilir. Bu nedenle, uygun azot konfigürasyonu, N katkılı grafenin kapasitansını büyük ölçüde artırabilir. Bir süperkapasitör'ün çalışması için diğer gerekli ve faydalı özellikleri korurken, elektrot yüksek güç kapasitesi ile mükemmel çevrim ömrü ve esnek alt tabakalarla uyumluluk sergilemiştir. Ayrıca, N katkılı grafen bazlı cihaz, hem KOH hem de organik elektrolitte bozulmamış grafene dayalı bir cihazdan çok daha yüksek bir kapasitans göstermiştir [8]. Üreyi katkı maddesi ve indirgeyici olarak kullanarak, geniş özgül yüzey alanına ($593 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) ve %10.13'e varan azot seviyesine sahip N-katkılı grafen nano-tabakalar sentezlenmiştir. 6.0M sulu KOH elektrolitinde, sentezlenen nanotabakalar, 0.2 A g^{-1} akım yoğunluğunda 326 F g^{-1} 'lik spesifik bir kapasitans elde ederek mükemmel döngü kararlılığı sağlamıştır (2000 döngüden sonra % 99.85 kulombik verimlilik) [140]. Grafitik N, elektron transferini kolaylaştırabilir ve piridinik N, büyük dipol momentleri nedeniyle katkılı grafenin ıslanabilirliğini artırabilir. Başka bir çalışmada hidrazin ve amonyak varlığında hidrotermal olarak grafen oksit sentezlendiğinde elde edilen cihazın 194 F.g^{-1} kapasitans artışına yol açtığı bildirilmiştir [141]. Hem piridinik hem de pirolük N'nin alkali sulu bir çözelti içinde elektrokimyasal olarak aktif olduklarından yüksek psödokapasite sundukları, grafitik azot'un ise grafen malzemenin iletkenliğini artırdığı gösterilmiştir.

2.13.2 Fosfor (P) Katkılama

Fosfor, Azot'dan daha büyük olduğu için, P-katkısı daha fazla yapısal bozulmaya neden olur. sp^2 hibritlenmiş karbonu sp^3 durumuna dönüştürerek, üç karbon atomlu piramit benzeri bir bağlanma konfigürasyonu oluşturabilir. N'nin aksine, elektronegatiflik P atomunun (2.19), C atomununkinden (2.55) önemli ölçüde daha düşüktür, bu nedenle, C–P bağının polaritesi C–N bağınınkinden tersidir. Ayrıca, N-katkısı ile karşılaştırıldığında, P-katkısının farklı etkileri, P'nin ($3s^2 3p^3$) ek yörüngesinden de kaynaklanabilir [142]. P katkılı iki tabakalı grafenin belirgin n tipi davranış sergilediği gösterilmiştir. İşlem görmemiş iki tabakalı grafenden 5 kat daha yüksek elektron hareketliliğine sahipken, N-katkılı iki tabakalı grafen, bozulmamış grafenden daha zayıf bir n-tipi davranış ve daha düşük bir hareketlilik göstermektedir. Teorik tahmin ile deneysel gözlem arasındaki tutarsızlık, grafitik N'den N-katkısının, birlikte var olan elektron kabul eden piridinik ve pirorik N tarafından kısmen nötralize edilmesinden kaynaklanıyor olabilir. Ayrıca P-katkısının, manyetik momentleri indüklemeye N-katkısından daha etkili olduğu gösterilmiştir [133,134].

Azotla aynı sayıda valans elektronuna sahip olan fosfor (P), benzer özellikleri paylaşır, ancak daha büyük bir atom boyutuna ve daha düşük elektronegatifliğe sahiptir. Bu nedenle, P-katkısı, sp^2 hibritlenmiş karbonu sp^3 durumuna dönüştürerek daha fazla yapısal bozulmaya neden olabilir ve ayrıca kusur kaynaklı bir aktif yüzey sağlayabilir. P-katkısının karbona daha fazla oksijen içeren fonksiyonel grup getirdiği göz önüne alındığında iskelet (tipik olarak %15'in üzerinde), fosforla zenginleştirilmiş gözenekli karbonlardan süperkapasitörlerin kararlı performansı daha önce bildirilmiştir [64]. Genel olarak, karbon motiflerinden ayrı olarak, bir grafen kafesinin P ile katkılanması nispeten nadirdir. Yakın zamanda yapılan bir çalışma, indirgenmiş grafen oksitii 220°C 'de fosforik asitle tavlayarak P-katkılı grafeni hazırlamıştır. Fosforik asit aktivasyonunun, mikro gözenekleri ve fosfor içeren fonksiyonel grupları indirgenmiş grafen oksite kattığı bulunmuştur. Hazırlanan süperkapasitör elektrodu 5 mV.s^{-1} tarama hızında 367 F.g^{-1} kapasitans ve $1.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ elektrolitinde 59 Wh.kg^{-1} enerji yoğunluğu sunmuştur. Fosfor katkısı ve grafen oksitte azalmaya bağlı artan iletken ağ, artan

psödokapasite ile ilişkilendirilmiştir. 5000 şarj-deşarj döngüsünden sonra spesifik kapasitansta hiçbir bozulma gözlenmemiştir [145]. P-katkılı grafen, sulu elektrolit içinde 1,7 V'ta mükemmel döngü performansı ile kararlı bir şekilde çalışabilir. Ayrıca bu süperkapasitörden 11.64 Wh.kg⁻¹ yüksek enerji yoğunluğu ve 831 W.kg⁻¹ yüksek güç yoğunluğu elde edilmiştir [146]. % 2,9 N ve % 4,3 P ile N/P ortak katkılı inidrgenmiş grafen oksit elektrotları, %80'in üzerinde bir performans ile 165 F.g⁻¹ kapasitans göstermiştir [147]. Bir diğer çalışmada 1 M H₂SO₄ ve 6 M KOH'de, P/N katkılı grafenin, 271 F.g⁻¹ ve 236 F.g⁻¹ gibi yüksek bir özgül kapasitansa sahip olduğu bulunmuştur [148]. Başka bir durumda, %1.57 P ve %4.81 N ile yüksek özgül yüzey alanına sahip N/P ortak katkılı grafen malzemeleri de özgül kapasitansı arttırmak amacıyla sentezlenmiştir. 6 M KOH elektrolitinde 10.000 döngüden fazla kararlılık ile 244 F.g⁻¹'lik geliştirilmiş spesifik kapasitans elde edilmiştir [149].

2.13.3 Kükürt (S) Katkılama

Teorik bir çalışma, grafen üzerindeki S-katkısının iki aşamada gerçekleştiğini önermiştir: Kusur bölgelerinin oluşumunun ardından bağ kopması ve katkılama seviyesine bağlı olarak, ortaya çıkan grafen levha, küçük bant aralıklı bir yarı iletken veya daha metalik olabilir. B, N ve P'nin aksine, S (2.58) ve C (2.55) 'in benzer elektronegatifliği nedeniyle C-S bağında ihmal edilebilir polarizasyon mevcuttur [140,141]. Özellikle, grafen tabakaları üzerinde kükürt atomları ve fonksiyonel gruplar içeren kükürt katkısı, geliştirilmiş elektrokimyasal aktif yüzey alanı ve elektrokimyasal aktivite ile malzeme yapısı üzerinde aktif tarafların oluşmasına izin verir [142,143]. Kükürt katkılı grafen bazlı malzemeler, katkısız olanlara kıyasla gelişmiş elektrokimyasal özellikler göstermiştir [154]. Grafen yapısına kükürt atomlarının dahil edilmesi, grafenin bazı özelliklerini iyileştirir. Sülfür atomlarının çapları karbon atomlarından daha büyüktür, bu nedenle elektronlar kolayca polarize olur ve grafenin yüksek kimyasal aktivite göstermesine izin verir. Grafen yapıya katkılı kükürt, bağ polarizasyonunu artırmaya izin verir ve ayrıca elektrot malzemelerinin enerji depolama kapasitesini, iletkenliğini ve ıslanabilirliğini iyileştirebilir [155]. Karbon kafesine kükürt katkısı, katalitik aktivitenin iyileştirilmesinde anahtar bir rol oynar ve pek

çok çalışma üstün aktivite ve performans bildirmiştir. Kükürt, karbonla katkılıandığında komşu karbonun üzerindeki yükü pozitif olarak değiştirir. Bununla birlikte, B ve N ile karşılaştırıldığında, süperkapasitör elektrotları için S katkılı grafen hala oldukça nadirdir ve karbon nano malzeme araştırmalarında yeni ortaya çıkan bir alanı temsil eder. Daha önce, S-katkılı karbon bazlı malzemeler hazırlanmış ve elektrikli çift tabaka kapasitörler için elektrotlar olarak kullanılmıştır. Ayrıca, bu tür sistemlerin kapasitif davranışının oksitlenmiş sülfür türlerinin (sülfonlar ve sülfoksitler) varlığıyla bağlantılı olduğu öne sürülmüştür [146–148].

Benzer şekilde, yüksek oranda oksitlenmiş grafen oksit içeren polimer (stiren-sülfonat sodyum tuzu) türevli karbon kompozitleri sentezlenmiştir ve süperkapasitörler olarak test edilmiştir. Küçük gözeneklerde bulunan kükürt türlerinin çift tabaka kapasitörlerin performanslarını artırdığı, daha büyük gözeneklerde bulunan sülfon ve sülfoksitlerin ise psödokapasitif etkiye katkıda bulunduğu bulunmuştur. Katkılı olmayanlara kıyasla sülfür katkılı grafen malzemelerinin artan gravimetrik kapasitansı (50 mA g^{-1} 'de $\sim 109 \text{ F g}^{-1}$) rapor edilmiştir [159]. Başka bir çalışma 5 mV.s^{-1} tarama hızında $445,6 \text{ F.g}^{-1}$ spesifik kapasitans ile 3D S katkılı indirgenmiş grafen oksit aerogellerinin sentezini göstermiştir. Ayrıca bu çalışma da çalışma voltajı iyonik sıvı elektrolit kullanılarak 3,5 V'a kadar genişletilebileceği gösterilmiştir [160].

2.13.4 Klor (Cl) Katkılama

Cl-katkılı grafende grafen üzerindeki Cl atomlarının F ve H'ninkinden daha düşük bir bağlanma enerjisine ve daha uzun bir bağ uzunluğuna sahip olduğunu gösterir, bu da kovalent Cl – C bağının C – F'den daha az kararlı olduğunu ifade eder. Bağ uzunluğu nedeniyle, Cl katkılı grafen (1.1–1.7 nm) F katkılı grafenden daha kalındır [144,145]. Grafen tabakaları üzerinde halojenlerin veya azotun katkılanması, grafen'in elektronik yapılarını değiştirebilir ve grafenin elektron taşıma özelliklerini geliştirerek enerji depolamada üstün özellikler kazandırır. Halojen katkısı, halojen atomunda bulunan elektron çiftinin varlığından kaynaklanan rezonansı artırır hem de yüksek elektronegatiflik sayesinde

elektronların grafen tabakalarına çekilmesini sağlar. F ile benzer bağlanma düzenlemesine ek olarak Cl, kovalent bağlanma ve fiziksel absorpsiyon yoluyla C ile etkileşime girebildiği gösterilmiştir [126]. Cl bir p-katkı maddesidir ve Cl-katkısı grafenin iletkenliğini 2 kat artırır [153,154]. Klor atomları ile grafenin katkılı süperkapasitörlerin uygulanması literatürde çok az araştırılmıştır. Bununla birlikte, klor katkılı grafen oksidin kapasiteyi iyi artırdığı gösterilmiştir ve yüksek özgül kapasiteye ulaşılmıştır [155,156]. Hem grafen hem de grafen oksit bazlı elektrotlarla yapılan süperkapasitörlerin de iyi bir döngüsel yük boşaltma döngüsü ömrüne sahip olduğu bulunmuştur.

2.13.5 Eş (Ortak) Katkılama

Ek olarak, son zamanlarda grafene heteroatomların girmesi, karbon atomlarının dönüş yoğunluğunu ve yük dağılımını etkileyerek grafen elektrotunun kapasitif performansını artırmanın bir yolunu göstermiştir, bu da grafen yüzeyindeki aktivasyon bölgesini artırarak enerji depolama kabiliyetini geliştirmiştir [157,158].

Birlikte katkılama, katkılı elemanlar arasındaki sinerjistik etki nedeniyle grafen bazlı malzemelerin özelliklerini tekli katkılama ile karşılaştırıldığında daha fazla ayarlayabilir. Örneğin, grafende kükürt bulunması bağ polarizasyonunun artırılması, tabaka bozulması gibi etkilere sahiptir ve ayrıca elektrot malzemelerinin enerji depolamasını, iletkenliğini ve ıslanabilirliğini de geliştirebilir. Grafeni nitrojenle katkılamak elektronik yapıyı kolayca manipüle ederek tabakalarda kafes yapı içerisine bağlanan pirolitik piridinik veya kuaterner azot konfigürasyonunu oluşturur [159,160]. Şarj taşıyıcı yoğunluğunu artırmanın yanı sıra, büyük ara yüzey kapasitansa yol açan N katkılanması konfigürasyonu, bu nedenle süperkapasitör için bir elektrot malzemesinin tasarımında önemli bir faktördür. Grafitik N elektron transferini kolaylaştırabilir ve piridinik N, büyük dipol momentleri nedeniyle katkılı grafenin ıslanabilirliğini artırabilir. Yapılan çalışmalarda hetero-atom katkısının sinerjik etkiler sunduğu gösterilmiştir. Grafenin yapısında eş katkılı heteroatomların varlığı yük dağılımlarını fazlalaştırarak aktivasyon bölgelerini geliştirir ve yük transfer

direncini azaltarak electron iletimini kolaylaştırır. Tekli heteroatom ile karşılaştırıldığında çoklu heteroatomların katkılanması grafen yüzeyinde farklı yapılar ve bağlanmalar oluşturur [161,162]. Kükürt ve azotun eş katkılanması iki heteroatomun sahip olduğu kimyasal, fiziksel ve elektronik özelliklerin birleşmesinde ve daha iyi özelliklere sahip grafen elde edilmesinde önemli rol oynar. Grafen kafesine yapılan kükürt katkısı kolayca polarize olabilen elektronları sayesinde yüksek kimyasal reaktivite göstmesini sağlarken, aynı zamanda katkılanan azot ise grafenin yapısındaki karbonun elektron taşıma özelliklerini geliştirir bu da kapasitans artışına neden olur. Ayrıca kükürt katkısı elektronik özellikleri ayarlayarak redoks aktif bölgelerin oluşmasını sağlar bu sayede ek bir kapasitans elde edilir. Son yıllarda yapılan çalışmalar grafende -S ve -N ortak katkılamanın tekli heteroatom katkısına göre daha iyi kapasitans değerlerine sahip olduğunu göstermiştir. Örneğin, tek N katkısı ve tek S katkısı süperkapasitörlerdeki grafenin özgül kapasitansını ve döngü performansını iyileştirmiştir [173]. N tek katkılı grafen, yük polarizasyonuna bağlı olarak en aza indirgenmiş bir konjugasyon uzunluğu değişikliğiyle elektrokimyasal bölgelere modifiye edilmiş elektronik yapıya sahiptir. Kükürt atomu, büyük boyutundan dolayı bağ polarizasyonu, grafenin kafes yapısının bozulması ve yük yoğunluğu dağılımının uyarlanması gibi benzersiz etkilere sahiptir. Ek olarak, katkılanan kükürt grafen matrisinde yapı kusurlarına neden olur, bu da bu malzemelere benzersiz elektronik yapı, yüksek özgül yüzey alanı ve çok sayıda aktif bölge verir [164,165].

Bununla birlikte, tek katkılı grafenin özelliklerini daha da ayarlayabilen çoklu katkılama çok yönlü bir sentetik yaklaşım olmuştur [166,167]. Katkılı karbon malzemeler arasında, elektronegatif kükürt atomu, en dış kabuğunda p orbitallerine sahiptir ve azot atomununkine benzer benzersiz bir elektronik yapıya sahiptir. Bu nedenle, azot ve kükürt aynı anda grafene katılabilir. Azot ve kükürt'ün grafene birlikte katılmasından sonra, grafen sadece benzersiz elektronik yapıya, bozuk morfolojiye sahip olmakla kalmaz, aynı zamanda pirol ve piridin gruplarında meydana gelen bir dizi redoks faradayik reaksiyona ve sözde kapasitansı artırmak için ek sülfon ve sülfoksit türlerine sahiptir. N ve S'nin

avantajlarını aynı anda grafene sokmanın, grafenin kapasitif performansının kapasitif performansını artırmak için etkili olduğu doğrulanmıştır [178]. Heteroatomların N/S gibi grafene ikili birlikte katkılanması, kapasitif performansa katkıda bulunduğu düşünülen güçlendirilmiş veya sinerjistik etki nedeniyle önemli ölçüde dikkat çekmiştir. Bu nedenle, N ve S çift katkılı mezogözenekli karbon bazlı malzemeler ve yüksek spesifik kapasitanslara sahip 3D N ve S ortak katkılı grafen hidrojelleri de yakın zamanda rapor edilmiştir [166,169].

3.1 Dönüşümlü Voltametri

Dönüşümlü voltametri (CV), kimyanın birçok alanında önemli ve yaygın olarak kullanılan bir elektroanalitik yöntemdir. Genelde redoks işlemlerinin incelenmesi için, reaksiyon ürünlerinin kararlılığını elde etmek için reaksiyon ara maddelerini anlamak için, elektrot reaksiyon mekanizmaları hakkında kalitatif bilgi için, elektrotların iyonları ve yüzey atomları arasındaki elektrokimyasal reaksiyonların analizinde, elektrot yüzeyinden elektrolit iyonları ve elektronlar arasındaki yük transfer reaksiyonlarını incelemek için kullanılan bir yöntemdir. Bu nedenle, süperkapasitör çalışmasında yük depolama mekanizması için anahtar rol oynayan redoks reaksiyonunu incelemek için güçlü bir tekniktir. Üç elektrotlu bir elektrokimyasal hücrede gerçekleşen dönüşümlü voltametri, akımı gözlemlerken hem ileri hem de geri yönlerde (belirlenen tarama hızında) çalışan bir elektrotta uygulanan potansiyelin değiştirilmesine dayanır. Bu teknik, çalışan ve karşı elektrotlar arasında akan akımı ölçerek bir potansiyel aralığı içinde çalışan ve referans elektrotlar arasında elektrot potansiyelinin doğrusal ve döngüsel bir değişimini içerir. Dönüşümlü voltametri, çalışma elektrodunun potansiyelinin başlangıç potansiyeline geri dönmek için ters yönde yükseldiği potansiyodinamik bir elektrokimyasal ölçümdür. Bu döngüler birçok kez tekrarlanabilir. Dönüşümlü voltamogram, uygulanan potansiyele karşı akımın grafiğini verir [180]. Elektrokimyasal hücrede kimyasal bir reaksiyon gerçekleşir. Bu elektrokimyasal reaksiyonlar belirli yük türleri sayesinde gerçekleşmektedir. Bu türlerin enerjisi, bu türleri içeren fazın potansiyeli ile ilgilidir. İki bitişik türün arayüzü boyunca iyonların veya elektronların transferi, bu reaksiyonlardaki temel adımdır. Yük transferini kaçınılmaz olarak içeren bir arayüz reaksiyonu, elektrot reaksiyonu olarak bilinir. Bu tür reaksiyonun hızı belirlenebilir ve genel hız, arayüzün birim alanıyla ilgilidir. Yük aktarımı ile ilişkili kimyasal reaksiyon, adsorpsiyon, yapısal

yeniden düzenleme gibi işlemler arayüzey veya elektrot reaksiyonlarında yer alır ve hücre içinden akım akışı sırasında elektrotta meydana gelen tüm değişiklikler ve işlemler elektrot proseslerine dahil edilir. Böylece elektrot reaksiyonları ve kütle taşıma işlemleri elektrot reaksiyonlarında mevcuttur.

Uygulanan potansiyelde, çalışan bir elektrodun yüzeyinde bir maddenin indirgenmesi veya yükseltgenmesi, yeni malzemenin elektrot yüzeyine toplu olarak taşınmasına ve bir akımın oluşmasına neden olur. Üç olası toplu taşıma işlemi: Difüzyon, Göç ve Konveksiyondur. Elektrik alanı varlığında yüklü iyonun hareketi Göç olarak bilinir. Elektroaktif türlerin termal akımlarla, elektrodu döndürerek veya çözeltiyi karıştırarak hareketi Konveksiyon olarak bilinir. Reaktan türleri elektrot yüzeyi yönünde hareket ettiğinden ve ürün molekülleri arayüz bölgesini terk ettiğinden, Difüzyon her zaman dikkate alınmalıdır. Genel olarak, başlangıçta reaktan çözelti içerisinde elektrot arayüzüne yayılır. Daha sonra potansiyel, elektrot yüzeyi ile çözelti içerisindeki türler arasında elektron değişimini indükleyen hücreye uygulanır. Akım, bir türün elektrot yüzeyinde ne kadar hızlı indirgendiğinin veya yükseltgendiğinin bir ölçüsüdür. Aslında bu akım birçok ek faktörden etkilenir. Bu faktörler; çoğunlukla redoks türlerinin derişimi, elektrot'un boyutu, şekli ve malzemesi, çözelti direnci, hücre hacmi ve aktarılan elektron sayısı olarak ifade edilebilir. Dönüşümlü voltametri tekniğinde, elektrot potansiyeli döngüsel olarak zamanla doğrusal olarak artar. Tarama hızı, her döngü sırasında zaman içindeki voltaj değişim oranına göre verilir. Gerilim, çalışma ve referans elektrodu arasına uygulanır ve akım, çalışma elektrodu ile karşı elektrot arasında ölçülür. Yükseltgenme ve indirgeme pikleri, reaksiyon geri dönüşümlü ise daha benzer olacaktır. Dolayısıyla, dönüşümlü voltametri verileri redoks potansiyelleri ve elektrokimyasal reaksiyon hızları hakkında bilgi sağlar. Bu şekilde potansiyel, belirli bir tarama hızında V_1 'den V_2 'ye taranır. Tek veya çoklu döngüler gerçekleştirilebilir. Belirli bir potansiyel aralığında, potansiyostat elde edilen akımı voltaja göre verir [171,172].

Dönüşümlü voltametri deneyleri, elektrotların içerisinde olduğu bir hücrede bir çözelti üzerinde gerçekleştirilir. Voltametrik deneyin gerçekleştirildiği elektrokimyasal hücre, bir çalışan elektrot, bir referans elektrot ve bir karşı

elektrottan oluşur. Çalışma elektrotu, potansiyelin kontrol edildiği ve akımın ölçüldüğü elektrottur. Bu, incelenen elektrokimyasal olayların (indirgenme veya yükseltgenme) gerçekleştiği elektrottur. Çalışma elektrodu, elektrokimyasal reaksiyon'un gerçekleştiği bir yüzey görevi görür. Referans elektrot, çalışma elektrot potansiyelini ölçmek için kullanılır. İçinden akım geçmediği sürece sabit bir elektrokimyasal potansiyele sahip olmalıdır. Yaygın olarak kullanılan referans elektrotlar, gümüş-gümüş klorür elektrodu (Ag/AgCl) veya doymuş kalomel elektrotudur(SCE). Çalışma elektrodu aracılığıyla çözeltiye akan akım, karşı elektrot aracılığıyla çözeltilen ayrılır. Karşı elektrot, platin veya karbon gibi reaktif olmayan, yüksek yüzey alanlı bir elektrot olmalıdır. Bu üç elektrot bir elektrolitin içine daldırılır. Elektrolit, yeterli iletkenliği sağlamak için kullanılmaktadır. Çözücü, elektrolit ve çalışma elektrotu için kullanılan malzeme, tüm bu faktörler dönüşümlü voltametri deneyi sırasında erişilebilecek potansiyel aralığını belirler [173,174].

3.2 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

Empedans spektroskopisi (EIS), iyonik iletimin elektronik iletide baskın olduğu malzemeler için geçerlidir [185]. Bu tür sistemlerin örnekleri katı ve sıvı elektrolitler, camlar ve polimerlerdir, ancak bu teknik büyük ölçüde korozyon veya elektrokimyasal ve yakıt hücreleri, piller veya güneş cihazları gibi fotoelektrokimyasal hücreler de karakterizasyon amacıyla kullanılmaktadır [176–180]. EIS, incelenen sisteme bir alternatif akım (AC) voltajının uygulanmasına ve frekansın bir fonksiyonu olarak AC akım (voltaj) yanıtının analizine dayanır. Genellikle bir potansiyostat ve bir frekans yanıt analizörü kullanılarak gerçekleştirilir ve potansiyeli bilinen ve sabitlenmiş bir referans elektroduna göre ölçüm alınır [191]. Genellikle elektrokimyasal sistemler doğası gereği doğrusal değildir, ancak küçük sinyal koşulları altında ölçüm, sistemin akım-voltaj eğrisinin sözde doğrusal bir bölgesinde sınırlandırılabilir; tipik değerler mV'nin onda biri aralığındadır [192]. Frekans, genellikle bazı MHz'den birkaç mHz'e kadar geniş bir aralığı kapsayabilir.

3.3 Kullanılan Cihazlar

Bu tez çalışmasında çalışılan yöntemler ve kullanılan cihazlara ait bilgiler aşağıdaki tabloda verilmektedir.

Tablo 3.1 Çalışılan yöntem/Kullanılan cihaz

Çalışılan Yöntem	Kullanılan Cihaz-Marka/Model
Dönüşümlü Voltametri	Potantiyostat/Galvanostat Gamry Reference 3000 (Gamry Instruments, A.B.D)
Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi ve Dönüşümlü Şarj Deşarj Testleri	Potantiyostat/Galvanostat Gamry Reference 1000 (Gamry Instruments, A.B.D)
Yüzey Morfolojisi	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Zeiss EVO LS10
Raman Spektroskopisi	Raman Cihazı Thermo Scientific DXR Raman
X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi	XPS Cihazı Thermo Scientific K-Alpha Surface Analysis
Yüzey Alanı Ölçümleri	BET Cihazı Micromeritics ASAP 2020
Partikül Boyutu ve Yüzey Yüğü Ölçümü	Zetasizer Cihazı Malvern Nano ZS
Film Halinde Elektrot Oluşturma	Dr.Blade Cihazı MSK-AFA-II-VC Automatic Film Coater with 12"W x 24"L Vacuum Chuck and 250mm Adjustable Doctor Blade -
Hassas Terazı	Shimadzu ATX224

3.3.1 Taramalı Elektron Mikroskobu

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), mikroyapı morfolojisi ve kimyasal bileşim karakterizasyonlarının incelenmesi ve analizi için mevcut olan çok yönlü araçlardan biridir. Çıplak göz, ~ 0.1 mm'lik bir çözünürlüğe karşılık gelen (25 cm'lik optimum görüş mesafesinde) yaklaşık $1/60^\circ$ görsel açıya sahip nesneleri ayırt edebilir. Optik mikroskopi, görsel açıyı optik mercekten genişleterek ~ 2.000 Å'luk çözünürlük sınırına sahiptir. 1890'larda çok sayıda deneyde elektronların manyetik alan tarafından saptırılabilirdiğinin keşfedilmesinden bu yana, ışık kaynağının yüksek enerjili elektron demeti ile değiştirilmesiyle elektron mikroskobu geliştirilmiştir [193].

SEM'deki görüntü oluşumu, elektron ışını ve örnek etkileşimlerinden üretilen sinyallerin alınmasına bağlıdır. Bu etkileşimler iki ana kategoriye ayrılabilir: elastik etkileşimler ve esnek olmayan etkileşimler. Elastik saçılma, gelen elektronun numune atom çekirdeği veya benzer enerjiye sahip dış kabuk elektronları tarafından saptırılmasından kaynaklanır. Bu tür bir etkileşim, çarpışma sırasında ihmal edilebilir enerji kaybı ve saçılan elektronun geniş açılı yön değişikliği ile karakterizedir. 90° 'den daha büyük bir açıyla elastik olarak saçılan olay elektronları, geri saçılmış elektronlar (BSE) olarak adlandırılır ve numuneyi görüntülemek için yararlı bir sinyal verir. Esnek olmayan saçılma, gelen elektronlar ile numunenin elektronları ve atomları arasındaki çeşitli etkileşimler yoluyla meydana gelir ve bu atoma önemli enerji aktaran birincil ışın elektronuyla sonuçlanır. Enerji kaybı miktarı, numune elektronlarının tek başına mı yoksa toplu olarak mı uyarıldığına ve elektronun atoma bağlanma enerjisine bağlıdır. Sonuç olarak, numune atomlarının iyonizasyonu sırasında numune elektronlarının uyarılması, geleneksel olarak sahip olma olarak tanımlanan ikincil elektronların (SE) oluşumuna yol açar. SEM cihazında kolonun üstünde bulunan elektron tabancası elektronları üretir ve onları 0.1–30 keV enerji seviyesine kadar hızlandırır. Oluşan elektron akısının numune yüzeyine dağılmadan ulaşabilmesi için elektromanyetik lensler ve açıklıklar, elektron ışını odaklamak ve tanımlamak ve numune üzerinde küçük bir odaklanmış elektron noktası oluşturmak için kullanılır. Bu işlem elektron kaynağının boyutunu (tungsten

filaman için $\sim 50 \mu\text{m}$) gerekli son nokta boyutuna (1–100 nm) indirir. Numune aşaması, elektron ışını tarama bobinleri, sinyal algılama ve işleme sistemi, numune yüzeyinin gerçek zamanlı gözlemini ve görüntü kaydını sağlar [184,185].

3.3.2 Brunauer-Emmett-Teller (BET)

Brunauer-Emmett-Teller (BET) teorisi, gaz moleküllerinin katı bir yüzey üzerindeki fiziksel adsorpsiyonunu açıklamayı amaçlamaktadır ve malzemelerin spesifik yüzey alanlarının ölçümü için önemli bir analiz tekniğinin temelini oluşturmaktadır. BET teorisi, çok katmanlı adsorpsiyon sistemleri için geçerlidir ve genellikle spesifik yüzey alanını ölçmek için adsorbat olarak malzeme yüzeyleriyle kimyasal olarak reaksiyona girmeyen gazları kullanır. Azot, BET yöntemleriyle yüzey araştırması için kullanılan en yaygın gaz halindeki adsorbattır. Spesifik yüzey alanı, tanımlanabilir spesifik yüzey alanının tek bir gerçek değeri olmayan, ölçeğe bağlı bir özelliktir ve bu nedenle BET teorisi ile belirlenen spesifik yüzey alanı miktarları, kullanılan adsorbat molekülüne ve adsorpsiyon kesitine bağlı olabilir [196].

3.3.3 Zeta Sizer

Nanopartiküllerin ve süspansiyonların fiziksel özellikleri, partikül-sıvı arayüzünün doğasına ve kapsamına büyük ölçüde bağlıdır. Partiküller ve sıvı arasındaki sulu dispersiyonların davranışı, özellikle ara yüzün iyonik ve elektriksel yapısına duyarlıdır. Zeta potansiyeli, partikül-sıvı arayüzündeki elektrokimyasal dengeyi ölçen bir parametredir. Parçacıklar arasındaki elektrostatik itme/çekme büyüklüğünü ölçer ve bu nedenle koloidal parçacıkların kararlılığını etkilediği bilinen temel parametrelerden biri haline gelmiştir. Koloidal dispersiyonlara uygulandığında kararlılık teriminin genellikle dispersiyonun zamanla değişmesine karşı direnç anlamına geldiğine dikkat edilmelidir. Zeta potansiyelini, dispersiyon ortamı ile partikül tabakasına bağlı sıvının sabit tabakası arasındaki potansiyel fark olarak kabul edebiliriz. Bu nedenle, deneysel ölçümlerde zeta potansiyeli, koloidal dispersiyonların hazırlanması ve kullanılması ve istenmeyen kolloid dispersiyonların yok edilmesi gibi süreçlerde anahtar faktördür. Ayrıca zeta potansiyel analizi ve ölçümleri günümüzde birçok gerçek dünya uygulamasına

sahiptir. Biyomedikal araştırma alanında, organizmayı bozabilecek kimyasal analiz yöntemlerinin aksine, zeta potansiyeli ölçümü, bir organizmanın en dış bölgelerinde bulunan bilgileri sağlama konusunda özel bir avantaja sahiptir. Bir yüzey ve çözelti arasında bir elektrik çift tabaka (EDL) bulunduğundan, EDL'nin sert ve hareketli parçaları arasındaki herhangi bir göreceli hareket, bir elektrokinetik potansiyelin oluşmasına neden olacaktır. Yukarıda tarif edildiği gibi, zeta potansiyeli esasen elektrokinetik olaylardan yükselen bir elektrokinetik potansiyeldir. Bu nedenle, elektrokinetik potansiyelin üretilebileceği farklı durumları anlamak, zeta potansiyel değerlerini yorumlamak için önemlidir [197].

3.3.4 Raman Spektroskopisi

Raman spektroskopisi, monokromatik ışının esnek olmayan saçılmasına dayanan moleküler ortamda yapılan spektral ölçümler ailesini içerir. Bu işlem sırasında enerji, foton ve molekül arasında, saçılan fotonun gelen fotondan daha yüksek veya daha düşük enerjiye sahip olacağı şekilde değiş tokuş edilir. Enerjideki fark, molekülün dönme ve titreşim enerjisindeki bir değişiklikten oluşur ve enerji seviyeleri hakkında bilgi verir. Başlangıçtan beri, Raman spektroskopisindeki teorik ve deneysel çalışmaların çoğu, esnek olmayan saçılmanın temelleri ve moleküler yapıyı anlamak için uygulanması üzerine yoğunlaşmıştır. Bununla birlikte, zaman geçtikçe, Raman spektroskopisi kimyasal ölçümlerin ilerlemesi için giderek daha önemli hale gelmiştir [198]. Mikro-Raman spektroskopisi, Raman ışığının yoğunluğunun numune hacminden bağımsız olması ve kırınım limiti ile belirlenen boyuta ve dolayısıyla dalga boyuna kadar azalan numune boyutuyla esasen sabit kalması gerektiği bulunduğu Raman spektroskopisinde büyük ilerleme sağlandı. Nanogram aralığındaki rutin algılama sınırları ve yüksek moleküler seçicilik ile mikro-Raman spektroskopisi artık hem endüstride hem de araştırmada önemli bir analitik uygulama tekniği haline geldi. Konfokal optik tasarımlar ve görüntüleme yetenekleri, bu yaklaşımın gücünü daha da genişletmiştir. Pürüzlü yüzeylere adsorbe edilen moleküller için Raman yoğunluğunun artışının gözlemlenmesiyle bu yeni tekniğin adı yüzey destekli Raman spektrometrisi olarak belirlenmiştir [189,190].

3.3.5 X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) sıklıkla adlandırıldığı üzere, fizik ve kimyanın birçok dalında uygulama bulan güçlü bir analitik teknik haline geldi. XPS analizi katı, sıvı ve gazlardaki elektronik durumlar ve elektronik yapı hakkında bilgi sağlar.

XPS deneyinde, numune, x-ışınları ile ışınlanır. Kesin olarak bilinen enerji ve atılan fotoelektronlar, bir elektrostatik veya elektromanyetik analizör yardımıyla kinetik enerjileri açısından analiz edilir. Elektronlar ve seviyeleri, maddenin maddi özelliklerinden sorumlu olduğundan, XPS çok sayıda fizik ve kimya probleminde uygulama bulmuştur. Metalleri, yarı iletkenleri, organik malzemeleri, polimerleri ve süper iletkenleri araştırmak için çok yönlü bir araç haline gelmiştir. Çekirdek seviye spektrumları atomun kimyasal durumu hakkında bilgi sağlarken, değerlik bölgesi spektrumları bant yapısını ve moleküler yörünge bilgilerini verir. Yalnızca yüzeyin yakınında oluşan fotoelektronlar numuneden kaçabilir, dolayısıyla XPS'nin verdiği bilgilerin çoğu yüzey katmanı hakkındadır [201]. Metallerin, adsorbe edilmiş tabakaların, yarı iletkenlerin, polimerlerin, süper iletkenlerin ve diğer malzemelerin yüzeylerini araştırmak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Her bir atomun 1s, 2s, 2p gibi elektronik seviyeleri spesifik bağlanma enerjisine sahip olduğundan, genel bir araştırma spektrumu kolaylıkla belirli bir numunenin elementel analizine götürür. Analitik bir araç olarak XPS'nin hassasiyeti yüksektir. Atomları milyarda bir parça olarak mevcut olduklarında bile tespit edip tanımlayabildiği kanıtlanmıştır. Ayrıca, farklı atomlar için çeşitli elektronik seviyeler o kadar uzaktır ki, bağlanma enerjisi ölçeğindeki seviyelerin üst üste binmesi ciddi bir problem oluşturmaz. Farklı seviyelerin göreceli enine kesitleri hesaplanmıştır ve bu nedenle, belirli bir numunenin spektrumundan yarı kantitatif analizini yapmak oldukça basittir [202].

3.4 Kullanılan Kimyasallar ve Elektrotlar

Tez çalışması süresince kullanılan kimyasallar Tablo 3.2'de, elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan elektrotlara ve malzemelere ait bilgiler ise Tablo 3.3'de ayrıntılı şekilde verilmektedir.

Tablo 3.2 Kullanılan kimyasallar

Kullanılan Kimyasal/Elektrot	Marka
Sülfürik Asit	Merck, % 98
Sodyum Sülfat	Merck $\geq$ % 98
Nitrik Asit	Sigma-Aldrich, >65
Sodyum Nitrat	Sigma-Aldrich, >% 98
Perklorik Asit	Sigma-Aldrich, > % 70-72
Sodyum Perklorat	Merck, 98%
Fosforik Asit	Sigma-Aldrich, >% 85
Sodyum dihidrojen Fosfat	Merck, >% 98
Karbon Karası	Sigma-Aldrich
Polivinilidin Florür	Merck
N-Metil-2-Pirolidon	Merck

Tablo 3.3 Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan elektrotlar ve malzemeler

Kalem ucu elektrot (0.1 cm ²)	Tombow,HB,0.5mm
Referans Elektrot	Ag/AgCl (3 M KCl içinde)
Karşıtl Elektrot	Platin tel
Düğme Pil Üst Kapak	CR2032 Pil
Düğme Pil Alt Kapak	CR2032 Pil
Ayırıcı (Paslanmaz Çelik)	CR2032 Pil
SıkıştırıcıYay ve Seperatör (Whatman)	CR2032 Pil
Grafit Rot	Mersen, (Ø6X200E), >99.9%,

3.5 Heteroatom Katkılı Grafen Elektrotların ve Tozlarının Hazırlanması

Heteroatom katkılı grafenin sentezinde ve elektrolit olarak kullanılan HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , H_3PO_4 Merck firmasından, elektrotlar arası ayırıcı özellik gören seperatör Whatman (Size 11cm GF/D) firmasından alınmıştır. Grafen üretimi için kullanılan grafit rot Mersen firmasından alınmıştır. Düğme pil CR2032 için gerekli tüm malzemeler TEKNİS firmasından alınmıştır. Heteroatom katkılı grafen elektrotlar kalem grafit elektrot ile ve grafen tozları dönüşümlü voltametri kullanılarak grafit rottan üretilmiştir. Klasik 3 elektrotlu sistem kullanılarak üretilen grafen tozlarının üretimi aşamasında Pt tel karşıt elektrot, Ag/AgCl (3.0 M KCl) referans elektrot olarak kullanılmıştır. Elektrotlar kalem grafit elektrot'un çalışma elektrodu olarak kullanıldığı sentez aşamasında farklı asit elektrolitleri kullanılarak dönüşümlü voltametri ile oda sıcaklığında 50mV/s tarama hızında üretilmiştir. Üretim esnasında kullanılan yöntem ve parametreler Tablo 3.4'te gösterilmiştir. Grafit rotun ($\text{Ø}6\text{X}200\text{E}$, >99.9%, 0.5 cm çapında) çalışma elektrodu olarak kullanıldığı sentez aşamasında farklı asit elektrolitleri kullanılarak dönüşümlü voltametri ile oda sıcaklığında 50mV/s tarama hızında grafen toz malzemeleri üretilmiştir. Grafit yüzeyinde oluşarak ardından çözelti içerisine dökülerek geçen grafen tozları filtre içerisinde deiyonize suyla yıkanarak asit ortamdan uzaklaştırılmış ve süperkapasitör uygulaması yapılmadan önce oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. S1-GT, S2-GT, S3-GT, S4-GT, S-GOT olarak isimlendirilen grafenlerin hazırlanmasında 5.0 M H_2SO_4 literatürde yer alan önceki çalışmalarımızdan optimize edilmiş bir derişim değeridir. N1-GT, N2-GT, N3-GT, N4GT, N-GOT olarak isimlendirilen grafenlerin hazırlanmasında kullanılan 5.0 M HNO_3 , Cl1-GT, Cl2-GT ve Cl-GOT olarak isimlendirilen grafenlerin hazırlanmasında 5.0 M HClO_4 , P1-GT, P2-GT ve P-GOT olarak isimlendirilen grafenlerin hazırlanmasında 5.0 M H_3PO_4 , SN1-GT, SN2-GT ve SN-GOT olarak isimlendirilen grafenlerin hazırlanmasında 5.0 M H_2SO_4 ve 5.0 M HNO_3 kullanılmıştır. Heteroatom katkılı grafen tozlarının üretiminde kullanılan yöntemler ve parametreler Tablo 3.5'te gösterilmiştir.

Tablo 3.4 Heteroatom katkılı grafen elektrotların hazırlanmasında kullanılan yöntemler, parametreler ve kısaltmalar

Materyal İsmi	Hazırlama Yöntemi	Potansiyel Tarama Aralığı (Ag/AgCl)	Elektrolit Türü ve Derişimi
S1-GE	Dönüşümlü Voltametri	(-1.0 V)-(1.9 V)	5.0 M H ₂ SO ₄
S2-GE	Dönüşümlü Voltametri	(-0.4V) – (1.9 V)	5.0 M H ₂ SO ₄
S3-GE	Dönüşümlü Voltametri	(0.8V) – (1.9 V)	5.0 M H ₂ SO ₄
S4-GE	Dönüşümlü Voltametri	(1.4V) – (1.9 V)	5.0 M H ₂ SO ₄
N1-GE	Dönüşümlü Voltametri	(-1.0 V) – (1.9 V)	5.0 M HNO ₃
N2-GE	Dönüşümlü Voltametri	(-0.7 V) – (1.9 V)	5.0 M HNO ₃
N3-GE	Dönüşümlü Voltametri	(0.5 V) – (1.9 V)	5.0 M HNO ₃
N4-GE	Dönüşümlü Voltametri	(1.2 V) – (1.9 V)	5.0 M HNO ₃
Cl1-GE	Dönüşümlü Voltametri	(-1.0 V) – (1.9 V)	5.0 M HClO ₄
Cl2-GE	Dönüşümlü Voltametri	(0.8 V) – (1.9 V)	5.0 M HClO ₄
Cl2-GE	Dönüşümlü Voltametri	(1.25 V) – (1.9 V)	5.0 M HClO ₄
P1-GE	Dönüşümlü Voltametri	(-1.0 V) – (2.1 V)	5.0 M H ₃ PO ₄
P2-GE	Dönüşümlü Voltametri	(0.4 V) – (2.1 V)	5.0 M H ₃ PO ₄
P3-GE	Dönüşümlü Voltametri	(1.0 V) – (2.1 V)	5.0 M H ₃ PO ₄
SN1-GT	Dönüşümlü Voltametri	(-1.0V) – (2.1 V)	5.0 M H ₂ SO ₄ + 5.0 M HNO ₃
SN2-GT	Dönüşümlü Voltametri	(-1.0V) – (2.1 V)	5.0 M H ₂ SO ₄ + 5.0 M HNO ₃
SN-GOT	Dönüşümlü Voltametri	(-1.0V) – (2.1 V)	5.0 M H ₂ SO ₄ + 5.0 M HNO ₃
5N0.1S-GE	Dönüşümlü Voltametri	(-1.0V) – (2.1 V)	5.0 M H ₂ SO ₄ + 5.0 M HNO ₃
5N1S-GE	Dönüşümlü Voltametri	(-1.0V) – (2.1 V)	5.0 M H ₂ SO ₄ + 5.0 M HNO ₃

Tablo 3.4 Heteroatom katkıli grafen elektrotların hazırlanmasında kullanılan yöntemler, parametreler ve kısaltmalar (devamı)

5N3S-GE	Dönüşümlü Voltametri	(-1.0V) – (2.1 V)	5.0 M H ₂ SO ₄ + 5.0 M HNO ₃
5S0.1N-GE	Dönüşümlü Voltametri	(-1.0V) – (2.1 V)	5.0 M H ₂ SO ₄ + 5.0 M HNO ₃
5S1N-GE	Dönüşümlü Voltametri	(-1.0V) – (2.1 V)	5.0 M H ₂ SO ₄ + 5.0 M HNO ₃
5S3N-GE	Dönüşümlü Voltametri	(-1.0V) – (2.1 V)	5.0 M H ₂ SO ₄ + 5.0 M HNO ₃
5S5N-GE	Dönüşümlü Voltametri	(-1.0V) – (2.1 V)	5.0 M H ₂ SO ₄ + 5.0 M HNO ₃

Tablo 3.5 Heteroatom katkıli grafen tozlarının hazırlanmasında kullanılan yöntemler, parametreler ve kısaltmalar

Materyal İsmi	Hazırlama Yöntemi	Potansiyel Tarama Aralığı (Ag/AgCl)	Elektrolit Türü ve Derişimi
S1-GT	Dönüşümlü Voltametri	(-1.0 V)-(3.0 V)	5.0 M H ₂ SO ₄
S2-GT	Dönüşümlü Voltametri	(-0.4V) – (3.0 V)	5.0 M H ₂ SO ₄
S3-GT	Dönüşümlü Voltametri	(0.8V) – (3.0 V)	5.0 M H ₂ SO ₄
S4-GT	Dönüşümlü Voltametri	(1.4V) – (3.0 V)	5.0 M H ₂ SO ₄
S-GOT	Kronoamperometri	+3.0 V	5.0 M H ₂ SO ₄
N1-GT	Dönüşümlü Voltametri	(-1.0 V) – (2.5 V)	5.0 M HNO ₃
N2-GT	Dönüşümlü Voltametri	(-0.7 V) – (2.5 V)	5.0 M HNO ₃
N3-GT	Dönüşümlü Voltametri	(0V) – (2.5 V)	5.0 M HNO ₃
N4-GT	Dönüşümlü Voltametri	(1.2 V) – (2.5 V)	5.0 M HNO ₃
N-GOT	Kronoamperometri	+2.5 V	5.0 M HNO ₃
Cl1-GT	Dönüşümlü Voltametri	(-1.3V) – (2.5 V)	5.0 M HClO ₄

Tablo 3.5 Heteroatom katkılı grafen tozlarının hazırlanmasında kullanılan yöntemler, parametreler ve kısaltmalar (devamı)

Cl2-GT	Dönüşümlü Voltametri	(0.0V) – (2.5 V)	5.0 M HClO ₄
Cl-GOT	Kronoamperometri	+2.5 V	5.0 M HClO ₄
P1-GT	Dönüşümlü Voltametri	(-2.0V) – (4.0 V)	10.0 M H ₃ PO ₄
P2-GT	Dönüşümlü Voltametri	(0.0V) – (4.0 V)	10.0 M H ₃ PO ₄
P-GOT	Kronoamperometri	+4.0 V	10.0 M H ₃ PO ₄
SN1-GT	Dönüşümlü Voltametri	(-1.0V) – (3.0 V)	5.0 M H ₂ SO ₄ + 5.0 M HNO ₃
SN2-GT	Dönüşümlü Voltametri	(1.0V) – (3.0 V)	5.0 M H ₂ SO ₄ + 5.0 M HNO ₃
SN-GOT	Kronoamperometri	+3.0 V	5.0 M H ₂ SO ₄ + 5.0 M HNO ₃

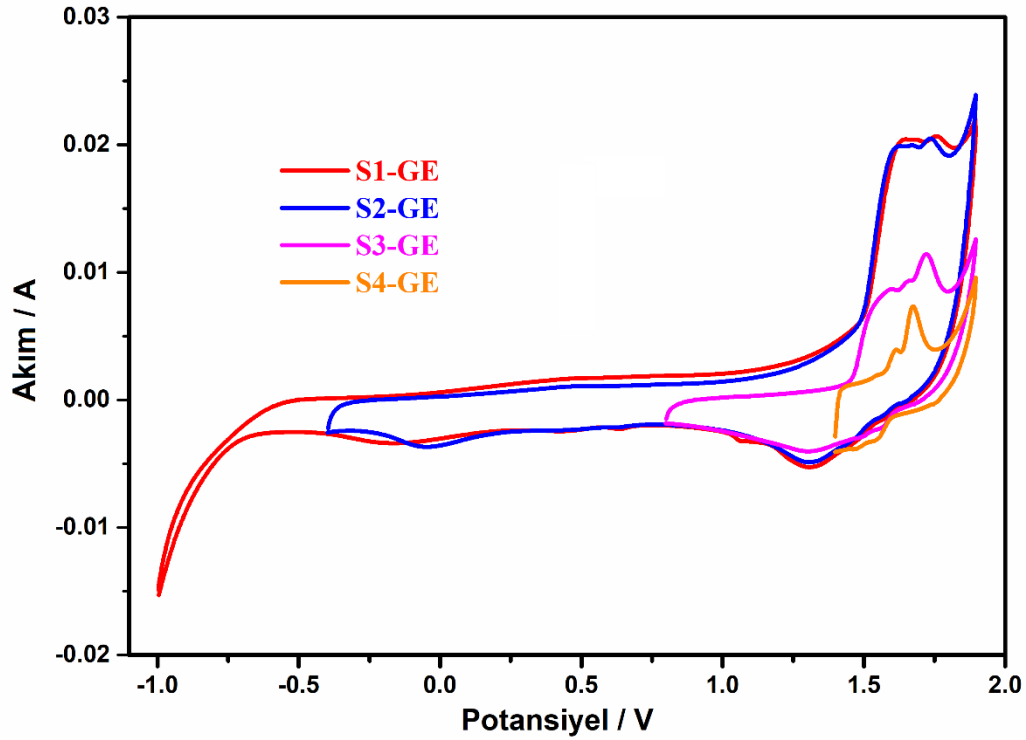
3.6 Elektrokimyasal Ölçümler için Düğme Pil Şeklinde Süperkapasitörlerin Hazırlanması

Hazırlanan farklı heteroatom katkılı grafen toz malzemeler Al folyo üzerinde Dr. Blade metoduyla kaplanmıştır. Bağlayıcı amacıyla kullanılan 0.0352 g PVDF 3 mL N-metil pirolidon (NMP) ile çözünmüştür sonrasında 0.0088 g karbon karası ilave edilmiş ve 0.2 g grafen tozu eklenerek homojen hale gelene kadar karıştırılmıştır. Ardından 30 dakika boyunca ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Hazırlanan çamurumsu malzeme Al folyo üzerine konmuş ve Dr.Blade metoduyla film kalınlığı 200 mikrometre olacak şekilde kaplanmıştır. 80 derecede NMP uçup kuruyana kadar 1 saat bekletilmiş ardından vakum etüvünden 90 derecede 1 gece tamamen kuruyana kadar bekletilmiştir. Sonrasında 12 mm çapında olacak şekilde yuvarlak şekilli kesilerek CR2032 kodlu pil malzemelerine uygun hale getirilmiştir. Hedeflenen simetrik süperkapasitörün hazırlanması için hem anoda hem de katoda aynı elektrotlar yerleştirilmiştir.

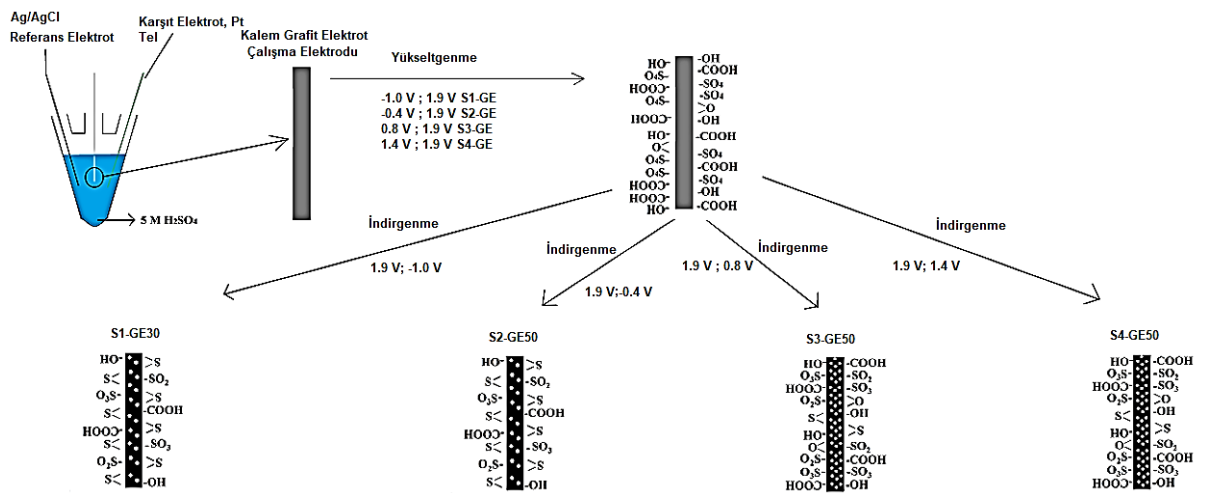
4.1 S-Katkılı Grafen Elektrotların Dönüşümlü Voltametri ile Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Kükürt katkılı grafen elektrotlar, Yucel Metot ile tek basamakta hazırlanmıştır. Bu kısımda kalem grafit elektrotlar (KGE), -1.0 V ile 1.9 V, -0.4 V ile 1.9 V, 0.8 V ile 1.9 V ve 1.4 V ile 1.9 V gibi farklı potansiyel aralıklarında 5.0 M sülfürik asit içinde dönüşümlü voltametri ile sentezlenmiştir. S1-GE, S2-GE, S3-GE ve S4-GE olarak isimlendirilen elektrotları elde etmek için Ag/AgCl (3 M KCl içinde)'referans elektroduna karşı Pt telin karşıt elektrot olarak kullanıldığı elektrokimyasal hücrede sentezlenmiştir (Şekil 4.1). Potansiyel -1.0 V ile 1.9 V arasında tarandığında, 1.4 V ve 1.7 V civarındaki bazı yükseltgenme pikleri, muhtemelen hidroksil, epoksi, karbosiklik asit, sülfö gibi gruplarını da içeren fonksiyonel grupların oluşumuyla ilişkilendirilmiştir (Reaksiyon 1,2, ve 3) [123]. Potansiyel 1.9 V'dan -1.0 V'a ters tarafta tarandığında, 1.55 V, 1.50 V, 1.30 V, 0.4 V ve -0.6 V civarında belirli indirgenme pikleri gözlemlenmiştir. Bu pikler, yükseltgenme işlemi sırasında oluşan oksijen içeren grupların, elektrot yüzeyinde grafen tabakaları oluşturacak şekilde açılarak indirgenmesi ile ilişkilendirilmiştir (Reaksiyon 4 ve 5)[111,193]. Bu yükseltgenme ve indirgenme sürecinde -C-S-C- ve -C-SO_x-C (x: 2,3) gruplarının oluşumu daha önceki çalışmalarda XPS analizi ile gösterilmiştir [123]. S2-GE, S3-GE ve S4-GE de literatüre göre hazırlanmış ve S katkılı grafen elektrotların dönüşümlü voltametri yöntemiyle hazırlanmasında aynı yükseltgenme ve indirgeme pikleri gözlenmiştir [123]. S2-GE, S3-GE ve S4-GE'nin hazırlanmasında dar potansiyel aralıkları tarandığı için anodik ve katodik pik yoğunlukları azalmıştır. Bu aynı zamanda elektrot yüzeyinde fonksiyonel gruplar içeren daha fazla oksijenin yüzeyden indirgenmeden durmasına da izin verir. -C-S-C- grubunun oluşumundaki azalma literatürde de belirtilmiştir. Burada, KGE'nin yüzeyinde S-GE'lerin oluşumu için bir reaksiyon mekanizması eklenmiştir

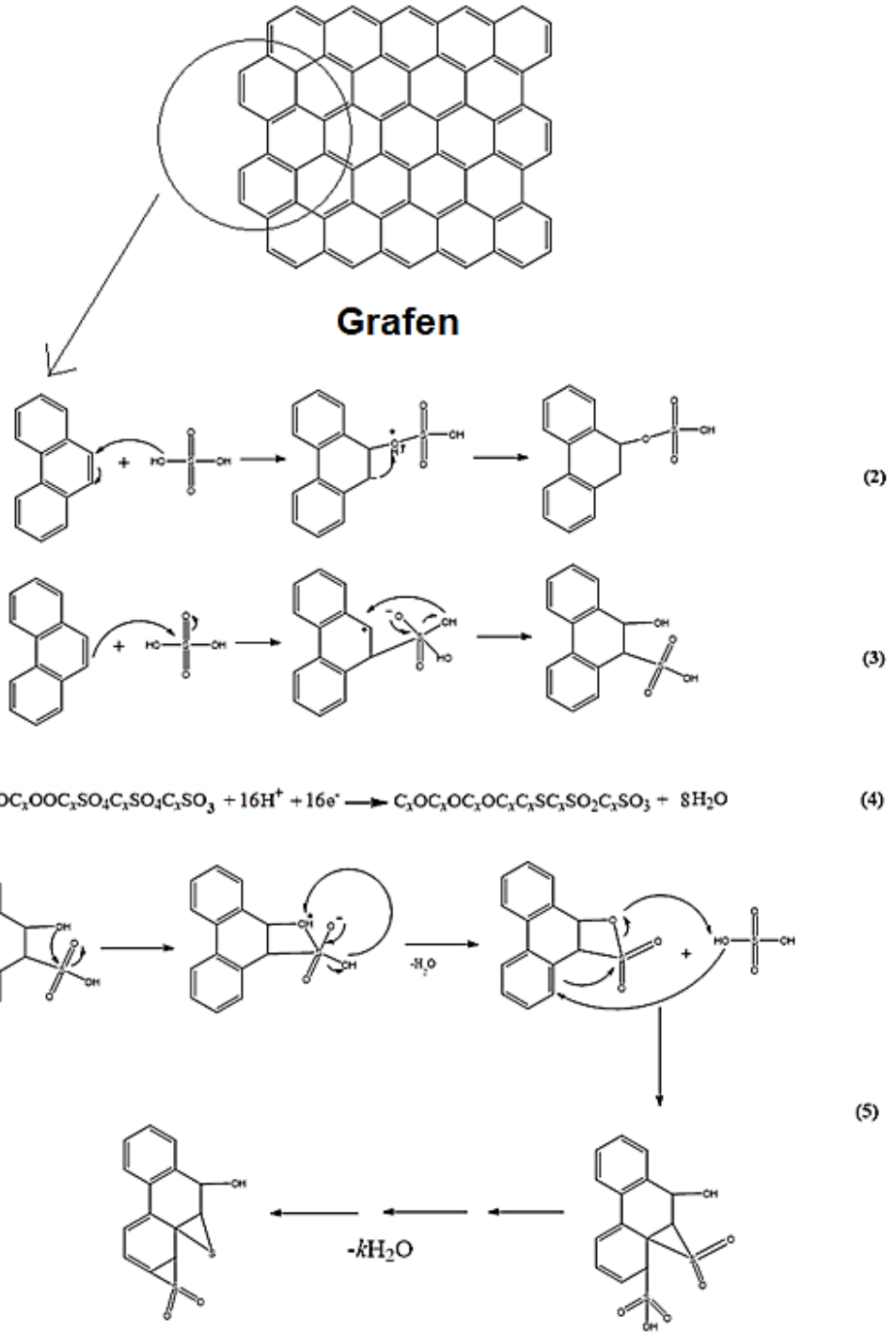
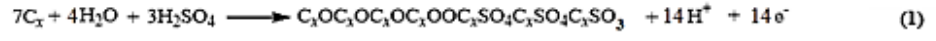
(Reaksiyon 1, 2, 3, 4, 5). Ayrıca, S-GE'lerin oluşumu için hazırlanma basamakları gösterilmiştir (Şekil 4.2 ve Şekil 4.3).



Şekil 4.1 KGE'lerin farklı potansiyel aralıklarında (-1.0 V ile 1.9 V, -0.4 V ile 1.9 V, 0.8 V ile 1.9 V, 1.4 V ile 1.9 V arasında) 5.0 M H_2SO_4 çözeltisindeki Ag/AgCl (3.0 M KCl)'ye karşı 50 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramlar



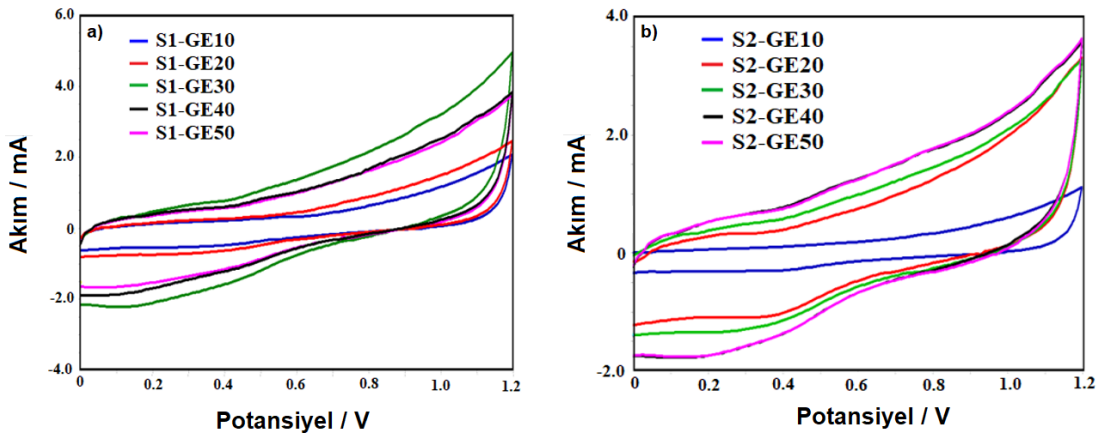
Şekil 4.2 S-GE'lerin hazırlanma basamakları



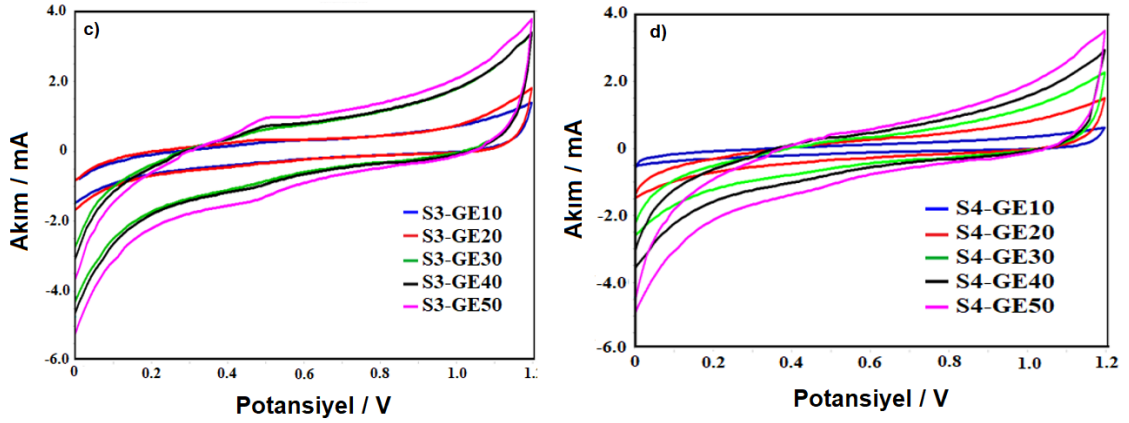
Şekil 4.3 S-katkılı grafen reaksiyon mekanizması

Her bir S-GE, 10, 20, 30, 40 ve 50 voltametrik döngülerde hazırlanmıştır ve 1.0 M sülfürik asit çözeltisi içerisinde dönüşümlü voltametri ile karakterize edilmiştir. Bu

elektrotlar süperkapasitörün elektrot malzemeleri olarak kullanıldığından, elektrotların optimizasyonu 0 V ile 1.2 V arasındaki dönüşümlü voltamogramlarında gözlenen elektrokimyasal davranışlara göre yapılmıştır. Şekil 4.4 a,b,c ve d'de S1-GE'ler, S2-GE'ler, S3-GE'ler ve S4-GE'lerin dönüşümlü voltamogramları gösterilmiştir. Her voltamogramın elektrokimyasal çift tabaka kapasitörlerde beklenen dikdörtgen şekline yakın şekilleri oluşmuştur ve dönüşümlü voltamogramlardaki yüksek akımlar S-GE'lerin kapasitif davranışlarını desteklemiştir [204]. En yüksek akımlar S1-GE30, S2-GE50, S3-GE50 ve S4-GE50'de görüldüğü için bu elektrotlar optimum elektrotlar olarak seçilmiş ve dönüşümlü şarj-deşarj testlerinde kullanılmıştır. S1-GE'lerin sentez sürecinde artan döngünün bir fonksiyonu olarak katodik potansiyele doğru gidildikçe yükseltgenme ile oluşan oksijen içeren gruplar azalmıştır [205]. S2-GE50, S3-GE50 ve S4-GE50, sentez esnasında artan voltametrik döngülerin bir fonksiyonu olarak yapıda artan oksijen içeren fonksiyonel gruplar oranı nedeniyle dönüşümlü voltametri analizinde en yüksek akımlara sahip oldukları gözlenmiştir. Elektrotlar bu kısımda kapasitif davranışlarına göre optimize edildiğinden, sonraki bölümlerde optimum olarak belirlenen elektrotlara başka karakterizasyonlar yapılmıştır.



Şekil 4.4 S katkılı grafen esaslı elektrotların 50 mV.s^{-1} tarama hızında Ag/AgCl'ye (3.0 M KCl'de) karşı 1.0 M H_2SO_4 'teki 0.0 V ile 1.2 V arasında elde edilen a) S1-GE, b) S2-GE, c) S3-GE ve d) S4-GE'nin dönüşümlü voltamogramları



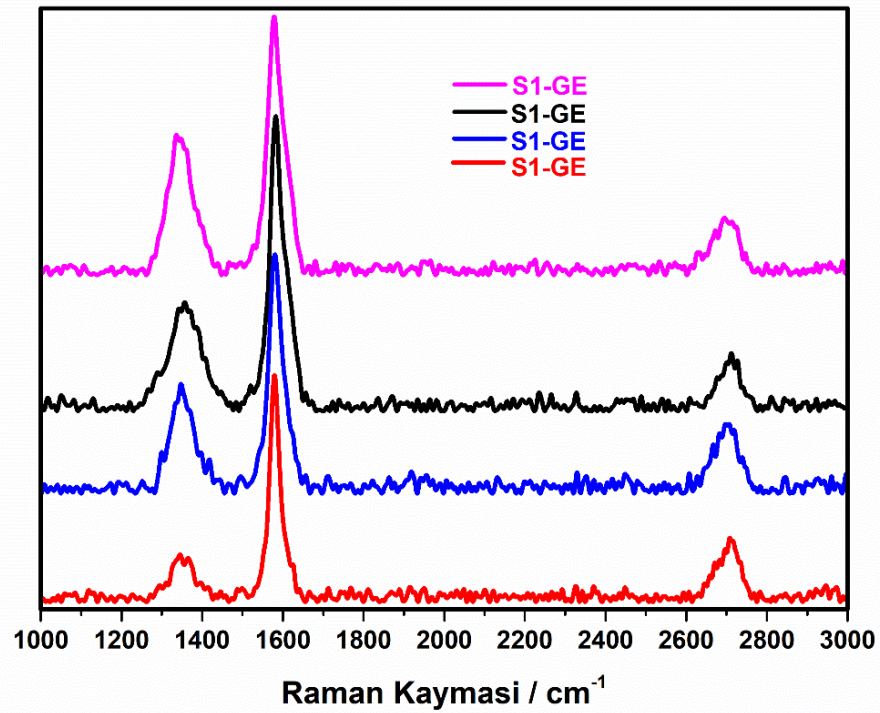
Şekil 4.5 S katkılı grafen esaslı elektrotların 50 mV.s^{-1} tarama hızında Ag/AgCl'ye (3.0 M KCl 'de) karşı $1.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 'teki 0.0 V ile 1.2 V arasında elde edilen a) S1-GE, b) S2-GE, c) S3-GE ve d) S4-GE'nin dönüşümlü voltamogramları (devamı)

4.2 S-Katkılı Grafen Elektrotların Spektroskopik ve Morfolojik

Karakterizasyonu

S1-GE30, S2-GE50, S3-GE50 ve S4-GE50'nin raman spektrumları Şekil 4.5'te gösterilmiştir. Raman spektrumlarında belirli D bandı (1350 cm^{-1}) ve G bandı (1580 cm^{-1}) elde edilmiştir. S-GE'lerin raman spektrumlarında halka yapısında sp^2 hibridizasyonundan oluşan atomların tüm çiftlerinin bağ gerilmesi ve sp^2 hibridizasyonundan oluşan halkalarda atomların modları ile ilgili olduğu gözlenmiştir [206]. I_D/I_G oranı, grafen esaslı malzemelerin optik şeffaflığı hakkında bilgi vermektedir [197,198]. Bu değerler S1-GE30, S2-GE50, S3-GE50 ve S4-GE50 için 1.06, 1.08, 1.04 ve 0.88 olarak hesaplanmıştır. Bu oran S1-GE30, S2-GE50 ve S3-GE50 için neredeyse 1 olmasına rağmen daha yüksek optik şeffaflığı gösterirken, S4-GE50'de optikçe şeffaflık en düşüktür. S4-GE50'nin yüzeyinin daha fazla oksijenli gruplara sahip olması nedeniyle, bu grafen kaplı elektrotun şeffaflığı azalmıştır. $\text{L}\alpha$, nanokristalin alan boyutu olarak bilinir ve I_D/I_G oranıyla ters orantılı olan Tuinstra ve Koenig denklemi (TK) hesaplanmıştır [209]. $\text{L}\alpha$ değerleri TK denklemi kullanılarak S1-GE30, S2-GE50, S3-GE50 ve S4-GE50 için 42.3 nm, 40.7 nm, 42.3 nm ve 50 nm olarak hesaplanmıştır. Sp^2 karbon halkaları da S1-GE30, S2-GE50, S3-GE50 için ~ 15 ve S4-GE50 için ~ 18 olarak hesaplanmıştır. S katkılı grafen elektrotların hazırlanmasında dar potansiyel aralıkları tarandığında sp^2 karbon halkalarının sayısı artmıştır. Burada oluşan

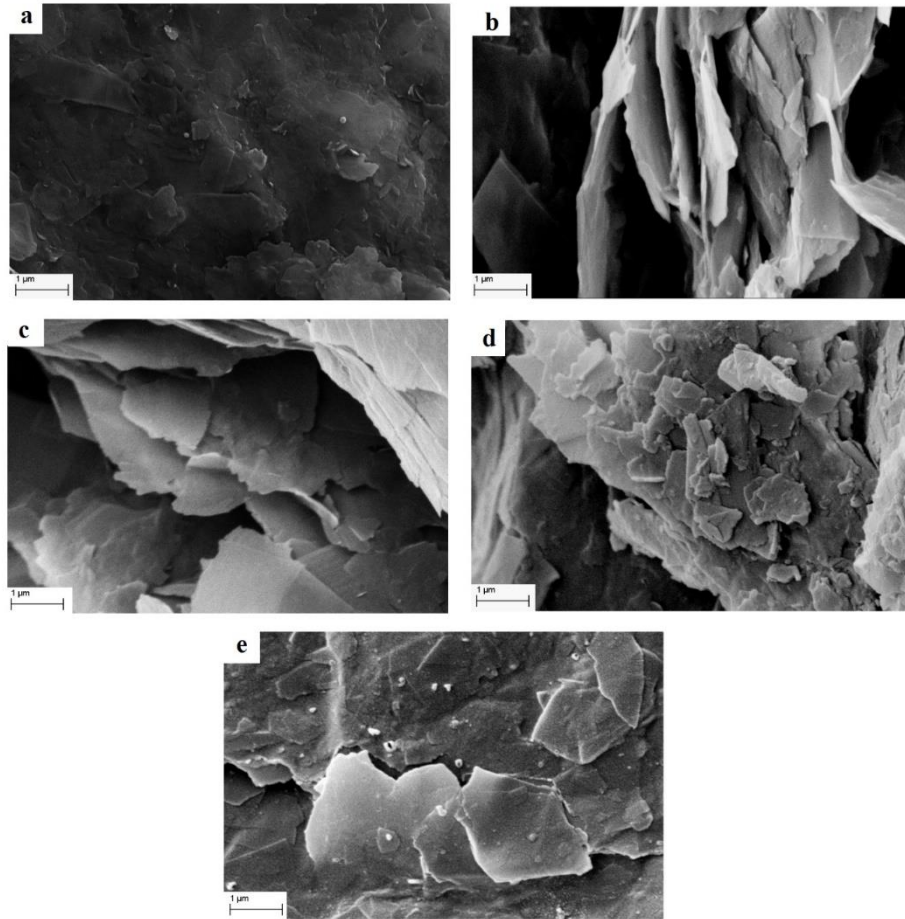
grafen oksit tabakaları sayesinde yapıda daha çok halkaya sahip oldukları görülmüştür. Bu durum muhtemelen dar potansiyel aralıklarında sentezlenen grafen elektrotların indirgeme işlemi olmadan elde edilmesiyle de ilgili olabileceği düşünülmüştür. Yüzeyde indirgenmeden kalan oksijen içeren gruplar, indirgenerek yüzeye kovalent olarak bağlanan kükürt heteroatomlarından daha az halka kusurlarına sahip olduğu raman analizi ile halka sayılarının hesaplanmasıyla desteklenmiştir. Fonksiyonel grupları içeren oksijen atomları karbon atomları ile kovalent olarak bağlanırken, grafitik yapılar açılarak grafene tabakalarına dönüşüm gerçekleşmiştir.



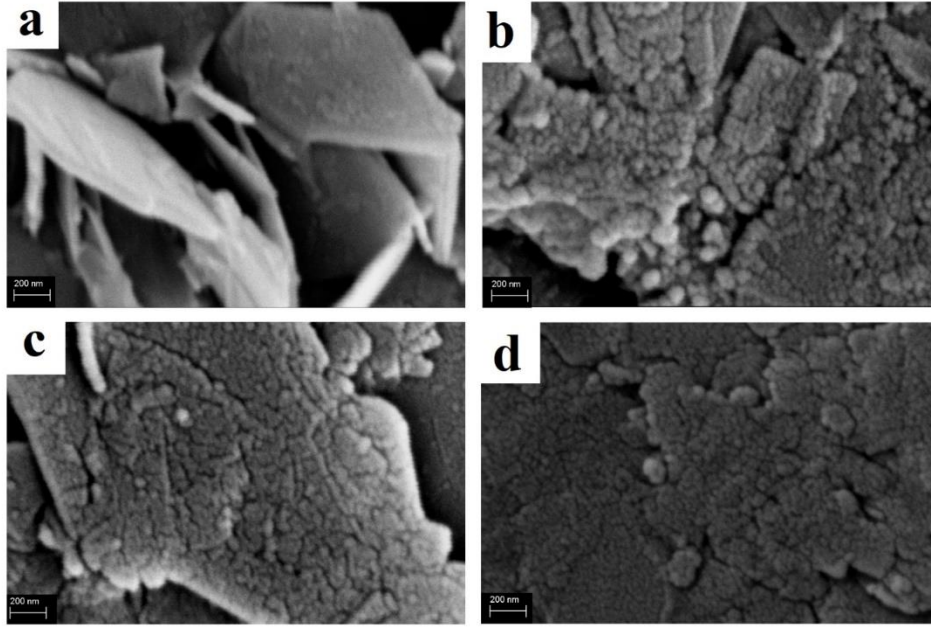
Şekil 4.6 S1-GE30, S2-GE50, S3-GE50 ve S4-GE50'nin Raman spektrumları

Yüzeyde grafen tabakalarının oluşturulması sırasında KGE'nin yüzeyinde meydana gelen değişimlerini araştırmak için taramalı elektron mikroskopuyla görüntüler alınmıştır. Şekil 4.6a)PGE, b)S1-GE30, c)S2-GE50, d)S3-GE50 ve e)S4-GE50 SEM görüntüleri gösterilmiştir. KGE'de grafen yapısına özgü olan herhangi bir tabaka

gözlenmemiş olmasına rağmen (Şekil 4.6a), S1-GE30, S2-GE50, S3-GE50 ve S4-GE50 için Şekil 4.6b,c,d ve e'de oluşan grafen tabakaları kolayca görülebilir. S-GE'lerin optikçe şeffaf yapıları S1-GE30, S2-GE50 ve S3-GE50'de daha yüksek olmasına rağmen, S4-GE50'de en düşük olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.6e). Daha dar potansiyel aralığı tarandığında yüzeyde indirgenmeden kalan oksijen içeren fonksiyonel gruplar grafen tabakalarının optikçe şeffaflığını azaltmıştır. SEM analizi, KGE yüzeyinde grafenik tabakaların oluşumunu da desteklemiştir (Şekil 4.6). Büyütme oranı $100000\times$ 'e çıktığında, daha yüksek oksijen içeriği nedeniyle S4-GE50'de daha gözenekli bir yapı tespit edilmiştir (Şekil 4.7d). En düşük mezo gözeneklilik, oksijen içeren fonksiyonel grupların yüzeyinde en az olduğu S1-GE30'da gözlenmiştir (Şekil 4.7 a).



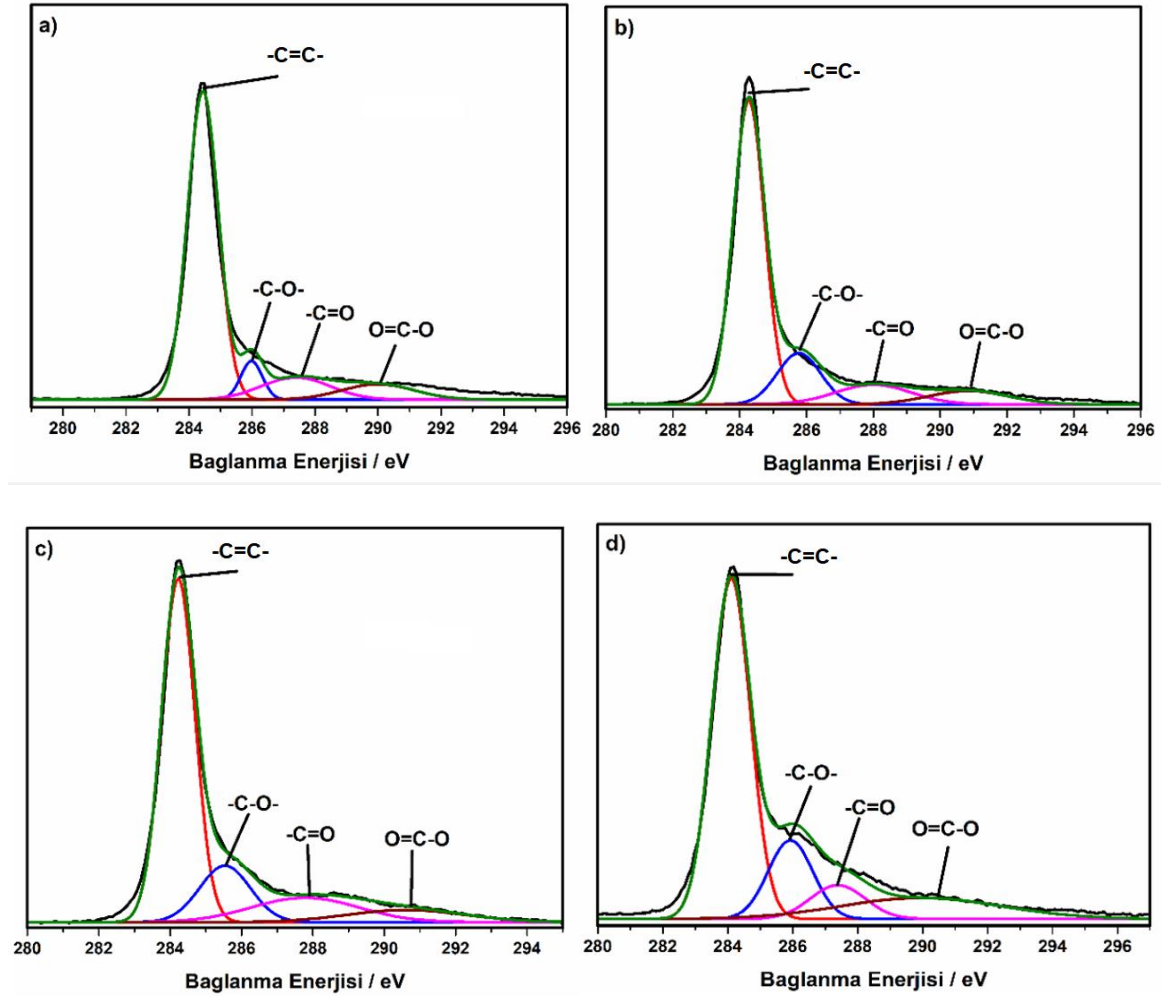
Şekil 4.7 a) KGE, b) S1-GE30, c) S2-GE50, d) S3-GE50 ve e) S4-GE50'nin $20000\times$ büyüklüğünde SEM görüntüleri



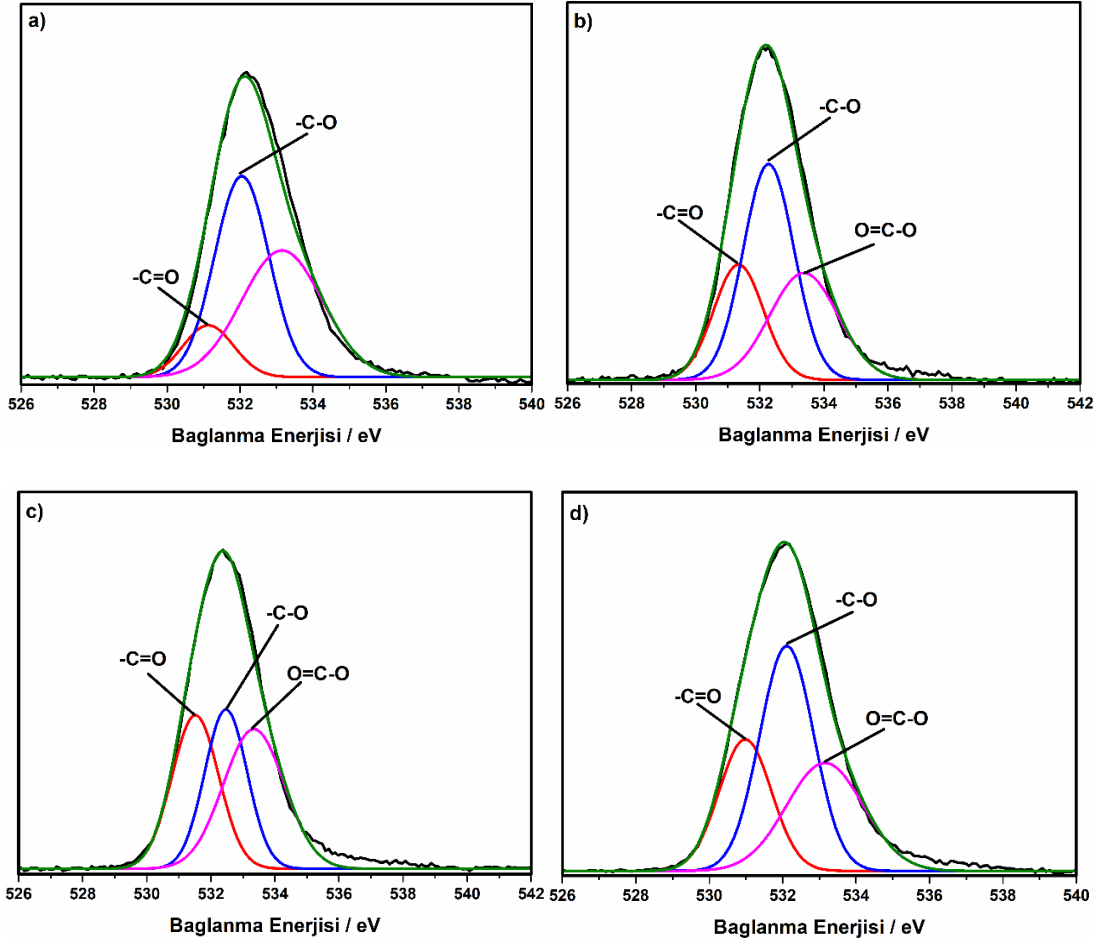
Şekil 4.8 a) S1-GE30, b) S2-GE50, c) S3-GE50, ve d) S4-GE50'nin 100000 × büyüklüğünde SEM görüntüleri

Şekil 4.8, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da S1-GE30, S2-GE50, S3-GE50 ve S4-GE50'nin C1s, O1s ve S2p spektrumları gösterilmiştir. Şekil 4.8 a,b,c ve d'de yaklaşık 284.5 eV civarında $-C=C-$ yapısını göstermektedir. C1s spektrumlarında gözlenen 285.8 eV ve 286 eV civarlarında gözlenen pikler $-C-O-$ yapısı ile ilişkilidir. Ayrıca yaklaşık 288.1 eV ve 290.5 eV civarında gözlenen pikler $-C=O$ ve $O=C-O$ yapılarını göstermektedir [200,201]. $-C=O$ bağ yapısına ait pikin şiddeti S1-GE30 elektrodunda daha az iken, S2-GE50, S3-GE50 ve S4-GE50 elektrotlarında daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum en geniş sentez aralığında sentezlenen S1-GE30 elektrodunun yüzeyinde oluşan oksijenli fonksiyonel grupların tam olarak indirgenmesiyle oksijen içeren grupların S1-GE30 elektrodunun yüzeyinde azalmasıyla açıklanabilir. Şekil 4.9'de S1-GE30, S2-GE50, S3-GE50 ve S4-GE50 elektrotlarının O1s spektrumları gösterilmiştir. Spektrumların tamamında gözlenen yaklaşık 531.4 eV, 532.2 eV ve 533.5 eV civarlarında gözlenen pikler $-C=O$, $-C-O$, ve $O=C-O$ bağ yapılarını göstermektedir. Şekil 4.10'da S1-GE30, S2-GE50, S3-GE50 ve S4-GE50 elektrotlarının S2p spektrumları gösterilmiştir. Yaklaşık 164.5 eV'deki pikler, $-S$ ve $-O$ içeren fonksiyonel grupları ile oksitlenmiş KGE yüzeyinin indirgenmesiyle elde edilen $-C-S-C-$ yapısını göstermektedir (Şekil 4.10 a ve b). 167.5 eV ile 171.5 eV arasında elde edilen pikler, $-C-SO_x-C-$ ($x: 2, 3$)

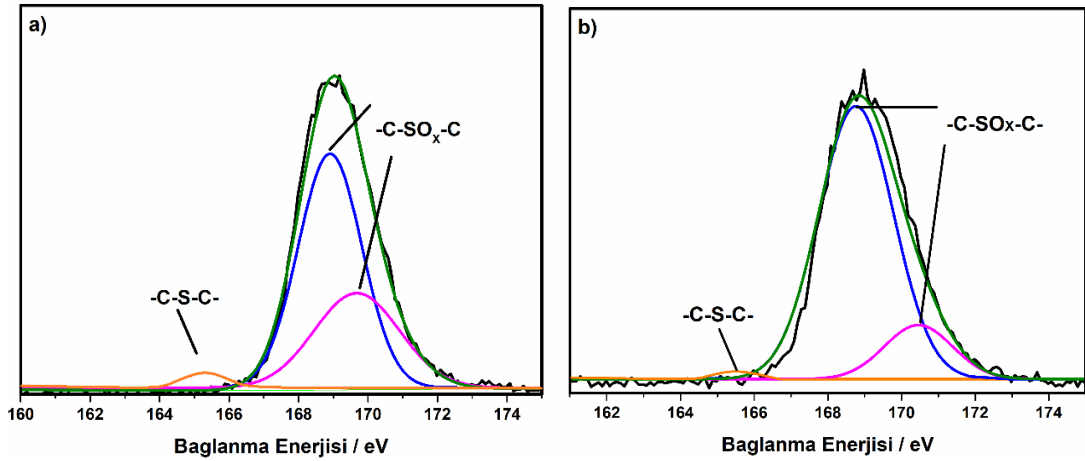
gruplarını temsil etmektedir [202,203]. S2p spektrumlarında indirgenmeyle birlikte yüzeyde oluşan –C-S-C- bağ yapıları S1-GE30 ve S2-GE50 elektrotlarında gözlenmiştir. Ancak S3-GE50 ve S4-GE50 elektrotlarının sentezi esnasında dönüşümlü voltametrde katodik potansiyel’in taranmamasıyla birlikte –C-S-C- gruplarına ait pikin meydana gelmediği bu elektrotların C1s spektrumlarında gözlenmiştir (Şekil 4.8 c ve Şekil 4.8 d).



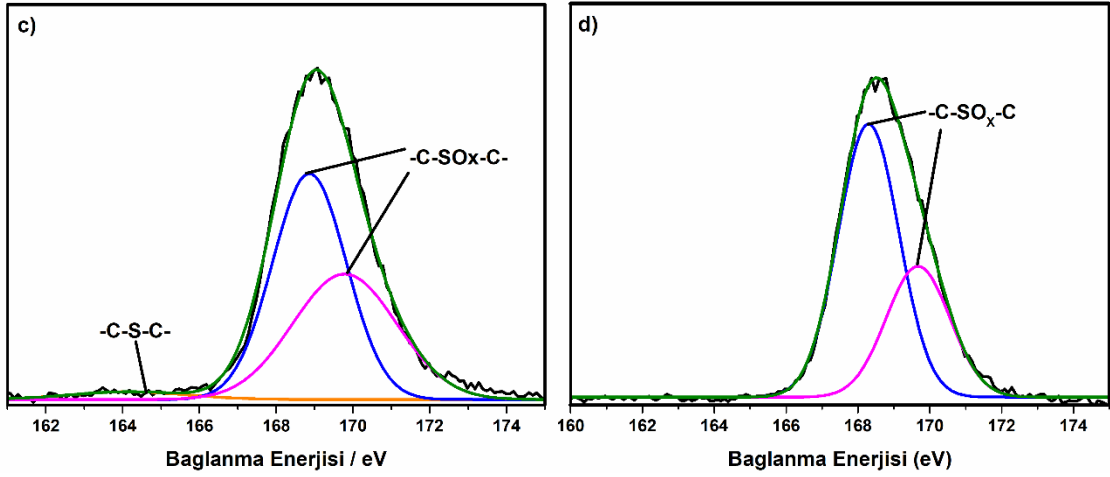
Şekil 4.9 a) S1-GE30, b) S2-GE50, c) S3-GE50 ve d) S4-GE50 elektrotlarının C1s XPS spektrumları



Şekil 4.10 a) S1-GE30, b) S2-GE50, c) S3-GE50 ve d) S4-GE50 elektrotlarının O1s XPS spektrumları



Şekil 4.11 a) S1-GE30, b) S2-GE50, c) S3-GE50 ve d) S4-GE50 elektrotlarının S2p XPS spektrumları



Şekil 4.12 a) S1-GE30, b) S2-GE50, c) S3-GE50 ve d) S4-GE50 elektrotlarının S2p XPS spektrumları (devamı)

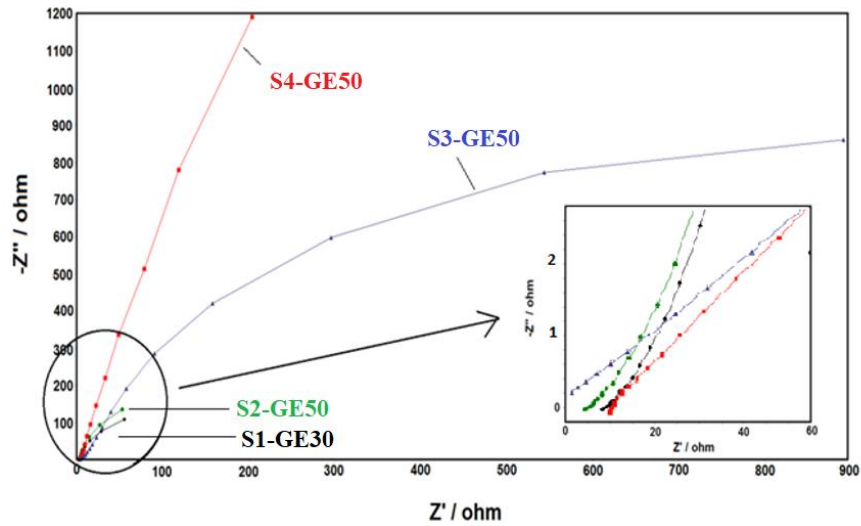
4.3 S-Katkılı Grafen Elektrotların Elektrokimyasal Empedans

Spektroskopik Karakterizasyonu

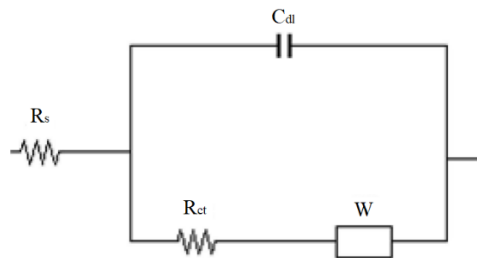
S-GE'lerin karakterizasyonu için elektrokimyasal empedans spektroskopisi kullanılmıştır. EIS analizinde çözelti direnci (R_s), yük transfer direnci (R_{ct}), çift tabaka kapasitans (C_{dl}) ve Warburg empedansı (W) incelenmiştir. Burada R_s değeri elektrot yüzeyinde biriken korozyon ürünlerinin, elektrot sisteminin elektrolit ve elektrik bağlantılarının direncinden oluşur. R_{ct} değeri, elektrokimyasal reaksiyonun yük transferinin direnci ile ilişkilidir [214]. C_{dl} ve W , elektrotların kapasitif davranışı ve mobil iyonların gözenekli elektrot yüzeyine difüzyon hızı ile de ilişkilidir [215]. Şekil 4.11 a ve b'de verilen eşdeğer bir devre modeline S1-GE30, S2-GE50, S3-GE50 ve S4-GE50'nin fitlenmiş EIS spektrumları gösterilmiştir. Tüm ölçümler 1.0 M sülfürik asit içinde yapıldığından, R_s değerleri 1.390 Ω ila 1.564 arasında küçük bir değişiklik göstermiştir (Tablo 4.1). R_{ct} değerleri S1-GE30, S2-GE50, S3-GE50 ve S4-GE50 için 425,4 Ω , 267,6 Ω , 7589 Ω ve 1474 Ω olarak belirlenmiştir (Tablo 4.1). Her elektrotun kimyasal bileşimi farklı olduğundan, R_{ct} değerleri değişkenlik göstermiştir. Elektrot yüzeyinde (S1-GE30 ve S2-GE50'de) fonksiyonel grupları içeren oksijen miktarı azaldığında, elektrokimyasal reaksiyonların yük transfer direnci düşme eğiliminde olduğu gözlenmiştir (Tablo 4.1). Burada grafen tabakalarında oluşan -C-S-C- grupları muhtemelen reaksiyon için bir katalizör gibi davranabilir [216]. Elektrotların

kapasitif davranışları S1-GE30'dan S4-GE50'ye yükselmiştir (Tablo 4.1). Bu durumun muhtemelen elektrotların kimyasal ve morfolojik yapısıyla da ilgili olduğu düşünülmüştür. S3-GE50 ve S4-GE50'nin yüzeyinde daha fazla oksijenli grup oluştuğundan, bu elektrotlar, elektrot yüzeyindeki elektrolitin adsorpsiyonu için daha fazla kapasiteye sahip oldukları görülmüştür [49,207]. Ayrıca, S3-GE50 ve S4-GE50'nin yüzeyinde oluşan mezo-gözenekli yapı, bu elektrotların kapasitif davranışlarını artırmıştır [218]. Elektrotların Warburg empedans değerleri incelendiğinde en yüksek değerler S3-GE50 ve S4-GE50'de belirlenmiştir (Tablo 4.1). Warburg empedansı difüzyon ile ilgili bilgi verdiğinden S3-GE50 ve S4-GE50 elektrotlarında S1-GE30 ve S2-GE50'den daha fazla oluşan ve SEM analizi ile de desteklenen mezo-gözenekli yapıları desteklemiştir (Tablo 4.1).

a



b



Şekil 4.13 a) S1-GE30, S2-GE50, S3-GE50 ve S4-GE50'nin EIS spektrumları ve **b)** fitleme için kullanılan eşdeğer devre modeli

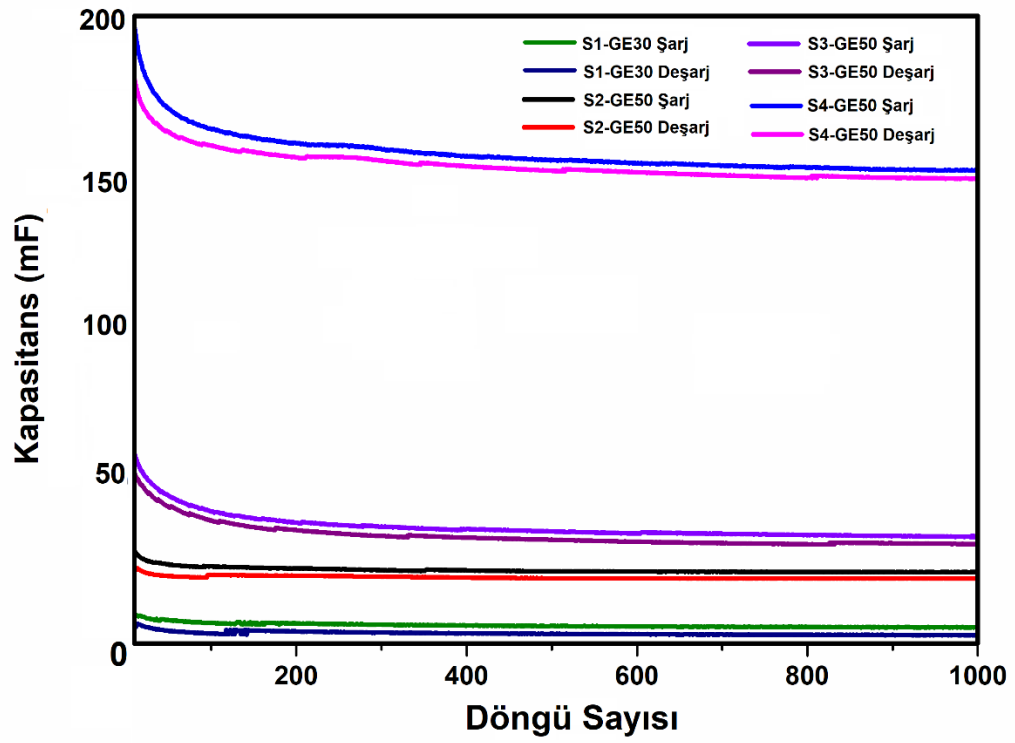
Tablo 4.1 S-Katkılı grafen esaslı elektrotların EIS ölçümlerinde elde edilen fitlenmiş empedans verileri

Elektrot Tipi	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)	C_{dl} (F)	W
S1-GE30	1.572	425.4	0.0110	0.0028
S2-GE50	1.654	267.6	0.0125	0.0047
S3-GE50	1.648	7589	0.0129	0.0067
S4-GE50	1.390	1474	0.0135	0.0070

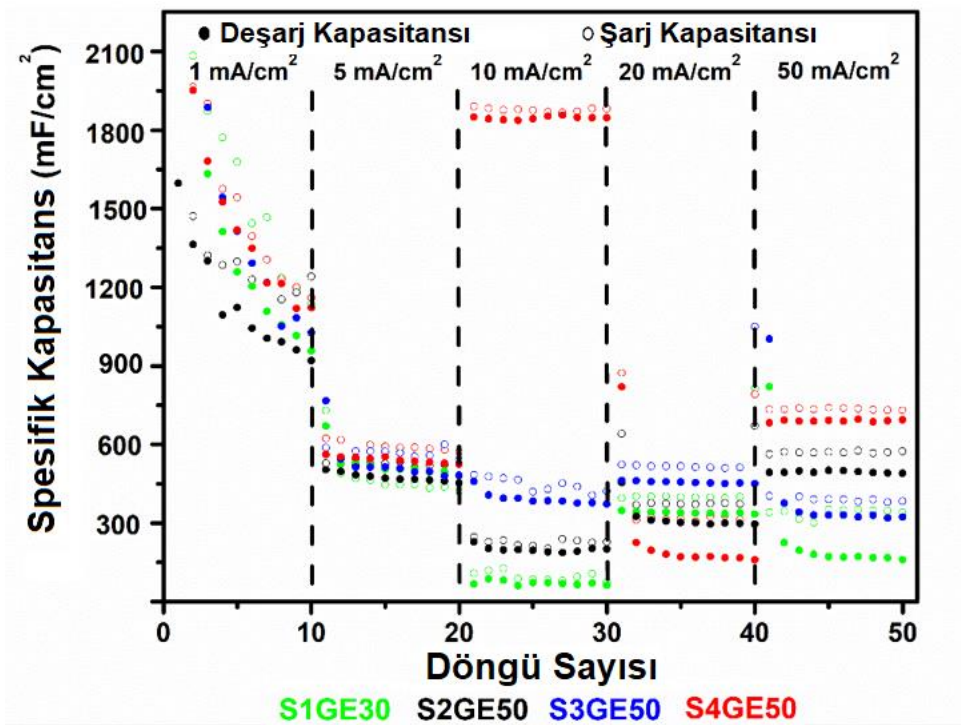
4.4 Süperkapasitör Uygulamasında S-Katkılı Grafen Elektrotların Dönüşümlü Şarj-Deşarj Testleri

Elektrotların kapasitesini belirlemek için dönüşümlü şarj-deşarj testleri yapılmıştır. Şekil 4.12'de 1.0 M sülfürik asit çözeltisinde S1-GE30, S2-GE50, S3-GE50 ve S4-GE50'nin şarj-deşarj eğrilerini göstermektedir. En yüksek kapasitans 183.3 mF olarak S4-GE50'de elde edilmesine rağmen, elektrotlar kapasitesini ilk 50 şarj-deşarj döngüsünde %15 kadar kaybetmiştir (Şekil 4.12). Kapasitenin 50'den 1000'e kadar olan döngü boyunca kararlı olduğu gözlenmiştir. S4-GE50 elektrodu diğerlerine göre daha fazla oksijen içeren gruplara ve ana yapısında daha fazla mezo gözenekliliğe sahip olduğu için en yüksekdeşarj kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Dönüşümlü şarj-deşarj testleri sırasındadeşarj kapasitesindeki keskin düşüş, fonksiyonel gruplar içeren oksijen ve kükürt içeren S4-GE50 yüzeyine elektrolit iyonlarının yarı tersine çevrilebilir adsorpsiyonu ile açıklanabilir [219]. İlk 50 döngüden sonra,deşarj kapasitesi kararlı elektrot yüzeyi nedeniyle kararlı bir davranış göstermiştir (Şekil 4.12). S3-GE50, S2-GE50 ve S1-GE30'undeşarj kapasiteleri 43,3 mF, 26.7 mF ve 7.4 mF olarak belirlenmiştir (Şekil 4.12). Elektrotların oksijen seviyeleri S4-GE50'den S1-GE30'a düştüğü içindeşarj kapasite değerleri düzenli bir düşüş göstermiştir. S-GE'lerde fonksiyonel grupları içeren oksijen ve kükürt, grafen tabakalarının mezo-gözenekli

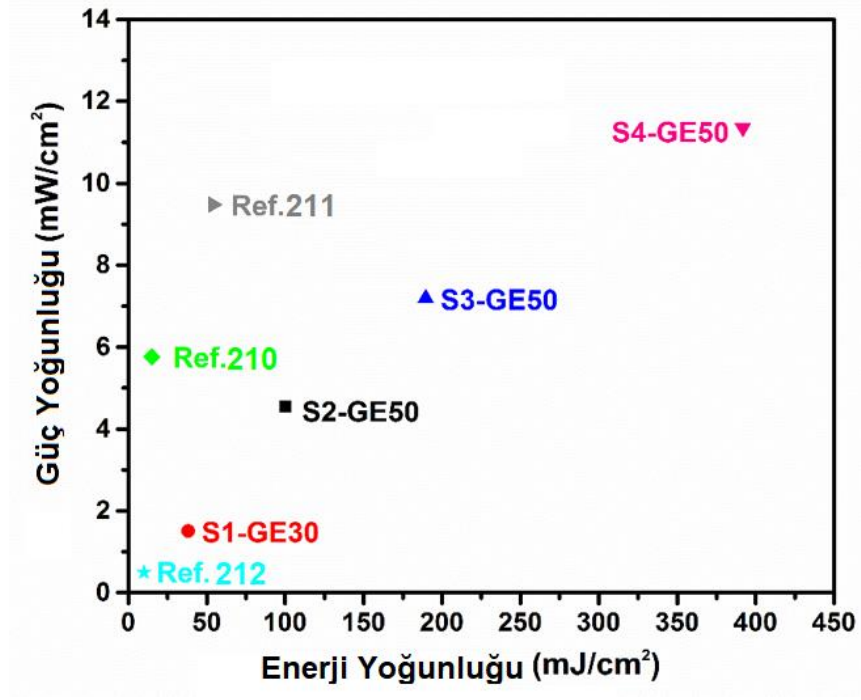
yapısının oluşmasına izin vermiştir. Bununla birlikte, elektrotlar üzerindeki oksijen içeriğinin S4-GE50'den S1-GE30'a düşmesi, şarj-deşarj testleri sırasında adsorbe edilmiş iyonların desorpsiyonunu iyileştirmiştir. Dolayısıyla, ilk 50 döngüden sonra S1-GE30'dadeşarj kapasitesinin sadece %5'i kaybedilmiştir. Daha sonra devam eden şarj-deşarj döngüleri boyunca kararlı bir davranış göstermiştir (Şekil 4.12). S1-GE30, S2-GE50, S3-GE50 ve S4-GE50'nin en yüksek spesifik kapasitans değerleri literatür ile karşılaştırıldığında, hazırlanan S-katlı grafen esaslı elektrotların literatürde yer alan pekçok çalışmaya göre yüksek spesifik kapasitansa sahip olduğu gösterilmiştir (Tablo 4.2). Özellikle S4-GE50, literatür ile karşılaştırılan metal oksit ve iletken polimerlerin kullanıldığı bazı çalışmalara göre yüksek bir spesifik kapasitansa sahip olduğu gösterilmiştir (Tablo 4.2). S4-GE50, hazırlanan elektrotlarda en yüksek mezogözenekli yapıyı gösteren ve en yüksek oksijen ve kükürt içeren fonksiyonel gruplara sahip olduğu için en yüksek spesifik kapasitansa sahip olmuştur. Şekil 4.13'de elektrotların farklı akım yoğunluklarındaki şarj-deşarj testleri verilmiştir. Şekil 4.14'te verilen Ragon eğrisinde S-katlı grafen elektrotların literatürdeki bazı çalışmalarla karşılaştırmalı olarak enerji ve güç yoğunluğu değerleri verilmiştir [210–212]. Şekil 3.14'te elektrotların kolombik yük verimlilikleri gösterilmiştir. Elektrotların tümünde şarjdeşarj testlerinin başında kulombik verimlilik %85-90 civarlarında iken devam eden döngülerde 100 ± 5 şeklinde yüksek verimle şarjdeşarj testleri devam etmiştir.



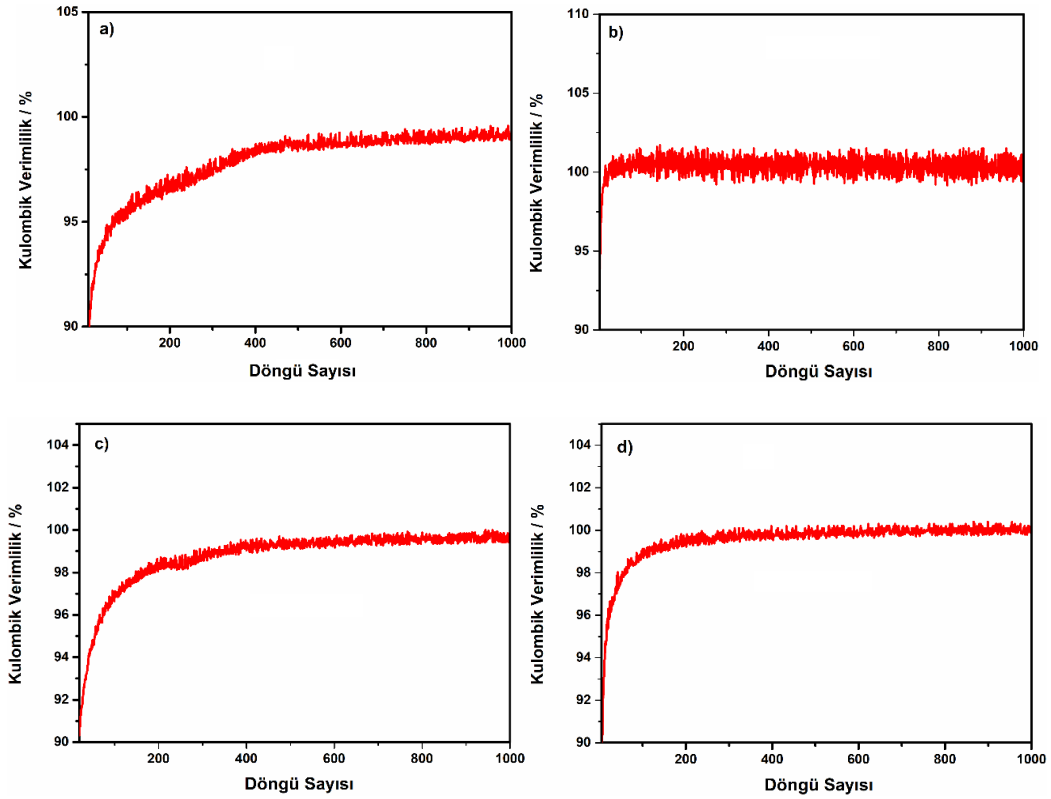
Şekil 4.14 S1-GE30, S2-GE50, S3-GE50 ve S4-GE50'nin dönüşümlü şarj-deşarj testleri



Şekil 4.15 S-Katlı Grafen Esaslı Elektrotların Farklı akım yoğunluklarında Şarj-Deşarj Eğrileri



Şekil 4.16 S-Katkılı Grafen Esaslı Elektrotların Literatür ile Karşılaştırmalı Ragon Eğrisi



Şekil 4.17 S-katkılı grafen esaslı elektrotların a) S1-GE30, b) S2-GE50, c) S3-GE50 ve d) S4-GE50 kulombik verimlilik eğrileri

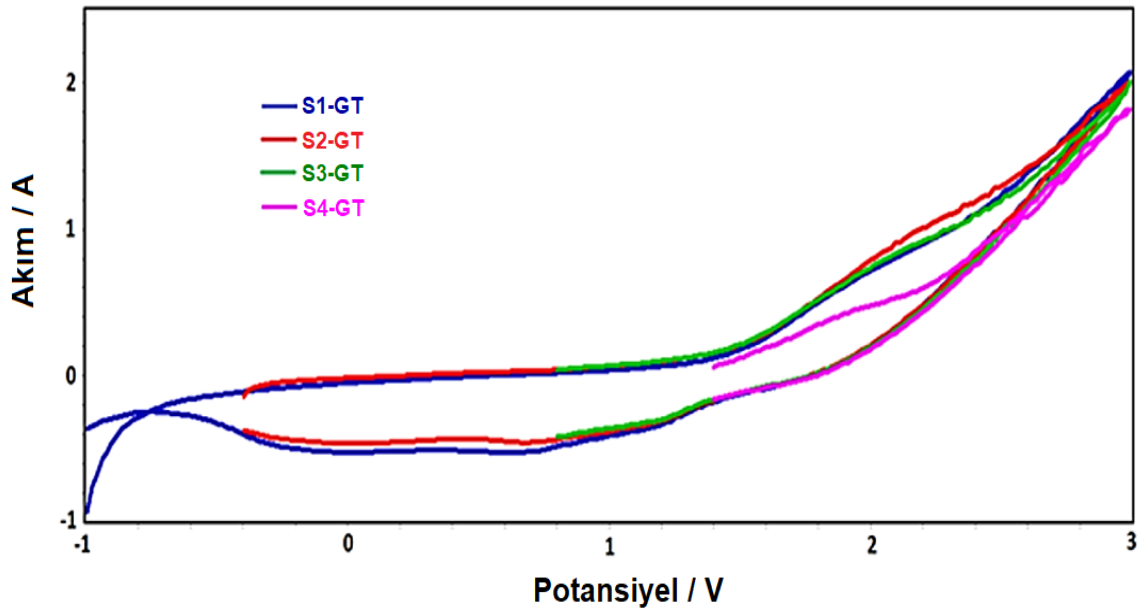
Tablo 4.2 Bu çalışmada S-katkılı Grafen esaslı elektrotlarla elde edilen en yüksek spesifik kapasitansların Literatür ile Karşılaştırılması

Elektrot Tipi	Elektrolit	Spesifik Kapasitans (mF.cm ⁻²)	Akım Yoğunluğu (mA.cm ⁻²)	Ref.
MnO ₂ -Kaplı Grafen Fiber	PVA/H ₂ SO ₄	9.1–9.6	0.002	[223]
Poröz Grafen	KOH	183.2	1	[224]
3 Boyutlu grafen oksit/polipirol	KCl	387.6	0.2	[225]
Co(OH) ₂ /3DGR	KOH	730.23	5	[226]
Grafen/MnO ₂	Na ₂ SO ₄	1420	0.5	[227]
MWCNT/NiO	H ₂ SO ₄	925.9	0.25	[221]
Grafen/polipirol	LiClO ₄	151	1	[228]
MnO ₂ /RGO/CF	Na ₂ SO ₄	205.7	5	[229]
S1-GE30	H ₂ SO ₄	74	10	Bu çalışma
S2-GE50	H ₂ SO ₄	267	10	Bu çalışma
S3-GE50	H ₂ SO ₄	433	10	Bu çalışma
S4-GE50	H ₂ SO ₄	1833	10	Bu çalışma

4.5 S Katkılı Grafen Tozlarının Dönüşümlü Voltametri ile Hazırlanması ve Karakterizasyonu

S-katkılı grafen tozları (S-GT'ler) 5.0 M H₂SO₄ çözeltisinde farklı potansiyel aralıklarının taranmasıyla Yucel Metot ile hazırlanmıştır. Hazırlanan tozlar, hazırlık sürecinde -1.0 ile 3.0 V, -0.4 V ile 3.0 V, 0.8 V ile 3.0 V, 1.4 V ile 3.0 V taranan potansiyel aralıklarına göre S1-GT, S2-GT, S3-GT ve S4-GT olarak isimlendirilmiştir. Bu kısımda, S-GT'lerin hazırlanması için taranan potansiyel aralıklar optimize edilmiştir. Bu nedenle, taranan potansiyel aralıkların bir fonksiyonu olarak oluşan farklı fonksiyonel grupların S-GT'lerin kapasitif performansı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Şekil 4.16'de S1-GT grafen tozları için 0.5 V ve 2.1 V'de iki oksidasyon piki gözlenmiştir. Oksidasyon pikleri, elektrot

yüzeyinde oksijen ve fonksiyonel gruplar içeren kükürt oluşumu ile ilişkilendirilmiştir. S1-GT'nin sentez voltamogramında 2.0 V, 1.20 V, 0.75 V ve -0.2 V'de indirgeme pikleri gözlenmiştir (Şekil 4.16). Bu pikler, grafitik yüzeyden S katkılı grafenik tabakaların oluşumu meydana gelirken elektrotun grafitik yüzeyinde kükürt ve oksijen içeren fonksiyonel grupların oluşumu ile ilişkilendirilmiştir (Şekil 4.16). Taranan potansiyel aralıkları'nın SG'lerin oluşumu üzerindeki etkilerini görmek için, S2-GT, S3-GT ve S4-GT'nin hazırlanması için daha dar potansiyel aralıkları taranmıştır. S-GT'lerin hazırlanmasında daha dar potansiyel aralıkları tarandığında, fonksiyonel grupları içeren oksijen ve kükürt miktarı azalmıştır. Taranan her potansiyel aralıkta, -C-S-C- ve -C-SO_x-C- (x: 2, 3) oluşumu literatürdeki çalışmalarda XPS analizi ile doğrulanmıştır [106,109,111]. Fonksiyonel gruplar içeren oksijen ve kükürdün azaltılması, XPS analizinde -C-S-C- nin pik yoğunluğunun artarken -C-SO_x-C- (x: 2, 3) grubunun pik yoğunluğunun azalmasına neden olmuştur. Ayrıca kükürt katkılı grafen tozlarının dönüşümlü voltametrik hazırlanmasında daha dar potansiyel taranarak daha fazla mezogözenekli yapı elde edilmiştir. Bu malzemeler için oluşturulan fonksiyonel gruplar, ilerleyen bölümlerde XPS analizi bölümünde de tartışılmıştır.



Şekil 4.18 S1-GT, S2-GT, S3-GT ve S4-GT grafen tozlarının üretimi için dönüşümlü voltamogramlar

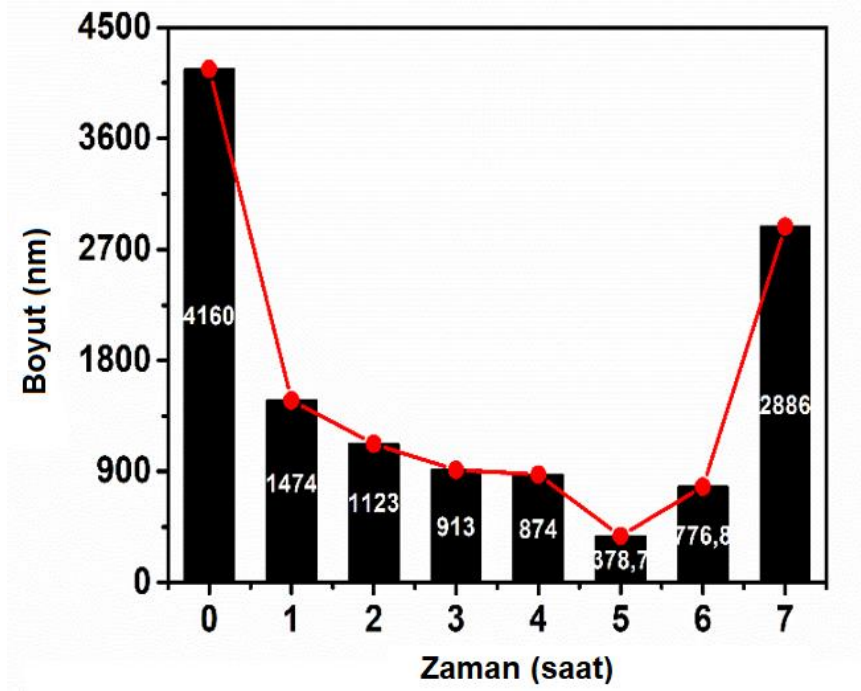
4.6 S-Katkılı Grafen Tozların BET ve Zeta Potansiyeli Analizleri ile Karakterizasyonu

Aktif yüzey alanı, süperkapasitörlerin performansı için önemli bir parametredir. S-GT'lerin aktif yüzey alanlarını belirlemek için her malzeme için BET analizleri yapılmıştır. Tablo 4.3'de S-GT'lerin yüzey alanları gösterilmiştir. Tablo 4.3'te görülebileceği gibi, süperkapasitör uygulama kısmında en yüksek spesifik kapasitans S3-GT için belirlendiğinden bu malzemeye ultrasonik homojenizatör ile 1 saatten 7 saate kadar öğütme işlemi uygulanmıştır. Elde edilen bu toza S3-GTM adı verilmiştir. Ultrasonik homojenizatörde öğütme süresinin bir fonksiyonu olarak S3-GTM'nin toz boyutlarının değişimi de Şekil 4.17'de gösterilmiştir. S3-GTM, ultrasonik homojenizatörde 5 saatte öğütüldüğünde en düşük partikül boyutu 378.7 nm olarak elde edilmiştir. S katkılı grafen tozlarının partikül boyutları başlangıçtan itibaren 5 saat boyunca küçülmüş, ardından artma eğilimi göstermiştir(Şekil 4.17). Homojenizasyon işlemi 5 saatten fazla uygulandığında, küçük parçacıklar daha büyük boyutlu toz oluşturmak için topaklanma eğilimi göstererek partikül boyutları büyümeye başlamıştır. Bu nedenle S3-GTM 'nin ultrasonik homojenizasyon işlemi için optimum süre 5 saat olarak seçilmiştir. Farklı zamanlarda homojenize edilen S3-GTM grafen tozları için Zeta-potansiyeli analizleri de yapılmıştır. S3-GTM'nin pH'a bağlı Zeta potansiyel değerleri Şekil 4.18'de görülmektedir. Her bir saatte farklı pH larda alınan zeta potansiyel değerlerinde S3-GTM'nin koloidal kararlılık göstermediği görülmüştür (Şekil 4.18). Bu sonucun muhtemelen öğütülmüş S3-GTM'nin yüzeyinde yer alan fonksiyonel grupları ile ilgili olabileceği düşünülmüştür. Her malzeme -C-SO_x-C- (x: 2, 3), hidroksil ve karboksil asit gruplarına sahip olduğundan, incelenen her pH'ta (2'den 12'ye kadar) tozların proton vermesine ve proton almasına neden olmuşlardır [220–222]. Partikül boyutunun bir fonksiyonu olarak, her bir toz iyonların etkileşimi için farklı sterik engellere sahip oldukları gözlenmiştir (çözelti içinde tozların fonksiyonel grupları ile H₃O⁺ ve OH⁻). 5 saatte öğütülen S3-GTM en düşük partikül boyutuna sahip olduğundan, pH'a bağlı Zeta potansiyellerinde oldukça önemli bir değişiklik gözlemlenmiştir. Bu nedenle, bu malzemenin en

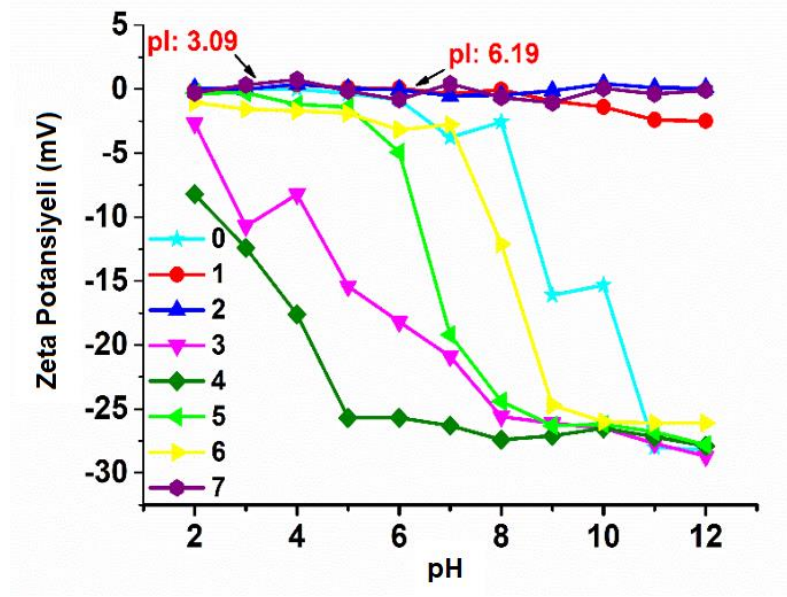
yüksek spesifik kapasitansa sahip olduğunun bir göstergesi olabilecek faydalı bir sonuç olabilir ve süperkapasitörlerin uygulama kısmında tartışılmıştır.

Tablo 4.3 S-GT'lerin Bet Yüzey Alanları

Grafen Türleri	Yüzey Alanı ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
S1-GT	37,43
S2-GT	39,03
S3-GT	37,21
S4-GT	29,43
S3-GTM	40,54



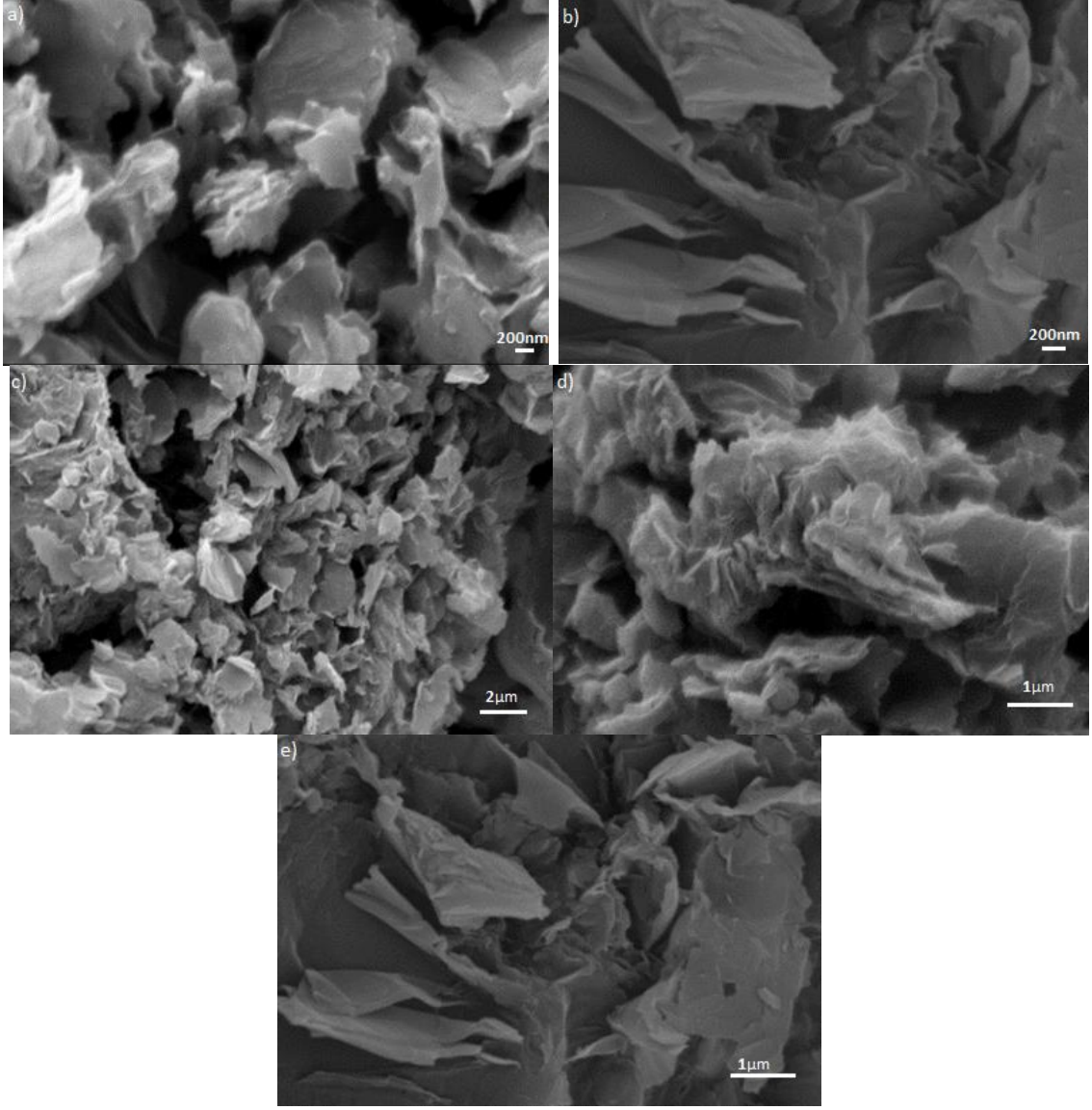
Şekil 4.19 Ultrasonik homojenizatörde farklı zamanlarda öğütülmüş S3-GTM'nin partikül boyut dağılımı



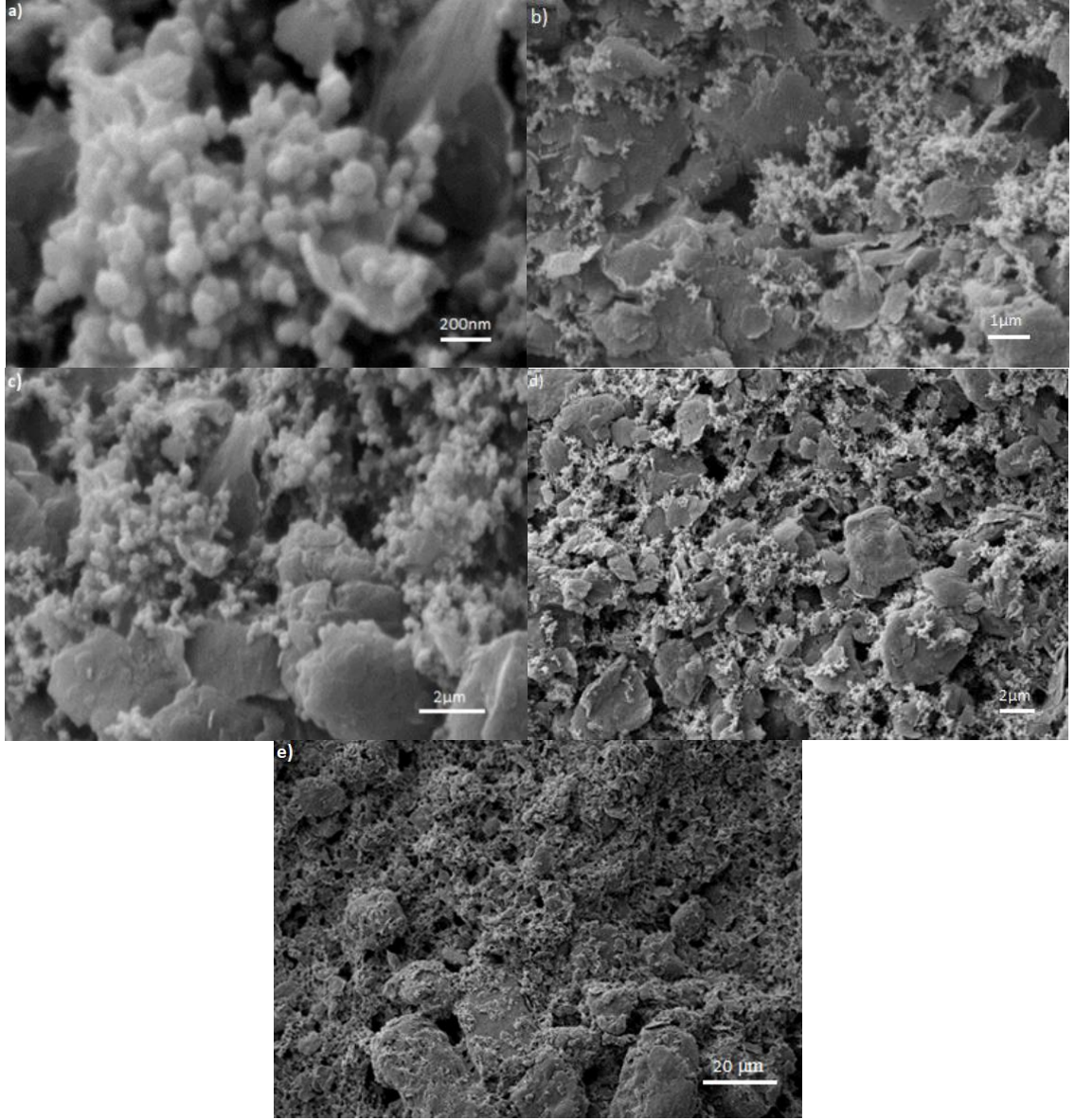
Şekil 4.20 Ultrasonik homojenizatörde öğütülmüş S3-GTM'nin pH bağımlı zeta potansiyeli ölçümleri

4.7 S-Katkılı Grafen Tozlarının Morfolojik Karakterizasyonu

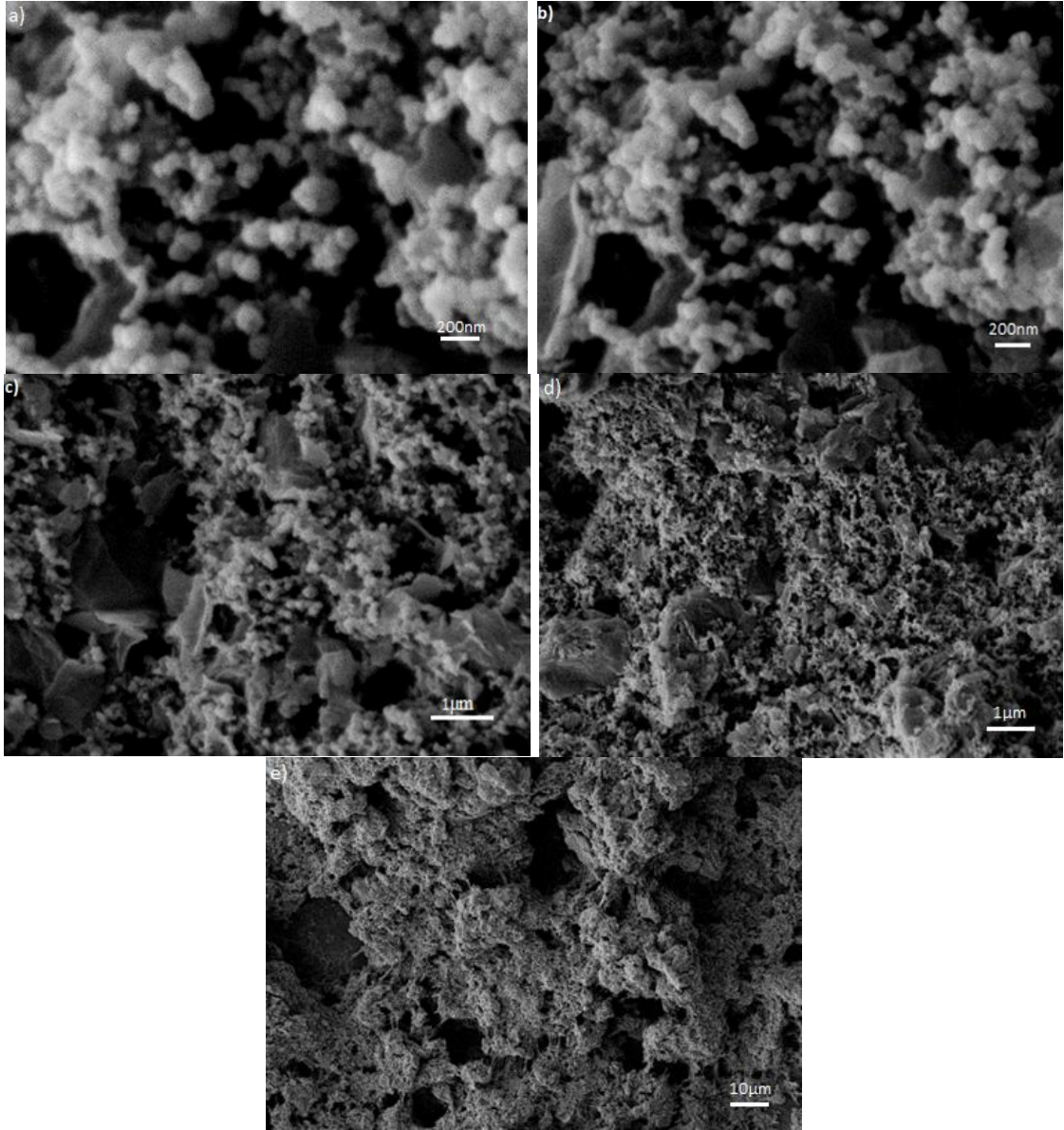
Grafen tozlarının yüzey morfoloji özelliklerini görmek için SEM analizi yapılmıştır. Şekil 4.19'de S3-GTM'nin farklı büyüklüklerdeki SEM görüntüleri gösterilmiştir. S3-GTM'nin SEM görüntüleri, dönüşümlü voltametri yöntemiyle grafit çubuktan grafen tozlarının oluşumunu desteklemiştir. Şekil 4.20'de, PVDF bağlayıcısının kullanıldığı Alüminyum(Al) folyo yüzeyinde elektrot malzemeleri olarak S3-GTM tozunun SEM görüntüleri gösterilmiştir. Al folyonun yüzeyi, elektrot malzemesi oluşturmak için S3-GTM tozu ile homojen bir şekilde kaplanmıştır. Şekil 4.21'de, Al folyo üzerinde S3-GT'nin elektrot malzemesi formu gösterilmiştir. Şekil 4.20'e göre, S3-GTM oluşturmak için S3-GT'nin ultrasonik homojenizasyonu, S3-GTM'nin homojenlik seviyesini arttırmıştır (Şekil 4.20). S3-GT de daha büyük partikül boyutları ve daha az aktif yüzey alanı nedeniyle bu toz ile elde edilen elektrot malzemesinde daha az homojen kaplama elde edilmiştir (Şekil 4.21). Ayrıca, S3-GTM formuna getirilmesi için S3-GT'e uygulanan öğütme işlemi, elektrot kaplama işleminin verimliliğinin artmasına neden olmuştur (Şekil 4.21). Şekil 4.22, Şekil 4.23, Şekil 4.24, Şekil 4.25 ve Şekil 4.26'da S1-GT, S2-GT, S3-GT, S4-GT ve S-GOT tozlarının SEM görüntüleri verilmiştir.



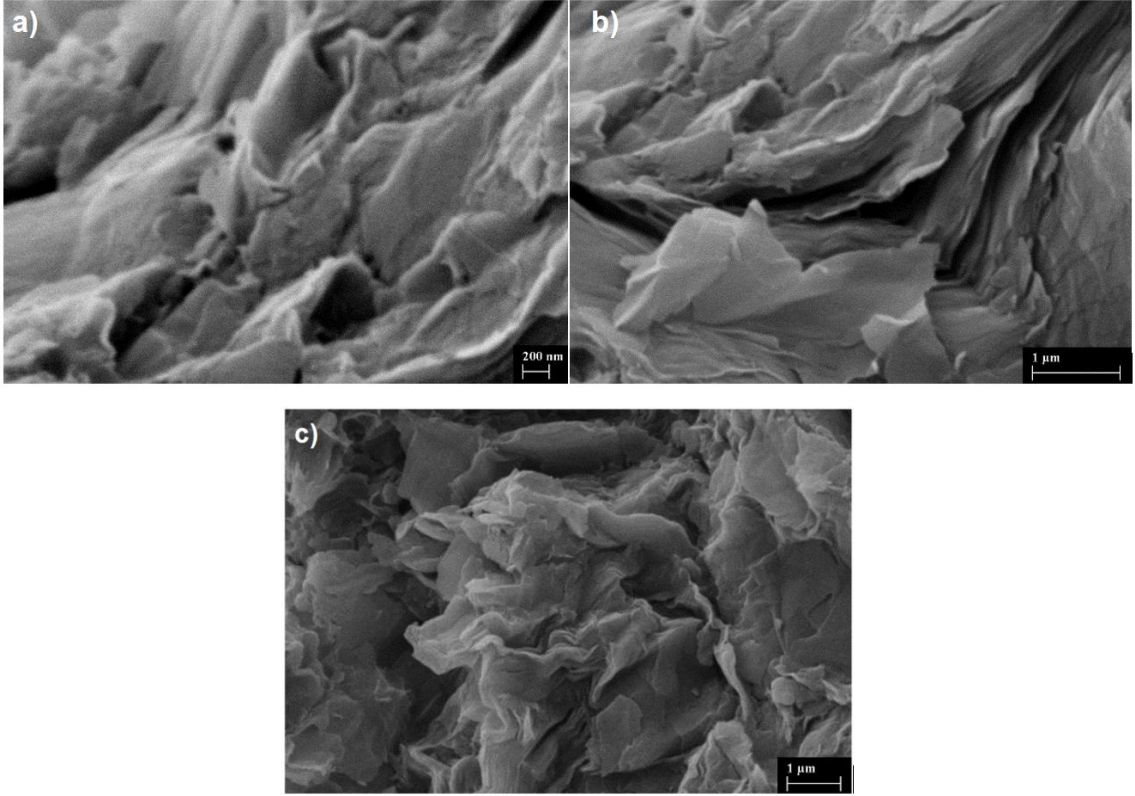
Şekil 4.21 a) 75000×, b) 50000×, c) 30000×, d) 20000× ve e) 10000× büyüklüklerinde öğütülmüş S3-GTM tozunun SEM görüntüleri



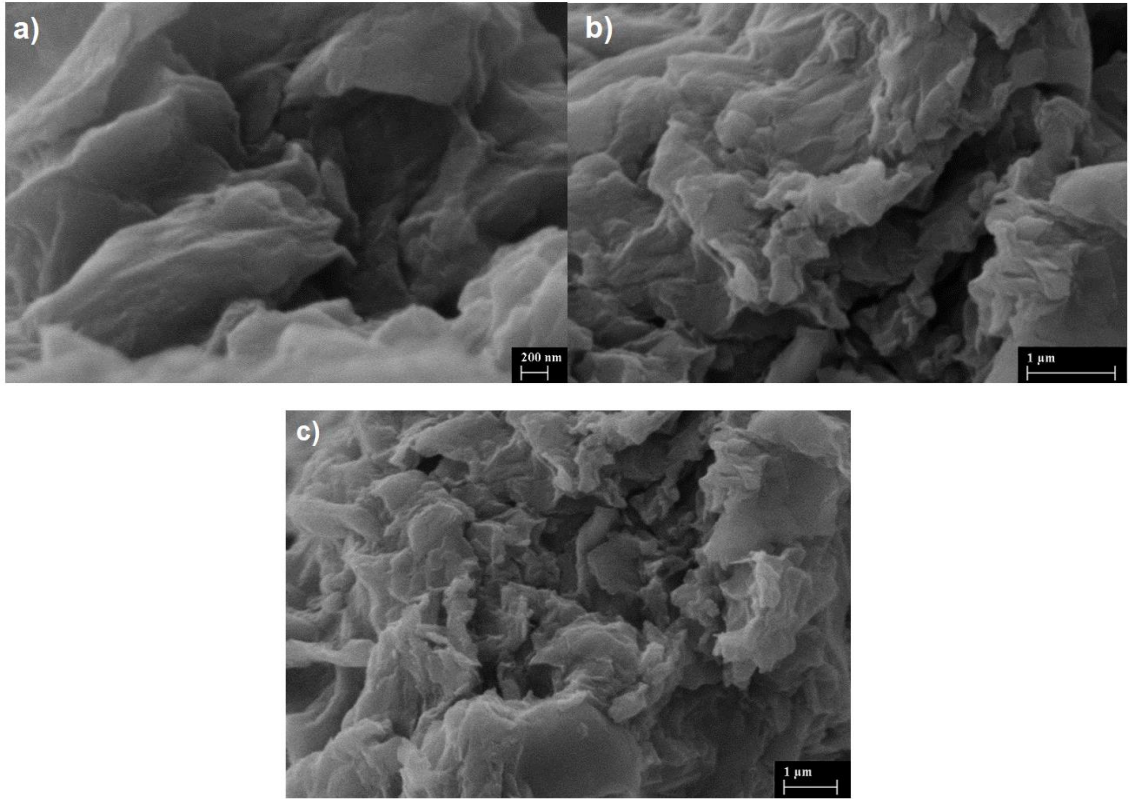
Şekil 4.22 a) 50000×, b) 30000×, c) 20000×, d) 10000× ve e) 1000× büyüklüklerinde Al folyo üzerine kaplanmış S3-GTM tozunun SEM görüntüleri



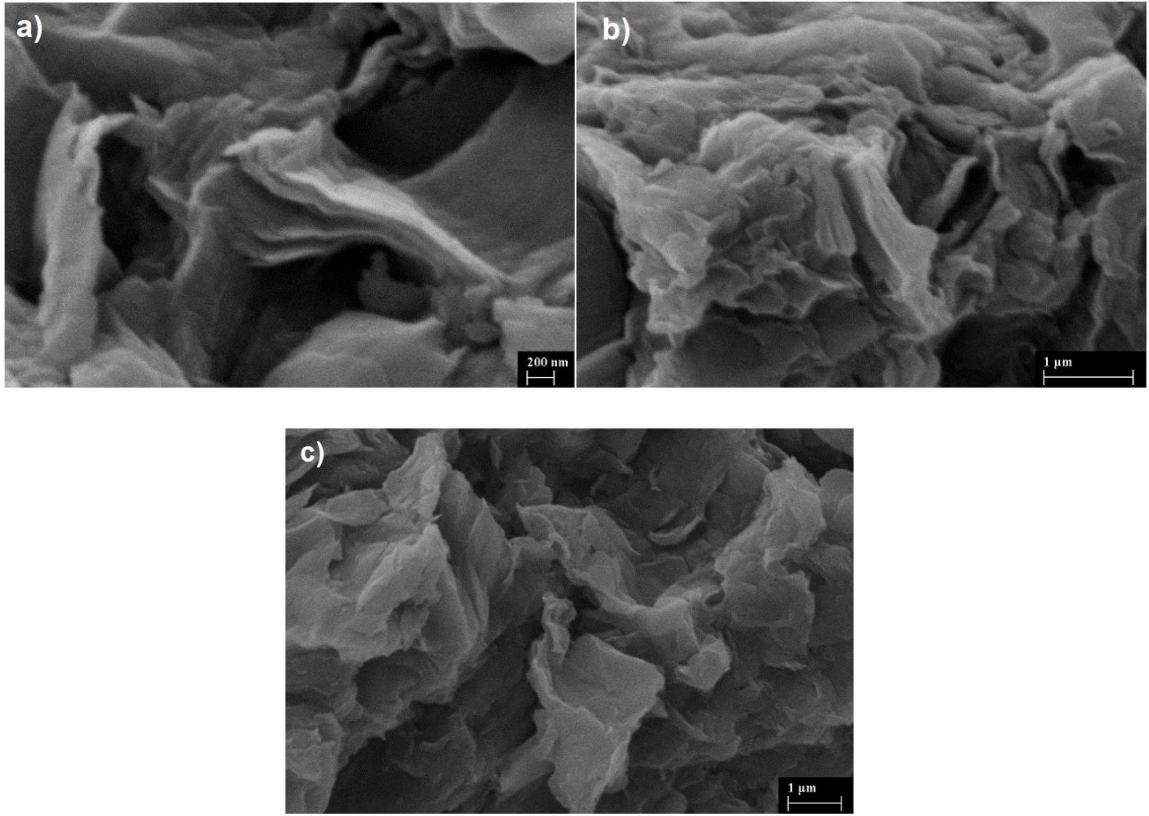
Şekil 4.23 a) 75000×, b) 30000×, c) 50000×, d) 20000× ve e) 5000× büyüklükleri için Al folyo üzerinde öğütülmüş S3-GT tozunun SEM görüntüleri



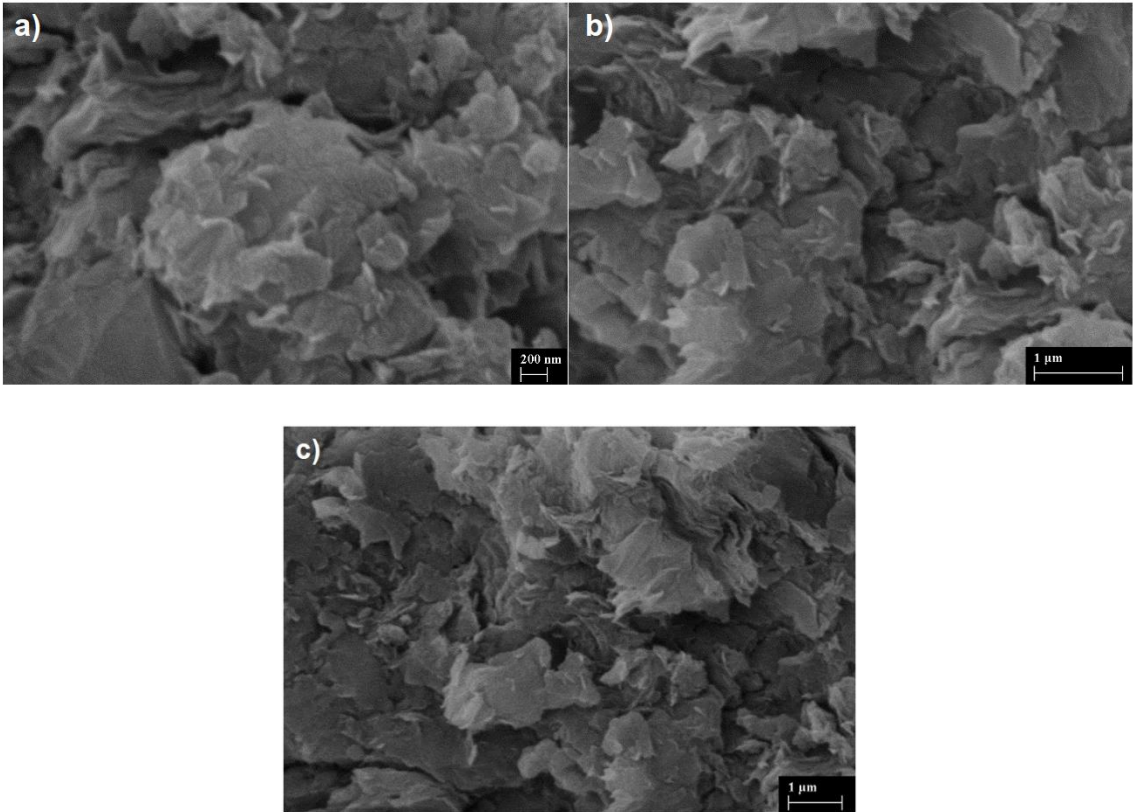
Şekil 4.24 S1-GT tozlarına ait farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri



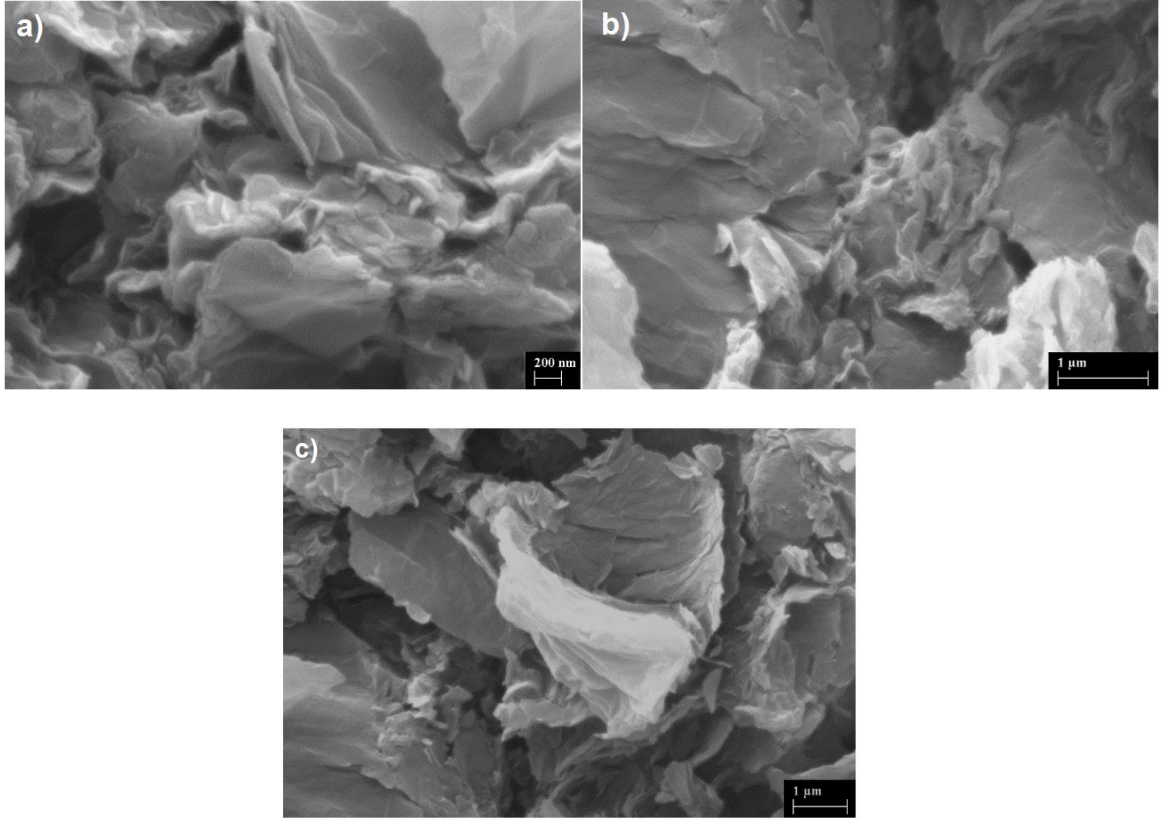
Şekil 4.25 S2-GT tozlarına ait farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri



Şekil 4.26 S3-GT tozlarına ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri



Şekil 4.27 S4-GT tozlarına ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri



Şekil 4.28 S-GOT tozlarına ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri

4.8 S-Katkılı Grafen Tozlarının Raman Spektroskopik

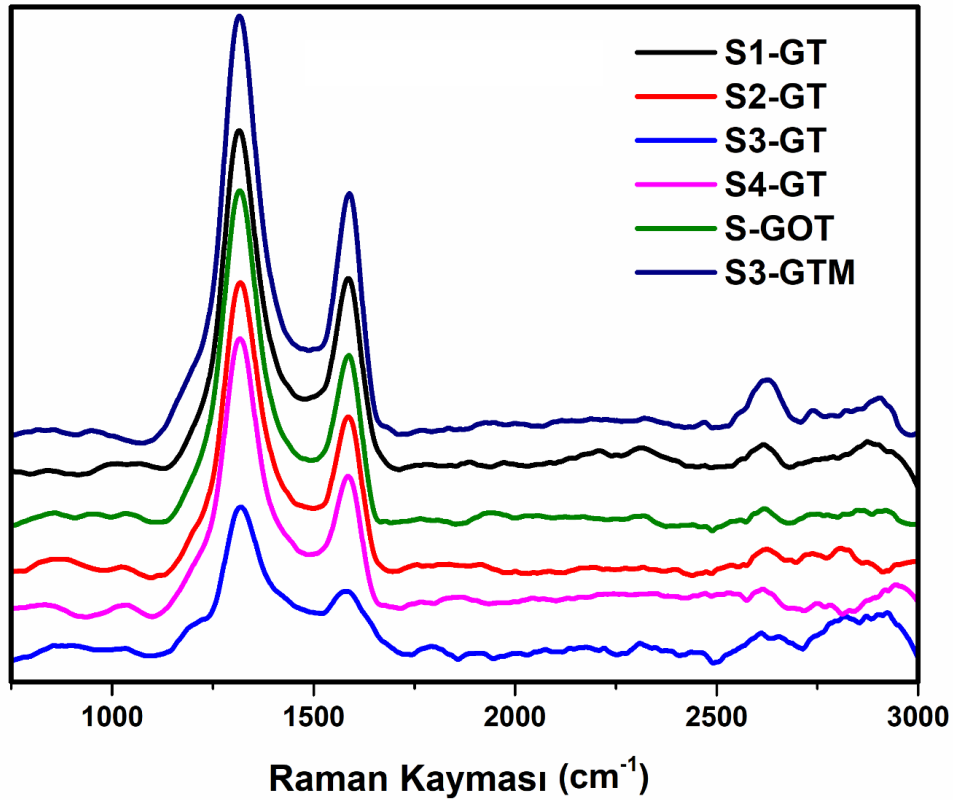
Karakterizasyonu

Şekil 4.27’de, S-GT1, S-GT2, S-GT3, S-GT4, S-GOT ve S3-GTM’nin Raman spektrumları gösterilmiştir. Her numunede, karakteristik grafen Raman pikleri D ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$), G ($\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$) ve 2D ($\sim 2690 \text{ cm}^{-1}$) gözlenmiştir. Burada, I_D/I_G oranı, grafen esaslı malzemelerin optik şeffaflığı hakkında bilgi sağlar [233][234]. Bu değer 1’e yaklaştığında, malzemenin optikçe şeffaflığı artar [199,225]. Malzemelerin I_D/I_G oranları S1-GT, S2-GT, S3-GT, S4-GT, S-GOT ve S3-GTM için 0.70, 0.58, 0.20, 0.61, 0.69 ve 0.29 olarak hesaplanmıştır. Dolayısıyla, malzemelerin şeffaf yapısı S3-GT ve S3-GTM’de en düşük seviyede olduğu görülmüştür. Nanokristal alan boyutu ve I_D/I_G oranı ile ters orantılı olan L_a değeri Tuinstra ve Koenig denklemi (TK) ile hesaplanabilir. Bu değer S1-GT, S2-GT, S3-GT, S4-GT ve S3-GTM için 46.3 nm, 45.7 nm, 44.3 nm, 47 nm, 48 nm ve 44.7 nm olarak hesaplanmıştır. sp^2 karbon halkaları ayrıca S1-GT, S2-GT, S3-GT, S4-GT ve S3-GTM için 17, 16, 18, 17, 17 ve 16 olarak belirlenmiştir. Bu aynı zamanda, her

potansiyel aralığında hazırlanan grafenik tabakaların ana yapılarında yaklaşık olarak aynı grafenik halkalara sahip olduğunu göstermiştir. Raman spektroskopisinde elde edilen sonuçlar grafen tabakalarının oluşumunu da desteklemiştir.

$$I_D/I_G = C(\lambda)/L\alpha$$

(Tuinstra ve Koenig Denklemi)

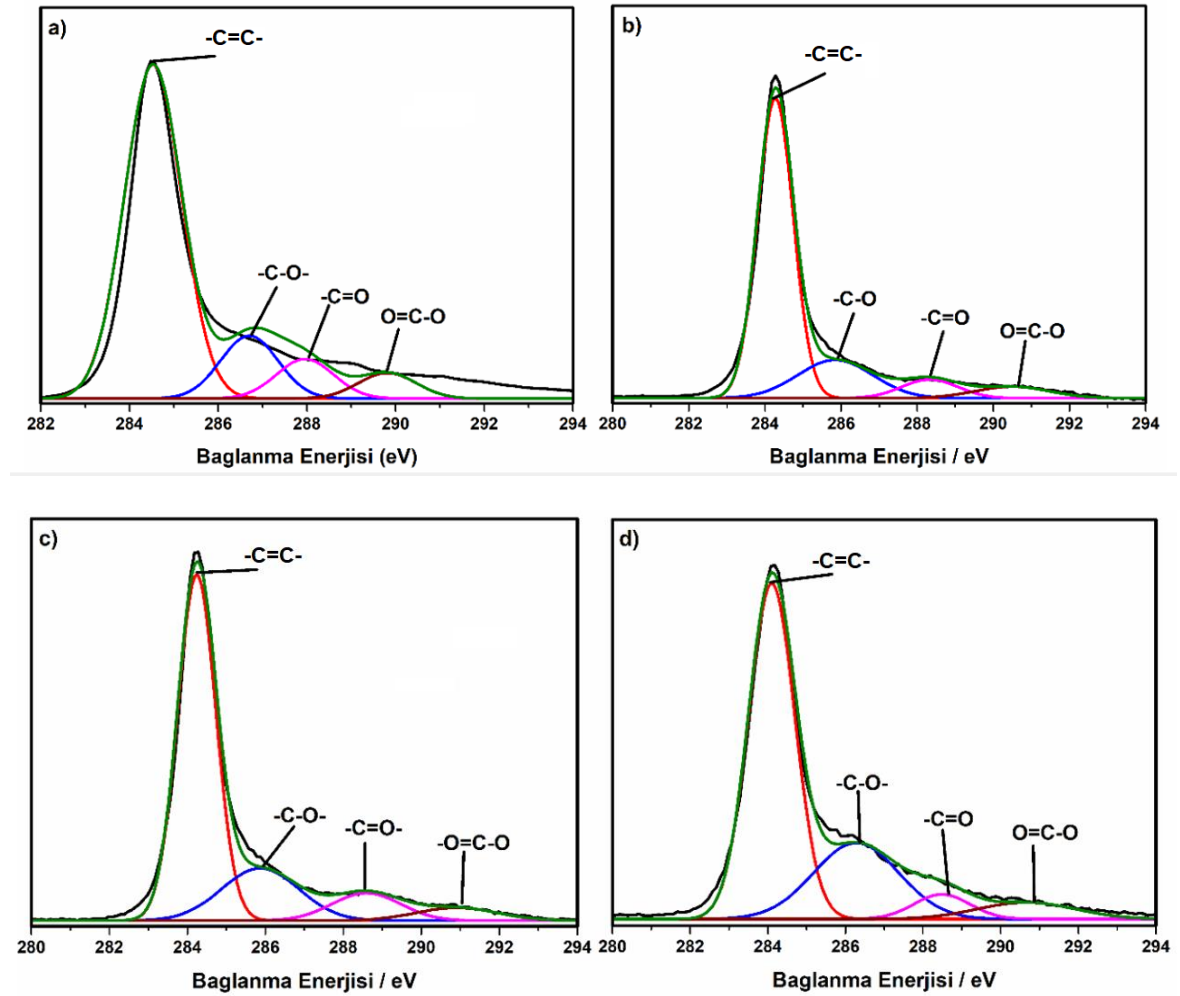


Şekil 4.29 S1-GT, S2-GT, S3-GT, S4-GT, S-GOT ve S3-GTM'nin Raman spektrumları

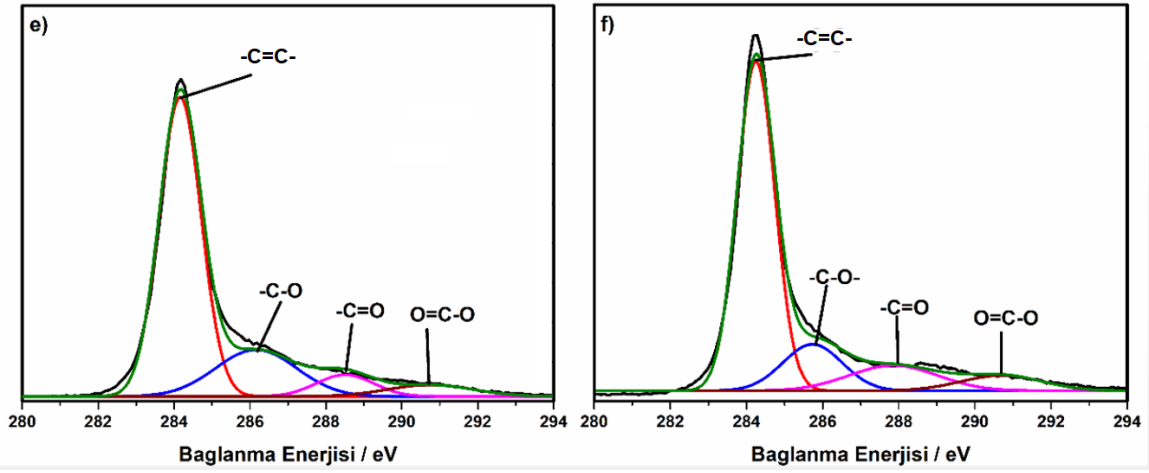
4.9 S-Katkılı Grafen Tozlarının XPS Analizleri

S1-GT, S2-GT, S3-GT, S4-GT, S-GOT ve S3-GTM'nin kimyasal karakterizasyonu için C1s, O1s ve S2p XPS analizleri yapılmıştır. Şekil 4.28, Şekil 4.29 ve Şekil 4.30'da S1-GT, S2-GT, S3-GT, S4-GT, S-GOT ve S3-GTM'nin C1s, O1s ve S2p XPS spektrumları gösterilmiştir. Şekil 4.28'de, yaklaşık 283.4 eV, 284.8 eV, 285.6 eV ve 288.8 eV'de S1-GT'in C1s XPS spektrumlarında elde edilen pikler, -C=C-, -C-O-, -C=O ve O=C-O yapılarının oluşumunu göstermiştir [106,109]. S1-GT'nin O1s XPS spektrumları ayrıca, 531.2 eV, 533.3 eV, 534.5 eV civarında karşılık gelen piklerle -C=O, -C-O ve O=C-OH bağlarının oluşumunu desteklemiştir (Şekil

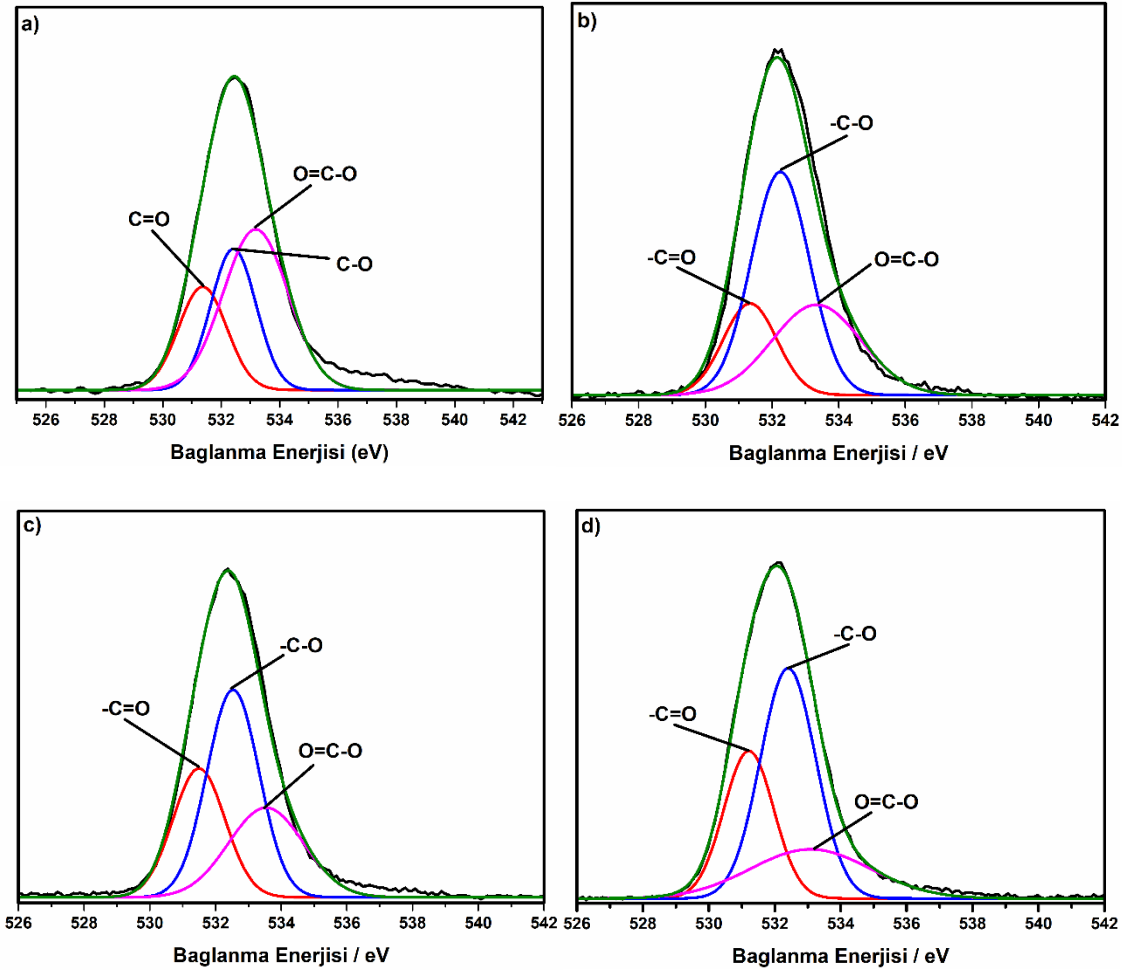
4.29)[226–228]. 164.5 eV civarlarında –C-S-C grubuna ait pikler gözlenmiştir. Ayrıca -C-SO_x-C- oluşumu 167.9 eV ve 169.1 eV civarında elde edilen piklerle belirlenmiştir (Şekil 4.30)[226,229]. Bununla birlikte, karşılık gelen piklerin yoğunluğunda belirli farklılıklar gözlenmiştir. Özellikle S3-GT ve S3-GTM'de anodik potansiyelin taranması ile oksijen ve kükürt içeren fonksiyonel grupların pik yoğunlukları artmıştır. Bu nedenle, daha fazla miktarda oksijenli türlerin oluşumu XPS analizi ile doğrulanmıştır.



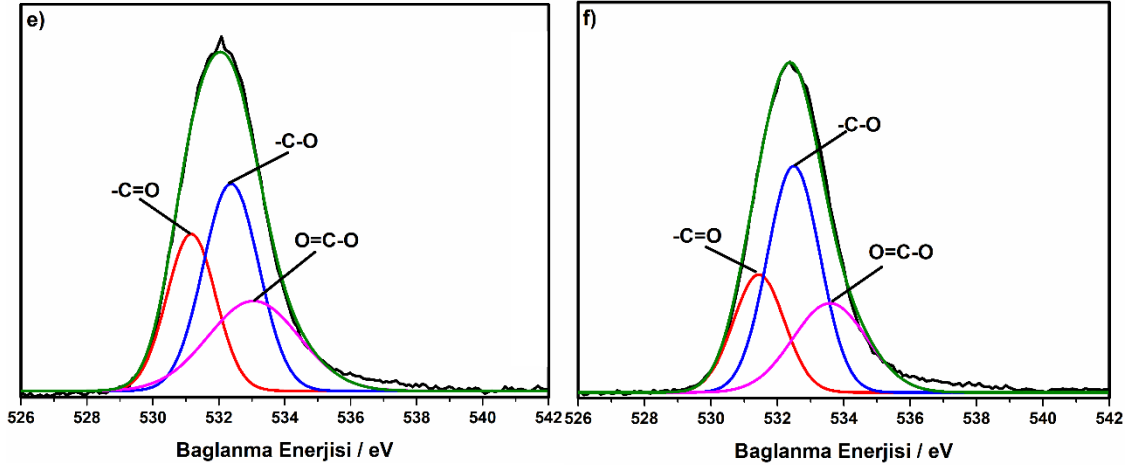
Şekil 4.30 a) S1-GT, b) S2-GT, c) S3-GT, d) S4-GT, e) S-GOT ve f) S3-GTM'nin C1s spektrumları



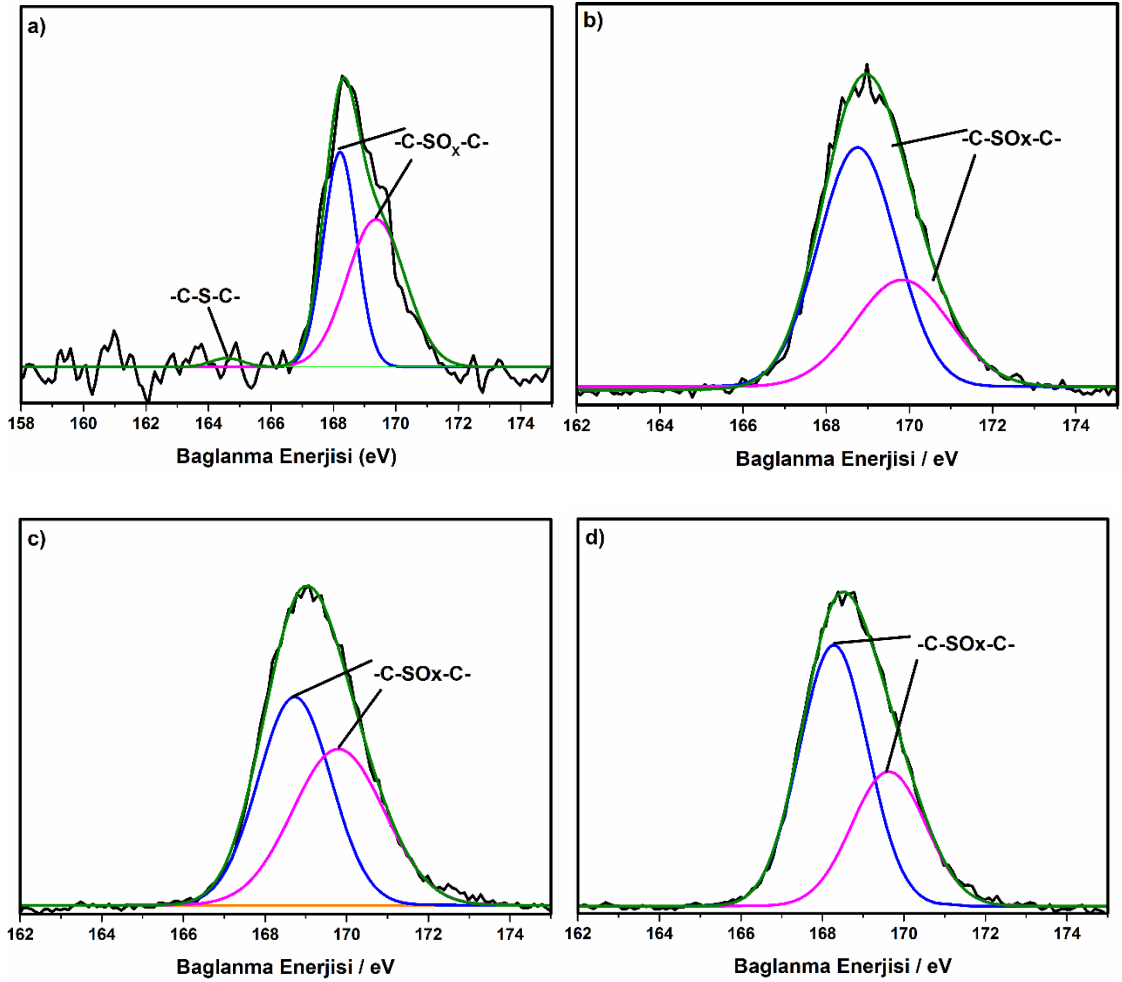
Şekil 4.31 a) S1-GT, b) S2-GT, c) S3-GT, d) S4-GT, e) S-GOT ve f) S3-GTM'nin C1s spektrumları (devamı)



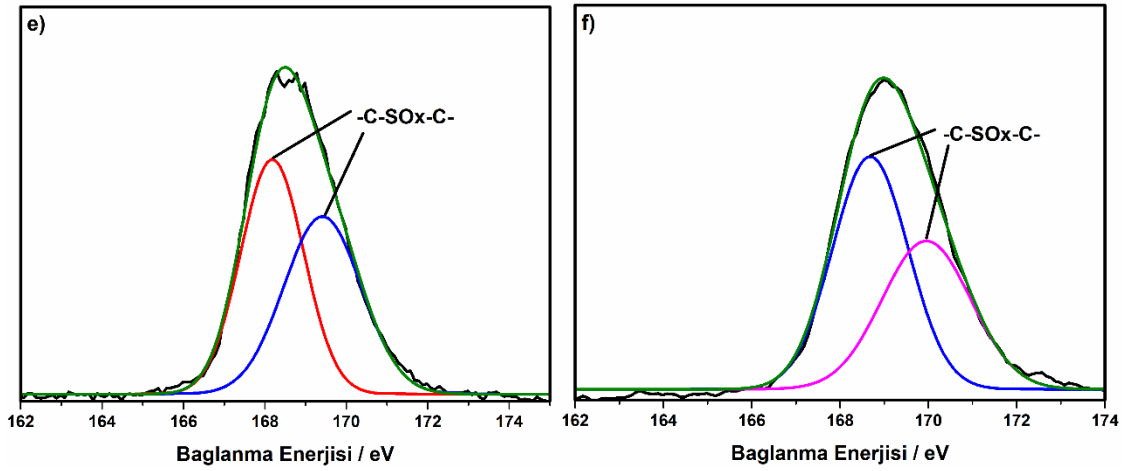
Şekil 4.32 a) S1-GT, b) S2-GT, c) S3-GT, d) S4-GT, e) S-GOT ve f) S3-GTM'nin O1s spektrumları



Şekil 4.33 a) S1-GT, b) S2-GT, c) S3-GT, d) S4-GT, e) S-GOT ve f) S3-GTM'nin O1s Spektrumları (devamı)



Şekil 4.34 a) S1-GT, b) S2-GT, c) S3-GT, d) S4-GT, e) S-GOT ve f) S3-GTM'nin S2p spektrumları

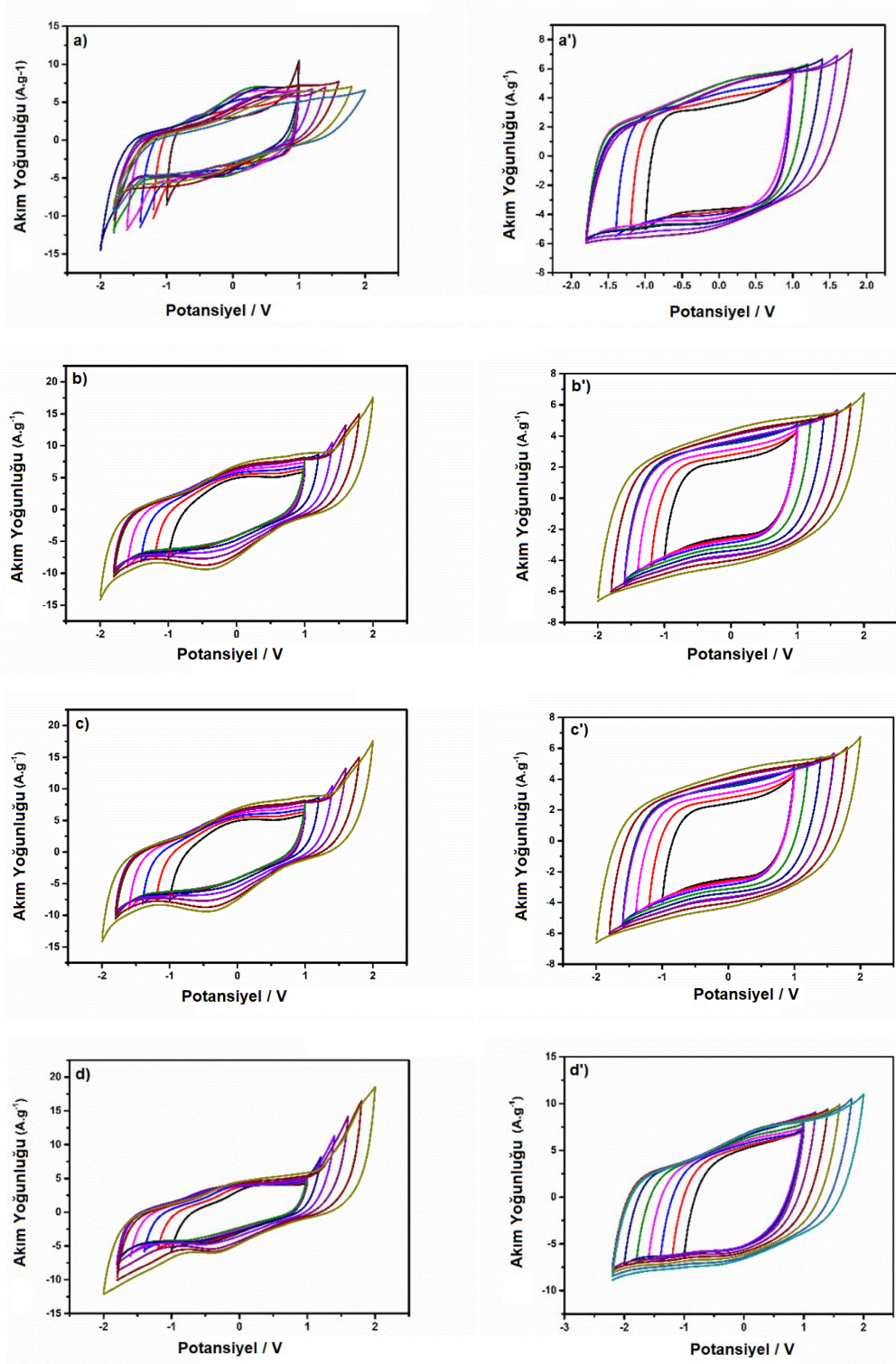


Şekil 4.35 a) S1-GT, b) S2-GT, c) S3-GT, d) S4-GT, e) S-GOT ve f) S3-GTM'nin S2p spektrumları (devamı)

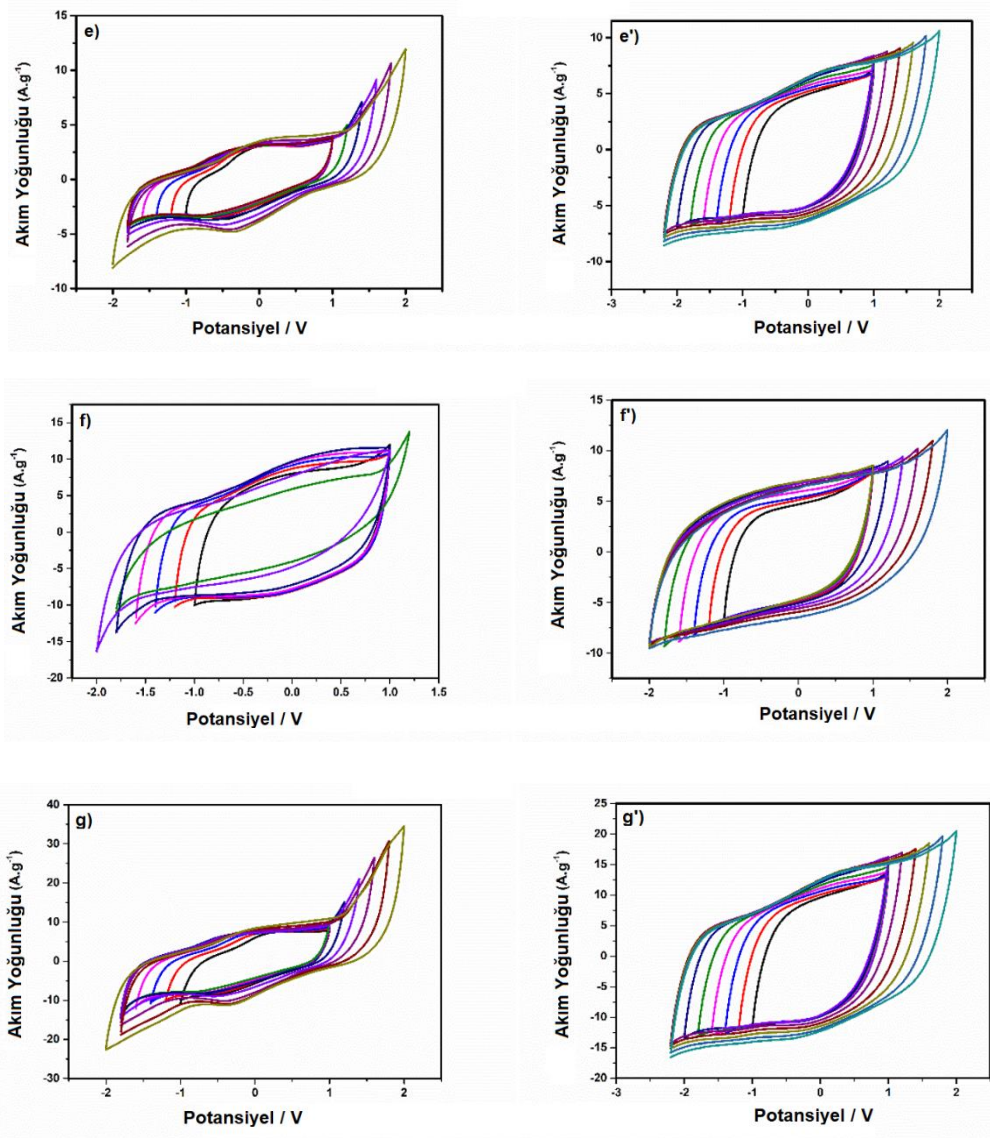
4.10 Düğme PİL Şeklindeki Simetrik Süperkapasitörlerin Dönüşümlü Voltametri Yöntemiyle Karakterizasyonları

S-katkılı grafen tozlarıyla hazırlanan simetrik düğme pil şeklindeki simetrik süperkapasitörlerin elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametri ile incelenmiştir. Şekil 4.31 a) ve a')'de S1-GT'nin hem anot hem katotta kullanılmasıyla 1.0 M H_2SO_4 ve 1.0 M Na_2SO_4 destek elektrolitleri ile hazırlanan simetrik düğme pil şeklindeki süperkapasitörünün dönüşümlü voltamogramları gösterilmiştir. Şekil 8 a)'da S1-GT'nin 1.0 M H_2SO_4 içerisinde alınan voltamogramlarında -2 V'dan + 2 V'a kadar potansiyel taraması yapılırken sınır akıma ulaşmadan kapasitif davranış gösterdiği görülmüştür. Ayrıca 1.0M Na_2SO_4 içerisinde alınan dönüşümlü voltamogramlarına göre S1-GT malzemesi 1.0M H_2SO_4 içerisinde elektrokimyasal çift tabaka kapasitörlere uygun bir davranış göstererek dönüşümlü voltamogramları dikdörtgen bir şekil göstermiştir [283]. Ancak 1.0 M Na_2SO_4 içerisindeki dönüşümlü voltamogramlarda, voltamogramların şekillerinden de görüleceği gibi oksijen oluşumunun daha az gerçekleştiği gözlenmiştir. Şekil 4.31 b) ve b')'de S2-GT tozlarıyla yapılan simetrik süperkapasitörün 1.0 M H_2SO_4 ve 1.0 M Na_2SO_4 destek elektrolitleri içerisinde alınan dönüşümlü voltamogramları gösterilmiştir. Aynı şekilde S2-GT tozlarının elektrot malzemesi olarak kullanıldığı simetrik süperkapasitörün nötral pH değerine sahip 1.0 M Na_2SO_4 içerisinde çift tabaka süperkapasitörlerine benzer

bir davranış sergilediği görülmüştür. Şekil 4.31 c), c`) ve Şekil 8 d),d`)’de S3-GT ve S4-GT ile yapılan süperkapasitörlerin 1.0 M H_2SO_4 ve 1.0 M Na_2SO_4 destek elektrolitleri ile alınan dönüşümlü voltamogramları gösterilmiştir. Şekil e) ve e`)’de kronoamperometri ile üretilen S-GOT’nin 1.0 M H_2SO_4 ve 1.0 M Na_2SO_4 destek elektrolitli düğme pil şeklindeki süperkapasitörünün dönüşümlü voltamogramları gösterilmiştir. Yucel metot ile üretilen S katkılı grafen tozlarına kıyasla S-GOT’de psödokapasiteye neden olan pikler çok geniş ve düşük akım şiddetinde olduğu görülmüştür. Şekil 4.31 f) ve f`)’de S3-GTM tozları ile elde edilen simetrik süperkapasitör’ün 1.0 M  $H_2SO_4$  ve 1.0 M  $Na_2SO_4$  destek elektrolitleri ile alınmış voltamogramları gösterilmiştir. Şekil 4.31c) ve c`)’de verilen S3-GT’nin voltamogramlarından farklı olarak pik akımları öğütmenin etkisiyle artan yüzey alanı sayesinde artmıştır. Bu sonuç, artan yüzey alanının bir etkisi olarak elektrolitin yüzeydeki fonksiyonel gruplarla daha fazla etkileşim içerisine girmiş olmasıyla açıklanabilir [284]. Ayrıca S3-GTM’nin hem 1.0 M H_2SO_4 hem de 1.0 M Na_2SO_4 destek elektrolitlerindeki voltamogramlarında pik akımları, diğer tüm S-katkılı grafenlerle hazırlanan süperkapasitörlerin voltamogramlarına göre oldukça yüksek olduğu gözlenmiştir. Ayrıca verilen tüm voltamogramlarda hem katodik hem anodik yönde taranan potansiyel aralıkları mevcuttur. Bu sonuçlar hazırlanan S-katkılı grafen tozlarının hem pozitif hem de negatif elektrot olarak süperkapasitörlerde kullanılabileceğini göstermiştir. Ancak kronoamperometri ile üretilen S-GOT’de anodik yönde 1.0 V’u aşan potansiyel taramasında pik akımı ve voltamogramın alanı azaldığından 1.0 V’un üzerinde bir potansiyel taraması yapılmamıştır.



Şekil 4.36 a-a') S1-GT, b-b') S2-GT, c-c') S3-GT, d-d') S4-GT, e-e') S-GOT ve f-f') S3-GTM'nin 1.0 M H₂SO₄ ve 1.0 M Na₂SO₄ içerisinde alınan anodik ve katodik potansiyelin birlikte taranmasıyla elde edilen dönüşümlü voltamogramları



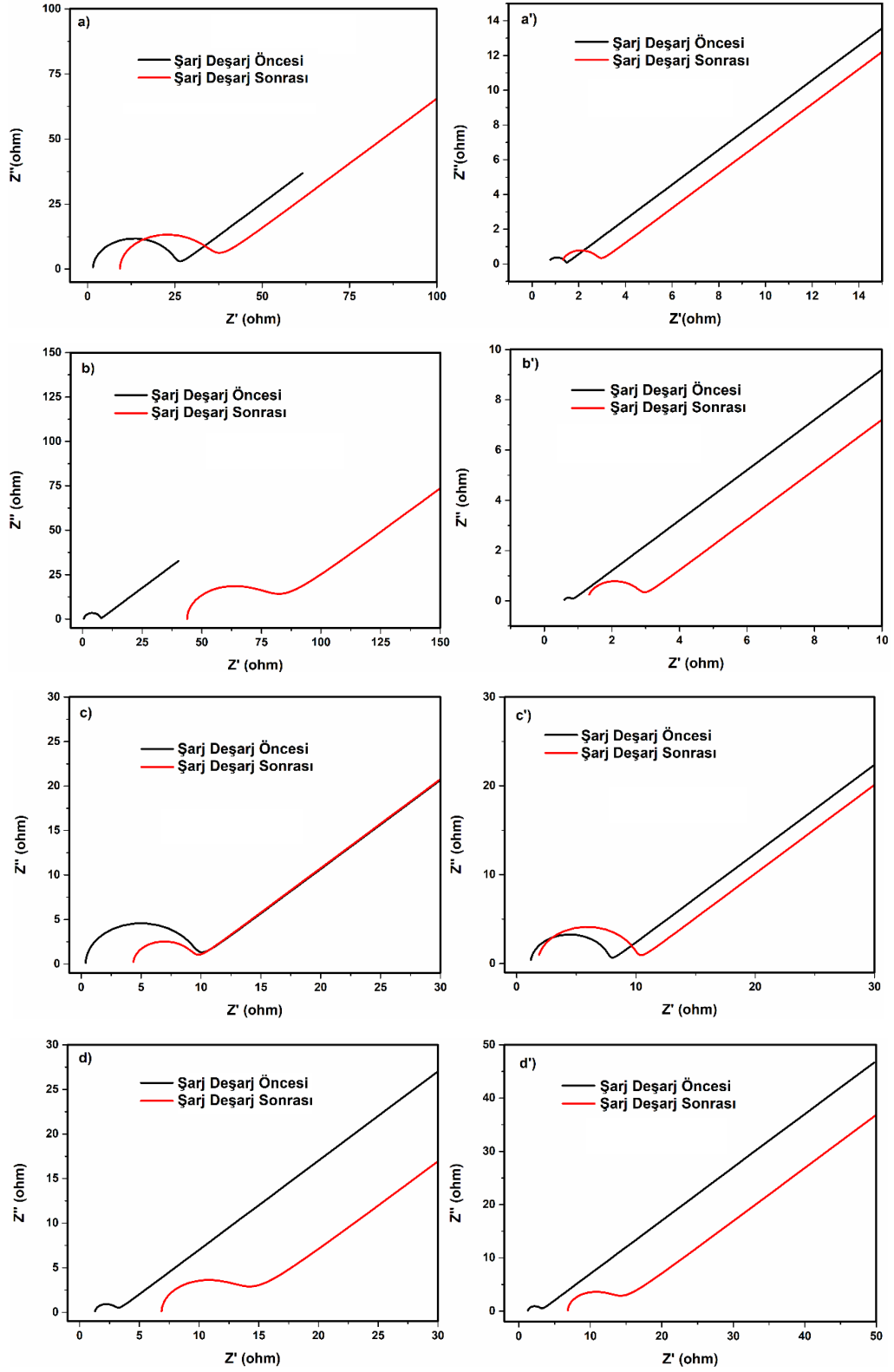
Şekil 4.37 a-a`)** S1-GT, **b-b`) S2-GT, **c-c`)** S3-GT, **d-d`)** S4-GT, **e-e`)** S-GOT ve **f-f`)** S3-GTM'nin 1.0 M H₂SO₄ ve 1.0 M Na₂SO₄ içerisinde alınan anodik ve katodik potansiyelin birlikte taranmasıyla elde edilen dönüşümlü voltamogramları (devamı)

4.11 S-Katkılı Grafen Tozlarının Elektrokimyasal Empedans

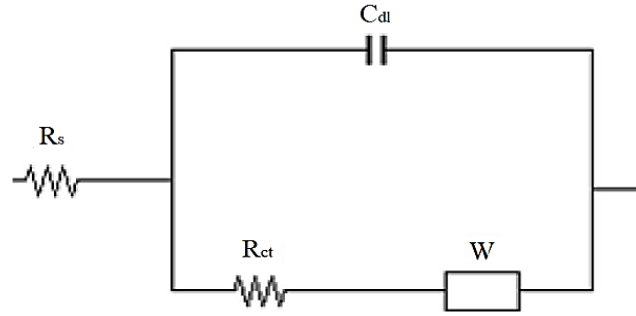
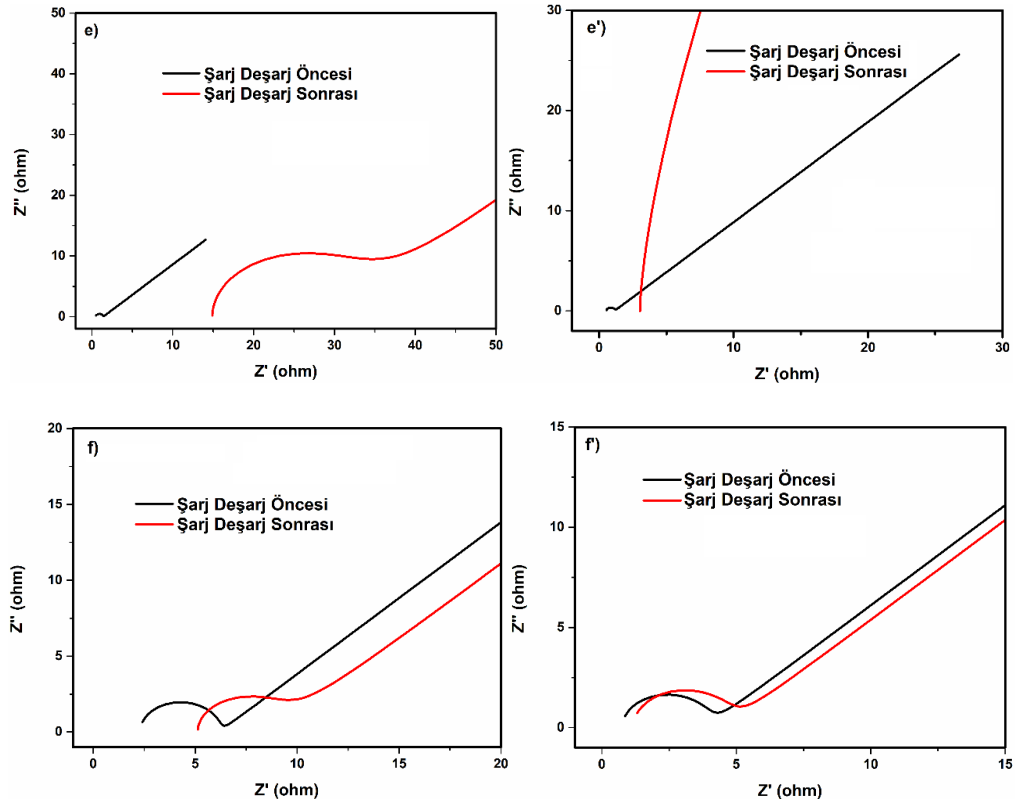
Spektroskopik Karakterizasyonu

Kükürt katkılı grafen tozlarının elektrokimyasal karakterizasyonu için elektrokimyasal empedans spektroskopisi kullanılmıştır. Analizler, oluşturulmuş düğme pil süperkapasitörler ile gerçekleştirilmiştir. EIS analizlerinde çözelti direnci (R_s), yük transfer direnci (R_{ct}), çift tabaka kapasitans (C_{dl}) ve Warburg empedans (W) değerleri incelenmiştir. R_s değeri, elektrolit ve elektrotun

elektriksel bağlantılarının direncidir. R_{ct} değeri, elektrokimyasal reaksiyonun yük aktarım direncini temsil eder. C_{dl} ve W değerleri ayrıca elektrotların kapasitif davranışı ve hareketli iyonların gözenekli elektrot yüzeyine difüzyon hızları ile de ilgilidir [230,231]. Şekil 4.32’de, 1.0 M sülfürik asit ve 1.0 M sodyum sülfat içinde S1-GT, S2-GT, S3-GT, S4-GT ve S3-GTM'nin EIS spektrumları gösterilmiştir. Her spektruma, % 5'ten daha düşük bir hata oranı ile Şekil 4.32 c'de verilen eşdeğer bir devre ile fit edilmiştir. Sülfürik asit elektrolitinde, analizler aynı çözeltilerde yapıldığından R_s değerleri birbirine yakın değerlere sahip olduğu görülmüştür (Tablo 4.4). S3-GTM tozlarından elde edilen simetrik süperkapasitörde R_{ct} değeri en düşük olduğu gözlenmiştir. Bu sonuç, S3-GTM'nin daha oksijenli fonksiyonel grupları ile en yüksek elektrokatalitik aktiviteye sahip olduğunu göstermiştir (Tablo 4.4 ve Tablo 4.5). Bu elektrot bileşimi diğerlerine göre daha aktif yüzey alanına ve daha az partikül boyutuna sahip olduğu için, S3-GTM'den oluşan düğme pil şeklindeki simetrik süperkapasitörde kapasitif davranışlar artmıştır. Elde edilen en yüksek W değerleri, daha gözenekli yapısı ve daha yüksek aktif yüzey alanları ile S3-GTM'de artmış difüzyon oranını da göstermiştir. Sodyum sülfat elektrolitinde elde edilen EIS spektrumlarında da aynı durumlar gözlenmiştir. En düşük R_{ct} değeri ve en yüksek C_{dl} ve W değerleri, S3-GTM'den oluşan simetrik süperkapasitörde gözlenmiştir (Tablo 4.4 ve Tablo 4.5). Farklı destek elektrolitlerdeki EIS analizine göre S3-GTM, daha oksijenli aktif yanları ve daha yüksek aktif yüzey alanı ile S-GT'lerde en yüksek kapasitif özelliğe sahip olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.38 a-a') S1-GT, b-b') S2-GT, c-c') S3-GT, d-d') S4-GT, e-e') S-GOT ve f-f') S3-GTM'nin 1.0 M H_2SO_4 ve 1.0 M Na_2SO_4 çözeltileri içerisinde alınan fitlenmiş empedans spektrumları ve g) fitleme işleminde kullanılan eşdeğer devre modeli



Şekil 4.39 a-a`) S1-GT, b-b`) S2-GT, c-c`) S3-GT, d-d`) S4-GT, e-e`) S-GOT ve f-f`) S3-GTM'nin 1.0 M H_2SO_4 ve 1.0 M Na_2SO_4 çözeltileri içerisinde alınan fitlenmiş empedans spektrumları ve g) fitleme işleminde kullanılan eşdeğer devre modeli (devamı)

Tablo 4.4 S1-GT, S2-GT, S3-GT, S4-GT, S-GOT ve S3-GTM grafen tozlarının 1.0 M sülfürik asit içerisindeki fitlenmiş empedans değerleri

Grafen Tipleri	R_s / Ω Şarj Deşarj Öncesi	R_s / Ω Şarj Deşarj Sonrası	R_{ct} / Ω Şarj Deşarj Öncesi	R_{ct} / Ω Şarj Deşarj Sonrası	C_{dl} / F Şarj Deşarj Öncesi	C_{dl} / F Şarj Deşarj Sonrası	W Şarj Deşarj Öncesi	W Şarj Deşarj Sonrası
S1-GT	1.510	9.241	23.20	25.38	15.59e-6	6.695e-6	34.25e-3	8.655e-3
S2-GT	915.5e-3	43.84	6.835	33.54	6.311e-6	10.50e-6	68.51e-3	4.372e-3
S3-GT	368.7e-3	4.342	8.977	4.906	15.15e-6	6.567e-6	46.23e-3	24.15e-3
S4-GT	1.276	6.853	3.126	6.452	12.85e-6	12.56e-6	33.99e-3	9.985e-3
S-GOT	1.453	14.88	2.965	17.80	7.297e-6	8.469e-6	57.7e-3	3.828e-3
S3-GTM	1.210	5.117	2.885	4.002	20.35e-6	16.50e-6	73.31e-3	69.53e-3

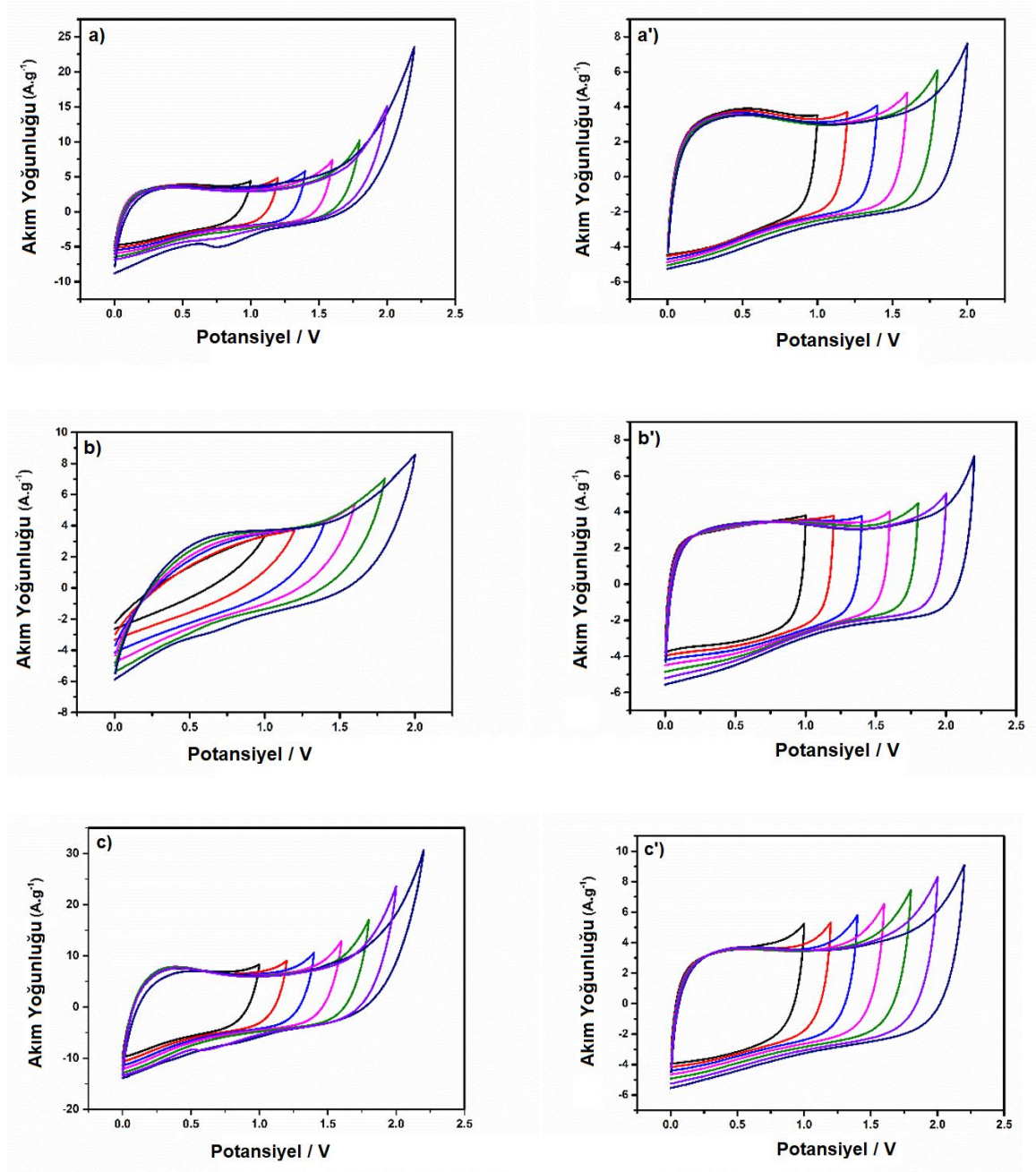
Tablo 4.5 S1-GT, S2-GT, S3-GT, S4-GT, S-GOT ve S3-GTM grafen tozlarının 1.0 M sodyum sülfat içerisindeki fitlenmiş empedans değerleri

Grafen Tipleri	R_s / Ω Şarj Deşarj Öncesi	R_s / Ω Şarj Deşarj Sonrası	R_{ct} / Ω Şarj Deşarj Öncesi	R_{ct} / Ω Şarj Deşarj Sonrası	C_{dl} / F Şarj Deşarj Öncesi	C_{dl} / F Şarj Deşarj Sonrası	W Şarj Deşarj Öncesi	W Şarj Deşarj Sonrası
S1-GT	693.1e-3	1.289	738.3e-3	1.506	5.792e-6	6.236e-6	13.1e-3	38.60e-3
S2-GT	586.0e-3	5.202	916.4e-3	8.555	4.851e-6	6.316e-6	12.6e-3	30.45e-3
S3-GT	1.167	1.758	6.467	8.128	4.034e-6	3.171e-6	16.60e-3	31.05e-3
S4-GT	1.276	6.853	1.726	6.452	9.85e-6	7.56e-6	25.99e-3	9.985e-3
S-GOT	1.167	1.758	6.467	8.128	4.034e-6	3.171e-6	16.60e-3	31.05e-3
S3-GTM	561.0e-3	1.162	1.160	3.514	11.70e-6	13.25e-6	33.13e-3	24.92e-3

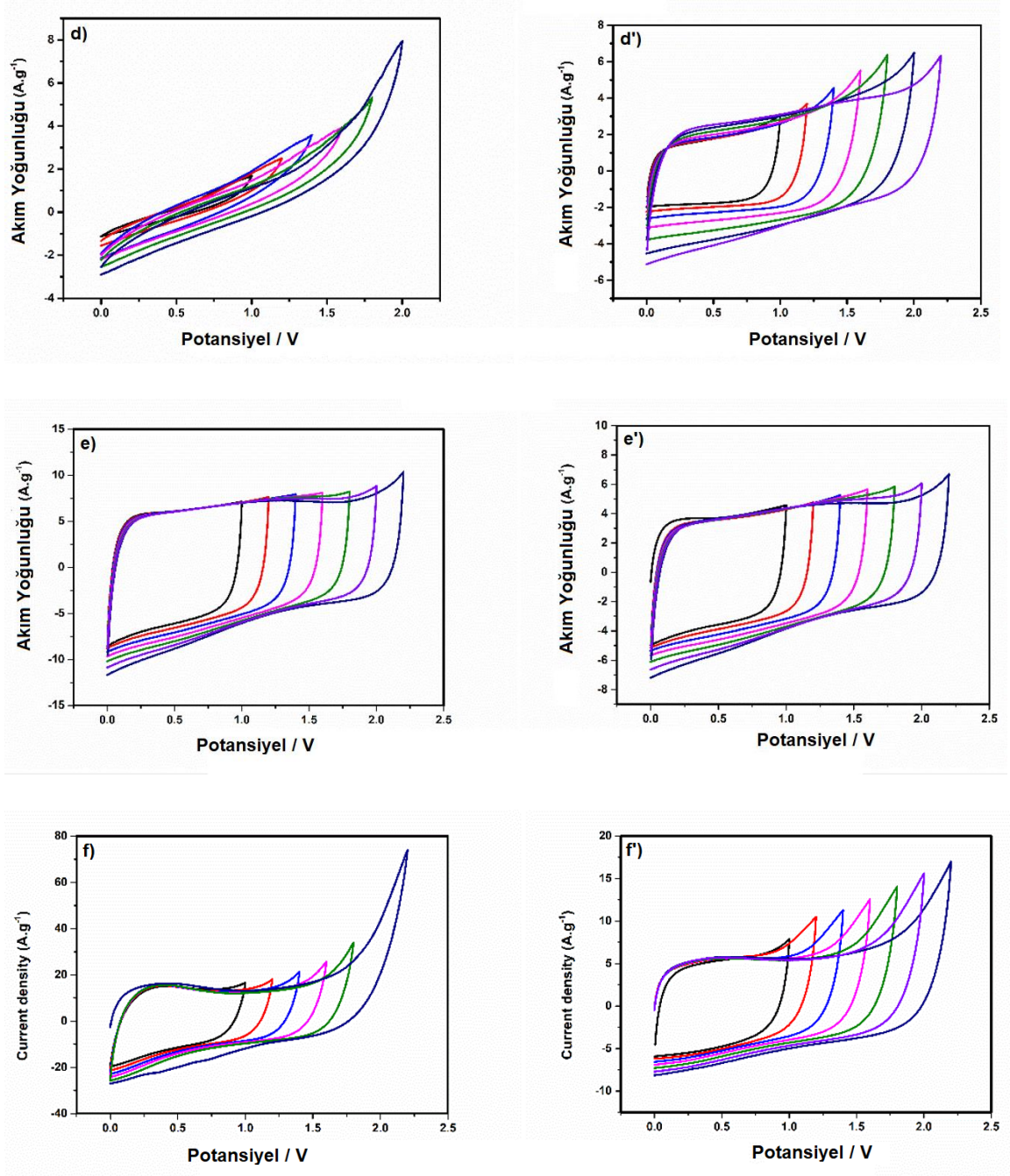
4.12 Dügme Pil Simetrik Süperkapasitör Cihaz Performanslarının İncelenmesi

Farklı potansiyel aralıklarında sentezlenen S-GT'lerin kapasitif davranışlarını belirlemek için hazırlanan simetrik süperkapasitörler dönüşümlü voltametri ve dönüşümlü şarj deşarj testleri ile karakterize edilmiştir. Şekil 4.33 a-a', b-b', c-c', d-d', e-e' ve f-f' de 1.0 M sülfürik asit ve 1.0 M sodyum sülfat içinde S1-GT, S2-GT, S3-GT, S4-GT, S-GOT ve S3-GTM'nin dönüşümlü voltamogramları gösterilmiştir. Destek elektrolitin etkisini belirlemek için 1.0 M H₂SO₄ ve 1.0 M Na₂SO₄ çözeltileri içerisinde elektrokimyasal testler gerçekleştirilmiştir. S-katkılı grafen tozlarının elektrot malzemesi olarak kullanıldığı simetrik süperkapasitörlerde kükürt katkısı ile sinerjik etki oluşturması amacıyla 1.0 M H₂SO₄ ve 1.0 M Na₂SO₄ destek elektrolit çözeltileri kullanılmıştır. Bu amaçla ilk olarak çalışma potansiyel aralığının belirlenmesi amacıyla dönüşümlü voltamogramlar alınmıştır. Şekil 4.33a ve a' de S1-GT ile elde edilen düğme pil şeklinde simetrik süperkapasitörün 1.0 M H₂SO₄ ve 1.0 M Na₂SO₄ destek elektrolitleri içerisindeki dönüşümlü voltamogramları gösterilmiştir. 1.0 M H₂SO₄ içerisinde alınan voltamogramlarda potansiyelin 2.0 V'a kadar çıktığı görülmüştür. Tüm S-katkılı grafen tozlarıyla yapılan simetrik süperkapasitörlerde 1.0 M Na₂SO₄ içerisinde alınan voltamogramlar daha yüksek potansiyel değerlerine ulaşmıştır. Asidik karakterdeki 1.0 M H₂SO₄ elektrot yüzeylerinde korozyonu hızlandırdığı için daha yüksek potansiyel aralıklarında çalışılmasına izin vermemiş olabilir. Ancak nötral bir sulu elektrolit olan 1.0 M Na₂SO₄, 2.0 V değerinin üzerinde bir potansiyelde çalışılmasına izin vermiştir. Şekil 4.33 f ve f' S3-GTM ile elde edilen simetrik süperkapasitörün potansiyel aralığı optimizasyonu için alınmış dönüşümlü voltamogramları gösterilmiştir. Şekil 4.33c ve c' de S3-GT'nin simetrik süperkapasitörünün dönüşümlü voltamogramları verilmiştir. Ancak S3-GTM'nin voltamogramlarına baktığımızda daha yüksek pik akımına sahip olduğu görülmüştür. Yapılan öğütme işlemiyle partikül boyutunun küçültülmesiyle birlikte artan yüzey alanı sayesinde daha fazla iyon yüzeye adsorbe

olabildiğinden, diğer grafen tozlarıyla hazırlanan simetrik süperkapasitörlere göre S3-GTM'nin pik akımlarında artış meydana gelmiştir.



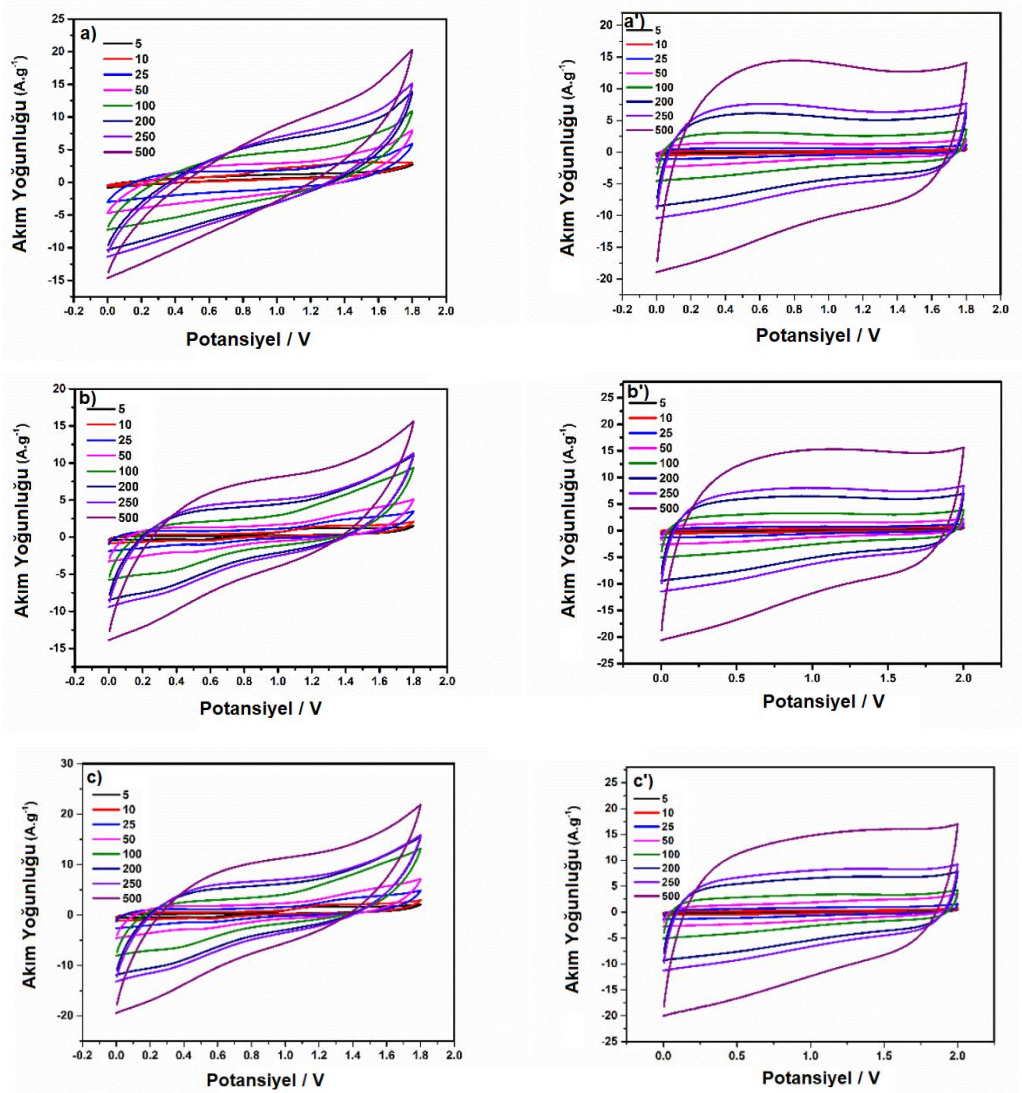
Şekil 4.40 a-a`) S1-GT, b-b`) S2-GT, c-c`) S3-GT, d-d`) S4-GT, e-e`) S-GOT ve f-f`) S3-GTM'nin 1.0 M H_2SO_4 ve 1.0 M Na_2SO_4 içerisinde alınan simetrik süperkapasitör cihazları'nın dönüşümlü voltamogramları



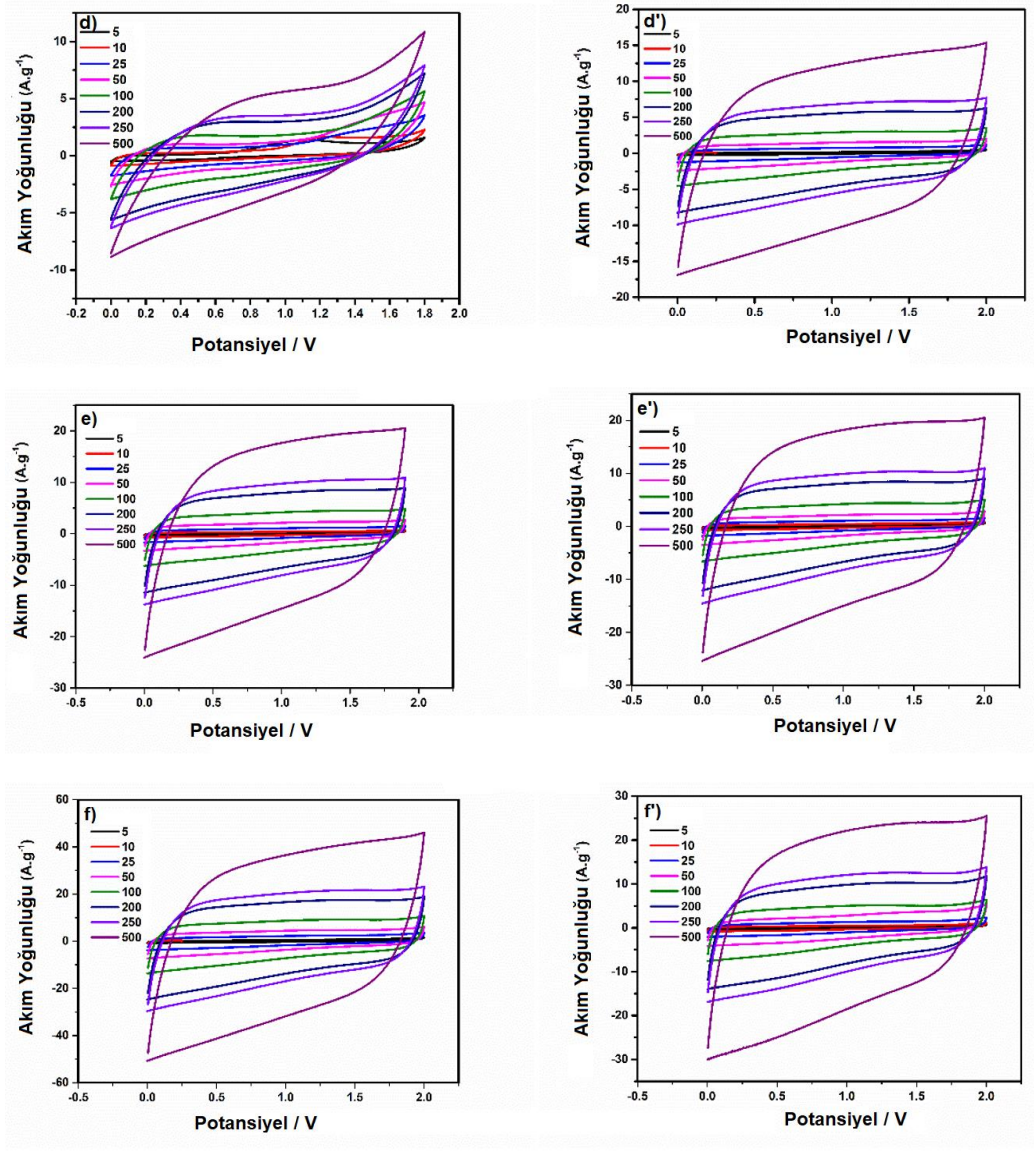
Şekil 4.41 a-a`)** S1-GT, **b-b`) S2-GT, **c-c`)** S3-GT, **d-d`)** S4-GT, **e-e`)** S-GOT ve **f-f`)** S3-GTM'nin 1.0 M H_2SO_4 ve 1.0 M Na_2SO_4 içerisinde alınan simetrik süperkapasitör cihazları'nın dönüşümlü voltamogramları (devamı)

Şekil 4.34'de S-katkılı grafen tozlarının elektrot malzemesi olarak kullanılmasıyla elde edilen simetrik süperkapasitörlerin bir önceki bölümde belirlenen potansiyel aralıklarında alınmış farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramlarını göstermektedir. Şekil 4.34a, a` , b , b` ,c , c` ,d ,d` ,e ,e` ve f, f`'de 1.0 M sülfürik

asit ve 1.0 M sodyum sülfat içinde S1-GT, S2-GT, S3-GT, S4-GT ,S-GOT ve S3-GTM'nin farklı tarama hızlarında alınmış dönüşümlü voltamogramları gösterilmiştir. Şekil 4.34a,b,c,d ve e'de S1-GT, S2-GT, S3-GT, S4-GT, S-GOT ve S3-GTM'nin 1.0 M sülfürik asit içerisinde alınan farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramlarında tarama hızı arttıkça dönüşümlü voltamogramların pik alanları düzenli olarak artış göstermemiştir. Sonuçların tamamı değerlendirildiğinde elektrot yüzeylerinde meydana gelen reaksiyonların difüzyon kontrollü olarak gerçekleşmiştir.



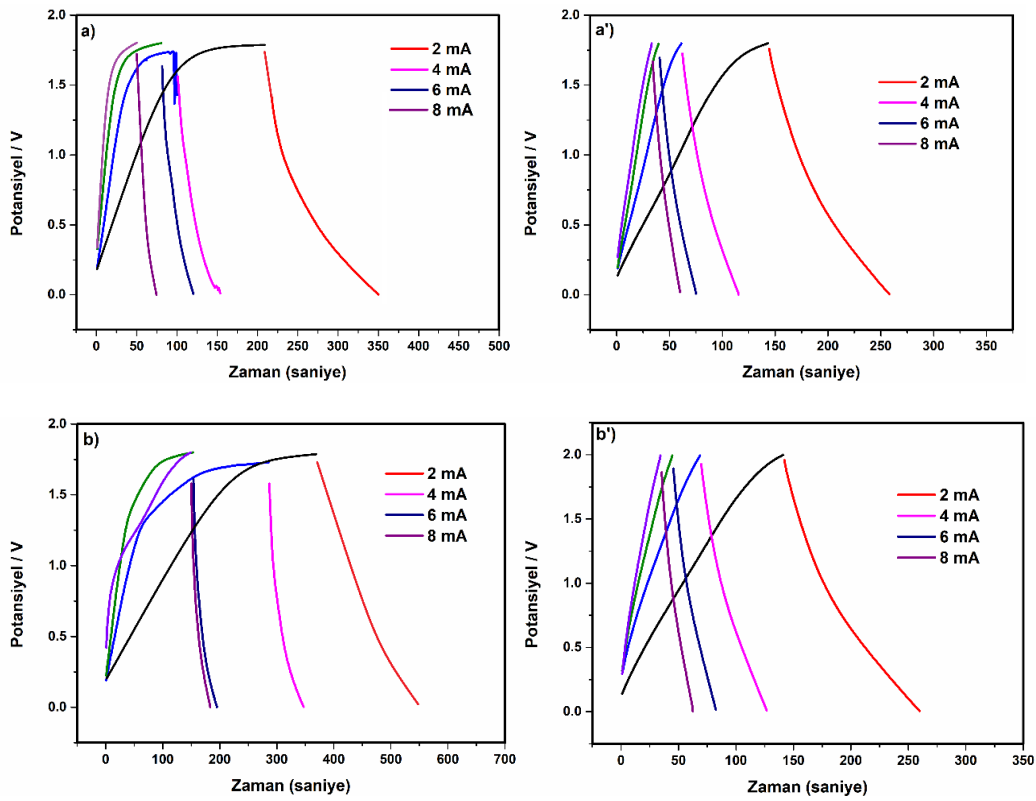
Şekil 4.42 a-a') S1-GT, b-b') S2-GT, c-c') S3-GT, d-d') S4-GT, e-e') S-GOT ve f-f') S3-GTM'nin 1.0 M H₂SO₄ ve 1.0 M Na₂SO₄ içerisinde alınan simetrik süperkapasitör cihazları'nın tarama hızı optimizasyonlarını gösteren dönüşümlü voltamogramları



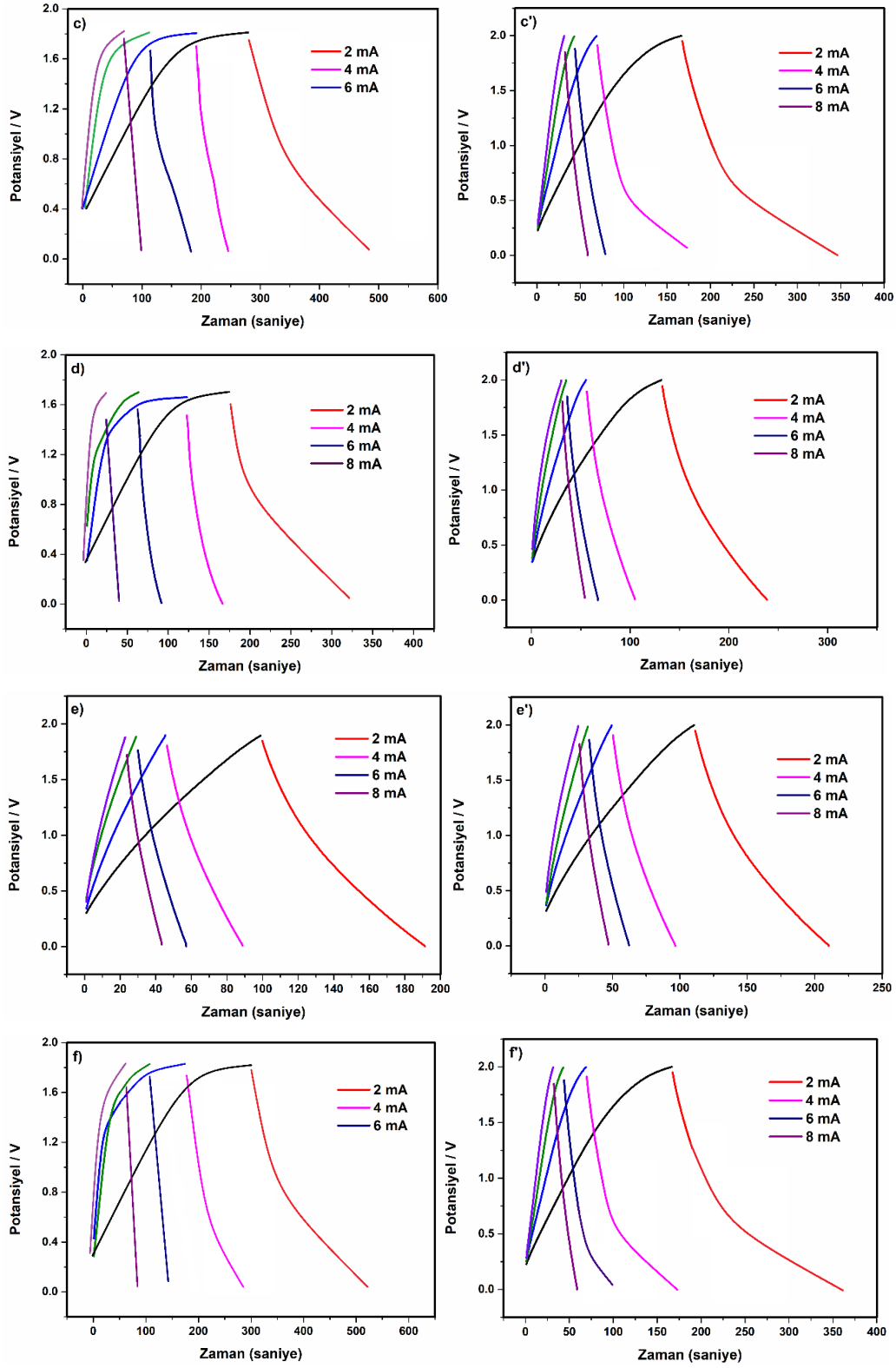
Şekil 4.43 a-a`)** S1-GT, **b-b`) S2-GT, **c-c`)** S3-GT, **d-d`)** S4-GT, **e-e`)** S-GOT ve **f-f`)** S3-GTM'nin 1.0 M H₂SO₄ ve 1.0 M Na₂SO₄ içerisinde alınan simetrik süperkapasitör cihazları'nın tarama hızı optimizasyonlarını gösteren dönüşümlü voltamogramları (devamı)

Şekil 4.35a, a`, b , b`, c , c`, d ,d`, e ,e` ve f, f`'de 1.0 M sülfürik asit ve 1.0 M sodyum sülfat içinde S1-GT, S2-GT, S3-GT, S4-GT ,S-GOT ve S3-GTM'nin simetrik süperkapasitörlerinin farklı akımlarda alınan şarjdeşarj eğrileri gösterilmiştir. Şarjdeşarj potansiyelleri arasındaki boşluk en az S3-GT ve S3-GTM'de (Şekil 4.35c, c` f, f`) gözlenmiştir. S3-GTM de şarjdeşarj eğrileri arasındaki boşluk diğer grafen tozlarına göre daha fazla miktarda azalmıştır. Muhtemelen öğütmenin bir etkisi olarak küçülen partikül boyutları sayesinde, elektrot filmleri hazırlanırken

yüzeyde boşluk kalmayacak şekilde biraraya geldiklerinden, şarjdeşarj esnasında yüklerin adsorbsiyon ve desorbsiyonu kesintisiz bir şekilde devam etmiştir. Farklı akımlarda yapılan şarjdeşarj eğrilerinde 2,4,6 ve 8 mA şarjdeşarj akımı olmak üzere dört farklı akım denenmiştir. Kronoamperometri ile üretilen S-GOT'nin simetrik süperkapasitörünün şarjdeşarj eğrilerinde, şarjdeşarj arası boşluk diğer grafen türlerine göre fazla olduğu gözlenmiştir. Bu sonuç Yucel Metod'un diğer bir üstün yanıdır. Potansiyel aralığının değiştirilmesiyle fonksiyonel gruplar kontrol edilebildiği gibi, bu fonksiyonel grupların seçiciliği sayesinde şarjdeşarj potansiyelleri arasındaki boşlukta azalmıştır.



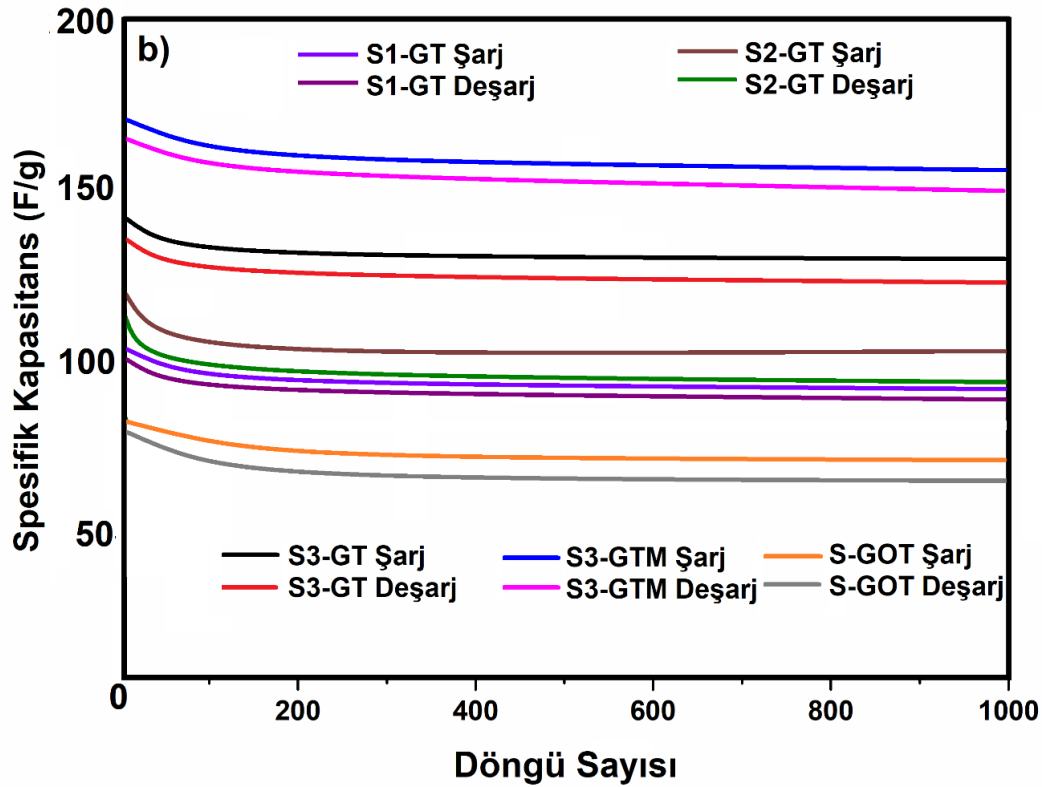
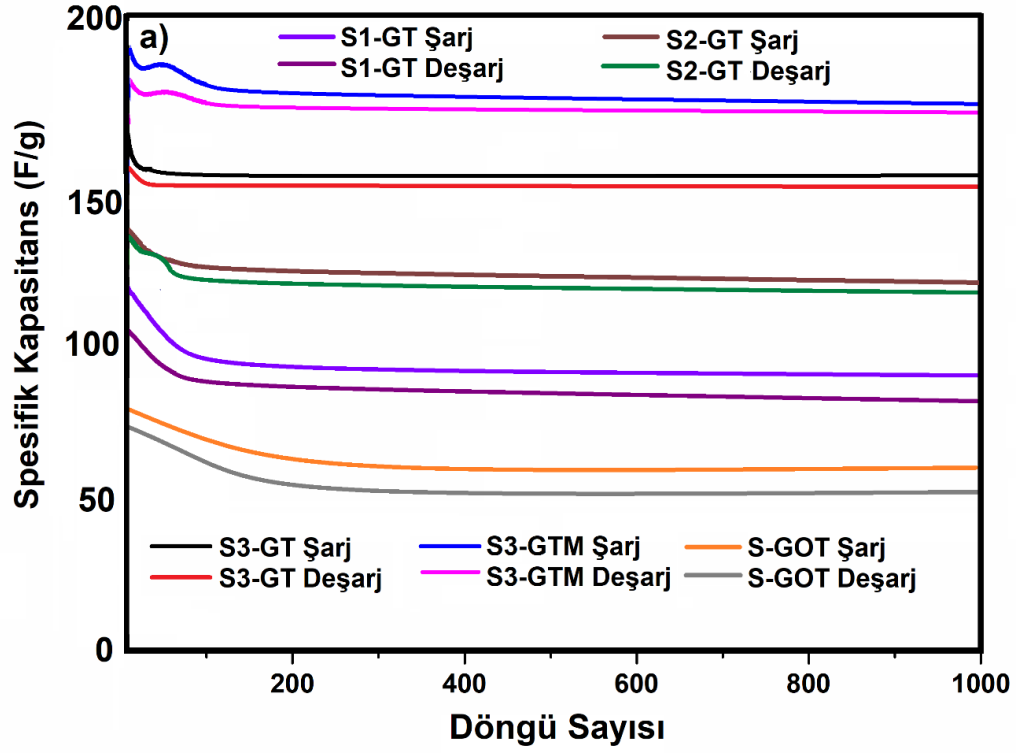
Şekil 4.44 a-a`)** S1-GT, **b-b`) S2-GT, **c-c`)** S3-GT, **d-d`)** S4-GT, **e-e`)** S-GOT ve **f-f`)** S3-GTM'nin 1.0 M H_2SO_4 ve 1.0 M Na_2SO_4 içerisinde alınan simetrik süperkapasitör cihazları'nın farklı akımlarda elde edilen şarjdeşarj eğrileri



Şekil 4.45 a-a`)** S1-GT, **b-b`) S2-GT, **c-c`)** S3-GT, **d-d`)** S4-GT, **e-e`)** S-GOT ve **f-f`)** S3-GTM'nin 1.0 M H_2SO_4 ve 1.0 M Na_2SO_4 içerisinde alınan simetrik süperkapasitör cihazları'nın farklı akımlarda elde edilen şarjdeşarj eğrileri (devamı)

4.13 S-Katkılı Grafen Tozlarının Süperkapasitör Uygulamaları

S-GT'lerin kapasitif davranışlarını belirlemek için dönüşümlü şarj-deşarj testleri yapılmıştır. Şekil 4.36a ve b'de, 1.0 M sülfürik asit ve 1.0 M sodyum sülfatta 1000 döngü boyunca S-GT'lerin spesifik kapasitansı gösterilmiştir. Destek elektrolitin etkilerini belirlemek için, bu farklı elektrolit çözeltileri, dönüşümlü şarj-deşarj testlerinde incelenmiştir. Süperkapasitör daha yüksek potansiyel değerlerinde deforme olduğu için S-GT'lerin dönüşümlü şarj-deşarj testleri dönüşümlü voltametriye elde edilen potansiyel aralığına göre yapılmıştır. En yüksek spesifik kapasitans S3-GTM'de 187.2 F/g olarak belirlenmiştir (Tablo 4.6). İlk 50 döngüde spesifik kapasitansın yaklaşık %10'u kaybedilmesine rağmen, kapasite 100 ve 1000 döngü sırasında neredeyse sabit kalmıştır (Şekil 4.36a). S3-GTM'nin kimyasal yapısı, fonksiyonel gruplar içeren daha fazla oksijenli kükürt içerdiğinden, en yüksek spesifik kapasitans bu tozda belirlenmiştir. Ayrıca, daha aktif yüzey, elektrolit iyonlarının adsorpsiyonu ve desorpsiyonu için daha fazla elektrokimyasal aktif taraf oluşumuna izin verir. Aslında, tozun (S3-GTM) en düşük partikül boyutu, geliştirilmiş spesifik kapasitans ile mobil iyonların elektrot yüzeyine difüzyonu için daha fazla mezogözenekli tarafların oluşmasına izin vermiştir. S-GT'lerin yüzeyi proton tarafından aktive edildiğinden, düğme pil şeklindeki simetrik süperkapasitörün spesifik kapasitansı, sodyum sülfat elektrolitinde elde edilen sonuçlardan daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar aynı zamanda bu çalışmada hazırlanan S-GT'lerin artan kimyasal kararlılığını desteklemiştir. Hesaplanan spesifik kapasitans literatür ile karşılaştırıldığında S3GTM'de yüksek bir performans gözlenmiştir.



Şekil 4.46 S1-GT, S2-GT, S3-GT, S4-GT, S-GOT ve S3-GTM'nin 1.0 M H_2SO_4 ve 1.0 M Na_2SO_4 içerisinde alınan simetrik süperkapasitör cihazları'nın 1000 döngülük şarj deşarj performans testleri

Tablo 4.6 S3-GTM'nin a) 1.0 M H₂SO₄ ve b) 1.0 M Na₂SO₄ içerisindeki spesifik kapasitans, enerji ve güç yoğunlukları

a)

i(A)	Δt(s)	ΔV (V)	Alan cm²	m(g)	Cs (F/cm²)	Cs (F/g)	E (Ws/g)	E (Wh/Kg)	P (W/g)	P (W/kg)
0.002	210.56	1.8	1	0.0025	0.234	187.2	303.2	84.2	1.4	1440
0.004	90.22	1.8	1	0.0025	0.200	160.4	259.8	72.2	2.9	2880
0.006	49.88	1.8	1	0.0025	0.166	133.0	215.5	59.9	4.3	4320
0.008	28.20	1.8	1	0.0025	0.125	100.3	162.4	45.1	5.8	5760

b)

i(A)	Δt(s)	ΔV (V)	Alan cm²	m(g)	Cs (F/cm²)	Cs (F/g)	E (Ws/g)	E (Wh/Kg)	P (W/g)	P (W/kg)
0.002	203.60	2	1	0.0025	0.204	162.9	325.8	90.5	1.6	1600
0.004	92.01	2	1	0.0025	0.184	147.2	294.4	81.8	3.2	3200
0.006	49.14	2	1	0.0025	0.147	117.9	235.9	65.5	4.8	4800
0.008	29.62	2	1	0.0025	0.118	94.8	189.6	52.7	6.4	6400

Tablo 4.7 Bu çalışmada elde edilen spesifik kapasitans değerleri

Grafen Tipi	Spesifik Kapasitans (F/g)	Elektrolit (1.0 M)	Şarj Deşarj Potansiyeli (V)/Şarj Akımı Yoğunluğu (A/g)
S1-GT	113.9	H ₂ SO ₄	(0-1.8 V) / 0.8 A/g
S1-GT	100.3	Na ₂ SO ₄	(0-2.0 V) / 0.8 A/g
S2-GT	132.3	H ₂ SO ₄	(0-1.8 V) / 0.8 A/g

Tablo 4.7 Bu çalışmada elde edilen spesifik kapasitans değerleri (devamı)

S2-GT	114.8	Na ₂ SO ₄	(0-2.0 V) / 0.8 A/g
S3-GT	160.1	H ₂ SO ₄	(0-1.8 V) / 0.8 A/g
S3-GT	140.1	Na ₂ SO ₄	(0-2 V) / 0.8 A/g
S4-GT	126.7	H ₂ SO ₄	(0-1.7 V) / 0.8 A/g
S4-GT	100.2	Na ₂ SO ₄	(0-2.0 V) / 0.8 A/g
S-GOT	84.8	H ₂ SO ₄	(0-1.8 V) / 0.8 A/g
S-GOT	96.8	Na ₂ SO ₄	(0-2 V) / 0.8 A/g
S3-GTM	187.2	H ₂ SO ₄	(0-1.8V) / 0.8 A/g
S3-GTM	162.9	Na ₂ SO ₄	(0-2.0 V) / 0.8 A/g

Tablo 4.8 Bu çalışmada elde edilen spesifik kapasitans değerlerinin literatürdeki bazı çalışmalarla karşılaştırılması

Electrode Türü	Elektrolit	Spesifik Kapasitans (F/g)	Akım Yoğunluğu /Tarama Hızı (A/g-mV/s)	Ref.
Grafen/MnO ₂ ve Karbon Nanofiber	1 MNa ₂ SO ₄	113.5	1 mV/s	[242]
Grafen/MnO ₂ Nanohibrit	1 MNa ₂ SO ₄	122	10mV/s	[243]
Grafen/Aktif Karbon	EMIBF ₄	122	0.5 mA/g	[244]
Makroporöz Grafen Film	1 MH ₂ SO ₄	93	1 A/g	[245]
S-Grafen/S-Grafen	BMIM-PF ₆	150	0.2 A/g	[246]
Hummer's Grafen	PAN/BMIM TFSI	108	1 A/g	[247]

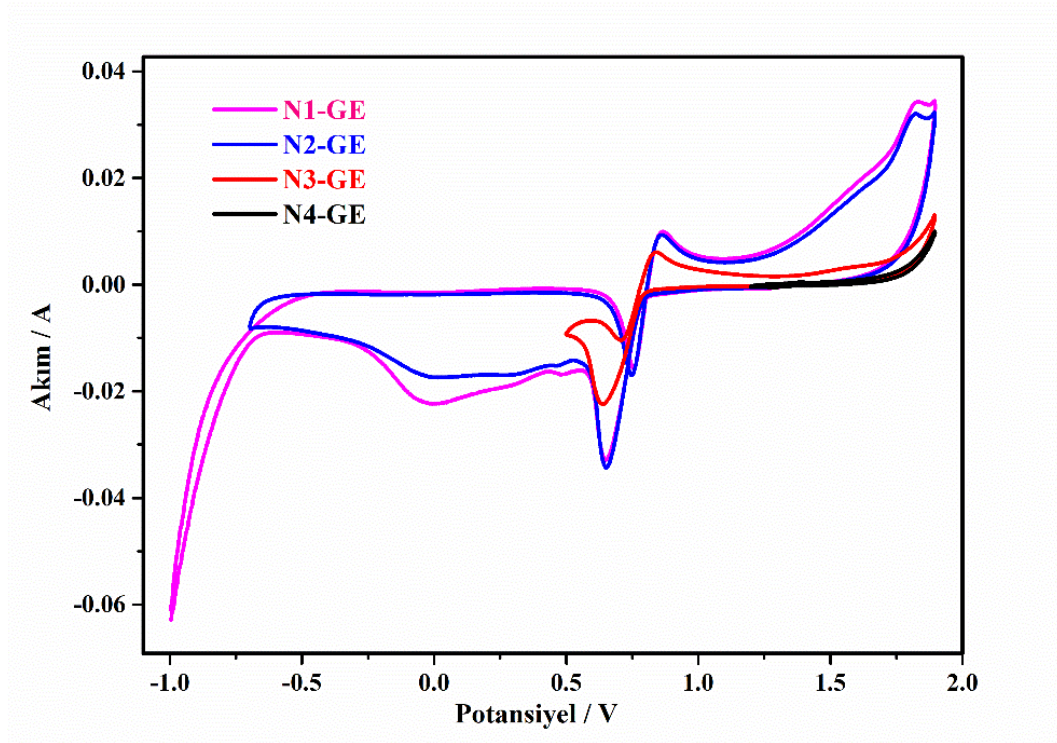
Tablo 4.8 Bu çalışmada elde edilen spesifik kapasitans değerlerinin literatürdeki bazı çalışmalarla karşılaştırılması (devamı)

CVD- Grafen Oksit/İndirgenmiş Grafen Oksit	H ₃ PO ₄ /PVA	141.2	1 A/g	[248]
N-S Eş Katkılı Grafen	6 M KOH	386.5	10 A/g	[249]
N/S Eş Katkılı Grafen	1M Na ₂ SO ₄	262.43	1 A/g	[250]
rGO	1M Na ₂ SO ₄	101.25	1mA/cm ²	[251]
CNT/Grafen-NiCo ₂ S ₄	6 M KOH	218	1A/g	[252]
S-Katkılı Grafen	EMIMBF ₄ / acetonitrile	261	1A/g	[253]
S3-GTM	1M H ₂ SO ₄	187.2	0.8 A/g	Bu Çalışma

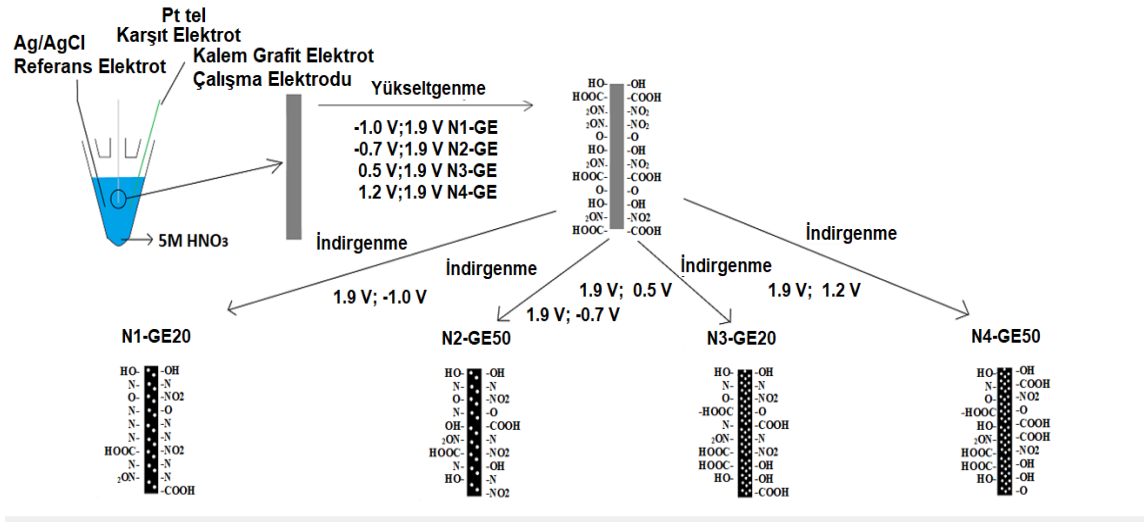
4.14N-Katkılı Grafen Elektrotların Dönüşümlü Voltametri ile Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Azot katkılı grafen elektrotlar Yucel Metoduyla tek basamakta hazırlanmıştır [108,110]. Kalem grafit elektrotların (KGE'ler) grafitik yüzeyleri, elektrokimyasal sentez yoluyla 5.0 M nitrik asit içerisinde fonksiyonel gruplar dahil olmak üzere farklı azot (-N) grupları katkısı ile grafenik yüzeylere dönüştürülmüştür. Bu aşamada, KGE çalışma elektrotları Ag/AgCl (3.0 M KCl)'ye karşı dört farklı potansiyel aralığında (-1.0 V ile +1.9 V, -0.7 V ile +1.9 V, 0.5 V ile +1.9 V, 1.2 V ile +1.9 V) sentezlenmiştir. Şekil 4.37'de, bu potansiyel aralıklarında elde edilen KGE'lerin dönüşümlü voltamogramları gösterilmiştir. Grafene azot katkısı için önerdiğimiz mekanizmada, ilk aşamada asidik çözeltide nitroz asit oluşmuştur (Reaksiyon 1). N1-GE'nin elektrokimyasal sentezi sırasında + 0.80 V ve +1.83 V'de iki oksidasyon piki gözlenmiştir. Bu oksidasyon pikleri, grafitik yüzeyde epoksi, karbonil ve hidroksil gibi fonksiyonel grupları içeren nitro grupları ve

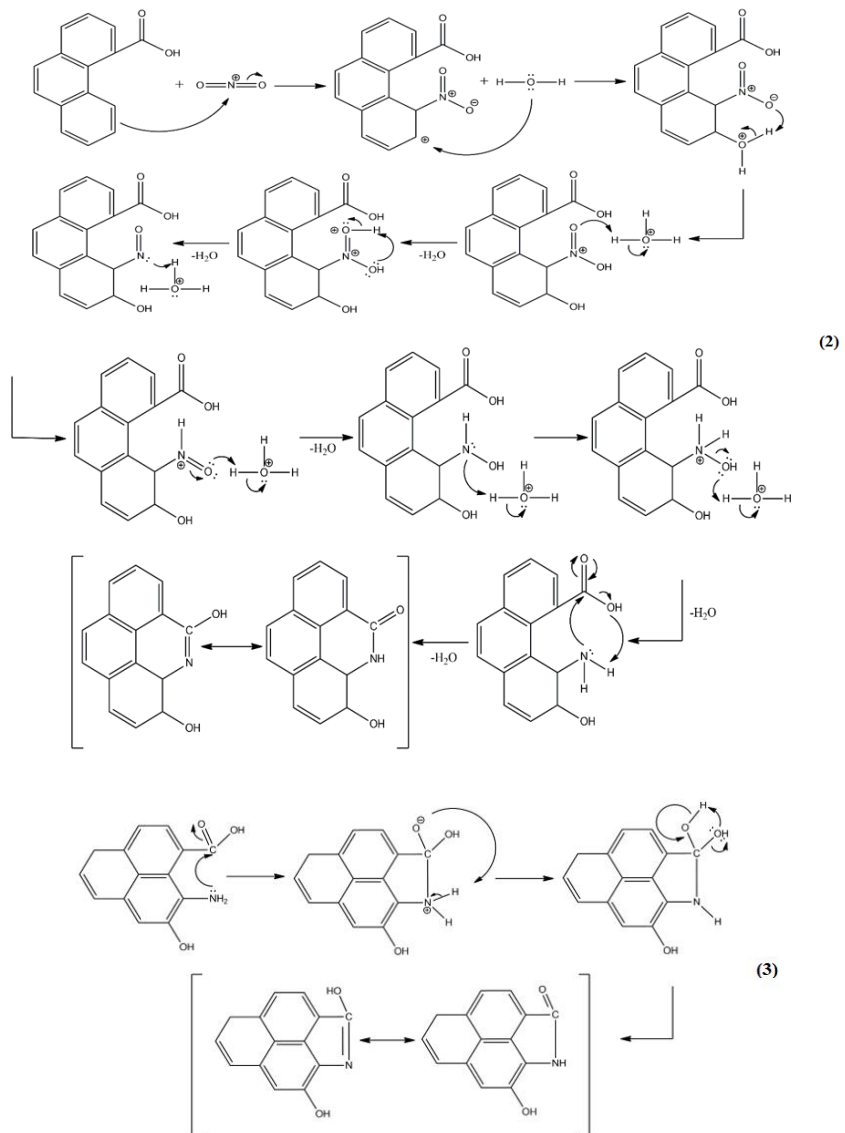
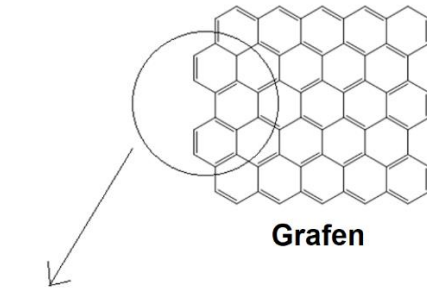
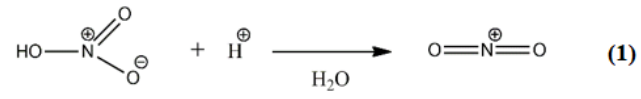
oksijen oluşumu ile ilgili olduğu gösterilmiştir (Reaksiyon 2). Özellikle N3-GE ve N4-GE için elde edilen +1.83 V'deki oksidasyon pik yoğunluğu değerleri, N21-GE ve N2-GE için elde edilen oksidasyon pik yoğunluklarından daha düşük olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.37). N3-GE ve N4-GE'nin hazırlanmasında daha dar uygulanan potansiyel aralıklar (daha anodik) tarandığından, tepe noktası'nın +1.83V civarında mevcut yoğunlukları düşük olduğu gözlenmiştir. N1-GE ve N2-GE'nin hazırlanmasında, katodik potansiyel taraması sırasında grafit'in içindeki su interkalasyonu meydana gelmiştir. N3-GE ve N4-GE'nin hazırlanması için potansiyel tarama anodik bölgeden başladığından, bu interkalasyon düşük seviyede görülmüştür. Bu nedenle, bu voltamogramların pik yoğunlukları azalmıştır. Grafit yüzeyine kovalent olarak bağlanmış nitro grupları, indirgeme işleminin ilk adımında yaklaşık 0.65 V'de amin gruplarına indirgenmiştir. Bunu 0.47 V ve -0.20 V pik potansiyel değerlerinde amin gruplarının pirolik N'ye indirgenmesi izlemiştir. Bu yükseltgenme ve indirgeme süreçleri sırasında -C-NH-C- oluşumu (Reaksiyon 2) gösterilmiştir. N1-GE ve N2-GE için katodik potansiyel taraması sırasında, nitro grupları pirolik N ve piridinik N yapısına indirgenmiştir(Reaksiyon 3). Ancak yüzeydeki fonksiyonel grupları içeren oksijenin bir kısmı N1-GE ve N2-GE elektrotlarında kalmıştır. Öte yandan N3-GE ve N4-GE'nin hazırlanmasında katodik potansiyeller taranmadığı için elektrot yüzeyinde nitro grupları ve oksijen içeren fonksiyonel gruplar kalmıştır. Elektrotların N1s ve C1s (XPS) spektrumlarında bir diğer önemli farklılık gözlenmiştir [244,245]. N3-GE ve N4-GE elektrotlarının yüzeyinde, taranan potansiyel aralıklarında fonksiyonel grupların azalmasının bir sonucu olarak daha az miktarda pirolik, piridinik ve -NO₂ formları gözlenmiştir [246,247]. Fonksiyonel grupların elektrot yüzeyindeki uyumu, çalışmanın karakterizasyon bölümünde XPS analizi ile yapılmıştır. Bu noktada, KGE yüzeyinde azot katkılı grafeni sentezlemek için genel bir mekanizma önerilmiştir (Şekil 4.38 ve Şekil 4.39).



Şekil 4.47 KGE'lerin farklı potansiyel aralıklarında (-1.0 V ile 1.9 V, -0.4 V ile 1.9 V, 0.8 V ile 1.9 V, 1.4 V ile 1.9 V arasında) 5.0 M HNO₃ çözeltisindeki Ag/AgCl (3.0 M KCl)'ye karşı 50 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramları



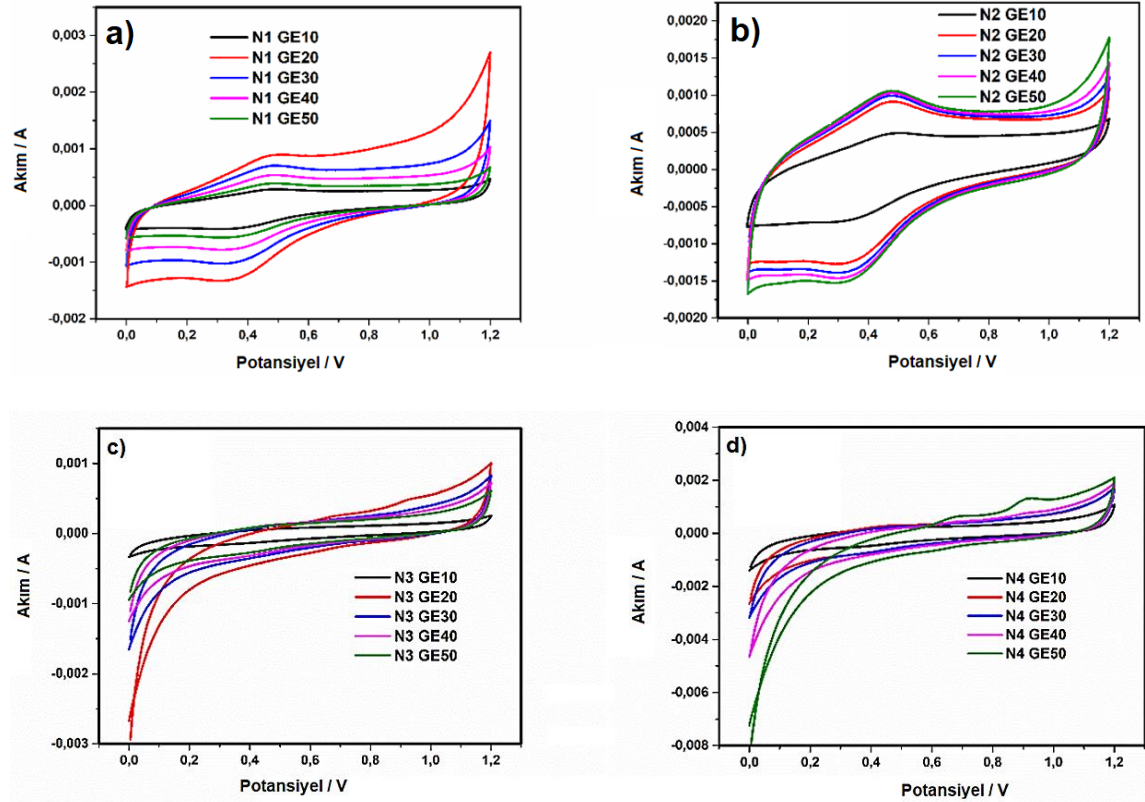
Şekil 4.48 N-GE'lerin hazırlanma basamakları



Şekil 4.49 N-katkılı grafenin reaksiyon mekanizması

N-katkılı grafen esaslı elektrotlar, dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak farklı döngü sayılarında (10, 20, 30, 40 ve 50) sentezlenmiştir. Daha sonra elektrotların 1.0 M sülfürik asit çözeltisinde 0 V ile 1.2 V arasında kapasitif davranışları incelenmiştir. Farklı voltametrik döngü sayılarında hazırlanan N1-GE'lerin, N2-GE'lerin, N3-GE'lerin ve N4-GE'lerin dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.40a,b,c ve d'de gösterilmiştir. Voltamogramlardaki oluşan dikdörtgen şekiller ve yüksek akım, hazırlanan elektrotların kapasitif özelliği ile ilişkilendirilmiştir [258]. Çalışmanın bu aşamasında en yüksek akım kontrol edilerek, farklı potansiyel aralıklarında elektrot hazırlığı için optimum döngü sayısı belirlenmiştir (Şekil 4.40). Optimum elektrotlar N1-GE20 (20 voltametrik döngüde hazırlanmış), N2-GE50 (50 voltametrik döngüde hazırlanmış), N3-GE20 (20 voltametrik döngüde hazırlanmış) ve N4-GE50 (50 voltametrik döngüde hazırlanmış) olarak seçilmiştir. Bu elektrot bileşimlerinde, en yüksek pik kapasiteleri ve en yüksek pik akımları gözlenmiştir. Elektrotların hazırlanması sırasında, döngü sayısına bağlı olarak oksijen miktarı 50 döngüden 10 döngüye düşmüştür. Döngü sayısı arttıkça elektrot yüzeyindeki fonksiyonel grupların miktarı da artmıştır. Belirlenen potansiyel aralığında hem grafen tabakalarının oluşumu devam etmekte hem de döngü sayısı ile orantılı olarak fonksiyonel grup sayısı artmıştır. Oksijenli grupların psödokapasitif etkisi literatürde bildirilmiştir [249,250]. Hidroksil ve karboksil gibi oksijenli gruplar, elektrolitin içindeki türlerle kimyasal etkileşimi hızlandırır ve elektrotların ıslanabilirliğini artırır. Ayrıca, karbonil gruplarının, herhangi bir iyon değişimi olmaksızın bir elektronu depolayıp sonra bırakarak psödokapasiteye neden olduğu gösterilmiştir [261]. Bu grupların psödokapasitif etkileri N3-GE ve N4-GE'de daha dar (daha anodik) potansiyel aralıklarında sentezlenen elektrot yüzeyinde indirgenmemiş büyük miktarda oksijenli grup nedeniyle gözlenmiştir. Şekil 4.40 d'de 0.62 V ve 0.88 V civarında gözlemlenen pikler, N4-GE'deki oksijenli fonksiyonel grupların psödokapasitif özelliklerini göstermiştir. Bu nedenle, en yüksek spesifik kapasitans değerine ulaşmak için N4-GE elektrotunda çift tabaka kapasitansa ek bir psödokapasitans gözlenmiştir. Ayrıca Şekil 4.40a ve b'de N1-GE ve N2-GE elektrotlarının dönüşümlü voltamogramlarında 0.35 V ve 0.42 V tersinir pikler

elektrotların psödokapasitif etki göstermesine neden olmuştur. Ancak psödokapasitif özelliklerine rağmen spesifik kapasitans üzerindeki etkileri N3-GE ve N4-GE'den daha düşük olduğu gözlenmiştir. Ayrıca döngü sayısındaki artışın bir fonksiyonu olarak grafit tabakaları kademeli olarak açılır ve böylece grafen oluşumu gerçekleşirken yüzeye kovalent olarak bağlanan fonksiyonel grupların miktarı artmıştır [120]. Bu durum, N1-GE20'deki en yüksek mezo gözenekli yapıya izin vermiştir (Şekil 4.40 a) [195,252]. N2-GE50, N3-GE20 ve N4-GE50, artan oksijen grupları ve elektrot yüzeyindeki fonksiyonel grupları içeren N nedeniyle dönüşümlü voltametri analizinde de en yüksek akıma sahip oldukları gözlenmiştir. Diğer bölümlerde belirlenen optimum elektrotlar kullanılarak daha fazla karakterizasyon yapılmıştır.

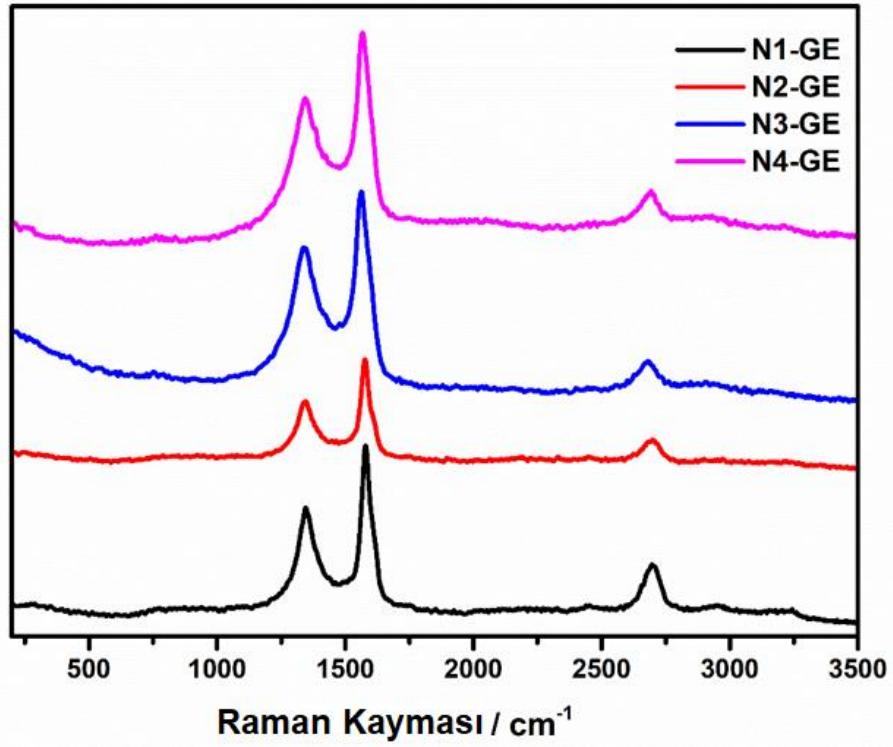


Şekil 4.50 N katkılı grafen esaslı elektrotların 50 mV.s^{-1} tarama hızında Ag/AgCl'ye (3.0 M KCl'de) karşı 1.0 M H_2SO_4 'teki 0.0 V ile 1.2 V arasında elde edilen dönüşümlü voltamogramları

4.15 N-Katkılı Grafen Elektrotların Spektroskopik ve Morfolojik

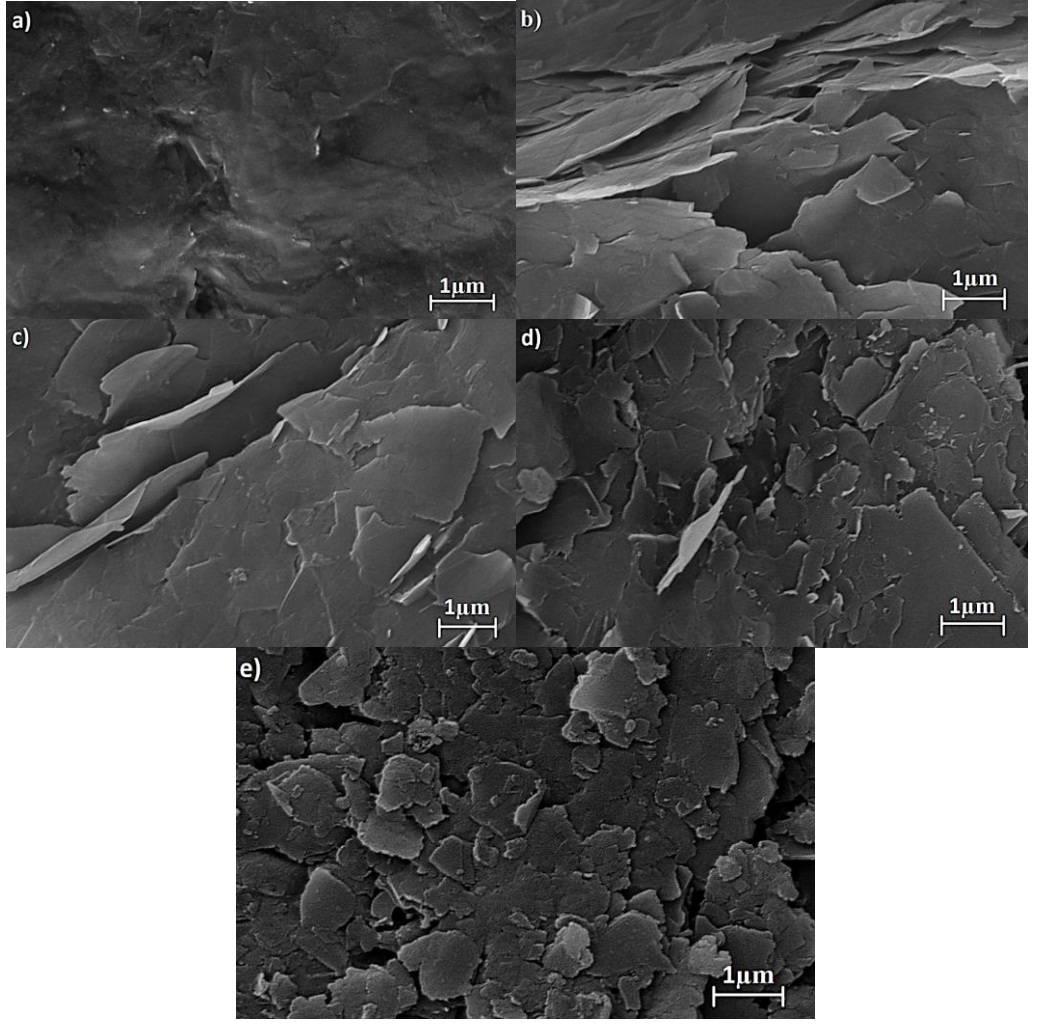
Karakterizasyonu

Grafen esaslı elektrotların karakterizasyonu için raman spektroskopisi kullanılmıştır. N1-GE20, N2-GE50, N3-GE20 ve N4-GE50'nin raman spektrumları Şekil 4.41'da gösterilmiştir. 1350 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} ve $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$ 'de elde edilen D-bandı G-bandı ve 2D bandı, sp^2 karbondaki kusurlarla ilişkiliyken, G piki C-C sp^2 bağlarının gerilmesinden kaynaklanır. I_D/I_G oranı, karbon esaslı malzemelerin optik özellikleri hakkında bilgi verir [263]. N1-GE20, N2-GE50, N3-GE20 ve N4-GE50 için değerler 0.691, 0.642, 0.792 ve 0.788 olarak hesaplanmıştır. Sonuçlar, N-GE'lerin optik şeffaf yapısının N4-GE50'den N1-GE20'ye düştüğünü göstermiştir. Bu sonuç, N1-GE20'de indirgenmiş N içeren fonksiyonel grupların oluşumundan kaynaklanabilir. Nanokristalin alan boyutu (L_a) değerleri, I_D/I_G oranıyla ters ilişkili olan Tuinstra ve Koenig denklemi (TK) kullanılarak hesaplanmıştır [209]. İlgili L_a değerleri N1-GE20, N2-GE50, N3-GE20 ve N4-GE50 için 73.9 nm, 76.5 nm, 63.4 nm ve 64 nm olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan sp^2 karbon halkaları N1-GE20 için ~ 27 , N2-GE50 için 28, N3-GE20 için 22 ve N4-GE50 için 22 olarak hesaplanmıştır. Sonuçlar, geniş potansiyel aralıklarında hazırlanan elektrotlarda daha fazla grafen halkası oluştuğunu göstermiştir.

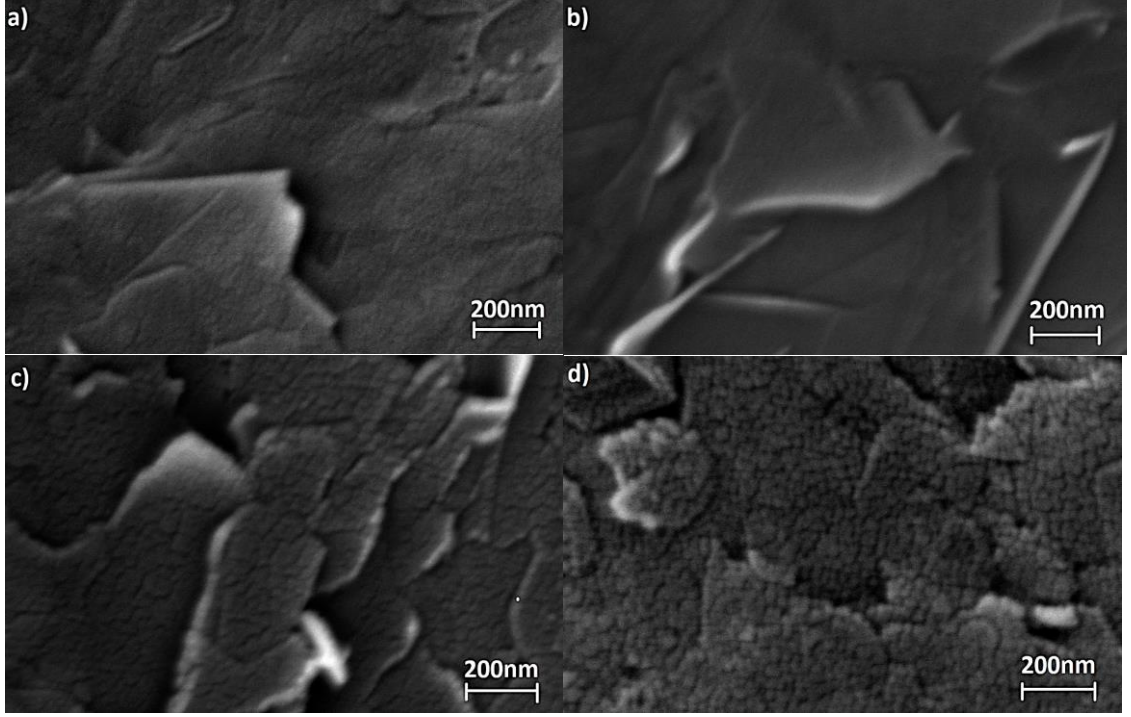


Şekil 4.51 N1-GE20, N2-GE50, N3-GE20 ve N4-GE50'nin Raman spektrumları

N katlı grafen tabakalarının oluşumu yoluyla KGE'ler üzerindeki morfolojik değişiklikleri belirlemek için SEM analizi yapılmıştır. Şekil 4.42 ve Şekil 4.43'de, farklı büyütmelerde KGE, N1-GE20, N2-GE50, N3-GE20 ve N4-GE50'nin SEM görüntüleri verilmiştir. KGE görüntüsünde gözlemlenebilir tabakalar olmamasına rağmen (Şekil 4.42 a), N1GE20 (Şekil 4.42b), N2GE50 (Şekil 4.42c), N3GE50 (Şekil 4.42d) ve N4GE50 (Şekil 4.42e) için grafen tabakalarının oluşumları gözlenmiştir. Görüntüler KGE'de grafen tabakalarının oluşumunu desteklemiştir(Şekil 4.42). Ayrıca, en yüksek gözeneklilik N4-GE50'de belirlenmiştir ve elektrot yüzeyinde fonksiyonel gruplar ve kusurlu dahil daha fazla oksijeni göstermiştir (Şekil 4.43d). Gözeneklilik seviyesi beklendiği gibi N1-GE20'de en düşük olmuştur (Şekil 4.43a). Elektrot yüzeyinin kimyasal karakterizasyonu XPS analizleri yapılmıştır.



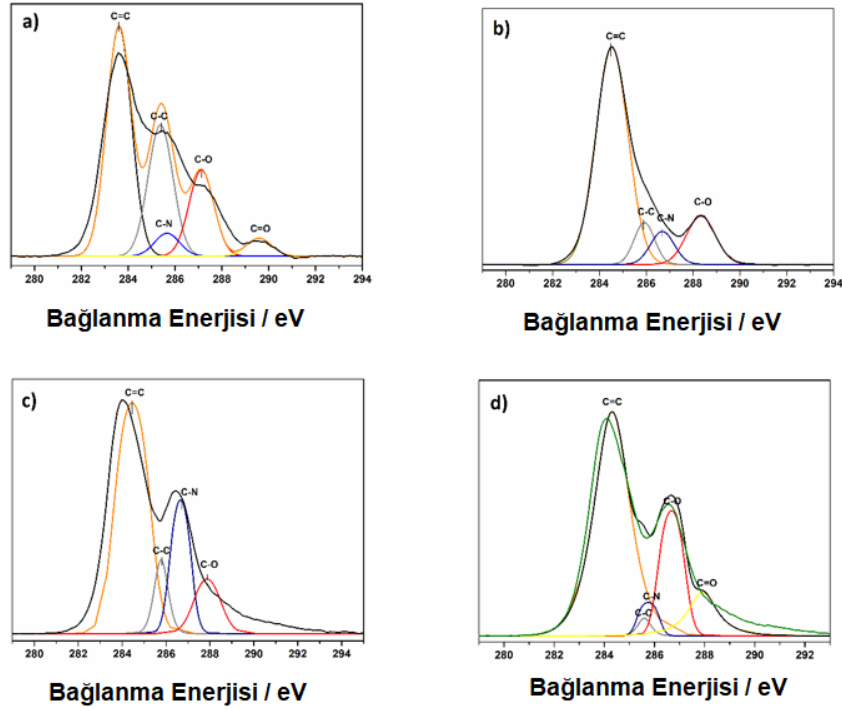
Şekil 4.52 a) KGE, b) N1-GE20, c) N2-GE50, d) N3-GE20 ve e) N4-GE50'nin 20000 × büyüklüğünde SEM görüntüleri



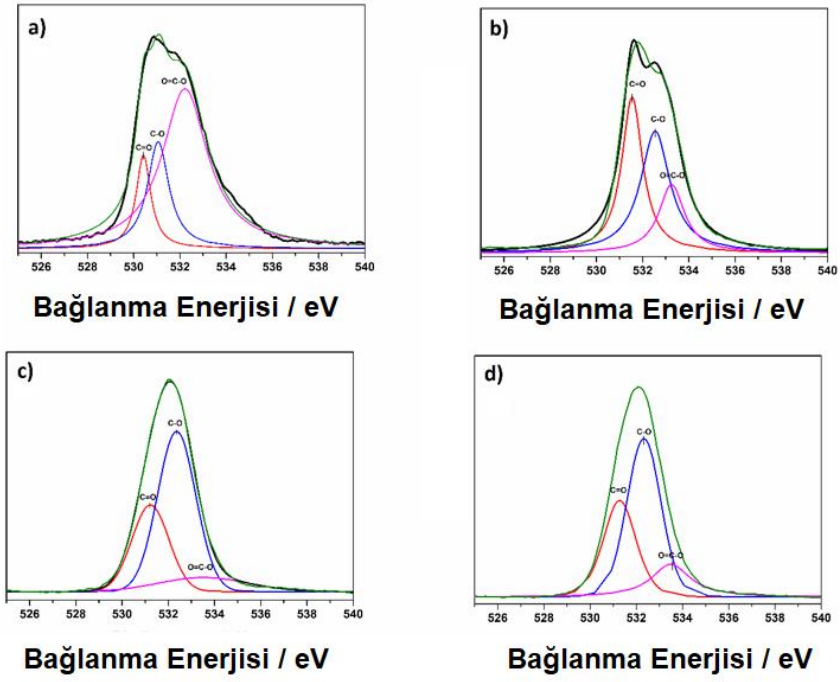
Şekil 4.53 a) N1-GE20, b) N2-GE50, c) N3-GE20 ve d) N4-GE50'nin 100000 × büyüklükte SEM görüntüleri

Şekil 4.44'de hazırlanan elektrotların C1s XPS spektrumları gösterilmiştir. Elektrotların C1s spektrumları analiz edildiğinde, C=C (sp^2 hibridize), sp^3 C, N—C (sp^2 hibridize), CO ve C=O için ana pikler 284.5 eV, 285.6 eV, 286.7 eV, 287.9 eV, 285.8 eV'de belirlenmiştir [254,255]. Bu sonuç, her elektrot bileşiminde azot atomu'nun ana karbon yapısına kovalent olarak bağlandığını göstermiştir. Elektrotların O1s XPS spektrumları Şekil 4.45'de gösterilmiştir. 531.2 eV, 532.3 eV ve 533.5 eV civarında elde edilen pikler -C=O, -C-O ve O=C-O grupları ile ilişkili olduğu gözlenmiştir [266]. N1-GE ve N2-GE'nin XPS spektrumları incelendiğinde elektrot yüzeyinde sadece piridinik N ve pirorik N gözlenmiştir. Ancak daha dar aralıklarda hazırlanan N3-GE ve N4-GE olarak elektrotlar, 399.3 eV, 400.2 eV, 401.5 eV, 402.9 eV ve 405.8 eV civarındaki piklere göre piridinik N, pirrolik N, grafitik N, oksitlenmiş N ve -NO₂ gruplarına sahip olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.46) [114,256]. Bu noktada elektrotların yüzeyinde oluşan N-içeren fonksiyonel grupların miktarındaki değişim, XPS spektrumlarında karşılık gelen piklerin yoğunluklarında gösterilmiştir (Şekil 4.46). Oluşan piridinik N ve pirrolik N'nin miktarı, N-içeren fonksiyonel grupların tamamen azalması nedeniyle N1-GE

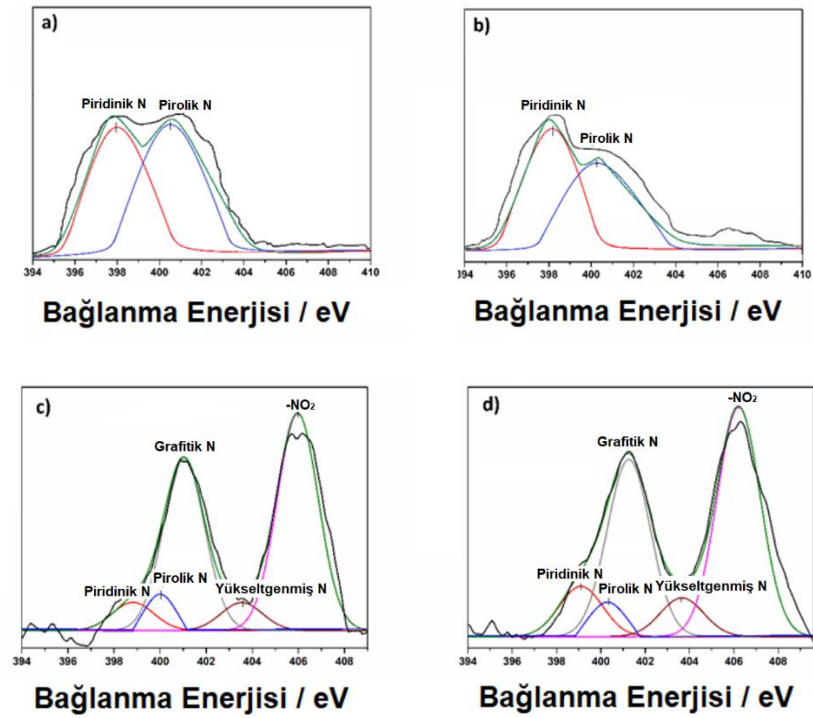
ve N2-GE için Şekil 4.46 a ve Şekil 4.46 b'deki yoğunluklara göre hemen hemen aynı olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, piridinik N ve pirrolik N miktarı nitro gruplarından daha düşüktü ve N3-GE (Şekil 4.46c) ve N4-GE (Şekil 4.46d) yapısında -N ve oksijenin tam olarak azalmaması nedeniyle oksitlenmiş N fonksiyonel gruplar dahil oksijenli fonksiyonel grupların yoğunluğu daha fazla olduğu görülmüştür.



Şekil 4.54 a) N1-GE20, b) N2-GE50, c) N3-GE20 ve d) N4-GE50 elektrotlarının C1s XPS spektrumları



Şekil 4.55 a) N1-GE20, b) N2-GE50, c) N3-GE20 ve d) N4-GE50 O1s XPS spektrumları

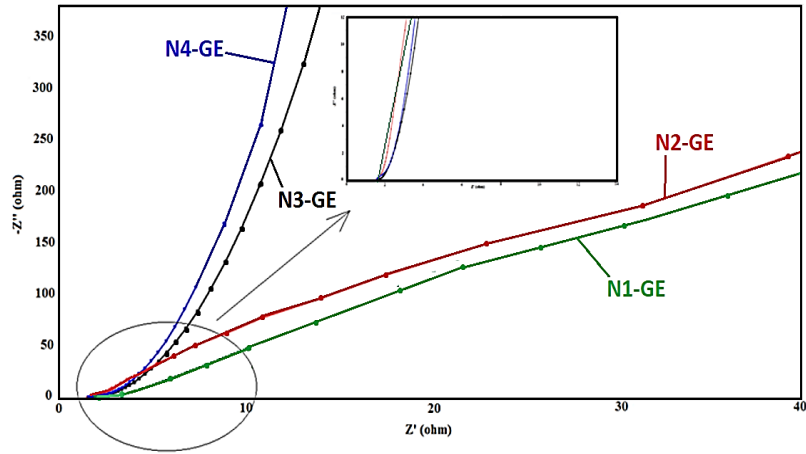


Şekil 4.56 a) N1-GE20, b) N2-GE50, c) N3-GE20 ve d) N4-GE50 elektrotlarının N1s XPS spektrumları

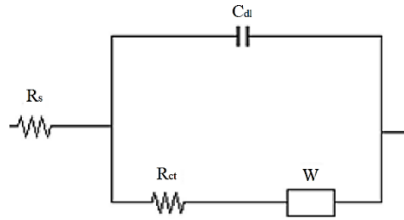
4.16 N-Katkılı Grafen Elektrotların Elektrokimyasal Empedans Spektroskopik Karakterizasyonu

N-GE'lerin elektrokimyasal karakterizasyonu için EIS analizi yapılmıştır. Burada çözelti direnci (R_s), yük transfer direnci (R_{ct}), Warburg empedans (W) ve çift tabaka kapasitans (C_{dl}) değerleri incelenmiştir [267]. Yük transfer direnci, hız kontrol edici elektrokimyasal reaksiyonun direnci ile ilişkilidir [268]. C_{dl} elektrotların kapasitif özelliği ile ilişkili iken, Warburg empedansı hareketli iyonların gözenekli elektrot yüzeyine difüzyon hızı ile ilişkilidir [106,205]. N1-GE20, N2-GE50, N3-GE20 ve N4-GE50'nin fitlenmiş EIS spektrumları Şekil 4.47 a'da gösterilmiştir. Her spektrum, işlemin eşdeğer bir devreye fitlenmesinden sonra elde edilmiştir (Şekil 4.47b). Tüm analizler 1.0 M H_2SO_4 'te incelendiğinden, R_s değerleri her elektrot bileşiminde hemen hemen aynı olduğu görülmüştür (Tablo 4.9). R_{ct} değerleri N1-GE20, N2-GE50, N3-GE20 ve N4-GE50 için 129.9 Ω , 75.35 Ω , 38.92 Ω ve 28.11 olarak belirlenmiştir (Tablo 4.9). Elektrotlarda N1-GE20'den N4-GE50'ye düzenli bir düşüş gözlenmiştir. Bu sonucun muhtemelen elektrotların N1-GE20'den N4-GE50'ye artan oksijen içeriği ile ilgili olduğu düşünülmüştür. Elektrotların yüzeyini içeren daha fazla oksijenli ve -C-N-C- grupları, N4-GE50'deki modifiye elektrotların elektrokatalitik özelliklerini artırmıştır (Tablo 4.9) [206,259]. Elektrotların kapasitif özelliği de N1-GE20'den N4-GE50'ye yükselmiştir (Tablo 4.9). Bu sonuç, N4-GE50'de artan oksijen içeriği ve elektrot gözenekliliğinin artması ile açıklanmıştır [49,208]. En yüksek Warburg empedansı N3-GE50 ve N4-GE50'de belirlenmiştir, bu sonuç da N1-GE20 ve N2-GE50'den SEM analizi ile de desteklenen daha fazla mezo-gözenekli yapı oluşumunu göstermiştir (Tablo 4.9).

a



b



Şekil 4.57 a) N1-GE20, N2-GE50, N3-GE20, ve N4-GE50 elektrodunun empedans spektrumları ve b) fitleme işleminden kullanılan eş değer devre modeli

Tablo 4.9 N-katkılı grafen esaslı elektrotların fitlenmiş EIS spektrum değerleri

Elektrot Tipi	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)	C_{dl} (F)	W
N1-GE20	1.598	112.7	0.00512	0.00108
N2-GE50	1.479	86.92	0.00661	0.00246
N3-GE20	1.528	32.91	0.01379	0.00596
N4-GE50	1.488	20.18	0.01798	0.00891

4.17 Süperkapasitör Uygulamasında N-Katkılı Grafen Elektrotların Dönüşümlü Şarj Deşarj Testleri

N-GE'lerin kapasitif özelliklerini incelemek için, dönüşümlü voltametri analizinde belirlenen optimum elektrotlar kullanılarak dönüşümlü şarj-deşarj testleri gerçekleştirilmiştir. 1.0 M sülfürik asit çözeltisinde N1-GE20, N2-GE50, N3-GE20 ve N4-GE50 için elde edilen şarj-deşarj eğrileri Şekil 4.48'de gösterilmiştir. En yüksek kapasitans değeri 203.4 mF ile N4-GE50'ye ait olduğu gözlenmiştir. Bununla birlikte, ilk 100 döngüde kapasitesini %15'e kadar kaybetmesine rağmen kapasitansları 100 ila 1000 döngü arasında kararlı bir davranış göstermiştir. N4-GE50'nin elde edilen en yüksek spesifik kapasitansları esas olarak elektrot'un mezo-gözenekli yapısı ile ilgili olduğu düşünülmüştür. Sonuçlar Şekil 4.42 ve Şekil 4.43'de verilen SEM görüntüleriyle uyumlu olduğu gözlenmiştir. SEM fotoğraflarında N4-GE50 elektrodunun mezo gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmüştür (Şekil 4.43d). Bu nedenle en yüksek yüzey alanına ve gözenek boyutuna sahip olan N4-GE50 elektrodu SEM fotoğrafları ile desteklenmiştir. N4-GE50 elektrotları en dar potansiyel aralığında sentezlendiğinden, yüzeylerinde oksijen içeren fonksiyonel gruplar diğer elektrotlara göre daha fazla olduğu XPS analizi ile de desteklenmiştir. Oksijen içeren fonksiyonel gruplar, N4-GE50 elektrodunun yüzey alanını ve gözenek boyutunu artırmış olabilir. Ayrıca, elektrotun daha fazla oksijenli içeriği kapasitesini artırmaya olanak tanımıştır. Azot ve oksijen içeren gruplar tarafından modifiye edilen N4-GE50'nin yüzeyi, elektrolitin hareketli iyonlarının gözenekli elektrot yüzeyine geri döndürülemez adsorpsiyonuna neden olmuş ve elektrotun deşarj kapasitesinde keskin bir düşüş gözlenmiştir (Şekil 4.48). Kapasitanslar N3-GE20, N2-GE50 ve N1-GE20 için 101.2 mF, 39.7 mF ve 17.8 mF olarak belirlenmiştir (Şekil 4.48). Elektrotların kapasitanslarındaki azalma oksijen içeriği'nin N4-GE50'den N1-GE20'ye düşmesi ile açıklanabilir. Burada elektrotların oksijen içeriği, adsorpsiyonun tersine çevrilebilirliği üzerinde önemli bir rol oynamıştır. Elektrot yüzeyindeki oksijen içeren grupların miktarı N4-GE50'den N1-GE20'ye düştüğü için şarj işlemi sırasında elektrot yüzeyine adsorbe olan iyonların desorpsiyonu deşarj sırasında

N1-GE20 ve N2-GE50'de daha iyi gerçekleşmiştir. Böylece, N1-GE20, ilk 50 döngü sırasında başlangıç kapasitanslarının %5'ini kaybetmiştir (Şekil 4.48). Ayrıca sülfürik asit çözeltisindeki elektrotların dönüşümlü voltamogramlarında psödokapasitif etkiler gözlenmiştir (Şekil 4.48). Oksijen içeren fonksiyonel grupların malzemelere psödokapasitif özelliği ekledikleri literatürde iyi bilinmektedir [260,261]. Bu çalışmada, yüksek oksijen içeriği nedeniyle daha dar potansiyel aralığında sentezlenen N4-GE elektrodunda en yüksek psödokapasitif davranış gözlenmiştir. Psödokapasitif özellikler N1-GE, N2-GE ve N3-GE'de belirlenmesine rağmen, bu etki en yüksek N4-GE'de olmuştur. Nitekim, en yüksek yüzey alanı ve gözenek boyutları, bu elektrottaki özgül kapasitansın artmasına izin vermiştir. Elektrotların kulombik verimleri Şekil 4.49'de gösterilmiştir. N3-GE20 ve N4-GE50, 1000 şarj-deşarj döngüsü sırasında en düşük kulombik verime sahip olduğu gözlenmiştir. Bu muhtemelen tersinmez adsorpsiyon ve mobil iyonların yüzeylerindeki artan oksijen içeriği nedeniyle gözenekli elektrot yüzeyindeki etkileşimi ile ilgili olduğu görülmüştür. Eşitlik 1 Elektrotların spesifik kapasitansının hesaplanması için kullanılmıştır. Burada, C elektrot malzemelerinin spesifik kapasitansını, i şarj /deşarj akımını, Δt her şarj /deşarj işlemi için geçen süreyi, ΔV şarj /deşarj sırasında voltajdaki değişikliği ve A elektrot yüzey alanını ifade eder [272].

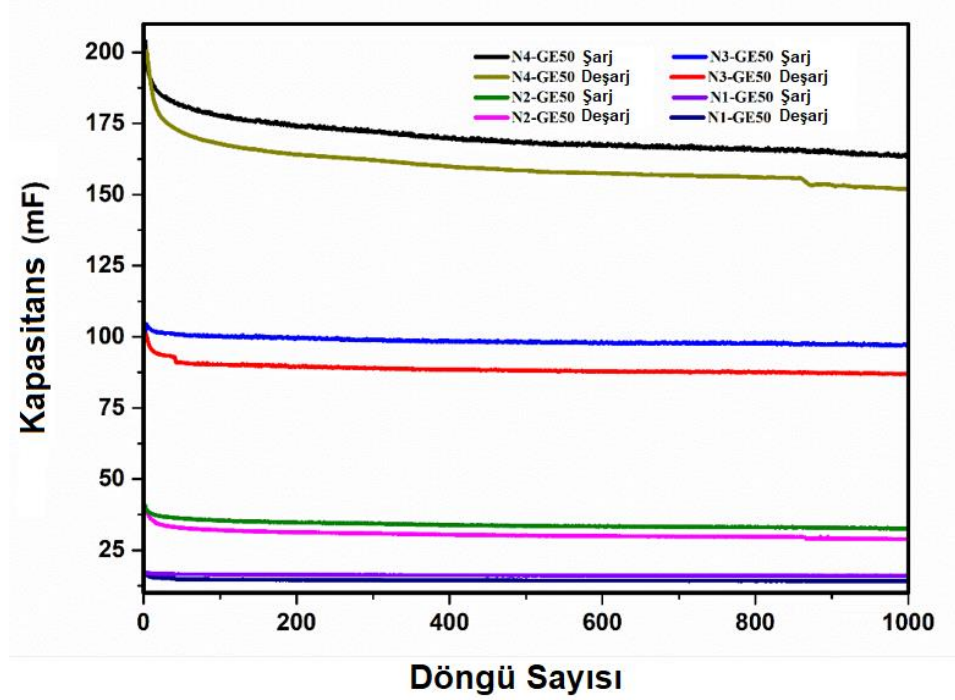
$$C = \frac{i\Delta t}{\Delta V.A} \quad (4.1)$$

N-GE'ler, metal oksit bazlı elektrotlardan ve sadece grafen esaslı elektrotlardan daha yüksek spesifik kapasitansa sahip oldukları gösterilmiştir (Tablo 4.10). Akım yoğunluğunun elektrotların kapasitif davranışları üzerindeki etkilerini belirlemek için farklı şarj-deşarj akım yoğunlukları ile çevrim şarj-deşarj testleri yapılmıştır (Şekil 4.50). Şarj-deşarjdaki akım yoğunluklarında 1 mA/cm⁻²'den 10 mA.cm⁻²'ye bir artışla birlikte elektrotların kapasitif özelliğini azaltmasına rağmen, N4-GE50 en yüksek özgül kapasitansa sahipti (Şekil 4.50). Eşitlik 2 ve 3 elektrotların enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğunun hesaplanması için kullanılmıştır [273]. N4-GE50 için 429,6 mJ.cm⁻² ve 12.85 mW.cm⁻² enerji ve güç yoğunluğu hesaplanmıştır. Bu değerler Ragon grafiğine eklenmiş ve Şekil 4.51'de literatür ile karşılaştırılmıştır.

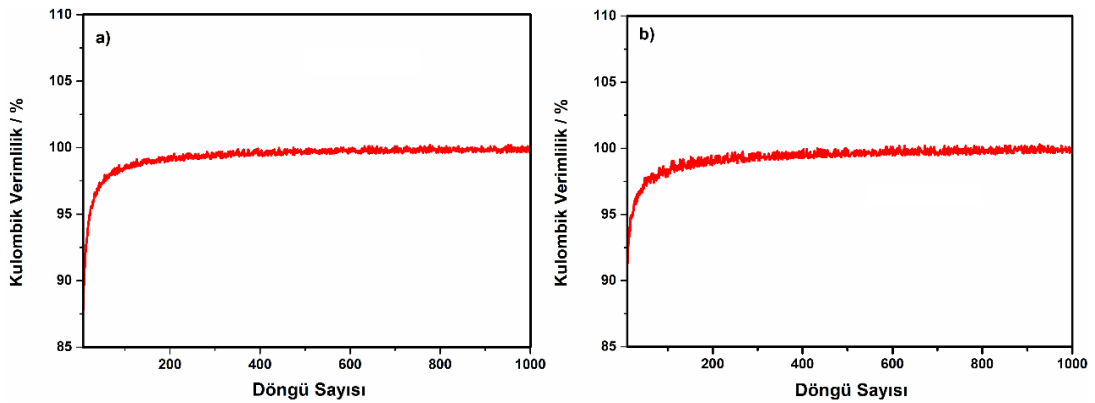
Artan gözenekliliği, oksijen içeriği ve azot içeriği ile modifiye elektrotların performansında elde edilen iyileşme Şekil 4.49'da gösterilmiştir [264–266].

$$E = 1/2 C.V^2 \quad (4.2)$$

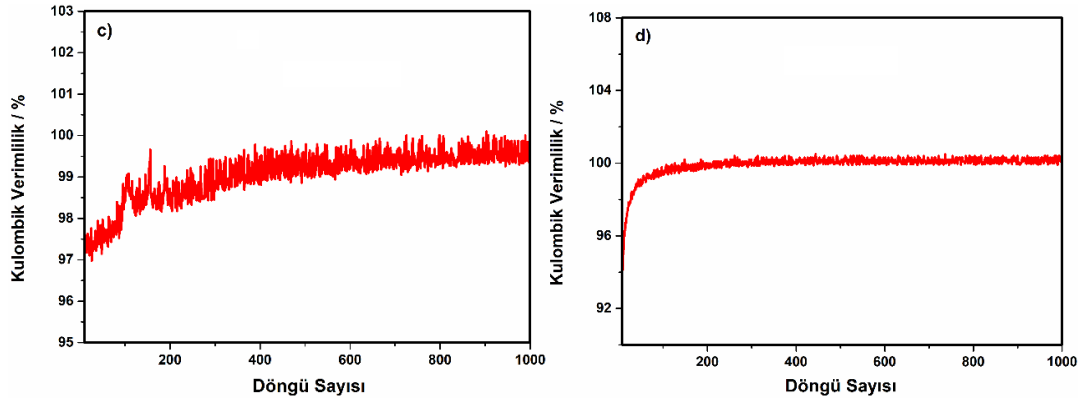
$$P = E/\Delta t \quad (4.3)$$



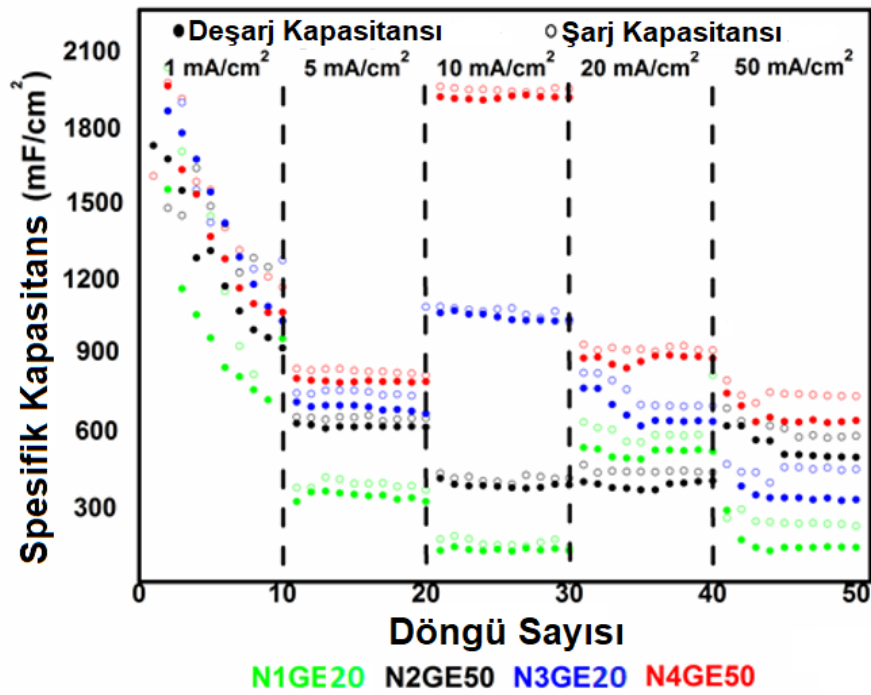
Şekil 4.58 N1-GE20, N2-GE50, N3-GE50 ve N4-GE50 elektrotlarının 1000 döngü boyunca elde edilen spesifik kapasitansları



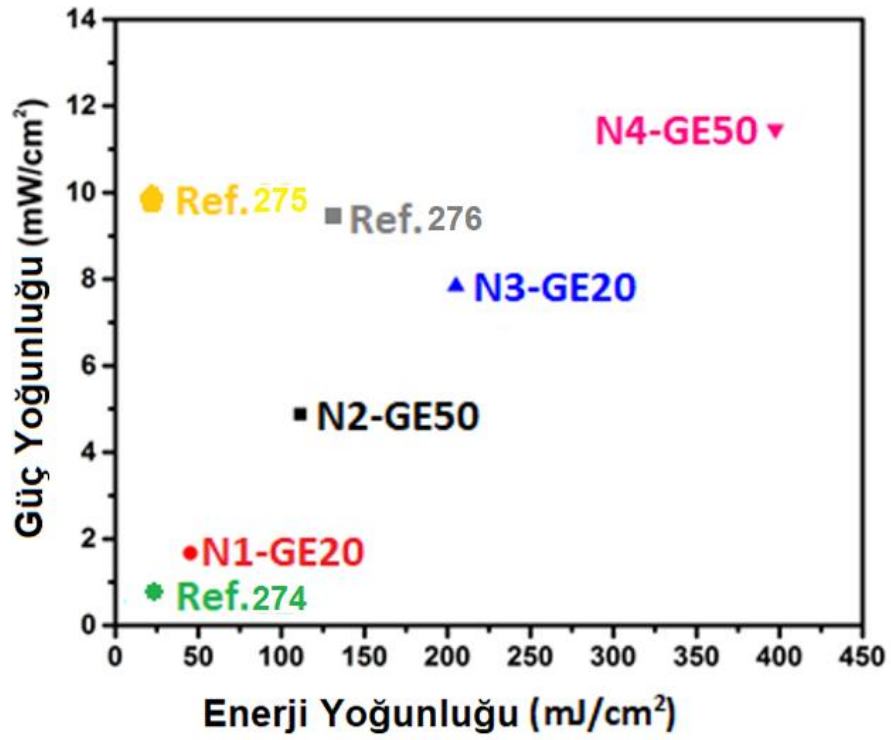
Şekil 4.59 a) N1-GE20, b) N2-GE50, c) N3-GE20 ve d) N4-GE50 elektrotlarının şarj deşarj döngüleri boyunca elde edilen kulombik verimlilikleri



Şekil 4.60 a) N1-GE20, b) N2-GE50, c) N3-GE20 ve d) N4-GE50 elektrotlarının şarjdeşarj döngüleri boyunca elde edilen kulombik verimlilikleri (devamı)



Şekil 4.61 N1-GE20, N2-GE50, N3-GE20 ve N4-GE50 elektrotlarının farklı şarjdeşarj akım yoğunluklarındaki spesifik kapasitansları



Şekil 4.62 N- Katkılı elektrotların enerji ve güç yoğunluğunu gösteren Ragone Eğrisi

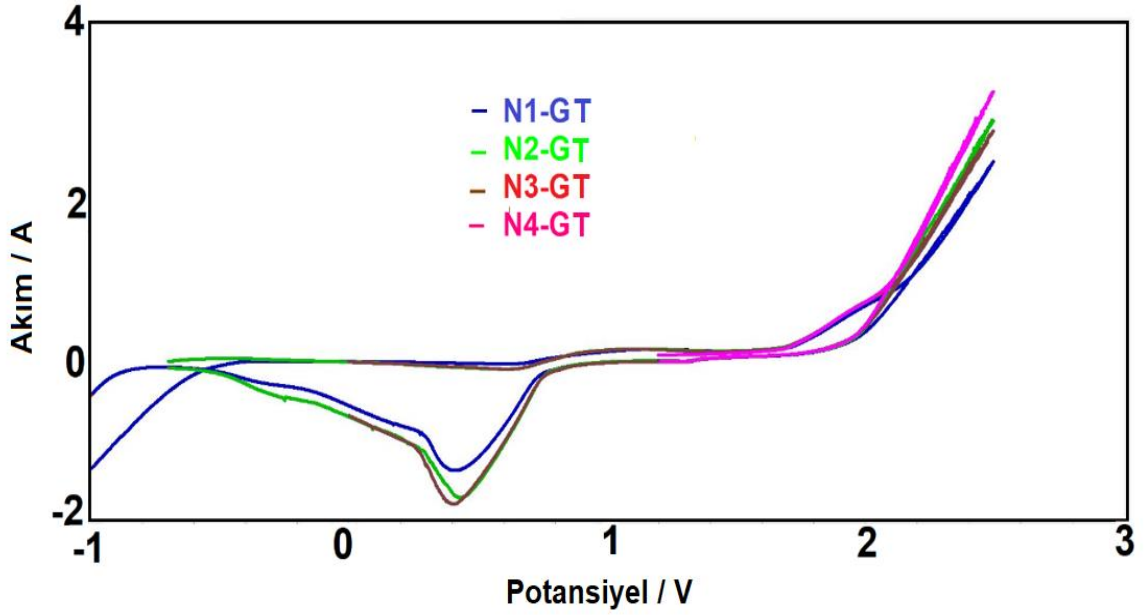
Tablo 4.10 N-katkılı grafen esaslı elektrotların spesifik kapasitanslarının literatürle karşılaştırılması

Elektrot Tipi	Elektrolit	Spesifik Kapasitans (mF.cm ⁻²)	Akım Yoğunluğu (mA.cm ⁻²)	Ref.
Aktif Karbon Kağıdı	1 M H ₂ SO ₄	278	1	[277]
Mn ₃ O ₄ /Karbon Fiber	1 M Na ₂ SO ₄	571	2	[278]
PPy/TiN	1 M HCl	242	0.2	[279]
N Katkılı Grafen Fiber	1 M H ₃ PO ₄ /PVA	1132	1	[280]
İndirgenmiş GO	1 M TEABF ₄ /AN	156.5	1	[281]
PPy/PSS	1 M KOH	175.3	5	[282]
3D PPy Film	1 M KCl	401	1	[283]
ALD/SnS Film	2 M KOH	805.55	0.5	[284]
N1-GE20	1 M H ₂ SO ₄	178	10	Bu çalışma
N2-GE50	1 M H ₂ SO ₄	397	10	Bu çalışma
N3-GE20	1 M H ₂ SO ₄	1012	10	Bu çalışma
N4-GE50	1 M H ₂ SO ₄	2034	10	Bu çalışma

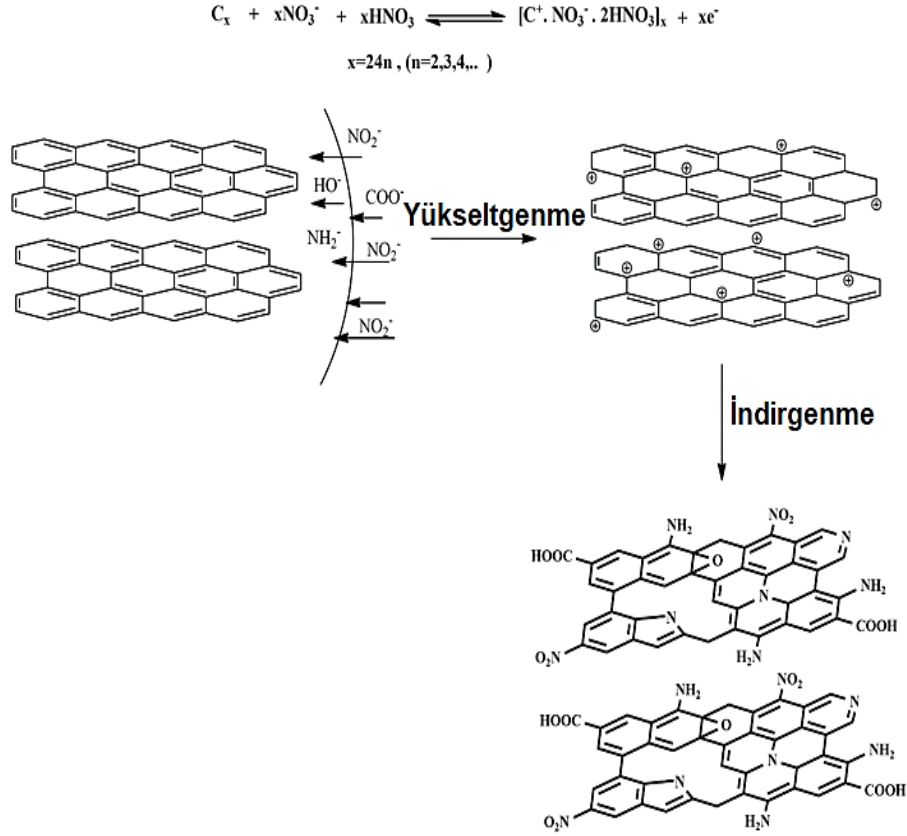
4.18 N-Katkılı Grafen Tozlarının Dönüşümlü Voltametri ile Hazırlanması ve Karakterizasyonu

N-katkılı grafen tozlarının sentezinde kullanılan farklı çalışma potansiyel aralıklarının grafit rot elektrodunun elektrokimyasal davranışları üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla 5.0 M HNO_3 çözeltisi içerisinde dönüşümlü voltamogramlar alınmıştır. N1-GT olarak kodlanan grafen tozunun sentezinde -1.0 V ile 2.5 V çalışma potansiyel aralığı kullanılmıştır (Ag/AgCl in 3.0 M KCl). Şekil 4.52’de farklı potansiyel aralıklarında sentezlenen N-GT lerin voltamogramlarının karşılaştırılması gösterilmiştir. Uygulanan potansiyel aralığının değiştirilmesiyle fonksiyonel grupların seçici olarak oluşumu sağlanmıştır. Taranan potansiyel 2.5 V’a doğru gittikçe yüzeye bağlanan nitro grupları ters yönde potansiyelin taranmasıyla -1.0 V’a doğru piridinik ve pirolitik N’e indirgenmiştir [122]. Taranan potansiyel -1.0 V’dan 2.5 V’a doğru gittikçe grafit rot yüzeyinde oksijenli fonksiyonel grupların (karboksil, hidroksil, epoksi ve nitro grupları) oluşumuyla ilgili olarak yaklaşık 0.8 V ve 1.90 V civarlarında yükseltgenme pikleri gözlenmiştir. Grafit yapısından grafene dönüşüm esnasında heteroatom katkılı fonksiyonel grupların oluşumu interkalasyon mekanizmasına göre Şekil 4.53’de gösterilmiştir. Potansiyel taraması 2.5 V’dan -1.0 V’a doğru yapıldığında yaklaşık 0.7 V civarında küçük bir pik ve 0.4 V ve -0.5 V civarında gözlenen pikler nitro gruplarının ve oksijenli diğer türlerin indirgenmesiyle ilgili olmalıdır. Dönüşümlü voltametri ile devam eden döngülerde grafitten grafen oluşumu gerçekleşerek grafen tozlarının çözelti içerisine tabakalar halinde dökülmesi sağlanmıştır. İndirgenme piklerinin gözleendiği potansiyellere göre seçilen farklı potansiyel çalışma aralıkları sayesinde nitro grupları ve diğer oksijenli türler tamamiyle indirgenmeyerek yüzeyde kalmıştır. Böylece piridinik ve pirolitik N’e indirgenmeden kalan $-\text{NO}_2$ grupları farklı kimyasal yapıda grafen tozu üretimine olanak tanımıştır. Farklı potansiyel aralıklarının kullanılmasıyla elde edilen farklı fonksiyonel gruplar içeren dolayısıyla farklı kimyasal yapıdaki N-katkılı grafen tozları üretilmiştir [120]. Daha dar çalışma potansiyel aralıklarında indirgenmelere ait pikler görülmemiştir. -0.7 V ile +2.5 V, 0 V ile

+2.5 V +1.2 V ile +2.5 V potansiyel aralıkları kullanılarak N2-GT, N3-GT ve N4-GT elde edilmiştir. Ayrıca 2.5 V sabit potansiyelde kronoamperometri ile N-katkılı grafen oksit yapısı elde edilmiştir. Yüzeye kovalent olarak bağlanan nitro, piridinik ve pirolitik N gibi yapılar XPS analizi ile de desteklenmiştir. Grafen tabakalarının oluşumu mikroskopik ve spektroskopik analizler kullanılarak desteklenmiştir.



Şekil 4.63 N1-GT, N2-GT, N3-GT ve N4-GT tozlarının 50 mV.s⁻¹ ile Ag/AgCl'ye (3M KCl'de) karşı hazırlanması için dönüşümlü voltamogramlar



Şekil 4.64 Azot katkılı grafenin interkalasyon mekanizması

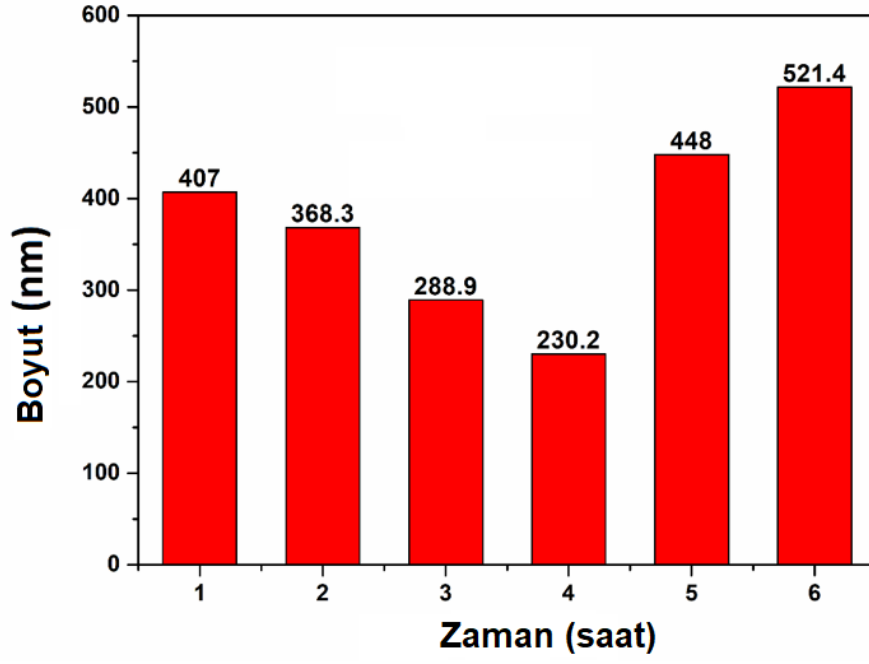
4.19 N-Katkılı Grafen Tozlarının BET ve Zeta Potansiyel Analizleri ile Karakterizasyonu

Süperkapasitörlerin performanslarını etkileyen temel parametrelerden biri de yüzey alanıdır [285]. N-GT'lerin yüzey alanlarını belirlemek için BET analizleri yapılmıştır. Tablo 4.11'de N-GT'lere ait yüzey alanları gösterilmiştir. Düğme pil şeklinde simetrik süperkapasitör elde edilmesinin ardından yapılan dönüşümlü şarj deşarj testlerinde, en yüksek kapasitans değerini N3-GT verdiğiinden bu malzemeye yüzey alanını dolayısıyla kapasitans değerini daha da artırabilmek için ultrasonik homojenizatörle 6 saat boyunca öğütme işlemi uygulanmıştır. Öğütme işleminin yapıldığı N3-GT tozlarına ilerleyen kısımlarda başka karakterizasyonlarda yapılacağından bu toza N3-GTM kodu verilmiştir. Başlangıçta boyutları 407 nm ölçülen N3-GTM tozlarının 4.saat öğütme işleminin sonunda grafen tozların boyutlarının 230.2 nm'ye kadar düştüğü gözlenmiştir

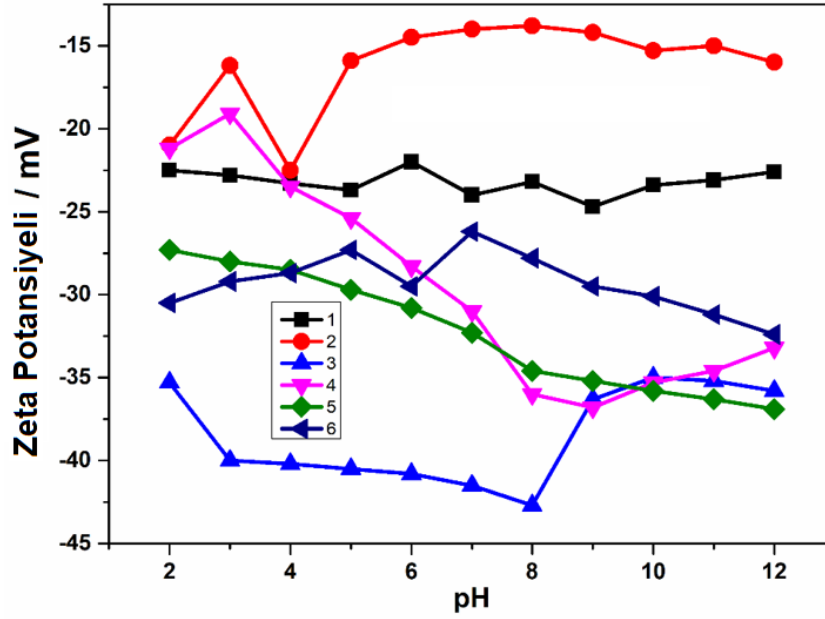
(Şekil 4.54). Malzemenin yüzey alanı $24.594 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ iken öğütme işleminin ardından yüzey alanı $38.288 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ civarına kadar yükselmiştir. 4. saat sonrasında uygulanan öğütme işleminde küçük parçacıklar bir araya gelerek topaklanmaya neden olduğundan N3-GTM grafenlerin toz boyutunda bir yükseliş meydana gelmiş olabilir. Bu nedenle ultrasonik homojenizatörle yapılacak öğütme işleminde maksimum süre 4 saat olarak optimize edilmiştir. Öğütme işlemi esnasında her bir saatin sonunda tozların pH'a bağlı zeta potansiyelleri ölçülmüştür (Şekil 4.55). Her bir saatin sonunda pH 2 den 12'ye kadar alınan zeta potansiyellerinde kollaidal kararlılık gözlenmemiştir. N3-GTM grafen tozlarındaki fonksiyonel gruplar ile ortamdaki hidroksil ve hidronyum iyonlarının bir etkisi olarak, özellikle 4,5 ve 6. saatlerde ölçülen pH a bağlı zeta potansiyellerinde bazik bölgeye doğru kollaidal kararlılık artış eğilimi göstermiştir. Her bir saatin sonunda farklı pH'larda ölçülen zeta potansiyelleri arasındaki fark partikül boyutuyla çözeltideki iyonların birbirleri arasındaki sterik engellerden kaynaklandığı düşünülebilir [286]. Partikül boyutlarının en küçük olduğu 4. saatte ölçülen zeta potansiyelleri arasındaki keskin değişimlerin sebebi, partikül boyutu küçüldükçe etkileşim yüzeylerinin artmış olması olabilir [287]. Bu sonuç partikül boyutu ile uyumludur ve sterik engellerin ortadan kalktığını ve böylelikle N3-GTM yüzeyindeki fonksiyonel grupların çözeltiye ait iyonlarla etkileşimde olduğunu göstermiştir.

Tablo 4.11 N-GT'lerin BET yüzey alanları

Grafen Türü	BET Yüzey Alanı ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
N1-GT	24.059
N2-GT	24.757
N3-GT	24.594
N4-GT	24.132
N-GOT	81.246
N3-GTM	38.288



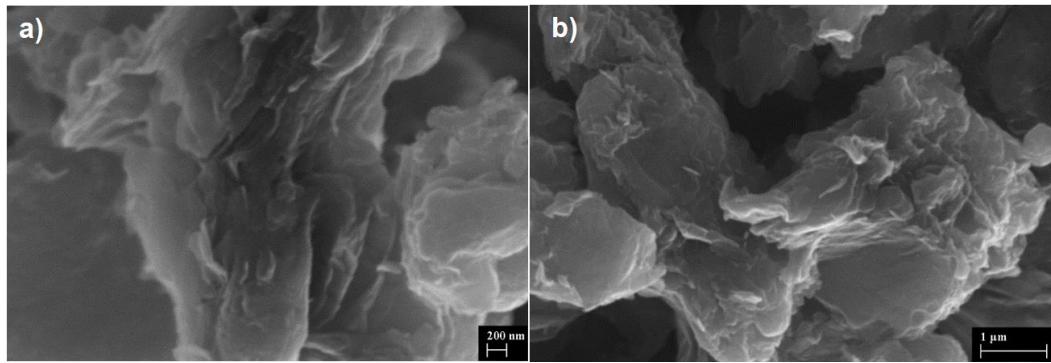
Şekil 4.65 N3-GTM'nin öğütme işleminde her bir saat sonrası ölçülen partikül dağılımı



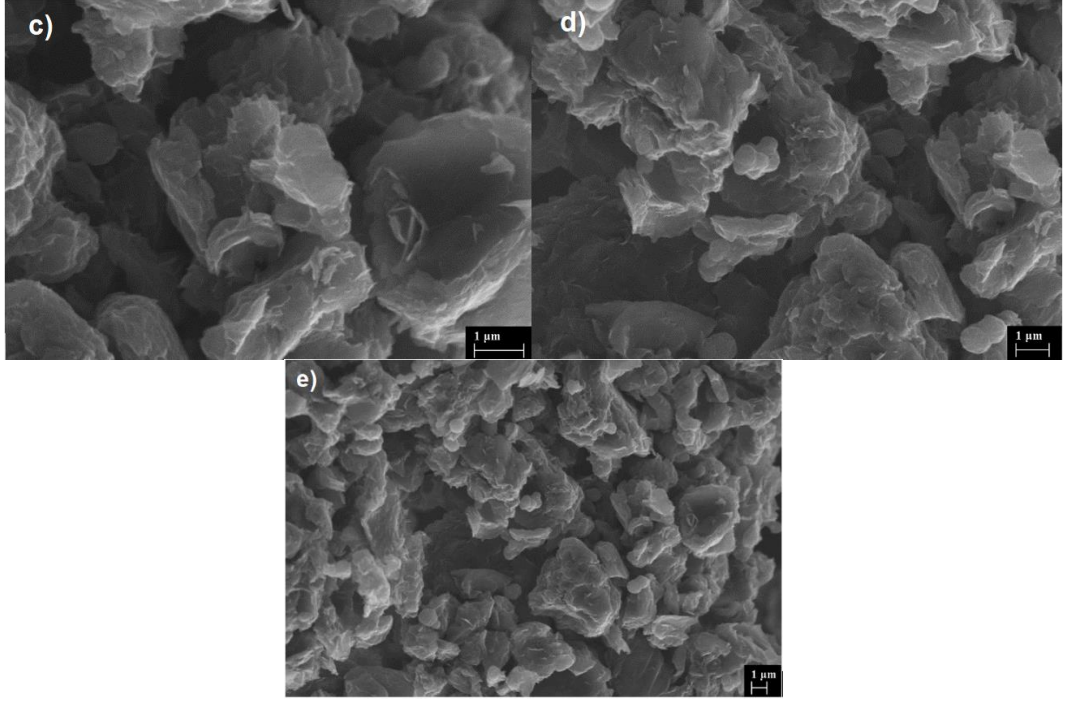
Şekil 4.66 N3-GTM'nin öğütülmesi sırasında herbir saatin sonunda ölçülen pH'a bağlı zeta potansiyel ölçümleri

4.20N-Katkılı Grafen Tozlarının Morfolojik Karakterizasyonu

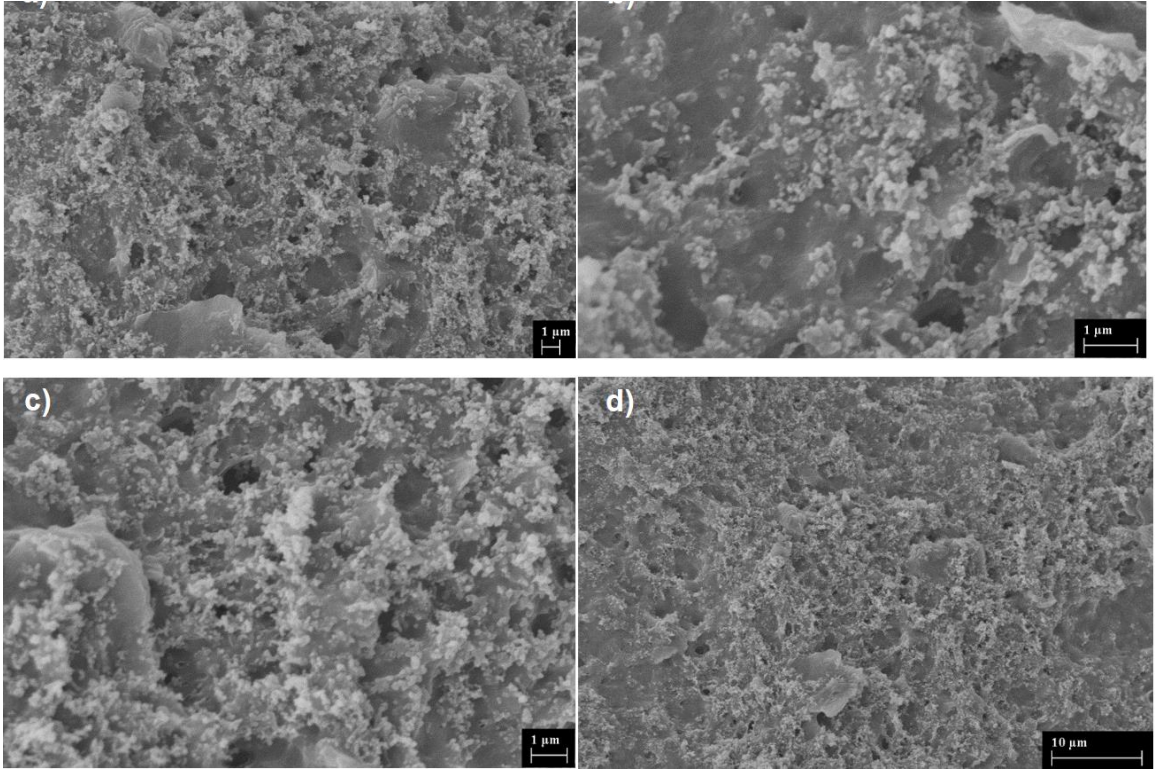
Hazırlanan N-GT'lere yüzey özelliklerini göstermek amacıyla SEM analizi yapılmıştır. Şekil 4.56'da, N3-GTM'in farklı büyütmelerde alınan SEM görüntüleri gösterilmiştir. N3-GTM'nin şeffaf yapıya sahip SEM görüntüleri grafen tozlarının oluşumunu göstermiştir. Öğütme işleminin etkisiyle SEM görüntülerinde daha küçük partikül yapısına sahip grafen tabakaları gözlenmiştir. Şekil 4.57'de N3-GTM tozlarının PVDF bağlayıcısı kullanılarak hazırlanan karışımının Al folyo üzerine film halinde kaplandıktan sonra alınan SEM görüntüleri gösterilmiştir. Buradaki SEM fotoğraflarında homojen bir film yapısı açıkça gözlenmiştir. Şekil 4.58'de ise N3-GT'lerin Al folyo üzerine film halinde kaplandığı elektrot malzemesi gösterilmiştir. Buradaki film kaplamasının N3-GTM ile Al folyo üzerine hazırlanan filme göre daha az olduğu gözlenmiştir. Bunun sebebi N3-GT'de partikül boyutlarının N3-GTM'e göre daha büyük olmasından ve N3-GT tozlarının daha az aktif yüzey alanına sahip olmasından kaynaklanıyor olabilir. Bu sonuçlar öğütme işleminin hem N-katkılı grafenin partikül boyutunu küçülttüğünü hem de daha homojen ve kaplama verimi yüksek film elde edilebildiğini göstermiştir. N1-GT, N2-GT, N3-GT, N4-GT ve N-GOT'nin SEM görüntüleri Şekil 4.59, Şekil 4.60, Şekil 4.61, Şekil 4.62 ve Şekil 4.63'de gösterilmiştir.



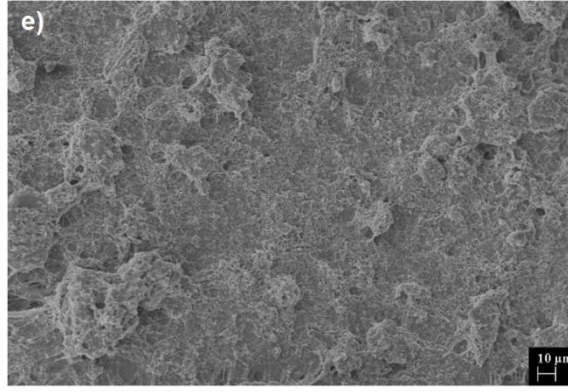
Şekil 4.67 N3-GTM'nin a) 75000×, b) 50000×, c) 30000×, d) 20000× ve e) 10000× büyütmelerdeki SEM görüntüleri



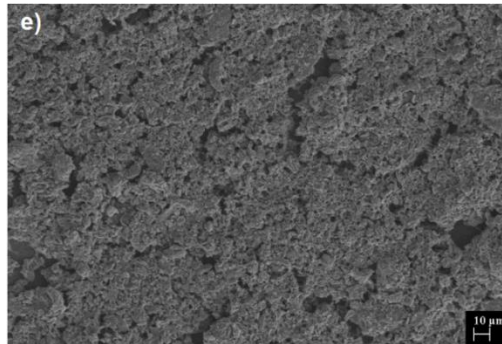
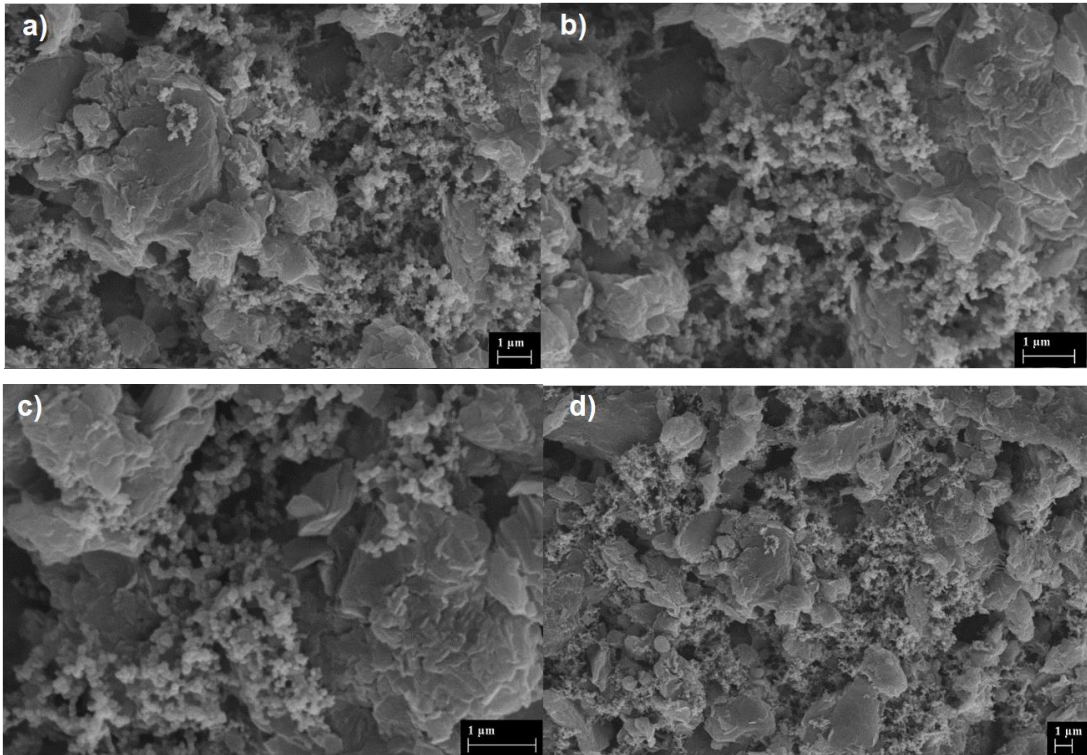
Şekil 4.68 N3-GTM'nin a) 75000×, b) 50000×, c) 30000×, d) 20000× ve e) 10000× büyütmelerdeki SEM görüntüleri (devamı)



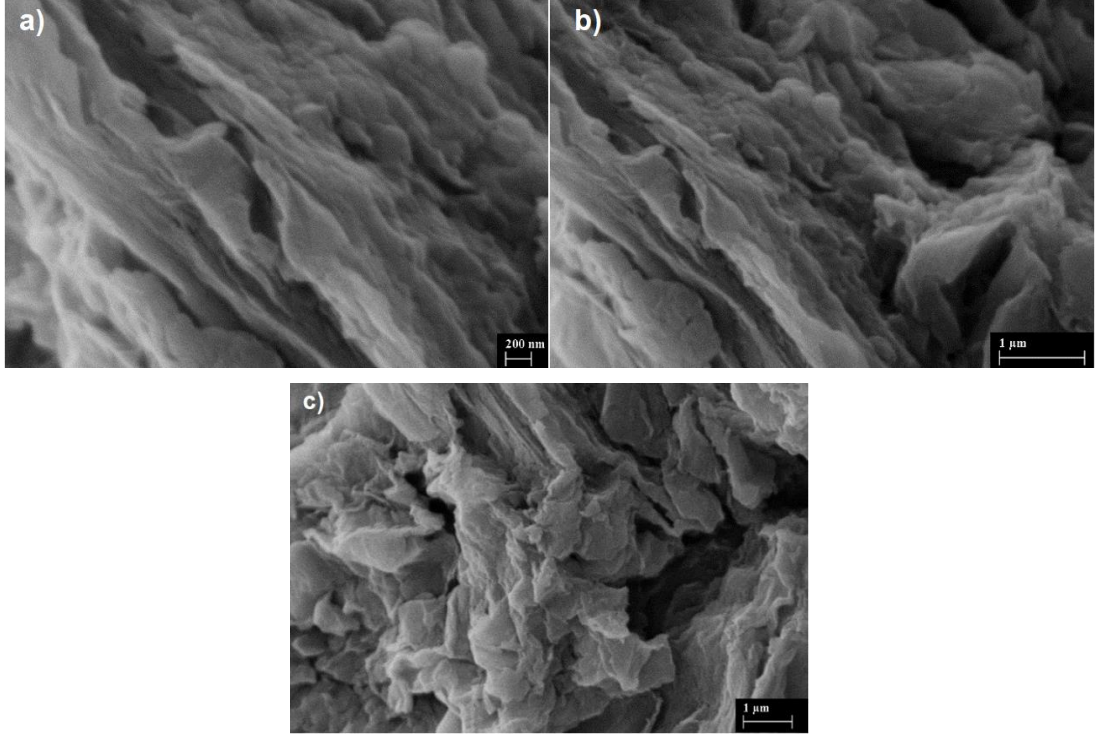
Şekil 4.69 Al folyo üzerine film halinde kaplanan N3-GTM tozlarının a) 50000×, b) 30000×, c) 20000×, d) 10000×, ve e) 1000× büyütmelerdeki SEM görüntüleri



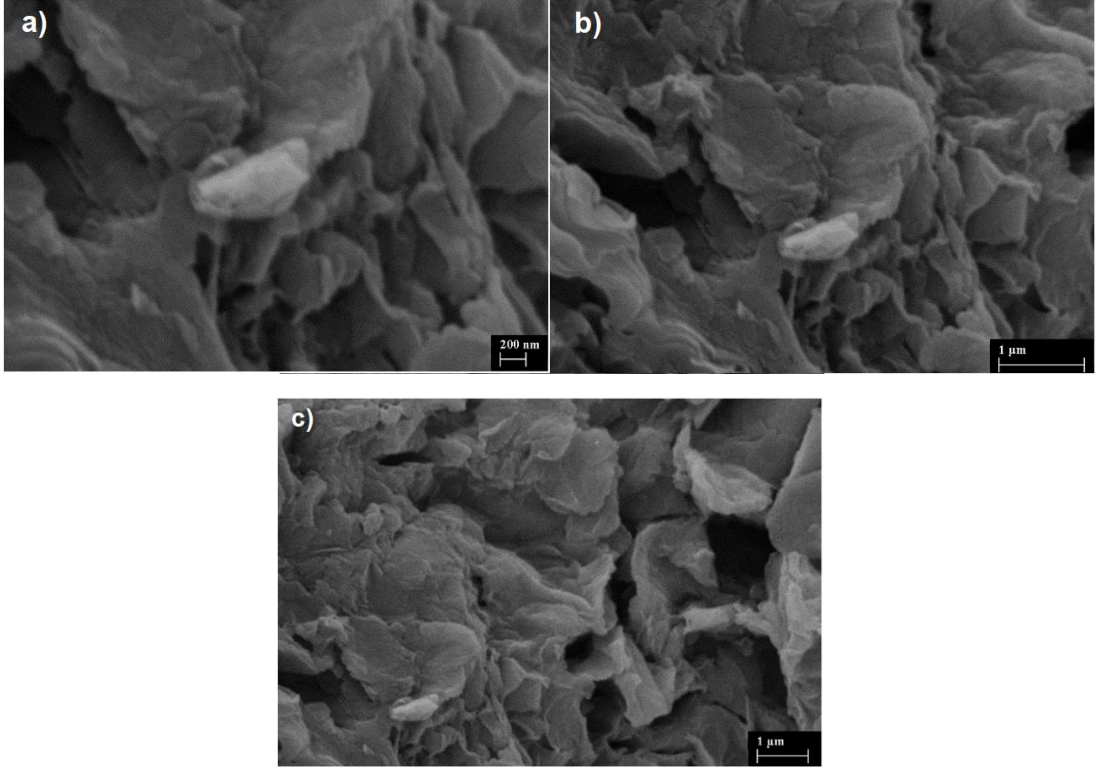
Şekil 4.70 Al folyo üzerine film halinde kaplanan N3-GTM tozlarının a) 50000 $\times$, b) 30000 $\times$, c) 20000 $\times$, d) 10000 $\times$, ve e) 1000 $\times$ büyütmelerdeki SEM görüntüleri (devamı)



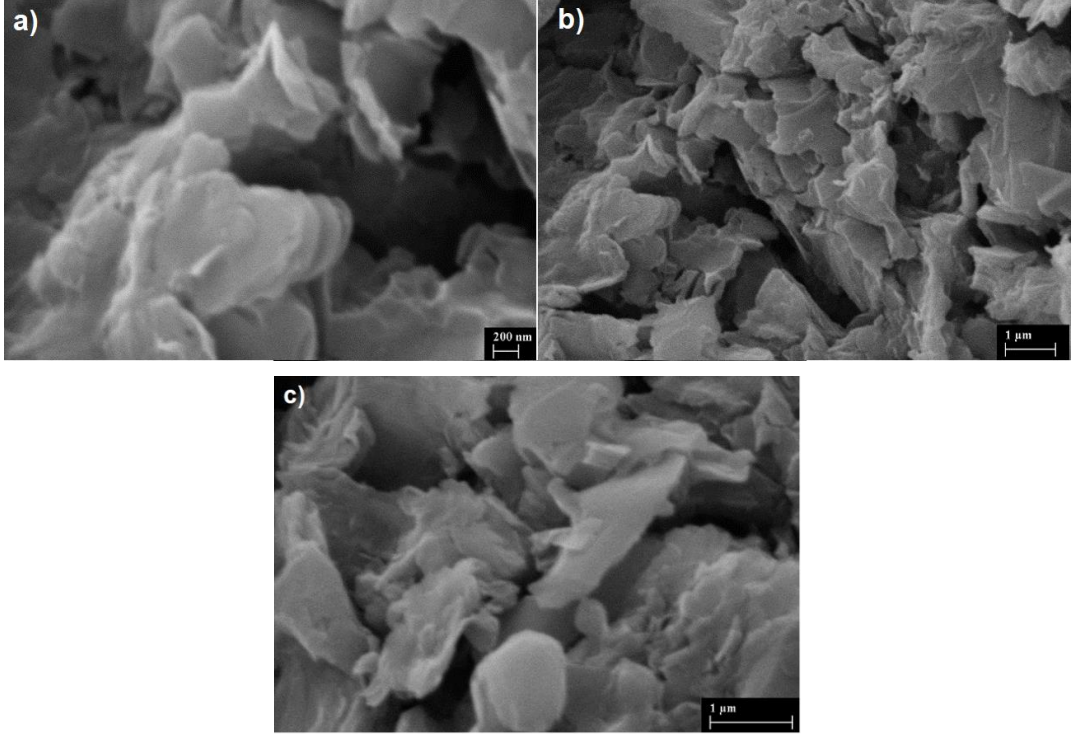
Şekil 4.71 Al Folyo üzerine film halinde kaplanan N3-GT'nin a) 75000 $\times$, b) 30000 $\times$, c) 50000 $\times$, d) 20000 $\times$ ve e) 5000 $\times$ büyütmelerdeki SEM görüntüleri



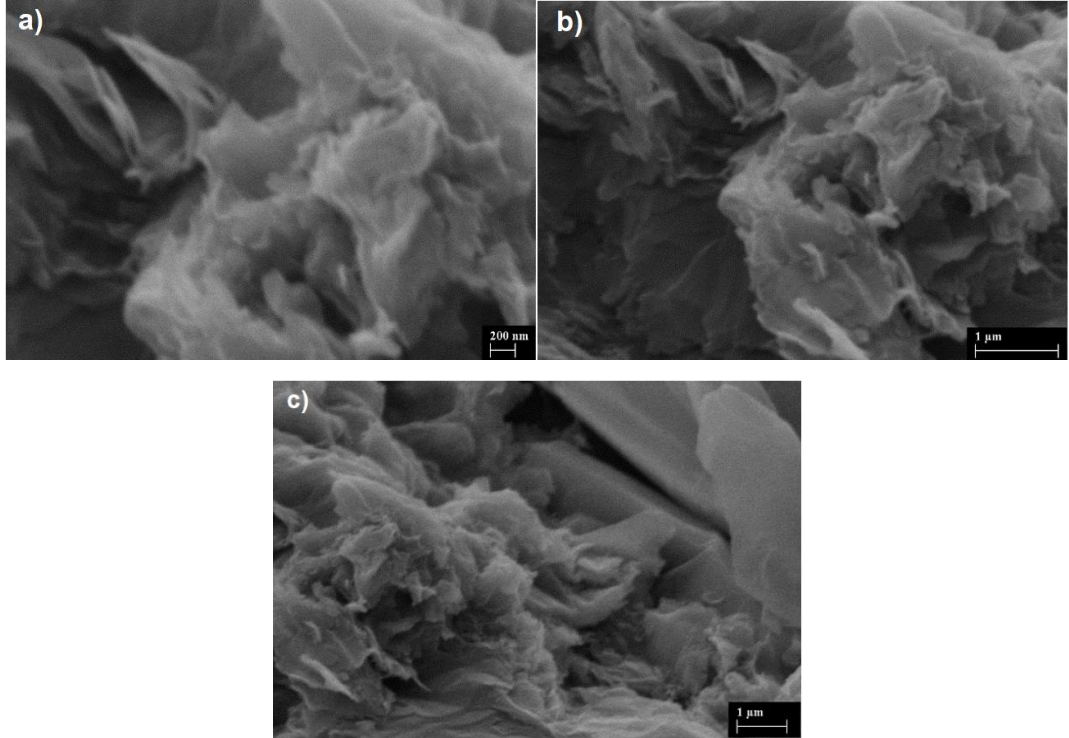
Şekil 4.72 N1-GT'nin **a)** 75000x, **b)** 50000x ve **c)** 30000x büyötmelerdeki SEM göröüntüleri



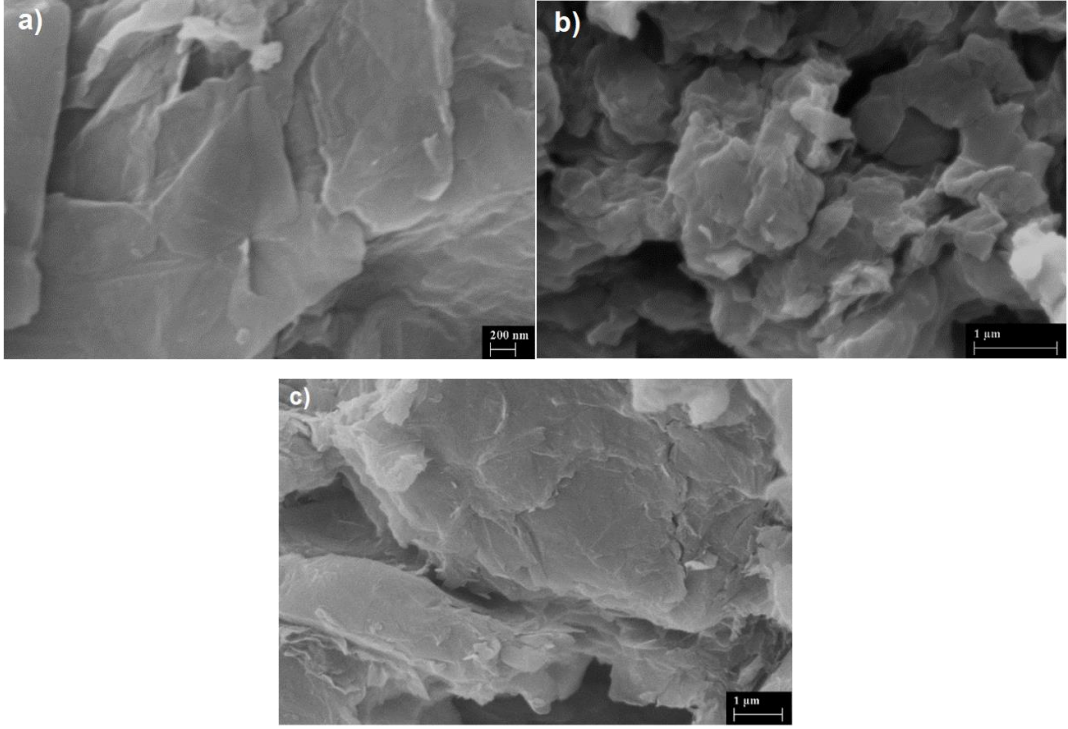
Şekil 4.73 N2-GT'nin **a)** 75000x, **b)** 50000x ve **c)** 30000x büyötmelerdeki SEM göröüntüleri



Şekil 4.74 N3-GT'nin a) 75000x, b) 50000x ve c) 30000x büyötmelerdeki SEM göröüntüleri



Şekil 4.75 N4-GT'nin a) 75000x, b) 50000x ve c) 30000x büyötmelerdeki SEM göröüntüleri



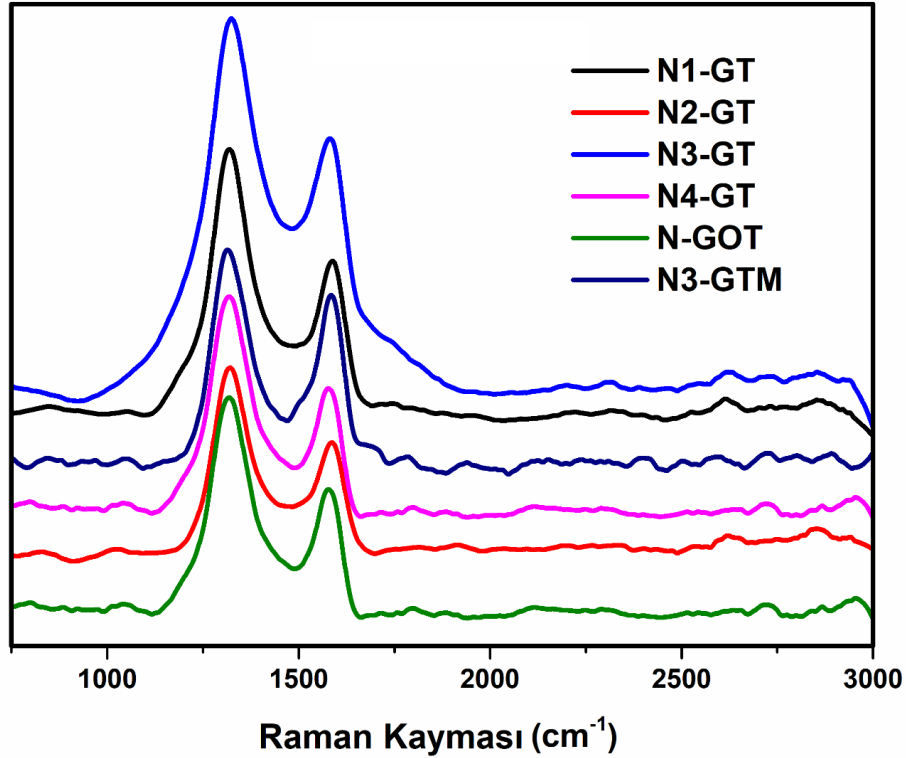
Şekil 4.76 N-GOT'nin a) 75000x, b) 50000x ve c) 30000x büyütmelerdeki SEM görüntüleri

4.21 N-Katkılı Grafen Tozlarının Raman Spektroskopik

Karakterizasyonu

Raman spektroskopisi karbon esaslı malzemelerin karakterizasyonunda kullanılan, malzeme hakkında çeşitli bilgiler veren bir analiz yöntemidir [288]. Şekil 4.64'de N1-GT, N2-GT, N3-GT, N4-GT, N-GOT ve N3-GTM'nin Raman spektrumları verilmiştir. Bütün grafen malzemelerinde D ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$), G ($\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$) pikleri gözlenmiştir. N1-GT, N2-GT, N3-GT, N4-GT, N-GOT ve N3-GTM'nin I_D/I_G oranları 0.958, 0.967, 0.981, 0.983, 0.939, 0.985 olarak hesaplanmıştır. I_D/I_G oranları malzemenin optikçe şeffaflığı hakkında bilgi verdiğinden ve bu değer 1'e yaklaştıkça şeffaflık arttığından, en yüksek şeffaflık N3-GT ve N3-GTM malzemelerinde olduğu gözlenmiştir. α değeri I_D/I_G oranıyla ters orantılıdır ve Tuinstra ve Koenig denklemi (TK) hesaplanabilir [289]. α değerleri N1-GT, N2-GT, N3-GT, N4-GT, N-GOT ve N3-GTM için 45.43, 44.76, 46.18, 44.39, 46.88, 46.24 nm olarak hesaplanmıştır. Karbon halka sayıları (sp^2) N1-GT, N2-GT, N3-GT, N4-GT, N-GOT ve N3-GTM için 16, 17, 17, 18, 15, 16 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar farklı çalışma potansiyel aralıkları kullanılarak dönüşümlü voltametri

ile sentezlenen N-katkılı grafen tozlarının yapılarında yaklaşık olarak aynı grafen halka sayılarına sahip olduğunu göstermiştir.

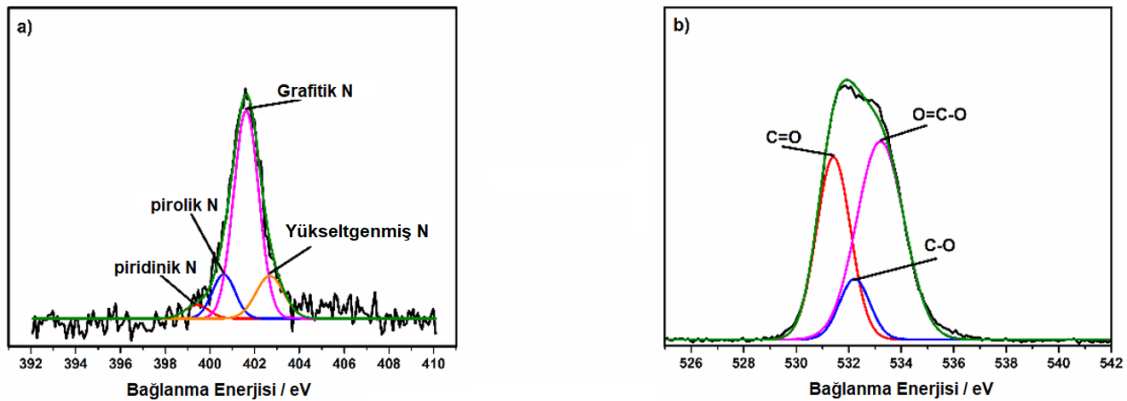


Şekil 4.77 N1-GT, N2-GT, N3-GT, N4-GT, N-GOT ve N3-GTM'nin Raman Spektrumları

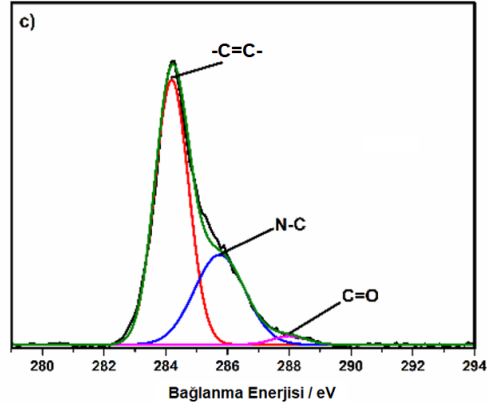
4.22 N-Katkılı Grafen Tozlarının XPS Analizleri

N-katkılı grafen tozların (N-GT'ler) kimyasal yapısını göstermek amacıyla XPS analizi yapılmıştır. Şekil 4.65a,b ve c'de N1-GT'nin N1s, O1s ve C1s spektrumları gösterilmiştir. N1-GT grafen tozu en geniş çalışma potansiyel aralığında (-1.0 V ile 2.5 V) sentezlenmiştir. N1s spektrumlarında 399.1 eV, 400.2 eV, 401.5 ve 402.8 eV civarlarında gözlenen pikler piridinik N, pirolük N, grafitik N ve okside olmuş N'e aittir [256,280,281]. O1s spektrumlarında 531.3 eV, 532.3 ve 533.6 eV civarlarında gözlenen pikler C=O, C-O ve O=C-O yapılarına aittir [292]. Şekil 4.63c de verilen C1s spektrumlarında ise 284.9, 285.7 ve 289.2 eV civarlarında gözlenen pikler C=C, N-C ve C=O bağlarını gösterir. Potansiyel aralığının etkisiyle yükseltgenme ile oluşan oksijenli azot grupları pirolük ve piridinik N'e indirgenmiştir. Şekil 4.66a,b ve c'de N2-GT'nin N1s, O1s ve C1s spektrumları gösterilmiştir. N1s, O1s ve C1s'te elde edilen pikler N1-GT'nin spektrumlarında

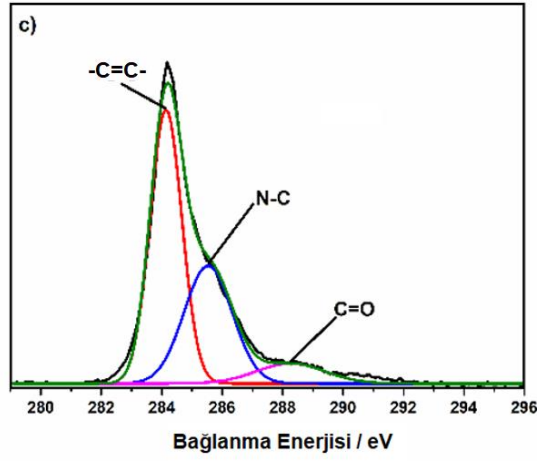
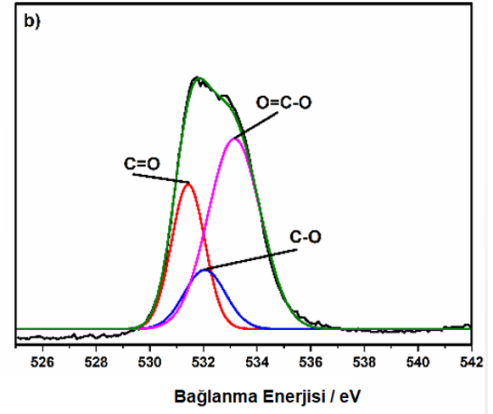
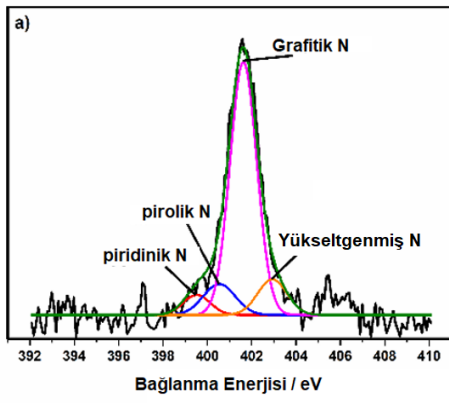
elde edilen piklerin neredeyse aynısı olduğu gözlenmiştir. N3-GT ve N4-GT'nin sentez potansiyel aralıkları 0 V ile 2.5 V ve 1.2 V ile 2.5 V olacak şekildedir. N3-GT ve N4-GT'nin yüzeyinde yükseltgenme ile oluşan türler tam olarak indirgenmedikleri için oksijenli türlerin bir kısmı yüzeyde kalmıştır. N3-GT ve N4-GT'nin XPS spektrumları sırasıyla Şekil 4.67a,b,c ve Şekil 4.68a,b,c'de verilmiştir. N1s spektrumlarında N1-GT ve N2-GT'den farklı olarak nitro grupları gözlenmiştir. Ayrıca N3-GT'nin piridinik ve pirolitik N'e ait piklerin şiddeti N1-GT ve N2-GT'ye göre fazladır. Bu durum oluşan oksijenli grupların grafende halkasal kusurlara neden olarak pirolitik ve piridinik N miktarını artırması sebebiyle olabilir. N-GOT kodlu grafen oksit tozunun XPS spektrumları Şekil 4.69a,b ve c'de verilmiştir. N-GOT tozu kronoamperometri ile üretildiğinden oluşan tozların yüzeyinde herhangi bir indirgenme işlemi olmadığı için daha fazla miktarda oksijenli grup oluşmuştur. N-GOT yapısında indirgenme işlemi hiç olmadığı için pirolitik ve piridinik N miktarları oldukça az olduğu gözlenmiştir. Şekil 4.70a,b ve c'de N3-GTM'nin N1s,O1s ve C1s spektrumları verilmiştir. Spektrumdaki pikler Şekil 4.68'de verilen N3-GT'nin spektrumlarına büyük oranda benzediği gözlenmiştir. Bu sonuç ultrasonik prob ile öğütme işlemi yapılan N3-GTM tozlarının kimyasal yapısında bir değişiklik olmadığını göstermiştir. XPS sonuçları değerlendirildiğinde fonksiyonel grupların seçici oluşumu gözlenmiştir. Yucel Metot ile farklı çalışma potansiyel aralıkları kullanılarak fonksiyonel gruplar kontrol edilerek, grafen yüzeyinde türlerin seçici oluşumu sağlanabilmektedir.



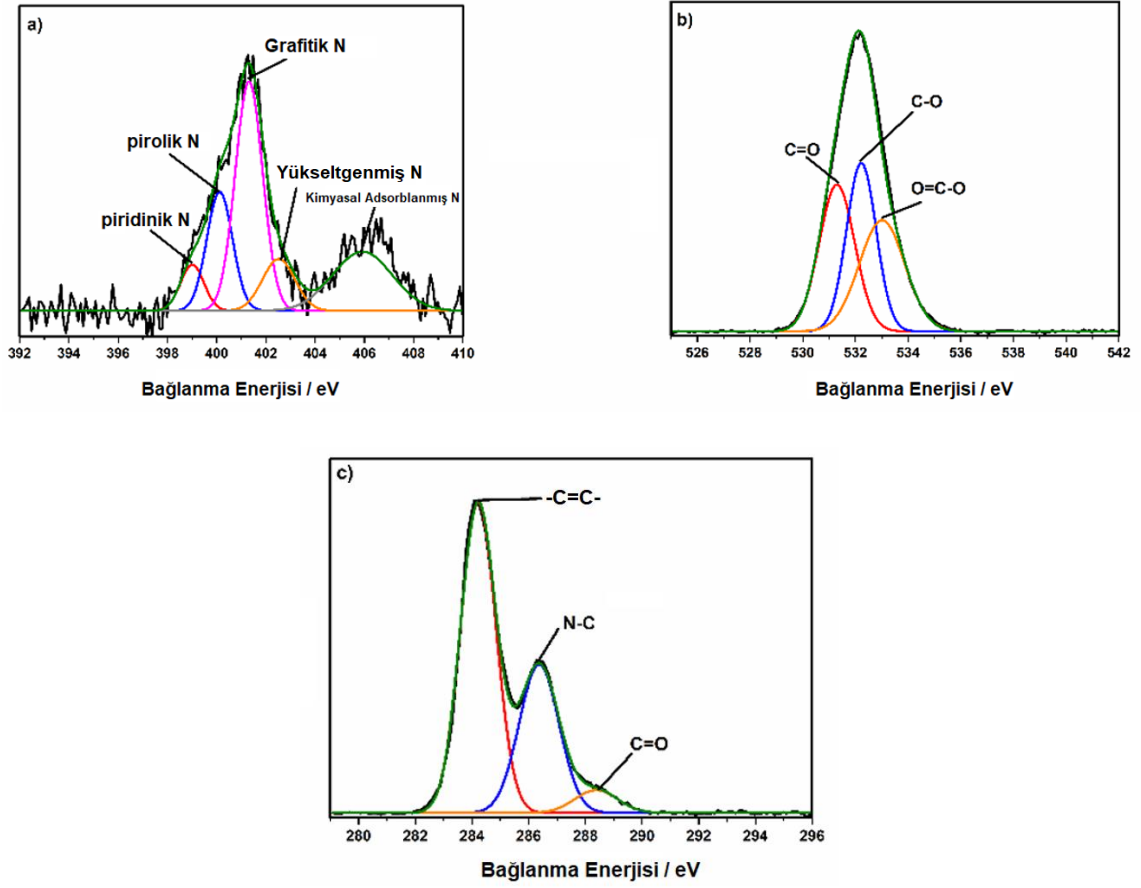
Şekil 4.78 N1-GT'nin a) N1s, b) O1s ve c) C1s XPS Spektrumları



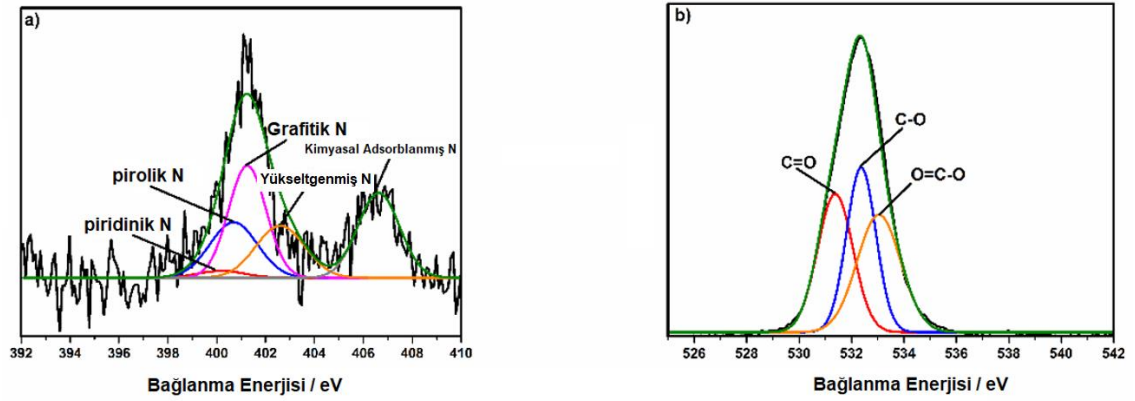
Şekil 4.79 N1-GT'nin a) N1s, b) O1s ve c) C1s XPS Spektrumları (devamı)



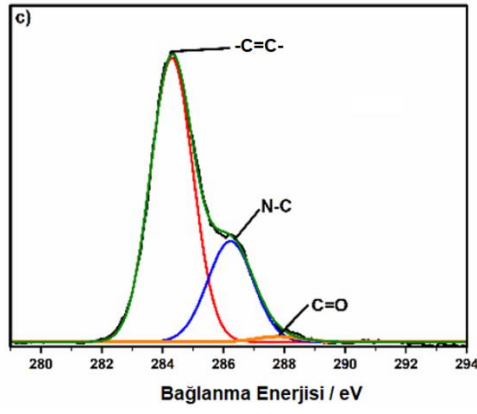
Şekil 4.80 N2-GT'nin a) N1s, b) O1s ve c) C1s XPS Spektrumları



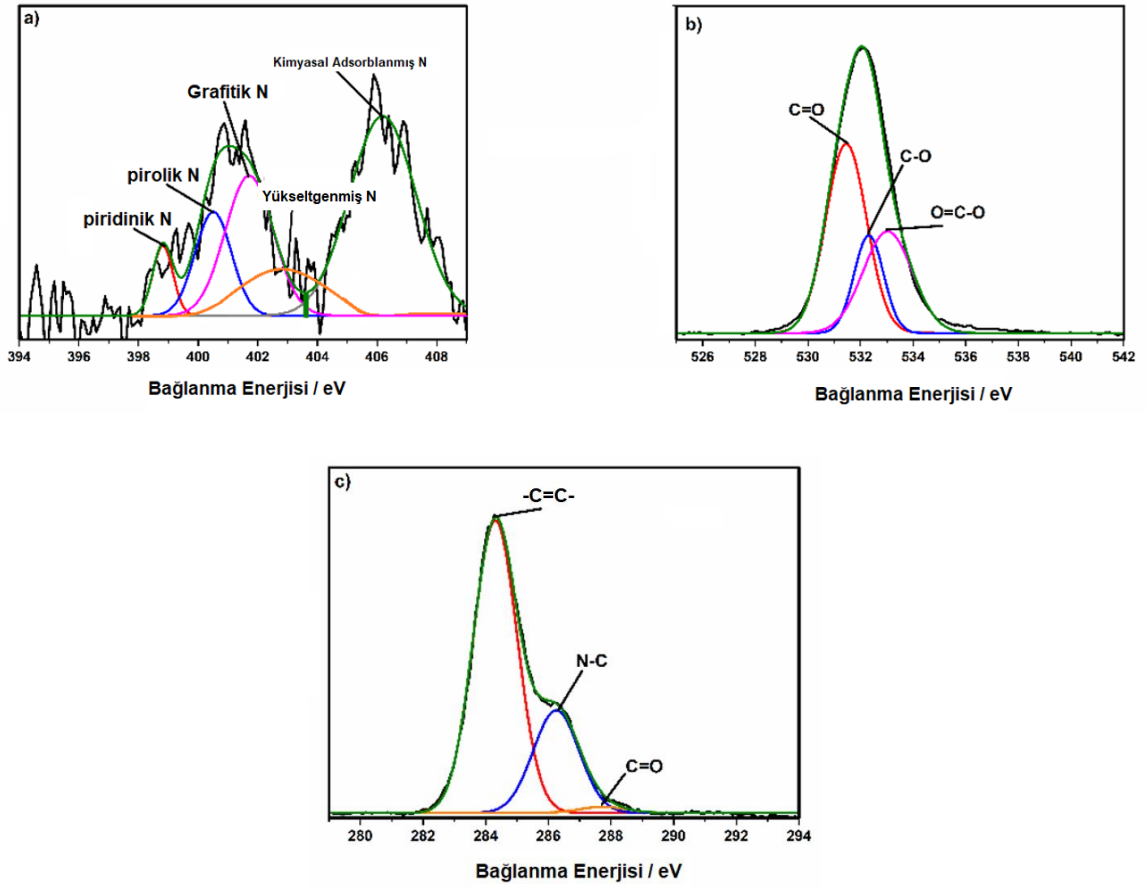
Şekil 4.81 N3-GT'nin a) N1s, b) O1s ve c) C1s XPS Spektrumları



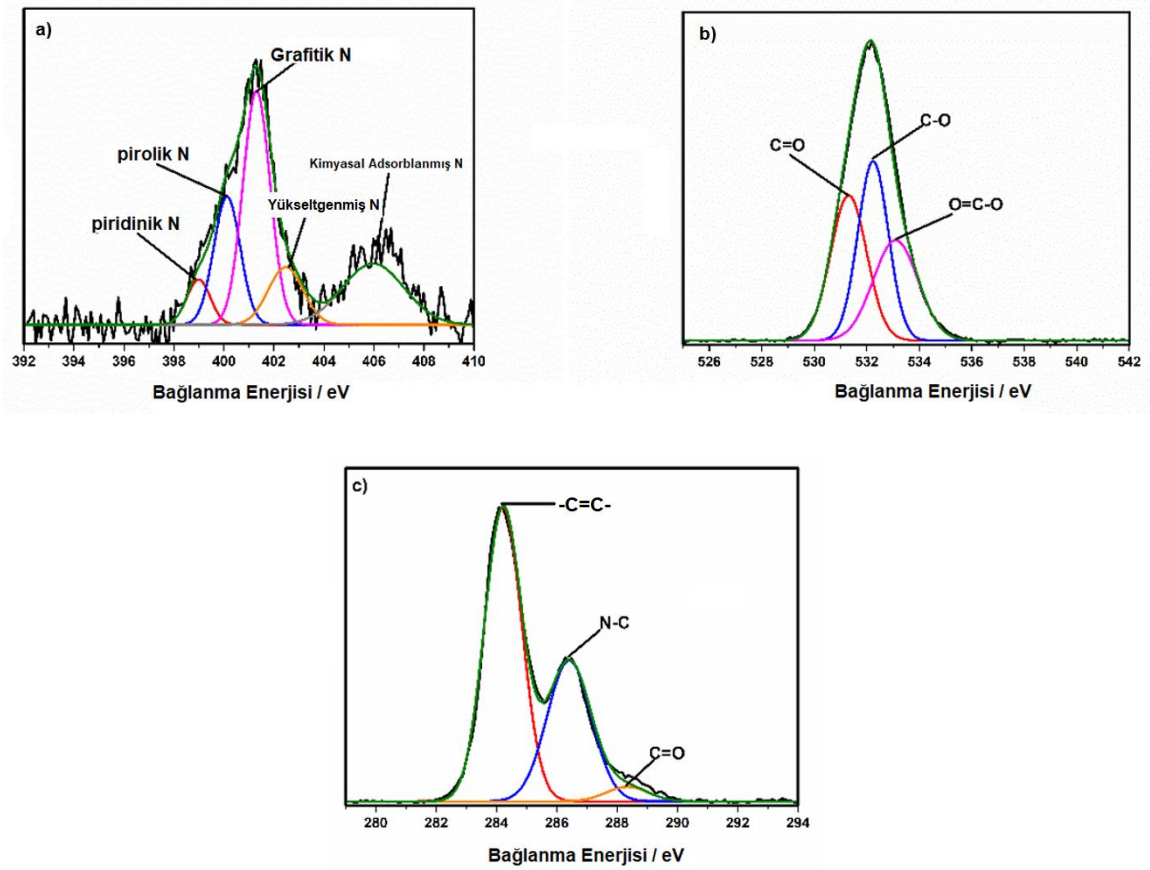
Şekil 4.82 N4-GT'nin a) N1s, b) O1s ve c) C1s XPS Spektrumları



Şekil 4.83 N4-GT'nin a) N1s, b) O1s ve c) C1s XPS Spektrumları (devamı)



Şekil 4.84 N-GOT'nin a) N1s, b) O1s ve c) C1s XPS Spektrumları



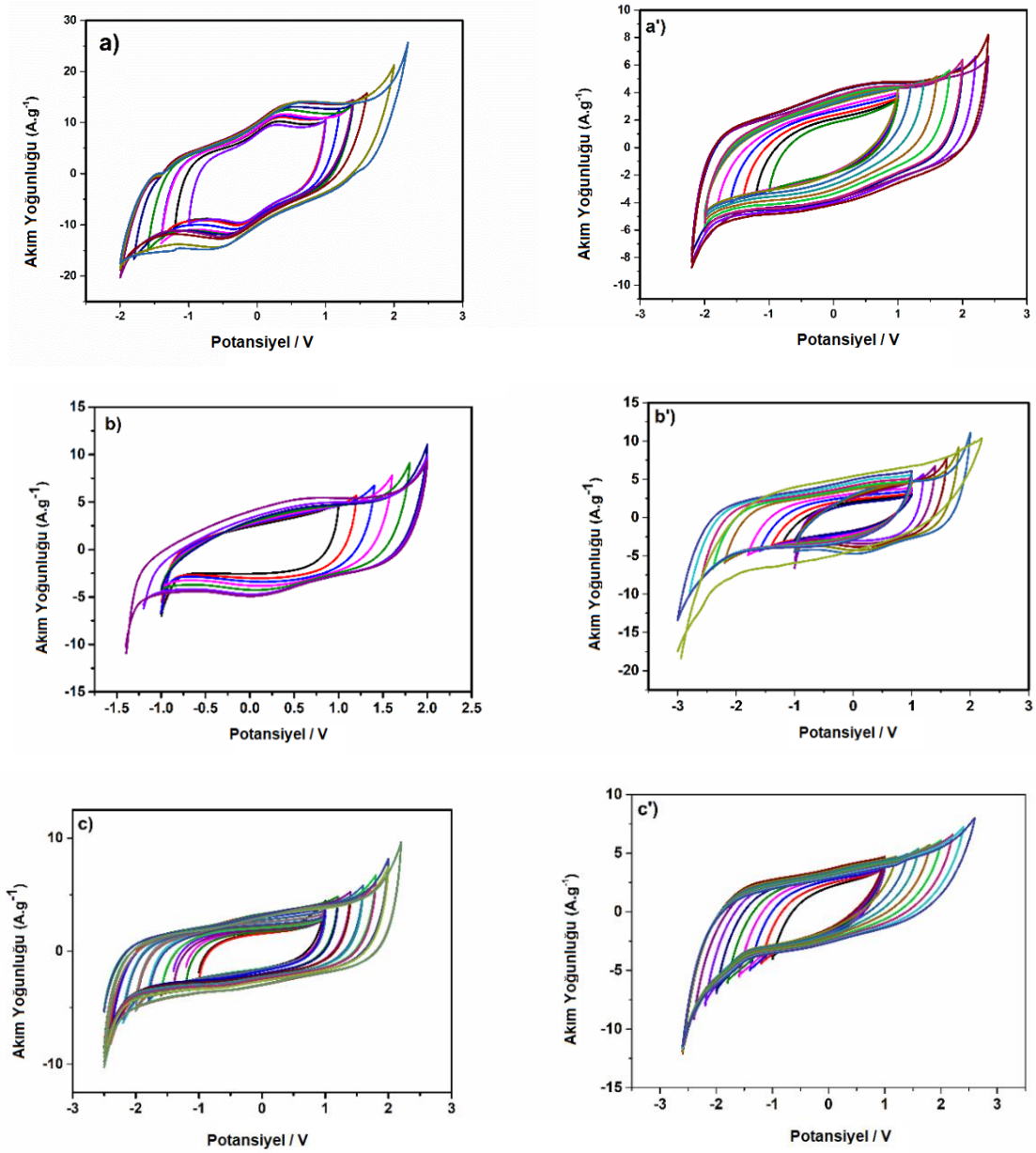
Şekil 4.85 N3-GTM'nin a) N1s, b) O1s ve c) C1s XPS Spektrumları

4.23 Düğme Pil Şeklindeki Simetrik Süperkapasitörlerin Dönüşümlü Voltametri ile Karakterizasyonu

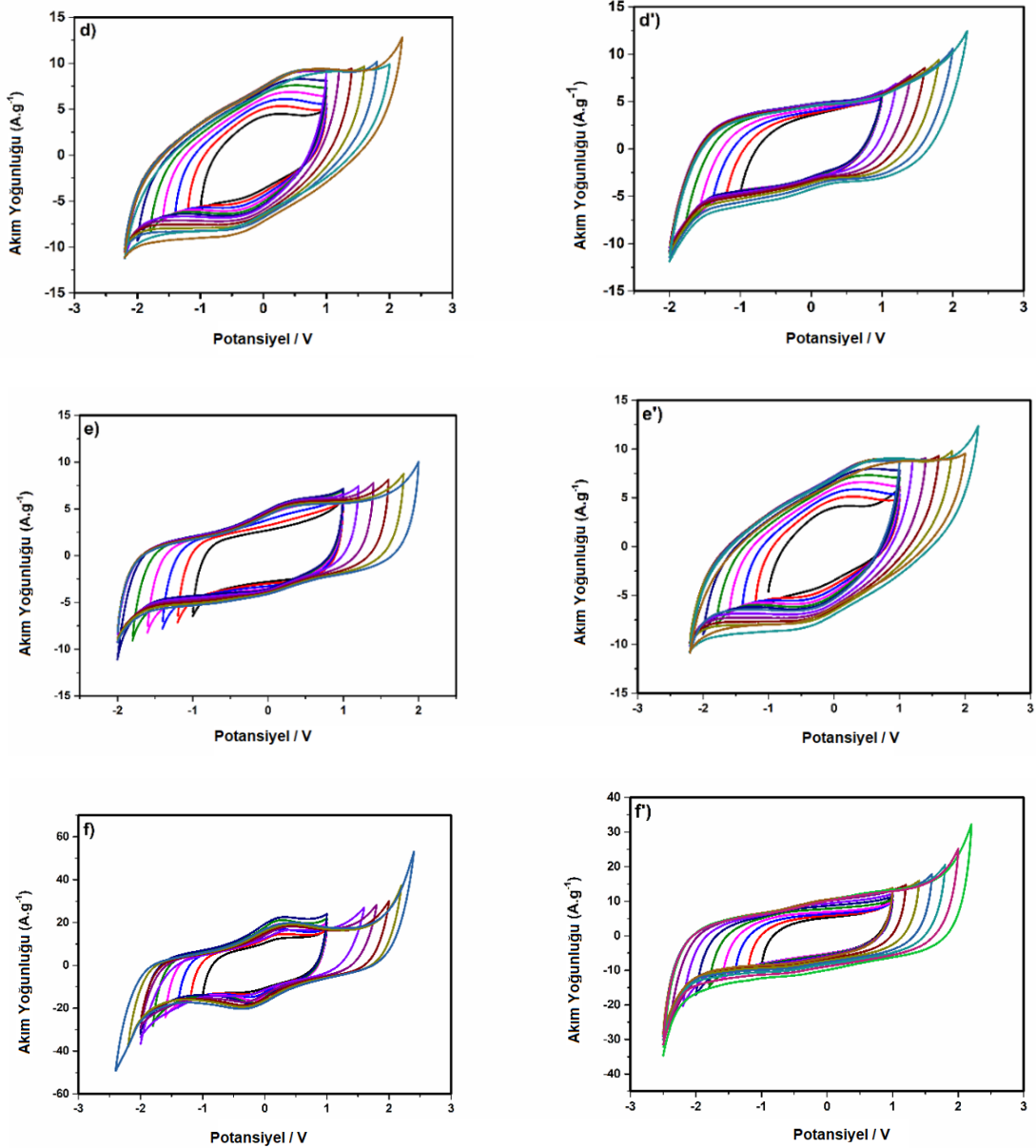
N-katkılı grafen tozlarıyla hazırlanan düğme pil şeklindeki simetrik süperkapasitörlerin elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametri ile incelenmiştir. Şekil 4.71a ve a' 'de N1-GT'nin hem anot hem katotta kullanılmasıyla 1.0 M HNO₃ ve 1.0 M NaNO₃ destek elektrolitleri ile hazırlanan simetrik düğme pil şeklindeki süperkapasitörü'nün dönüşümlü voltamogramları gösterilmiştir. Şekil 4.71a'da 1.0 M HNO₃ içerisinde alınan voltamogramlarında -2.0 V dan +2.0 V'a kadar sınır akıma ulaşmadan kapasitif davranış gösterdiği gözlenmiştir. Ayrıca 1.0 M NaNO₃ içerisinde alınan dönüşümlü voltamogramlarına göre N1-GT malzemesi 1.0 M HNO₃ içerisinde psödokapasitif davranışta göstermiştir [293]. Ancak Şekil 4.71a' 'da voltamogram 2.4 V'a kadar

sınır akıma ulaşmadan alınabilmektedir. Bu durumun muhtemelen ortam pH'ı ile ilgili olduğu düşünülmüştür. Şekil 4.71b ve b''de N2-GT tozlarıyla yapılan düğme pil şeklindeki simetrik süperkapasitörün 1.0 M HNO₃ ve 1.0 M NaNO₃ destek elektrolitleri içerisinde alınan dönüşümlü voltamogramları gösterilmiştir. Ancak N2-GT tozlarıyla yapılan süperkapasitör katodik yönde -1.5 V'a kadar potansiyel taranabilmektedir. -1.5 V'dan sonra hazırlanan düğme şeklindeki süperkapasitörde gaz çıkışı oluşarak kapasitörün yapısında bozulma meydana gelmiştir. Şekil 4.71c,c' ve Şekil 4.71d,d''de N3-GT ve N4-GT ile yapılan süperkapasitörlerin 1.0 M HNO₃ ve 1.0 M NaNO₃ destek elektrolitleri ile alınan dönüşümlü voltamogramları gösterilmiştir. N3-GT'nin 1.0 M HNO₃ içerisindeki spektrumlarında (Şekil 4.71c) N1-GT'de gözlenen (Şekil 4.71a) psödokapasiteye neden olan pikler daha az belirgin bir halde olduğu gözlenmiştir. Ancak N3-GT ile hazırlanan süperkapasitör'ün katodik yönde -2.5 V'a kadar neredeyse dikdörtgen şeklinde bir çift tabaka kapasitans gösterdiği gözlenmiştir. Bu durum N-katkılı grafen tozlarının sentezleri esnasında meydana gelen fonksiyonel grupların her bir grafen tozunda farklı miktarda olmasından kaynaklanmıştır. Şekil 4.71e ve e''de kronoamperometri ile üretilen N-GOT'nin 1.0 M HNO₃ ve 1.0 M NaNO₃ destek elektrolitli düğme pil şeklindeki süperkapasitörünün dönüşümlü voltamogramlarını göstermektedir. XPS'te bahsettiğimiz pirolitik ve piridinik N miktarları azaldığından N-GOT'de psödokapasiteye neden olan piklerin çok geniş ve düşük şiddetli olduğu gözlenmiştir. Ancak N1-GT ile yapılan süperkapasitör'ün 1.0 M HNO₃ içerisindeki dönüşümlü voltamogramlarında psödokapasite daha belirgin bir durumda olduğu gözlenmiştir. N1-GT en geniş sentez potansiyel aralığı kullanılarak üretildiğinden yüzeyde oluşan nitro gruplarının büyük bir miktarı pirolitik ve piridinik N'e indirgenmiştir. Şekil 4.71f ve f''de N3-GTM tozları ile elde edilen simetrik süperkapasitör'ün 1.0 M HNO₃ ve 1.0 M NaNO₃ destek elektrolitleri ile alınmış voltamogramları gösterilmiştir. Şekil 4.71c ve c''de verilen N3-GT'nin voltamogramlarından farklı olarak psödokapasite artmış durumdadır. Bu durum muhtemelen artan yüzey alanının bir etkisi olarak elektrolitin yüzeydeki fonksiyonel gruplarla daha fazla etkileşim içerisine girmiş olmasıyla açıklanabilir [294]. Ayrıca N3-GTM'nin hem 1.0 M HNO₃ hem de 1.0 M

NaNO_3 destek elektrolitlerindeki voltamogramlarında pik akımları, diğer tüm N-katkılı grafenlerle hazırlanan süperkapasitörlerin voltamogramlarına göre oldukça yüksek olduğu gözlenmiştir. Ayrıca verilen tüm voltamogramlarda hem katodik hem anodik yönde taranan potansiyel aralıkları mevcuttur. Bu sonuçlar hazırlanan N-katkılı grafen tozlarının asimetrik konfigürasyonlarda hem pozitif hem de negative elektrot olarak süperkapasitörlerde kullanılabileceğini göstermiştir.



Şekil 4.86 a-a') N1-GT, b-b') N2-GT, c-c') N3-GT, d-d') N4-GT, e-e') N-GOT ve f-f') N3-GTM'nin 1.0 M HNO_3 ve 1.0 M NaNO_3 içerisinde alınan dönüşümlü voltamogramları



Şekil 4.87 a-a') N1-GT, b-b') N2-GT, c-c') N3-GT, d-d') N4-GT, e-e') N-GOT ve f-f') N3-GTM'nin 1.0 M HNO₃ ve 1.0 M NaNO₃ içerisinde alınan dönüşümlü voltamogramları (devamı)

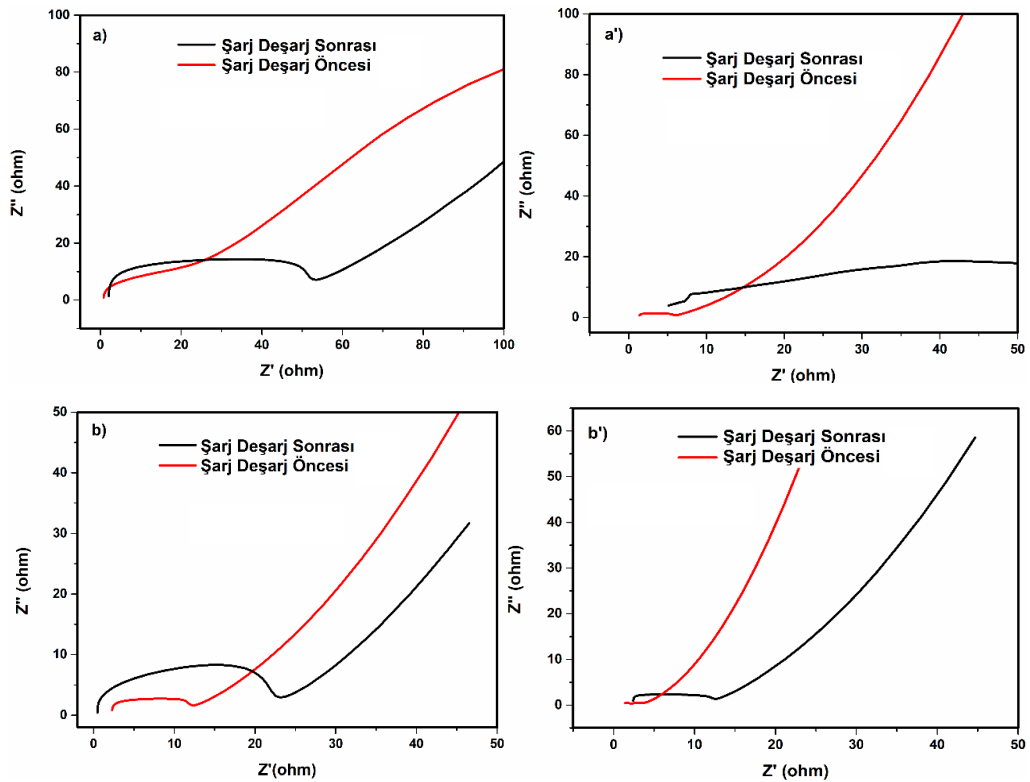
4.24N-Katkılı Grafen Tozlarının Elektrokimyasal Empedans

Spektroskopik Karakterizasyonu

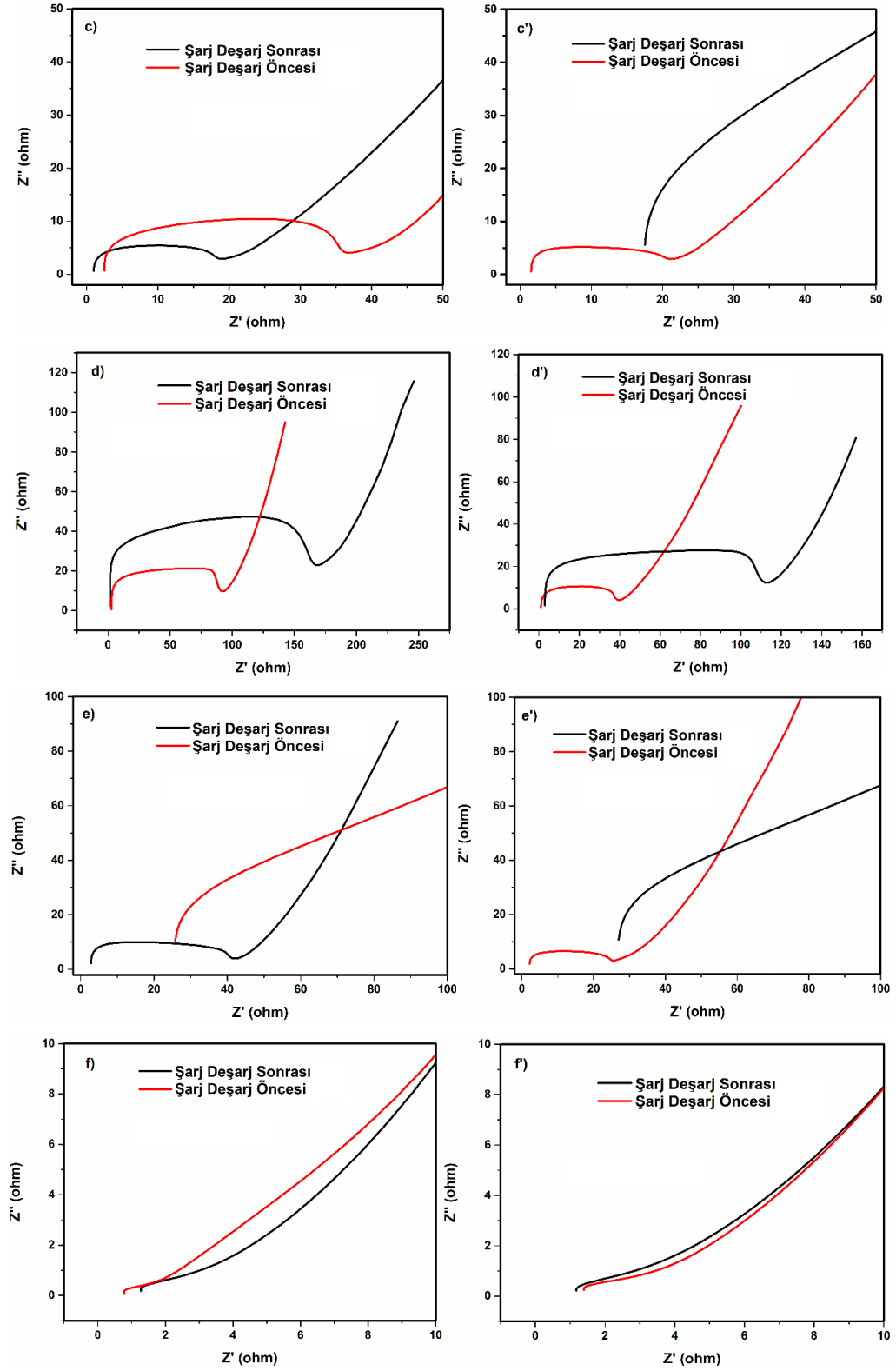
N-GT'lerin elektrokimyasal empedans spektroskopisi analizleri için, hazırlanmış düğme pil şeklindeki simetrik süperkapasitörler kullanılmıştır. EIS analizinde basit devre elemanları olan R_s (çözelti direnci), R_{ct} (yük transfer direnci), C_{dl} (çift tabaka kapasitans) ve W (Warburg empedans) değerleri incelenmiştir. EIS analizleri bir süperkapasitörün elektrokimyasal analizi için oldukça önemlidir. R_s

değeri çözelti direnci ile ilgili olup süperkapasitörde kullanılan destek elektrolitlerin özelliklerinin anlaşılmasında yardımcı olur. R_{ct} yük transfer direnci olup, şarjdeşarj esnasında elektrolite ait iyonların elektrot yüzeylerine taşınması ile ilgili yorum yapmamızı sağlar ve ayrıca elektrot malzemesinin iletkenliği hakkında bilgi verebilir [284,285]. C_{dl} değeri çift tabaka kapasitans olup, çift tabaka kapasitörlerde kapasitif davranışı belirleyen oldukça önemli bir parametredir. W değeri iyonların elektrot yüzeyine difüzyon hızı ile ilgilidir [296]. Şekil 4.72a, a', b, b', c, c', d, d', e, e' ve f, f' de 1.0 M nitrik asit ve 1.0 M sodyum nitrat içinde N1-GT, N2-GT, N3-GT, N4-GT, N-GOT ve N3-GTM'nin şarjdeşarj öncesinde ve sonrasında alınan EIS spektrumları gösterilmiştir. Fitleme işleminde meydana gelen hata oranları % 5'ten daha düşük olduğu gözlenmiştir. Şekil 4.72 a'da N1-GT'nin 1.0 M HNO_3 içerisinde alınan empedans spektrumlarında şarjdeşarj sonrası R_{ct} değerinin beklenildiği gibi arttığı gözlenmiştir. Elektrot yüzeyinde kimyasal bir değişim olmamasına rağmen yüzeye şarj adsorbe olan ve sonrasındadeşarj ile yüzeyden ayrılan iyonlar elektrot yüzeyinde kısmi bir yıpranma meydana getirmiş olabilir. Şekil 4.72a' ise 1.0 M $NaNO_3$ içerisinde hem şarjdeşarj öncesi hem de sonrasında alınan empedans spektrumları gösterilmiştir. Dönüşümlü şarjdeşarj sonrasında hem R_s hem de R_{ct} değeri artış göstermiştir. Ayrıca Warburg empedansına ait olan spektrumun diğer kısmında Warburg empedans değeri beklenildiği gibi azalmıştır. Şekil 4.72c ve c' de verilen N3-GT ile yapılan düğme pil şeklindeki simetrik süperkapasitöre ait 1.0 M HNO_3 ve 1.0 M $NaNO_3$ içerisinde şarjdeşarj öncesi ve sonrasında alınan empedans spektrumlarında R_{ct} değeri azalmış durumda olduğu gözlenmiştir. Diğer grafen tozlarına göre en yüksek R_{ct} değeri, 1.0 M HNO_3 ve 1.0 M $NaNO_3$ içerisinde N4-GT'ye ait olduğu görülmüştür. Bu sonuç Şekil 4.71d'de verilen dönüşümlü voltamogramındaki dikdörtgen şeklin bozulmasıyla da ilişkilendirilebilir. Yani N4-GT malzemesi en düşük iletkenliğe sahip olduğundan R_{ct} değeri diğer N-katkılı grafen tozlarına göre en yüksek çıkmış olabilir. N3-GTM ile yapılan simetrik süperkapasitörün R_s ve R_{ct} değerleri en düşüktür. N3-GTM ile yapılan simetrik süperkapasitörün empedans spektrumlarına bakıldığında dönüşümlü şarjdeşarj öncesi ve sonrasında R_s ve R_{ct} değerleri büyük bir değişiklik göstermemiştir. N3-

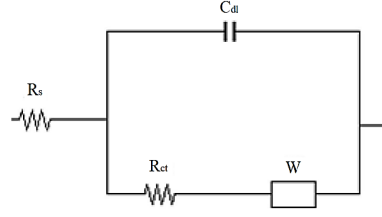
GTM sahip olduğu oksijenli gruplar ve yüksek yüzey alanının etkisiyle en yüksek en yüksek elektrokatalitik aktiviteye sahiptir. N3-GTM'nin Cdl ve W değerleri de diğer grafen tozlarıyla yapılan simetrik süperkapasitörlere göre yüksek olduğu gözlenmiştir. Partikül boyutu N3-GTM de en küçük olduğundan ve bunun sonucu olarakta yüzey alanı genişlediğinden N3-GTM kullanılarak hazırlanan düğme pil şeklindeki süperkapasitörün kapasitif davranışları artmıştır. 1.0 M nitrik asit ve 1.0 M sodyum nitrat destek elektrolitlerinde benzer empedans sonuçları gözlenmiştir. Hazırlanan simetrik süperkapasitörlerin şarj deşarj testi öncesi ve sonrasında 1.0 M nitrik asit ve 1.0 M sodyum nitrat içerisinde alınan empedans spektrumlarına ait Rs, Rct, Cdl ve W değerleri Tablo 4.12 ve Tablo 4.13'te gösterilmiştir.



Şekil 4.88 a-a`)** N1-GT, **b-b`) N2-GT, **c-c`)** N3-GT, **d-d`)** N4-GT, **e-e`)** N-GOT ve **f-f`)** N3-GTM 1.0 M HNO₃ ve 1.0 M NaNO₃ çözeltileri içerisinde alınan fitlenmiş empedans spektrumları ve **g)** fitleme işleminde kullanılan eşdeğer devre modeli



Şekil 4.89 a-a') N1-GT, b-b') N2-GT, c-c') N3-GT, d-d') N4-GT, e-e') N-GOT ve f-f') N3-GTM 1.0 M HNO_3 ve 1.0 M NaNO_3 çözeltileri içerisinde alınan fitlenmiş empedans spektrumları ve g) fitleme işleminde kullanılan eşdeğer devre modeli



Şekil 4.90 a-a`)** N1-GT, **b-b`) N2-GT, **c-c`)** N3-GT, **d-d`)** N4-GT, **e-e`)** N-GOT ve **f-f`)** N3-GTM 1.0 M HNO₃ ve 1.0 M NaNO₃ çözeltileri içerisinde alınan fitlenmiş empedans spektrumları ve **g)** fitleme işleminde kullanılan eşdeğer devre modeli (devamı)

Tablo 4.12 N1-GT, N2-GT, N3-GT, N4-GT, N-GOT ve N3-GTM grafen tozlarının 1.0 M nitrik asit içerisindeki fitlenmiş empedans değerleri

Grafen Tipleri	R_s / Ω	R_s / Ω	R_{ct} / Ω	R_{ct} / Ω	C_{dl} / F	C_{dl} / F	W	W
	Şarj	Şarj	Şarj	Şarj	Şarj	Şarj	Şarj	Şarj
	Deşarj	Deşarj	Deşarj	Deşarj	Deşarj	Deşarj	Deşarj	Deşarj
	Öncesi	Sonrası	Öncesi	Sonrası	Öncesi	Sonrası	Öncesi	Sonrası
N1-GT	771.0e-3	2.054	17.13	48.52	12.94e-6	8.971e-6	1.684e-3	27.76e-3
N2-GT	2.265	462.0e-3	9.190	20.87	28.08e-6	21.55e-6	36.81e-3	35.34e-3
N3-GT	772.0e-3	1.269	18.70	30.27	51.4e-6	31.7e-6	41.38e-3	50.28e-3
N4-GT	1.608	2.779	81.96	156.3	25.65e-6	14.79e-6	38.63e-3	25.36e-3
N-GOT	2.754	25.52	36.84	76.21	45.48e-6	327.5e-9	47.82e-3	94.34e-6
N3-GTM	695.7e-3	2.022	4.042	6.835	84.06e-6	59.08e-6	56.08e-3	40.34e-3

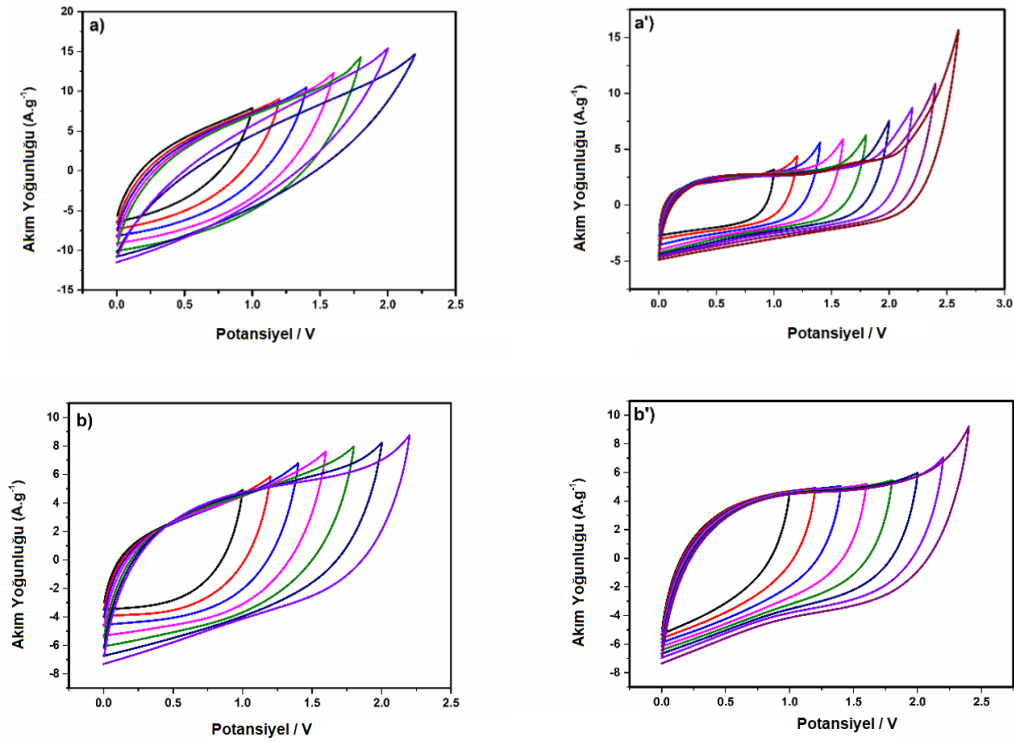
Tablo 4.13 N1-GT, N2-GT, N3-GT, N4-GT, N-GOT ve N3-GTM grafen tozlarının 1.0 M sodyum nitrat içerisindeki fitlenmiş empedans değerleri

Grafen Tipleri	R_s / Ω	R_s / Ω	R_{ct} / Ω	R_{ct} / Ω	C_{dl} / F	C_{dl} / F	W	W
	Şarj	Şarj	Şarj	Şarj	Şarj	Şarj	Şarj	Şarj
	Deşarj	Deşarj	Deşarj	Deşarj	Deşarj	Deşarj	Deşarj	Deşarj
	Öncesi	Sonrası	Öncesi	Sonrası	Öncesi	Sonrası	Öncesi	Sonrası
N1-GT	1.389	4.322	4.704	7.598	41.50e-6	28.66e-6	30.08e-3	18.28e-3
N2-GT	1.401	1.269	2.333	9.570	51.85e-6	38.43e-6	35.95e-3	30.20e-3
N3-GT	1.122	5.433	4.450	6.070	62.10e-6	45.1e-6	36.59e-3	34.89e-3
N4-GT	1.348	2.994	35.37	101.6	38.96e-6	3.820e-6	37.50e-3	38.06e-3
N-GOT	2.068	26.69	22.17	78.98	39.19e-6	328.9e-9	44.89e-3	91.51e-6
N3-GTM	1.022	1.885	2.132	2.055	801.0e-6	409.9e-6	46.95e-3	44.89e-3

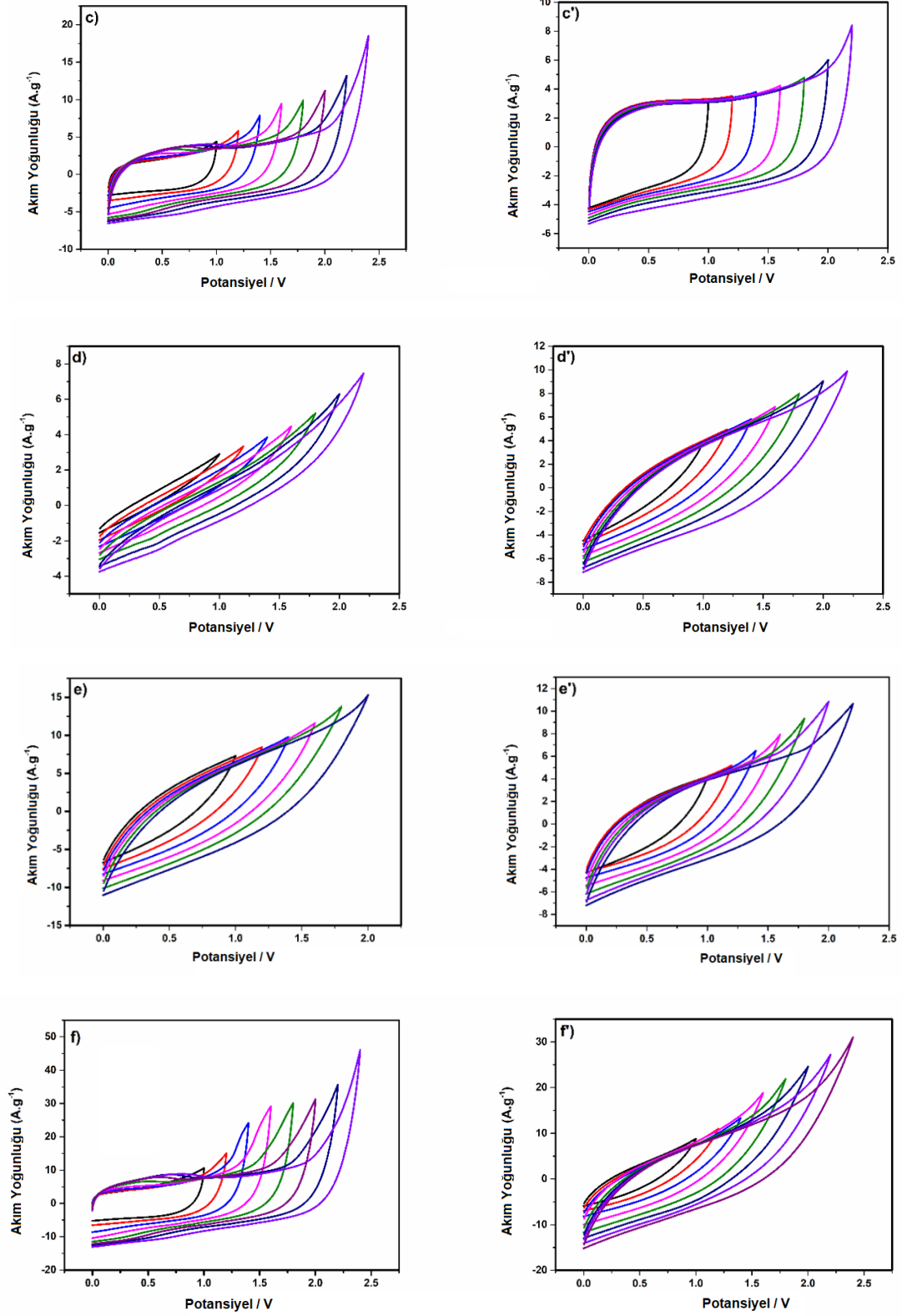
4.25 Dügme Pil Şeklindeki Simetrik Süperkapasitörlerin Cihaz Performanslarının İncelenmesi

Farklı potansiyel aralıklarında sentezlenen N-GT'lerin kapasitif davranışlarını belirlemek için hazırlanan simetrik süperkapasitörler dönüşümlü voltametri ve dönüşümlü şarjdeşarj testleri ile karakterize edilmiştir. Şekil 4.73a, a', b, b', c, c', d, d', e, e' ve f, f' de 1.0 M nitrik asit ve 1.0 M sodyum nitrat içinde N1-GT, N2-GT, N3-GT, N4-GT, N-GOT ve N3-GTM'nin dönüşümlü voltamogramları gösterilmiştir. Destek elektrolitin etkisini belirlemek için 1.0 M HNO₃ ve 1.0 M NaNO₃ çözeltileri içerisinde elektrolimyasal testler gerçekleştirilmiştir. N-katkılı grafen tozlarının elektrot malzemesi olarak kullanıldığı simetrik süperkapasitörlerde azot katkısı ile sinerjik etki oluşturması amacıyla 1.0 M HNO₃ ve 1.0 M NaNO₃ destek elektrolit çözeltileri kullanılmıştır [297]. Bu amaçla ilk olarak çalışma potansiyel aralığının belirlenmesi amacıyla dönüşümlü voltamogramlar alınmıştır. Şekil 4.73a ve a' de N1-GT ile elde edilen düğme pil şeklinde simetrik süperkapasitörün 1.0 M HNO₃ ve 1.0 M NaNO₃ destek elektrolitleri içerisindeki dönüşümlü voltamogramları gösterilmiştir. 1.0 M HNO₃ içerisinde alınan voltamogramlarda potansiyelin 2.0 V'a kadar taranabildiği görülmüştür. Ancak 1.0 M NaNO₃ içerisinde alınan voltamogramlarda potansiyel 2.5 V'a kadar çıkabilmiştir. Tüm N-katkılı grafen tozlarıyla yapılan simetrik süperkapasitörlerde 1.0 M NaNO₃ içerisinde alınan voltamogramlar daha yüksek potansiyel değerlerine ulaşmıştır. Asidik karakterdeki 1.0 M HNO₃ elektrot yüzeylerinde korozyonu hızlandırdığı için daha yüksek potansiyel aralıklarında çalışılmasına izin vermemiş olabilir. Ancak nötral bir sulu elektrolit olan 1.0 M NaNO₃, 2.0 V değerinin üzerinde bir potansiyelde çalışılmasına izin vermiştir [298]. Literatürde yer alan bazı çalışmalarda nötral sulu elektrolitlerle karbon esaslı elektrotlar kullanılarak 1.9 V'a kadar çıkılabilmiştir [299]. Bu çalışmada ise N-katkılı grafen elektrot malzemesi olarak kullanılmış ve 2.4 V'a kadar şarjdeşarj yapılabilmektedir. Yaklaşık 0.5 V'luk bu artış grafenin diğer karbon esaslı malzemelere göre daha iyi olan kimyasal ve elektronik yapısından kaynaklanıyor olabileceği düşünülmüştür. Ayrıca yapılan azot katkısı da elektrot yüzeyine

adsorbe eve desorbe olan elektrolit iyonlarının sinerjik etkininde yardımıyla yük taşıyarak şarj oluşturmaya yardımcı olmuştur [66]. Şekil 4.73 f ve f`'de N3-GTM ile elde edilen simetrik süperkapasitörün potansiyel aralığı optimizasyonu için alınmış dönüşümlü voltamogramları gösterilmiştir. Şekil 4.73c ve c`'de N3-GT'nin simetrik süperkapasitörünün dönüşümlü voltamogramları verilmiştir. Ancak N3-GTM'nin voltamogramlarına baktığımızda daha yüksek pik akımına sahip olduğu gözlenmiştir. Yapılan öğütme işlemiyle partikül boyutunun küçültülmesiyle birlikte artan yüzey alanı sayesinde daha fazla iyon yüzeye adsorbe olabildiğinden, diğer grafen tozlarıyla hazırlanan simetrik süperkapasitörlere göre N3-GTM'nin pik akımlarında artış meydana gelmiştir.

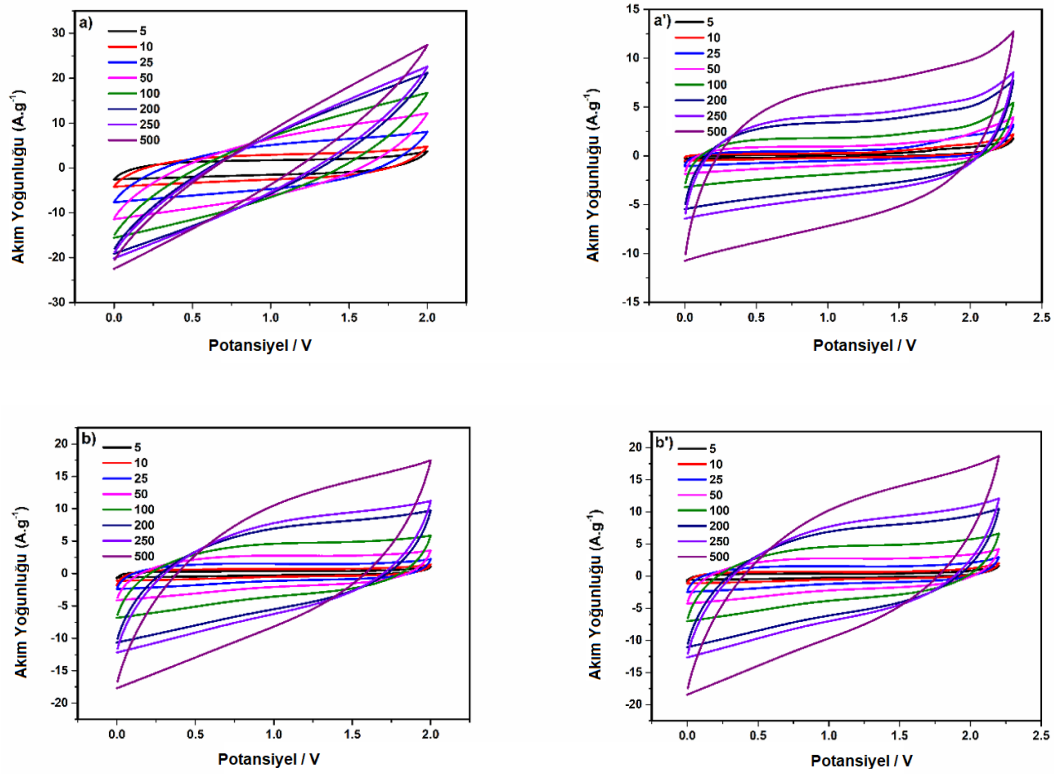


Şekil 4.91 a-a`)** N1-GT, **b-b`) N2-GT, **c-c`)** N3-GT, **d-d`)** N4-GT, **e-e`)** N-GOT ve **f-f`)** N3-GTM'nin 1.0 M HNO₃ ve 1.0 M NaNO₃ içerisinde alınan simetrik süperkapasitör cihazları'nın dönüşümlü voltamogramları

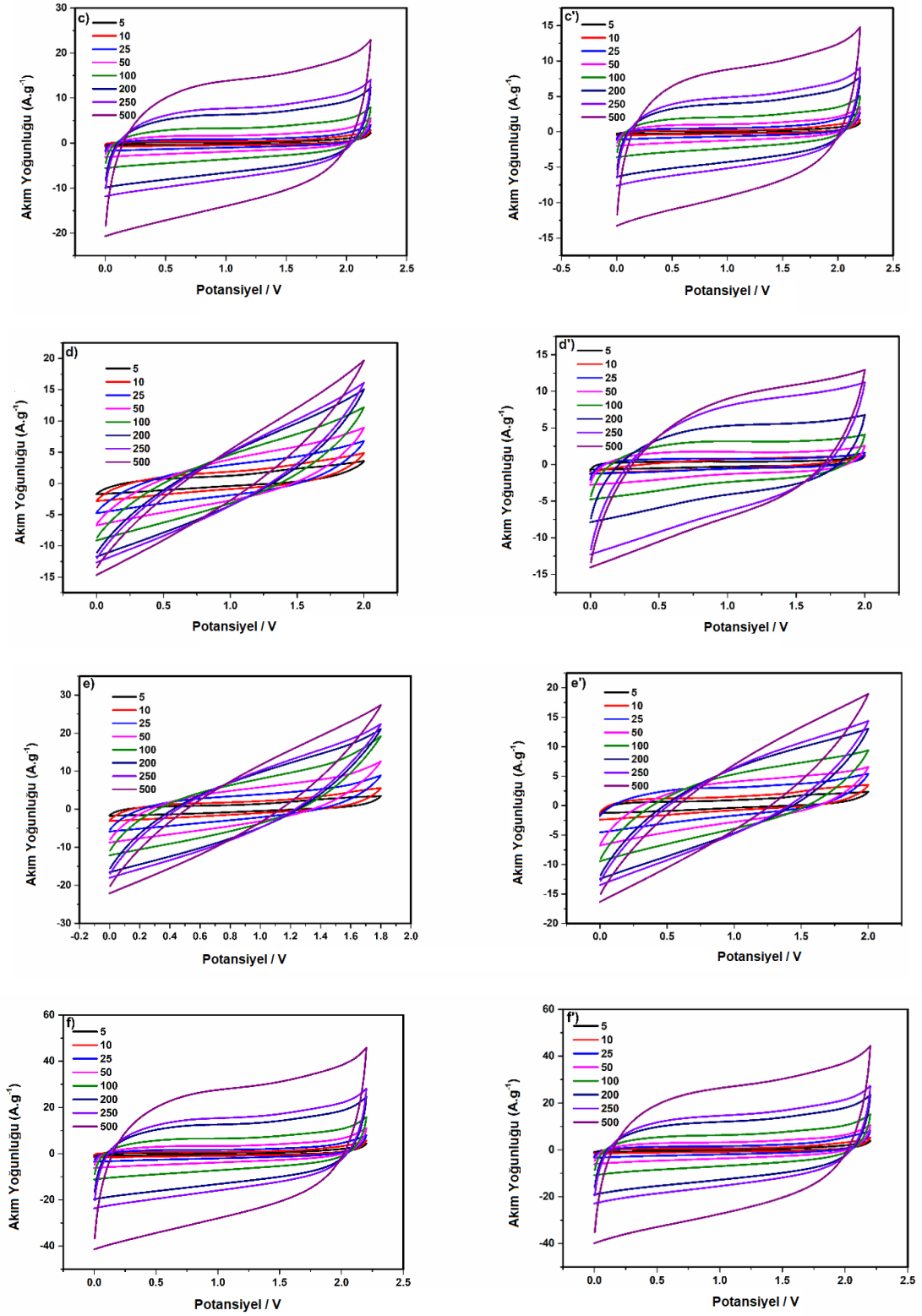


Şekil 4.92 a-a') N1-GT, b-b') N2-GT, c-c') N3-GT, d-d') N4-GT, e-e') N-GOT ve f-f') N3-GTM'nin 1.0 M HNO₃ ve 1.0 M NaNO₃ içerisinde alınan simetrik süperkapasitör cihazları'nın dönüşümlü voltamogramları (devamı)

Şekil 4.74'de N-katkılı grafen tozlarının elektrot malzemesi olarak kullanılmasıyla elde edilen simetrik süperkapasitörlerin bir önceki bölümde belirlenen potansiyel aralıklarında alınmış farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramları gösterilmiştir. Şekil 4.74a, a', b, b', c, c', d, d', e, e' ve f, f' de 1.0 M nitrik asit ve 1.0 M sodyum nitrat içinde N1-GT, N2-GT, N3-GT, N4-GT, N-GOT ve N3-GTM'nin farklı tarama hızlarında alınmış dönüşümlü voltamogramları gösterilmiştir. Şekil 4.74a,b,c,d ve e'de N1-GT, N2-GT, N4-GT ve N-GOT'nin 1.0 M nitrik asit içerisinde alınan farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramlarında tarama hızı arttıkça dönüşümlü voltamogramların pik alanları düzenli olarak artış gösterdiği gözlenmiştir. Şekil 4.73c ve f'de verilen N3-GT ve N3-GTM'ye ait olan voltamogramlarda tarama hızının artışıyla birlikte pik alanı düzenli bir şekilde artış göstermiştir.

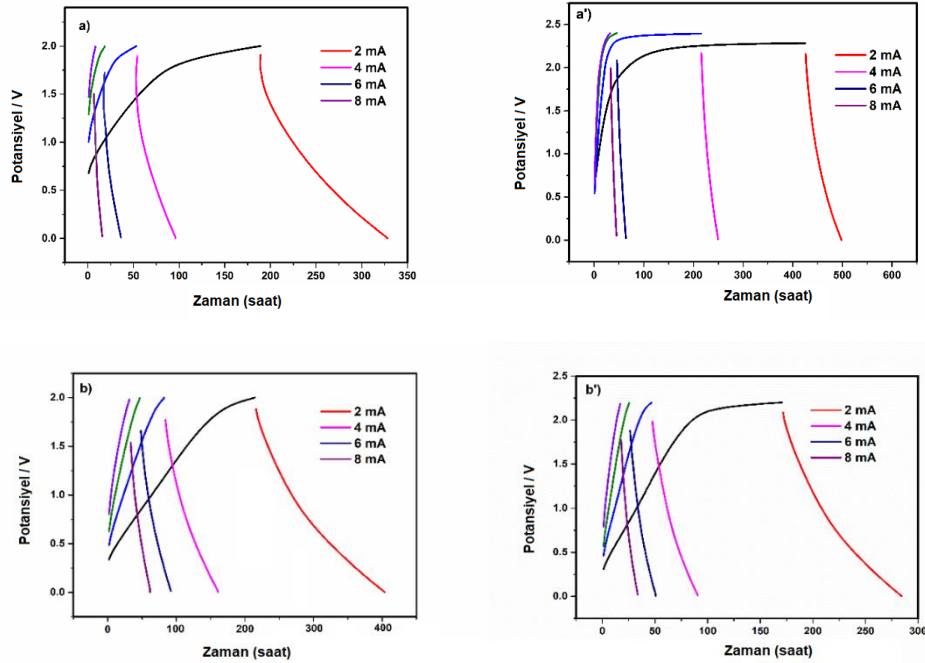


Şekil 4.93 a-a') N1-GT, b-b') N2-GT, c-c') N3-GT, d-d') N4-GT, e-e') N-GOT ve f-f') N3-GTM'nin 1.0 M HNO₃ ve 1.0 M NaNO₃ içerisinde alınan simetrik süperkapasitör cihazları'nın tarama hızı optimizasyonlarını gösteren dönüşümlü voltamogramları

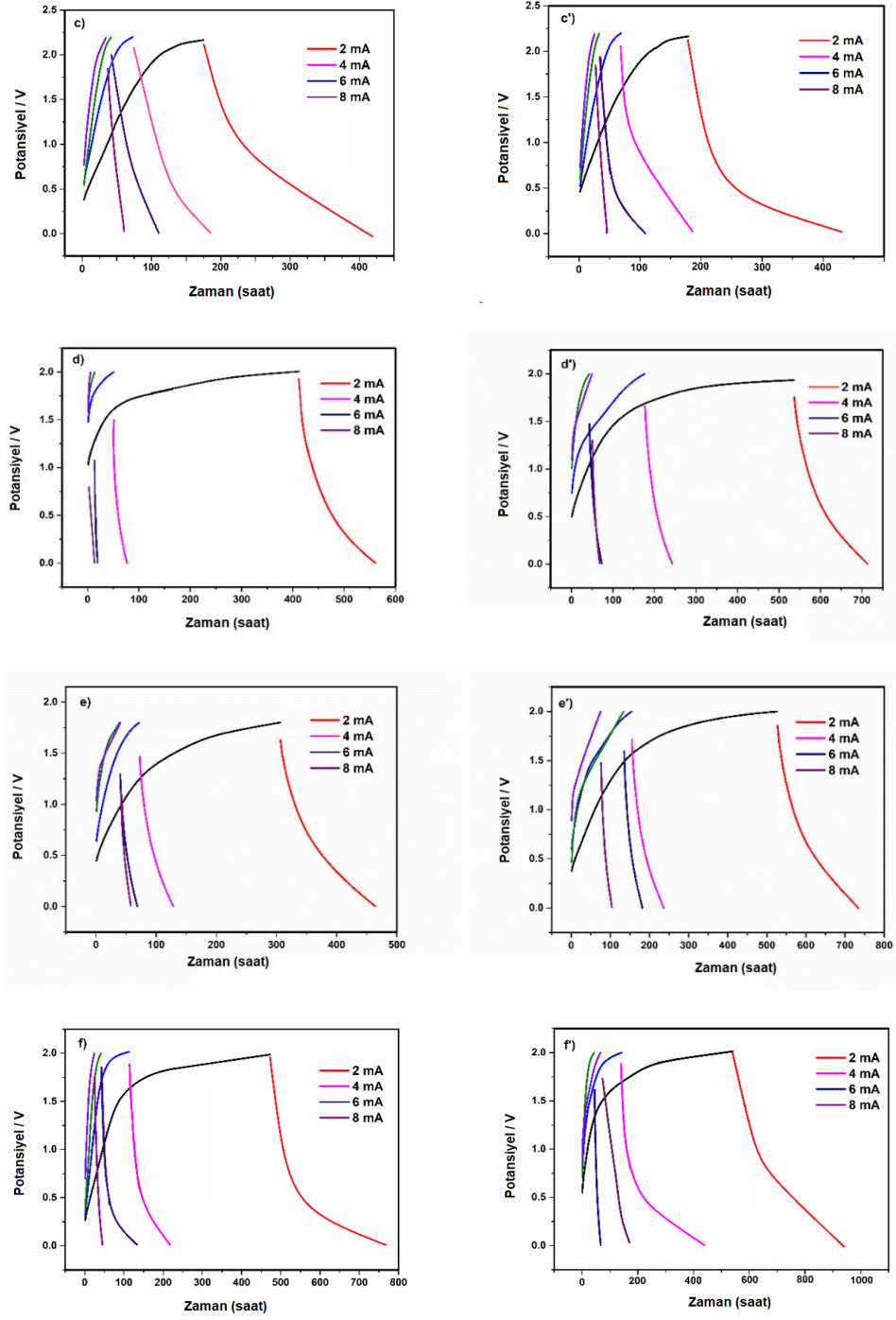


Şekil 4.94 a-a')) N1-GT, b-b')) N2-GT, c-c')) N3-GT, d-d')) N4-GT, e-e')) N-GOT ve f-f')) N3-GTM'nin 1.0 M HNO₃ ve 1.0 M NaNO₃ içerisinde alınan simetrik süperkapasitör cihazları'nın tarama hızı optimizasyonlarını gösteren dönüşümlü voltamogramları (devamı)

Şekil 4.75a, a', b, b', c, c', d, d', e, e' ve f, f' de 1.0 M nitrik asit ve 1.0 M sodyum nitrat içinde N1-GT, N2-GT, N3-GT, N4-GT, N-GOT ve N3-GTM'nin simetrik süperkapasitörlerinin farklı akımlarda alınan şarjdeşarj eğrilerini göstermektedir. Şarjdeşarj potansiyelleri arasındaki boşluk en az N3-GT ve N3-GTM'de (Şekil 4.75c, c', f, f') gözlenmiştir. N3-GTM'de şarjdeşarj eğrileri arasındaki potansiyel boşluğunun neredeyse olmadığı gözlenmiştir. Muhtemelen öğütmenin bir etkisi olarak küçülen partikül boyutları sayesinde, elektrot filmleri hazırlanırken yüzeyde boşluk kalmayacak şekilde biraraya geldiklerinden, şarjdeşarj esnasında yüklerin adsorbsiyon ve desorbsiyonu kesintisiz bir şekilde devam etmiştir [300]. Farklı akımlarda yapılan şarjdeşarj eğrilerinde 2,4,6 ve 8 mA şarjdeşarj akımı olmak üzere dört farklı akım denenmiştir. Kronoamperometri ile üretilen N-GOT'nin simetrik süperkapasitörünün şarjdeşarj eğrilerinde, şarjdeşarj arası boşluk diğer grafen türlerine göre fazla olduğu gözlenmiştir. Bu sonuç Yucel Metot'un bir diğer üstün yanlarından biridir. Potansiyel aralığının değiştirilmesiyle fonksiyonel gruplar kontrol edilebildiği gibi, bu fonksiyonel grupların seçiciliği sayesinde şarjdeşarj potansiyelleri arasındaki boşlukta azalmıştır.



Şekil 4.95 a-a') N1-GT, b-b') N2-GT, c-c') N3-GT, d-d') N4-GT, e-e') N-GOT ve f-f') N3-GTM'nin 1.0 M HNO₃ ve 1.0 M NaNO₃ içerisinde alınan simetrik süperkapasitör cihazları'nın farklı akımlarda elde edilen şarjdeşarj eğrileri



Şekil 4.96 a-a') N1-GT, b-b') N2-GT, c-c') N3-GT, d-d') N4-GT, e-e') N-GOT ve f-f') N3-GTM'nin 1.0 M HNO_3 ve 1.0 M NaNO_3 içerisinde alınan simetrik süperkapasitör cihazları'nın farklı akımlarda elde edilen şarjdeşarj eğrileri (devamı)

4.26 N-Katkılı Grafen Tozlarının Süperkapasitör Uygulamaları

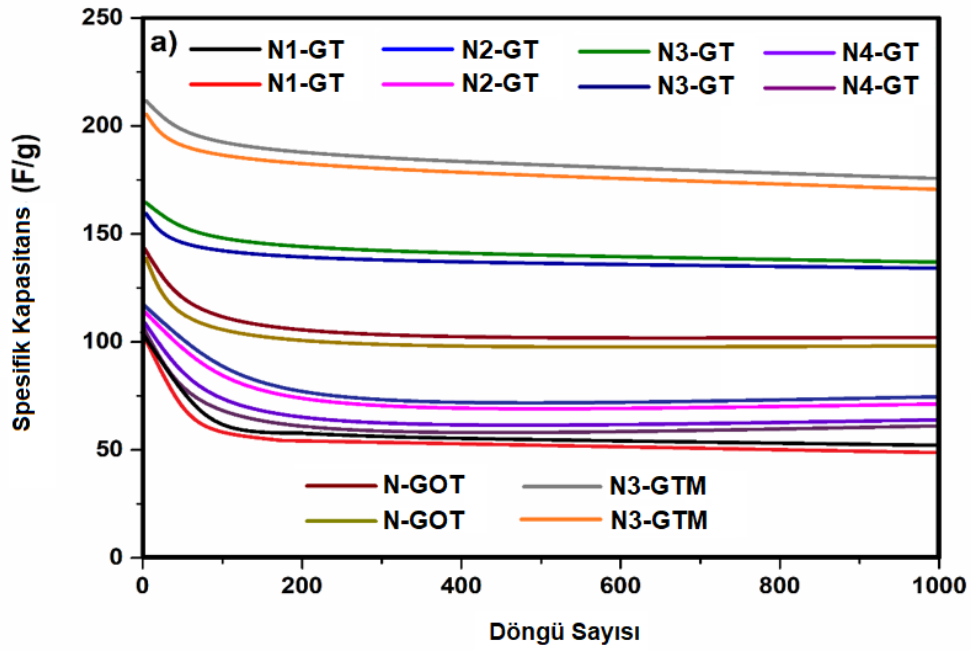
N-GT'lerin elektrot malzemesi olarak kullanıldığı düğme pil şeklindeki simetrik süperkapasitörlerin spesifik kapasitanslarını belirlemek amacıyla dönüşümlü şarj deşarj testleri yapılmıştır. Şekil 4.76a ve b'de 1.0 M nitrik asit ve 1.0 M sodyum nitratta 1000 döngü boyunca dönüşümlü şarj deşarj testleri yapılan süperkapasitörlerin spesifik kapasitansı gösterilmiştir. Dönüşümlü şarj deşarj testinde destek elektrolitin etkilerini belirlemek amacıyla farklı sulu elektrolit çözeltileri kullanılmıştır. Azot katkılı grafenler ile sinerjik etki oluşturabilmesi amacıyla nitrik asit ve sodyum nitrat elektrolit olarak kullanılmıştır. Simetrik süperkapasitörün bileşimi, genellikle 2.2 V'un üzerinde deforme olduğundan dönüşümlü şarj deşarj testlerinde potansiyel çalışma aralığına dikkat edilmiştir. Bu nedenle N3-GTM'de şarj-deşarj potansiyel değeri 2.2 V olarak belirlenmiştir. En yüksek spesifik kapasitans N3-GTM'nin elektrot malzemesi olarak kullanıldığı simetrik süperkapasitörde 1.0 M HNO_3 ve 1.0 M NaNO_3 destek elektrolitlerinde 207.9 F.g^{-1} ve 235.3 F.g^{-1} olarak hesaplanmıştır (Tablo 4.14a ve b) . İlk 100 döngüde spesifik kapasite değeri'nin yaklaşık %5'ini kaybetmesine rağmen, devam eden döngülerde spesifik kapasitans değeri neredeyse sabit kalmıştır. N3-GTM'nin hem oksijenli fonksiyonel gruplar içeren kimyasal yapısı hem de en küçük partikül boyutuna sahip morfolojik yapısı nedeniyle en yüksek spesifik kapasitans değerine ulaşmıştır. Simetrik süperkapasitörlerin 1.0 M HNO_3 ile yapılan dönüşümlü şarj deşarj testlerinin neredeyse tümünde ilk 100 döngü boyunca meydana gelen spesifik kapasitanslarındaki kayıp 1.0 M NaNO_3 içerisindeki testlere göre daha fazla olduğu gözlenmiştir. Muhtemelen asidik ortamda elektrot yüzeyleri korozyonun daha hızlı olması nedeniyle hızlanmıştır. pH değeri nötral olan 1.0 M NaNO_3 te ise daha kararlı bir durum söz konusu olduğu gözlenmiştir. Ayrıca N3-GTM'nin yüzey alanının artmasıyla, daha fazla elektroaktif alan oluşmuş ve elektrolit iyonlarının adsorpsiyonu ve desorpsiyonu daha fazla gerçekleşmiştir. N3-GTM'nin artan kimyasal kararlılığı hem elektrokimyasal hem de spektroskopik olarak desteklenmiştir. Çalışmada kullanılan N-katkılı grafen tozlarının simetrik süperkapasitörlerinde elde edilen spesifik kapasitansların tamamı Tablo 4.15'te verilmiştir. Elde edilen spesifik kapasitans değerleri literatür ile

karşılaştırılmıştır(Tablo 4.16). Simetrik süperkapasitörlerin spesifik kapasitans, enerji ve güç değerlerinin hesaplamaları eşitlik 1,2 ve 3'te gösterilmiştir.

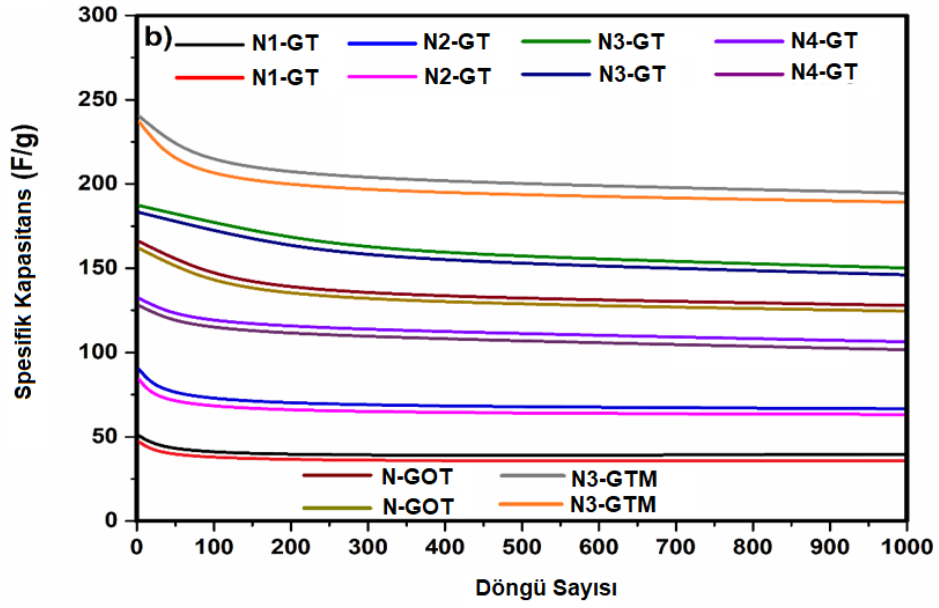
$$C=2 i\Delta t/(\Delta V.A) \quad (4.1)$$

$$E= 1/2 C.V^2 \quad (4.2)$$

$$P= E/\Delta t \quad (4.3)$$



Şekil 4.97 N1-GT, N2-GT, N3-GT, N4-GT, N-GOT ve N3-GTM'nin **a)** 1.0 M HNO₃ ve **b)** 1.0 M NaNO₃ içerisinde alınan simetrik süperkapasitör cihazlarının 1000 döngülük şarj deşarj performans testleri



Şekil 4.98 N1-GT, N2-GT, N3-GT, N4-GT, N-GOT ve N3-GTM'nin a) 1.0 M HNO₃ ve b) 1.0 M NaNO₃ içerisinde alınan simetrik süperkapasitör cihazlarının 1000 döngülük şarjdeşarj performans testleri (devamı)

Tablo 4.14 N3-GTM'nin a) 1.0 M HNO₃ ve b) 1.0 M NaNO₃ içerisindeki spesifik kapasitans, enerji ve güç yoğunlukları

a)

i (A)	Δt (s)	ΔV (V)	Alan/ cm ²	m(g)	Cs (F/cm ²)	Cs (F/g)	E (Ws/g)	E (Wh/Kg)	P (W/g)	P (W/kg)
0.002	285.9	2.2	1.000	0.0025	0.260	207.9	503.2	139.8	1.8	1760
0.004	128.2	2.2	1.000	0.0025	0.233	186.5	451.3	125.4	3.5	3520
0.006	71.56	2.2	1.000	0.0025	0.195	156.1	377.8	105.0	5.3	5280
0.008	38.27	2.2	1.000	0.0025	0.139	111.3	269.4	74.8	7.0	7040

b)

i(A)	Δt (s)	ΔV (V)	Alan cm ²	m(g)	Cs (F/cm ²)	Cs (F/g)	E (Ws/g)	E (Wh/Kg)	P (W/g)	P (W/kg)
0.002	323.6	2.2	1.00	0.0025	0.294	235.3	569.5	158.2	1.8	1760.0
0.004	120.0	2.2	1.00	0.0025	0.218	174.6	422.6	117.4	3.5	3520.0
0.006	68.7	2.2	1.00	0.0025	0.187	150.0	362.9	100.8	5.3	5280.0
0.008	41.2	2.2	1.00	0.0025	0.150	120.1	290.6	80.7	7.0	7040.0

Tablo 4.15 Bu çalışmada elde edilen spesifik kapasitans değerleri

Grafen Tipi	Spesifik Kapasitans F/g	Elektrolit	Şarj Deşarj Potansiyeli (V)/Şarj Akımı Yoğunluğu (A/g)
N1-GT	111.4	HNO ₃	(0-2 V) / 0.8 A/g
N1-GT	48.8	NaNO ₃	(0-2.4 V) / 0.8 A/g
N2-GT	119.1	HNO ₃	(0-2 V) / 0.8 A/g
N2-GT	82.5	NaNO ₃	(0-2.2V) / 0.8 A/g
N3-GT	160.6	HNO ₃	(0-2.2 V) / 0.8 A/g
N3-GT	177	NaNO ₃	(0-2 V) / 0.8 A/g
N4-GT	115.7	HNO ₃	(0-2 V) / 0.8 A/g
N4-GT	129.4	NaNO ₃	(0-2.2 V) /0.8 A/g
N-GOT	141.1	HNO ₃	(0-1.8 V) / 0.8 A/g
N-GOT	165.8	NaNO ₃	(0-2 V) / 0.8 A/g
N3-GTM	207.9	HNO ₃	(0-2.2 V) / 0.8 A/g
N3-GTM	235.3	NaNO ₃	(0-2.2 V) / 0.8 A/g

Tablo 4.16 Bu çalışmada elde edilen spesifik kapasitans değerlerinin literatürdeki bazı çalışmalarıyla karşılaştırılması

Elektrot Tipi	Elektrolit	Spesifik Kapasitans (F/g)	Akım Yoğunluğu /Tarama Hızı (A/g-mV/s)	Ref.
S-Grafen//S-Grafen	BMIM-PF6	150	0.2 A/g	[246]
PANI/VG/Ti	0.5M H ₂ SO ₄	535.7	40 A/g	[301]

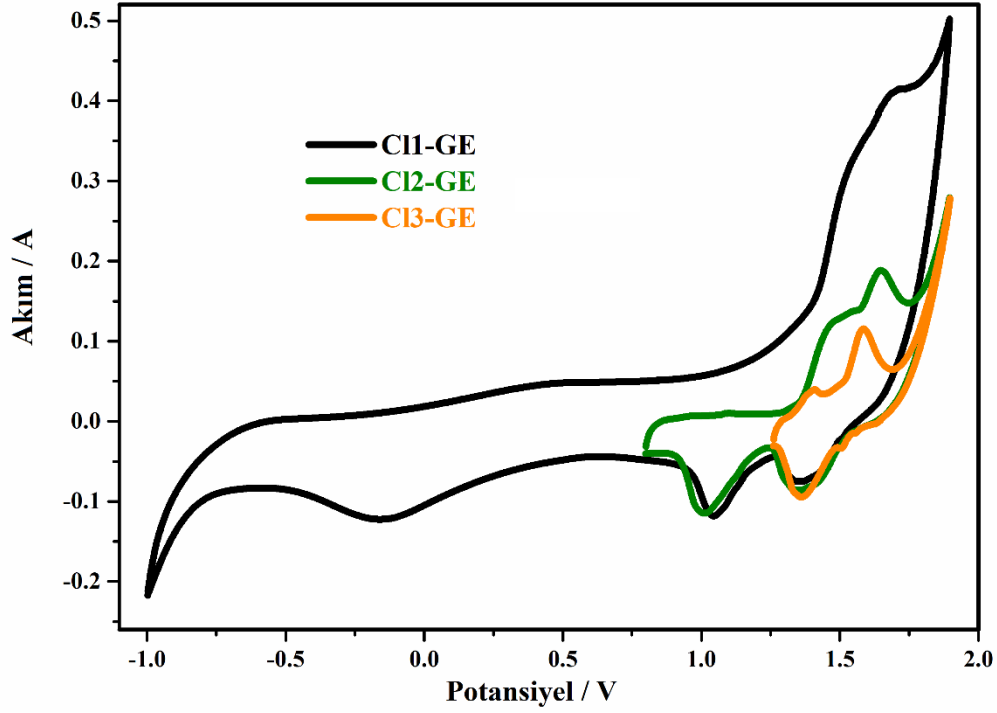
Tablo 4.16 Bu çalışmada elde edilen spesifik kapasitans değerlerinin literatürdeki bazı çalışmalarla karşılaştırılması (devamı)

Antrakinon Modifiye İndirgenmiş GO	H ₂ SO ₄ /PVA	259	1 A/g	[302]
N-CNF	6 M KOH	242	1A/g	[303]
ZIF-67/İndirgenmiş GO	1 M H ₂ SO ₄	326	3 A/g	[304]
CNTs/Grafen Nanofiber	(NaClO ₄ in EC/DMC)	223	1 A/g	[305]
GF/MnO ₂	1 M Na ₂ SO ₄	240	0.1 A/g	[306]
CNT/Grafen Fiber	PVA-H ₃ PO ₄	138	1 A/g	[307]
CoFe ₂ O ₄ -Grafen	5 M KOH	253	4 A/g	[308]
rGO	TEABF ₄ /AN	170	1.5 A/g	[281]
GrMnO ₂ //GrMoO ₃	1 M Na ₂ SO ₄	307	0.5 A/g	[71]
N ve P eş katkılı Grafen	2 M Li ₂ SO ₄	348	1 A/g	[309]
N3-GTM	1M NaNO ₃	235.3	0.8 A/g	Bu çalışma
N3-GTM	1M NaNO ₃	207.9	0.8 A/g	Bu çalışma

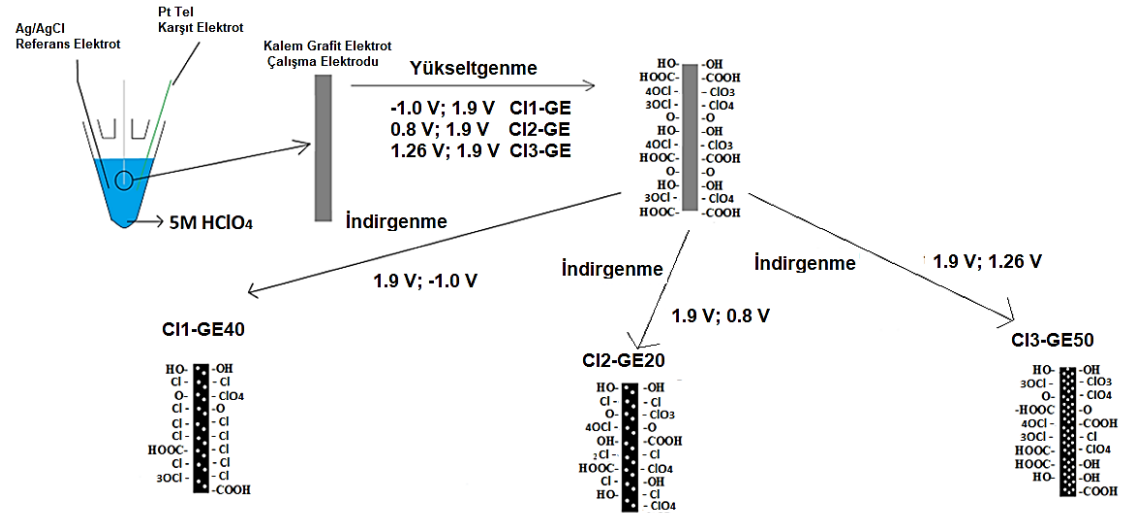
4.27 Cl-Katkılı Grafen Elektrotların Dönüşümlü Voltametri ile Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Oksijenli fonksiyonel gruplar içeren klor katkılı grafen esaslı elektrotlar (Cl1-GE, Cl2-GE ve Cl3-GE) kurşun kalem grafit elektrot (KGE) ve 5.0 M HClO₄ (perklorik

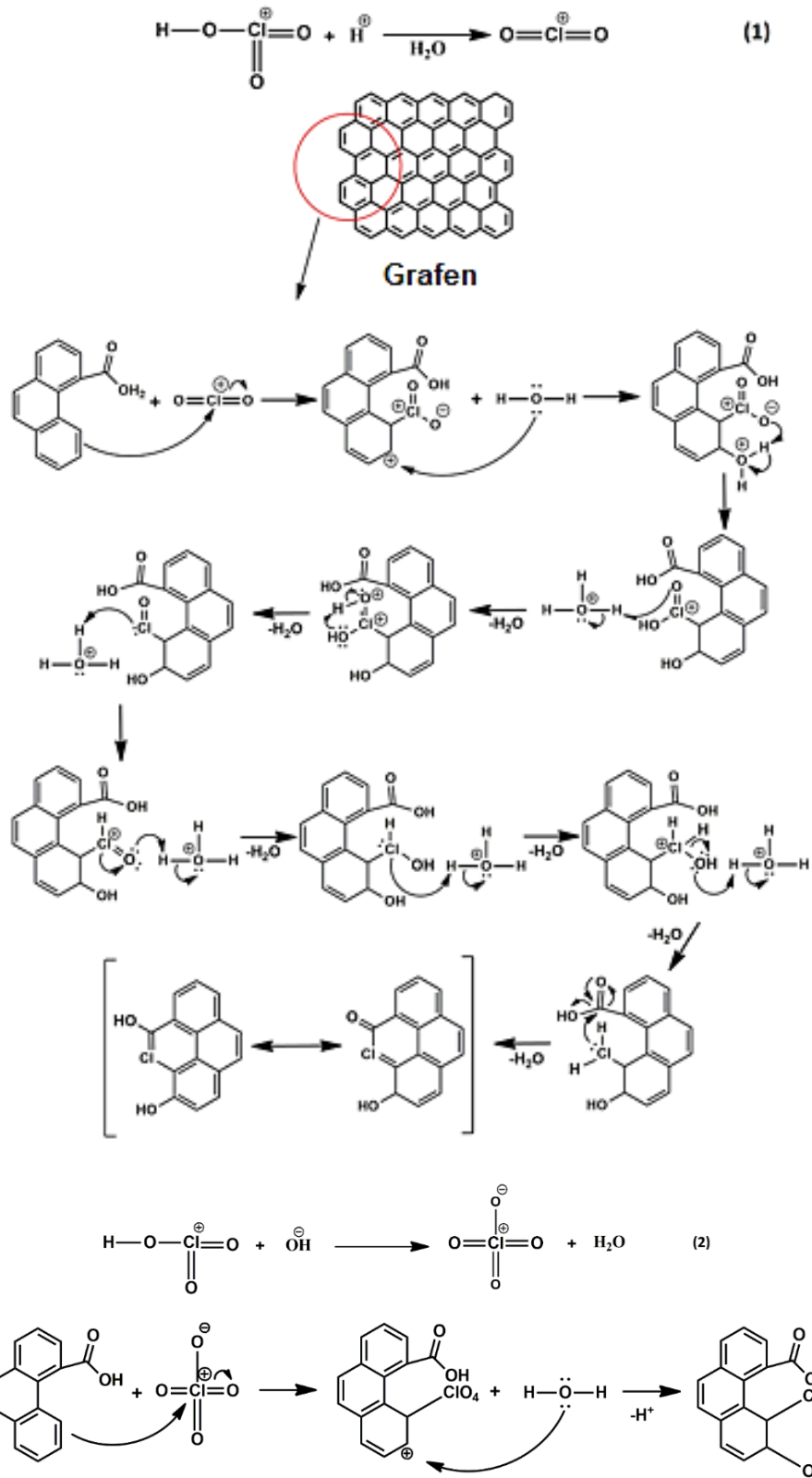
asit) çözeltisi kullanılarak Yucel Metot kullanılarak dönüşümlü voltametri yöntemi ile 10,20,30,40 ve 50 döngü olacak şekilde sentezlenmiştir (Şekil 4.77). Farklı fonksiyonel gruplara sahip klor katkılı grafen elektrotlar elde etmek ve taranan potansiyelin klor içeren fonksiyonel grupların oluşumuna etkisini incelemek için, dönüşümlü voltametri yöntemi ile üç farklı potansiyel aralığında sentezlenen elektrotlar, (-1.0V ile + 1.9V, 0.8V ile +1.9V, 1.26V ile +1.9 V) Cl1-GE, Cl2-GE ve Cl3-GE olarak adlandırılmıştır. Potansiyel aralığı -1.0V ile +1.9V, Cl1-GE sentezi sırasında tarandığında, üç yükseltgenme (yaklaşık 1.58, 1.41 ve 0.42V) ve üç indirgeme pikleri (1.41, 1.10 ve - 0.24 V) elde edilmiştir (Şekil 4.77). Taranan potansiyel aralığında belirlenen yükseltgenme pikleri, grafitik yüzeyde oksijen ve klorür içeren fonksiyonel grupların (epoksi, hidroksil, karboksil, klorat ve perklorat) oluşumuyla ilgili olabileceği gösterilmiştir [124]. Aynı döngü için, 1.9V'dan -1.0V'a potansiyel taranırken gözlemlenen indirgeme pikleri, yükseltgenme sırasında oluşan bu grupların çoğunun oksidasyonu sırasında oluşan grafen tabakalarına kovalent olarak bağlanan klorür ve suyun indirgenmesi ile ilgili olabileceği gösterilmiştir. Cl2-GE sentezi sırasında, potansiyel aralığı 0.8 V ile +1.9 V tarandığında, iki oksidasyon ve indirgeme pikleri gözlenmiştir (Şekil 4.77). Cl2-GE'nin hazırlanması sırasında negatif potansiyel uygulanmadığı için oksijen ve klor içeren fonksiyonel gruplar tamamen azaltılamamıştır. Bu şekilde grafen katkılı klor içeren fonksiyonel grupların kimyasal yapısının potansiyel aralığı ayarlanarak değiştirilmiştir. Cl3-GE sentezi sırasında, 1.26V ile +1.9V potansiyel aralığı tarandığında, iki yükseltgenme ve bir indirgenme piki gözlenmiştir (Şekil 4.77) [124]. Bu pikler, yüzeyine oksijen ve klor içeren fonksiyonel grupların bağlandığı grafen elektrot ile ilgilidir. Fonksiyonel grupların elektrot yüzeyindeki konformasyonu çalışmanın karakterizasyon kısmında XPS analizi ile yapılmıştır. Bu noktada, KGE yüzeyine klor içeren fonksiyonel grup katkılı grafen elektrotları sentezlemek için genel bir mekanizma önerilmiştir (Şekil 4.78 ve Şekil 4.79).



Şekil 4.99 KGE'lerin farklı potansiyel aralıklarında (-1.0 V ile 1.9 V, 0.8 V ile 1.9 V, 1.26 V ile 1.9 V arasında) 5.0 M HClO_4 çözeltisindeki Ag/AgCl (3.0 M KCl)'ye karşı 50 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramları

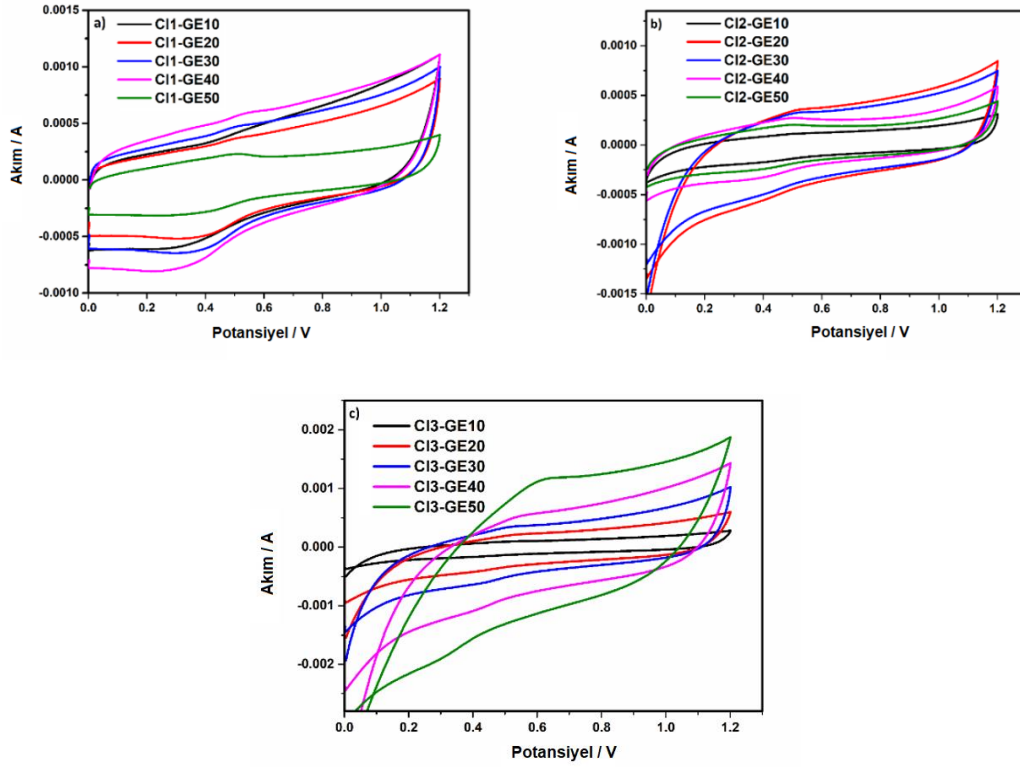


Şekil 4.100 Cl-GE'lerin Hazırlanma Basamakları



Şekil 4.101 Cl-katkılı grafenin reaksiyon mekanizması

Klor içeren oksijenli fonksiyonel gruplar katkılı grafen esaslı elektrotların sentezi için bir interkalasyon mekanizması önerilmiştir. Klor içeren oksijen gruplarının grafen yapısına katkılama mekanizması alıcı tipi interkalasyon ile sağlanmıştır [310]. Bu mekanizmaya göre elektrolit içindeki perklorat anyonları, oksidasyon işlemi sırasında alıcı olarak görev yapar ve grafen tabakaları arasına girer. Bu arada, karbokasyon oluşumu meydana gelerek ve perklorat anyonları karbokasyon ile bağlanmıştır [301,302]. Klor içeren oksijenli fonksiyonel gruplar katkılı grafen elektrotları, farklı döngü sayılarında (10, 20, 30, 40 ve 50) dönüşümlü voltametri kullanılarak sentezlenmiştir. Daha sonra elektrotların 1.0 M sülfürik asit çözeltisinde 0 V ile 1.2 V arasındaki kapasitif davranışları incelenmiştir. Farklı voltametrik çevrimler üzerinden hazırlanan Cl1-GE'lerin, Cl2-GE'lerin ve Cl3-GE'lerin dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.80a,b ve c'de gösterilmiştir. Voltamogramlardaki dikdörtgen şekile yakınlık ve yüksek akım değerleri, hazırlanan elektrotların kapasitif özelliği ile ilişkilendirilmiştir [303,304]. Sadece çalışmanın bu aşamasında en yüksek akım kontrol edilerek, farklı potansiyel aralıklarında elektrot hazırlığı için optimum döngü belirlenmiştir (Şekil 4.80). Cl1-GE40 (40 voltametrik döngüde hazırlanmış), Cl2-GE20 (20 voltametrik döngüde hazırlanmış) ve Cl3-GE50 (50 voltametrik döngü üzerinden hazırlanmış) şarj deşarj testleri için elektrotlar bu voltamogramlara göre seçilmiştir (Şekil 4.80). En yüksek kapasiteler ve en yüksek pik akımları, bu elektrot bileşimleriyle gözlenmiştir. Cl1-GE40, Cl2-GE20 ve Cl3-GE50, elektrot yüzeyindeki artmış oksijenli gruplar ve Cl içeren fonksiyonel gruplar nedeniyle dönüşümlü voltamogramlarında en yüksek akıma sahip olmuşlardır.



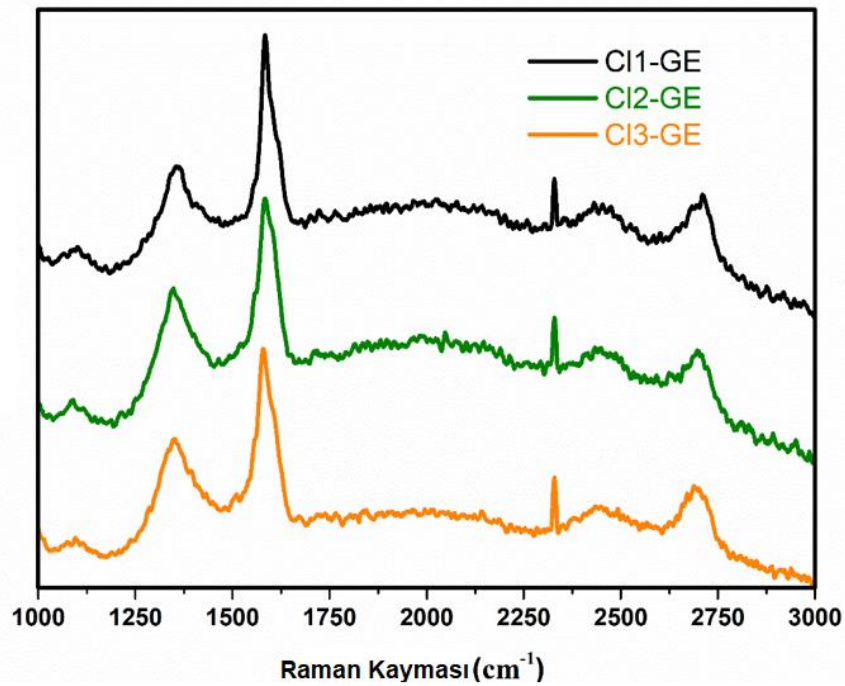
Şekil 4.102 Cl katkılı grafen esaslı elektrotların **a)** Cl1-GE, **b)** Cl2-GE ve **c)** Cl3-GE'nin 50 mV.s^{-1} tarama hızında Ag/AgCl'ye (3.0 M KCl'de) karşı 1.0 M H_2SO_4 'teki 0.0 V ile 1.2 V arasında elde edilen dönüşümlü voltamogramları

4.28 Cl-Katkılı Grafen Elektrotların Spektroskopik ve Morfolojik

Karakterizasyonu

Klor içeren oksijenli fonksiyonel grup katkılı grafen elektrotların karakterize edilmesinde Raman spektroskopisi kullanılmıştır. Cl1-GE40, Cl2-GE20 ve Cl3-GE50 elektrotlarının Raman spektrumları Şekil 4.81'de gösterilmiştir. D bandı (1350 cm^{-1}), G bandı (1580 cm^{-1}) ve 2D bandı (2700 cm^{-1}) tüm spektrumlarda görülmüştür. D pikleri, grafen halkalarında sp^2 hibritlenmiş karbon kusurlarını gösterir. G piki, bağ yapısındaki sp^2 gerilmesinden kaynaklanır [315]. I_D/I_G oranı, karbon esaslı malzemelerin optik özelliklerine ilişkin bilgi verir [316]. Cl1-GE40, Cl2-GE20 ve Cl3-GE50 elektrotlarının I_D/I_G oranları 0,452, 0,576 ve 0,590 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, Cl-GE elektrotları için optik geçirgenliğin Cl3-GE'den Cl1-GE'ye düştüğünü göstermiştir. I_D/I_G oranı ile ters ilişkili, nanokristalin alan boyutu (L_a) değerleri Tuinstra ve Koenig denklemi (TK) ile hesaplanmıştır. L_a

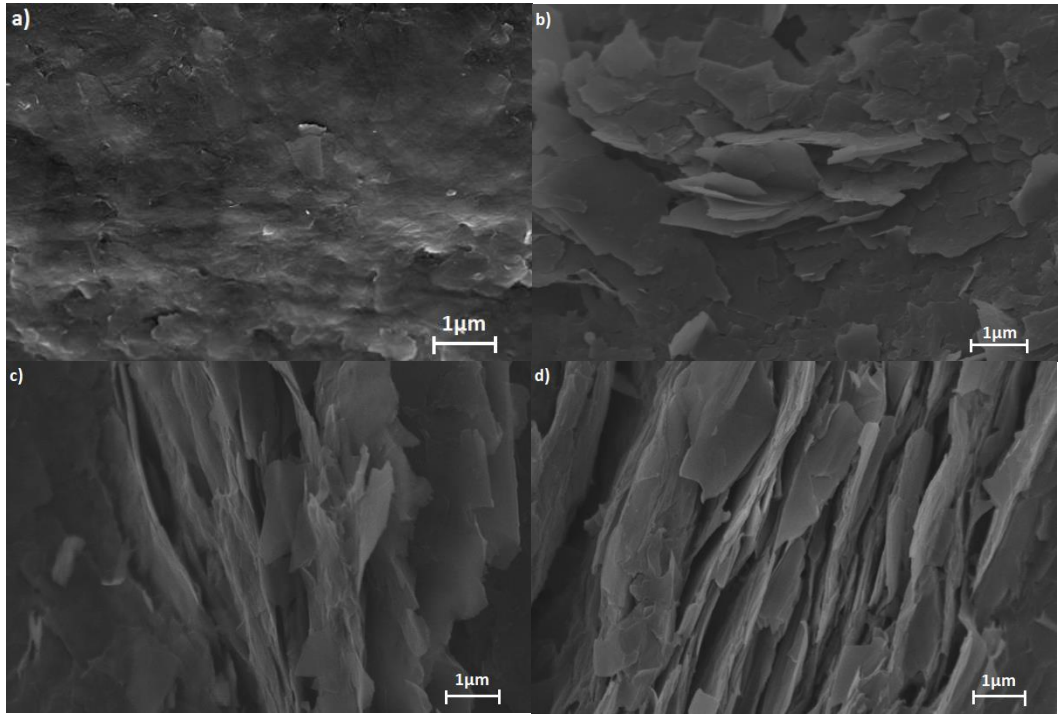
değerleri 98 (Cl1-GE), 74 (Cl2-G2) ve 71 (Cl3-GE) (C (λ), 44 Å) olarak bulunmuştur. sp^2 karbon halkaları Cl1-GE için 38 sp^2 , Cl2-GE için 34 sp^2 ve Cl3-GE için 28 sp^2 karbon halkası olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, geniş potansiyel aralığında (Cl1-GE) sentezlenen elektrottan dar potansiyel aralığında (Cl3-GE) sentezlenen elektrota kadar karbon halka sayısının azaldığını göstermiştir. Bunun nedeni, dar potansiyel aralıkta indirgenmemiş oksijen gruplarının halka kusurlarında artışa neden olması ve hibridize yapıyı etkilemesi olarak düşünülmüştür [307,308].



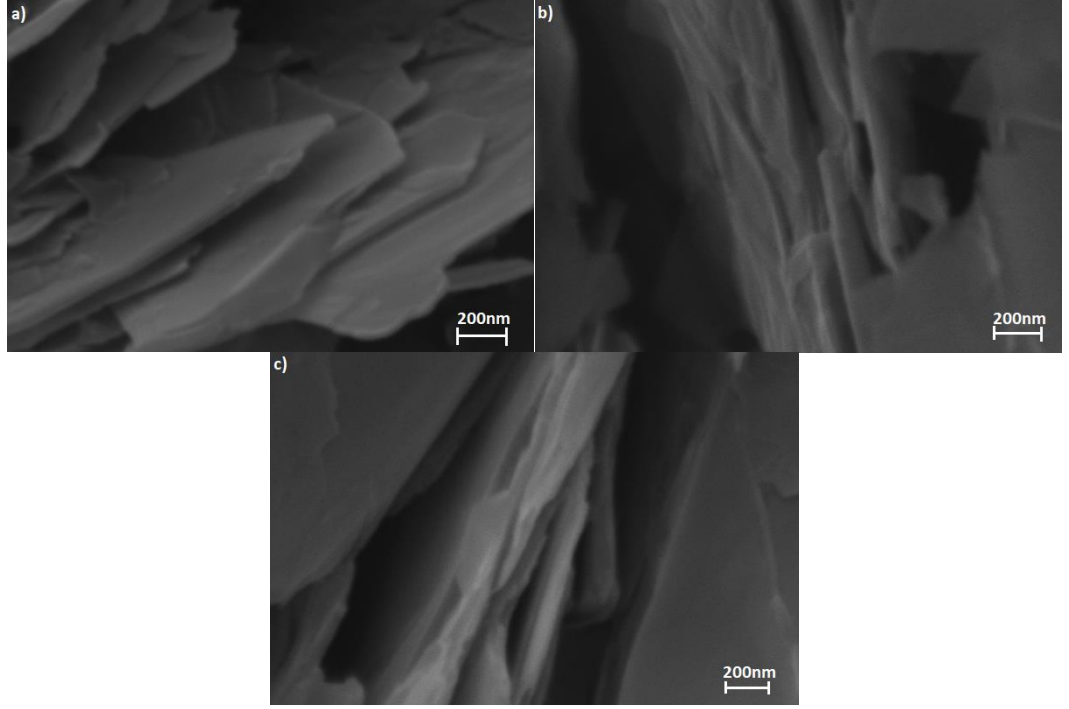
Şekil 4.103 Cl1-GE40, Cl2-GE20 ve Cl3-GE50'nin Raman Spektrumları

Cl-katkılı grafen tabakalarının oluşumu ile KGE'ler üzerindeki morfolojik etkiyi incelemek için taramalı elektron mikroskobu analizi yapılmıştır. Şekil 4.82a,b,c ve d'de, 20000x büyütmede KGE, Cl1-GE40, Cl2-GE20 ve Cl3-GE50'nin SEM görüntüleri gösterilmiştir. Şekil 4.83'de süperkapasitör performansları incelenen elektrotların (Cl1-GE40, Cl2-GE20 ve Cl3-GE50) 100000x büyütmede SEM fotoğrafları verilmiştir. KGE'nin SEM görüntüsünde görünür tabaka olmamasına rağmen (Şekil 4.82a), Cl1-GE40 (Şekil 4.82b), Cl2-GE20 (Şekil 4.82c), ve Cl3-GE50 (Şekil 4.82d) görüntüler grafen tabakalarının oluşumunu desteklemiştir (Şekil 4.82 ve Şekil 4.83). Ayrıca, Cl3-GE50 elektrodunda grafen

tabakalarının en yüksek oranı görülmüştür (Şekil 4.83d). Cl3-GE50 elektrodunun yüzeyinde klor içeren oksijenli fonksiyonel gruplar ve artan grafen tabakaları nedeniyle kusurlara neden olmuştur. Sentez sırasında klor içeren oksijenli fonksiyonel gruplar azaltılmadığı için interkalasyonu artırarak daha fazla klor içeren fonksiyonel grupların yapıya dahil edilmesini sağlamıştır. Böylece elektrot yüzeyindeki grafit tabakaları hızla açılmış ve grafitten grafene dönüşüm artmıştır [319].



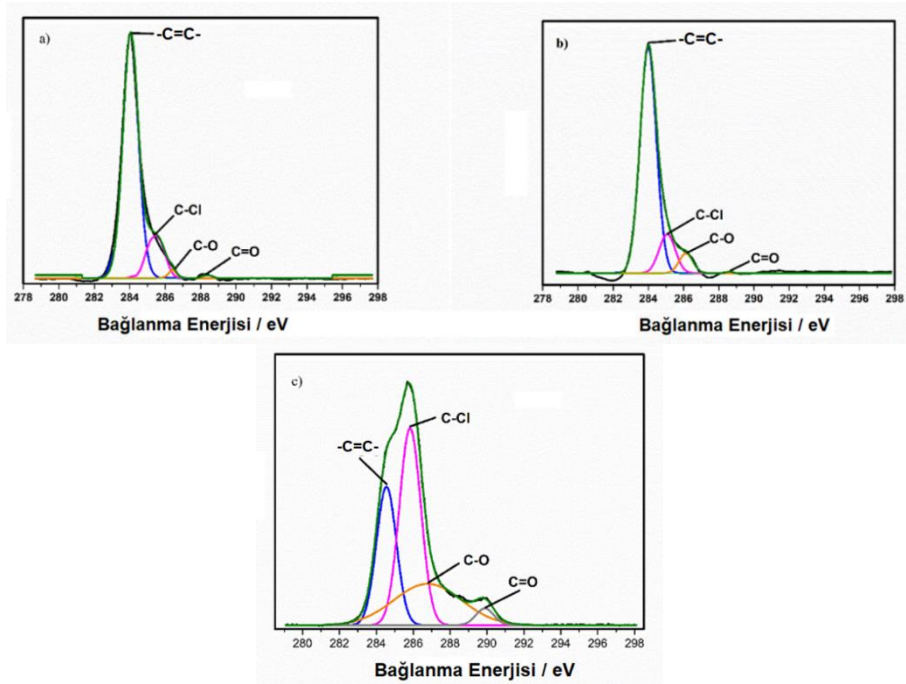
Şekil 4.104 a) KGE, b) Cl1-GE40, c) Cl2-GE20 ve d) Cl3-GE50'nin 20000× büyüklüğünde SEM görüntüleri



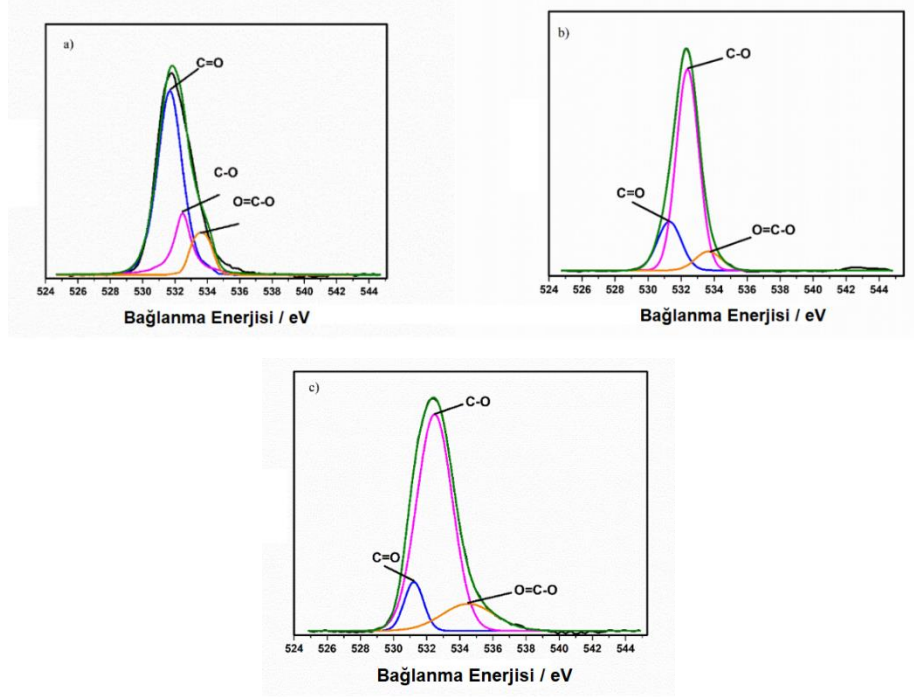
Şekil 4.105 a) Cl1-GE40, b) Cl2-GE20 ve c) Cl3-GE50'nin 100000× büyüklüğünde SEM görüntüleri

Klor içeren oksijenli fonksiyonel grup katkılı elektrotların kimyasal yapısını belirlemek için XPS analizi yapılmıştır. Şekil 4.84a,b, ve c'de C1s XPS spektrumları gösterilmiştir. 284.6, 285.6, 286.6 ve 288.8 eV civarındaki pikler $-C=C-$, $-C-Cl$, $-C-O$ ve $-C=O$ bağını temsil etmektedir (Şekil 4.84a,b ve c) [320]. Şekil 4.84c'de 285,5 eV civarında gelen $-C-Cl$ pikinin yoğunluğunda önemli bir artış olduğu gözlenmiştir. Bu sonuç, Cl3-GE elektrodunun sentezi sırasında yapıya daha fazla $-Cl$ katkılı olduğunu göstermiştir. Bu sonuç, Cl3-GE'nin elektronik yapısının Cl1-GE ve Cl2-GE'den daha gelişmiş olabileceğinin bir göstergesi olmuştur. Şekil 4.85a,b,c ve d'de, klor içeren fonksiyonel grup katkılı elektrotların O1s spektrumlarını gösterir. Gözlemlenen pik noktaları 531.2, 532.3 ve 533.5eV'da $-C=O$, $-C-O$ ve $O=C-O$ bağ yapılarını temsil etmiştir [311,312]. Şekil 4.85a'da yaklaşık 531.2 eV'de gözlemlenen $-C=O$ bağının yoğunluğu en yüksek olduğu gözlenmiştir. Şekil 4.85 b ve 3.85 c'de Cl2-GE ve Cl3-GE elektrotlarının O1s spektrumlarındaki $-C=O$ bağının yoğunluğu, Cl1-GE elektrotunun O1s spektrumuna göre azalmıştır (Şekil 4.85a). Bununla birlikte, yaklaşık 532.3 eV'de gözlemlenen $-C-O$ bağının kuvvetinde hem Cl2-GE hem de Cl3-GE'nin O1s spektrumunda bir artış

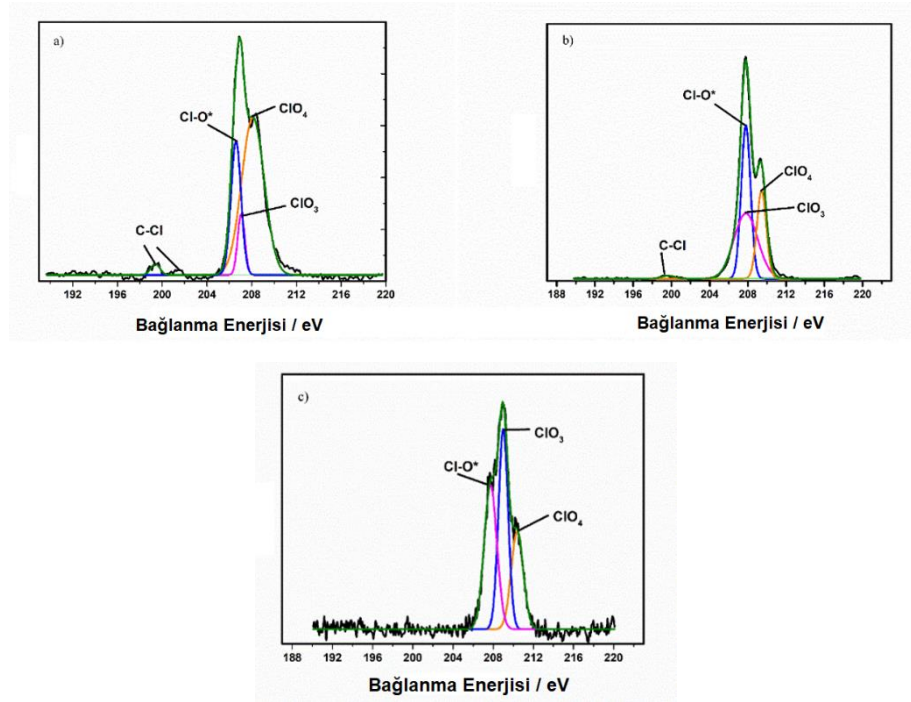
gözlendiği görülmektedir. Bu muhtemelen, indirgenmemiş oksijen grupları nedeniyle grafen halkasında kusurlara yol açan sentez potansiyeli aralıklarının bir sonucu olarak ortaya çıkmıştır[317]. Cl2p XPS spektrumları (Şekil 4.86) incelendiğinde klor'un yapıya 196 eV ile 204 eV arasında zayıf bir şekilde kovalent olarak bağlandığı gözlenmiştir (Şekil 4.86 a). Bununla birlikte, 196 ile 204 eV'de görülen -C-Cl pikleri Şekil 4.84c'de gözlenmemiştir. Bu sonuç, Cl3-GE elektrodunun yüzeyindeki klorlu yapıların yüzeye oksijenle katkıda bulunduğunu göstermiştir. Ek olarak, -ClO₃ ve -ClO₄ gruplarının pikleri 206.8 eV ve 209.7 eV'de gözlenmiştir(Şekil 4.86a, 4.86b ve 4.86c) [124]. Yaklaşık 206.2 eV'de gözlemlenen pik, muhtemelen oksijenli klor radikalleri ile ilgili olduğu bildirilmiştir [152,244,313]. Uygulanan potansiyelin Cl-GE oluşumu üzerindeki etkileri, XPS spektrumundaki C1s, O1s ve Cl2p'den anlaşılabilir. Sonuçlar, Yucel Metodu ile hazırlanan elektrotların klor ve oksijen ile fonksiyonel modifikasyonunun dönüşümlü voltametri ile tek basamakta elde edildiğini göstermiştir.



Şekil 4.106 a) Cl1-GE40, b) Cl2-GE50 ve c) Cl3-GE50 elektrotlarının C1s XPS spektrumları



Şekil 4.107 a) Cl1-GE40, b) Cl2-GE50 ve c) Cl3-GE50 elektrotlarının O1s XPS spektrumları

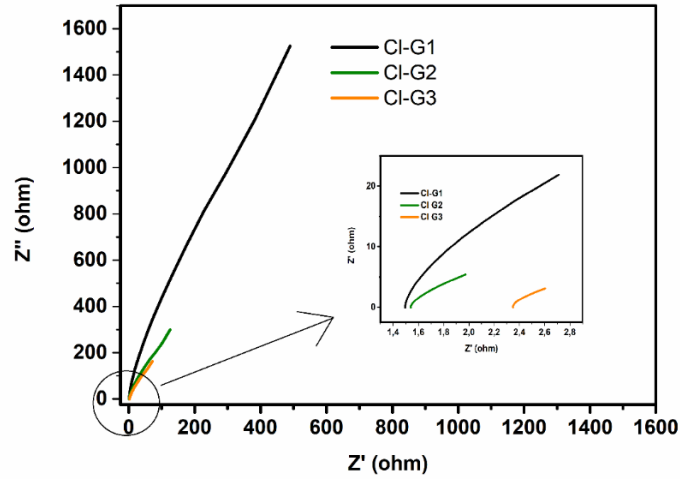


Şekil 4.108 a) Cl1-GE40, b) Cl2-GE50 ve c) Cl3-GE50, elektrotlarının Cl1s XPS spektrumları

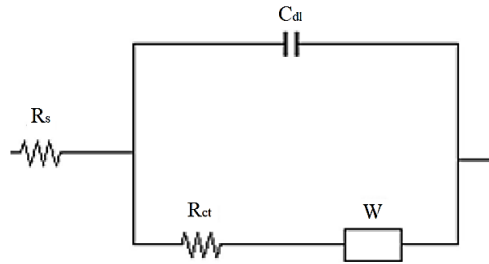
4.29 Cl-Katkılı Grafen Elektrotların Elektrokimyasal Empedans Spektroskopik Karakterizasyonu

Cl-GE'lerin karakterizasyonu için EIS analizi yapılmıştır. EIS analizinde çözelti direnci (R_s), yük transfer direnci (R_{ct}), çift tabaka kapasitans (C_{dl}) ve Warburg empedansı (W) incelenmiştir. R_s değeri, elektrot sistemindeki elektrolit ve elektrik bağlantılarından oluşur. R_{ct} değeri, elektrot ile elektrolit arasında aktarılan yükün direncini ifade eder. C_{dl} , elektrotların kapasitif davranışıyla ilgilenir. W aynı zamanda mobil iyonların elektrot yüzeyine difüzyon hızıyla da ilgilidir [204,257]. Şekil 4.87a'da, Cl1-GE40, Cl2-GE20 ve Cl3-GE50'nin eşdeğer bir devre modeline uygun olarak fitlenmiş EIS spektrumları gösterilmiştir. Cl1 - GE40, Cl2 - GE20 ve Cl3 - GE50 spektrumları Şekil 4.87b'de gösterilen eşdeğer devre modeline göre takılmıştır. Fitleme işleminde hata oranı %5'in altında olduğu gözlenmiştir. Tüm empedans spektrumları 1.0 M H_2SO_4 'te alındığından, R_s değerleri 1.415'ten 2.350'a küçük bir değişiklik göstermiştir. R_{ct} değerleri Cl1 - GE40, Cl2 - GE20 ve Cl3 - GE50 için 1.550, 1.650, 2.415 Ω olarak belirlenmiştir (Tablo 4.17). Elektrotların kimyasal bileşimleri farklı olsa da XPS spektrumundan anlaşılabileceği üzere R_{ct} değerleri arasında farklılıklar bulunduğu gözlenmiştir. Bununla birlikte, yapıdaki oksijen miktarının bir fonksiyonu olarak, R_s 'ye göre R_{ct} değeri, Cl3-GE'den Cl1-GE'ye küçük bir fark göstermiştir. Cl1-GE'deki R_{ct} değerinin en az gözlenmesi elektrotun yapısındaki -C-Cl- gruplarının katalitik etkiyi artırmasına katkısı ve reaksiyonun hızlı bir şekilde gerçekleşmesini sağlamıştır [324]. Elektrotların C_{dl} değerleri Cl1 - GE40'tan Cl3 - GE50'ye yükselmiştir (Tablo 4.17). Bu sonuçlar elektrot yüzeylerinin kimyasal yapısı ile ilişkilendirilmiştir. Cl3-GE50 elektrotu dar potansiyel aralığında sentezlendiği için bu elektrotun yüzeyinde - ClO_3 ve - ClO_4 grubu miktarı fazladır. - ClO_3 ve - ClO_4 gruplarının oluşumu ile azalmadıkları için, yüzeydeki kovalent bağ yapıları, grafen elektrot yüzeyine elektrolit penetrasyonunu hızlandırıcı bir etki sağlamış olabilir [49,315]. Bu nedenle, grafen tabakaları arasında büyük miktarlarda adsorbe edilen elektrolit aracılığıyla Cl3-GE50 elektrot yüzeyine yüklenen büyük miktarda iyon, geç deşarj işlemine izin vermiştir. En yüksek Warburg empedans değerine sahip elektrot Cl3-

GE50'dir (Tablo 4.17). Yapısal ve kimyasal karakterizasyon bu sonucu desteklemiştir. Yüzeyinde daha fazla oksijen içeren fonksiyonel grup içeren Cl3-GE50 elektrodunun iyon difüzyon hızı, artan katalitik etkiye bağlı olarak daha yüksek olmuştur.



b)



Şekil 4.109 a) Cl1-GE40, Cl2-GE20 ve Cl3-GE50, elektrodunun empedans spektrumları ve **b)** fitleme işleminden kullanılan eş değer devre modeli

Tablo 4.17 Cl-katkılı grafen esaslı elektrotların fitlenmiş EIS spektrum verileri

Elektrot	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)	C_{dl} (F)	W
Cl-G1	1.415	1.550	0.00166	0.00134
Cl-G2	1.540	1.650	0.00263	0.00385
Cl-G3	2.350	2.415	0.00473	0.00590

4.30 Süperkapasitör Uygulamasında Cl-Katkılı Grafen Elektrotların Dönüşümlü Şarj Deşarj Testleri

Hazırlanan Cl1-GE40, Cl2-GE20 ve Cl3-GE elektrotlarının süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanımlarını incelemek için dönüşümlü şarj-deşarj testleri yapılmıştır. Şekil 4.88’de, 1.0 M sülfürik asitte Cl1 - GE40, Cl2 - GE20 ve Cl3 - GE50'nin şarj-deşarj eğrileri gösterilmiştir. Cl3-GE50 elektrot 253.1 mF'de en yüksek kapasitans değerine sahip olmasına rağmen, elektrot ilk 100 şarj-deşarj döngüsünde kapasitesini yaklaşık %10 kaybetmiştir (Şekil 4.88). Cl3-GE50 elektrot, kalan 900 döngü için kapasitans değerini sabit tutmuştur. Cl3-GE elektrot, yapısında Cl1-GE ve Cl2-GE'ye göre daha fazla klor içeren fonksiyonel grup içerdiği için en yüksek kapasitans değerine ulaşmıştır. İlk 100 döngüde Cl3-GE50 elektrodundaki kapasitans azalma oranı' nın Cl1-GE40 ve Cl2-GE20'den daha yüksek olduğu görülmüştür (Şekil 4.88). Bu sonuç, klor içeren fonksiyonel grupların etkisi altında yüzey alanındaki kademeli artışla yorumlanmıştır. Bu durum nedeniyle, Cl3-GE50 elektrodunun ilk 100 şarj deşarj döngüsü sırasında grafen tabakaları arasındaki elektrolit penetrasyonunun gecikmesinden dolayı adsorbe edilmiş ve desorbe edilmiş iyonlar arasında kısa süreli bir dengesizlik oluşmuştur. Bununla birlikte, devam eden dönüşümlü şarj deşarjlarında, bir düşüş meydana gelmemiş ve kararlı durum korunmuştur. Cl1-GE40 ve Cl2-GE20 için deşarj kapasitansları 24.8 ve 126.4 mF olarak belirlenmiştir. Kapasitansların Cl3-GE50'den Cl1-GE40'ye hızlı düşüşü, aynı eğilime sahip elektrotların yüzeyindeki klor içeren fonksiyonel grupların ($-ClO_3$ ve $-ClO_4$) azalmasına bağlanabilir. Ayrıca Cl3-GE50'de daha yüksek miktarlarda bulunan $-ClO_3$ ve $-ClO_4$ grupları görece daha fazla grafen tabakalarının oluşmasına neden olmuş olabilir. Bu durum nedeniyle en yüksek deşarj kapasitans değeri Cl3-GE50 olarak bulunmuştur. Oksijen içeren fonksiyonel grupların azalması, şarj deşarjı sırasında iyonların dengeli bir şekilde adsorbe edilmesini ve desorbe edilmesini sağlarken, Cl1-GE40 elektrodunun kapasitansı ilk 100 döngüde yaklaşık %3 oranında azalarak kararlı bir yapı ortaya çıkarmıştır. Şekil 4.89 a,b ve c’de Cl1-GE40, Cl2-GE20 ve Cl3-GE50'nin kulombik verimliliği gösterilmiştir. En yüksek kulombik verimlilik en yüksek özgül

kapasitans ile Cl3-GE50 elektrotta 101 ± 1.0 olarak gözlenmiştir (Şekil 4.89 a). En düşük kulombik verimlilik, en düşük spesifik kapasitans ile Cl1 - GE40 elektrotta görülmüştür ve dönüşümlü şarjdeşarj testinin neredeyse sonuna doğru % 100 seviyelere ulaşmıştır. Cl1-GE40, Cl2-GE20 ve Cl3-GE50'nin spesifik kapasitans değerleri Eşitlik (1) [326] 'e göre hesaplanır.

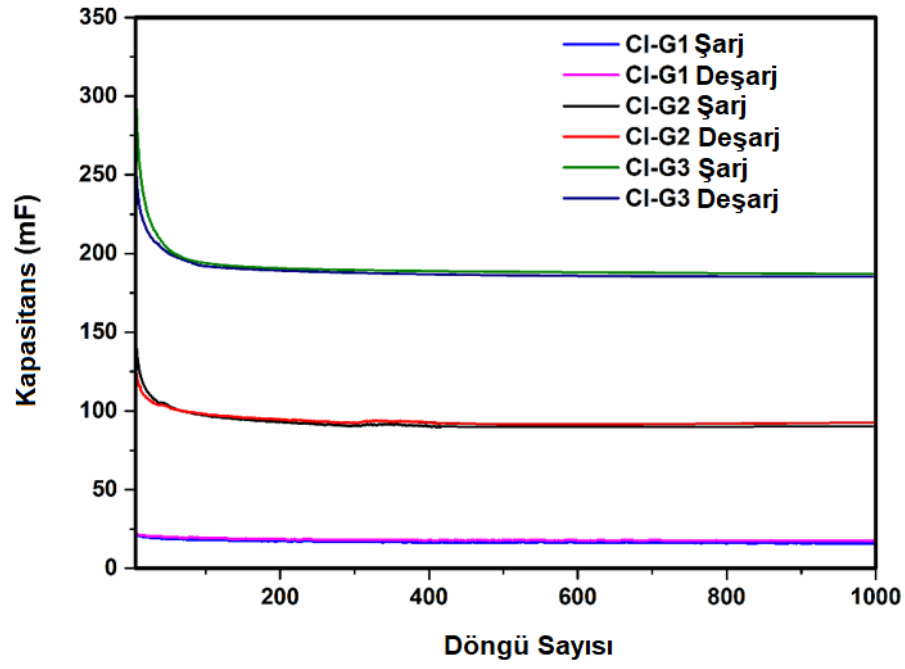
$$C = i\Delta t / (\Delta V.A) \quad (4.1)$$

C; özgül kapasitans, Δt ; boşaltma sırasındaki süre, I; şarj veyadeşarj akımı, A; yüzey alanı ve ΔV ;deşarj gerilimi.

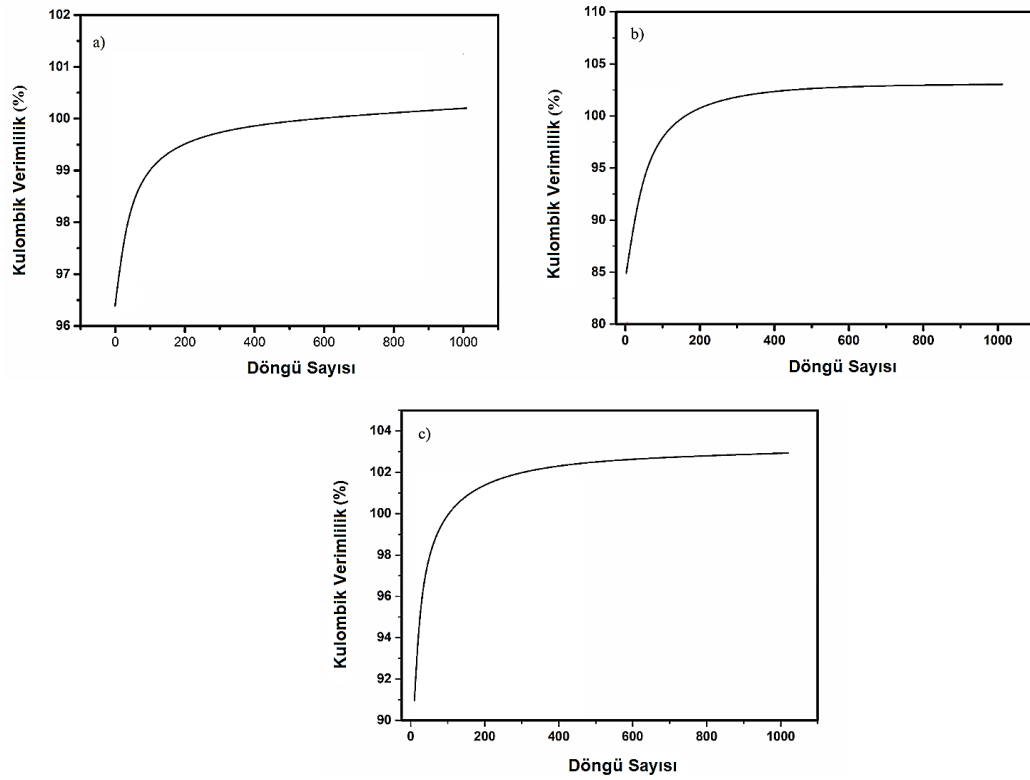
Tablo 4.18'de dönüşümlü şarjdeşarj testlerine tabi tutulan Cl1-GE40, Cl2-GE20 ve Cl3-GE50 elektrotlarının özgül kapasitans değerlerinin literatürdeki diğer çalışmalarla karşılaştırılması gösterilmiştir. Sonuçlar, özellikle Cl3-GE50 elektrodunun, literatürdeki metal oksit-grafen, polimer-grafen kompozitlerine kıyasla daha yüksek bir özgül kapasitansa sahip olduğunu göstermiştir. Cl3-GE50 hazırlanan diğer elektrotlara göre daha yüksek klor içeren oksijenli fonksiyonel gruplara sahip olduğu için en iyi özgül kapasitans değerine ulaşmıştır. Farklı şarj vedeşarj akımlarındaki elektrotların özgül kapasitans değerlerini eşleştirmek için 1'den 50mA.cm⁻²'ye kadar beş farklı akım yoğunluğunda şarjdeşarj testleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.90). 10mA.cm⁻²'den yüksek akım yoğunluklarında özgül kapasitans değerlerinde bir azalma olmuştur. Şekil 4.91'de Cl1-GE40, Cl2-GE20 ve Cl3-GE50 elektrotlarının güç ve enerji yoğunluğu değerleri bir ragon grafiği üzerinde gösterilmiştir. Sonuç olarak, Cl3-GE50 elektrot için 734.4 mJ.cm⁻² enerji yoğunluğu ve 21.3 mW.cm⁻² güç yoğunluğu elde edilmiştir. Cl1-GE40, Cl2-GE20 ve Cl3-GE50 elektrotlarının enerji ve güç yoğunluklarını hesaplamak için 2 ve 3 eşitlikleri kullanılmıştır [317,318].

$$E = 1/2 C.V^2 \quad (4.2)$$

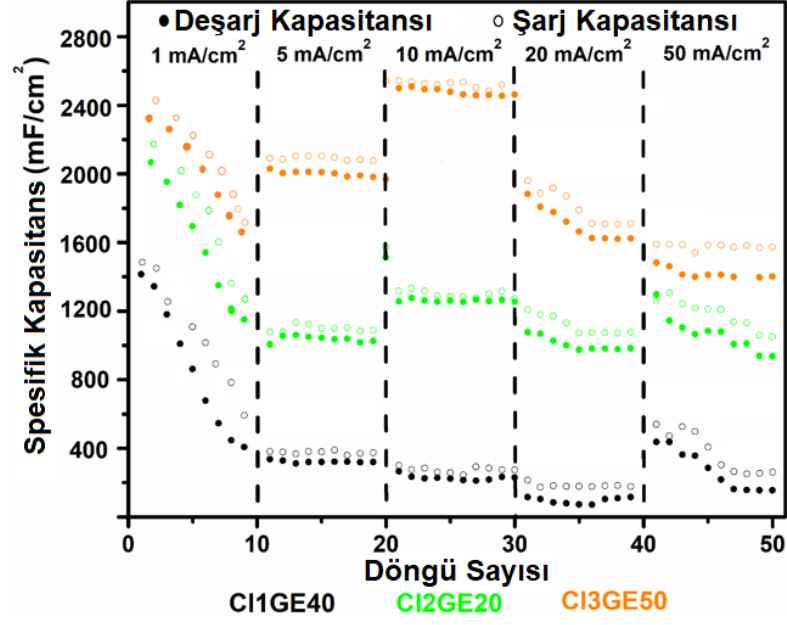
$$P = E/\Delta t \quad (4.3)$$



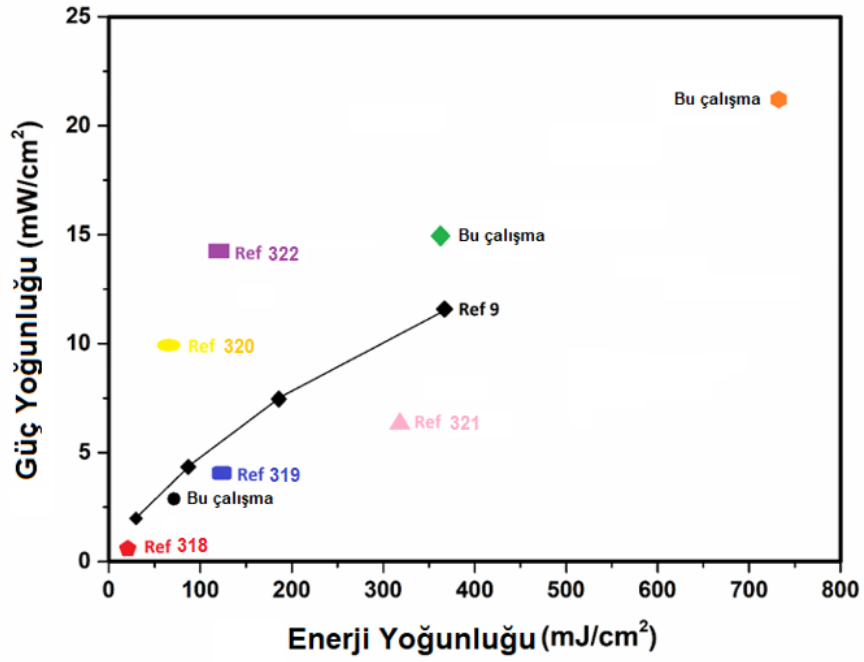
Şekil 4.110 Cl1-GE40, Cl2-GE20 ve Cl3-GE50 elektrotlarının 1000 döngü boyunca elde edilen spesifik kapasitansları



Şekil 4.111 a) Cl1-GE40, b) Cl2-GE20, ve c) Cl3-GE50 elektrotlarının şarj deşarj döngüleri boyunca elde edilen kulombik verimlilikleri



Şekil 4.112 Cl1-GE40, Cl2-GE20 ve Cl3-GE50 elektrotlarının farklı şarj-deşarj akım yoğunluklarındaki spesifik kapasitansları



Şekil 4.113 Cl-Katkılı Grafen Elektrotların enerji ve güç yoğunluğunu gösteren Ragon Eğrisi

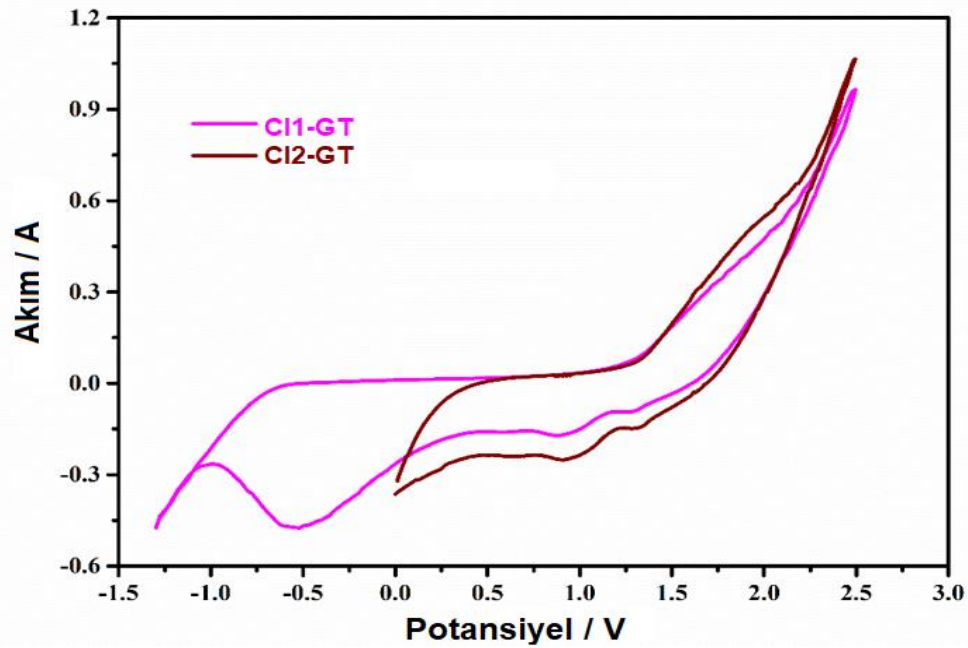
Tablo 4.18 Cl-katkılı grafen esaslı elektrotların spesifik kapasitanslarının literatürle karşılaştırılması

Elektrot	Elektrolit	Spesifik Kapasitans (mF.cm ⁻²)	Akım Yoğunluğu (mA.cm ⁻²)	Ref.
rGO/PPy NT	H ₂ SO ₄ /PVA	807	1	[329]
Selüloz/GO/PANI	PVA/H ₂ SO ₄	1218	1	[330]
V ₅ O ₁₂ /VO ₂	5.0 M LiCl	5003	1	[331]
Pamuk Esaslı Karbon Elektrotlar	6.0 M KOH	1087.9	2	[332]
PPy Kaplı Kağıt Elektrotlar	PVA/H ₃ PO ₄	2579	20	[333]
VO ₂ Nanoflowers/3D Grafen	0.5 M K ₂ SO ₄	466	3	[334]
GN/AC/MnO ₂ Kompozit Elektrot	PVA/Na ₂ SO ₄	1231	0.5	[335]
MnO ₂ / Karbon Kompozit	PVA/LiCl	4475	1	[336]
N/O- Karbon Fiber	6.0 M KOH	1385	1	[337]
Ni Köpük/N-CNTs/NiCo ₂ O ₄	2.0 M KOH	680	1	[338]
RuO ₂ grafen ve CNT hibrit Köpük	2.0 M Li ₂ SO ₄	1110	1	[339]
Cl1-GE40	1.0 M H ₂ SO ₄	248.5	10	Bu çalışma
Cl2-GE20	1.0 M H ₂ SO ₄	1264.8	10	Bu çalışma
Cl3-GE50	1.0 M H ₂ SO ₄	2531	10	Bu çalışma

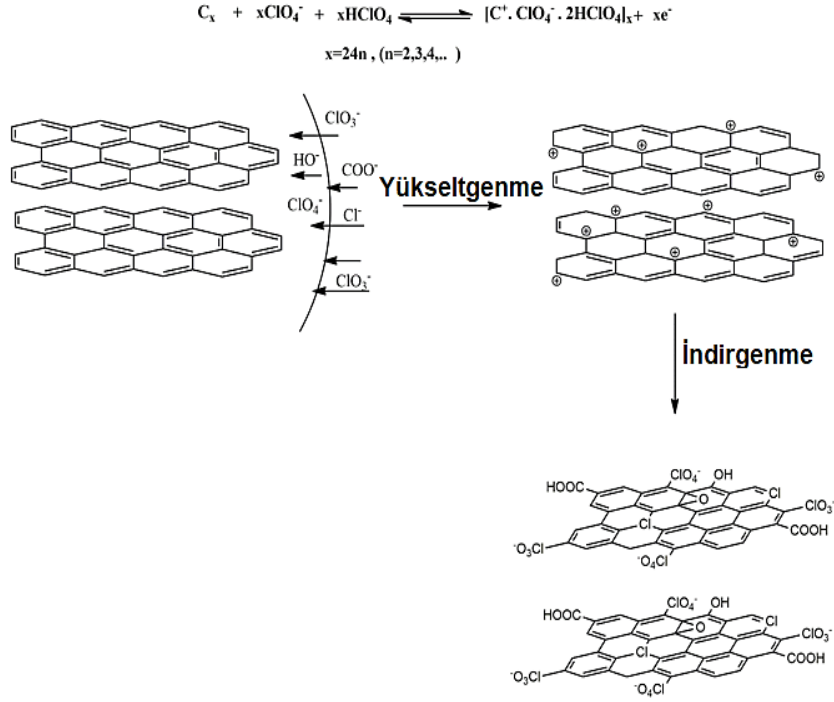
4.31 Cl-Katkılı Grafen Tozlarının Dönüşümlü Voltametri ile Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Klor içeren oksijenli fonksiyonel grup katkılı grafen tozları, potansiyel aralığının yüzeyde oluşan fonksiyonel gruplardaki seçiciliğini göstermek amacıyla farklı potansiyel aralıklarında grafit gibi ucuz bir öncül kullanılarak 5.0 M HClO₄ destek elektroliti içerisinde Yucel Metodu ile üretilmiştir. Yucel Metot ile üretilen klor içeren oksijenli fonksiyonel grup katkılı grafen tozlarıyla kıyaslama yapmak ve grafen oksit tozlarının simetrik süperkapasitördeki etkisini incelemek amacıyla klor katkılı grafen oksit tozları sentezlenmiştir. Grafit rotun 5.0 M HClO₄ içerisindeki, farklı çalışma potansiyel aralıklarının elektrokimyasal davranışına etkisini incelemek amacıyla dönüşümlü voltamogramlar alınmıştır (Şekil 4.92). Taranan potansiyel aralığının etkisiyle fonksiyonel grupların oluşumu kontrol edilmiştir. Sentez sırasında en geniş potansiyel aralığı -1.3 V'dan 2.5 V'a olacak şekilde anodik ve katodik pikler belirlenmiştir. Potansiyel taraması -1.3 V dan 2.5 V'a doğru gidildikçe yükseltgenme ile birlikte yüzeyde klor içeren oksijenli fonksiyonel gruplar, hidroksil, karboksil gibi gruplar oluşmuştur. 2.5 V dan -1.3 V'a doğru gidildikçe yüzeyde oluşan oksijenli fonksiyonel gruplar indirgenme ile birlikte grafen yapısına katılmışlardır. Şekil 4.92'de gözlenen yaklaşık 1.8 V'da görülen geniş pik klorat, perklorat, klorit, hidroksil, epoksi, karboksilik asit gibi oksijen içeren fonksiyonel grupların oluşumu ile ilişkilendirilmiştir. Yükseltgenmenin bitmesiyle başlayan indirgenme işleminde ise yaklaşık 1.32 V, 0.85 V, 0.6 V ve -0.5 V civarında gözlenen pikler oluşan oksijenli grupların daha az oksijenli gruplara indirgenmesi ile ilişkilendirilmiştir [109,112,198]. Bu potansiyel aralığında üretilen grafen tozları Cl1-GT olarak isimlendirilmiştir. Katodik potansiyel aralığında -0.5 V'daki geniş indirgenme piki'nin indirgenme üzerindeki etkisini ortadan kaldırmak ve Cl1-GT'ye göre daha fazla oksijenli grup içeren grafen tozu elde etmek için potansiyel tarama aralığı 0 V'dan 2.5 V'a kadar taranarak grafen tozları üretilmiştir ve üretilen bu tozlar Cl2-GT olarak isimlendirilmiştir. Ayrıca sadece yükseltgenmenin olduğu dolayısıyla daha fazla miktarda oksijenli fonksiyonel grup içeren klor katkılı grafen oksit tozu

kronoamperometri yöntemiyle 2.5 V sabit potansiyelde sentezlenmiştir. Sentez esnasında klor katkılı oksijenli fonksiyonel grup katkılı grafen tozları artan voltametrik döngülerle birlikte elektrokimyasal hücre içerisine tabakalar halinde dökülmüşlerdir. Grafen yüzeyine kovalent olarak bağlanan klor içeren oksijenli fonksiyonel grupların, potansiyel aralıklarının değiştirilmesiyle kontrol edilebilirliği Yucel Metodun üstün yanlarından biridir. Elde edilen grafen tozlarının kimyasal ve morfolojik yapıları birbirlerinden farklıdır. Ayrıca uygulama esnasında kimyasal ve morfolojik yapılarının birbirlerinden farklılığı simetrik süperkapasitörlerin birbirlerinden farklı performansları ile de gösterilmiştir. Ayrıca klor içeren oksijenli grupların tabakalar arasına girmesiyle tabakaların daha da genişlemesine yardımcı olmuşlardır. Klor'un grafen yapısına interkalasyonunu anlatan bir mekanizma önerilmiştir (Şekil 4.93) [97,330,331].



Şekil 4.114 Cl1-GT ve Cl2-GT grafen tozlarının 50 mV.s^{-1} ile Ag/AgCl'ye (3.0M KCl'de) karşı hazırlanması için dönüşümlü voltamogramlar



Şekil 4.115 Klor katkılı grafenin interkalasyon mekanizması

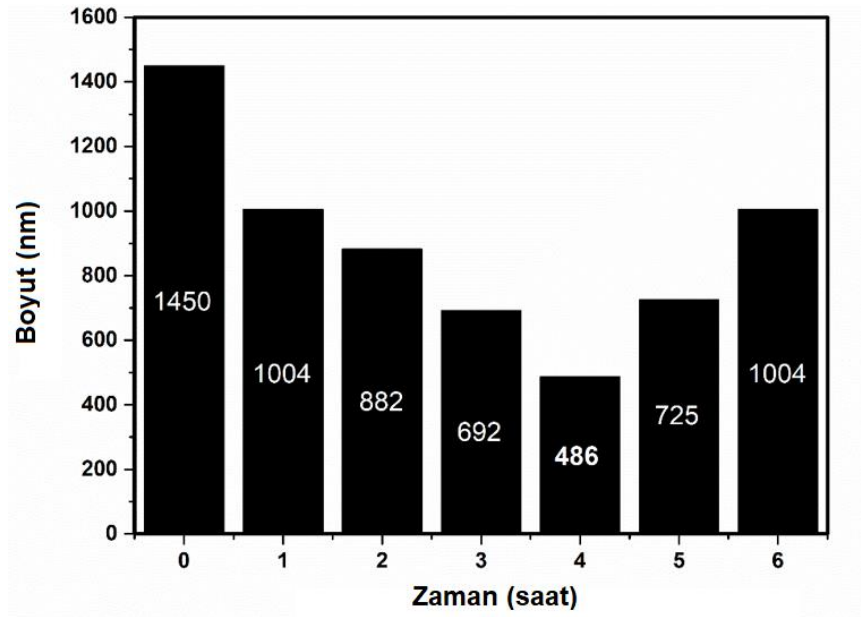
4.32 Cl-Katkılı Grafen Tozlarının BET ve Zeta Potansiyel Analizleri ile Karakterizasyonu

Elektrokimyasal çift tabaka süperkapasitörlerde kapasitansı doğrudan etkileyen birinci derece parametrelerden biri de yüzey alanıdır [342]. Bu sebeple, klor katkılı oksijenli fonksiyonel grup katkılı grafen tozlarının yüzey alanlarını hesaplamak için BET analizi yapılmıştır. Cl-GT'lerin BET yüzey alanları ($m^2.g^{-1}$) Tablo 4.19'da gösterilmiştir. klor katkılı oksijenli fonksiyonel grup katkılı grafen tozlarının elektrot malzemesi olarak kullanılmasıyla hazırlanan düğme pil şeklindeki simetrik süperkapasitörlerde en iyi performansı ve kapasitans değerini Cl2-GT verdiği için bu malzemeye 6 saat boyunca ultrasonik homojenizatörle %100 güç seviyesinde partikül boyutlarının küçülmesi amacıyla öğütme yapılmıştır. Öğütülen Cl2-GT tozları Cl2-GTM olarak isimlendirilmiştir. Öğütme işlemi uygulanmadan Cl2-GT'nin partikül boyutları 1450 nm olarak ölçülmüştür. Öğütme işleminde 4. Saatin sonuna gelindiğinde ölçülen partikül boyutu 486 nm olarak olmuştur (Şekil 4.94). 4. Saat sonrasında partikül boyutu giderek büyümeye devam etmiştir. Bunun sebebi küçük partiküllerin bir araya gelerek

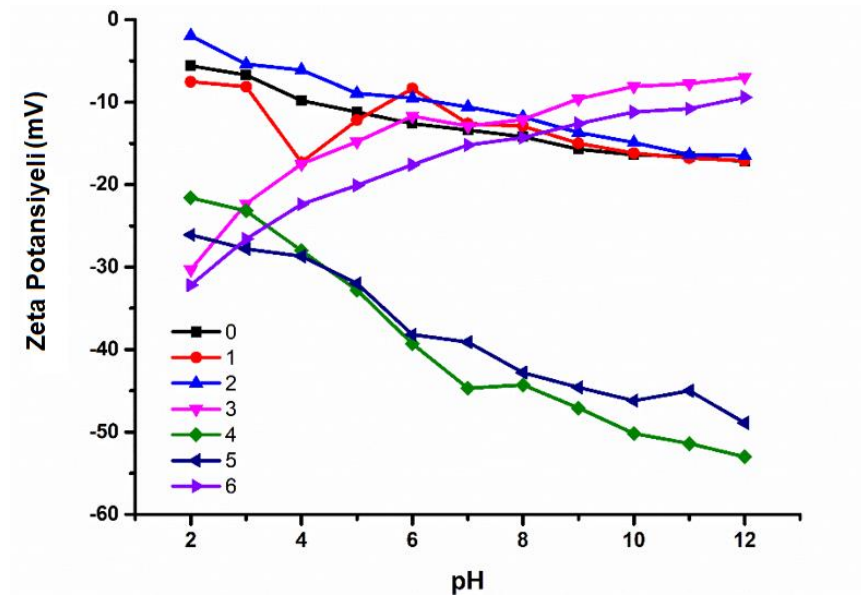
aglomerasyona neden olmasıyla açıklanmıştır. Optimum partikül boyutuna sahip olan 4. saat sonrasında bir beherde saf su içerisindeki klor içeren oksijenli fonksiyonel grup katkılı grafen tozları vakum etüvünde kurutulmuştur ve BET yüzey alanları başlangıçta $20.004 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ iken öğütme işleminin ardından $40.130 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ yüzey alanı hesaplanmıştır. Ultrasonik homojenizatörle öğütme işleminde, bütün saatlerin sonunda pH'a bağlı zeta potansiyelleri ölçülmüştür (Şekil 4.95). 4. Ve 5. saatlerin sonunda ölçülen pH'a bağlı zeta potansiyellerinde yaklaşık pH 7'den sonra koloidal kararlılık gözlenmiştir. Yüzey alanının artışıyla birlikte Cl2-GTM tozlarının yüzeylerindeki fonksiyonel grupların, çözelti ortamına baz özelliğine neden olan OH^- gruplarıyla etkileşimi artmıştır. Ayrıca yüzeydeki oksijenli gruplar ve çözeltideki hidroksil iyonları negatif yüklü olduklarından zeta potansiyeli negaitif yönde artış göstermiştir. Ancak 6. saatte dikkat çekici bir şekilde zeta potansiyel değeri yön değiştirerek, pH arttıkça 0 değerine doğru ilerlemiştir. Küçük partiküller bir araya gelerek aglomerasyona neden olduklarından fonksiyonel grupların çözelti ile etkileşimi azalmıştır. Etkileşim yüzeyi arttıkça ölçülen pH'a bağlı zeta potansiyelleri arasındaki fark daha doğrusal bir durumdadır. Partikül boyutu küçüldükçe sterik engeller giderek azalarak etkileşim yüzeylerinin artışına neden olarak zeta potansiyellerindeki çözelti ile etkileşimlerinden kaynaklanan anlamlı farkların oluşmasına neden olmuştur. Bu sonuçlar Cl2-GTM'nin yüzeyindeki fonksiyonel grupların çözeltideki hidronyum ve hidroksil iyonlarıyla etkileşimde olduğunu göstermiştir. Sulu elektrolit içerisindeki grafen tozlarının davranışına örnek olabilecek şekilde yapılan zeta potansiyel ölçümleri, yüzey ile elektrolit etkileşimlerini açıklayabilmek için kullanılmıştır.

Tablo 4.19 Cl-GT'lerin BET Yüzey Alanları

Grafen Türü	BET Yüzey Alanı ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
Cl1-GT	19.364
Cl2-GT	20.004
Cl-GOT	38.360
Cl2-GTM	40.130



Şekil 4.116 Cl₂-GTM'nin öğütme işleminde her bir saat sonrası ölçülen partikül boyut dağılımı

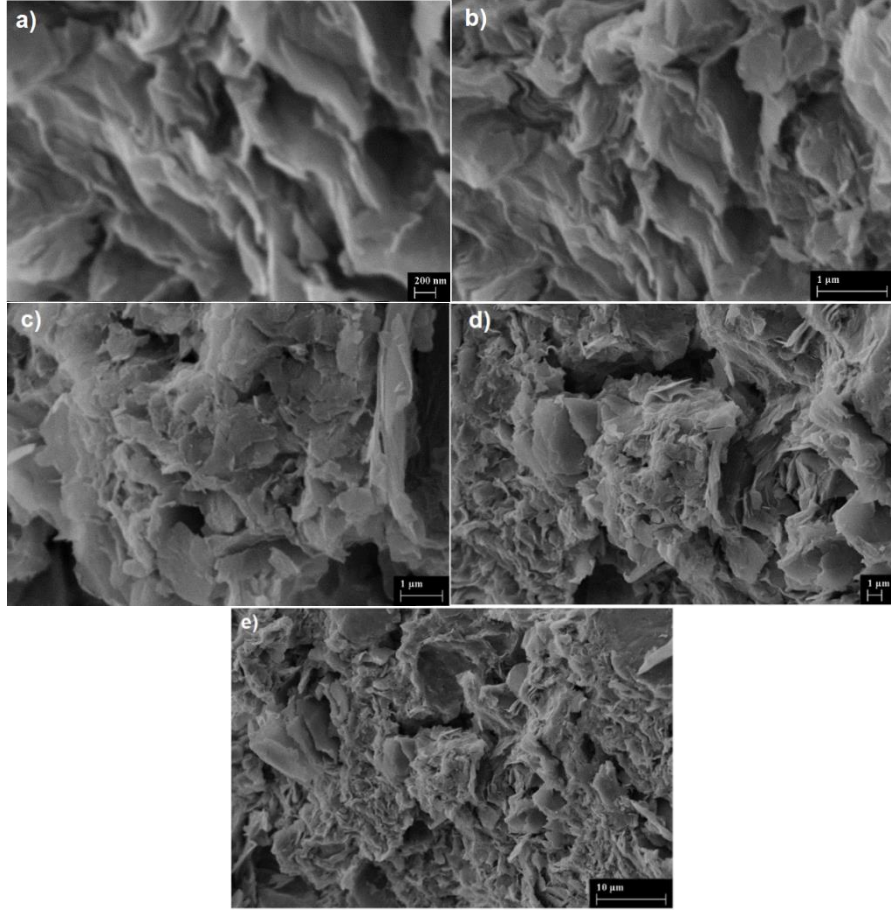


Şekil 4.117 Cl₂-GTM'nin öğütülmesi sırasında herbir saatin sonunda ölçülen pH'a bağlı zeta potansiyel ölçümleri

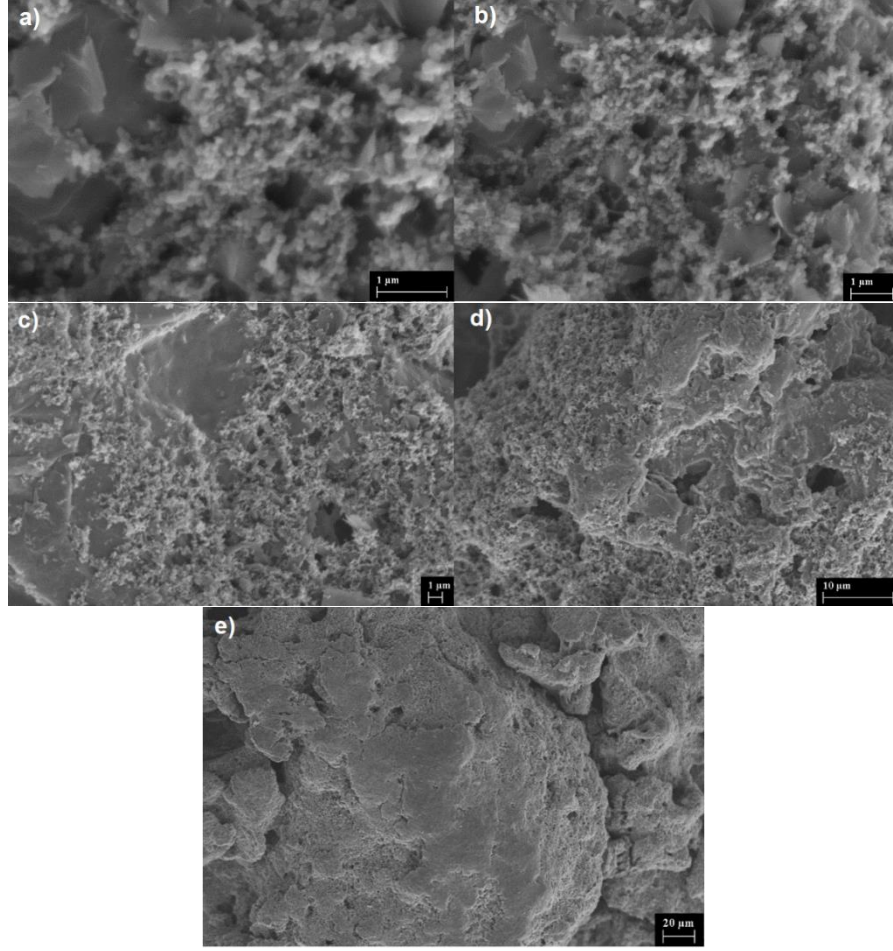
4.33 Cl-Katkılı Grafen Tozlarının Morfolojik Karakterizasyonu

Klor içeren oksijenli fonksiyonel grup katkılı grafen tozlarının ve bu tozlar kullanılarak elde edilen elektrotların yüzey morfolojilerini göstermek amacıyla SEM analizi yapılmıştır. Şekil 4.96'da Cl₂-GTM'nin SEM görüntüleri gösterilmiştir. Şeffaf kenarlı yapılara ve tabakalara sahip olduğu gözlenen Cl₂-GTM'nin SEM

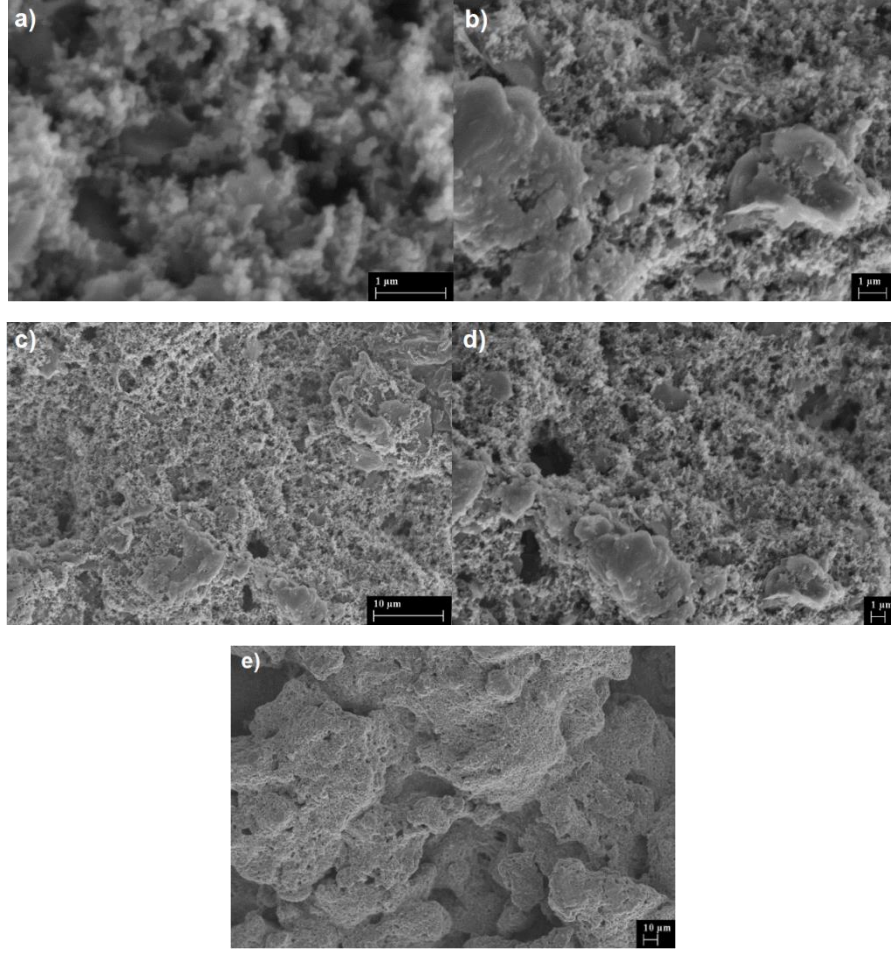
görüntüleri grafen oluşumunu desteklemiştir. Ultrasonik homojenizatörle yapılan öğütme işleminin grafen partiküllerinin boyutlarını küçülttüğü gözlenmiştir. Şekil 4.97'de Cl₂-GTM tozları kullanılarak hazırlanan elektrot'un SEM görüntüleri gösterilmiştir. Bu görüntülerde homojen bir film kaplaması olduğu görülmektedir. Elektrot olarak kullanılacak yüzeyin homojen dağılım göstermesi oldukça önemlidir. Çünkü düz ve homojen bir yüzeyde iyonlar daha verimli bir şekilde adsorblanır ve sonrasında desorplanırlar. Şekil 4.98'de Cl₂-GT'ye ait farklı büyütme ölçeklerinde alınan SEM görüntülerine bakıldığında ise daha boşluklu bir elektrot yapısı gözlenmiştir. Bu boşluklar adsorblanan ve desorplanan iyonların veriminin düşmesine dolayısıyla kapasitede azalmaya neden olmuşlardır. Ayrıca bu boşluklara giren iyonların desorbe olması gecikirse her defasında biriken yükler nedeniyle uzun döngülerde daha fazla kapasite kaybı meydana gelebilir. Cl₂-GT, Cl₂-GTM'ye göre daha az aktif yüzey alanına sahip olduğundan ve partikül boyutları büyük olduğundan daha az homojen bir film meydana gelmiştir. Sonuç olarak öğütme işlemi hem yüzey alanının artmasına, partikül boyutunun küçülmesine dolayısıyla homojen yapıli elektrotlar elde edilmesine neden olmuştur. Cl₁-GT, Cl₂-GT ve Cl-GOT'nin SEM görüntüleri Şekil 4.99, Şekil 4.100, Şekil 4.101'de gösterilmiştir.



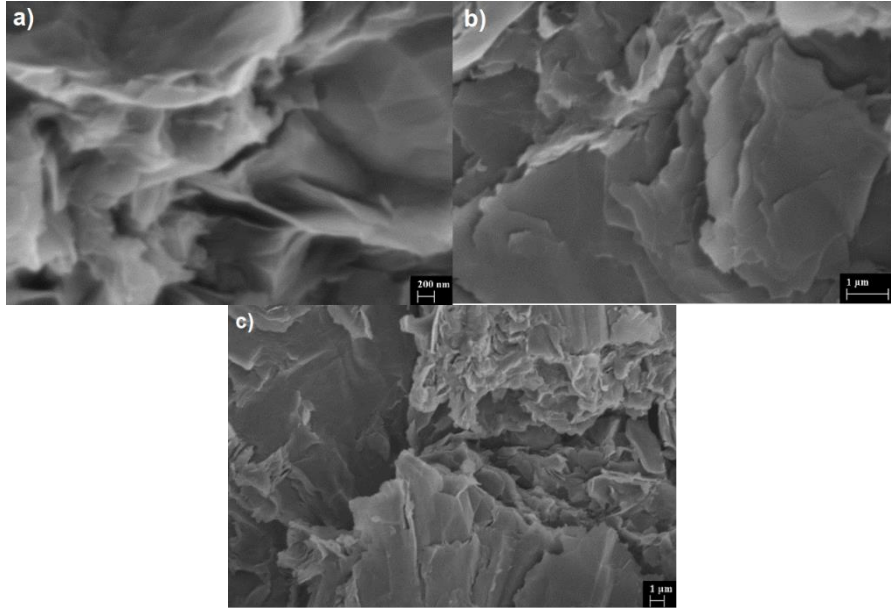
Şekil 4.118 a) 75000 ×, b) 50000 ×, c) 30000 ×, d) 20000 × ve e) 10000 × büyüklüklerinde öğütülmüş Cl₂-GTM tozunun SEM görüntüleri



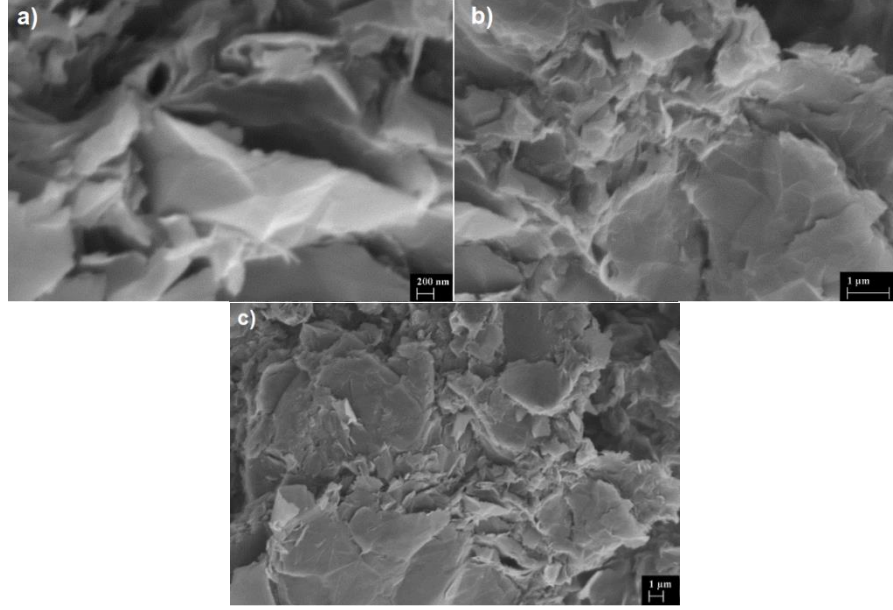
Şekil 4.119 a) 50000 ×, b) 30000 ×, c) 20000 ×, d) 10000 × ve e) 1000 × büyüklüklerinde Al folyo üzerine kaplanmış Cl₂-GTM tozunun SEM görüntüleri



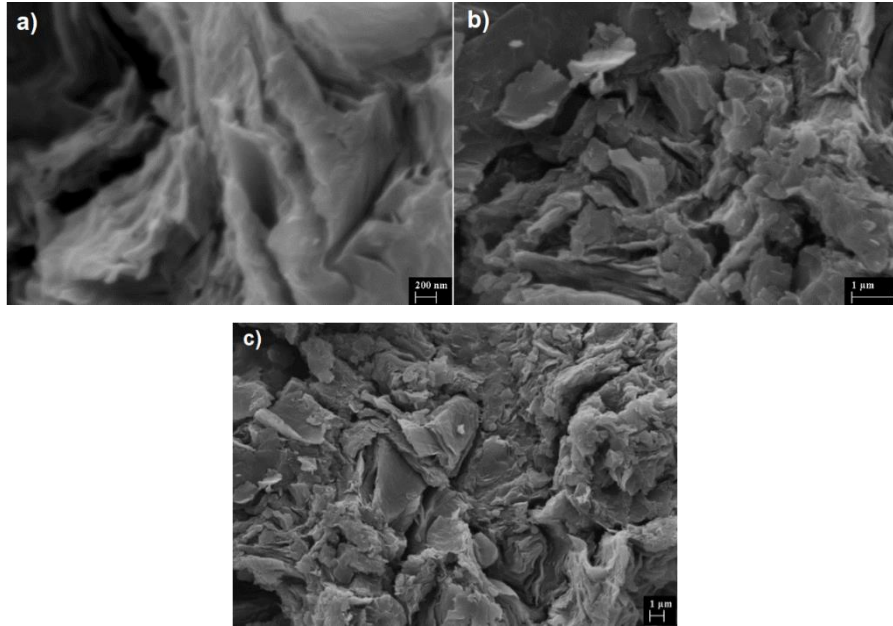
Şekil 4.120 a) 75000 ×, b) 50000 ×, c) 30000 ×, d) 20000 × ve e) 5000 × büyüklükleri için Al folyo üzerinde öğütülmüş Cl2-GT tozunun SEM görüntüleri



Şekil 4.121 Cl1-GT'nin a) 75000x, b) 50000x ve c) 30000x büyütmelemlerdeki SEM görüntüleri



Şekil 4.122 Cl₂-GT'nin a) 75000x, b) 50000x ve c) 30000x büyütmelelerdeki SEM görüntüleri



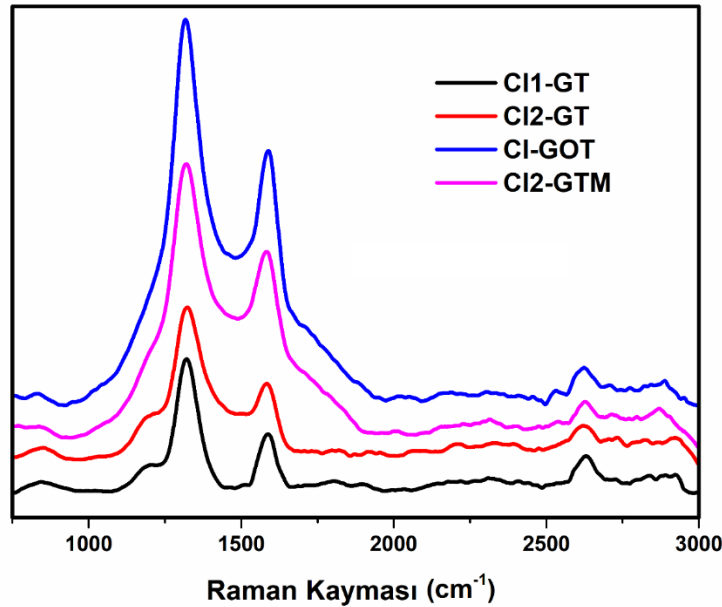
Şekil 4.123 Cl-GOT'nin a) 75000x, b) 50000x ve c) 30000x büyütmelelerdeki SEM görüntüleri

4.34 Cl-Katkılı Grafen Tozlarının Raman Spektroskopik

Karakterizasyonu

Raman spektroskopisi grafen hakkında çeşitli bilgiler elde edilmesine yarayan kullanışlı bir metottur [333,334]. Şekil 4.102'de Cl₁-GT, Cl₂-GT, Cl-GOT ve Cl₂-

GTM'nin Raman spektrumları verilmiştir. Klor katkılı grafen ve grafen oksit tozlarına ait tüm spektrumlarda D ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$), G ($\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$) ve 2D ($\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$) pikleri gözlenmiştir. I_D/I_G oranları Cl1-GT, Cl2-GT, Cl-GOT ve Cl2-GTM için 0.76, 0.88, 0.54 ve 0.85 olarak hesaplanmıştır. I_D/I_G oranı malzemenin optik özellikleri hakkında bilgi verir. Bu değer ne kadar 1'e yaklaştıysa malzemenin optikçe geçirgenliği yükselir [335,336]. Buna göre I_D/I_G oranları 0.88 ve 0.85 olan Cl2-GT ve Cl2-GTM grafen tozlarının optikçe şeffaflığı en yüksek olduğu gözlenmiştir. I_D/I_G oranıyla ters orantılı olan $L\alpha$ değeri Tuinstra ve Koenig denklemi (TK) hesaplanabilir. Cl1-GT, Cl2-GT, Cl-GOT ve Cl2-GTM için hesaplanan $L\alpha$ değerleri 53.2, 46.66, 82.17 ve 45.88 nm olarak hesaplanmıştır. Karbon halka sayıları Cl1-GT, Cl2-GT, Cl-GOT ve Cl2-GTM için 22, 20, 37 ve 22 olarak hesaplanmıştır. Sonuçlarda farklı potansiyel aralıklarında sentezlenen grafen tozları birbirine yakın halka sayılarına sahipken, kronoamperometri ile sentezlenen Cl-GOT'nin daha fazla halkaya sahip olduğu gözlenmiştir. Yücel Metot ile sentezlenen klor içeren oksijenli fonksiyonel grup katkılı grafen tozları, sentez esnasında klor atomlarının yapıya dahil olmasıyla birlikte daha fazla yapısal kusur meydana getirdiğinden daha az sayıda karbon halkası hesaplanmıştır.

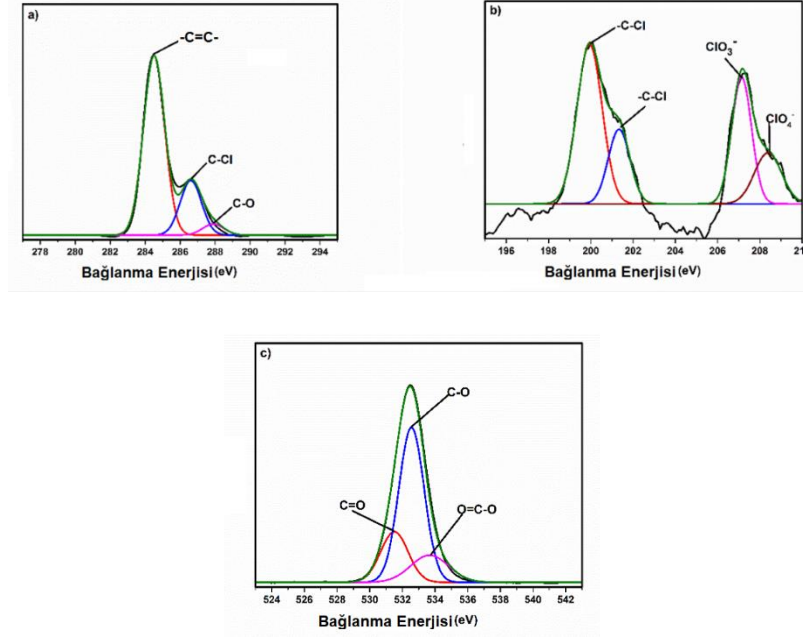


Şekil 4.124 Cl1-GT, Cl2-GT, Cl-GOT, ve Cl2-GTM'nin Raman Spektrumları

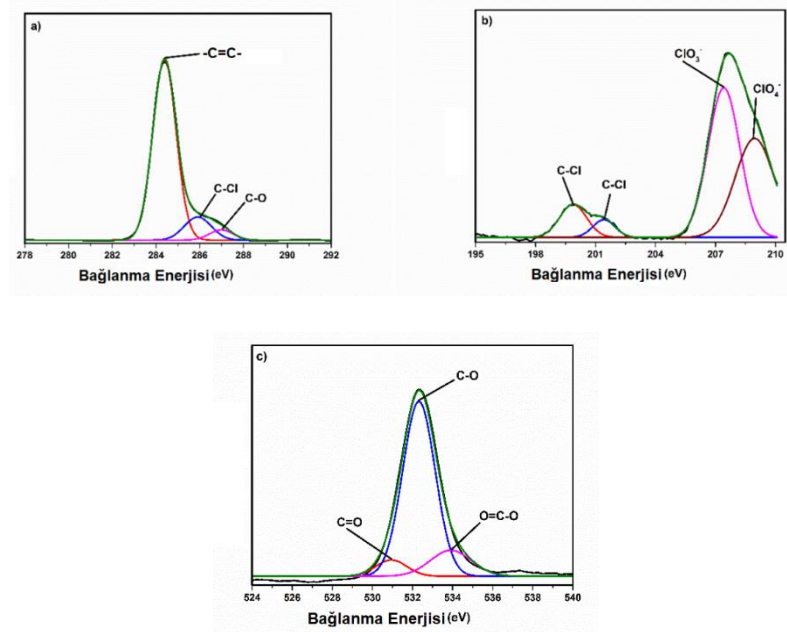
4.35 Cl-Katkılı Grafen Tozlarının XPS Analizleri

Hazırlanan klor içeren oksijenli grup katkılı grafen tozlarına XPS analizleri yapılmıştır. Cl1-GT, Cl2-GT, Cl-GOT ve Cl2-GTM grafen tozlarının C1s, Cl1s ve O1s XPS spektrumları Şekil 4.103, Şekil 4.104, Şekil 4.105 ve Şekil 4.106'da gösterilmiştir. Cl1-GT, Cl2-GT, Cl-GOT ve Cl2-GTM'nin C1s XPS spektrumlarında, -C=C- bağları 284.55 eV, 284.48 eV, 284.51 eV ve 284.6 eV'da gözlenmiştir [166]. C-Cl bağları Cl1-GT, Cl2-GT, Cl-GOT ve Cl2-GTM için 285.82, 285.78, 286.1 ve 285.9 eV'de gözlenmiştir. Son olarak C-O bağlarını gösteren pikler 287.12, 287.05, 286.8 ve 287.2 eV'de gözlenmiştir [124]. Klor içeren oksijenli grup katkılı grafen tozlarının XPS spektrumlarının tümünde gözlenen C-Cl bağları, farklı potansiyel aralıklarında sentezlenen grafen tozlarının hepsinde grafenin altıgen kafes yapısına klor atomlarının kovalent olarak bağlandığını göstermiştir. Cl1-GT ve Cl2-GT'nin Cl1s spektrumunda C-Cl bağlarına ait pikler 200.12, 201.44 eV'de ve 199.92 ve 201.35 eV'de gözlenmiştir. Cl-GOT'nin Cl1s XPS spektrumunda C-Cl bağlarına ait pikler yaklaşık 200.15 ve 201.62 eV'de elde edilmiştir. Son olarak Cl2-GTM'nin Cl1s spektrumunda C-Cl bağına ait pikler 200.04 ve 201.28 eV da gözlemlenmiştir. Cl1-GT, Cl2-GT, Cl-GOT ve Cl2-GTM'nin Cl1s spektrumlarında 206.8, 206.78, 206.92 ve 206.89 eV civarında gözlenen pikler -ClO₃ yapılarını gösterir. -ClO₃ bağlarına ait pikerin hemen yanında gözlenen pikler -ClO₄ bağları ile ilgilidir ve Cl1-GT, Cl2-GT, Cl-GOT ve Cl2-GTM için 208.5, 208.81, 208.91 ve 209.01 eV civarlarında pikler gözlenmiştir. Cl2-GT'nin Cl1s spektrumlarında gözlenen -ClO₃ ve -ClO₄ bağlarına ait pikler Cl1-GT'de gözlenen aynı bağlara ait piklerden daha şiddetlidir. Potansiyel aralığının da etkisiyle Cl2-GT'nin yüzeyinde Cl1-GT'den daha az indirgenerek kalan oksijenli gruplar sayesinde daha fazla miktarda klor içeren oksijenli fonksiyonel grup Cl2-GT tozlarının yüzeylerine katılanmıştır. Cl1-GT, Cl2-GT, Cl-GOT ve Cl2-GTM'nin O1s spektrumlarında C=O bağlarına ait pikler 531.21, 531.45, 531.66 ve 531.57 eV da gözlenmiştir. C-O bağlarına ait pikler Cl1-GT, Cl2-GT, Cl-GOT ve Cl2-GTM için 532.3, 532.41, 532.36 ve 532.55 eV'da gözlenmiştir. C=O bağlarına ait en yüksek pik Cl-GOT yapısında gözlenmiştir. Kronoamperometri yöntemi ile sentezlenen Cl-GOT de herhangi bir indirgenme söz konusu olmadığı için yüzeyinde oksijenli fonksiyonel

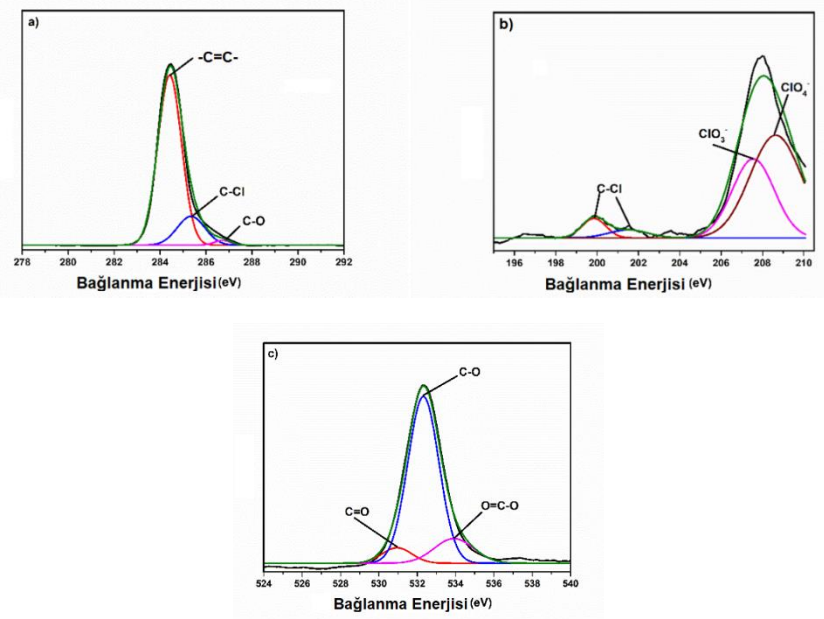
gruplar daha fazla miktarda kalmıştır. Son olarak tüm grafenlere ait O1s spektrumlarında gözlenen O=C-O bağları Cl1-GT, Cl2-GT, Cl-GOT ve Cl2-GTM için 534.18, 534.75, 534.6 ve 534.64 eV'da gözlenmiştir. Sonuç olarak Yucel metodu ile klor içeren oksijenli fonksiyonel grup katkılı grafenlerin sentezi XPS analizi ile desteklenmiştir.



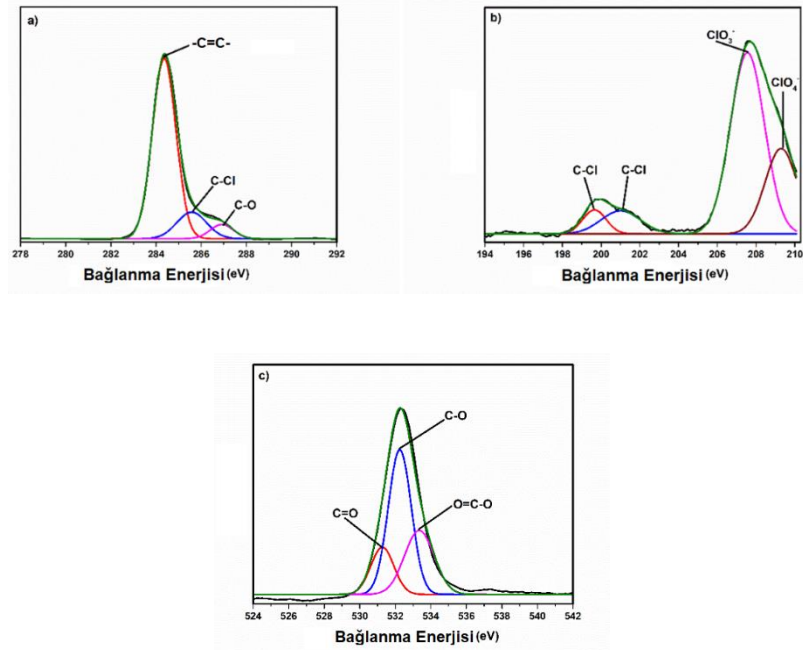
Şekil 4.125 Cl1-GT'nin a) C1s, b) Cl1s ve c) O1s XPS Spektrumları



Şekil 4.126 Cl2-GT'nin a) C1s, b) Cl1s ve c) O1s XPS Spektrumları



Şekil 4.127 Cl-GOT'nin a) C1s, b) Cl1s ve c) O1s XPS Spektrumları

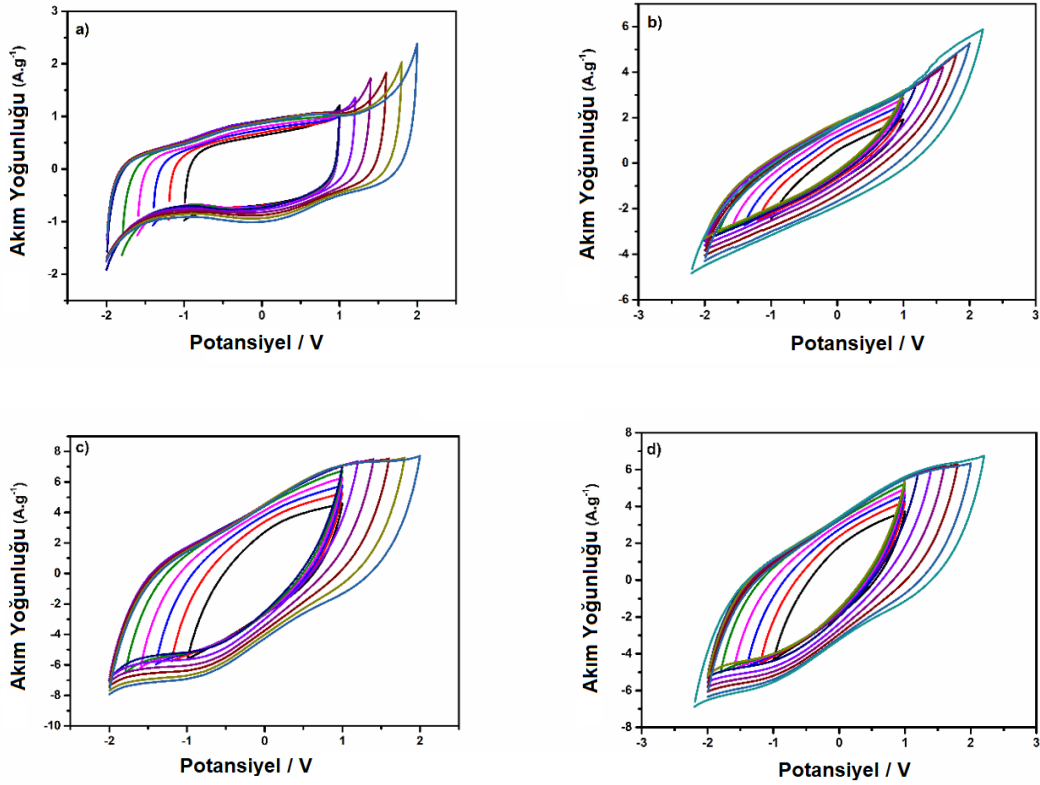


Şekil 4.128 Cl2-GTM'nin a) C1s, b) Cl1s ve c) O1s XPS Spektrumları

4.36 Düğme Pil Şeklindeki Simetrik Süperkapasitörlerin Dönüşümlü Voltametri ile Karakterizasyonu

Klor içeren oksijenli fonksiyonel grup katkılı grafen tozlarının elektrot malzemesi olarak kullanıldığı düğme pil şeklindeki simetrik süperkapasitörlerin anodik ve katodik potansiyel bölgesindeki davranışları dönüşümlü voltametri ile

incelenmiştir. Şekil 4.107a)'da Cl1-GT ile hazırlanan simetrik süperkapasitörün 1.0 M Na_2SO_4 destek elektroliti içerisindeki dönüşümlü voltamogramı gösterilmiştir. Burada -2.0 V ile +2.0 V arasında potansiyel taraması yapılmış olup, simetrik süperkapasitörün hem çift tabaka kapasitör hem de psödokapasitör davranışı gösterdiği görülmüştür. Hem anodik yönde hemde katodik yönde voltamogramların şeklinin bozulmaması ve gaz çıkışından kaynaklı herhangi bir bozulma meydana gelmediği gözlenmiştir. Nötral elektrolitler ile ortamın pH'nın da etkisiyle sulu elektrolitlerde genellikle 1.0 V kadar olan sınır çalışma potansiyeli bu çalışmada Yucel Metoduyla üretilen klor katkılı grafenlerin elektrot malzemesi olarak kullanıldığı simetrik süperkapasitörlerde 2.0 V'a kadar ulaşmıştır [337,338]. Şekil 3.104b)'de Cl2-GT ile yapılan simetrik süperapazitörün 1.0 M Na_2SO_4 destek elektroliti içerisindeki dönüşümlü voltamogramı gösterilmiştir. Aynı destek elektrolit kullanılmasına rağmen Cl1-GT ve Cl2-GT voltamogramları arasındaki farklılık malzemeleri farklı potansiyel aralıklarında sentezlenmesinden yüzeylerindeki fonksiyonel grupların farklılığından kaynaklanmış olabilir. Şekil 4.107c) ve Şekil 4.107d)'de Cl-GOT ve Cl2-GTM ile yapılan simetrik süperkapasitörlerin potansiyel tarama aralığı optimizasyonu gösterilmiştir. Şekil 4.107c)'de verilen Cl-GOT'nin voltamogramlarında çift tabaka kapasitansa ek olarak bir psödokapasitans gözlenmiştir [260,339]. Önemli bir fark Şekil 4.107d)'de gösterilen Cl2-GTM'nin voltamogramları ile Şekil 4.107 c)'de verilen Cl2-GT'nin voltamogramları arasında olduğu gözlenmiştir. Cl2-GTM de anodik ve katodik pikler arası mesafe artarak voltamogram genişlemiştir. Bu durum Cl2-GTM'nin yapısından kaynaklanıyor olabilir. Öğütülerek partikül boyutu küçülen Cl2-GTM'nin yüzey alanı artarak iyon depolama kapasitesi de artmıştır. Genel olarak voltamogramların tamamında az da olsa bir psödokapasite gözlenmiştir. Yani oksijenli fonksiyonel gruplar yapıda psödokapasiteye neden olmuşlardır. Sonraki bölümlerde simetrik süperkapasitörlerin son ürün olarak cihaz performansları 0 V'dan başlatılarak incelenmiştir. Ancak buradaki sonuçlar klor katkılı oksijenli fonksiyonel gruplar içeren grafen esaslı elektrodun hem negatif hem de pozitif elektrot olarak geniş bir potansiyel çalışma aralığında kullanılabileceğini göstermiştir.



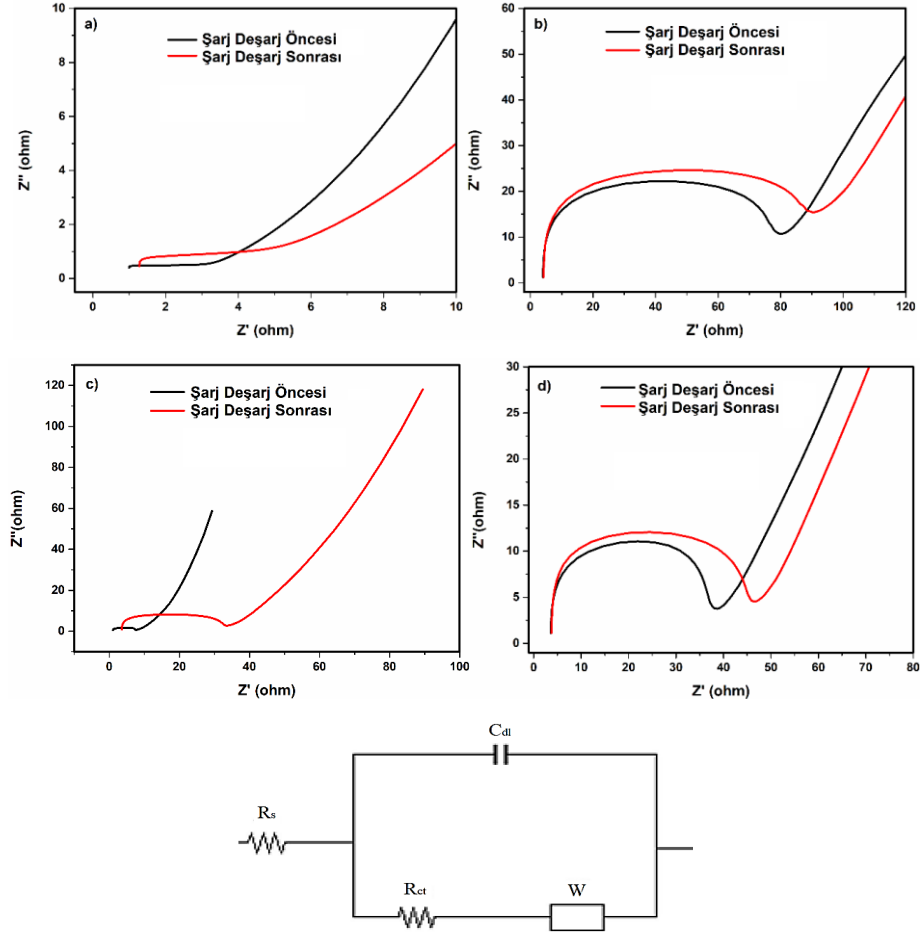
Şekil 4.129 a) Cl1-GT, b) Cl2-GT, c) Cl-GOT ve d) Cl2-GTM'nin 1.0 M HNO₃ ve 1.0 M NaNO₃ içerisinde alınan dönüşümlü voltamogramları

4.37 Cl-Katkılı Grafen Tozlarının Elektrokimyasal Empedans

Spektroskopik Karakterizasyonu

Cl katkılı grafen tozları kullanılarak hazırlanan düğme pil simetrik süperkapasitörlerin empedans analizleri yapılmıştır (Şekil 4.108). EIS analizi süperkapasitörlerin performanslarının belirlenmesinde ve elektrokimyasal davranışlarının nedenlerinin anlaşılmasında kullanılan etkili bir analiz yöntemidir [350]. Klor içeren oksijen katkılı grafen tozlarının elektrot malzemesi olarak kullanıldığı simetrik süperkapasitörlerin EIS analizlerinde R_s (Çözelti direnci), R_{ct} (şarj transfer direnci), C_{dl} (kapasitans) ve W (Warburg empedansı) devre elemanları incelenmiştir. R_s genel olarak çözelti direncinden meydana gelmekte olup, elektrolit iyonlarının etkisiyle değişim gösterebilir. R_{ct} ise elektrot yüzeyine hareket eden iyonların karşılaştıkları direnç ile ilgilidir. Elektrot modifikasyonu ve uygun destek elektrolit çözeltileriyle R_{ct} değeri küçültülebilir. C_{dl} elektrodun kapasitansı hakkında bilgi verirken, W değeri iyon difüzyonu hakkında yorum

yapılabilmesini sağlar [341–343]. Şarjdeşarj öncesi ve sonrasında elde edilen R_s değerleri arasındaki fark Cl2-GTM’de en küçük olduğu gözlenmiştir. R_{ct} değeri Cl2-GT’de daha yüksek olmasına rağmen Cl2-GTM’de R_{ct} değeri azalmıştır. Partikül boyutu azalarak yüzey alanı artan Cl2-GTM tozunda, şarjdeşarj esnasında iyonlar yüzeyden daha fazla miktarda adsorbe ve desorbe olmuşlardır. C_{dl} değeri $23.397e^{-6}$ ile beklenildiği gibi en yüksek Cl2-GTM’de gözlenmiştir (Tablo 4.20). Şarjdeşarj öncesinde ve sonrasında C_{dl} değerleri arasındaki en yüksek fark Cl-GOT’de gözlenmiştir. Bu sonuç şarjdeşarj testi ile de desteklenmiştir. Cl-GOT, dönüşümlü şarjdeşarj testi esnasında daha fazla kapasitesi düşmüştür. Warburg empedansı değeri Cl2-GTM’de en yüksek değere ulaşmıştır. Yüzey alanının artmasıyla birlikte Cl2-GTM’de etkin elektrokimyasal yüzeyde artmıştır. Böylece yüzeye yaklaşan iyonların elektrot yüzeyindeki difüzyonu hızlanmıştır. R_s değeri en düşük olan değer Cl1-GT’ye aittir ve şarjdeşarj sonrasında da çok az bir artış göstermiştir. Bütün elektrokimyasal empedans ölçümleri 1.0 M Na_2SO_4 içinde yapıldığından bu durum’un çözeltilen kaynağın olmadığını gösterir. Cl1-GT yüzeyinde yer alan ve indirgenmeyle fazla miktarda oluşan C-Cl bağlarının katalitik etkisiyle R_s değerleri düşük kalmıştır.



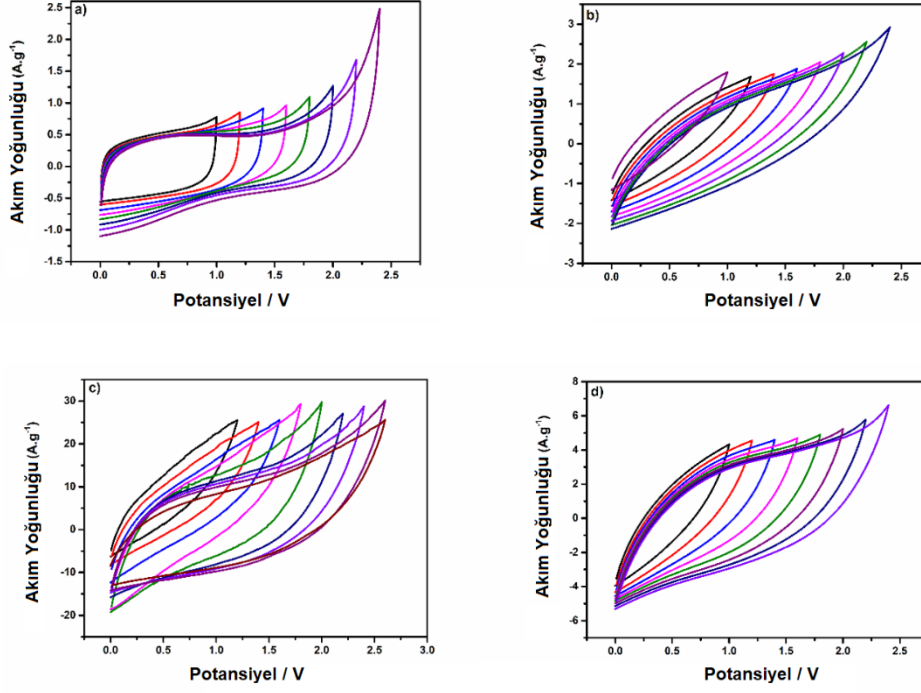
Şekil 4.130 a) Cl1-GT, b) Cl2-GT, c) Cl-GOT, d) Cl2-GTM'nin 1.0 M Na₂SO₄ içerisinde alınan fitlenmiş empedans spektrumları ve e) fitleme işleminde kullanılan eşdeğer devre modeli

Tablo 4.20 Cl1-GT, Cl2-GT, Cl-GOT ve Cl2-GTM grafen tozlarının 1.0 M sodyum sülfat içerisindeki fitlenmiş empedans değerleri

Grafen Tipi	R_s / Ω Şarj Deşarj Öncesi	R_s / Ω Şarj Deşarj Sonrası	R_{ct} / Ω Şarj Deşarj Öncesi	R_{ct} / Ω Şarj Deşarj Sonrası	C_{dl} / F Şarj Deşarj Öncesi	C_{dl} / F Şarj Deşarj Sonrası	W Şarj Deşarj Öncesi	W Şarj Deşarj Sonrası
Cl1- GT	995.7e- 3	1.278	4.077	5.553	12.11e-6	8.17e-6	22.76e-3	15.08e-3
Cl2- GT	4.036	4.235	51.03	71.06	17.673e- 6	15.916e-6	28.69e-3	25.64e-3
Cl- GOT	1.082	28.37	6.154	28.37	14.42e-6	9.516e-6	23.71e-3	24.73e-3
Cl2- GTM	3.580	3.654	32.37	40.37	23.397e- 6	23.809e-6	34.55e-3	36.08e-3

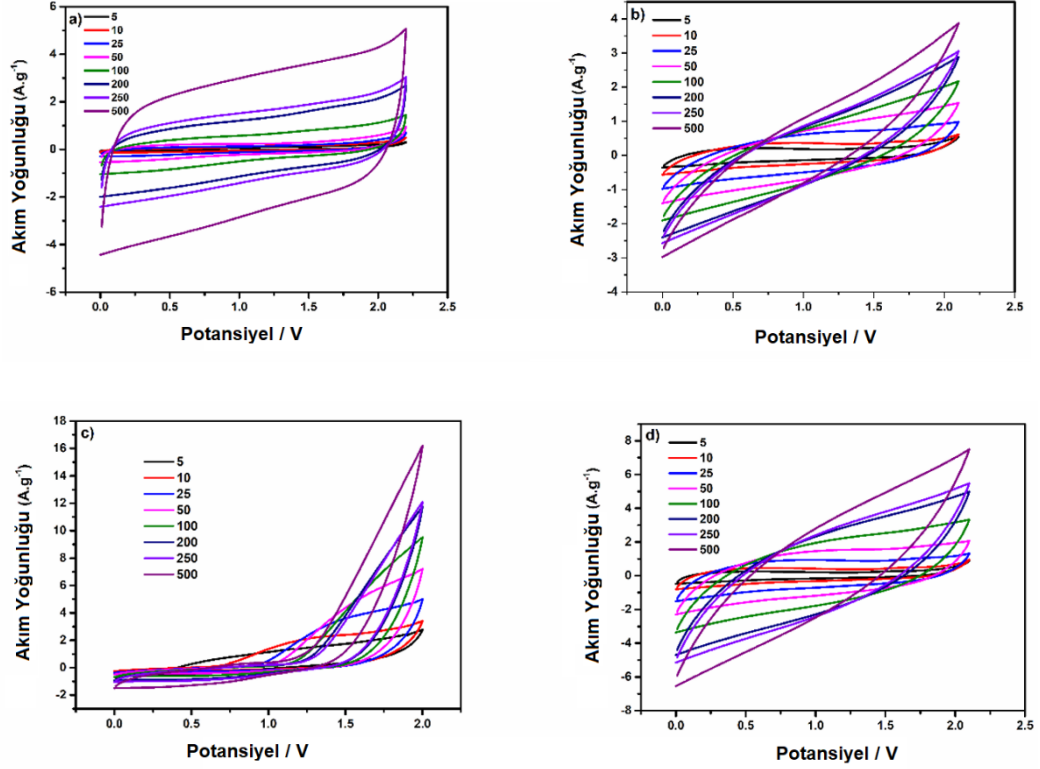
4.38 Dügme Pil Şeklindeki Simetrik Süperkapasitörlerin Cihaz Performanslarının İncelenmesi

Klor içeren oksijenli grup katkılı grafen tozlarının kapasitanslarını belirlemek ve kapasitif özelliklerini anlamak amacıyla dönüşümlü voltametri ve dönüşümlü şarjdeşarj testleri ile karakterize edilmiştir [344,345]. Şekil 4.109a,b,c ve d’de Cl1-GT, Cl2-GT, Cl-GOT ve Cl2-GTM’nin 1.0 M Na₂SO₄ içerisinde alınmış dönüşümlü voltamogramları verilmiştir. Potansiyel çalışma aralığını optimize etmek amacıyla 0 V başlamak üzere dönüşümlü voltamogramlar alınmıştır. Şekil 4.109a)’da Cl1-GT’ye ait voltamogramlarda yaklaşık 2.0 V’a kadar dönüşümlü voltamogramlar alınmıştır. 2.5 V’a doğru anodik potansiyelin akımında meydana gelen artış çift tabaka kapasitansın şeklini bozmaya başladığı gözlenmiştir. Ancak Cl1-GT tozlarının kullanıldığı simetrik süperkapasitör 0 V’dan 2.2 V’a kadar şarj edilebilmiştir. Şekil 4.109b)’de Cl2-GT’nin 2.2 V’a kadar alınmış dönüşümlü voltamogramları gözlenmektedir. 2.2 V’dan sonra düğme pilin yapısı bozulup içerisindeki elektrolit dışarı sızmaya başladığından potansiyel aralığı optimizasyonundan 2.2 V’un üzerindeki potansiyel değerleri denenmemiştir. Şekil 4.109 c’de verilen Cl-GOT’ nin dönüşümlü voltamogramlarında potansiyel tarama aralığı arttıkça voltamogramlarının alanlarındaki artış Cl2-GTM ‘nin voltamogramlarına göre daha az olduğu gözlenmiştir. Şekil 4.109d’de erilen Cl2-GTM ye ait dönüşümlü voltamogramlarda akım değeri Cl2-GT’ye göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu durum Cl2-GTM’nin genişleyen elektroaktif yüzey alanı sayesinde yüzeyine iyonların daha fazla difüze olmasından kaynaklanmıştır.



Şekil 4.131 a) Cl1-GT, b) Cl2-GT, c) Cl-GOT, d) Cl2-GTM'nin 1.0 M Na₂SO₄ içerisinde alınan simetrik süperkapasitör cihazları'nın dönüşümlü voltamogramları

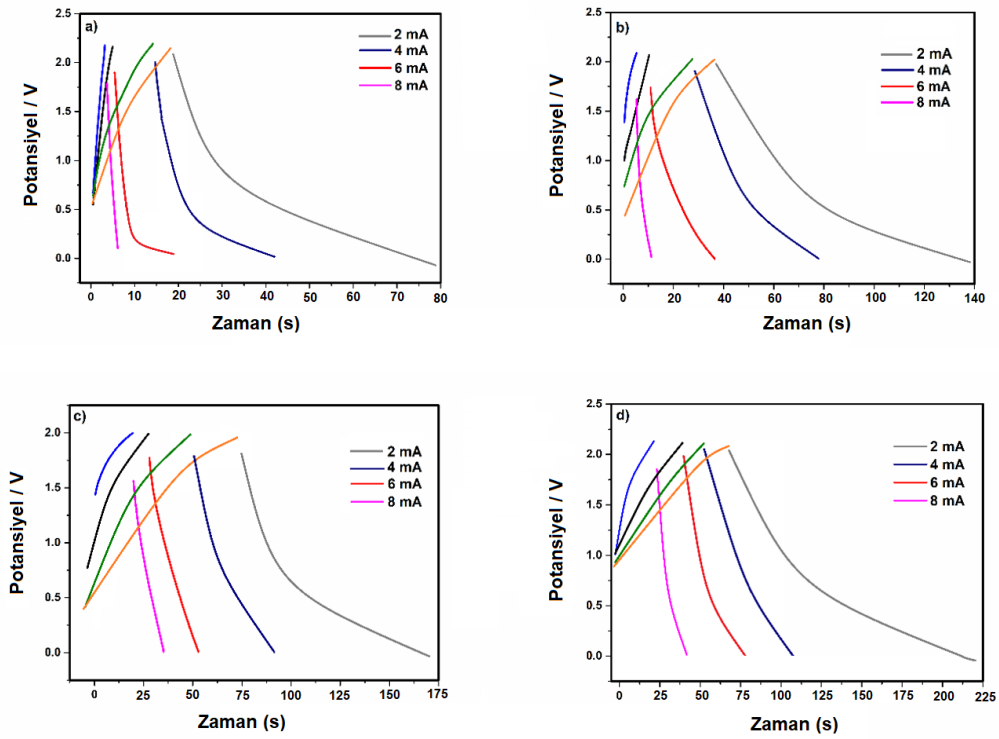
Şekil 4.110'de klor içeren oksijenli fonksiyonel grup katkılı grafen tozlarının simetrik süperkapasitörlerin belirlenen potansiyel aralıklarında ve farklı tarama hızlarında alınmış 1.0 M Na₂SO₄ içerisindeki dönüşümlü voltamogramları gösterilmiştir. Voltamogramlarda tarama hızının artışıyla birlikte voltamogramların alanında düzenli bir artış olmasına rağmen Şekil 4.110 c)'de verilen Cl-GOT'nin alanları tarama hızı arttıkça artış göstermemiştir. Şekil 4.110 b) ve d)'de verilen Cl2-GT ve Cl2-GTM ye ait farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlarda, Cl2-GTM'ye ait voltamogramların pik akımı Cl2-GT'nin yaklaşık olarak 2 katı olduğu gözlenmiştir. Öğütmenin etkisiyle yüzey alanı artan Cl2-GTM'de adsorpsiyon ile yüzeye gelen ve desorpsiyon ile yüzeyden ayrılan iyon miktarı Cl2-GTM'ye göre daha fazla olduğundan, tarama hızındaki artışla pik akımı değerlerindeki artış Cl2-GTM'de daha fazla olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.132 a) Cl1-GT, b) Cl2-GT, c) Cl-GOT, d) Cl2-GTM'nin 1.0 M Na₂SO₄ içerisinde alınan simetrik süperkapasitör cihazları'nın tarama hızı optimizasyonlarını gösteren dönüşümlü voltamogramları

Şekil 4.111 a,b,c ve d'de Cl1-GT,Cl2-GT,Cl-GOT ve Cl2-GTM'nin simetrik süperkapasitörlerinin 1.0 M sodyum sülfat içerisinde farklı akımlarda akımlarda alınan şarjdeşarj eğrileri gösterilmiştir. Farklı akımlarda yapılan şarjdeşarj eğrilerinde potansiye değerleri arasında oluşan boşluk 2mA'de Cl-GOT'ye ait olduğu gözlenmiştir. Şekil 4.111 d)'de verilen en iyi kapasitans değerine sahip Cl2-GTM'de neredeyse tüm akım değerlerinde yapılan şarjdeşarj işlemlerinde, potansiyeller arasındaki boşluk beklenildiği gibi en azdır. Ancak Şekil 4.111b)'de verilen Cl2-GT'nin şarjdeşarj potansiyelleri arasındaki boşluk Cl2-GTM'ye göre daha fazla olduğu gözlenmiştir. SEM görüntüleri ile de desteklenen elektrot filminin yüzeyinde boşluk ne kadar az ise ve bağlayıcı ile homojen bir halde karışarak film oluşturmuş ise potansiyeller arasındaki boşluk o kadar azalmıştır. Cl2-GTM'nin elektrotlarının filmleri, partikül boyutlarının küçük olması sayesinde diğerlerine göre daha homojen olduğundan iyonlar yüzeyde birikirken vedeşarj

esnasında yüzeyden ayrılırken daha optimize bir şekilde, şarjdeşarj gerçekleşti. Buna ek olarak Şekil 4.111c)'de verilen Cl-GOT'nin farklı akımlarda şarjdeşarjında, şarj süreleri diğer grafen tozlarına göre daha uzundur. Kronoamperometri ile üretilen Cl-GOT'ye ait tozlar sentez esnasında daha büyük yapılı olduğundan kaynaklanabilir. Yücel Metot ile sentezlenen grafen tozlarında, şarjdeşarj potansiyelleri arasındaki boşluk daha az gözlenmiştir. Bu metotla fonksiyonel grupların seçici katkılanması sağlandığı gibi bu grupların kimyasal ve morfolojik yapıya etkisiyle de şarjdeşarj potansiyelleri arasındaki boşluk azalmıştır.



Şekil 4.133 a) Cl1-GT, b) Cl2-GT, c) Cl-GOT, d) Cl2-GTM'nin 1.0 M Na₂SO₄ içerisinde alınan simetrik süperkapasitör cihazları'nın farklı akımlarda elde edilen şarjdeşarj eğrileri

4.39 Cl-Katkılı Grafen Tozlarının Süperkapasitör Uygulamaları

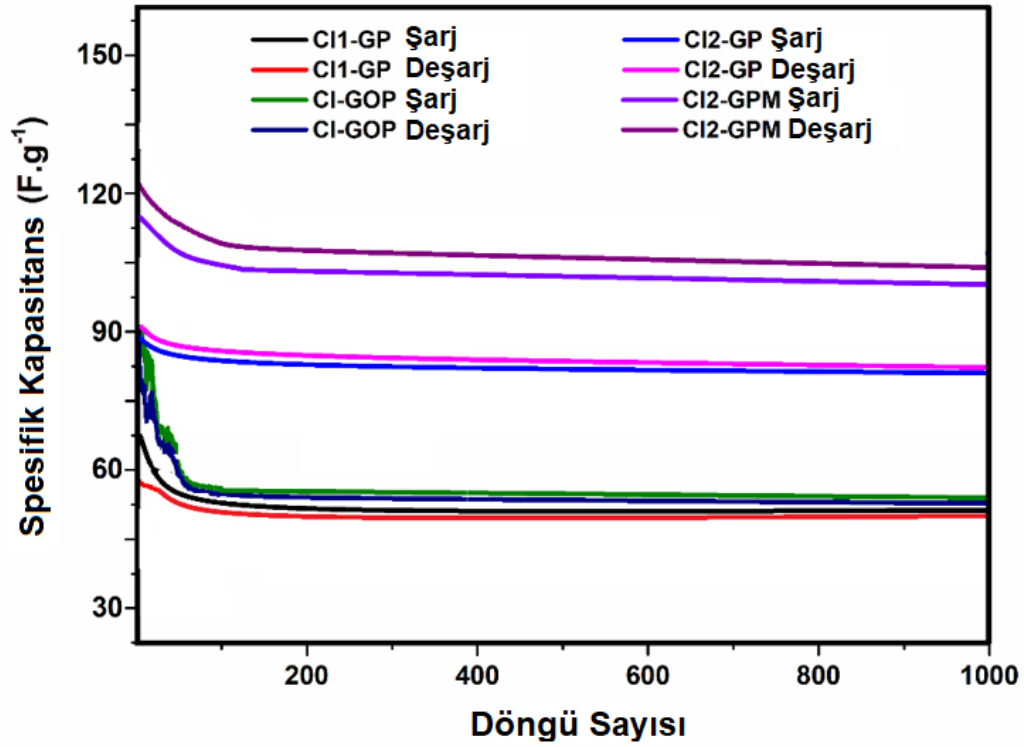
Klor içeren oksijenli fonksiyonel grup katkılı grafen tozları ile yapılan simetrik süperkapasitörlerin spesifik kapasitansını belirlemek amacıyla dönüşümlü şarjdeşarj testleri yapılmıştır. Şekil 4.112'de 1000 döngü boyunca 1.0 M Na₂SO₄ destek elektroliti içerisinde yapılan dönüşümlü şarjdeşarj testi gösterilmiştir.

Başlangıç kapasitesini en fazla oranda kaybeden simetrik süperkapasitör Cl-GOT'nin elektrot malzemesi olarak kullanıldığı düğme pil simetrik süperkapasitör olmuştur. İlk 50 döngü sonrasında kapasitesinin yaklaşık %30'unu kaybetmiştir. En yüksek spesifik kapasitans 120.1 F.g^{-1} değerinde olup, Cl2-GTM ile yapılan simetrik süperkapasitöre ait olduğu gösterilmiştir. Cl2-GTM ile elde edilen farklı akımlardaki spesifik kapasitans değerleri, enerji değeri, güç yoğunlukları ve bazı deneysel veriler Tablo 4.21'de verilmiştir. Sonuçlarda klor içeren oksijenli fonksiyonel grupların kapasitansa doğrudan etkisi görülmüştür. Klor içeren oksijenli grup miktarı, sentez potansiyel aralığının daha dar olması sebebiyle Cl2-GT'de daha yüksek olduğundan Cl1-GT'ye göre daha yüksek spesifik kapasitans değerine sahip olduğu gözlenmiştir. Cl2-GT ilk 50 döngülük şarjdeşarj esnasında kapasitesinin yaklaşık %8'ini kaybetmesine rağmen sonraki döngülerde kararlı bir şekilde spesifik kapasitansını korumuştur. Cl1-GT'nin spesifik kapasitansı en düşük olmasına rağmen ilk 100 döngülük şarjdeşarj esnasında kapasitesinin sadece %5'ini kaybetmiştir. En geniş potansiyel aralığında sentezlendiği için Cl-GT'in yüzeyinde oluşan -C-Cl bağlarının miktarı diğer tozlardan daha fazla olduğu gözlenmiştir. C-Cl bağlarının katalitik etkisi nedeniyle Cl1-GT'deki başlangıç şarjdeşarjlarındaki kapasite kaybı diğerlerinden daha az olduğu gözlenmiştir. İlk 100 döngü haricinde bütün simetrik süperkapasitörlerde kararlı kapasitede oldukları gösterilmiştir. Bunun sebebi ortamın pH değerinin nötr durumda olması ve sulu elektrolit'in kimyasal kararlılığı nedeniyle elektrot yüzeyleri deformasyondan şarjdeşarjları boyunca korunmuştur [345–347]. Cl2-GTM'nin kimyasal kararlılığının Cl-GOT'den daha iyi olduğu elektrokimyasal ve spektroskopik yöntemlerle desteklenmiştir. Hazırlanan klor içeren oksijenli fonksiyonel grup katkılı grafen tozlarının simetrik süperkapasitörlerinde elde edilen spesifik kapasitansların tamamı Tablo 4.22'de verilmiştir. Literatürde yer alan bazı benzer çalışmalar ile bu çalışmada elde edilen veriler literatür ile karşılaştırılmıştır (Tablo 4.23). Spesifik kapasitans, enerji ve güç değerlerinin hesaplandığı eşitlikler 1, 2 ve 3'te gösterilmiştir [348,349].

$$C = 2 i \Delta t / (\Delta V.A) \quad (4.1)$$

$$E = 1/2 C.V^2 \quad (4.2)$$

$$P = E/\Delta t \quad (4.3)$$



Şekil 4.134 CI1-GT, CI2-GT, CI-GOT ve CI2-GTM'nin 1.0 M Na₂SO₄ içerisinde alınan simetrik süperkapasitör cihazları'nın 1000 döngülük şarj deşarj performans testleri

Tablo 4.21 CI2-GTM'nin 1.0 M Na₂SO₄ içerisindeki spesifik kapasitans, enerji ve güç yoğunlukları

i(A)	Δt(s)	ΔV (V)	Alan cm ²	m(g)	Cs (F/cm ²)	Cs (F/g)	E (Ws/g)	E (Wh/Kg)	P (W/g)	P (W/kg)
0.002	144.9	2.1	1	0.0023	0.138	120.1	264.8	73.5	1.8	1826.1
0.004	59.0	2.1	1	0.0023	0.112	97.7	215.5	59.9	3.7	3652.2
0.006	27.7	2.1	1	0.0023	0.079	68.8	151.8	42.2	5.5	5478.3
0.008	14.2	2.1	1	0.0023	0.054	47.3	104.3	29.0	7.3	7304.3

Tablo 4.22 Bu çalışmada elde edilen spesifik kapasitans değerleri

Grafen Tipi	Spesifik Kapasitans F/g	Elektrolit (1.0 M)	Şarj Deşarj Potansiyeli (V)/Şarj Akım Yoğunluğu (A/g)
Cl1-GT	58.5	Na ₂ SO ₄	(0-2.2V) / 0.85 A/g
Cl2-GT	90.3	Na ₂ SO ₄	(0-2.1 V) / 0.85 A/g
Cl-GOT	78.7	Na ₂ SO ₄	(0-2 V) / 0.85 A/g
Cl2-GTM	120.1	Na ₂ SO ₄	(0-2.1V) / 0.85 A/g

Tablo 4.23 Bu çalışmada elde edilen spesifik kapasitans değerlerinin literatürdeki bazı çalışmalarla karşılaştırılması

Elektrot Tipi	Elektrolit	Spesifik Kapasitans (F/g)	Akım Yoğunluğu / (A/g)	Ref.
MWCNTs–TEMPO	1.0M Na ₂ SO ₄	66	0.25 A/g	[360]
N, O Eş Katkılı Karbon	6.0M KOH	72.5	1 A/g	[361]
B-Katkılı rGO	EMIMBF ₄	131	1 A/g	[362]
Aktif Karbon Nitrit	6.0 M KOH	185	0.5 A/g	[363]
Aktif Poröz Karbon	1.0 M H ₂ SO ₄	156	1 A/g	[364]
ZnO/C	1.0 M Na ₂ SO ₄	92	2.5 A/g	[365]
AC/PPy	1 M Li ₂ SO ₄	179	0.5 A/g	[366]
rGO/MWCNT	6.0 M KOH	200	0.25 A/g	[367]

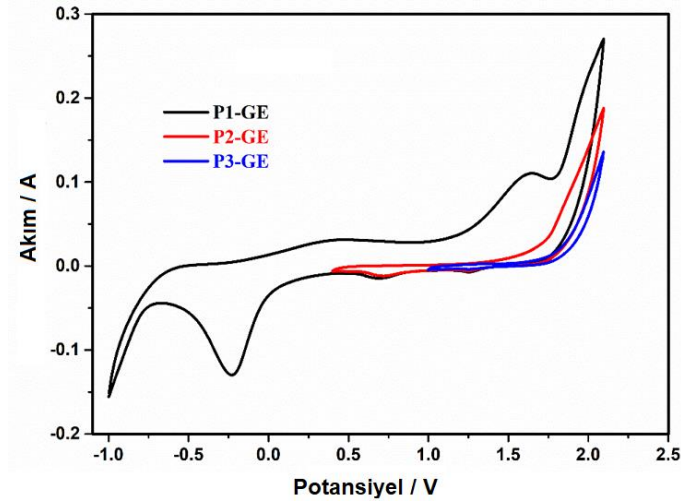
Tablo 4.23 Bu çalışmada elde edilen spesifik kapasitans değerlerinin literatürdeki bazı çalışmalarla karşılaştırılması (devamı)

C-Fe/PANI/Ni-GF	1.0 M NaNO ₃	139.9	1 A/g	[368]
Grafen Köpük	1.0 M Na ₂ SO ₄	65	1 A/g	[369]
rGO	1.0 M Na ₂ SO ₄	92	0.5 A/g	[355]
AC//AC	1.0 M Na ₂ SO ₄	135	1 A/g	[66]
Cl2-GTM	1.0M NaSO ₄	120.1	0.85 A/g	Bu Çalışma

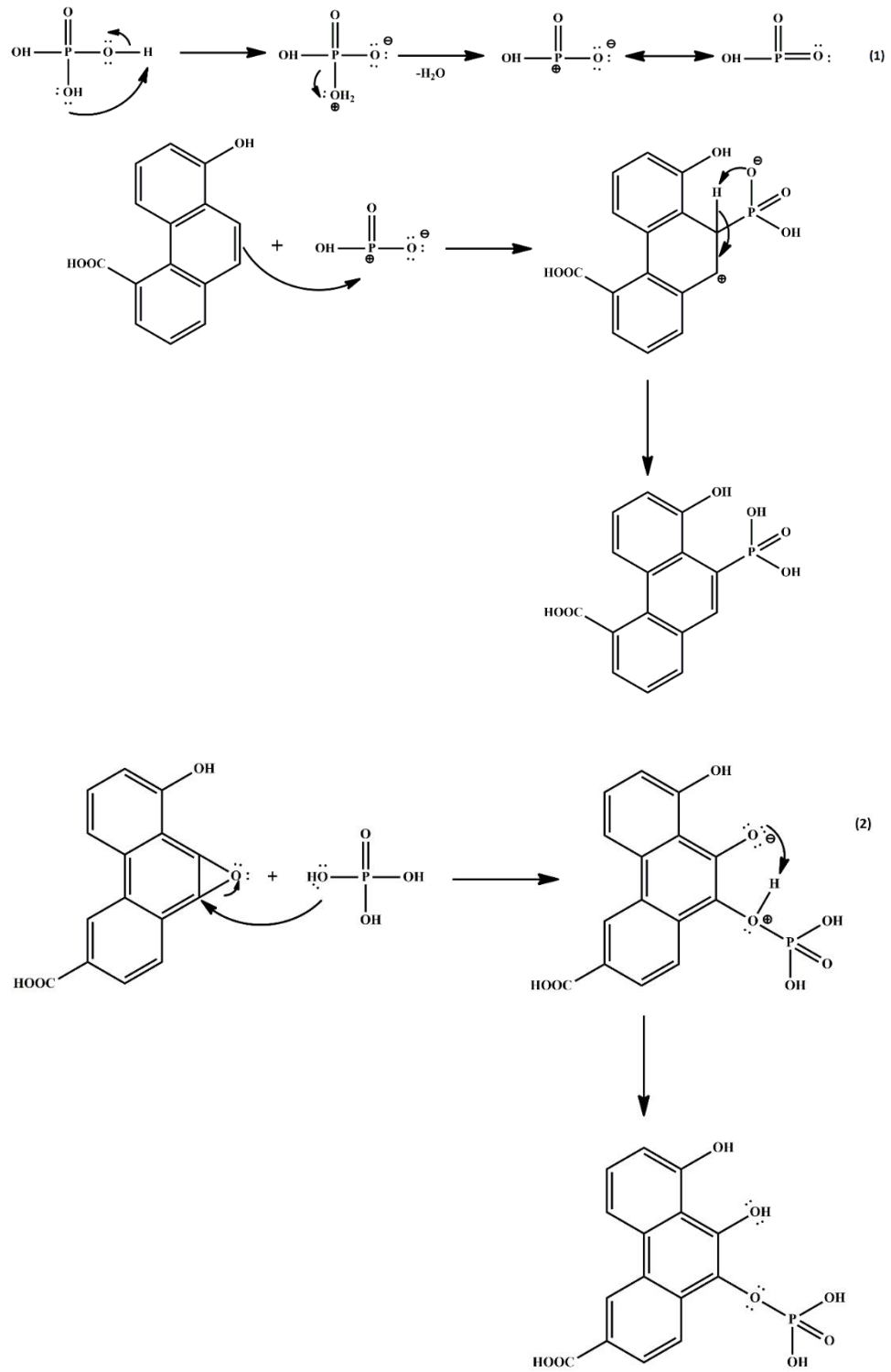
4.40P-Katkılı Grafen Elektrotların Dönüşümlü Voltametri ile Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Bu çalışmada fosfor ve fosfor içeren oksijenli fonksiyonel grup katkılı grafen esaslı elektrotlar Yucel Metodu ile üretilmiştir. Dönüşümlü voltametri yöntemiyle 5.0 M H₃PO₄ elektroliti içerisinde kalem ucu elektrotların çalışma elektrodu olarak işleminden geçirilmesiyle fosfor içeren fonksiyonel grup katkılı grafen esaslı elektrotlar (P-GE'ler) sentezlenmiştir. Yüzeydeki farklı fonksiyonel grupların oluşumunun taranan potansiyel aralığıyla ilişkisini açıklamak amacıyla farklı potansiyel aralıklarında elektrot malzemesi üretilmiştir. P1-GE, P2-GE ve P3-GE olarak adlandırılan elektrotların sentezi için (-1.0) - (+ 2.1)V, (+0.4) - (+ 2.1)V, ve (+1.0) - (+ 2.1)V potansiyel aralıkları uygulanmıştır(Şekil 4.113). Yucel Metot ile sentezlenen bu elektrotlar, uygulanan döngü sayısının yüzey yapısında meydana getirdiği değişiklik ve oluşan fonksiyonel grupların meydana getirdiği pik akımlarının artması etkisinin izlenmesi amacıyla 10, 20, 30, 40 ve 50 döngü olacak şekilde sentezlenmişlerdir ve P-GE isimlerinin sonuna döngü sayıları gösterilerek temsil edilmişlerdir. Potansiyel taraması esnasında 2.1 V'a doğru gidildikçe yükseltgenmeyle birlikte elektrot yüzeyinde epoksi, hidroksil, karboksil, pirofosfat, metafosfat gibi oksijen içeren türler oluşmaktadır. Oluşan bu türler negatif yöndeki potansiyel tarandıkça elektrokimyasal olarak indirgenerek

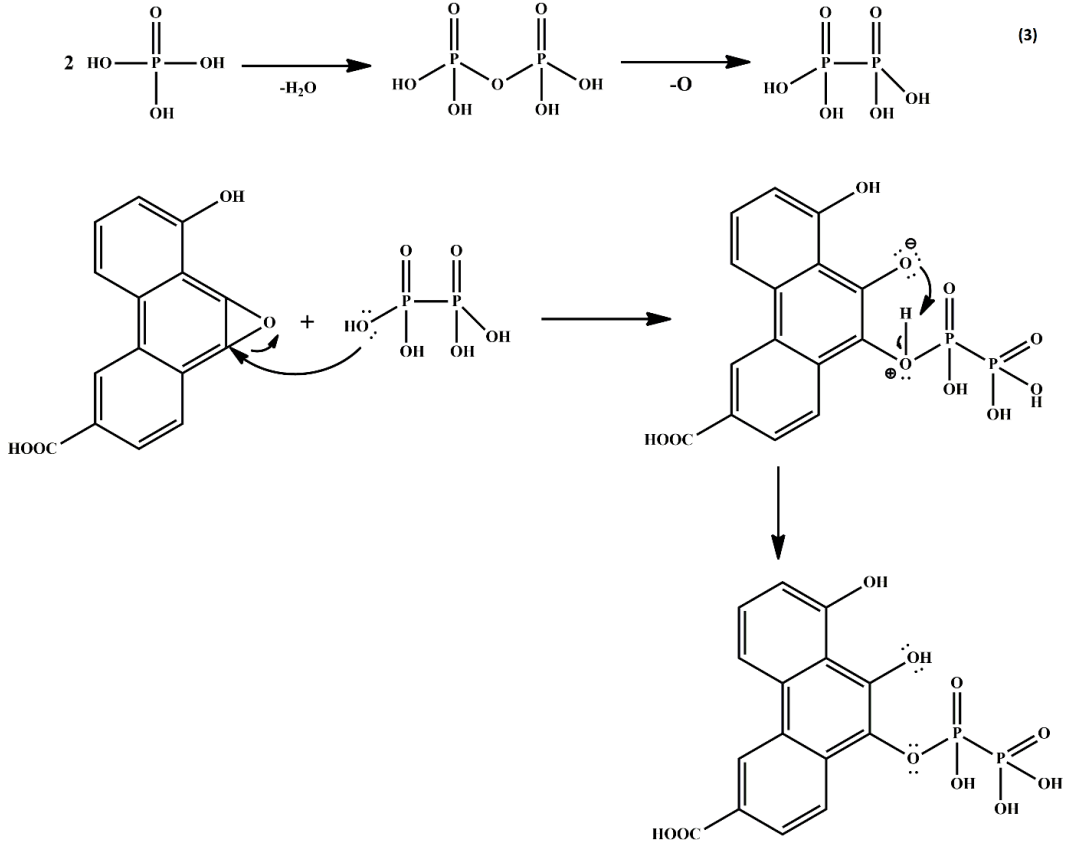
azalır. Ancak potansiyel taraması sırasında, katodik bölgeye yaklaşmadan dönüşümlü voltamogramdaki indirgenme pikleri kontrol edilerek oksijen içeren fonksiyonel grupların yapıya katılması sağlanmıştır. P1-GE'nin sentesinde 0,45 V ve 1.65 V'da görülen yükseltgenme pikleri 1.25, 0.72 V ve yaklaşık -0.25 V'te gözlenen indirgenme pikleri gözlenmiştir (Şekil 4.113). Yükseltgenme pikleri epoksi, hidroksil, karboksil, pirofosfat, metafosfat gibi yapıların oluşumunu gösterirken 1.25 ve 0.72 V'daki indirgenme pikleri epoksi, hidroksil, karboksil gibi grupların indirgenmesiyle ilişkilendirilmiştir (Şekil 4.113). Yaklaşık -0.25V'da gözlenen geniş pik fosfat türlerinin birlikte indirgenmesiyle ilgili olabilir. P2-GE'nin sentesinde -1.0 V'a kadar potansiyel taraması yapılmayarak yüzeyde daha fazla fosfat içeren fonksiyonel grubun kalması sağlanmıştır. En dar potansiyel aralığının olduğu P3-GE'de oksidasyonla meydana gelen tüm fosfor içeren oksijenli fonksiyonel gruplar indirgenmeden kalmış olmalıdır. Yukarıda yer alan yorumlar çalışmanın diğer bölümünde elektrotların kimyasal yapısını göstermek amacıyla XPS analizi ile desteklenmiştir. Reaksiyon mekanizması Şekil 4.114'te verilmiştir.



Şekil 4.135 KGE'lerin farklı potansiyel aralıklarında (-1.0 V ile 1.9 V, 0.4 V ile 1.9 V, 1.0 V ile 1.9 V arasında) 5.0 M H_3PO_4 çözeltisindeki Ag/AgCl (3.0 M KCl)'ye karşı 50 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramlar



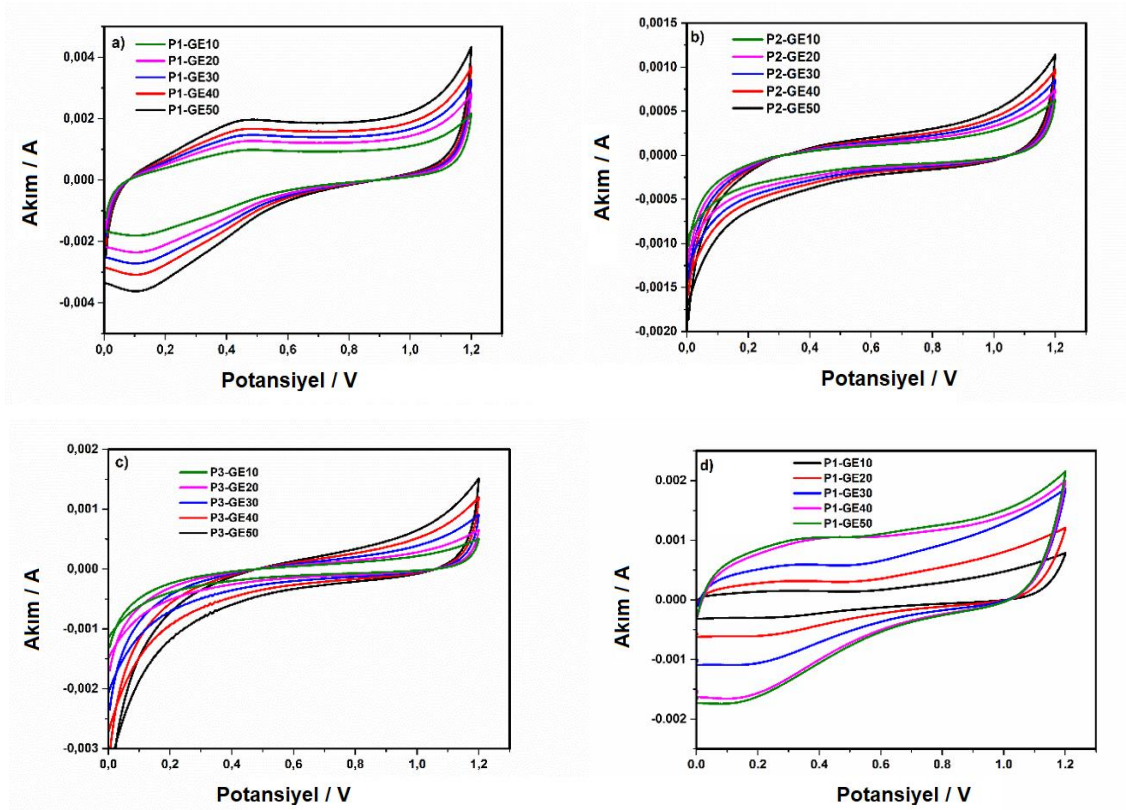
Şekil 4.136 P-katkılı grafenin reaksiyon mekanizması



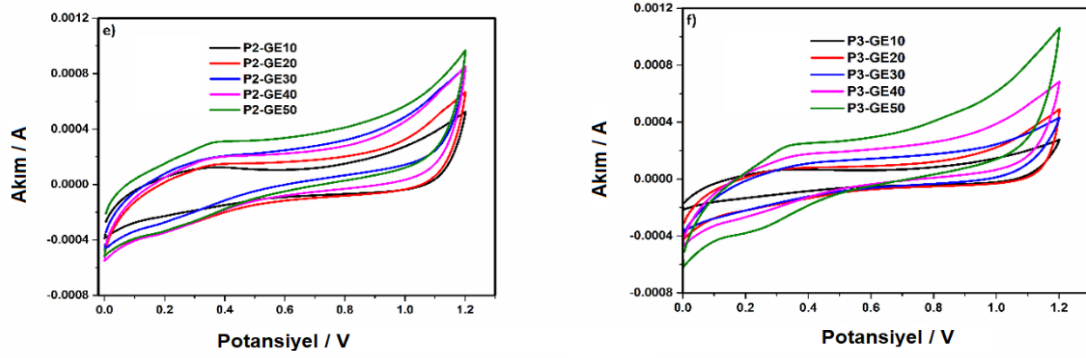
Şekil 4.137 P-katkılı grafenin reaksiyon mekanizması (devamı)

Fosfor içeren oksijenli fonksiyonel gruplar katkılı grafen esaslı elektrotlar (P-GE'ler) farklı döngü sayılarında (10, 20, 30, 40 ve 50) dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Hazırlanan elektrotların kapasitif davranışlarını incelemek amacıyla 1.0 M sülfürik asit ve 1.0 M fosforik asit içerisinde 0 V ile 1.2 V potansiyel aralığında dönüşümlü voltamogramları alınmıştır. Farklı döngü sayılarında hazırlanan P1-GE, P2-GE ve P3-GE elektrotların 1.0 M H_2SO_4 ve 1.0 M H_3PO_4 içerisinde alınan dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.115a,b,c,d,e,f'de görülmektedir. Çalışmanın bu kısmında optimum döngü sayısının saptanması hedeflenmiştir. Voltamogramların tamamında elektrokimyasal çift tabaka kapasitöre uygun olacak şekilde kapasitif davranış gözlenmiştir ve en yüksek akım değerine sahip elektrot optimum olarak belirlenmiştir. Bu voltamogramlara göre hem 1.0M H_2SO_4 hem de 1.0M H_3PO_4 'te en yüksek akım değerine sahip elektrotlar P1-GE50, P2-GE50 ve P3-GE50 olarak

belirlenmiştir. Bu elektrotlar elektrot yüzeyinde döngü sayısı ile artan oksijenli fonksiyonel gruplar ve fosfor içeren oksijenli gruplar sebebiyle en yüksek akıma ulaşmış olabilirler. Şekil 4.115d,e,f'de 1.0 M H_3PO_4 içeren elektrolit içinde alınan voltamogramlarda 1.0 M H_2SO_4 'te alınan voltamogramlara kıyasla pik akımları arasındaki alan daha büyüktür. Bunun sebebi elektrot yüzeyindeki fosfor atomlarının çözelti içerisindeki fosfor atomlarıyla sinerjik bir etki oluşturmalarından kaynaklı olabilir. Çalışmanın diğer kısımlarında optimum olarak belirlenen P1-GE50, P2-GE50 ve P3-GE50 elektrotlarına dönüşümlü şarj deşarj testi ve diğer karakterizasyon yöntemleri uygulanmıştır.



Şekil 4.138 P katkılı grafen esaslı elektrotların 50 mV.s^{-1} tarama hızında Ag/AgCl'ye (3.0 M KCl'de) karşı 1.0 M H_2SO_4 'teki a) P1-GE, b) P2-GE c) P3-GE ve 1.0 M H_3PO_4 'teki d) P1-GE e) P2-GE f) P3-GE 0 V ile 1.2 V arasında elde edilen dönüşümlü voltamogramları



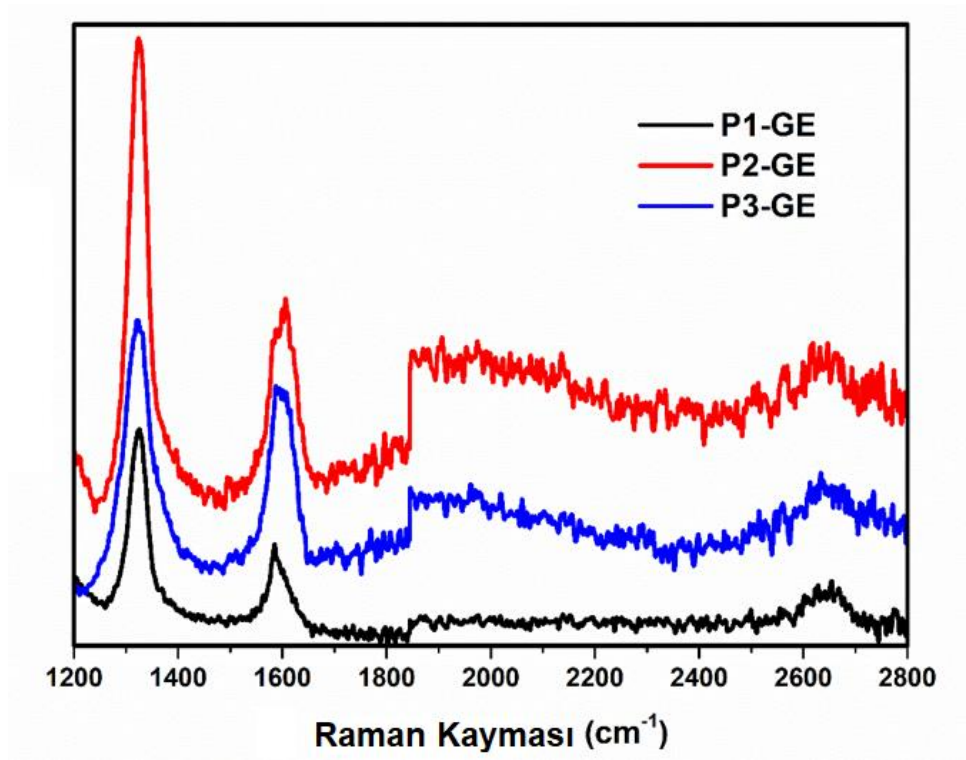
Şekil 4.139 P katkılı grafen esaslı elektrotların 50 mV.s^{-1} tarama hızında Ag/AgCl'ye (3.0 M KCl'de) karşı 1.0 M H_2SO_4 'teki **a)** P1-GE, **b)** P2-GE **c)** P3-GE ve 1.0 M H_3PO_4 'teki **d)** P1-GE **e)** P2-GE **f)** P3-GE 0 V ile 1.2 V arasında elde edilen dönüşümlü voltamogramları (devamı)

4.41 P-Katkılı Grafen Elektrotların Spektroskopik ve Morfolojik

Karakterizasyonu

Raman spektroskopisi karbon esaslı malzemelerin karakterizasyonunda kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde grafen için de spesifik olan sp^2 hibridize bağlar hakkında bilgi edinmek mümkündür. Raman spektroskopisinde D, G ve 2D olarak adlandırılan pikler grafen'in bazı karakteristik özellikleri hakkında yorum yapılabilmesini sağlar. D piki sp^2 karbona ait kusurları gösterirken G piki sp^2 bağ gerilemeleriyle ilişkilendirilir. P1-GE50, P2-GE50 ve P3-GE50'ye ait Raman spektrumu Şekil 4.116'da verilmiştir. Raman spektroskopisinde görülen D bandı yaklaşık olarak 1350 cm^{-1} 'de gözlenirken, G bandı 1580 cm^{-1} 'de ve 2D bandı ise 2700 cm^{-1} 'de pik vermektedir [370]. Ancak Şekil 4.116'de 1578, 1589 ve 1599 cm^{-1} 'de gözlemlenen bantlarda, P1-GE, P2-GE ve P3-GE spektrumlarında kaymalar olduğu gözlenmiştir. Bu durum fosfor heteroatomunun sentez esnasında farklı potansiyel aralıklarında oksijenli formlarda grafen yapısına dahil olmasıyla ilişkili olabilir. I_D/I_G oranı, grafen yapısındaki kusurların oluşumuyla ve optik özellikleriyle ilgili yorum yapılabilmesini sağlar. I_D/I_G oranları hazırlanan P1-GE50, P2-GE50 ve P3-GE50 elektrotları için 1.219, 1.296 ve 1.329 olarak hesaplanmıştır. Fonksiyonel yapının bir sonucu olarak daha dar aralıkta sentezlenen grafen için daha fazla yapısal kusur meydana gelmiştir. Nanokristalin alan boyutu (L_a) değerleri Tuinstra ve Koenig denklemi (TK) ile hesaplanmıştır

[371]. $L\alpha$ değerleri 74.76 (P1-GE50), 70.1 (P2-G250) ve 68.5 (P3-GE50) olarak bulunmuştur. Sp^2 karbon halkaları P1-GE için 53 sp^2 , P2-GE için 49 sp^2 ve P3-GE için 48 sp^2 karbon halkası olarak hesaplanmıştır. Karbon halka sayısı P3-GE50 elektrodunda en düşüktür. Bunun sebebi indirgenmenin olmayışı sebebiyle daha fazla oksijen içeren yapıların daha çok halka kusurları meydana getirerek sp^2 hibritleşmesini grafenin bazı kenarlarında bozmuş olabileceği ile açıklanmıştır [362,363]. 2D bantlarının pik seviyelerinin düşmesi çok tabakalı grafen tabakalarının varlığını ve heteroatom katkılamanın meydana getirdiği optikçe geçirgenlikteki azalma olarak yorumlanmıştır [364,365].

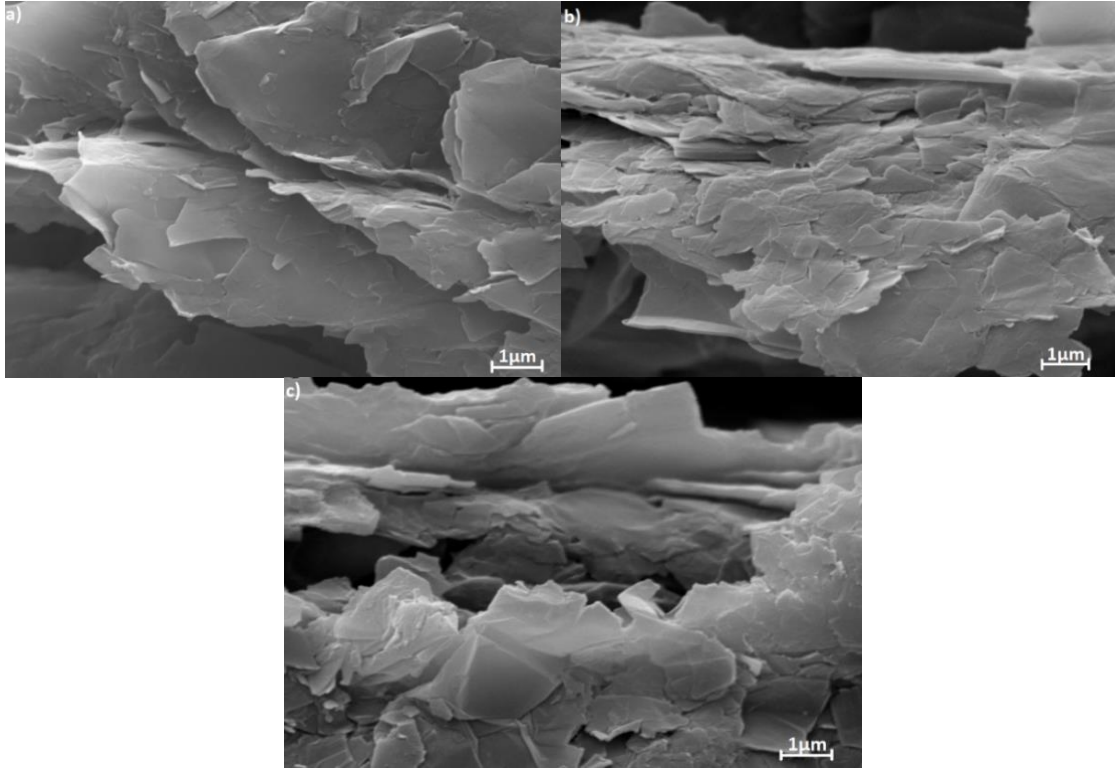


Şekil 4.140 P1-GE50, P2-GE50 ve P3-GE50' nin Raman spektrumları

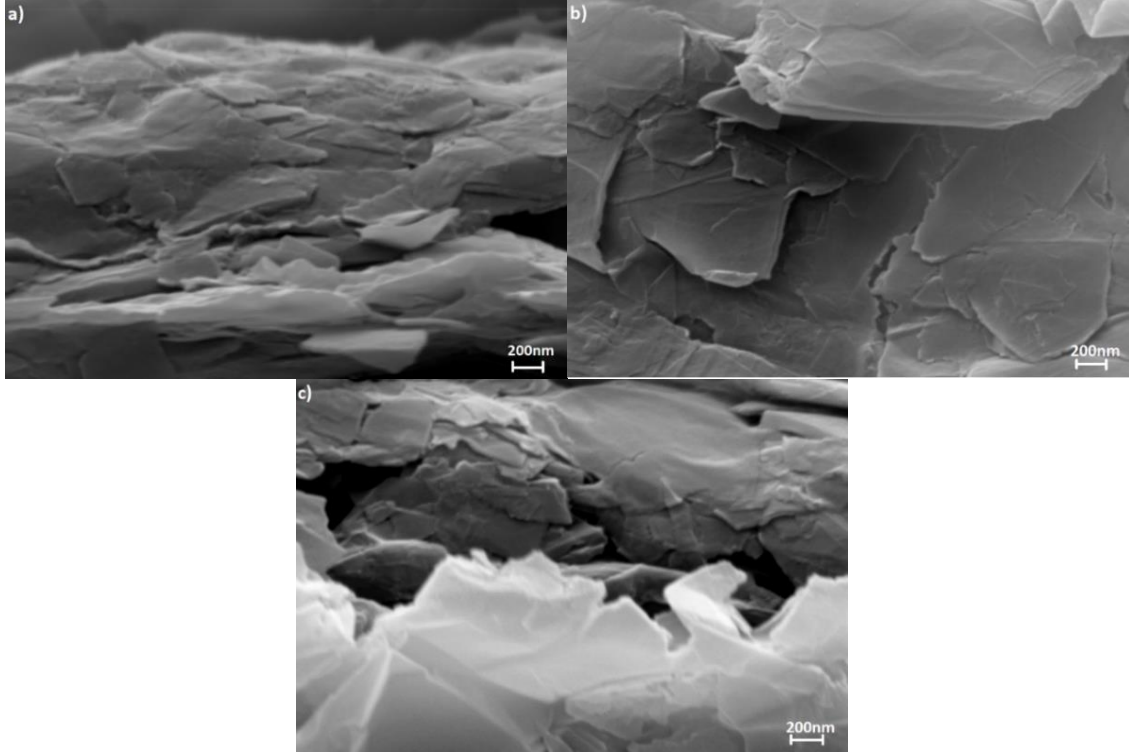
$$I_D/I_G = C(\lambda)/L\alpha$$

Şekil 4.117 a,b,c'de ve Şekil 4.118 a,b) ve c'de P1-GE50,P2-GE50 ve P3-GE50'ye ait 20000x ve 100000x büyütme oranlarında SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntülerinde elektrotların sentezi esnasında uygulanan farklı potansiyel aralıklarının etkisinin de görüldüğü grafen tabakalarının oluşumu gözlenmiştir. SEM görüntülerinde fosfor içeren oksijenli grup katkılı grafen tabakalarının şeffaf

yapıda olduğu gözlenmiştir [376]. P1-GE50 elektrodunun SEM fotoğraflarında P2-GE50 ve P3-GE50'ye kıyasla tabakaların daha düzgün kenarlara sahip olduğu söylenebilir. Daha dar potansiyel aralıklarında sentezlenen P2-GE50 ve P3-GE50'nin yüzeyinde oluşan ve XPS analizi ile desteklenen fosfor içeren oksijenli fonksiyonel grupların yapıya dahil olurken tabakalar arasında birtakım kusurlara neden olmuştur. P3-GE50 elektrodunun yüzeyinde SEM fotoğraflarından da anlaşılacağı üzere daha düzensiz grafen tabakalarının oluşumu gözlenmiştir. P3-GE50 elektrodu daha dar potansiyel aralıkta sentezlenmiş olduğu için yani indirgenmenin neredeyse hiç olmayışıyla birlikte grafen tabakalarının oluşumu esnasında oksijenli fonksiyonel gruplar sebebiyle yapıda meydana gelen bazı mikro düzeyde kusurlarlar oluşmuştur [367,368].



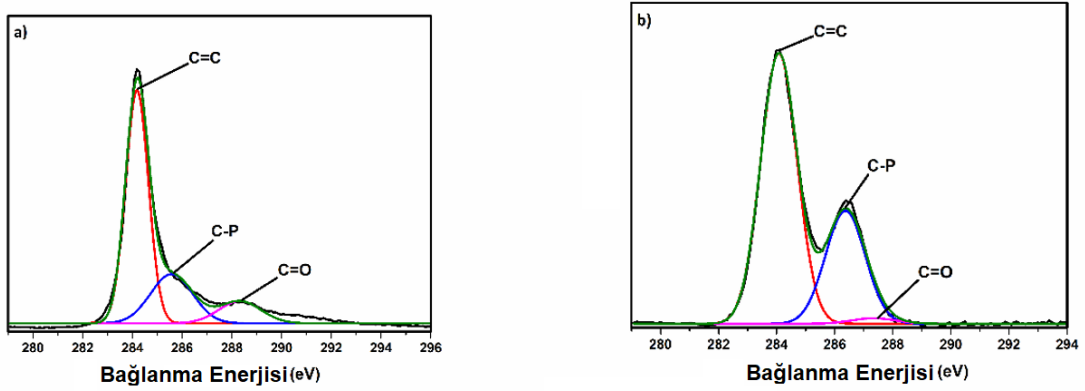
şekil 4.141 a) P1-GE50, b) P2-GE50 ve c) P3-GE50'nin 20000× büyüklüğünde SEM görüntüleri



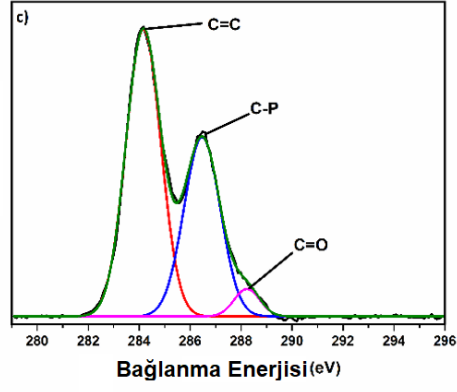
Şekil 4.142 a) P1-GE50, b) P2-GE50 ve c) P3-GE50' nin 100000× büyüklüğünde SEM görüntüleri

P1-GE50, P2-GE50 ve P3-GE50 elektrotlarının kimyasal yapısını belirlemek amacıyla X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi yapılmıştır. Şekil 4.119 a,b ve c 'de P1-GE50,P2-GE50 ve P3-GE50 elektrotlarının C1s spektrumları verilmiştir. Spektrumda 284.2, 285.7 ve 288.3 eV bağlanma enerjilerine sahip C=C, C-P ve C=O bağları gösterilmiştir [369-371]. Özellikle C-P bağının P3-GE50'ye doğru göreceli olarak artışı grafen halkalarının arasına daha fazla miktarda fosforun katıldığına bir göstergesi olabilir. Şekil 4.120a,b ve c'de P1-GE50, P2-GE50 ve P3-GE50 elektrotlarının O1s spektrumları verilmiştir. Yaklaşık olarak 530.4, 531.6, 533 ve 534.6 eV civarlarında gelen pikler P=O (ve C=O), C-O-P (ve C-O), P-O-P ve OH-C=O bağ yapılarıyla yapılarıyla ilişkilendirilmiştir [372,373]. Şekil 4.120 b ve c deki P2-GE50 ve P3-GE50 elektrotlarına ait P=O ve C-O-P bağları göreceli olarak Şekil 4.120a'da verilen P1-GE50 elektroduna ait O1s spektrumuna göre daha yüksek miktarda olduğu gözlenmiştir. Bu sonuç P2-GE50 ve P3-GE50 elektrodunda fosforun yapıya oksijenli fonksiyonel gruplarla birlikte bağlandığının bir göstergesi olabilir. Ancak P1-GE50 yapısındaki P-O-P bağlarının

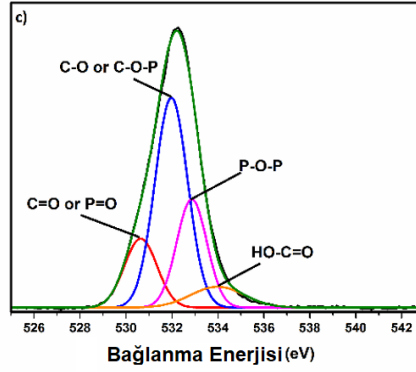
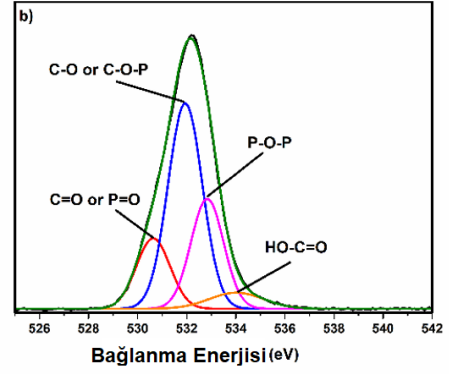
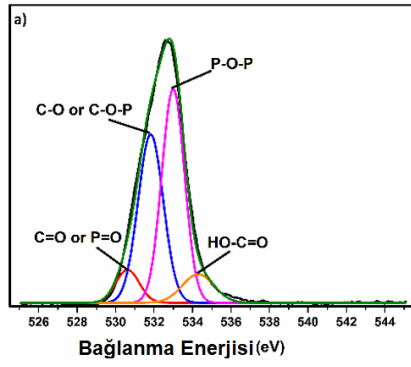
daha dar potansiyel aralıklarında sentezlenmiş P2-GE50 ve P3-GE50 elektroduna göre göreceli olarak fazla miktarda oluşu P1-GE50'nin kapasitif davranışını doğrudan ve pozitif olarak etkilemiştir. Şekil 4.121 a,b ve c'de görülen XPS spektrumları P1-GE50, P2-GE50 ve P3-GE50 nin P2p spektrumlarına aittir. Bu spektrumda 132.6, 133, 134.3 ve 135 eV değerlerinde gözlenen pikler pirofosfat $[(-P_2O_7)]^{4-}$, -P-C, metafosfat (PO_3^-) ve -P-O bağ yapılarını temsil eder [373–377]. P-C ve pirofosfat $[(-P_2O_7)]^{4-}$ bağ yapılarına ait pikler göreceli olarak P3-GE50 elektrodunda artmıştır. P3-GE50 elektrodunun kimyasal yapısına dahil olan pirofosfat $[(-P_2O_7)]^{4-}$ molekül yapısındaki oksijenler grafen halkasındaki karbonlara fosforun dahil olması için bir katalitik etki yapmıştır. XPS analizi ile elde ettiğimiz tüm sonuçlar fosforun yapıya dahil olduğunu ve fonksiyonel grupların etkisiyle fosfor içeren oksijenli moleküler grupların yapıya kovalent olarak bağlandığını göstermiştir. XPS'te gözlenen elektrotların kimyasal yapısındaki değişikliğin süperkapasitör performansına doğrudan etki ettiği gösterilmiştir.



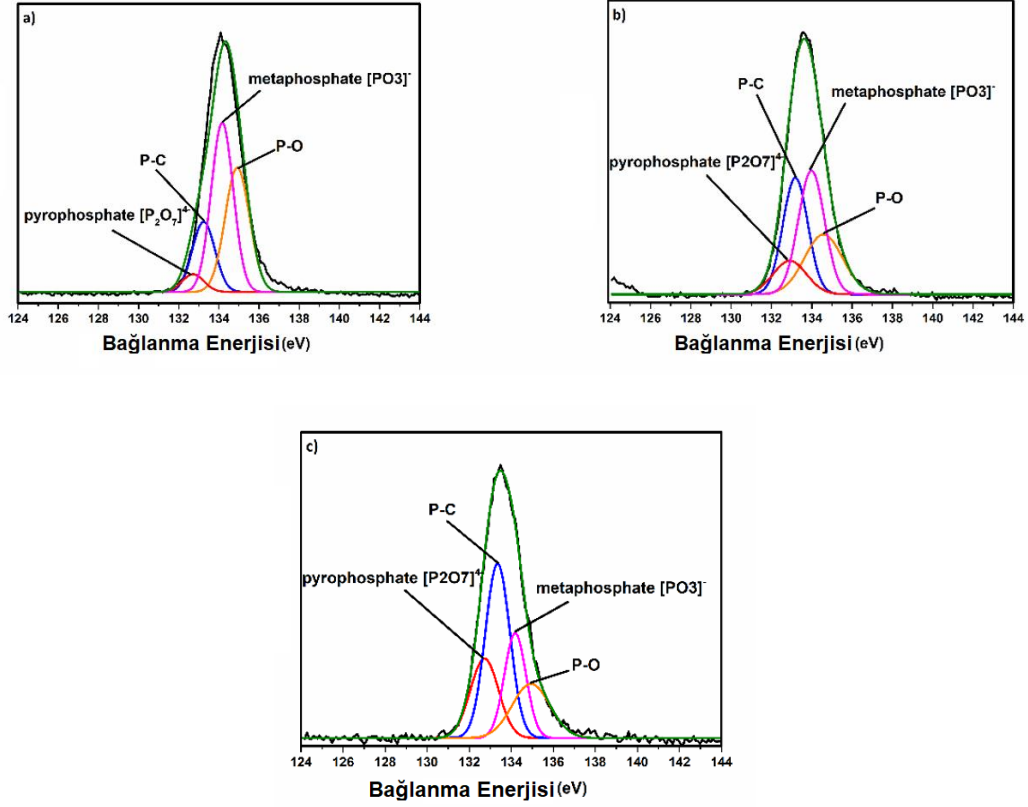
Şekil 4.143 a) P1-GE40, b) P2-GE50 ve c) P3-GE50, elektrotlarının C1s XPS spektrumları



Şekil 4.144 a) P1-GE40, b) P2-GE50 ve c) P3-GE50, elektrotlarının C1s XPS spektrumları (devamı)



Şekil 4.145 a) P1-GE40, b) P2-GE50 ve c) P3-GE50 elektrotlarının O1s XPS spektrumları



Şekil 4.146 a) P1-GE40, b) P2-GE50 ve c) P3-GE50 elektrotlarının P2p XPS spektrumları

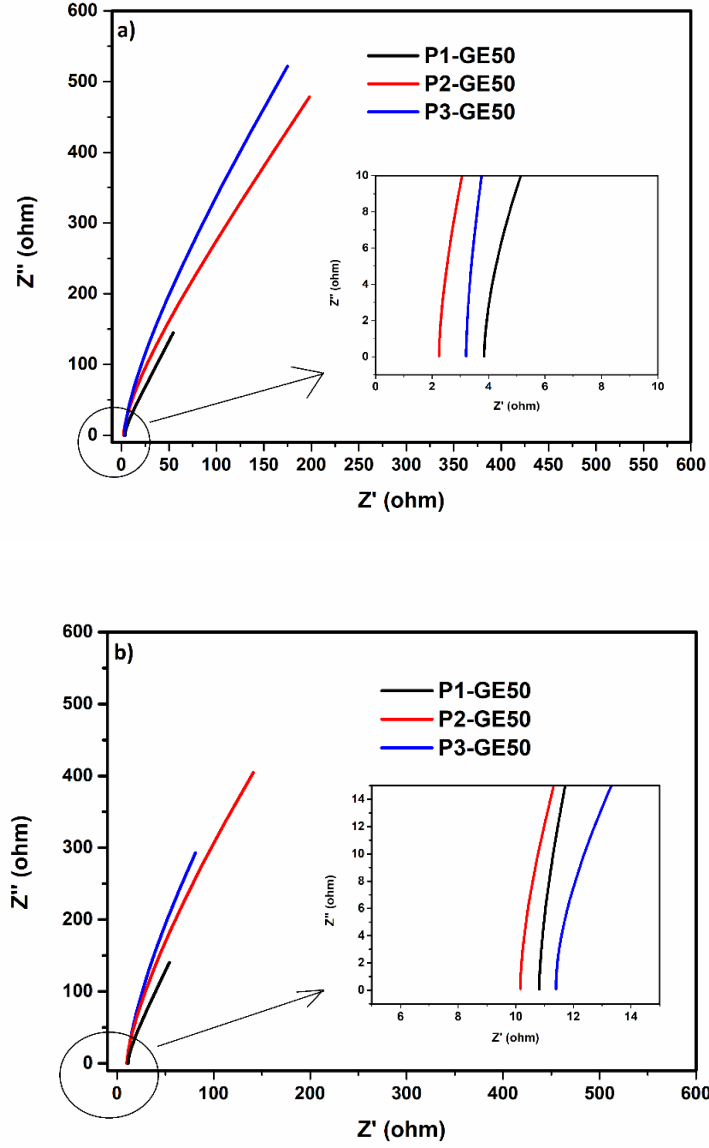
4.42P-Katkılı Grafen Elektrotların Elektrokimyasal Empedans

Spektroskopik Karakterizasyonu

Elektrokimyasal empedans spektroskopi (EIS) ölçümleri P-GE'lerin kapasitif davranışlarını incelemek amacıyla alınmıştır. Elde ettiğimiz empedans sonuçlarında yer alan R_s , R_{ct} , C_{dl} ve W empedansları çözelti direncini, şarj transfer direncini, Çift tabaka kapasitansını ve mobil iyonların difüzyon hızı ile ilgili bilgiyi verir [388]. Şekil 4.122 a ve b'de P1-GE50, P2-GE50 ve P3GE50 elektrotlarının 1.0M H_2SO_4 ve 1.0M H_3PO_4 içerisinde alınan empedans spektrumları eş değer bir devreye göre fitlenmiş olarak gösterilmiştir. Fitleme işleminde kullanılan eş değer devre modeli Şekil 4.122 c'de gösterilmiştir. Fitleme işlemlerinde elde edilen tüm spektrumların hata oranları %5'in altında olduğu gösterilmiştir. Şekil 4.122 a'da 1.0 M H_2SO_4 içerisinde alınan P1-GE50, P2-GE50 ve P3GE50 elektrotlarının fitlenmiş empedans spektrumlarından elde edilen R_s ,

Rct, Cdl, W değerleri Tablo 4.24'de gösterilmiştir. P1-GE50, P2-GE50 ve P3GE50 elektrotlarının Rs değerleri 3.849, 2.249, 3.203 olarak hesaplanmıştır. Elektrotların Rct değerleri elektrotların kimyasal yapılarının farklı olduğundan P1-GE50, P2-GE50 ve P3GE50 elektrotlarının 3.882, 2.302, 3.241 değerlerinde değişkenlik göstermiştir. Rs ve Rct değerleri arasında çok az farkların bulunması şarjdeşarj işlemi sırasında elektron transferlerinin hızlı gerçekleşmiş olabileceğini göstermiştir. Rct değerlerinin küçük olması ve spektrumlarda belirgin bir yarımdairenin oluşmaması fosfor katkısının grafen yapısında elektriksel iletkenliğinin yüksek olduğunu göstermiştir [379,380]. Cdl değeri en yüksek elektrot dönüşümlü şarjdeşarj testlerinde de en iyi kapasitansa sahip olan P1-GE50 elektrodudur. Ancak şarjdeşarj testi sonunda P2-GE50 ve P3-GE50 elektrotlarının kapasitans değerleri P1-GE50'den daha yüksek olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.122 a). Bu sonuç bir sonraki bölüm olan elektrotların şarjdeşarj testleri kısmında tartışılacak olup yüzeyde fosfor katkılı oksijenli yapıların zamanla yüzeyde katlanarak büyümesi ile bir çoklu yapı meydana getirmesiyle ilişkilendirilmiştir. Şekil 4.122 b'de P1-GE50, P2-GE50 ve P3GE50 elektrotlarının 1.0M H₃PO₄ içerisinde alınan empedans spektrumlarının eş değer bir devreye göre fitlenmiş spektrumları gösterilmiştir. Burada P1-GE50, P2-GE50 ve P3GE50 elektrotları için Rs değerleri 11.40, 11.16, 10.71 şeklindedir. 1.0 M H₂SO₄ içerisinde elde edilen Rs değerlerinin neredeyse üç katı olan 1.0 M H₃PO₄ içerisinde alınan Rs değerlerinin sebebi 1.0 M H₃PO₄ çözeltisinin kendi direnci tarafından meydana gelmiştir. Ancak Rct değerlerinin Rs değerlerine yakın bir şekilde 11.61, 11.28 ve 10.84 gibi yakın değerler göstermeleri başlangıçta çözelti direncine bağlı olarak değişen Rs değerlerinden bağımsız olarak elektrotların yüzeyinde katılan fosfor içeren oksijenli fonksiyonel grupların elektron transferine katalitik etki yapmıştır [391]. Rct ve Rs değerleri arasındaki fark değerlendirildiğinde P2-GE50 ve P3-GE50 elektrodunun daha düşük şarj transfer dirençlerine sahip oldukları yani daha iletken yapıda oldukları gözlenmiştir [382]. P2-GE50 ve P3-GE50 elektrotlarının Şekil 4.122b'de gösterilen şarjdeşarj testlerinde kapasiteleri döngü sayıları boyunca artarken P1-GE50 elektrodu en yüksek Cdl değerine sahip

olmasına rağmen bağlanıçta yaklaşık %5'lik bir kapasite kaybının ardından neredeyse sabit kalarak kapasitesini korumuştur.



Şekil 4.147 a) P1-GE40, P2-GE20 ve P3-GE50 elektrodunun 1.0 M H_2SO_4 içerisindeki ve **b)** P1-GE40, P2-GE20 ve P3-GE50 elektrodunun 1.0 M H_3PO_4 içerisindeki empedans spektrumları **c)** fitleme işleminden kullanılan eş değer devre modeli

Tablo 4.24 P-katkılı grafen esaslı elektrotların 1.0 M H₂SO₄ ve 1.0 M H₃PO₄ içerisindeki fitlenmiş EIS spektrum değerleri

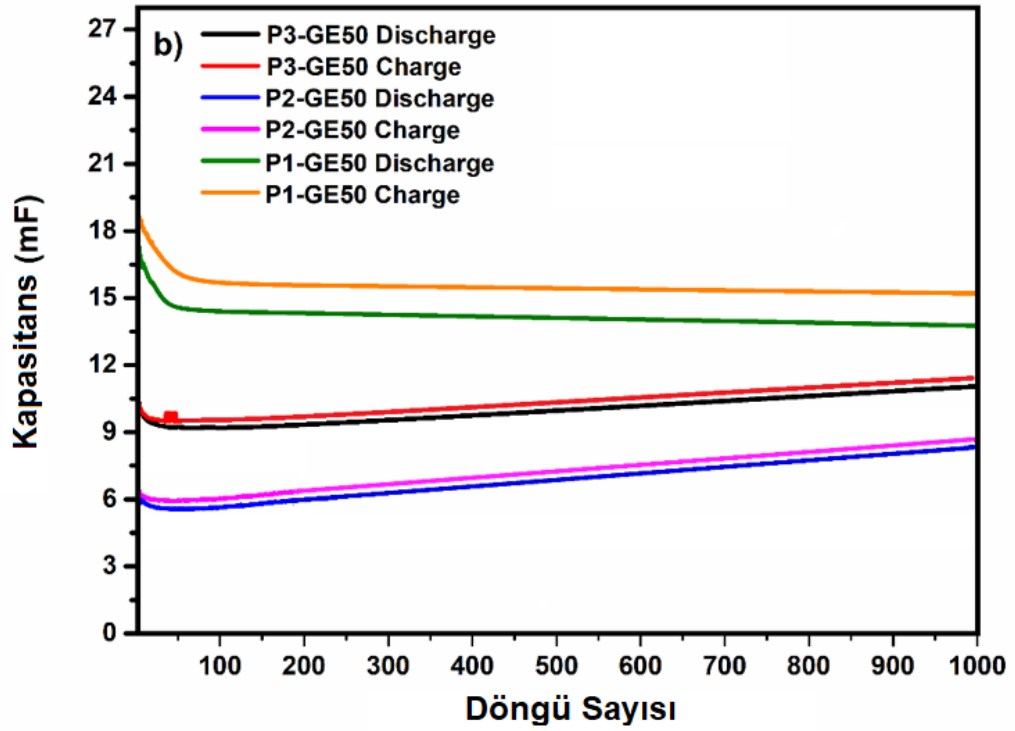
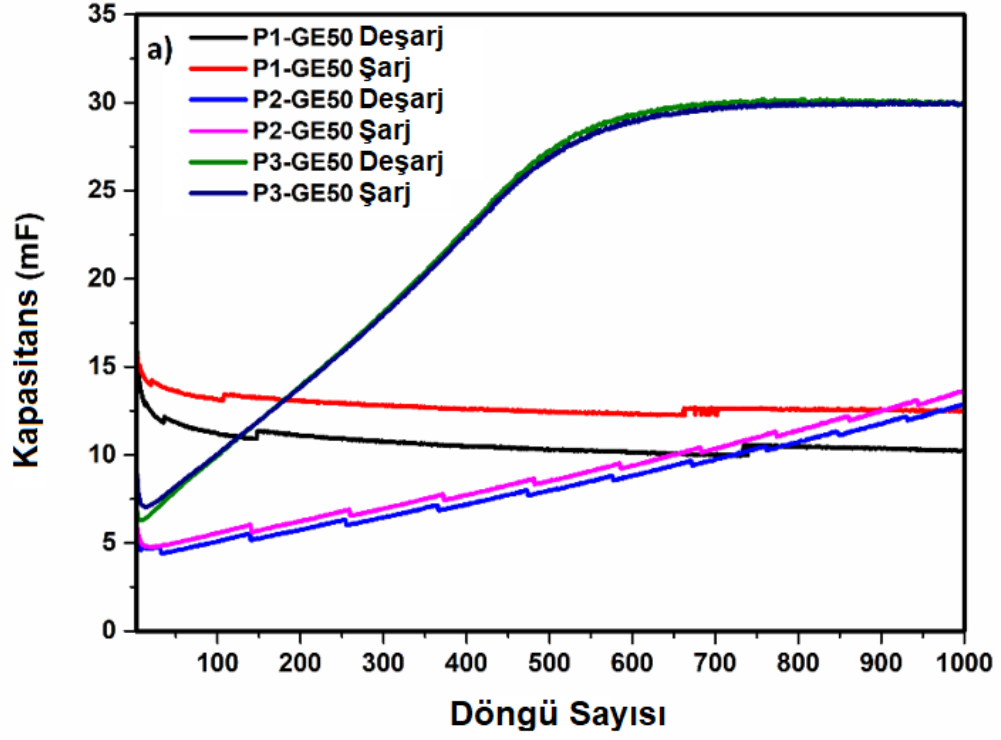
Elektrot Tipi	R _s (Ω)	R _{ct} (Ω)	C _{dl} (F)	W
P1-GE50/1.0 M H ₂ SO ₄	3,849	3,882	0.00658	0,00490
P2-GE50/1.0 M H ₂ SO ₄	2,249	2,302	0.00168	0,00151
P3-GE50/1.0 M H ₂ SO ₄	3,203	3,241	0,00187	0,00112
P1-GE50/1.0 M H ₃ PO ₄	11,40	11,61	0,00764	0,00418
P2-GE50/1.0 M H ₃ PO ₄	11,16	11,28	0,00251	0,00133
P3-GE50/1.0 M H ₃ PO ₄	10,71	10,84	0,00393	0,00142

4.43 Süperkapasitör Uygulamasında P-Katkılı Grafen Elektrotların Dönüşümlü Şarj Deşarj Testleri

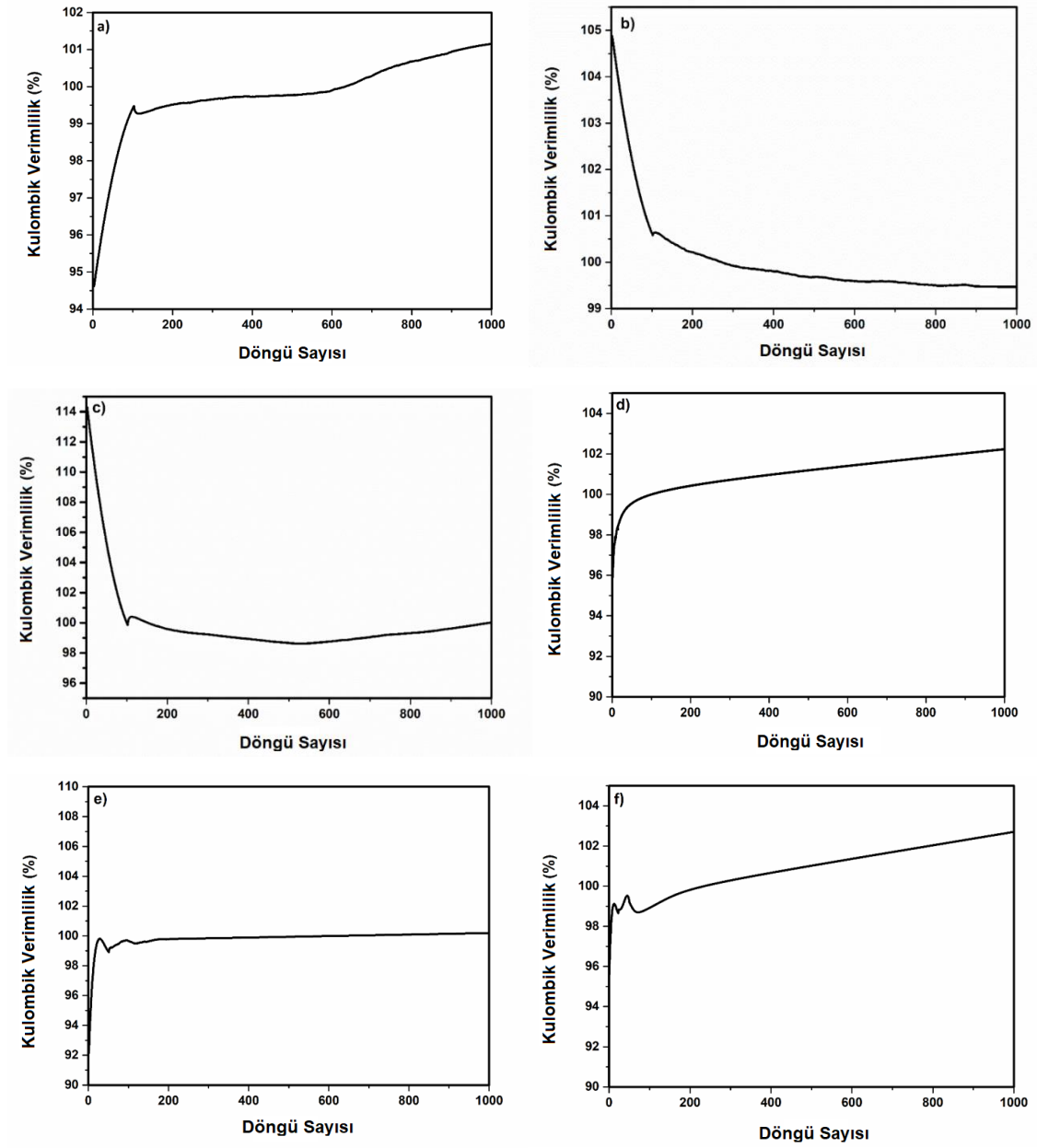
P1-GE50, P2-GE50 ve P3-GE50 elektrotlarının süperkapasitör performanslarını incelemek amacıyla her bir elektroda 1000 döngülük bir şarj deşarj testi yapılmıştır. Şekil 4.123 a ve Şekil 4.123 b’de elektrotların 1.0 M H₂SO₄ ve 1.0 M H₃PO₄ içerisinde yapılan şarj deşarj testleri verilmiştir. P1-GE50 elektrodu hem 1.0 M H₂SO₄ hem de 1.0 M H₃PO₄ te başlangıçta en yüksek spesifik kapasiteye sahip oldukları gözlenmiştir. Şekil 4.123a’da P1-GE50 elektrodu başlangıçta 14.87 mF’lık bir kapasitans değerine sahipken 1000 döngülük şarj deşarj testi sonrasında kapasitans değeri yaklaşık 10 mF’a kadar düşmüştür. Bu sonuç XPS ile de desteklenen P1-GE50’nin kimyasal yapısında bulunan grafen’e kovalent olarak bağlı fosfor’un sebebiyle olmalıdır. P-C bağlarının katalitik etkisi nedeniyle P1-GE50 elektrodu şarj deşarj testinde en yüksek kapasitans değerine ulaşmıştır. Ancak ilginç sonuçlar P2-GE50 ve P3-GE50’nin dönüşümlü şarj deşarj testlerinde elde edilmiştir. P2-GE50 ve P3-GE50 elektrotlarının her ikisi de şarj deşarj testi

boyunca kapasitelerini sürekli artırmışlardır. Testin başlangıcında P1-GE50 elektrodunun kapasitans değerinin altında olmalarına rağmen şarjdeşarj testi bittiğinde P2-GE50 elektrodu neredeyse P1-GE50 elektrodunun başlangıç kapasitans değerine ulaşarak 14.79 mF'lık bir kapasitans değeri göstermiştir. P3-GE50 elektrodu 1000 döngülük şarjdeşarj testi sonunda 30.13 mF'lık kapasitans değerine ulaşarak başlangıç kapasitans değeri en iyi olan P1-GE50 elektrodunun kapasitans değerinin neredeyse iki katına ulaşmıştır. P3-GE50 elektrodunun spesifik kapasitesi 1.0 M H₂SO₄ içerisinde en yüksek değere ulaşmıştır. Bu durum XPS sonuçları ile de desteklenen artan oksijenli fonksiyonel grupların etkisi olarak açıklanabilir. Sonuçlardan yola çıkarak yorumlarsak eğer XPS spektrumlarında da gözlenen pirofosfat $[(-P_2O_7)]^{4-}$, metafosfat (PO_3^-) gibi fosfor içeren oksijenli fonksiyonel grupların sülfürik asitin etkisiyle polifosfat yapılarına dönüşümüyle açıklanabilir. Yani polimerize yapıdaki polifosfat moleküllerinin oluşumu ve devam eden döngülerde birbirine bağlanan polifosfat birimleri sayesinde hızlı bir şekilde polifosfat zincirleri oluşmuş, şarjla yüzeye adsorbe olan elektrolitin desorpsiyonudeşarj esnasında gecikerek ve her seferinde artarak giden polifosfat zincirlerinin yüzey alanını kademeli olarak genişletmiş olabileceği sebepleriyle kapasitans kaybının aksine sürekli olarak artan bir kapasitans değeri söz konusu olmuştur. Ayrıca polifosfat yapıları lineer metafosfat olarakta bilinmektedir. Yani XPS ile desteklediğimiz pirofosfat $[(-P_2O_7)]^{4-}$, metafosfat (PO_3^-) gibi fosfor içeren oksijenli fonksiyonel grupların şarjdeşarj işlemi sırasında elektrolit ve uygulanan potansiyelinde etkisiyle polifosfat zincirlerine dönüşümü kolayca açıklanabilir. Bununla birlikte P1-GE50, P2-GE20 ve P3-GE elektrotlarının XPS ile desteklenen birbirinden farklı zengin kimyasal yapısı sayesinde birbirleriyle karşılaştırılabilir ilginç sonuçlar elde edilmiştir. Bu Yucel Metodunun bir önemli avantajı ve diğer grafen sentez yöntemlerine göre ek bir özelliği olmakla birlikte dönüşümlü voltametriyle oksidasyonla oluşan hidroksil epoksi karboksil pirofosfat $[(-P_2O_7)]^{4-}$, metafosfat (PO_3^-) gibi yapıların tamamen indirgenmediği P2-GE50 ve P3-GE50'nin sentez aralığında yukarıda belirtildiği gibi ilginç süperkapasitör test sonuçlarına ulaşmak ve bu sonuçların karşılaştırılabilirliği literatüre güzel bir katkı sağlamıştır. Şekil 4.123 b'de P1-GE50, P2-GE20 ve P3-GE elektrotlarının 1.0 M

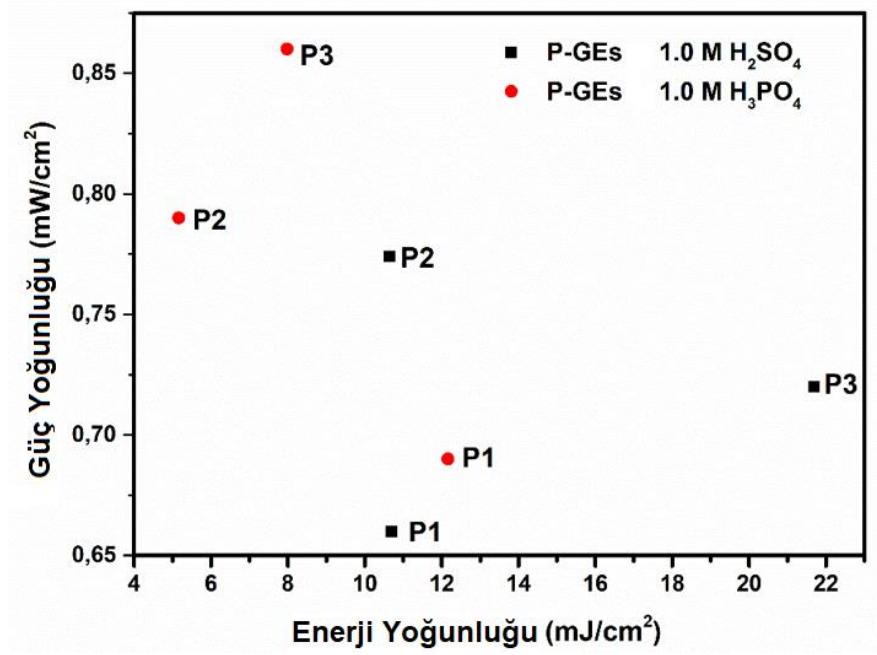
H_3PO_4 içerisinde süperkapasitör sonuçları verilmiştir. P1-GE50 elektrodu 16.9 mF'lık bir kapasitans değerine sahiptir. P1-GE50 elektrodu 1000 döngülük şarjdeşarj testi sonrasında yaklaşık %4'lük bir kapasitans kaybı olmuştur. P1-GE50 elektrodu en geniş sentez potansiyel aralığında üretilmiştir. Bu sebeple anodik potansiyel kısmında oluşan fosfor içeren oksijenli grupların tamamı -1.0 V'a doğru indirgenmiştir. Bu sebeple yapısında pirofosfat $[(-P_2O_7)]^{4-}$, metafosfat (PO_3^-) varlığı P2-GE50 ve P3-GE50 elektroduna göre azdır. Bunun bir sonucu olarak yukarıda bahsedilen P2-GE50 ve P3-GE50 elektrodu yüzeyinde oluşan uzun zincir yapılı polifosfat yapıları sebebiyle kapasitesinde bir artış meydana gelmemiştir. P2-GE50 ve P3-GE50 elektrodu için kapasitans değerleri şarjdeşarj testinin başlangıcında 6.15 ve 10.40 mF olarak elde edilmiştir. Ancak Şekil 4.123 a'da verilen 1M H_2SO_4 elektroliti içerisindeki sonuçlara benzer şekilde kapasitanslarında bir artış meydana gelmiştir. P2-GE50 ve P3-GE50 elektrotlarının 1000 döngü sonrasında elde edilen kapasitans değerleri 7.18 ve 11.09 mF olarak hesaplanmıştır. Ancak bu artışın Şekil 4.123a'da verilen 1.0 M H_2SO_4 ile karşılaştırıldığında oransal olarak az olduğu gözlenmiştir. Bu sonuç sülfürik asitin uzun zincir yapılarına sahip polifosfat oluşumun hızlandırıcı bir katalitör görevini fosforik asitten daha iyi bir şekilde gerçekleştirmesiyle açıklanabilir. Sülfürik asitteki mevcut asitlik kuvveti yani proton olan hidrojeni verme isteği ve suda iyonlaşması fosforik asite göre fazladır. Bu nedenle ortamda hızlı bir şekilde hidrojen iyonlarının oluşumunu sağlayarak oksijenli grupların fosfora bağlanmasına etki etmiş ve polifosfat oluşumunu hızlandırıcı bir katalitik etki yapmış olabilir. Şekil 4.124a,b,c,d,e ve f'de 1.0M H_2SO_4 ve 1.0 M H_3PO_4 içerisinde şarjdeşarj testleri yapılan P1-GE50, P2-GE50 ve P3-GE50 elektrotlarının kulombik verimlilikleri verilmiştir. En yüksek kulombik verimliliğin %114 ile 1.0 M H_2SO_4 içerisindeki şarjdeşarj testi yapılan P3-GE50 elektroduna ait olduğu gözlenmiştir. Tüm elektrotlar neredeyse 1000 döngü boyunca %100'lük bir kulombik verimliliğe sahip oldukları gözlenmiştir. P-Katkılı elektrotların enerji ve güç yoğunluğunu gösteren ragon eğrisi Şekil 4.125'te verilmiştir.



Şekil 4.148 P1-GE50, P2-GE50 ve P3-GE50 elektrotlarının a) 1.0 M H_2SO_4 ve b) 1.0 M H_3PO_4 elektroliti içerisindeki 1000 döngü boyunca elde edilen spesifik kapasitansları



Şekil 4.149 Elektrotlarının şarj deşarj döngüleri boyunca elde edilen kulombik verimlilikleri **a)** P1-GE40 (H_2SO_4), **b)** P2-GE50 (H_2SO_4), **c)** P3-GE50 (H_2SO_4) **d)** P1-GE40 (H_3PO_4), **e)** P2-GE50 (H_3PO_4), **f)** P3-GE50 (H_3PO_4)



Şekil 4.150 P-Katkılı elektrotların enerji ve güç yoğunluğunu gösteren Ragone Eğrisi

Tablo 4.25 P-katkılı grafen esaslı elektrotların spesifik kapasitanslarının literatürle karşılaştırılması

Elektrot	Elektrolit	Speifik Kapasitans (mF.cm ⁻²)	Akım Yoğunluğu (mA.cm ⁻²)	Ref.
fCC-PANI-rGO	1M H ₂ SO ₄	471	0,5	[392]
Kimyasal Değiştirilmiş Grafen	PVA/H ₂ SO ₄	180.4	8	[393]
RGO/PANI	PVA/H ₂ SO ₄	72	0,7	[394]
Fe ₂ O ₃ /RGO/Fe ₃ O ₄ @Fe	2 M KOH	337.5	20	[395]
CuONWAs@PEDOT:PSS	3 M KOH	907.5	3	[396]
WO ₃ @PPy	3 M NaOH	253	0,67	[397]

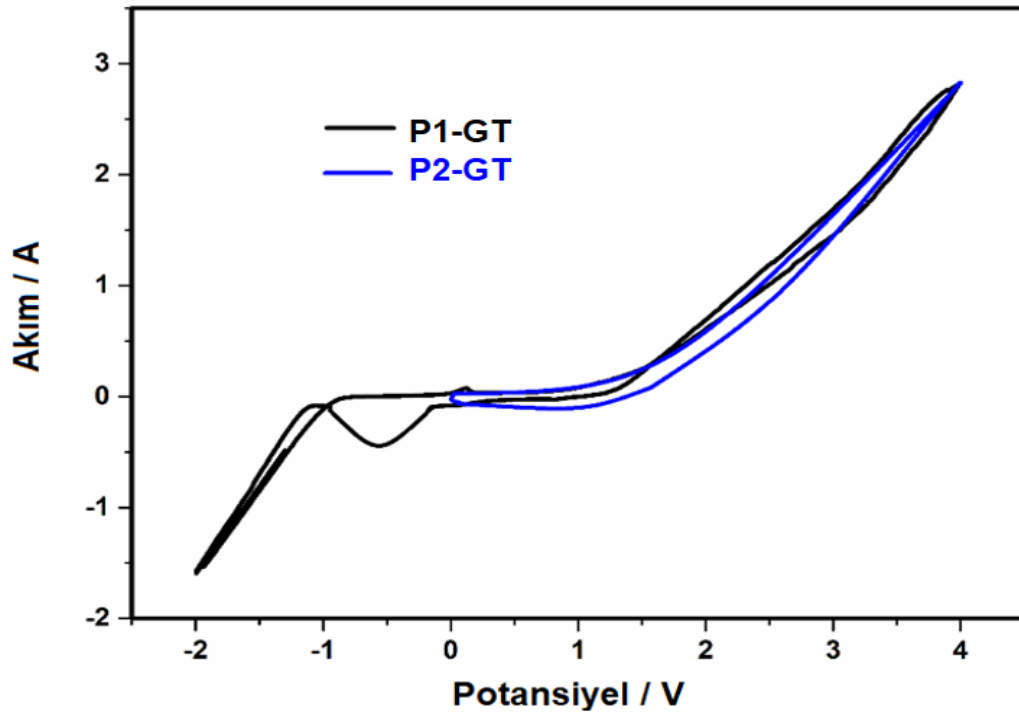
Tablo 4.25 P-katkılı grafen esaslı elektrotların spesifik kapasitelerinin literatürle karşılaştırılması (devamı)

GF@PANI	PVA/H ₂ SO ₄	357.1	1	[398]
FeOOH NSs/CFTs	EMIMBF ₄ ionogel	198	1	[399]
PPy-f-MWCNT-ESM	PVA/H ₃ PO ₄	564.5	5	[400]
3D Silikon	1 M NaNO ₃	90.7	0.5	[401]
Grafit Nanotabaka Esaslı Film	6 M KOH	27.5	0.05	[402]
P1-GE50	1 M H ₂ SO ₄	148.7	10	Bu çalışma
P2-GE20	1 M H ₂ SO ₄	147.9	10	Bu çalışma
P3-GE50	1 M H ₂ SO ₄	301.3	10	Bu çalışma
P1-GE50	1 M H ₃ PO ₄	169	10	Bu çalışma
P2-GE50	1 M H ₃ PO ₄	71.8	10	Bu çalışma
P3-GE50	1 M H ₃ PO ₄	110.9	10	Bu çalışma

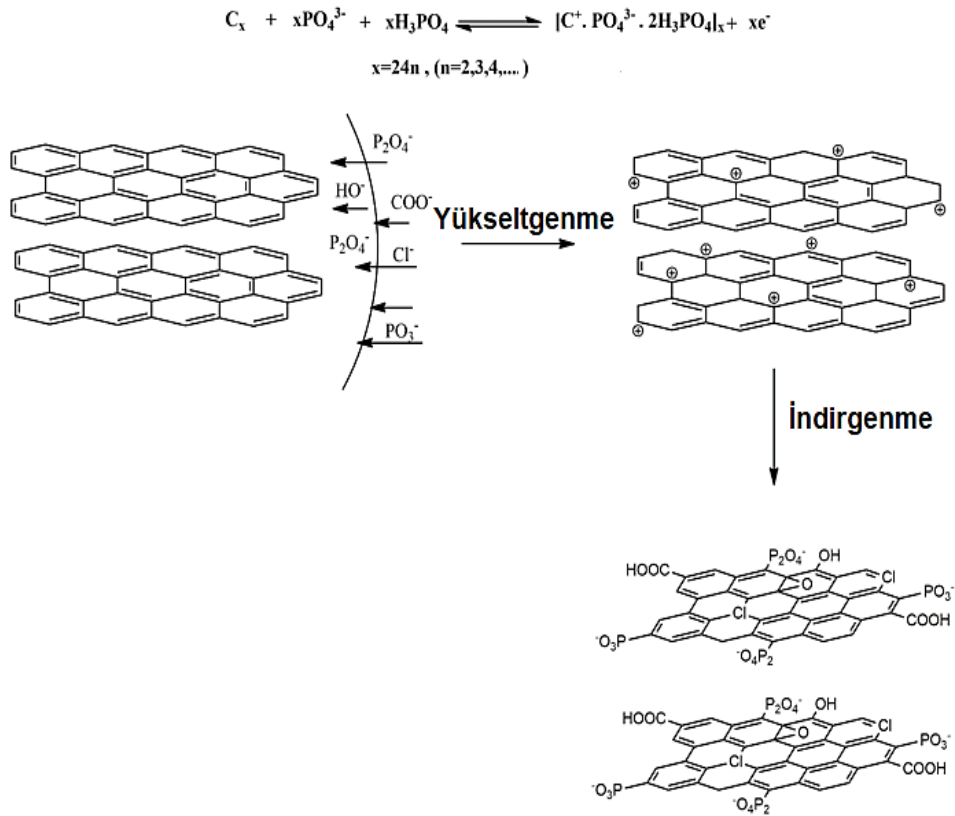
4.44P-Katkılı Grafen Tozlarının Dönüşümlü Voltametri ile Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Yucel Metot ile dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak, grafit rotun çalışma elektrodu olarak kullanıldığı sentez ortamında 10.0 M H₃PO₄ destek elektroliti içerisinde fosfor katkılı grafen tozları üretilmiştir. Yucel Metot ile kıyaslamak ve süperkapasitör performanslarını karşılaştırmak amacıyla sabit potansiyelde fosfor katkılı grafen tozları sentezlenmiştir. Dönüşümlü voltametri ile grafit rod üzerine uygulanan farklı potansiyel aralıklarının rot'un elektrokimyasal davranışı

üzerindeki etkisini incelemek amacıyla dönüşümlü voltamogramlar alınmıştır (Şekil 4.126). Dönüşümlü voltametri ile potansiyel aralıklarının kontrol edilmesiyle farklı fonksiyonel grupların oluşumu kontrol edilmiştir. Buna göre en geniş çalışma potansiyel aralığı -2.0 V ile 4.0 V (Ag / AgCl; 3.0 M KCl'de) olarak belirlenmiştir ve anodik ve katodik piklerin oluşumu gözlenmiştir. Bu potansiyel aralığında grafit yüzeyinden tabakalar halinde dökülen grafen tozları P1-GT olarak isimlendirilmiştir. P1-GT'nin sentezi sırasında potansiyel -2.0 V'dan 4.0 V'a doğru ilerledikçe elektrot yüzeyinde fosfor içeren oksijenli gruplar, hidroksil, karboksil ve epoksi grupları oluşmuştur. Oluşan bu gruplar 4.0 V'dan -2.0 V'a doğru gidildikçe indirgenme ile grafenin yapısına katılmıştır. Yaklaşık 2.25 V'da gözlenen geniş pik oksijenli fonksiyonel grupların oluşumuyla ilişkilendirilmiştir. Yükseltgenmeyi takip eden indirgenme işleminde yaklaşık 0.85 V ve -0.15 V'da gözlenen pikler oluşan oksijenli grupların indirgenerek yüzeye katılmasıyla ilişkilendirilmiştir. Yaklaşık -0.15 V'da gözlenen geniş indirgenme pikinin etkisini ortadan kaldırmak ve daha fazla oksijenli grubun yüzeyde kalmasını sağlamak amacıyla P2-GT olarak isimlendirilen grafen tozu 0 V ile 2.5 V potansiyel aralığından üretilmiştir. Ayrıca sabit potansiyelde üretilen dolayısıyla daha fazla oksijenli grup içeren P-GOT olarak isimlendirilen grafen oksit tozu 4.0 V sabit potansiyelde sentezlenmiştir. Sentez sırasında fosfor katkılı grafen tozları devam eden voltametrik döngülerle destek elektrolit çözeltisine tabakalar halinde dökülmüştür [109,110]. Fosfor ve fosfor içeren oksijenli fonksiyonel grupların grafen yapına katılmasıyla ilgili bir interkalasyon mekanizması önerilmiştir [97,331]. Sentezlenen P1-GT ve P2-GT tozlarının kimyasal ve morfolojik yapıları birbirinden farklı oldukları gözlenmiştir. Bu farklılıklar simetrik süperkapasitör performanslarına da yansımıştır.



Şekil 4.151 P1-GT ve P2-GT grafen tozlarının 50 mV.s⁻¹ ile Ag/AgCl'ye (3.0M KCl'de) karşı hazırlanması için dönüşümlü voltamogramlar



Şekil 4.152 P-katkılı grafenin interkalasyon mekanizması

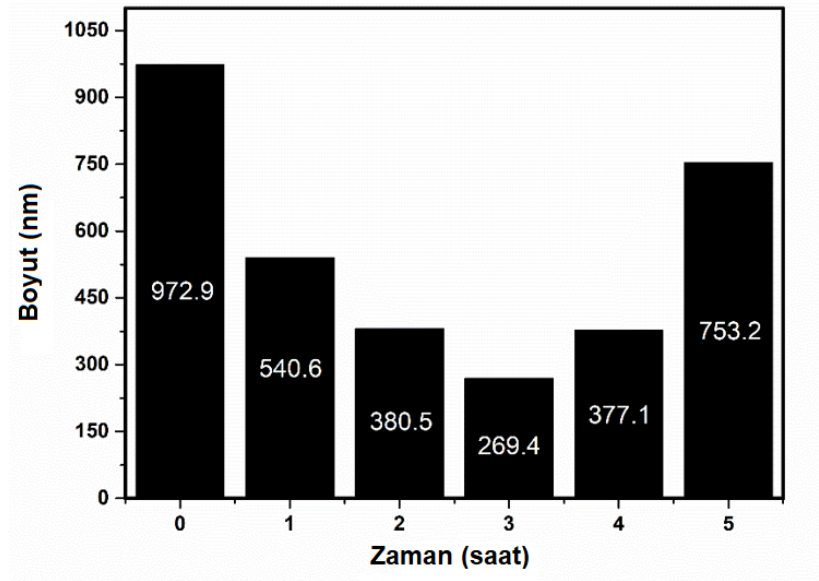
4.45 P-Katkılı Grafen Tozlarının BET ve Zeta Potansiyel Analizleri ile Karakterizasyonu

P-katkılı grafen esaslı tozların yüzey alanlarını belirlemek için BET analizi yapılmıştır. Hesaplanan yüzey alanları Tablo 4.26’da verilmiştir. P katkılı grafen esaslı tozların elektrot malzemesi olarak kullanılmasıyla elde edilen simetrik süperkapasitörlerde en iyi kapasitans değerini P1-GT verdi. P1-GT’den elde edilen spesifik kapasitans değerini yükseltmek için saf su içerisinde 5 saat boyunca ultrasonik homojenizatörle öğütme işlemi yapılmıştır. Öğütme işleminin ardından suyu uzaklaştırmak amacıyla süzülen grafen tozları vakum etüvünde kurutulmuş ve P1-GTM olarak isimlendirilmiştir. P1-GT malzemesinin Zetasizer ile ölçülen boyutları 972.9 nm iken 3 saatlik öğütme işleminin ardından boyutları 269.4 nm olarak ölçülmüştür (Şekil 4.128). Devam eden öğütme işleminde, 3. saatten sonraki saatlerde partikül boyutları büyümüştür. Muhtemelen yeterli ölçüde küçülen partikül boyutlarının yüzeylerinde bulunan fonksiyonel grupların çözelti ile etkileşim yüzeyi arttığından, partiküller yeniden bir araya gelerek daha büyük partiküller meydana getirmiştir [403]. P1-GT malzemesinin öğütme işleminden önce ölçülen BET yüzey alanı $8.981 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ iken öğütme işleminin ardından ölçülen BET yüzey alanı $19.826 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Öğütme işlemi esnasında her bir saatin sonunda pH’a bağlı zeta potansiyel değerleri ölçülmüştür (Şekil 4.129). Optimum öğütme süresi olarak belirlenen 3.saatin sonunda pH 2 ile pH 12 arasındaki her bir pH değerinde ölçülen zeta potansiyel değerlerinin tamamı -30 mV değerinin altında olduklarından, tüm pH değerlerinde koloidal kararlılık gözlenmiştir. 4. Saatin sonunda ölçülen pH’a bağlı zeta potansiyel değerleri -30 mV değerinin üstünde kaldıklarından koloidal kararlılık gözlenmemiştir [286]. En küçük partikül boyutunun belirlendiği 3.saatin sonunda elde edilen zeta potansiyellerinde koloidal kararlılığının gözlenmesi partikül boyutu ve etkileşim yüzeyleri hakkında yorum yapılabilmesini sağlamıştır. Partikül boyutu küçüldükçe elektroaktif yüzey alanı da artarak grafen tozlarının yüzeylerinde yer alan fonksiyonel gruplar çözelti ile etkileşime daha iyi oranda girdiklerinden, süperkapasitör performans özelliklerinin gelişmesini sağlamıştır. Yani öğütme

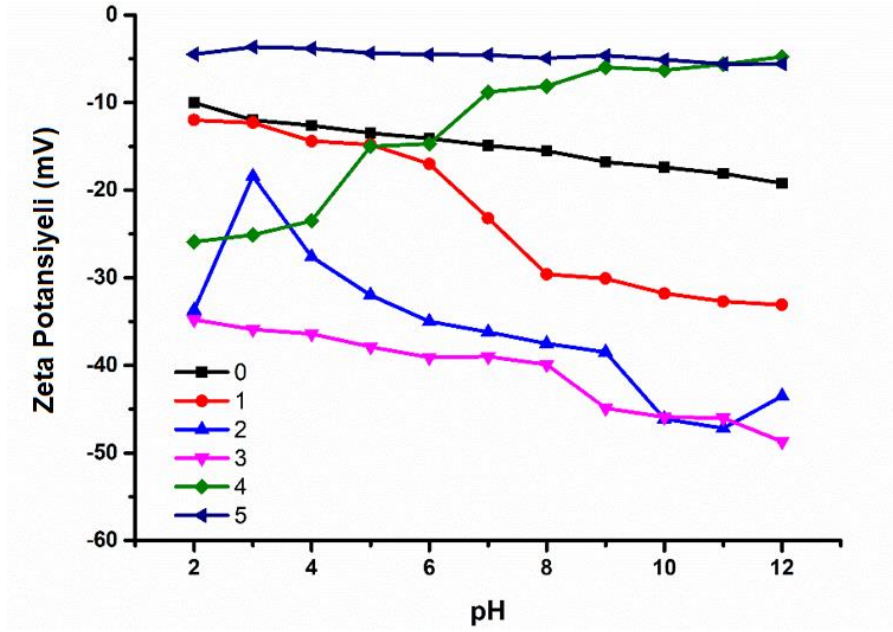
işleminde 3.saatin sonunda küçülen partikül boyutuyla birlikte artan yüzey alanının yanı sıra, çözelti ile pariküller arası artan etkileşim yüzeyi sayesinde şarj deşarj esnasında meydana gelen boşluk engellenebilmiştir [404]. Ayrıca P1-GTM'nin yüzeyinde yer alan fonksiyonel gruplar, zeta potansiyeli ölçümü esnasında çözeltideki hidronyum ve hidroksil iyonlarıyla etkileşim içerisinde olduklarından sulu elektrolitlerin kullanıldığı çalışmalarda potansiyel aralığının belirlenmesinde ve dönüşümlü voltametri ile elektrot-elektrolit arasındaki davranışların anlaşılmasına yardımcı olmuştur.

Tablo 4.26 P-GT'lerin BET Yüzey Alanları

Grafen Türleri	BET Yüzey Alanları (m ² .g ⁻¹)
P1-GT	8.981
P2-GT	8.188
P-GOT	5.705
P1-GTM	19.826



Şekil 4.153 P1-GTM'nin öğütme işleminde her bir saat sonrası ölçülen partikül dağılımı

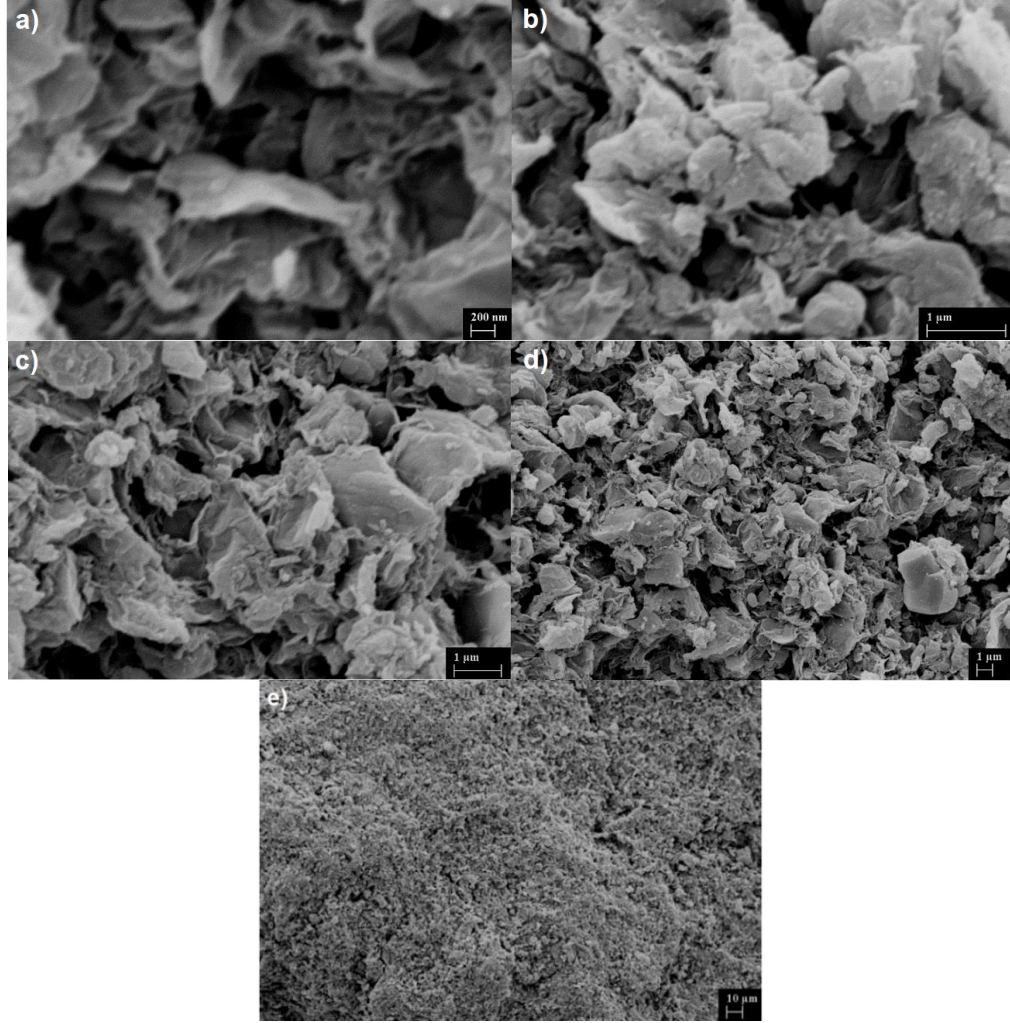


Şekil 4.154 P1-GTM'nin öğütülmesi sırasında her bir saatin sonunda ölçülen pH'a bağlı zeta potansiyel ölçümleri

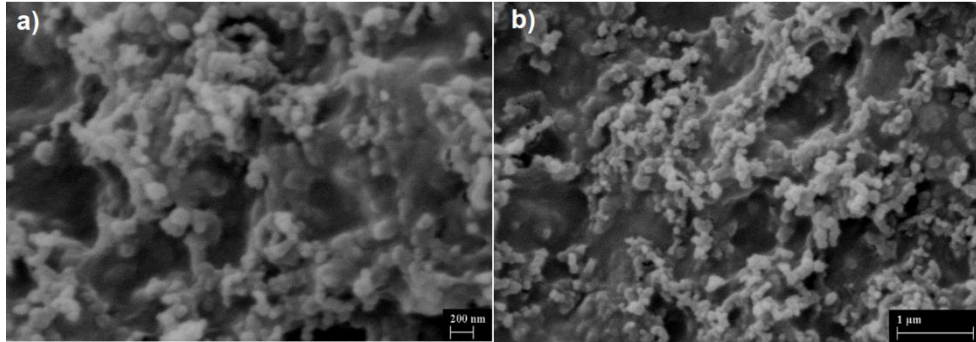
4.46P-Katkılı Grafen Tozlarının Morfolojik Karakterizasyonu

Fosfor katkılı grafen tozların yüzey morfolojisini göstermek amacıyla SEM analizi yapılmıştır. P1-GTM'nin SEM görüntüleri Şekil 4.130'da gösterilmiştir. SEM görüntülerinde, şeffaf yapılar ve gözlenen tabakalar grafen oluşumunu desteklemiştir. P1-GTM'nin SEM görüntülerinde, ultrasonik homojenizatör ile yapılan öğütme işleminin grafen boyutları üzerindeki etkileri görülmüştür. P1-GTM kullanılarak elde edilen film halindeki elektrodun SEM görüntüleri Şekil 4.131'de verilmiştir. Elektrot yüzeyinin bağlayıcı olarak kullanılan PVDF ile iyi şekilde karışarak homojen bir yapıda olduğu görülmüştür. Simetrik süperkapasitörde kullanılacak elektrotların homojen bir yapı göstermesi adsorblanan ve desorplanan iyonların verimi açısından oldukça önemlidir. Şekil 4.132'de gösterilen P1-GT ile hazırlanan elektrodun SEM görüntülerinde boşluklu bir elektrot yapısı gözlenmiştir. P1-GT, P1-GTM'ye göre daha büyük partikül yapısına sahip olduğundan bağlayıcı ile daha az etkileşime girerek daha az miktarda homojen dağılım göstermiştir. Boşluklu elektrot yapısı yüzeyi daraltarak adsorblanan iyon miktarının düşmesine neden olmuştur. P1-GTM öğütme işleminden dolayı daha aktif yüzey alanına sahiptir ve bu tozlar kullanılarak elde

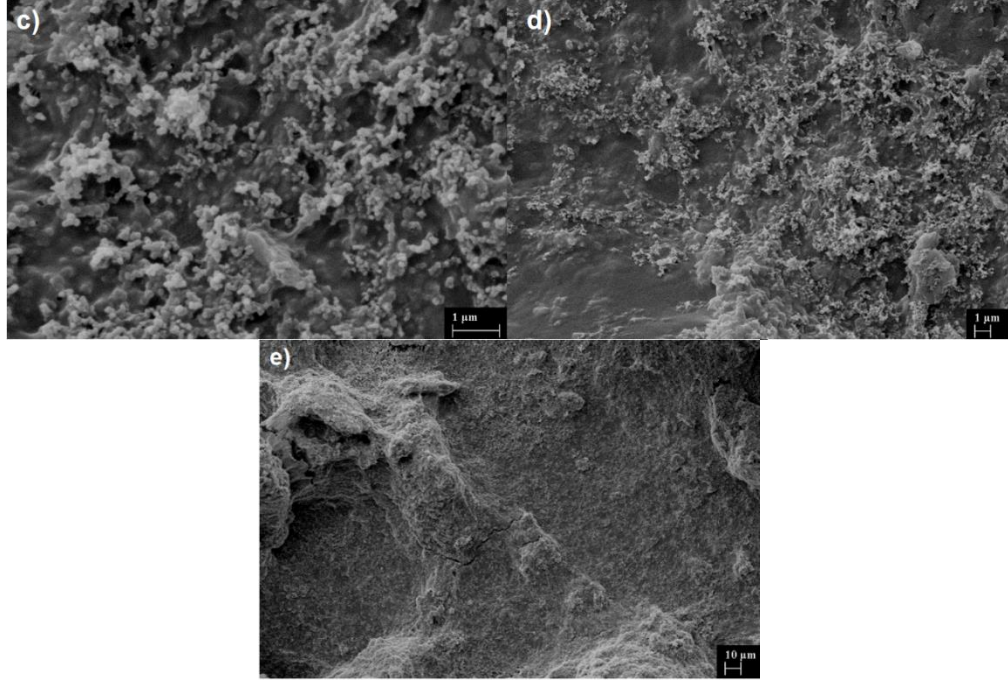
edilen elektrodun yapısı homojen olduğu gözlenmiştir. P1-GT, P2-GT ve P-GOT' nin SEM görüntüleri Şekil 4.133, Şekil 4.134, Şekil 4.135'de gösterilmiştir.



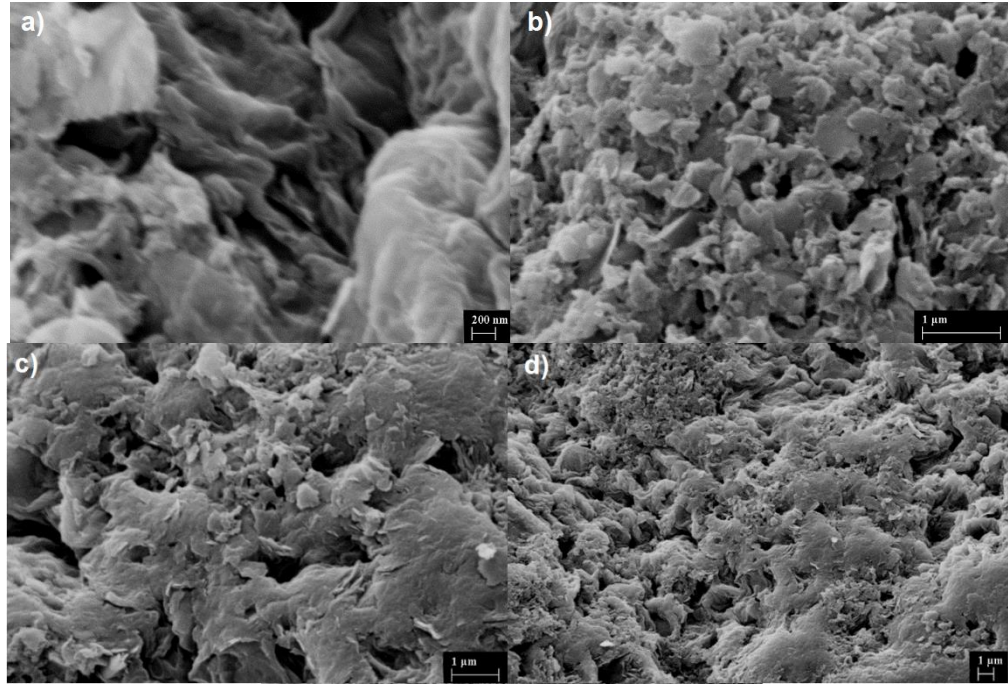
Şekil 4.155 a) 75000 ×, b) 50000 ×, c) 30000 ×, d) 20000 × ve e) 10000 × büyüklüklerinde öğütülmüş P1-GTM tozunun SEM görüntüleri



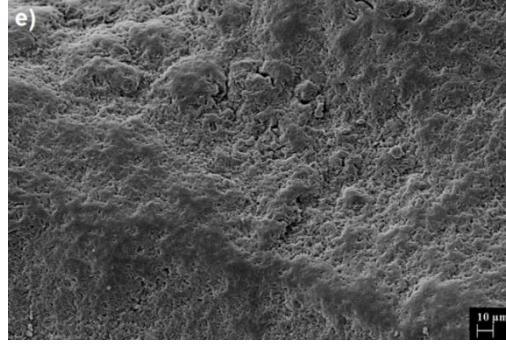
Şekil 4.156 a) 50000×, b) 30000×, c) 20000×, d) 10000× ve e) 1000× büyüklüklerinde Al folyo üzerine kaplanmış P1-GTM tozunun SEM görüntüleri



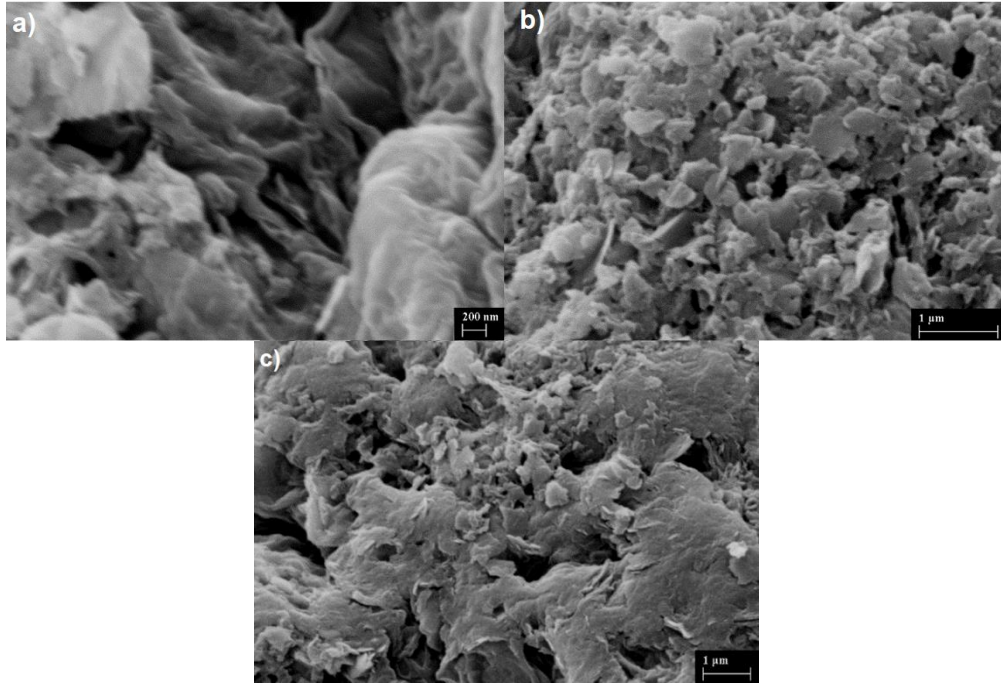
Şekil 4.157 a) 50000×, b) 30000×, c) 20000×, d) 10000× ve e) 1000×
büyüklüklerinde Al folyo üzerine kaplanmış P1-GTM tozunun SEM
görüntüleri(devamı)



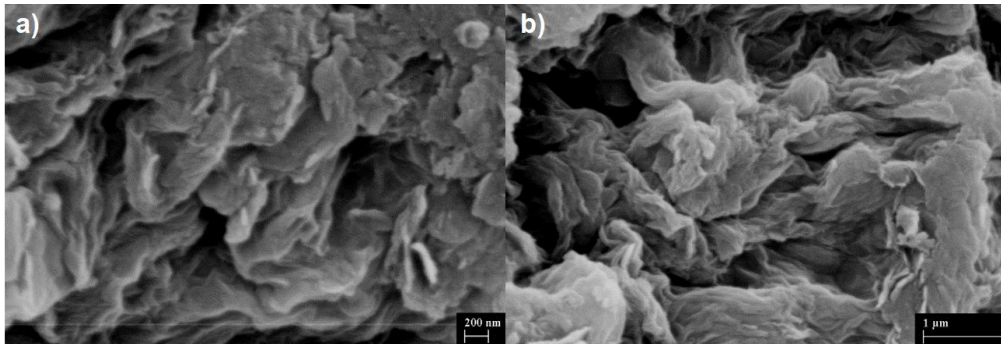
Şekil 4.158 a) 50000 ×, b) 30000 ×, c) 20000 ×, d) 10000 × ve e) 1000 ×
büyüklüklerinde Al folyo üzerine kaplanmış P1-GT tozunun SEM görüntüleri



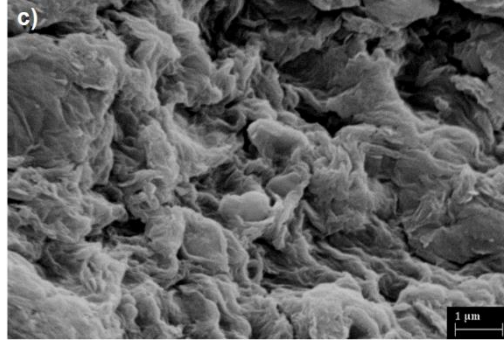
Şekil 4.159 a) 50000 ×, b) 30000 ×, c) 20000 ×, d) 10000 × ve e) 1000 × büyüklüklerinde Al folyo üzerine kaplanmış P1-GT tozunun SEM görüntüleri (devamı)



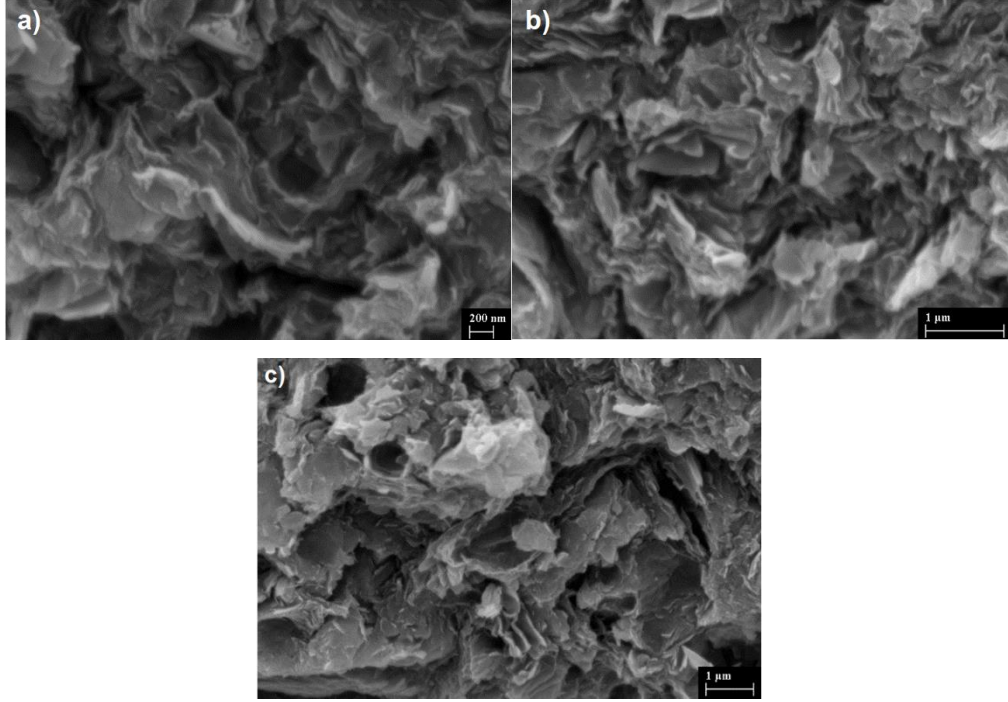
Şekil 4.160 P1-GT'nin a) 75000x, b) 50000x ve c) 30000x büyütmelerdeki SEM görüntüleri



Şekil 4.161 P2-GT'nin a) 75000x, b) 50000x ve c) 30000x büyütmelerdeki SEM görüntüleri



Şekil 4.162 P2-GT'nin a) 75000x, b) 50000x ve c) 30000x büyütmelerdeki SEM görüntüleri (devamı)



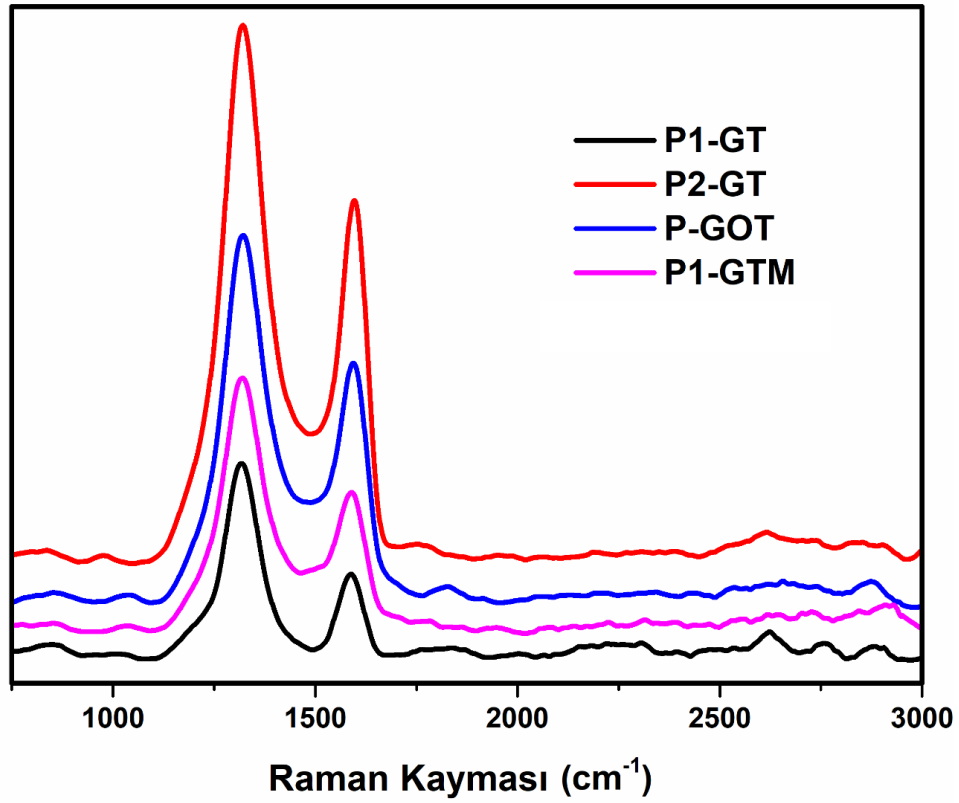
Şekil 4.163 P-GOT'nin a) 75000x, b) 50000x ve c) 30000x büyütmelerdeki SEM görüntüleri

4.47P-Katkılı Grafen Tozlarının Raman Spektroskopik

Karakterizasyonu

Raman spektroskopisi karbon esaslı malzemeler hakkında çeşitli bilgiler veren kullanışlı bir yöntemdir. Şekil 4.136'da P1-GT, P2-GT, P-GOT ve P1-GTM tozlarından elde edilen Raman spektrumları gösterilmiştir. Elde edilen tüm spektrumlarda D ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$) ve G ($\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$) bantları gözlenmiştir. P1-GT, P2-GT, P-GOT ve P1-GTM için hesaplanan I_D/I_G oranları 0.71, 0.83, 0.49 ve 0.74 olarak hesaplanmıştır. I_D/I_G oranı 1 değerine ne kadar çok yakınsa malzeme o

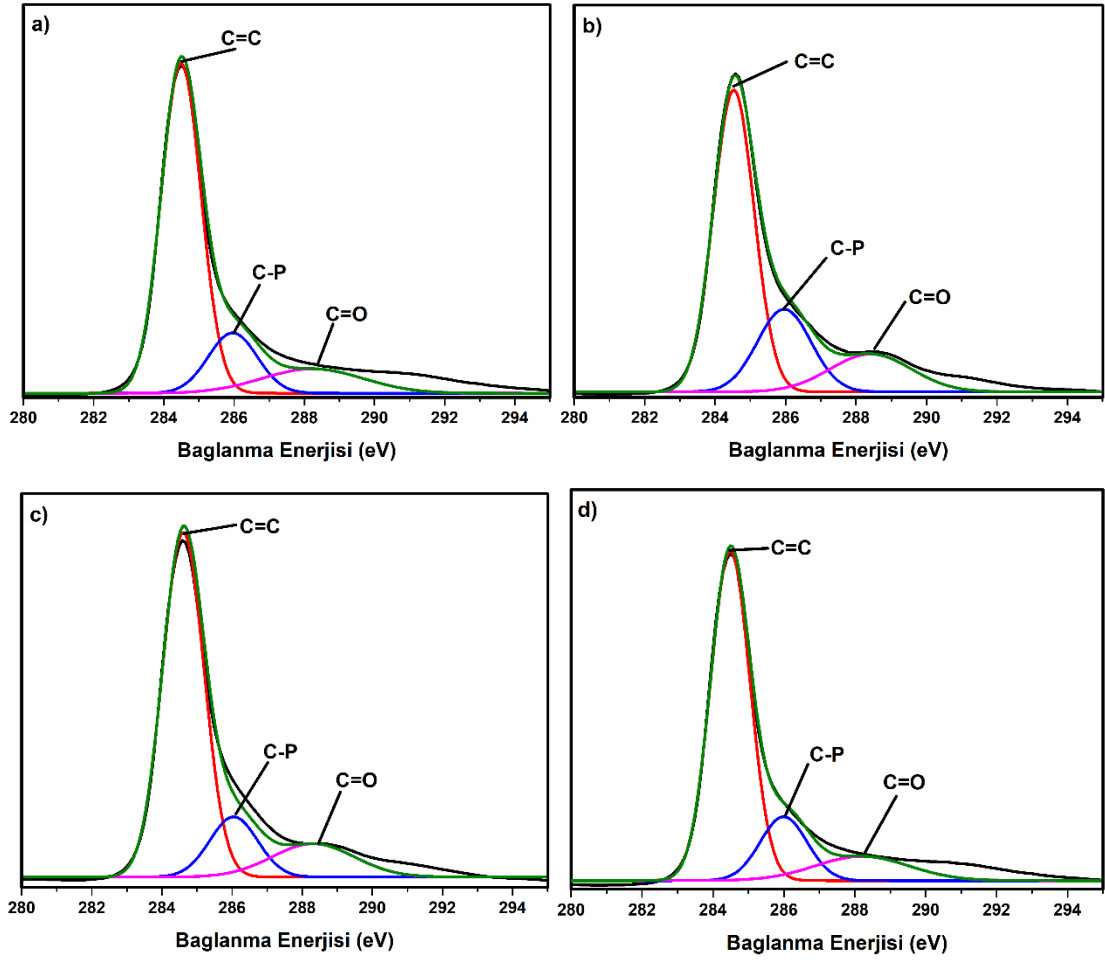
kadar optikçe geçirgendir [405]. Dolayısıyla P1-GT ve P1-GTM'nin diğerlerine göre daha optikçe geçirgendir. $L\alpha$ değerleri Tuinstra ve Koenig denklemi (TK) ile hesaplanmıştır [406]. P1-GT, P2-GT, P-GOT ve P1-GTM için $L\alpha$ değerleri 44.3, 40.2, 68.5 ve 43.6 olarak hesaplanmıştır. P1-GT, P2-GT, P-GOT ve P1-GTM için karbon halka sayıları 19, 17, 28 ve 20 olarak hesaplanmıştır. Sabit potansiyelde hazırlanan P-GOT grafen oksit tozunun diğerlerinden daha fazla halkaya sahip olduğu hesaplanarak gösterilmiştir. Yücel Metodu ile hazırlanan P1-GT ve P2-GT tozlarının sentezi esnasında indirgenmeyle yapıya katılan fosfor atomları nedeniyle, grafen tozlarında halkasal kusur meydana getirmiştir [407]. Bu nedenle P-GOT tozuna göre daha az halka sayısına sahip oldukları gözlenmiştir.



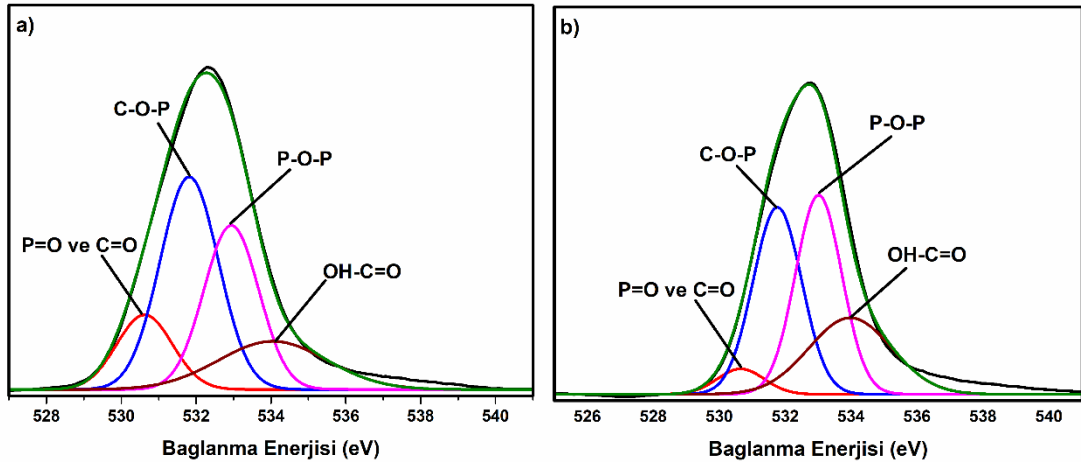
Şekil 4.164 P1-GT, P2-GT, P-GOT ve P1-GTM'nin Raman Spektrumları

4.48P-Katkılı Grafen Tozlarının XPS Analizleri

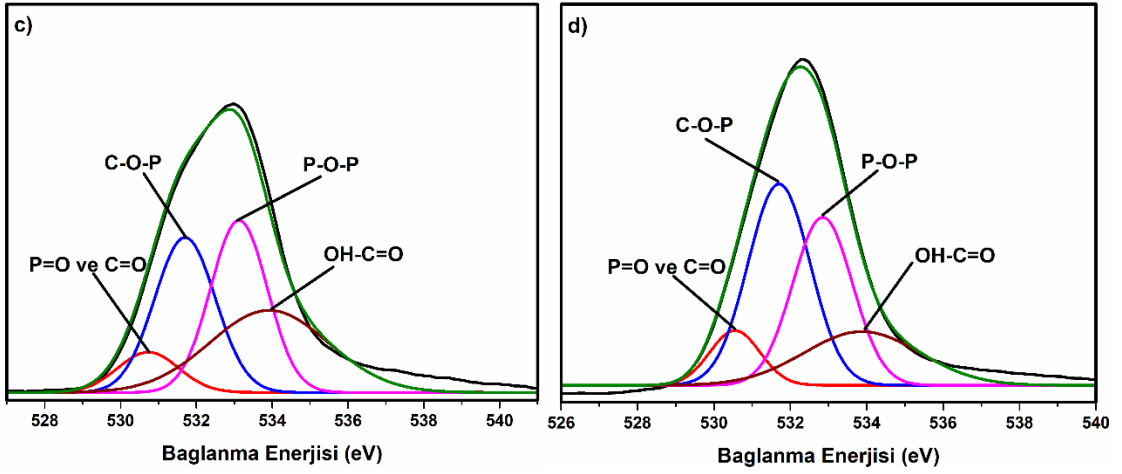
P1-GT, P2-GT, P-GOT ve P1-GTM tozlarının kimyasal yapısını belirlemek amacıyla XPS analizi yapılmıştır. Şekil 4.137a,b,c ve d'de P1-GT, P2-GT, P-GOT ve P1-GTM tozlarının C1s spektrumları verilmiştir. C = C, C-P ve C = O bağları 284.2, 285.7 ve 288.3eV civarlarında gözlenmiştir [369-371]. P1-GT ve P1-GTM tozlarına ait C-P bağında diğerlerine göre bir artış olmuştur. P1-GT sentezi esnasında en geniş sentez potansiyel aralığı uygulandığından fosfor atomları grafen yapısına daha fazla miktarda katılmıştır. Şekil 4.138a,b,c ve d'de P1-GT, P2-GT, P-GOT ve P1-GTM tozlarının O1s spektrumları verilmiştir. Yaklaşık 530.4, 531.6, 533 ve 534.6 eV değerlerinde pikler P=O (ve C=O), C-O-P (ve C-O), P-O-P ve OH-C = O bağlarına aittir [372,373]. P = O ve C-O-P bağları P2-GT ve P-GOT'de diğerlerine göre nispeten daha fazla olduğu gözlenmiştir. P2-GT daha dar potansiyel aralığında sentezlendiğinden fosfor içeren oksijenli fonksiyonel gruplar P2-GT tozlarında daha fazla olduğu gözlenmiştir. P-O-P bağlarının alanı P1-GT ve P1-GTM tozlarında diğerlerine nispeten biraz daha fazla olduğu gözlenmiştir. Bu durum P1-GT ve P1-GTM tozlarının kapasitif davranışını, dolayısıyla kapasitelerini artırmıştır. Şekil 4.139 a,b,c ve d'de görülen P2p XPS spektrumları P1-GT, P2-GT, P-GOT ve P1-GTM grafen tozlarına ait olduğu gözlenmiştir. Yaklaşık 132.6, 133, 134.3 ve 135 eV civarlarındaki pikler, pirofosfat $[(-P_2O_7)]^4$, P-C, metafosfat (PO_3^-) ve P-O yapılarını göstermiştir. Pirofosfat $[(-P_2O_7)]^4$ ve metafosfat (PO_3^-) yapıları P2-GT ve P-GOT'de daha fazla olduğu gözlenmiştir. XPS spektrumlarında görülen bu farklar malzemelerin kimyasal yapılarının birbirlerinden farklı olduğunu göstermiştir. Gözlenen bu farkların, süperkapasitör performanslarını da doğrudan etkilediğini göstermiştir. Ayrıca Yucel Metot ile fosforun grafen yapısına katılması XPS analizi ile de desteklenmiştir.



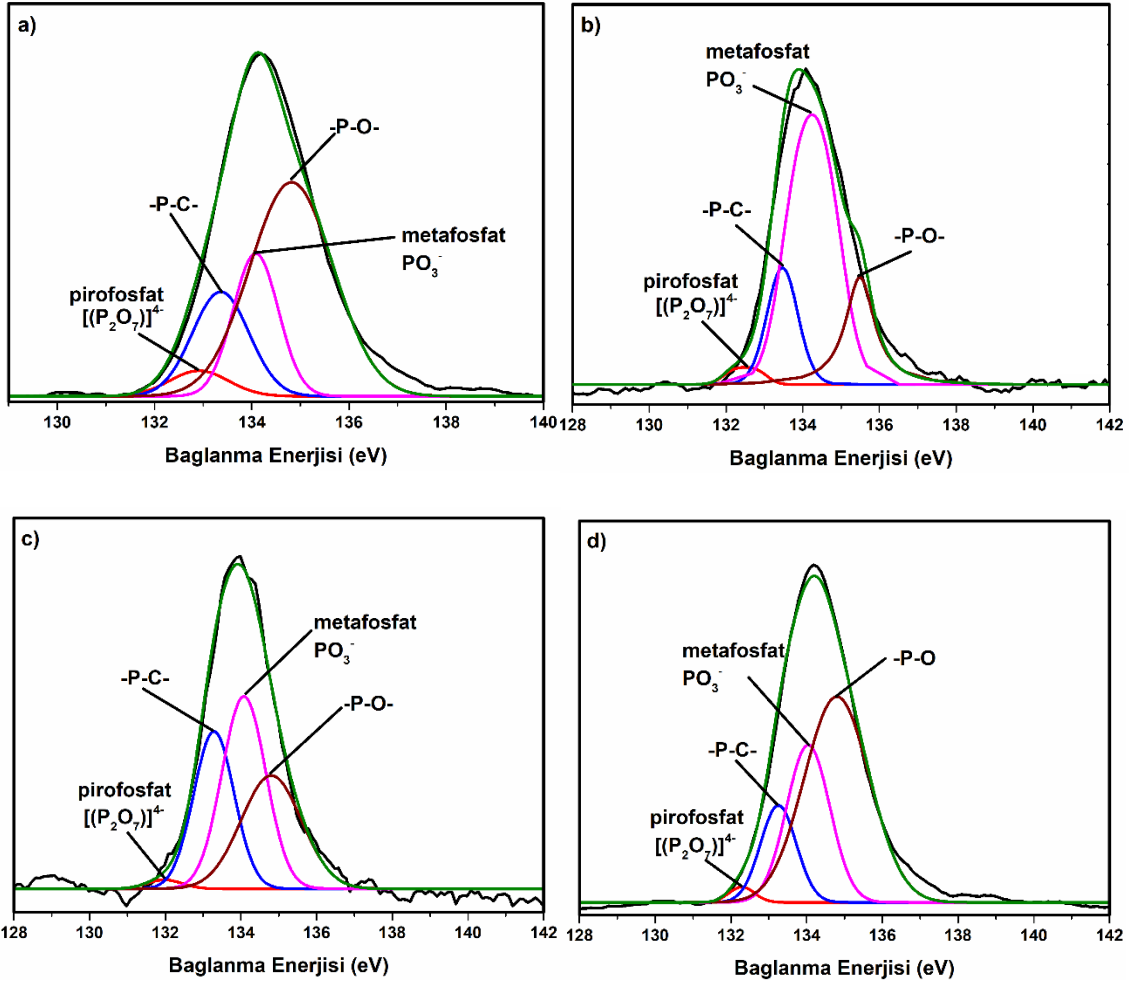
Şekil 4.165 a) P1-GT, b) P2-GT, c) P-GOT ve d) P1-GTM'nin C1s XPS Spektrumları



Şekil 4.166 a) P1-GT, b) P2-GT, c) P-GOT, ve d) P1-GTM'nin O1s XPS Spektrumları



Şekil 4.167 a) P1-GT, b) P2-GT, c) P-GOT, ve d) P1-GTM'nin O1s XPS Spektrumları (devamı)

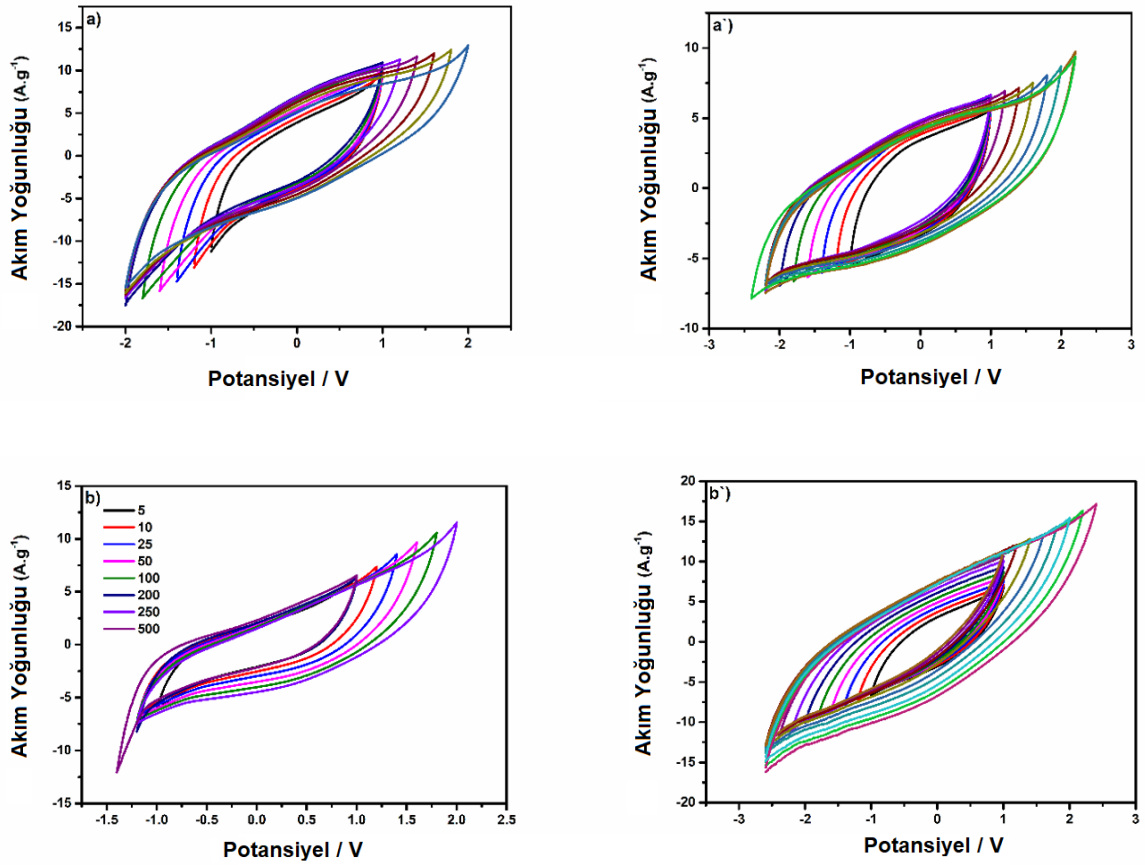


Şekil 4.168 a) P1-GT, b) P2-GT, c) P-GOT ve d) P1-GTM'nin P2p XPS Spektrumları

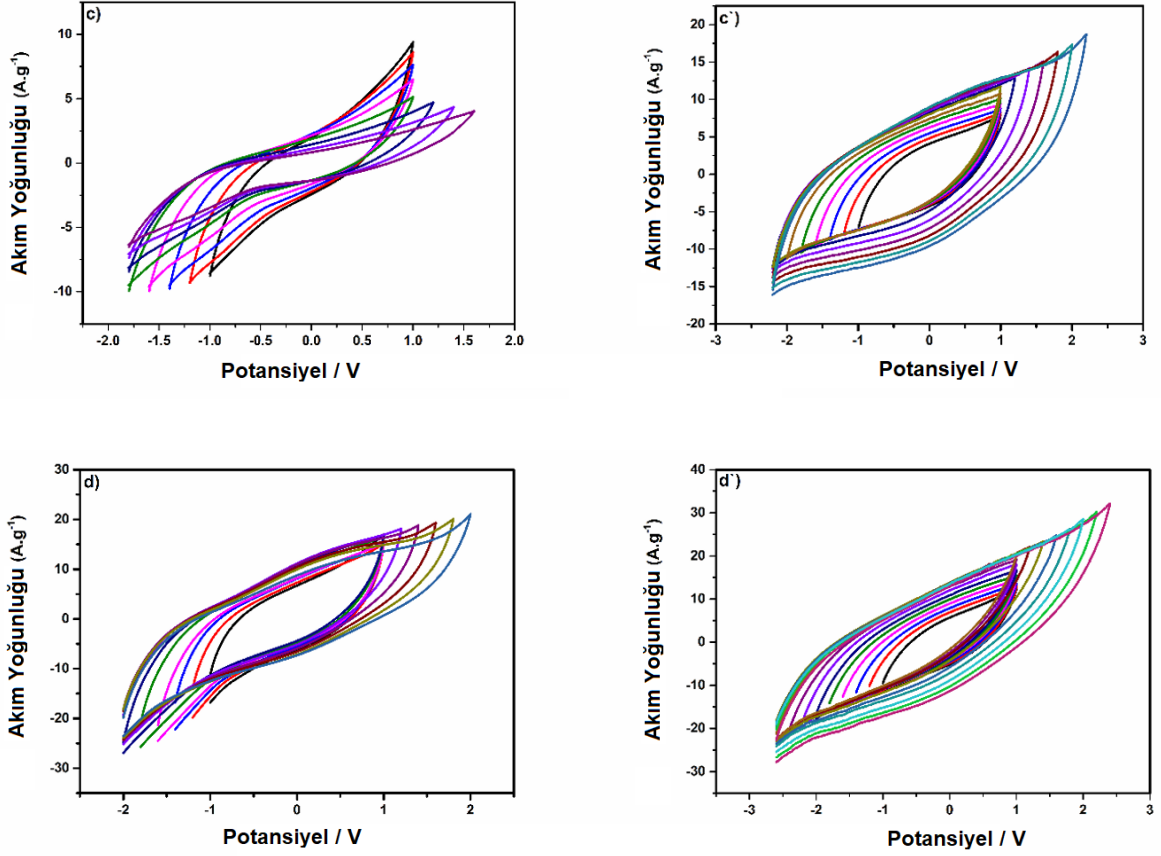
4.49 Dügme Pil Şeklindeki Simetrik Süperkapasitörlerin Dönüşümlü Voltametri ile Karakterizasyonu

Fosfor içeren grafen esaslı grafen tozlarından elde edilen simetrik süperkapasitörlerin elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametri ile incelendi. Simetrik süperkapasitörlerin hem anodoik hem de katodik potansiyel bölgesinde elektrokimyasal davranışları gösterilmiştir. Şekil 4.140 a ve a`'de P1-GT grafen tozları kullanılarak hazırlanan simetrik süperkapasitörün 1.0 M H_3PO_4 ve 1.0 M NaH_2PO_4 içerisindeki dönüşümlü voltamogramları gösterilmiştir. 1.0 M NaH_2PO_4 içerisindeki dönüşümlü voltamogramlarında pikler arası mesafe nispeten daha fazladır ve dikdörtgen şekilli voltamogramlar gözlenmiştir. Sulu elektrolit olmasına rağmen suyun bozunması olmadan veya bu bozunma çok yavaş bir şekilde olduğu için 2.0 V'a kadar dönüşümlü voltamogramlar sınır akımına gelmeden alınabilmektedir. Şekil 4.140b ve b`'de P2-GT'nin 1.0 M H_3PO_4 ve 1.0 M NaH_2PO_4 içerisindeki dönüşümlü voltamogramları gösterilmiştir. 1.0 M H_3PO_4 içerisinde alınan voltamogramlarda katodik yönde -1.5 V'a kadar voltamogram alınabilmesine rağmen anodik yönde 2.0 V'a kadar potansiyel taraması yapılabildi. Ancak 1.0 M NaH_2PO_4 içerisindeki dönüşümlü voltamogramlarında -2.5 V dan +2.5 V'a kadar potansiyel aralığı taranabilmektedir. Asidik ortamda korozyon daha hızlı gerçekleştiğinden ve bozunma hızı yüksek olduğundan yüksek potansiyeller taranamamıştır. Ancak nötr pH'lı bir sulu elektrolit olan 1.0 M NaH_2PO_4 içerisinde alınan voltamogramlarda pH'ya da bağlı olarak geniş bir potansiyel aralığı taranmıştır [288,398,399]. Ayrıca P1-GT ve P2-GT yapıları arasındaki kimyasal grup farklılıkları, simetrik süperkapasitörlerinin sulu elektrolit içerisindeki dönüşümlü voltamogramlarında gözlenen elektrokimyasal davranışlarına da etki etmiştir. Şekil 4.140c ve c`'de P-GOT tozlarıyla elde edilen simetrik süperkapasitörün 1.0 M H_3PO_4 ve 1.0 M NaH_2PO_4 içerisindeki dönüşümlü voltamogramları gösterilmiştir. 1.0 M H_3PO_4 içerisinde alınan dönüşümlü voltamogramların kapasitif davranışı azalmış olduğu dikdörtgen şekillerin bozulduğu gözlenmiştir. Ancak 1.0 M NaH_2PO_4 içerisindeki dönüşümlü voltamogramlarında geniş bir potansiyel aralığı taranabilmektedir ve çift tabaka

kapasitöre uygun dikdörtgensel şekil göstermiştir. Şekil 4.140d ve d`de P1-GTM'nin 1.0 M H_3PO_4 ve 1.0 M NaH_2PO_4 içerisindeki dönüşümlü voltamogramları gösterilmiştir. P1-GT ile alınan dönüşümlü voltamogramlara benzer şekilde olduğu gözlenen voltamogramların şekillerinin çift tabaka süperkapasitörlere uygun olduğu gözlenmiştir. Ancak öğütmenin etkisiyle yüzey alanı artan P1-GTM'nin dönüşümlü voltamogramlarının pik akımlarının daha yüksek olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.169 a-a`) P1-GT, b-b`) P2-GT, c-c`) P-GOT ve d-d`) P1-GTM'nin 1.0 M H_3PO_4 ve 1.0 M NaH_2PO_4 içerisinde alınan dönüşümlü voltamogramları



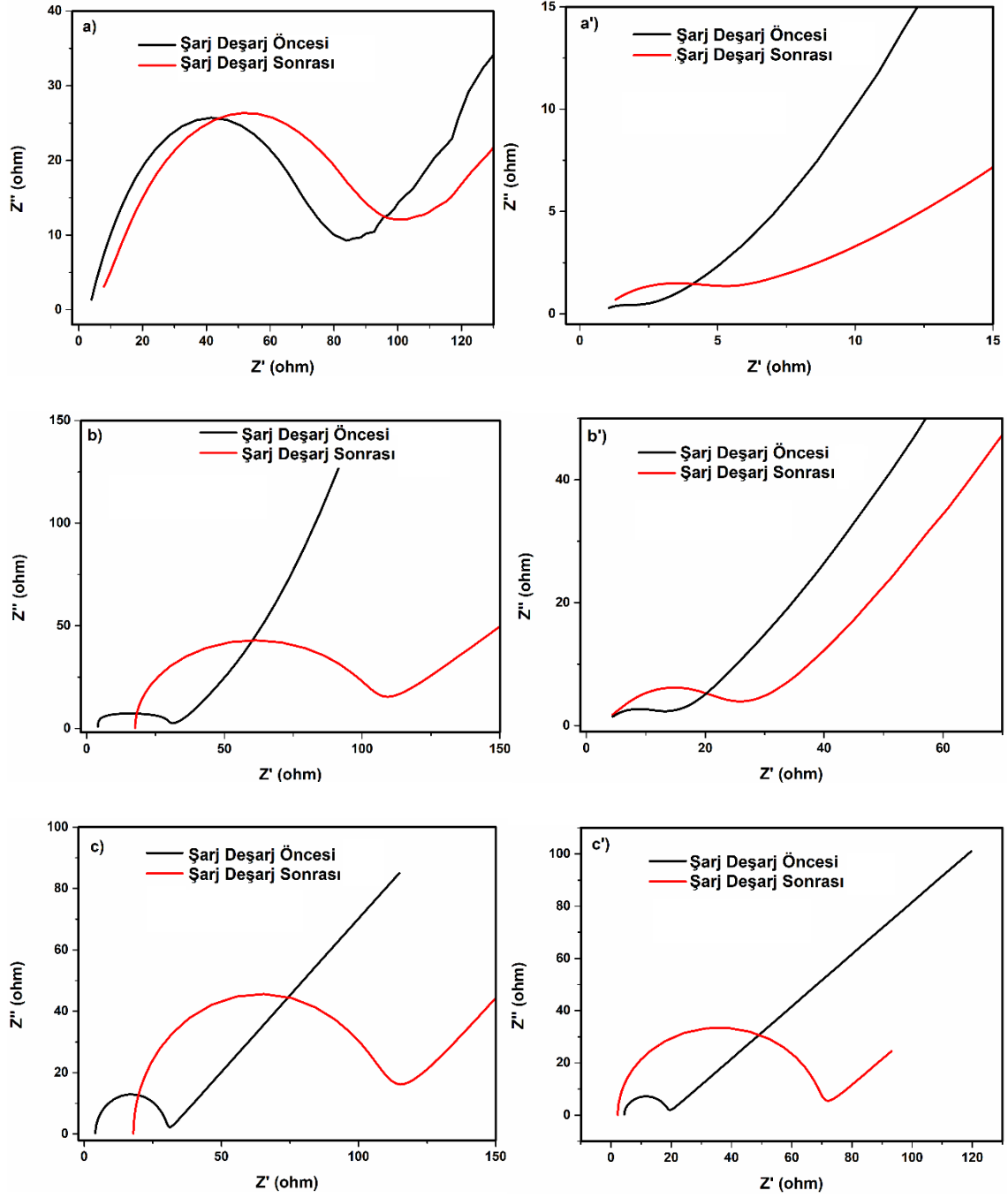
Şekil 4.170 a-a`)** P1-GT, **b-b`) P2-GT, **c-c`)** P-GOT ve **d-d`)** P1-GTM'nin 1.0 M H_3PO_4 ve 1.0 M NaH_2PO_4 içerisinde alınan dönüşümlü voltamogramları (devamı)

4.50P-Katkılı Grafen Tozlarının Elektrokimyasal Empedans

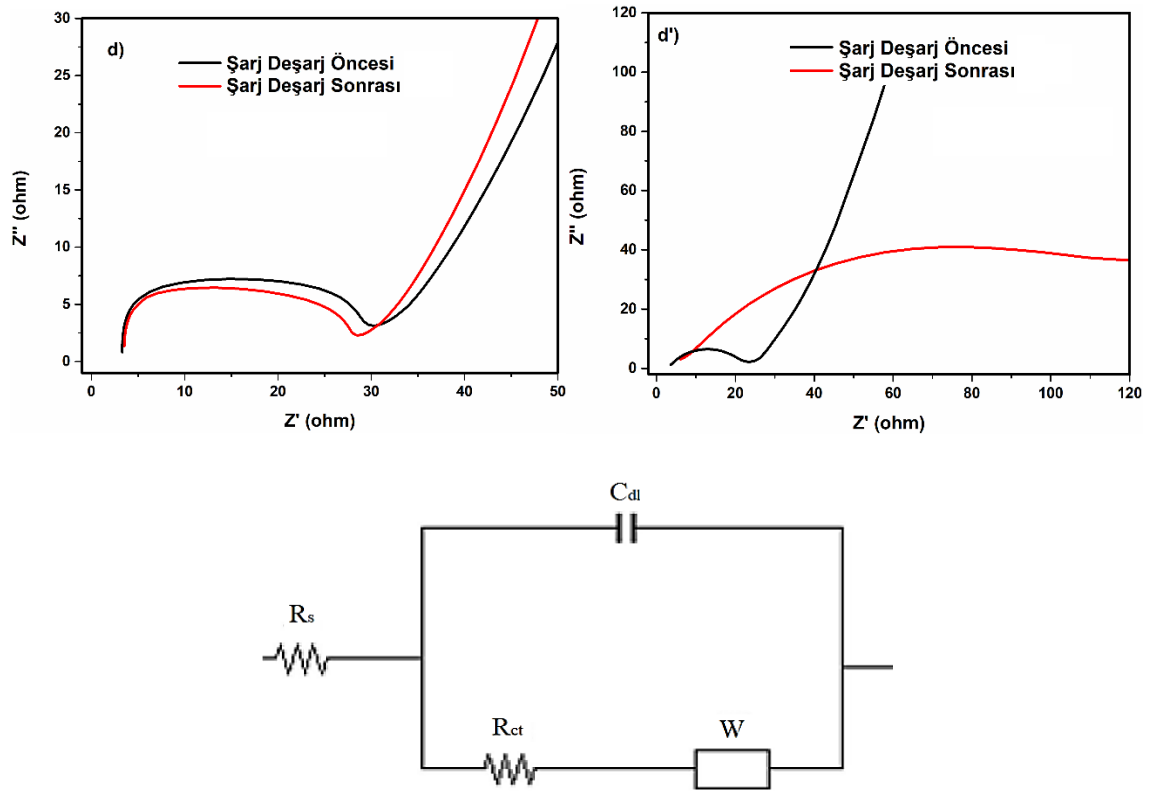
Spektroskopik Karakterizasyonu

Elektrokimyasal empedans analizleri (EIS) elektrot-elektrolit arası etkileşimlerinin yorumlanmasında ve süperkapasitörün performanslarının incelenmesinde sıklıkla kullanılan faydalı bir metottur. Fosfor katkılı grafen tozları kullanılarak hazırlanan simetrik süperkapasitörlerin empedans analizleri yapılmıştır. EIS analizinde R_s , R_{ct} , C_{dl} ve W gibi devre elemanları incelendi. R_s değeri elektrolit ve bağlantı direncini, R_{ct} değeri şarj transferi esnasında oluşan direnci, C_{dl} kapasitansı ve W ise Warburg empedansı ile ilgili olup iyonların elektrot yüzeyine transfer türünü ifade eder [343,400]. Şekil 4.141a,a`),b,b`),c,c` ve d,d`'de P1-GT, P2-GT, P-GOT ve P1-GTM'nin 1.0 M H_3PO_4 ve 1.0 M NaH_2PO_4 içerisinde alınan empedans spektrumlarını gösterilmiştir. P1-GTM ile hazırlanan simetrik süperkapasitörün R_s

değeri, 1.0 M H_3PO_4 içerisinde 3.290 olup en küçük değer olarak bulunmuştur. Yine P1-GTM'nin Rct değeri 25.01 olup diğerlerine göre en düşük olduğu gözlenmiştir. Ayrıca şarjdeşarj sonrası P1-GTM'nin Rct değeri 23.84 değerine düşerek daha da küçülmüştür. Öğütme işlemiyle birlikte artan aktif yüzey alanı sayesinde şarj transfer direnci düşüş göstermiştir. P1-GTM'nin Cdl değeri 17.49e^{-6} olup 1.0 M H_3PO_4 içerisinde elde edilen en yüksek kapasitans değeri olmuştur. Bu sonuç şarjdeşarj testlerinde de desteklenmiştir. P2-GT ve P-GOT'nin Warburg empedans değerleri şarjdeşarj sonrasında fazla miktarda düşüş göstermiştir. P1-GT'nin şarjdeşarj öncesi Rct değeri 82.37 iken öğütüldükten sonra 25.01 değerine düşmüştür. Artan elektroaktif yüzey alanı sayesinde şarj transferi esnasında iyonlar P1-GTM'de daha az dirençle karşılaşmışlardır. P1-GTM'nin Rs değerinin diğer grafen tozlarına göre düşük olması XPS analizi ile de desteklenen P-C ve P-O-P bağlarının katalitik etkisiyle açıklanabilir [411]. Tüm grafen tozlarının 1.0 M NaH_2PO_4 içerisinde alınan empedans spektrumlarında, şarjdeşarj öncesi ve sonrasındaki Rs değerleri arasındaki farkın az miktarda olduğu gözlenmiştir. Oysaki 1.0M H_3PO_4 içerisinde alınan empedanslarda Rs değerleri arasındaki farkların oldukça büyük olduğu gözlenmiştir. Bu muhtemelen ortamın pH'ı ve asit çözeltisinin korozif özelliğinden kaynaklanmıştır. P1-GTM'nin 1.0 M NaH_2PO_4 içerisinde alınan empedansında Cdl değeri 71.15e^{-6} ile en yüksek değer olduğu bulunmuştur. 1.0 M NaH_2PO_4 içerisinde alınan tüm spektrumlarda W empedans değeri en küçük olan grafen tozu P2-GT olmuştur. Ayrıca P2-GT'nin şarjdeşarj öncesi Rct değeri 98.26 olup oldukça yüksek bir değer olduğu gözlenmiştir. P2-GT yapısındaki büyük yapıdan olan pirofosfat ve metafosfat grupları şarj transferini zorlaştırmış olabilir. Fitlenmiş empedans spektrumları değerleri 1.0 M H_3PO_4 için Tablo 4.27 ve 1.0 M NaH_2PO_4 için Tablo 4.28'de verilmiştir.



Şekil 4.171 a-a') P1-GT, b-b') P2-GT, c-c') P-GOT ve d-d') P1-GTM'nin 1.0 M H_3PO_4 ve 1.0 M NaH_2PO_4 çözeltileri içerisinde alınan fitlenmiş empedans spektrumları ve e) fitleme işleminde kullanılan eşdeğer devre modeli



Şekil 4.172 a-a`)** P1-GT, **b-b`) P2-GT, **c-c`)** P-GOT ve **d-d`)** P1-GTM'nin 1.0 M H_3PO_4 ve 1.0 M NaH_2PO_4 çözeltileri içerisinde alınan fitlenmiş empedans spektrumları ve **e)** fitleme işleminde kullanılan eşdeğer devre modeli (devamı)

Tablo 4.27 P1-GT, P2-GT, P-GOT ve P1-GTM grafen tozlarının 1.0 M fosforik asit içerisindeki fitlenmiş empedans değerleri

Grafen Türü	R_s / Ω Şarj Deşarj Öncesi	R_s / Ω Şarj Deşarj Sonrası	R_{ct} / Ω Şarj Deşarj Öncesi	R_{ct} / Ω Şarj Deşarj Sonrası	C_{dl} / F Şarj Deşarj Öncesi	C_{dl} / F Şarj Deşarj Sonrası	W Şarj Deşarj Öncesi	W Şarj Deşarj Sonrası
P1-GT	4.154	8.511	82.37	99.19	7.043e-6	8.924e-6	40.87e-3	32.71e-3
P2-GT	4.095	17.60	25.52	83.40	5.003e-6	6.992e-6	32.17e-3	7.360e-3
P-GOT	4.114	17.95	25.72	88.72	5.049e-6	8.087e-6	21.18e-3	7.826e-3
P1-GTM	3.290	3.519	25.01	23.84	17.49e-6	16.01e-6	38.56e-3	49.67e-3

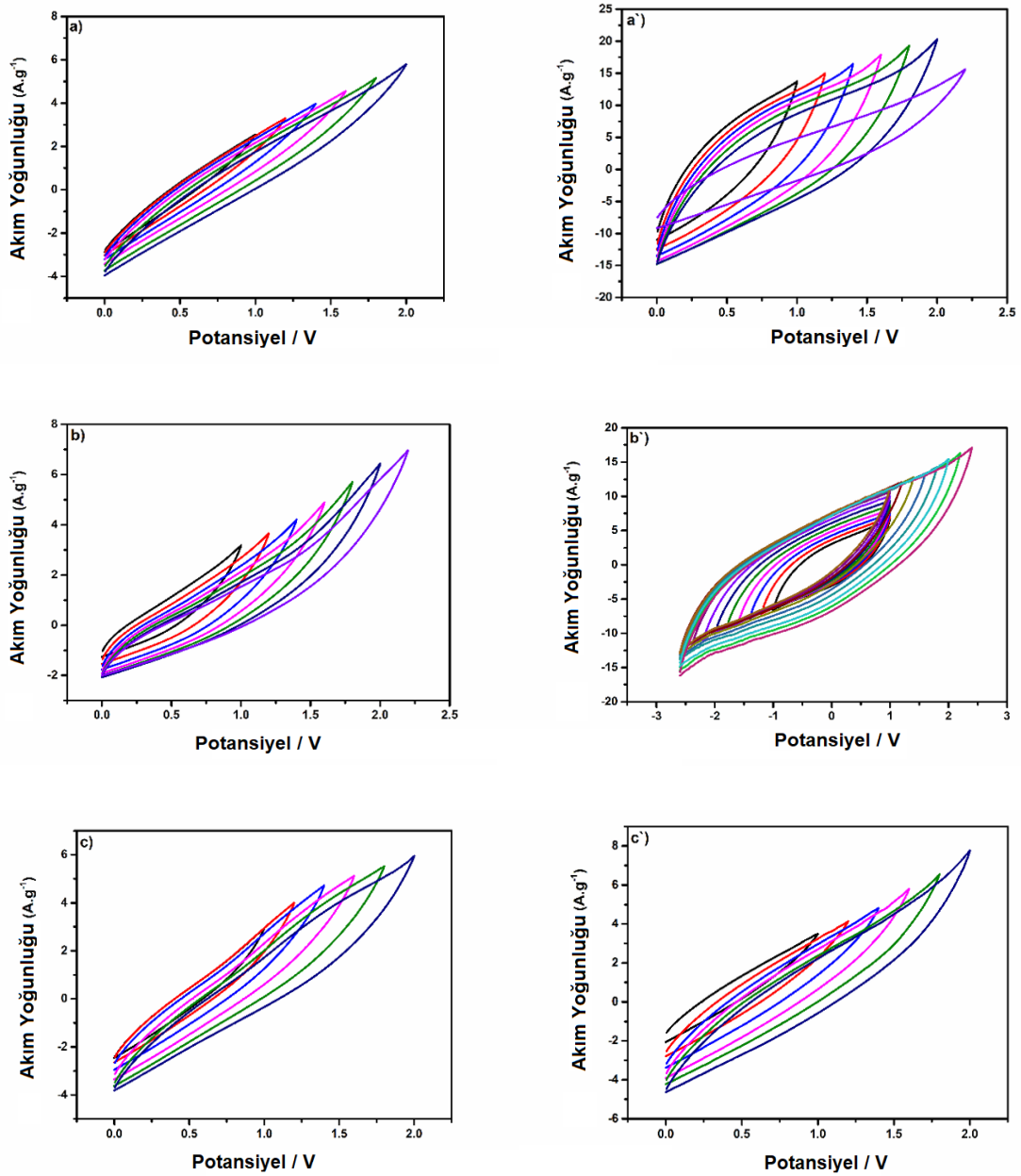
Tablo 4.28 P1-GT, P2-GT, P-GOT ve P1-GTM grafen tozlarının 1.0 M sodyum bihidrojen fosfat içerisindeki fitlenmiş empedans değerleri

Grafen Türü	R_s / Ω Şarj Deşarj Öncesi	R_s / Ω Şarj Deşarj Sonrası	R_{ct} / Ω Şarj Deşarj Öncesi	R_{ct} / Ω Şarj Deşarj Sonrası	C_{dl} / F Şarj Deşarj Öncesi	C_{dl} / F Şarj Deşarj Sonrası	W Şarj Deşarj Öncesi	W Şarj Deşarj Sonrası
P1-GT	3.511	5.322	6.314	8.598	45.25e-6	38.66e-6	28.80e-3	38.28e-3
P2-GT	5.401	6.202	25.33	98.26	15.85e-6	8.43e-6	5.95e-3	3.20e-3
P-GOT	4.403	6.263	14.05	66.45	10.67e-6	13.77e-6	22.92e-3	40.73e-3
P1-GTM	3.403	4.396	8.321	22.81	71.15e-6	74.42e-6	59.14e-3	45.22e-3

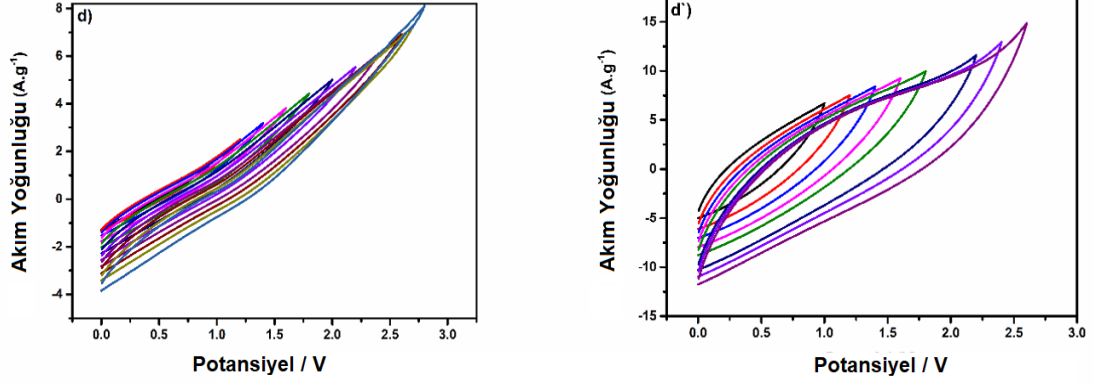
4.51 Düğme PİL Şeklindeki Simetrik Süperkapasitörlerin Cihaz Performanslarının İncelenmesi

P katkılı grafen tozlarıyla hazırlanan simetrik süperkapasitörlerin elektrokimyasal davranışlarını incelemek ve kapasitanslarını belirlemek amacıyla dönüşümlü voltametri ve dönüşümlü şarj deşarj testleri ile karakterize edilmiştir. Şekil 4.142a,a',b,b',c,c' ve d,d''de P1-GT, P2-GT, P-GOT ve P1-GTM'nin 1.0 M H_3PO_4 ve 1.0 M NaH_2PO_4 içerisinde alınmış dönüşümlü voltamogramları gösterilmiştir. Simetrik süperkapasitör cihaz performanslarını karşılaştırmak amacıyla voltamogramlar 0 V'dan başlayarak alınmıştır. P1-GT'ye ait 1.0 M H_3PO_4 içerisinde alınan voltamogramlarda voltamogramların pik alanları küçülmüştür. Ancak P1-GT'nin Şekil 4.142 a''da verilen voltamogramlarında çift tabaka süperkapasitörlere uygun dikdörtgensel şekile sahip olduğu gözlenmiştir [402,403]. Ancak 2.0 V'a kadar potansiyel tarandığında voltamogramların alanında küçülme olduğu gözlemlenmiştir. Bu nedenle P1-GT'nin şarj deşarj testleri 0 V ile 1.8 V aralığında yapılmıştır. Şekil 4.142c ve c''de verilen P-GOT'nin 1.0 M H_3PO_4 ve 1.0 M NaH_2PO_4 içerisinde alına voltamogramlarında dikdörtgensel şeklin oluşumu gözlenmemiştir. Şekil 4.142d ve d''de verilen P1-GTM'ye ait 1.0 M H_3PO_4 ve 1.0 M NaH_2PO_4 içerisinde alınan voltamogramlarında, hem asidik hem de nötral elektrolit kullanılarak 2.5 V'a kadar potansiyelin tarandığı gözlenmiştir.

Ancak 1.0 M NaH_2PO_4 içerisinde alınan voltamogramların şekilleri çift tabaka kapasitansa daha uygun olduğu gözlenmiştir. Ayrıca 1.0 M NaH_2PO_4 içerisinde alınan tüm voltamogramlarda kapasitif davranış net bir şekilde gözlenirken, 1.0 M H_3PO_4 alınan dönüşümlü voltamogramların pik akımları daha düşük olduğundan daha az kapasitif özellik göstermiştir.

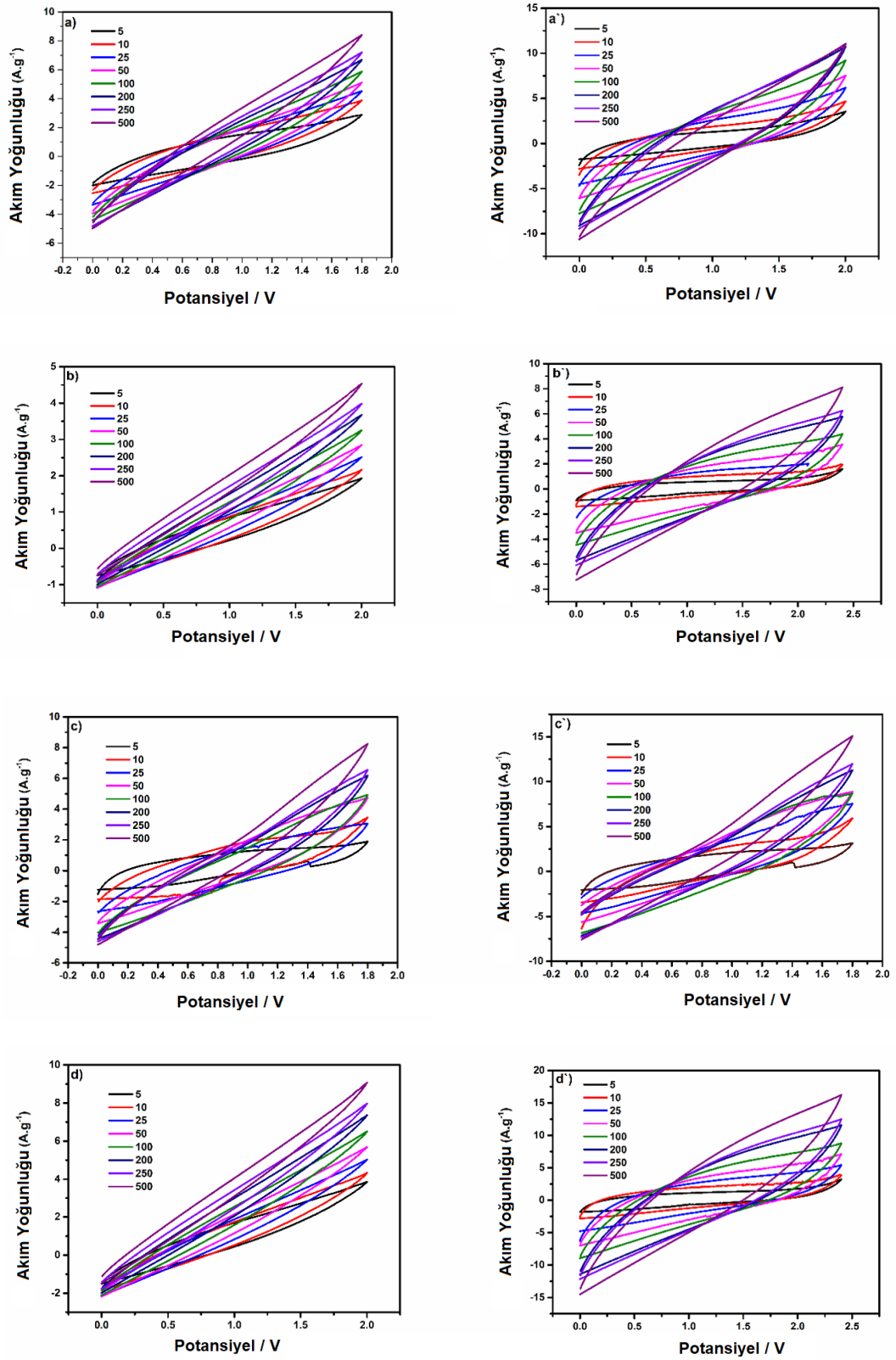


Şekil 4.173 a-a') P1-GT, b-b') P2-GT, c-c') P-GOT ve d-d') P1-GTM'nin 1.0 M H_3PO_4 ve 1.0 M NaH_2PO_4 içerisinde alınan simetrik süperkapasitör cihazları'nın dönüşümlü voltamogramları



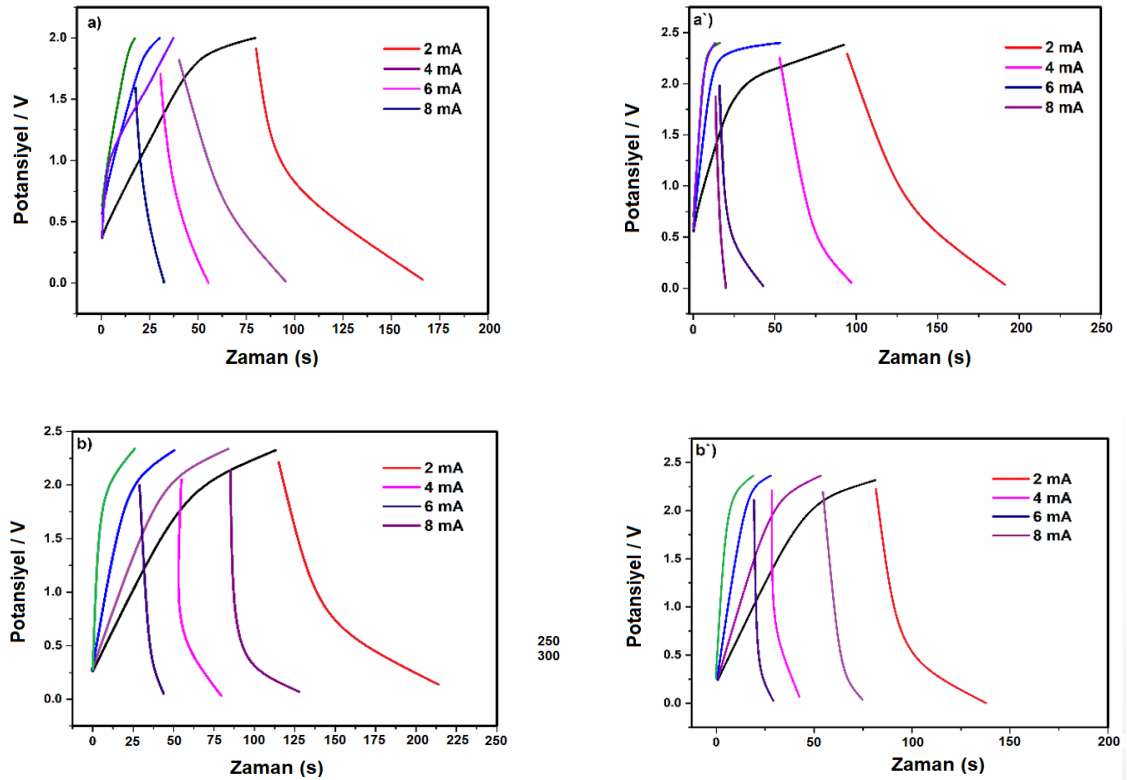
Şekil 4.174 a-a` ) P1-GT, b-b`) P2-GT, c-c` ) P-GOT ve d-d`) P1-GTM'nin 1.0 M H_3PO_4 ve 1.0 M NaH_2PO_4 içerisinde alınan simetrik süperkapasitör cihazları'nın dönüşümlü voltamogramları (devamı)

Şekil 4.143a,a`,b,b`,c,c` ve d,d`'de P1-GT, P2-GT, P-GOT ve P1-GTM'nin 1.0 M H_3PO_4 ve 1.0 M NaH_2PO_4 destek elektrolitleri içerisinde, belirlenen potansiyel aralıklarında ve farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlar gösterilmiştir. Tarama hızı arttıkça dönüşümlü voltamogramların pik akımları da artmıştır. Ancak özellikle 1.0 M H_3PO_4 içerisinde alınan ölçümlerde pik akımları artmasına rağmen pik alanları neredeyse aynı kalmıştır. Ayrıca 1.0 M H_3PO_4 içerisindeki voltamogramlarda pik akımları genel olarak düşük olduğu gözlenmiştir. Öğütmeyle birlikte yüzey alanı artan P1-GTM grafen tozunda elektroaktif yüzey artışından dolayı yüzeye adsorplanan ve desorplanan iyon miktarı P1-GT'ye göre daha çok miktarda olduğundan, tarama hızındaki artışla pik akımı değerlerindeki artış P1-GTM'de daha fazla olduğu gözlenmiştir. Tarama hızındaki artışla pik akımları artışı doğru orantılı olduğundan elektrot yüzeyinde gerçekleşen kütle aktarım türü difüzyon kontrollü olduğu gösterilmiştir.

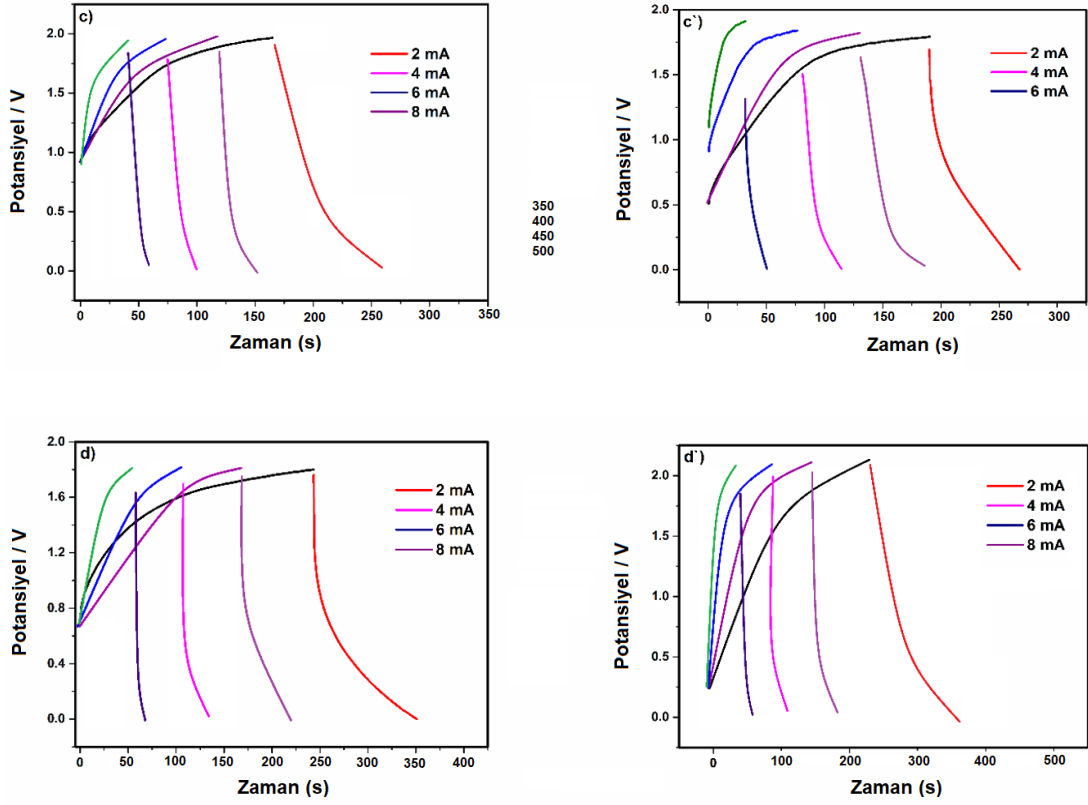


Şekil 4.175 a-a') P1-GT, b-b') P2-GT, c-c') P-GOT ve d-d') P1-GTM'nin 1.0 M H_3PO_4 ve 1.0 M NaH_2PO_4 içerisinde alınan simetrik süperkapasitör cihazları'nın tarama hızı optimizasyonlarını gösteren dönüşümlü voltamogramları

Şekil 4.144a,a',b,b',c,c' ve d,d''de P1-GT, P2-GT, P-GOT ve P1-GTM'nin 1.0 M H_3PO_4 ve 1.0 M NaH_2PO_4 destek elektrolitleri içerisinde farklı akımlarda (2,4,6 ve 8 mA) gerçekleştirilen şarjdeşarj eğrileri gösterilmiştir. P2-GT'de şarjdeşarj arasındaki boşluğun diğer grafen tozlarına göre daha fazla olduğu gözlenmiştir. Şarjdeşarjlar arasında en fazla potansiyel kaybı P-GOT'nin 1.0 M NaH_2PO_4 içerisinde alınan farklı akımlardaki şarjdeşarjlarında gerçekleşmiştir. P1-GT'de farklı akımlarda gözlenen şarjdeşarj potansiyeli arasındaki boşluk P1-GT'de azalmıştır (Şekil 4.144d ve d'). Öğütmeyle birlikte tane boyutu da küçüldüğünden elektrot hazırlama esnasında, grafen tozları bağlayıcı ile homojen karışmış ve oluşan film yapısından boşluklar meydana gelmemiştir. Bu nedenle P1-GTM ile hazırlanan simetrik süperkapasitörün farklı akımlarda şarjdeşarjından iyonların adsorpsiyon ve desorpsiyon verimi arttığından şarjdeşarj potansiyelleri arasındaki boşluk azalmıştır [404,405].



Şekil 4.176 a-a') P1-GT, b-b') P2-GT, c-c') P-GOT ve d-d') P1-GTM'nin 1.0 M H_3PO_4 ve 1.0 M NaH_2PO_4 içerisinde alınan simetrik süperkapasitör cihazları'nın farklı akımlarda elde edilen şarjdeşarj eğrileri



Şekil 4.177 a-a`)** P1-GT, **b-b`) P2-GT, **c-c`)** P-GOT ve **d-d`)** P1-GTM'nin 1.0 M H_3PO_4 ve 1.0 M NaH_2PO_4 içerisinde alınan simetrik süperkapasitör cihazları'nın farklı akımlarda elde edilen şarjdeşarj eğrileri (devamı)

4.52P-katkılı Grafen Tozlarının Süperkapasitör Uygulamaları

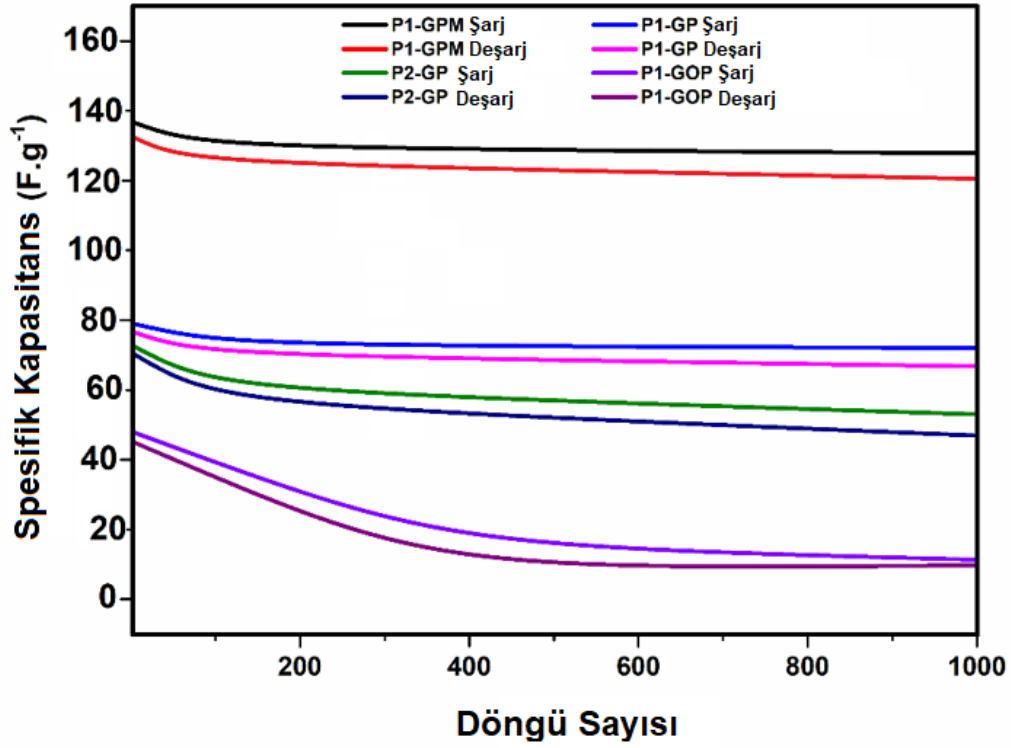
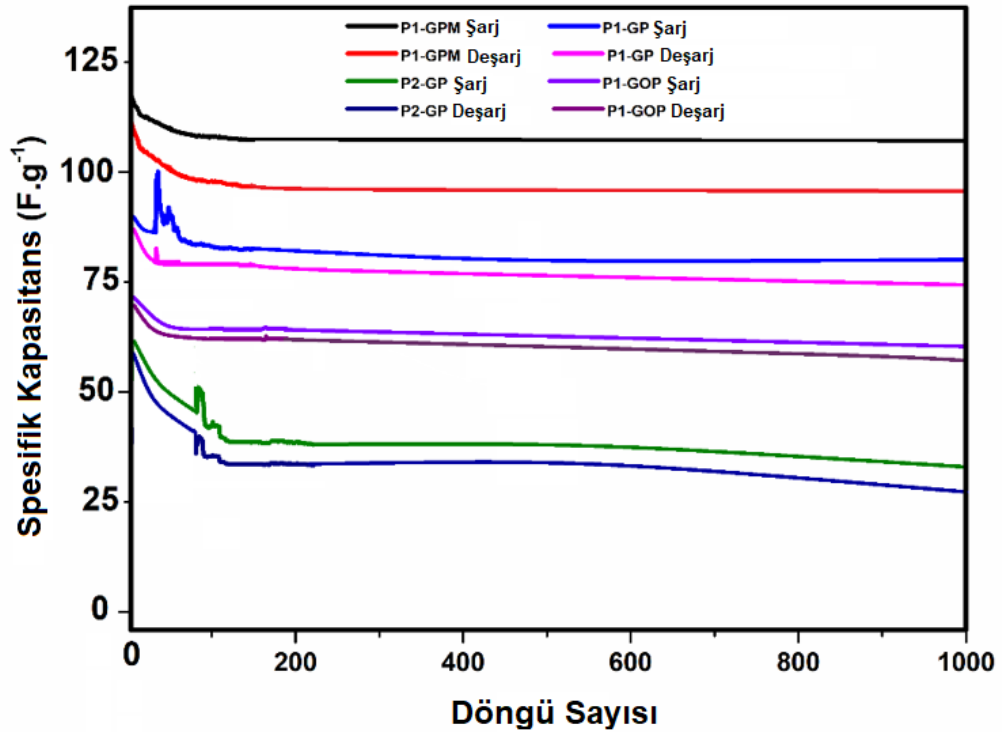
Fosfor katkılı grafen tozlarının elektrot malzemesi olarak kullanıldığı simetrik süperkapasitörlerin kapasitelerini belirlemek amacıyla dönüşümlü şarjdeşarj testleri yapılmıştır. Şekil 4.145a'da P1-GT, P2-GT, P-GOT ve P1-GTM'nin 1.0 M H_3PO_4 içerisindeki dönüşümlü şarjdeşarj testleri gösterilmiştir. P-GOT şarjdeşarj esnasında yaklaşık ilk 100 döngüde kapasitesinin %35'ini kaybetmiştir. P1-GTM ise yaklaşık ilk 50 döngüde kapasitesinin %10'unu kaybetmesine rağmen sonraki şarjdeşarj döngülerinde kapasitesi kararlı bir şekilde azalmadan devam etmiştir. P1-GTM'nin elektrot malzemesi olarak kullanıldığı simetrik süperkapasitör 106.3 $F.g^{-1}$ 'lik bir spesifik kapasitans değerine ulaşmıştır. P1-GTM'nin 1.0 M H_3PO_4 içerisinde yapılan dönüşümlü şarjdeşarj testlerinde elde edilen enerji, güç ve kapasitans değerleri Tablo 4.29'da gösterilmiştir. Öğütme işlemiyle partiküllerinin küçülmesi P1-GTM'nin spesifik kapasitansının diğer grafen tozlarından daha

yüksek olmasına doğrudan etki etmiştir. Ayrıca XPS ile de desteklenen P-C ve P-O-P bağlarının katalitik etkisiyle P1-GTM 1.0 M H_3PO_4 içerisinde en yüksek kapasitansa ulaşmıştır. P2-GT, 1.0 M H_3PO_4 içerisinde en düşük spesifik kapasitansa sahip olmasına rağmen yaklaşık 600 döngü sonrasında da 1000 döngüye kadar kapasitesi azalmaya devam etmiştir. Şekil 4.145b’de P1-GT, P2-GT, P-GOT ve P1-GTM’nin 1.0 M NaH_2PO_4 içerisindeki dönüşümlü şarjdeşarj testleri gösterilmiştir. P-GOT yaklaşık 450 döngü sonunda kapasitesinin %50’sini kaybetmiştir. P1-GT ile P2-GT’nin kapasitans değerleri birbirine yakın olmasına rağmen P2-GT’nin 1000 döngü boyunca kapasitans kaybının daha fazla olduğu gözlenmiştir. İlk 50 döngüde yaklaşık %5’lik bir kapasitans kaybı görülen P1-GTM sonraki döngülerde kapasitansını neredeyse kayıp olmaksızın korumuştur. Genellikle başlangıçtaki ilk 100 ila 200 döngü sonrasında kapasitansların korunduğu gözlenmiştir. Sulu elektrolitlerin bir avantajıda bu noktadadır. Şarjdeşarj esnasında yüzeyi deforme olmaktan korurlar ve bozulmadan uzun şarjdeşarj döngü sayılarına dayanıklıdırlar. P1-GTM’nin 1.0 M NaH_2PO_4 içerisinde yapılan ölçümlerinde elde edilen enerji, güç ve spesifik kapasitans değerleri Tablo 4.29b ‘de gösterilmiştir. Bu çalışmada hesaplanan tüm spesifik kapasitans değerleri Tablo 4.30’da verilmiştir. Elde edilen sonuçlar literatürdeki sonuçlarla karşılaştırılmıştır (Tablo 4.31). Spesifik kapasitans, enerji ve güç değerlerinin hesaplandığı eşitlikler Eşitlik 1, 2 ve 3’te gösterilmiştir [416].

$$C = 2 i \Delta t / (\Delta V.A) \quad (4.1)$$

$$E = 1/2 C.V^2 \quad (4.2)$$

$$P = E/\Delta t \quad (4.3)$$



Şekil 4.178 P1-GT, P2-GT, P-GOT ve P1-GTM'nin a) 1.0 M H₃PO₄ ve b) 1.0 M NaH₂PO₄ içerisinde alınan simetrik süperkapasitör cihazları'nın 1000 döngülük şarj deşarj performans testleri

Tablo 4.29 P1-GTM'nin a) 1.0 M HNO₃ ve b) 1.0 M NaNO₃ içerisindeki spesifik kapasitans, enerji ve güç yoğunlukları

a)

i(A)	$\Delta t(s)$	ΔV (V)	Alan cm ²	m(g)	Cs (F/cm ²)	Cs (F/g)	E (Ws/g)	E (Wh/Kg)	P (W/g)	P (W/kg)
0.002	122.2	2	1	0.0023	0.122	106.3	212.6	59.1	1.7	1739.1
0.004	54.4	2	1	0.0023	0.109	94.7	189.4	52.6	3.5	3478.3
0.006	26.2	2	1	0.0023	0.079	68.5	137.1	38.1	5.2	5217.4
0.008	13.0	2	1	0.0023	0.052	45.4	90.8	25.2	7.0	6956.5

b)

i(A)	$\Delta t(s)$	ΔV (V)	Alan cm ²	m(g)	Cs (F/cm ²)	Cs (F/g)	E (Ws/g)	E (Wh/Kg)	P (W/g)	P (W/kg)
0.002	155.0	2.1	1	0.0023	0.148	128.4	283.1	78.6	1.8	1826.1
0.004	71.3	2.1	1	0.0023	0.136	118.1	260.5	72.4	3.7	3652.2
0.006	37.7	2.1	1	0.0023	0.108	93.7	206.6	57.4	5.5	5478.3
0.008	19.1	2.1	1	0.0023	0.073	63.4	139.7	38.8	7.3	7304.3

Tablo 4.30 Bu çalışmada elde edilen spesifik kapasitans değerleri

Grafen Türü	Spesifik Kapasitans F/g	Elektrolit(1.0 M)	Şarj-Deşarj Potansiyeli (V)/Şarj Akımı Yoğunluğu (A/g)
P1-GT	87	H ₃ PO ₄	(0-1.8 V) / 0.8 A/g
P1-GT	79	NaH ₂ PO ₄	(0-2 V) / 0.8 A/g
P2-GT	64.2	H ₃ PO ₄	(0-2.2 V) / 0.8 A/g

Tablo 4.30 Bu çalışmada elde edilen spesifik kapasitans değerleri (devamı)

P2-GT	45.4	NaH ₂ PO ₄	(0-2 V) / 0.8 A/g
P-GOT	72.8	H ₃ PO ₄	(0-1.8 V) / 0.8 A/g
P-GOT	74.5	NaH ₂ PO ₄	(0-1.8 V) / 0.8 A/g
P1-GTM	106.3	H ₃ PO ₄	(0-2 V) / 0.8 A/g
P1-GTM	128.5	NaH ₂ PO ₄	(0-2.1 V) / 0.8 A/g

Tablo 4.31 Bu çalışmada elde edilen spesifik kapasitans değerlerinin literatürdeki bazı çalışmalarla karşılaştırılması

Elektrot	Elektrolit	Spesifik Kapasitans (F/g)	Akım Yoğunluğu /Tarama Hızı (A/g-mV/s)	Ref.
S-Grafen//S-Grafen	BMIM-PF6	150	0.2 A/g	[246]
S,N Eş Katkılı Grafen	6.0 M KOH	33.7	0.2 A/g	[417]
MnO ₂ /MnO ₂	LiClO ₄	110	1 A/g	[418]
MnO ₂ - Fe ₂ O ₃	1.0 M Na ₂ SO ₄	92	0.69A/g	[419]
CA//Co ₃ O ₄ -NF	PVA-KOH	57.4	1 A/g	[420]
(RGO/Ni//RGO/Ni, Ni(OH) ₂	PVA-KOH	69	2 A/g	[421]
GO/CoAl-LDH//rGO	PVA-KOH	99.5	1 A/g	[422]
CoMoO ₄ @NiMoO ₄ ·xH ₂ O//Fe ₂ O ₃	2.0 M KOH	153.6	1 A/g	[423]

Tablo 4.31 Bu çalışmada elde edilen spesifik kapasitans değerlerinin literatürdeki bazı çalışmalarla karşılaştırılması (devamı)

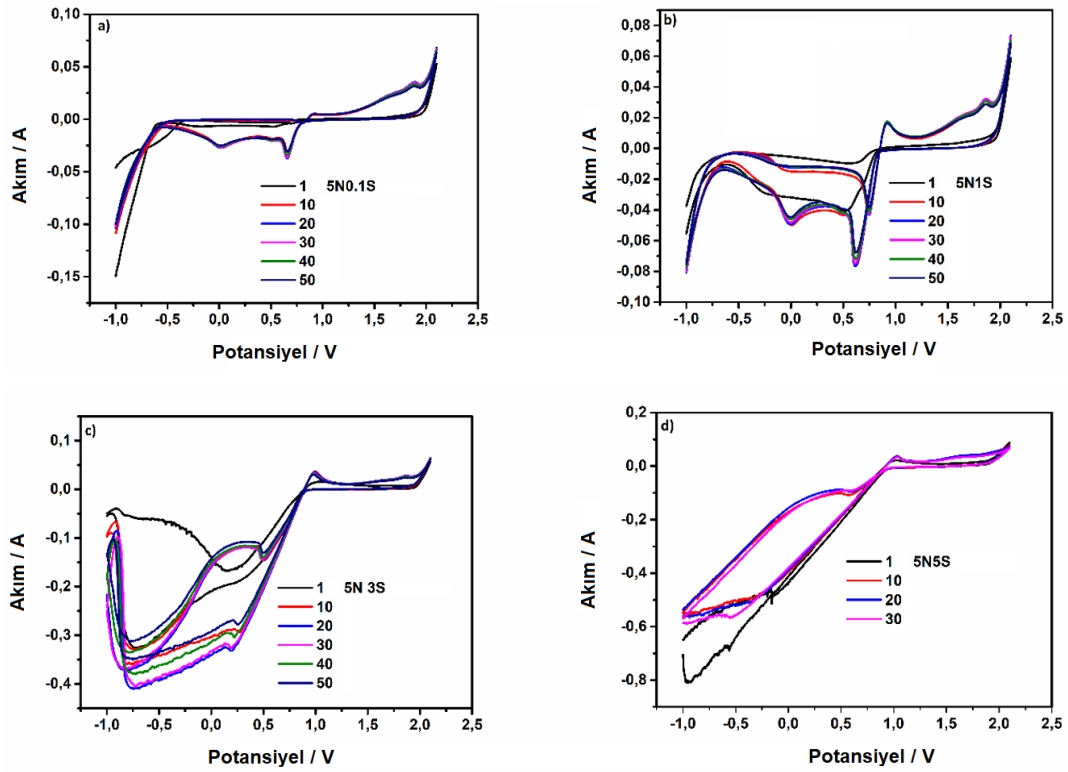
MWCNTs/MnO ₂	(PVA)-Na ₂ SO ₄	204	1 mA/cm ²	[424]
VS2	PVA-LiClO ₄	118	0.5 mA/cm ²	[425]
AC	Na ₂ SO ₄ /KBr	127	3.8 A/g	[426]
Co ₃ O ₄ @g-C ₃ N ₄	3.0 M KOH	92	1 A/g	[427]
P1-GTM	1.0 M H ₃ PO ₄	106.3	0.8 A/g	Bu çalışma
P1-GTM	1.0 M NaH ₂ PO ₄	128.4	0.8 A/g	Bu çalışma

4.53 S,N Eş Katkılı Grafen Elektrotların Dönüşümlü Voltametri ile Hazırlanması ve Karakterizasyonu

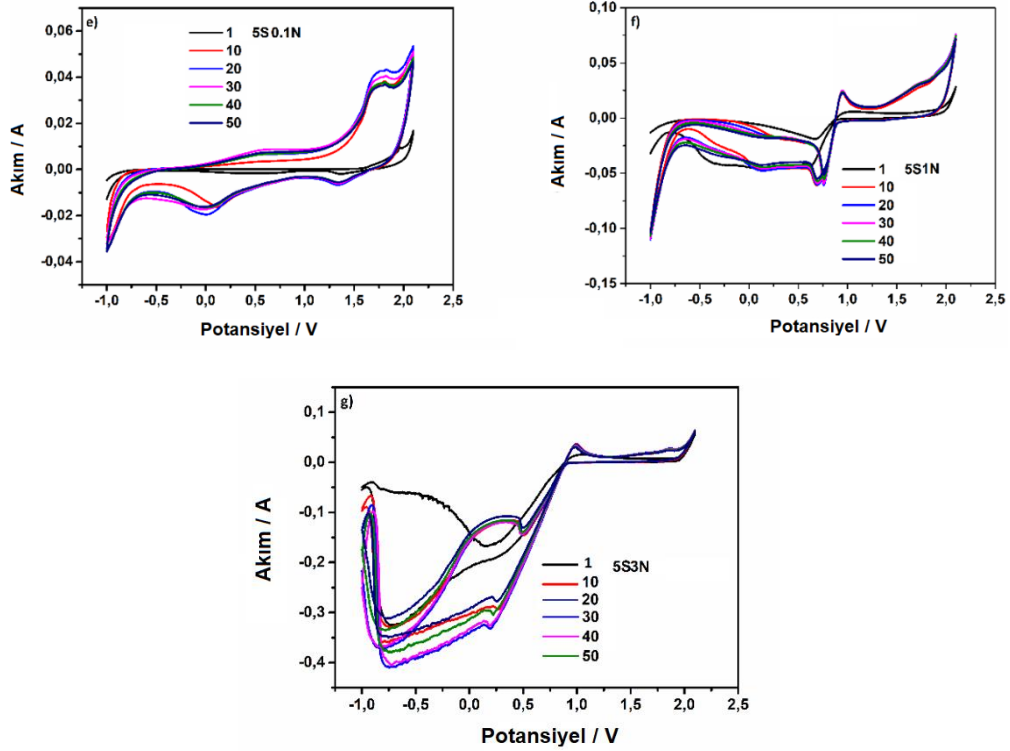
S,N eş katkılı grafen esaslı elektrotlar Yucel Metot ile -1.0 V ile 2.1 V potansiyel aralığında sülfürik ve nitrik asit çözeltileri içerisinde 1,10,20,30,40 ve 50 döngü olacak şekilde üretilmiştir. S,N eş katkılı grafen esaslı elektrotlar sülfürik ve nitrik asit farklı derişimlerde hazırlanarak sentez esnasında destek elektrolit olarak birlikte kullanıldığı ortamda -1.0 V ile 2.1 V potansiyel aralığında Yucel Metot ile hazırlanmıştır. Farklı kimyasal ve morfolojik yapıda elektrotlar elde etmek ve -S ve -N heteroatomlarının elektrotun yapısına farklı oranlarda ve birlikte katkısı'nın incelenmesi amacıyla 5.0 M HNO₃; 0.1 M H₂SO₄, 5.0 M HNO₃; 1.0 M H₂SO₄, 5.0 M HNO₃; 3.0 M H₂SO₄, 5.0 M H₂SO₄; 0.1M HNO₃, 5.0 M H₂SO₄; 1.0 M HNO₃, 5.0 M H₂SO₄; 3.0 M HNO₃ ve 5.0 M H₂SO₄; 5.0 M HNO₃ destek elektrolit ortamlarında S,N eş katkılı grafen esaslı elektrotlar hazırlanmıştır (Şekil 4.146a,b,c,d,e,f, ve g). Elektrotlar isimlendirilirken destek elektrolitlerdeki sülfürik ve nitrik asitin oranlarına göre ve sentez döngü sayıları, isimleri'nin sonlarında olacak şekilde 5N0.1S-GE, 5N1S-GE, 5N3S-GE, 5S0.1N-GE, 5S1N-GE, 5S3N-GE ve 5S5N-GE olarak isimlendirilmiştir. Bu kısımda S,N eş katkılı grafen elektrotlar dönüşümlü voltametri ile farklı derişimlerde sülfürik ve nitrik asit çözeltilerinin birlikte

kullanıldığı elektrolit ortamında ve farklı döngü sayılarında hazırlanarak destek elektrolit etkisi ve döngü sayısının etkisi incelenmiştir. S, N eş katkılı grafen esaslı elektrot üretimi için genel bir mekanizma verilmiştir (Şekil 4.147). Şekil 4.146a ve b'de 5N0.1S-GEs ve 5N1S-GEs elektrotlarının dönüşümlü voltamogramları 1,10,20,30,40 ve 50.döngü gösterilmiştir. Burada yaklaşık 0.8 V ve 1.8 V civarlarında görülen yükseltgenme pikleri karboksil, hidroksil, nitro ve sülfon grupları'nın oluşumuyla ilişkilendirilmiştir [108,111,198]. 0.8V'da gözlenen yükseltgenme piki'nin akım şiddeti 5N1S-GE'te 5N0.1S-GE'e göre daha şiddetli olduğu gözlenmiştir. Bu durum sülfürik asit'in destek elektrolit ortamındaki derişimiyle açıklanabilir. Sülfürik asit, sentez esnasında kalem ucu elektrodun grafit tabakalarının hızla ve daha fazla açılmasına neden olarak oksijenli fonksiyonel grupların yapıya dahil olmasını sağlamıştır. Şekil 4.146a ve b'de potansiyelin negatif yönde taranmasıyla yaklaşık 0.6 V ve -0.1 V'da gözlenen indirgenme pikleri yükseltgenen türlerin (karboksil, hidroksil, epoksi, sülfon, nitro grupları) indirgenmesiyle oluşmuştur. Yine sülfürik asitin derişiminin bir etkisi olarak Şekil 4.146b'de bu indirgenme piklerinin akımlarının daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Sülfürik asit derişiminin daha da artarak 3.0 M olduğu 5N3S-GEs'te (Şekil 4.146c) 0.6 V'da gelen indirgenme piki 0.25 V'a kadar kaymıştır ve -0.1 V'de gözlenen indirgenme piki -0.75 V'a kadar kayarak geniş bir indirgenme piki gözlenmiştir. Son olarak sülfürik ve nitrik asit derişiminin eşit olduğu 5N5S-GE olarak isimlendirilmiş elektrotların voltamogramlarında (Şekil 4.142 d) yaklaşık 0.85 V'dan başlayarak -1 V'a kadar geniş bir indirgenme piki gözlenmiştir. Sonuç olarak sülfürik asitin derişimi arttıkça azot katkısının artışına sülfür atomları yardımcı olmuştur [418,419]. Sülfür atomlarının çapları azota göre daha büyük olduğundan grafit tabakalarını daha hızlı bir şekilde açarak grafen'e dönüşüm esnasında tabakalar arası mesafenin iyi oranda açılmasıyla azot atomları yapıya hızlı bir şekilde ve fazla miktarda dahil olmuştur [420,421]. Şekil 4.146 e,f ve g'de 5S0.1N-GEs, 5S1N-GEs, 5S3N-GEs elektrotlarının sentez voltamogramları verilmiştir. Burada elektrotlar 5.0 M sülfürik asit derişimi sabit tutularak nitrik asitin değişen derişim oranlarında elektrolit olarak kullanıldığı ortamda sentezlenmişlerdir. Şekil 4.146 e'de 0.5 V ve 1.65 V civarlarında gözlenen

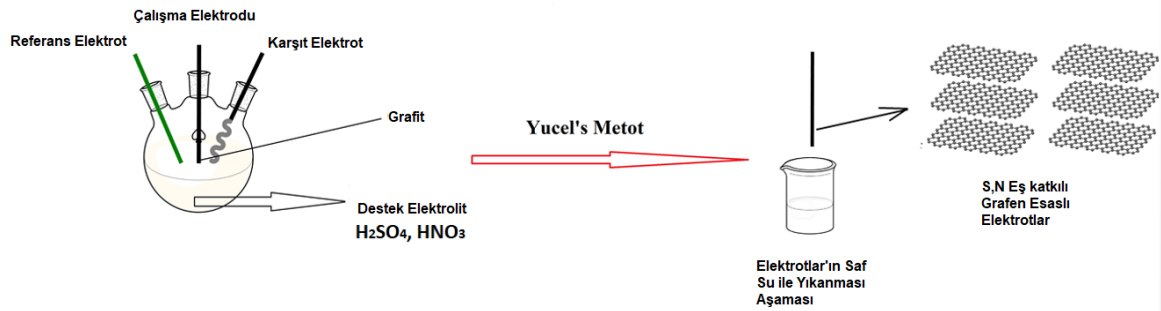
yükseltgenme pikleri karboksil, hidroksil, epoksi, sülfö, ve nitro gibi gruplara ait olabilir. Elektrot yüzeyinde oluşan bu türler yaklaşık 1.3 V ve 0 V'da indirgenmiştir. Şekil 4.146f'de verilen voltamogramlar Şekil 4.146b'de verilen 5N1S-GEs'lere ait voltamogramlarla benzerlik göstermiştir. Ancak 5N1S-GE'lerin voltamogramlarında 1.8 V'da görülen yükseltgenme piki ile -0.1 V'da görülen indirgenme piklerinden daha düşük pik akım değerlerine sahip oldukları gözlenmiştir. Voltamogramların tamamında görülen indirgenme ve yükseltgenme piklerindeki değişiklikler destek elektrolit'in farklı derişim oranlarının S,N eş katkılı grafen elektrot üretimindeki etkisini göstermiştir.



Şekil 4.179 a) 5N0.1S-GE, b) 5N1S-GE, c) 5N3S-GE, d) 5S0.1N-GE, e) 5S1N-GE, f) 5S3N-GE ve g) 5S5N-GE'lerin -1.0 V ile 1.9 V potansiyel aralığında Ag/AgCl'ye karşı alınmış 50 mV.s⁻¹ tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramları



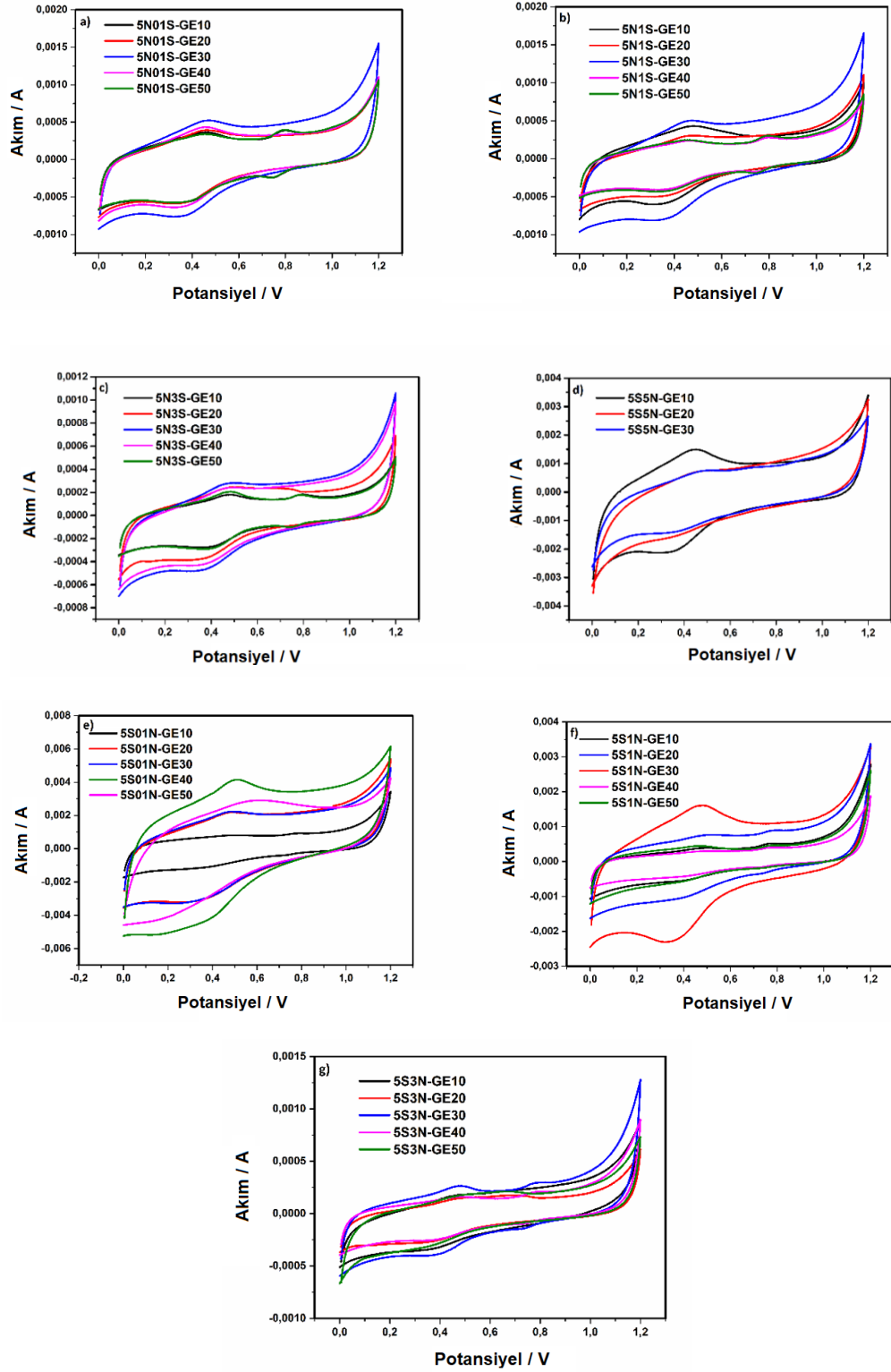
Şekil 4.180 a) 5N0.1S-GE, b) 5N1S-GE, c) 5N3S-GE, d) 5S0.1N-GE, e) 5S1N-GE, f) 5S3N-GE ve g) 5S5N-GE'lerin -1.0 V ile 1.9 V potansiyel aralığında Ag/AgCl'ye karşı alınmış 50 mV.s⁻¹ tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramları (devamı)



Şekil 4.181 S,N Eş katkılı grafen esaslı elektrotların sentezlenmesine ilişkin bir gösterim

S,N eş katkılı grafen esaslı elektrotlar (S,N-GE'ler) dönüşümlü voltametri yöntemiyle 1,10,20,30,40 ve 50 döngü olacak şekilde sentezlenmiştir. Hazırlanan elektrotların kapasitif davranışlarını incelemek amacıyla 0 V ile 1.2 V potansiyel aralığında 1.0 M H₂SO₄ destek elektroliti içerisinde dönüşümlü voltamogramları alınmıştır. Hazırlanan elektrotların 1.0 M H₂SO₄ destek elektroliti içerisindeki

dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.148a,b,c,d,e,f ve g’de gösterilmiştir. Elektrokimyasal çift tabaka kapasitörlere uygun olarak voltamogramlar dikdörtgen bir şekil göstermiştir. Ayrıca optimum olarak belirlenen tüm elektrotların voltamogramlarında psödokapasitif davranış gözlenmiştir. Daha önceki çalışmamızda aynı koşullarda sadece sülfür katkılanan elektrotlarda psödokapasiteye neden olacak bir indirgenme veya yükseltgenme piki gözlenmemiştir [118]. S,N eş katkılı grafen esaslı elektrotların hem elektrokimyasal çift tabaka kapasitör hem de psödokapasitif davranış göstermesi bu çalışmanın üstün yanlarından biri olmuştur [422-424]. Bu kısımda döngü sayısının etkisinin incelenmesi çalışması yapıp en yüksek pik akımına sahip elektrot optimum olarak seçilmiştir. Çalışmanın diğer kısımlarında optimum olarak belirlenen elektrotlara elektrokimyasal ve spektroskopik karakterizasyonlar yapılmıştır. Şekil 4.148a,b,c,d,e,f ve g’de 5.0 M HNO₃; 0.1 M H₂SO₄, 5.0 M HNO₃; 1.0 M H₂SO₄, 5.0 M HNO₃; 3.0 M H₂SO₄ 5.0 M H₂SO₄; 0.1M HNO₃, 5.0 M H₂SO₄; 1.0 M HNO₃, 5.0 M H₂SO₄; 3.0 M HNO₃ ve 5.0 M H₂SO₄; 5.0 M HNO₃ destek elektrolit ortamlarında hazırlanan S,N eş katkılı grafen esaslı farklı döngü sayılarına sahip elektrotların 0 V ile 1.2 V potansiyel aralığında 1.0 M H₂SO₄ destek elektroliti içerisinde dönüşümlü voltamogramları verilmiştir. Şekil 4.148 a’da 5N0.1S-GE’lere ait voltamogramlarda en yüksek pik akımına sahip elektrot 5N0.1S-GE30 kodlu elektrot olmuştur. Optimum olarak belirlenen 5N0.1S-GE30 elektrotuna dönüşümlü şarj deşarj testi yapılmıştır. Aynı şekilde Şekil 4.148a,b,c,d,e,f ve g’de en yüksek pik akımına sahip elektrotlar 5N1S-GE30, 5N3S-GE30, 5N5S-GE10, 5S0.1N-GE40, 5S1N-GE30 ve 5S3N-GE30 olarak belirlenmiştir. Bu elektrotlar çalışma’nın sonraki bölümlerinde karakterize edilerek ardından dönüşümlü şarj deşarj testleriyle kapasiteleri belirlenecektir.

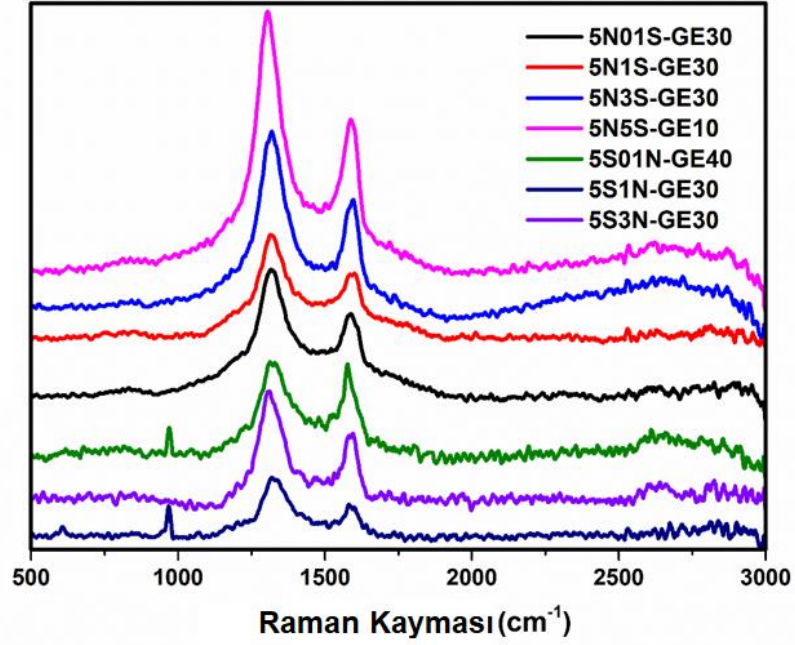


Şekil 4.182 a) 5N01S-GE, b) 5N1S-GE, c) 5N3S-GE, d) 5N5S-GE, e) 5S0.1N-GE40, f) 5S1N-GE ve g) 5S3N-GE elektrotlarının farklı döngü sayılarında 1.0 M H_2SO_4 içerisinde 0-1.2 V potansiyel aralığında alınmış dönüşümlü voltamogramları

4.54S,N Eş Katkılı Grafen Elektrotların Morfolojik ve Spektroskopik Karakterizasyonu

5N01S-GE30, 5N1S-GE30, 5N3S-GE30, 5N5S-GE10, 5S0.1N-GE40, 5S1N-GE30 ve 5S3N-GE30 elektrotlarının Raman spektrumları Şekil 4.149’de verilmiştir. D bandı (1350 cm^{-1}) ve G bandı (1580 cm^{-1}) elektrotların raman spektrumlarında gösterilmiştir [425,426]. D bandı sp^2 hibridizasyonundaki atomların bağ gerilmeleri ile ilgiliyken, G bandı ise düzlem içi titreşimler ile ilgilidir. I_D/I_G oranı grafen esaslı malzemelerde optik şeffaflık hakkında bilgi verir. 5N01S-GE30, 5N1S-GE30, 5N3S-GE30, 5N5S-GE10, 5S0.1N-GE40, 5S1N-GE30 ve 5S3N-GE30 elektrotlarının I_D/I_G oranları 0.78, 0.75, 0.88, 0.95, 1.05, 1.09 ve 1.11 olarak hesaplanmıştır.

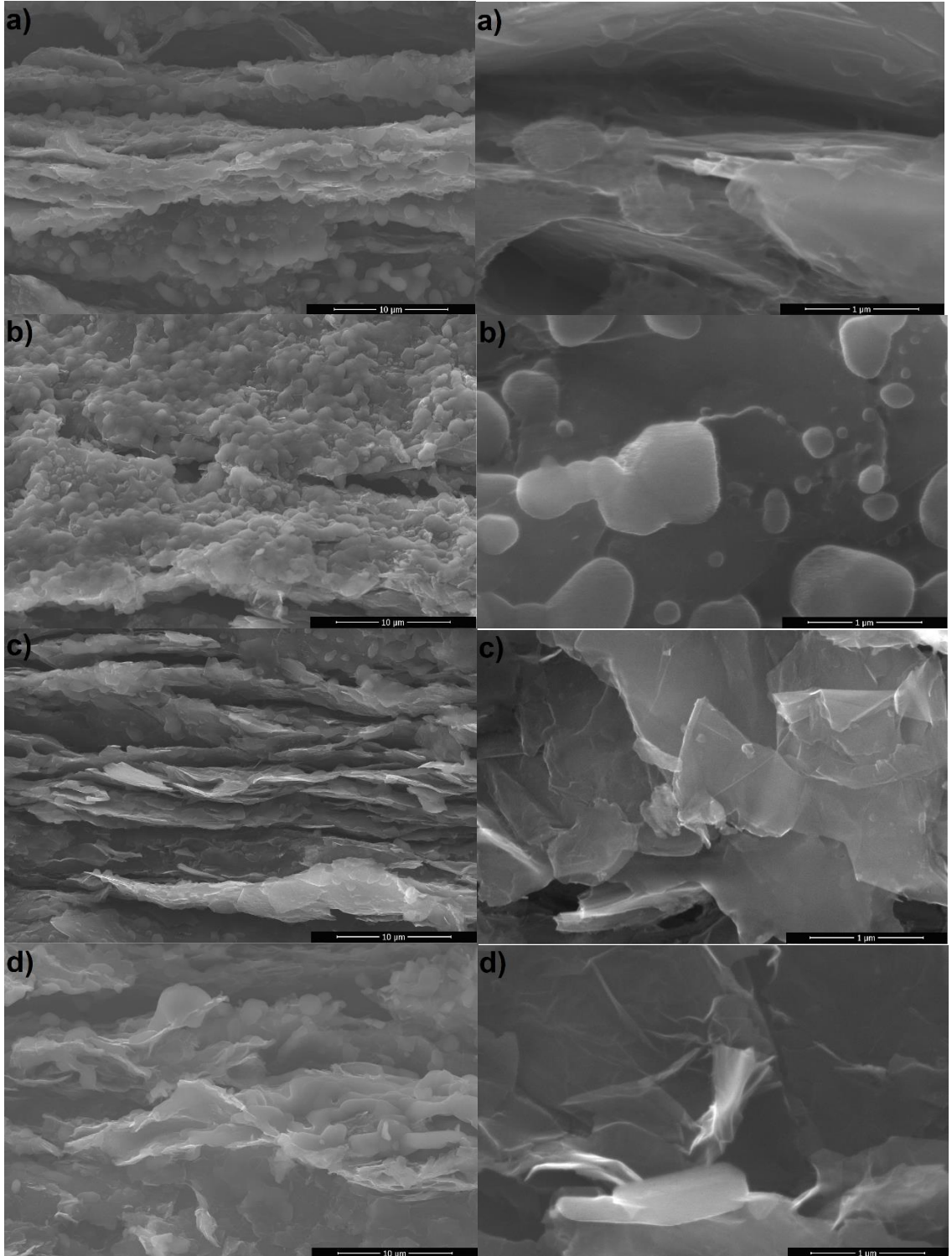
5S01N-GE40 elektrodu I_D/I_G oranı neredeyse 1 olduğundan en yüksek optik şeffaflığı göstermiştir. 5N01S-GE30 ve 5N1S-GE30 elektrotları SEM görüntülerinden de anlaşılacağı üzere en düşük optik şeffaflığı göstermiştir. Bunun sebebi epoksi benzeri yuvarlak şekilli yapıların tabakalar üzerini neredeyse tamamen kaplamış olması belirtilmiştir [397,427]. $L\alpha$ nanokristalin alan boyutu olup Tuinstra ve Koenig (TK) denklemi ile hesaplanabilir. 5N01S-GE30, 5N1S-GE30, 5N3S-GE30, 5N5S-GE10, 5S0.1N-GE40, 5S1N-GE30 ve 5S3N-GE30 elektrotları için hesaplanan $L\alpha$ değerleri 43.5, 41.2, 44.1, 46.2, 45.2, 44.4 ve 42.1 nm olarak hesaplanmıştır. Sp^2 karbon halkalarının sayısı 16, 18, 17, 19, 23, 22, ve 25 olarak hesaplanmıştır. Sülfürik ve nitrik asitin farklı derişim oranlarının kullanılmasıyla hazırlanan elektrolitlerde üretilen elektrotlar beklenildiği gibi birbirlerinden farklı karbon halka sayılarına, $L\alpha$ nanokristalin alan boyutuna ve I_D/I_G oranlarına sahip oldukları gözlenmiştir. Bu sonuçlara farklı oranlarda katılanan kükürt ve azot sebep olmuştur. Özellikle 5N01S-GE30, 5N1S-GE30, 5N3S-GE30 elektrotlarında sülfürik asit miktarı yani dolayısıyla ortamdaki kükürt miktarı artarken optikçe geçirgenlik giderek azalma eğilimi göstermiştir [341]. Ancak 5S0.1N-GE40, 5S1N-GE30 ve 5S3N-GE30 elektrotlarında nitrik asit miktarı artmasına rağmen bu durumdan elektrotların optikçe geçirgenlikleri çok etkilenmemiştir [439].



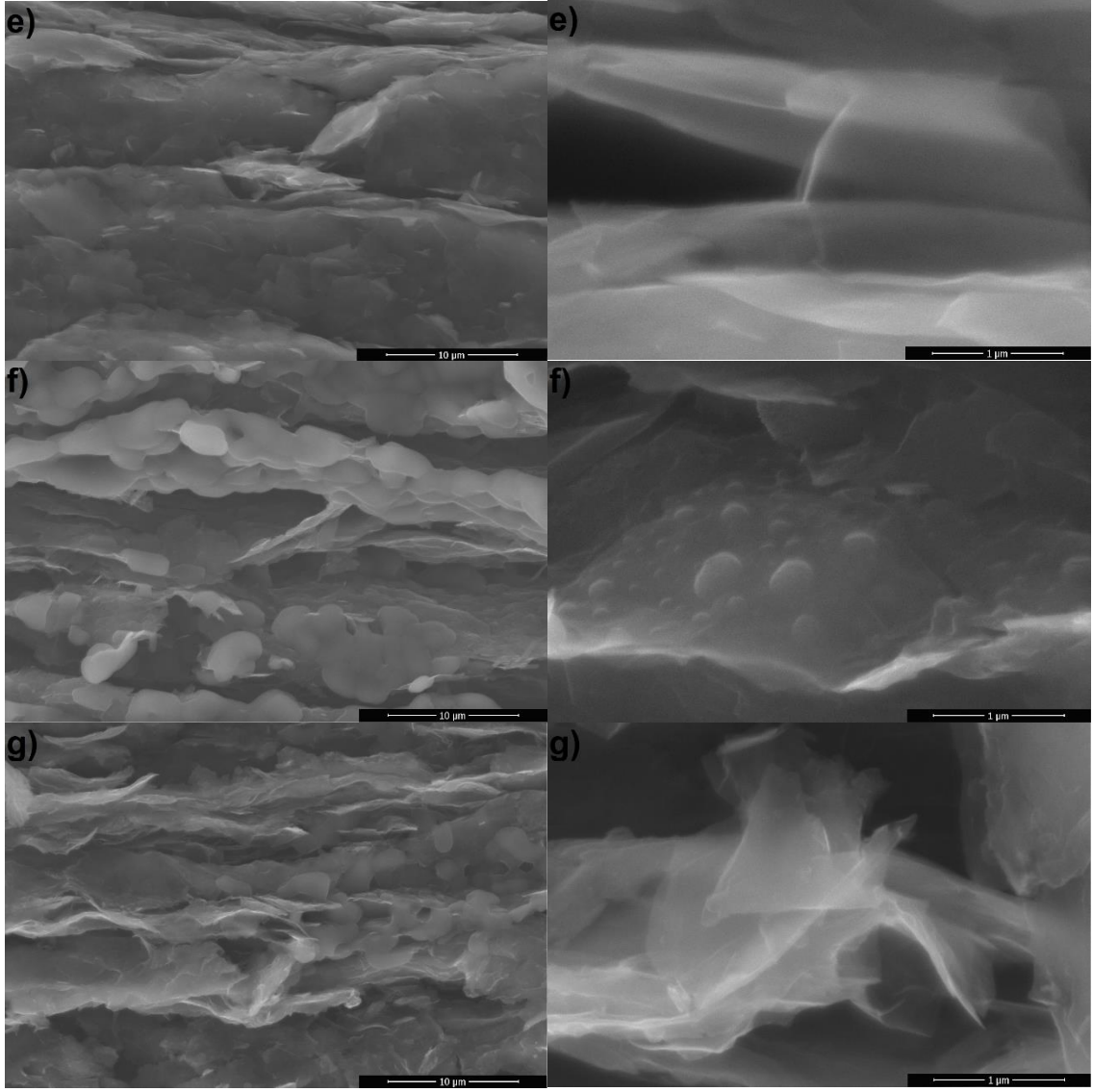
Şekil 4.183 5N01S-GE30, 5N1S-GE30, 5N3S-GE30, 5N5S-GE10, 5S0.1N-GE40, 5S1N-GE30 ve 5S3N-GE30 elektrotlarının Raman Spektrumları

S,N eş katkılı grafen esaslı elektrotların yüzey morfolojilerini incelemek amacıyla taramalı elektron mikroskobu analizi yapılmıştır. Şekil 4.150a,b,c,d,e,f, ve g’de 5N01S-GE30, 5N1S-GE30, 5N3S-GE30, 5N5S-GE10, 5S0.1N-GE40, 5S1N-GE30 ve 5S3N-GE30 elektrotlarının 10000x ve 100000x büyütmede alınmış SEM görüntüleri gösterilmiştir. Alınan tüm SEM görüntülerinde grafen tabakaları gözlenmiştir. Şekil 4.150 a ve b’de 10000x büyütme de daha net gözlenen yuvarlak şekilli yığın yapılar elektrokimyasal yükseltgenme ile oluşan epoksi yapılarına aittir. Şekil 4.150f ve g’de yani 5S1N-GE30 ve 5S3N-GE30 elektrotlarının SEM görüntülerinde de epoksi yapılarına ait olduğunu düşündüğümüz yuvarlak şekilli tanecikler bulunmuştur. Bunların oluşumu ortamda asit miktarının yoğunluğu sebebiyle olabilir [367,430]. Şekil 4.150 c,d ve e’de epoksi benzeri yuvarlak şekilli yapıların oluşumu daha azdır. Optikçe en şeffaf yapı Şekil 4.150e’de SEM görüntüleri verilen 5S01N-GE40 elektroduna ait olduğu gözlenmiştir. Yapılan SEM analizi grafen tabakalarının oluşumunu desteklemiştir.

Elektrotlar sentezleri esnasında farklı destek elektrolit derişimlerinde üretildikleri için birbirinden farklı morfolojik yapılar a sahip oldukları gözlenmiştir.



Şekil 4.184 a) 5N01S-GE30, b) 5N1S-GE30, c) 5N3S-GE30, d) 5N5S-GE10, e) 5S0.1N-GE40, f) 5S1N-GE30 ve g) 5S3N-GE30 elektrotlarının 10000x ve 100000x büyötmelerdeki SEM görüntüleri



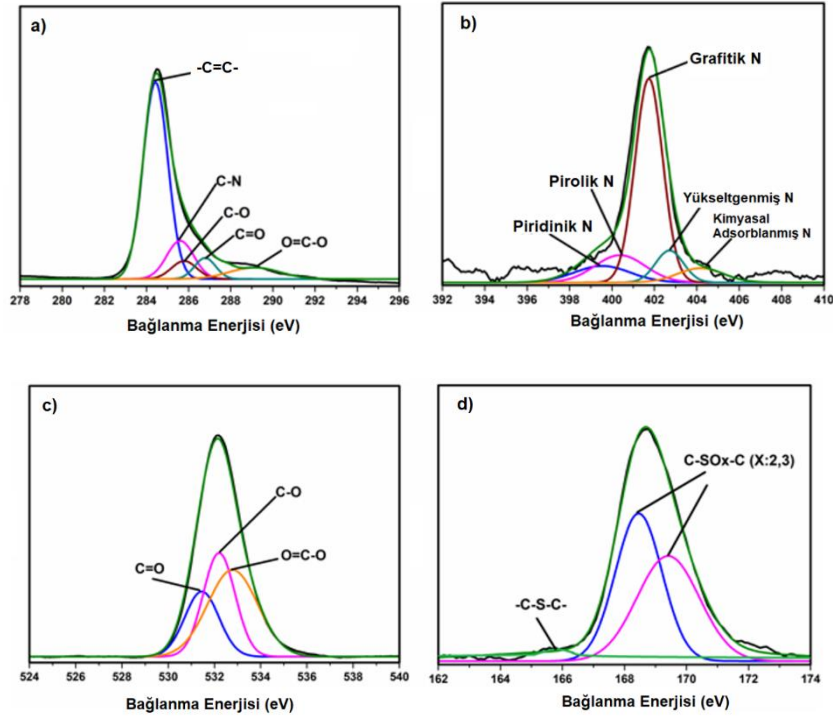
Şekil 4.185 a) 5N01S-GE30, b) 5N1S-GE30, c) 5N3S-GE30, d) 5N5S-GE10, e) 5S0.1N-GE40, f) 5S1N-GE30 ve g) 5S3N-GE30 elektrotlarının 10000x ve 100000x büyütmeledeki SEM görüntüleri (devamı)

S,N eş katkılı elektrotların kimyasal yapısını belirlemek için XPS analizi yapılmıştır. Şekil 4.151, Şekil 4.152, Şekil 4.153, Şekil 4.154, Şekil 4.155, Şekil 4.156 ve Şekil 4.157’de, 5N1S-GE30, 5N3S-GE30, 5N5S-GE10, 5S0.1N-GE40, 5S1N-GE30 ve 5S3N-GE30 elektrotlarının C1s, O1s, N1s ve S2p XPS spektrumları gösterilmiştir. Şekil 4.151’de C1s spektrumunda 284.8, 285.7, 286.7, 287.9 ve 289.8 eV civarındaki pikler $-C=C$, $-C-N$, $-C-O$, $C=O$ ve $O=C-O$ bağıını temsil etmiştir (Şekil 4.151). Şekil 4.151’de N1s spektrumlarında 399.3, 400.4, 401.6, 402.7 ve 405.3 eV gözlenen pikler piridinik N,pirolik N,grafitik N,yükseltgenmiş

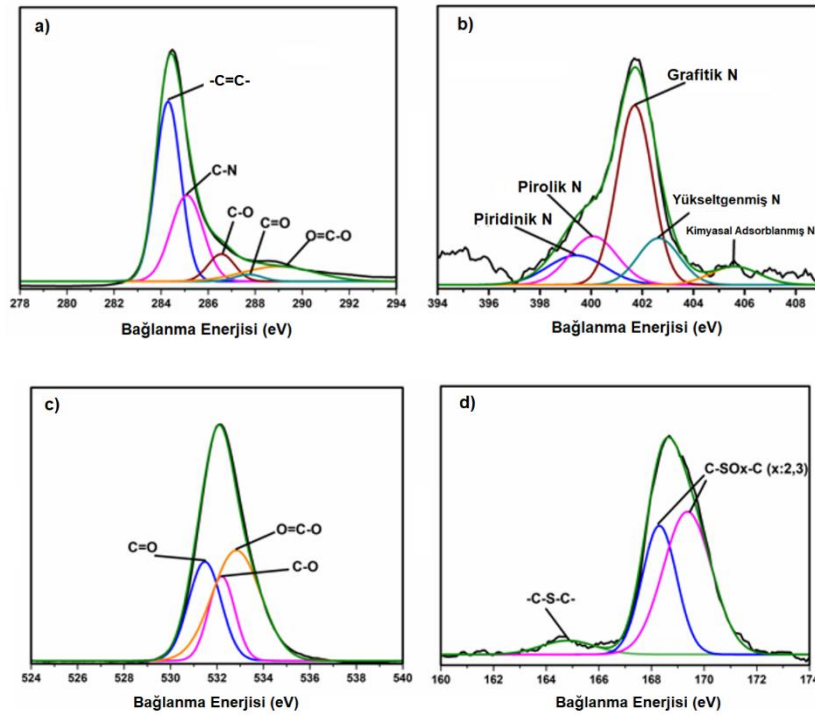
N ve kimyasal olarak adsorblanmış N'e aittir. O1s spektrumlarında 531.3, 532.5 ve 533.7 eV civarlarında gözlenen pikler C=O, C-O ve O=C-O bağlarını gösterir. 5N01S-GE30 elektroduna ait S2p spektrumlarında ise 165.7 eV civarında -C-S-C bağına ait pik ve 167.8 ve 171.3 eV civarlarında gözlenen pikler -C-SO_x-C (X:2,3) bağlarını temsil etmiştir [111,159,431]. Şekil 4.152'de 5N1S-GE30 elektroduna ait XPS spektrumları verilmiştir. Elektrodun modifikasyonu sırasında kullanılan sülfürik asit derişiminin artmasıyla 5N01S-GE30 elektrodunun XPS spektrumuna göre belirgin farklılık meydana gelmiştir. Örneğin C-N piki'nin şiddeti artmıştır. Bu duruma grafen yapısında artan sulfur miktarının sulfurün çapından dolayı tabakalar arasını daha fazla açarak azotun yapıya daha hızlı ve çok miktarda dahil olması neden olmuştur. Şekil 4.152'de 5N1S-GE30 elektroduna ait C1s spektrumlarında 284.9, 285.6, 286.6, 287.8 ve 289.8 eV civarındaki pikler -C=C, -C-N, -C-O, C=O ve O=C-O bağıni temsil etmiştir (Şekil 4.152). N1s spektrumlarında 399.1, 400.2, 401.7, 402.8 ve 405.7 eV gözlenen pikler piridinik N, pirolük N, grafitik N, yükseltgenmiş N ve kimyasal olarak adsorblanmış N'e aittir. O1s spektrumlarında 531.4, 532.6 ve 533.8 eV civarlarında gözlenen pikler C=O, C-O ve O=C-O bağlarını göstermiştir. S2p spektrumlarında ise 164.8 civarında -C-S-C bağına ait pik ve 167.9 ve 171.2 eV civarlarında gözlenen pikler -C-SO_x-C (X:2,3) bağlarını temsil etmektedir [108,111,432]. Şekil 4.153'de 5N3S-GE30 elektroduna ait XPS spektrumları verilmiştir. C1s spektrumunda 284.6, 285.4, 286.5, 287.7 ve 289.9 eV civarındaki pikler -C=C, -C-N, -C-O, C=O ve O=C-O bağlarını, N1s spektrumlarında 399.4, 400.1, 401.5, 402.6 ve 405.5 eV gözlenen pikler piridinik N, pirolük N, grafitik N, yükseltgenmiş N ve kimyasal olarak adsorblanmış N bağlarını, O1s spektrumlarında 531.8, 532.3 ve 533.5 eV civarlarında gözlenen pikler C=O, C-O ve O=C-O bağlarını ve S2p spektrumlarında ise 165.6 civarında -C-S-C bağına ait piki ve 168.4 ve 170.8 eV civarlarında gözlenen pikler -C-SO_x-C (X:2,3) bağlarını temsil etmiştir. Şekil 4.154'de sülfürik ve nitrik asit derişiminin eşit miktarda ve 5.0 molar yapılarak hazırlanan 5N5S-GE10 olarak kodlanan elektrodun XPS spektrumları gösterilmiştir. 5N5S-GE10 elektrodunun N1s sepktrumlarında en dikkat çeken durum pirolük N'e ait pikin şiddetinin 5N01S-GE30, 5N1S-GE30, 5N3S-GE30

elektrotlarının N1s spektrumlarındaki pirolük N şiddetine kıyasla oldukça artmış olmasıdır. Sülfürik asit miktarı arttıkça yapıda dahil olan azotlu grupların sayısında da ciddi bir artış meydana gelmiştir. 5N5S-GE10 elektrodunun C1s spektrumlarında 284.7, 285.6, 286.8, 287.5 ve 289.6 eV civarlarında -C=C, -C-N, -C-O, -C=O ve O=C-O bağları görülmüştür. N1s spektrumlarında 399.2, 400.5, 401.4, 402.5 ve 405.7 eV gözlenen pikler piridinik N, pirolük N, grafitik N, yükseltgenmiş N ve kimyasal olarak adsorblanmış N bağlarına aittir [280, 433,434]. O1s spektrumlarında 531.6, 532.4 ve 533.8 eV civarlarında gözlenen pikler C=O, C-O ve O=C-O bağlarını temsil etmiştir. S2p spektrumlarında 165.8 civarında gözlenen pik -C-S-C- bağını ve 168.9 ve 171.2 eV civarlarında gözlenen pikler -C-SO_x-C (X:2,3) bağlarını göstermiştir. Şekil 4.155’de 5S01N-GE40 elektroduna ait XPS spektrumları verilmiştir. Burada Şekil 4.151, Şekil 4.152, Şekil 4.153 ve Şekil 4.154’de verilen spektrumlardaki C-N bağları ve pirolük N bağlarında ciddi bir artış meydana gelmiştir. Bu durum eş katkılama esnasında S ve N katkılama oranının göreceli bir şekilde kontrol edilebildiğini göstermiştir. 5S01N-GE40 elektrodunun C1s spektrumlarında 284.5, 285.6, 286.6, 287.5 ve 290.2 eV civarlarında -C=C, -C-N, -C-O, -C=O ve -O=C-O bağları gözlenmiştir. N1s spektrumlarında 399.3, 400.3, 401.6, 402.8 ve 405.7 eV gözlenen pikler piridinik N, pirolitik N, grafitik N, yükseltgenmiş N ve kimyasal olarak adsorblanmış N bağlarını göstermiştir. O1s spektrumlarında 531.6, 532.5 ve 533.7 eV civarlarında gözlenen pikler -C=O, -C-O ve O=C-O bağlarını göstermiştir. S2p spektrumlarında 165.8 eV civarında görülen pik -C-S-C- bağını ve 169.1 ve 171.5 eV civarlarında gözlenen pikler -C-SO_x-C (X:2,3) bağlarını göstermiştir. Şekil 4.156’da 5S1N-GE30 elektrodu’na ait olan ve C1s, N1s, O1s ve S2p spektrumlarını içeren XPS spektrumları verilmiştir. C1s spektrumlarında, 284.5, 285.6, 286.7, 287.9 ve 290.3 eV civarlarında gözlenen pikler -C=C, -C-N, -C-O, C=O ve O=C-O bağlarını göstermiştir. N1s spektrumlarında 399.1, 400.4, 401.8, 402.5 ve 405.8 eV gözlenen pikler piridinik N, pirolük N, grafitik N, yükseltgenmiş N ve kimyasal olarak adsorblanmış N bağlarını göstermiştir. O1s spektrumlarında 531.5, 532.6 ve 533.7 eV civarlarında gözlenen pikler C=O, C-O ve O=C-O bağlarını temsil etmiştir. S2p spektrumlarında 164.8 civarında gözlenen pik -C-S-C bağını ve

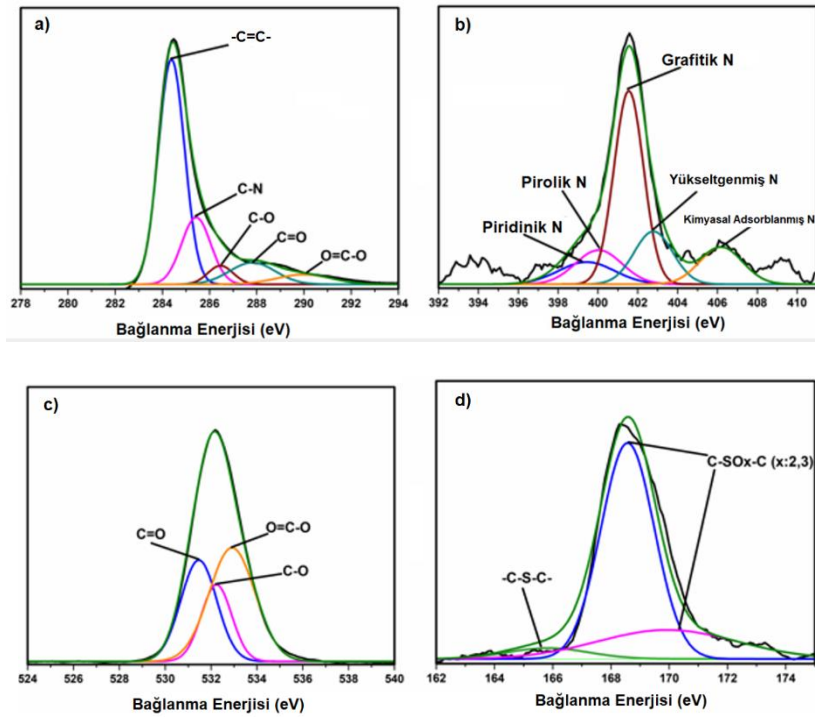
168.8 ve 171.2 eV civarlarında gözlenen pikler $-C-SO_x-C$ (X:2,3) bağlarını göstermiştir. Şekil 4.157'de 5S3N-GE30 elektroduna ait XPS spektrumları verilmiştir. Şekil 4.155 ve Şekil 4.156'de verilen 5S01N-GE40 ve 5S1N-GE30 elektrodunun N1s spektrumlarında gözlenen kimyasal adsorblanmış azot miktarı, 5S3N-GE30 elektrodunun N1s spektrumunda artmış durumdadır. Nitrik asit miktarı arttıkça yapıya dahi olan kimyasal adsorblanmış azot miktarı da artmıştır. C1s spektrumlarında 284.5, 285.6, 286.4, 287.8 ve 290.2 eV civarlarında $-C=C-$, $-C-N$, $-C-O$, $C=O$ ve $O=C-O$ bağları gösterilmiştir. N1s spektrumlarında 399.2, 400.1, 401.3, 402.5 ve 405.7 eV gözlenen pikler piridinik N, pirolük N, grafitik N, yükseltgenmiş N ve kimyasal olarak adsorblanmış N bağlarını göstermiştir. O1s spektrumlarında 531.4, 532.6 ve 533.8 eV civarlarında gözlenen pikler $C=O$, $C-O$ ve $O=C-O$ bağlarını göstermiştir. S2p spektrumlarında 165.3 civarında gözlenen pik $-C-S-C$ bağına aittir ve 168.8 ve 171.5 eV civarlarında gözlenen pikler $-C-SO_x-C$ (X:2,3) bağlarını göstermiştir. Yücel Metodu ile hazırlanan S,N eş katkılı grafen esaslı elektrotların sülfür ve azot modifikasyonunun dönüşümlü voltametri ile başarıyla gerçekleştirilmiştir.



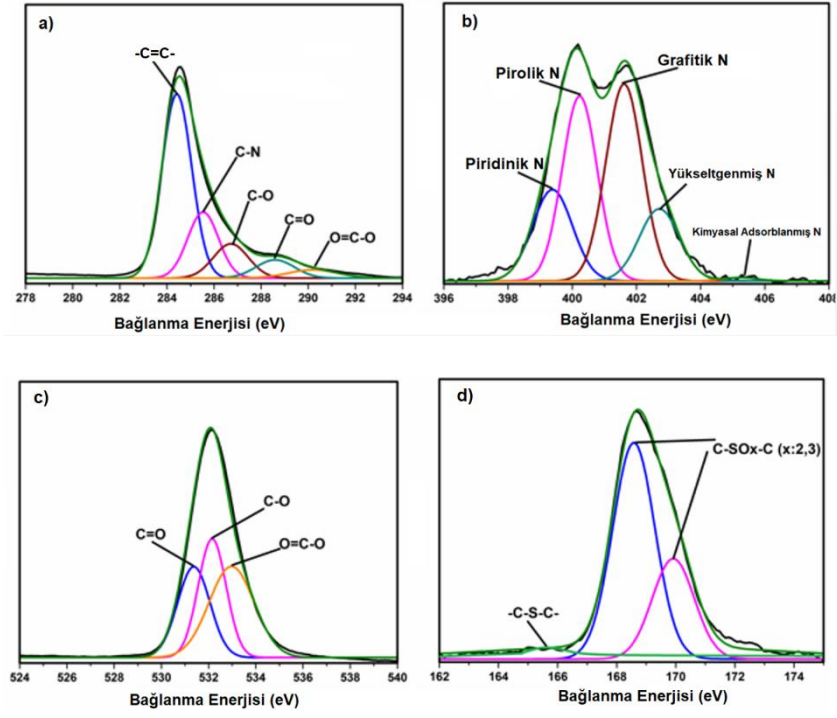
Şekil 4.186 5N01S-GE30 elektrodunun a) C1s, b) N1s, c) O1s ve d) S2p XPS Spektrumları



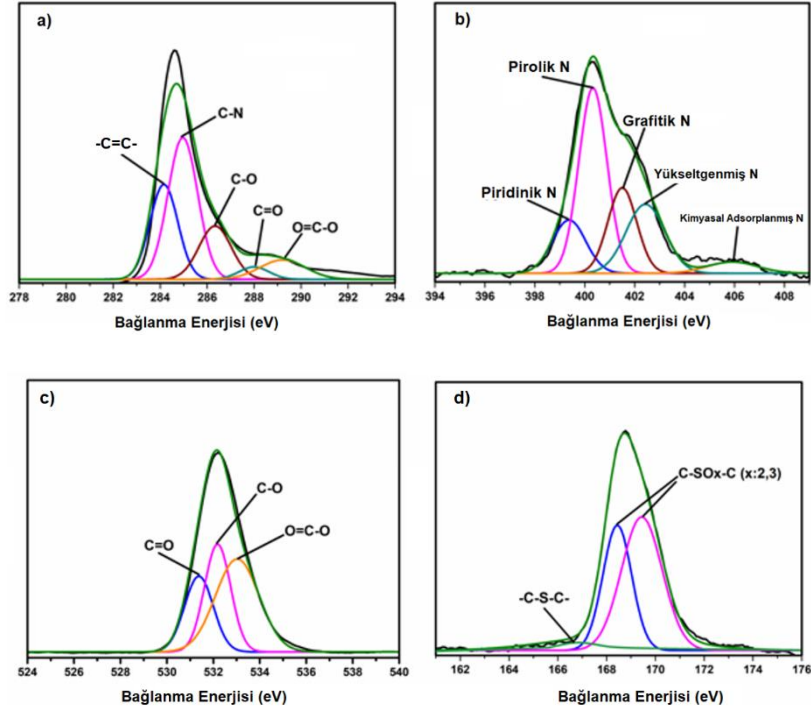
Şekil 4.187 5N1S-GE30 elektrodunun a) C1s, b) N1s, c) O1s ve d) S2p XPS Spektrumları



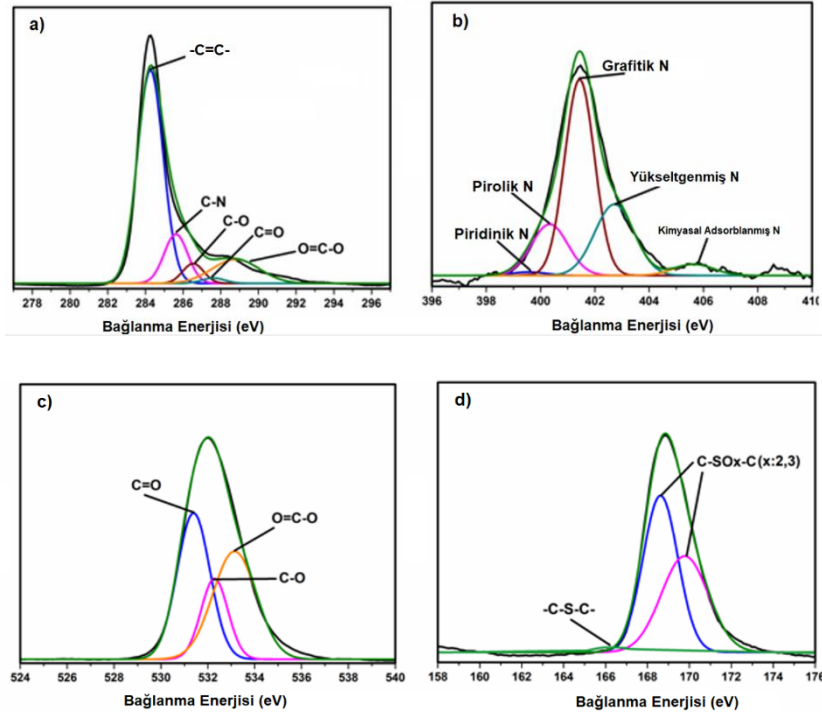
Şekil 4.188 5N3S-GE30 elektrodunun a) C1s, b) N1s, c) O1s ve d) S2p XPS Spektrumları



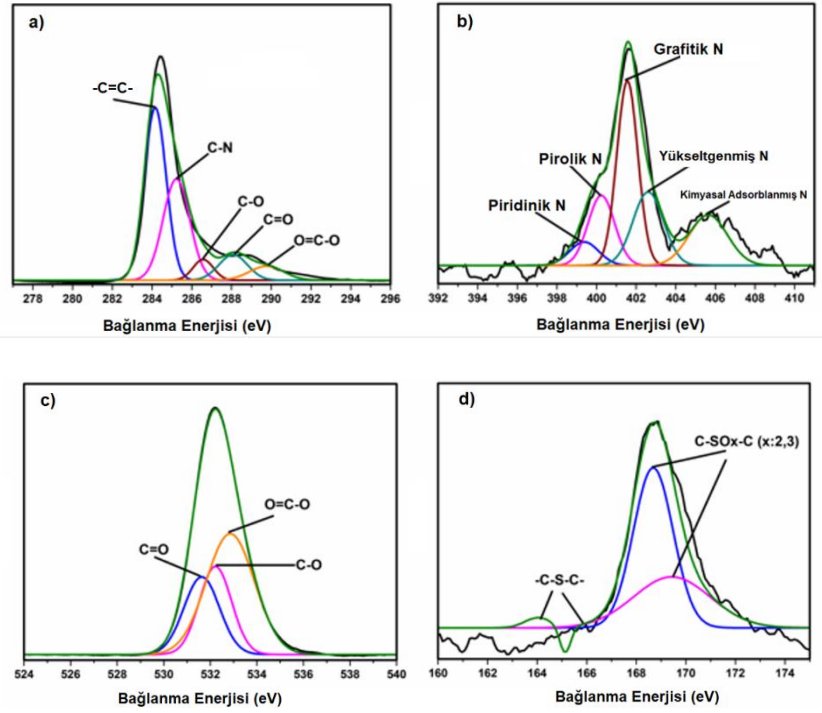
Şekil 4.189 5N5S-GE10 elektrodunun a) C1s, b) N1s, c) O1s ve d) S2p XPS Spektrumları



Şekil 4.190 5S01N-GE30 elektrodunun a) C1s, b) N1s, c) O1s ve d) S2p XPS Spektrumları



Şekil 4.191 5S1N-GE30 elektrodunun a) C1s, b) N1s, c) O1s ve d) S2p XPS Spektrumları

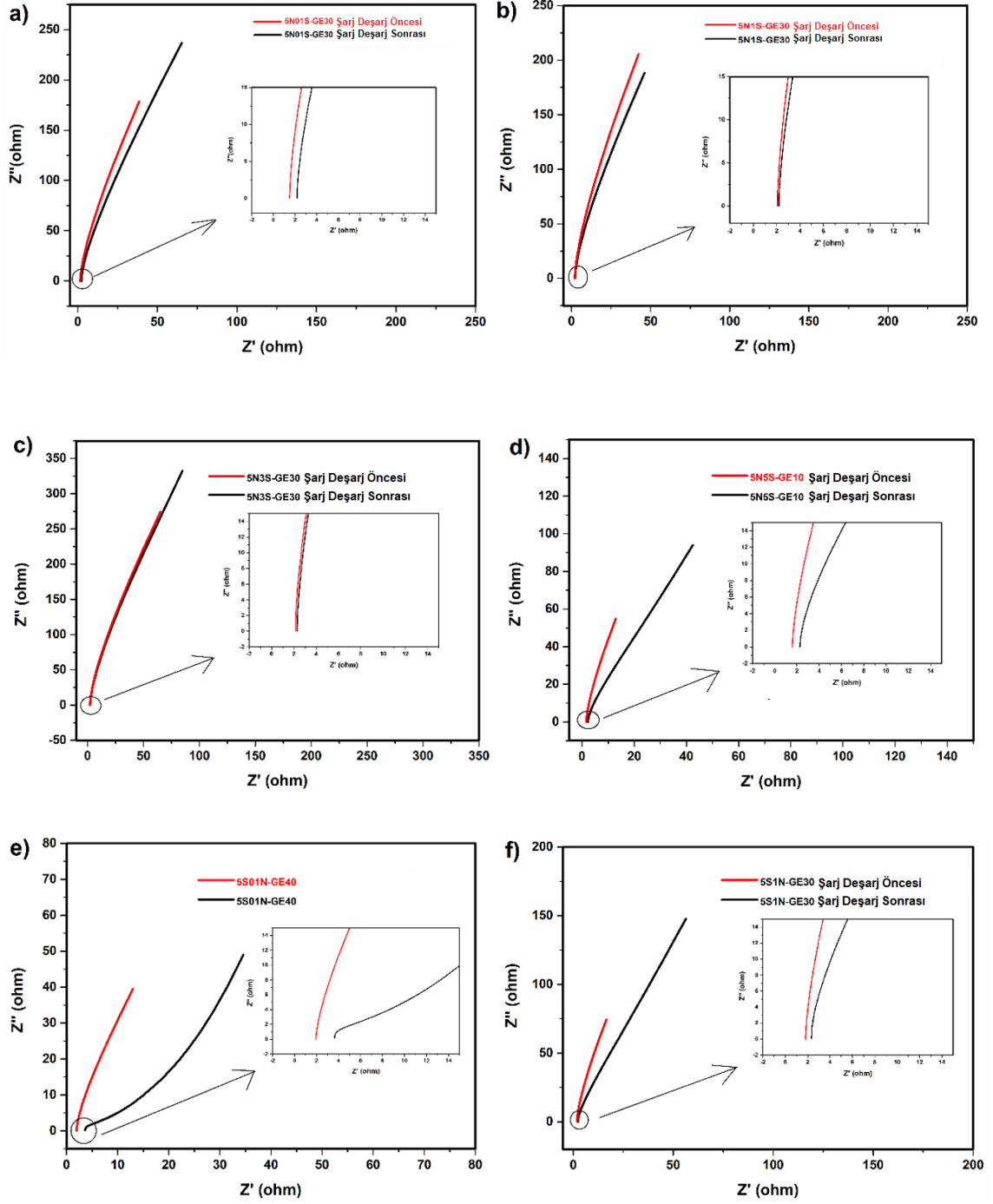


Şekil 4.192 5S3N-GE30 elektrodunun a) C1s, b) N1s, c) O1s ve d) S2p XPS Spektrumları

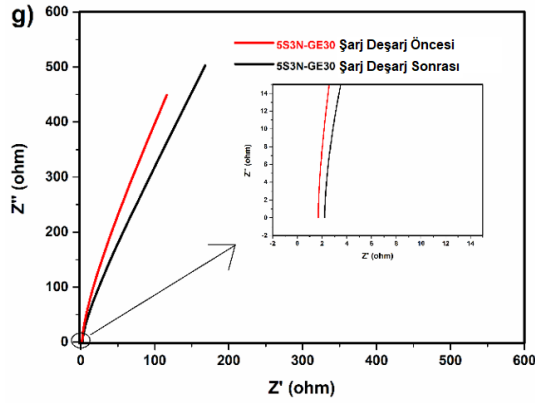
4.55 S,N Eş Katkılı Grafen Elektrotların Elektrokimyasal Empedans Spektroskopik Karakterizasyonu

S,N-GE'lerin karakterizasyonu için elektrokimyasal empedans spektroskopisi kullanılmıştır. EIS analizinde, çözelti direnci (R_s), yük transfer direnci (R_{ct}), çift tabaka kapasitans (C_{dl}) ve Warburg empedansı (W) incelenmiştir. Burada R_s değeri, elektrolit direncini ve elektriksel bağlantılardan gelen direnci ifade eder. R_{ct} değeri, yük transferi sırasında elektrot yüzeyinde oluşan direnci gösterir. C_{dl} , elektrotların kapasitansı olup kapasite hakkında bilgi verir ve son olarak W mobil iyonların difüzyonu ile ilgilidir [353]. Şekil 4.158a,b,c,d,e,f ve g'de 5N01S-GE30, 5N1S-GE30, 5N3S-GE30, 5N5S-GE10, 5S01N-GE40, 5S1N-GE30 ve 5S3N-GE30 elektrotlarının fit edilmiş EIS spektrumları gösterilmiştir. Herbir spektrum, eşdeğer bir devre modeline göre fitlenmiştir. Fitleme işleminde EIS spektrumlarının hata oranlarının %5'in altında olduğu gözlenmiştir. Empedans ölçümleri 1.0 M sülfürik asit içinde gerçekleştirilmiş ve tüm elektrotların R_s değerleri dönüşümlü şarjdeşarj testi öncesi ve sonrasına ait olmak üzere 1.494'dan 3.649'e değişiklik göstermiştir (Tablo 4.32). En küçük R_s değeri başlangıçta 5N01S-GE30 elektroduna aittir ancak şarjdeşarj testi sonrası 1.553 değerine çıkarak küçük bir değişiklik göstermiştir. R_{ct} değerleri dönüşümlü şarjdeşarj öncesi 1.533 ile 2.149 arasında değişiklik göstermiştir. Şarjdeşarj testlerinin sonrasında alınan tüm EIS ölçümlerinde R_s ve R_{ct} değerleri şarjdeşarj testleri sonrasında beklenildiği gibi artmıştır. C_{dl} değeri, en yüksek spesifik kapasitans değerine sahip 5S01N-GE40 elektrodunda en yüksek değer olmuştur. Bu sonuçlar dönüşümlü şarjdeşarj testlerinin sonucuyla da uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir. W değerinin yine en yüksek kapasitansa sahip elektrot olan 5S01N-GE40 elektrodunda en yüksek değere sahip olduğu gözlenmiştir. Bu durum, elektrodun kimyasal ve morfolojik yapısı itibarıyla mobil iyonların difüzyonuna daha fazla olanak sağlamasıyla yorumlanabilir. Her elektrodun S ve N katkılanma oranı farklı olduğundan R_{ct} değerleri arasında farklılıklar olmuştur. Genel olarak 5.0 M nitrik asitin sabit tutulup sülfürik asit oranının değiştirildiği 5N01S-GE30, 5N1S-GE30, 5N3S-GE30 elektrotlarında R_{ct} değerleri S oranıyla

birlikte bir artış eğilimi göstermiştir. Bu sonuç, kükürt'ün azota göre büyük olan çapı nedeniyle yapıya bağlanma esnasında halkasal kusurlara neden olarak elektronik yapıyı bozmuş olabileceği şeklinde yorumlanmıştır [445]. Ancak 5S01N-GE40, 5S1N-GE30 ve 5S3N-GE30 gibi sentez sırasında kullanılan nitrik asitin deirişimin oranlarının artmasıyla elde edilen elektrotlarda R_{ct} değeri giderek azalma eğilim göstermiştir. Ayrıca azot derişiminin giderek arttığı 5S01N-GE40, 5S1N-GE30 ve 5S3N-GE30 elektrotlarında W empedansı değerleri de 5N01S-GE30, 5N1S-GE30, 5N3S-GE30 elektrotlarına göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu durum, grafen yapısına dahil olan azotun miktarının artmasıyla birlikte yapıdaki elektron transferinin kolaylaşmış olabileceği şeklinde yorumlanmıştır. Literatürde yer alan önceki çalışmalarda grafen yapısındaki azot'un elektron transferini hızlandırdığı bilgisi yer almıştır [290]. Sonuçlar bu elektrotların kimyasal yapılarını gösteren XPS sonuçlarıyla da ilişkilendirilebilir. 5S01N-GE40 elektrodunda C-N bağına ait pik alanı ve yüksekliği diğer elektrotların spektrumlarında yer alan C-N bağlarına göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Ayrıca pirolük N bağına ait pikin şiddeti de diğer spektrumlardaki pirolük N miktarından daha yüksek olduğu gözlenmiştir. C-N ve pirolük N'e ait bağların 5S01N-GE40 elektrodunda yüksek miktarda oluşu elektronik yapıya daha iyi özellikler kazandırarak ve bir katalizör görevi görerek en yüksek Cdl ve W değerlerine sahip olmasına neden olmuştur. 5S01N-GE40 elektrodunun diğerlerine göre yukarıda da bahsedilen kimyasal yapısındaki değişiklik daha fazla elektrolit adsorbsiyonuna neden olarak kapasitans 5S01N-GE40 elektrodunun kapasitans değerini artırmıştır. N miktarının nitrik asitin molaritesi ile giderek arttığı 5S1N-GE30 ve 5S3N-GE30 elektrotlarında Cdl değerlerinin tabloda yer alan diğer elektrotların değerlerine göre yüksek olduğu yani kapasitif davranışlarının arttığı gözlenmiştir.



Şekil 4.193 a) 5N01S-GE30, b) 5N1S-GE30, c) 5N3S-GE30, d) 5N5S-GE10, e) 5S01N-GE40, f) 5S1N-GE30 ve g) 5S3N-GE30 elektrotlarının fitlenmiş empedans spektrumları



Şekil 4.194 a) 5N01S-GE30, b) 5N1S-GE30, c) 5N3S-GE30, d) 5N5S-GE10, e) 5S01N-GE40, f) 5S1N-GE30 ve g) 5S3N-GE30 elektrotlarının fitlenmiş empedans spektrumları (devamı)

Tablo 4.32 5N01S-GE30, 5N1S-GE30, 5N3S-GE30, 5N5S-GE10, 5S01N-GE40, 5S1N-GE30 ve 5S3N-GE30 grafen esaslı elektrotların 1.0 M H₂SO₄ çözeltisi içerisindeki fitlenmiş EIS spektrum verileri

Elektrot Tipi	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)	C_{dl} (F)	W
5N01S-GE30 (Şarj Deşarj Öncesi)	1.494	1.533	0.00702	0.00220
5N01S-GE30 (Şarj Deşarj Sonrası)	1.598	1.681	0.00563	0.00184
5N1S-GE30 (Şarj Deşarj Öncesi)	2.059	2.070	0,00634	0.00231
5N1S-GE30(Şarj Deşarj Sonrası)	2.189	2.197	0,00617	0.00177
5N3S-GE30(Şarj Deşarj Öncesi)	2.134	2.149	0,00437	0.00155
5N3S-GE30(Şarj Deşarj Sonrası)	2.295	2.299	0,00352	0.00155
5N5S-GE10(Şarj Deşarj Öncesi)	1.584	1.608	0,00831	0.00715
5N5S-GE10(Şarj Deşarj Sonrası)	2.272	2.282	0,0285	0.00912
5S01N-GE40(Şarj Deşarj Öncesi)	1.955	1.975	0,0225	0.0351
5S01N-GE40(Şarj Deşarj Sonrası)	3.649	3.804	0,0109	0.0139

Tablo 4.32 5N01S-GE30, 5N1S-GE30, 5N3S-GE30, 5N5S-GE10, 5S01N-GE40, 5S1N-GE30 ve 5S3N-GE30 grafen esaslı elektrotların 1.0 M H₂SO₄ çözeltisi içerisindeki fitlenmiş EIS spektrum verileri (devamı)

5S1N-GE30(Şarj Deşarj Öncesi)	1.810	1.898	0,0175	0.00537
5S1N-GE30(Şarj Deşarj Sonrası)	2.341	2.388	0,00624	0.00502
5S3N-GE30(Şarj Deşarj Öncesi)	1.683	1.689	0.00211	0.00389
5S3N-GE30(Şarj Deşarj Sonrası)	2.205	2.233	0.00198	0.00308

4.56 Süperkapasitör Uygulamasında S,N Eş Katkılı Grafen

Elektrotların Dönüşümlü Şarj Deşarj Testleri

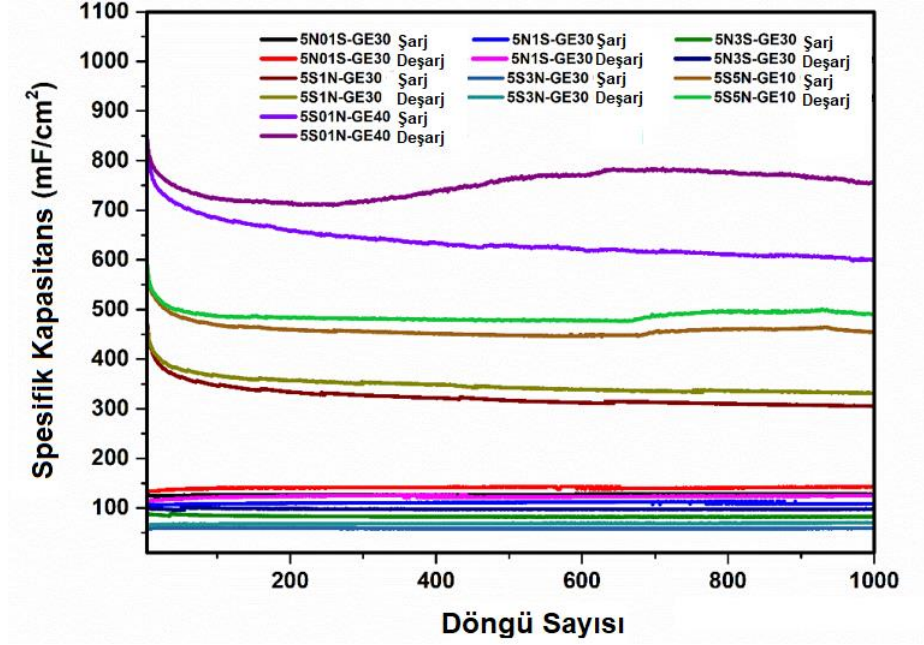
Hazırlanan S, N eş katkılı elektrotların kapasitesini belirlemek için dönüşümlü şarj deşarj testleri yapılmıştır. 5N01S-GE30, 5N1S-GE30, 5N3S-GE30, 5N5S-GE10, 5S0.1N-GE40, 5S1N-GE30 ve 5S3N-GE30 elektrotlarının 1.0 M sülfürik asit çözeltisinde yapılan dönüşümlü şarj deşarj testlerine ait eğriler Şekil 4.159'de gösterilmiştir. Elektrotların spesifik kapasitans değerleri Eşitlik (1)'e göre hesaplanmıştır [446]. En yüksek spesifik kapasitans 5S01N-GE40 elektrodunda 893.2 mF.cm^{-2} olarak hesaplanmıştır. 5N5S-GE10, 5S01N-GE40, 5S1N-GE30 elektrotları ilk 50 döngü şarj deşarj testi sonrası kapasitelerinin yaklaşık %10'unu kaybetmiştir. Sonraki döngülerde azalış yavaşlayarak kararlı bir hale gelmiştir. 5S3N-GE30, 5N01S-GE30, 5N1S-GE30 ve 5N3S-GE30 elektrotlarının şarj deşarj testlerinde keskin bir kapasite kaybı gözlenmemiştir. 5N01S-GE30, 5N1S-GE30, 5N3S-GE30, 5N5S-GE10, 5S0.1N-GE40, 5S1N-GE30 ve 5S3N-GE30 elektrotlarının spesifik kapasitans değerleri 138.4 mF.cm^{-2} , 117.7 mF.cm^{-2} , 106.2 mF.cm^{-2} , 618.4 mF.cm^{-2} , 893.2 mF.cm^{-2} , 503.4 mF.cm^{-2} ve 71.48 mF.cm^{-2} olarak belirlenmiştir (Tablo 4.33). Elektrotların kimyasal ve morfolojik yapıları farklı olduğundan spesifik kapasitans değerleri arasında farklılıklar görülmüştür. Sülfürik asit miktarının 5.0 molar, nitrik asit miktarının 0.1 molar olduğu destek elektrolit çözeltisinde hazırlanan 5S0.1N-GE40 kodlu elektrot en yüksek spesifik kapasitans değerini göstermiştir. Ancak nitrik asit miktarı arttıkça spesifik

kapasitans değeri de azalış göstermiştir [447]. Nitrik asit derişiminin 3.0 molar olduğu destek elektrolit içerisinde sentezlenen 5S1N-GE30 kodlu elektrot sadece 71.48 mF.cm⁻² lik bir spesifik kapasitansa sahip olduğu görölmüştür. Yani 5S0.1N-GE40 elektrodunun sentezi esnasında kullanılan 5.0 molar sülfürik asit ve 0.1 molar nitrik asitle hazırlanan destek elektrolit çözeltisi optimum derişim oranlarına sahip olmuştur. 5.0 molar sülfürik asitte bulunan sülfür atomlarının büyük çapları sayesinde geniş bir şekilde açılan grafen tabakaları 0.1 molar nitrik asitteki azot atomlarının yapıya dahil olmasıyla 5S0.1N-GE40 elektrodu en yüksek spesifik kapasitans değerine sahip olmuştur. Nitrik asitin derişim oranı 0.1 molar'dan 1 molar çıktığında 5S1N-GE30 elektrodunun spesifik kapasitans değeri 503.4 mF.cm⁻² olmuştur. Yani artan nitrik asit derişimi grafen yapısında bozulmalara neden olmuş olabilir. Nitrik asit derişimi 3.0 molar olduğunda ise spesifik kapasitans değeri 71.48 mF.cm⁻² civarına kadar düşmüştür. Artan nitrik asit derişimi yapıyı çok fazla miktarda bozmuş ve katkılanan azot miktarının gereğinden fazla olmasıyla grafenin elektronik yapısında bir takım bozulmalar meydana gelmiştir [178][448]. 5N01S-GE30, 5N1S-GE30, 5N3S-GE30, 5N5S-GE10, 5S0.1N-GE40, 5S1N-GE30 ve 5S3N-GE30 elektrotlarının kulombik verimliliği Şekil 4.160'da gösterilmiştir. Elektrotların kulombik verimlilik değerleri % 100±1.0 ile %98±1.0 değerleri arasında olduğu gözlenmiştir. Elektrotların güç ve enerji değerleri eşitlik 2 ve 3'e göre hesaplanmıştır [449]. 5N01S-GE30, 5N1S-GE30, 5N3S-GE30, 5N5S-GE10, 5S0.1N-GE40, 5S1N-GE30 ve 5S3N-GE30 elektrotlarının güç değerleri 99.6, 84.7, 76.4, 222.6, 643.1, 362.4, 51.5 mJ.cm⁻² olarak hesaplanmıştır. 5N01S-GE30, 5N1S-GE30, 5N3S-GE30, 5N5S-GE10, 5S0.1N-GE40, 5S1N-GE30 ve 5S3N-GE30 elektrotlarının enerji değerleri 8.1, 8.2, 8.5, 2.1, 4.9, 3.8, 10.3 mW.cm⁻² olarak hesaplanmıştır. Farklı akım yoğunluklarında kapasitans değerleri verilmiştir(Şekil 4.161).S,N eş katkılı elektrotların enerji ve güç yoğunluğunu gösteren ragon eğrisi literatürle karşılaştırmalı olarak Şekil 4.162'de verilmiştir[450-453].

$$C=i\Delta t/(\Delta V.A) \quad (4.1)$$

$$E = 1/2 C.V^2 \quad (4.2)$$

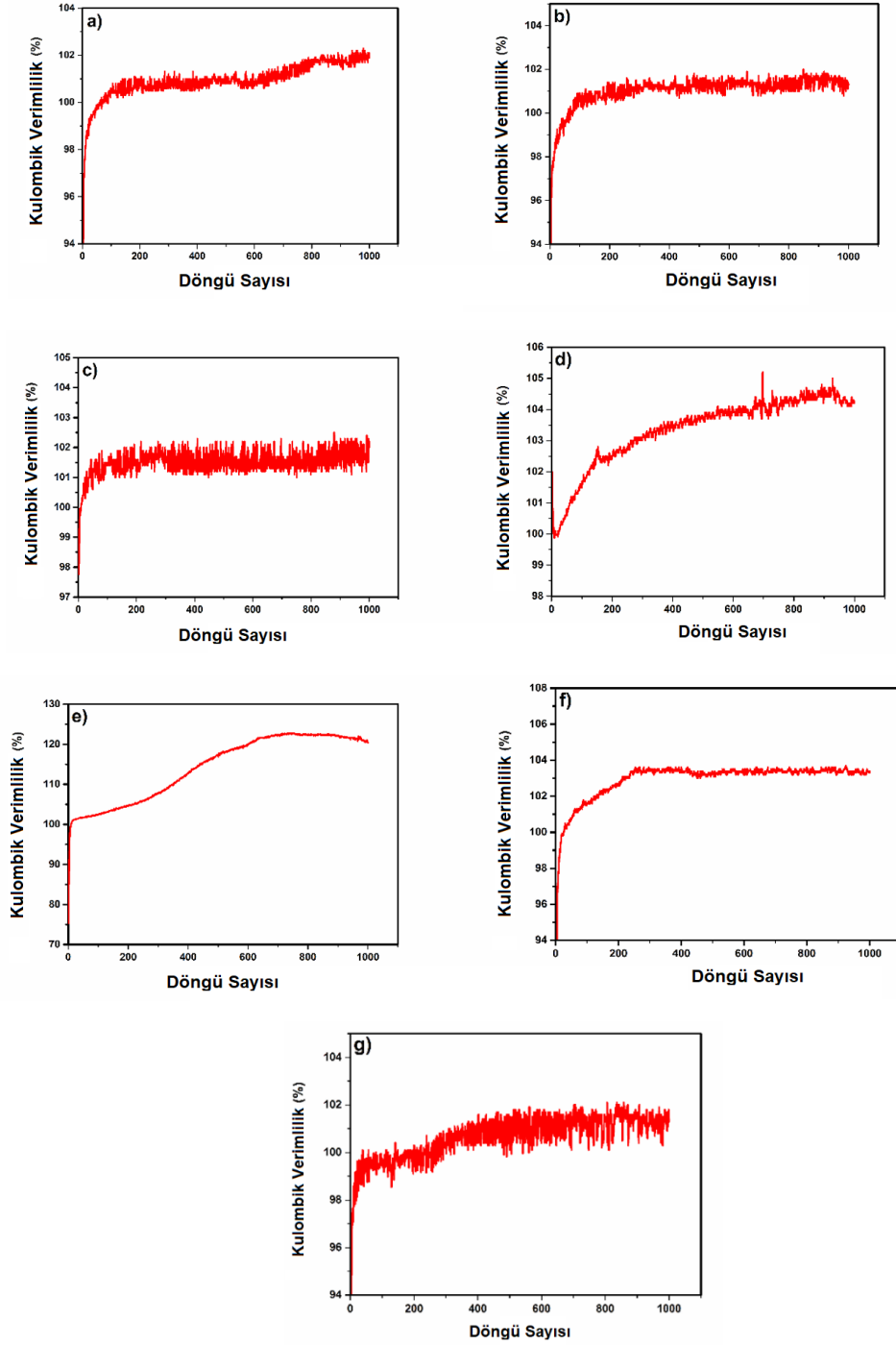
$$P = E/\Delta t \quad (4.3)$$



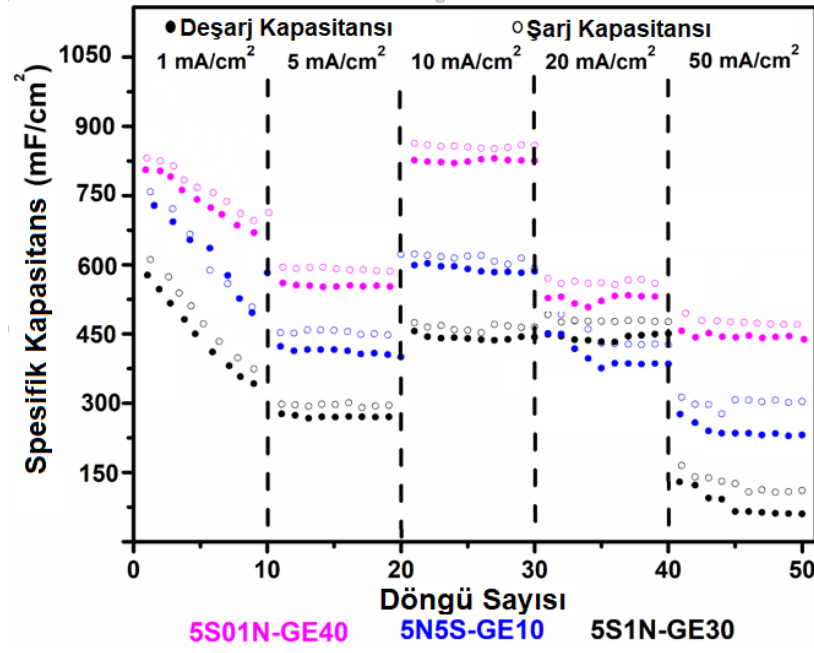
Şekil 4.195 5N01S-GE30, 5N1S-GE30, 5N3S-GE30, 5N5S-GE10, 5S0.1N-GE40, 5S1N-GE30 ve 5S3N-GE30 elektrotlarının 1.0 M H₂SO₄ elektroliti içerisindeki 1000 döngü boyunca elde edilen spesifik kapasitansları

Tablo 4.33 5N01S-GE30, 5N1S-GE30, 5N3S-GE30, 5N5S-GE10, 5S0.1N-GE40, 5S1N-GE30 ve 5S3N-GE30 elektrotlarının Spesifik Kapasitans değerleri

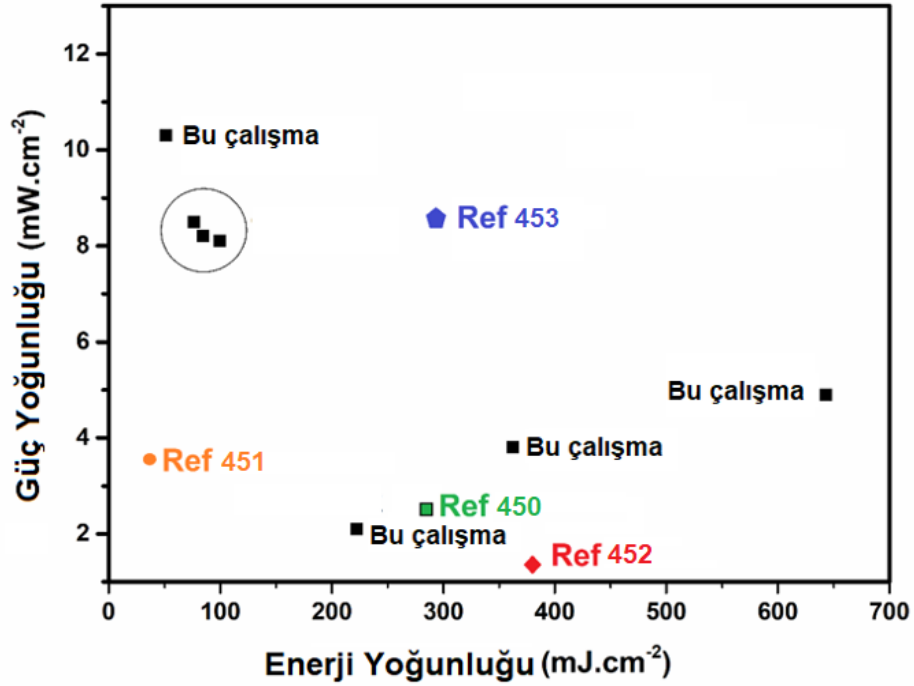
Elektrot	Geometrik Yüzey Alanı (cm ²)	Spesifik Kapasitans (mF.cm ⁻²)
5N01S-GE30	0.1	138.4
5N1S-GE30	0.1	117.7
5N3S-GE30	0.1	106.2
5N5S-GE10	0.1	618.4
5S0.1N-GE40	0.1	893.2
5S1N-GE30	0.1	503.4
5S3N-GE30	0.1	71.48



Şekil 4.196 Elektrotlarının şarj deşarj döngüleri boyunca elde edilen kulombik verimlilikleri **a)** 5N01S-GE30, **b)** 5N1S-GE30, **c)** 5N3S-GE30, **d)** 5N5S-GE10, **e)** 5S0.1N-GE40, **f)** 5S1N-GE30 ve **g)** 5S3N-GE30



Şekil 4.197 5N01S-GE30, 5N1S-GE30, 5N3S-GE30, 5N5S-GE10, 5S0.1N-GE40, 5S1N-GE30 ve 5S3N-GE30 elektrotlarının farklı şarj-deşarj akım yoğunluklarındaki spesifik kapasitansları



Şekil 4.198 S,N eş katkılı elektrotların enerji ve güç yoğunluğunu gösteren Ragone Eğrisi

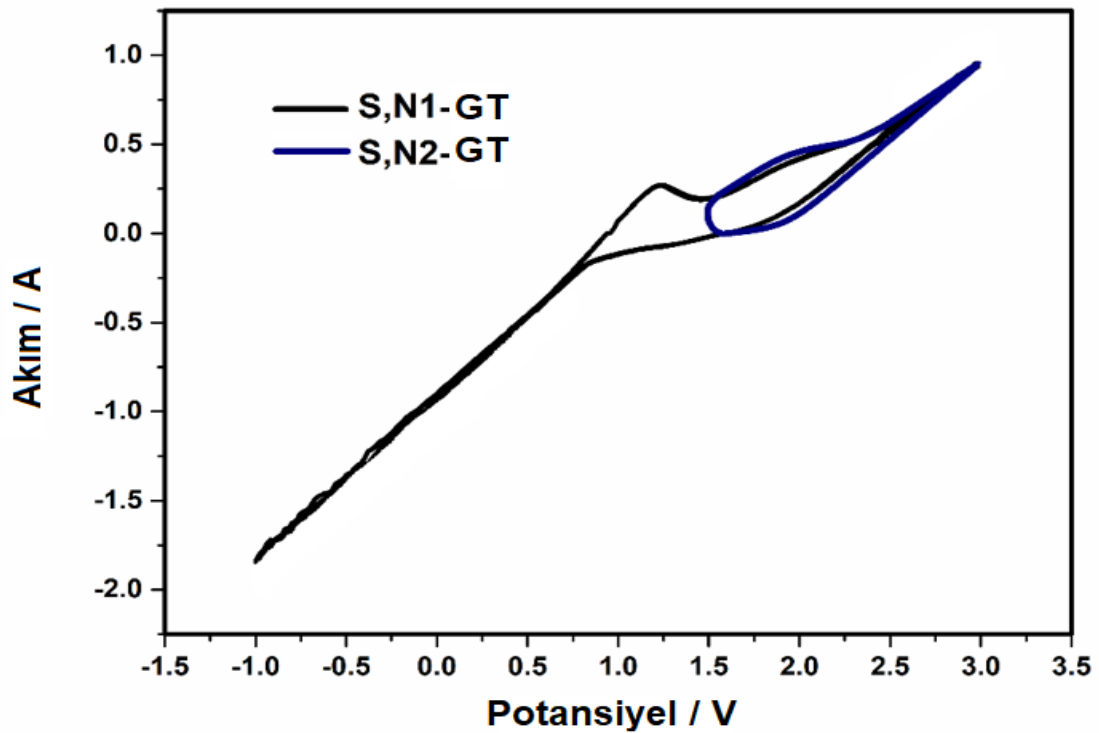
Tablo 4.34 S,N eş-katkılı grafen esaslı elektrotların spesifik kapasitanslarının literatürle karşılaştırılması

Elektrot Tipi	Elektrolit	Spesifik Kapasitans (mF.cm ⁻²)	Akım yoğunluğu (mA/cm ²)	Ref.
S,N Eş Katkılı Grafen	PVA/LiCl	807	1	[454]
Fe/MnO ₂	0.5 M Na ₂ SO ₄	39	0.1	[455]
GN/AC/MnO ₂	1 M KCl	1231	0.5	[335]
NiO/Grafen	1 M KOH	381	1	[456]
NiO/MoO ₂	2 M KOH	600	30	[457]
SiCNWs@Fe ₂ O ₃ NNAs	2 M KOH	1000	2.8	[458]
CTF/N-C@VN	PVA/LiCl	336.7	2	[459]
RGO-MnO ₂ -PPy	PVA/LiCl	182	1.6	[460]
Co(OH)F@NF	3 M KOH	1265	1	[461]
5N1S-GE30	1 M H ₂ SO ₄	117.7	10	Bu çalışma
5N3S-GE30	1 M H ₂ SO ₄	106.2	10	Bu çalışma
5N5S-GE10	1 M H ₂ SO ₄	618.4	10	Bu çalışma
5S01N-GE40	1 M H ₂ SO ₄	893.2	10	Bu çalışma
5S1N-GE30	1 M H ₂ SO ₄	503.4	10	Bu çalışma
5S3N-GE30	1 M H ₂ SO ₄	71.48	10	Bu çalışma

4.57 S, N Eş Katkılı Grafen Tozlarının Dönüşümlü Voltametri ile Hazırlanması ve Karakterizasyonu

S,N eş katkılı grafen tozları, potansiyel aralığının etkisiyle yüzeyde oluşan farklı fonksiyonel grupların seçiciliğini göstermek amacıyla grafit elektrot kullanılarak 5.0 M H_2SO_4 ve 5.0 M HNO_3 ile hazırlanan destek elektrolit içerisinde Yucel Metodu ile sentezlenmiştir (S,N1-GT ve S,N2-GT). S,N eş katkılı grafen oksit tozu kronoamperometri ile, Yucel Metodu ile üretilen grafen tozlarına kıyaslama yapmak amacıyla, sabit potansiyelde sentezlenmiştir (S,N-GOT). Grafit elektrodun 5.0 M H_2SO_4 ve 5.0 M HNO_3 içerisindeki farklı çalışma potansiyel aralıklarının elektrokimyasal davranışına etkisini incelemek amacıyla dönüşümlü voltamogramlar alınmıştır (Şekil 4.163). Farklı potansiyel aralıklarının uygulanmasıyla yüzeyde fonksiyonel grupların oluşumu seçici olarak kontrol edilmiştir. En geniş çalışma potansiyel aralığı -1.0 V'dan 3.0 V'a olacak şekilde indirgenme ve yükseltgenme pikleri belirlenmiştir. -1.0 V'dan 3.0 V'a doğru potansiyel taramasıyla yüzeyde sulfur ve azot içeren oksijenli grupları, hidroksil ve karboksil grupların oluşumu gerçekleşmiştir. 3.0 V'dan -1.0 V'a doğru gidildikçe yüzeyde oluşan oksijenli fonksiyonel gruplar indirgenerek grafenin yapısına katılmıştır [106,107]. Şekil 4.163'da gözlenen 1.2 V ve 2.0 V civarındaki iki adet yükseltgenme piki -SO_x, -NO_x, hidroksil, epoksi ve karboksilik ait oluşumu ile ilişkilendirilmiştir. -1.0 V'a kadar devam eden indirgenme işlemi esnasında yine 2.0 V civarındaki indirgenme piki ve 0.8 V civarındaki -1.0 V'a kadar devam eden keskin bir indirgenme piki, yükseltgenme ile oluşan oksijenli fonksiyonel grupların daha az oksijenli grup içeren fonksiyonel gruplara indirgenmesi ile ilişkilendirilmiştir. -1.0 V ile 3.0 V potansiyel aralığı kullanılarak üretilen grafen tozları S,N1-GT olarak isimlendirilmiştir. Yaklaşık 0.8V'dan başlayarak -1.0 V'a kadar devam eden indirgenme pikinin, fonksiyonel grupların indirgemesi üzerindeki etkisini ortadan kaldırmak amacıyla S,N1-GT'ye göre daha fazla oksijenli fonksiyonel grup içeren S,N2-GT grafen tozları 1.5 V ile 3.0 V çalışma potansiyel aralığı kullanılarak sentezlenmiştir. Ayrıca S,N eş katkılı grafen oksit tozu kronoamperometri ile 2.5 V sabit potansiyelde üretilmiştir. Sentez sırasında

S,N eş katkılı grafen tozları artan voltametrik döngülerle birlikte elektrokimyasal hücre içerisine tabakalar halinde dökülmüştür. Grafen yüzeyine sülfür ve azot içeren fonksiyonel grupların çalışma potansiyel aralığının değiştirilmesiyle kontrollü bir şekilde katkılanabilirliği bu çalışmanın yapılan diğer çalışmalara göre literatüre katkı sağlayacak güzel bir yanıdır. Elde edilen grafen tozlarının kimyasal ve morfolojik açıdan birbirlerinden farklı yapılarda olduğu kimyasal ve morfolojik analizlerle desteklenmiştir. Ayrıca elektrokimyasal testler sırasında da farklı sonuçlar elde edilmiştir. S,N eş katkılı grafen sentezi tek basamakta ve çevreci bir şekilde, ek saflaştırma basamağına ihtiyaç duyulmaksızın sentezlenmiştir.



Şekil 4.199 S,N1-GT ve S,N2-GT grafen tozlarının 50 mV.s^{-1} ile Ag/AgCl'ye (3.0M KCl'de) karşı hazırlanması için dönüşümlü voltamogramları

4.58 S,N Eş Katkılı Grafen Tozlarının BET ve Zeta Potansiyel

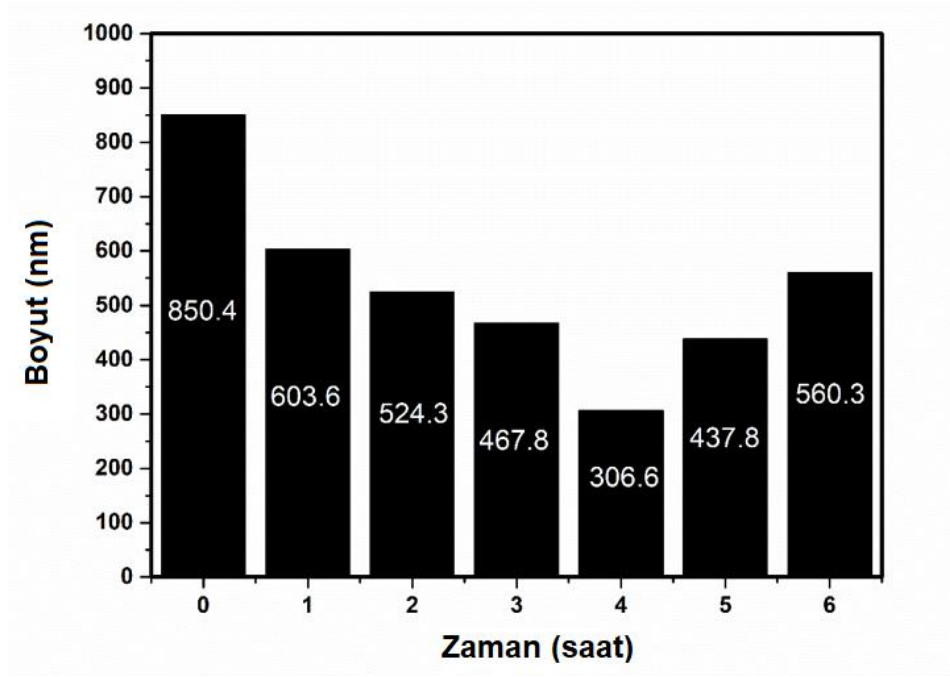
Analizleri ile Karakterizasyonu

Yüzey alanı, elektrokimyasal çift tabaka süperkapasitörlerde sistemin kapasitesine doğrudan etki eden birincil parametrelerden biridir [462]. S,N eş katkılı grafen tozlarının yüzey alanlarını hesaplamak için BET analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ değerleri olarak Tablo 4.35'de gösterilmiştir. S,N eş katkılı grafen

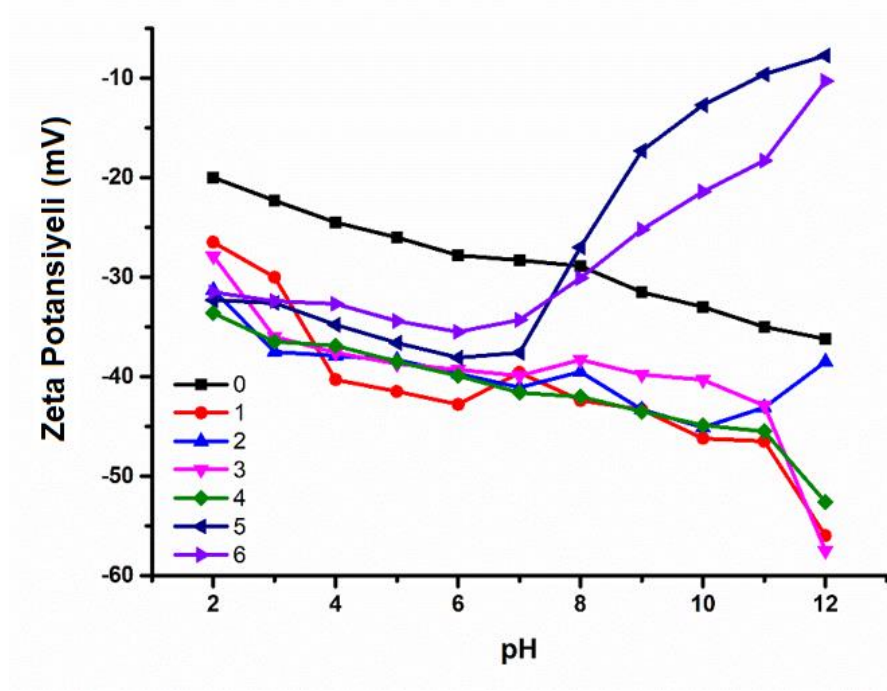
tozlarının elektrot malzemesi olarak kullanılmasıyla elde edilen simetrik süperkapasitörlerin arasında en iyi performansı S,N1-GT grafen tozu verdiğinden bu malzemenin yüzey alanını artırmak amacıyla ultrasonik homojenizatörle % 100 güç uygulanarak ultra saf su kullanılarak öğütme işlemi yapılmıştır. Öğütme işleminin ardından suyu süzülerek kurutulan grafen tozları S,N1-GTM olarak isimlendirilmiştir. Öğütme işlemi başlamadan ölçülen partikül boyutları 850.4 nm iken öğütme işleminde 4. saatin sonunda elde edilen değer 406.6 nm olarak bulunmuştur. Sonraki saatlerde partikül boyutu büyümeye devam ettiğinden optimum öğütme süresi 406.6 nm olarak belirlenmiştir (Şekil 4.164). Bunun sebebi küçük partiküllerin bir süre sonra biraraya gelerek aglomerasyona neden olmasıyla açıklanabilir [463]. S,N1-GT tozunun başlangıçtaki BET yüzey alanı $23.181 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ olarak ölçülmüştür. 4 saatlik öğütme işleminin ardından ölçülen BET yüzey alanı $32.930 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ yüzey alanı hesaplanmıştır. Ayrıca yüzeydeki fonksiyonel grupların farklı pH lardaki etkilerini incelemek amacıyla pH 2-12 aralığında zeta potansiyelleri ölçülmüştür (Şekil 4.165). 2,3 ve 4. saatlerin sonunda ölçülen zeta potansiyel değerlerinin tamamında grafen tozlarının kolloidal kararlılıkta olduğu gözlenmiştir. S,N1-GTM grafen tozlarının yüzey alanı arttıkça sulu çözeltideki iyonlarla etkileşimi de artmıştır. Grafen yüzeyindeki oksijenli gruplar negative yüklü olduklarından zeta potansiyelleri de negatif yönde artış göstermiştir. 5. ve 6. Saatlerde ölçülen pH'a bağlı zeta potansiyellerinde aglomerasyona da bağlı olarak pozitif yönde bir artış söz konusudur. Aktif yüzey alanı arttıkça ölçülen pH'a bağlı zeta potansiyelleri arasındaki fark daha doğrusal bir durumda olduğu gözlenmiştir. Bu sonuçlar S,N1-GTM'nin yüzeyindeki fonksiyonel grupların sudaki iyonlarla doğrusal bir etkileşimde olduğunu göstermiştir. Süperkapasitör performans ölçümlerinde sulu çözelti kullandığımızdan, sulu ortamdaki zeta potansiyeli davranışları, kapasitif davranışların anlaşılmasına yardımcı olacaktır.

Tablo 4.35 S,N-GT'lerin BET Yüzey Alanları

Grafen Türleri	BET Yüzey Alanları (m ² .g ⁻¹)
S,N1-GT	23.181
S,N2-GT	17.924
S,N-GOT	23.428
S,N1-GTM	32.930



Şekil 4.200 S,N1-GTM'nin öğütme işleminde her bir saat sonrası ölçülen partikül boyut dağılımı

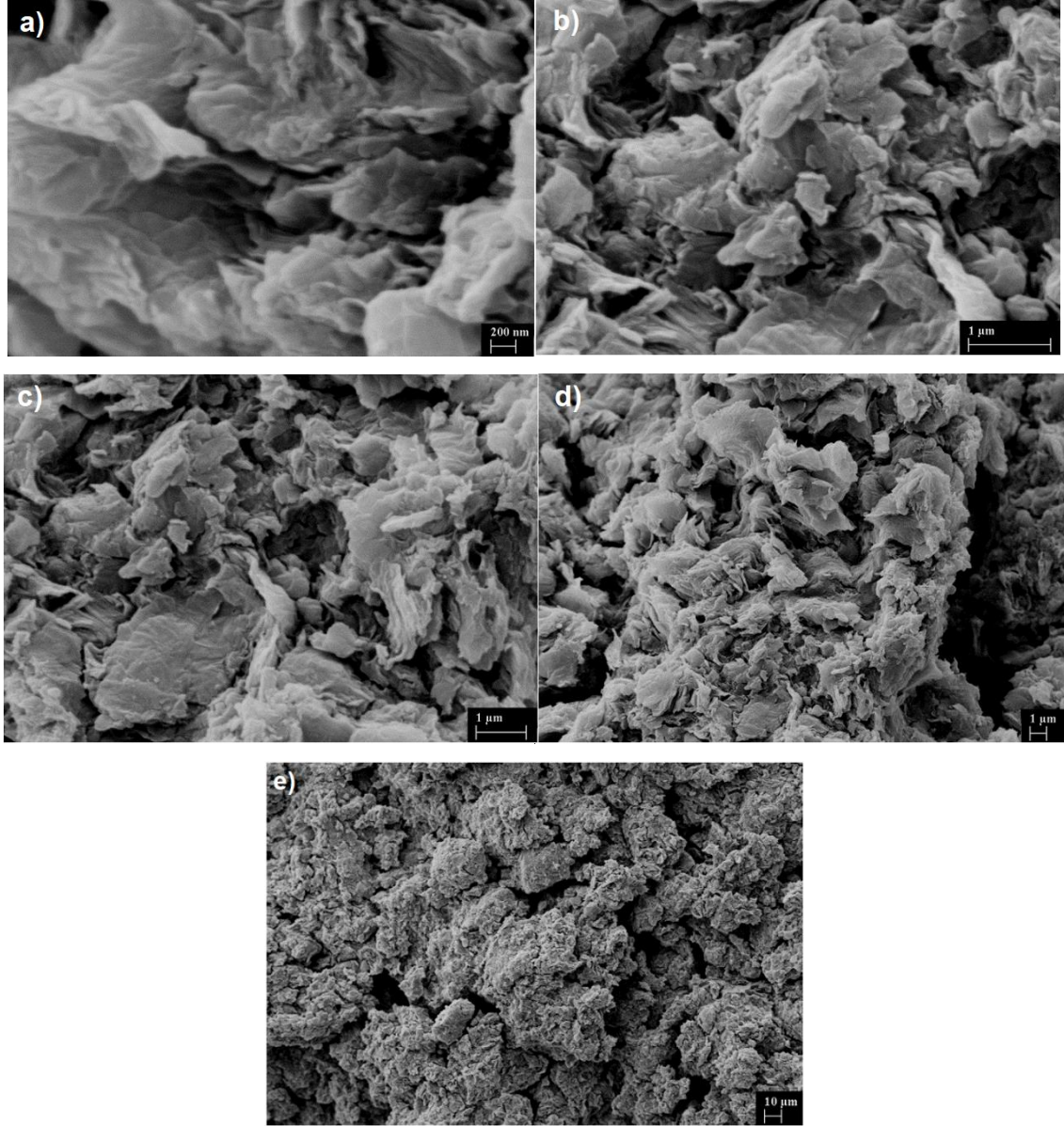


Şekil 4.201 S,N1-GTM'nin öğütülmesi sırasında her bir saatin sonunda ölçülen pH'a bağlı zeta potansiyel ölçümleri

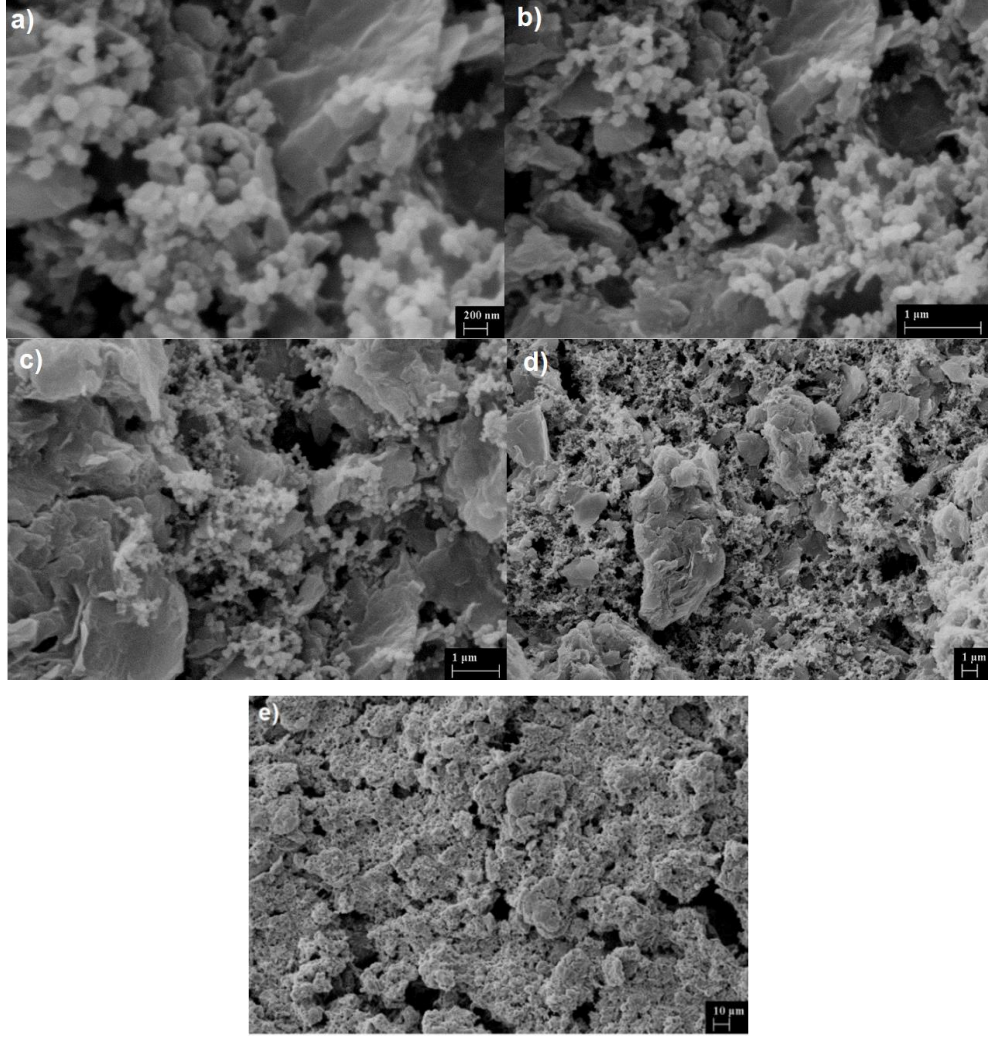
4.59 S,N Eş Katkılı Grafen Tozlarının Morfolojik Karakterizasyonu

Hazırlanan S,N eş katkılı grafen tozlarının ve bu tozlar kullanılarak hazırlanan elektrotların yüzey morfolojilerini göstermek için SEM analizi yapılmıştır. Şekil 4.166'da S,N1-GTM'nin SEM görüntüleri verilmiştir. S,N1-GTM nin SEM görüntülerinde şeffaf tabakaların görülmesi grafen oluşumunu desteklemiştir. Ultrasonik homojenizatörle yapılan öğütme işleminde partikül boyutu küçülmüştür. Şekil 4.167'de S,N1-GTM grafen tozları kullanılarak hazırlanan elektrot'un SEM görüntüsü yer almıştır. Homojen bir film oluşumunun gözlemlendiği SEM görüntülerinde, bağlayıcı olarak kullanılan PVDF ile grafen partiküllerinin homojen bir şekilde bir arada olduğu görülmüştür. Homojen bir elektrot yüzeyi adsorblanan ve desorplanan iyonların verimini artırabilir. Şekil 4.168'de S,N1-GT ile yapılan elektrotta ait SEM görüntülerinde S,N1-GTM'ye göre daha heterojen bir dağılım söz konusu olduğu gözlemlenmiştir. Bu heterojen yapı nedeniyle iyonların yüzeydeki birikimi daha az olur. Elektrotun yapısı kapasiteyi doğrudan etkilediğinden homojen bir yüzey tercih edilmelidir. S,N1-GTM nin ultrasonik

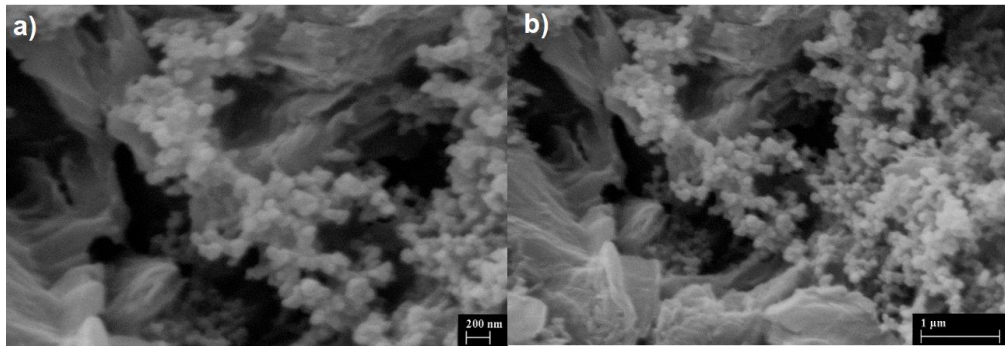
homojenizatörle yüzey alanı artarken aynı zamanda elektroaktif yüzey alanı da artmıştır. Partikül boyutunda S,N1-GT'ye göre daha küçük olması nedeniyle bağlayıcı ile daha homojen karışmıştır. S,N1-GT, S,N2-GT ve SN-GOT'nin SEM görüntüleri Şekil 4.169, Şekil 4.170, Şekil 4.171'de verilmiştir.



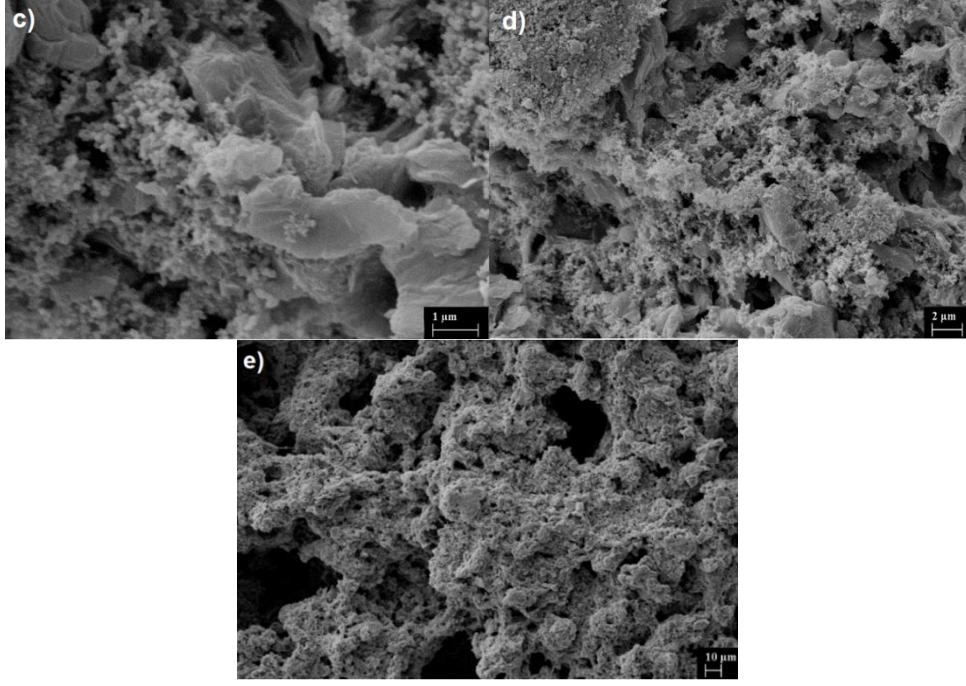
Şekil 4.202 a) 75000 ×, b) 50000 ×, c) 30000 ×, d) 20000 × ve e) 10000 × büyüklüklerinde öğütülmüş S,N1-GTM tozunun SEM görüntüleri



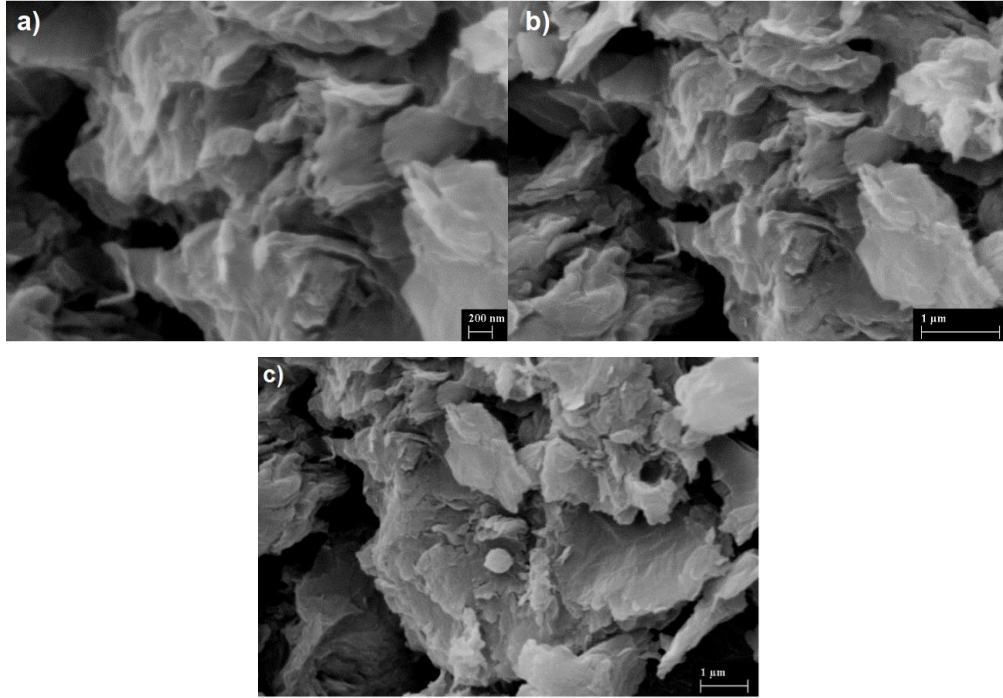
Şekil 4.203 a) 50000 $\times$, b) 30000 $\times$, c) 20000 $\times$, d) 10000 $\times$ ve e) 1000 $\times$ büyüklüklerinde Al folyo üzerine kaplanmış S,N1-GTM tozunun SEM görüntüleri



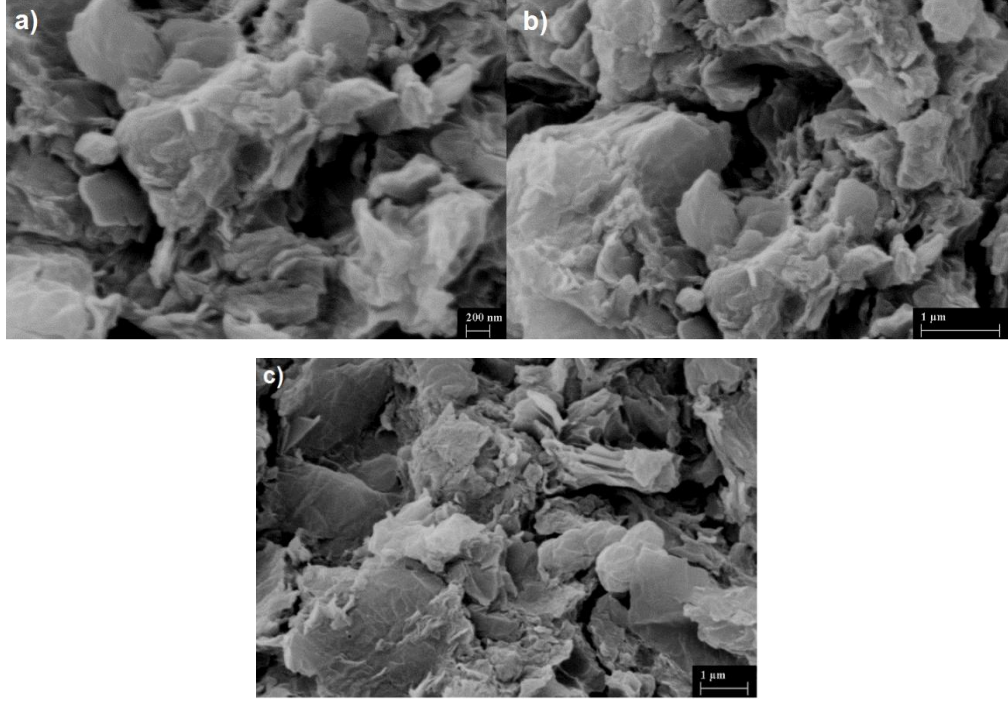
Şekil 4.204 a) 50000 $\times$, b) 30000 $\times$, c) 20000 $\times$, d) 10000 $\times$ ve e) 1000 $\times$ büyüklüklerinde Al folyo üzerine kaplanmış S,N1-GT tozunun SEM görüntüleri



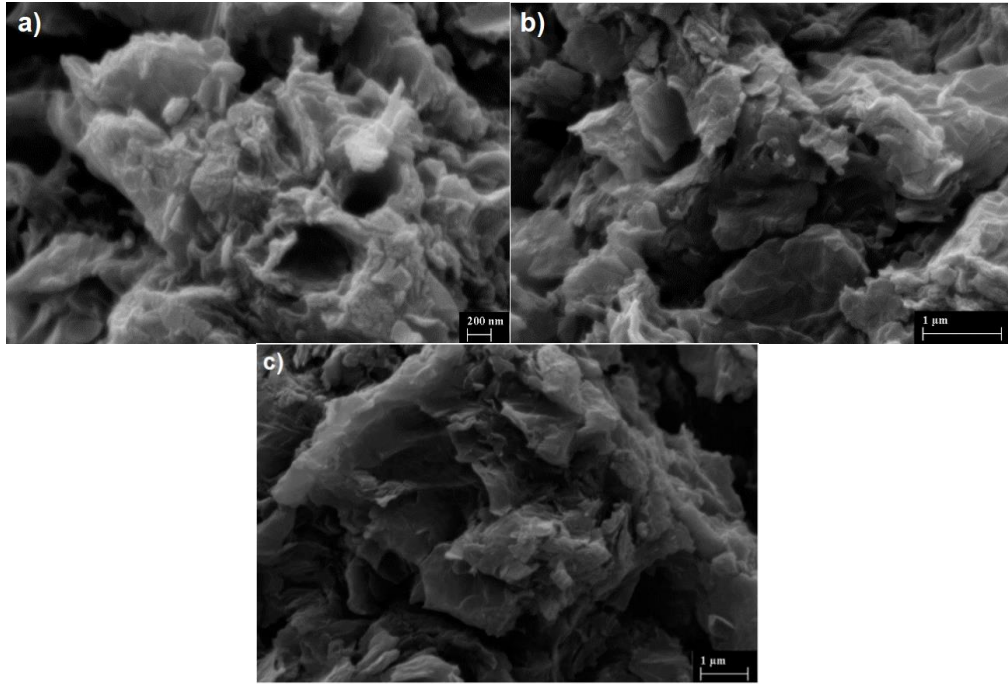
Şekil 4.205 a) 50000 $\times$, b) 30000 $\times$, c) 20000 $\times$, d) 10000 $\times$ ve e) 1000 $\times$ büyüklüklerinde Al folyo üzerine kaplanmış S,N1-GT tozunun SEM görüntüleri (devamı)



Şekil 4.206 S,N1-GT'nin a) 75000x, b) 50000x ve c) 30000x büyütmelerdeki SEM görüntüleri



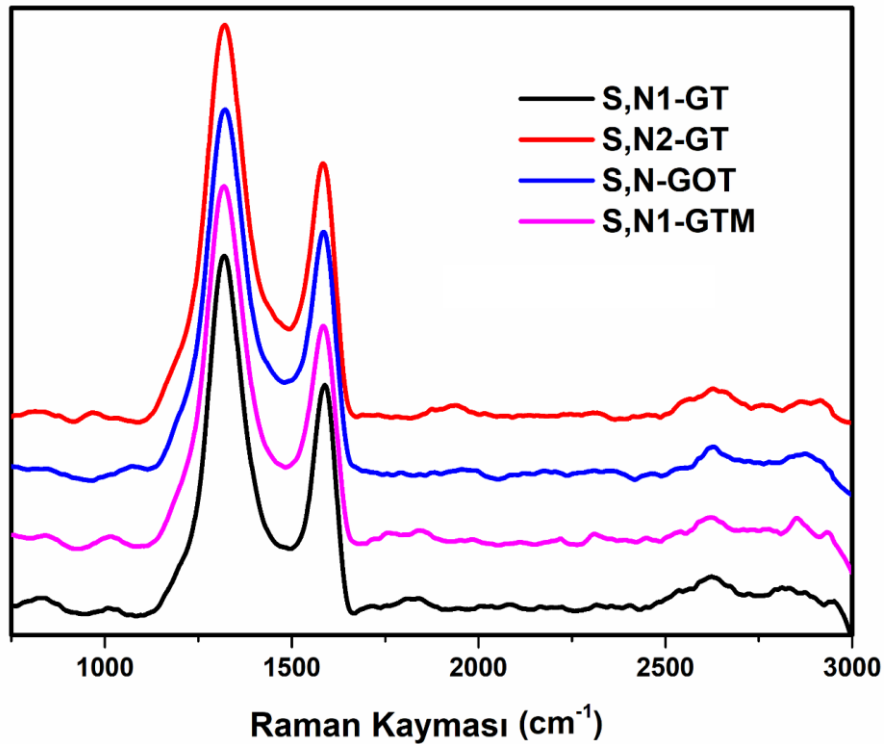
Şekil 4.207 S,N2-GT'nin a) 75000x, b) 50000x ve c) 30000x büyütmelerdeki SEM görüntüleri



Şekil 4.208 S,N-GOT'nin a) 75000x, b) 50000x ve c) 30000x büyütmelerdeki SEM görüntüleri

Hazırlanan S,N eş katkılı grafen tozlarının Raman spektroskopisi analizi yapılmıştır. Şekil 4.172 a,b,c ve d'de S,N1-GT, S,N2-GT, S,N-GOT ve S,N1-

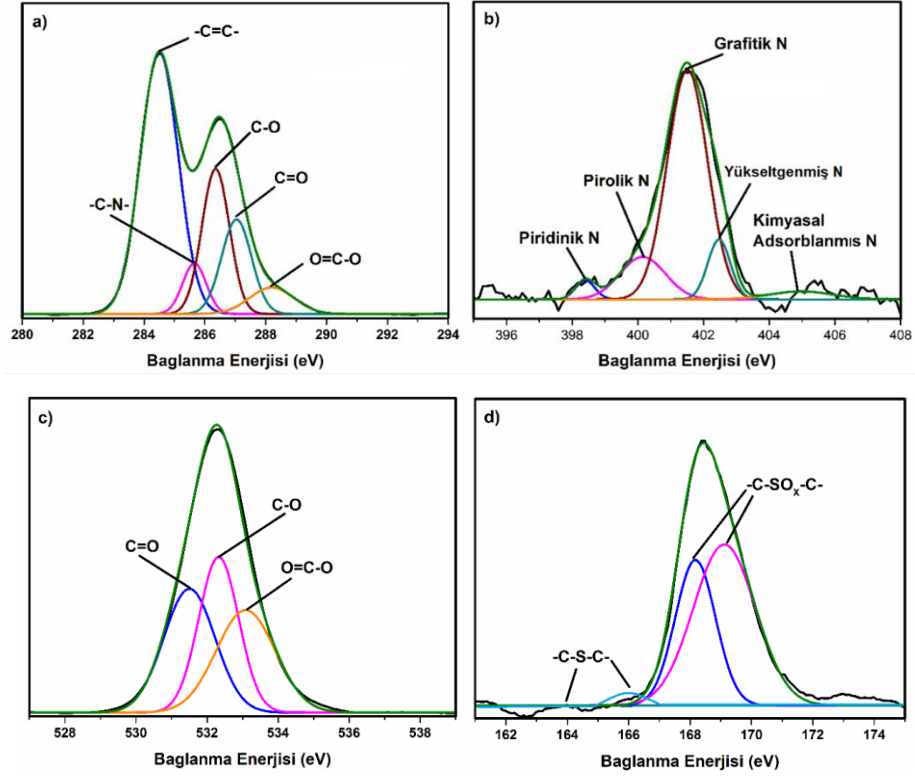
GTM'nin Raman spektrumları gösterilmiştir. S,N eş katkılı grafen tozlarının ve grafen oksit tozuna ait spektrumlarda D ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$) ve G ($\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$) pikleri gözlenmiştir [464]. S,N1-GT, S,N2-GT, S,N-GOT ve S,N1-GTM için hesaplanan I_D/I_G değerleri 0.81, 0.83, 0.69, 0.82 olarak hesaplanmıştır. I_D/I_G oranı malzemelerin optik özellikleri hakkında bilgi verir. I_D/I_G oranı 1'e kadar yakınsa malzeme o kadar optikçe geçirgendir. Dolayısıyla S,N1-GT, S,N2-GT ve S,N1-GTM nin optikçe geçirgenliği S,N-GOT'ye göre daha yüksek olduğu görülmüştür. $L\alpha$ değeri Tuinstra ve Koenig denklemi (TK) hesaplanabilir. S,N1-GT, S,N2-GT, S,N-GOT ve S,N1-GTM için hesaplanan $L\alpha$ değerleri 48.59, 49.85, 68.96, 47.29 nm olarak hesaplanmıştır. Karbon halka sayıları S,N1-GT, S,N2-GT, S,N-GOT ve S,N1-GTM için 24, 25, 34 ve 23 olarak hesaplanmıştır. Yucel Metot ile sentezlenen grafen tozlarının karbon halka sayıları birbirine yakınken kronoamperometri ile sentezlenen grafen oksit tozunun karbon halka sayısı daha yüksek olduğu gözlenmiştir. İndirgenme ile birlikte yüzeyde oluşan fonksiyonel gruplar nedeniyle S,N1-GT ve S,N2-GT daha az karbon halka sayısına sahip olmuştur [465].



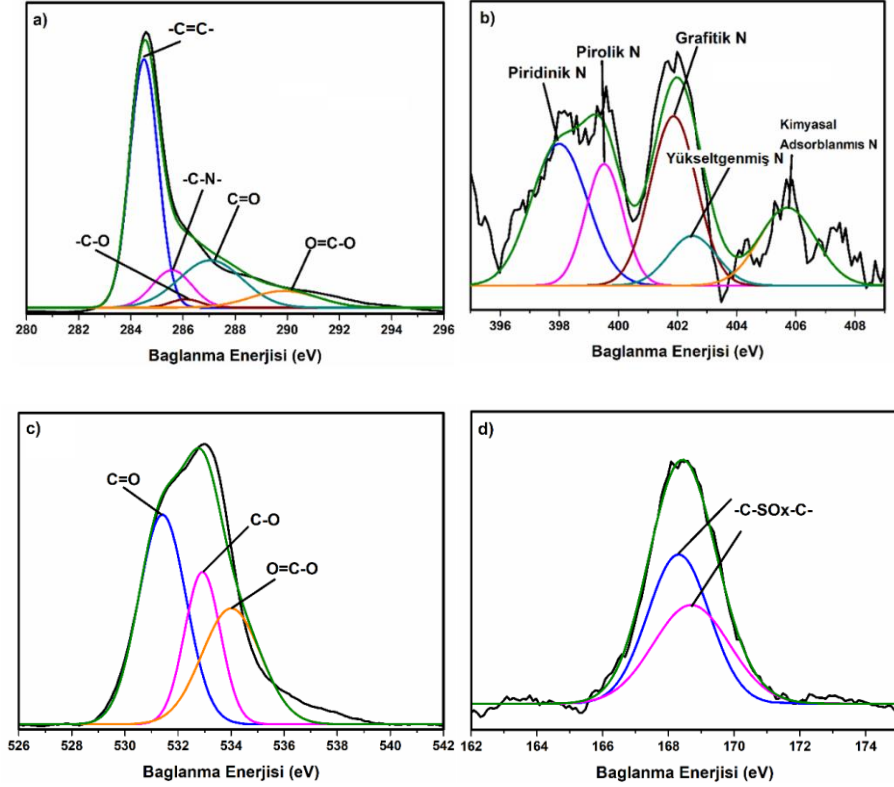
Şekil 4.209 S,N1-GT, S,N2-GT, S,N-GOT, ve S,N1-GTM'nin Raman Spektrumları

4.60 S,N Eş Katkılı Grafen Tozlarının XPS Analizleri

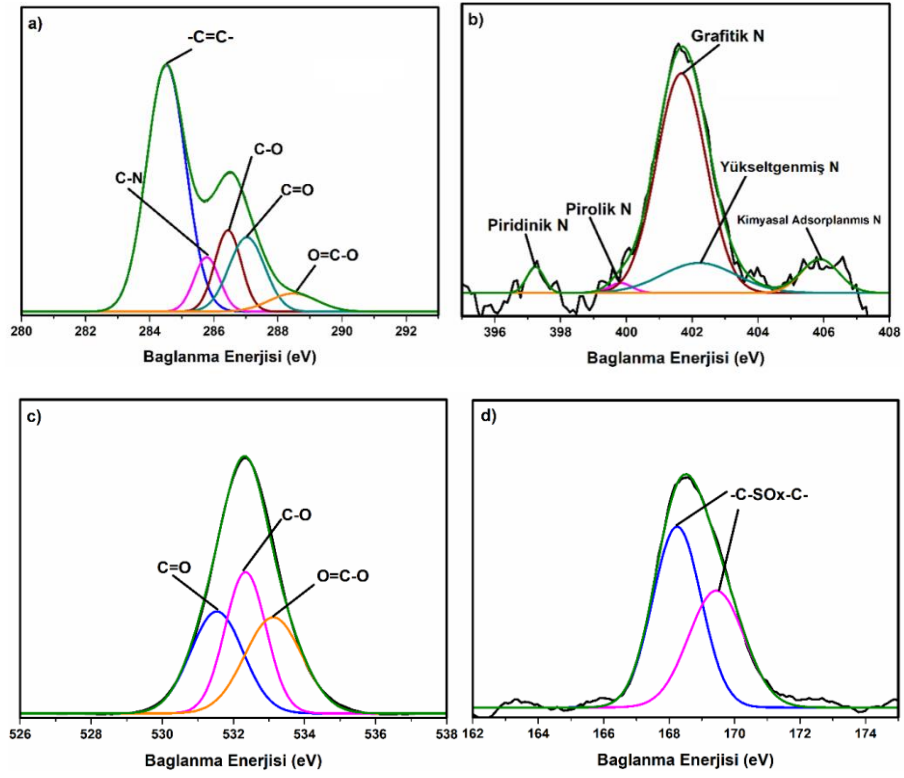
Hazırlanan S,N eş katkılı grafen tozlarına XPS analizi yapılmıştır. S,N1-GT, S,N2-GT, S,N-GOT ve S,N1-GTM grafen tozlarının C1s, N1s ve S2p XPS spektrumları Şekil 4.173, Şekil 4.174, Şekil 4.175 ve Şekil 4.176'da gösterilmiştir. C1s spektrumlarında yaklaşık 284.5 eV da $-C=C-$ bağları, 286.3 eV civarında C-N/C-S/C=N bağları gözlenmiştir. 286.8 eV'da $C=O/O-C-O$ bağları 288.7 eV'da $N=C-O$ bağlarına ait pik gözlenmiştir. N1s spektrumlarında 398.4 eV'da piridinik N, 400.1 eV'da pirolük N ve 401.6 eV da grafitik N'e ait pik gözlenmiştir. 164 ve 165.7 eV da $-C-S-C-$ bağlarına ait pikler ve 168.7 ve 169.8 eV'da $-C-SO_x-C-$ bağları gözlenmiştir [452,453]. S,N1-GT'nin N1s spektrumunda piridinik ve pirolük N miktarı S,N2-GT'ye göre daha fazladır. Yüzeyde oluşan oksijenli fonksiyonel grupların indirgenmesi en geniş sentez aralığından üretilen S,N1-GT'de daha fazla olduğundan yüzeye indirgenerek katılan piridinik ve pirolük azot miktarlarında fazla olduğu gözlenmiştir. Ayrıca S,N1-GT'nin C1s spektrumunda $-C-N$ ve $C=C$ bağlarının miktarı S,N2-GT'nin $-C-N-$ ve $-C=C-$ bağlarından daha fazla olduğu gözlenmiştir. Bu durum S,N1-GT nin S,N2-GT'den daha iyi katalitik etki göstermesine neden olmuştur. S,N-GOT tozunda herhangi bir indirgenme işlemi olmadığından $-C-SO_x-C$ ve $C=O$ bağlarının miktarının daha fazla olduğu gözlenmiştir.



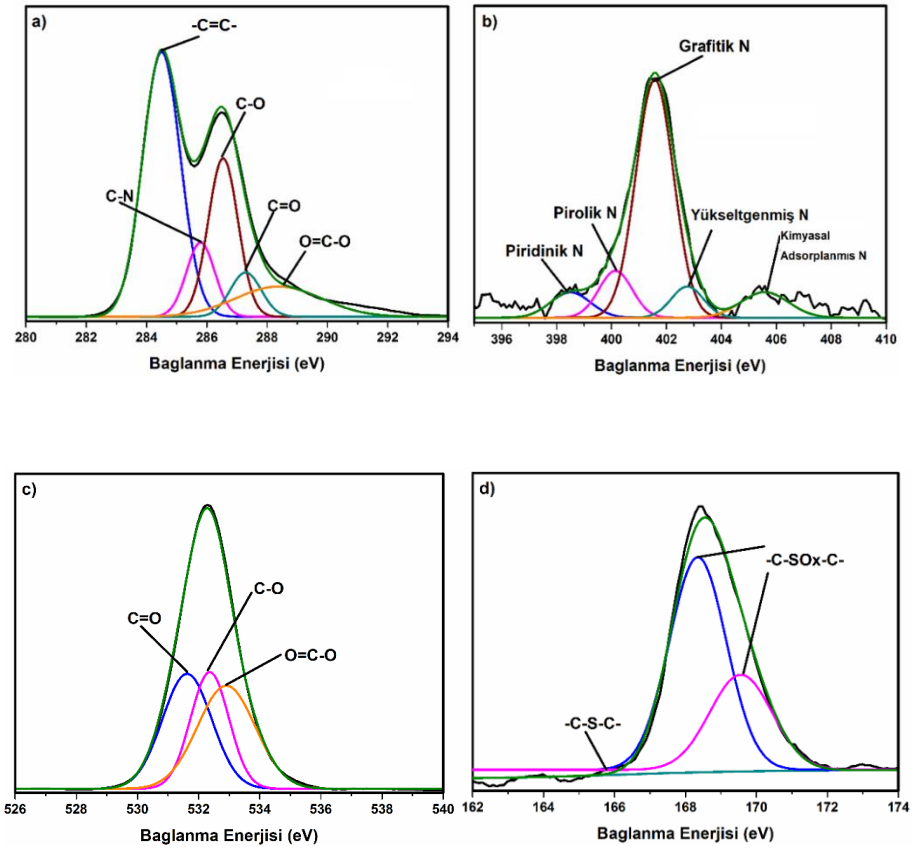
Şekil 4.210 S,N1-GT'nin a) C1s, b) N1s, c) O1s ve d) S2p XPS Spektrumları



Şekil 4.211 S,N2-GT'nin a) C1s, b) N1s, c) O1s ve d) S2p XPS Spektrumları



Şekil 4.212 S,N-GOT'nin a) C1s, b) N1s, c) O1s ve d) S2p XPS Spektrumları

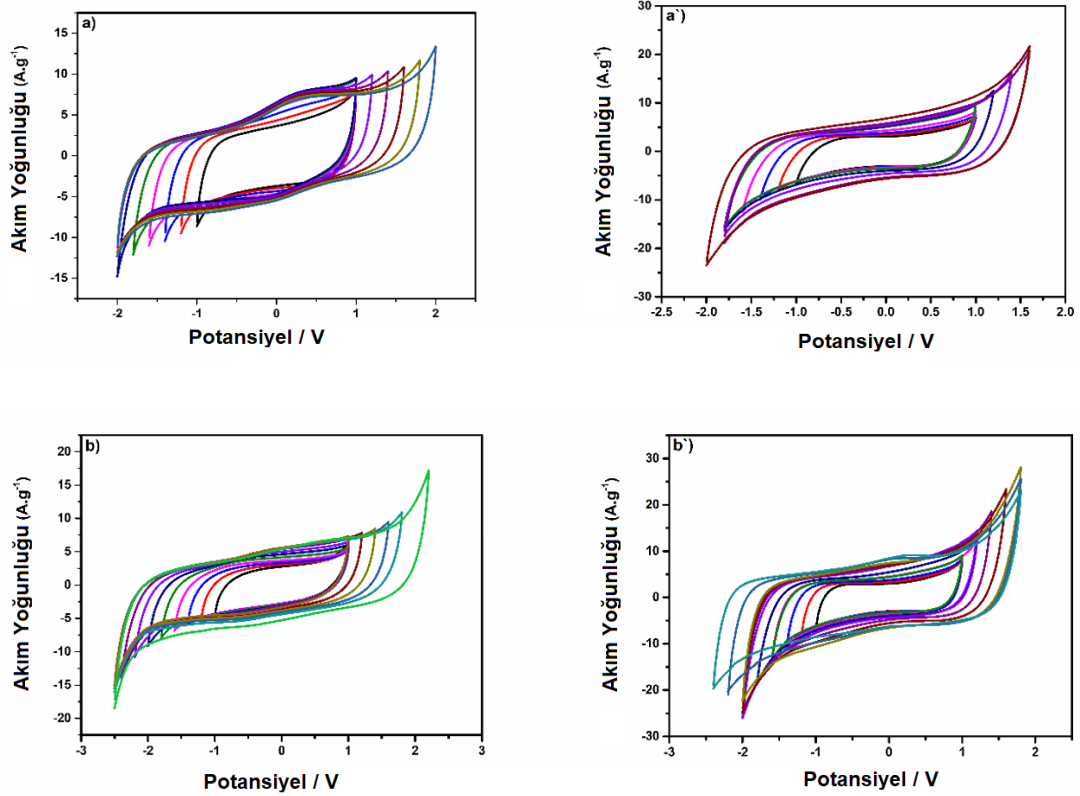


Şekil 4.213 S,N1-GTM'nin a) C1s, b) N1s, c) O1s ve d) S2p XPS Spektrumları

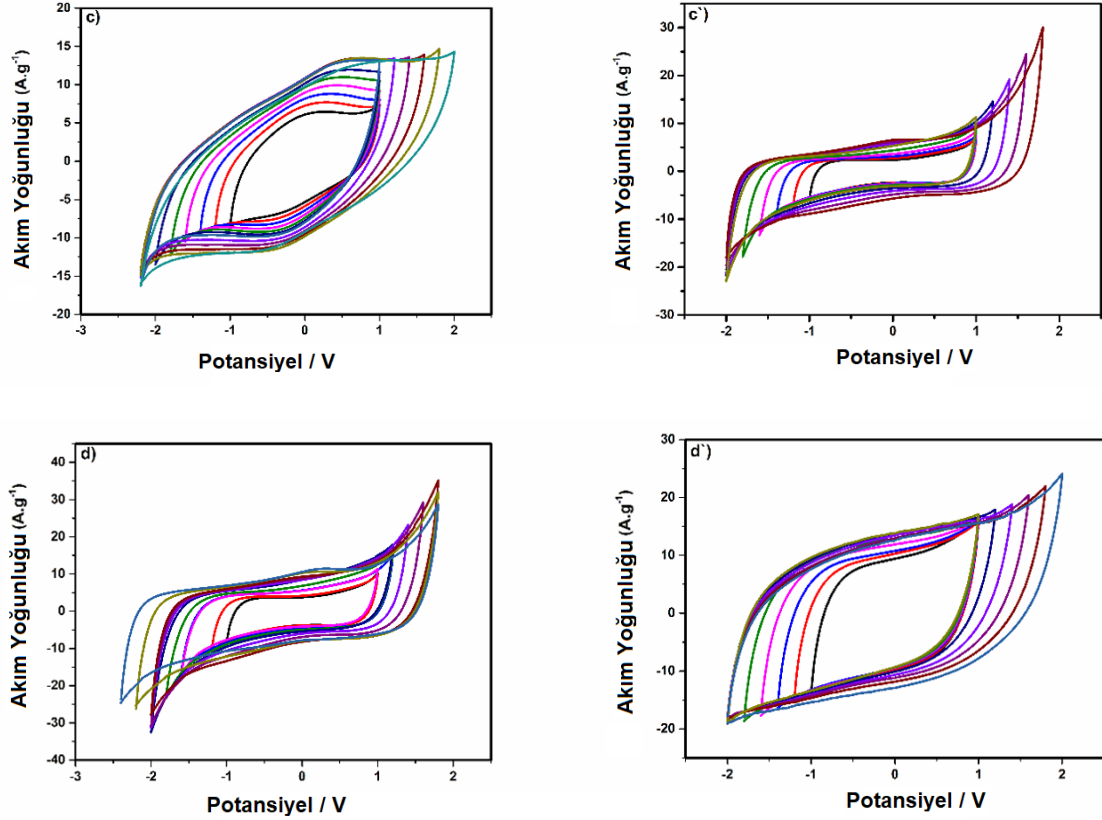
4.61 Düğme PİL Şeklindeki Simetrik Süperkapasitörlerin Dönüşümlü Voltametri ile Karakterizasyonu

S,N eş katkılı grafen tozlarından elde edilen simetrik süperkapasitörlerin elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametri yöntemiyle hem negatif hem de pozitif potansiyel aralığında birlikte incelenmiştir. Şekil 4.177a ve a`'de S,N1-GT grafen tozları kullanılarak hazırlanan simetrik süperkapasitörlerin 1.0 M H_2SO_4 ve 1.0 M Na_2SO_4 destek elektroliti içerisindeki dönüşümlü voltamogramları gösterilmiştir. S,N1-GT'nin 1.0 M H_2SO_4 içerisinde alınan dönüşümlü voltamogramlarında çift tabaka kapasitöre ek bir psödokapasite gözlenmiştir. Ancak 1.0 M Na_2SO_4 içerisinde alınan dönüşümlü voltamogramlarında pseudokapasiteye neden olan pikler gözlenmemiştir. Ayrıca sülfürik asit içerisinde 2.0 V'a kadar dönüşümlü voltamogramlar alınabilmesine rağmen 1.0 M Na_2SO_4 içerisinde 1.5 V'dan sonra süperkapasitörün yapısı bozulduğundan bu potansiyel değerine kadar dönüşümlü voltamogram alınabilmiştir. Şekil 4.177 b ve b`'de S,N2-GT'nin 1.0 M H_2SO_4 ve 1.0 M Na_2SO_4 destek elektroliti içerisindeki dönüşümlü voltamogramları gösterilmiştir. Hem 1.0 M H_2SO_4 hem de 1.0 M Na_2SO_4 içerisinde alınan voltamogramlarda katodik yönde -2.5 V'a kadar potansiyel taraması yapılabilirken anodik yönde 2.0 V'a kadar potansiyel taranabilmiştir. Bu durum S,N2-GT'nin asimetrik bir süperkapasitörde negatif elektrot olarak kullanımının, süperkapasitörünün daha iyi enerji ve güç değerlerine ulaşabileceğini göstermiştir. Oksijenli fonksiyonel grupların S,N2-GT'de daha fazla miktarda olması sinerjik bir etki göstererek daha geniş potansiyel aralığının taranmasına neden olmuştur. Şekil 4.177c ve c`'de S,N-GOT'nin 1.0 M H_2SO_4 ve 1.0 M Na_2SO_4 elektroliti içerisindeki dönüşümlü voltamogramları gösterilmiştir. 1.0M H_2SO_4 içerisinde alınan dönüşümlü voltamogramların alanı 1.0 M Na_2SO_4 içerisinde alınan voltamogramların alanlarına göre daha fazla olduğundan 1.0 M H_2SO_4 içerisindeki kapasitif davranışının daha iyi olduğu gözlenmiştir. Şekil 4.177d ve d`'de S,N1-GTM'nin 1.0 M H_2SO_4 ve 1.0 M Na_2SO_4 destek elektrotlitleri içerisindeki dönüşümlü voltamogramları gösterilmiştir. Her

iki destek elektrolit çözeltisi içerisinde de alınan voltamogramlarında S,N1-GTM'nin pik akımları diğer grafen tozlarına göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Ayrıca 1.0 M Na₂SO₄ içerisindeki voltamogramların dikdörtgen şekli ve pik alanlarının yüksek olması daha fazla alan kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.214 a-a') S,N1-GT, b-b') S,N2-GT, c-c') S,N-GOT ve d-d') S,N1-GTM'nin 1.0 M H₂SO₄ ve 1.0 M Na₂SO₄ içerisinde alınan simetrik süperkapasitör cihazları'nın dönüşümlü voltamogramları



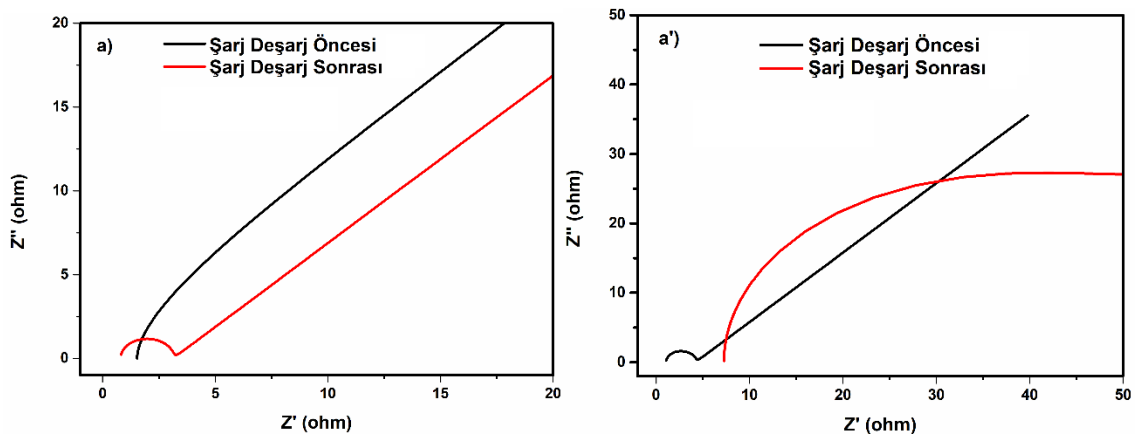
Şekil 4.215 a-a`) S,N1-GT, b-b`) S,N2-GT, c-c`) S,N-GOT ve d-d`) S,N1-GTM'nin 1.0 M H₂SO₄ ve 1.0 M Na₂SO₄ içerisinde alınan simetrik süperkapasitör cihazları'nın dönüşümlü voltamogramları (devamı)

4.62 S,N Eş Katkılı Grafen Tozlarının Elektrokimyasal Empedans

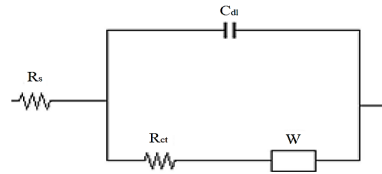
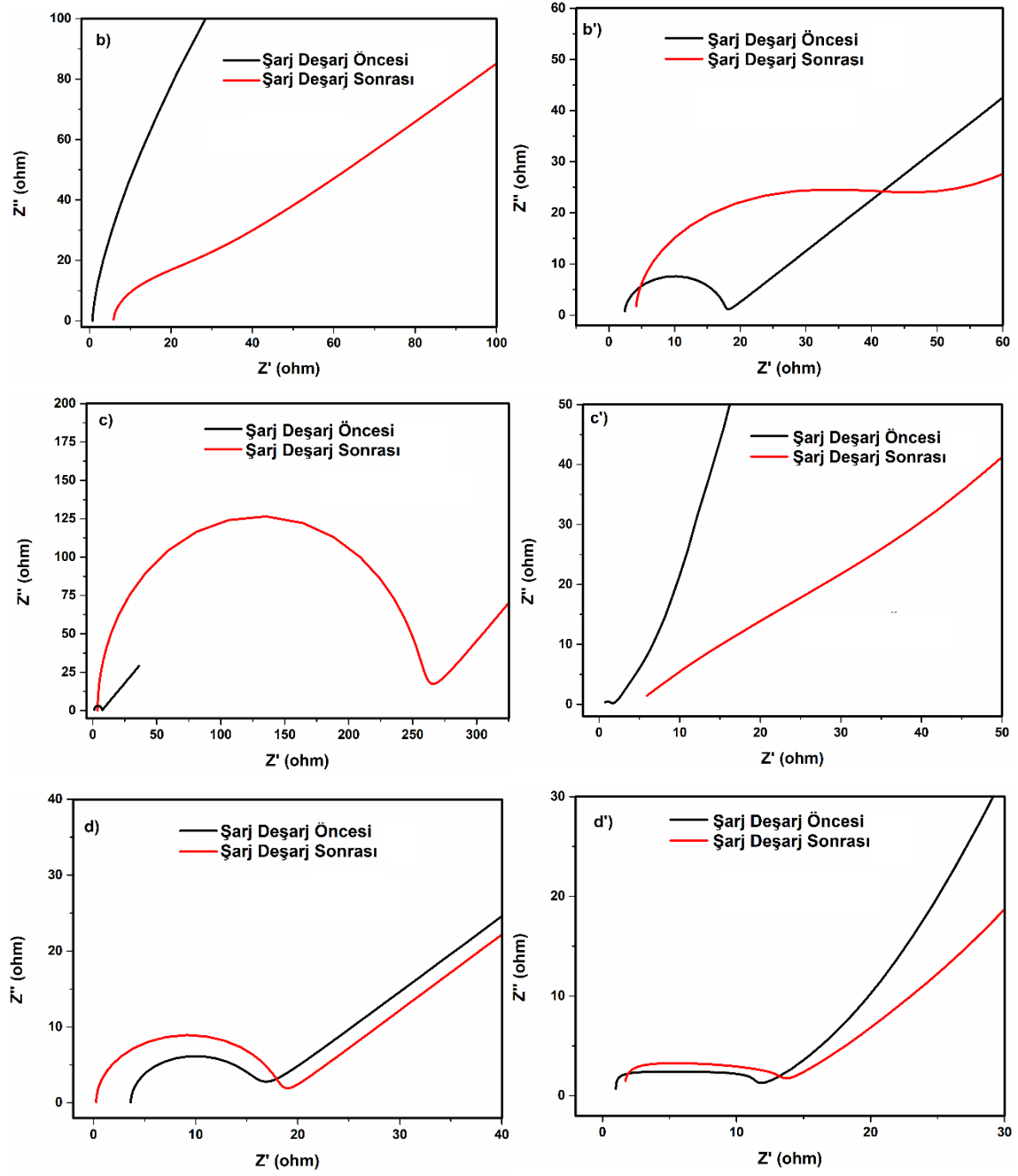
Spektroskopik Karakterizasyonu

S,N-GT'lerin karakterizasyonu için elektrokimyasal empedans spektroskopisi kullanılmıştır. EIS analizinde R_s , R_{ct} , C_{dl} ve W değerleri incelendi. R_s değeri elektrot bağlantısı ve çözelti direncini, R_{ct} elektrot yüzeyinde gerçekleşen şarj transferinin direncini, C_{dl} kapasitansı ve W warburg empedansını gösterir. R_{ct} değerlerinin karşılaştırılmasıyla elektrodun iletkenliği hakkında bilgi edinilebilir. Şekil 4.178a, a`, b, b`, c, c` ve d, d`'de 1.0 M H₂SO₄ ve 1.0 M Na₂SO₄ içinde S,N1-GT, S,N2-GT, S,N-GOT ve S,N1-GTM'nin şarj deşarj öncesinde ve sonrasında alınan EIS spektrumları gösterilmiştir. Elde edilen tüm spektrumlar basit devre modeline göre fitlenmiştir. Fitleme işleminde meydana gelen hata oranlarının % 5'ten daha düşük olduğu gözlenmiştir. Şekil 4.178a'da S,N1-GT'nin 1.0 M H₂SO₄ içerisinde alınan empedans spektrumlarında şarj deşarj sonrası R_{ct} değerinin

beklenildiği gibi arttığı gözlenmiştir. R_{ct} değerinde meydana gelen bu artış 1.0 M Na_2SO_4 içerisinde daha fazla olduğu gözlenmiştir. Şekil 4.178a` ise 1.0 M Na_2SO_4 içerisinde hem şarj deşarj öncesi hem de sonrasında alınan empedans spektrumları gösterilmiştir. Dönüşümlü şarj deşarj sonrasında hem R_s hem de R_{ct} değeri artış göstermiştir. 1.0 M H_2SO_4 içerisinde alınan empedans spektrumlarında R_s değerleri arasında şarj deşarj sonrasında en az artış S,N1-GT ve S,N1-GTM'de meydana gelmiştir. Ayrıca 1.0 M H_2SO_4 içerisinde alınan spektrumlarda en yüksek Warburg değeri S,N1-GTM'ye ait olduğu gözlenmiştir. R_{ct} 'nin şarj deşarj öncesi ve sonrası ölçümlerinde en yüksek değişim S,N-GOT'de görülmüştür. Ancak S,N-GOT 1.0 M Na_2SO_4 içerisinde düşük R_{ct} değerlerine sahip olduğu gözlenmiştir. Bu durum asidik ortamın korozyon hızından kaynaklanıyor olabilir. Ancak Yucel Metot ile üretilen grafen tozlarında R_{ct} değerlerinin S,N-GOT'ye göre nispeten düşük olduğu gösterilmiştir. S,N1-GTM'nin R_s değerleri 1.0 M Na_2SO_4 içerisinde oldukça düşük olduğu gözlenmiştir. Ayrıca şarj deşarj öncesi ve sonrası alınan R_{ct} değerleri arasındaki fark diğer grafen tozlarına göre daha düşük olduğu gözlenmiştir. Yüzeyinde yer alan piridinik ve pirolük azotlarında katalitik etkisiyle en yüksek kapasitans (C_{dl}) değeri gösteren S,N1-GTM'nin Warburg empedans değeride en yüksek olmuştur. 1.0 M sülfürik asit ve 1.0 M sodyum sülfat içerisinde alınan empedans spektrumlarına ait R_s , R_{ct} , C_{dl} ve W değerleri Tablo 4.36 ve Tablo 4.37'de gösterilmiştir.



Şekil 4.216 a-a`)** S,N1-GT, **b-b`) S,N2-GT, **c-c`)** S,N-GOT ve **d-d`)** S,N1-GTM'nin 1.0 M H_2SO_4 ve 1.0 M Na_2SO_4 çözeltileri içerisinde alınan fitlenmiş empedans spektrumları ve **e)** fitleme işleminde kullanılan eşdeğer devre modeli



Şekil 4.217 a-a`)** S,N1-GT, **b-b`) S,N2-GT, **c-c`)** S,N-GOT ve **d-d`)** S,N1-GTM'nin 1.0 M H_2SO_4 ve 1.0 M Na_2SO_4 çözeltileri içerisinde alınan fitlenmiş empedans spektrumları ve **e)** fitleme işleminde kullanılan eşdeğer devre modeli (devamı)

Tablo 4.36 S,N1-GT, S,N2-GT, S,N-GOT ve S,N1-GTM grafen tozlarının 1.0 M sülfürik asit içerisindeki fitlenmiş empedans verileri

Grafen Türleri	R_s / Ω Şarj Deşarj Öncesi	R_s / Ω Şarj Deşarj Sonrası	R_{ct} / Ω Şarj Deşarj Öncesi	R_{ct} / Ω Şarj Deşarj Sonrası	C_{dl} / F Şarj Deşarj Öncesi	C_{dl} / F Şarj Deşarj Sonrası	W Şarj Deşarj Öncesi	W Şarj Deşarj Sonrası
S,N1-GT	794e-3	1.824	3.328	5.351	16.79e-6	15.77e-6	124.7e-3	87.9e-3
S,N2-GT	698 e-3	5.906	3.044	17.71	7.331e-6	9.55e-6	921.9e-6	737e-6
S,N-GOT	993e-3	3.854	6.140	251.4	2.658e-6	8.96e-6	61.2e-3	29.7e-3
S,N1-GTM	256e-3	2.350	13.42	11.04	33.48e-6	38.48e-6	130.3e-3	100e-3

Tablo 4.37 S,N1-GT, S,N2-GT, S,N-GOT ve S,N1-GTM grafen tozlarının 1.0 M sodyum sülfat içerisindeki fitlenmiş empedans verileri

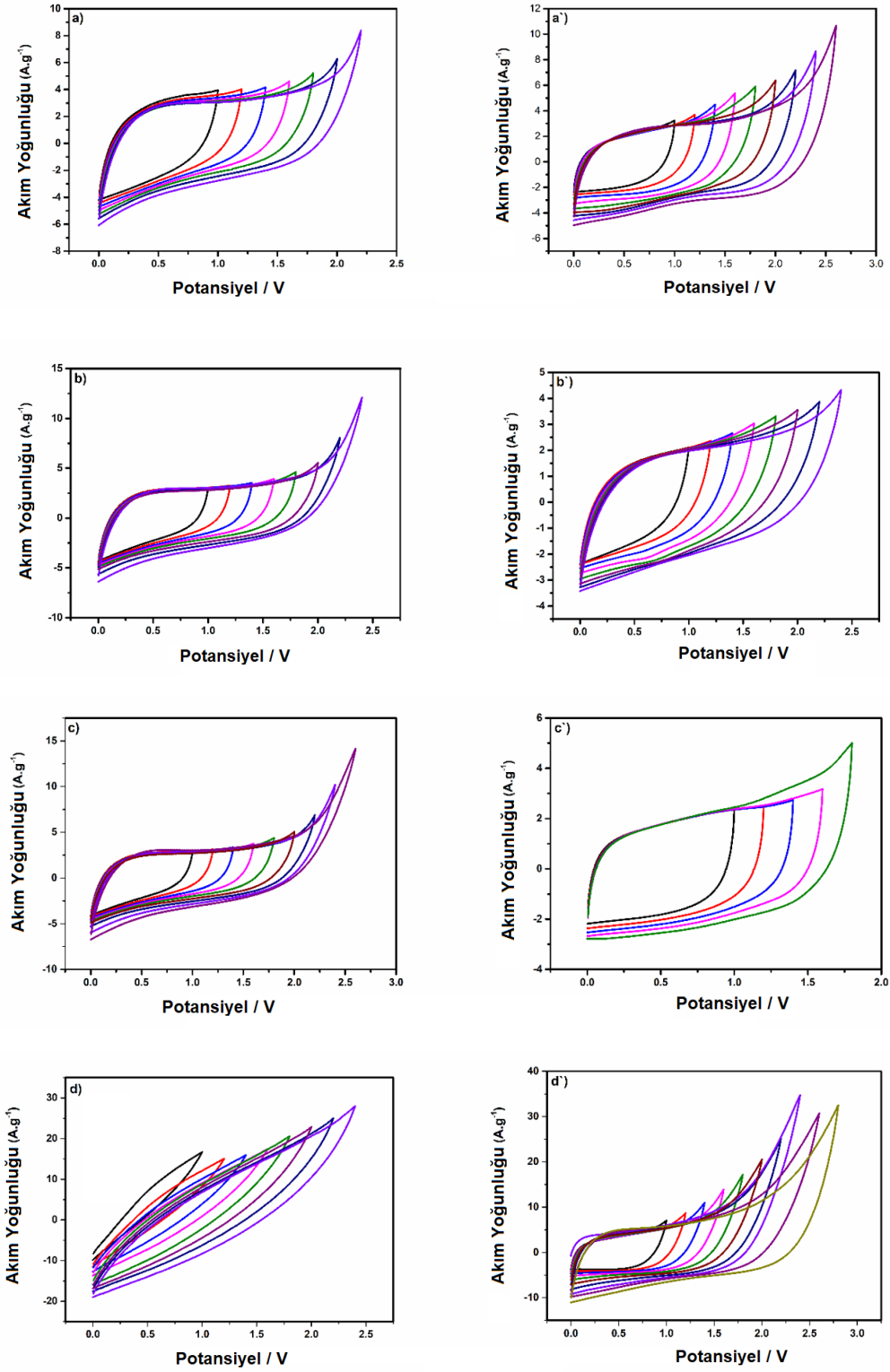
Grafen Türleri	R_s / Ω Şarj Deşarj Öncesi	R_s / Ω Şarj Deşarj Sonrası	R_{ct} / Ω Şarj Deşarj Öncesi	R_{ct} / Ω Şarj Deşarj Sonrası	C_{dl} / F Şarj Deşarj Öncesi	C_{dl} / F Şarj Deşarj Sonrası	W Şarj Deşarj Öncesi	W Şarj Deşarj Sonrası
S,N1-GT	1.063	7.250	4.150	43.63	36.17e-6	28.33e-6	63.02e-3	61.84e-3
S,N2-GT	2.366	4.066	15.11	39.94	19.89e-6	887.9e-9	32.74e-3	680.9e-6
S,N-GOT	733 e-3	6.450	1.514	29.75	10.77e-6	5.775e-6	951.0e-5	751.0e-6
S,N1-GTM	978.0e-3	1.657	10.09	11.45	45.29e-6	35.72e-6	58.45e-3	35.94e-3

4.63 Düğme Pil Şeklindeki Simetrik Süperkapasitörlerin Cihaz

Performanslarının İncelenmesi

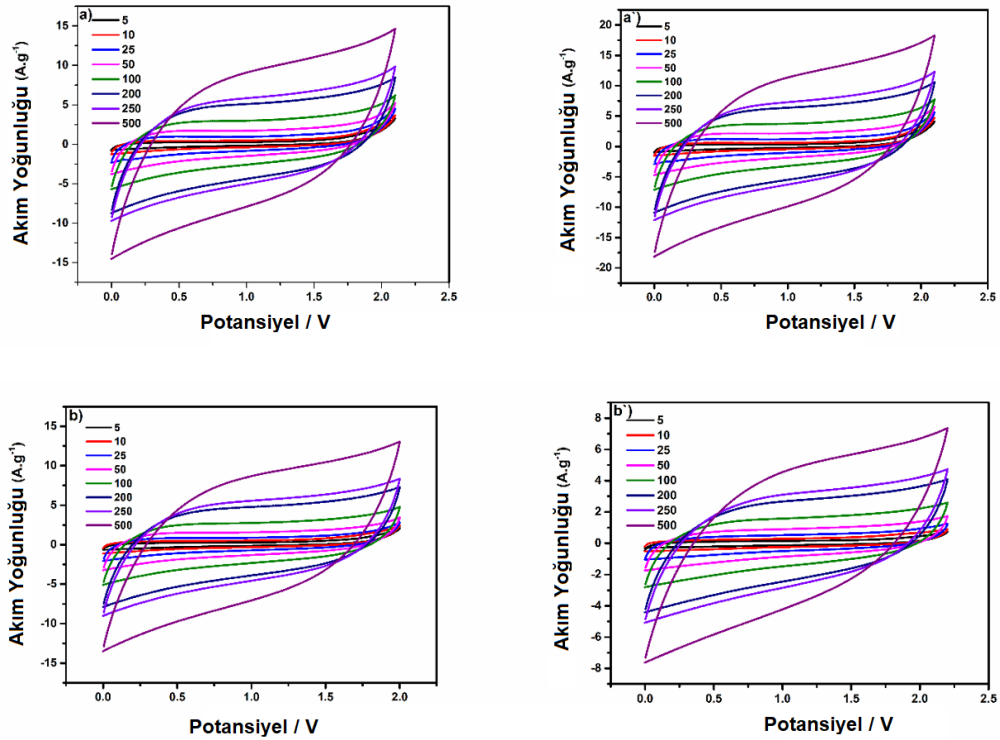
S,N eş katkılı grafen tozlarının elektrot malzemesi olarak kullanılmasıyla elde edilen düğme pil simetrik süperkapasitörlerin, kapasitif özelliklerini incelemek ve

şarjdeşarj potansiyel aralığının belirlenmesi amacıyla dönüşümlü voltamogramları alınmıştır. Şekil 4.179a,a`b,b`,c,c` ve d,d`'de S,N1-GT, S,N2-GT, S,N-GOT ve S,N1-GTM'nin 1.0 M H₂SO₄ ve 1.0 M Na₂SO₄ içerisindeki dönüşümlü voltamogramları gösterilmiştir. Bu kısımda simetrik süperkapasitörler ürün olarak değerlendirildiği için 0 V'dan başlayarak potansiyel taraması yapılmıştır. Şekil 4.179 a ve a`'de verilen S,N1-GT'nin 1.0 M H₂SO₄ ve 1.0 M Na₂SO₄ içerisindeki voltamogramlarında kapasitif davranış gösterdikleri görülmüştür. 1.0 M Na₂SO₄ içerisindeki voltamogramlarında 2.5 V'a kadar potansiyel taraması yapılabilirken 1.0 M H₂SO₄ içerisinde 2.0 V'a kadar potansiyel taranabilmiştir. Bu muhtemelen asidik ortamda daha hızlı korozyonun gerçekleşmesinden kaynaklanmıştır. 2.5 V'a kadar şarjdeşarj yapılabilen S,N1-GT'nin süperkapasitörü bu potansiyelden sonra bozulduğundan daha üst potansiyeller taranmamıştır. Şekil 4.179b ve b`'de verilen S,N2-GT'nin dönüşümlü voltamogramlarında 1.0MNa₂SO₄ içerisinde alınan voltamogramların alan kapasitesinin daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Ayrıca 1.0 M H₂SO₄ içerisinde alınan voltamogramların kapasitif davranışı S,N1-GT'den daha düşük olduğu gözlenmiştir. Şekil 4.179c ve c`'de verilen S,N-GOT'nin 1.0 M H₂SO₄ ve 1.0 M Na₂SO₄ içerisinde dönüşümlü voltamogramları gösterilmiştir. Asit içerisinde 2.0 V'dan sonra sınır akım yükselmeye başladığından 1.8 V'a kadar şarjdeşarj uygulanmıştır. S,N-GOT'nin şarjdeşarjında kullanılan 0 V-1.8 V değeri bu çalışmanın en düşük şarjdeşarj potansiyeli aralığı olmuştur. Şekil 4.179d ve d`'de gösterilen S,N1-GTM'nin 1.0 M H₂SO₄ ve 1.0 M Na₂SO₄ içerisinde dönüşümlü voltamogramlarında diğer grafen tozlarıyla yapılan simetrik süperkapasitörlerin dönüşümlü voltamogramlarından daha yüksek akım değerine ulaştığı görülmüştür. Öğütme işlemiyle birlikte aktif yüzey alanı artan S,N1-GTM'nin yüzeyinde meydana gelen adsorbsiyon ve desorpsiyonun verimide arttığından daha yüksek akım değerlerine ulaşılmıştır.

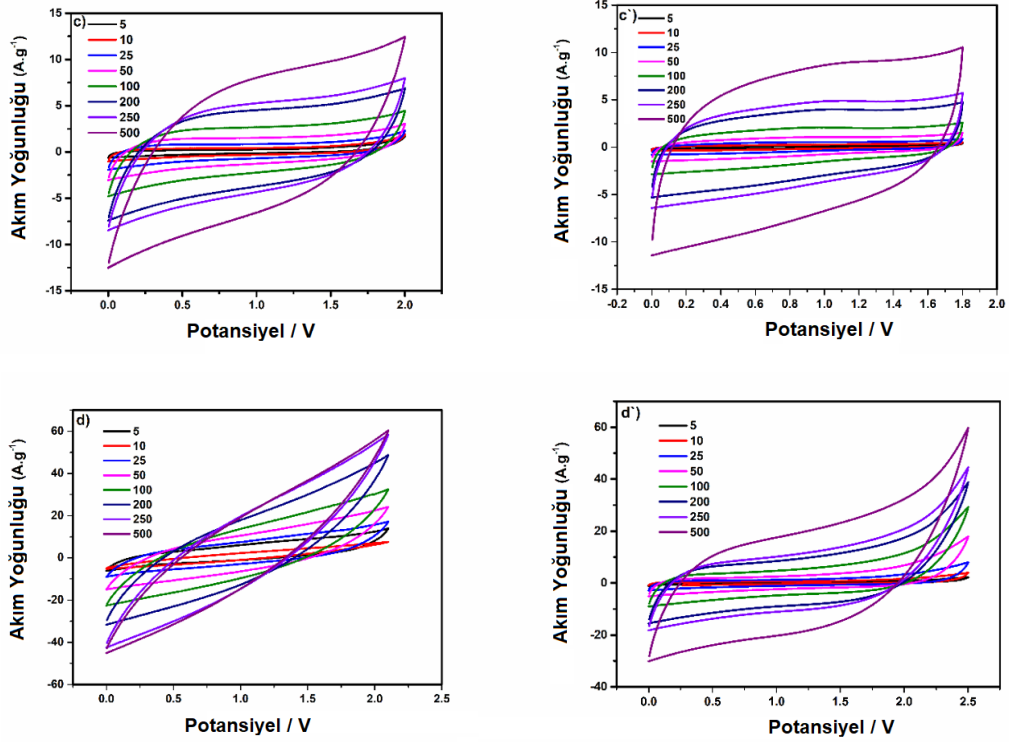


Şekil 4.218 a-a') S,N1-GT, b-b') S,N2-GT, c-c') S,N-GOT ve d-d') S,N1-GTM'nin 1.0 M H₂SO₄ ve 1.0 M Na₂SO₄ içerisinde alınan simetrik süperkapasitör cihazları'nın dönüşümlü voltamogramları

Şekil 4.180a,a',b,b',c,c' ve d,d' de S,N1-GT, S,N2-GT, S,N-GOT ve S,N1-GTM'nin 1.0 M H₂SO₄ ve 1.0 M Na₂SO₄ içerisindeki farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramları gösterilmiştir. Bekledinği gibi tarama hızı arttıkça pik alanlarında da artış meydana gelmiştir. 5, 10, 25, 50, 100, 200, 300, 400 ve 500 mV.s⁻¹ tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramlar alınmıştır. Tarama hızındaki artış ile birlikte akım yoğunluğundaki artış en fazla S,N1-GTM'nin farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramlarında gözlenmiştir.

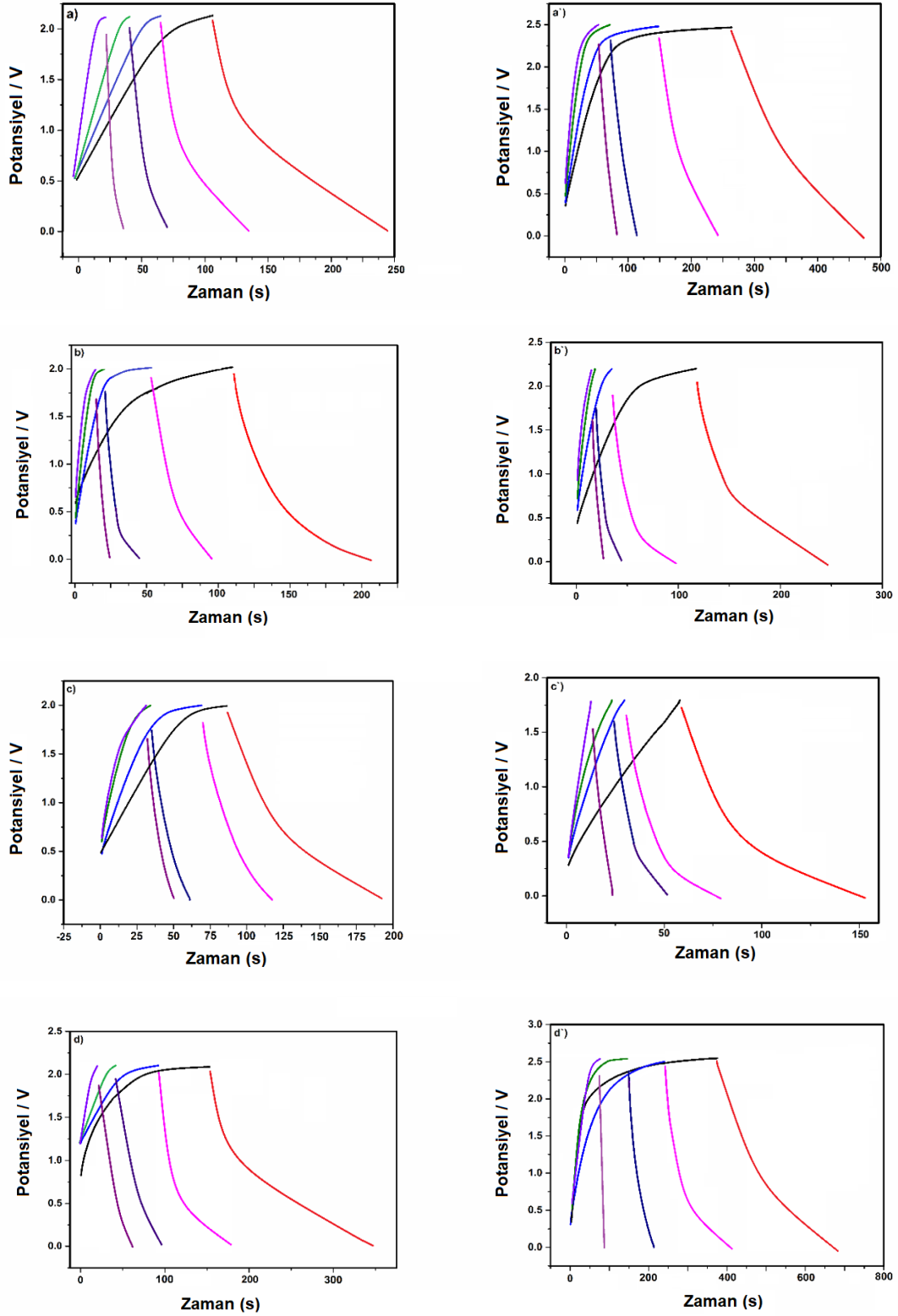


Şekil 4.219 a-a') S,N1-GT, b-b') S,N2-GT, c-c') S,N-GOT ve d-d') S,N1-GTM'nin 1.0 M H₂SO₄ ve 1.0 M Na₂SO₄ içerisinde alınan simetrik süperkapasitör cihazları'nın tarama hızı optimizasyonlarını gösteren dönüşümlü voltamogramları



Şekil 4.220 a-a`)** S,N1-GT, **b-b`) S,N2-GT, **c-c`)** S,N-GOT ve **d-d`)** S,N1-GTM'nin 1.0 M H₂SO₄ ve 1.0 M Na₂SO₄ içerisinde alınan simetrik süperkapasitör cihazları'nın tarama hızı optimizasyonlarını gösteren dönüşümlü voltamogramları (devamı)

Şekil 4.181a,a`,b,b`,c,c`, ve d,d`'de, 1.0 M sülfürik asit ve 1.0 M sodyum sülfat içinde S,N1-GT, S,N2-GT, S,N-GOT ve S,N1-GTM'nin simetrik süperkapasitörleri'nin farklı akımlarda alınan şarjdeşarj eğrileri gösterilmiştir. Şarjdeşarj potansiyelleri arasındaki boşluk en az S,N1-GTM'de (Şekil 4.181d ve d`) gözlenmiştir. S,N1-GTM'de şarjdeşarj eğrileri arasındaki boşluk neredeyse yoktur. Muhtemelen öğütmenin bir etkisi olarak küçülen partikül boyutları sayesinde, elektrot filmleri hazırlanırken yüzeyde boşluk kalmayacak şekilde biraraya geldiklerinden, şarjdeşarj esnasında yüklerin adsorbsiyon ve desorbsiyonu kesintisiz bir şekilde devam etmiştir. Farklı akımlarda yapılan şarjdeşarj eğrilerinde 2,4,6 ve 8 mA şarjdeşarj akımı olmak üzere dört farklı akım denenmiştir. Özellikle 6 ve 8 mA şarjdeşarj akımında daha fazla şarjdeşarj potansiyel boşluğu oluşmuştur. Ancak şarjdeşarj potansiyelleri arasındaki şarjdeşarjlar arasındaki potansiyel boşluğunun S,N1-GT ve S,N1-GTM'de diğer grafen tozlarına göre daha az olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.221 a-a') S,N1-GT, b-b') S,N2-GT, c-c') S,N-GOT ve d-d') S,N1-GTM'nin 1.0 M H_2SO_4 ve 1.0 M Na_2SO_4 içerisinde alınan simetrik süperkapasitör cihazları'nın farklı akımlarda elde edilen şarjdeşarj eğrileri

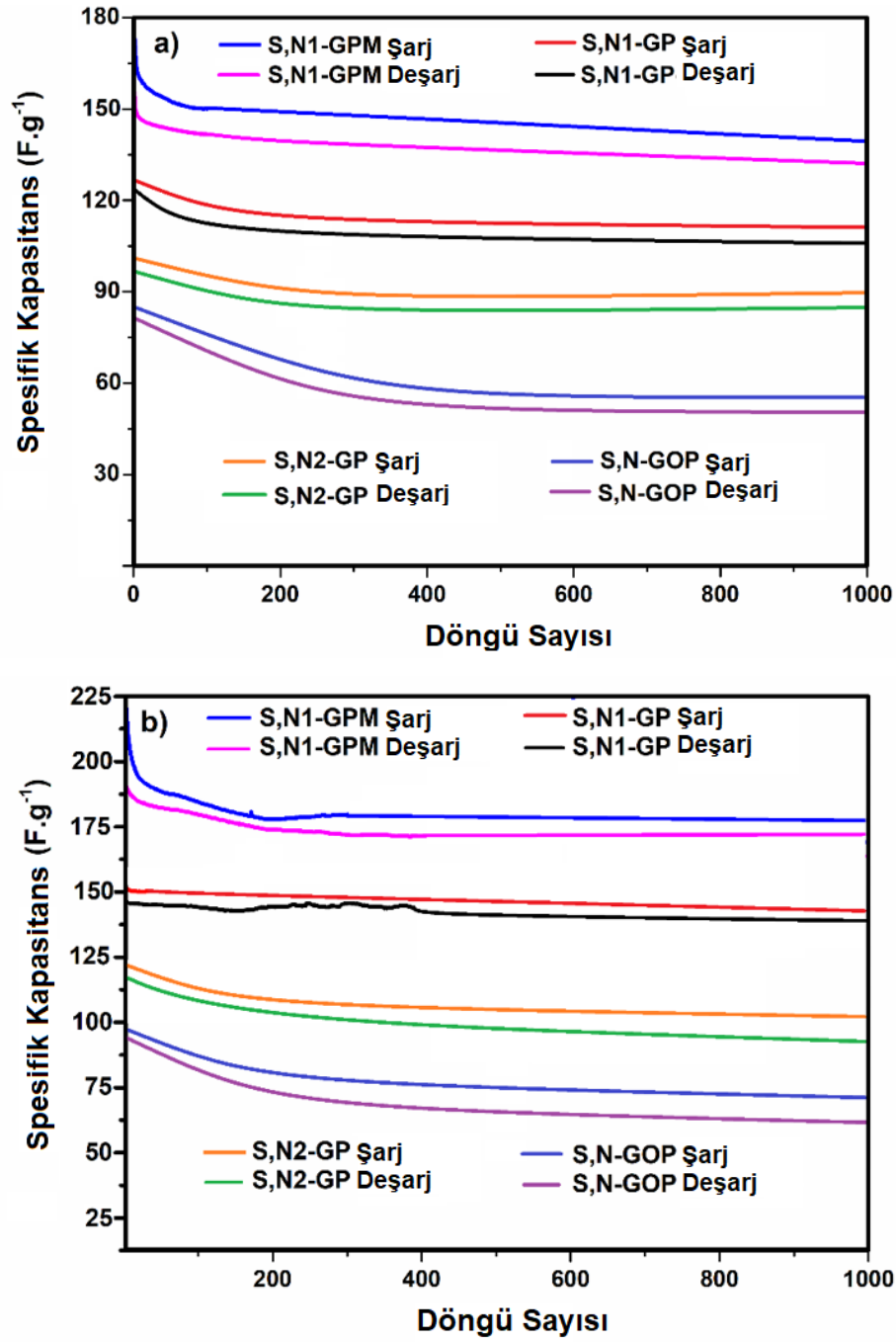
4.64 S,N Eş Katkılı Grafen Tozlarının Süperkapasitör Uygulamaları

Hazırlanan S,N-GT'lerin elektrot malzemesi olarak kullanıldığı simetrik süperkapasitörlerin kapasitelerini incelemek amacıyla dönüşümlü şarjdeşarj testleri yapılmıştır. Şekil 4.182a ve b'de 1.0 M sülfürik asit ve 1.0 M sodyum sülfat içerisinde 1000 döngü boyunca dönüşümlü şarjdeşarj testleri yapılan simetrik süperkapasitörlerin spesifik kapasitansını gösterilmiştir. Asidik ve nötr pH'lı sulu destek elektrotlitlerin kapasitanslar üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla 1.0 M sülfürik asit ve 1.0 M sodyum sülfat elektrolit çözelitleri kullanılmıştır. Önceki bölümde dönüşümlü voltamogramları ve farklı akımlarda dönüşümlü şarjdeşarjları alınan simetrik süperkapasitörlerin bu bölümde belirlenen şarjdeşarj aralıklarında 1000 döngü boyunca şarjdeşarj testleri yapılmıştır. En yüksek spesifik kapasitans S,N1-GTM'nin elektrot malzemesi olarak kullanıldığı simetrik süperkapasitörde 1.0 M H₂SO₄ ve 1.0 M Na₂SO₄ destek elektrotlitlerinde 156 F.g⁻¹ ve 188.3 F.g⁻¹ olarak hesaplanmıştır (Tablo 4.38a ve Tablo 4.38b). S,N1-GTM, 1.0 M H₂SO₄ içerisindeki şarjdeşarj testinde kapasitesinin yaklaşık %7-8 civarında kaybetmesine rağmen sonraki döngülerde spesifik kapasitans değeri neredeyse sabit kalmıştır. S,N1-GTM yüzeyindeki pirolük ve piridinik azot gruplarının yüksek miktarda oluşu hem de öğütme işleminin ardından büyüyen yüzey alanı nedeniyle en yüksek spesifik kapasitans değerlerine ulaşmıştır [423,454]. S,N-GOT, 1.0 M H₂SO₄ içerisindeki ilk 400 döngüde spesifik kapasitansındaki kayıba rağmen 1.0 M Na₂SO₄ içerisinde daha az kapasite kaybı göstermiştir. Çalışmada kullanılan S,N-eş katkılı grafen tozlarının simetrik süperkapasitörlerinde elde edilen spesifik kapasitans değerleri Tablo 4.39'da gösterilmiştir. Elde edilen spesifik kapasitans değerleri literatür ile karşılaştırılmıştır (Tablo 4.40). Simetrik süperkapasitörlerin spesifik kapasitans, enerji ve güç değerlerinin hesaplamaları eşitlik 1,2 ve 3'te gösterilmiştir [348,349].

$$C = 2 i \Delta t / (\Delta V.A) \quad (4.1)$$

$$E = 1/2 C.V^2 \quad (4.2)$$

$$P = E/\Delta t \quad (4.3)$$



Şekil 4.222 S,N1-GT, S,N2-GT, S,N-GOT ve S,N1-GTM'nin a) 1.0 M H₂SO₄ ve b) 1.0 M Na₂SO₄ içerisinde alınan simetrik süperkapasitör cihazları'nın 1000 döngülük şarj deşarj performans testleri

Tablo 4.38 S,N1-GTM'nin a) 1.0 M H₂SO₄ ve b) 1.0 M Na₂SO₄ içerisindeki spesifik kapasitans, enerji ve güç yoğunlukları

a)

i(A)	$\Delta t(s)$	ΔV (V)	Alan cm ²	m(g)	Cs (F/cm ²)	Cs (F/g)	E (Ws/g)	E (Wh/Kg)	P (W/g)	P (W/kg)
0.002	189.0	2.1	1	0.0023	0.180	156.5	345.2	95.9	1.8	1826.1
0.004	83.5	2.1	1	0.0023	0.159	138.3	305.0	84.7	3.7	3652.2
0.006	39.6	2.1	1	0.0023	0.113	98.4	217.1	60.3	5.5	5478.3
0.008	17.7	2.1	1	0.0023	0.068	58.7	129.5	36.0	7.3	7304.3

b)

i(A)	$\Delta t(s)$	ΔV (V)	Alan cm ²	m(g)	Cs (F/cm ²)	Cs (F/g)	E (Ws/g)	E (Wh/Kg)	P (W/g)	P (W/kg)
0.002	270.6	2.5	1	0.0023	0.217	188.3	588.4	163.4	2.2	2173.9
0.004	103.5	2.5	1	0.0023	0.166	144.0	450.0	125.0	4.3	4347.8
0.006	50.7	2.5	1	0.0023	0.122	106.0	331.1	92.0	6.5	6521.7
0.008	22.8	2.5	1	0.0023	0.073	63.7	199.0	55.3	8.7	8695.7

Tablo 4.39 Bu çalışmada elde edilen spesifik kapasitans değerleri

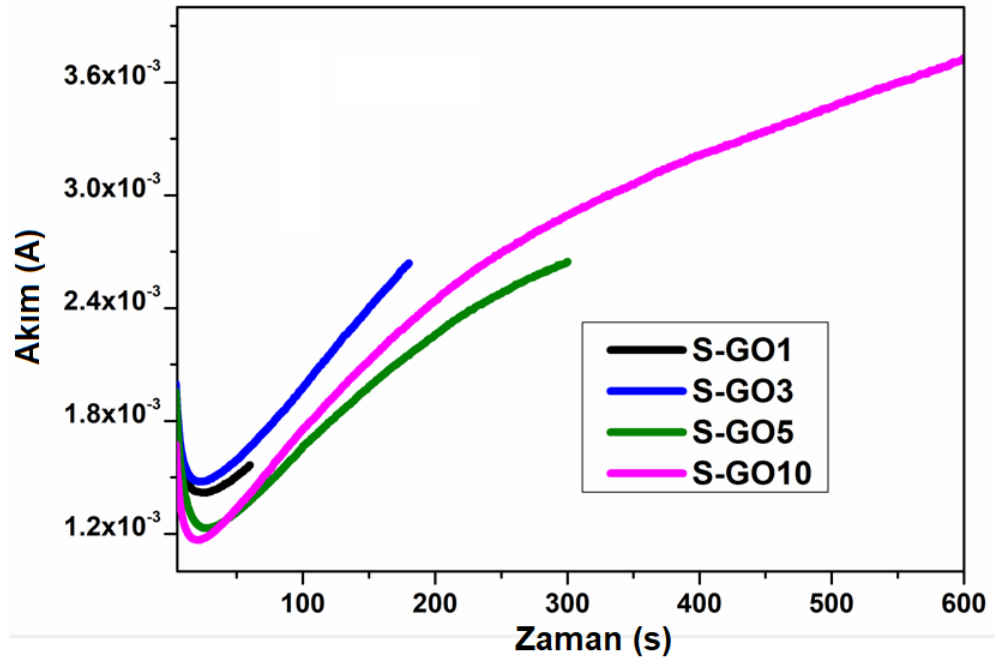
Grafen Türü	Spesifik Kapasitans (F/g)	Elektrolit (1.0 M)	Şarj Deşarj Potansiyeli (V)/Akım Yoğunluğu (A/g)
S,N1-GT	124.2	H ₂ SO ₄	(0-2.1 V) / 0.8 A/g
S,N1-GT	146.6	Na ₂ SO ₄	(0-2.5 V) / 0.8 A/g
S,N2-GT	95.1	H ₂ SO ₄	(0-2.0 V) / 0.8 A/g
S,N2-GT	114.2	Na ₂ SO ₄	(0-2.2V) / 0.8 A/g
S,N-GOT	81.8	H ₂ SO ₄	(0-2.0 V) / 0.8 A/g
S,N-GOT	92.8	Na ₂ SO ₄	(0-1.8 V) / 0.8 A/g
S,N1-GTM	156.5	H ₂ SO ₄	(0-2.1 V) / 0.8 A/g
S,N1-GTM	188.3	Na ₂ SO ₄	(0-2.5 V) / 0.8 A/g

Tablo 4.40 Bu çalışmada elde edilen spesifik kapasitans değerlerinin literatürdeki bazı çalışmalarla karşılaştırılması

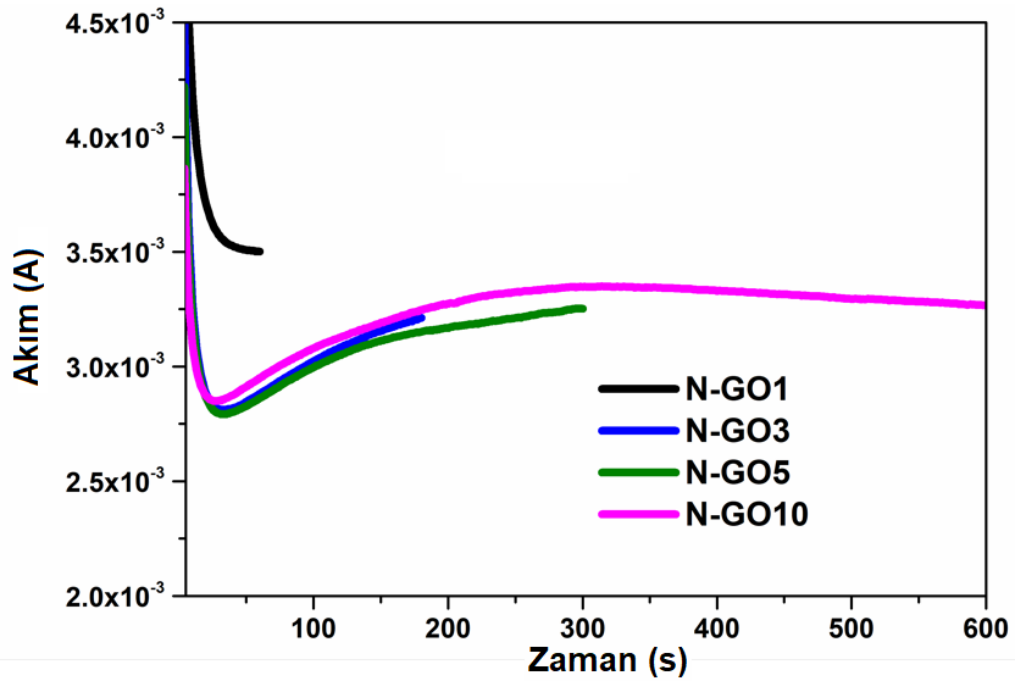
Elektrot Tipi	Elektrolit	Spesifik Kapasitans (F/g)	Akım Yoğunluğu /Tarama Hızı (A/g-mV/s)	Ref.
rGO/MWCNT	2.0 M KOH	200	0.25 A/g	[367]
ZnO/ACNFs	6.0 M KOH	178.2	10 mA/cm ²	[469]
ZnO/CNT	1.0 M Na ₂ SO ₄	189	1 mV.s ⁻¹	[470]
NiO mikroyapılar	6 M KOH	324	2 A/g	[471]
MoO ₂ Nanorotlar	1 M H ₂ SO ₄	140	1 mA/cm ²	[472]
CuO Çiçek Yapıları	1 M Na ₂ SO ₄	179	5 mV.s ⁻¹	[473]
Tabaka Yapılı MoS ₂ /r-GO	1 M Na ₂ SO ₄	441	1 A/g	[474]
MoS ₂ -RuO ₂	1.0 M KOH	718.5	1 A/g	[475]
SNG-H	6.0 M KOH	264.3	0.5 A/g	[476]
NS-HGH	6.0 M KOH	320	1 A/g	[477]
N/P-TRGO	6.0 M KOH	165	0.5 A/g	[147]
N ve P Eş Katkılı Grafen	2 M Li ₂ SO ₄	348	1 A/g	[309]
S,N1-GTM	1M H ₂ SO ₄	156.5	0.8 A/g	Bu çalışma
S,N1-GTM	1M Na ₂ SO ₄	188.3	0.8 A/g	Bu çalışma

4.65 Elektrokimyasal yöntemle farklı heteroatom katkılı grafen oksit esaslı elektrotların hazırlanması

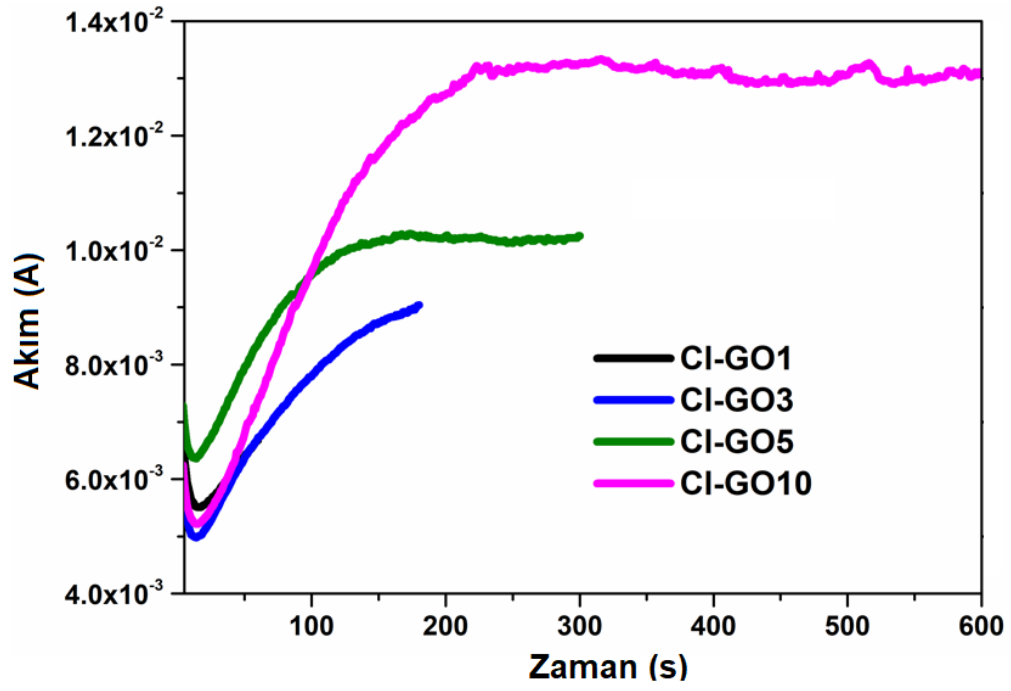
S-GO, N-GO ve Cl-GO'lar tek adımda kronoamperometrik yöntem kullanılarak sentezlenmiştir. S-GO'lar, N-GO'lar ve Cl-GO'ların kronoamperogramları Şekil 4.183, Şekil 4.184 ve Şekil 4.185'de gösterilmiştir. Klor, kükürt ve nitrojen katkılı grafen oksit elektrotlarının kapasitif özelliklerini belirlemek için dönüşümlü voltametrik (CV) ve elektrokimyasal empedans spektroskopik (EIS) yöntemleri kullanılmıştır [303,464]. Oksidasyon işlemi sırasında oluşan oksijen içeren gruplar ile grafit tabakaları sabit potansiyelde açılarak elektrot yüzeyinde grafen tabakaları oluşturulmuştur [111,198]. Uygulanan sabit potansiyelin etkisiyle su molekülleri hidroksil grupları oluşturmak üzere oksitlenir. Aynı zamanda yüksek potansiyellerde oluşan oksijen radikalleri, grafit tabakalarının genişlemesine ve bazı kusurlu bölgelerin oluşmasına neden olur (Reaksiyon 1). Oluşan hidroksil grupları ayrıca potansiyelin etkisi altında bir epoksi halkası veya karbonil grupları oluşturmak için etkileşime girebilir (Reaksiyon 2) [465–467]. S-katkılı grafen oksit oluşumunda, ortamda sülfonyum iyonları denge ile bulunur (Reaksiyon 3). Grafen halkasındaki nükleofilik çift bağ, elektrofilik sülfonyum iyonu ile reaksiyona girer. Denge reaksiyonunda oluşan HSO_4 iyonu, sülfonyumun bağlı olduğu karbon atomundaki protonu alır (Reaksiyon 4). Grafen halkasına bağlı sülfonyum iyonundaki elektronca zengin oksijen, ortamdaki su molekülleri tarafından protonlanır (Reaksiyon 5) [465,468,469]. N-katkılı grafen oksit oluşumunda, grafen halkasındaki çift bağ elektronları, elektrofilik nitroz asit içindeki azot ile bağlanır (Reaksiyon 6). $-\text{NO}_2$ grubunun bağlı olduğu karbon atomundaki proton su molekülleri tarafından parçalanır (Reaksiyon 7) [104,465,470]. Cl katkılı grafen oksit oluşumunda grafen halkasındaki çift bağlı elektronlar sulu elektrolit ortamında oluşan klorür iyonları ile reaksiyona girer (Reaksiyon 8). Daha sonra krolit grubunun bağlı olduğu karbon atomundaki proton su molekülleri tarafından parçalanır (Reaksiyon 9) [155,471].



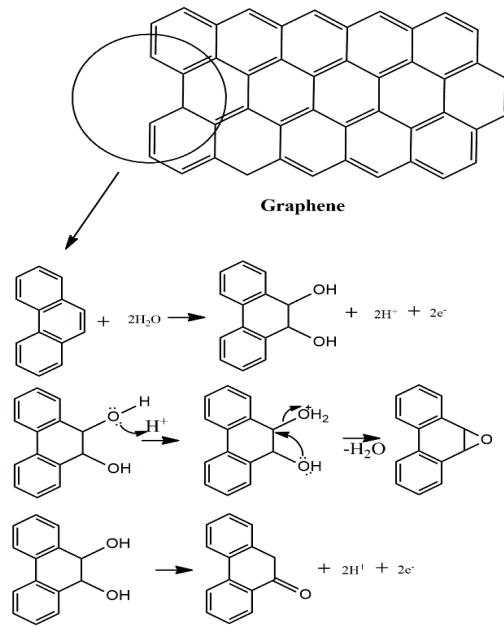
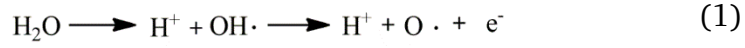
Şekil 4.223 S-GO elektrotlarının kronoamperogramları



Şekil 4.224 N-GO elektrotlarının kronoamperogramları

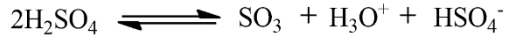


Şekil 4.225 Cl-GO elektrotlarının kronoamperogramları

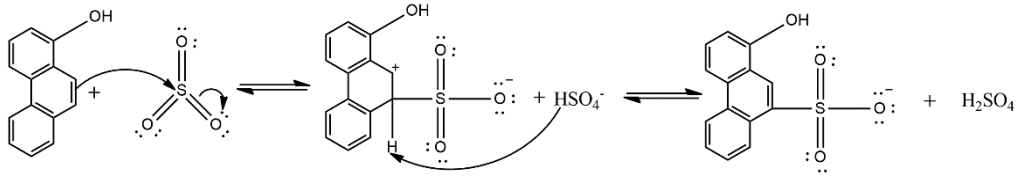


(2)

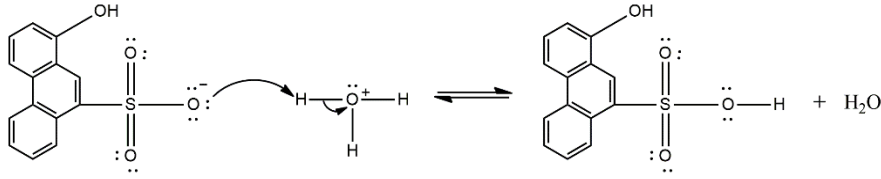
Şekil 4.226 S,N ve Cl GO elektrotlarının reaksiyon mekanizması



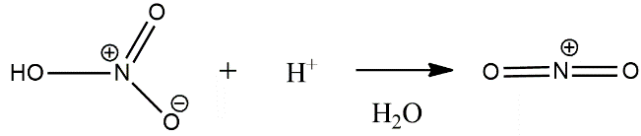
(3)



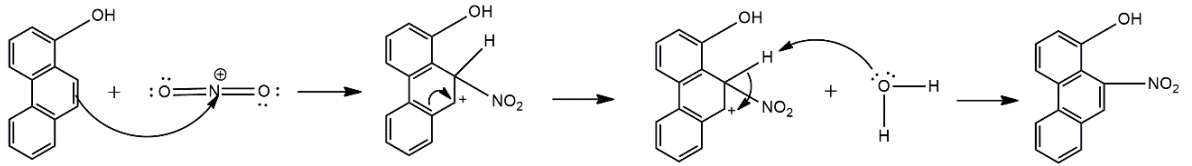
(4)



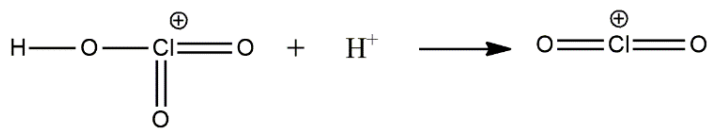
(5)



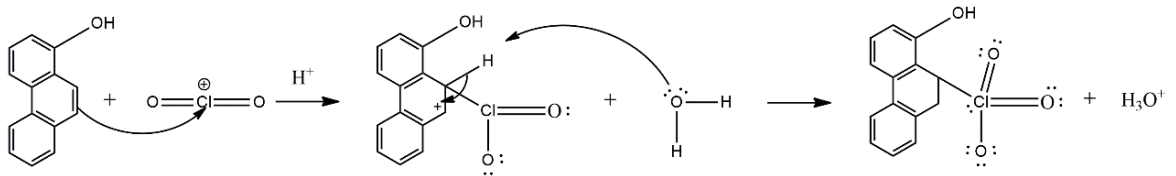
(6)



(7)



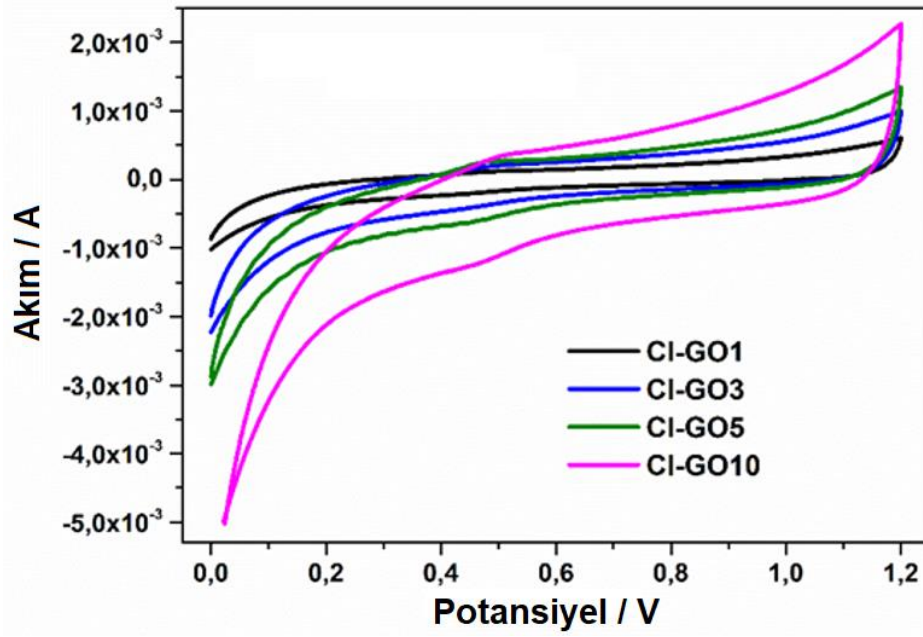
(8)



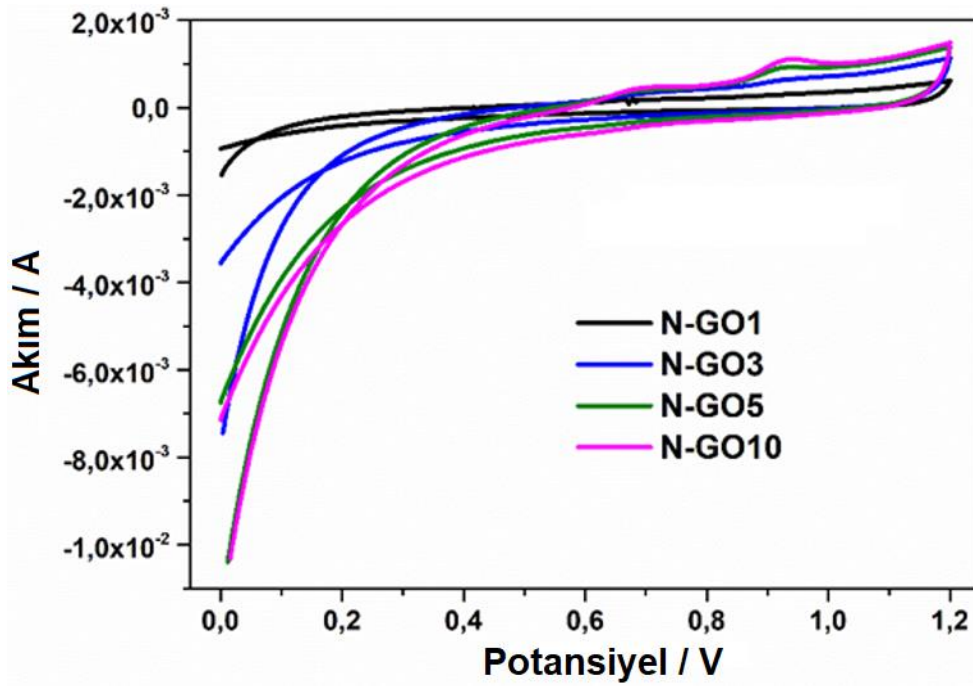
(9)

Şekil 4.227 S,N ve Cl GO elektrotlarının reaksiyon mekanizması

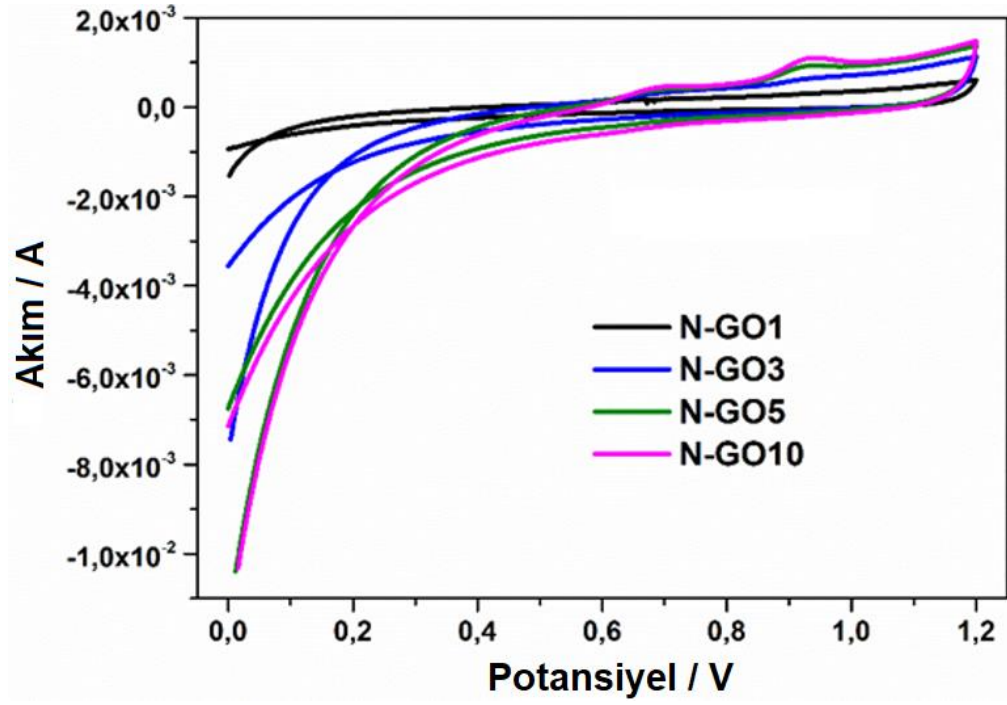
Şekil 4.187'de kronoamperometri ile 1, 3, 5 ve 10 dakikada hazırlanan klor katkılı grafen oksit elektrotlarının 0 ile 1.2 V potansiyel aralığında alınan dönüşümlü voltamogramları gösterilmiştir. Şekil 4.187'de görülebileceği gibi, modifiye elektrotların elde edilmesi için hazırlık süresi 1 dakikadan artmıştır. 10 dakikaya kadar voltamogramların akımlarında ve dikdörtgen şekillerinde belirli bir artış tespit edilmiştir. Bu sonuç, modifikasyon işlemi sırasında artan oksijen içeriğinin bir fonksiyonu olarak, elektrotların fonksiyonel grupları, kusur tarafları ve gözenekli yapısını içeren oksijen miktarının arttığını göstermiştir. Böylece, kronoamperometri ile hazırlama süresinin artırılmasının bir fonksiyonu olarak elektrotlarda gelişmiş kapasitif özellikler belirlenmiştir (Şekil 4.187). Aynı fenomen, Şekil 4.188 ve Şekil 4.189'da azot ve kükürt katkılı grafen oksit esaslı elektrotlar için elektrotlarda gözlenmiştir. Artan hazırlık süresinin bir fonksiyonu olarak N-GO'larda ve S-GO'larda artan kapasitif özellikler gözlenmiştir (Şekil 4.188 ve Şekil 4.189). Ancak bu elektrotların kapasitif davranışlarında Cl-GO'dan farklı bir durum olmuştur. N-GO'ların ve S-GO'ların kapasitif davranışlarında elde edilen artışlar, 5 dakikada ve 10 dakikada hazırlanan elektrotlarda değişmemiştir. Bu sonuç, katkılı heteroatomun grafen oksit esaslı elektrotların ana yapısı üzerindeki etkilerinden kaynaklanıyor olabilir. Burada klorun atomik boyutu, nitrojen ve sülfürinkinden daha küçüktür. Bu aynı zamanda elektrot yüzeylerinde $-ClO_2$, $-ClO_3$, $-SO_x$ (x: 2, 3) ve $-NO_2$ gibi oluşturulmuş fonksiyonel grupların sterik etkilerinden dolayı elektrotların modifikasyon sürecinde daha fazla kusur tarafının elde edilmesini sağlamıştır. Bu noktada, klor katkılı grafen oksit esaslı elektrotlar, incelenen potansiyel aralıklarında en yüksek kapasitif davranışa sahip olduğu bulunmuştur (Şekil 4.190).



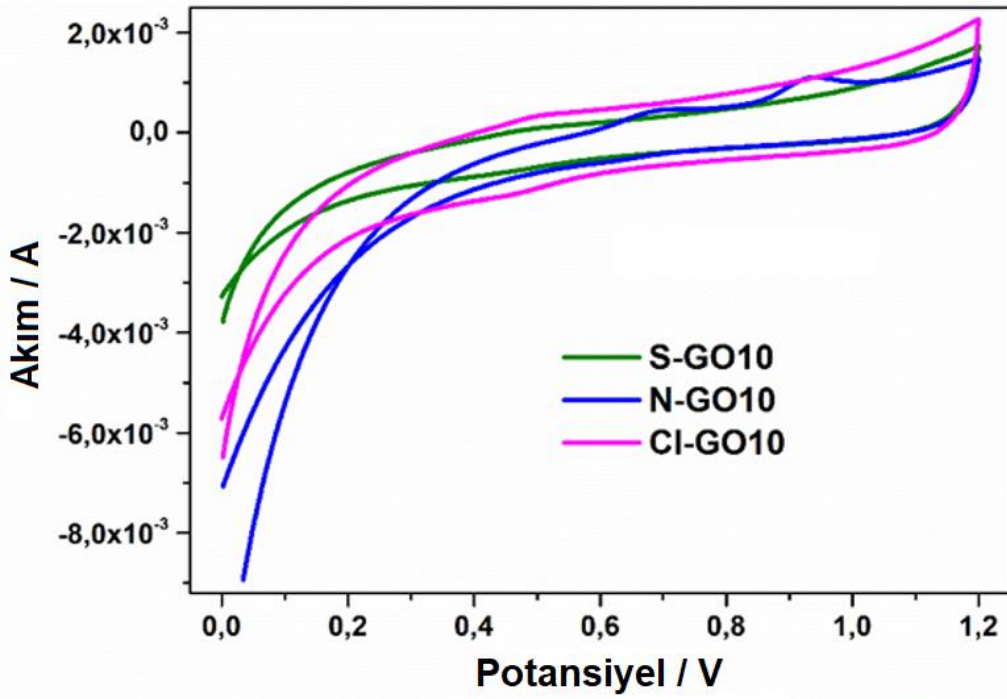
Şekil 4.228 Kronoamperometri ile 1, 3, 5 ve 10 dakikada hazırlanan klor katkılı grafen oksit elektrotlarının 1.0 M H_2SO_4 içerisinde 0 ile 1.2 V potansiyel aralığında 50mV.s^{-1} tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramları



Şekil 4.229 Kronoamperometri ile 1, 3, 5 ve 10 dakikada hazırlanan azot katkılı grafen oksit elektrotlarının 1.0 M H_2SO_4 içerisinde 0 ile 1.2 V potansiyel aralığında 50mV.s^{-1} tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramları



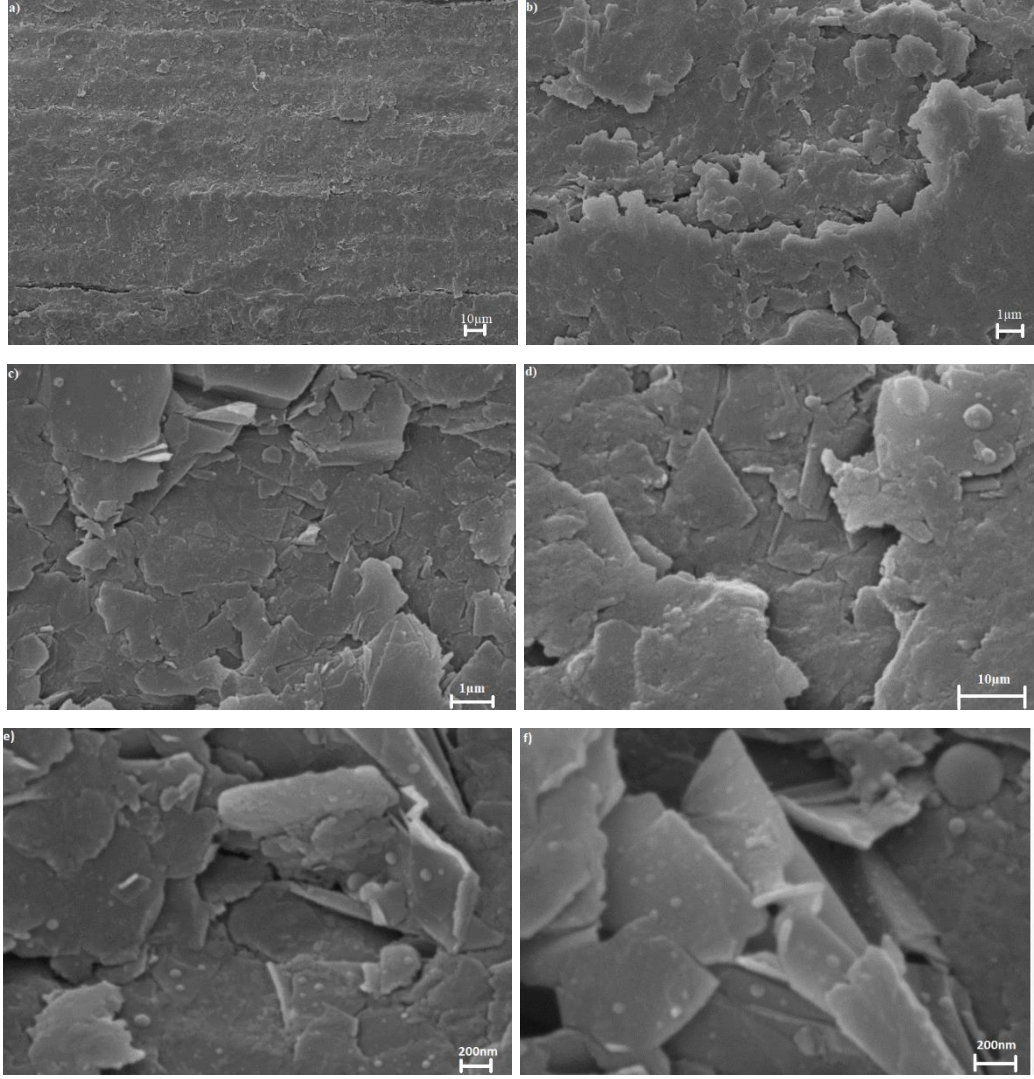
Şekil 4.230 Kromoamperometri ile 1, 3, 5 ve 10 dakikada hazırlanan kükürt katkılı grafen oksit elektrotlarının 1.0 M H_2SO_4 içerisinde 0 ile 1.2 V potansiyel aralığında 50mV.s^{-1} tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramları



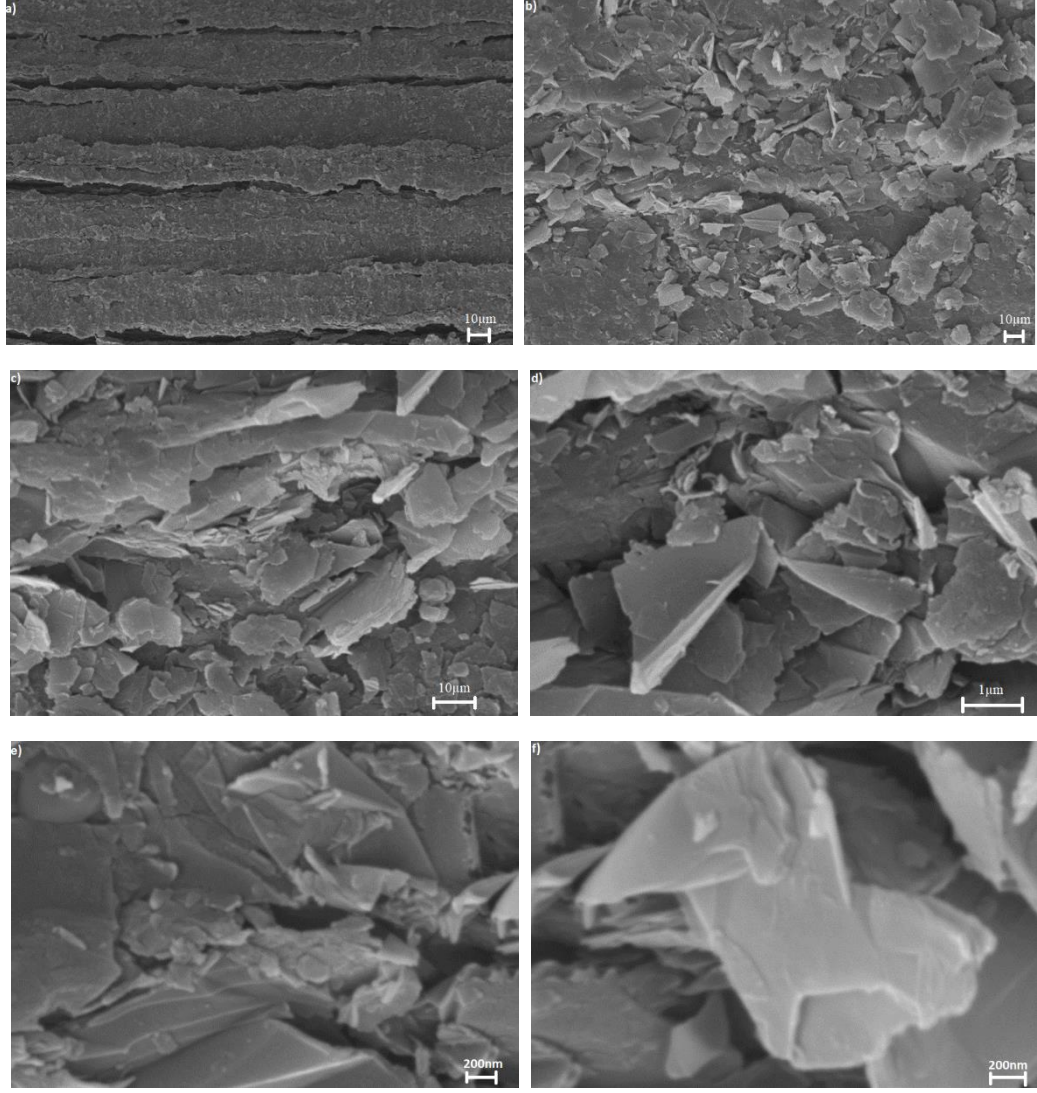
Şekil 4.231 Kromoamperometri ile 10 dakikada hazırlanan kükürt,azot ve klor katkılı grafen oksit elektrotlarının 1.0 M H_2SO_4 içerisinde 0 ile 1.2 V potansiyel aralığında 50mV.s^{-1} tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramları

4.66 S-Katkılı, N-Katkılı ve Cl-Katkılı Grafen Oksit Elektrotların Morfolojik Karakterizasyonu

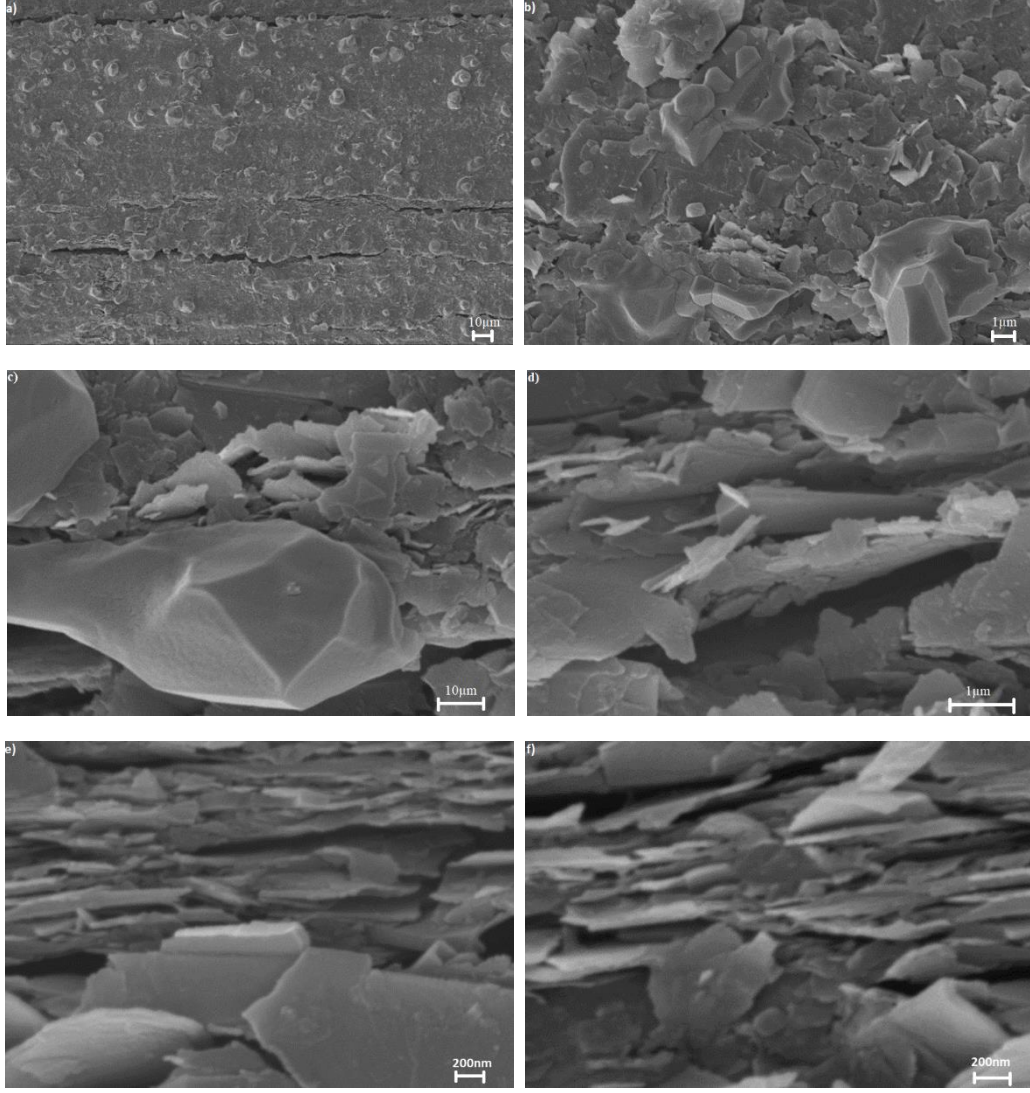
Şekil 4.191, Şekil 4.192 ve Şekil 4.193’de, farklı büyütme ölçeklerinde PGE yüzeyinde elektrokimyasal olarak sentezlenmiş S-GO, N-GO ve Cl-GO’ların SEM görüntüleri gösterilmiştir. KGE yüzeylerinde S-GO10, N-GO10 ve Cl-GO10 gibi grafen oksit tabakalarının oluşumu bu şekillerde rahatlıkla görülebilmektedir. Özellikle oluşan tabakalar elektrot yüzeyindeki grafen oksit yapısı nedeniyle optik olarak şeffaf olmadıkları gözlemlenmiştir. Burada grafen oksit tabakaları, bazal düzlemlerde karboksilik asit, epoksi ve hidroksil grupları gibi kimyasal olarak reaktif oksijen gruplarını içerir[418,468,472]. Büyütülmüş SEM görüntülerinde görüldüğü gibi, S-GO 10, N-GO 10 ve Cl-GO 10'un morfolojik yapıları, elektrolit kullanımının türüne bağlı olarak farklılık göstermiştir. Cl-GO'nun S-GO ve N-GO'dan daha fazla katlanmış dağılımlara sahip olduğu söylenebilir ve tek tek tabakalarının kenarlarını ayırt etmek mümkündür (Şekil 4.191, Şekil 4.192 ve Şekil 4.193). Ayrıca, elektrot yüzeyleri toplu olarak farklı fonksiyonel Cl, S ve N grupları ile modifiye edilmiştir.



Şekil 4.232 SGO-10 elektrodunun farklı büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri



Şekil 4.233 NGO-10 elektrodunun farklı büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri

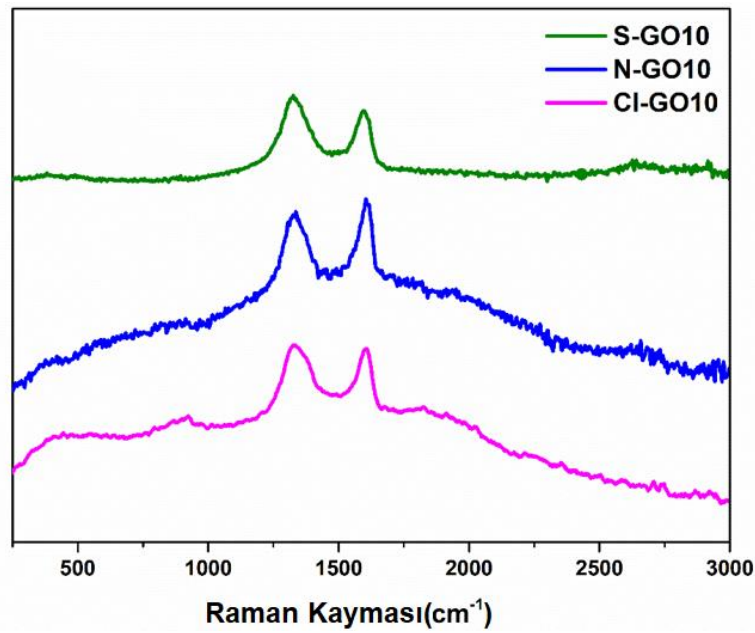


Şekil 4.234 ClGO-10 elektrodunun farklı büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri

4.67 Heteroatom katkılı Grafen Oksit Elektrotların Raman Analizi ile Karakterizasyonu

Şekil 4.194’de, S-GO10, N-GO10 ve Cl-GO10’un Raman spektrumları gösterilmiştir. 1350 cm^{-1} ve 1580 cm^{-1} ’de gözlenen Raman bantları, grafen halkalarında sp^2 hibridizasyonu ile oluşturulan tüm atom çiftlerinin bağ gerilmesi ile de ilişkili olan D-bandı ve G-bandı ile ilişkilendirilmiştir. Grafen esaslı malzemelerin optik şeffaflığına ilişkin bilgiler, I_D/I_G oranı hesaplanarak belirlenmiştir [470,471,473]. S-GO10, N-GO10 ve Cl-GO10 için hesaplanan karşılık gelen değerler 1.205, 1.193 ve 1.218 olarak hesaplanmıştır. N-GO10’un I_D/I_G oranı 1’e yakın olduğundan, GO’larda en yüksek optik şeffaflığa sahip olduğu

gözlenmiştir. Cl-GO10 elektrodunun yüzeyindeki oksijen içeren grupların fazla olması nedeniyle klor katkılı elektrotun şeffaflığı azalmıştır. Nanokristalin alan boyutu, Tuinstra ve Koenig denklemi (TK) kullanılarak hesaplanabilen ve I_D/I_G oranı ile ters orantılı olan L_a olarak temsil edilmiştir. L_a değerleri, TK denklemi kullanılarak S-GO10, N-GO10 ve Cl-GO10 için 47.2 nm, 46.7 nm ve 52.5 nm olarak hesaplanmıştır. Sp^2 hibridize karbon halkaları da S-GO10, N-GO10, Cl-GO10 için 29, 27 ve 33 olarak hesaplanmıştır. Klor katkılı grafen oksit elektrotların tabakalarında daha fazla halka oluşmuştur. Bu sonuca muhtemelen, nitrojen ve sülfürinkinden daha düşük olan atomik klor yarıçapı neden olmuştur.



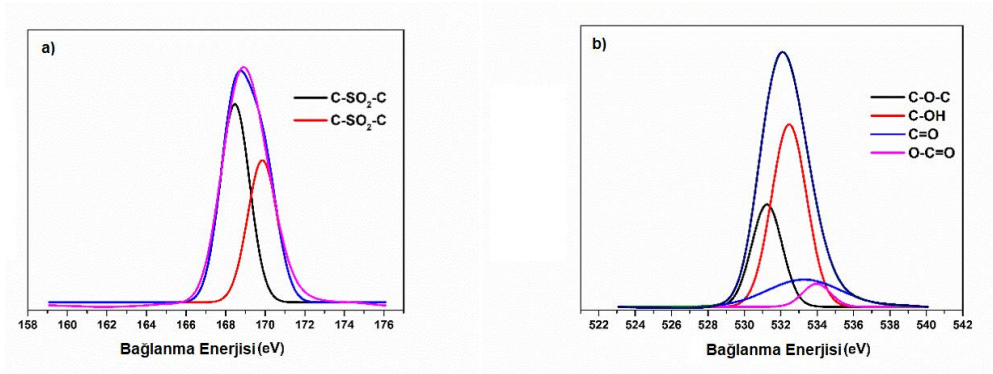
Şekil 4.235 S-GO10, N-GO10 ve Cl-GO10 elektrotlarının Raman Spektrumları

4.68 Heteroatom Katkılı Grafen Oksit Elektrotların XPS Analizi ile

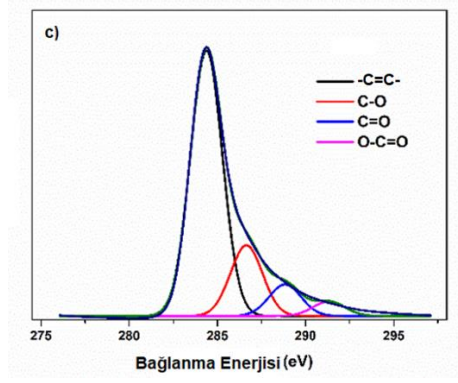
Karakterizasyonu

GO esaslı elektrot yüzeyinde oluşan fonksiyonel grupların kimyasal yapısını belirlemek için X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi yapılmıştır. Şekil 4.195, Şekil 4.196 ve Şekil 4.197’de, S, N ve Cl katkılı grafen oksit elektrotlarının XPS spektrumlarını gösterilmiştir. 167.5 eV ve 169.78 eV’de belirlenen pikler -C-SOx-C- oluşumunu göstermiştir (Şekil 4.195a). S-GO’nun O1s XPS spektrumunda, -O-C-O-, -C-OH, -C = O ve -C-O-C- gruplarının oluşumuna karşılık gelen 531.3 eV, 532.52 eV, 533.43 eV ve 536.61 eV’de pik noktaları belirlenmiştir (Şekil.

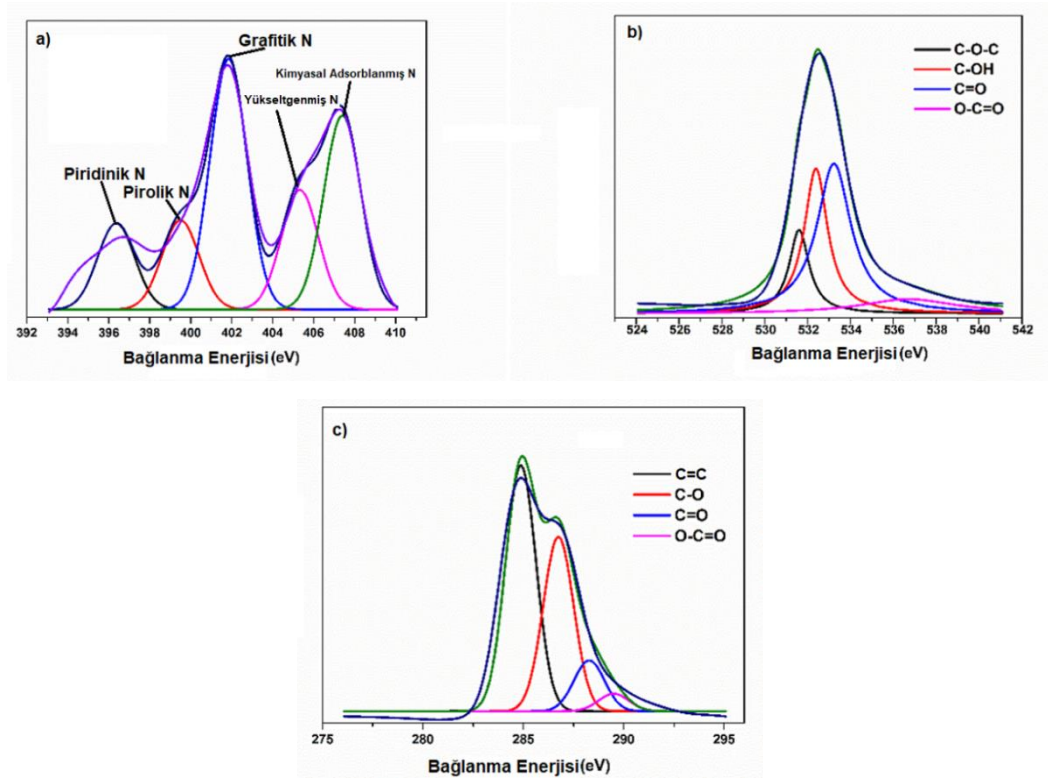
4.195b). S-GO'nun C1s XPS spektrumu Şekil 4.195c'de gösterilmiştir. S-GO'nun C1s spektrumunda $-C=C-$, $-C-O-$, $-C=O$ ve $-O-C=O$ bağlarının oluşumu 284.61 eV, 286.44 eV, 287.83 eV ve 289.25 civarında elde edilen piklerle gösterilmiştir [474,475]. N-GO'nun N1s XPS spektrumu Şekil 4.196a'da verilmiştir. 399.31 eV, 400.12 eV, 401.5 eV, 402.7 eV ve 405.9 eV'de belirlenen pikler piridin, pirolitik, grafitik nitrojen, oksitlenmiş nitrojen ve kimyasal emilmiş nitrojen ile ilişkilendirilmiştir [490]. N-GO'nun O1s XPS spektrumu, $-O-C-O-$, $-C-OH$, $-C=O$ ve $-C-O-C-$ bağlarının oluşumuyla ilişkili 531.22 eV, 532.41 eV, 533.61 eV ve 536.55 eV civarında piklere sahip oldukları gözlenmiştir (Şekil 4.196b). $-C=C-$, $-C-O-$, $-C=O$, $-O-C-O-$ oluşumu 284,49 eV, 286,48 eV, 287,78 eV ve 289,30 eV civarında elde edilen piklere göre N-GO'nun C1s XPS spektrumunda gösterilmiştir (Şekil 4.196c) [491]. Cl-GO'nun Cl1s XPS spektrumu Şekil 4.197a'da verilmiştir. 198.9 eV, 199.8 eV ve 201.6 eV civarındaki pikler klor bağı, Cl-C ve Cl-C = O bağlarının iyonik yapısını göstermiştir [478,479]. Cl-GO'nun O1s XPS spektrumlarında 531.42 eV, 532.52 eV, 533.48 eV ve 536.38 eV değerlerindeki pikler O-C-O, C-OH, C = O ve -C-O-C- bağlarının oluşumunu göstermiştir. $-C=C-$, $-C-O-$, $-C=O$, O-C-O gruplarının oluşumu da 284.55 eV, 286.54 eV, 287.76 eV ve 289.25 eV civarında elde edilen piklerle Cl-GO'nun C1s XPS spektrumunda belirlenmiştir [480,481].



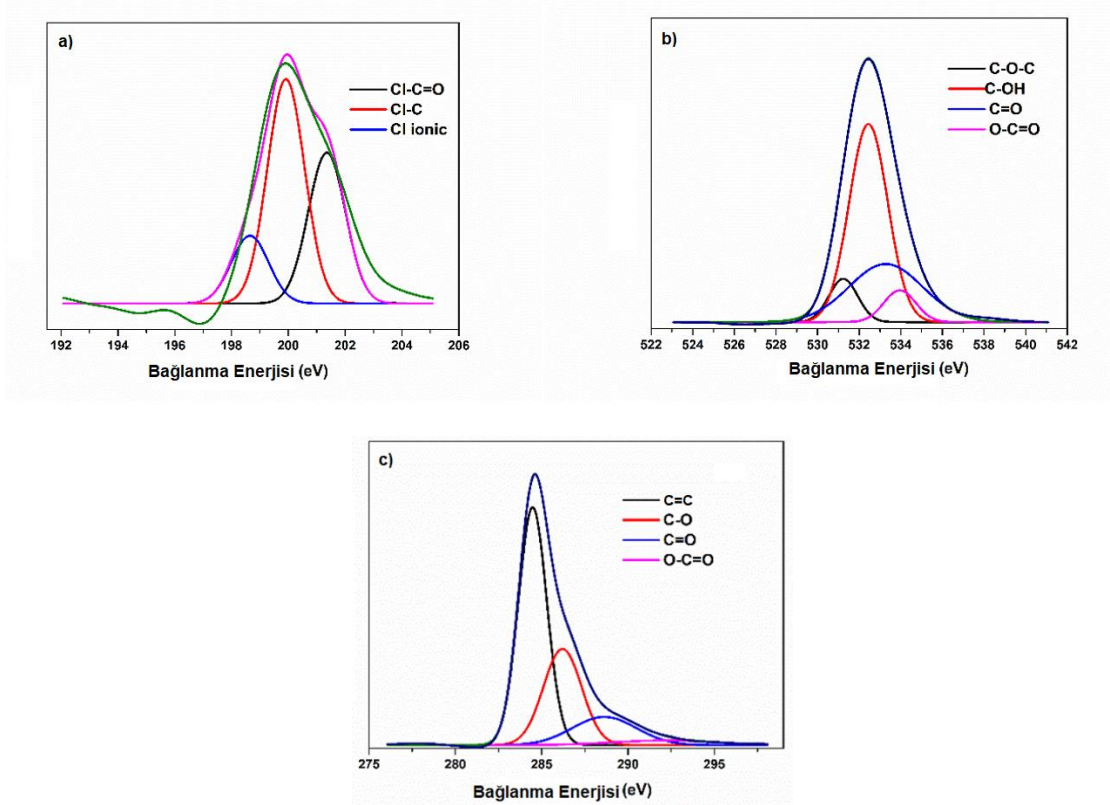
Şekil 4.236 S-GO10 elektrodunun a) S2p, b) O1s ve c) C1s XPS spektrumları



Şekil 4.237 S-GO10 elektrodunun a) S2p, b) O1s ve c) C1s XPS spektrumları (devamı)



Şekil 4.238 N-GO10 elektrodunun a) N1s, b) O1s ve c) C1s XPS spektrumları



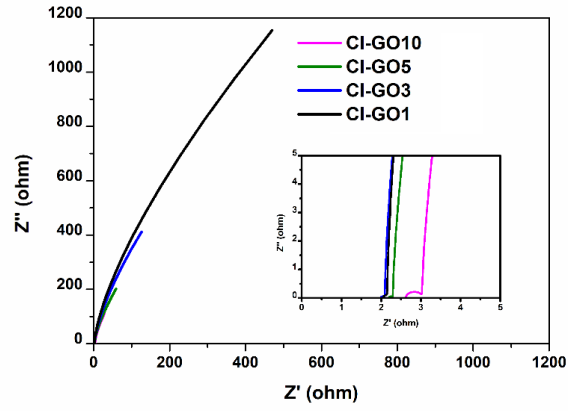
Şekil 4.239 Cl-GO10 elektrodunun a) Cl1s, b) O1s ve c) C1s XPS spektrumları

4.69 Heteroatom Katkılı Grafen Oksit Elektrotların Elektrokimyasal Empedans Spektroskopik Analizi

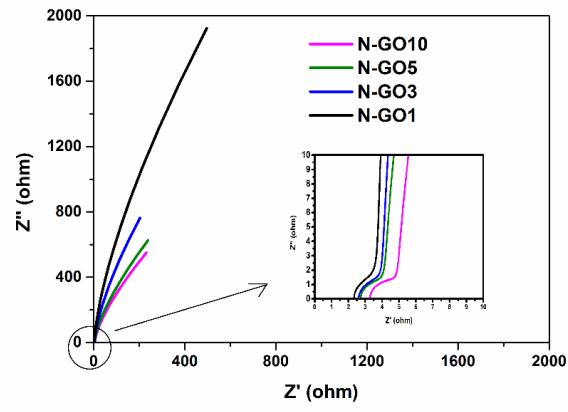
Modifiye edilmiş elektrotların elektrokimyasal özelliklerini belirlemek için EIS analizi de yapılmıştır. Bu aşamada, her bir spektruma Şekil 4.198'de verilen eşdeğer bir devre modeline göre fitlenmiştir. EIS analizinde, uygulama işleminden sonra çözelti direnci (R_s), yük transfer dirençleri (R_{ct}), çift tabaka kapasitansları (C_{dl}) ve Warburg empedans (W) değerleri çalışılmıştır [479,482]. Elektrokimyasal reaksiyonlarda yük transfer direnci R_{ct} değerleri ile ilişkilidir [497]. C_{dl} değerleri, elektrotun kapasitif özellikleri hakkında bilgi sağlayabilir ve W değerleri, mobil iyonların gözenekli elektrot yüzeyine difüzyon hızı ile ilgilidir [498]. Şekil 4.198a'da, klor katkılı grafen oksit esaslı elektrotların yerleştirilmiş elektrokimyasal empedans spektrumları gösterilmiştir. Burada, her elektrottaki çözelti direnci, analizler aynı elektrolit bileşimi içinde gerçekleştirildiğinden neredeyse aynı olduğu gözlenmiştir. Yük transfer direnci, hız kontrollü elektrokimyasal reaksiyon sırasında elektrotların elektron transferindeki sertliği

gösteren artan hazırlama süresinin bir fonksiyonu olarak artmıştır (Tablo 4.41). Bu sonuç elektrot yüzeyinde klor bazlı fonksiyonel grupların miktarının artmasına neden olmuştur. Cdl1 ve Cdl2, Cl-GO1'den Cl-GO10'a elektrotların gelişmiş kapasitif özelliklerini gösteren klor katkılı grafen oksit esaslı elektrotların hazırlanmasının bir fonksiyonu olarak artışlar gözlenmiştir (Tablo 4.41). Hareketli iyonların gözenekli elektrot yüzeyine difüzyonu en yüksek Cl-GO10'da olmuştur (Tablo 4.41). Bu aynı zamanda, artan hazırlık süresinin bir fonksiyonu olarak elektrot yüzeyinde artan gözenekliliği desteklemiştir. Şekil 4.198b', nitrojen katkılı grafen oksit esaslı elektrotların fitlenmiş EIS spektrumları gösterilmiştir. Tablo 4.41'de görülebileceği gibi, elektrotların çözelti direncinin hemen hemen aynı olduğu gözlenmiştir. N-GO1'den N-GO10'a elektrotların hazırlık süresinin artmasıyla kapasitif özellikler artmıştır. Burada, N-GO1'den N-GO10'a kadar elektrotların oluşan aktif tarafları ve artan gözenekliliği, elektrotların kapasitif özelliğini artırmıştır (Tablo 4.41). Warburg empedans değeri, elektrotun bu bileşimindeki en yüksek porozite ile ilişkili olan N-GO10'da en yüksek değer olduğu bulunmuştur (Tablo 4.41). S-GO'ların EIS spektrumlarında, grafitik tabakaların grafenik tabakalara dönüşümü sırasında kükürt içeren fonksiyonel grupların modifikasyonu ile KGE yüzeyinde artan kapasitif özellikler gözlenmiştir (Şekil 4.198c). Kükürt katkılı grafen oksit esaslı elektrotların hazırlama süresinin artmasıyla Cdl1 ve Cdl2 değerleri artmıştır (Tablo 4.41). CV ve EIS analizine göre 10 dakikada hazırlanan elektrotlar olarak optimum elektrot bileşimleri seçilmiştir. Kronoamperometri ile ve dönüşümlü şarj-deşarj testleri elektrotların bu bileşimi ile gerçekleştirilmiştir.

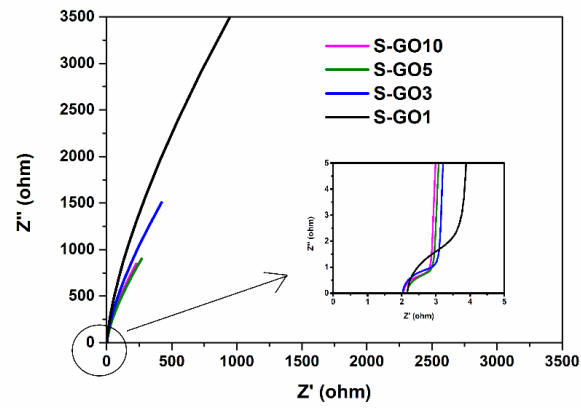
a)



b)



c)



Şekil 4.240 a) Cl-GO10, b) N-GO10 ve c) S-GO10 elektrodunun Empedans Spektrumları

Tablo 4.41 S-GO , N-GO ve Cl-GO elektrotlarının 1.0 M H₂SO₄ fitlenmiş EIS spektrum verileri

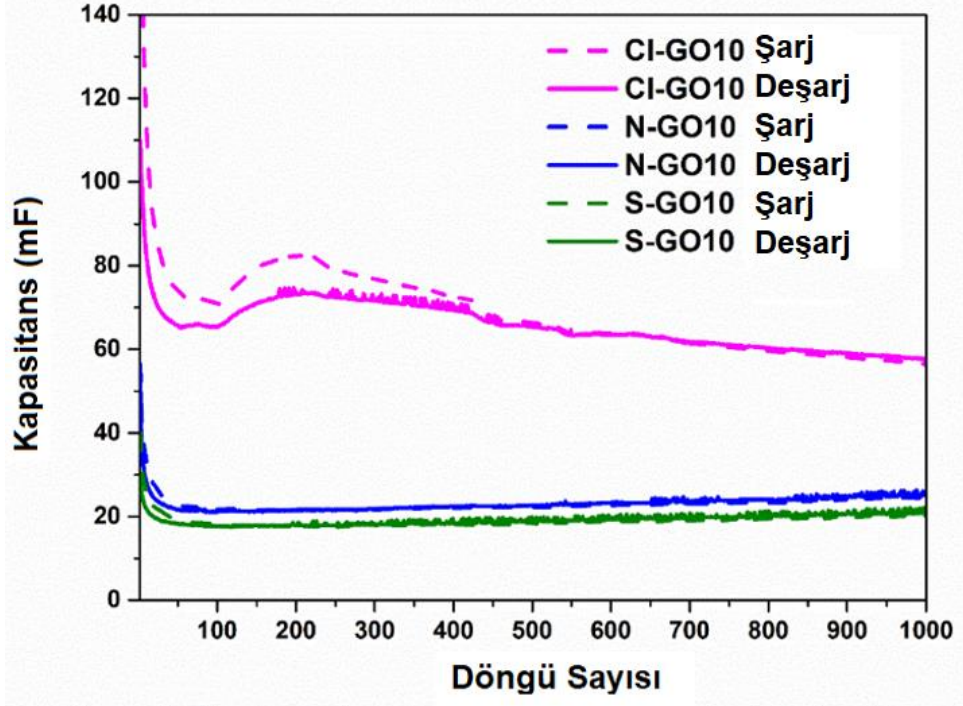
Elektrot	Rs (Ω)	Rct (Ω)	CPE ₁ (F)	CPE ₂ (F)	Z w
S-GO1	2,170	1,703	353,3e-6	773,4e-6	202,5e-6
S-GO3	2,031	1,092	485,0e-6	1,775e-3	484,4e-6
S-GO5	2,156	803,9e-3	933,5e-6	2,873e-3	851,3e-6
S-GO10	2,051	826,6e-3	908,5e-6	3,253e-3	828,1e-6
N-GO1	2,330	1,382	722,3e-6	1,450e-3	352,7e-6
N-GO3	2,610	1,407	1,337e-3	3,631e-3	906,2e-6
N-GO5	2,723	1,429	1,091e-3	3,505e-3	1,481e-3
N-GO10	3,014	1,647	838,2e-6	3,655e-3	1,811e-3
Cl-GO1	2,046	135,0e-3	534,7e-6	1,769e-3	852,9e-6
Cl-GO3	1,992	101,0e-3	553,2e-6	6,219e-3	1,896e-3
Cl-GO5	2,191	105,0e-3	617,6e-6	13,22e-3	3,638e-3
Cl-GO10	2,622	406,1e-3	750,3e-6	25,96e-3	5,404e-3

4.70 Heteroatom Katkı Elektrotların Süperkapasitör Uygulaması İçin Dönüşümlü Şarj-Deşarj Testleri

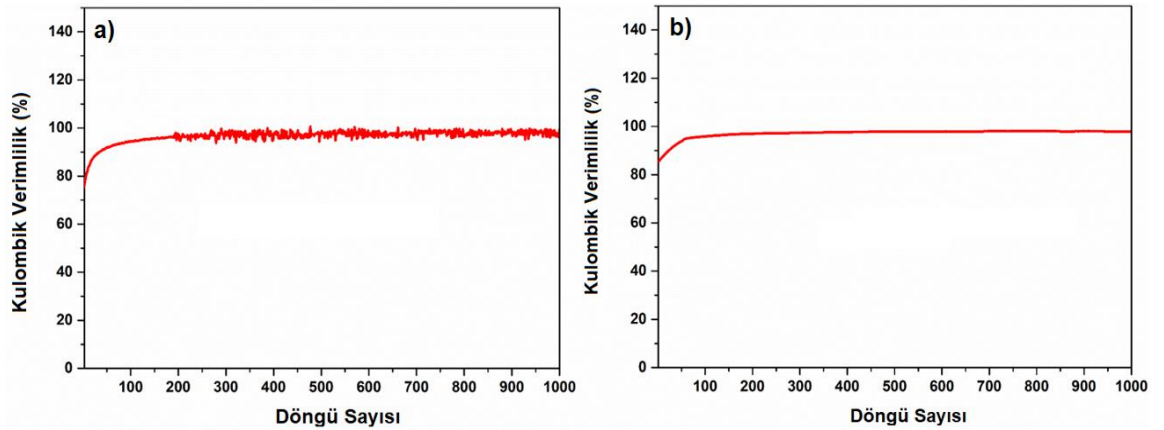
Hazırlanan elektrotların 1000 döngü boyunca kapasitif özelliklerini belirlemek için dönüşümlü şarj-deşarj testleri yapılmıştır. Şekil 4.199’da, 1000 şarj-deşarj döngüsü sırasında elektrotların kapasitansı gösterilmiştir. Cl-GO10 elektrodunun spesifik kapasitansının 1098 mF.cm⁻² değer ile en yüksek ilk alan kapasitansına sahip olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.199 ve Tablo 4.42). Elektrot en yüksek alan kapasitesine sahip olmasına rağmen, 1000.döngüde ilk alan kapasitansının

%50'sini kaybetmiştir. Bu sonuç elektrot yüzeyinde oluşan grubun yapısından kaynaklanabilir. Burada, Cl-GO10 yüzeyinde oluşan daha gözenekli yan ve daha az sterik etkiler, daha yüksek alan kapasitansının elde edilmesini sağlamıştır. Bununla birlikte, bu sterik etkiler ve elektrot yüzeyindeki fonksiyonel grupları içeren yüksek miktarda heteroatom (Cl), artan şarj-deşarj döngüsü sırasında elektrolit iyonlarının desorpsiyon oranını düşürmüştür (Şekil 4.199). S-GO10 ve N-GO gibi diğer elektrotlarda benzer sonuçlar gözlemlenmesine rağmen, bu elektrot sistemlerinde başlangıç kapasitesindeki kaybın daha düşük olduğu gözlenmiştir. Bu sonuç aynı zamanda grafen oksit esaslı elektrotlarda daha az miktarda heteroatom (-N ve -S) ile ilişkili olabilir (Şekil 4.199). Literatürde, heteroatomların güçlü atomik bağlarla grafit yapıya sorunsuz bir şekilde katılabileceği ve yük aktarım hızını artırabileceği açıklanmıştır [195,313]. Elektrotları karşılaştırırken, heteroatom katkılı grafen oksit esaslı malzemeler, klor katkısının kapasitansı en çok artırdığı görülmüştür. Bu, klor içeren fonksiyonel grupların ve klorin heteroatom katkısının, Cl-katkısının etkisinin p-tipi olduğu ve ayrıca -S ve -N'nin n-tipi katkısının daha fazla kusura neden olduğu yapısal kusurların yüksek derecesiyle ilişkili olabilir [215][499]. Ayrıca, grafen oksit yapısına dahil edilmiş -Cl atomları elektron hareketliliğini ve iyon erişilebilir yüzey alanını artırabilir, bu da klor katkılı grafen oksit esaslı elektrot tarafından sergilenen daha büyük yük kapasitansı ile açıklanabilir. Ayrıca, grafen yapısında Cl katkılı atomlarla elektron çekme etkileri oluşturulabilir ve bunun sonucu olarak elektriksel iletkenlik artmıştır [113,153]. N-GO10 ve S-GO10'un ilk alan kapasitansı 533.2 ve 206.4 mF.cm⁻² olarak belirlenmiştir (Şekil 4.199). Şarj vedeşarj eğrilerinde her elektrot için küçük bir boşluk (~0.05 V) gözlemlenmesine rağmen, elektrotların alan kapasitansı literatüre göre göreceli olarak yüksek olduğu bulunmuştur (Tablo 4.43). Ayrıca, elektrotlar 1000 döngü şarj-deşarj için iyi bir dönüşümlü şarjdeşarj kararlılığı göstermiştir. Elektrotların kulombik verimleri Şekil 4.200'de görülebilir. Cl-GO10, 1000 şarj-deşarj döngüsü sırasında en düşük (yaklaşık% 95±2) kulombik verime sahip oldukları gözlenmiştir. Yeni güç yoğunluğu ve enerji yoğunluğu Cl-GO10 elektrodu için 460,2 mJ.cm⁻² ve 3,15 mW.cm⁻², N-GO10 elektrodu için 236,4 mJ.cm⁻² ve 3,44 mW.cm⁻² ve S-GO10

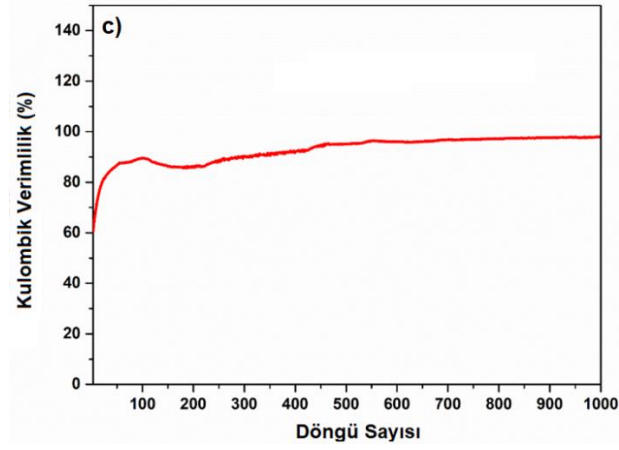
elektrodu için 6 mJ.cm^{-2} ve $4,82 \text{ mW.cm}^{-2}$ olarak hesaplanmıştır,. Modifiye edilmiş elektrotların daha yüksek alan kapasitansları ve literatürle karşılaştırmaları Tablo 4.43'te gösterilmiştir. GO'ların, bazı metal oksit esaslı elektrotlardan ve polimer bazlı elektrotlardan daha yüksek alan kapasitesine sahip oldukları gösterilmiştir (Tablo 4.43).



Şekil 4.241 S-GO10, N-GO10 ve Cl-GO10 elektrotlarının $1.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ elektroliti içerisindeki 1000 döngü boyunca elde edilen spesifik kapasitansları



Şekil 4.242 Elektrotlarının şarj deşarj döngüleri boyunca elde edilen kulombik verimlilikleri a) S-GO10, b) N-GO10 ve c) Cl-GO10



Şekil 4.243 Elektrotlarının şarj deşarj döngüleri boyunca elde edilen kulombik verimlilikleri a) S-GO10, b) N-GO10 ve c) Cl-GO10 (devamı)

Tablo 4.42 S-GO10, N-GO10 ve Cl-GO10 elektrotlarının geometrik yüzey alanları ve spesifik kapasitans değerleri

Elektrot	Geometrik Yüzey Alanı (cm ²)	Spesifik Kapasitans (mF.cm ⁻²)
S-GO10	0.1	206,4
N-GO10	0.1	533,2
Cl-GO10	0.1	1098

Tablo 4.43 S-GO10, N-GO10 ve Cl-GO10 grafen oksit elektrotlarının spesifik kapasitanslarının literatürle karşılaştırılması

Elektrot	Elektrolit	Spesifik Kapasitans (mF.cm ⁻²)	Akım Yoğunluğu (mA.cm ⁻²)	Ref.
NiO/rGO	1 M KOH	248	1	[500]
PPy-GO/CNTs	1 M Na ₂ SO ₄	142.2	1	[501]
GN/AC/MnO ₂	1 M KCl	1231	0.5	[335]
GO/PPy	1 M KCl	387.6	0.2	[502]

Tablo 4.44 S-GO10, N-GO10 ve Cl-GO10 grafen oksit elektrotlarının spesifik kapasitelerinin literatürle karşılaştırılması (devamı)

G/TS/TO	6 M KOH	148.5	0.1	[503]
ERGO/CF	PVA/H ₃ PO ₄	307	0.02	[504]
GH/ZHS	PVA/H ₃ PO ₄	608	1	[505]
rGO	1 M H ₃ PO ₄	80.2	2	[506]
Selüloz/rGO/Ag/Fe ₂ O ₃	LiCl/PVA	2044	20	[507]
2D-LCO//Fe ₂ O ₃ /FeOOH	1 M LiCl	310	10	[508]
S-GO10	1 M H ₂ SO ₄	206.4	10	Bu çalışma
N-GO10	1 M H ₂ SO ₄	533.2	10	Bu çalışma
Cl-GO10	1 M H ₂ SO ₄	1098	10	Bu çalışma

-
- [1] J. Xia, F. Chen, J. Li, and N. Tao, "Measurement of the quantum capacitance of graphene," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 4, no. 8, pp. 505–509, Aug. 2009, doi: 10.1038/nnano.2009.177.
- [2] Q. Ke and J. Wang, "Graphene-based materials for supercapacitor electrodes – A review," *J. Mater.*, vol. 2, no. 1, pp. 37–54, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.jmat.2016.01.001.
- [3] C. Mattevi *et al.*, "Evolution of Electrical, Chemical, and Structural Properties of Transparent and Conducting Chemically Derived Graphene Thin Films," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, no. 16, pp. 2577–2583, Aug. 2009, doi: 10.1002/adfm.200900166.
- [4] Q. Cheng, J. Tang, J. Ma, H. Zhang, N. Shinya, and L.-C. Qin, "Graphene and carbon nanotube composite electrodes for supercapacitors with ultra-high energy density," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, no. 39, p. 17615, 2011, doi: 10.1039/c1cp21910c.
- [5] L. T. Le, M. H. Ervin, H. Qiu, B. E. Fuchs, and W. Y. Lee, "Graphene supercapacitor electrodes fabricated by inkjet printing and thermal reduction of graphene oxide," *Electrochem. commun.*, vol. 13, no. 4, pp. 355–358, Apr. 2011, doi: 10.1016/j.elecom.2011.01.023.
- [6] J. Chen, C. Li, and G. Shi, "Graphene Materials for Electrochemical Capacitors," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 4, no. 8, pp. 1244–1253, Apr. 2013, doi: 10.1021/jz400160k.
- [7] A. A. Koós, F. Dillon, E. A. Obraztsova, A. Crossley, and N. Grobert, "Comparison of structural changes in nitrogen and boron-doped multi-walled carbon nanotubes," *Carbon N. Y.*, vol. 48, no. 11, pp. 3033–3041, Sep. 2010, doi: 10.1016/j.carbon.2010.04.026.
- [8] H. M. Jeong *et al.*, "Nitrogen-Doped Graphene for High-Performance Ultracapacitors and the Importance of Nitrogen-Doped Sites at Basal Planes," *Nano Lett.*, vol. 11, no. 6, pp. 2472–2477, Jun. 2011, doi: 10.1021/nl2009058.
- [9] Z. Wen *et al.*, "Crumpled Nitrogen-Doped Graphene Nanosheets with Ultrahigh Pore Volume for High-Performance Supercapacitor," *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 41, pp. 5610–5616, Nov. 2012, doi: 10.1002/adma.201201920.
- [10] T. O. Wehling *et al.*, "Molecular Doping of Graphene," *Nano Lett.*, vol. 8, no. 1, pp. 173–177, Jan. 2008, doi: 10.1021/nl072364w.
- [11] R. Lv and M. Terrones, "Towards new graphene materials: Doped graphene sheets and nanoribbons," *Mater. Lett.*, vol. 78, pp. 209–218, Jul. 2012, doi: 10.1016/j.matlet.2012.04.033.

- [12] H. Wang *et al.*, “Nitrogen-doped graphene nanosheets with excellent lithium storage properties,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 14, p. 5430, 2011, doi: 10.1039/c1jm00049g.
- [13] P. Simon and Y. Gogotsi, “Materials for electrochemical capacitors,” *Nat. Mater.*, vol. 7, no. 11, pp. 845–854, Nov. 2008, doi: 10.1038/nmat2297.
- [14] J. S. Artal, R. Bandrés, and G. Fernández, “ULISES: Autonomous mobile robot using ultracapacitors-storage energy system,” *Renew. Energy Power Qual. J.*, vol. 1, no. 9, pp. 1105–1110, May 2011, doi: 10.24084/repqj09.558.
- [15] A. . Bernardes, D. C. . Espinosa, and J. A. . Tenório, “Recycling of batteries: a review of current processes and technologies,” *J. Power Sources*, vol. 130, no. 1–2, pp. 291–298, May 2004, doi: 10.1016/j.jpowsour.2003.12.026.
- [16] B. E. Conway, *Scientific fundamentals and technological applications*. 2013.
- [17] R. B. Marichi, V. Sahu, R. K. Sharma, and G. Singh, “Efficient, Sustainable, and Clean Energy Storage in Supercapacitors Using Biomass-Derived Carbon Materials,” in *Handbook of Ecomaterials*, Cham: Springer International Publishing, 2018, pp. 1–26.
- [18] Y. Liang, W. Zhang, D. Wu, Q.-Q. Ni, and M. Q. Zhang, “Interface Engineering of Carbon-Based Nanocomposites for Advanced Electrochemical Energy Storage,” *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 14, p. 1800430, Jul. 2018, doi: 10.1002/admi.201800430.
- [19] R. Kötz and M. Carlen, “Principles and applications of electrochemical capacitors,” *Electrochim. Acta*, vol. 45, no. 15–16, pp. 2483–2498, May 2000, doi: 10.1016/S0013-4686(00)00354-6.
- [20] B. E. Conway, “Transition from ‘Supercapacitor’ to ‘Battery’ Behavior in Electrochemical Energy Storage,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 138, no. 6, pp. 1539–1548, Jun. 1991, doi: 10.1149/1.2085829.
- [21] J. Xie, P. Yang, Y. Wang, T. Qi, Y. Lei, and C. M. Li, “Puzzles and confusions in supercapacitor and battery: Theory and solutions,” *J. Power Sources*, vol. 401, pp. 213–223, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.08.090.
- [22] S. Shahzad *et al.*, “Ionic Liquids as Environmentally Benign Electrolytes for High-Performance Supercapacitors,” *Glob. Challenges*, vol. 3, no. 1, p. 1800023, Jan. 2019, doi: 10.1002/gch2.201800023.
- [23] E. Frackowiak, “Carbon materials for supercapacitor application,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 9, no. 15, p. 1774, 2007, doi: 10.1039/b618139m.
- [24] G. Pognon, T. Brousse, and D. Bélanger, “Effect of molecular grafting on the pore size distribution and the double layer capacitance of activated carbon for electrochemical double layer capacitors,” *Carbon N. Y.*, vol. 49, no. 4, pp. 1340–1348, Apr. 2011, doi: 10.1016/j.carbon.2010.11.055.
- [25] M. Salanne *et al.*, “Efficient storage mechanisms for building better supercapacitors,” *Nat. Energy*, vol. 1, no. 6, p. 16070, Jun. 2016, doi:

10.1038/nenergy.2016.70.

- [26] Y. Liu *et al.*, “New Insight into the Mechanism of Multivalent Ion Hybrid Supercapacitor: From the Effect of Potential Window Viewpoint,” *Small*, vol. 16, no. 46, p. 2003403, Nov. 2020, doi: 10.1002/smll.202003403.
- [27] H. Wang, M. Wang, and Y. Tang, “A novel zinc-ion hybrid supercapacitor for long-life and low-cost energy storage applications,” *Energy Storage Mater.*, vol. 13, pp. 1–7, Jul. 2018, doi: 10.1016/j.ensm.2017.12.022.
- [28] T. Peppel, G. Sartorelli, and A. Schneuwly, “Elimination of high power delivery rates by energy storage in supercapacitors,” in *2005 European Conference on Power Electronics and Applications*, 2005, vol. 2005, p. 10 pp.-pp.P.10, doi: 10.1109/EPE.2005.219596.
- [29] P. Mars, “A survey of supercapacitors, their applications, power design with supercapacitors, and future directions,” in *2011 IEEE Technology Time Machine Symposium on Technologies Beyond 2020*, Jun. 2011, pp. 1–2, doi: 10.1109/TTM.2011.6005184.
- [30] A. Stepanov, I. Galkin, and L. Bisenieks, “Implementation of supercapacitors in uninterruptible power supplies,” in *2007 European Conference on Power Electronics and Applications*, 2007, pp. 1–7, doi: 10.1109/EPE.2007.4417559.
- [31] P. Thounthong, S. Rael, and B. Davat, “Control Strategy of Fuel Cell and Supercapacitors Association for a Distributed Generation System,” *IEEE Trans. Ind. Electron.*, vol. 54, no. 6, pp. 3225–3233, Dec. 2007, doi: 10.1109/TIE.2007.896477.
- [32] J. Bauman and M. Kazerani, “A Comparative Study of Fuel-Cell–Battery, Fuel-Cell–Ultracapacitor, and Fuel-Cell–Battery–Ultracapacitor Vehicles,” *IEEE Trans. Veh. Technol.*, vol. 57, no. 2, pp. 760–769, Mar. 2008, doi: 10.1109/TVT.2007.906379.
- [33] Haimin Tao, J. L. Duarte, and M. A. M. Hendrix, “Line-Interactive UPS Using a Fuel Cell as the Primary Source,” *IEEE Trans. Ind. Electron.*, vol. 55, no. 8, pp. 3012–3021, Aug. 2008, doi: 10.1109/TIE.2008.918472.
- [34] C.-Z. Yuan, B. Gao, and X.-G. Zhang, “Electrochemical capacitance of NiO/Ru0.35V0.65O2 asymmetric electrochemical capacitor,” *J. Power Sources*, vol. 173, no. 1, pp. 606–612, Nov. 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.04.034.
- [35] D. Shin, K. Lee, and N. Chang, “Fuel economy analysis of fuel cell and supercapacitor hybrid systems,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 3, pp. 1381–1390, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.10.103.
- [36] A. Adib and R. Dhaouadi, “Modeling and analysis of a regenerative braking system with a battery-supercapacitor energy storage,” in *2017 7th International Conference on Modeling, Simulation, and Applied Optimization (ICMSAO)*, Apr. 2017, pp. 1–6, doi: 10.1109/ICMSAO.2017.7934897.

- [37] M. Hassanaliyagh, T. Soyata, A. Nadeau, and G. Sharma, "UR-SolarCap: An Open Source Intelligent Auto-Wakeup Solar Energy Harvesting System for Supercapacitor-Based Energy Buffering," *IEEE Access*, vol. 4, pp. 542–557, 2016, doi: 10.1109/ACCESS.2016.2519845.
- [38] L. L. Zhang and X. S. Zhao, "Carbon-based materials as supercapacitor electrodes," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 9, p. 2520, 2009, doi: 10.1039/b813846j.
- [39] A. M. Abioye and F. N. Ani, "Recent development in the production of activated carbon electrodes from agricultural waste biomass for supercapacitors: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 52, pp. 1282–1293, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.rser.2015.07.129.
- [40] R. Dubey and V. Guruviah, "Review of carbon-based electrode materials for supercapacitor energy storage," *Ionics (Kiel)*, vol. 25, no. 4, pp. 1419–1445, Apr. 2019, doi: 10.1007/s11581-019-02874-0.
- [41] R. A. Fisher, M. R. Watt, and W. Jud Ready, "Functionalized Carbon Nanotube Supercapacitor Electrodes: A Review on Pseudocapacitive Materials," *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 2, no. 10, pp. M3170–M3177, Oct. 2013, doi: 10.1149/2.017310jss.
- [42] S. Lehtimäki, M. Suominen, P. Damlin, S. Tuukkanen, C. Kvarnström, and D. Lupo, "Preparation of Supercapacitors on Flexible Substrates with Electrodeposited PEDOT/Graphene Composites," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 40, pp. 22137–22147, Oct. 2015, doi: 10.1021/acsami.5b05937.
- [43] C.-M. Yang *et al.*, "Nanowindow-Regulated Specific Capacitance of Supercapacitor Electrodes of Single-Wall Carbon Nanohorns," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 1, pp. 20–21, Jan. 2007, doi: 10.1021/ja065501k.
- [44] Y. Jiang and J. Liu, "Definitions of Pseudocapacitive Materials: A Brief Review," *ENERGY Environ. Mater.*, vol. 2, no. 1, pp. 30–37, Mar. 2019, doi: 10.1002/eem2.12028.
- [45] J. Wang *et al.*, "Pseudocapacitive materials for electrochemical capacitors: from rational synthesis to capacitance optimization," *Natl. Sci. Rev.*, vol. 4, no. 1, pp. 71–90, Jan. 2017, doi: 10.1093/nsr/nww072.
- [46] W. Wei, X. Cui, W. Chen, and D. G. Ivey, "Manganese oxide-based materials as electrochemical supercapacitor electrodes," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, no. 3, pp. 1697–1721, 2011, doi: 10.1039/C0CS00127A.
- [47] G. A. Snook, P. Kao, and A. S. Best, "Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 1, pp. 1–12, Jan. 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.06.084.
- [48] S. Balasubramaniam, A. Mohanty, S. K. Balasingam, S. J. Kim, and A. Ramadoss, "Comprehensive Insight into the Mechanism, Material Selection and Performance Evaluation of Supercapatteries," *Nano-Micro Lett.*, vol. 12, no. 1, p. 85, Dec. 2020, doi: 10.1007/s40820-020-0413-7.

- [49] A. Muzaffar, M. B. Ahamed, K. Deshmukh, and J. Thirumalai, "A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 101, pp. 123–145, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.rser.2018.10.026.
- [50] A. Afif, S. M. Rahman, A. Tasfiah Azad, J. Zaini, M. A. Islan, and A. K. Azad, "Advanced materials and technologies for hybrid supercapacitors for energy storage – A review," *J. Energy Storage*, vol. 25, p. 100852, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.est.2019.100852.
- [51] T. Zhang *et al.*, "High energy density Li-ion capacitor assembled with all graphene-based electrodes," *Carbon N. Y.*, vol. 92, pp. 106–118, Oct. 2015, doi: 10.1016/j.carbon.2015.03.032.
- [52] H. Wang, C. Guan, X. Wang, and H. J. Fan, "A High Energy and Power Li-Ion Capacitor Based on a TiO₂ Nanobelt Array Anode and a Graphene Hydrogel Cathode," *Small*, vol. 11, no. 12, pp. 1470–1477, Mar. 2015, doi: 10.1002/smll.201402620.
- [53] C. Zhong, Y. Deng, W. Hu, J. Qiao, L. Zhang, and J. Zhang, "A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 21, pp. 7484–7539, 2015, doi: 10.1039/C5CS00303B.
- [54] M. Galiński, A. Lewandowski, and I. Stępnia, "Ionic liquids as electrolytes," *Electrochim. Acta*, vol. 51, no. 26, pp. 5567–5580, Aug. 2006, doi: 10.1016/j.electacta.2006.03.016.
- [55] A. Yu, V. Chabot, and J. Zhang, *Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Delivery*. CRC Press, 2017.
- [56] D. Jiménez-Cordero, F. Heras, M. A. Gilarranz, and E. Raymundo-Piñero, "Grape seed carbons for studying the influence of texture on supercapacitor behaviour in aqueous electrolytes," *Carbon N. Y.*, vol. 71, pp. 127–138, May 2014, doi: 10.1016/j.carbon.2014.01.021.
- [57] Z. Jin, X. Yan, Y. Yu, and G. Zhao, "Sustainable activated carbon fibers from liquefied wood with controllable porosity for high-performance supercapacitors," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 30, pp. 11706–11715, 2014, doi: 10.1039/C4TA01413H.
- [58] J. Yan, Q. Wang, T. Wei, and Z. Fan, "Recent Advances in Design and Fabrication of Electrochemical Supercapacitors with High Energy Densities," *Adv. Energy Mater.*, vol. 4, no. 4, p. 1300816, Mar. 2014, doi: 10.1002/aenm.201300816.
- [59] F. Béguin, V. Presser, A. Balducci, and E. Frackowiak, "Carbons and Electrolytes for Advanced Supercapacitors," *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 14, pp. 2219–2251, Apr. 2014, doi: 10.1002/adma.201304137.
- [60] B. E. Conway, "The Double Layer at Capacitor Electrode Interfaces: Its Structure and Capacitance BT - Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications," in *Electrochemical*

Supercapacitors, 1999, pp. 105–124.

- [61] H. Oda, A. Yamashita, S. Minoura, M. Okamoto, and T. Morimoto, “Modification of the oxygen-containing functional group on activated carbon fiber in electrodes of an electric double-layer capacitor,” *J. Power Sources*, vol. 158, no. 2, pp. 1510–1516, Aug. 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.10.061.
- [62] Z. Bian *et al.*, “One-step production of N–O–P–S co-doped porous carbon from bean worms for supercapacitors with high performance,” *RSC Adv.*, vol. 10, no. 51, pp. 30756–30766, 2020, doi: 10.1039/D0RA05870J.
- [63] D. Hulicova, M. Kodama, and H. Hatori, “Electrochemical Performance of Nitrogen-Enriched Carbons in Aqueous and Non-Aqueous Supercapacitors,” *Chem. Mater.*, vol. 18, no. 9, pp. 2318–2326, May 2006, doi: 10.1021/cm060146i.
- [64] D. Hulicova-Jurcakova, A. M. Puziy, O. I. Poddubnaya, F. Suárez-García, J. M. D. Tascón, and G. Q. Lu, “Highly Stable Performance of Supercapacitors from Phosphorus-Enriched Carbons,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 14, pp. 5026–5027, Apr. 2009, doi: 10.1021/ja809265m.
- [65] Q. Qu *et al.*, “Electrochemical Performance of MnO₂ Nanorods in Neutral Aqueous Electrolytes as a Cathode for Asymmetric Supercapacitors,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 31, pp. 14020–14027, Aug. 2009, doi: 10.1021/jp8113094.
- [66] L. Demarconnay, E. Raymundo-Piñero, and F. Béguin, “A symmetric carbon/carbon supercapacitor operating at 1.6V by using a neutral aqueous solution,” *Electrochem. commun.*, vol. 12, no. 10, pp. 1275–1278, Oct. 2010, doi: 10.1016/j.elecom.2010.06.036.
- [67] T. Brousse *et al.*, “Long-term cycling behavior of asymmetric activated carbon/MnO₂ aqueous electrochemical supercapacitor,” *J. Power Sources*, vol. 173, no. 1, pp. 633–641, Nov. 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.04.074.
- [68] V. Subramanian, H. Zhu, and B. Wei, “Nanostructured MnO₂: Hydrothermal synthesis and electrochemical properties as a supercapacitor electrode material,” *J. Power Sources*, vol. 159, no. 1, pp. 361–364, Sep. 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.04.012.
- [69] J. Jiang, B. Liu, G. Liu, D. Qian, C. Yang, and J. Li, “A systematically comparative study on LiNO₃ and Li₂SO₄ aqueous electrolytes for electrochemical double-layer capacitors,” *Electrochim. Acta*, vol. 274, pp. 121–130, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.electacta.2018.04.097.
- [70] H. Zhang, L. Zhang, J. Chen, H. Su, F. Liu, and W. Yang, “One-step synthesis of hierarchically porous carbons for high-performance electric double layer supercapacitors,” *J. Power Sources*, vol. 315, pp. 120–126, May 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.03.005.
- [71] J. Chang *et al.*, “Asymmetric Supercapacitors Based on Graphene/MnO₂

- Nanospheres and Graphene/MoO₃ Nanosheets with High Energy Density,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 23, no. 40, pp. 5074–5083, Oct. 2013, doi: 10.1002/adfm.201301851.
- [72] L. Zhao, Y. Qiu, J. Yu, X. Deng, C. Dai, and X. Bai, “Carbon nanofibers with radially grown graphene sheets derived from electrospinning for aqueous supercapacitors with high working voltage and energy density,” *Nanoscale*, vol. 5, no. 11, p. 4902, 2013, doi: 10.1039/c3nr33927k.
- [73] K. Fic, G. Lota, M. Meller, and E. Frackowiak, “Novel insight into neutral medium as electrolyte for high-voltage supercapacitors,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 2, pp. 5842–5850, 2012, doi: 10.1039/C1EE02262H.
- [74] “Separators for Supercapacitors,” 2019, pp. 95–120.
- [75] N. S. M. Nor *et al.*, “Nanoporous separators for supercapacitor using activated carbon monolith electrode from oil palm empty fruit bunches,” in *AIP Conference Proceedings*, 2014, vol. 1586, pp. 68–73, doi: 10.1063/1.4866732.
- [76] S. Xian-Zhong, Z. Xiong, H. Bo, and M. Yan-Wei, “Effects of Separator on the Electrochemical Performance of Electrical Double-Layer Capacitor and Hybrid Battery-Supercapacitor,” *Acta Physico-Chimica Sin.*, vol. 30, no. 3, pp. 485–491, 2014, doi: 10.3866/PKU.WHXB201401131.
- [77] A. Laforgue and L. Robitaille, “A Comparative Study of the Performance of Ultra-Porous Membranes as Separators in Supercapacitor Devices,” *ECS Trans.*, vol. 35, no. 24, pp. 13–20, Dec. 2019, doi: 10.1149/1.3643330.
- [78] P. Tammela, H. Olsson, M. Strømme, and L. Nyholm, “The influence of electrode and separator thickness on the cell resistance of symmetric cellulose–polypyrrole-based electric energy storage devices,” *J. Power Sources*, vol. 272, pp. 468–475, Dec. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.08.041.
- [79] L. E. Asp and E. S. Greenhalgh, “Structural power composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 101, pp. 41–61, Sep. 2014, doi: 10.1016/j.compscitech.2014.06.020.
- [80] A. Bismarck *et al.*, “Structural power composites as energy storage devices,” 2011.
- [81] H. Lee, M. Yanilmaz, O. Toprakci, K. Fu, and X. Zhang, “A review of recent developments in membrane separators for rechargeable lithium-ion batteries,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 12, pp. 3857–3886, 2014, doi: 10.1039/C4EE01432D.
- [82] K. Liivand, T. Thomberg, A. Janes, and E. Lust, “Separator Materials Influence on Supercapacitors Performance in Viscous Electrolytes,” *ECS Trans.*, vol. 64, no. 20, pp. 41–49, Apr. 2015, doi: 10.1149/06420.0041ecst.
- [83] T. Ma *et al.*, “Tailoring the thermal and electrical transport properties of graphene films by grain size engineering,” *Nat. Commun.*, vol. 8, no. 1, p.

14486, Apr. 2017, doi: 10.1038/ncomms14486.

- [84] X. Liu, Z. Hao, K. Watanabe, T. Taniguchi, B. I. Halperin, and P. Kim, “Interlayer fractional quantum Hall effect in a coupled graphene double layer,” *Nat. Phys.*, vol. 15, no. 9, pp. 893–897, Sep. 2019, doi: 10.1038/s41567-019-0546-0.
- [85] D. H. Kim and T. W. Kim, “Ultrahigh-luminosity white-light-emitting devices based on edge functionalized graphene quantum dots,” *Nano Energy*, vol. 51, pp. 199–205, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.nanoen.2018.06.064.
- [86] K. Zhao *et al.*, “Super-elasticity of three-dimensionally cross-linked graphene materials all the way to deep cryogenic temperatures,” *Sci. Adv.*, vol. 5, no. 4, p. eaav2589, Apr. 2019, doi: 10.1126/sciadv.aav2589.
- [87] Y. Sun *et al.*, “The effect of thermal annealing on the magnetic properties of graphene oxide quantum dots,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 501, p. 144234, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.144234.
- [88] P. Xu *et al.*, “A high surface area N-doped holey graphene aerogel with low charge transfer resistance as high performance electrode of non-flammable thermostable supercapacitors,” *Carbon N. Y.*, vol. 149, pp. 452–461, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.carbon.2019.04.070.
- [89] B. Szczeńniak, J. Choma, and M. Jaroniec, “Gas adsorption properties of graphene-based materials,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 243, pp. 46–59, May 2017, doi: 10.1016/j.cis.2017.03.007.
- [90] Q. Li, J. Lu, P. Gupta, and M. Qiu, “Engineering Optical Absorption in Graphene and Other 2D Materials: Advances and Applications,” *Adv. Opt. Mater.*, vol. 7, no. 20, p. 1900595, Oct. 2019, doi: 10.1002/adom.201900595.
- [91] A. Yu, I. Roes, A. Davies, and Z. Chen, “Ultrathin, transparent, and flexible graphene films for supercapacitor application,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 25, p. 253105, Jun. 2010, doi: 10.1063/1.3455879.
- [92] J.-B. Wu, M.-L. Lin, X. Cong, H.-N. Liu, and P.-H. Tan, “Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 47, no. 5, pp. 1822–1873, 2018, doi: 10.1039/C6CS00915H.
- [93] Z. Ni, Y. Wang, T. Yu, and Z. Shen, “Raman spectroscopy and imaging of graphene,” *Nano Res.*, vol. 1, no. 4, pp. 273–291, Oct. 2008, doi: 10.1007/s12274-008-8036-1.
- [94] M. Yi and Z. Shen, “A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 22, pp. 11700–11715, 2015, doi: 10.1039/C5TA00252D.
- [95] S. Wang, C. Wang, and X. Ji, “Towards understanding the salt-intercalation exfoliation of graphite into graphene,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 82, pp. 52252–52260, 2017, doi: 10.1039/C7RA07489A.
- [96] T. Chen *et al.*, “High throughput exfoliation of graphene oxide from

- expanded graphite with assistance of strong oxidant in modified Hummers method,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 188, p. 12051, Sep. 2009, doi: 10.1088/1742-6596/188/1/012051.
- [97] X. Chen, L. Zhang, and S. Chen, “Large area CVD growth of graphene,” *Synth. Met.*, vol. 210, pp. 95–108, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.synthmet.2015.07.005.
- [98] K. S. Subrahmanyam, L. S. Panchakarla, A. Govindaraj, and C. N. R. Rao, “Simple Method of Preparing Graphene Flakes by an Arc-Discharge Method,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 11, pp. 4257–4259, Mar. 2009, doi: 10.1021/jp900791y.
- [99] T. Zhou *et al.*, “A simple and efficient method to prepare graphene by reduction of graphite oxide with sodium hydrosulfite,” *Nanotechnology*, vol. 22, no. 4, p. 45704, Jan. 2011, doi: 10.1088/0957-4484/22/4/045704.
- [100] S. Mishra *et al.*, “Topological frustration induces unconventional magnetism in a nanographene,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 15, no. 1, pp. 22–28, Jan. 2020, doi: 10.1038/s41565-019-0577-9.
- [101] M. A. H. Vozmediano, M. P. López-Sancho, T. Stauber, and F. Guinea, “Local defects and ferromagnetism in graphene layers,” *Phys. Rev. B*, vol. 72, no. 15, p. 155121, Oct. 2005, doi: 10.1103/PhysRevB.72.155121.
- [102] Y. Wang *et al.*, “Room-Temperature Ferromagnetism of Graphene,” *Nano Lett.*, vol. 9, no. 1, pp. 220–224, Jan. 2009, doi: 10.1021/nl802810g.
- [103] M.-S. Cao, X.-X. Wang, W.-Q. Cao, and J. Yuan, “Ultrathin graphene: electrical properties and highly efficient electromagnetic interference shielding,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, no. 26, pp. 6589–6599, 2015, doi: 10.1039/C5TC01354B.
- [104] U. K. Sur, “Graphene: A Rising Star on the Horizon of Materials Science,” *Int. J. Electrochem.*, vol. 2012, pp. 1–12, 2012, doi: 10.1155/2012/237689.
- [105] S. Korkut, J. D. Roy-Mayhew, D. M. Dabbs, D. L. Milius, and I. A. Aksay, “High Surface Area Tapes Produced with Functionalized Graphene,” *ACS Nano*, vol. 5, no. 6, pp. 5214–5222, Jun. 2011, doi: 10.1021/nn2013723.
- [106] G. Srinivas, Y. Zhu, R. Piner, N. Skipper, M. Ellerby, and R. Ruoff, “Synthesis of graphene-like nanosheets and their hydrogen adsorption capacity,” *Carbon N. Y.*, vol. 48, no. 3, pp. 630–635, Mar. 2010, doi: 10.1016/j.carbon.2009.10.003.
- [107] B. Sreenivasulu, B. Ramji, and M. Nagaral, “A Review on Graphene Reinforced Polymer Matrix Composites,” *Mater. Today Proc.*, vol. 5, no. 1, pp. 2419–2428, 2018, doi: 10.1016/j.matpr.2017.11.021.
- [108] J. Zhang *et al.*, “Low-Temperature Growth of Large-Area Heteroatom-Doped Graphene Film,” *Chem. Mater.*, vol. 26, no. 7, pp. 2460–2466, Apr. 2014, doi: 10.1021/cm500086j.
- [109] S. K. Sahoo and A. Mallik, “Synthesis and characterization of conductive few

- layered graphene nanosheets using an anionic electrochemical intercalation and exfoliation technique,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, no. 41, pp. 10870–10878, 2015, doi: 10.1039/C5TC01893E.
- [110] C. Liu, X. Liu, J. Tan, Q. Wang, H. Wen, and C. Zhang, “Nitrogen-doped graphene by all-solid-state ball-milling graphite with urea as a high-power lithium ion battery anode,” *J. Power Sources*, vol. 342, pp. 157–164, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.11.110.
- [111] J. C. Carrillo-Rodríguez *et al.*, “Easy synthesis of N-doped graphene by milling exfoliation with electrocatalytic activity towards the Oxygen Reduction Reaction (ORR),” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 51, pp. 30383–30388, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.08.084.
- [112] X. Lü *et al.*, “Low-temperature rapid synthesis of high-quality pristine or boron-doped graphene via Wurtz-type reductive coupling reaction,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 29, p. 10685, 2011, doi: 10.1039/c1jm11184a.
- [113] Y. Lu, Y. Huang, M. Zhang, and Y. Chen, “Nitrogen-Doped Graphene Materials for Supercapacitor Applications,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 14, no. 2, pp. 1134–1144, Feb. 2014, doi: 10.1166/jnn.2014.9102.
- [114] Y. Zhou *et al.*, “Tuning and understanding the supercapacitance of heteroatom-doped graphene,” *Energy Storage Mater.*, vol. 1, pp. 103–111, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.ensm.2015.09.002.
- [115] Z.-H. Sheng, L. Shao, J.-J. Chen, W.-J. Bao, F.-B. Wang, and X.-H. Xia, “Catalyst-Free Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene via Thermal Annealing Graphite Oxide with Melamine and Its Excellent Electrocatalysis,” *ACS Nano*, vol. 5, no. 6, pp. 4350–4358, Jun. 2011, doi: 10.1021/nn103584t.
- [116] R. Wang, Y. Wang, C. Xu, J. Sun, and L. Gao, “Facile one-step hydrazine-assisted solvothermal synthesis of nitrogen-doped reduced graphene oxide: reduction effect and mechanisms,” *RSC Adv.*, vol. 3, no. 4, pp. 1194–1200, 2013, doi: 10.1039/C2RA21825A.
- [117] X.-F. Tang, Z.-G. Yang, and J.-H. Liang, “Efficient strategy of chlorine-assisted liquid-phase exfoliation of graphite,” *J. Mater. Sci.*, vol. 52, no. 7, pp. 3786–3793, Apr. 2017, doi: 10.1007/s10853-016-0600-6.
- [118] M. B. Arvas, M. Gençten, and Y. Sahin, “A two-dimensional material for high capacity supercapacitors: S-doped graphene,” *Int. J. Energy Res.*, vol. 44, no. 3, pp. 1624–1635, Mar. 2020, doi: 10.1002/er.4973.
- [119] M. B. Arvas, M. Gencten, and Y. Sahin, “One-step synthesized N-doped graphene-based electrode materials for supercapacitor applications,” *Ionics (Kiel)*, vol. 27, no. 5, pp. 2241–2256, May 2021, doi: 10.1007/s11581-021-03986-2.
- [120] H. Gürsu, M. Gençten, and Y. Şahin, “Preparation of N-doped graphene-based electrode via electrochemical method and its application in vanadium redox flow battery,” *Int. J. Energy Res.*, vol. 42, no. 12, pp. 3851–3860, Oct.

2018, doi: 10.1002/er.4117.

- [121] H. Gürsu *et al.*, “A novel green and one-step electrochemical method for production of sulfur-doped graphene powders and their performance as an anode in Li-ion battery,” *Ionics (Kiel)*, vol. 26, no. 10, pp. 4909–4919, Oct. 2020, doi: 10.1007/s11581-020-03671-w.
- [122] H. Gürsu *et al.*, “Preparation of N-doped graphene powders by cyclic voltammetry and a potential application of them: Anode materials of Li-ion batteries,” *Int. J. Energy Res.*, vol. 43, no. 10, pp. 5346–5354, Aug. 2019, doi: 10.1002/er.4618.
- [123] H. Gursu, “Preparation of Sulphur-Doped Graphene-Based Electrodes by Cyclic Voltammetry: A Potential Application for Vanadium Redox Flow Battery,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 13, pp. 875–885, Jan. 2018, doi: 10.20964/2018.01.71.
- [124] H. Gursu, M. Gençten, and Y. Sahin, “Novel chlorine doped graphene electrodes for positive electrodes of a vanadium redox flow battery,” *Int. J. Energy Res.*, vol. 42, no. 10, pp. 3303–3314, Aug. 2018, doi: 10.1002/er.4083.
- [125] X. Wang, G. Sun, P. Routh, D.-H. Kim, W. Huang, and P. Chen, “Heteroatom-doped graphene materials: syntheses, properties and applications,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 20, pp. 7067–7098, 2014, doi: 10.1039/C4CS00141A.
- [126] M. Yang, L. Zhou, J. Wang, Z. Liu, and Z. Liu, “Evolutionary Chlorination of Graphene: From Charge-Transfer Complex to Covalent Bonding and Nonbonding,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 1, pp. 844–850, Jan. 2012, doi: 10.1021/jp2088143.
- [127] N. P. D. Ngidi, M. A. Ollengo, and V. O. Nyamori, “Heteroatom-doped graphene and its application as a counter electrode in dye-sensitized solar cells,” *Int. J. Energy Res.*, vol. 43, no. 5, pp. 1702–1734, Apr. 2019, doi: 10.1002/er.4326.
- [128] R. Yadav and C. K. Dixit, “Synthesis, characterization and prospective applications of nitrogen-doped graphene: A short review,” *J. Sci. Adv. Mater. Devices*, vol. 2, no. 2, pp. 141–149, Jun. 2017, doi: 10.1016/j.jsamd.2017.05.007.
- [129] H. Xu, L. Ma, and Z. Jin, “Nitrogen-doped graphene: Synthesis, characterizations and energy applications,” *J. Energy Chem.*, vol. 27, no. 1, pp. 146–160, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.jechem.2017.12.006.
- [130] C. Zhang, L. Fu, N. Liu, M. Liu, Y. Wang, and Z. Liu, “Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene Using Embedded Carbon and Nitrogen Sources,” *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 8, pp. 1020–1024, Feb. 2011, doi: 10.1002/adma.201004110.
- [131] A. Lherbier, A. R. Botello-Méndez, and J.-C. Charlier, “Electronic and Transport Properties of Unbalanced Sublattice N-Doping in Graphene,”

- Nano Lett.*, vol. 13, no. 4, pp. 1446–1450, Apr. 2013, doi: 10.1021/nl304351z.
- [132] S. Jalili and R. Vaziri, “Study of the electronic properties of Li-intercalated nitrogen doped graphite,” *Mol. Phys.*, vol. 109, no. 5, pp. 687–694, Mar. 2011, doi: 10.1080/00268976.2010.547523.
- [133] Y.-F. Lu *et al.*, “Nitrogen-Doped Graphene Sheets Grown by Chemical Vapor Deposition: Synthesis and Influence of Nitrogen Impurities on Carrier Transport,” *ACS Nano*, vol. 7, no. 8, pp. 6522–6532, Aug. 2013, doi: 10.1021/nm402102y.
- [134] Y. Liu *et al.*, “Increased magnetization of reduced graphene oxide by nitrogen-doping,” *Carbon N. Y.*, vol. 60, pp. 549–551, Aug. 2013, doi: 10.1016/j.carbon.2013.03.060.
- [135] E. J. Biddinger, D. von Deak, and U. S. Ozkan, “Nitrogen-Containing Carbon Nanostructures as Oxygen-Reduction Catalysts,” *Top. Catal.*, vol. 52, no. 11, pp. 1566–1574, Oct. 2009, doi: 10.1007/s11244-009-9289-y.
- [136] E. Haque *et al.*, “Nitrogen doped graphene via thermal treatment of composite solid precursors as a high performance supercapacitor,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 39, pp. 30679–30686, 2015, doi: 10.1039/C4RA17262K.
- [137] H. D. Liu, J. L. Zhang, D. D. Xu, L. H. Huang, S. Z. Tan, and W. J. Mai, “Easy one-step hydrothermal synthesis of nitrogen-doped reduced graphene oxide/iron oxide hybrid as efficient supercapacitor material,” *J. Solid State Electrochem.*, vol. 19, no. 1, pp. 135–144, Jan. 2015, doi: 10.1007/s10008-014-2580-2.
- [138] K. Gopalakrishnan, A. Govindaraj, and C. N. R. Rao, “Extraordinary supercapacitor performance of heavily nitrogenated graphene oxide obtained by microwave synthesis,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 26, p. 7563, 2013, doi: 10.1039/c3ta11385j.
- [139] H. Nolan *et al.*, “Nitrogen-doped reduced graphene oxide electrodes for electrochemical supercapacitors,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 6, p. 2280, 2014, doi: 10.1039/c3cp54877e.
- [140] L. Sun *et al.*, “Nitrogen-doped graphene with high nitrogen level via a one-step hydrothermal reaction of graphene oxide with urea for superior capacitive energy storage,” *RSC Adv.*, vol. 2, no. 10, p. 4498, 2012, doi: 10.1039/c2ra01367c.
- [141] F. M. Hassan, V. Chabot, J. Li, B. K. Kim, L. Ricardez-Sandoval, and A. Yu, “Pyrrolic-structure enriched nitrogen doped graphene for highly efficient next generation supercapacitors,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 8, p. 2904, 2013, doi: 10.1039/c2ta01064j.
- [142] Z.-W. Liu, F. Peng, H.-J. Wang, H. Yu, W.-X. Zheng, and J. Yang, “Phosphorus-Doped Graphite Layers with High Electrocatalytic Activity for the O₂ Reduction in an Alkaline Medium,” *Angew. Chemie*, vol. 123, no. 14, pp. 3315–3319, Mar. 2011, doi: 10.1002/ange.201006768.

- [143] S. Some *et al.*, “Highly Air-Stable Phosphorus-Doped n-Type Graphene Field-Effect Transistors,” *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 40, pp. 5481–5486, Oct. 2012, doi: 10.1002/adma.201202255.
- [144] J. Dai and J. Yuan, “Modulating the electronic and magnetic structures of P-doped graphene by molecule doping,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 22, no. 22, p. 225501, Jun. 2010, doi: 10.1088/0953-8984/22/22/225501.
- [145] P. Karthika, N. Rajalakshmi, and K. S. Dhathathreyan, “Phosphorus-Doped Exfoliated Graphene for Supercapacitor Electrodes,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 13, no. 3, pp. 1746–1751, Mar. 2013, doi: 10.1166/jnn.2013.7112.
- [146] Y. Wen, B. Wang, C. Huang, L. Wang, and D. Hulicova-Jurcakova, “Synthesis of Phosphorus-Doped Graphene and its Wide Potential Window in Aqueous Supercapacitors,” *Chem. - A Eur. J.*, vol. 21, no. 1, pp. 80–85, Jan. 2015, doi: 10.1002/chem.201404779.
- [147] C. Wang *et al.*, “N/P-Codoped Thermally Reduced Graphene for High-Performance Supercapacitor Applications,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 29, pp. 14912–14919, Jul. 2013, doi: 10.1021/jp4015959.
- [148] U. B. Nasini, V. G. Bairi, S. K. Ramasahayam, S. E. Bourdo, T. Viswanathan, and A. U. Shaikh, “Phosphorous and nitrogen dual heteroatom doped mesoporous carbon synthesized via microwave method for supercapacitor application,” *J. Power Sources*, vol. 250, pp. 257–265, Mar. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.11.014.
- [149] P. Wang, H. He, X. Xu, and Y. Jin, “Significantly Enhancing Supercapacitive Performance of Nitrogen-doped Graphene Nanosheet Electrodes by Phosphoric Acid Activation,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 3, pp. 1563–1568, Feb. 2014, doi: 10.1021/am404277j.
- [150] P. A. Denis, R. Faccio, and A. W. Mombru, “Is It Possible to Dope Single-Walled Carbon Nanotubes and Graphene with Sulfur?,” *ChemPhysChem*, vol. 10, no. 4, pp. 715–722, Mar. 2009, doi: 10.1002/cphc.200800592.
- [151] S. Glenis, A. J. Nelson, and M. M. Labes, “Sulfur doped graphite prepared via arc discharge of carbon rods in the presence of thiophenes,” *J. Appl. Phys.*, vol. 86, no. 8, pp. 4464–4466, Oct. 1999, doi: 10.1063/1.371387.
- [152] X. Li, S. P. Lau, L. Tang, R. Ji, and P. Yang, “Sulphur doping: a facile approach to tune the electronic structure and optical properties of graphene quantum dots,” *Nanoscale*, vol. 6, no. 10, pp. 5323–5328, 2014, doi: 10.1039/C4NR00693C.
- [153] L. Zhang, J. Niu, M. Li, and Z. Xia, “Catalytic Mechanisms of Sulfur-Doped Graphene as Efficient Oxygen Reduction Reaction Catalysts for Fuel Cells,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 7, pp. 3545–3553, Feb. 2014, doi: 10.1021/jp410501u.
- [154] Z.-S. Wu *et al.*, “Layer-by-Layer Assembled Heteroatom-Doped Graphene Films with Ultrahigh Volumetric Capacitance and Rate Capability for Micro-

- Supercapacitors,” *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 26, pp. 4552–4558, Jul. 2014, doi: 10.1002/adma.201401228.
- [155] Y. Zhou, S. L. Candelaria, Q. Liu, Y. Huang, E. Uchaker, and G. Cao, “Sulfur-rich carbon cryogels for supercapacitors with improved conductivity and wettability,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 22, p. 8472, 2014, doi: 10.1039/c4ta00894d.
- [156] W. Kiciński, M. Szala, and M. Bystrzejewski, “Sulfur-doped porous carbons: Synthesis and applications,” *Carbon N. Y.*, vol. 68, pp. 1–32, Mar. 2014, doi: 10.1016/j.carbon.2013.11.004.
- [157] X. Ma *et al.*, “Synthesis of S-doped mesoporous carbon fibres with ultrahigh S concentration and their application as high performance electrodes in supercapacitors,” *Electrochim. Acta*, vol. 150, pp. 108–113, Dec. 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2014.10.128.
- [158] X. Zhao *et al.*, “Aromatic sulfide, sulfoxide, and sulfone mediated mesoporous carbon monolith for use in supercapacitor,” *Nano Energy*, vol. 1, no. 4, pp. 624–630, Jul. 2012, doi: 10.1016/j.nanoen.2012.04.003.
- [159] M. Seredych and T. J. Bandoz, “S-doped micro/mesoporous carbon–graphene composites as efficient supercapacitors in alkaline media,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 38, p. 11717, 2013, doi: 10.1039/c3ta12252b.
- [160] X. Yu, S. K. Park, S.-H. Yeon, and H. S. Park, “Three-dimensional, sulfur-incorporated graphene aerogels for the enhanced performances of pseudocapacitive electrodes,” *J. Power Sources*, vol. 278, pp. 484–489, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.12.102.
- [161] J. Wu *et al.*, “Controlled Chlorine Plasma Reaction for Noninvasive Graphene Doping,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 49, pp. 19668–19671, Dec. 2011, doi: 10.1021/ja2091068.
- [162] B. Li *et al.*, “Photochemical Chlorination of Graphene,” *ACS Nano*, vol. 5, no. 7, pp. 5957–5961, Jul. 2011, doi: 10.1021/nn201731t.
- [163] X. Zhang *et al.*, “Impact of Chlorine Functionalization on High-Mobility Chemical Vapor Deposition Grown Graphene,” *ACS Nano*, vol. 7, no. 8, pp. 7262–7270, Aug. 2013, doi: 10.1021/nn4026756.
- [164] P. V. C. Medeiros, A. J. S. Mascarenhas, F. de Brito Mota, and C. M. C. de Castilho, “A DFT study of halogen atoms adsorbed on graphene layers,” *Nanotechnology*, vol. 21, no. 48, p. 485701, Dec. 2010, doi: 10.1088/0957-4484/21/48/485701.
- [165] K. Kakaei, M. Hamidi, and S. Husseinooost, “Chlorine-doped reduced graphene oxide nanosheets as an efficient and stable electrode for supercapacitor in acidic medium,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 479, pp. 121–126, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.jcis.2016.06.058.
- [166] H. Jiang *et al.*, “Flexible Solid-State Supercapacitors with High Areal Performance Enabled by Chlorine-Doped Graphene Films with Commercial-

- Level Mass Loading,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 7, no. 23, pp. 18844–18853, Dec. 2019, doi: 10.1021/acssuschemeng.9b03810.
- [167] C. Zhan, Y. Zhang, P. T. Cummings, and D. Jiang, “Enhancing graphene capacitance by nitrogen: effects of doping configuration and concentration,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 6, pp. 4668–4674, 2016, doi: 10.1039/C5CP06952A.
- [168] Y. Xu, K. Sheng, C. Li, and G. Shi, “Self-Assembled Graphene Hydrogel via a One-Step Hydrothermal Process,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 7, pp. 4324–4330, Jul. 2010, doi: 10.1021/nn101187z.
- [169] X. Duan, K. O'Donnell, H. Sun, Y. Wang, and S. Wang, “Sulfur and Nitrogen Co-Doped Graphene for Metal-Free Catalytic Oxidation Reactions,” *Small*, vol. 11, no. 25, pp. 3036–3044, Jul. 2015, doi: 10.1002/smll.201403715.
- [170] Y. Ito, W. Cong, T. Fujita, Z. Tang, and M. Chen, “High Catalytic Activity of Nitrogen and Sulfur Co-Doped Nanoporous Graphene in the Hydrogen Evolution Reaction,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 54, no. 7, pp. 2131–2136, Feb. 2015, doi: 10.1002/anie.201410050.
- [171] L. Cheng, Y. Hu, D. Qiao, Y. Zhu, H. Wang, and Z. Jiao, “One-step radiolytic synthesis of heteroatom (N and S) co-doped graphene for supercapacitors,” *Electrochim. Acta*, vol. 259, pp. 587–597, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.electacta.2017.11.022.
- [172] H. Zhang, X. Liu, G. He, X. Zhang, S. Bao, and W. Hu, “Bioinspired synthesis of nitrogen/sulfur co-doped graphene as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction,” *J. Power Sources*, vol. 279, pp. 252–258, Apr. 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.01.016.
- [173] S. Zhao *et al.*, “High capacity and high rate capability of nitrogen-doped porous hollow carbon spheres for capacitive deionization,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 369, pp. 460–469, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.02.085.
- [174] K. Gopalsamy, J. Balamurugan, T. D. Thanh, N. H. Kim, and J. H. Lee, “Fabrication of nitrogen and sulfur co-doped graphene nanoribbons with porous architecture for high-performance supercapacitors,” *Chem. Eng. J.*, vol. 312, pp. 180–190, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.cej.2016.11.130.
- [175] B. Wang, L. Tsetseris, and S. T. Pantelides, “Introduction of nitrogen with controllable configuration into graphene via vacancies and edges,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 47, p. 14927, 2013, doi: 10.1039/c3ta13610h.
- [176] W. Chen, J. Shi, T. Zhu, Q. Wang, J. Qiao, and J. Zhang, “Preparation of Nitrogen and Sulfur dual-doped Mesoporous Carbon for Supercapacitor Electrodes with Long Cycle Stability,” *Electrochim. Acta*, vol. 177, pp. 327–334, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.electacta.2015.01.093.
- [177] J. Li, G. Zhang, C. Fu, L. Deng, R. Sun, and C.-P. Wong, “Facile preparation of nitrogen/sulfur co-doped and hierarchical porous graphene hydrogel for high-performance electrochemical capacitor,” *J. Power Sources*, vol. 345, pp. 146–155, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.02.011.

- [178] N. Q. Tran, B. K. Kang, M. H. Woo, and D. H. Yoon, "Enrichment of Pyrrolic Nitrogen by Hole Defects in Nitrogen and Sulfur Co-Doped Graphene Hydrogel for Flexible Supercapacitors," *ChemSusChem*, vol. 9, no. 16, pp. 2261–2268, Aug. 2016, doi: 10.1002/cssc.201600668.
- [179] L.-B. Xing *et al.*, "A facile preparation of three dimensional N, S co-doped graphene hydrogels with thiocarbohydrazide for electrode materials in supercapacitor," *Mater. Lett.*, vol. 147, pp. 97–100, May 2015, doi: 10.1016/j.matlet.2015.02.031.
- [180] a Bard and L. Faulkner, "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, New York: , 2001," *Russ. J. Electrochem.*, vol. 38, no. 12, pp. 1505–1506, 2002, [Online]. Available: <http://www.springerlink.com/index/xr337vn7v8468430.pdf%0Apapers3://publication/uuid/927EDC48-6570-44DC-9685-5A339F66C23D>.
- [181] F. Scholz, *Electroanalytical Methods*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010.
- [182] "Introduction to voltammetric analysis: theory and practice," *Choice Rev. Online*, vol. 40, no. 2, pp. 40-916-40-0916, Oct. 2002, doi: 10.5860/CHOICE.40-0916.
- [183] F. A. Settle, "Voltammetric Techniques BT - Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry," *Handb. Instrum. Tech. Anal. Chem.*, p. 995, 1997, [Online]. Available: <http://library.wur.nl/WebQuery/clc/959742%5Cnpapers2://publication/uuid/744BB495-8A55-41FA-B62E-2A3A82B5B781>.
- [184] J. P.S. and D. S. Sutrave, "A Brief Study of Cyclic Voltammetry and Electrochemical Analysis," *Int. J. ChemTech Res.*, vol. 11, no. 9, pp. 77–88, 2018, doi: 10.20902/IJCTR.2018.110911.
- [185] A. Sacco, "Electrochemical impedance spectroscopy: Fundamentals and application in dye-sensitized solar cells," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 79, pp. 814–829, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.rser.2017.05.159.
- [186] R. Pollard and T. Comte, "Determination of Transport Properties for Solid Electrolytes from the Impedance of Thin Layer Cells," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 136, no. 12, pp. 3734–3748, Dec. 1989, doi: 10.1149/1.2096540.
- [187] A. Carnot, I. Frateur, S. Zanna, B. Tribollet, I. Dubois-Brugger, and P. Marcus, "Corrosion mechanisms of steel concrete moulds in contact with a demoulding agent studied by EIS and XPS," *Corros. Sci.*, vol. 45, no. 11, pp. 2513–2524, Nov. 2003, doi: 10.1016/S0010-938X(03)00076-3.
- [188] S. K. Roy and M. E. Orazem, "Error Analysis of the Impedance Response of PEM Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, no. 8, p. B883, 2007, doi: 10.1149/1.2747533.
- [189] N. Cui and J. . Luo, "An AC impedance study of self-discharge mechanism of nickel-metal hydride (Ni-MH) battery using Mg₂Ni-type hydrogen storage alloy anode," *Electrochim. Acta*, vol. 45, no. 24, pp. 3973–3981,

Aug. 2000, doi: 10.1016/S0013-4686(00)00493-X.

- [190] J. Halme, P. Vahermaa, K. Miettunen, and P. Lund, "Device Physics of Dye Solar Cells," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 35, pp. E210–E234, Sep. 2010, doi: 10.1002/adma.201000726.
- [191] A. González-Cortés, "Electrochemical Impedance Spectroscopy," in *Agricultural and Food Electroanalysis*, Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2015, pp. 381–419.
- [192] E. Barsoukov and J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy*. Wiley, 2005.
- [193] N. Erdman, D. C. Bell, and R. Reichelt, "Scanning Electron Microscopy," in *Springer Handbooks*, 2019, pp. 229–318.
- [194] W. Zhou, R. Apkarian, Z. L. Wang, and D. Joy, "Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM)," in *Scanning Microscopy for Nanotechnology*, New York, NY: Springer New York, 2006, pp. 1–40.
- [195] C. Scheu and W. D. Kaplan, "Introduction to Scanning Electron Microscopy," in *In-Situ Electron Microscopy*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012, pp. 1–37.
- [196] D. A. H. Hanaor, M. Ghadiri, W. Chrzanowski, and Y. Gan, "Scalable Surface Area Characterization by Electrokinetic Analysis of Complex Anion Adsorption," *Langmuir*, vol. 30, no. 50, pp. 15143–15152, Dec. 2014, doi: 10.1021/la503581e.
- [197] P. M. V Raja and A. R. Barron, "Physical methods in chemistry and nano science," *Open Stax*, pp. 366–367, 2019.
- [198] Javier Laserna, "An Introduction to Raman Spectroscopy: Introduction and Basic Principles," http://www.spectroscopynow.com/Spy/basehtml/SpyH/1,1181,6-1-12-0-0-news_detail-0-321,00.html, no. August, pp. 1–6, 2001, [Online]. Available: <http://www.spectroscopynow.com/details/education/sepspec1882education/An-Introduction-to-Raman-Spectroscopy-Introduction-and-Basic-Principles.html?tzcheck=1,1,1,1,1,1,1,1,1,1&&tzcheck=1>.
- [199] E. C. Le Ru and P. G. Etchegoin, *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*. Elsevier, 2009.
- [200] T. S. Srivatsan, "Practical Raman Spectroscopy: An Introduction," *Mater. Manuf. Process.*, vol. 29, no. 5, pp. 649–649, May 2014, doi: 10.1080/10426914.2014.901106.
- [201] C. Papp and H.-P. Steinrück, "In situ high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy – Fundamental insights in surface reactions," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 68, no. 3–4, pp. 446–487, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.surfrep.2013.10.003.
- [202] J. Sharma and B. C. Beard, "Fundamentals of X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS) and Its Applications to Explosives and Propellants," in

Chemistry and Physics of Energetic Materials, Dordrecht: Springer Netherlands, 1990, pp. 569–585.

- [203] H.-S. Choo, T. Kinumoto, S.-K. Jeong, Y. Iriyama, T. Abe, and Z. Ogumi, “Mechanism for Electrochemical Oxidation of Highly Oriented Pyrolytic Graphite in Sulfuric Acid Solution,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, no. 10, p. B1017, 2007, doi: 10.1149/1.2767411.
- [204] V. Gupta and N. Miura, “High performance electrochemical supercapacitor from electrochemically synthesized nanostructured polyaniline,” *Mater. Lett.*, vol. 60, no. 12, pp. 1466–1469, Jun. 2006, doi: 10.1016/j.matlet.2005.11.047.
- [205] K. Senthilkumar, S. Jeong, M. S. Lah, K.-S. Sohn, and M. Pyo, “Potentiostatic activation of as-made graphene electrodes for high-rate performance in supercapacitors,” *J. Power Sources*, vol. 329, pp. 558–566, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.08.127.
- [206] A. C. Ferrari, “Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects,” *Solid State Commun.*, vol. 143, no. 1–2, pp. 47–57, Jul. 2007, doi: 10.1016/j.ssc.2007.03.052.
- [207] C. R. Herron, K. S. Coleman, R. S. Edwards, and B. G. Mendis, “Simple and scalable route for the ‘bottom-up’ synthesis of few-layer graphene platelets and thin films,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 10, p. 3378, 2011, doi: 10.1039/c0jm03437a.
- [208] H. Gürsu, M. Gençten, and Y. Şahin, “One-step electrochemical preparation of graphene-coated pencil graphite electrodes by cyclic voltammetry and their application in vanadium redox batteries,” *Electrochim. Acta*, vol. 243, pp. 239–249, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.electacta.2017.05.065.
- [209] R. Kumar *et al.*, “Bulk synthesis of highly conducting graphene oxide with long range ordering,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 45, pp. 35893–35898, 2015, doi: 10.1039/C5RA01943E.
- [210] J. Liang, Y. Jiao, M. Jaroniec, and S. Z. Qiao, “Sulfur and Nitrogen Dual-Doped Mesoporous Graphene Electrocatalyst for Oxygen Reduction with Synergistically Enhanced Performance,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 51, no. 46, pp. 11496–11500, Nov. 2012, doi: 10.1002/anie.201206720.
- [211] Y. Zhang *et al.*, “Synthesis and oxygen reduction properties of three-dimensional sulfur-doped graphene networks,” *Chem. Commun.*, vol. 50, no. 48, p. 6382, 2014, doi: 10.1039/c4cc01939c.
- [212] Z. Yang *et al.*, “Sulfur-Doped Graphene as an Efficient Metal-free Cathode Catalyst for Oxygen Reduction,” *ACS Nano*, vol. 6, no. 1, pp. 205–211, Jan. 2012, doi: 10.1021/nn203393d.
- [213] H. L. Poh, P. Šimek, Z. Sofer, and M. Pumera, “Sulfur-Doped Graphene via Thermal Exfoliation of Graphite Oxide in H₂S, SO₂, or CS₂ Gas,” *ACS Nano*, vol. 7, no. 6, pp. 5262–5272, Jun. 2013, doi: 10.1021/nn401296b.

- [214] K. B. Dönmez, M. Gençten, and Y. Şahin, "A novel polysiloxane-based polymer as a gel agent for gel-VRLA batteries," *Ionics (Kiel)*, vol. 23, no. 8, pp. 2077–2089, Aug. 2017, doi: 10.1007/s11581-017-2040-y.
- [215] M. G. S. R. Thomas, P. G. Bruce, and J. B. Goodenough, "AC Impedance Analysis of Polycrystalline Insertion Electrodes: Application to $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 132, no. 7, pp. 1521–1528, Jul. 1985, doi: 10.1149/1.2114158.
- [216] T. N. Murakami and M. Grätzel, "Counter electrodes for DSC: Application of functional materials as catalysts," *Inorganica Chim. Acta*, vol. 361, no. 3, pp. 572–580, Feb. 2008, doi: 10.1016/j.ica.2007.09.025.
- [217] H. Li, S. Liang, J. Li, and L. He, "The capacitive deionization behaviour of a carbon nanotube and reduced graphene oxide composite," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 21, p. 6335, 2013, doi: 10.1039/c3ta10681k.
- [218] O. Noonan, Y. Liu, X. Huang, and C. Yu, "Layered graphene/mesoporous carbon heterostructures with improved mesopore accessibility for high performance capacitive deionization," *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 29, pp. 14272–14280, 2018, doi: 10.1039/C8TA03114B.
- [219] Y. Wang, Y. Song, and Y. Xia, "Electrochemical capacitors: Mechanism, materials, systems, characterization and applications," *Chemical Society Reviews*, vol. 45, no. 21, pp. 5925–5950, 2016, doi: 10.1039/c5cs00580a.
- [220] Y. He *et al.*, "Freestanding Three-Dimensional Graphene/MnO₂ Composite Networks As Ultralight and Flexible Supercapacitor Electrodes," *ACS Nano*, vol. 7, no. 1, pp. 174–182, Jan. 2013, doi: 10.1021/nn304833s.
- [221] A. S. Adekunle, K. I. Ozoemena, B. B. Mamba, B. O. Agboola, and O. S. Oluwatobi, "Supercapacitive properties of symmetry and the asymmetry two electrode coin type supercapacitor cells made from MWCNTS/Nickel oxide nanocomposite," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 6, no. 10, pp. 4760–4774, 2011.
- [222] P. A. Mini, A. Balakrishnan, S. V. Nair, and K. R. V. Subramanian, "Highly super capacitive electrodes made of graphene/poly(pyrrole)," *Chem. Commun.*, vol. 47, no. 20, p. 5753, 2011, doi: 10.1039/c1cc00119a.
- [223] J. J. Yoo *et al.*, "Ultrathin planar graphene supercapacitors," *Nano Lett.*, 2011, doi: 10.1021/nl200225j.
- [224] S. Yang *et al.*, "Electrodeposition of porous graphene networks on nickel foams as supercapacitor electrodes with high capacitance and remarkable cyclic stability," *Nanoscale Res. Lett.*, 2014, doi: 10.1186/1556-276X-9-672.
- [225] J. Cao *et al.*, "Three-dimensional graphene oxide/polypyrrole composite electrodes fabricated by one-step electrodeposition for high performance supercapacitors," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 27, pp. 14445–14457, 2015, doi: 10.1039/c5ta02920a.
- [226] W. Weng *et al.*, "Supercapacitance performances of electrodeposited

- Co(OH)₂ /three-dimensional graphene nanocomposite,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2018, doi: 10.20964/2018.11.50.
- [227] Y. He *et al.*, “Freestanding three-dimensional graphene/MnO₂ composite networks as ultralight and flexible supercapacitor electrodes,” *ACS Nano*, 2013, doi: 10.1021/nn304833s.
- [228] P. A. Mini, A. Balakrishnan, S. V. Nair, and K. R. V. Subramanian, “Highly super capacitive electrodes made of graphene/poly(pyrrole),” *Chem. Commun.*, 2011, doi: 10.1039/c1cc00119a.
- [229] Z. Zhang, F. Xiao, and S. Wang, “Hierarchically structured MnO₂/graphene/carbon fiber and porous graphene hydrogel wrapped copper wire for fiber-based flexible all-solid-state asymmetric supercapacitors,” *J. Mater. Chem. A*, 2015, doi: 10.1039/c5ta02331a.
- [230] G. G. Wallace, R. B. Kaner, M. Muller, S. Gilje, D. Li, and D. Li, “Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets Publication Details Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 2, pp. 101–105, 2008.
- [231] K. Hatakeyama, K. Awaya, M. Koinuma, Y. Shimizu, Y. Hakuta, and Y. Matsumoto, “Production of water-dispersible reduced graphene oxide without stabilizers using liquid-phase photoreduction,” *Soft Matter*, vol. 13, no. 45, pp. 8353–8356, 2017, doi: 10.1039/C7SM01386H.
- [232] J. Guo *et al.*, “Room-temperature synthesis of water-dispersible sulfur-doped reduced graphene oxide without stabilizers,” *RSC Adv.*, vol. 10, no. 44, pp. 26460–26466, 2020, doi: 10.1039/D0RA04838K.
- [233] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, “Raman spectroscopy in graphene,” *Physics Reports*, vol. 473, no. 5–6, pp. 51–87, 2009, doi: 10.1016/j.physrep.2009.02.003.
- [234] C. Casiraghi *et al.*, “Raman Spectroscopy of Graphene Edges,” *Nano Lett.*, vol. 9, no. 4, pp. 1433–1441, Apr. 2009, doi: 10.1021/nl8032697.
- [235] A. C. Ferrari *et al.*, “Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, no. 18, p. 187401, Oct. 2006, doi: 10.1103/PhysRevLett.97.187401.
- [236] I.-Y. Jeon *et al.*, “Direct nitrogen fixation at the edges of graphene nanoplatelets as efficient electrocatalysts for energy conversion,” *Sci. Rep.*, vol. 3, no. 1, p. 2260, Dec. 2013, doi: 10.1038/srep02260.
- [237] Q. Xu *et al.*, “Preparation of highly photoluminescent sulfur-doped carbon dots for Fe(ⁱⁱⁱ) detection,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 2, pp. 542–546, 2015, doi: 10.1039/C4TA05483K.
- [238] A. Abdolmaleki, S. Mallakpour, and M. Mahmoudian, “Preparation and Evaluation of Edge Selective Sulfonated Graphene by Chlorosulfuric Acid as an Active Metal- Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Media,” *ChemistrySelect*, vol. 2, no. 34, pp. 11211–11217, Dec.

2017, doi: 10.1002/slct.201702409.

- [239] S. Bian, C. Shen, Y. Qian, J. Liu, F. Xi, and X. Dong, "Facile synthesis of sulfur-doped graphene quantum dots as fluorescent sensing probes for Ag⁺ ions detection," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 242, pp. 231–237, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.snb.2016.11.044.
- [240] J. Shabani Shayeh, A. Ehsani, M. R. Ganjali, P. Norouzi, and B. Jaleh, "Conductive polymer/reduced graphene oxide/Au nano particles as efficient composite materials in electrochemical supercapacitors," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 353, pp. 594–599, 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.06.066.
- [241] M. GENÇTEN, "Investigation the Effects of Boehmite and Gibbsite on the Electrochemical Behaviours of Gel-VRLA Batteries," *Int. J. Electrochem. Sci.*, pp. 11741–11751, Dec. 2018, doi: 10.20964/2018.12.15.
- [242] Z. Fan *et al.*, "Asymmetric supercapacitors based on graphene/MnO₂ and activated carbon nanofiber electrodes with high power and energy density," *Adv. Funct. Mater.*, 2011, doi: 10.1002/adfm.201100058.
- [243] C. Zhu, S. Guo, Y. Fang, L. Han, E. Wang, and S. Dong, "One-step electrochemical approach to the synthesis of Graphene/MnO₂ nanowall hybrids," *Nano Res.*, vol. 4, no. 7, pp. 648–657, Jul. 2011, doi: 10.1007/s12274-011-0120-2.
- [244] Y. Chen, X. Zhang, H. Zhang, X. Sun, D. Zhang, and Y. Ma, "High-performance supercapacitors based on a graphene-activated carbon composite prepared by chemical activation," *RSC Adv.*, vol. 2, no. 20, p. 7747, 2012, doi: 10.1039/c2ra20667f.
- [245] C.-M. Chen *et al.*, "Macroporous 'bubble' graphene film via template-directed ordered-assembly for high rate supercapacitors," *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 57, p. 7149, 2012, doi: 10.1039/c2cc32189k.
- [246] J. S. Shaikh *et al.*, "Symmetric supercapacitor: Sulphurized graphene and ionic liquid," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 527, pp. 40–48, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.jcis.2018.05.022.
- [247] P. Tamilarasan and S. Ramaprabhu, "Graphene based all-solid-state supercapacitors with ionic liquid incorporated polyacrylonitrile electrolyte," *Energy*, vol. 51, pp. 374–381, Mar. 2013, doi: 10.1016/j.energy.2012.11.037.
- [248] Y. Xue, L. Zhu, H. Chen, J. Qu, and L. Dai, "Multiscale patterning of graphene oxide and reduced graphene oxide for flexible supercapacitors," *Carbon N. Y.*, vol. 92, pp. 305–310, Oct. 2015, doi: 10.1016/j.carbon.2015.04.046.
- [249] Z. Li, W. He, X. Wang, X. Wang, M. Song, and J. Zhao, "N/S dual-doped graphene with high defect density for enhanced supercapacitor properties," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 1, pp. 112–122, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.10.196.

- [250] S. Jia, J. Wei, X. Meng, and Z. Shao, "Facile and friendly preparation of N/S Co-doped graphene-like carbon nanosheets with hierarchical pore by molten salt for all-solid-state supercapacitor," *Electrochim. Acta*, vol. 331, p. 135338, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.electacta.2019.135338.
- [251] C. Guo, Y. Zhang, T. Zeng, D. Huang, Q. Wan, and N. Yang, "High-performance asymmetric supercapacitors using holey graphene electrodes and redox electrolytes," *Carbon N. Y.*, vol. 157, pp. 298–307, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.carbon.2019.10.048.
- [252] T. Kshetri, D. T. Tran, D. C. Nguyen, N. H. Kim, K. Lau, and J. H. Lee, "Ternary graphene-carbon nanofibers-carbon nanotubes structure for hybrid supercapacitor," *Chem. Eng. J.*, vol. 380, p. 122543, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.122543.
- [253] S. S. Balaji, J. Anandha Raj, M. Karnan, and M. Sathish, "Supercritical fluid assisted synthesis of S-doped graphene and its symmetric supercapacitor performance evaluation using different electrolytes," *Synth. Met.*, vol. 255, p. 116111, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.synthmet.2019.116111.
- [254] X.-Y. Peng, X.-X. Liu, D. Diamond, and K. T. Lau, "Synthesis of electrochemically-reduced graphene oxide film with controllable size and thickness and its use in supercapacitor," *Carbon N. Y.*, vol. 49, no. 11, pp. 3488–3496, Sep. 2011, doi: 10.1016/j.carbon.2011.04.047.
- [255] X. Wang *et al.*, "N-Doped Graphene-SnO₂ Sandwich Paper for High-Performance Lithium-Ion Batteries," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 22, no. 13, pp. 2682–2690, Jul. 2012, doi: 10.1002/adfm.201103110.
- [256] T. Schiros *et al.*, "Connecting dopant bond type with electronic structure in n-doped graphene," *Nano Lett.*, vol. 12, no. 8, pp. 4025–4031, 2012, doi: 10.1021/nl301409h.
- [257] N. López-Salas, M. C. Gutiérrez, C. O. Ania, M. A. Muñoz-Márquez, M. Luisa Ferrer, and F. Del Monte, "Nitrogen-doped carbons prepared from eutectic mixtures as metal-free oxygen reduction catalysts," *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 2, pp. 478–488, 2016, doi: 10.1039/C5TA08630B.
- [258] M. Antuch *et al.*, "Effect of the ligand framework of cobalt clathrochelates on hydrogen evolution electrocatalysis: electrochemical, spectroscopic and Density Functional Theory analyses," *Electrochim. Acta*, vol. 245, pp. 1065–1074, 2017, doi: 10.1016/j.electacta.2017.03.005.
- [259] D. Zhang, C. He, Y. Wang, J. Zhao, J. Wang, and K. Li, "Oxygen-rich hierarchically porous carbons derived from pitch-based oxidized spheres for boosting the supercapacitive performance," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 540, pp. 439–447, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.jcis.2019.01.038.
- [260] S. Kerisit, B. Schwenzer, and M. Vijayakumar, "Effects of Oxygen-Containing Functional Groups on Supercapacitor Performance," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, no. 13, pp. 2330–2334, Jul. 2014, doi: 10.1021/jz500900t.

- [261] Y. Fang *et al.*, “Renewing Functionalized Graphene as Electrodes for High-Performance Supercapacitors,” *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 47, pp. 6348–6355, Dec. 2012, doi: 10.1002/adma.201202774.
- [262] S. Yun, S.-O. Kang, S. Park, and H. S. Park, “CO₂-activated, hierarchical trimodal porous graphene frameworks for ultrahigh and ultrafast capacitive behavior,” *Nanoscale*, vol. 6, no. 10, pp. 5296–5302, 2014, doi: 10.1039/C4NR00713A.
- [263] X. Zhao *et al.*, “Three-dimensional Nitrogen-doped graphene as binder-free electrode materials for supercapacitors with high volumetric capacitance and the synergistic effect between nitrogen configuration and supercapacitive performance,” *Electrochim. Acta*, vol. 218, pp. 32–40, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2016.09.096.
- [264] J. Yan *et al.*, “Template-Assisted Low Temperature Synthesis of Functionalized Graphene for Ultrahigh Volumetric Performance Supercapacitors,” *ACS Nano*, vol. 8, no. 5, pp. 4720–4729, May 2014, doi: 10.1021/nn500497k.
- [265] H. Wang, T. Maiyalagan, and X. Wang, “Review on Recent Progress in Nitrogen-Doped Graphene: Synthesis, Characterization, and Its Potential Applications,” *ACS Catal.*, vol. 2, no. 5, pp. 781–794, May 2012, doi: 10.1021/cs200652y.
- [266] J. Ou *et al.*, “Nitrogen-rich porous carbon derived from biomass as a high performance anode material for lithium ion batteries,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 12, pp. 6534–6541, 2015, doi: 10.1039/C4TA06614F.
- [267] M. Gençten, K. B. Dönmez, Y. Şahin, K. Pekmez, and E. Suvacı, “Voltammetric and electrochemical impedimetric behavior of silica-based gel electrolyte for valve-regulated lead-acid battery,” *J. Solid State Electrochem.*, vol. 18, no. 9, pp. 2469–2479, Sep. 2014, doi: 10.1007/s10008-014-2507-y.
- [268] M. Gençten, H. Gürsü, and Y. Şahin, “Electrochemical investigation of the effects of V(V) and sulfuric acid concentrations on positive electrolyte for vanadium redox flow battery,” *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.03.200.
- [269] Y. Deng *et al.*, “On the Role of Sulfur for the Selective Electrochemical Reduction of CO₂ to Formate on Cu_{Sx} Catalysts,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, doi: 10.1021/acsami.8b08428.
- [270] H. Wang, R. Fan, J. Miao, J. Deng, and Y. Wang, “Oxygen Groups Immobilized on Micropores for Enhancing the Pseudocapacitance,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 7, no. 13, pp. 11407–11414, Jul. 2019, doi: 10.1021/acssuschemeng.9b01201.
- [271] B. Rajagopalan and J. S. Chung, “Reduced chemically modified graphene oxide for supercapacitor electrode,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 9, no. 1, p. 535, Dec. 2014, doi: 10.1186/1556-276X-9-535.

- [272] C. Hyun, R. Rollings, and J. Li, "Probing Access Resistance of Solid-State Nanopores with a Scanning-Probe Microscope Tip," *Small*, vol. 8, no. 3, pp. 385–392, Feb. 2012, doi: 10.1002/sml.201101337.
- [273] B. K. Kim, S. Sy, A. Yu, and J. Zhang, "Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Conversion," in *Handbook of Clean Energy Systems*, Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2015, pp. 1–25.
- [274] Y. Shao, J. Li, Y. Li, H. Wang, Q. Zhang, and R. B. Kaner, "Flexible quasi-solid-state planar micro-supercapacitor based on cellular graphene films," *Mater. Horiz.*, vol. 4, no. 6, pp. 1145–1150, 2017, doi: 10.1039/C7MH00441A.
- [275] E. Eustache *et al.*, "High Areal Energy 3D-Interdigitated Micro-Supercapacitors in Aqueous and Ionic Liquid Electrolytes," *Adv. Mater. Technol.*, vol. 2, no. 10, 2017, doi: 10.1002/admt.201700126.
- [276] X. Li *et al.*, "High energy flexible supercapacitors formed via bottom-up infilling of gel electrolytes into thick porous electrodes," *Nat. Commun.*, vol. 9, no. 1, p. 2578, Dec. 2018, doi: 10.1038/s41467-018-04937-8.
- [277] Y. Xie and Y. Zhou, "Enhanced capacitive performance of activated carbon paper electrode material," *J. Mater. Res.*, vol. 34, no. 14, pp. 2472–2481, Jul. 2019, doi: 10.1557/jmr.2019.224.
- [278] K. Sambath Kumar, J. Cherusseri, and J. Thomas, "Two-Dimensional Mn₃O₄ Nanowalls Grown on Carbon Fibers as Electrodes for Flexible Supercapacitors," *ACS Omega*, vol. 4, no. 2, pp. 4472–4480, Feb. 2019, doi: 10.1021/acsomega.8b03309.
- [279] H. Du, Y. Xie, C. Xia, W. Wang, and F. Tian, "Electrochemical capacitance of polypyrrole–titanium nitride and polypyrrole–titania nanotube hybrids," *New J. Chem.*, vol. 38, no. 3, p. 1284, 2014, doi: 10.1039/c3nj01286g.
- [280] G. Wu *et al.*, "High-Performance Wearable Micro-Supercapacitors Based on Microfluidic-Directed Nitrogen-Doped Graphene Fiber Electrodes," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 27, no. 36, p. 1702493, Sep. 2017, doi: 10.1002/adfm.201702493.
- [281] P. K. Jha, S. K. Singh, V. Kumar, S. Rana, S. Kurungot, and N. Ballav, "High-Level Supercapacitive Performance of Chemically Reduced Graphene Oxide," *Chem*, vol. 3, no. 5, pp. 846–860, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.chempr.2017.08.011.
- [282] H. Han, J. S. Lee, and S. Cho, "Comparative Studies on Two-Electrode Symmetric Supercapacitors Based on Polypyrrole:Poly(4-styrenesulfonate) with Different Molecular Weights of Poly(4-styrenesulfonate)," *Polymers (Basel)*, vol. 11, no. 2, p. 232, Feb. 2019, doi: 10.3390/polym11020232.
- [283] V. Ho, C. Zhou, L. Kulinsky, and M. Madou, "Fabrication of 3D polypyrrole microstructures and their utilization as electrodes in supercapacitors," *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 23, no. 12, p. 125029, Dec. 2013, doi: 10.1088/0960-1317/23/12/125029.

- [284] M. Z. Ansari *et al.*, “Enhanced activity of highly conformal and layered tin sulfide (SnS_x) prepared by atomic layer deposition (ALD) on 3D metal scaffold towards high performance supercapacitor electrode,” *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, p. 10225, Dec. 2019, doi: 10.1038/s41598-019-46679-7.
- [285] R. Saliger, U. Fischer, C. Herta, and J. Fricke, “High surface area carbon aerogels for supercapacitors,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 225, pp. 81–85, Apr. 1998, doi: 10.1016/S0022-3093(98)00104-5.
- [286] S. Kashyap, S. Mishra, and S. K. Behera, “Aqueous Colloidal Stability of Graphene Oxide and Chemically Converted Graphene,” *J. Nanoparticles*, vol. 2014, pp. 1–6, Nov. 2014, doi: 10.1155/2014/640281.
- [287] D. Lee, J.-J. Park, M.-K. Lee, and G.-J. Lee, “Aging-resistant nanofluids containing covalent functionalized boron nitride nanosheets,” *Nanotechnology*, vol. 28, no. 40, p. 405704, Oct. 2017, doi: 10.1088/1361-6528/aa8615.
- [288] A. Eckmann *et al.*, “Probing the Nature of Defects in Graphene by Raman Spectroscopy,” *Nano Lett.*, vol. 12, no. 8, pp. 3925–3930, Aug. 2012, doi: 10.1021/nl300901a.
- [289] V. V. Bhat, C. I. Contescu, N. C. Gallego, and F. S. Baker, “Atypical hydrogen uptake on chemically-activated, ultramicroporous carbon,” *Carbon N. Y.*, vol. 48, no. 5, pp. 1331–1340, Apr. 2010, doi: 10.1016/j.carbon.2009.12.001.
- [290] Z. Xing *et al.*, “One-pot hydrothermal synthesis of Nitrogen-doped graphene as high-performance anode materials for lithium ion batteries,” *Sci. Rep.*, vol. 6, no. 1, p. 26146, May 2016, doi: 10.1038/srep26146.
- [291] Y. Zhang, Z. Sun, H. Wang, Y. Wang, M. Liang, and S. Xue, “Nitrogen-doped graphene as a cathode material for dye-sensitized solar cells: effects of hydrothermal reaction and annealing on electrocatalytic performance,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 14, pp. 10430–10439, 2015, doi: 10.1039/C4RA13224F.
- [292] E. Bayram, G. Yilmaz, and S. Mukerjee, “A solution-based procedure for synthesis of nitrogen doped graphene as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction reactions in acidic and alkaline electrolytes,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 192, pp. 26–34, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.03.043.
- [293] Z. Liu, L. Wang, G. Ma, Y. Yuan, H. Jia, and W. Fei, “A supercapacitor with ultrahigh volumetric capacitance produced by self-assembly of reduced graphene oxide through phosphoric acid treatment,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 8, no. 36, pp. 18933–18944, 2020, doi: 10.1039/D0TA06042A.
- [294] Z. Li *et al.*, “Nitrogen and oxygen co-doped graphene quantum dots with high capacitance performance for micro-supercapacitors,” *Carbon N. Y.*, vol. 139, pp. 67–75, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.carbon.2018.06.042.
- [295] T. Ramesh, R. Vedarajan, N. Rajalakshmi, and L. R. G. Reddy, “Dynamic electrochemical impedance spectroscopy as a rapid screening tool for

- supercapacitor electrode materials,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 31, no. 2, pp. 1681–1690, Jan. 2020, doi: 10.1007/s10854-019-02686-y.
- [296] P. Navalpotro, M. Anderson, R. Marcilla, and J. Palma, “Insights into the energy storage mechanism of hybrid supercapacitors with redox electrolytes by Electrochemical Impedance Spectroscopy,” *Electrochim. Acta*, vol. 263, pp. 110–117, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.electacta.2017.12.167.
- [297] S.-W. Xu *et al.*, “Heteroatom doped porous carbon sheets derived from protein-rich wheat gluten for supercapacitors: The synergistic effect of pore properties and heteroatom on the electrochemical performance in different electrolytes,” *J. Power Sources*, vol. 401, pp. 375–385, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.09.012.
- [298] M. P. Bichat, E. Raymundo-Piñero, and F. Béguin, “High voltage supercapacitor built with seaweed carbons in neutral aqueous electrolyte,” *Carbon N. Y.*, vol. 48, no. 15, pp. 4351–4361, Dec. 2010, doi: 10.1016/j.carbon.2010.07.049.
- [299] J. H. Chae and G. Z. Chen, “1.9V aqueous carbon–carbon supercapacitors with unequal electrode capacitances,” *Electrochim. Acta*, vol. 86, pp. 248–254, Dec. 2012, doi: 10.1016/j.electacta.2012.07.033.
- [300] G. G. Jang, B. Song, K. Moon, C.-P. Wong, J. K. Keum, and M. Z. Hu, “Particle size effect in porous film electrodes of ligand-modified graphene for enhanced supercapacitor performance,” *Carbon N. Y.*, vol. 119, pp. 296–304, Aug. 2017, doi: 10.1016/j.carbon.2017.04.023.
- [301] H. Shen *et al.*, “High-performance aqueous symmetric supercapacitor based on polyaniline/vertical graphene/Ti multilayer electrodes,” *Electrochim. Acta*, vol. 283, pp. 410–418, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.electacta.2018.06.182.
- [302] L. Xu *et al.*, “Pseudocapacitive anthraquinone modified with reduced graphene oxide for flexible symmetric all-solid-state supercapacitors,” *Carbon N. Y.*, vol. 127, pp. 459–468, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.carbon.2017.11.003.
- [303] Y. An *et al.*, “High-performance symmetric supercapacitors based on carbon nanosheets framework with graphene hydrogel architecture derived from cellulose acetate,” *J. Power Sources*, vol. 337, pp. 45–53, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.10.112.
- [304] S. Sundriyal, V. Shrivastav, H. Kaur, S. Mishra, and A. Deep, “High-Performance Symmetrical Supercapacitor with a Combination of a ZIF-67/rGO Composite Electrode and a Redox Additive Electrolyte,” *ACS Omega*, vol. 3, no. 12, pp. 17348–17358, Dec. 2018, doi: 10.1021/acsomega.8b02065.
- [305] Y. Zhou, P. Jin, Y. Zhou, and Y. Zhu, “High-performance symmetric supercapacitors based on carbon nanotube/graphite nanofiber nanocomposites,” *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, p. 9005, Dec. 2018, doi:

10.1038/s41598-018-27460-8.

- [306] A. Bello *et al.*, “High-performance symmetric electrochemical capacitor based on graphene foam and nanostructured manganese oxide,” *AIP Adv.*, vol. 3, no. 8, p. 82118, Aug. 2013, doi: 10.1063/1.4819270.
- [307] Z. Lu, J. Foroughi, C. Wang, H. Long, and G. G. Wallace, “Superelastic Hybrid CNT/Graphene Fibers for Wearable Energy Storage,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 8, no. 8, p. 1702047, Mar. 2018, doi: 10.1002/aenm.201702047.
- [308] C. Lee, H. Chang, and H. D. Jang, “Preparation of CoFe₂O₄-Graphene Composites Using Aerosol Spray Pyrolysis for Supercapacitors Application,” *Aerosol Air Qual. Res.*, vol. 19, no. 3, pp. 443–448, 2019, doi: 10.4209/aaqr.2018.10.0372.
- [309] G. Li, Y. Li, J. Deng, H. Lin, X. Hou, and L. Jia, “Ultrahigh rate capability supercapacitors based on tremella-like nitrogen and phosphorus co-doped graphene,” *Mater. Chem. Front.*, vol. 4, no. 9, pp. 2704–2715, 2020, doi: 10.1039/D0QM00392A.
- [310] D. Das, Y.-M. Lee, K. Ohkubo, W. Nam, K. D. Karlin, and S. Fukuzumi, “Acid-Induced Mechanism Change and Overpotential Decrease in Dioxygen Reduction Catalysis with a Dinuclear Copper Complex,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 10, pp. 4018–4026, Mar. 2013, doi: 10.1021/ja312256u.
- [311] A. R. Ubbelohde, F. A. Lewis, and S. A. Rice, “Graphite and Its Crystal Compounds,” *Phys. Today*, vol. 14, no. 3, pp. 66–68, Mar. 1961, doi: 10.1063/1.3057474.
- [312] H. Gerischer and C. W. Tobias, *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, vol. 1. Wiley, 1990.
- [313] Y. J. Oh *et al.*, “Oxygen functional groups and electrochemical capacitive behavior of incompletely reduced graphene oxides as a thin-film electrode of supercapacitor,” *Electrochim. Acta*, vol. 116, pp. 118–128, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2013.11.040.
- [314] J. Yang *et al.*, “In situ deposition of platinum nanoparticles on bacterial cellulose membranes and evaluation of PEM fuel cell performance,” *Electrochim. Acta*, vol. 54, no. 26, pp. 6300–6305, Nov. 2009, doi: 10.1016/j.electacta.2009.05.073.
- [315] M. Paillet, R. Parret, J.-L. Sauvajol, and P. Colomban, “Graphene and related 2D materials: An overview of the Raman studies,” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 49, no. 1, pp. 8–12, Jan. 2018, doi: 10.1002/jrs.5295.
- [316] T. Wei *et al.*, “Highly Efficient and Reversible Covalent Patterning of Graphene: 2D-Management of Chemical Information,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 59, no. 14, pp. 5602–5606, Mar. 2020, doi: 10.1002/anie.201914088.
- [317] J. Ye *et al.*, “Defect formation-induced tunable evolution of oxygen

- functional groups for sodium storage in porous graphene,” *Chem. Commun.*, vol. 56, no. 7, pp. 1089–1092, 2020, doi: 10.1039/C9CC08493B.
- [318] B. Zhu, F. Wang, P. Li, C. Wang, and Y. Gu, “Surface oxygen-containing defects of graphene nanosheets with tunable nonlinear optical absorption and refraction,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 20, no. 42, pp. 27105–27114, 2018, doi: 10.1039/C8CP04940H.
- [319] D. Torres, J. L. Pinilla, R. Moliner, and I. Suelves, “On the oxidation degree of few-layer graphene oxide sheets obtained from chemically oxidized multiwall carbon nanotubes,” *Carbon N. Y.*, vol. 81, pp. 405–417, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.carbon.2014.09.073.
- [320] N. M. Latiff, C. C. Mayorga-Martinez, L. Wang, Z. Sofer, A. C. Fisher, and M. Pumera, “Microwave irradiated N- and B,Cl-doped graphene: Oxidation method has strong influence on capacitive behavior,” *Appl. Mater. Today*, vol. 9, pp. 204–211, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.apmt.2017.07.006.
- [321] S. K. Bikkarolla, P. Cumpson, P. Joseph, and P. Papakonstantinou, “Oxygen reduction reaction by electrochemically reduced graphene oxide,” *Faraday Discuss.*, vol. 173, pp. 415–428, 2014, doi: 10.1039/C4FD00088A.
- [322] S. Drewniak, R. Muzyka, A. Stolarczyk, T. Pustelny, M. Kotyczka-Morańska, and M. Setkiewicz, “Studies of Reduced Graphene Oxide and Graphite Oxide in the Aspect of Their Possible Application in Gas Sensors,” *Sensors*, vol. 16, no. 1, p. 103, Jan. 2016, doi: 10.3390/s16010103.
- [323] Y. Wu *et al.*, “Exceptional dielectric properties of chlorine-doped graphene oxide/poly (vinylidene fluoride) nanocomposites,” *Carbon N. Y.*, vol. 89, pp. 102–112, Aug. 2015, doi: 10.1016/j.carbon.2015.02.074.
- [324] Y.-C. Hsieh, S. D. Senanayake, Y. Zhang, W. Xu, and D. E. Polyansky, “Effect of Chloride Anions on the Synthesis and Enhanced Catalytic Activity of Silver Nanocoral Electrodes for CO₂ Electroreduction,” *ACS Catal.*, vol. 5, no. 9, pp. 5349–5356, Sep. 2015, doi: 10.1021/acscatal.5b01235.
- [325] Y. He *et al.*, “Capacitive mechanism of oxygen functional groups on carbon surface in supercapacitors,” *Electrochim. Acta*, vol. 282, pp. 618–625, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.electacta.2018.06.103.
- [326] E. Frackowiak, V. Khomenko, K. Jurewicz, K. Lota, and F. Béguin, “Supercapacitors based on conducting polymers/nanotubes composites,” *J. Power Sources*, vol. 153, no. 2, pp. 413–418, Feb. 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.05.030.
- [327] Z. Pan *et al.*, “All-Solid-State Fiber Supercapacitors with Ultrahigh Volumetric Energy Density and Outstanding Flexibility,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 9, no. 9, p. 1802753, Mar. 2019, doi: 10.1002/aenm.201802753.
- [328] P. E. P. Win *et al.*, “Synergistic effects of polyoxometalate with MoS₂ sheets on multi-walled carbon nanotubes backbone for high-performance supercapacitor,” *J. Alloys Compd.*, vol. 844, p. 156194, Dec. 2020, doi:

10.1016/j.jallcom.2020.156194.

- [329] C. Yang, L. Zhang, N. Hu, Z. Yang, H. Wei, and Y. Zhang, "Reduced graphene oxide/polypyrrole nanotube papers for flexible all-solid-state supercapacitors with excellent rate capability and high energy density," *J. Power Sources*, vol. 302, pp. 39–45, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.10.035.
- [330] Y. Li *et al.*, "Green synthesis of free standing cellulose/graphene oxide/polyaniline aerogel electrode for high-performance flexible all-solid-state supercapacitors," *Nanomaterials*, 2020, doi: 10.3390/nano10081546.
- [331] R. Dong *et al.*, "Electrochemical: In situ construction of vanadium oxide heterostructures with boosted pseudocapacitive charge storage," *J. Mater. Chem. A*, 2020, doi: 10.1039/c9ta12097a.
- [332] Z. Guo, J. Zhao, C. Sun, Z. Cai, and F. Ge, "Flexible self-standing carbon fabric electrode prepared by using simple route for wearable applications," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 2020, doi: 10.1007/s10854-019-02672-4.
- [333] Y. Chen, K. Cai, C. Liu, H. Song, and X. Yang, "High-Performance and Breathable Polypyrrole Coated Air-Laid Paper for Flexible All-Solid-State Supercapacitors," *Adv. Energy Mater.*, 2017, doi: 10.1002/aenm.201701247.
- [334] J. Wang *et al.*, "Lightweight, interconnected VO₂ nanoflowers hydrothermally grown on 3D graphene networks for wide-voltage-window supercapacitors," *RSC Adv.*, 2017, doi: 10.1039/c7ra04376g.
- [335] L. Xu, M. Jia, Y. Li, X. Jin, and F. Zhang, "High-performance MnO₂-deposited graphene/activated carbon film electrodes for flexible solid-state supercapacitor," *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, p. 12857, Dec. 2017, doi: 10.1038/s41598-017-11267-0.
- [336] X. S. Li *et al.*, "MnO₂@corncob carbon composite electrode and all-solid-state supercapacitor with improved electrochemical performance," *Materials (Basel)*, 2019, doi: 10.3390/ma12152379.
- [337] Y. Zheng, W. Zhao, D. Jia, L. Cui, and J. Liu, "Thermally-treated and acid-etched carbon fiber cloth based on pre-oxidized polyacrylonitrile as self-standing and high area-capacitance electrodes for flexible supercapacitors," *Chem. Eng. J.*, 2019, doi: 10.1016/j.cej.2019.01.076.
- [338] J. Wu *et al.*, "Ultrathin NiCo₂O₄ nanosheets grown on three-dimensional interwoven nitrogen-doped carbon nanotubes as binder-free electrodes for high-performance supercapacitors," *J. Mater. Chem. A*, 2015, doi: 10.1039/c5ta02719e.
- [339] W. Wang *et al.*, "Hydrous ruthenium oxide nanoparticles anchored to graphene and carbon nanotube hybrid foam for supercapacitors," *Sci. Rep.*, 2014, doi: 10.1038/srep04452.
- [340] K. Tasaki, "Density Functional Theory Study on Structural and Energetic

- Characteristics of Graphite Intercalation Compounds,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 3, pp. 1443–1450, Jan. 2014, doi: 10.1021/jp409700q.
- [341] K. Yang *et al.*, “Revealing the anion intercalation behavior and surface evolution of graphite in dual-ion batteries via in situ AFM,” *Nano Res.*, vol. 13, no. 2, pp. 412–418, Feb. 2020, doi: 10.1007/s12274-020-2623-1.
- [342] L. Zhang *et al.*, “Porous 3D graphene-based bulk materials with exceptional high surface area and excellent conductivity for supercapacitors,” *Sci. Rep.*, vol. 3, no. 1, p. 1408, Dec. 2013, doi: 10.1038/srep01408.
- [343] W. Wang *et al.*, “Three dimensional few layer graphene and carbon nanotube foam architectures for high fidelity supercapacitors,” *Nano Energy*, vol. 2, no. 2, pp. 294–303, Mar. 2013, doi: 10.1016/j.nanoen.2012.10.001.
- [344] R. K. Paul, M. Ghazinejad, M. Penchev, J. Lin, M. Ozkan, and C. S. Ozkan, “Synthesis of a Pillared Graphene Nanostructure: A Counterpart of Three-Dimensional Carbon Architectures,” *Small*, vol. 6, no. 20, pp. 2309–2313, Oct. 2010, doi: 10.1002/sml.201000525.
- [345] E. Dervishi, Z. Ji, H. Htoon, M. Sykora, and S. K. Doorn, “Raman spectroscopy of bottom-up synthesized graphene quantum dots: size and structure dependence,” *Nanoscale*, vol. 11, no. 35, pp. 16571–16581, 2019, doi: 10.1039/C9NR05345J.
- [346] J. Ma *et al.*, “Development of polymer composites using modified, high-structural integrity graphene platelets,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 91, pp. 82–90, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.compscitech.2013.11.017.
- [347] S.-W. Zhang, B.-S. Yin, X.-X. Liu, D.-M. Gu, H. Gong, and Z.-B. Wang, “A high energy density aqueous hybrid supercapacitor with widened potential window through multi approaches,” *Nano Energy*, vol. 59, pp. 41–49, May 2019, doi: 10.1016/j.nanoen.2019.02.001.
- [348] J. Li *et al.*, “Tunable stable operating potential window for high-voltage aqueous supercapacitors,” *Nano Energy*, vol. 63, p. 103848, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.nanoen.2019.06.044.
- [349] B. Xu *et al.*, “What is the choice for supercapacitors: graphene or graphene oxide?,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 8, p. 2826, 2011, doi: 10.1039/c1ee01198g.
- [350] Z. J. Li, B. C. Yang, S. R. Zhang, and C. M. Zhao, “Graphene oxide with improved electrical conductivity for supercapacitor electrodes,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 8, pp. 3726–3731, Feb. 2012, doi: 10.1016/j.apsusc.2011.12.015.
- [351] R. Teimuri-Mofrad, R. Hadi, and H. Abbasi, “Synthesis and characterization of ferrocene-functionalized reduced graphene oxide nanocomposite as a supercapacitor electrode material,” *J. Organomet. Chem.*, vol. 880, pp. 355–362, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.jorganchem.2018.11.033.

- [352] O. Gorduk, S. Gorduk, and Y. Sahin, "Fabrication of Tetra-Substituted Copper(II) Phthalocyanine-Graphene Modified Pencil Graphite Electrode for Amperometric Detection of Hydrogen Peroxide," *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 9, no. 6, p. 61003, Jul. 2020, doi: 10.1149/2162-8777/ab9c7a.
- [353] M. B. Arvas, H. Gürsu, M. Gençten, and Y. Sahin, "Electrochemical formation of molybdenum phosphate on a pencil graphite electrode and its potential application for the detection of phosphate ions," *Anal. Methods*, vol. 10, no. 35, pp. 4282–4291, 2018, doi: 10.1039/C8AY01653D.
- [354] X. Yang, Y.-S. He, G. Jiang, X.-Z. Liao, and Z.-F. Ma, "High voltage supercapacitors using hydrated graphene film in a neutral aqueous electrolyte," *Electrochem. commun.*, vol. 13, no. 11, pp. 1166–1169, Nov. 2011, doi: 10.1016/j.elecom.2011.09.006.
- [355] S. Shivakumara, B. Kishore, T. R. Penki, and N. Munichandraiah, "Symmetric supercapacitor based on partially exfoliated and reduced graphite oxide in neutral aqueous electrolyte," *Solid State Commun.*, vol. 199, pp. 26–32, Dec. 2014, doi: 10.1016/j.ssc.2014.08.014.
- [356] Z. Tian *et al.*, "Superconcentrated aqueous electrolyte to enhance energy density for advanced supercapacitors," *Funct. Mater. Lett.*, vol. 10, no. 6, p. 1750081, Dec. 2017, doi: 10.1142/S1793604717500813.
- [357] F. Barzegar, A. Bello, D. Momodu, M. J. Madito, J. Dangbegnon, and N. Manyala, "Preparation and characterization of porous carbon from expanded graphite for high energy density supercapacitor in aqueous electrolyte," *J. Power Sources*, vol. 309, pp. 245–253, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.01.097.
- [358] W. Tian *et al.*, "Renewable graphene-like nitrogen-doped carbon nanosheets as supercapacitor electrodes with integrated high energy–power properties," *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 22, pp. 8690–8699, 2016, doi: 10.1039/C6TA02828D.
- [359] Y. Xu *et al.*, "Holey graphene frameworks for highly efficient capacitive energy storage," *Nat. Commun.*, vol. 5, no. 1, p. 4554, Dec. 2014, doi: 10.1038/ncomms5554.
- [360] G. A. M. Ali, E. Megiel, J. Romański, H. Algarni, and K. F. Chong, "A wide potential window symmetric supercapacitor by TEMPO functionalized MWCNTs," *J. Mol. Liq.*, vol. 271, pp. 31–39, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.molliq.2018.08.123.
- [361] Z. Song *et al.*, "Ultrahigh energy density of a N, O codoped carbon nanosphere based all-solid-state symmetric supercapacitor," *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, no. 3, pp. 1177–1186, 2019, doi: 10.1039/C8TA10158B.
- [362] S. S. Balaji, M. Karnan, P. Anandhaganesh, S. M. Tauquir, and M. Sathish, "Performance evaluation of B-doped graphene prepared via two different methods in symmetric supercapacitor using various electrolytes," *Appl. Surf.*

- Sci.*, vol. 491, pp. 560–569, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.06.151.
- [363] C. Shen *et al.*, “Rational design of activated carbon nitride materials for symmetric supercapacitor applications,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 455, pp. 841–848, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.06.065.
- [364] N. Sudhan, K. Subramani, M. Karnan, N. Ilayaraja, and M. Sathish, “Biomass-Derived Activated Porous Carbon from Rice Straw for a High-Energy Symmetric Supercapacitor in Aqueous and Non-aqueous Electrolytes,” *Energy & Fuels*, vol. 31, no. 1, pp. 977–985, Jan. 2017, doi: 10.1021/acs.energyfuels.6b01829.
- [365] C. Sasirekha, S. Arumugam, and G. Muralidharan, “Green synthesis of ZnO/carbon (ZnO/C) as an electrode material for symmetric supercapacitor devices,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 449, pp. 521–527, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.01.172.
- [366] A. Bello *et al.*, “Stability studies of polypyrrole- derived carbon based symmetric supercapacitor via potentiostatic floating test,” *Electrochim. Acta*, vol. 213, pp. 107–114, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2016.06.151.
- [367] A. Kumar, N. Kumar, Y. Sharma, J. Leu, and T. Y. Tseng, “Synthesis of Free-Standing Flexible rGO/MWCNT Films for Symmetric Supercapacitor Application,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 14, no. 1, p. 266, Dec. 2019, doi: 10.1186/s11671-019-3100-1.
- [368] M. N. Rantho, M. J. Madito, and N. Manyala, “High-performance symmetric supercapacitor device based on carbonized iron-polyaniline/nickel graphene foam,” *J. Alloys Compd.*, vol. 819, p. 152993, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.152993.
- [369] A. Bello, F. Barzegar, D. Momodu, J. Dangbegnon, F. Taghizadeh, and N. Manyala, “Symmetric supercapacitors based on porous 3D interconnected carbon framework,” *Electrochim. Acta*, vol. 151, pp. 386–392, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.electacta.2014.11.051.
- [370] J. Hong, M. K. Park, E. J. Lee, D. Lee, D. S. Hwang, and S. Ryu, “Origin of New Broad Raman D and G Peaks in Annealed Graphene,” *Sci. Rep.*, vol. 3, no. 1, p. 2700, Dec. 2013, doi: 10.1038/srep02700.
- [371] R. Bakhshandeh and A. Shafiekhani, “Ultrasonic waves and temperature effects on graphene structure fabricated by electrochemical exfoliation method,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 212, pp. 95–102, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.matchemphys.2018.03.004.
- [372] J. Chen *et al.*, “Water-enhanced oxidation of graphite to graphene oxide with controlled species of oxygenated groups,” *Chem. Sci.*, vol. 7, no. 3, pp. 1874–1881, 2016, doi: 10.1039/C5SC03828F.
- [373] K. N. Kudin, B. Ozbas, H. C. Schniepp, R. K. Prud’homme, I. A. Aksay, and R. Car, “Raman Spectra of Graphite Oxide and Functionalized Graphene Sheets,” *Nano Lett.*, vol. 8, no. 1, pp. 36–41, Jan. 2008, doi:

10.1021/nl071822y.

- [374] N. Fernández-Sáez, D. E. Villela-Martínez, F. Carrasco-Marín, A. F. Pérez-Cadenas, and L. M. Pastrana-Martínez, "Heteroatom-doped graphene aerogels and carbon-magnetite catalysts for the heterogeneous electro-Fenton degradation of acetaminophen in aqueous solution," *J. Catal.*, vol. 378, pp. 68–79, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.jcat.2019.08.020.
- [375] A. Gopalakrishnan, C. Y. Kong, and S. Badhulika, "Scalable, large-area synthesis of heteroatom-doped few-layer graphene-like microporous carbon nanosheets from biomass for high-capacitance supercapacitors," *New J. Chem.*, vol. 43, no. 3, pp. 1186–1194, 2019, doi: 10.1039/C8NJ05128C.
- [376] V. Thirumal *et al.*, "Single pot electrochemical synthesis of functionalized and phosphorus doped graphene nanosheets for supercapacitor applications," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 26, no. 8, pp. 6319–6328, Aug. 2015, doi: 10.1007/s10854-015-3219-5.
- [377] K. Krishnamoorthy, M. Veerapandian, K. Yun, and S.-J. Kim, "The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation," *Carbon N. Y.*, vol. 53, pp. 38–49, Mar. 2013, doi: 10.1016/j.carbon.2012.10.013.
- [378] K. K. H. De Silva, H.-H. Huang, R. Joshi, and M. Yoshimura, "Restoration of the graphitic structure by defect repair during the thermal reduction of graphene oxide," *Carbon N. Y.*, vol. 166, pp. 74–90, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.carbon.2020.05.015.
- [379] X. Zhang, K.-P. Wang, L.-N. Zhang, Y.-C. Zhang, and L. Shen, "Phosphorus-doped graphene-based electrochemical sensor for sensitive detection of acetaminophen," *Anal. Chim. Acta*, vol. 1036, pp. 26–32, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.aca.2018.06.079.
- [380] Y. Li *et al.*, "Electrochemical synthesis of phosphorus-doped graphene quantum dots for free radical scavenging," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, no. 18, pp. 11631–11638, 2017, doi: 10.1039/C6CP06377B.
- [381] K. Chu, F. Wang, Y. Tian, and Z. Wei, "Phosphorus doped and defects engineered graphene for improved electrochemical sensing: synergistic effect of dopants and defects," *Electrochim. Acta*, vol. 231, pp. 557–564, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.electacta.2017.02.099.
- [382] M. Boaventura, I. Alves, P. Ribeirinha, and A. Mendes, "The influence of impurities in high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells performance," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 43, pp. 19771–19780, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.06.201.
- [383] M. Yamamura, T. Saito, and T. Nabeshima, "Phosphorus-Containing Chiral Molecule for Fullerene Recognition Based on Concave/Convex Interaction," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 40, pp. 14299–14306, Oct. 2014, doi: 10.1021/ja507913u.
- [384] X. Fan, H. Xu, S. Zuo, Z. Liang, S. Yang, and Y. Chen, "Preparation and

- supercapacitive properties of phosphorus-doped reduced graphene oxide hydrogel,” *Electrochim. Acta*, vol. 330, p. 135207, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.electacta.2019.135207.
- [385] A. M. Puziy, O. I. Poddubnaya, R. P. Socha, J. Gurgul, and M. Wisniewski, “XPS and NMR studies of phosphoric acid activated carbons,” *Carbon N. Y.*, vol. 46, no. 15, pp. 2113–2123, Dec. 2008, doi: 10.1016/j.carbon.2008.09.010.
- [386] M. Latorre-Sánchez, A. Primo, and H. García, “P-Doped Graphene Obtained by Pyrolysis of Modified Alginate as a Photocatalyst for Hydrogen Generation from Water-Methanol Mixtures,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 52, no. 45, pp. 11813–11816, Nov. 2013, doi: 10.1002/anie.201304505.
- [387] C. Huang, T. Sun, and D. Hulicova-Jurcakova, “Wide Electrochemical Window of Supercapacitors from Coffee Bean-Derived Phosphorus-Rich Carbons,” *ChemSusChem*, vol. 6, no. 12, pp. 2330–2339, Dec. 2013, doi: 10.1002/cssc.201300457.
- [388] Y. J. Ren, M. R. Anisur, W. Qiu, J. J. He, S. Al-Saadi, and R. K. Singh Raman, “Degradation of graphene coated copper in simulated proton exchange membrane fuel cell environment: Electrochemical impedance spectroscopy study,” *J. Power Sources*, vol. 362, pp. 366–372, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.07.041.
- [389] K. Qu, Y. Zheng, X. Zhang, K. Davey, S. Dai, and S. Z. Qiao, “Promotion of Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction on Nitrogen-Doped Carbon Nanosheets with Secondary Heteroatoms,” *ACS Nano*, vol. 11, no. 7, pp. 7293–7300, Jul. 2017, doi: 10.1021/acsnano.7b03290.
- [390] L. Ma *et al.*, “Scalable one-step synthesis of N,S co-doped graphene-enhanced hierarchical porous carbon foam for high-performance solid-state supercapacitors,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, no. 13, pp. 7591–7603, 2019, doi: 10.1039/C9TA00038K.
- [391] S. Jiang, “Ultrafine Li₃V₂(PO₄)₃ crystals adhered to P-doped graphene sheets for electrochemical lithium storage,” *Solid State Ionics*, vol. 326, pp. 58–62, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.ssi.2018.09.005.
- [392] P. Du *et al.*, “Graphene-Wrapped Polyaniline Nanowire Array Modified Functionalized of Carbon Cloth for High-Performance Flexible Solid-State Supercapacitor,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 11, pp. 14723–14733, Nov. 2018, doi: 10.1021/acssuschemeng.8b03278.
- [393] J. Yu *et al.*, “Metallic Fabrics as the Current Collector for High-Performance Graphene-Based Flexible Solid-State Supercapacitor,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 7, pp. 4724–4729, Feb. 2016, doi: 10.1021/acsami.5b12180.
- [394] K. Gholami Laelabadi, R. Moradian, and I. Manouchehri, “One-Step Fabrication of Flexible, Cost/Time Effective, and High Energy Storage Reduced Graphene Oxide@PANI Supercapacitor,” *ACS Appl. Energy Mater.*,

- vol. 3, no. 6, pp. 5301–5312, Jun. 2020, doi: 10.1021/acsaem.0c00317.
- [395] C. Zhao, X. Shao, Y. Zhang, and X. Qian, “Fe₂O₃/Reduced Graphene Oxide/Fe₃O₄ Composite in Situ Grown on Fe Foil for High-Performance Supercapacitors,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 44, pp. 30133–30142, Nov. 2016, doi: 10.1021/acsaem.6b09594.
- [396] A. Abas *et al.*, “PEDOT:PSS coated CuO nanowire arrays grown on Cu foam for high-performance supercapacitor electrodes,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 30, no. 12, pp. 10953–10960, Jun. 2019, doi: 10.1007/s10854-019-01469-9.
- [397] F. Wang *et al.*, “Tungsten Oxide@Polypyrrole Core-Shell Nanowire Arrays as Novel Negative Electrodes for Asymmetric Supercapacitors,” *Small*, vol. 11, no. 6, pp. 749–755, Feb. 2015, doi: 10.1002/sml.201402340.
- [398] X. Zheng, L. Yao, Y. Qiu, S. Wang, and K. Zhang, “Core–Sheath Porous Polyaniline Nanorods/Graphene Fiber-Shaped Supercapacitors with High Specific Capacitance and Rate Capability,” *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 2, no. 6, pp. 4335–4344, Jun. 2019, doi: 10.1021/acsaem.9b00558.
- [399] Y. Liu *et al.*, “High-performance coaxial wire-shaped supercapacitors using ionogel electrolyte toward sustainable energy system,” *J. Mater. Res.*, vol. 34, no. 17, pp. 3030–3039, Sep. 2019, doi: 10.1557/jmr.2019.234.
- [400] J. J. Alcaraz-Espinoza, C. P. de Melo, and H. P. de Oliveira, “Fabrication of Highly Flexible Hierarchical Polypyrrole/Carbon Nanotube on Eggshell Membranes for Supercapacitors,” *ACS Omega*, vol. 2, no. 6, pp. 2866–2877, Jun. 2017, doi: 10.1021/acsomega.7b00329.
- [401] C. W. Shen, X. H. Wang, W. F. Zhang, F. Y. Kang, and C. Du, “A novel three-dimensional micro supercapacitor using self-support nano composite materials,” in *2011 IEEE 24th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems*, Jan. 2011, pp. 1285–1288, doi: 10.1109/MEMSYS.2011.5734668.
- [402] Z. Wang *et al.*, “Tailoring Highly Flexible Hybrid Supercapacitors Developed by Graphite Nanoplatelets-Based Film: Toward Integrated Wearable Energy Platform Building Blocks,” *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 1, no. 10, pp. 5336–5346, Sep. 2018, doi: 10.1021/acsaem.8b00942.
- [403] L. Liu, B. Gao, L. Wu, L. Yang, Z. Zhou, and H. Wang, “Effects of pH and surface metal oxyhydroxides on deposition and transport of carboxyl-functionalized graphene in saturated porous media,” *J. Nanoparticle Res.*, vol. 15, no. 11, p. 2079, Nov. 2013, doi: 10.1007/s11051-013-2079-2.
- [404] C. M. Park, D. Wang, J. Han, J. Heo, and C. Su, “Evaluation of the colloidal stability and adsorption performance of reduced graphene oxide–elemental silver/magnetite nanohybrids for selected toxic heavy metals in aqueous solutions,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 471, pp. 8–17, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.11.240.
- [405] S. Eigler, C. Dotzer, and A. Hirsch, “Visualization of defect densities in

- reduced graphene oxide,” *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 10, pp. 3666–3673, Aug. 2012, doi: 10.1016/j.carbon.2012.03.039.
- [406] M. M. Lucchese *et al.*, “Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene,” *Carbon N. Y.*, vol. 48, no. 5, pp. 1592–1597, Apr. 2010, doi: 10.1016/j.carbon.2009.12.057.
- [407] R. Kato and M. Hasegawa, “Controlled defect formation and heteroatom doping in monolayer graphene using active oxygen species under ultraviolet irradiation,” *Carbon N. Y.*, vol. 171, pp. 55–61, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.carbon.2020.08.075.
- [408] I. Aldama, V. Barranco, M. Kunowsky, J. Ibañez, and J. M. Rojo, “Contribution of Cations and Anions of Aqueous Electrolytes to the Charge Stored at the Electric Electrolyte/Electrode Interface of Carbon-Based Supercapacitors,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 22, pp. 12053–12062, Jun. 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b03003.
- [409] M. Yu, D. Lin, H. Feng, Y. Zeng, Y. Tong, and X. Lu, “Boosting the Energy Density of Carbon-Based Aqueous Supercapacitors by Optimizing the Surface Charge,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 56, no. 20, pp. 5454–5459, May 2017, doi: 10.1002/anie.201701737.
- [410] M. Gencten, H. Gursu, and Y. Sahin, “Anti-precipitation effects of TiO₂ and TiOSO₄ on positive electrolyte of vanadium redox battery,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 40, pp. 25608–25618, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.05.111.
- [411] J. Mei *et al.*, “Carbon–Phosphorus Bonds-Enriched 3D Graphene by Self-Sacrificing Black Phosphorus Nanosheets for Elevating Capacitive Lithium Storage,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, no. 19, pp. 21720–21729, May 2020, doi: 10.1021/acsami.0c03583.
- [412] F. T. Johra and W.-G. Jung, “Hydrothermally reduced graphene oxide as a supercapacitor,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 357, pp. 1911–1914, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.09.128.
- [413] P. Yadav, A. Banerjee, S. Unni, J. Jog, S. Kurungot, and S. Ogale, “A 3D Hexaporous Carbon Assembled from Single-Layer Graphene as High Performance Supercapacitor,” *ChemSusChem*, vol. 5, no. 11, pp. 2159–2164, Nov. 2012, doi: 10.1002/cssc.201200421.
- [414] S.-K. Kim, H.-J. Koo, A. Lee, and P. V. Braun, “Selective Wetting-Induced Micro-Electrode Patterning for Flexible Micro-Supercapacitors,” *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 30, pp. 5108–5112, Aug. 2014, doi: 10.1002/adma.201401525.
- [415] L. Manjakkal, W. T. Navaraj, C. G. Núñez, and R. Dahiya, “Graphene–Graphite Polyurethane Composite Based High-Energy Density Flexible Supercapacitors,” *Adv. Sci.*, vol. 6, no. 7, p. 1802251, Apr. 2019, doi: 10.1002/advs.201802251.
- [416] B. Rezaei, M. Saghebdoost, A. M. Sorkhe, and N. Majidi, “Generation of a

- doxorubicin immunosensor based on a specific monoclonal antibody-nanogold-modified electrode,” *Electrochim. Acta*, vol. 56, no. 16, pp. 5702–5706, Jun. 2011, doi: 10.1016/j.electacta.2011.04.038.
- [417] M. Karuppannan, Y. Kim, Y.-E. Sung, and O. J. Kwon, “Nitrogen and sulfur co-doped graphene-like carbon sheets derived from coir pith bio-waste for symmetric supercapacitor applications,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 49, no. 1, pp. 57–66, Jan. 2019, doi: 10.1007/s10800-018-1276-1.
- [418] N. R. Chodankar, D. P. Dubal, G. S. Gund, and C. D. Lokhande, “A symmetric MnO₂/MnO₂ flexible solid state supercapacitor operating at 1.6V with aqueous gel electrolyte,” *J. Energy Chem.*, vol. 25, no. 3, pp. 463–471, May 2016, doi: 10.1016/j.jechem.2016.01.020.
- [419] G. S. Gund *et al.*, “Low-cost flexible supercapacitors with high-energy density based on nanostructured MnO₂ and Fe₂O₃ thin films directly fabricated onto stainless steel,” *Sci. Rep.*, vol. 5, no. 1, p. 12454, Dec. 2015, doi: 10.1038/srep12454.
- [420] W. Liu, X. Li, M. Zhu, and X. He, “High-performance all-solid state asymmetric supercapacitor based on Co₃O₄ nanowires and carbon aerogel,” *J. Power Sources*, vol. 282, pp. 179–186, May 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.02.047.
- [421] K. Lu, J. Zhang, Y. Wang, J. Ma, B. Song, and H. Ma, “Interfacial Deposition of Three-Dimensional Nickel Hydroxide Nanosheet-Graphene Aerogel on Ni Wire for Flexible Fiber Asymmetric Supercapacitors,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 1, pp. 821–827, Jan. 2017, doi: 10.1021/acssuschemeng.6b02144.
- [422] R. Zhang, H. An, Z. Li, M. Shao, J. Han, and M. Wei, “Mesoporous graphene-layered double hydroxides free-standing films for enhanced flexible supercapacitors,” *Chem. Eng. J.*, vol. 289, pp. 85–92, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.cej.2015.12.088.
- [423] J. Wang *et al.*, “Assembly of flexible CoMoO₄@NiMoO₄·xH₂O and Fe₂O₃ electrodes for solid-state asymmetric supercapacitors,” *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, p. 41088, Feb. 2017, doi: 10.1038/srep41088.
- [424] N. R. Chodankar, S.-H. Ji, and D.-H. Kim, “Low-cost superior symmetric solid-state supercapacitors based on MWCNTs/MnO₂ nanocomposite thin film,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 80, pp. 503–510, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.jtice.2017.08.014.
- [425] B. Pandit, L. K. Bommineedi, and B. R. Sankapal, “Electrochemical engineering approach of high performance solid-state flexible supercapacitor device based on chemically synthesized VS₂ nanoregime structure,” *J. Energy Chem.*, vol. 31, pp. 79–88, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.jechem.2018.05.011.
- [426] M. Maher, S. Hassan, K. Shoueir, B. Yousif, and M. E. A. Abo-Elsoud, “Activated carbon electrode with promising specific capacitance based on

- potassium bromide redox additive electrolyte for supercapacitor application,” *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 11, pp. 1232–1244, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.jmrt.2021.01.080.
- [427] I. Rabani, R. Zafar, K. Subalakshmi, H.-S. Kim, C. Bathula, and Y.-S. Seo, “A facile mechanochemical preparation of Co₃O₄@g-C₃N₄ for application in supercapacitors and degradation of pollutants in water,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 407, p. 124360, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124360.
- [428] T. Wang, L.-X. Wang, D.-L. Wu, W. Xia, and D.-Z. Jia, “Interaction between Nitrogen and Sulfur in Co-Doped Graphene and Synergetic Effect in Supercapacitor,” *Sci. Rep.*, vol. 5, no. 1, p. 9591, Aug. 2015, doi: 10.1038/srep09591.
- [429] A. G. Kannan, J. Zhao, S. G. Jo, Y. S. Kang, and D.-W. Kim, “Nitrogen and sulfur co-doped graphene counter electrodes with synergistically enhanced performance for dye-sensitized solar cells,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 31, pp. 12232–12239, 2014, doi: 10.1039/C4TA01927J.
- [430] S. Yang, L. Zhi, K. Tang, X. Feng, J. Maier, and K. Müllen, “Efficient Synthesis of Heteroatom (N or S)-Doped Graphene Based on Ultrathin Graphene Oxide-Porous Silica Sheets for Oxygen Reduction Reactions,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 22, no. 17, pp. 3634–3640, Sep. 2012, doi: 10.1002/adfm.201200186.
- [431] C. H. Choi, M. W. Chung, S. H. Park, and S. I. Woo, “Additional doping of phosphorus and/or sulfur into nitrogen-doped carbon for efficient oxygen reduction reaction in acidic media,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 6, pp. 1802–1805, 2013, doi: 10.1039/C2CP44147K.
- [432] Z. Ouyang *et al.*, “Preparation and Specific Capacitance Properties of Sulfur, Nitrogen Co-Doped Graphene Quantum Dots,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 14, no. 1, p. 219, Dec. 2019, doi: 10.1186/s11671-019-3045-4.
- [433] Y. Chen, Z. Liu, L. Sun, Z. Lu, and K. Zhuo, “Nitrogen and sulfur co-doped porous graphene aerogel as an efficient electrode material for high performance supercapacitor in ionic liquid electrolyte,” *J. Power Sources*, vol. 390, pp. 215–223, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.04.057.
- [434] H. Deng, “One-step synthesis of nitrogen, sulphur-codoped graphene as electrode material for supercapacitor with excellent cycling stability,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, pp. 16–25, Jan. 2020, doi: 10.20964/2020.01.13.
- [435] D. L. Silva *et al.*, “Raman spectroscopy analysis of number of layers in mass-produced graphene flakes,” *Carbon N. Y.*, vol. 161, pp. 181–189, May 2020, doi: 10.1016/j.carbon.2020.01.050.
- [436] Z. Mutlu *et al.*, “Chemical vapor deposition of partially oxidized graphene,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 51, pp. 32209–32215, 2017, doi: 10.1039/C7RA05097F.
- [437] H. W. Kim *et al.*, “Efficient hydrogen peroxide generation using reduced graphene oxide-based oxygen reduction electrocatalysts,” *Nat. Catal.*, vol.

- 1, no. 4, pp. 282–290, Apr. 2018, doi: 10.1038/s41929-018-0044-2.
- [438] P. R. Kharangarh, S. Umapathy, and G. Singh, “Investigation of sulfur related defects in graphene quantum dots for tuning photoluminescence and high quantum yield,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 449, pp. 363–370, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.01.026.
- [439] A. Yanilmaz *et al.*, “Nitrogen doping for facile and effective modification of graphene surfaces,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 45, pp. 28383–28392, 2017, doi: 10.1039/C7RA03046K.
- [440] M. G. Ersozoglu, H. Gursu, M. Gencten, A. S. Sarac, and Y. Sahin, “A green approach to fabricate <sc>binder-free S-doped</sc> graphene oxide electrodes for vanadium redox battery,” *Int. J. Energy Res.*, vol. 45, no. 2, pp. 2126–2137, Feb. 2021, doi: 10.1002/er.5906.
- [441] M. Kotal, J. Kim, K. J. Kim, and I.-K. Oh, “Sulfur and Nitrogen Co-Doped Graphene Electrodes for High-Performance Ionic Artificial Muscles,” *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 8, pp. 1610–1615, Feb. 2016, doi: 10.1002/adma.201505243.
- [442] T. Sharifi *et al.*, “Nitrogen doped multi walled carbon nanotubes produced by CVD-correlating XPS and Raman spectroscopy for the study of nitrogen inclusion,” *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 10, pp. 3535–3541, Aug. 2012, doi: 10.1016/j.carbon.2012.03.022.
- [443] J. Chen *et al.*, “Effect of C content on microstructure and tensile properties of as-cast CoCrFeMnNi high entropy alloy,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 210, pp. 136–145, May 2018, doi: 10.1016/j.matchemphys.2017.08.011.
- [444] K. Artyushkova, B. Kiefer, B. Halevi, A. Knop-Gericke, R. Schlogl, and P. Atanassov, “Density functional theory calculations of XPS binding energy shift for nitrogen-containing graphene-like structures,” *Chem. Commun.*, vol. 49, no. 25, p. 2539, 2013, doi: 10.1039/c3cc40324f.
- [445] N. Li, F. Gan, P. Wang, K. Chen, S. Chen, and X. He, “In situ synthesis of 3D sulfur-doped graphene/sulfur as a cathode material for lithium-sulfur batteries,” *J. Alloys Compd.*, vol. 754, pp. 64–71, Jul. 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.04.018.
- [446] H. Li, J. Wang, Q. Chu, Z. Wang, F. Zhang, and S. Wang, “Theoretical and experimental specific capacitance of polyaniline in sulfuric acid,” *J. Power Sources*, vol. 190, no. 2, pp. 578–586, May 2009, doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.01.052.
- [447] L. Han *et al.*, “In-Plane Carbon Lattice-Defect Regulating Electrochemical Oxygen Reduction to Hydrogen Peroxide Production over Nitrogen-Doped Graphene,” *ACS Catal.*, vol. 9, no. 2, pp. 1283–1288, Feb. 2019, doi: 10.1021/acscatal.8b03734.
- [448] Y. Tian, Y. Ma, H. Liu, X. Zhang, and W. Peng, “One-step and rapid synthesis of nitrogen and sulfur co-doped graphene for hydrogen peroxide and glucose sensing,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 742, pp. 8–14, Apr. 2015, doi:

10.1016/j.jelechem.2015.01.029.

- [449] H. Yang, S. Kannappan, A. S. Pandian, J.-H. Jang, Y. S. Lee, and W. Lu, "Graphene supercapacitor with both high power and energy density," *Nanotechnology*, vol. 28, no. 44, p. 445401, Nov. 2017, doi: 10.1088/1361-6528/aa8948.
- [450] F. Liu *et al.*, "MoC nanoclusters anchored Ni@N-doped carbon nanotubes coated on carbon fiber as three-dimensional and multifunctional electrodes for flexible supercapacitor and self-heating device," *Carbon Energy*, vol. 3, no. 1, pp. 129–141, Mar. 2021, doi: 10.1002/cey2.72.
- [451] Y. Song *et al.*, "Highly compression-tolerant folded carbon nanotube/paper as solid-state supercapacitor electrode," *Micro Nano Lett.*, vol. 11, no. 10, pp. 586–590, Oct. 2016, doi: 10.1049/mnl.2016.0255.
- [452] X. Wang *et al.*, "All-Solid-State Fiber-Shaped Asymmetric Supercapacitors with Ultrahigh Energy Density Based on Porous Vanadium Nitride Nanowires and Ultrathin Ni(OH)₂ Nanosheet Wrapped NiCo₂O₄ Nanowires Arrays Electrode," *J. Phys. Chem. C*, vol. 123, no. 2, pp. 985–993, Jan. 2019, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b05862.
- [453] A. Pearse *et al.*, "Three-Dimensional Solid-State Lithium-Ion Batteries Fabricated by Conformal Vapor-Phase Chemistry," *ACS Nano*, vol. 12, no. 5, pp. 4286–4294, May 2018, doi: 10.1021/acsnano.7b08751.
- [454] M. Kotal, H. Kim, S. Roy, and I.-K. Oh, "Sulfur and nitrogen co-doped holey graphene aerogel for structurally resilient solid-state supercapacitors under high compressions," *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 33, pp. 17253–17266, 2017, doi: 10.1039/C7TA05237E.
- [455] Y. Wang, Y.-Z. Zhang, Y.-Q. Gao, G. Sheng, and J. E. ten Elshof, "Defect engineering of MnO₂ nanosheets by substitutional doping for printable solid-state micro-supercapacitors," *Nano Energy*, vol. 68, p. 104306, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.nanoen.2019.104306.
- [456] C. Yin, "Supercapacitance Performances of Electrodeposited Nickel Oxide/Graphene Nanocomposite," *Int. J. Electrochem. Sci.*, pp. 4185–4194, Apr. 2019, doi: 10.20964/2019.05.53.
- [457] S. Hou *et al.*, "Hierarchical Core–Shell Structure of ZnO Nanorod@NiO/MoO₂ Composite Nanosheet Arrays for High-Performance Supercapacitors," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 16, pp. 13564–13570, Aug. 2014, doi: 10.1021/am5028154.
- [458] J. Zhao *et al.*, "A High-Energy Density Asymmetric Supercapacitor Based on Fe₂O₃ Nanoneedle Arrays and NiCo₂O₄/Ni(OH)₂ Hybrid Nanosheet Arrays Grown on SiC Nanowire Networks as Free-Standing Advanced Electrodes," *Adv. Energy Mater.*, vol. 8, no. 12, p. 1702787, Apr. 2018, doi: 10.1002/aenm.201702787.
- [459] Z. Zhou *et al.*, "Achieving ultrahigh-energy-density in flexible and lightweight all-solid-state internal asymmetric tandem 6.6 V all-in-one

- supercapacitors,” *Energy Storage Mater.*, vol. 25, pp. 893–902, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.ensm.2019.09.002.
- [460] S. Wang *et al.*, “Vertical finger-like asymmetric supercapacitors for enhanced performance at high mass loading and inner integrated photodetecting systems,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 42, pp. 22199–22207, 2017, doi: 10.1039/C7TA06306G.
- [461] S. Chen, X. Zhou, X. Ma, L. Li, P. Sun, and M. Zhang, “Asymmetric supercapacitors with excellent rate performance by integrating Co(OH)F nanorods and layered Ti₃C₂T_x paper,” *RSC Adv.*, vol. 9, no. 53, pp. 30957–30963, 2019, doi: 10.1039/C9RA06393E.
- [462] S. Mitani, S.-I. Lee, K. Saito, Y. Korai, and I. Mochida, “Contrast structure and EDLC performances of activated spherical carbons with medium and large surface areas,” *Electrochim. Acta*, vol. 51, no. 25, pp. 5487–5493, Jul. 2006, doi: 10.1016/j.electacta.2006.02.040.
- [463] Z. Li *et al.*, “Effect of functional groups on the agglomeration of graphene in nanocomposites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 163, pp. 116–122, Jul. 2018, doi: 10.1016/j.compscitech.2018.05.016.
- [464] W. Zhou *et al.*, “Characterization of anti-adhesive self-assembled monolayer for nanoimprint lithography,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 5, pp. 2885–2889, Dec. 2008, doi: 10.1016/j.apsusc.2008.08.045.
- [465] P. Feicht and S. Eigler, “Defects in Graphene Oxide as Structural Motifs,” *ChemNanoMat*, vol. 4, no. 3, pp. 244–252, Mar. 2018, doi: 10.1002/cnma.201700357.
- [466] Y. Zhao, “Low Temperature Green Synthesis of Sulfur-Nitrogen Co- Doped Graphene as Efficient Metal-Free Catalysts for Oxygen Reduction Reaction,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 12, no. 4, pp. 3537–3548, Apr. 2017, doi: 10.20964/2017.04.67.
- [467] F. Dang, W. Zhao, P. Yang, H. Wu, and Y. Liu, “Nitrogen and sulfur co-doped hierarchical graphene hydrogel for high-performance electrode materials,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 50, no. 4, pp. 463–473, Apr. 2020, doi: 10.1007/s10800-020-01404-5.
- [468] Domga *et al.*, “A simple, economical one-pot microwave assisted synthesis of nitrogen and sulfur co-doped graphene for high energy supercapacitors,” *Electrochim. Acta*, vol. 341, p. 135999, May 2020, doi: 10.1016/j.electacta.2020.135999.
- [469] C. H. Kim and B.-H. Kim, “Zinc oxide/activated carbon nanofiber composites for high-performance supercapacitor electrodes,” *J. Power Sources*, vol. 274, pp. 512–520, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.10.126.
- [470] R. Ranjithkumar *et al.*, “Enhanced electrochemical studies of ZnO/CNT nanocomposite for supercapacitor devices,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 568, pp. 51–59, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.physb.2019.05.025.

- [471] Q. Wu, Y. Liu, and Z. Hu, "Flower-like NiO microspheres prepared by facile method as supercapacitor electrodes," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 17, no. 6, pp. 1711–1716, Jun. 2013, doi: 10.1007/s10008-013-2022-6.
- [472] J. Rajeswari, P. S. Kishore, B. Viswanathan, and T. K. Varadarajan, "One-dimensional MoO₂ nanorods for supercapacitor applications," *Electrochem. commun.*, vol. 11, no. 3, pp. 572–575, Mar. 2009, doi: 10.1016/j.elecom.2008.12.050.
- [473] D. P. Dubal, G. S. Gund, C. D. Lokhande, and R. Holze, "CuO cauliflowers for supercapacitor application: Novel potentiodynamic deposition," *Mater. Res. Bull.*, vol. 48, no. 2, pp. 923–928, Feb. 2013, doi: 10.1016/j.materresbull.2012.11.081.
- [474] H. Sabeeh *et al.*, "Flake-like MoS₂ nano-architecture and its nanocomposite with reduced Graphene Oxide for hybrid supercapacitors applications," *Ceram. Int.*, vol. 46, no. 13, pp. 21064–21072, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.05.179.
- [475] M. Manuraj, J. Chacko, K. N. Narayanan Unni, and R. B. Rakhi, "Heterostructured MoS₂-RuO₂ nanocomposite: A promising electrode material for supercapacitors," *J. Alloys Compd.*, vol. 836, p. 155420, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.155420.
- [476] P. Tian *et al.*, "Preparation of S/N co-doped graphene through a self-generated high gas pressure for high rate supercapacitor," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 456, pp. 781–788, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.06.213.
- [477] W. Kong, J. Zhu, M. Zhang, Y. Liu, and J. Hu, "Three-dimensional N- and S-codoped graphene hydrogel with in-plane pores for high performance supercapacitor," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 268, pp. 260–267, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.micromeso.2018.04.029.
- [478] J. Zhang, J. Jiang, H. Li, and X. S. Zhao, "A high-performance asymmetric supercapacitor fabricated with graphene-based electrodes," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 10, p. 4009, 2011, doi: 10.1039/c1ee01354h.
- [479] L. Li *et al.*, "Review—Progress of Research on the Preparation of Graphene Oxide via Electrochemical Approaches," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 167, no. 15, p. 155519, Oct. 2020, doi: 10.1149/1945-7111/abbbc0.
- [480] C.-T. Hsieh, D.-Y. Tzou, K.-Y. Hsieh, and K.-M. Yin, "Photoluminescence from amino functionalized graphene quantum dots prepared by electrochemical exfoliation method in the presence of ammonium ions," *RSC Adv.*, vol. 7, no. 30, pp. 18340–18346, 2017, doi: 10.1039/C6RA28742E.
- [481] P. Yu, S. E. Lowe, G. P. Simon, and Y. L. Zhong, "Electrochemical exfoliation of graphite and production of functional graphene," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 20, no. 5–6, pp. 329–338, Oct. 2015, doi: 10.1016/j.cocis.2015.10.007.
- [482] C. Zhu and S. Dong, "Recent progress in graphene-based nanomaterials as

- advanced electrocatalysts towards oxygen reduction reaction,” *Nanoscale*, vol. 5, no. 5, p. 1753, 2013, doi: 10.1039/c2nr33839d.
- [483] J. Li *et al.*, “Sulphur-doped reduced graphene oxide sponges as high-performance free-standing anodes for K-ion storage,” *Nano Energy*, vol. 53, pp. 415–424, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.nanoen.2018.08.075.
- [484] F. H. Baldovino *et al.*, “Synthesis and characterization of nitrogen-functionalized graphene oxide in high-temperature and high-pressure ammonia,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 115, pp. 113924–113932, 2016, doi: 10.1039/C6RA22885B.
- [485] J.-Y. Kim *et al.*, “Chlorination of Reduced Graphene Oxide Enhances the Dielectric Constant of Reduced Graphene Oxide/Polymer Composites,” *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 16, pp. 2308–2313, Apr. 2013, doi: 10.1002/adma.201300385.
- [486] L. S. Panchakarla *et al.*, “Synthesis, Structure, and Properties of Boron- and Nitrogen-Doped Graphene,” *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 46, p. NA-NA, Aug. 2009, doi: 10.1002/adma.200901285.
- [487] L. Shahriary and A. a. Athawale, “Graphene Oxide Synthesized by using Modified Hummers Approach,” *Int. J. Renew. Energy Environ. Eng.*, vol. 2, no. 1, pp. 58–63, 2014.
- [488] Y. Peng, Z. Wang, and C. Li, “Study of nanotribological properties of multilayer graphene by calibrated atomic force microscopy,” *Nanotechnology*, vol. 25, no. 30, p. 305701, Aug. 2014, doi: 10.1088/0957-4484/25/30/305701.
- [489] D. Berman, A. Erdemir, A. V. Zinovev, and A. V. Sumant, “Nanoscale friction properties of graphene and graphene oxide,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 54, pp. 91–96, Apr. 2015, doi: 10.1016/j.diamond.2014.10.012.
- [490] R. B. Church, K. Hu, G. Magnacca, and M. Cerruti, “Intercalated Species in Multilayer Graphene Oxide: Insights Gained from In Situ FTIR Spectroscopy with Probe Molecule Delivery,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 40, pp. 23207–23211, Oct. 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b05953.
- [491] H. Saleem, M. Haneef, and H. Y. Abbasi, “Synthesis route of reduced graphene oxide via thermal reduction of chemically exfoliated graphene oxide,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 204, pp. 1–7, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.matchemphys.2017.10.020.
- [492] M. Ciszewski and A. Mianowski, “Survey of graphite oxidation methods using oxidizing mixtures in inorganic acids,” in *Chemik*, 2013, vol. 67, no. 4, pp. 267–274.
- [493] L. Lai *et al.*, “One-step synthesis of NH₂-graphene from in situ graphene-oxide reduction and its improved electrochemical properties,” *Carbon N. Y.*, vol. 49, no. 10, pp. 3250–3257, Aug. 2011, doi: 10.1016/j.carbon.2011.03.051.

- [494] W. Zhang, Q. Luo, X. Duan, Y. Zhou, and C. Pei, "Nitrated graphene oxide and its catalytic activity in thermal decomposition of ammonium perchlorate," *Mater. Res. Bull.*, vol. 50, pp. 73–78, Feb. 2014, doi: 10.1016/j.materresbull.2013.10.023.
- [495] Z. Marković *et al.*, "Comparative study on modification of single wall carbon nanotubes by sodium dodecylbenzene sulfonate and melamine sulfonate superplasticiser," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 12, pp. 6359–6366, Apr. 2009, doi: 10.1016/j.apsusc.2009.02.016.
- [496] S. Verma and R. K. Dutta, "A facile method of synthesizing ammonia modified graphene oxide for efficient removal of uranyl ions from aqueous medium," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 94, pp. 77192–77203, 2015, doi: 10.1039/C5RA10555B.
- [497] Y. Li, N. Yang, T. Du, X. Wang, and W. Chen, "Transformation of graphene oxide by chlorination and chloramination: Implications for environmental transport and fate," *Water Res.*, vol. 103, pp. 416–423, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.watres.2016.07.051.
- [498] D. Bouša *et al.*, "Toward graphene chloride: chlorination of graphene and graphene oxide," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 71, pp. 66884–66892, 2016, doi: 10.1039/C6RA14845J.
- [499] S. Korkmaz and İ. A. Kariper, "Graphene and graphene oxide based aerogels: Synthesis, characteristics and supercapacitor applications," *J. Energy Storage*, vol. 27, p. 101038, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.est.2019.101038.
- [500] F. Luan *et al.*, "High energy density asymmetric supercapacitors with a nickel oxide nanoflake cathode and a 3D reduced graphene oxide anode," *Nanoscale*, vol. 5, no. 17, p. 7984, 2013, doi: 10.1039/c3nr02710d.
- [501] H. Zhou and G. Han, "One-step fabrication of heterogeneous conducting polymers-coated graphene oxide/carbon nanotubes composite films for high-performance supercapacitors," *Electrochim. Acta*, vol. 192, pp. 448–455, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2016.02.015.
- [502] J. Cao *et al.*, "Three-dimensional graphene oxide/polypyrrole composite electrodes fabricated by one-step electrodeposition for high performance supercapacitors," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 27, pp. 14445–14457, 2015, doi: 10.1039/C5TA02920A.
- [503] Z. Yang *et al.*, "Facile synthesis of reduced graphene oxide/tungsten disulfide/tungsten oxide nanohybrids for high performance supercapacitor with excellent rate capability," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 463, pp. 150–158, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.08.185.
- [504] Y. Cao *et al.*, "Boosting supercapacitor performance of carbon fibres using electrochemically reduced graphene oxide additives," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 45, p. 19550, 2013, doi: 10.1039/c3cp54017k.
- [505] M. J. Salar-García and I. Ieropoulos, "Optimisation of the internal structure

- of ceramic membranes for electricity production in urine-fed microbial fuel cells,” *J. Power Sources*, vol. 451, p. 227741, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.227741.
- [506] M. Karakoti *et al.*, “Binder-free reduced graphene oxide as electrode material for efficient supercapacitor with aqueous and polymer electrolytes,” *High Perform. Polym.*, vol. 32, no. 2, pp. 175–182, Mar. 2020, doi: 10.1177/0954008320905659.
- [507] Z. Zou, W. Xiao, Y. Zhang, H. Yu, and W. Zhou, “Facile synthesis of freestanding cellulose/RGO/silver/Fe₂O₃ hybrid film for ultrahigh-area-energy-density flexible solid-state supercapacitor,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 500, p. 144244, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.144244.
- [508] J. Lu *et al.*, “A fast composite-hydroxide-mediated approach for synthesis of 2D-LiCoO₂ for high performance asymmetric supercapacitor,” *Electrochim. Acta*, vol. 331, p. 135426, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.electacta.2019.135426.

Konferans Bildirileri

1. M. B. Arvas Et Al. , "N Doped Graphene Based Electrodes For Supercapacitor Applications," World Energy Strategies Congress and Exhibition , İstanbul, Turkey, pp.157, 2019
- 2.M.B.Arvas Et Al.,"Preparation of S-doped graphene oxide based electrodes and supercapacitor applications," 3. Ulusal Karbon Konferansı , İstanbul, Turkey, pp.1, 2021

Makaleler

1. Arvas, M. B., Gençten, M., & Sahin, Y. (2020). A two-dimensional material for high capacity supercapacitors: S-doped graphene. International Journal of Energy Research, 44(3), 1624-1635.
2. Arvas, M. B., Gürsu, H., Gencten, M., & Sahin, Y. (2021). Preparation of different heteroatom doped graphene oxide based electrodes by electrochemical method and their supercapacitor applications. Journal of Energy Storage, 35, 102328.
3. Arvas, M. B., Gencten, M., & Sahin, Y. (2021). One-step synthesized N-doped graphene-based electrode materials for supercapacitor applications. Ionics, 1-16.
4. Arvas, M. B., Karatepe, N., Gencten, M., & Sahin, Y. (2021). Fabrication of high-performance symmetrical coin cell supercapacitors by using one step and green synthesis sulfur doped graphene powders. New Journal of Chemistry, 45(15), 6928-6939.
5. Arvas, M. B., Karatepe, N., Gencten, M., & Sahin, Y. (2021). One-Step Synthesis of N-doped Graphene Powders and Application of High Performance Symmetrical Coin Cell Supercapacitors with Different Aqueous Electrolyte. Journal of Energy Storage (Yüklendi, değerlendirme aşamasında)
6. Arvas, M. B., Gencten, M., & Sahin, Y. (2021). Investigation of Supercapacitor Properties of Chlorine-containing Functional Groups Doped Graphene Electrodes (Yüklenecek)
7. Arvas, M. B., Karatepe, N., Gencten, M., & Sahin, Y. (2021). Chlorine Containing Oxygenated Functional Group Doped Graphene Synthesis and its Application of High Performance Symmetrical Coin Cell Supercapacitors (Yüklenecek)
8. Arvas, M. B., Gürsu, H., Gencten, M., & Sahin, Y. (2021). Supercapacitor Applications of Novel Phosphorus Doped Graphene-Based Electrodes (Yüklenecek)
9. Arvas, M. B., Karatepe, N., Gencten, M., & Sahin, Y. (2021). One Step Synthesis of Phosphorus Doped Graphene and its High Performance Symmetrical Supercapacitors in Aqueous Electrolyte (Yüklenecek)

10. Arvas, M. B., Gürsu, H., Gencten, M., & Sahin, Y. (2021). Synthesis of S, N co-doped graphene-based electrodes and investigation of their supercapacitor performances (Yüklenecek)

11. Arvas, M. B., Karatepe, N., Gencten, M., & Sahin, Y. (2021). Fabrication of S, N co-doped graphene powders for high performance symmetrical supercapacitors in aqueous electrolyte (Yüklenecek)

Projeler

1. Yürütücü: Prof.Dr. Yücel Şahin, Proje Kodu: FDK-2019-3573 Proje Adı: Bazı Karbon Esaslı Malzemelerin Süperkapasitör Sistemlerindeki Performanslarının İncelenmesi, DOP, BAPK YTÜ, Projedeki Görev: Araştırmacı