



Bor nitrür kuantum nokta-grafen hidrojel kompozitinin süper kapasitör uygulaması

Supercapacitor application of boron nitride quantum dot-graphene hydrogel composite

Buse Sert¹ , Ersan Harputlu^{2,*} 

¹Tarsus Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, 33400, Tarsus, Türkiye

²Tarsus Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Mühendislik Temel Bilimleri Bölümü, 33400, Tarsus, Türkiye

Öz

Bu çalışmada süperkapasitörler için kullanılacak yeni bir elektrot malzemesi olan bor nitrür kuantum nokta (BNKN) / indirgenmiş grafen oksit (rGO) hibrit yapısının sentezini ve elektrokimyasal uygulamalarına yer verilmiştir. BNKN'nin, grafen oksit (GO) ile aynı kristal yapıya sahip olması ve bunun sonucunda BNKN@rGO hibrit yapısının çok iyi elektriksel özellik gösteriyor olması tercih edilme sebeplerindedir. Hekzagonal bor nitrür (h-BN) nano yapı tabanlı hibrit malzeme olan BNKN, termal kararlılıkları ve elektriksel iletkenlikleri sebepleriyle son yıllardaki çalışmalarda karşımıza çıkarken, grafen ise geniş spesifik yüzey alanına sahip olduğu için süperkapasitör çalışmalarında sıklıkla tercih edilmektedir. Ayrıca, grafenin kapasitans değerini geliştirmek için bu yapıya farklı nanomalzemeler eklenmesinin ana sebebi karbon malzemelerin elektron verici özelliklerinin geliştirilmesidir. Bundan dolayı, süperkapasitörlerde kullanılacak BNKN@rGO hibrit elektrotunun elektrokimyasal aktiviteyi arttıracığı düşünülerek spesifik kapasitans değeri ölçülmüştür. Elektrokimyasal çalışmalar sonucunda, BNKN@rGO hibrit yapısının 5 mvs-1 tarama hızında 207.5 F/g yüksek kapasitans değeri elde edilmiştir. Ayrıca 1.000 döngüde %88.9'luk döngüsel stabilite performansı sergilemiştir.

Anahtar kelimeler: Süperkapasitör, Bor nitrür kuantum nokta, Hibrit yapı, Grafen hidrojel şablonu

1 Giriş

Artan küresel enerji talebi ile birlikte, sürdürülebilir alternatif enerji depolama sistemlerine olan ilgi artmaktadır. Süperkapasitörler (SC'ler), karakteristik hızlı şarj/deşarj (CD) süreçleri, yüksek güç yoğunluğu, yüksek performansları, döngü kararlılıkları ve uzun ömürleri nedeniyle gelecek vaat eden enerji depolama cihazlarıdır [1-2]. Aktif karbon, karbon nanotüp, karbon nanofiber ve grafen gibi çeşitli morfolojilere sahip karbon bazlı malzemeler süperkapasitör uygulamalarında elektrot malzemeleri olarak sıklıkla karşımıza çıkmaktadır [3-5]. Ching-Fang Liu ve diğerleri [6] yüksek enerji yoğunluğuna sahip süperkapasitörler üzerine yapılan araştırmalar ile sürekli artan enerji talepleri ve elektrikli araçların hızla gelişmesi

Abstract

In this study, the synthesis and electrochemical application of boron nitride quantum dot (BNKN) / reduced graphene oxide (rGO) hybrid structure, which is a new electrode material to be used for supercapacitors, is investigated. BNKN is recommended because it has the same crystal structure as graphene oxide (GO), and so the hybrid structure of BNKN@rGO exhibits excellent electrical characteristics. BNKN, a hexagonal boron nitride (h-BN) nanostructure-based hybrid material, has appeared in recent studies due to its thermal stability and electrical conductivity, while graphene is frequently preferred in supercapacitor studies because it has a large specific surface area. In addition, the main reason for adding different heterostructures to this structure to improve the capacitance value of graphene is; changing the electron donating properties of carbon materials has been made a priority. Therefore, the specific capacitance value was measured, considering that the BNKN@rGO hybrid electrode to be used in supercapacitors would increase the electrochemical activity. A high capacitance value of 207.5 F/g was found at 5 mvs-1 scanning speed of the BNKN@rGO hybrid structure as a result of electrochemical investigations. At 10,000 cycles, it also demonstrated a cyclic stability performance of 88.9%.

Keywords: Supercapacitor, Boron nitride quantum dots, Hybrid structure, Graphene hydrogel

nedeniyle karbon bazlı malzemeler üzerine çalışmalarını geliştirmişlerdir. Yaptıkları çalışma sonucunda, karbon bazlı malzemelerin çalışan hücre voltajını ve hibrit sistemlerin modifikasyonunu geliştirerek yüksek hücre voltajlı SC'ler için potansiyel stratejilere işaret ettiğini de eklemişlerdir. Yu Bin Tan ve Jong-Min Lee [7] yaptıkları çalışmada, karbon bazlı malzemelerden olan grafenin, üstün elektriksel iletkenlik ve mekanik özellikler gibi olağanüstü özelliklerin yanı sıra karbon nanotüplerden (CNT'ler) daha iyi geniş bir yüzey alanı sağladığını rapor etmişlerdir. Ek olarak grafenin yüzey alanı gözenek boyutu dağılımına göre değişmediğinden süperkapasitör uygulamaları için potansiyel kullanım alanlarından biri haline gelmektedir.

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: ersanharputlu@tarsus.edu.tr (E. Harputlu)
Geliş / Received: 11.01.2024 Kabul / Accepted: 14.03.2024 Yayınlanma / Published: 15.04.2024
doi: 10.28948/ngumuh.1418010

Grafenin süperkapasitör uygulamalarında, kapasitans değerini geliştirmek için ise, çeşitli heteroatomların (N, S, P, B vb.) bu yapıya dahil edilmesiyle karbon malzemelerin elektron verici özelliklerini değiştirmek son zamanlarda popüler çalışmalar arasındadır [8-10]. Yanhong Lu ve arkadaşları [11], süperkapasitörlerin performansının büyük ölçüde elektrot malzemelerinin özelliklerine bağlı olduğunu ve kontrol edilebilir morfolojisi, uygun gözenek yapısı gibi avantajları sebebiyle de azot katkılı grafenin (NG) süperkapasitör uygulamaları için yüksek potansiyel sergilediğini raporlamışlardır. Çeşitli heteroatom katkılama yöntemleri arasında, azot, karşılaştırılabilir bir boyutta olduğu ve karbon atomları ile güçlü değerlik bağları oluşturmak için mevcut beş değerlik elektronu içerdiği için potansiyel bir adaydır. Ek olarak, yapılan teorik çalışmalar sonucunda, azot ile katkılanan grafenin elektronik özelliklerini ve kimyasal reaktivitesini özelleştirebileceğini de eklemiştirlerdir. P. Karthika ve diğerleri [12] ise çalışmalarında, fosfor katkılı grafenin sentezini, karakterizasyonunu ve süperkapasitör uygulamaları için kullanımını bildirmektedir. Çalışmanın sonucunda, fosforla işlevselleştirilmiş grafenin, fosfor içermeyen muadillerinden daha yüksek spesifik kapasitans (367 F/g-1) ve daha yüksek bir enerji yoğunluğu (59 Wh/kg-1) gösterdiğini gözlemlemişlerdir. Sanjit Saha ve arkadaşları [13] ise yaptıkları çalışmada nano yapıları heksagonal bor nitrid (h-BN)/indirgenmiş grafen oksit (rGO) kompozitini tek aşamalı hidrotermal yöntemle sentezleyerek, süperkapasitör uygulamaları için kullanmışlardır. Oluşturulan hibrit yapıda, süper kafes oluşumu, iki farklı bant aralığına karşılık gelen iki ayrı UV-görünür absorpsiyon pikinin varlığı ile doğrulanmıştır. Yapılan üç elektrotlu elektrokimyasal ölçümde ise hazırlanan hibrit yapı için 4 A g⁻¹'lik bir akım yoğunluğunda, 6M KOH elektrolitinde ~824 F g⁻¹'lik yüksek bir spesifik kapasitans elde edilir. Termal olarak indirgenmiş grafen oksitinin negatif elektrot olarak ve h-BN/rGO kompozitinin pozitif elektrot olarak kullanıldığı asimetrik süper kapasitör (ASC) çalışması başarıyla tamamlanmıştır. Yüksek termal iletkenlikleri, mekanik mukavemetleri, optik şeffaflıkları, esneklikleri ve termal kararlılıkları nedeniyle h-BN nanoyapı tabanlı hibrit malzemeler dikkat çekmektedir [14-15]. Bor nitridi oluşturan elementlerden, bor (B) ve azot (N), karbon (C) ile aynı hizada olduklarından dolayı birbirlerine benzer yapıya sahiptirler. Bundan dolayı h-BN, grafene benzer bir kristal yapıya sahiptir [16]. Ayrıca, h-BN ve grafenin heteroyapısı, ayarlanabilir bir bant aralığı ve yüksek yük taşıyıcı yoğunluğu gibi, ilgi çekici ve ayarlanabilir elektrokimyasal özelliklere sahip yeni yüksek performanslı elektrot malzemelerinin tasarımı için faydalı avantajlar sağlar [17]. Bu sonuçlar doğrultusunda, h-BN ile grafenin bileşimi benzersiz elektrokimyasal ve fizikokimyasal özelliklerinden dolayı ilgi gören hibrit yapılardan olmuştur. Bu nedenle, h-BN nano tabakalarının büyük oranda birbirinden ayrılmasıyla bor nitrid kuantum noktalar (BNKN) elde edilir [18-19]. BNKN'lerin floresans özellikleri, yüksek termal stabilitesi ve düşük toksisite, iyi dağılılabilirlik ve basit sentez yöntemi gibi özelliklerinden dolayı yeni olan çalışmalarda önemli bir rol oynamaktadır [20-22]. Ayrıca kuantum

noktalar çok küçük nanokristaller olduklarından, hibrit malzemenin de BNKN boyutunda olması durumunda optik, elektronik ve termoelektrik özelliklerde daha iyi performans göstermesi beklenmektedir [23-24].

Bu çalışmada, indirgenmiş grafen oksit hidrojel (rGOH) üzerindeki BNKN nanokompoziti ile üretilen BNKN@rGOH hibrit elektrotun elektrokimyasal çalışmaları üzerinde denemeler yapılmıştır. Buradaki amaç ise, süper kapasitör uygulamalarında kullanılacak, yeni ve yüksek kapasitans değerine sahip farklı hibrit yapılar geliştirmektir. BNKN, nano ölçekli boyutu ve fonksiyonel gruplarının da varlığında son derece gelişmiş bir reaktivite ortaya çıkararak, birleştirme reaksiyonu yoluyla rGOH yüzeyi ile başarılı bir kompleks kovalent bağ oluşumu sağlamaktadır. Bu kovalent bağ, BNKN ve rGOH arasındaki ara yüzey bağlama kuvvetini artırarak rGOH yüzeyindeki kusurlu delik yoğunluğunu azaltır. Ayrıca BNKN, önemli ölçüde artan yük taşıyıcı yoğunluğuna yol açan ve değişen yüzey enerjisi nedeniyle hidrofilik bir elektrolit çözeltisi (KOH) ile uyumluluğunu geliştirir. Böylece, elektrolit adsorpsiyonunu ve elektrot malzemelerine sızmasını arttıran p-tipi bir katkı maddesi olarak görev yapmaktadır. BNKN@rGOH elektrotunun çok iyi döngü kararlılığı, iyi kapasitans değeri ile süperkapasitör uygulamalarında elektrot olarak kullanılabilirliği test edilmiştir.

2 Materyal ve metod

2.1 Kullanılan malzemeler

Grafit tozu, sülfirik asit (H₂SO₄, %95.5-96.5), potasyum permanganat (KMnO₄), hidrojen peroksit (H₂O₂) ve hidroklorik asit (HCl) kimyasalları için Sigma Aldrich marka kullanılmıştır. Borik asit (H₃BO₃), askorbik asit (C₆H₈O₆) ve amonyak solüsyonu (NH₄Cl %37) için Merck marka kullanılmıştır.

2.2 Grafen oksit (GO) sentezi

GO, değiştirilmiş bir Hummers ve Offeman yöntemi kullanılarak grafit tozundan hazırlandı [25]. Yüzey alanı artırılmış 1 g grafit tozu ve 200 mL H₂SO₄ oda sıcaklığında bir gün boyunca karışmaya bırakıldı ve devamında bu karışıma buz banyosu içerisinde 10 g KMnO₄ eklendi. Reaksiyon devamında oda sıcaklığından buz banyosuna aktarılan çözeltiye, öncelikle 200 mL deiyonize su ve arkasından çözeltinin rengi açık kahverengiden sarıya dönene kadar yavaşça hidrojen peroksit (H₂O₂) eklendi. Son olarak elde edilen GO parçaları, sırasıyla saf su ve hidroklorik asit (HCl) (9:1) çözeltisi ile santrifüj yapılarak toplandı ve vakumlu etüvde 70 °C'de kurumaya bırakıldı [26].

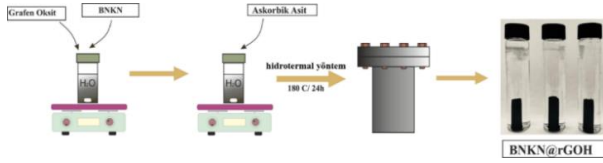
2.3 BNKN sentezi

BNKN sentezinin ilk aşamasında 4 g borik asit 10 mL distile su ve 20 mL etanol çözeltisi içerisinde 1 saat karışmaya bırakıldı. İkinci aşamada, farklı bir beher içerisinde 3 g üre, %25'lik 36 mL amonyak çözeltisi içerisinde çözüldükten sonra, borik asit / distile su / etanol karışımına eklendi, ultrasonik banyo içerisinde 1 saat daha bekletildi. Homojen hale gelen karışım, 24 saat 200 °C'de otoklava aktarıldı. Otoklav sonrası elde edilen sıvıyı

uzaklaştırmak için evapore işlemi yapıldı ve sonrasında santrifüjle malzeme toplanarak etüvde 70 °C'de kurumaya bırakıldı [27]. Hazırlanan BNKN malzemesinin XRD, UV, TEM ve SEM analizleri ile doğruluğu ispatlanmıştır.

2.4 BNKN@rGOH nanokompozit yapısından hidrojel hazırlanması

BNKN@rGOH hibrit yapısının oluşumu için; 30 mg GO, 15 mL distile su içerisinde iyice dağılına kadar ultrasonikasyona tabii tutuldu. Daha sonra bu GO solüsyonuna 15 mg / 30 mg / 60 mg olmak üzere farklı oranlarda belirlenen BNKN nanokompozit malzemesi eklenerek 1 saat boyunca karışıma devam edildi. Sonraki aşamada, bu karışımlara 60 mg askorbik asit eklenerek karışım 1 saat sonunda sonlandırıldı. Oluşacak hibrit yapının, otoklavda 180 °C'de 24 saat ısıtılması sonucunda Şekil 1'de elde edilen hidrojeller detaylı bir şekilde gösterildi. Ek olarak, SEM ve XRD analizi ile malzemenin doğruluğu ispat edildi.

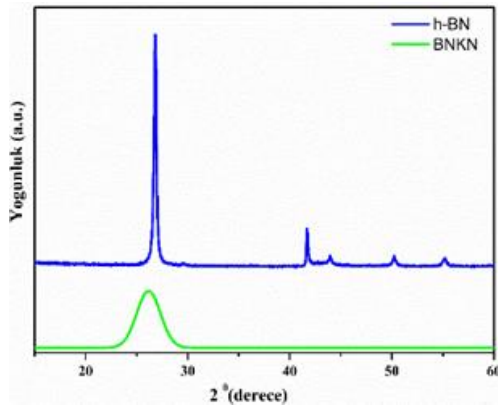


Şekil 1. BNKN@rGO hidrojel oluşumu

3 Bulgular ve tartışma

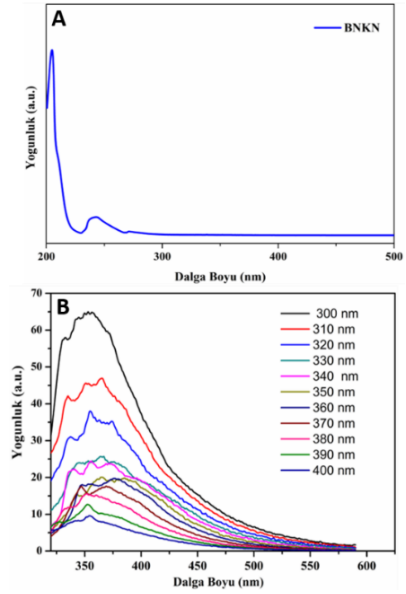
3.1 h-BN, BNKN ve BNKN@rGOH hibrit yapısının karakterizasyon yöntemleri

Şekil 2'de h-BN ve BNKN'nin X-ışını kırınım (XRD) desenleri verilmektedir. h-BN'nin (JCPDS no. 34-0421) kristalografik düzleminden (002) kaynaklanan, güçlü tepe noktasına denk gelen ~26 °C'de oldukça kristalli bir yapıyı ortaya çıkarmaktadır. Modellerdeki daha zayıf zirveler sırasıyla $2\theta = 48,5^\circ, 52^\circ, 55^\circ$ 'deki (100), (101) ve (004) kristalografik düzlemlerinden kaynaklanmaktadır. BNKN'de h-BN'ye göre daha geniş bir pik şiddetlenmesi görülmektedir. Kırınım açısı ve görüntü bakımından her iki malzemede de tepe noktalarının değişmeden kaldığı açıktır. BNKN'lerde görülen bu geniş pik, yapısındaki pul pul dökülmeye atfedilmektedir [27].



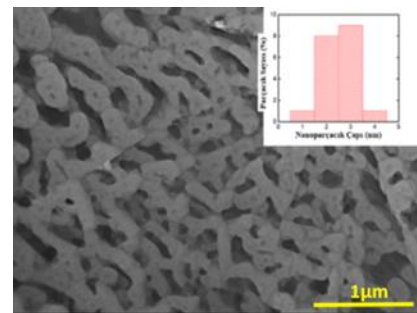
Şekil 2. h-BN ve BNKN XRD şeması [27]

Nanokompozit malzemenin optik özelliklerini incelemek için kullanılan Genesys 150 model UV-Vis spektrumunda, 205 nm'de absorpsiyon zirvesi olduğu görülmektedir. Şekil 3'teki ek görüntülerde ise, BNKN'lerin 365 nm dalga boyunda mavi floresans özellik göstermektedir [28]. Şekil 3B'deki PL uyarma ve emisyon spektrumunda ise, 300-400 nm arasında farklı dalga boylarında analiz alınarak, en fazla floresans emisyon 360 nm dalga boyunda görülmüştür. Böylece, UV spektrumunda mavi görünen BNKN sulu dispersiyonlarının mavi floresans etki sunmaları PL emisyon spektrumunda 365 nm dalga boyunda mavi etki görülmesiyle eşleşmektedir.



Şekil 3. BNKN'nin (A) UV ve (B) PL emisyon grafikleri [27] ve BNKN XRD şeması [27]

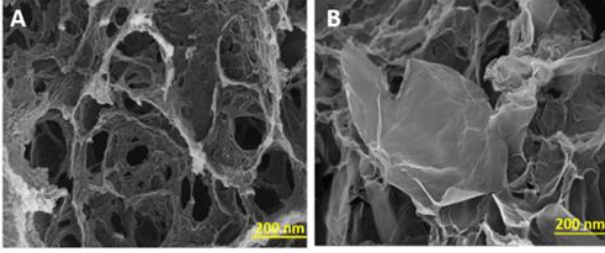
BNKN'ler çok küçük nanokristallerdir. Yüzey morfolojisi hakkındaki detaylı bilgi, 200 kV FEI TALOS F200S marka TEM analizi aracılığı ile tespit edilmiştir. BNKN'lerin Şekil 4'te verilen TEM görüntülerine ek olarak, nanoparçacık çapı Image J programıyla hesaplanmıştır. Bu hesaplama sonucunda nanoparçacık çapının yaklaşık 2-4 nm arasında olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4. BNKN'lerin TEM görüntüsü ve partikül boyut dağılımı ve BNKN XRD şeması [27]

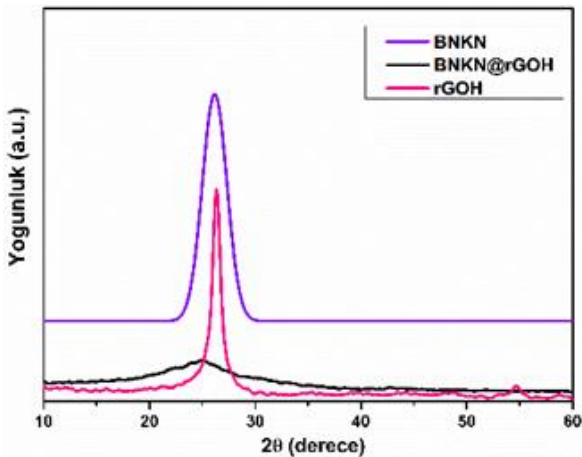
Hidrotermal yöntemle elde edilmiş ve dondurularak kurutulmuş rGOH ve BNKN@rGOH (30 mg/ 30 mg) hibrit

yapısının SEM görüntüleri Şekil 5'te verilmiştir. Sentezlenen örneklerin yüzey morfolojisi ve mikro yapısı hakkında bilgi edinmek için 20 kV FEI QUANTA FEG 650 model SEM cihazı kullanılmıştır. Şekil 5A'da rGOH yüzeyi incelenirken, Şekil 5B'de ise BNKN@rGOH(30 mg/ 30 mg) hibrit yapısının morfolojisi gösterilmektedir. Şekil 5A'da grafen tabakalarının üzerinde pürüzsüz bir yüzey gözlemlenmektedir. Şekil 5B'de hibrit yapının morfolojisinde ise rGOH yapısının yüzeyine BNKN nanoparçacıklarının yapışmasını doğrulayan tabakalar gösterilmektedir. Ayrıca, bu yapıda, borun düzensiz morfolojisi, aglomerasyonu ve değişen boyutları görülmektedir. Her iki malzeme de iyi tanımlanmış ve birbirine bağlı 3B (boyutlu) gözenekli bir ağ gösterildi [29].



Şekil 5. rGOH ve BNKN@rGOH (30 mg/ 30 mg) hibrit yapısının SEM görüntüsü

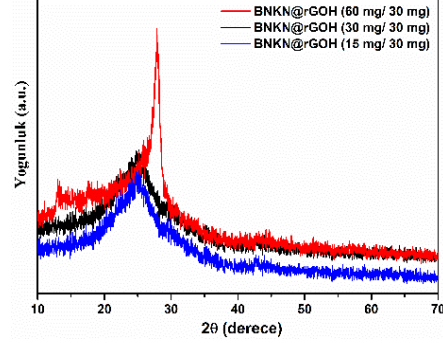
rGOH ve BNKN@rGOH (30 mg/ 30 mg) örneklerinin kristalografik karakterizasyonu ve ara tabaka mesafesi XRD (Rigaku, $\text{CuK}\alpha$ $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) kullanılarak Şekil 6'da belirlendi. Katkısız rGOH için çıkan güçlü ve yoğun bir pik gözlemlenmiştir. Yapıya BNKN eklendikten sonra ise, yoğunluğun azaldığını ve oksijen içeren GO gruplarının belirli bir yüzde verimli bir şekilde çıkarıldığı görülmüştür. Hidrotermal işlem sonrasında, BNKN@rGOH yapısında görünen geniş pik, bor ile rGOH'ın yapıdan azalmasına yorumlanmaktadır.



Şekil 6. BNKN@rGOH (30 mg/ 30 mg) XRD spektrumları

Farklı oranlarda katılan BNKN@rGOH hibrit yapısının XRD analizlerinin kıyaslaması Şekil 7'de verilmiştir. BNKN@rGOH (60 mg/ 30 mg) hibrit yapısı

diğer katkılama oranındaki hibrit yapılara göre şiddetli bir pik vermiştir. Bunun nedeni ise; hibrit yapı içerisinde BNKN oranının artmasıyla, XRD spektrumlarında görüldüğü gibi kaymalar meydana gelmektedir. BNKN oranı arttıkça pik şiddetinin de artması beklenen bir durumdur.



Şekil 7. Farklı katkılama oranlarına sahip BNKN@rGOH hibrit yapılarına sahip XRD Spektrumları

Tablo 1'de, rGOH ve BNKN@rGOH yapılarının BET yüzey alanı ölçülmüştür. Buna göre, BNKN@rGOH (15 mg/ 30 mg) hibrit yapısının $82.75 \text{ m}^2/\text{g}$ ile en yüksek spesifik yüzey alanına sahip olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 1. rGOH ve BNKN@rGOH ait BET yüzey alanı

Örnek	BET yüzey alanı	Langmuir yüzey alanı	Maksimum gözenek hacmi (p/p^0)	BJH	BJH
				Adsorpsiyon ortalaması	Desorpsiyon ortalaması
				gözenek genişliği (4V/A):	gözenek genişliği (4V/A)
rGO	150.8 657 m^2/g	193.0296 m^2/g	0.58732 8 cm^3/g	227.984 Å	285.432 Å
30mg GO@1 5 mg BNKN	82.75 79 m^2/g	106.5242 m^2/g	$\text{p}/\text{p}^0=0.9$ 8664716 8: 0.20804 8 cm^3/g	115.820 Å	123.864 Å
30 mg GO@3 0 mg BNKN	71.95 48 m^2/g	96.4708 m^2/g	p/p^0 =0.9793 20699: 0.15776 0 cm^3/g	355.681 Å	266.338 Å

3.2 BNKN@rGOH üzerine yapılan elektrokimyasal çalışmalar

Elektrokimyasal ölçümler, üç elektrotlu bir sistemde 100-240 V, 47-63 Hz, 150 VA özelliklere sahip IVIUMSTAT cihazı ile gerçekleştirilmiştir. CV ve EIS testlerinde ve GCD ölçümlerinde, çalışma elektrotu (numune kaplı nikel köpük), platin levha karşı elektrotu ve standart bir referans elektrotu (SCE) içeren üç elektrotlu bir cam hücre kullanıldı. Galvanostatik yük-deşarj (GCD) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) eğrileri, 6M KOH elektroliti içerisinde ölçülmüştür. EIS verileri, açık devre potansiyelinde 0.01 Hz ila 100 kHz frekans aralığında toplanmıştır. Süperkapasitörler için hazırlanacak farklı

oranlardaki elektrotlar ise yaklaşık olarak %90 aktif malzeme, %10 PVDF malzeme olacak şekilde NMP (N-metil pirlidon) içerisinde dağıtılan kompozitler olarak kullanıma hazırlanmıştır. Çalışma elektrodu olarak temizlenmiş bir Nikel köpük substratı (1 cm x 1 cm) kullanılmış ve yukarıda bahsedilen kompozit bunun üzerine kaplanmıştır. Çalışma elektrodu ~24 saat boyunca 80 °C'de bir vakumlu fırın içinde kurutulmaya bırakılmıştır. Yapılan kaplama sonucunda çalışma elektrotunda (BNKN@rGOH/NF) elde edilen madde miktarı 1 mg olarak tespit edilmiştir. Hazırlanan kompozit malzeme için öncelikli olarak BNKN@rGOH (15 mg/ 30 mg) oranlarında belirlenen malzemenin elektrokimyasal ölçümleri yapılmıştır. Bu çalışmada uygulanacak olan potansiyel aralık ise -0.8 ile 0 V olarak belirlenmiştir. Bu potansiyel aralığın üzerine çıkıldığında (-0.8 V) elde edilen faradaik akım değerinde anlık olarak artış ve düşüş meydana gelerek elektrot yüzeyinde deformasyona neden olmuştur. Bu ölçümlerden gözlemlenen diğer bir durum, başlangıçta artan negatif potansiyelle birlikte hidrojen evriminde beklenen bir artış meydana gelmiştir. Hidrojen reaksiyonu bir noktaya kadar bekleneni takip etmiş daha sonra bir noktada hidrojen evriminin reaksiyon hızı, artan potansiyelle rağmen azalmaya başlamıştır. Yani elektrot belirli bir potansiyelle ulaştığında reaksiyon kinetiği azaldığı tespit edilmiştir. Hazırlanan elektrotların spesifik kapasitans değerini hesaplamak için kullandığımız formül ise aşağıdaki gibidir.

$$C_s = \frac{\int_{v_i}^{v_f} Idv}{mv\Delta v} \quad (1)$$

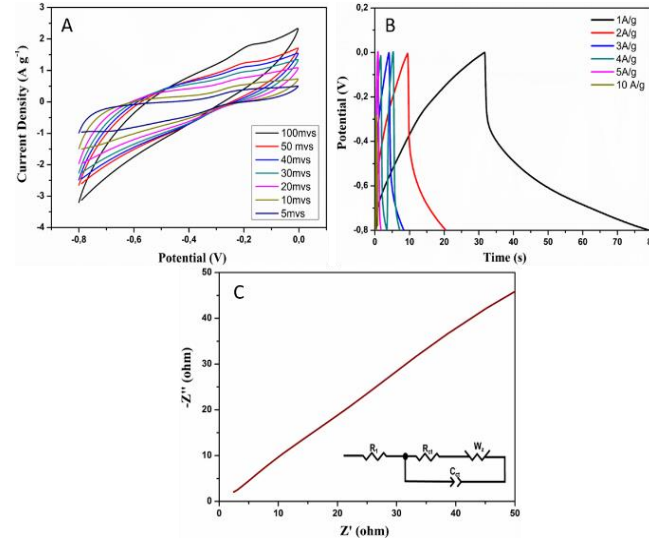
Bu formülde; aktif elektrot malzemesinin toplam ağırlığı (m), uygulanan potansiyel (V), elektrot üzerindeki tarama hızı (v) ve $\int Idv$ ise uygulana potansiyel aralığında elde edilen CV alanıdır.

Tablo 2. Bor katkılı çalışmaların kıyaslanması

Örnekler	Elektrol it	Spesifik Kapasitans	Kapasitans Tutma Eğilimi	Ref
Amin Katkılı Bor Nitrür Kuantum Nokta (A-BNQD)	2 M KOH	256.8 F g ⁻¹	10.000 döngüde, %94.38 kapasitans tutma eğilimi	[1]
Bor katkılı hiyerarşik gözenekli karbon (B-HPC)	1M H ₂ SO ₄	169 F cm ⁻³	10.000 döngüde, %93 kapasitans tutma eğilimi	[2]
Boran doped graphene nanoplates	6 M KOH	200 F g ⁻¹	4.500 döngüde %95 kapasitans tutma eğilimi	[3]
Bor Katkılı Grafen (BG)	6 M KOH	172.5 F g ⁻¹	5.000 döngüde %96.5 kapasitans tutma eğilimi	[4]
BNKN@rGOH (30mg/30mg)	6 M KOH	207 F g ⁻¹	1.000 döngüde %88.9 kapasitans tutma eğilimi	Mevcut çalışma

Farklı BNKN katkı oranlarından elde edilen BNKN@rGOH elektrotlarının spesifik kapasitans değerleri, literatürde çeşitli bor katkılı karbon bazlı malzemeler için bildirilen değerlerle karşılaştırılmıştır (Tablo 2). Mevcut çalışmada, BNKN@rGOH'ın spesifik kapasitans değeri, literatürde bildirilen değerlere göre daha yüksektir. Ancak yapılan bazı çalışmalarda (A-BNQD), BNKN yüzeyi fonksiyonel hale getirilerek daha yüksek kapasitans sonucu elde eden çalışmalarda incelenmiştir. Sunulan elektrokimyasal çalışmalar doğrultusunda, üstün yük depolama davranışı elde etmek için yalnızca malzemenin değil, aynı zamanda malzeme ve elektrolit kombinasyonunun da oldukça önemli olduğu gözlemlenmiştir. Tablo 2'de sunulan kıyaslama, mevcut elektrokimyasal sistemin (BNKN@rGOH ve 6 M KOH) literatürde bildirilen diğer sistemlerle karşılaştırıldığında kesinlikle uygulanabilir olduğunu açıkça göstermektedir.

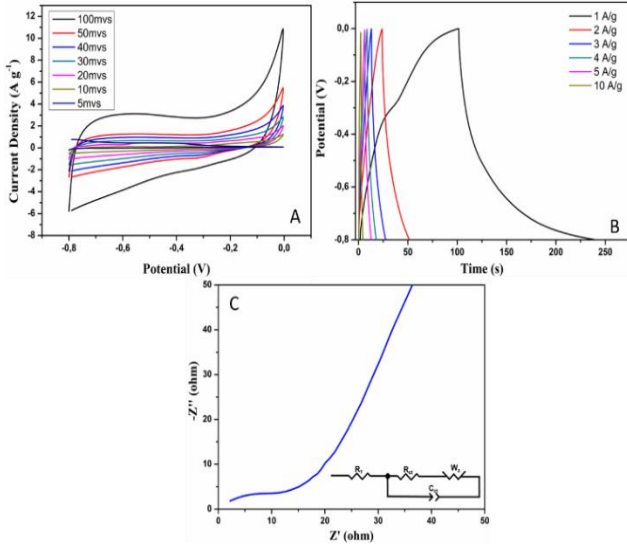
Farklı oranlarda katılan BNKN oranına göre ilk olarak alınan ölçümlerdeki BNKN@rGOH (15 mg/ 30 mg) hibrit yapısında, farklı tarama hızlarında ve farklı akım yoğunluklarında gözlemlenen CV eğrileri Şekil 8A'de verilmiştir. Bu grafiğe göre, hesaplanan en yüksek spesifik kapasitans değeri 5 mvs-1'de 141.25 F/g bulunmuştur. En son 100 mvs-1 de taranan CV eğrisinde çıkan kapasitans değeri ise; 25 F/g olarak hesaplanmıştır. Şekil 8B'de farklı akım yoğunluklarına sahip şarj/deşarj eğrileri verilmiştir. Ayrıca Şekil 8C'de görülen hibrit yapının empedans değeri 1.02 ohm ölçülürken, eşdeğer direnç de empedans eğrisi içerisinde verilmiştir.



Şekil 8. BNKN@rGOH (15 mg/30 mg) hibrit yapısının A) farklı tarama hızlarındaki cv eğrileri, B) farklı akım yoğunluklarındaki şarj/deşarj eğrileri, C) empedans grafiği

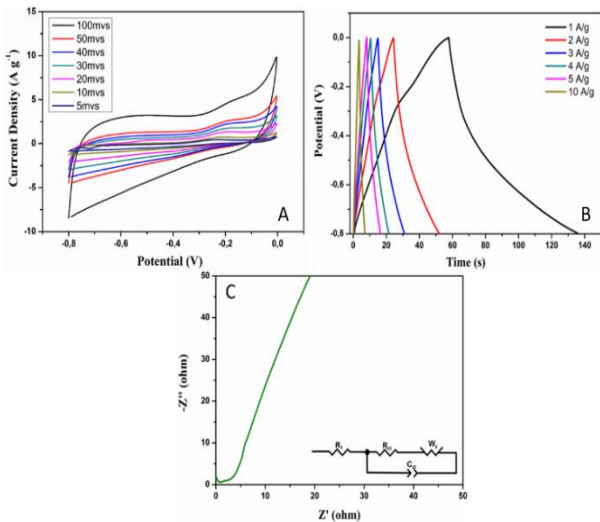
BNKN@rGOH nanokompozit malzemenin rGOH ile aynı oranlarda (30 mg/ 30 mg) katılanmasıyla oluşan CV eğrisi, şarj/deşarj eğrileri ve empedans grafiği Şekil 9'de verilmiştir. Aynı oranlarda katılan hibrit yapıda çıkan en yüksek spesifik kapasitans değeri, 207 F/g olarak bulunmuştur. BNKN@rGOH (15 mg/ 30 mg) hibrit yapısına

kıyasla kapasitans değerinin arttığı gözlenmiştir. BNKN@rGOH (30 mg/ 30 mg) yapısının, empedans değeri ve eşdeğer devre Şekil 9C'de 2.2 ohm olarak ölçülmüştür.



Şekil 9. BNKN@rGOH (30 mg/30 mg) hibrit yapısının A) farklı tarama hızlarındaki cv eğrileri, B) farklı akım yoğunluklarındaki şarj/deşarj eğrileri, C) empedans grafiği

Son olarak yapılan deneme çalışmalarında, BNKN@rGOH nanokompozitinde BNKN miktarını iki katına çıkartarak (60 mg) yapılan ölçümler Şekil 10'da verilmiştir. BNKN@rGOH (60 mg/30 mg) hibrit yapısında elde edilen en yüksek spesifik kapasitans değeri 5 mvs-1'de 139.75 F/g olarak bulunmuştur. Hibrit yapının empedans sonucu da 3.96 ohm olarak ölçülmüştür (Şekil 10C).



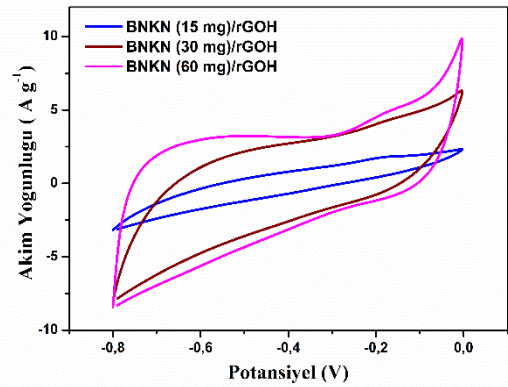
Şekil 10. BNKN@rGOH (60 mg/30 mg) hibrit yapısının A) farklı tarama hızlarındaki cv eğrileri, B) farklı akım yoğunluklarındaki şarj/deşarj eğrileri, C) empedans grafiği.

Tablo 3. Farklı oranlarda katkılanan BNKN@rGOH elektrotlarının elektrokimyasal parametreleri

Örnek	R ₁ (Ω)	R _{ct} (Ω)	C _{ct} (μF)	W _z (Ωs ^{-0.5})
BNKN@rGOH (15 mg/30 mg)	2.46	22.47	3.31	0.09
BNKN@rGOH (30 mg/30 mg)	1.47	13.56	5.31	0.22
BNKN@rGOH (60 mg/30 mg)	4.53	17.65	4.56	0.14

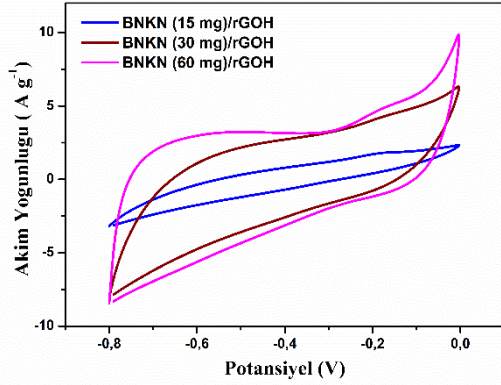
Tablo 3'te sırasıyla BNKN@rGOH (15 mg/30 mg), BNKN@rGOH (30 mg/30 mg), BNKN@rGOH (60 mg/30 mg) elektrotların elektrokimyasal parametreleri verilmektedir. Eşdeğer devre, iç direnç (R₁), elektriksel çift katman kapasitansı (C_{ct}), yük transfer direnci (R_{ct}) ve Warburg empedansı (W) olmak üzere dört elemandan oluşmaktadır. Tablo 3'ye göre, değiştirilen hibrit BNKN@rGOH bileşimlerinde en düşük R_{ct} direncinin BNKN@rGOH (30 mg/30 mg) elektroduna ait olması en optimum bileşimin oluşturulduğu ve elektriksel çift tabakadaki direnci düşürdüğü ifade edilebilir.

Bu çalışmalar sonucunda, BNKN@rGOH hibrit yapılarını içeren elektrotların CV eğrileri 5mvs-1'de en yüksek spesifik kapasitans değeri vermiştir. Düşük tarama hızında daha yüksek kapasitans etkisi görülmektedir. Çünkü çok yüksek tarama hızlarında oluşan yük dağılımı, elektrik alanındaki farkı koruyamadığı için, CV üzerindeki alan azalır ve bu nedenle kapasitans düşer. Şekil 11'da ise farklı katkılama oranlarıyla üretilen BNKN@rGOH hibrit elektrotların 100 mvs-1'de aynı potansiyel aralıkta ölçülen CV sonuçları detaylandırılmıştır [30].



Şekil 11. Farklı katkılama oranlarına sahip BNKN@rGOH elektrotunun 100mv/s tarama hızındaki CV eğrileri

BNKN@rGOH elektrotunun kapasitans tutma eğilimi için yapılan stabilite çalışmalarında ise, en yüksek spesifik kapasitans değerine sahip olan hibrit yapının 1000 döngü sonrasında % 88.9 kapasitans tutma eğilimine sahip olduğu tespit edilmiştir (Şekil 12).



Şekil 12. BNKN@rGOH (30 mg/30 mg) oranında katkılan elektrota ait 1000 döngü sonucunda elde edilen kapasitans tutma eğilim grafiği

4 Sonuçlar

Bu çalışmada, BNKN katkılanmış rGOH, tek adımda hidrotermal yöntemle aralarında kimyasal kovalent bağ oluşumuyla üretilmiştir. Kolay sentez yöntemi ile birlikte, BNKN ve rGOH arasındaki ara yüzey bağ kuvvetini arttırmak ve böylece elektrokimyasal özellikleri geliştirmek amaçlanmıştır. BNKN'nin rGOH yapısına dahil olmasıyla, rGOH yapısının mikro gözenek yapısı artırılmış olup, yük transfer direncini azaltılmıştır. Böylece rGOH'ın yüzey alanı artırılarak hibrit yapının kapasitans değerindeki iyileştirmeler ispatlanmıştır. Ek olarak, BNKN@rGOH, rGOH yüzeyine katkılanmış BNKN moleküllerinin hidrofilikliği nedeniyle gelişmiş yüklü taşıyıcı yoğunluğu ve kullanılan elektrolit ile uyumluluk göstermiştir. Sonuç olarak, BNKN ve rGOH arasındaki güçlü ara yüzey bağlanma kuvveti nedeniyle BNKN@rGOH hibrit yapısı, yüksek şarj depolama özelliği ve döngü kararlılığı (1000 döngüde tekrarlanan %88.9 spesifik kapasitans tutma eğilimi) göstermiştir. Ek olarak, üretilen BNKN@rGOH elektrotu 5 mvs-1 tarama hızında 207.5 F/g'lik yüksek bir spesifik kapasitans değeri de sergilemiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda, iyi bir elektrokimyasal performans gösteren BNKN@rGOH elektrotunun sentez stratejisinin ve yüksek performanslı enerji depolama cihazları için elektrot malzemelerinin geliştirilmesine yeni bir yaklaşımı temsil ettiğini göstermektedir.

Çıkar çatışması

Yazarlar çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

Benzerlik oranı (iThenticate): %8

Kaynaklar

- [1] Q. Ke, J. Wang, Graphene-based materials for supercapacitor electrodes – A review. *Journal of Materiomics*, 2, 37–54, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2016.01.001>.
- [2] C. Liu, F. Li, M. Lai-Peng, H. M. Cheng. *Advanced Materials for Energy Storage*. *Advanced Materials*, 22,28–62, 2010. <https://doi.org/10.1002/adma.200903328>.

- [3] T. Kuila, A. K. Mishra, P. Khanra, N. H. Kim & J. H. Lee. Recent advances in the efficient reduction of graphene oxide and its application as energy storage electrode materials. *Nanoscale*, 5, 52–71, 2012. [doi:10.1039/c2nr32703a](https://doi.org/10.1039/c2nr32703a).
- [4] Z. Li, K. Xu, Y. Pan. Recent development of Supercapacitor Electrode Based on Carbon Materials. *Nanotechnology Reviews*, 8, 35–49 2019. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2019-0004>.
- [5] Y. Wang, Z. Shi, Y. Huang, Y. Ma, C. Wang, M. Chen, Y. Chen. Supercapacitor devices based on graphene materials. *Journal of Physical Chemistry C*, 113, 13103–13107 2009. <https://doi.org/10.1021/jp902214f>.
- [6] C. F. Liu, Y. C. Liu, T. Y. Yi, C. C. Hu. Carbon materials for high-voltage supercapacitors. *Carbon*, 145, 529–548 2019. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.12.009>.
- [7] Y. B. Tan, J. M. Lee. Graphene for supercapacitor applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 14814–14843, 2013. <https://doi.org/10.1039/C3TA12193C>.
- [8] M. M. Hantel, T. Kaspar, R. Nesper, A. Wokaun, R. Kötz. Partially reduced graphite oxide for supercapacitor electrodes: Effect of graphene layer spacing and huge specific capacitance. *Electrochemistry Communications*, 13, 90–92 2011. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2010.11.021>.
- [9] M. M. Hantel, T. Kaspar, R. Nesper, A. Wokaun, R. Kötz. Partially Reduced Graphite Oxide as an Electrode Material for Electrochemical Double-Layer Capacitors. *Chemistry – A European Journal*, 18, 9125–9136, 2012. <https://doi.org/10.1002/chem.201200702>.
- [10] V. B. Mohan, K. Lau, D. Hui, D. Bhattacharyya. Graphene-based materials and their composites: A review on production, applications and product limitations. *Composites Part B: Engineering*, 142: 200–220, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.01.013>.
- [11] Y. Lu, Y. Huang, M. Zhang, Y. Chen. Nitrogen-doped graphene materials for supercapacitor applications. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 14, 1134–1144, 2014. [doi:10.1166/jnn.2014.9102](https://doi.org/10.1166/jnn.2014.9102).
- [12] P. Karthika, N. Rajalakshmi, K. S. Dhathathreyan. Phosphorus-Doped Exfoliated Graphene for Supercapacitor Electrodes. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 13, 1746–1751, 2013. [doi:10.1166/jnn.2013.7112](https://doi.org/10.1166/jnn.2013.7112).
- [13] S. Saha, M. Jana, P. Khanra, P. Samanta, H. Koo, N. C. Murmu, T. Kuila. Band gap engineering of boron nitride by graphene and its application as positive electrode material in asymmetric supercapacitor device. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7, 14211–14222, 2015. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b03562>.
- [14] X. Bian, R. Tuo, W. Yang, Y. Zhang, Q. Xie, J. Zha, S. He. Mechanical, Thermal, and Electrical Properties of BN-Epoxy Composites Modified with Carboxyl-Terminated Butadiene Nitrile Liquid Rubber. *Polymers*, 11, 1548 2019. <https://doi.org/10.3390>

- /polym11101548.
- [15] M. Li, G. Huang, X. Chen, J. Yin, P. Zhang, Y. Yao, J. Huang. Perspectives on environmental applications of hexagonal boron nitride nanomaterials. *Nano Today*, 44, 101486, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2022.101486>.
- [16] W. Auwärter. Hexagonal boron nitride monolayers on metal supports: Versatile templates for atoms, molecules and nanostructures. *Surface Science Reports*, 74, 1–95, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2018.10.001>.
- [17] S. Madarvoni, R. P. S. Sreekanth. Mechanical Characterization of Graphene—Hexagonal Boron Nitride-Based Kevlar–Carbon Hybrid Fabric Nanocomposites. *Polymers* 2022, 14, 2559, 2022. doi:10.3390/polym14132559.
- [18] L. Lin, Y. Xu, S. Zhang, I. M. Ross, A. C. M. Ong, D. A. Allwood. Fabrication and Luminescence of Monolayered Boron Nitride Quantum Dots. *Small*, 10, 60–65, 2014. <https://doi.org/10.1002/sml.201301001>.
- [19] D. Peng, L. Zhang, F. F. Li, W. R. Cui, R. P. Liang, J. D. Qiu. Facile and Green Approach to the Synthesis of Boron Nitride Quantum Dots for 2,4,6-Trinitrophenol Sensing. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 10, 7315–7323, 2018. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b15250>
- [20] H. Li, R. Y. Tay, S. H. Tsang, X. Zhen, E. H. T. Teo. Controllable Synthesis of Highly Luminescent Boron Nitride Quantum Dots. *Small*, 11, 6491–6499, 2015. <https://doi.org/10.1002/sml.201501632>
- [21] Y. Yang, C. Zhang, D. Huang, G. Zeng, J. Huang, C. Lai, W. Xiong. Boron nitride quantum dots decorated ultrathin porous g-C₃N₄: Intensified exciton dissociation and charge transfer for promoting visible-light-driven molecular oxygen activation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 245, 87–99, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.12.049>.
- [22] Q. Zhang, Y. Peng, Y. Lin, S. Wu, X. Yu, C. Yang. Bisphenol S-doped g-C₃N₄ nanosheets modified by boron nitride quantum dots as efficient visible-light-driven photocatalysts for degradation of sulfamethazine. *Chemical Engineering Journal*, 405, 126661, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126661>
- [23] R. Jindal, V. Sharma, A. Shukla. Density functional theory study of the hydrogen evolution reaction in haeckelite boron nitride quantum dots. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47, 41783–41794, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.06.216>
- [24] L. Stagi, J. Ren, P. Innocenzi. From 2-D to 0-D Boron Nitride Materials, The Next Challenge. *Materials* 2019, 12, 3905, 2019. doi:10.3390/ma12233905.
- [25] W. S. Hummers, R. E. Offeman. Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80, 1339, 1958. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>.
- [26] S. Gurunathan, J. W. Han, V. Eppakayala, J. H. Kim. Microbial reduction of graphene oxide by *Escherichia coli*: A green chemistry approach. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 102, 772–777, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2012.09.011>.
- [27] B. Sert, S. Gonca, Y. Ozay, E. Harputlu, S. Ozdemir, K. Ocakoglu, N. Dizge. Investigation of the antifouling properties of polyethersulfone ultrafiltration membranes by blending of boron nitride quantum dots. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 205, 111867, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2021.111867>
- [28] K. Chu, X. Li, Y. Tian, Q. Li, Y. Guo. Boron Nitride Quantum Dots/Ti₃C₂T_x-MXene Heterostructure For Efficient Electrocatalytic Nitrogen Fixation. *Energy Environ. Materials*, 5, 1303–1309, 2022. <https://doi.org/10.1002/eem2.12247>.
- [29] W. Wenpeng, H. Zipan, X. Yukun, Z. Xinqun, C. Kaiyue, F. Jinchen, L. Xin, Z. Yang, Q. Liangti. A versatile, heat-resisting, electrocatalytic active graphene framework by in-situ formation of boron nitride quantum dots. *Carbon*, 192, 123–132, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.02.055>
- [30] B. Sert, Grafitik karbon nitrür ve hekzagonal bor nitrür içeren kompozit yapıların hazırlanması; çevre ve enerji uygulamaları. Yüksek Lisans Tezi, Tarsus Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Türkiye, 2022.

