

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**HETEROATOM KATKILI GRAFEN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
ENERJİ DEPOLAMA VE DÖNÜŞÜMÜ UYGULAMALARININ
ARAŞTIRILMASI**

ÇAĞDAŞ KIZIL

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA

ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

HAZİRAN 2022

ANTALYA

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**HETEROATOM KATKILI GRAFEN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
ENERJİ DEPOLAMA VE DÖNÜŞÜMÜ UYGULAMALARININ
ARAŞTIRILMASI**

ÇAĞDAŞ KIZIL

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA

ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

HAZİRAN 2022

ANTALYA

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HETEROATOM KATKILI GRAFEN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
ENERJİ DEPOLAMA VE DÖNÜŞÜMÜ UYGULAMALARININ
ARAŞTIRILMASI**

ÇAĞDAŞ KIZIL

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA

ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

Bu tez, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 2020-FDK-5183 nolu proje, TÜBİTAK tarafından 2211-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Doktora Burs Programı 2019/3 ve YÖK 100/2000 Öncelikli Alanlara Yönelik Doktora Bursu ile desteklenmiştir.

HAZİRAN 2022
ANTALYA

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HETEROATOM KATKILI GRAFEN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
ENERJİ DEPOLAMA VE DÖNÜŞÜMÜ UYGULAMALARININ
ARAŞTIRILMASI

ÇAĞDAŞ KIZIL

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA

ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

Bu tez 17/06/2022 tarihinde jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

JÜRİ: Doç. Dr. Edip BAYRAM (Danışman)

Prof. Dr. Mehmet Fatih EMEN

Prof. Dr. Ayşegül ÖKSÜZ

Doç. Dr. Yılmaz AKSU

Doç. Dr. Önder TOPEL

ÖZET

HETEROATOM KATKILI GRAFEN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ENERJİ DEPOLAMA VE DÖNÜŞÜMÜ UYGULAMALARININ ARAŞTIRILMASI

ÇAĞDAŞ KIZIL

Doktora Tezi, KİMYA Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Edip BAYRAM

Haziran 2022; 166 sayfa

Dünya genelinde hızla artan enerji talebi, enerji üretim sistemleri üzerine yapılan çalışmalarında önemini arttırmaktadır. Bu nedenle, elektrokimyasal enerji depolama ve dönüşümü sistemleri insanların ihtiyaç duyduğu enerjinin karşılanmasında en etkili araçlar haline gelmiştir. Bu sistemlerden yakıt hücreleri yüksek enerji yoğunluğu, süperkapasitörler ise yüksek güç yoğunluğuna sahiptir. Heteroatom katkılı grafen malzemeler, sahip oldukları sıra dışı fiziksel ve kimyasal özellikler nedeniyle her iki sistemde de elektrot malzemesi olarak kullanılabilmekte ve sistem performansının artırılmasında umut vaat etmektedir.

Bu çalışmada, solvotermal yöntem kullanılarak tek basamakta heteroatom katkılı grafen malzemelerinin sentezi ve elde edilen ürünlerin yapısal ve elektrokimyasal karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Sentez çalışmaları iki aşamada yürütülmüş, ilk basamakta azot katkılı grafen (N-GN) üretimi için reaksiyon süresi, kullanılan metalik indirgen miktarı ve sıvı karışımın pH koşulları optimize edilmiştir. Optimize edilen N-GN örneklerine yapısal karakterizasyon işlemleri uygulanmıştır. Örneklerin morfolojik yapıları SEM ve TEM ile belirlenmiş, yüzey alan değerleri ise N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon verilerinin Brunauer-Emmet-Teller (BET) eşitliğinde işlenmesi ile hesaplanmıştır. Örneklerin kristal ve/veya amorf yapılarının belirlenmesi için X-ışını kırınım tekniği (XRD), grafen yapısının ve katkılama sonucu oluşan kusurlu bölgelerin gözlenmesi için ise Raman spektroskopisi kullanılmıştır. Ürünlerin kimyasal yapıları, katkılanmış atomların grafene bağlanma şekilleri ve elementlerin bağlı oranları X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ile belirlenmiştir. Optimizasyon çalışmaları sonucunda N-GN üretiminde kontrol edilebilir azot içeriği (%0,55-%4,04), kontrol edilebilir yüzey alan ($1289,1 \text{ m}^2/\text{g}$ - $2,12 \text{ m}^2/\text{g}$) ve yüksek konjüge karbon atom içeriği (C=C %54,6) elde edilmiştir. Üstelik SEM ve TEM görüntüleri ile grafene özgü buruşuk yaprak yapısı, Raman spektrum verilerinden grafen yapısında kusurlu bölgelerin varlığı ve XRD desenlerinden ise malzemelerin kristal yapısı belirlenmiştir. Elektrokimyasal karakterizasyon ile N-GN örneklerinin 0,1 M HClO_4 ve 0,1 M KOH elektrolit koşullarında elektrokatalitik performansları test edilmiştir. Bu kapsamda, örneklerin asidik koşullarda zayıf, alkali koşullarda ise belirgin elektrokatalitik etkinlik gösterdiği gözlenmiştir. Ayrıca, örneklerin süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanılabilirliğinin belirlenmesi için 6,0 M KOH ve 3,0 M H_2SO_4 elektrolit çözeltilerinde voltamogramları ve şarj/deşarj eğrileri elde edilmiştir. Bu verilerden, asidik ortamda sentezlenen örnek dışında, diğer örneklerde yüksek akım yoğunluğu,

yüksek spesifik kapasitans (maksimum 333,9 F/g), yüksek enerji (maksimum 46,6 Wh/kg) ve güç yoğunluğu (maksimum 26,8 kW/kg) değerleri bulunmuştur.

Çalışmanın ikinci bölümünde ise ilk bölümde belirlenen optimum koşullarda katkılanan heteroatom türü arttırılarak silisyum, azot katkılı (Si-N-GN) ve demir, azot katkılı (Fe-N-GN) grafen ürünlerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Örneklerin yapılarının aydınlatılması için yapısal karakterizasyon tekniklerinden faydalanılmıştır. SEM görüntülerinde, Si-N-GN'nin grafene özgü karakteristik buruşuk yaprak yapısı, Fe-N-GN'de ise grafen plakaları ile çevrili Fe_xO_y kristal bileşik yapıları gözlenmiştir. SEM-EDX verileri ile Si-N-GN'nin silisyum ve Fe-N-GN'nin demir içeriğine sahip olduğu belirlenmiştir. Si-N-GN ve Fe-N-GN için sırasıyla, 523,2 m²/g ve 482,5 m²/g yüzey alan değerleri bulunmuş, Raman spektrum verilerinde ise kusurlu yapıya işaret eden D ve 2D bandları her iki örnek için elde edilmiştir. XRD desenlerinde ise N-GN yapısına silisyumun katkılanması kırınım açısının sola doğru kaydığı, Fe-N-GN'de ise Fe_xO_y bileşiklerine ait kırınım pikleri gözlenmiştir. XPS spektrum verilerinden Si-N-GN yapısında silisyum atomlarının bağıl oranının %2,28 (%at.), Fe-N-GN'de ise demir atomları %1,8 (%at.) olarak hesaplanmıştır. N-GN örneklerine uygulanan elektrokimyasal karakterizasyon işlemleri Si-N-GN ve Fe-N-GN için de kullanılmıştır. Bu kapsamda, her iki örneğinde 0,1 M KOH elektrolit çözeltisindeki elektrokatalitik performansları test edilmiş, Si-N-GN'nin ticari Pt/C'ye yakın oksijen indirgeme reaktivitesi (ORR) gösterdiği ve oksijeni istenilen 4 e⁻ yolunu takip ederek indirgediği bulunmuştur. Ayrıca, Si-N-GN ve Fe-N-GN'nin kapasitif davranışları incelenmiş ve 0,2 A/g akım yoğunluğunda Si-N-GN için 239,6 F/g (6,0 M KOH) ve 267,5 F/g (3,0 M H₂SO₄), Fe-N-GN için ise 130,2 F/g (6,0 M KOH) ve 116,8 F/g (3,0 M H₂SO₄) kapasitans değerleri elde edilmiştir. Sentezlenen tüm örnekler içerisinde Si-N-GN'nin farklı akım yoğunluğu aralığında spesifik kapasitans ve enerji yoğunluğunu büyük oranda koruduğu belirlenmiştir.

ANAHTAR KELİMELE: Elektrokatalizör, elektrot, grafen, katkılı grafen, solvotermal, süperkapasitörler, yakıt hücreleri

JÜRİ: Doç. Dr. Edip BAYRAM

Prof. Dr. Mehmet Fatih EMEN

Prof. Dr. Ayşegül ÖKSÜZ

Doç. Dr. Yılmaz AKSU

Doç. Dr. Önder TOPEL

ABSTRACT

HETEROATOM-DOPED GRAPHENE SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF ENERGY STORAGE AND CONVERSION APPLICATIONS

ÇAĞDAŞ KIZIL

PhD Thesis in Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Edip BAYRAM

June 2022; 166 pages

The rapid increasing energy demand around the world increases the importance of studies on energy production systems. Therefore, electrochemical energy storage and conversion systems have become the most effective means of meeting the energy needs of people. Among the alternative systems, fuel cells have high energy density, and supercapacitors have high power density. Heteroatom doped graphene materials are promising in increasing the energy obtained by using it as electrode material in both systems due to their exceptional physical and chemical properties.

In this study, the synthesis of heteroatom-doped graphene materials were carried out in one step using the solvothermal method. The study was divided into two parts; in the first part, the reaction time, the amount of metallic reducing agent used and the pH conditions of the liquid mixture were optimized for the case of the production of nitrogen-doped graphene (N-GN). Structural characterizations of the products obtained from the optimization studies were carried out. The morphological structures of the samples were determined by SEM and TEM. The surface area values were calculated by processing the N₂ adsorption/desorption data in the Brunauer-Emmet-Teller (BET) equation. X-ray diffraction technique (XRD) was used to determine the crystalline and/or amorphous structures of the samples, and Raman spectroscopy was used to observe the graphene structure and defective regions resulting from doping. The chemical structures of the products, the bonding patterns of the doped atoms to graphene and the relative ratios of the elements were determined by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). As a result of optimization studies, controllable nitrogen content (0.55%-4.04%), controllable surface area (1289.1 m²/g-2.12 m²/g) and high conjugated carbon atom content (C=C 54.6%) was obtained. Moreover, the wrinkled leaf structure specific to graphene was observed with SEM and TEM images, the presence of defective regions in the graphene structure from Raman spectrum data, and the amorphous structure of the materials from XRD patterns. Electrocatalyst activities of N-GN samples were tested by electrochemical characterization in 0.1 M HClO₄ and 0.1 M KOH electrolyte conditions. In this context, it was observed that the samples showed weak electrocatalyst activity in acidic conditions and significant electrocatalyst activity in alkaline conditions. In addition, voltammograms and charge/discharge curves were obtained in 6.0 M KOH and 3.0 M H₂SO₄ electrolyte solutions to determine the usability of the samples as electrode material in supercapacitors. From these data, except for the sample with the mixture pH adjusted as acidic, other samples have high

current density, high specific capacitance (333.9 F/g), high energy (46.6 Wh/kg) and power density (26.8 kW/kg) values were found.

In the second part of the study, the synthesis of silicon-nitrogen-doped (Si-N-GN) and iron-nitrogen-doped (Fe-N-GN) graphene products was carried out under the optimum conditions determined in the first part in order to increase the type of doped heteroatoms. Structural characterization techniques were applied to elucidate the structures of the samples. It was determined that Si-N-GN had silicon content and Fe-N-GN had iron content from the SEM-EDX data. Surface area values were calculated to as 523.2 m²/g and 482.5 m²/g for Si-N-GN and Fe-N-GN, respectively, and D and 2D bands were obtained for both samples in Raman spectrum data pointing out the defective structure. In the XRD patterns, on the other hand, the doping of silicon to the N-GN structure, the diffraction angle shifted to the left, and the diffraction peaks of Fe_xO_y compounds were observed in Fe-N-GN. From XPS spectrum data, the relative ratio of silicon atoms in Si-N-GN structure was calculated as 2.28% (at.%), and in Fe-N-GN as 1.8% (at.%). Electrochemical characterization processes applied to N-GN samples were also used for Si-N-GN and Fe-N-GN. In this context, electrocatalytic activity of both samples was tested in 0.1 M KOH electrolyte solution, and it was found that Si-N-GN showed oxygen reduction reactivity (ORR) close to commercial Pt/C and followed the highly desired 4 e⁻ pathway for the reduction of oxygen. In addition, the capacitive behavior of Si-N-GN and Fe-N-GN were investigated at 0.2 A/g current density, specific capacitance values of 239.6 F/g (6.0 M KOH) and 267.5 F/g (3.0 M H₂SO₄) were obtained for Si-N-GN, and 130.2 F/g (6.0 M KOH) and 116.8 F/g (3.0 M H₂SO₄) were obtained for Fe-N-GN. It was determined that Si-N-GN largely preserved the specific capacitance and energy density in different current density ranges in all samples.

KEYWORDS: Doped graphene, electrocatalyst, electrode, fuel cells, graphene, solvothermal, supercapacitors

COMMITTEE: Assoc. Prof. Dr. Edip BAYRAM

Prof. Dr. Mehmet Fatih Emen

Prof. Dr. Ayşegül ÖKSÜZ

Assoc. Prof. Dr. Yılmaz AKSU

Assoc. Prof. Dr. Önder TOPEL

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında, solvotermal yöntem ile katkılı grafen üretiminin gerçekleştirilmesi ve sentezi gerçekleştirilen bu malzemelerin süperkapasitör ve yakıt hücrelerinin elektrot bileşiminde kullanılabilirliğinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda, farklı elektrolit çözeltilerinde örneklerin kapasitif davranışı ve elektrokatalizör etkinliğinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu çalışma ile elde edilen bulguların, uluslararası literatüre ek olarak, ülkemizde sınırlı sayıda sentez çalışmaları bulunan katkılı grafen çalışmalarına katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Bu tez çalışmasında, tüm bilgi ve becerisini sunan, bilimsel çalışmalarımda yaşadığım problemlerin çözümünde bana daima saygın yüksek etkili dergileri okumamı öneren, deneysel çalışmalara yoğunlaşmanın ve doğru bilgiye ulaşmada sabırlı olmanın önemini vurgulayan, endüstriyel ölçekte üretim ile akademi-sanayi işbirliğinin önemini doktora eğitimimin ilk yıllarında bana ders gibi anlatan danışman hocam Sayın Doç. Dr. Edip BAYRAM'a (Akdeniz Üniversitesi Kimya Anabilim dalı),

Öneri ve destekleri ile tez çalışmasında ufkumu açan ve farklı bakış açısı ile bulgularımı değerlendirmemde büyük katkıları olan TİK üyeleri Sayın Doç. Dr. Yılmaz AKSU (Akdeniz Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü) ve Sayın Doç. Dr. Önder TOPEL'e (Akdeniz Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı),

Kimya bilginin ve becerimin gelişmesinde katkılarından dolayı Akdeniz Üniversitesi Kimya bölümünün tüm değerli hocalarına,

Bu tez çalışmasının gerçekleşmesinde çok büyük katkıları bulunan, araştırma laboratuvarımızın altyapısına sundukları katkılar ile endüstriyel ölçekte grafen üretimi çalışmalarımızda bizi yalnız bırakmayan, ilimizde Ar-Ge ve inovasyon çalışmalarının gerekliliği ve öneminin artırılmasında büyük katkıları bulunan Yüksel TOHUM A.Ş.'ye ve bu firmanın yönetim kurulu başkanı Sayın Mehmet YÜKSEL'e,

Düzenlemiş oldukları proje yarışması ile tez çalışmamı yatırımcılara sunma imkanı veren ve aldığım ödül ile birlikte 5 yıldır akademi-sanayi işbirliği çalışmalarımızı devam ettirdiğimiz Yüksel TOHUM A.Ş.'yi tanımamıza vesile olan Antalya Sanayici ve İş İnsanları Derneği'ne,

Araştırma laboratuvarımızın kurulumunda birlikte çalıştığım, geceleri geç saatlere kadar büyük bir keyifle deney yapma imkanına sahip olduğum, grubumuzda grafen temelli lityum iyon piller üzerine çalışmalarını sürdüren omuz omuza verip pek çok sorunun üstesinden birlikte geldiğim dostum, arkadaşım Yüksek Kimyager Sayın Zehra ERÇİFTÇİ'ye,

Akdeniz üniversitesi kampüsünün neredeyse her adımında bilimi ve bilgiyi konuştuğum, tez çalışmalarım sırasında yaşadığım her türlü problemde hep bir çözüm sunarak bana yardım eden, birlikte bilimsel yayın çalışmalarımı sürdürdüğüm, araştırmaktan, bilimi düşünmekten ve üretmekten hiç pes etmeyen ve bilimsel anlamda çok yönlü bakışa sahip değerli çalışma arkadaşım yüksek lisans öğrencisi Sayın Berkay SUNGUR'a,

Araştırma grubumuzda grafen temelli sodyum iyon piller üzerinde çalışmalarını sürdüren, güler yüzü, sıcacık dostluğu ve arkadaşlığı ile hep yanımda olan doktora öğrencisi Sayın Ali İhsan KÖMÜR'e,

Araştırma grubumuzda grafen temelli lityum hava piller üzerinde çalışmalarını sürdüren, 6 yıldır tanımaktan mutluluk duyduğum Yüksek Kimyager Sayın Aybuke Beysi ONAN'a,

Bu tez çalışmasını, 2020-FDK-5183 nolu proje ile destekleyen Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne,

Dünya genelinde hızla artan enerji depolama ve dönüşümü alanında yapılan çalışmalarda ülkemizin de söz sahibi olabilmesi için bu alanda yetişen bilim insan sayısını arttırmak için 2211-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Doktora Burs Programı 2019/3 ile desteklerini sunan TÜBİTAK-BİDEB yönetimine,

YÖK 100/2000 Öncelikli Alanlara Yönelik Doktora Bursu ile desteklerini sunan YÖK yönetimine,

Doktora tez yazımı sürecinde yaşadığım tüm zorluklarda yanımda olan, destek ve sıcaklıklarını hep yanımda hissettiğim, dostluğun, arkadaşlığın ve dayanışmanın bütün inceliklerini bana yaşatan Sayın Melih KOÇYİĞİT, Merve BİLGİN ÇIKDIN ve Dr. İsmail Veli SEZGİN'e,

12 yıldır tanımaktan büyük bir mutluluk duyduğum, bilgi ve deneyimlerini her zaman bana aktarmaktan çekinmeyen değerli meslek büyüğüm Sayın Dr. Timur TONGUR'a,

Grafik tasarım ve üç boyutlu görsel çizimlerinde bir an olsun tereddüt etmeden desteğini sunan değerli arkadaşım Yüksek lisans öğrencisi Sayın Büşra ATKESEN'e,

Bilgimin, becerilerimin ve mesleki kariyerimin gelişmesinde her daim yanımda olan, karşılıksız sevgi ve sıcaklıklarını bütün hayatım boyunca bana hissettiren, yoğun doktora çalışmalarım sırasında bana destek olmak için yaşam biçimlerini değiştiren, yaşadığım tüm zorluklarda her türlü desteği koşulsuz bir şekilde bana sunan aileme,

sonsuz teşekkür ve şükranlarımı sunuyorum.

AKADEMİK BEYAN

Doktora tezi olarak sunduğum “Heteroatom Katkılı Grafen Sentezi, Karakterizasyonu ve Enerji Depolama ve Dönüşümü Uygulamalarının Araştırılması” adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

17/06/2022

Öğrencinin Adı Soyadı

Çağdaş KIZIL

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

μm	: Mikrometre
μL	: Mikrolitre
mL	: Mililitre
nm	: Nanometre
mAh/g	: Spesifik kapasite birimi
mm	: Milimetre
mg	: Miligram
pM	: Pikometre
ϵ_0	: Dielektrik sabiti
ϵ_r	: Boşluğun dielektrik sabiti
ω	: Açısal hız
θ	: Bragg açısı
η	: Kulombik verim
$\text{\AA}$	: Angstrom
λ	: Dalga boyu
$^{\circ}\text{C}$	: Derece
L_a	: Düzlem içi kristal düzlem boyutu
d	: Düzlemler arası mesafe
A	: İletken levhaların yüzey alanı
A/g	: Akım yoğunluğu birimi
Ar	: Argon
B	: Bor
C	: Kulomb

1D	: 1-boyutlu
2D	: 2-boyutlu
3D	: 3-boyutlu
E	: Enerji yoğunluğu
E_0	: Oksijen indirgeme reaksiyonunun başladığı potansiyel
$E_{1/2}$	: İndirgenme akımının yarı değerindeki potansiyel
eV	: Elektron volt
P	: Güç yoğunluğu
Q	: Yük
dk.	: Dakika
D	: Ortalama kristal büyüklük
D_0	: Difüzyon katsayısı
F	: Farad
F/g	: Spesifik kapasitans birimi
Fe	: Demir
H_2	: Hidrojen molekülü
K	: Kelvin
P	: Fosfor
Pa	: Paskal
Pt	: Platin
M	: Molar
N	: Azot
n	: Elektron transfer katsayısı
Na	: Sodyum
O_2	: Oksijen molekülü
Si	: Silisyum

S	: Kükürt
S_{BET}	: Spesifik yüzey alan
s	: Saniye
t_c	: Şarj süresi
t_d	: Deşarj süresi
sa	: Saat
MΩ	: Megaohm
ΔV	: Potansiyel aralığı
I	: Akım
J	: Akım yoğunluğu
J_k	: Kinetik akım yoğunluğu
v_0	: Kinetik vizkozite
V	: Potansiyel
TPa	: Terapaskal
kW/kg	: Spesifik güç yoğunluğu birimi
Wh/kg	: Spesifik enerji yoğunluğu birimi

Kısaltmalar

AFC	: Alkali yakıt hücresi
BET	: Brunauer-Emmet-Teller
BJH	: Barret-Joyner-Halenda
CeO ₂	: Seryum oksit
CCl ₄	: Karbon tetraklorür
CKE	: Camsı karbon elektrot
CNT	: Karbon nanotüp
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme

DMF	: N,N-dimetil formamid
EDLC	: Elektriksel çift tabaka kapasitörü
EDX	: X ışınları dağılım spektroskopisi
ESR	: Eşdeğer seri direnç
Fe ₂ O ₃	: Demir (III) oksit
Fe ₃ O ₄	: Demir (II, III) oksit
Fe-N-GN	: Demir azot katkılı grafen
FWHM	: Maksimum yüksekliğin yarısındaki tam genişlik
PAFC	: Fosforik asit yakıt hücresi
HCl	: Hidroklorik asit
HClO ₄	: Perklorik asit
H ₂ SO ₄	: Sülfürik asit
HOR	: Hidrojen oksijen reaksiyonu
GCD	: Galvanostatik şarj/deşarj
GO	: Grafen oksit
IPA	: İzopropil alkol
K-L	: Koutecky-Levich
K ₄ [Fe(CN) ₆]	: Potasyum ferrosiyanür
K ₃ [Fe(CN) ₆]	: Potasyum ferrisiyanür
KOH	: Potasyum hidroksit
LiBF ₄	: Lityum tetrafloroborat
LiClO ₄	: Lityum perklorat
Li ₃ N	: Lityum nitrür
LiPF ₆	: Lityum hekzaflorofosfat
Li ₂ SO ₄	: Lityum sülfat
MCFC	: Eriyik karbonat yakıt hücresi

N-GN	: Azot katkılı grafen
PEMFC	: Proton değişim membranlı yakıt hücresi
RE	: Referans elektrot
RHE	: Referans hidrojen elektrot
rGO	: İndirgenmiş grafen oksit
ORR	: Oksijen indirgeme reaksiyonu
SEM	:Taramalı elektron mikroskopyu
SiC	: Silisyum karbür
Si-N-GN	: Silisyum azot katkılı grafen
SiO ₂	: Silisyum dioksit
SOFC	: Katı oksit yakıt hücresi
TEABF ₄	: Tetraetilamonyum tetrafloroborat
TEM	: Geçirimli elektron mikroskopyu
TEOS	:Tetraetoksisilan
XPS	: X-ışınları fotoelektron spektroskopisi
XRD	: X-ışını kırınımı
WE	: Çalışma elektrodu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Elektrokimyasal enerji depolama ve dönüşümü sistemleri (Abbas vd. 2020)	6
Şekil 2.2. Ragon eğrisi (Alpayım, 2014)	7
Şekil 2.3. Yaygın olarak kullanılan kapasitörlerin sınıflandırılması (Béguin ve Fręckowiak, 2013)	8
Şekil 2.4. Kutuplanmış dielektrik kapasitör (İnal, 2016).....	9
Şekil 2.5. Süperkapasitörlerin genel çalışma prensibi (Béguin ve Fręckowiak, 2001)....	10
Şekil 2.6. Gözenekli simetrik karbon elektrodun kullanıldığı yüklü EDLC (Béguin vd. 2014)	11
Şekil 2.7. Elektrokimyasal kapasitörün kapasitif davranış türlerini gösteren voltamogram (Béguin ve Fręckowiak, 2001; Tanrıverdi 2015)	12
Şekil 2.8. Yakıt hücresi çalışma prensibi (Zakaria vd. 2020).....	18
Şekil 2.9. PEM yakıt hücresi ve bileşenleri (Litster ve Mclean, 2004)	19
Şekil 2.10. Değerli metallerin oksijen bağlama kapasiteleri (Nørkov vd. 2004).....	22
Şekil 2.11. İdeal bir yakıt hücresinin polarizasyon eğrisi ve gerilim kayıpları (Abaza vd. 2021)	23
Şekil 2.12. Grafen üretiminde kullanılan aşağıdan yukarı ve yukarıdan aşağı yöntemler (Edward vd. 2013).	26
Şekil 2.13. Grafen isleket yapısına heteroatom katkılanması ve katkılama için yaygın olarak kullanılan elementler (Dai vd. 2014)	27
Şekil 2.14. N-GN ve yapısında bulunabilecek muhtemel fonksiyonel gruplar	27
Şekil 2.15. Grafen, Pt/C ve N-GN malzemelerinin ORR etkinliklerinin karşılaştırılması (Qu vd. 2010).....	29
Şekil 3.1. (a) Solvotermal karışımın hazırlanması, (b) solvotermal reaktörde reaksiyon aşaması, (c) sıvı karışımın kurutulması, (d) kuruma sonrası solvotermal ürün, (e) piroliz aşaması, (f) piroliz edilen ürünün sulu çözeltisinin hazırlanarak ultrasonik işlem uygulanması, (g) vakum düzeneğinde sıvı karışımın su ve derişik asit ile yıkanması ve süzülmesi, (h) nihai ürünün vakum etüvünde kurutulması	35
Şekil 3.2. Solvotermal yöntemle N-GN sentez yöntemi ve bu yöntemde yapılan optimizasyon çalışmaları.....	36
Şekil 3.3. (a) 900 °C’de piroliz işlemi öncesi, (b) piroliz sonrası kayıkçıkların görseli ..	38
Şekil 3.4. (a) N-GN 24 sa., (b) N-GN 48 sa. ve (c) N-GN 72 sa. için reaksiyon süresinin sona ermesi ile 190 °C’de reaktör basınç değerleri	39
Şekil 3.5. (a) N-GN 0,17 Na, (b) N-GN 0,34 Na ve (c) N-GN 0,52 Na örneklerinin solvotermal reaksiyon sonrası oluşan ara ürünlerinin görselleri.....	40

Şekil 3.6. N-GN pH 1, N-GN pH 7 ve N-GN pH 13 örneklerinin piroliz öncesi görselleri.....	41
Şekil 3.7. N-GN pH 1, N-GN pH 7 ve N-GN pH 13 örneklerinin piroliz sonrası görselleri.....	41
Şekil 3.8. Elektrokimyasal testlerin gerçekleştirildiği üç elektrotlu hücre ve hücre standı	43
Şekil 4.1. N-GN 24 sa. (a, b), N-GN 48 sa. (c, d) ve N-GN 72 sa. (e, f) örneklerinin x10.000 (a, c, e) ve x50.000 (b, d, f) büyütmelerde elde edilen SEM görüntüleri.....	46
Şekil 4.2. N-GN 0,17 Na (a, b), N-GN 0,34 Na (c, d) ve N-GN 0,52 Na (e, f) örneklerinin x10.000 (a, c, e) ve x50.000 (b, d, f) büyütmelerde elde edilen SEM görüntüleri	47
Şekil 4.3. N-GN pH 1 (a, b), N-GN pH 7 (c, d) ve N-GN pH 13 (e, f) örneklerinin x10.000 (a, c, e) ve x50.000 (b, d, f) büyütmelerde elde edilen SEM görüntüleri.....	48
Şekil 4.4. a) N-GN 24 sa. b) N-GN 48 sa. ve c) N-GN 72 sa. numunelerinin SEM-EDX görüntüleri ve bu görüntülerdeki bölgelerin elementel bileşimleri.....	49
Şekil 4.5. N-GN 24 sa. (a, b), N-GN 48 sa. (c, d), N-GN 72 sa. (e, f) örneklerinin TEM görüntüleri.....	50
Şekil 4.6. N-GN 0,17 Na (a, b), N-GN 0,34 Na (c, d) ve N-GN 0,52 Na (e, f) TEM görüntüleri	51
Şekil 4.7. N-GN pH 1 (a, b), N-GN pH 7 (c, d) ve N-GN pH 13 (e, f) örneklerinin TEM görüntüleri.....	52
Şekil 4.8. N-GN 24 sa., N-GN 48 sa. ve N-GN 72 sa. örneklerinin N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri	53
Şekil 4.9. N-GN 0,52 Na, N-GN 0,34 Na ve N-GN 0,17 Na numunelerine ait N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri	54
Şekil 4.10. N-GN pH 13, N-GN pH 7 ve N-GN pH 1 numunelerine ait N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri	54
Şekil 4.11. BJH metodu ile elde edilen N-GN 72 sa., N-GN 48 sa. ve N-GN 24 sa. örneklerinin gözenek büyüklüğü dağılımı	55
Şekil 4.12. BJH metodu ile elde edilen N-GN 0,52 Na, N-GN 0,34 Na ve N-GN 0,17 Na örneklerinin gözenek büyüklüğü dağılımı.....	55
Şekil 4.13. BJH metodu ile elde edilen N-GN pH 13, N-GN pH 7 ve N-GN pH 1 örneklerinin gözenek büyüklüğü dağılımı	56
Şekil 4.14. N-GN 72 sa., N-GN 48 sa. ve N-GN 24 sa. numunelerinin XRD desenleri	58
Şekil 4.15. N-GN 0,52 Na, N-GN 0,34 Na ve N-GN 0,17 Na numunelerinin XRD desenleri	58
Şekil 4.16. N-GN pH 13, N-GN pH 7 ve N-GN pH 1 numunelerinin XRD desenleri.....	59
Şekil 4.17. N-GN 24 sa., N-GN 48 sa. ve N-GN 72 sa. örneklerinin Raman spektrumları.....	61

Şekil 4.18. N-GN 0,52 Na, N-GN 0,34 Na ve N-GN 0,17 Na örneklerinin Raman spektrumları.....	61
Şekil 4.19. N-GN pH 13, N-GN pH 7 ve N-GN pH 1 numunelerine ait Raman spektrumları.....	62
Şekil 4.20. N-GN 24 sa., N-GN 48 sa., ve N-GN 72 sa. örneklerinin XPS spektrumları.....	64
Şekil 4.21. N-GN 0,52 Na, N-GN 0,34 Na ve N-GN 0,17 Na örneklerinin XPS spektrumları.....	64
Şekil 4.22. N-GN pH 13, N-GN pH 7 ve N-GN pH 1 örneklerinin XPS spektrumları.....	64
Şekil 4.23. N-GN 24 sa. örneğinin yüksek çözünürlüklü (a) C1s, (b) N1s, (c) O1s spektrumlarının Gaussian eşitliği ile belirlenmiş muhtemel bağlanma türleri ve enerjileri	67
Şekil 4.24. N-GN 48 sa. örneğinin yüksek çözünürlüklü (a) C1s, (b) N1s, (c) O1s spektrumlarının Gaussian eşitliği ile belirlenmiş muhtemel bağlanma türleri ve enerjileri.	67
Şekil 4.25. N-GN 72 sa. örneğinin yüksek çözünürlüklü (a) C1s, (b) N1s, (c) O1s spektrumlarının Gaussian eşitliği ile belirlenmiş muhtemel bağlanma türleri ve enerjileri	68
Şekil 4.26. N-GN 0,17 Na numunesinin yüksek çözünürlüklü (a) C1s, (b) N1s, (c) O1s spektrumlarının Gaussian eşitliği ile belirlenmiş muhtemel bağlanma türleri ve enerjileri	68
Şekil 4.27. N-GN 0,34 Na numunesinin yüksek çözünürlüklü (a) C1s, (b) N1s, (c) O1s spektrumlarının Gaussian eşitliği ile belirlenmiş muhtemel bağlanma türleri ve enerjileri	69
Şekil 4.28. N-GN 0,52 Na numunesinin yüksek çözünürlüklü (a) C1s, (b) N1s, (c) O1s spektrumlarının Gaussian eşitliği ile belirlenmiş muhtemel bağlanma türleri ve enerjileri	69
Şekil 4.29. N-GN pH 1 numunesinin yüksek çözünürlüklü (a) C1s, (b) N1s, (c) O1s spektrumlarının Gaussian eşitliği ile belirlenmiş muhtemel bağlanma türleri ve enerjileri	70
Şekil 4.30. N-GN pH 7 numunesinin yüksek çözünürlüklü (a) C1s, (b) N1s, (c) O1s spektrumlarının Gaussian eşitliği ile belirlenmiş muhtemel bağlanma türleri ve enerjileri	71
Şekil 4.31. N-GN pH 13 numunesinin yüksek çözünürlüklü (a) C1s, (b) N1s, (c) O1s spektrumlarının Gaussian eşitliği ile belirlenmiş muhtemel bağlanma türleri ve enerjileri	71
Şekil 4.32. N-GN 72 sa., N-GN 48 sa. ve N-GN 24 sa. örneklerinin argon ve oksijen ile doyurulmuş 0,1 M HClO ₄ elektrolit çözeltisinde ve 15 mV.s ⁻¹ potansiyel tarama hızında elde edilmiş voltamogramları.....	75
Şekil 4.33. N-GN 0,52 Na., N-GN 0,34 Na ve N-GN 0,17 Na örneklerinin argon ve oksijen ile doyurulmuş 0,1 M HClO ₄ elektrolit çözeltisinde ve 15 mV.s ⁻¹ potansiyel tarama hızında elde edilmiş voltamogramları	76

Şekil 4.34. N-GN pH 13, N-GN pH 7 ve N-GN pH 1 örneklerinin argon ve oksijen ile doyurulmuş 0,1 M HClO ₄ elektrolit çözeltisinde ve 15 mV.s ⁻¹ potansiyel tarama hızında elde edilmiş voltamogramları	76
Şekil 4.35. N-GN 72 sa., N-GN 48 sa. ve N-GN 24 sa. örneklerinin argon ve oksijen ile doyurulmuş 0,1 M KOH elektrolit çözeltisinde ve 15 mV.s ⁻¹ potansiyel tarama hızında elde edilmiş voltamogramları	77
Şekil 4.36. N-GN 0,52 Na, N-GN 0,34 Na ve N-GN 0,17 Na örneklerinin argon ve oksijen ile doyurulmuş 0,1 M KOH elektrolit çözeltisinde ve 15 mV.s ⁻¹ potansiyel tarama hızında elde edilmiş voltamogramları	78
Şekil 4.37. N-GN pH 13, N-GN pH 7 ve N-GN pH 1 örneklerinin argon ve oksijen ile doyurulmuş 0,1 M KOH elektrolit çözeltisinde ve 15 mV.s ⁻¹ potansiyel tarama hızında elde edilmiş voltamogramları	78
Şekil 4.38. N-GN 24 sa. örneğinin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramları	80
Şekil 4.39. N-GN 48 sa. örneğinin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramları	80
Şekil 4.40. N-GN 72 sa. örneğinin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramları	80
Şekil 4.41. N-GN 72 sa., N-GN 48 sa. ve N-GN 24 sa. örneklerinin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde 5 mV/s tarama hızında elde edilmiş voltamogramlarının karşılaştırılması	81
Şekil 4.42. N-GN 0,17 Na örneğinin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramları	82
Şekil 4.43. N-GN 0,34 Na örneğinin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramları	82
Şekil 4.44. N-GN 0,52 Na örneğinin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramları	83
Şekil 4.45. N-GN 0,52 Na, N-GN 0,34 Na ve N-GN 0,17 Na örneklerinin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde 5 mV/s tarama hızında elde edilmiş voltamogramlarının karşılaştırılması	83
Şekil 4.46. N-GN pH 1 örneğinin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramı	84
Şekil 4.47. N-GN pH 7 örneğinin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramı	84
Şekil 4.48. N-GN pH 13 örneğinin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramı	85
Şekil 4.49. N-GN pH 13, N-GN pH 7 ve N-GN pH 1 örneklerinin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde 5 mV/s tarama hızında elde edilmiş voltamogramlarının karşılaştırılması	85
Şekil 4.50. N-GN 24 sa. örneğinin argon ile doyurulmuş 3,0 M H ₂ SO ₄ elektrolit çözeltisinde farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramları	86

Şekil 4.51. N-GN 48 sa. örneğinin argon ile doyurulmuş 3,0 M H ₂ SO ₄ elektrolit çözeltisinde farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramları	86
Şekil 4.52. N-GN 72 sa. örneğinin argon ile doyurulmuş 3,0 M H ₂ SO ₄ elektrolit çözeltisinde farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramları	86
Şekil 4.53. N-GN 24 sa., N-GN 48 sa. ve N-GN 72 sa. örneklerinin argon ile doyurulmuş 3,0 M H ₂ SO ₄ elektrolit çözeltisinde 5 mV/s tarama hızında elde edilmiş voltamogramlarının karşılaştırılması	87
Şekil 4.54. N-GN 0,17 Na örneğinin argon ile doyurulmuş 3,0 M H ₂ SO ₄ elektrolit çözeltisinde farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramları	88
Şekil 4.55. N-GN 0,34 Na örneğinin argon ile doyurulmuş 3,0 M H ₂ SO ₄ elektrolit çözeltisinde farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramları	88
Şekil 4.56. N-GN 0,52 Na örneğinin argon ile doyurulmuş 3,0 M H ₂ SO ₄ elektrolit çözeltisinde farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramları	88
Şekil 4.57. N-GN 0,54 Na, N-GN 0,34 Na ve N-GN 0,17 Na örneklerinin argon ile doyurulmuş 3,0 M H ₂ SO ₄ elektrolit çözeltisinde 5 mV/s tarama hızında elde edilmiş voltamogramlarının karşılaştırılması	89
Şekil 4.58. N-GN pH 1 örneğinin argon ile doyurulmuş 3,0 M H ₂ SO ₄ elektrolit çözeltisinde farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramları	89
Şekil 4.59. N-GN pH 7 örneğinin argon ile doyurulmuş 3,0 M H ₂ SO ₄ elektrolit çözeltisinde farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramları	90
Şekil 4.60. N-GN pH 13 örneğinin argon ile doyurulmuş 3,0 M H ₂ SO ₄ elektrolit çözeltisinde farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramları	90
Şekil 4.61. N-GN pH 13, N-GN pH 7 ve N-GN N-GN pH 1 örneklerinin argon ile doyurulmuş 3,0 M H ₂ SO ₄ elektrolit çözeltisinde 5 mV/s tarama hızında elde edilmiş voltamogramlarının karşılaştırılması	91
Şekil 4.62. N-GN 24 sa. örneğinin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında elde edilen GCD eğrileri.....	92
Şekil 4.63. N-GN 48 sa. örneğinin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında elde edilen GCD eğrileri.....	92
Şekil 4.64. N-GN 72 sa. örneğinin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında elde edilen GCD eğrileri.....	92
Şekil 4.65. N-GN 24 sa., N-GN 48 sa. ve N-GN 72 sa. örneklerinin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde 0,2 A/g akım yoğunluğunda elde edilen GCD eğrilerinin karşılaştırılması	93
Şekil 4.66. N-GN 0,17 Na örneğinin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında elde edilen GCD eğrileri.....	93
Şekil 4.67. N-GN 0,34 Na örneğinin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında elde edilen GCD eğrileri.....	94
Şekil 4.68. N-GN 0,52 Na örneğinin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında akım yoğunluğunda elde edilen GCD eğrileri.....	94

Şekil 4.69. N-GN 0,17 Na, N-GN 0,34 Na ve N-GN 0,52 Na örneklerinin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde 0,2 A/g akım yoğunluğunda elde edilen GCD eğrilerinin karşılaştırılması	94
Şekil 4.70. N-GN pH 1 örneğinin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında elde edilen GCD eğrileri.....	95
Şekil 4.71. N-GN pH 7 örneğinin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde 0,2-20 A/g akım yoğunluğunda elde edilen GCD eğrileri	95
Şekil 4.72. N-GN pH 13 örneğinin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında elde edilen GCD eğrileri.....	96
Şekil 4.73. N-GN pH 1, N-GN pH 7 ve N-GN pH 13 örneklerinin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde 0,2 A/g akım yoğunluğunda elde edilen GCD eğrilerinin karşılaştırılması	96
Şekil 4.74. N-GN 24 sa. örneğinin argon ile doyurulmuş 3,0 M H ₂ SO ₄ elektrolit çözeltisinde 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında elde edilen GCD eğrisi	97
Şekil 4.75. N-GN 48 sa. örneğinin argon ile doyurulmuş 3,0 M H ₂ SO ₄ elektrolit çözeltisinde 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında elde edilen GCD eğrisi	98
Şekil 4.76. N-GN 72 sa. örneğinin argon ile doyurulmuş 3,0 M H ₂ SO ₄ elektrolit çözeltisinde 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında elde edilen GCD eğrisi	98
Şekil 4.77. N-GN 24 sa., N-GN 48 sa. ve N-GN 72 sa. örneklerinin argon ile doyurulmuş 3,0 M H ₂ SO ₄ elektrolit çözeltisinde 0,2 A/g akım yoğunluğunda elde edilen GCD eğrilerinin karşılaştırılması	98
Şekil 4.78. N-GN 0,17 Na örneğinin argon ile doyurulmuş 3,0 M H ₂ SO ₄ elektrolit çözeltisinde 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında elde edilen GCD eğrisi	99
Şekil 4.79. N-GN 0,34 Na örneğinin argon ile doyurulmuş 3,0 M H ₂ SO ₄ elektrolit çözeltisinde 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında elde edilen GCD eğrisi	99
Şekil 4.80. N-GN 0,52 Na örneğinin argon ile doyurulmuş 3,0 M H ₂ SO ₄ elektrolit çözeltisinde 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında elde edilen GCD eğrisi	100
Şekil 4.81. N-GN 0,17 Na, N-GN 0,34 Na ve N-GN 0,52 Na örneklerinin argon ile doyurulmuş 3,0 M H ₂ SO ₄ elektrolit çözeltisinde 0,2 A/g akım yoğunluğunda elde edilen GCD eğrisinin karşılaştırılması	100
Şekil 4.82. N-GN pH 1 örneğinin argon ile doyurulmuş 3,0 M H ₂ SO ₄ elektrolit çözeltisinde 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında elde edilen GCD eğrisi	101
Şekil 4.83. N-GN pH 7 örneğinin argon ile doyurulmuş 3,0 M H ₂ SO ₄ elektrolit çözeltisinde 0,2 A/g akım yoğunluğunda elde edilen GCD eğrisi	101
Şekil 4.84. N-GN pH 13 örneğinin argon ile doyurulmuş 3,0 M H ₂ SO ₄ elektrolit çözeltisinde 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında elde edilen GCD eğrisi	101
Şekil 4.85. N-GN pH 1, N-GN pH 7 ve N-GN pH 13 örneklerinin argon ile doyurulmuş 3,0 M H ₂ SO ₄ elektrolit çözeltisinde 0,2 A/g akım yoğunluğunda elde edilen GCD eğrilerinin karşılaştırılması	102
Şekil 4.86. N-GN 24 sa., N-GN 48 sa., N-GN 72 sa., N-GN 0,17 Na, N-GN 0,34 Na, N-GN 0,52 Na, N-GN pH 1, N-GN pH 7 ve N-GN pH 13 örneklerinin 6,0 M KOH	

(a), (c), (e) ve 3,0 M H ₂ SO ₄ (b), (d), (f) elektrolit çözeltilerinde farklı akım yoğunluklarında hesaplanan spesifik kapasitans değerleri	111
Şekil 4.87. N-GN 24 sa., N-GN 48 sa., N-GN 72 sa., N-GN 0,17 Na, N-GN 0,34 Na, N-GN 0,52 Na, N-GN pH 1, N-GN pH 7 ve N-GN pH 13 3,0 M H ₂ SO ₄ (a), (c), (e) ve 6,0 M KOH (b), (d), (f) elektrolit çözeltilerinde 0,2-20 A/g akım yoğunluğunda elde edilen Ragon eğrileri	113
Şekil 4.88. Si-N-GN'nin muhtemel molekül yapısı	115
Şekil 4.89. N-GN (a, b), Si-N-GN (c, d) ve Fe-N-GN (e, f) örneklerinin x10.000 (a), (c), (e) ve x50.000 (b), (d), (f) büyütmelede elde edilen SEM görüntüleri	116
Şekil 4.90. (a) N-GN, (b) Si-N-GN ve (c) Fe-N-GN'nin SEM-EDX görüntüleri ve C, N, O, Si ve Fe elementlerinin oranları	117
Şekil 4.91. N-GN'nin belirli bir bölgesinin kesitinden alınan SEM-EDX görüntüsü ve ilgili kesitte belirlenen elementler	118
Şekil 4.92. Si-N-GN'nin belirli bir bölgesinin kesitinden alınan SEM-EDX görüntüsü ve ilgili kesitte belirlenen elementler	119
Şekil 4.93. Fe-N-GN'nin belirli bir bölgesinin kesitinden alınan SEM-EDX görüntüsü ve ilgili kesitte belirlenen elementler	120
Şekil 4.94. N-GN (a, b), Si-N-GN (c, d) ve Fe-N-GN (e, f) örneklerinin TEM görüntüleri	121
Şekil 4.95. N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerine ait N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri	122
Şekil 4.96. BJH metodu ile elde edilen N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerinin gözenek büyüklüğü dağılımı	123
Şekil 4.97. N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerinin XRD desenleri	124
Şekil 4.98. N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN numunelerine ait Raman spektrumları	125
Şekil 4.99. N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerine ait XPS spektrumları. Elementlerin temel piklerine ait bağlanma enerjileri sırasıyla; C1s: 284,5 eV; N1s: 399,9 eV; O1s: 531,3 eV; Si2p:102,5 eV; Si2s: 153,1 eV, Fe2p3: 722,8 eV	126
Şekil 4.100. N-GN örneğinin yüksek çözünürlüklü (a) C1s, (b) N1s, (c) O1s spektrumlarının Gaussian eşitliği ile belirlenmiş muhtemel bağlanma türleri ve enerjileri	128
Şekil 4.101. Si-N-GN için yüksek çözünürlüklü C1s (a), N1s (b), O1s (c) ve Si2p (d) spektrum verilerinin Gaussian eşitliği ile belirlenen muhtemel bağlanma türleri ve bağlanma enerjileri	129
Şekil 4.102. Fe-N-GN için yüksek çözünürlüklü C1s (a), N1s (b), O1s (c) ve Fe2p3 (d) spektrum verilerinin Gaussian eşitliği ile belirlenen muhtemel bağlanma türleri ve bağlanma enerjileri	130
Şekil 4.103. N-GN, Si-N-GN, Fe-N-GN ve Pt/C'nin argon ve oksijen ile doyurulmuş 0,1 M elektrolit çözeltisinde ve 15 mV.s ⁻¹ potansiyel tarama hızında elde edilmiş voltamogramları	131

Şekil 4.104. 0,1 M KOH elektrolit çözeltisinde hidrodinamik voltametri tekniği kullanılarak tekniği kullanılarak çalışma elektrodunun 0, 400, 600, 800, 1600 ve 2400 rpm hızında döndürülmesi ile CKE (a), grafen (b), N-GN (c), Si-N-GN (d), Fe-N-GN (e), Pt/C (f) için elde edilen voltamogramlar	132
Şekil 4.105. CKE, ticari grafen, N-GN, Si-N-GN, Fe-N-GN ve ticari Pt/C örneklerinin döner disk elektrot kullanılarak oksijen ile doyurulmuş 0,1 M KOH elektrolit çözeltisinde 15 mV/s tarama hızında ve 1600 rpm dönme hızında elde edilen voltamogramları	133
Şekil 4.106. N-GN (a), Si-N-GN (b), Fe-N-GN (c) ve Pt/C (d) örneklerine ait K-L eğrileri	134
Şekil 4.107. N-GN, Si-N-GN, Fe-N-GN ve Pt/C örneklerinin K-L eğrilerinden elde edilen verilerin işlenmesi ile her bir örneğin O ₂ molü başına hesaplanan elektron transfer katsayıları (n)	135
Şekil 4.108. Kronoamperometri tekniği kullanılarak N-GN, Si-N-GN, Fe-N-GN ve Pt/C örneklerinin oksijen ile doyurulmuş 0,1 M KOH elektrolit çözeltisinde 15 mV/s tarama hızında 0,50 V'de (RHE) elde edilen dayanıklılık (a) ve metanol tolerans testi sonuçları (b)	136
Şekil 4.109. N-GN'nin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogram	137
Şekil 4.110. Si-N-GN'nin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramı	137
Şekil 4.111. Fe-N-GN'nin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramı	138
Şekil 4.112. N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerinin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde 5 mV/s tarama hızında elde edilmiş voltamogramlarının karşılaştırılması	139
Şekil 4.113. N-GN'nin argon ile doyurulmuş 3,0 M H ₂ SO ₄ elektrolit çözeltisinde farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramları	139
Şekil 4.114. Si-N-GN'nin argon ile doyurulmuş 3,0 M H ₂ SO ₄ elektrolit çözeltisinde farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramları	139
Şekil 4.115. Fe-N-GN'nin argon ile doyurulmuş 3,0 M H ₂ SO ₄ elektrolit çözeltisinde farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramları	140
Şekil 4.116. N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN'nin argon ile doyurulmuş 3,0 M H ₂ SO ₄ elektrolit çözeltisinde 5 mV/s tarama hızında elde edilmiş voltamogramlarının karşılaştırılması	140
Şekil 4.117. N-GN örneğinin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında elde edilen GCD eğrileri.....	141
Şekil 4.118. Si-N-GN örneğinin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında elde edilen GCD eğrileri.....	141
Şekil 4.119. Fe-N-GN örneğinin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında elde edilen GCD eğrileri.....	142

Şekil 4.120. N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerinin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde 0,2 A/g akım yoğunluğunda elde edilen GCD eğrilerinin karşılaştırılması	142
Şekil 4.121. N-GN örneğinin argon ile doyurulmuş 3,0 M H ₂ SO ₄ elektrolit çözeltisinde 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında elde edilen GCD eğrileri.....	143
Şekil 4.122. Si-N-GN örneğinin argon ile doyurulmuş 3,0 M H ₂ SO ₄ elektrolit çözeltisinde 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında elde edilen GCD eğrileri.....	143
Şekil 4.123. Fe-N-GN örneğinin argon ile doyurulmuş 3,0 M H ₂ SO ₄ elektrolit çözeltisinde 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında elde edilen GCD eğrileri.....	144
Şekil 4.124. N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerinin argon ile doyurulmuş 3,0 M H ₂ SO ₄ elektrolit çözeltisinde 0,2 A/g akım yoğunluğunda elde edilen GCD eğrilerinin karşılaştırılması	144
Şekil 4.125. N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN'nin 6,0 M KOH (a) ve 3,0 M H ₂ SO ₄ (b) elektrolit çözeltilerinde farklı akım yoğunluklarında hesaplanan spesifik kapasitans değerlerinin karşılaştırılması.....	148
Şekil 4.126. N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerinin 6,0 M KOH (a) ve 3,0 M H ₂ SO ₄ (b) elektrolit çözeltilerinde 0,2-20 A/g akım yoğunluğunda elde edilen Ragon eğrileri	149

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Elektrokimyasal enerji depolama ve dönüşümü sistemlerinin performanlarının karşılaştırılması (Mirzaeian vd. 2017)	7
Çizelge 2.2. Süperkapasitörler ile lityum iyon bataryaların spesifik özelliklerinin karşılaştırılması (Libich vd. 2018)	13
Çizelge 2.3. Süperkapasitör türlerinde yaygın olarak kullanılan malzemeler ve bu malzemelerin kapasitansları ile çevrim kararlılıklarının karşılaştırılması (Li vd. 2014)..	13
Çizelge 2.4. Süperkapasitörlerde kullanılan elektrolit türleri, elektrokimyasal çalışma aralıkları, iyonik iletkenlikleri, vizkoziteleri, maliyetleri ve iyon boyutları (Béguin ve Fręckowiak, 2013)	15
Çizelge 2.5. Karbon, metal oksit ve kompozit karbon/metal oksit'in karakteristik özellikleri ve elektrot performanslarının karşılaştırılması (Zhi vd. 2013)	16
Çizelge 2.6. Yakıt hücresi çeşitlerinin spesifik özellikleri (Fırtına, 2008; Peighambardoust vd. 2009).....	20
Çizelge 2.7. Asidik ve bazik elektrolit çözelti koşullarında gerçekleşebilecek muhtemel ORR'nin reaksiyonları (Zheng vd. 2012).	21
Çizelge 2.8. Karbon temelli malzemelerin özellikleri (Choi vd. 2012).....	24
Çizelge 2.9. Literatürde kullanılan azot katkılı grafen üretim yöntemleri, katkılama için kullanılan azot kaynağı, sentez değişkenleri ve katkılama ile elde edilen azot oranları (%) (Wang vd. 2012; Rao vd. 2014).....	30
Çizelge 4.1. N-GN 24 sa., N-GN 48 sa. , N-GN 72 sa., N-GN 0,17 Na, N-GN 0,34 Na, N-GN 0,52 Na, N-GN 1, N-GN pH 7 ve N-GN pH 13 örneklerinin yüzey alan (m^2/g), mikro gözenek hacmi ($cm^3.gr^{-1}$), mezo gözenek hacmi ($cm^3.gr^{-1}$), toplam gözenek hacmi (cm^3/gr) ve ortalama gözenek çapı (nm) değerleri.....	57
Çizelge 4.2. N-GN 24 sa., N-GN 48 sa. , N-GN 72 sa., N-GN 0,17 Na, N-GN 0,34 Na, N-GN 0,52 Na, N-GN pH 1, N-GN pH 7 ve N-GN 13 örneklerine ait 2 θ kırınım açıları ile XRD verilerinden elde edilen d , D ve FWHM değerleri	60
Çizelge 4.3. N-GN 24 sa., N-GN 48 sa. , N-GN 72 sa., N-GN 0,17 Na, N-GN 0,34 Na, N-GN 0,52 Na, N-GN pH 1, N-GN pH 7 ve N-GN 13 örneklerinin Raman spektroskopisi verilerinden elde edilen D ve G raman kayması verileri (cm^{-1}) ile bu veriler kullanılarak elde edilen I_D ve I_G ile L_a değerleri.....	62
Çizelge 4.4. N-GN 24 sa., N-GN 48 sa. , N-GN 72 sa., N-GN 0,17 Na, N-GN 0,34 Na, N-GN 0,52 Na, N-GN pH 1, N-GN pH 7 ve N-GN 13 örneklerinin XPS spektrumlarından elde edilen C1s, N1s ve O1s temel piklerin bağlanma enerjileri	65
Çizelge 4.5. XPS ölçümlerine göre N-GN 24 sa., N-GN 48 sa. , N-GN 72 sa., N-GN 0,17 Na, N-GN 0,34 Na, N-GN 0,52 Na, N-GN pH 1, N-GN pH 7 ve N-GN 13 malzemelerinde bulunan C, N ve O element atomlarının yüzde bileşimi (% at.).....	65
Çizelge 4.6. N-GN 24 sa., N-GN 48 sa., N-GN 72 sa., N-GN 0,17 Na, N-GN 0,34 Na, N-GN 0,52 Na, N-GN pH 1, N-GN pH 7 ve N-GN pH 13 örneklerinin yüksek çözünürlüklü C1s spektrum verilerinin detaylı pik çözümlemesi yapılması ile muhtemel karbon foksijenel gruplarının bağlı oranları (%).....	72

Çizelge 4.7. N-GN 24 sa., N-GN 48 sa., N-GN 72 sa., N-GN 0,17 Na, N-GN 0,34 Na, N-GN 0,52 Na, N-GN pH 1, N-GN pH 7 ve N-GN pH 13 örneklerinin yüksek çözünürlüklü N1s spektrum verilerinin detaylı pik çözümlemesi yapılması ile belirlenen muhtemel azot foksiyonel gruplarının bağıl oranları (%)	73
Çizelge 4.8. N-GN 24 sa., N-GN 48 sa., N-GN 72 sa., N-GN 0,17 Na, N-GN 0,34 Na, N-GN 0,52 Na, N-GN pH 1, N-GN pH 7 ve N-GN pH 13 örneklerinin yüksek çözünürlüklü O1s spektrum verilerinin detaylı pik çözümlemesi yapılması ile belirlenen muhtemel oksijen foksiyonel gruplarının bağıl oranları (%)	74
Çizelge 4.9. N-GN 24 sa., N-GN 48 sa., N-GN 72 sa., N-GN 0,17 Na, N-GN 0,34 Na, N-GN 0,52 Na, N-GN pH 1, N-GN pH 7 ve N-GN pH 13 örneklerinin oksijenle doygun 0,1 M KOH ve 0,1 M HClO ₄ elektrolit çözeltilerinde, 15 mV.s ⁻¹ potansiyel tarama hızında elde edilmiş voltamogramlarından belirlenen E ₀ (V) ve E _{1/2} (V) değerleri.....	79
Çizelge 4.10. 6,0 M KOH elektrolit çözeltilisinde N-GN 24 sa., N-GN 48 sa. ve N-GN 72 sa. örneklerinin 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında elde edilen GCD verilerinden hesaplanan spesifik kapasitans (F/g), spesifik enerji yoğunluğu (Wh/kg), spesifik güç yoğunluğu (W/kg) ve kulombik verim değerleri (%)	104
Çizelge 4.11. 6,0 M KOH elektrolit çözeltilisinde N-GN 0,17 Na, N-GN 0,34 Na ve N-GN 0,52 Na örneklerinin 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında elde edilen GCD verilerinden hesaplanan spesifik kapasitans (F/g), spesifik enerji yoğunluğu (Wh/kg), spesifik güç yoğunluğu (W/kg) ve kulombik verim değerleri (%)	105
Çizelge 4.12. 6,0 M KOH elektrolit çözeltilisinde N-GN pH 1, N-GN pH 7 ve N-GN pH 13 örneklerinin 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında elde edilen GCD verilerinden hesaplanan spesifik kapasitans (F/g), spesifik enerji yoğunluğu (Wh/kg), spesifik güç yoğunluğu (W/kg) ve kulombik verim değerleri (%)	106
Çizelge 4.13. 3,0 M H ₂ SO ₄ elektrolit çözeltilisinde N-GN 24 sa., N-GN 48 sa. ve N-GN 72 sa. örneklerinin 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında elde edilen GCD verilerinden hesaplanan spesifik kapasitans (F/g), spesifik enerji yoğunluğu (Wh/kg), spesifik güç yoğunluğu (W/kg) ve kulombik verim değerleri (%)	108
Çizelge 4.14. 3,0 M H ₂ SO ₄ elektrolit çözeltilisinde N-GN 0,17 Na, N-GN 0,34 Na ve N-GN 0,52 Na örneklerinin 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında elde edilen GCD verilerinden hesaplanan spesifik kapasitans (F/g), spesifik enerji yoğunluğu (Wh/kg), spesifik güç yoğunluğu (W/kg) ve kulombik verim değerleri (%)	109
Çizelge 4.15. 3,0 M H ₂ SO ₄ elektrolit çözeltilisinde N-GN pH 1, N-GN pH 7 ve N-GN pH 13 örneklerinin 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında elde edilen GCD verilerinden hesaplanan spesifik kapasitans (F/g), spesifik enerji yoğunluğu (Wh/kg), spesifik güç yoğunluğu (W/kg) ve kulombik verim değerleri (%)	110
Çizelge 4.16. N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerinin yüzey alan (m ² /g), mikro gözenek hacmi (cm ³ .gr ⁻¹), mezo gözenek hacmi (cm ³ .gr ⁻¹), toplam gözenek hacmi (cm ³ /gr ⁻¹) ve ortalama gözenek çapı (nm) değerleri	123
Çizelge 4.17. N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerine ait 2θ ile XRD verilerinden elde edilen d, D ve FWHM değerleri	124

Çizelge 4.18. N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerine ait Raman spektroskopisi verilerinden elde edilen D ve G raman kayması verileri (cm^{-1}) ile bu veriler kullanılarak elde edilen I_D ve I_G ile L_a değerleri	126
Çizelge 4.19. XPS ölçümlerine göre N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN malzemelerinde bulunan C, N, O, Si ve Fe element atomlarının yüzde bileşimi (% at.).....	127
Çizelge 4.20. N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN'nin oksijence doymuş 0,1 M KOH elektrolit çözeltisinde, 15 mV.s^{-1} potansiyel tarama hızında elde edilmiş voltamogram verilerinden belirlenen E_o (V) ve $E_{1/2}$ (V) değerleri	131
Çizelge 4.21 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerinin GCD yöntemi ile 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında elde edilen spesifik kapasitans (F/g), spesifik enerji yoğunluğu (Wh/kg), spesifik güç yoğunluğu (W/kg) ve kulombik verim değerleri (%).....	145
Çizelge 4.22. 3,0 M H_2SO_4 elektrolit çözeltisinde N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerinin GCD yöntemi ile 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında elde edilen spesifik kapasitans (F/g), spesifik enerji yoğunluğu (Wh/kg), spesifik güç yoğunluğu (W/kg) ve kulombik verim değerleri (%).....	147

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
ÖNSÖZ	v
AKADEMİK BEYAN	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xxii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK TARAMASI	4
2.1. Elektrokimyasal Enerji Depolama ve Dönüşümü Sistemleri	4
2.1.1. Kapasitörler.....	8
2.1.2. Süperkapasitörler	10
2.1.2.1. EDLC	11
2.1.2.2. Psödokapasitörler	12
2.1.2.3. Hibrit kapasitörler	13
2.1.2.4. Süperkapasitör performansını etkileyen faktörler	13
2.1.3. Yakıt hücreleri	16
2.1.3.1. Proton değişim membran yakıt hücreleri (PEMFC)	18
2.1.3.2. Alkali yakıt hücreleri (AFC)	19
2.1.3.3. Fosforik asit yakıt hücreleri (PAFC).....	19
2.1.3.4. Eriyik karbonat yakıt hücreleri (MCFC).....	20
2.1.3.5. Katı oksit yakıt hücreleri (SOFC)	20
2.1.4. ORR ve HOR.....	20
2.1.5. Yakıt hücrelerinde polarizasyon kaynakları	22
2.2. Karbon Temelli Malzemeler: Grafen	23
2.3. Grafen üretim yöntemleri	25
2.4. N-GN	26
2.4.1. CVD yöntemi ile N-GN üretimi	30
2.4.2. Grafit temelli N-GN üretilmesi.....	30
2.4.3. Bilyalı değirmen (Ball-Mill) yöntemi ile N-GN üretimi	31
2.4.4. Ark-deşarj yöntemi ile N-GN üretimi.....	31
2.4.5. Solvotermal yöntem ile N-GN üretimi	31

3. MATERYAL VE METOT	34
3.1. Solvotermal Yöntemle N-GN Sentezi ve Gözlemler	34
3.1.1. Farklı piroliz sıcaklığı koşullarında N-GN üretimi	37
3.1.2. Reaksiyon süresinin etkisi	38
3.1.3. İndirgen Na miktarının etkisi.....	39
3.1.4. pH kontrollü nötralizasyon işlemleri ile N-GN üretimi.....	40
3.2. Yapısal Karakterizasyon.....	42
3.3. Elektrokimyasal Karakterizasyon.....	42
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	44
4.1. N-GN Örneklerinin Yapısal Karakterizasyonu	45
4.1.1. N-GN örneklerinin SEM görüntüleri.....	45
4.1.2. N-GN örneklerinin TEM görüntüleri.....	49
4.1.3. N-GN örneklerinin yüzey alan ve gözenek dağılımı verileri.....	53
4.1.4. N-GN örneklerinin XRD verileri.....	57
4.1.5. N-GN örneklerinin Raman spektrum verileri	60
4.1.6. N-GN örneklerinin XPS spektrum verileri	63
4.2. N-GN Örneklerinin Elektrokimyasal Karakterizasyonu	74
4.2.1. N-GN örneklerinin ORR etkinliklerinin belirlenmesi	74
4.2.2. N-GN örneklerinin kapasitif davranışlarının belirlenmesi	79
4.3. Silisyum ve Demir Katkılı N-GN.....	114
4.4. Silisyum ve Demir Katkılı N-GN Sentezi.....	114
4.4.1. N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerinin SEM görüntüleri	115
4.4.2. N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerinin TEM görüntüleri.....	121
4.4.3. N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerinin yüzey alan ve gözenek dağılımı verileri.....	122
4.4.4. N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerinin XRD verileri	124
4.4.5. N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerinin Raman spektrum verileri	125
4.4.6. N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerinin XPS spektrum verileri	126
4.4.7. N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerinin ORR etkinliklerinin belirlenmesi.....	130
4.4.8. N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerinin kapasitif davranışlarının belirlenmesi.....	137
5. SONUÇLAR	150
6. KAYNAKLAR	153
ÖZGEÇMİŞ	

1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun hızla artışı ile birlikte enerji tüketimi de artmaktadır. Bu durum, fosil yakıtların enerji üretiminde kullanımından dolayı artan sera gazı emisyonlarına ve çevre kirliliğine ek olarak enerji arzında da sorunlara yol açmaktadır (Huang vd. 2016). Yapılan araştırmalara göre dünya genelinde enerji tüketiminin 2050 yılında iki katına, 2100 yılında ise üç katına çıkacağı öngörülmektedir. Enerji üretiminde yaygın olarak kullanılan fosil yakıtlardan açığa çıkacak gazların neden olacağı sera gazı emisyonu nedeniyle 2100 yılında küresel sıcaklık artışının 5 °C olması beklenmektedir (Cox vd. 2000; Manthriam vd. 2008; Dunn vd. 2011). Bu problemin çözülmesi için gelişmiş ve gelişmekte olan ülkeler yeni enerji politikaları ve uygulamalarını hayata geçirmektedir. Bu uygulamalar kapsamında, dünyanın sürdürülebilir kalkınmasını sağlamak için temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı ile ilgili enerji üretimi çalışmaları hız kazanmıştır. Ancak, yenilenebilir enerji kaynaklarından enerji üretimi çevresel koşullara bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Bu duruma ek olarak, alternatif ve yenilebilir enerji kaynaklarından üretilen enerjinin istenildiğinde kullanımının gerçekleşmesi için depolanması gerekliliği öne çıkmaktadır (Hadjipaschalis vd. 2009; Huang vd. 2016). Bu nedenle, dünya genelinde çok sayıda araştırmacı artan enerji talebini karşılamak için sürdürülebilir alternatif enerji sistemleri üzerine çalışmalar yürütmektedir. Bu çalışmalar, elektrokimyasal enerji sistemlerinden olan lityum iyon batarya, süperkapasitör ve yakıt hücreleri üzerinde yoğunlaşmaktadır (Zhu vd. 2012).

Elektrokimyasal enerji dönüşüm sistemlerinden biri olan yakıt hücreleri temiz ve sürdürülebilir enerji üretim imkanı sunmaktadır. Yakıt hücreleri, fosil yakıtların yakılmasıyla üretilen geleneksel enerji sistemlerden farklı olarak kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürürler. Bu enerji dönüşüm sistemlerinin yüksek enerji verimliliği (yaklaşık %85), enerji üretimi sırasında neredeyse hiç kirlilik oluşturmaması ve büyük ölçekli uygulamalara imkan vermesiyle diğer sistemlerden ayrılmaktadır (Zhang ve Dai 2012). Genel olarak, yakıt hücrelerinde anoda gönderilen hidrojen gazı, elektrot yüzeyinde proton ve elektronlara dönüşmektedir. Elektronlar, akım toplayıcı ile hidrojen iyonu ise hidrojen iyonu geçiren membran sayesinde katoda ulaşır ve burada oksijen gazı ile tepkimeye girerek su ve elektrik üretilir (Kirubakaran vd. 2009). Katotta gerçekleşen oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR), oksijenin yüksek bağ enerjisi sebebiyle (498 kJ/mol) yüksek polarizasyon direncine sahiptir (Ma vd. 2019). Dolayısıyla, bu reaksiyonun gerçekleşmesi için düşük sıcaklık yakıt hücrelerinde iletken karbon yüzeyine adsorbe olmuş Pt (Pt/C) kullanılmaktadır (Greeley vd. 2009). Pt'in yüksek maliyeti, dünyada rezervlerinin sınırlı olması, metanol ve karbonmonoksit düşük tolerans göstermesi, düşük akım yoğunluğu ve düşük döngü ömrüne sahip olması gibi sebeplerden dolayı yakıt hücrelerinde elektrokatalizör olarak alternatif malzeme arayışı hız kazanmıştır (Jaouen vd. 2011; Ambrosi vd. 2014; Liu vd. 2016). Özellikle, karbon temelli malzemelere yapılan heteroatom katkısıyla bu malzemelerin ORR etkinliklerinin arttığı belirlenmesi, heteroatom katkılı karbon malzemelerin düşük sıcaklık yakıt hücrelerinde elektrokatalizör olarak kullanılabilme ihtimalini doğurmuştur (Gong vd. 2009; Liu vd. 2016). Karbon temelli malzemelerden olan grafen, karbon atomlarının hibritleşmesi sonucu oluşmuş bal peteği yapısında 2D bir malzemedir (Novoselov vd. 2009; Hassan vd. 2013; Raccihini vd. 2015). Sahip olduğu yüksek elektriksel iletkenlik, yüzey alan, kimyasal kararlılık ve mekanik dayanım gibi özellikler

grafeni diğer karbon temelli malzemelerden ayırmaktadır (Choi vd. 2012). Düşük ORR etkinliği bulunan grafenin elektronik yapısı modüle edilerek elde edilen heteroatom katkılı grafen malzemelerinin yakıt hücrelerinde, yüksek ORR etkinliği gösterdiği bilinmektedir (Qu vd. 2010; Lemes vd. 2019). Özellikle, azot katkılama ile oluşan azot içerikli fonksiyonel gruplar (piridinik azot, grafitik azot) grafene ORR etkinliği kazandırmaktadır (Fu vd. 2014; Bian vd. 2020).

Süperkapasitörler, yüksek güç yoğunluğu, yüksek çevrim ömürleri, hızlı şarj-deşarj oranları ve iyi elektrokimyasal kararlılık göstermeleri sebebiyle enerji depolama alanında kullanılan en önemli sistemlerdendir (Liu vd. 2020). Bilinen dielektrik kapasitörlere göre daha yüksek oranda enerji depolayabilme özelliğine sahip olan süperkapasitörler, sahip oldukları bu enerjiyi elektrokimyasal pillere göre yaklaşık on kat daha fazla hızda aktarabilmektedirler (González vd. 2016). Süperkapasitörler enerjiyi depolama şekline göre elektriksel çift tabaka kapasitörler (EDLC), psödokapasitörler ve hibrit kapasitörler olmak üzere üçe ayrılırlar. EDLC’de enerji, elektrot-elektrolit ara yüzeyinde faradaik olmayan reaksiyonla depolanır. Bu kapasitörlerde elektrot olarak yüksek spesifik yüzey alan, elektriksel iletkenlik ve gözenekliliğe sahip karbon temelli malzemeler (aktif karbon, karbon aerogel, karbon nanotüp, grafen vd.) kullanılmaktadır (Du vd. 2010). Psödokapasitörler, EDLC kapasitörlerden farklı olarak elektrot-elektrolit ara yüzeyinde faradaik yani redoks tepkimesinin meydana gelerek enerjinin depolandığı sistemlerdir. Bu kapasitörlerde elektrot malzemesi olarak metal oksitler ve iletken polimerler gibi malzemeler kullanılmaktadır. Hibrit kapasitörler ise EDLC ve psödokapasitörlerin yapısında bulunan elektrot malzemelerinin birlikte kullanılması ile elde edilen elektrot-elektrolit ara yüzeyinde faradaik ve faradaik olmayan reaksiyonların birlikte gerçekleştiği ve böylece yüksek kapasitans değerlerine ulaşıldığı sistemlerdir (Jeong 2011; González vd. 2016). Süperkapasitörlerde, faradaik ve faradaik olmayan reaksiyonların birlikte gerçekleştiği ve bu sayede yüksek kapasitans değerlerine ulaşılmasına olanak sağlayan karbon temelli yeni malzemelerin geliştirilmesi büyük önem arz etmektedir. Karbon temelli malzemelerden biri olan grafenin yüksek elektriksel iletkenliğe, yüksek teorik spesifik yüzey alana, yüksek mekanik dayanımave elektrokimyasal kararlılığa sahip olması grafeni diğer karbon malzemelerden ayırmaktadır (Wen vd. 2012). EDLC davranışı gösteren grafenin katkılanması ile grafen yapısında elektrolit ile redoks reaksiyonları gerçekleştirebilen kusurlu bölgeler oluşmaktadır. Bu bölgeler grafen yapısında psödokapasitif etki oluşturmaktadır. Bu durum, katkılı grafenin elektrot olarak kullanılmasıyla süperkapasitörlerde yüksek kapasitansın elde edilmesine neden olmaktadır (Choi vd. 2012; Xue vd. 2015). Bu kapsamda, özellikle azot katkılı grafen (N-GN) gibi katkılı grafenlerin süperkapasitörlerde elektrot olarak kullanımı ile yüksek kapasitans değerlerine ulaşıldığı literatür çalışmaları ile belirlenmiştir (Vermisoglou vd. 2015; Faisal vd. 2017; Xu vd. 2018).

N-GN’nin elektrot malzemesi olarak kullanılmasıyla yakıt hücrelerinde kullanılan Pt/C’ye yaklaşık olarak eşdeğer katalitik aktivite, süperkapasitörlerde ise yüksek spesifik kapasitans değerlerinin elde edilmesi, bu malzemenin sentez çalışmalarını hızlandırmıştır. Yapılan çalışmalarda yukarıdan aşağı ve aşağıdan yukarı yaklaşımı uygulanarak N-GN üretimi gerçekleştirilmektedir (Choi vd. 2012). Yukarıdan aşağı yaklaşımı iki basamakta N-GN üretimini içermektedir ve bu yaklaşımda ilk olarak grafit kullanılarak grafen oksit (GO) üretilmekte, daha sonra azot kaynağı sentez

ortamına ilave edilerek N-GN üretilmektedir. Bu yaklaşımın dezavantajları maliyetli olması, toksik kimyasal malzeme kullanımını içermesi ve endüstriyel ölçekte üretime uygun olmamasıdır. Aşağıdan yukarı yaklaşımında ise grafit yerine karbon kaynağı olarak genellikle organik moleküller kullanılarak N-GN sentezi yapılmaktadır. N-GN'nin elektrokimyasal enerji depolama ve dönüşümü sistemlerinde etkin bir şekilde kullanılabilmesi için tek basamakta ve yüksek kalitede üretilmesi gerekmektedir. Bu durum, aşağıdan yukarı yaklaşımlarının önemini arttırmaktadır (Chua ve Pumera 2014). Tek basamakta N-GN sentezinin yapılabildiği solvotermal yöntemin öne çıkan avantajları hem azot içeriğinin ve gözenek dağılımının kontrol edilebilmesi hem de yüksek kalitede grafen üretilmesidir (Lu vd. 2013). Literatür çalışmaları incelendiğinde solvotermal yöntem kullanılarak grafen ve katkılı grafen sentezi çalışmalarının sınırlı sayıda olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, sentez aşamalarında reaksiyon süresi, kullanılan indirgen miktarı ve sıvı karışım pH koşullarının optimize edilmediği gözlenmiştir.

Bu tez çalışmasının amacı, elektrokimyasal enerji depolama ve dönüşümü alanında kullanılmak üzere heteroatom katkılı grafen malzemelerin solvotermal yöntemle tek basamakta sentezlenmesi ve bu malzemelerin yapısal ve elektrokimyasal karakterizasyonlarının gerçekleştirilmesidir. Ayrıca, sentezlenen bu malzemelerin süperkapasitörlerde asidik ve bazik sulu elektrolit çözeltilerinde kapasitatif performanslarının belirlenmesi ve yakıt hücrelerinde katot elektrokatalizör etkinliğinin test edilmesi planlanmıştır.

2. KAYNAK TARAMASI

2.1. Elektrokimyasal Enerji Depolama ve Dönüşümü Sistemleri

Günümüzde enerji, dünya ekonomisini, insanların yaşam biçimini, çevre ve insan sağlığını etkileyen merkezi bir toplumsal gereksinimdir (Manthiram vd. 2008). İnsan nüfusunun artması, gelişmekte olan ülkelerdeki hızlı büyüme ve teknolojik gelişmelerle birlikte elektrikli cihaz sayısındaki artış, son yarım yüzyılda elektrik enerjisi tüketimindeki muazzam artışın arkasındaki temel nedenler olarak kabul edilmektedir. Dünyadaki enerji tüketim talebinin 2050 yılına kadar iki katına, 2100 sonuna doğru ise üçe katlanması beklenmektedir (Cox vd. 2000; Shabbir vd. 2016). Yapılan tahminlere göre dünya nüfusunun 2028 yılında 8 milyar, 2048 yılında ise yaklaşık olarak 9 milyara ulaşacağı öngörülmektedir. Buna paralel olarak endüstriyel ve ticari sektörlerde de elektrik enerjisi taleplerinin artması beklenmektedir (Kutscher vd. 2019). Enerji talebindeki bu artışın 2050 yılına kadar 12,5 trilyon watt'a ulaşacağı düşünülmektedir (Tariq vd. 2021).

Günümüzde petrol, doğalgaz ve kömür gibi fosil yakıtlar birincil enerji kaynaklarıdır ve dünyadaki toplam enerji üretiminin %85'inden fazlası bu geleneksel kaynaklardan elde edilmektedir (Dehghani-Sanij vd. 2017). Amerika Birleşik Devletleri Jeolojik Araştırma Enstitüsü'nün verilerine göre dünyada keşfedilmemiş doğal gaz kaynaklarının yaklaşık %30'u ve petrol kaynaklarının ise yaklaşık %13'ünün Kuzey Kutup Dairesi'nin kuzeyindeki bölgelerde bulunabileceği bildirilmektedir. Bu kaynaklar, genellikle açık denizde su yüzeyinin ortalama 500 metre altındadır (Gautier vd. 2009). Kuzey Kutbu bölgesindeki petrol ve gaz kaynaklarının araştırılması ve işletilmesi deniz yüzeyinin donması ve atmosferik yağış gibi birçok çevresel zorluk barındırdığı için hem teknik olarak zor hem de maliyetlidir (Dehghani-Sanij vd. 2017).

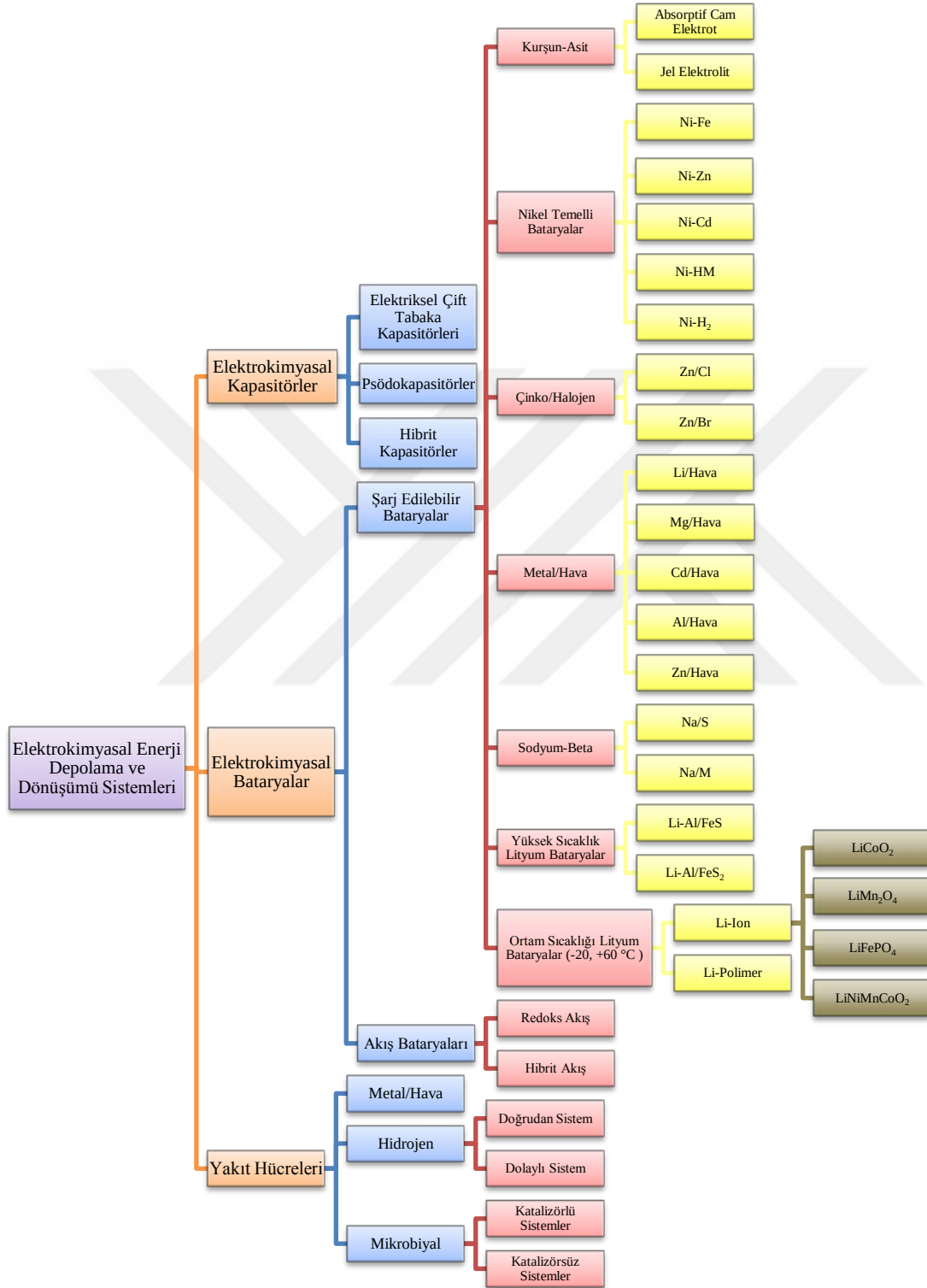
Fosil yakıtların hızla tükenmesi, üretim maliyetlerinin artması ve artan çevresel kaygılar nedeniyle artan küresel enerji talebini karşılamak amacıyla bilimsel ve teknolojik alanda ciddi çalışmalar yapılması gerekmektedir. Dolayısıyla, enerji 21. yüzyılda insanlığın karşı karşıya kaldığı en büyük zorluk olacaktır (Manthiram vd. 2008). Enerji üretimi için fosil yakıtlara aşırı bağımlılık, kötü hava kalitesi, ozon tabakası incilmesi, asit yağmurları, beklenmedik iklim değişiklikleri, su/toprak kirliliği ve sera gazı emisyonlarında muazzam bir artış gibi çok sayıda çevresel soruna yol açmıştır (Khjuria vd. 2012; Güney vd. 2016). Çevresel problemleri engellemek için rüzgar, güneş veya gelgit gibi daha sürdürülebilir ve düşük karbonlu veya hatta karbonsuz yenilenebilir enerji kaynaklarının yaygınlaştırılması temel önceliği oluşturmaktadır. Ancak, yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilen elektrik enerjisinin çevresel etkilere, iklime ve doğa koşullarına bağlı olması bu üretim kaynağından enerji üretimi sınırlamaktadır. Ayrıca, bu sistemlerden üretilen enerjinin gerektiğinde kullanımı için yüksek kapasiteli ve verimli enerji depolama ve dönüşümü sistemlerine ihtiyaç duyulmaktadır (Bird vd. 2016; Chen vd. 2021).

Kimyasal, termokimyasal, mekanik, elektrik ve elektrokimyasal olmak üzere geniş bir yelpazede enerji depolama ve dönüşümü sistemleri bulunmaktadır. Bu sistemlerin arasında, bataryalar, süperkapasitörler ve yakıt hücreleri gibi elektrokimyasal enerji depolama ve dönüşüm sistemleri yüksek kolombik verimlilikleri nedeniyle günlük hayatta yoğun ilgi görmektedir. Temel olarak enerji depolama ve

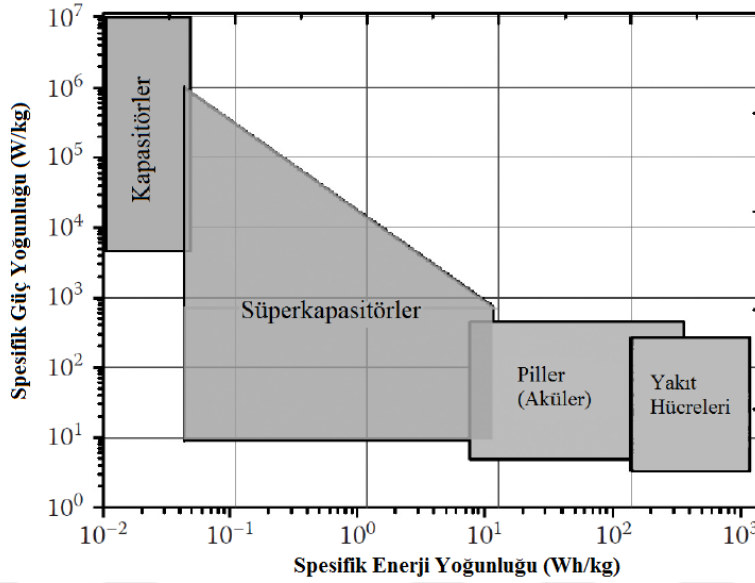
dönüşümü cihazları; i) yenilenebilir enerji kaynağından veya diğer enerji üretim sistemlerinden elde edilen elektrik enerjisinin bataryalar tarafından enerji ihtiyacının olduğu yere aktarmak, ii) Süper kapasitörler tarafından voltaj dalgalanmalarını önleyerek temiz, kararlı güç ve enerji üretimini sağlamak (Abbas vd. 2020; Chen vd. 2021), iii) kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren ve şarj gerektirmeden çalışan yakıt hücreleri ile gerekli olan yakıtın sürekli sağlanması durumunda günlük uygulamalarda ihtiyaç duyulan elektriği üretmek gibi işlevlere sahiptir (Yoo vd. 2014; Iqbal vd. 2019; Vichard vd. 2021). Ancak, bu sistemlerin dayanıklılıkları, yüksek maliyetleri ile ilgili zorluklar, çevresel kaygılar, işlerlik sorunları ile etkinliklerini geliştirmek ele alınması gereken durumlardır (Abbas vd. 2020). Örneğin mevcut lityum iyon piller elektrikli araçlar, cep telefonları ve dizüstü bilgisayarlar gibi taşınabilir elektronik cihaz teknolojilerini değiştirmesine rağmen bu teknoloji hala yüksek lityum maliyeti ve güvenlik kaygıları gibi sorunlardan muzdariptir (Lu vd 2013). 2011 yılında dünya genelinde elde edilen lityumun %78'i Şili, Arjantin ve ABD tarafından, geri kalanı ise Çin ve Avustralya tarafından madenlerden elde edilmiştir (Mermagh 2013). Lityum madenciliğinin çevresel ve biyolojik çeşitlilik üzerindeki olumsuz etkisi, insani ve tarımsal amaçlı kullanılan temiz/tatlı sularda neden olabileceği kirlilik riski diğer önemli endişelerdir (Wanger 2011). Lityum iyon piller ile karşılaştırıldığında süperkapasitörler daha düşük enerji yoğunluklarına sahip olmalarına rağmen yakıt hücrelerinde kullanılan elektrokatalizörler yüksek maliyete sahiptir (Dawouda vd. 2017; Watanabe vd. 2017).

Elektrokimyasal enerji depolama ve dönüşümü sistemleri çalışma prensiplerine ve değişen enerji dağıtım sürelerine göre sınıflandırılmaktadırlar (Şekil 2.1). Temel olarak spesifik enerji ve güç yoğunluğu değerleri elektrokimyasal enerji depolama ve dönüşümü sistemlerinin karakteristiğini belirlemektedir ve bu karşılaştırma Ragon grafikleri olarak verilmektedir (Şekil 2.2). Süperkapasitörler, bataryalar ve yakıt hücreleri gibi elektrokimyasal enerji depolama ve dönüşümü sistemleri, hızla artan küresel enerji taleplerini ve çevresel kaygıları gidermek için çevre dostu ve sürdürülebilir çözümler öneren en önemli teknolojiler olarak kabul edilmektedir. Bu sistemlerin ticari uygulamaları, tek tek, iki sistemin veya daha fazla sistemin birleştirilmesine örneğin enerji/güç yoğunlukları, çevrimlenebilirlik ve verimlilik gibi ayırt edici özelliklere dayanmaktadır (Abbas vd. 2020). Süperkapasitörler yüksek güç yoğunluklu cihazlar olarak kabul edilmektedir ve bu cihazlar sadece elektrot malzemesinin yüzeyini kullandıkları için enerjiyi teslim süreleri birkaç saniye ile dakika arasında değişmektedir. Bataryalar ve yakıt hücrelerinde ise yapılarında bulunan elektroaktif malzemelerinin büyük bir kısmı enerji depolama veya dönüşümünde görev alır. Bu sistemlerin diğer karakteristik farklılıkları ise enerji depolama ve dönüşümünü, fiziksel/elektrokimyasal olarak gerçekleştirmeleridir. Ticari olarak kullanılan süperkapasitörlerin büyük bir çoğunluğu, enerjiyi elektrot/elektrolit ara yüzeyinde elektrostatik ve kapasitif etkileşim oluşturarak depolar. Dolayısıyla, diğer elektrokimyasal enerji depolama sistemlerine göre daha az enerji yoğunluğuna sahiptirler. Arayüzde yük depolamanın, yüksek verimlilik ve uzun çevrim ömrü gibi avantajları bulunmaktadır. Ancak, kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren ve elektrotlarında redoks reaksiyonu gerçekleşen bataryalar ve yakıt hücrelerinde, elektrotu oluşturan malzemenin büyük bir kısmı üzerinden meydana gelen elektronik yük aktarımı ile yüksek enerji yoğunlukları elde edilirken, süperkapasitörler ile

karşılaştırıldığında, bozulma ve daha az döngü ömrü gibi dezavantajlara sahiptirler (Yoo 2014; Abbas vd. 2020).



Şekil 2.1. Elektrokimyasal enerji depolama ve dönüşümü sistemleri (Abbas vd. 2020)



Şekil 2.2. Ragone eğrisi (Alpayım, 2014)

Süperkapasitörler, bataryalar ve yakıt hücreleri temel enerji depolama ve dönüşümü sistemleridir ve bu sistemler spesifik güç ve enerji yoğunluklarına göre değerlendirilmektedir (Yoo vd. 2014). Bu sistemlerin ticari uygulamaları, enerji yoğunluğu, güç yoğunluğu ve çevrim ömrü gibi sınırlamalara bağlıdır (Ferreira vd. 2013). Yüksek enerji yoğunluğuna sahip bataryalar ve yakıt hücreleri sırasıyla 100-200 Wh/kg ve 600-1200 Wh/kg değerlerine sahiptirler. Ancak, süperkapasitörler bataryalar ve yakıt hücreleri ile karşılaştırıldığında 0,05-30 Wh/kg gibi daha düşük enerji yoğunluğuna ulaşmaktadır. Bununla birlikte süperkapasitörler, diğer elektrokimyasal enerji depolama ve dönüşümü sistemlerinin erişemediği yüksek güç yoğunluğuna ve kısa şarj/deşarj süresine sahiptirler (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1. Elektrokimyasal enerji depolama ve dönüşümü sistemlerinin performanlarının karşılaştırılması (Mirzaeian vd. 2017)

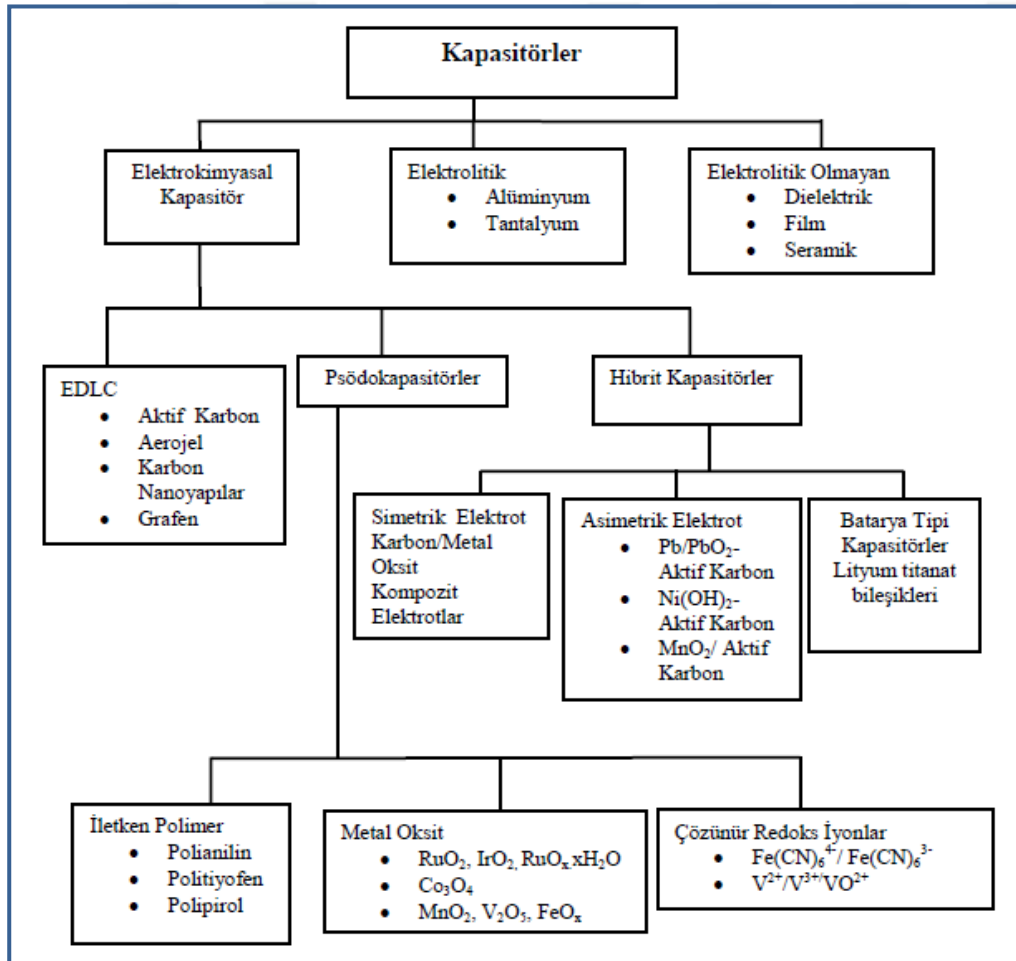
Karakteristik Özellikler	Lityum-iyon Bataryalar	Süperkapasitörler	Yakıt Hücreleri
Spesifik enerji yoğunluğu (Wh/kg)	100-200	0.05-30	600-1200
Hacimsel enerji yoğunluğu (Wh/L)	200-600	>100.000	500-3000
Güç yoğunluğu (W/kg)	150-315	500-5000	5-500
Çevrim verimi	% 95	% 85-98	% 25-58
Deşarj zamanı	0.3-3 sa.	0.3-30 s	1 s.-24 sa.
Dayanıklılık (Yıl)	14-16	>20	15
Dayanıklılık (Döngü)	800-3000	500.000	20.000
Yatırım maliyeti (\$/kWh)	600-2500	300-2000	6000-20.000
Kullanılabilirlik	% 97	% 99,99	% 90

Yüksek enerji ve güç yoğunluklu, uzun ve kararlı döngü ile güvenli bir şekilde çalışabilen elektrokimyasal enerji depolama ve dönüşümü sistemlerinin üretilmesini

sağlamak amacıyla uygun ve etkili elektrot/elektrolit malzemelerinin geliştirilmesine yönelik çok sayıda çalışma yapılmıştır (Li vd. 2014). Enerji depolama ve dönüşümü sistemlerinin performansı çeşitli faktörlere bağlıdır. Ancak bu sistemlerde kullanılan malzemeler ve bu malzemelerin özellikleri sistemin tüm performansına etki etmektedir. Bununla birlikte, bu teknolojilerin yüksek enerji dönüştürme verimliliğini, büyük güç dağıtımını, enerji depolamasını, makul maliyeti, kabul edilebilir kullanım ömrünü ve işletim güvenliğinin karşılanması gerekmektedir. Karbon temelli malzemeler enerji depolama ve dönüşümü alanında istenilen ilerlemenin sağlanması için kullanılan öncelikli malzemeler arasındadır (Hossain vd. 2020).

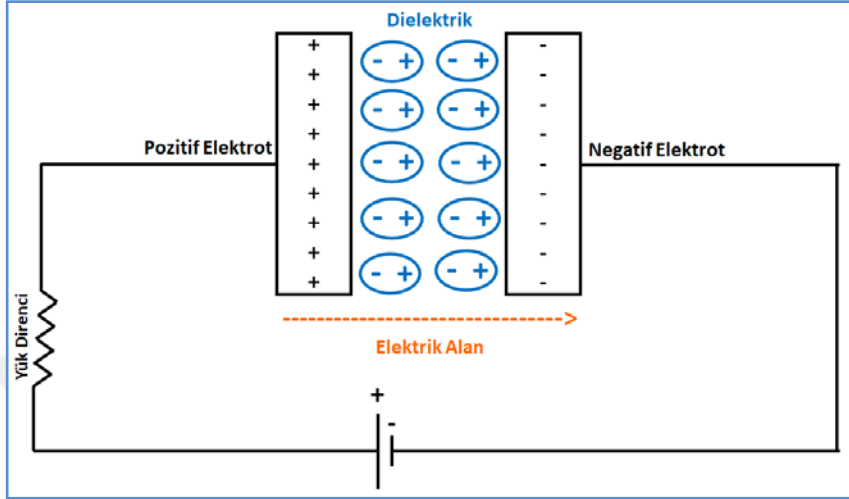
2.1.1. Kapasitörler

Bir enerji depolama sistemi olan kapasitörlerin pek çok çeşidi bulunmaktadır. Bu sistemler elektrokimyasal, elektrolitik ve elektrolitik olmayan kapasitörler olarak sınıflandırılmaktadır (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Yaygın olarak kullanılan kapasitörlerin sınıflandırılması (Béguin ve Fręckowiak, 2013)

Yaygın olarak kullanılan kapasitörler dielektrik kapasitörleridir. Temel çalışma prensibi, iki iletken levha arasına dielektrik maddenin yerleştirilmesi ve levhalara uygulanan potansiyel ile kutuplanan her bir levhanın dielektrik madde yüzeyiyle meydana getirdiği elektrostatik çekim kuvvetinin etkisiyle elektriksel alan oluşturmaları ve böylelikle elektrik enerjisinin depolanmasına dayanır (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Kutuplanmış dielektrik kapasitör (İnal, 2016)

Genel olarak bir kapasitörün enerji depolama kapasitesi, kapasitans ile tanımlanmaktadır ve C ile gösterilmektedir. İletken levhaların herhangi birinde yüklenen yük Q , levhalara uygulanan potansiyel ise V ile belirtilmektedir. Kapasitans yük ve potansiyelle olan ilişkisi Eşitlik 2.1’de verilmiştir.

$$C = \frac{Q}{V} \quad (2.1)$$

Eşitlik 2.1’de yük biriminin Coulomb, potansiyelin ise Volt olarak alınması durumunda kapasitans Farad (F) biriminde verilir.

Dielektrik kapasitörlerde, elde edilen kapasitans değeri kullanılan yalıtkan malzemenin dielektrik sabitine (ϵ_r), boşluğun dielektrik sabitine (ϵ_0), iletken levhaların yüzey alanına (A), levhalar arası uzaklığa (d) bağlı olarak değişmektedir (Eşitlik 2.2).

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d} \quad (2.2)$$

Kapasitörlerde elde edilen enerji dielektrik maddenin türüne göre değişmektedir. Kullanılan dielektrik malzemeler kağıt, cam, polistiren veya teflon gibi malzemelerdir.

Kapasitörlerde depolanan enerji için enerji yoğunluğu (E) değerleri kapasitans ile doğru orantılıdır. Eşitlik 2.3’de kapasitörlerde enerji yoğunluğunun hesaplanmasında kullanılan eşitlik verilmiştir.

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (2.3)$$

Güç yoğunluğu (P), birim zamanda deşarj edilen enerji miktarıdır. Diğer elektrokimyasal enerji depolama ve dönüşümü sistemleri ile kıyaslandığında yüksek güç yoğunluğu değerlerine sahip olan kapasitörlerdeki güç yoğunluğu, Eşitlik 2.4 kullanılarak hesaplanabilir.

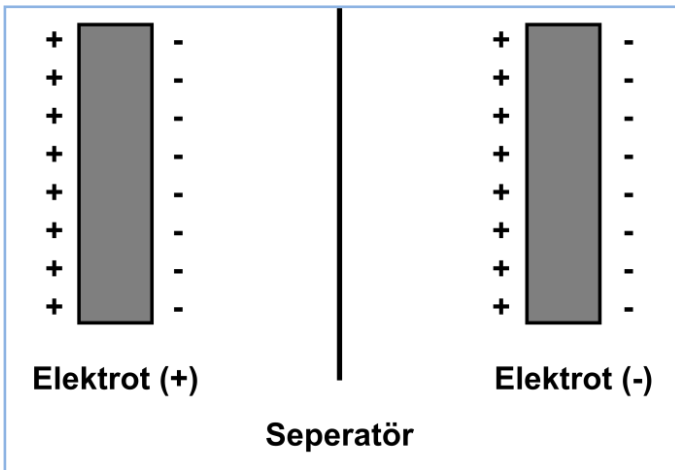
$$P = \frac{V^2}{4 \cdot ESR} \quad (2.4)$$

Kapasitörlerde devre elemanlarından kaynaklanan ve tüm sistemin çalışması sırasında oluşan direnç, güç yoğunluğu değerlerinin belirlenmesinde etkili olmaktadır ve ilgili hesaplamalarda Eşdeğer Seri Direnç (ESR) olarak tanımlanmaktadır.

2.1.2. Süperkapasitörler

Süperkapasitörler enerji yoğunluklarının kapasitörlere göre yüksek, güç yoğunluğunun ise bataryalardan yüksek olan elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinden biridir (Mirzaeian vd. 2017). Özellikle son yıllarda süperkapasitörlere, sahip oldukları 10 kW/kg'den yüksek güç yoğunluğu ve yüksek çevrim ömründen dolayı (>10⁶ döngü) talep artmıştır (Béguin ve Frackowiak, 2001). Süperkapasitörlerin elektrikle çalışan elektronik cihazlarda (bilgisayarlar, kablosuz telefonlar, güç kaynakları vb.), elektrikli araç teknolojilerinde (hibrit elektrikli araçlar, metro ve tramvaylar vb.) ve elektronik devre elemanlarında kullanımı bulunmaktadır (Tanrıverdi, 2015).

İki kutuplanabilir elektrot, elektrotları birbirinden ayıran separatör ve elektrolit çözeltisinden oluşan süperkapasitörler, elektrik enerjisini geleneksel kapasitörler gibi elektrostatik çekim kuvveti etkisi ile enerji depolamaktadır (Şekil 2.5). Çok hızlı enerji depolamak ve aynı zamanda, depolanan enerjiyi de hızlı şekilde deşarj edebildikleri için bu sistemlerde hızlı şarj/deşarj gerçekleşmektedir.



Şekil 2.5. Süperkapasitörlerin genel çalışma prensibi (Béguin ve Frackowiak, 2001)

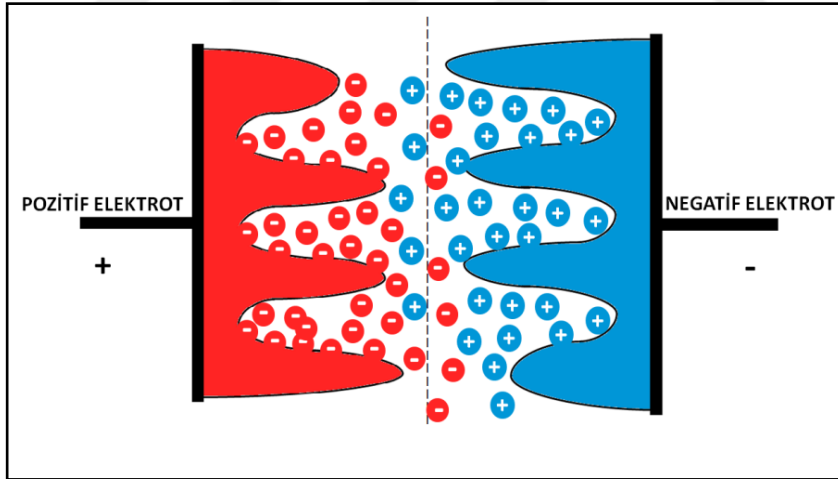
Süperkapasitörlerin çalışma prensibi, yüksek yüzey alanlı simetrik ve/veya asimetrik elektrotlar ile elektrot/elektrolit ara yüzeyinde elektrostatik çekim kuvveti ile

enerji depolanması temeline dayanmaktadır. Her bir elektrot yüzeyinde arayüzey oluşmasıyla elektrotların bir kapasitör gibi davranması sağlanmakta ve kapasitörlere kıyasla elektrot/elektrolit ara yüzey uzaklığı çok düşük olmaktadır. Bu durum, süperkapasitörlerden elde edilen kapasitansı arttırmaktadır. Kapasitörlerden farklı olarak elektrolit çözeltilerinin kullanıldığı bu sistemlerde sulu, organik ve iyonik sıvı gibi elektrolit çözeltileri kullanılmaktadır. Bu durum, geniş potansiyel aralığında çalışabilen süperkapasitörlerin elde edilmesine imkan tanımaktadır (Béguin ve Fräckowiak, 2013).

Süperkapasitörler, enerji depolama mekanizmalarına göre EDLC, psödokapasitörler ve hibrit kapasitörler olmak üzere üçe ayrılmaktadır (Şekil 2.3) (Liu vd. 2019).

2.1.2.1. EDLC

EDLC'ler karbon temelli iki elektrot, elektrolit çözeltisi ve bir separatörden oluşmaktadır. EDLC elektrotların sulu ve/veya organik elektrolit çözeltisi içinde bulunduğu ve elektrotların birbirine temasını engelleyerek kısa devre yapmasını engelleyen ve iyon geçişine izin veren bir separatör oluşan bir süperkapasitör çeşididir. Bu sistemde yük depolama fiziksel yolla elektron aktarımı olmadan (faradaik olmayan) elektrot/elektrolit ara yüzeyinde tersinir gerçekleşir. Uygulanan potansiyel ile birlikte zıt yüklenen elektrotlara, elektrolit çözeltisinde bulunan anyonların pozitif elektrota, katyonların ise negatif elektrota elektrosorpsiyonu sonucu ara yüzey oluşur (Şekil 2.6). Ara yüzey oluşumu aynı zamanda elektriksel alan oluşturur ve elektrik enerjisinin depolanması gerçekleşmiş olur (Béguin ve Fräckowiak, 2013).

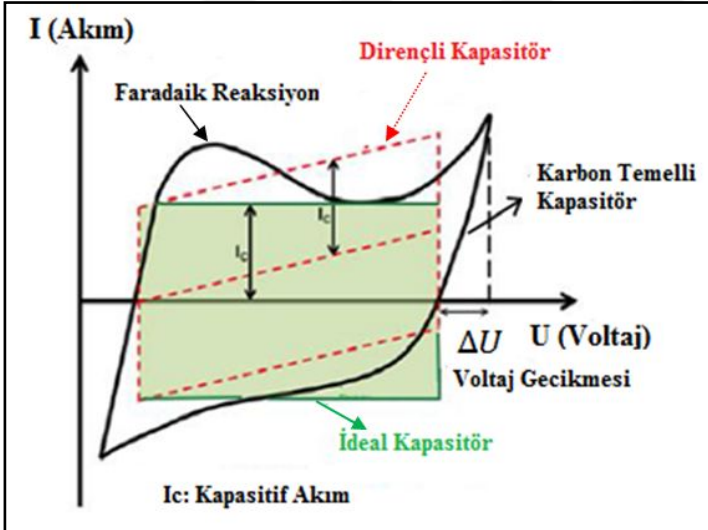


Şekil 2.6. Gözenekli simetrik karbon elektrodun kullanıldığı yüklü EDLC (Béguin vd. 2014)

EDLC'de elektrot olarak karbon temelli malzemeler kullanılmaktadır. Karbon malzemelerin EDLC'de yaygın olarak kullanılmalarının nedeni, bu malzemelerin yüksek elektriksel iletkenlik, yüksek elektrokimyasal yüzey alan ($<2600 \text{ m}^2/\text{g}$), iyi korozyon direnci, yüksek sıcaklıkta kararlılık, kontrol edilebilir gözenek dağılımı, kompozit malzeme olarak kullanıma imkan vermeleri ve düşük üretim maliyeti gibi özelliklere sahip olmasıdır (Pandolfo ve Hollenkamp, 2006).

2.1.2.2. Psödokapasitörler

Psödokapasitörler yük depolama mekanizmaları kütle aktarım yoluyla gerçekleşen, elektrot yüzeyinde faradaik (redoks) reaksiyonların gerçekleştiği süperkapasitörlerdir. EDLC sistemlerinde olduğu gibi elektrot yüzeyinde faradaik olmayan reaksiyonlar ile redoks tepkimelerinin birlikte gerçekleşmesi, psödokapasitörlerde yüksek kapasitans değerlerine ulaşılmasına neden olur. Psödokapasitörler EDLC'ye göre yüksek kapasitif davranışa sahip olmasına rağmen, yüzeyde kinetik olarak daha yavaş gerçekleşen redoks tepkimeleri nedeniyle güç yoğunluğu EDLC'ye göre daha düşüktür (González vd. 2016). Psödokapasitörlerde elektrot malzemesi olarak iletken polimerler (polianilin, polityofen, polipirol vb.), metal oksitler (RuO_2 , MnO_2 , NiO , Co_3O_4 , SnO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 , WO_3) ve heteroatom katkısı ile elde edilmiş karbon malzemeler kullanılmaktadır. Metal oksitler kullanılarak yapılan süperkapasitör çalışmalarında yüksek elektronik iletkenliğe sahip RuO_2 ile 850-2200 F/g gibi kapasitans değerlerine ulaşılmıştır (Hall vd. 2010; Zhi vd. 2013). Diğer taraftan, çevrim ömürlerinin EDLC'ye göre düşük olması (Çizelge 2.2), bu sistemlerin dezavantajıdır.



Şekil 2.7. Elektrokimyasal kapasitörün kapasitif davranış türlerini gösteren voltamogram (Béguin ve Fręckowiak, 2001; Tanrıverdi 2015)

Şekil 2.7’de farklı kimyasal yapıdaki elektrot malzemelerinin kapasitif davranış türlerinin belirlenebilmesi için dönüşümlü voltametri tekniği ile potansiyele karşı akım grafikleri verilmiştir. İdeal bir EDLC elektrodunun davranışı dikdörtgensel şekle benzer voltamogram olarak elde edilmektedir. Uygulanan potansiyele karşılık elde edilen akım tersinirdir ve bu tip kapasitörlerde enerji depolama karakteristiği elektrostatik ve potansiyelden bağımsızdır. Diğer taraftan, psödokapasitörde elektrot gözeneklerinde gerçekleşen redoks tepkimeleri nedeniyle dikdörtgensel şekilden sapmalar meydana gelmektedir. Yük depolamanın faradaik reaksiyonla gerçekleştiği bu tip kapasitörlerde enerji depolama karakteristiği elektrot potansiyeline bağlıdır. Potansiyel gecikmesi ise psödokapasitörün şarjı sırasında yavaş gerçekleşen redoks tepkimelerinden kaynaklanmaktadır (Béguin ve Fręckowiak, 2001).

2.1.2.3. Hibrit kapasitörler

Hibrit kapasitörler EDLC ve psödokapasitörlerde kullanılan elektrotların simetrik ve/veya asimetrik olarak kullanılması ile üretilen bir süperkapasitör çeşididir. Hibrit kapasitörler, elektrot yüzeyinde faradaik ve faradaik olmayan reaksiyonların birlikte gerçekleşmesi nedeniyle diğer süperkapasitörlere göre yüksek kapasitans, güç yoğunluğu ve enerji yoğunluğuna sahiptirler (Libich vd. 2018; Zhi vd. 2013; Çizelge 2.2). Bu sistemlerde simetrik elektrot kullanımında, karbon malzeme üzerine iletken polimer ve/veya metal oksit depozit edilerek kompozit yapıda elektrot elde edilir ve bu elektrotların bileşiminde bulunan her bir elektroaktif malzemenin kapasitif davranışı arttırması sağlanır (Çizelge 2.3). Asimetrik elektrot bileşiminde, genellikle anot malzemesi olarak psödokapasitif davranış gösteren elektroaktif tür (iletken polimer veya metal oksit) kullanılırken, katotta ise karbon temelli malzemeler kullanılır (Zhi vd. 2013). Ayrıca, batarya tipi süperkapasitörlerde bulunmaktadır. Bu sistemlerde katotta karbon malzeme kullanılırken, anotta ise lityum titanat gibi bileşikler kullanılmaktadır (Aricó vd. 2005). Henüz ticari bir ürün olarak piyasaya sürülmemiş hibrit kapasitörler günümüzde üzerinde en çok çalışma yapılan süperkapasitör çeşididir (Libich vd. 2018).

Çizelge 2.2. Süperkapasitörler ile lityum iyon bataryaların spesifik özelliklerinin karşılaştırılması (Libich vd. 2018)

Spesifik Özellik	EDLC	Psödokapasitör	Hibrit Kapasitör	Lityum İyon Batarya
Deşarj Süresi (s)	1-10	1-10	1-100	600
Çevrim Ömrü	1000000	100000	500000	500
Hücre Voltajı (V)	2,7	2,3-2,8	2,3-2,8	3,6
Spesifik Enerji (Wh.kg ⁻¹)	3-5	10	180	250
kWh başına maliyet (\$)	~10000	~10000	*	~140
Çalışma Sıcaklığı (°C)	-40 ile 65 arası	-40 ile 65 arası	*	-20 ile 60 arası

* Henüz belirlenmemiştir.

Çizelge 2.3. Süperkapasitör türlerinde yaygın olarak kullanılan malzemeler ve bu malzemelerin kapasitansları ile çevrim kararlılıklarının karşılaştırılması (Li vd. 2014)

Süperkapasitör Türü	Malzeme	Kapasitans	Çevrim Kararlılığı
EDLC	Karbon Malzemeler	Orta	Mükemmel
Psödokapasitör	Metal Oksit / İletken Polimer	Yüksek	Zayıf
Hibrit kapasitör	Karbon Malzeme/Metal Oksit/İletken Polimer	Yüksek	Orta

2.1.2.4. Süperkapasitör performansını etkileyen faktörler

Süperkapasitörlerde elektrolitler, sarj/deşarj prosesi sırasında iyonların anot ve katot elektrot arasında hareketine imkan veren ortamdır. Elektrolit iyonlarının gözenekli elektrot yapısına difüzyonu, elektrokimyasal hücrenin güç yoğunluğunu arttıran en önemli faktördür. Ayrıca, gözenekli elektrotun elektrolit tarafından ıslanabilirliğinin

sağlanması, elektrokimyasal hücrenin kapasitansını ve döngü ömrünü etkilemektedir. İslanabilirliğin yeterli düzeyde gerçekleşmemesi elektrot/elektrolit ara yüzeyinde direncin oluşmasına ve düşük kulombik verimimin oluşmasına neden olmaktadır. Süperkapasitörlerde kullanılabilecek ideal bir elektrolitten beklenen özellikler düşük vizkozite, geniş elektrokimyasal potansiyel aralığında çalışabilme, düşük direnç, yanıcı özellik göstermeme ve yüksek elektrokimyasal kararlılıktır (Mirzaeian vd. 2017).

Süperkapasitörlerde sulu, organik ve iyonik sıvı elektrolitler kullanılmaktadır. Bu elektrolitler aynı zamanda proton veren (protik) ve proton vermeyen (aprotik) elektrolit olmak üzere sınıflandırılmaktadır. EDLC’de hem protik hem de aprotik, psödokapasitörlerde protik, hibrit kapasitörlerde ise aprotik elektrolitler kullanılmaktadır. Her bir elektrolit türü çeşitli avantajlara ve kısıtlamalara sahiptir. Protik çözücülerden olan sulu elektrolitler, düşük vizkozite, yüksek iletkenlikleri, güvenlik risklerinin bulunmaması, düşük fiyatı, kolay bulunabilir ve çevre dostu olmaları nedeniyle aprotik çözücülere göre avantajlıdır (Libich vd. 2018). Ayrıca, sulu elektrolitlerin süperkapasitörlere kolaylıkla uygulanabilmeleri ve hidroskopik koşullardan etkilenmemeleri, organik ve iyonik sıvı elektrolitlere göre diğer avantajlarındandır (Mirzaeian vd. 2017). Sıklıkla kullanılan sulu elektrolit türleri potasyum hidroksit (KOH), sodyum hidroksit (NaOH) ve sülfürik asittir (H_2SO_4). Protik elektrolitler suyun 1,23 V’de termodinamik kararlılığın bozulması nedeniyle düşük çalışma potansiyeli aralığına sahiptir. Aprotik çözücülerden oluşan elektrolitlerde ise sıklıkla lityum hekzaflorofosfat ($LiPF_6$), lityum perklorat ($LiClO_4$) ve lityum tetrafloroborattır ($LiBF_4$) gibi lityum tuzları kullanılmaktadır. Aprotik çözücülerin avantajı ise geniş çalışma potansiyeli aralığında çalışabilmeleridir (Libich vd. 2018; Tablo 3).

Sulu elektrolitlerin iyon boyutu, organik ve iyonik sıvı elektrolit iyonlarına göre daha düşüktür (Çizelge 2.4). Düşük iyon boyutu, gözenekli elektrottaki elektroaktif bölgelere erişimi kolaylaştırdığından yüksek kapasitans ve güç yoğunluğu değerleri elde edilebilmektedir (Ruiz vd. 2008). Ayrıca, sulu elektrolitlerin iletkenliği, diğer elektrolit türlerine göre daha yüksektir. Sulu elektrolit olarak kullanılan 6,0 M KOH’ın oda sıcaklığında iletkenliği 600 mS.cm^{-1} , organik elektrolitlere iletkenliği arttırmak için konulan tetraetilamonyum tetrafloroboratin ($TEABF_4$) iletkenliği 20 mS.cm^{-1} , genel olarak iyonik sıvı elektrolitlerinin iletkenliği ise 10 mS.cm^{-1} ’dir (Hall vd. 2010). Çalışma potansiyel aralığı yaklaşık 3 V’ye ulaşan organik elektrolitlerin içerisinde çözünebilir tuzlar konularak iyonik iletkenliği artırılmaktadır. Organik aprotik elektrolit olarak yaygın olarak propilen karbonat veya asetonitril kullanılmaktadır. Asetonitrilin eşdeğer seri direncinin propilen karbonattan yaklaşık olarak 3 kat daha düşük olması nedeniyle, organik elektrolit olarak asetonitril kullanımı daha yaygındır. Ancak, asetonitrilin toksik özellikleri nedeniyle bazı ülkelerde kullanımının sınırlandırılması sonucunda bu elektrolite alternatif elektrolit çalışmaları sürmektedir (Hall vd. 2010). Ticari süperkapasitörlerde kullanılan organik elektrolitlerin dezavantajları; yüksek maliyeti, düşük iletkenlikleri nedeniyle güç yoğunluklarının düşük olması, düşük dielektrik sabitlerinin spesifik kapasitansı düşürmesi, saflaştırılma işlemlerinin çok basamaklı olması ve yanıcı organik moleküllerin kullanılmasıdır (Zhang ve Zho, 2009).

İyonik sıvılar, yüksek çalışma potansiyel aralığına sahip olmaları nedeniyle süperkapasitörlerde elektrolit olarak kullanılmaktadır. Bu durum, süperkapasitörlerde enerji yoğunluğunu arttırmaktadır. Bu elektrolitler, çözünebilir tuzlarla birlikte

asimetrik organik anyon ve katyonlardan oluşmaktadır. Sıklıkla kullanılan katyonlar ise piridinyum ve imidazolyumdur (Abdallah vd. 2012). Piridinyumun kullanıldığı iyonik sıvı elektrolit temelli süperkapasitörlerde imidazolyuma göre daha yüksek çalışma potansiyel aralığına ulaşıldığı için daha yüksek enerji değerlerine ulaşılmaktadır. Ancak, düşük vizkozitesi ve yüksek iyonik iletkenliği sebebiyle imidazolyum kullanılan iyonik sıvılı süperkapasitörlerde kullanımları bulunmaktadır (Brandt vd. 2013). İyonik sıvılı elektrolitlerin yüksek sıcaklıkta çalışabilme imkanı sağlamasına rağmen oda sıcaklığında düşük iletkenlikleri, hidroskopik yapıda olmaları, yüksek maliyetleri ve üretim aşamalarının uzun olması bu elektrolitlerin kullanımlarını sınırlandırmaktadır (MacFarlane vd. 2014; Mirzaeian vd. 2017).

Çizelge 2.4. Süperkapasitörlerde kullanılan elektrolit türleri, elektrokimyasal çalışma aralıkları, iyonik iletkenlikleri, vizkoziteleri, maliyetleri ve iyon boyutları (Béguin ve Fręckowiak, 2013)

Elektrolit Türü	Elektrokimyasal Çalışma Aralığı (V)	İyonik İletkenlik	Vizkozite	Maliyet	İyon Boyutu
Sulu	1	Yüksek	Düşük	Düşük	Düşük
Organik	2,5-2,7	Düşük	Orta/Yüksek	Orta/Yüksek	Yüksek
İyonik Sıvı	3-6	Çok Düşük	Çok Düşük	Düşük	Orta

Elektrotlar, süperkapasitörlerin temel bileşenleridir. Dolayısıyla elektrotu oluşturan elektroaktif malzemelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, süperkapasitörlerin enerji ve güç yoğunluğunu etkilediğinden önem arz etmektedir (Mirzaeian vd. 2017). İdeal bir süperkapasitör elektrodundan beklenen özellikler;

- Yüksek kapasitans için yüksek yüzey alan,
- Yüksek spesifik kapasitans ve kapasitans kararlılığı için kontrol edilebilir gözenek dağılımı,
- Güç yoğunluğu ve kapasitans kararlılığı için yüksek elektriksel iletkenlik,
- Psödokapasitif etkiyi arttırabilecek istenilen düzeyde ve miktarda elektroaktif bölgeler,
- Çevrim kararlılığına etki ettiği için yüksek kimyasal ve termal kararlılık,
- Elektroaktif malzemenin temininde ve üretiminde düşük fiyattır (Zhi vd. 2013).

Elektrot performansında kullanılan malzemenin yüksek yüzey alanının spesifik kapasitansı arttırması beklenmektedir. Ancak, spesifik kapasitans artışı için aynı zamanda elektrot yapısı, gözenek boyut dağılımı, elektrot ıslanabilirliği, elektroliti oluşturan iyonların boyutu ve erişilebilir gözenek miktarı gibi özelliklerinde dikkate alınması gerekmektedir (Yanık, 2016).

Lityum iyon bataryalarla karşılaştırıldığında daha düşük enerji yoğunluğuna sahip olan süperkapasitörlerin (Çizelge 2.1) enerji yoğunluğu değerini arttırmak için

yeni elektrot malzemesi üretimine yönelik araştırmalar yapılmaktadır. Süperkapasitörlerde elektrot yapımında kullanılan elektroaktif malzemeler iki ayrı grupta toplanmaktadır. Bu malzemelerden karbon temelli malzemeler EDLC’de kullanılırken, metal oksitler ve iletken polimerler psödokapasitörlerde kullanılmaktadır. Aynı zamanda heteroatom katkılı karbon/metal oksit kompozit malzemelerinin de elektrot malzemesi olarak kullanımları bulunmaktadır. Özellikle, karbon temelli malzemelerin EDLC etkisi ile psödokapasitif özelliği bulunan elektroaktif malzemelerin birlikte kullanımıyla daha yüksek spesifik enerji değerlerine ulaşılmaktadır (Mirzaeian vd. 2017; Çizelge 2.5).

Çizelge 2.5. Karbon, metal oksit ve kompozit karbon/metal oksit’in karakteristik özellikleri ve elektrot performanslarının karşılaştırılması (Zhi vd. 2013)

Elektrot Malzemesi	Yüzey Alan	Gözenek Boyut Dağılımı	Spesifik Kapasitans	İletkenlik	Kapasitans Kararlılığı	Kararlılık	Maliyet
Karbon	Yüksek	Kontrol edilebilir	Düşük	Yüksek	Yüksek	İyi	Düşük
Metal Oksit	Düşük	Kontrol edilmesi zordur	Yüksek	Düşük	Düşük	Zayıf	Yüksek
Karbon/ Metal Oksit	Karbon malzemeye bağlıdır	Karbon malzemeye bağlıdır	Yüksek	Karbon malzemeye bağlıdır	İyi	İyi	Orta

Günümüzde ticari olarak üretilen ve yaygın kullanılan EDLC süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak şarj/deşarj prosesi sırasında herhangi bir kimyasal reaksiyon gerçekleşmemesi ve yüksek çevrim ömrü nedeniyle karbon temelli malzemeler kullanılmaktadır (Zhi vd. 2013). Karbon temelli malzemelerin yüksek iletkenlik, yüksek yüzey alan, korozyon direnci, yüksek sıcaklıkta kararlılık, düşük fiyat, işlenebilir ve kompozit elektrot yapısına uyumlu ve kontrol edilebilir gözenek dağılımına sahip oldukları için süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak tercih edilmektedir (Pandolfo ve Hollenkamp, 2006). Ancak, enerji yoğunluklarının ticari olarak kullanılan karbon temelli EDLC’de 3-5 Wh/kg, elektrokimyasal batarya çeşidi olan kurşun asit pillerde 30-40 Wh/kg, lityum iyon pillerde 10-250 Wh/kg olması (Zhi vd. 2013), yüksek enerji yoğunluklu karbon temelli elektrot malzemelere yönelik çalışmaları hızlandırmıştır (Liu vd. 2019).

Karbon malzemelerin gözenek büyüklükleri, süperkapasitörlerin spesifik kapasitansları ve kapasite kararlılıkları için önemli faktörlerden birisidir. Karbon temelli malzemelerde beklenen özellik mikro (0,5-2 nm), mezo (2-50 nm) ve makro (>50nm) gözenekleri belirli oranlarda barındırmasıdır. Makro gözenek yapısı elektrolit iyonların depolanmasını, mezo gözenek yapısı iyon transferini kolaylaştırmayı, mikro gözenek yapısı ise yük depolama kapasitesini arttırmayı sağlamaktadır (Liu vd. 2010).

2.1.3. Yakıt hücreleri

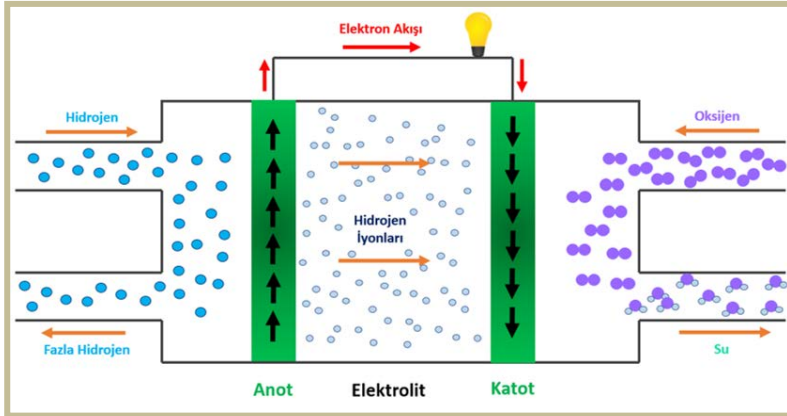
Tarihte ilk olarak 1838 yılında Sir William Grove adındaki kimyacının elektroliz deneyini gerçekleştirmesi ve bu deneyin tersinir mekanizması sırasında elektrik enerjisi üretmesi yakıt hücreleri ile ilgili çalışmaların miladı sayılmaktadır. Bu dönemde gaz bataryası olarak tanımlanan yakıt hücreleri ile ilgili çalışmalar devam etmiş ve 1959 yılında Francis Thomas Bacon tarafından kullanılabilecek cihaz tasarımı

gerçekleşmiştir. Bu sistem NASA tarafından Gemini ve Apollo uzay araçlarında elektrik ihtiyacını karşılaması için kullanılmıştır (Sharaf ve Orhan, 2014). Uzay programlarında ticari olmayan amaçla kullanılan yakıt hücreleri günümüzde elektrik ihtiyacını karşılayabilmek için özellikle taşımacılık sektöründe, elektronik cihazlarda, evsel uygulamalar ve askeri araçlarda kullanılmaktadır.

Yakıt hücreleri, kullanılan yakıtın sahip olduğu kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine doğrudan dönüştüren ve bu işlem sırasında ürün olarak su ve ısı açığa çıkaran elektrokimyasal enerji dönüşüm sistemleridir. İçten yanmalı sistemlerde kullanılan yakıtın önce ısı enerjisine, sonrasında ise mekanik enerjiye dönüşümü ile iki basamakta enerji üretilirken, yakıt hücrelerinde enerji üretimi tek basamaklıdır (Stambouli ve Traversa, 2001). İçten yanmalı enerji teknolojileri çevreye ciddi zarar vermektedir. Bu sistemler iklim değişiklikleri, asit yağmurları, ozon tabakası delinmesi ve ekosistemi oluşturan canlı çeşitliliğinin yaşam alanını tehdit etmek gibi dezavantajları bulunmaktadır. Yakıt hücreleri ise bu sistemlerden farklı olarak, enerji dönüşümü sistemlerinde yenilenebilir enerji kaynakları ile uyumlu, enerji güvenliğini ve sürdürülebilir enerji gelişimi sağlaması gibi avantajları bulunmaktadır. Ayrıca, bakım sıklığının az olması, kurulum kolaylığı, çalışması sırasında ses ve titreşim yapmaması ile üretilen enerjinin doğrudan aktarılmasına imkan vermesi de avantajları arasındadır (Sharaf ve Orhan, 2014).

Yakıt hücreleri bataryalar gibi anot ve katottan oluşmaktadır ve bu sistemlerde elde edilen enerji elektrotlarda gerçekleşen redoks tepkimeleridir. Ancak, bu sistemler bataryalardan farklı olarak sürekli yakıtla beslenmeleri durumunda elektrik enerjisi ürettikleri için şarj edilmeden kullanılmaktadırlar ve sisteme gaz halinde verilen yakıtın oksitleyici ile elektrokimyasal reaksiyonu sonucu elektrik enerjisi üretilmektedir (Stambouli ve Traversa, 2001). Yakıt hücreleri diğer sistemlerle karşılaştırıldığında yüksek enerji dönüşüm verimliliği, neredeyse sıfır emisyon, ölçeklendirilebilir ve sürdürülebilir sistemler olması ile hızlı kurulum ve kullanım kolaylığı sunması gibi avantajları bulunmaktadır (Kirubakaran vd. 2009). Özellikle enerji güvenliği, petrol kaynaklarında azalma ve bu kaynakların çevreye zarar vermeleri, iklim değişikliği nedenleriyle yakıt hücreleri üzerine yapılan araştırma ve geliştirme çalışmaları son yıllarda hız kazanmıştır (Zheng vd. 2012).

Yakıt hücreleri negatif yüklü anot elektrot, pozitif yüklü katot elektrot ile elektrolit ve iyon geçişine izin veren membrandan oluşmaktadır. Genellikle anotta H_2 gazı yükseltgenerek H^+ iyonuna ve elektronlarına ayrışır. Bu elektrokimyasal reaksiyon sonunda açığa çıkan elektronlar akım toplayıcı ile, H^+ iyonları ise elektrolit üzerinden proton geçişine imkan veren membrandan geçerek katotta indirgenen O_2 gazı ile birleşerek H_2O ve ısı açığa çıkar (Şekil 2.8). Yüksek aktivasyon bariyerine sahip olan her iki reaksiyon anot ve katotta bulunan katalizör tabakasında gerçekleşmektedir. Yakıt hücrelerinde elektrotlar katalizör tabakası olarak bilinmektedir ve elektrokimyasal reaksiyon reaktif türlerin katalizör yüzeyinde ulaşabildikleri her yerde gerçekleşebilmektedir. Dolayısıyla, yakıt hücrelerinde kullanılan katalizörlerin yüksek katalitik aktivite, yüksek elektrokimyasal yüzey alan, yüksek elektronik iletkenlik ve uygun gözenek yapısına sahip olması beklenmektedir (Şahin, 2013).



Şekil 2.8. Yakıt hücresi çalışma prensibi (Zakaria vd. 2020)

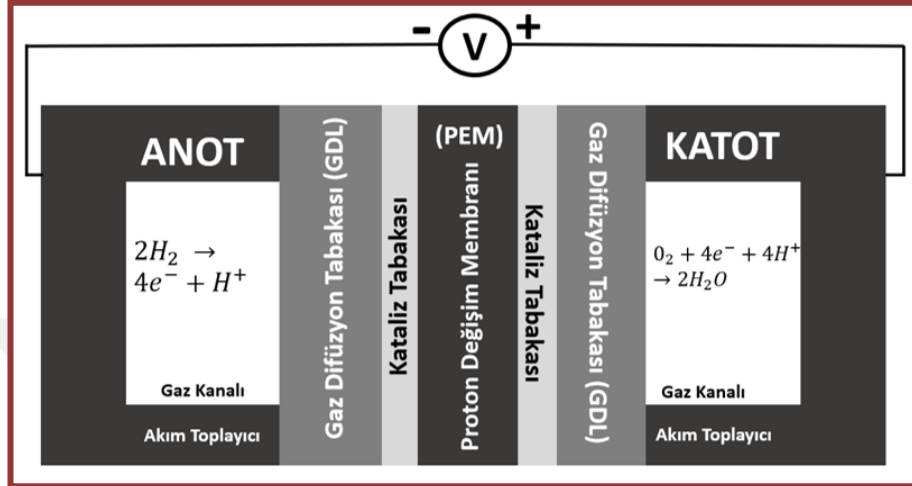
Günümüzde kullanılan çok sayıda yakıt hücresi çeşidi bulunmaktadır ve genel olarak kullandıkları elektrolit türüne göre sınıflandırılmaktadır. Bu sistemler çalışma sıcaklıkları, güç yoğunlukları, elektriksel verimlilikleri ve uygulama alanları olarak farklılaşmaktadır. Yakıt hücrelerinden, proton değişim membranlı yakıt hücresi (PEMFC), diğer yakıt hücrelerine göre daha fazla kullanım alanına sahiptir. Çünkü PEMFC, yüksek güç yoğunluğu ile verimlilik, hızlı çalışmaya başlama zamanı, düşük çalışma sıcaklığı, kolay ve güvenilir kullanım imkanı vermektedir (Saraf ve Orhan, 2014).

2.1.3.1. Proton değişim membran yakıt hücreleri (PEMFC)

Proton değişim membran yakıt hücreleri (PEMFC), ABD’de General Elektrik tarafından NASA’nın uzay çalışmalarında kullanılmak üzere 1960’lı yıllarda geliştirilmiştir (Çögenli, 2020). Katı elektrolit (nafyon) ile çalışan PEMFC’lerinin asidik ve bazik elektrolit koşullarında ve aynı zamanda yakıt olarak metanolün kullanıldığı türleri de bulunmaktadır (Watabane vd. 2017). PEMFC’ler yüksek güç yoğunlukları, yüksek verimlilikleri, düşük emisyon, düşük çalışma sıcaklığı, çalışmaları sırasında düşük ses oluşturmaları nedeniyle günümüzde kullanılan enerji üretim sistemlerine kıyasla umut vaat edici özelliklere sahiptir (Lee vd. 2004). Sahip olduğu bu özellikler sayesinde diğer yakıt hücrelerine kıyasla dünya genelinde araştırma ve geliştirme çalışmalarının daha fazla yapıldığı yakıt hücre çeşididir. Özellikle, düşük sıcaklıkta çalışabilmeleri bu sistemlerin taşımacılık alanında, dizüstü bilgisayarlarda, mobil telefonlarda ve elektrikli bisikletlerde kullanılabilme potansiyeli artmaktadır. Ayrıca, kurulan PEMFC enerji santralleri ile birlikte yerleşim bölgelerine ve evlere (3-50 kW) elektrik verilebilmektedir (Kirubakaran vd. 2009). Günümüzde elektrikli araçlarda kullanılan yakıt hücreleri arasında en çok PEMFC’ler tercih edilmesine rağmen (Sharaf ve Orhan, vd. 2014), kullanılan elektrot malzemesinin pahalı olması ve dayanıklılığının az olması bu sistemlerin ticari olarak daha fazla yaygınlaşmasını engellemektedir (Hou vd. 2011).

PEMFC anot ve katot elektrot, iyonik iletkenliği ile proton iletimi imkan veren ancak elektriksel olarak yalıtkan katı polimerik yapıdaki membrandan oluşmaktadır. Anot elektrotta gönderilen H_2 gazı, elektrot bileşiminde bulunan katalizör tabakasında

hidrojen oksidasyon reaksiyonu (HOR) ile H^+ iyonlarını oluşturur. Reaksiyon sonucu açığa çıkan elektron akım toplayıcı (bipolar tabaka) ile, H^+ iyonu ise sadece proton geçişine izin veren membran vasıtasıyla katot elektrotla ulaşır. Katot elektrotta dışarıdan gönderilen O_2 gazı katot elektrot yüzeyinde bulunan katalizör tabakasında ORR ile indirgenir ve katotta bulunan hidrojen iyonu ile reaksiyona girerek su, ısı ve elektrik üretilir (Çöğenli, 2020; Şekil 2.9).



Şekil 2.9. PEM yakıt hücresi ve bileşenleri (Litster ve Mclean, 2004)

2.1.3.2. Alkali yakıt hücreleri (AFC)

İlk kez 1932 yılında keşfedilen ve geliştirilerek NASA'nın uzaya gönderdiği Apollo uzay aracında kullanılan alkali yakıt hücreleri, elektrolit çözeltisinde güçlü bir baz olan potasyum hidroksit (KOH) kullanılmaktadır. Kullanılan alkali yakıt hücresinin çalışma sıcaklığının $<120^{\circ}C$ 'nin altında olması durumunda kütlece %35-50, yaklaşık $250^{\circ}C$ 'de ise %85'lik KOH kullanılmaktadır (Şahin, 2013). PEM yakıt hücreleri gibi düşük sıcaklıkta da çalışabilen alkali yakıt hücreleri $100^{\circ}C$ 'nin altında kullanılabilir. Bu sistemde anot elektrottaki negatif yüklü iyon katoda göç eder ve elektrokimyasal reaksiyon sonucu su açığa çıkmaktadır. Bu yakıt hücrelerinin avantajı hızla çalışma başlayabilmeleri ve böylelikle ihtiyaç olan elektriği hızlı bir şekilde sunabilmeleridir. Ancak, alkali yakıt hücrelerinin dezavantajı, KOH'ın CO_2 ile reaksiyona girmesidir. Havanın yakıt olarak kullanılması durumunda sisteme O_2 gazı kadar aynı zamanda CO_2 dahil olması OH^- iyonlarının derişimini azaltmaktadır. Bu durum alkali yakıt hücrelerinin yaygınlaşmasını engellemektedir. Günümüzde bu sistemler sadece taşımacılık ve uzay araçlarında kullanılmaktadır (Kirubakaran vd. 2009).

2.1.3.3. Fosforik asit yakıt hücreleri (PAFC)

İlk olarak 1960 yılında keşfedilen fosforik asit hücreleri, daha sonra geliştirilerek Fuji Elektrik firması tarafından elektrik santrallerinde elektrik üretiminde kullanılmaya başlanmıştır. PEM yakıt hücreleri ile benzer şekilde yakıt olarak anotta H_2 gazı kullanılan bu sistemlerde elektrolit olarak fosforik asit kullanılmaktadır. Yüksek

çalışma sıcaklığında çalışabilmesi ve aynı zamanda elektrokimyasal reaksiyon sonucu açığa çıkan sıcak suyun da konutların ısınmasında kullanılabilmesi bu sistemin avantajları arasındadır. Şehir içi elektrik ihtiyacının karşılanması için Avrupa, ABD ve Japonya gibi ülkelerde bu sistemlerin kurulumları bulunmaktadır. Ancak, bu sistemin dezavantajı, katalizör olarak kullanılan Pt'in yüksek maliyetidir (Kirubakaran vd. 2009).

2.1.3.4. Eriyik karbonat yakıt hücreleri (MCFC)

Eriyik karbonat yakıt hücreleri, yüksek sıcaklıkta çalışan ve elektrolit olarak lityum, sodyum ve potasyum karbonat karışımının kullanıldığı yakıt hücresi çeşididir. Yüksek sıcaklıkta çalışmalarından dolayı yakıt olarak hidrokarbonlar doğrudan hücrelere gönderilir. Diğer yakıt hücrelerinden farklı Pt elektrokatalizör kullanılmayan bu hücrelerde, katalizör olarak genellikle nikel kullanılmaktadır. Ayrıca, günümüzde ticari olarak kullanılan ve enerji verimliliğinin yüksek olduğu bu hücrelerin dezavantajı, kullanılan elektrolitlerin korozyon olması nedeniyle yakıt hücresi bileşenlerinin dayanıklılığın az olmasıdır (Watanabe vd. 2017).

2.1.3.5. Katı oksit yakıt hücreleri (SOFC)

Yüksek sıcaklık yakıt hücrelerinden biri olan katı oksit yakıt hücreleri, katalizör olarak zirkonyum, membran olarak seryum oksit'in (CeO_2) kullanıldığı sistemlerdir. Neredeyse 1000 °C'ye ulaşan çalışma sıcaklığı nedeniyle, yakıt olarak kullanılan H_2 gazı sisteme doğrudan gönderilmektedir. Elektrokimyasal reaksiyon sonucu açığa çıkan ısınn elektrik üretimi için tekrar kullanımı ile yüksek verimde çalışabilmeleri katı oksit yakıt hücrelerinin avantajları arasındadır. Ancak, yavaş çalışma başlangıç süresi, yüksek fiyatı ile yakıt içindeki sülfür varlığına karşı toleransının olmaması bu sistemin dezavantajıdır (Kirubakaran vd. 2009).

Yakıt hücresi çeşitlerinin spesifik özellikleri Çizelge 2.6'da özetlenmiştir.

Çizelge 2.6. Yakıt hücresi çeşitlerinin spesifik özellikleri (Fırtına, 2008; Peighambardoust vd. 2009)

Yakıt Hücresi Çeşidi	Çalışma Sıcaklığı (°C)	Yakıt	Katalizör Türü	Güç Yoğunluğu (mW/cm^2)	Enerji Verimliliği	Kullanım Ömrü (saat)	Yatırım Maliyeti (\$/kW)
AFC	60-90	H_2	Nikel, Gümüş, Platin	100-200	40-60	>10000	>200
PAFC	160-220	H_2	Platin	200	55	>40000	3000
PEMFC	50-80	H_2	Platin	350	45-60	>40000	>200
MCFC	600-700	H_2 , CO	Nikel	100	60-65	>40000	1000
SOFC	800-1000	H_2 , CO, CH_4	Zirkonyum	240	55-65	>40000	1500

2.1.4. ORR ve HOR

Yüksek sıcaklıkta çalışan katı oksit yakıt hücresi ile karşılaştırıldığında, PEMFC ve AFC daha fazla ilgi görmektedir. Çünkü bu sistemler, daha düşük sıcaklıkta çalışabilmeleri ve uzun ömürlü olmaları nedeniyle elektronik cihazlar ve elektrikli cihazların ihtiyacı olan enerjiyi karşılamaya aday ana güç kaynakları olarak

düşünülmektedir (Zheng vd. 2012). Düşük sıcaklık hücreleri genellikle 200 °C'nin altında çalışırlar ve bu hücreler elektrokimyasal reaksiyon sonucu hidrojeni suya veya metanol/etanolü su ve karbondioksit'e dönüştürmektedir (Sun vd. 2011). Bu yakıt hücrelerinin hem anot hem de katotlarında gözenekli iletken matriks üzerinde (karbon siyahı vs.) adsorbe olmuş Pt katalizör ile katotta ORR, anotta ise HOR gerçekleşmektedir (Zheng vd. 2012). Pt/C'nin yüksek ORR etkinliği ve akım yoğunluğuna rağmen, Pt'nin metanol ve CO'ye (karbonmonoksit) karşı düşük toleransının olması, pahalı olması, sınırlı bir kaynağa sahip olması ve elektrokimyasal hücrede kullanımı ile zamanla Pt'nin çözünmesi çevrim ömrünün düşmesine neden olmaktadır (Pan vd. 2014; Bian vd. 2020). PEM yakıt hücrelerinin yüksek fiyatı ve düşük dayanıklılığa sahip olmasının nedeni, bu sistemlerde kullanılan Pt elektrokatalizörüdür. ABD Enerji dairesinin (DOE) 2007 yılında yaptığı araştırmaya göre bir PEM yakıt hücresinin toplam maliyetinin % 56'sı Pt temelli elektrokatalizörlerden kaynaklanmaktadır (Chen vd. 2011). Bu durum, düşük sıcaklık yakıt hücrelerinin yaygınlaşmasını engellemektedir (Lemes vd. 2019). Çizelge 2.7'de asidik ve bazik elektrolit koşullarında oksijen indirgemede gerçekleşebilecek muhtemel reaksiyon basamakları sunulmuştur.

Çizelge 2.7. Asidik ve bazik elektrolit çözelti koşullarında gerçekleşebilecek muhtemel ORR'nin reaksiyonları (Zheng vd. 2012).

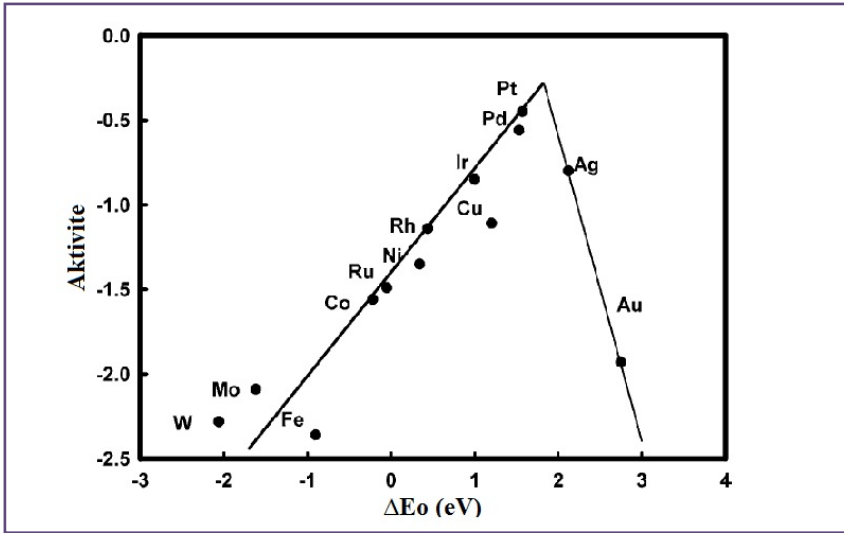
İndirgenme Yolu	Asidik Elektrolit	Bazik Elektrolit
4 e ⁻	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$
2 e ⁻	$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	$O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$
	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	$H_2O + HO_2^- + 2e^- \rightarrow 3OH^-$

ORR'de reaksiyon mekanizması iki ayrı yolu takip edebilmektedir. Asidik elektrolit koşullarında, reaksiyonun 4 e⁻ yolunu takip etmesi durumunda, yüksek bağ enerjisine sahip O=O (498 kJ/mol) bağı doğrudan kırılmaktadır ve böylelikle yakıt hücresi yüksek verimde çalışabilmektedir. Ancak, reaksiyon mekanizmasının iki aşamada 2 e⁻ yolunu takip etmesi durumunda, oksijen molekül bağının kırılmadığı ve öncelikle hidrojen peroksit oluşumu, ardından oksijen tekrar indirgenerek su oluşumu gerçekleşmektedir (Ma vd. 2019). 2 e⁻ transferi ile gerçekleşen indirgenme reaksiyonu yakıt hücresinin verimini düşürmektedir ve aynı zamanda ara ürün olarak oluşan H₂O₂ elektrokatalizörün aktivitesini ve membran yapısını bozmaktadır (He ve Mukerjee, 2010).

Bazik koşullarda da asidik koşullarda olduğu gibi oksijen indirgeme mekanizması iki ayrı yolla gerçekleşebilmektedir. 4e⁻ yolu doğrudan indirgenme yoludur. Dolayısıyla, kullanılan katalizörlerin oksijen indirgemesini bu reaksiyon mekanizmasını kullanarak gerçekleştirmesi beklenmektedir. 2 e⁻ ile indirgenmede ara ürün olarak oluşan hidroperoksi radikali membran yapısına bozmaktadır. İnce elektrot yapısında ara ürünlerin yavaş difüzyonu HO₂⁻ iyonunun OH⁻ iyonuna indirgenmesini destekleyebilir. Ancak, bu durum zamanla ince elektrot yapısında kütle transfer direncini ve impedansı arttıracak için yakıt hücresinin elektrokimyasal kararlılığı zayıflayacaktır (Dumont vd. 2019).

Şekil 2.10'da gösterilen volkano eğrisinde değerli metallerin oda sıcaklığında oksijen bağlama kapasiteleri verilmiştir. Pt'nin diğer metaller ile karşılaştırıldığında

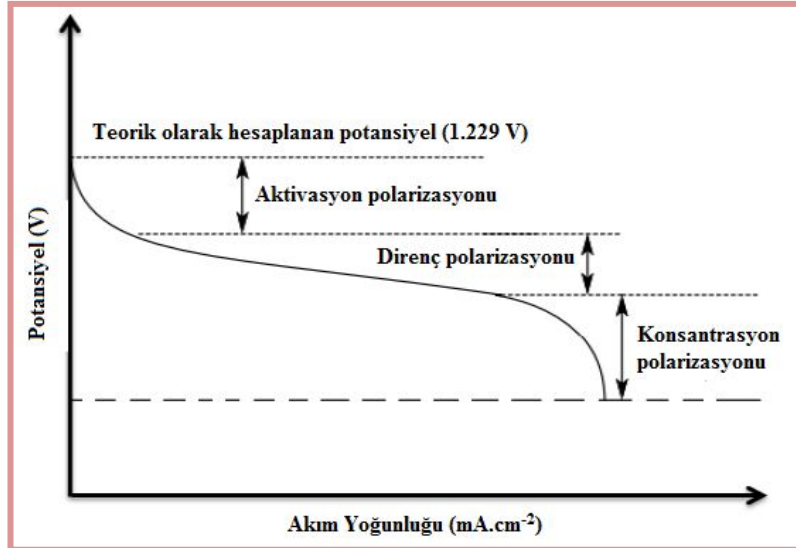
yüksek oksijen bağlama kapasitesive katalitik aktivitesi bulunmaktadır (Nørkov vd. 2004). Ayrıca, Pt'nin yakıt hücresi uygulamalarında yüksek akım yoğunluğu ile düşük aşırı potansiyele sahip olması avantajları arasındadır. Ancak, Pt'nin katotta gerçekleşen ORR reaksiyonunu katalizlemesi için gereken yükleme miktarının ($\sim 0,4 \text{ mg.cm}^{-2}$) anottaki HOR reaksiyonuna göre yüksek ($\sim 0,05 \text{ mg.cm}^{-2}$) olması nedeniyle (Shao vd. 2016), Pt'e olan bağımlılığın azaltılması için diğer değerli metallerle Pt'nin bimetalik alaşım çalışmaları yapılmaktadır. Bu kapsamda, Pt-Au, Pt-Pd, Pt-Ir, Pt-Ru gibi elektrokatalizörler üretilmiş ve bu malzemeler Pt'e göre yüksek ORR etkinliği göstermiştir (Greeley vd. 2009). Ancak, üretilen bu malzemelerin yüksek maliyeti nedeniyle ticari yakıt hücrelerinde Pt'nin kullanımı halen devam etmektedir (Pivovar, 2019).



Şekil 2.10. Değerli metallerin oksijen bağlama kapasiteleri (Nørkov vd. 2004)

2.1.5. Yakıt hücrelerinde polarizasyon kaynakları

Yakıt hücrelerinin gerçek hücre gerilimleri, teorik olarak hesaplanan hücre potansiyelinden, tersinir olmayan kayıplardan dolayı daima düşük gerçekleşmektedir. Gerilimdeki bu düşüşe etki eden etmenler; elektrokimyasal reaksiyonun kinetiği (aktivasyon polarizasyonu), hücre içi elektriksel ve iyonik direnç, tepkimeye girenlerin reaksiyon bölgesine difüzyonundaki zorluklar (kütle transfer direnci), iç akımlar ve reaktiflerin elektrotlar arası transferidir. Polarizasyon eğrisi, akım yoğunluğuna karşı hücre gerilim grafiğidir ve yakıt hücrelerinin performansları ile karakteristik özelliklerini belirlemede kullanılır. Polarizasyon eğrileri ölçülürken katalizör tabakası ve yükleme oranı, membran kalınlığı ve ıslanabilirliği, yakıt hücresi çalışma koşulları (sıcaklık, basınç, nem, kullanılan yakıtların konsantrasyonu vb.) ve elektroaktif malzemelerin homojen yayılımı gibi faktörler dikkate alınmaktadır (Barbir, 2006). İdeal bir yakıt hücresinde meydana gelebilecek polarizasyon kaynaklarını gösteren polarizasyon eğrisi Şekil 2.11'de verilmiştir.



Şekil 2.11. İdeal bir yakıt hücresinin polarizasyon eğrisi ve gerilim kayıpları (Abaza vd. 2021)

Düşük akım yoğunluğunda gözlenen aktivasyon polarizasyonu bölgesinde, potansiyelde hızlı bir düşme meydana gelmektedir. Bu duruma ORR'nin yavaş kinetiği neden olmaktadır. Direnc polarizasyonu (ohmik kayıplar), elektron ve iyonların taşınmasından kaynaklanmaktadır. Düşük iyonik iletkenliğe sahip elektrolit çözeltisinin kullanımı nedeniyle ohmik kayıplar gerçekleşmektedir. Konsantrasyon polarizasyonu yüksek akım yoğunluğu bölgesinde meydana gelmektedir. Konsantrasyon polarizasyonu elektrot yüzeyinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyon sonucunda reaktiflerin bitmesi ve reaksiyona girecek reaktiflerin difüzyon hızlarının yeterli olmaması ile gerçekleşmektedir. Konsantrasyon polarizasyonuna elektrot yüzeyine yavaş gaz difüzyonu, elektrolit çözeltisi ile elektrot arasındaki düşük kütle transfer hızı, ve ürün ve reaktiflerin membrandaki düşük transfer hızları neden olmaktadır (Şahin, 2013; Şekil 2.11).

2.2. Karbon Temelli Malzemeler: Grafen

Karbon, dünya genelinde en çok bulunan elementlerden biridir ve aynı zamanda biyolojik ve ekolojik sistem için kritik bir role sahiptir. Binlerce yıldır karbon aynı zamanda bir enerji kaynağı olmuştur ve insanlık tarihi karbon malzemelerden enerji elde etme mücadelesi ile yakından ilişkilidir. Otomobiller, uçaklar, bilgisayarlar, lazerler ve taşınabilir elektronik cihazlar gibi modern toplumumuzun gelişmesine katkı sağlayan bu teknolojiler, karbon temelli malzemelerin geliştirilmesine ve bu malzemelerden sürekli enerji arzına dayanmaktadır. Bu enerji benzin veya elektrik biçimindedir ve çoğunlukla kömür ve petrol gibi fosil yakıtlardan üretilmektedir. Onlarca yıldır yapılan çalışmalar neticesinde alternatif enerji teknolojilerinin geliştirilmesinde önemli ilerlemeler sağlanmıştır. Temiz ve sürdürülebilir enerji kaynağı sağlayan bu teknolojiler, güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, biyoyakıtlar ve hidrojene ek olarak süperkapasitörler, yakıt hücreleri ve lityum iyon bataryalardır. Bu teknolojiler geçmişte toplam enerji üretiminde düşük bir orana sahip olmalarına rağmen günümüzde geliştirilen yeni teknolojik sistemler sayesinde alternatif enerjiyi daha pratik hale

getirmektedir ve aynı zamanda fosil yakıtlarla fiyat rekabeti sağlamak için etkileyici bir şekilde ilerlemektedir. Önümüzdeki yılların birincil enerji kaynağı olan kömür ve petrolden alternatif enerji kaynaklarına geçiş sürecini hızlandırması beklenmektedir (Candelaria vd. 2012).

Elektrokimyasal enerji depolama ve dönüşümü sistemlerinde en önemli malzemelerden biri elektrot malzemesidir. Elektrot malzemesinin üretilmesinin amacı, elektrokimyasal enerji depolama ve dönüşümü sistemlerinde yüksek enerji/güç yoğunluğu elde etmektir. Elektrot malzemesinin ideal olarak yüksek iletkenlik ve yüzey alan, iyi korozyon direnci, farklı sıcaklık aralıklarında stabil davranış, hızlı iyonik hareket, düşük iyonik difüzyon direnci, akım toplayıcı ve elektrot malzemesi arasında düşük ara yüzey direnci, kolay üretilebilir ve nispeten de ucuz olması beklenmektedir (Adu vd. 2019). Enerji depolama ve dönüşümü alanında elektrot malzemesi olarak kullanılmak üzere çok sayıda ve çeşitlilikte malzeme üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Karbon temelli malzemeler enerji depolama ve dönüşümü sistemlerini özel yapıları, kimyasal-fiziksel özellikleri ile arttırdığı için bu alanda yaygın olarak kullanılmaktadır (Liang vd. 2015; Wang vd. 2020). Bu malzemeler lityum iyon bataryalarda anot elektrodu, ticari süperkapasitörlerde elektrot ve PEM yakıt hücrelerinde elektrot veya katalizör olarak kullanılmaktadır. Özellikle karbon temelli nanomalzemeler aktif karbon, aktif karbon kumaş, karbür türevli karbon, karbon nanotüp, karbon aerogel, grafen ve grafen kompozitleri gibi fiziksel ve kimyasal olarak farklı yapısal çeşitliliğe sahiptir (Çizelge 2.8). Yüksek elektronik iletkenlikleri, yüksek yüzey alanı, yüksek sıcaklık kararlılığı, yüksek kimyasal dayanım, mükemmel korozyon önleyici özelliği, kontrol edilebilir gözenekli yapısı, kompozit malzemelerle uyumluluğu ile nispeten düşük maliyetleri nedeniyle bu malzemeler elektrot malzemeleri olarak yaygın olarak kullanılmış ve kapsamlı bir şekilde incelenmiştir (Xie vd 2014).

Çizelge 2.8. Karbon temelli malzemelerin özellikleri (Choi vd. 2012).

Spesifik Özellik	Fulleren	Karbon Nanotüp	Aktif Karbon	Grafit	Grafen
Yüzey alan (m ² /g)	5	1315	1200	~10	2630
Termal iletkenlik (W/mK)	0,4	>300 (Çok duvarlı karbonnanotüp)	0,15-0,5	~3000 (Düzlemdeki değer)	~5000
Elektron taşıyıcı hareketliliği (cm ² /Vs)	0,56	~100000	-	13000 (Düzlemdeki değer)	~15000 (SiO ₂ üzerindeki değeri) ~200000 (Yüzey olmadan)
Young Modülü (TPa)	0,01	0,64	0,138	1,06	~1,0
Optik geçirgenlik (%)	-	-	-	-	97,7

Geliştirilen yeni malzemelerin ticari olarak uygulamalarının başarılı bir şekilde yapılabilmesi, bu malzemelerin endüstriyel üretime uygun ve yüksek kalitede üretilmesi ile mümkündür. 21.yüzyıl malzeme alanında karbon temelli malzemelerin devridir. Öncelikle grafit ile başlayan bu devir, sonra karbon nanotüp (CNT) ve günümüzde de grafen ile devam etmektedir (Chua ve Pumera 2014). Sadece karbon atomlarından oluşan grafen, sahip olduğu elektronik özellikler nedeniyle diğer karbon temelli

malzemelerden ayrılmaktadır. Grafen, konjuge sp^2 karbon atomlarının hekzagonal halkaları oluşturmaları ve bu halkalarının birleşerek bal peteği yapısında 2D malzeme oluşturmaları ile meydana gelen bir atom kalınlığındaki karbon allotropudur (Novoselov vd. 2009). Konstantin Novoselov ve Andre Geim adındaki iki bilim insanı grafiti oluşturan grafen tabakalarını “sticky band” yöntemi ile izole etmiş ve elde ettikleri bu malzemenin benzersiz fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemişlerdir. Grafen üzerine yaptıkları çalışmaları nedeniyle 2010 yılında, Fizik Nobel ödülü almaları ile birlikte grafen üzerine yapılan bilimsel çalışmalar hızlanmıştır (Chua ve Pumera, 2014).

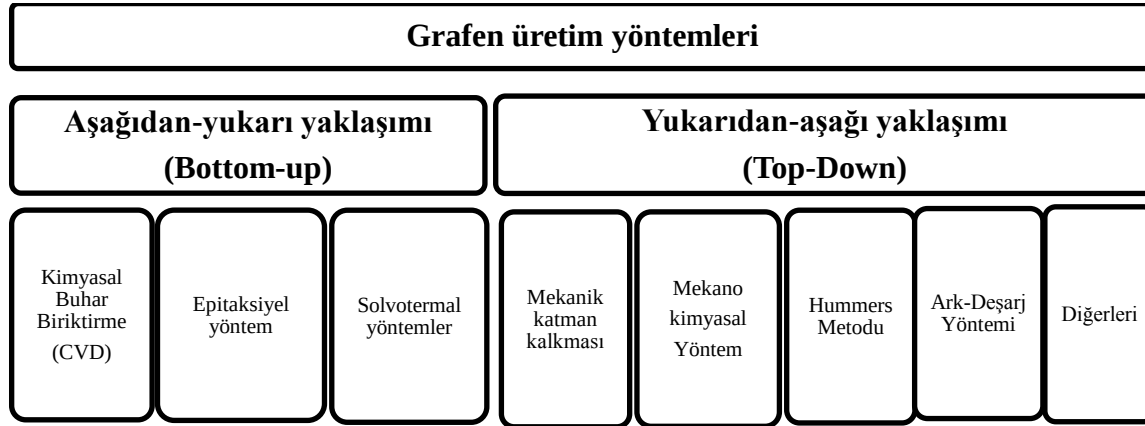
Karbon temel hal durumunda 6 elektrona sahiptir ve bu elektronlardan 4’ü değerlik elektronlarını oluşturmaktadır ($1s^2 2s^2 2p^2$). Değerlik elektronları s ve p orbitallerine yerleşmiştir. Karbonun elektronik konfigürasyonunda bulunan p orbitalleri yarı dolu p_x , p_y ve p_z ’den oluşmaktadır ve bu orbitallerden p_x ve p_y orbitalleri s orbitali ile sp^2 hibritleşmesi yapmaktadır. Boşta kalan p_z orbitali ise π bağlarını oluşturmaktadır ve grafen yapısında bulunan konjugasyona bu π elektronları katkı sağlamaktadır. Bu π elektronları grafenin elektriksel özelliklerini arttıran iletkenlik bandı oluşturarak grafene olağanüstü özellikler katmaktadır (Katsnelson 2007; Yanık 2016). Grafenin elektriksel iletkenliğin yüksek olmasına ek olarak, yüksek mekanik dayanıma sahip olması ise karbon-karbon bağ uzunluğunun 0,142 nm olmasından kaynaklanmaktadır (Kopelevich ve Esquinazi, 2007).

Grafen, fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle diğer karbon temelli malzemelerden ayrılmaktadır (Choi vd. 2012). Bu özellikler; düşük özgül ağırlık ($<1 \text{ g/cm}^3$), yüksek teorik spesifik yüzey alan ($2630 \text{ m}^2/\text{g}$), optikçe ışık geçirgenliği ($\sim 97,7\%$), yüksek elektriksel (10^6 s.cm^{-1}) ve termal iletkenlik ($5000 \text{ Wm}^{-1}.\text{K}^{-1}$) ve yüksek young modulüdür ($\sim 1 \text{ T.Pa}$) (Zhu vd. 2010). Sahip olduğu bu özellikler nedeniyle, grafen pek çok alanda kullanılmaktadır. Kullanım alanları; elektromekanik cihazlar (Bunch vd. 2007), alan etkili transistörler (Schwierz, 2010), sensör teknolojisi (Raju vd. 2014), elektronik cihazlar (Edave Chhowalla 2010), süperkapasitörler (Yoo vd. 2011), yakıt hücreleri (Su ve Hu, 2020), metal iyon pilleri (Mukherjee vd. 2018), metal hava pilleri (Zhang vd. 2016), hidrojen depolama (Patchkovskii vd. 2005) ve güneş hücreleridir (Wang vd. 2007). Ayrıca, grafenin yarıiletken teknolojisi, membranlar ve biyolojik alanlarda da kullanım alanları bulunmaktadır (Iqbal vd. 2020). Grafenin elektrokimyasal enerji depolama ve dönüşümü sistemlerinde iyi bir temel malzeme olarak kullanılması grafenin yüksek elektriksel iletkenlik, yüzey alan ve iyi kimyasal kararlılığa sahip olmasından kaynaklanmaktadır (Choi vd. 2012). Ayrıca, grafenin yüksek teorik spesifik kapasite (744 mAh/g), yüksek spesifik kapasitans (550 F/g) ve yüksek yük mobilitesine ($230,000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$) sahip olması elektrokimyasal enerji depolama ve dönüşümü alanında kullanımını arttırmaktadır (Hossain vd. 2020). Grafenin eşsiz özelliklerine rağmen günümüzde kullanımının yaygınlaşması ve gelecekte de umut vaadeden özelliğini sürdürebilmesi için yüksek kalitede ve endüstriyel ölçekte üretilmesi gerekmektedir (Chua vd. 2014).

2.3. Grafen üretim yöntemleri

Grafenin keşfedilmesiyle birlikte yapılan çalışmalar ile yüksek kalitede grafen üretmek için çeşitli üretim yöntemleri geliştirilmiştir. Yüksek kalitede grafen üretimi ile birlikte aynı zamanda ölçeklendirilebilen üretim yöntemlerinin geliştirilmesi akademi ve sanayi çevrelerinin öncelikli araştırma konuları arasında yer almaktadır (Chua ve

Pumera, 2014). Grafen sentezi için yukarıdan-aşağı (top down) ve aşağıdan-yukarı (bottom-up) olmak iki ayrı yaklaşım bulunmaktadır (Şekil 2.12).



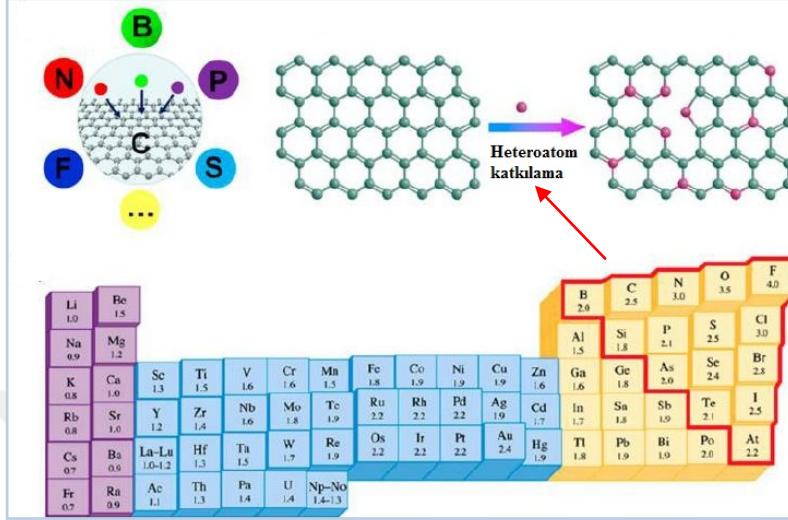
Şekil 2.12. Grafen üretiminde kullanılan aşağıdan yukarı ve yukarıdan aşağı yöntemler (Edward vd. 2013).

Yukarıdan-aşağı yaklaşımında, grafen üretimi için grafit kullanılmaktadır. Uygulanan kimyasal ve/veya fiziksel işlemlerle grafit tabakalarını oluşturan Wan Der Walls kuvvetleri kırılarak grafen elde edilmesi gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemler, genel olarak mekanik ve kimyasal katman kalkması, mekanokimyasal yöntem, elektrokimyasal yöntem, Hummer's metodu ve ark-deşarj yöntemidir. Aşağıdan-yukarı yaklaşımında ise uygun bir karbon kaynağı kullanılarak kimyasal buhar biriktirme (CVD), epitaksiyel yöntem veya solvotermal işlemler uygulanarak grafen üretilir.

2.4. N-GN

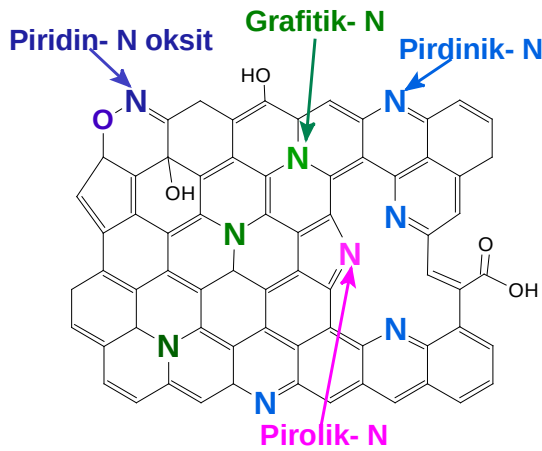
Karbon yapıları malzemelerin heteroatom katkılama ile özelliklerinin ve yapılarının değiştirilebildiğinin belirlenmesi, bu malzemelerin kullanım alanlarının artmasına sebep olmuştur. Devam eden çalışmalar ile inert ve bant boşluğu bulunmayan grafene katkılama işlemleri uygulanmış ve heteroatom katkılama sonucu bu malzemenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değiştiği belirlenmiştir (Wang vd. 2014; Xu vd. 2017). Kimyasal ve yüzey modifikasyonu ile grafene yapılan düşük miktarda katkılama işlemi ile grafenin özellikle elektronik yapısını ve kimyasal aktivitesinin değiştirmiş ve elde edilen katkılı grafen yapılarının üretimi ile bu malzemelerin uygulama alanlarının geliştirilmesi üzerine çalışmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur (Rao vd. 2014). Katkılama işlemi ile farklı elektronegativiteye sahip N, B, P, S, Fe, Si, Cl, Br, I vb. elementler grafen iskelet yapısına bağlanarak malzeme yapısında kusurlar oluşturulmaktadır. Bu kusurlu yapılar, grafene yeni kullanım alanları da oluşturmaktadır (Liu vd. 2016; Kumar vd. 2020; Ullah vd. 2020; Şekil 2.13). Katkılama işleminde özellikle azot atomu kullanılmaktadır. N-GN, periyodik cetvelde karbonla komşu atom olan ve karbonun atomik çapından (C: 77 pM, N: 70 pM) daha düşük ancak elektronegativitesi daha yüksek olan azot atomunun katkılanması ile elde edilmektedir. Azot, sahip olduğu değerlik elektronu sayesinde grafen yapısındaki karbon ile güçlü kovalent bağ oluşturmaktadır ve karbonun yük yoğunluğu ile dağılımını

değiştirmektedir (Wang vd. 2012). Özellikle diğer katkıli grafenlerden farklı olarak azot katkıli grafenin sahip olduğu fonksiyonel gruplar nedeniyle grafen yapısına hem n tipi hem de p tipi iletken özellikler kazandırması azot katkıli grafen çalışmalarını yoğunlaştırmıştır (Talukder vd. 2021).



Şekil 2.13. Grafen iskelet yapısına heteroatom katkılanması ve katkılama için yaygın olarak kullanılan elementler (Dai vd. 2014)

Grafen iskelet yapısına azot katkılanması ile genellikle grafitik azot, piridinik azot ve pirolik azot olmak üzere üç ayrı azot fonksiyonel grubu elde edilmektedir (Şekil 2.14). Grafen iskelet yapısında köşe veya kusurlu bölgelerinde bulunabilen piridinik azot grafen yapısında iki karbon atomu ile kovalent bağ yapar ve grafen yapısındaki konjugasyona bir p elektronu, pirolik azot ise iki p elektronu ile katkı sağlar. Grafitik azot ise grafen iskelet yapısında heksagonal yapıda yer alır. Bu azot fonksiyonel gruplardan piridinik ve pirolik azot sp^2 hibritleşmesi yaparken grafitik azot sp^3 hibritleşmesi yapmaktadır (Yadav ve Dixit, 2017).



Şekil 2.14. N-GN ve yapısında bulunabilecek muhtemel fonksiyonel gruplar

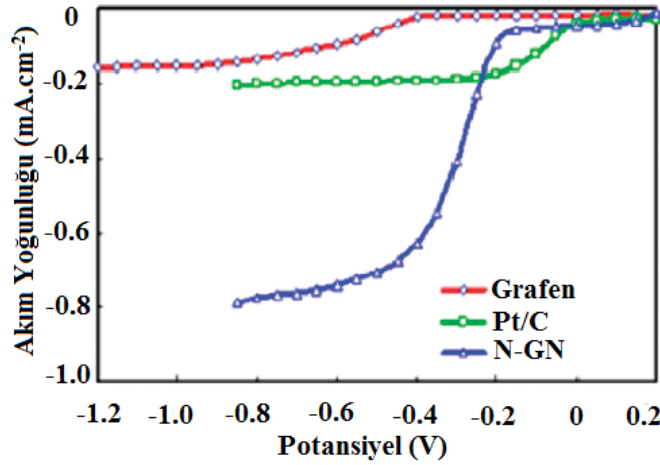
Grafen iskelet yapısına azot katkılama, grafenin elektrokimyasal aktivitesini ve elektronik iletkenliğini arttırmaktadır. Katkılama sonucunda azotun elektrolit iyonları ile güçlü bağlanma enerjisine sahip olması elektrolit yüzeyinde daha fazla elektrolit iyonlarının birikmesine neden olmaktadır. Ayrıca, azot fonksiyonel grupların elektrolit iyonları ile faradaik reaksiyon vermesi ile elektrot malzemesinin psödokapasitif etkinliğini de arttırmaktadır. Dolayısıyla, süperkapsitörlerde elektrot performansını arttırmanın en etkili yöntemlerden biri de için azot katkılı grafen olduğu öngörülmektedir (Liu vd. 2016).

Grafen iskelet yapısına azot katkılama;

- Grafenin uç köşelerinde ve yüzeyinde yeni kimyasal reaktif kusurlu bölgeler oluşturur.
- Grafenin elektriksel iletkenliğini arttırabilmektedir.
- Katkılama ile grafen iskelet yapısında oluşan kusurlu bölgeler, grafenin gözenekli yapısını arttırarak elektrolit iyonlarının erişilebilirliğini arttırmaktadır.
- Grafen yapısında bulunan azot fonksiyonel gruplar grafen plakalarının birleşmesini engelleyerek yüksek yüzey alan değerlerine ulaşılmasını sağlamaktadır. Yüzey alanının artışı ile birlikte grafen iskelet yapısında bulunan kusurlu bölgeler azot katkılı grafenin ORR etkinliğini arttırabilmektedir.
- Grafen yapısına iki element katkılama sinerjistik etki oluşturarak grafenin elektrokimyasal özelliklerini değiştirmektedir. Bu durum, süperkapsitörlerde psödokapasitif davranışı, yakıt hücrelerinde ise ORR etkinliğini arttırmaktadır.
- Katkılama grafenin ıslanabilirliğini arttırmaktadır. Bu durum sadece elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinde kullanılan cihazlarda değil aynı zamanda kimyasal proseslerde fayda sağlamaktadır (Kumar vd. 2020).

Grafen temelli malzemeleri katkılayarak bu malzemelerin elektronik yapıları ve morfolojik özellikleri ayarlanabilmektedir. Bu durum arayüzdeki reaksiyonları önemli ölçüde etkileyerek süperkapsitörlerde kapasitansı yükseltmekte, yakıt hücrelerinde ise ORR elektrokatalizörü olarak elektrokimyasal performansı arttırmaktadır (Ambrosi vd. 2014). N-GN'nin yakıt hücrelerinde katot elektrokatalizörü olarak kullanım alanı bulunmaktadır (Kumar vd. 2020). Grafen plakasına özellikle plakaların kenar bölgelerine azot atomunun katkılanması bir yandan yapıdaki elektron yoğunluğunu artırırken diğer yandan da azotun bağlı olduğu karbon atomu üzerindeki elektron yoğunluğunu çekerek bağın polarlaşmasını sağlar. Sonuç olarak, oksijenin grafen plakasına adsorpsiyonunu kolaylaştırarak indirgenmesini sağlar. Bu nedenle azot katkılanmış grafen, karbon temelli malzemeler arasında en yüksek elektrokatalitik performansa sahiptir (Quan vd. 2014). İlk olarak 2011 yılında Qu ve ark. tarafından N-GN'nin yüksek ORR etkinliğinin belirlenmesi ile birlikte (Şekil 2.15), bu malzemenin yakıt hücresi elektrokatalizörü etkinliği ile ilgili çalışmalar hız kazanmıştır (Qu vd.

2011). Ayrıca, azota ek olarak birden fazla elementel katkılama sinerjistik etki ile ORR performansını artırmaktadır. Heteroatom türünün artması ile N-GN'nin sınır akım yoğunluğu, elektron transfer katsayısı ve oksijen indirgeme başlangıç potansiyeli artmaktadır (Rivera vd. 2017).



Şekil 2.15. Grafen, Pt/C ve N-GN malzemelerinin ORR etkinliklerinin karşılaştırılması (Qu vd. 2010)

GO temelli süperkapasitörlerde elektrot malzemesi kullanılarak yapılan çalışmalarda, iyonik sıvı, sulu ve organik elektrolit çözeltisinde sırasıyla, 75 F/g, 135 F/g ve 99 F/g kapasitans değerleri elde edilmiştir. İndirgenmiş grafen oksit (rGO)'nun elektrot olarak kullanımı ile sulu ortamda spesifik kapasitans 205 F/g'a ulaşmıştır. Yapılan bu çalışmalarda grafenin teorik spesifik kapasitans değerinin 550 F/g olmasına rağmen grafen tabakalarının birleşmesi ile yüzey alanın azalması sonucu bu değere ulaşamamaktadır. Grafen temelli malzemelerin süperkapasitörlerde spesifik kapasitansını arttırmak için uygulanan yöntemlerden birisi de grafenin heteroatom katkılanmasıdır (González vd. 2016). Özellikle süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak N-GN'nin grafene kıyasla daha yüksek spesifik kapasitans değerlerine ulaşılması bu malzeme ile yapılan çalışmaları arttırmıştır (Kumar ve Baek, 2015).

2.5. N-GN Üretim Yöntemleri

Grafen üretim yönteminde kullanılan sentez yöntemleri aynı zamanda azot katkılı grafen üretiminde de kullanılmaktadır. Özellikle grafen yapısında istenilen azot fonksiyonel grubun oluşabilmesi için sentez yöntemleri belirlenmekte ve azot kaynağı seçilmektedir. Bu kapsamda, literatürde bulunan N-GN üretim yöntemleri ve kullanılan azot kaynak çeşitleri Çizelge 2.9'da derlenerek gösterilmiştir.

N-GN üretimi için kullanılan yöntemlerin temel özellikleri, aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

Çizelge 2.9. Literatürde kullanılan azot katkılı grafen üretim yöntemleri, katkılama için kullanılan azot kaynağı, sentez değişkenleri ve katkılama ile elde edilen azot oranları (%) (Wang vd. 2012; Rao vd. 2014)

Üretim Yöntemi	Azot kaynağı ve sentez değişkenleri	Azot Oranı (%)
CVD	CH ₄ /NH ₃ Silisyum alttaşı, Cu katalizör	1,2-8,9
CVD	NH ₃ /He, Silisyum alttaşı, Cu katalizör	1,6-16
CVD	NH ₃ /CH ₄ /H ₂ /Ar (10:50:65:200) Silisyum alttaşı, Cu katalizör	4,0
CVD	Piridin, Cu katalizör	2,4
CVD/Mikro Dalga Plazma	Cu katalizör, H ₂ /CH ₄ /N ₂ , 400 W, 3 dakika	8,5
Mikro Dalga İşlem	GO, Üre, 900 W, 30 saniye	13-15
Ark- Deşarj	Grafit/H ₂ /He/Piridin/NH ₃	0,6-1,4
Termal İşlem	GO/NH ₃ /Argon (%10 NH ₃)	3-5
Termal İşlem	GO/NH ₃	6,7-10,7
Termal İşlem	GO/ NH ₃ , 300-800 °C	6-11
Termal İşlem	GO/Melamin	7,1-10,1
Kimyasal İşlem	GO/N ₂ H ₄ /NH ₃	4,01-5,21
Kimyasal İşlem	GO/ N ₂ H ₄	1,04
Bilyeli Öğütme	Grafit/NH ₃	4,49
Bilyeli Öğütme	Bilyeli Öğütme	14,84
Hidrotermal	GO/Üre, 180 °C, 12 saat	10,13
Hidrotermal	GO/Üre, 160 °C, 3 saat	3,95-6,61
Hidrotermal	GO/ NH ₃ 180 °C, 12 saat	5,7-7,2
Hidrotermal	GO/ N ₂ H ₄ /NH ₃ 80-200 °C, 3 saat	4,0-5,2
Solvotermal	Li ₃ N/CCl ₄	4,5

2.4.1. CVD yöntemi ile N-GN üretimi

Bu yöntemde, azot kaynağı olarak amonyak veya hidrazin gibi azot içeren küçük moleküller ile karbon kaynağı olarak metan (CH₄) gazı, SiO₂/Si levha yüzeyine kaplanmış nikel (Ni) veya bakır katalizör üzerinden yüksek sıcaklıkta geçirilerek N-GN üretilir. Elde edilen N-GN'nin katalizörden uzaklaştırılması, karbonun bu metallerdeki yüksek çözünürlüğünden dolayı zordur ve ek işlemler gerektirmektedir. Ayrıca, yöntem endüstriyel ölçekte N-GN üretimi için uygun değildir (Lu vd. 2014).

2.4.2. Grafit temelli N-GN üretilmesi

Bu yöntem ile N-GN üretimi iki aşamada gerçekleşmektedir. Bu yaklaşımda öncelikle Hummers veya modifiye Hummers yöntemleri kullanılarak grafitten GO üretilmektedir. Ardından GO üre, melamin, disiyanamid, pirol, piridin gibi azot içerikli organik moleküller ile katı karışım veya sulu/organik çözeltiler şeklinde mikro dalga, hidrotermal, bilyalı değirmen, termal işlem gibi işlemlerden herhangi biri uygulanarak N-GN üretilir. GO'nun yapısında bulunan oksijenli fonksiyonel grupların reaktif olması nedeniyle azot katkılama imkanı vermektedir. Bu yaklaşımla üretim basamaklarının kombinasyonları kullanılarak birçok yöntem geliştirilmiştir ve literatürde en çok rastlanılan yöntemler arasındadır (Rao vd. 2014). Yaklaşım, iki basamaklıdır ve öncelikle GO üretimini içerdiğinden maliyetli ve zaman alıcıdır. Ayrıca, GO'nun çok farklı oksijenli fonksiyonel gruplar içermesi, yüksek sıcaklık işleminde yapıda kusurların oluşmasına neden olur. Sonuç olarak, üretimde grafitte bağımlılık, elde edilen

N-GN'nin elektriksel iletkenliğinin düşük olması ve düşük spesifik yüzey alana sahip olması, grafit temelli N-GN üretim yöntemlerinin ortak dezavantajlarıdır.

2.4.3. Bilyalı değirmen (Ball-Mill) yöntemi ile N-GN üretimi

Bu yöntemde karbon kaynağı olarak toz grafit, azot kaynağı olarak ise ucuz endüstriyel molekül olan melamin, üre gibi moleküller kullanılarak tek basamakta N-GN üretimi gerçekleştirilir. Reaksiyon paslanmaz çelik kaplara yerleştirilen bilyelerin 24-72 saat boyunca 300-500 rpm devirde dönmesiyle grafit tabakalarının ayrılması ve azotun grafen yapısına katkılanması ile gerçekleşmektedir. Bu yöntemin endüstriyel ölçekte üretime uygun olmasına karşın yöntem ile çok tabakalı ve düşük yüzey alanlı grafen üretilmesi yöntemin dezavantajıdır. Bu durum, grafit plakalarının güçlü π - π etkileşimleri ve van der Waals kuvvetleri etkisiyle yeniden bir araya gelerek toplam elektrokimyasal yüzey alanı azaltmasının bir sonucudur. Ayrıca, bu yöntemde katkılama oranının kontrol edilememesi ve fonksiyonel grupların grafen iskelet yapısında kenar bölgedeki karbonlarla gerçekleşmesi yöntemin dezavantajlarından (Wang vd. 2014).

2.4.4. Ark-deşarj yöntemi ile N-GN üretimi

Doğrudan NGN sentezi için kullanılan diğer bir yöntem, grafit elektrotun azot içeren öncü molekül varlığında ark-deşarjı yöntemidir. Yöntem özel ekipmanlar ve yüksek enerji gerektirmesi ile düşük katkılama oranında N-GN üretimi sağlaması nedeniyle dezavantajlıdır (Lu vd. 2014).

2.4.5. Solvotermal yöntem ile N-GN üretimi

Grafenin elektrokimyasal enerji depolama ve dönüşümü sistemlerinde kullanılabilmesi için büyük ölçekte üretimi gerekmektedir (Choi vd. 2012). Dolayısıyla, ölçeklenebilir ve sürdürülebilir grafen üretimi büyük önem taşımaktadır. Aşağıdan-yukarı yöntemlerden biri olan solvotermal yöntem, endüstriyel ölçekli ve tek basamakta grafen üretimine imkan sağlamaktadır. Solvotermal yöntemin çalışma prensibi hidrotermal yöntemle benzerdir ancak bu yöntemde çözücü olarak su yerine organik moleküller kullanılmaktadır. Ayrıca, reaksiyon koşullarının, gözenek dağılımının ve malzeme boyutunun kontrol edilebilir olması bu yöntemi diğer yöntemlerden ayırmaktadır. Kapalı ortamda gerçekleşen bu sentez yönteminde yüksek sıcaklık ve basınç koşulları, sıvı fazdaki çözücünün reaktif ile reaksiyona girmesine imkan vermektedir (Wang vd. 2020). CNT üretiminde de kullanılan bu yöntem (Liu vd. 2003; Piñero vd. 2004), indirgen metal ve/veya alkali reaksiyon koşullarında, ortamda bulunan organik moleküllerin yüksek sıcaklık ve basınçta grafeni oluşturan fonksiyonlu benzen halkalarını oluşturması ve ek işlemlerle grafen halkalarının birleşerek düşük tabaka sayısında grafen üretilmesine dayanmaktadır. Bu yöntemde yüksek verimde, yüksek yüzey alana ve elektriksel iletkenliğe sahip grafen elde edilebilmektedir. Yöntemin diğer bir avantajı ise diğer yöntemlerde grafen üretimi için sıklıkla kullanılan grafit yerine ucuz, kolay ulaşılabilir hammadelerin kullanılmasıdır (Choucair vd. 2009; Lü vd. 2011; Quan vd. 2014). Aynı zamanda bu yöntemle reaksiyon koşullarının diğer yöntemlerden farklı olarak kolaylıkla ayarlanabilmesi sayesinde grafen iskelet yapısına yüksek oranda heteroatom katkılama imkanı vermesi yöntemin avantajları arasındadır (Lu vd. 2013). Literatürde bulunan solvotermal yöntemle azot katkılı grafen üretim yöntemleri aşağıda detaylı bir şekilde anlatılmıştır.

Deng ve ark. (2011) tarafından geliştirilen N-GN sentezinde, ilk olarak N-GN sentezi için Li_3N (lityum nitrit) ve CCl_4 (karbon tetraklorür) kullanılmış, reaksiyon sıcaklığı 250°C olarak belirlenmiş ve bu sıcaklıkta 10 saat reaksiyon gerçekleştirilmiştir. İşlem sonrası, elde edilen ürün derişik hidrojen klorür (HCl) ile etanol/su karışımıyla yıkanmış, ardından 120°C 'de 12 saat kurutularak nihai ürün elde edilmiştir. Aynı çalışmada, Li_3N ile CCl_4 'ün miktarının sabit tutulduğu ikinci bir sentez çalışması daha yapılarak N-GN sentezinde azot miktarının kontrol edilmesi için siyanürik klorür kullanılmış ve reaksiyon sıcaklığı 350°C olarak belirlenerek N-GN üretimi yapılmıştır. Ürünlerin azot oranı % 4,5-16,4 olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada Pt/C'ye göre düşük ORR başlangıç potansiyeli elde edilirken, yüksek sınır akım yoğunluğu değerine ulaşılmıştır (Deng vd. 2011). Li_3N 'in temin edilmesindeki zorluk, yöntemin pahalı olması ve reaksiyon ara ürünleri arasında Cl_2 gazının varlığı yöntemin kullanılabilirliğini sınırlamaktadır.

Lyth ve ark. (2012) çalışmasında, 2-aminoetanol ve metalik sodyumun 48 saat, 200°C 'de solvotermal reaktörde reaksiyona girmesi sağlanmış ve elde edilen ürün üç eşit parçaya ayrılmış, ayrı ayrı 600, 800 ve 1000°C 'de piroliz edilmiştir. Daha sonra malzemenin su/etil alkol ile karışımı hazırlanarak ultrasonik işleme tutulmuş ve yıkama işlemi sonrası nihai ürün elde edilmiştir. Farklı piroliz sıcaklık koşullarında üretilen bu örneklerden $60\text{-}170\text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alan ve % 4,8-15,1 arasında azot oranı elde edilmiştir (Lyth vd. 2012). Üretim yönteminde tek basamakta N-GN üretimi gerçekleştirilebilirken elde edilen N-GN örneklerinin düşük yüzey alana sahip olması, bu malzemelerin elektrokimyasal enerji depolama ve dönüşümü alanında kullanımını sınırlamaktadır.

Ma ve ark. (2014), solvotermal yöntemle N-GN sentezinde karbon kaynağı olarak CCl_4 ve azot kaynağı olarak pirol kullanmıştır. Bu çalışmada bu iki malzeme solvotermal reaktörün haznesine yerleştirilmiş ve reaksiyon ortamına metalik indirgen olarak potasyum ilave edilerek 200°C 'de 6 saat reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonrası elde edilen ürün etanol/su (1:2) ile yıkanmış ve 600°C 'de argon atmosferinde piroliz edilmiştir. Bu sentez yöntemiyle elde edilen N-GN'nin %2,9 azot içeriğine, $413,6\text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alana sahip olduğu ve aynı zamanda yakıt hücrelerinde hem asidik hem de bazik elektrolit koşullarında ORR etkinliği gösterdiği belirlenmiştir (Ma vd. 2014). Karbon kaynağı olarak kullanılan CCl_4 'nin reaksiyon sırasında yan ürün olarak Cl_2 oluşturması korozif ortam oluşturacağı için yöntemin kullanılabilirliğini sınırlamaktadır.

Quan ve ark. (2014) tarafından üretimi gerçekleştirilen diğer solvotermal yöntemle N-GN üretiminde, azot ve karbon kaynağı olarak dimetilformamid (DMF), indirgen olarak ise metalik sodyum (Na) kullanılmıştır. 50 mL DMF ve 25 gram Na alınarak solvotermal reaktörde 190°C 'de 72 saat reaksiyon gerçekleştirilmiştir. İşlem sonrası elde edilen ürün 900°C piroliz işlemine tabi tutulmuş, derişik asit ve su ile yıkanmış, nihai ürün 90°C 'de kurutulmuştur. Elde edilen N-GN'nin yüzey alanı $2255\text{ m}^2/\text{g}$, azot oranı ise %12,25 olarak elde edilmiştir (Quan vd. 2014). Bu yöntemde tek basamakta N-GN üretimi gerçekleştirilmesine ve sentez ürünü olan N-GN'nin yüksek yüzey alanına rağmen, sentez sırasında yüksek miktarda Na kullanımının güvenlik riskleri oluşturması, ürün yapısındaki %12,25 azot ile %19,94 oksijen içeriği N-GN'nin elektriksel iletkenliğini düşürmektedir.

Ma ve ark. (2016) çalışmasında, belirli miktar CCl_4 ile üre karışımı hazırlanmış ve metalik potasyumun da inert atmofer koşullarında ilavesiyle solvotermal reaktörde yerleştirilmiş ve $180\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 6 saat reaksiyon gerçekleştirilmiştir. İşlem sonrası elde edilen ürün, tepkimeye girmeyen CCl_4 'ün uzaklaştırılması için su/etanol (1:1) karışımında 2 saat bekletilmiş ve yıkama, kurutma işlemi sonrası $400\text{ }^\circ\text{C}$ - $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 'de argon atmosferinde piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. $73,9$ - $977,5\text{ m}^2/\text{g}$ arasında yüzey alan değerlerinin elde edildiği bu çalışmada, $\%1,25$ - $3,53$ arasında azot oranına sahip N-GN elde edilmiştir (Ma vd. 2016). Üretim yönteminin maliyetli olması, CCl_4 gibi toksik kimyasalların kullanılması ve reaksiyon ara ürün olarak Cl_2 gazının açığa çıkması yöntemin dezavantajıdır.

Moumaneix ve ark. (2020) tarafından gerçekleştirilen N-GN sentez çalışmasında, belirli miktar siklohekzanol, 2-etanolamin ve metalik sodyum teflon kaplara yerleştirilerek azot atmosferinde $350\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 72 saat solvotermal reaktörde reaksiyon gerçekleştirilmiştir. İşlem sonrası ürün, $750\text{ }^\circ\text{C}$ - $900\text{ }^\circ\text{C}$ 'de piroliz edilmiş ve derişik asit ile su ile yıkanarak nihai ürünler elde edilmiştir. N-GN için bu yöntemde, 1865 - $2505\text{ m}^2/\text{g}$ aralığında yüzey alan ve $\%0,9$ - $2,6$ arasında azot içeriği elde edilmiştir (Moumaneix vd. 2020). Farklı piroliz sıcaklıklarında yüksek yüzey alana sahip N-GN üretilmesine rağmen sentez sırasında yüksek basınçlara ulaşılması (200 bar) güvenlik riskleri oluşturmaktadır.

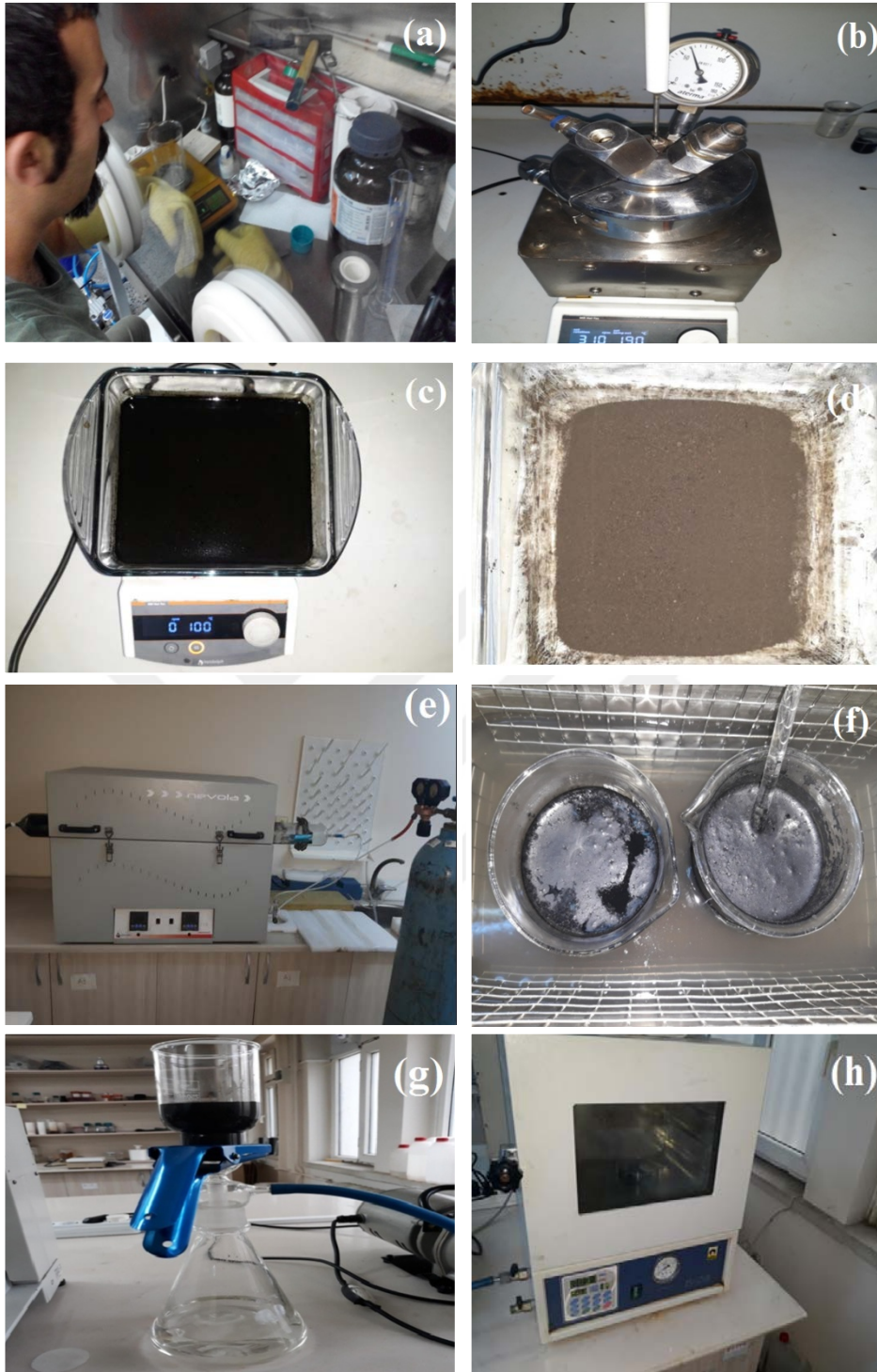
Bu tez çalışmasının amacı, elektrokimyasal enerji depolama ve dönüşümü alanında kullanılmak üzere heteroatom katkılı grafen malzemelerin solvotermal yöntemle tek basamakta sentezlenmesi ve bu malzemelerin yapısal ve elektrokimyasal karakterizasyonlarının gerçekleştirilmesidir. Ayrıca, sentezlenen bu malzemelerin süperkapasitörlerde asidik ve bazik sulu elektrolit çözeltilerinde elektrot performansı ile yakıt hücrelerinde katot elektrokatalizörü olarak performansının test edilmesi planlanmıştır.

3. MATERYAL VE METOT

Deneysel çalışmalarda yüksek saflıkta kimyasal malzemeler kullanılmıştır. N,N-dimetil formamid (DMF, %99,5), metalik sodyum (Na, %99), HCl, (%37), izopropil alkol (IPA, %99,5), potasyum hidroksit (KOH, %85), perklorik asit (HClO₄, %60), tetraetoksisilan (TEOS, %99), potasyum ferrosiyanür (K₄[Fe(CN)₆, %99), potasyum ferrisiyanür (K₃[Fe(CN)₆, %99) ve nafyon (%5) Merck firmasından alınmıştır. Katkılı grafen malzemelerinin elektrokatalitik aktivitelerinin karşılaştırılması amacıyla yakıt hücrelerinde referans elektrokatalizör olarak kullanılan Pt/C (%40) Johnson Matthey firmasından, ticari grafen Nanografi firmasından (%99 saflık, 530 m²/g yüzey alan, 3 nm boyut, 1,5 µm çap) temin edilmiştir. Deneysel işlemlerin tüm basamaklarında Milli-Q UV ultra saf su (18,2 MΩ) kullanılmıştır.

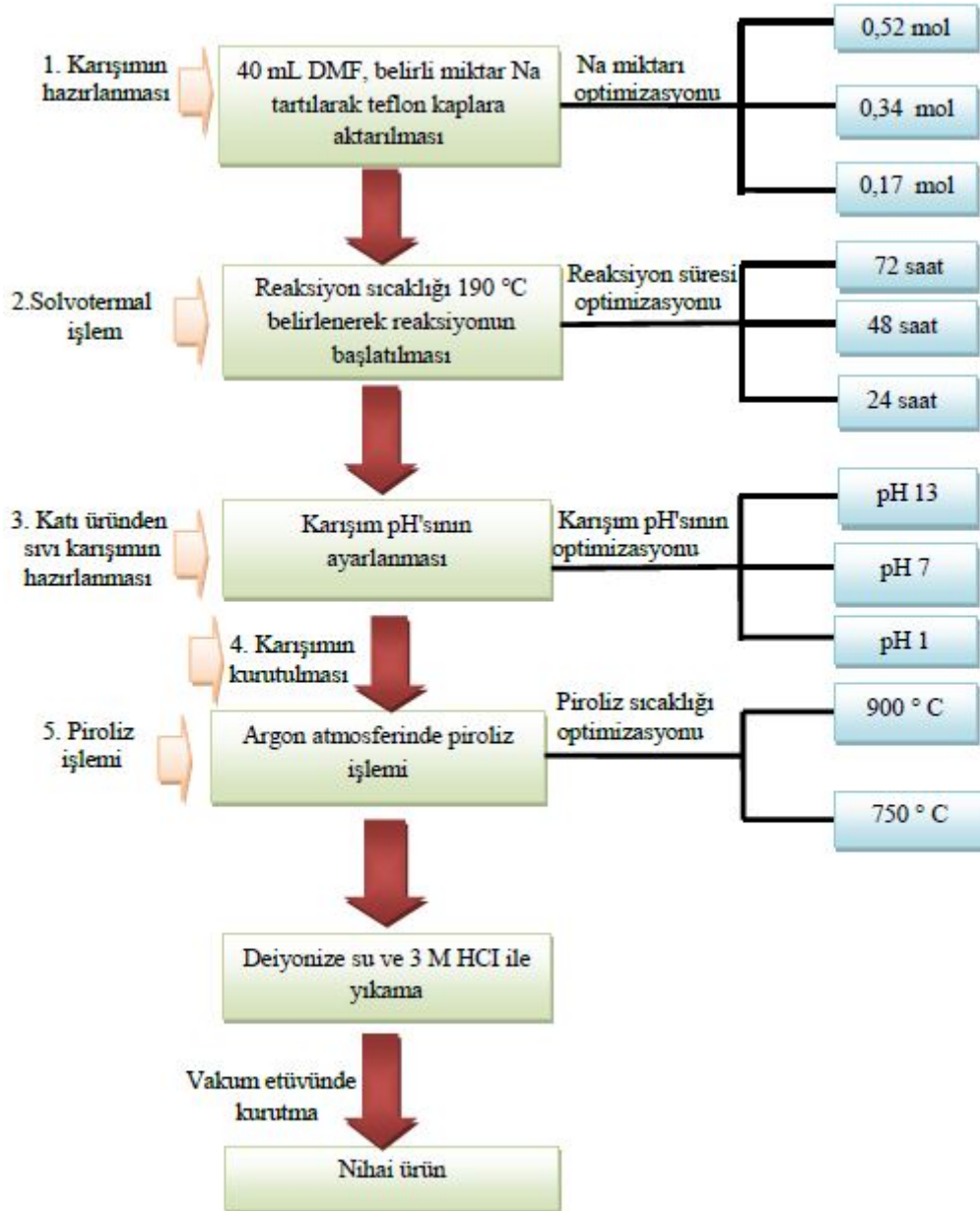
3.1. Solvotermal Yöntemle N-GN Sentezi ve Gözlemler

Bu tez çalışmasında N-GN sentezi için solvotermal yöntem kullanılmıştır. Üretim için belirlenen bu yöntem heterojen karışımın hazırlanması, sıcaklık ve basınç kontrollü reaktörde solvotermal işlem, katı üründen homojen sıvı karışımın hazırlanması, karışımın kurutulması, kurutulmuş ürünün pirolizi ve piroliz sonrası yıkama aşamalarından oluşmaktadır. Karışımın hazırlanması aşaması inert atmosfer koşulları sağlayan Glove-box'ta gerçekleştirilmiştir. Argon atmosferinde çalışılan bu sistemde, N-GN için gerekli karbon ve azot kaynağı olarak 40 mL DMF, indirgen olarak ise belirli miktarda metalik Na teflon kaplara alınmıştır. İşlem sonrası ağızları parafilmle kapatılmış teflon kaplar Glove-box'tan alınarak solvotermal reaktörün teflon haznesine yerleştirilmiş ve karışıma hava girişinin engellenmesi için reaktörün kelepçeleri sıkıca kapatılmıştır. Solvotermal işlem 190 °C'de ve belirli sürelerde gerçekleştirilmiştir. İşlem sonrasında oluşan katı ürünün içeriğinde bulunan reaksiyona girmeyen fazla Na 3,0 M HCl ve deiyonize su ile nötralize edilerek karışım pH'sı önceden belirlenen değere ayarlanmıştır. Ardından sıvı karışım 100 °C'de hot plate cihazında kurutulmuştur. Kurutulmuş ürünün pirolizi yatay fırın cihazında argon atmosferinde ve önceden belirlenen sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sırasında sıcaklık artış hızı 10 °C/dk ve argon gazı akış hızı ise 0,1 mL/dk olarak belirlenmiştir. Piroliz sonrası elde edilen katı ürün cam behere aktarılmış ve üzerine 300 mL deiyonize su eklenerek sonikatörde yarım saat karıştırılmıştır. Daha sonra vakumlu süzme sisteminde yıkama işlemi ile ürünün içerisinde bulunan safsızlıklar ve çözünebilir bileşikler (Na₂O, NaOH, Na₂CO₃, NaCl vb.) sırasıyla 3,0 M HCl ve deiyonize su ile uzaklaştırılmış ve son aşamada ürün vakum etüvünde 85 °C'de kurutulmuştur. Elde edilen nihai ürün N-GN olarak etiketlenmiştir. Şekil 3.1'de uygulanan deneysel işlemler sırasında çekilen resimler gösterilmiştir.



Şekil 3.1. (a) Solvothermal karışımın hazırlanması, (b) solvothermal reaktörde reaksiyon aşaması, (c) sıvı karışımın kurultulması, (d) kuruma sonrası solvothermal ürün, (e) piroliz aşaması, (f) piroliz edilen ürünün sulu çözeltisinin hazırlanarak ultrasonik işlem uygulanması, (g) vakum düzeneğinde sıvı karışımın su ve derişik asit ile yıkanması ve süzülmesi, (h) nihai ürünün vakum etüvünde kurutulması

N-GN sentezi için solvotermal yöntemde optimizasyon çalışmaları yapılmış ve bu optimizasyon işlemleri reaksiyon süresi, sodyum miktarı ve nötralizasyon pH'sı olarak belirlenmiştir. Şekil 3.2'de uygulanan optimizasyon aşamaları ve bu kapsamda deneysel basamaklarda optimize edilen değişkenler belirtilmiştir.



Şekil 3.2. Solvotermal yöntemle N-GN sentez yöntemi ve bu yöntemde yapılan optimizasyon çalışmaları

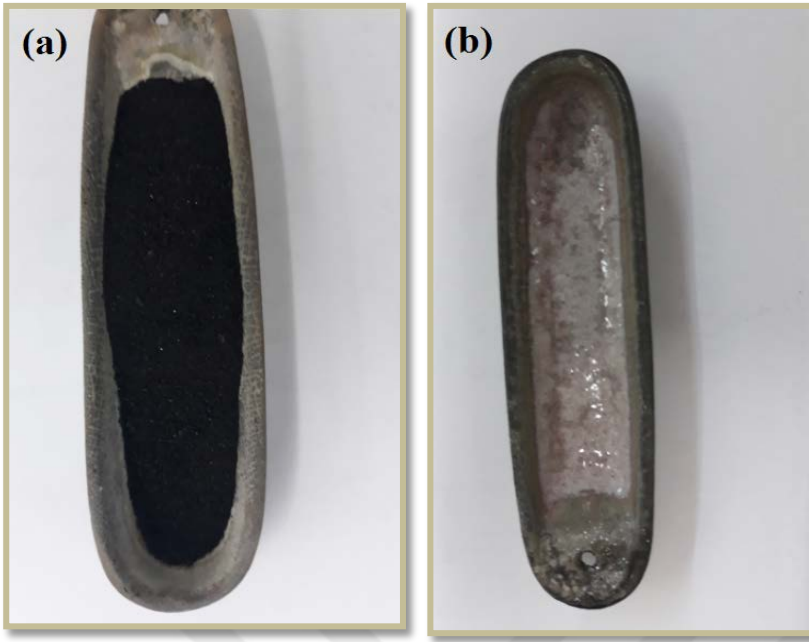
N-GN üretiminin tüm optimizasyon aşamalarında karbon ve azot kaynağı olarak kullanılan DMF miktarı 40 mL, reaksiyon süresi ise 190 °C olarak sabit tutulmuştur. Katkılı grafen çalışmalarında yeni organik moleküllerin kullanımı ile ilgili de çalışmalar yapılmaktadır. DMF hem ucuz olması hem de yapısında karbon ve azot içermesi (Gao

vd. 2012) nedeniyle bu çalışmada organik çözücü olarak kullanılmıştır. DMF'nin N-GN üretiminde etkili olması nedeniyle, teflon kapların alabileceği maksimum hacim miktarının 40 mL olduğu deneysel ön aşamalarda belirlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığının 190 °C olarak belirlenmesinde ise DMF'nin kaynama noktası (153 °C) dikkate alınmış ve gaz halinde reaksiyonun kinetik olarak daha hızlı yürüyeceği öngörülmüştür. Ayrıca, literatürde grafen kaynağı olarak kullanılan organik molekülün kaynama noktasının altında belirlenen reaksiyon sıcaklığının, grafen oluşumu kadar aynı zamanda amorf karbon oluşumuna neden olabileceği belirtilmesi (Lü vd. 2011) üzerine reaksiyon sıcaklığının 190 °C olmasına karar verilmiştir. Bölüm 3.1'de belirlenen üretim yönteminde solvothermal reaksiyon ürünün pH'sı 13 ayarlanması katı karışımın içerisinde muhtemel olarak reaksiyona girmeden bulunabilecek sodyumun nötralizasyon işlemi ile NaOH'a dönüşeceği ve oluşan NaOH'ın gözenek oluşumuna katkı sağlayacağı öngörülerek uygulanmıştır. Özellikle literatürde amorf karbon üretim çalışmalarında mikro ve mezo gözenek oluşumunun sağlanabilmesi için karışımın alkali koşullarda oluşturulması bildirilmektedir (Piñero vd. 2005; Liu vd. 2019). Bu tez çalışmasında ilk kez alkali koşulların grafen oluşumu ve gözenek dağılımı üzerine etkisinin belirlenmesi amacıyla karışım pH'ı alkali koşullarda oluşturularak değişen pH koşullarının grafen oluşumuna etkisi incelenmiştir.

3.1.1. Farklı piroliz sıcaklığı koşullarında N-GN üretimi

Literatür çalışmaları incelendiğinde N-GN üretiminde piroliz sıcaklığının genellikle 900 °C olarak belirlendiği gözlenmiştir (Zhu ve Dong, 2013; Hu vd. 2017). Optimizasyon çalışmalarında 900 °C'ye ek olarak 750 °C'de de piroliz işleminin uygulanması (Şekil 3.2) grafen yapısında belirli bir oranda oksijen fonksiyonel grup varlığının grafen tabakalarının birleşmesini engellemesi (Saha ve Kienbaum, 2019), elektrot ıslanabilirliğini arttırması, elektrot yüzeyinde redoks tepkimelerine imkan vermesi (Kumar vd. 2020) nedeniyle yapılmıştır. 750 °C'den daha düşük sıcaklıkların, grafenin elektriksel iletkenliğini azaltacağı gerekçesiyle optimizasyonda uygulanmamıştır. Bu çalışmada ilk olarak reaksiyon süresi 72 saat, Na miktarı 0,52 mol, karışım pH'sı 13 ve piroliz sıcaklığı 900 °C olarak belirlenip Bölüm 3.1'de verilen yöntemle göre N-GN üretimi yapılmıştır. Sentez sonrası elde edilen örnek porselen kayıkçılara yerleştirilmiştir. Şekil 3.3 (a) ve (b)'de sırasıyla, 900 °C' de piroliz işlemi öncesi ve sonrası kayıkçıların görselleri gösterilmiştir.

Termal sıcaklığın 900 °C olarak belirlenmesi ile piroliz sonrası ürün elde edilememiştir. Örneklerin yerleştirildiği kayıkçıkta termal işlem sonrası beyaz kristal yapıda bileşiğin olduğu gözlenmiştir (Şekil 3.3 (b)). Sonuç olarak, yapılması planlanan diğer optimizasyon çalışmalarında, piroliz sıcaklığının 750 °C olarak devam edilmesi kararlaştırılmıştır.



Şekil 3.3. (a) 900 °C’de piroliz işlemi öncesi, **(b)** piroliz sonrası kayıkçıkların görseli

3.1.2. Reaksiyon süresinin etkisi

Bu çalışmada, N-GN üretiminde reaksiyon süresinin N-GN’nin fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerinde etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Reaksiyon süresinin örneklerin spesifik yüzey alanı, gözenek dağılımına (mikro, mezo ve makro) etkisi ile muhtemel oluşabilecek azot fonksiyonel grupların ORR ve kapasitif davranış üzerine etkisinin incelenmesi planlanmıştır. Reaksiyon sırasında açığa çıkan tepkime ürünü olan gazların reaksiyon süresi ile artabileceği ve bu durumun grafen yapısına ve kalitesine etki edeceği öngörülmüştür. Literatür çalışmalarında solvotermal yöntemle grafen ve katkılı grafen üretim çalışmalarında reaksiyon süresi yaygın olarak 72 saat olarak uygulanmıştır (Choucair vd. 2008; Quan vd. 2014; Moumaneix vd. 2020). Optimizasyon çalışmaları kapsamında, reaksiyon süresi 24, 48 ve 72 saat olarak belirlenmiş ve bu reaksiyon süreleri boyunca katkılı grafen üretiminde kullanılan solvotermal reaktörün basınç göstergesi düzenli kontrol edilmiş ve gözlenen basınç değerleri kayıt altına alınmıştır. Aynı zamanda sistemde sızıntı olup olmadığı incelenmiş ve herhangi bir basınç kaybı gözlenmemiştir. Deneysel çalışma sırasında uygulanan işlemler aşağıda verilmiştir;

40 mL DMF ile 0,52 mol Na teflon kaba alınıp solvotermal reaktöre yerleştirilmiştir. Solvotermal işlem basamağında sıcaklık 190 °C ve işlem süresi sırasıyla 24, 48 ve 72 saat olarak belirlenerek reaksiyon başlatılmıştır. N-GN üretiminde reaksiyon süresi çalışması ile sentez süresinin artmasının reaksiyon ürünü olarak açığa çıkan gaz basıncını arttıracakları öngörülmüştü. Örneklerin sentez işlem sonrası 190 °C’de basınç değerleri sırasıyla, 45, 60 ve 72 bar olarak belirlenmiştir (Şekil 3.4 (a), (b), (c)). Sentez sonrası reaktörün oda sıcaklığına kadar soğuması beklenilmiş ve bu süre içerisinde basınç kaybı her üç sentez koşullarında da gözlenmemiştir. Reaksiyon sonrası elde edilen katı ürünler nötrale edilmiş ve elde edilen sıvı karışımlar kurutulmuştur. Bu

ürünlerin pirolizi yatay fırında 750 °C’de gerçekleştirilmiştir. Piroliz sonrası yıkama işlemi gerçekleştirilmiş ve işlem sonrası ürünler 85 °C’de kurutulmuştur. Uygulanan deneysel işlemler farklı reaksiyon süreleri için (24, 48 ve 72 saat) ayrı ayrı uygulanmış ve elde edilen ürünler sırasıyla, N-GN 24 sa., N-GN 48 sa. ve N-GN 72 sa. olarak etiketlenmiştir.

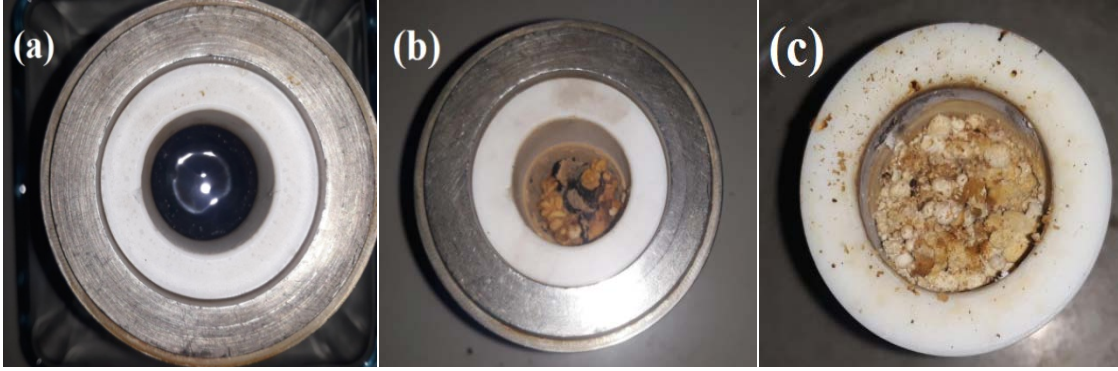


Şekil 3.4. (a) N-GN 24 sa., (b) N-GN 48 sa. ve (c) N-GN 72 sa. için reaksiyon süresinin sona ermesi ile 190 °C’de reaktör basınç değerleri

3.1.3. İndirgen Na miktarının etkisi

Bu çalışmada, N-GN üretiminde indirgen olarak kullanılan sodyum miktarının belirli bir oranda artışının grafen ve azot fonksiyonel gruplarının oluşumu ile ORR ve kapasitif davranışı üzerine etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Literatür çalışmalarında N-GN üretimi için yüksek miktarda Na kullanıldığı (1,08 mol) belirlenmiştir (Lyth vd. 2012; Quan vd. 2014). Bu durumun hem üretim maliyetini arttırması hem de güvenlik riskleri oluşturması nedeniyle N-GN sentezinde düşük sodyum miktarının uygulanabilirliğinin belirlenmesi kararlaştırılmıştır. Deneysel çalışma sırasında uygulanan işlemler aşağıda verilmiştir;

Bu çalışmada, Na miktarları 0,17 mol, 0,34 mol ve 0,52 mol ile reaksiyon süresi ise 72 saat olarak belirlenmiştir. Uygulanan diğer işlemler ise Bölüm 3.1’in aynısıdır. Elde edilen ürünler sırasıyla, N-GN 0,17 Na, N-GN 0,34 Na ve N-GN 0,52 Na olarak etiketlenmiştir.



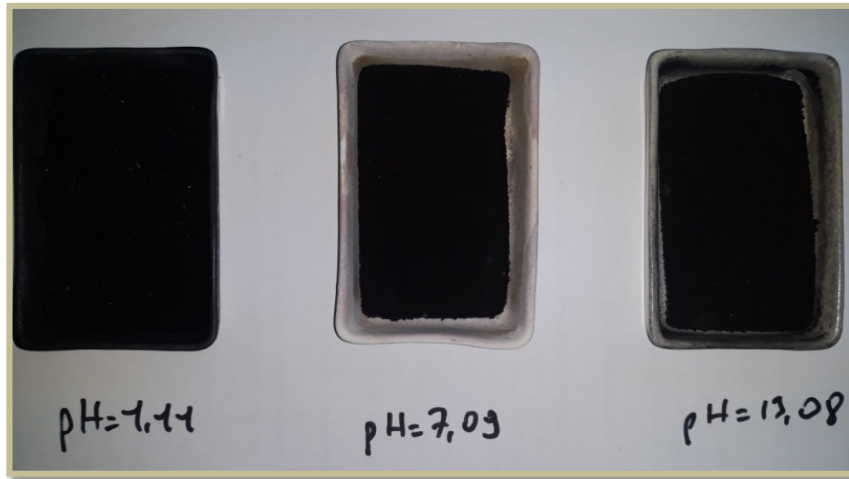
Şekil 3.5. (a) N-GN 0,17 Na, (b) N-GN 0,34 Na ve (c) N-GN 0,52 Na örneklerinin solvotermal reaksiyon sonrası oluşan ara ürünlerinin görselleri

N-GN 0,17 Na'nın sentez sonrası elde edilen ürünü incelendiğinde süspansiyon elde edildiği ve teflon kap içerisinde reaksiyona girmeyen çözücü DMF olduğu gözlenmiştir (Şekil 3.5 (a)). Ayrıca, bu karışıma uygulanan nötralizasyon işlemi sırasında karışımda metalik sodyumun bulunmadığı için bu işlem sırasında sıcaklık artışının gerçekleşmediği gözlenmiştir. Şekil 3.5 (b) ve Şekil 3.5 (c) 'de reaksiyon ürünü olarak katı ürünlerin elde edildiği ve Na miktarının ara ürün oluşumunda etkili olduğu belirlenmiştir. Bu numunelere yapılan nötralizasyon işleminde sıcaklık artışının sırasıyla, N-GN 0,34 Na'dan N-GN 0,52 Na'ya doğru arttığı gözlenmiştir. Bu durum, reaksiyona girmeyen metalik sodyum miktarının artması sebebiyle gerçekleştiği düşünülmektedir.

3.1.4. pH kontrollü nötralizasyon işlemleri ile N-GN üretimi

Bu çalışmada solvotermal işlem sonucu elde edilen katı üründen sıvı karışım elde edilmesi ve bu karışımın 3 eşit hacime bölünerek her bir karışımın pH'larının 3,0 M HCl yardımıyla sırasıyla 13, 7 ve 1 olacak şekilde ayarlanması ile 3 farklı pH koşulunda N-GN üretilmesi amaçlanmıştır. Böylece, nötralizasyon pH'nın N-GN'nin yüzey alanı ve gözenek yapısı ile ürünlerin ORR ve kapasitif davranış üzerine etkisinin incelenmesi planlanmıştır. Ayrıca, karışım pH'nın ayarlanmasının grafen oluşuma etkisi ile grafen yapısında muhtemel bulunabilecek azot ve oksijen fonksiyonel grupların asidik ve/veya bazik karakteri hakkında bilgi edinilmesi amaçlanmıştır. Uygulanan deneysel işlemler, aşağıda sunulmuştur;

Bu çalışmada, reaksiyon süresi 72 saat ve kullanılan sodyum miktarı 0,52 mol olarak belirlenmiştir. Solvotermal reaktörden sentez sonrası elde edilen katı ürün, 1,0 M HCl kullanılarak pH'ı, 13,08, 7,09 ve 1,11 olarak şekilde ayarlanmıştır. Uygulanan diğer deneysel işlemler Bölüm 3.1 ile aynıdır. Elde edilen ürünler, N-GN pH 1, N-GN pH 7 ve N-GN pH 13 olarak etiketlenmiştir.



Şekil 3.6. N-GN pH 1, N-GN pH 7 ve N-GN pH 13 örneklerinin piroliz öncesi görselleri



Şekil 3.7. N-GN pH 1, N-GN pH 7 ve N-GN pH 13 örneklerinin piroliz sonrası görselleri

Termal işlem ile N-GN yapısında bulunan oksijenli fonksiyonel grupların uzaklaştırılması, bu malzemenin yüzey alanını, gözenek dağılımını, elektriksel iletkenliğini, kapasitif davranışını ve ORR performansı gibi özelliklerinde artış sağlamaktadır (Wang vd. 2014). Piroliz öncesi her üç örneğinde kahverengi-siyah renkte olduğu (Şekil 3.6), piroliz sonrası numuneler fiziksel olarak incelendiğinde N-GN pH 13 koyu siyah, N-GN pH 7 siyah-gri renkte N-GN pH 1 numunesinin ise gri renkte olduğu belirlenmiştir (Şekil 3.7). N-GN pH 13'ün belirgin karbon yapısı kadar orta ve büyük ölçekte kristal küreler ile çevrili olduğu, N-GN pH 7'de ise bu kürelerin boyut ve miktarının N-GN pH 13'e göre daha az olduğu gözlenmiştir. N-GN pH 1'in piroliz işlemi sonrası hacimsel olarak genişlediği, kristal oluşumunun gerçekleşmediği belirlenmiştir. Ayrıca, bu örneğin grafit benzer bir fiziksel özellik gösterdiği gözlenmiştir.

Etiketlenen N-GN 72 sa., N-GN 0,52 Na ve N-GN pH 13 örnekleri aynı numunedir. Değişen reaksiyon süresi, sodyum miktarı ve pH koşullarının örneklerin üzerindeki etkisinin belirlenebilmesi için bu etiketleme yapılmıştır.

3.2. Yapısal Karakterizasyon

Sentez çalışmaları ile elde edilen örneklerin yapılarının aydınlatılması için yapısal karakterizasyon teknikleri uygulanmıştır. Bu kapsamda, ilk olarak tüm ürünler agat havanda öğütülmüş ve bu işlem sonrası ürünlerin yüzeyine adsorbe olabilecek nem ve/veya oksijeni uzaklaştırmak için vakum etüvünde 85 °C'de 6 saat kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Yapısal karakterizasyon kapsamında, ürünlerin morfolojik yapılarının ve malzeme yapısında bulunabilecek elementlerin dağılımları, FEI QUANTA FEG 250 (10 kV) marka Taramalı Elektron Mikroskopi- X ışınları Dağılım Spektroskopisi (SEM-EDX) ile belirlenmiştir. Ürünlerin tabaka sayısının ve morfolojik yapısının belirlenmesi için ZEISS LEO 906E (120 kV) marka Geçirimli Elektron Mikroskopi (TEM) kullanılmıştır. İşlem öncesi her bir örnekten 1 mg tartılarak 20 mL isopropil alkolde karışımları hazırlanmış ve 5 µL karışımdan alınarak bakır ızgaraların üzerine damlatılmıştır. Kuruma sonrası örneklerin TEM görüntüleri alınmıştır. 10⁻⁹ torr basınç ve 300 W kaynak gücünde çalışan, AlK α X ışın kaynağı (1486,6 eV) kullanan Thermo Scientific K α marka X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) cihazı ile ürünlerin kimyasal yapıları (piridinik, pirolik, grafitik ve piridin-N oksit vb.), katkılanmış atomların grafene bağlanma şekilleri ve elementlerin bağıl oranları belirlenmiştir. XPS verilerinin pik çözümlemesi, Peakfit programı kullanılarak yapılmış ve bu işlem sırasında elde edilen spektrumların Shirley metodu ile temel hat düzeltmeleri yapılmış, pik çözümleri ise Gaussian fonsiyonu ile gerçekleştirilmiştir. Numunelerin kristal ve amorf yapıları X-ışınları kırınımı tekniği (XRD) kullanılarak analiz edilmiştir. XRD desenleri CuK α ışınım kaynağı (λ 1.54056 Å) kullanılarak kırınım açısı 3 °-90° aralığında BRUKER D8 Advanced Twin-Twin marka XRD cihazında elde edilmiştir. XRD verilerinin ilgili eşitliklerde işlenmesiyle grafen tabakaları arası mesafe ve kristal boyut değerleri de bulunmuştur. Numunelerdeki karbon atomlarının bağlanma şekilleri, oranları ve grafen yapısının belirlenmesi için 514 nm dalga boyunda lazer uyarımlı Renishaw marka Raman spektrometresi cihazı kullanılmıştır. Örneklerin N₂ adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi 77 K'de sıvı azot kullanılarak Micrometrics 3 Flex otomatik yüzey alan analizörlü cihaz ile elde edilmiştir. Örneklerin yüzey alan değerleri, izoterm verilerinin Brunauer-Emmet-Teller (BET) teorisine göre işlenmesi ile elde edilmiştir. Gözenek boyutu ve boyut dağılımları ise izoterm verilerinin desorpsiyon bölümünün Barret-Joyner-Halenda (BJH) teorisine göre işlenmesi ile belirlenmiştir.

3.3. Elektrokimyasal Karakterizasyon

Örneklerin ORR etkinlikleri ile kapasitif davranışları elektrokimyasal karakterizasyon kapsamında belirlenmiştir. Bu işlemler, referans elektrot (RE) olarak Ag/AgCl (doymuş KCl 0,197 V vs. RHE), karşıt elektrot (CE) olarak Pt levha ve çalışma elektrotu (WE) olarak numune ile kaplanmış camısı karbon elektrotun (CKE, 3,00 mm çap, 0,071 cm² yüzey alan) kullanıldığı üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede, potansiyostat/galvanostat (Gamry PCI4) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tüm işlemlerde uygulanan elektrokimyasal potansiyel değerleri Nerst eşitliği kullanılarak referans hidrojen elektroda (RHE) değerine dönüştürülmüştür (Eşitlik 3.1).

$$E_{RHE}=E_{Ag/AgCl} + 0,0592.pH + E^{\circ}_{Ag/AgCl} \quad (3.1)$$

Elektrokimyasal karakterizasyon işlemlerinin yapılabilmesi için toz formundaki 3 mg ürün, 600 µL izopropil alkol (IPA), 460 µL deiyonize su ve 8 µL Nafion (Dupont, %5) içeren karışım, yaklaşık 3 saat ultrasonik banyoda bekletilerek homojen karışım elde edilmiştir. Örneklerin elektrokatalitik ORR etkinliklerinin belirlenmesinde WE olarak 5 µL örnek damlatılmış camsı karbon elektrotu kullanılmış, argon ve oksijen ile doyurulmuş 0,1 M KOH ve 0,1 M HClO₄ elektrolit çözeltisinde, 15 mV/s tarama hızında numunelerin voltamogramları alınmıştır. Elektrokimyasal potansiyel aralığı alkali koşullarda -0,75 V ile +0,45 V, asidik koşullarda ise -0,2 V ile +1,1 V aralığı olarak belirlenmiştir. Örneklerin kapasitif davranışlarının belirlenmesinde ise bu karışımdan 25 µL alınarak camsı karbon elektrot yüzeyine damlatılmış ve oda sıcaklığında kuruması beklenerek WE hazırlanmıştır. Ardından örneklerin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH ve 3,0 M H₂SO₄ içeren elektrolit çözeltilerinde farklı potansiyel tarama hızlarında (5, 20, 50, 100 ve 200 mV/s) dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak voltamogramları elde edilmiştir. Aynı koşullarda örneklerin sabit akım yoğunluğunda (0,2, 0,5, 1, 2, 5, 10, 20 A/g), 3,0 M H₂SO₄ için -0,9 V - +0,1 V; 6,0 M KOH için 0 - 1 V potansiyel aralığında galvanostatik şarj/deşarj (GCD) eğrileri elde edilmiş ve bu eğrilerden şarj/deşarj süreleri ve Bölüm 4'te verilen ilgili eşitlikler kullanılarak gravimetrik spesifik kapasitans, spesifik enerji yoğunluğu, spesifik güç yoğunluğu ve kulombik verim değerleri hesaplanmıştır. Elektrokimyasal karakterizasyon işlemleri, tüm örnekler için ayrı ayrı uygulanmıştır.

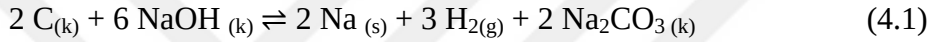


Şekil 3.8. Elektrokimyasal testlerin gerçekleştirildiği üç elektrotlu hücre ve hücre standı

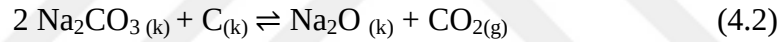
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışması kapsamında karbon ve azot kaynağı olarak DMF ve indirgen ajan olarak metalik Na kullanılarak 190 °C’de solvotermal yöntemle N-GN üretilmiştir. DMF kaynama noktasına (153 °C) yakın sıcaklıklarda yüksek reaktiviteye sahip karbonil ve dimetilamin vermek üzere dekarbonilasyona uğramaktadır. Bu bozunma ürünlerinin solvotermal koşullar altında güçlü bir Lewis bazı olan Na ile reaksiyonunun sonucu olarak ara ürünler oluşturduğu ve sonunda suda yüksek oranda çözünür bir katı ürün verdiği düşünülmektedir. Grafen üretimi için hammadde olarak asetik asit ve sodyum hidroksit kullanan sistemlerde olduğu gibi oksijenle zenginleştirilmiş gözenekli bir öncü oluşturabilen malzemelerden de grafen sentezi gerçekleştirilebilir.

Yüksek piroliz koşullarında Na katalizli solvotermal ürünler, bol miktarda karbon atomu üretmek için ayrıştıktan sonra grafen oluşturmak üzere kendi kendine birleşmektedir (Cui vd. 2015). 600 °C’nin altındaki sıcaklıklarda, karbonun NaOH (Eşitlik 4.1) ile kimyasal aktivasyon reaksiyonu, H₂ oluşumu nedeniyle gözenekliliğin ve yüzey alanının genişlemesine neden olur (Momaneix vd. 2020).

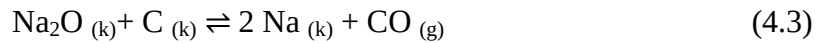


Reaksiyon (Eşitlik 4.6) sırasında oluşan Na₂CO₃’de karbon ile reaksiyona girerek kısmi karbon tüketimine neden olur. Tüketilen karbonun sp² karbon atomlarına göre göreceli zayıf bağlanmasından dolayı amorf karbon düşünülmektedir (Eşitlik 4.2).



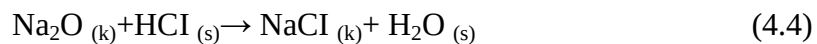
Reaksiyon mekanizması tam olarak çözümlenemeyen solvotermal yöntem ile N-GN üretiminde, sentez sırasında oluşan Na₂CO₃’ün grafen oluşumunda belirleyici olduğu bildirilmiştir (Cui vd. 2015; Momaneix vd. 2020).

Bu çalışmada, piroliz sıcaklığının 900 °C olarak belirlenmesi ile N-GN sentezi çalışmasında ürün elde edilememesi 800 °C’nin üzerinde Na₂O’nun karbon ile tamamen tepkimeye girmesi (Eşitlik 4.3) ile ilişkili olduğu öngörülmektedir (Piñero vd. 2005).



Literatür çalışmalarında grafen oluşumunu sağlayabilmek için reaksiyon ortamına Na₂CO₃ ve/veya K₂CO₃ ilavesi yapılmaktadır (Vermisoglou vd. 2015). Bu çalışmada reaksiyon sırasında Na₂CO₃ oluşumunun sentez sırasında gerçekleşmesi üretim yönteminin avantajları arasındadır.

Sentez çalışmalarında reaksiyon süresi ve sodyum miktarının optimize edilmesinde alkali koşullar tercih edilmiştir. Ancak, nötr ve asidik koşulların da grafen oluşumuna etkisinin belirlenebilmesi için N-GN pH 7 ve N-GN pH 1 örnekleri üretilmiştir. N-GN pH 7 örneğinin sıvı karışım koşullarının nötr olarak ayarlanması ile ortamda bulunan Na₂O’nun HCl ile tepkime girerek nötr NaCl oluşturur (Eşitlik 4.4).



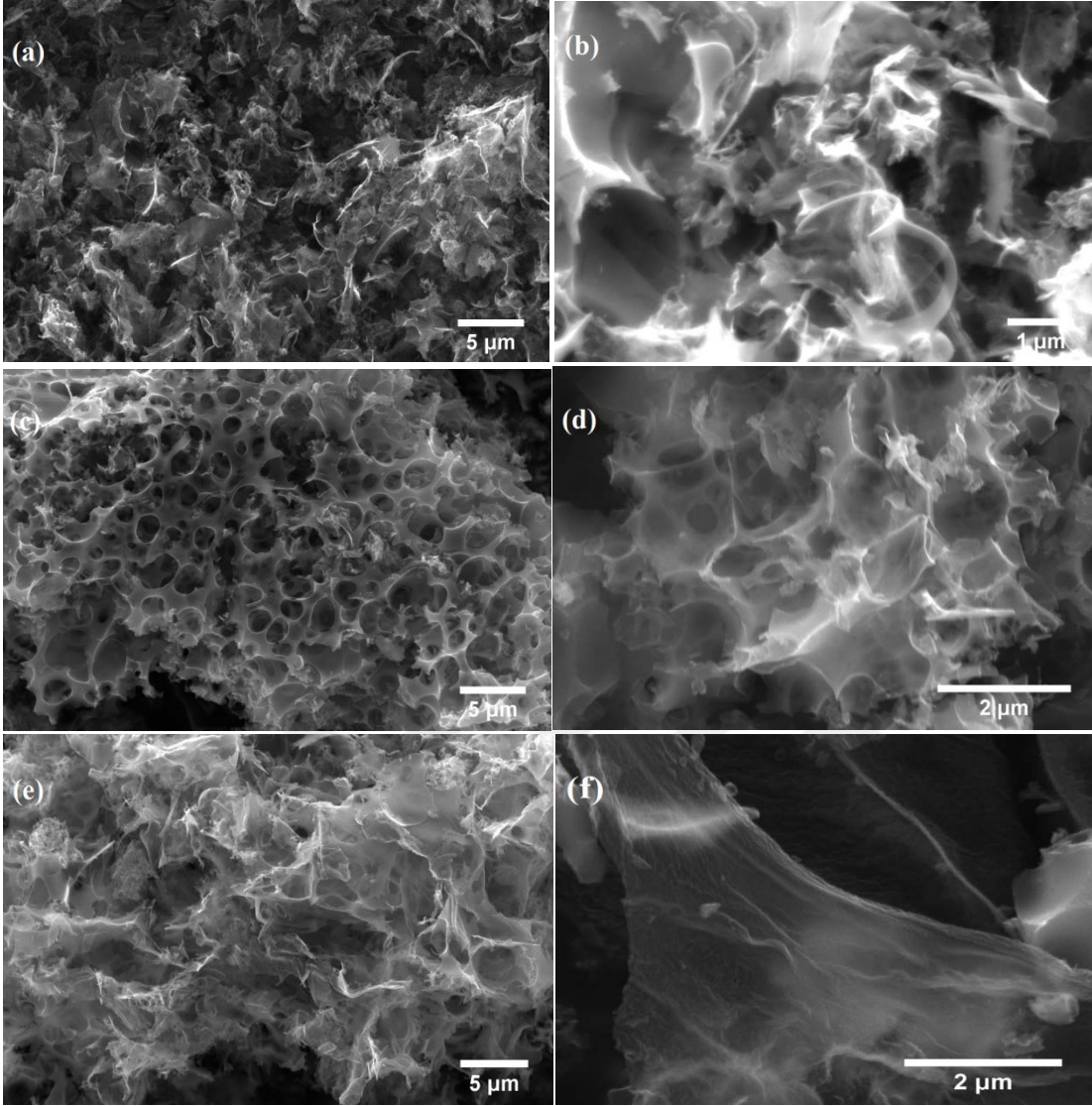
Şekil 28’de N-GN pH 7’de gözlenen kristalin bileşiklerin NaCl olduğu düşünülmektedir. Asidik koşullarda ise asidik tuz oluşumunun gerçekleştiği, N-GN pH 1 örneğinde bulunan kristal yapıların örneğin içeriğinde homojen ve küçük boyutlarda yayıldığı öngörülmektedir (Şekil 3.7). İyonik kristallerin karbon temelli malzemelerin mikro ve mezo gözenek oluşumuna katkı sağladığı bildirilmiştir (Liu vd 2019). Farklı pH koşullarında üretilen N-GN örneklerinin gözenek yapıları bu doğrultuda incelenecektir.

4.1. N-GN Örneklerinin Yapısal Karakterizasyonu

4.1.1. N-GN örneklerinin SEM görüntüleri

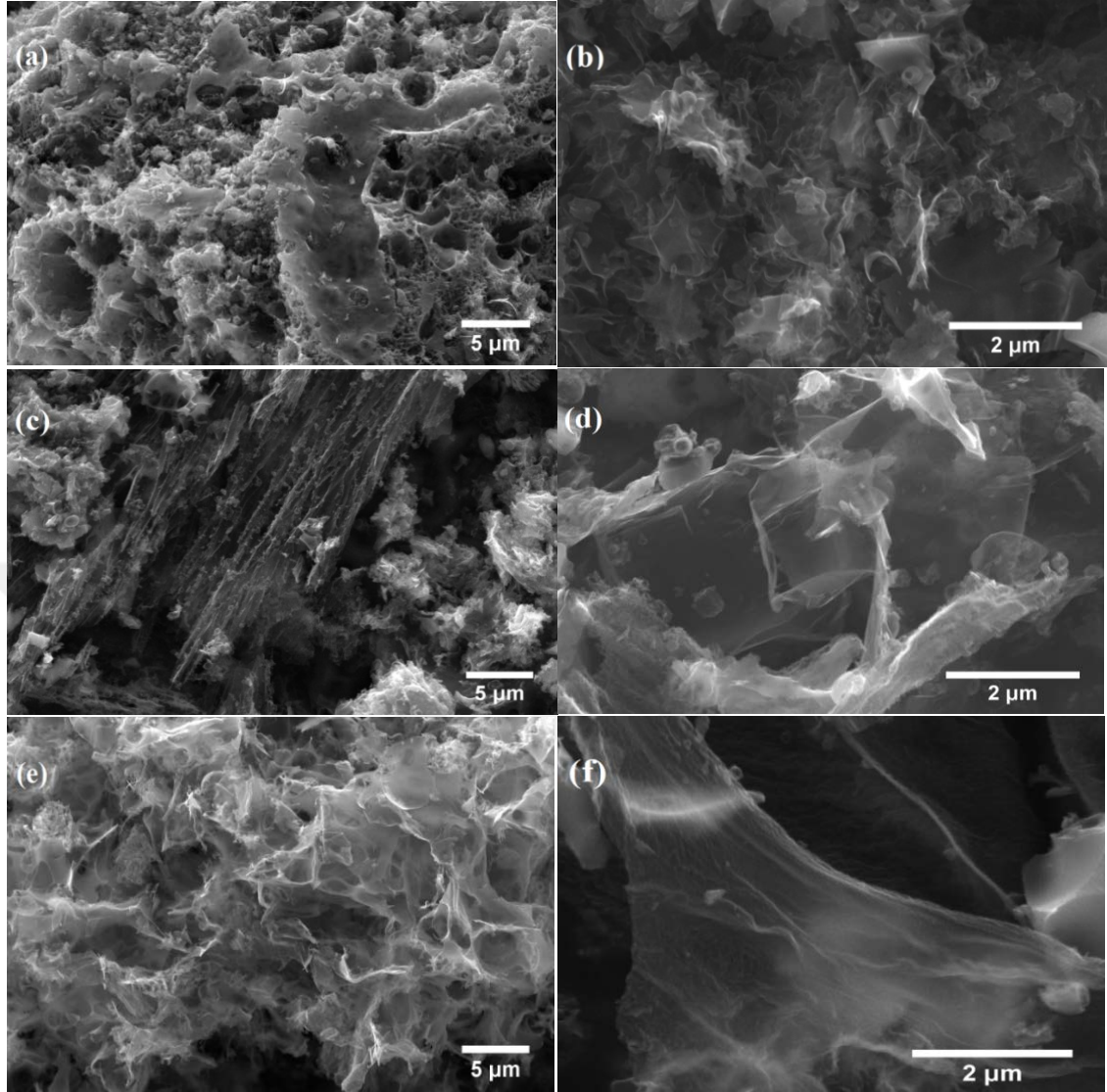
Malzeme karakterizasyonunda kullanılan etkili yöntemlerden biri olan SEM, malzeme yapısının fiziksel özellikleri, yüzeyin kimyasal yapısı ve konumu hakkında detaylı bilgi edinilmesinde kullanılmaktadır. SEM sisteminde ilk olarak yüksek sıcaklık uygulanarak optik kolon bölümünde bulunan elektron tabancasından (Volfram flaman) elektronlar koparılır ve bu elektronlar vakum ortamında ($\sim 10^{-4}$ Pa) hızlandırılarak numune hücrelerinde bulunan malzeme yüzeyine çarparak malzemenin yüzeyini tarar. Bu işlem sırasında her malzemenin kendi yapısına uygun olarak birincil ve ikincil elektronlar elde edilir. Oluşan ikincil elektronlar, görüntüleme sistemindeki dedektörler yardımıyla sinyallere dönüştürülerek malzeme karakteristiği hakkında görüntüler elde edilir. Örneklerin SEM görüntülerinin elde edilebilmesi için kuru ve iletken olması beklenmektedir (Skoog vd. 2016). Bu çalışmada sentezleri gerçekleştirilen numunelerin morfolojik yapılarının belirlenmesi için SEM görüntüleri alınmıştır. Farklı büyütmelerde elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.1-4.3’de sunulmuştur.

N-GN 24 sa.’nın SEM görüntüsünde grafene özgü buruşuk yaprak yapısında, pul pul dökülmüş, optik geçirgenliği yüksek grafen tabakaları gözlenmiştir (Şekil 4.1 (a), b)). Bu tabakaların açık gözeneklere sahip ve belirli bir düzende dağılmadığı belirlenmiştir. Ayrıca N-GN 24 sa.’nın morfolojik analiz işlemi sırasında tabaka sayısı düşük grafen elde edildiği belirlenmiştir. N-GN 48 sa. örneğinin SEM görüntülerinde ise tabaka sayısı N-GN 24 sa.’ya göre yüksek olduğu ve elektrolit iyonlarının giriş-çıkış yapabileceği mezo gözeneklerin belirgin bir şekilde olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.1 (c), (d)). Bu gözenek yapılarının oluşumunda piroliz işlemi sırasında açığa çıkan CO_2 ’in etkili olduğu düşünülmektedir. N-GN 24 sa. ve N-GN 48 sa. örneklerinin SEM görüntüleri reaksiyon süresinin 24 ve 48 saat olarak belirlenmesi ile grafen oluşumunun gerçekleştiğinin kanıtıdır. N-GN 72 sa. numunesinde grafen tabakalarının diğer iki numuneye göre daha belirgin olarak olduğu ve tabakaların birbirinden ayrıldığı gözlenmiştir (Şekil 4.1 (e), (f)). Bu duruma ek olarak, N-GN 72 sa. numunesinin makro, mezo ve mikro gözenek yapıları gözlenmiş ve bu gözeneklerin birbirleri ile bağlantılı düzenli yapıda olduğu belirlenmiştir. Gözlenen bu yapının grafen tabakalarının birleşmesini engelleyerek yüzey alanının artmasını sağlamakla birlikte aynı zamanda iyon difüzyonunu kolaylaştırabileceği öngörülmektedir (Li vd. 2016). Belirgin bir şekilde gözlenen bu gözenek yapılarına alkali koşulların etkisine ek olarak piroliz işlemi sırasında açığa çıkan CO_2 ’nin de etkili olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.1. N-GN 24 sa. **(a, b)**, N-GN 48 sa. **(c, d)** ve N-GN 72 sa. **(e, f)** örneklerinin x10.000 **(a, c, e)** ve x50.000 **(b, d, f)** büyütmelerde elde edilen SEM görüntüleri

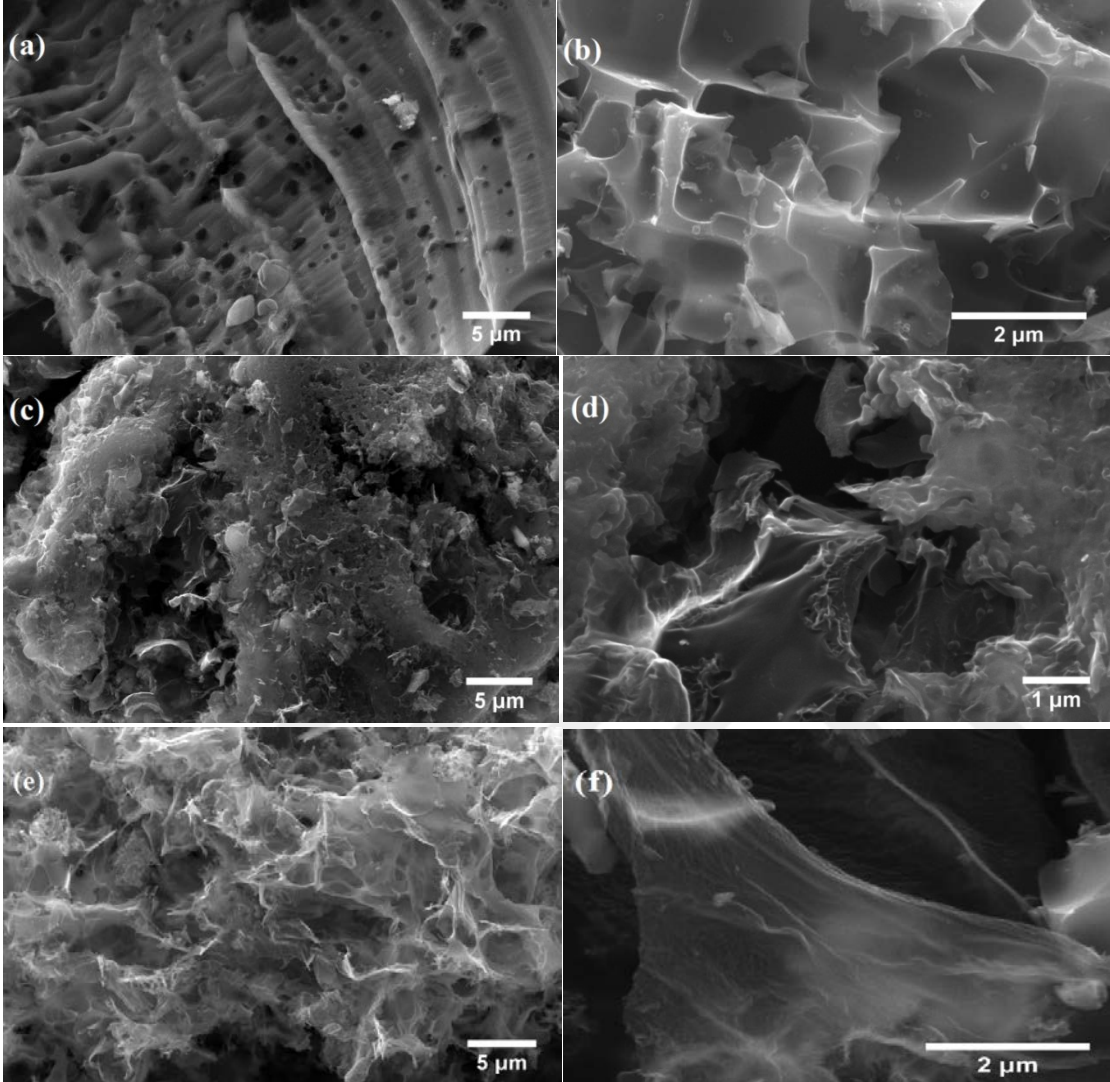
Şekil 4.2 (a, b)'de N-GN 0,17 Na ürünün SEM görüntüsü sunulmuştur. Bu görüntüde grafen oluşumunun gerçekleştiği ve grafen varlığı tespit edilirken aynı zamanda örnek içerisinde amorf karbon yapısının da belirgin bir şekilde olduğu gözlenmiştir. N-GN 0,34 Na örneğinin düşük büyütmede elde edilen SEM görüntüsünde gözlenen lif yapısında karbon yapının büyütmenin arttırılması ile grafene özgü 2D ve buruşuk yaprak yapısına sahip grafen plakalarından oluştuğu belirlenmiştir (Şekil 4.2 (c, d)). Ancak, bu örnek yapısında sınırlı sayıda ve küçük büyüklükte amorf karbon olduğu da gözlenmiştir. N-GN 0,52 Na örneğinde amorf karbon yapısı gözlenmemiş, belirgin grafen yapıları elde edilmiştir. Bu durum üretim yönteminde kullanılan sodyumun miktarının grafen oluşumunda etkisi olduğunu göstermektedir (Şekil 4.2 (e, f)).



Şekil 4.2. N-GN 0,17 Na (a, b), N-GN 0,34 Na (c, d) ve N-GN 0,52 Na (e, f) örneklerinin x10.000 (a, c, e) ve x50.000 (b, d, f) büyütme ölçeklerinde elde edilen SEM görüntüleri

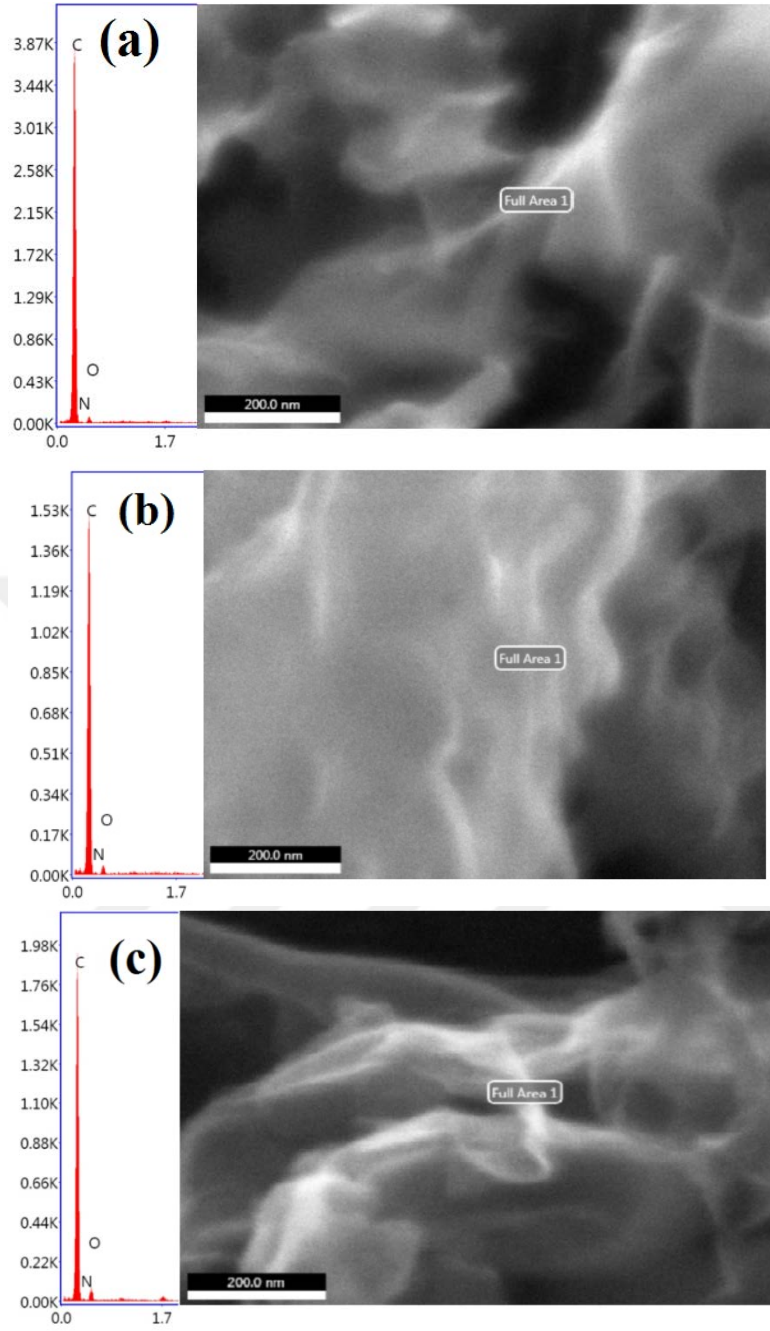
Ara ürün karışım pH'sının 1 olarak ayarlanarak elde edilen N-GN pH 1 numunesinde düşük büyütmede sık istiflenmiş karbon malzeme yapısı gözlenmiştir (Şekil 4.3 (a)). Bu durumun yüksek asidik koşulların fonksiyonel grup oluşumuna etki ettiği ve böylelikle, elektronik kuvvetlerin artmasıyla düzenli bir malzeme yapısının oluştuğunu akla getirmektedir. Aynı örneğin yüksek büyütme görüntüsü incelendiğinde 2D karbon yapısı gözlenmiştir (Şekil 4.3 (a), (b)) ancak her iki SEM görüntüsünde N-GN pH 1 'in kapalı gözenek yapısında olduğu belirlenmiştir. N-GN pH 7'de düzensiz olarak dağılmış mikro ve mezo gözenek yapısında grafen yapısının varlığına ek olarak amorf karbon varlığı da gözlenmiştir (Şekil 4.3 (c), (d)). N-GN pH 13 yüksek alkali koşullarda üretilmiş ve SEM görüntüsünde belirgin ve az tabakalı grafen tabakaları ile elektrolit iyonlarının difüzyonunu kolaylaştırıcı iyon kanallarının olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.3 (e), (f)). Bu durum yüksek pH'dan düşük pH'ya doğru malzeme yapısında bulunan

hidrofil ve hidrofop fonksiyonel gruplarının değişmesi ile yzey etkileşimlerinin artması ile ilişkilidir. Yzey etkileşimlerinin artması daha dzenli yapının elde edilmesine ve gzenek yapısının azalmasına etki etmektedir (Xie vd. 2016).



şekil 4.3. N-GN pH 1 (a, b), N-GN pH 7 (c, d) ve N-GN pH 13 (e, f) örneklerinin x10.000 (a, c, e) ve x50.000 (b, d, f) büyütmelerde elde edilen SEM görüntüleri

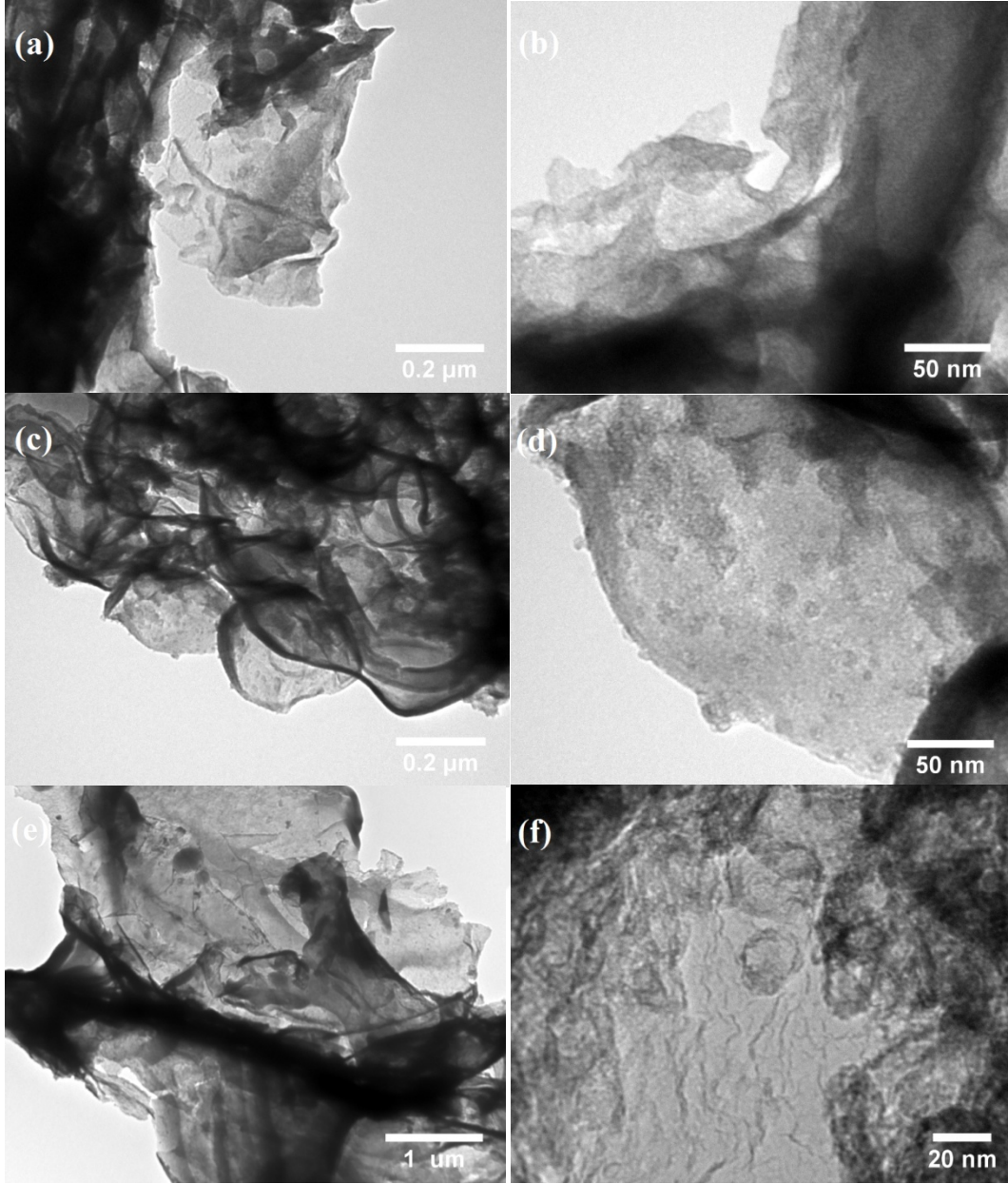
N-GN 24 sa., N-GN 48 sa. ve N-GN 72 sa. örneklerinin element bileşiminin belirlenebilmesi için SEM-EDX tekniği kullanılmış ve elde edilen görüntüler şekil 4.4’de sunulmuştur. Bu kapsamda x200.000 büyütmede EDX tekniği ile her bir örnekteki element bileşimleri belirlenmiştir. N-GN 24 sa., N-GN 48 sa. ve N-GN 72 sa. numunelerinin sadece C, N ve O elementlerinden oluştuğu tespit edilmiştir. Üç numunenin de SEM-EDX analizleriyle yüksek karbon ile düşük oksijen ve azot iğeriğine sahip olduğu gözlenmiştir (şekil 4.4 (a), (b), (c)).



Şekil 4.4. a) N-GN 24 sa. b) N-GN 48 sa. ve c) N-GN 72 sa. numunelerinin SEM-EDX görüntüleri ve bu görüntülerdeki bölgelerin elementel bileşimleri

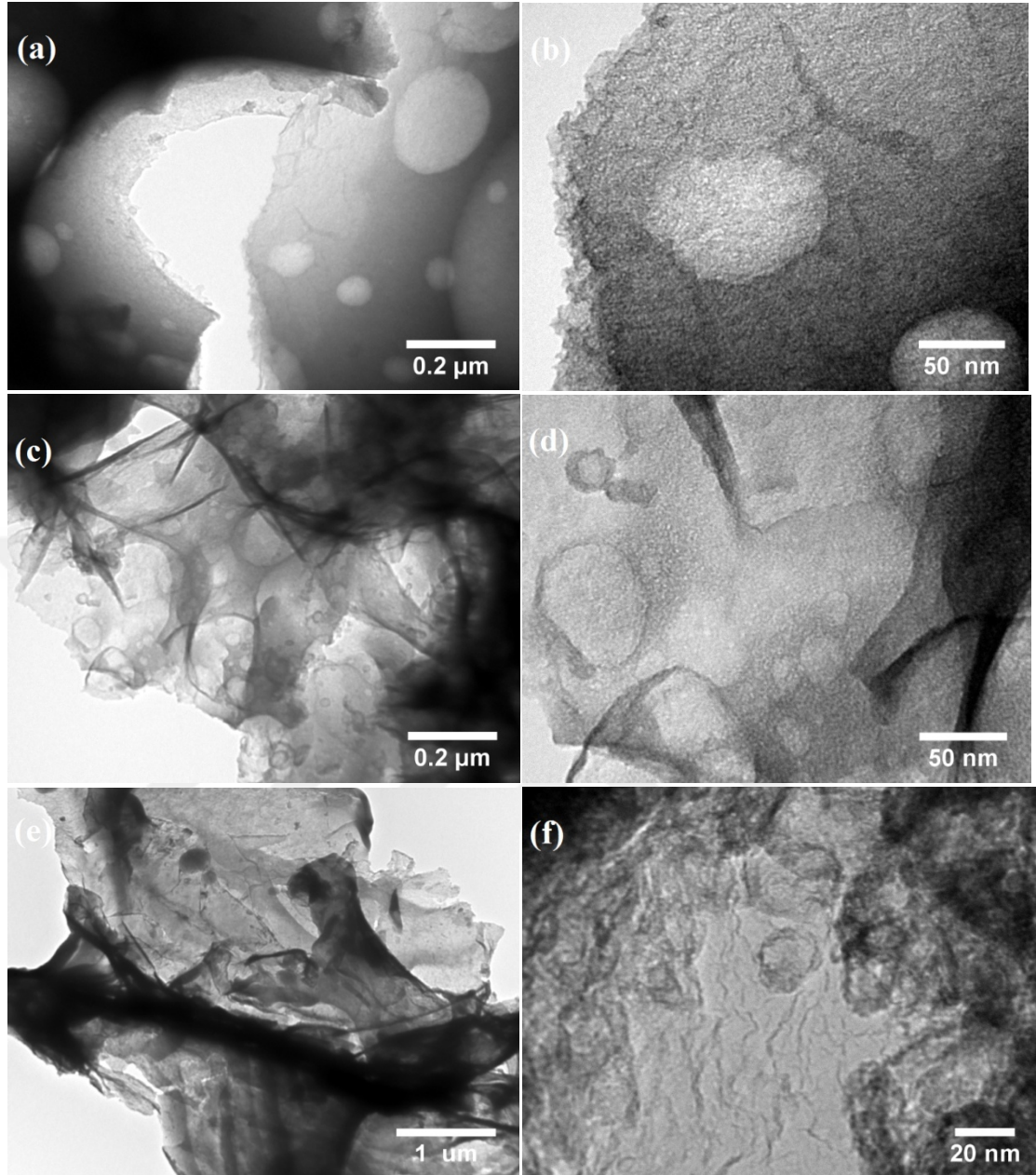
4.1.2. N-GN örneklerinin TEM görüntüleri

Üretilen N-GN temelli malzemelerin tabaka sayısı ve gözenek yapısının daha detaylı analizi için bir örneğin TEM görüntüleri alınmıştır. Elde edilen bu görüntüler Şekil 4.5-4.7’de gösterilmiştir.



Şekil 4.5. N-GN 24 sa. **(a, b)**, N-GN 48 sa. **(c, d)**, N-GN 72 sa. **(e, f)** örneklerinin TEM görüntüleri

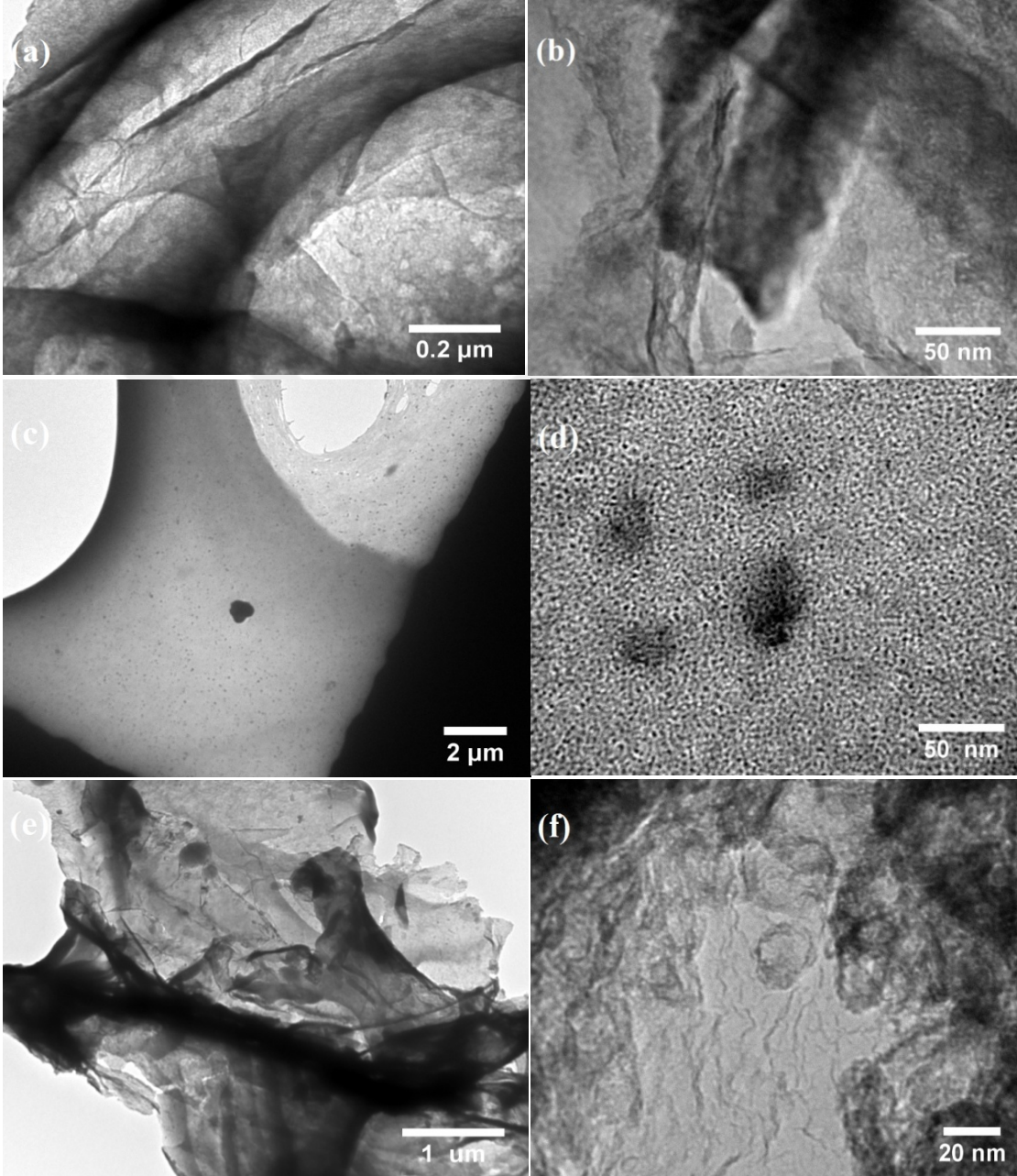
Her üç örnekte de grafene özgü karakteristik yapı gözlenmiştir (Şekil 4.5). N-GN 24 sa. örneğinin saydam grafen tabakalarına sahip olduğu ve ayrıca, bu örneğin yaklaşık 3-5 tabaka kalınlığında grafen katmanından oluştuğu gözlenmiştir (Şekil 4.5 (a), (b)). N-GN 48 sa.'da grafen plakalarının 5-8 tabakadan oluştuğu ve bu görüntülerde gözlenen koyu bölgelerin çok tabakalı grafen yapıların da malzeme yapısında var olduğunu göstermektedir (Şekil 4.5 (c, d)). N-GN 72 sa. örneğinin kalınlığı düşük ve ağırsı yapıda 2-4 tabaka ile tek tabakalı grafen yapılarının bir arada olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.5 (e, f)).



Şekil 4.6. N-GN 0,17 Na (a, b), N-GN 0,34 Na (c, d) ve N-GN 0,52 Na (e, f) TEM görüntüleri

N-GN 0,17 Na'nın ince ve saydam yapıda 4-6 grafen tabakalarından oluştuğu gözlenmiştir (Şekil 4.6 (a), (b)). Bu duruma ek olarak, aynı örneğin tabakalarında mezo gözenek boyutundaki çapa sahip deliklerin (hole) olduğu görülmüştür. Bu durum, grafen plakalarının oluşumunun tamamlanmadığı ve üretim yönteminde kullanılan sodyum miktarının grafen oluşumunda etkili olması ile ilişkilendirilmiştir. N-GN 0,34 Na örneğinde grafen yapısına özgü karakteristik buruşuk yaprak yapısına elde edilmesine ek olarak, N-GN 0,17 Na örneğinde olduğu gibi delikler var olduğu ancak, bu yapıların daha düşük gözenek çapında olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.6 (c), (d)). Her iki örnekte de gözlenen bu kusurlu bölgelerin elektrokatalitik aktiveyi ve kapasitif

davranışı artırabilecek fonksiyonel grup oluşumuna katkı sağlayacağı öngörülmektedir (Bian vd. 2020; Luo vd. 2013). N-GN 0,52 Na örneğinde ise sodyum miktarının artması ile grafenin oluşumunun tamamlanmış ve düşük tabaka sayısında grafen elde edilmiştir (Şekil 4.6 (e), (f)).



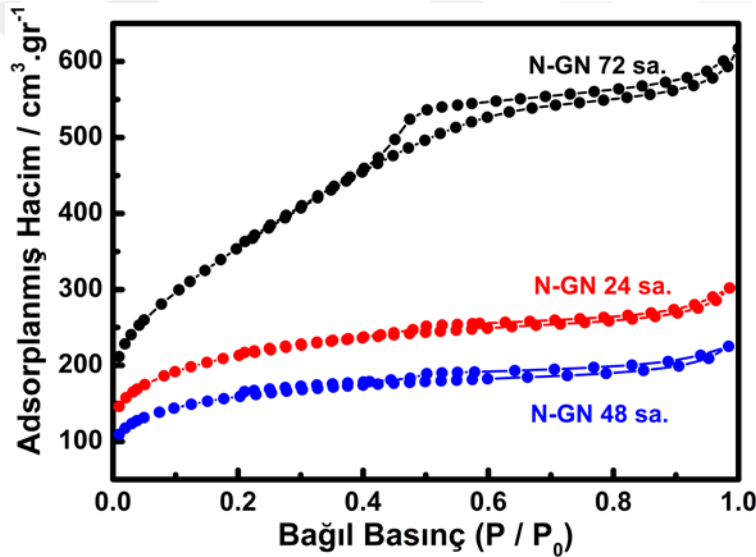
Şekil 4.7. N-GN pH 1 (a, b), N-GN pH 7 (c, d) ve N-GN pH 13 (e, f) örneklerinin TEM görüntüleri

Düşük pH koşullarında elde edilen N-GN pH 1 örneğinin yoğun siyah bölgelerin gözlenmesi, bu malzemenin bu örneğe ait SEM görüntüleri ile de uyumlu olarak (Şekil 4.3 (a, b)) çok tabakalı yapıda olduğunu göstermektedir (Şekil 4.7 (a), (b)). Ayrıca, malzeme yapısının sık istiflenmiş plakalardan da oluştuğu gözlenmiştir. Asidik

koşullarda grafen plakaları arasında güçlü π - π etkileşimlerinin artmasıyla grafen plakaları arasındaki çekim kuvvetleri artarak sık istifli çoklu plakalardan oluşan grafitik yapının oluşmasına neden olmaktadır (Xie vd. 2016). N-GN pH 7 örneğinde grafene özgü plakalara ve bal peteği yapısına ek olarak mikrogözenek çapında karbon küreciklerde gözlenmiştir (Şekil 4.7 (c), (d)). N-GN pH 7’de gözlenen bu yapı, nötr pH koşullarında Na_2CO_3 yerine NaHCO_3 ve/veya NaCl ’nin oluşması nedeniyle grafen oluşumunun tamamlanamaması ile ilişkilidir. (Cui vd. 2013). Yüksek alkali koşullarda üretilen N-GN pH 13 örneğinde grafen yapısının Na_2CO_3 ’ün varlığında oluşumunu tamamlandığı ve az tabakalı yapıda grafen elde edildiği belirlenmiştir (Şekil 4.7 (e, f)).

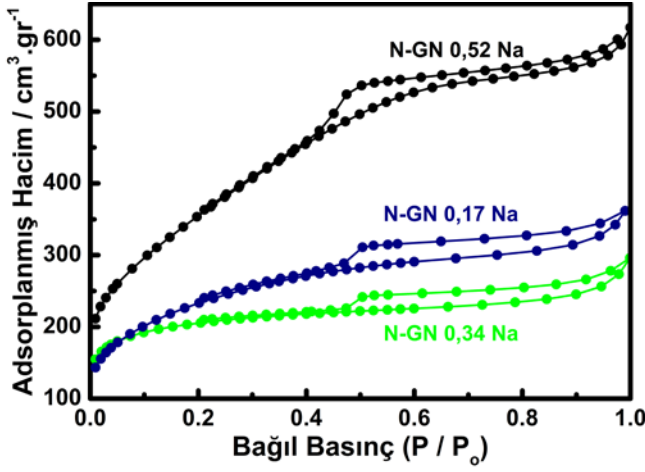
4.1.3. N-GN örneklerinin yüzey alan ve gözenek dağılımı verileri

N-GN 24 sa., N-GN 48 sa., N-GN 72 sa., N-GN 0,17 Na, N-GN 0,34 Na, N-GN 0,52 Na, N-GN pH 1, N-GN pH 7 ve N-GN pH 13 örneklerinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon eğrileri Şekil 4.8-4.10’da sunulmuştur.



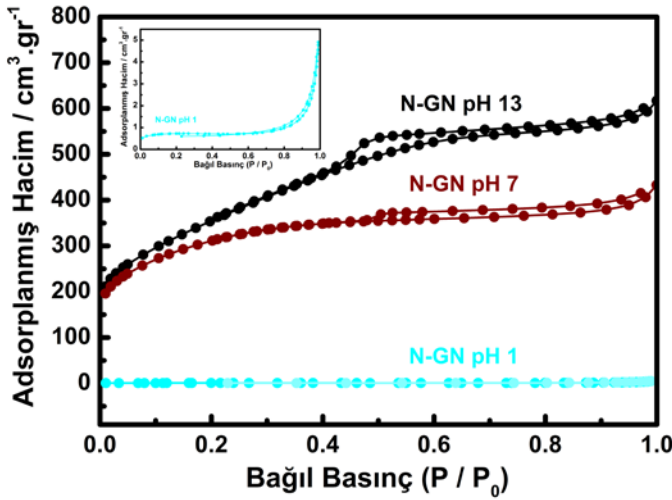
Şekil 4.8. N-GN 24 sa., N-GN 48 sa. ve N-GN 72 sa. örneklerinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri

Farklı reaksiyon sürelerindeki N-GN sentezinde, reaksiyon sırasında açığa çıkan reaksiyon ürünü gazların örneklerin gözenek yapısına (mikro, mezo ve makro) etkisinin de incelenmesi amaçlanmıştır. N-GN 24 sa., N-GN 48 sa. ve N-GN 72 sa. adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri incelendiğinde (Şekil 4.8), grafen numunelerinden elde edilen Tip IV izoterminin elde edildiği (Bian vd. 2020) ve bu üç numunenin gözenek yapısının mikro, mezo ve makro gözenek yapısında olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, üç numunede de bağıl basınç 0,45-0,6 aralığında H3 histeris ilmeğinin olduğu gözlenmiştir. Ancak, N-GN 72 sa. örneğinin izoterm verilerinden N-GN 24 sa. ve N-GN 48 sa.’ya kıyasla daha belirgin histeris ilmeği elde edilmesi, bu malzemenin mezo gözenek hacminin daha yüksek olduğunun kanıtıdır.



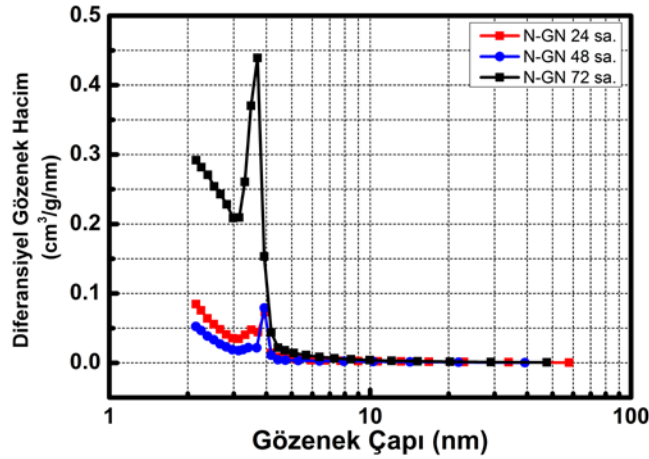
Şekil 4.9. N-GN 0,52 Na, N-GN 0,34 Na ve N-GN 0,17 Na numunelerine ait N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri

N-GN 0,17 Na., N-GN 0,34 Na ve N-GN 0,52 Na adsorpsiyon-desorpsiyon eğrisinden (Şekil 4.9) Tip IV izotermi ve H3 histerisis ilmeği elde edilmiştir. Ayrıca, N-GN 0,34 Na ve N-GN 0,17 Na numunelerinde $P/P_0=0,45-1$ bağıl basınç aralığında genişlemiş histerisis ilmeğinin varlığı bu iki örnekte desorpsiyon sırasında azot gazının sıvılaşması ile kapiler kondenzasyonunun oluştuğunun kanıtıdır.



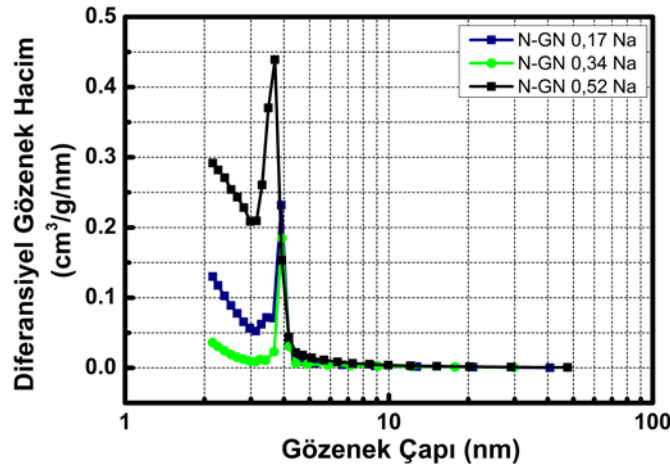
Şekil 4.10. N-GN pH 13, N-GN pH 7 ve N-GN pH 1 numunelerine ait N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri

Sentez sırasında karışım pH'ının 13'ten 1'e doğru azalmasıyla, histerisis ilmeği azalmış ve N-GN pH 1 numunesinde histerisis gözlenmemiştir (Şekil 4.10). N-GN pH 13 ve N-GN pH 7 örneklerinde Tip IV izotermi ve mezo gözenek oluşumu gözlenirken, N-GN pH 1 örneğinin Tip III izotermine sahip, çok tabakalı yapıda, düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.11. BJH metodu ile elde edilen N-GN 72 sa., N-GN 48 sa. ve N-GN 24 sa. örneklerinin gözenek büyüklüğü dağılımı

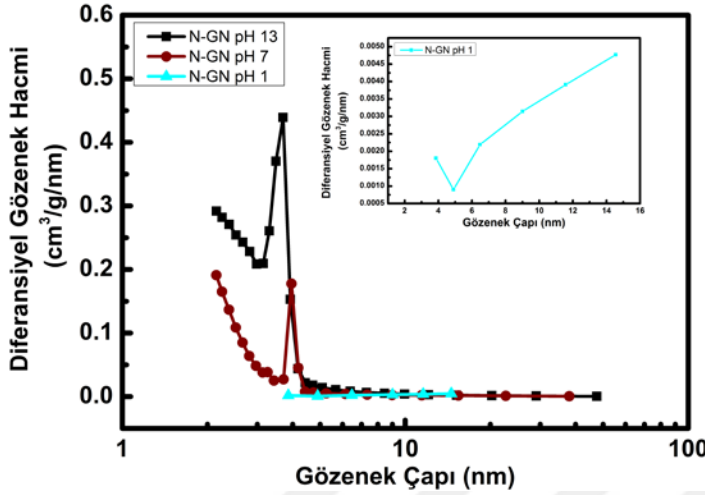
BJH yöntemiyle genellikle mezo gözenek boyut dağılımı bilgilerinin elde edilmesi için desorpsiyon izoterm verileri kullanılmaktadır (Bian vd. 2020). BJH verilerinden (Şekil 4.11) üç numunenin de gözenek hacminin çoğunlukla mezo gözenek yapısında olduğu, N-GN 24 sa. ve N-GN 48 sa. numunelerinin gözenek yapılarının birbirine benzediği ancak N-GN 72 sa. numunesinin diğer iki numuneye göre yüksek diferansiyel gözenek hacmine sahip olduğu gözlenmiştir. Elde edilen BJH verilerinden reaksiyon süresinin gözenek oluşumuna etki ettiği belirlenmiştir. N-GN 72 sa.'nın sentezi sırasında gözlenen diğer örnekler göre yüksek basınç oluşumunun (72 bar) bu örneğin yüksek mezo gözenek hacmine ulaşmasında etkili olduğu öngörülmektedir.



Şekil 4.12. BJH metodu ile elde edilen N-GN 0,52 Na, N-GN 0,34 Na ve N-GN 0,17 Na örneklerinin gözenek büyüklüğü dağılımı

BJH verilerinden üç örneğinde mezo gözenek yapısında olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.12). N-GN 0,17 Na'nın SEM görüntülerinde grafen yapısına ek olarak amorf karbon varlığının da gözlenmesi bu malzemenin mezo gözenek hacminin artmasında etkili olmuştur. Ayrıca, N-GN 0,17 Na örneğinde gözlenen delikli bölgelerin varlığı da

mezo gözenek hacmi oluşumunda belirleyici olduğu öngörülmektedir. N-GN 0,34 Na'nın, N-GN 0,17 Na'ya kıyasla daha düşük gözenek çapında delik bölgelerinin oluşması ve ayrıca, bu malzeme yapısında amorf karbon varlığının gözlenmemesi, N-GN 0,34 Na'nın mezo gözenek hacminin azalmasına mikro gözenek hacminin artmasında etkili olduğu düşünülmektedir. N-GN 0,54 Na örneğinde grafen oluşumunun tamamlanması ile birlikte yüksek mezo hacminin elde edildiği belirlenmiştir. Ayrıca, bu örnekte gözlenen yüksek mezo gözenek oluşumunun piroliz işlemi sırasında Na_2CO_3 'ün bozunması sırasında açığa çıkan CO_2 'nin gözenek oluşumunda etkili olduğu da düşünülmektedir.



Şekil 4.13. BJH metodu ile elde edilen N-GN pH 13, N-GN pH 7 ve N-GN pH 1 örneklerinin gözenek büyüklüğü dağılımı

pH kontrollü N-GN üretiminde tüm numunelerin mezo gözenek yapısında olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.13). Yüksek pH'dan düşük pH'ya doğru inildikçe gözenek hacminin ve gözenek yapısının küçüldüğü belirlenmiştir. Alkali koşullarda üretilen N-GN pH 13'ün yüksek mezo gözenek hacmi ve açık gözenek yapısına sahip olduğu belirlenmiştir. N-GN pH 7'de ise nötr koşulların mezo gözenek hacminin azalmasına ve mikro gözenek oluşumunun artmasına etki ettiği düşünülmektedir. Yüksek asidik koşullarda ise N-GN pH 1'in gözenek yapısının kapalı olduğu ve gözenek çapı ile hacminin azaldığı görülmüştür. Bu durum yüksek pH'dan düşük pH'ya doğru tabakalar arası çekim kuvvetlerinin artması nedeniyle gözenek oluşumunun sınırlı düzeyde gerçekleşmesine neden olduğu öngörülmektedir.

Ürünlerin yüzey alan ölçümleri, gözenek boyutu ve boyut dağılımlarının N_2 adsorpsiyonu yöntemi ile elde edilen BET teorisine göre işlenmesi ile bulunmuştur. Örneklerin yüzey alan, gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapı değerleri Çizelge 4.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. N-GN 24 sa., N-GN 48 sa. , N-GN 72 sa., N-GN 0,17 Na, N-GN 0,34 Na, N-GN 0,52 Na, N-GN 1, N-GN pH 7 ve N-GN pH 13 örneklerinin yüzey alan (m^2/g), mikro gözenek hacmi ($\text{cm}^3.\text{gr}^{-1}$), mezo gözenek hacmi ($\text{cm}^3.\text{gr}^{-1}$), toplam gözenek hacmi (cm^3/gr) ve ortalama gözenek çapı (nm) değerleri

Numune Adı	S_{BET} m^2/g	V mikro $\text{cm}^3.\text{gr}^{-1}$	V mezo $\text{cm}^3.\text{gr}^{-1}$	V toplam $\text{cm}^3.\text{gr}^{-1}$	Ortalama Gözenek Çapı (nm)
N-GN 24 sa.	710,1	0,137	0,295	0,432	4,70
N-GN 48 sa.	518,9	0,120	0,202	0,322	4,91
N-GN 72 sa.	1289,1	-	0,891	0,891	3,46
N-GN 0,17 Na	803,6	0,080	0,430	0,510	4,05
N-GN 0,34 Na	651,1	0,210	0,188	0,398	4,98
N-GN 0,52 Na	1289,1	-	0,891	0,891	3,46
N-GN pH 1	2,12	0,002	0,003	0,005	1,14
N-GN pH 7	1049,8	0,138	0,465	0,603	3,83
N-GN pH 13	1289,1	-	0,891	0,891	3,46

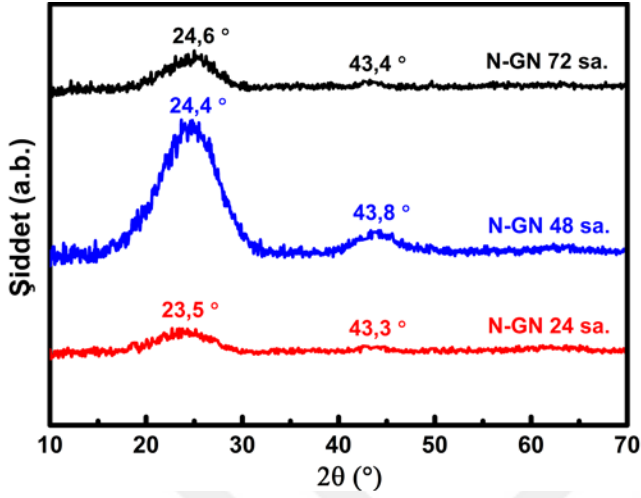
BET teorisine göre işlenmiş verilerden her bir numunenin yüzey alanı hesaplanmış ve en yüksek yüzey alan değeri N-GN pH 13 (N-GN 72 sa., N-GN 0,54 Na) örneğinde elde edilmiştir (Çizelge 4.1). Bu değere ($1289,1 \text{ m}^2/\text{g}$) ulaşılmasında belirlenen reaksiyon süresi, sodyum miktarı ve alkali karışım pH'sının etkili olduğu düşünülmektedir. Özellikle grafen temelli malzemelerin alkali koşullarda üretilmesinin yüksek spesifik yüzey alan elde edilmesinde ve düzenli gözenek yapısının oluşmasında etkili olmaktadır (Vermisoglou vd. 2015). Ayrıca, alkali koşullarda uygulanan ultrasonik işlem ile tabakalar arasındaki zayıf moleküller arası etkileşimin kırılabilmesinin yüzey alandaki artışa katkısının da olduğu öngörülmektedir (Wang vd. 2013). Nötr koşullarda üretilen karbon temelli malzemelerin alkali koşullara göre daha yüksek mikro gözenek yapısına sahip olduğu bildirilmiştir (Liu vd. 2019). N-GN pH 7'nin piroliz işlemi sonrası malzeme yapısında gözlenen beyaz katı kristal bileşiklerin NaCl'dan oluştuğu ve bu kristallerin mikro gözenek hacmi ile gözenek çapının artmasına neden olduğu düşünülmektedir.

4.1.4. N-GN örneklerinin XRD verileri

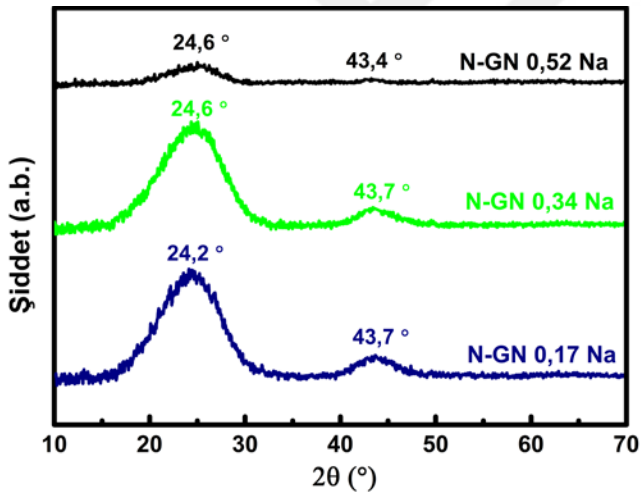
N-GN 24 sa., N-GN 48 sa. , N-GN 72 sa., N-GN 0,17 Na, N-GN 0,34 Na, N-GN 0,52 Na, N-GN pH 13, N-GN pH 7 ve N-GN 1 örneklerinin muhtemel kristal ve/veya amorf yapılarının belirlenmesi için XRD desenleri alınmıştır. Bu kapsamda elde edilen X-ışını kırınım verileri Şekil 4.14-4.16'da sunulmuştur.

GO'nun ve grafitin XRD deseninde (002) düzlemlerine ait karakteristik 2θ açısı değerleri, sırasıyla, 11° - 12° ve 25° - 30° değerlerinde gözlenmektedir (McAllister vd. 2007; JCPDS kart no: 41-1487; JCPDS kart no: 75-2078). N-GN 24 sa., N-GN 48 sa. ve N-GN 72 sa. numunelerinin XRD desenleri incelendiğinde (Şekil 4.14), GO'ya özgü kırınım piki elde edilmediği, grafitte özgü 2θ 'nın kısmi olarak sola doğru kaydığı ve ilgili pikin genişlemiş olduğu belirlenmiştir. Bu durum, grafen yapısında muhtemel olarak bulunan fonksiyonel gruplar ile malzeme yapısının amorf karakteri ile ilişkilidir. Ayrıca, yaklaşık 43° 'de her üç örnekte de gözlenen bu pikin, örneklerin mikrokristal

grafitik yapılar içerdiğinin kanıtıdır (Lemes vd. 2019). N-GN 24 sa. ve N-GN 72 sa.'da bu pik düşük şiddette belirirken, N-GN 48 sa. numunesinde yüksek şiddette elde edilmiştir.

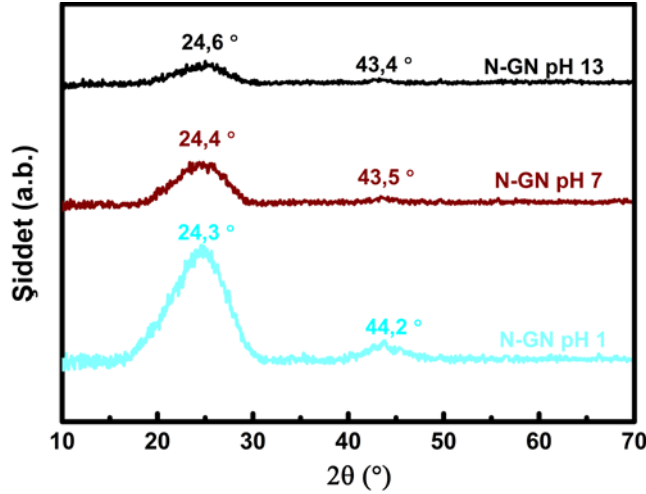


Şekil 4.14. N-GN 72 sa., N-GN 48 sa. ve N-GN 24 sa. numunelerinin XRD desenleri



Şekil 4.15. N-GN 0,52 Na, N-GN 0,34 Na ve N-GN 0,17 Na numunelerinin XRD desenleri

N-GN 0,17 Na ve N-GN 0,34 Na örneklerinin 24,2°-24,6° ve 43,7° kırınım açısında elde edilen piklerinin genişleme ve yükseklik değerlerinin birbirine yakın olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.15). Ancak, sodyum miktarının artmasıyla, N-GN 0,52 Na'da tabakaların birbirinden ayrıldığı ve amorf yapının arttığı belirlenmiştir.



Şekil 4.16. N-GN pH 13, N-GN pH 7 ve N-GN pH 1 numunelerinin XRD desenleri

Sentez sırasında karışım pH değerleri 13-7-1 olarak belirlenmiş ve N-GN pH 13’de tabakalar birbirinden ayrılarak düşük tabaka sayısında ve yüksek yüzey alanlı grafen elde edilmiştir (Şekil 4.16). Elde edilen yüzey alan değerleri öngörülen gerekçeyi doğrulamaktadır (Çizelge 4.1). Yüksek pH’tan düşük pH’a doğru XRD kırınım piki daralmıştır. Bu durum ortam pH’ın grafen oluşumunda önemini göstermektedir.

XRD pik verileri kullanılarak *Scherrer* eşitliğine (Eşitlik 4.5) göre hesaplanmış ortalama kristal büyüklüğü (D) değerleri, *Bragg* eşitliği (Eşitlik 4.6) ile bulunmuş düzlemler arası mesafe (d) ve maksimum yüksekliğin yarısındaki tam genişlik (FWHM) değerleri Çizelge 4.2’de sunulmuştur.

$$D = K\lambda/\beta\cos\theta \quad (4.5)$$

λ , X ışının dalga boyu (0,15218 nm), β , maksimum yüksekliğin yarısındaki tam genişlik, K , yapı sabiti (0,9), θ , Bragg açısıdır.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4.6)$$

n , kırınım derecesi, λ , X ışının dalga boyu (0,15218 nm), d , düzlemler arası mesafe ve $\sin\theta$, Bragg açısı.

Literatürde grafit için d değerinin yaklaşık olarak 0,337 nm, GO için ise 0,880 nm olduğu bildirilmiştir (Zhao vd. 2012). Tüm örneklerde gözlenen grafitte göre yüksek d değeri elde edilmiştir (Çizelge 4.2). Bu durum örneklerin içerdiği muhtemel azot ve oksijen fonksiyonel gruplar ile ilişkilidir (Şekil 4.4). Ayrıca, belirlenen piroliz işlemi sonucu oksijen fonksiyonel gruplarının çoğunluğunu uzaklaştırması nedeniyle GO’ya göre düşük d değerlerine ulaşılmıştır. Reaksiyon süresinin artması d ’nin azalmasına, sodyum miktarının artışı ise sabit bir değere ulaşılmasına neden olmuştur. Yüksek pH’dan düşük pH’a doğru d ’nin arttığı gözlenmiştir. Bu durum kuvvetli asidik ve bazik koşullarda özellikle oksijen fonksiyonel grupların protonlanması/deprotonlanması nedeniyle gerçekleştiği öngörülmektedir. Reaksiyon süresi ile karışım pH’ının artması D değerinin artmasına neden olmuştur. Bu artış örneklerdeki grafen tabakalarının

düzlemsel yönlenmelerinin birbirinden farklı olduğu ve düzenli yapı gösteren en küçük birimin reaksiyon koşullarına göre değişmesi ile ilişkilidir. N-GN 0,17 Na ve N-GN 0,34 Na örneklerinin yaklaşık olarak aynı kristal büyüklüğüne sahip olduğu ancak sodyum miktarının artması ile N-GN 0,52 Na'nın kristal büyüklüğünün arttığı belirlenmiştir.

Çizelge 4.2. N-GN 24 sa., N-GN 48 sa. , N-GN 72 sa., N-GN 0,17 Na, N-GN 0,34 Na, N-GN 0,52 Na, N-GN pH 1, N-GN pH 7 ve N-GN 13 örneklerine ait 2θ kırınım açıları ile XRD verilerinden elde edilen d , D ve FWHM değerleri

Numune Adı	2θ	d /nm	D /nm	FWHM (°)
N-GN 24 sa.	23,5	0,377	1,00	8,489
N-GN 48 sa.	24,4	0,363	1,20	7,087
N-GN 72 sa.	24,6	0,361	1,45	5,863
N-GN 0,17 Na	24,2	0,367	1,13	7,529
N-GN 0,34 Na	24,6	0,361	1,11	7,634
N-GN 0,52 Na	24,6	0,361	1,45	5,863
N-GN pH 1	24,3	0,365	1,20	7,092
N-GN pH 7	24,4	0,364	1,36	6,229
N-GN pH 13	24,6	0,361	1,45	5,863

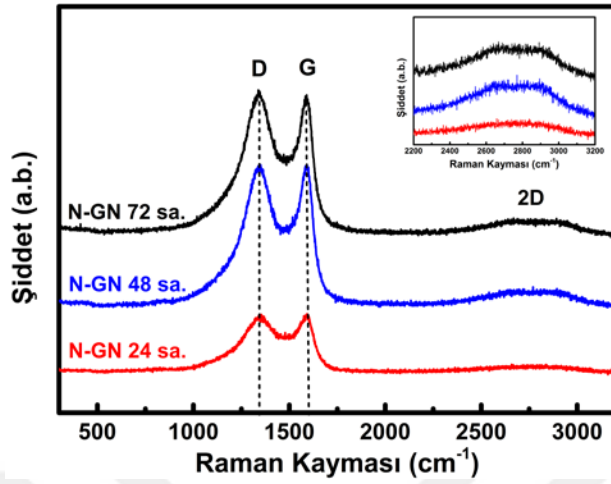
4.1.5. N-GN örneklerinin Raman spektrum verileri

Raman spektrometresi belli bir dalgaboyuna sahip lazer ışınıyla uyarılan moleküllerin yayımladığı ikincil ışınların algılanmasıyla özellikle karbon temelli malzemeler için önemli bilgiler veren tahribatsız bir yöntemdir. Grafen için C-C tekli bağına ait $1339-1360\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pik yapısal kusurlardan kaynaklanan düzlem dışı titreşimlerdir ve D bandı olarak bilinir. Diğer bir deyişle, D bandı altıgen grafen kafesin köşe bölgelerinde bulunan sp^3 veya sp hibrit karbon atomları hakkında bilgi vermektedir. $1570-1620\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen C=C bağına ait pik ise karbon atomlarının sp^2 bağlarındaki düzlem içi vibrasyonlardır ve G bandı olarak bilinir. G bandı aynı zamanda, karbon atomlarının grafitleşme derecesinin de bir ölçütüdür (Bayram vd. 2016).

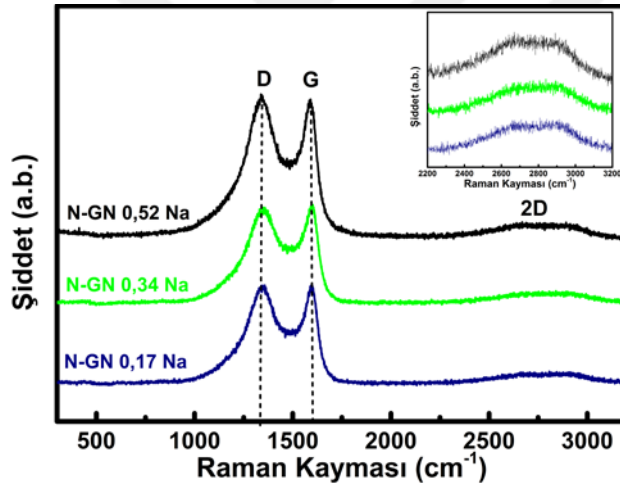
N-GN 24 sa., N-GN 48 sa. , N-GN 72 sa., N-GN 0,17 Na, N-GN 0,34 Na, N-GN 0,52 Na, N-GN pH 13, N-GN pH 7 ve N-GN 1 örneklerindeki karbon atomlarının bağlanma şekilleri, oranları ve grafen yapısının belirlenmesi için Raman spektrometresi kullanılmıştır. Bu kapsamda, elde edilen spektrumlar Şekil 4.17-4.19'da sunulmuştur.

N-GN 24 sa., N-GN 48 sa. ve N-GN 72 sa. örneklerinde belirgin D ve G bandı elde edilmiştir. Ayrıca, her üç örnekte de 2D bant bölgesi $2400-3200\text{ cm}^{-1}$ 'de yayvan ve genişlemiş olarak gözlenmiştir (Şekil 4.17). Karbon temelli malzemelerin raman spektrumlarında gözlenebilen 2D bant bölgesi, malzemenin tabakalı yapıda olması ve bant şiddetinin artmasının da az tabakadan oluşan grafen varlığı ile ilişkilendirilmektedir (Lee vd. 2019). Reaksiyon süresinin artmasının, 2D bant şiddetini arttırdığı belirlenmiştir. Raman spektrum verilerinden N-GN 72 sa.'nın SEM ve TEM görüntüleri ile uyumlu olarak düşük tabaka sayısına sahip olduğu öngörülmektedir (Şekil 4.1 (e, f);

Şekil 4.5 (e, f)). Her üç örneğin raman spektrumlarında sadece D, G ve 2D bandının gözlenmesi, örneklerin yapısında muhtemel safsızlıkların bulunmadığının göstergesidir.



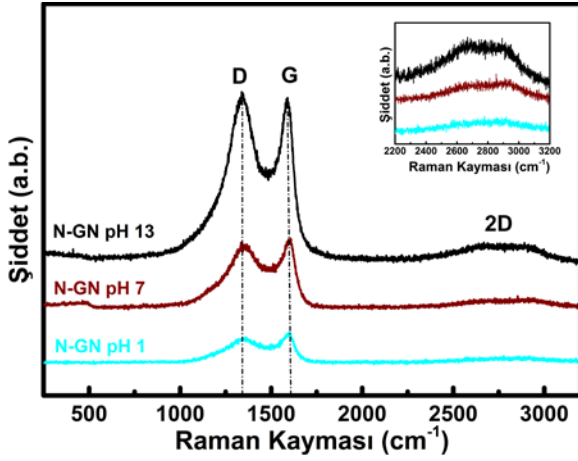
Şekil 4.17. N-GN 24 sa., N-GN 48 sa. ve N-GN 72 sa. örneklerinin Raman spektrumları



Şekil 4.18. N-GN 0,52 Na, N-GN 0,34 Na ve N-GN 0,17 Na örneklerinin Raman spektrumları

N-GN 0,52 Na, N-GN 0,34 Na ve N-GN 0,17 Na örneklerinde belirgin D ve G bandına ek olarak genişlemiş 2D bant bölgesi elde edilmiştir (Şekil 4.18). Sodyum miktarının artması ile birlikte 2D bant şiddeti artmıştır. Bu durum, sentez sırasında kullanılan sodyum miktarının artmasının grafen tabaka sayısını azalttığı düşünülmektedir.

Düşük pH'da 2D band genişlemesi belirgin olmamasına rağmen, pH değerinin artmasıyla band genişlemesi açık bir şekilde gözlenmiştir (Şekil 4.19). Düşük ve yüksek pH'da gözlenen D bandının, yüksek pH'da şiddeti yükselmiş, düşük pH'da ise azalmıştır.



Şekil 4.19. N-GN pH 13, N-GN pH 7 ve N-GN pH 1 numunelerine ait Raman spektrumları

N-GN 24 sa., N-GN 48 sa. , N-GN 72 sa., N-GN 0,17 Na, N-GN 0,34 Na, N-GN 0,52 Na, N-GN pH 1, N-GN pH 7 ve N-GN 13 örneklerinin Raman spektroskopisi verilerinden elde edilen D ve G raman kayması verileri (cm^{-1}) ile bu veriler kullanılarak elde edilen pik yoğunlukları (I_D ve I_G), oranı (I_D/I_G) ile düzlem içi kristal düzlem boyutu (L_a) değerleri Çizelge 4.3’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.3. N-GN 24 sa., N-GN 48 sa. , N-GN 72 sa., N-GN 0,17 Na, N-GN 0,34 Na, N-GN 0,52 Na, N-GN pH 1, N-GN pH 7 ve N-GN 13 örneklerinin Raman spektroskopisi verilerinden elde edilen D ve G raman kayması verileri (cm^{-1}) ile bu veriler kullanılarak elde edilen I_D ve I_G ile L_a değerleri

Numune Adı	D (cm^{-1})	G (cm^{-1})	I_D	I_G	I_D/I_G	L_a , nm
N-GN 24 sa.	1341,4	1584,9	1425,9	1136,4	1,254	15,32
N-GN 48 sa.	1344,8	1584,1	2871,7	2164,5	1,326	14,49
N-GN 72 sa.	1339,7	1586,8	3010,1	2200,3	1,368	14,05
N-GN 0,17 Na	1348,1	1585,3	2213,0	1772,6	1,248	15,39
N-GN 0,34 Na	1348,4	1587,2	1462,6	1102,0	1,327	14,48
N-GN 0,52 Na	1339,7	1586,8	3010,1	2200,3	1,368	14,05
N-GN pH 1	1341,9	1581,1	1789,8	1500,6	1,192	16,11
N-GN pH 7	1339,5	1585,6	2968,4	2409,4	1,232	15,60
N-GN pH 13	1339,7	1586,8	3010,1	2200,3	1,368	14,05

D ve G bandlarının yoğunluklarının oranı (I_D/I_G) grafenin kalitesinin belirlenmesinde önemli bir parametredir. Bu oran, grafen yapısındaki kusur miktarı ve katkılama düzeyi hakkında bilgi vermektedir (Bayram vd. 2016). Reaksiyon süresi, karışım pH’sı ve sodyum miktarının artması ile I_D/I_G oranı yükselmiştir (Çizelge 4.3). Bu durumun, fonksiyonel grup varlığının artması ve bu artışın grafen yüzeyinde homojen olarak dağılmış kusurlu bölgelerin oluşumuyla ilişkili olduğu

düşünülmektedir (Zafar vd. 2013). Örneklerin L_a değerleri, *Tuinstra-Koenig* eşitliği (Eşitlik 4.7) kullanılarak belirlenmiştir (Hassan vd. 2013).

$$L_a = 2,4 \times 10^{-10} \lambda^4 \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad (4.7)$$

Denklemden verilen λ değeri 514 nm'lik Raman uyarma dalga boyudur. I_D , D bandının, I_G , G bandının şiddetidir.

Heteroatom katkılı olmayan grafenin, konjuge karbon atomlarının katkılı grafen malzemelere göre yüksek olması L_a değerini arttırmaktadır. Ayrıca, grafenin katkılanması ile oluşan fonksiyonel grupların varlığı L_a değerini azaltmaktadır (Hassan vd. 2013). Üç ayrı reaksiyon koşullarında N-GN pH 72 sa., N-GN 0,52 Na ve N-GN pH 13'ün düşük L_a değerine ulaşması azot fonksiyonel gruplarının grafen plakalarına katkılanması ile ilgilidir.

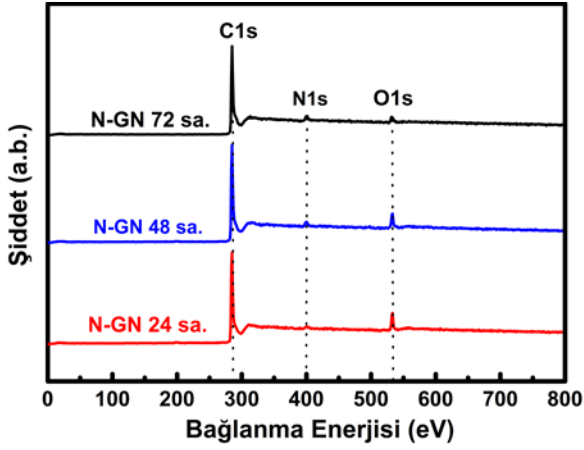
4.1.6. N-GN örneklerinin XPS spektrum verileri

Örneklerin yüzey kimyası, yüzey element içeriği ve atomik bağlanma konfigürasyonları XPS kullanılarak belirlenmiştir. N-GN 24 sa., N-GN 48 sa., N-GN 72 sa., N-GN 0,17 Na, N-GN 0,34 Na, N-GN 0,52 Na, N-GN pH 1, N-GN pH 7 ve N-GN 13 örneklerinin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları şekil 4.20-4.22'de sunulmuştur.

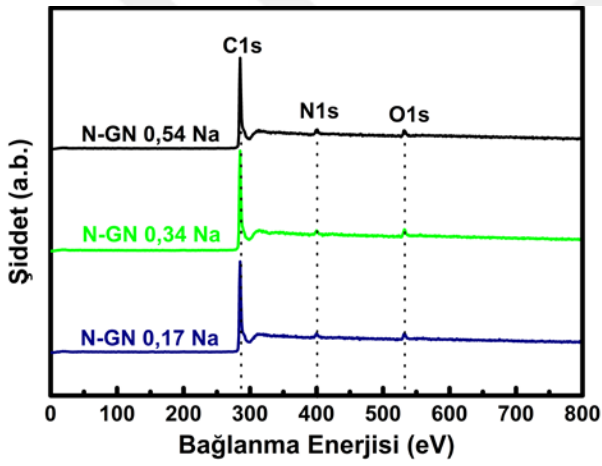
Örneklerin elementel bileşiminin belirlenmesi geniş bir bağlanma enerji aralığında yapılmıştır. Ölçüm sonuçları ile her üç örnekte de C1s, N1s ve O1s spektrumları tespit edilmiş, muhtemel kirletici ve safsızlıklardan kaynaklı toz numune yapısında olabilecek diğer elementlere ait (Na, Si, Fe vb.) pikler gözlenmemiştir (Şekil 4.20). Bu durum SEM-EDX verileri ile uyumludur (Şekil 4.4). N-GN 24 sa., N-GN 48 sa., ve N-GN 72 sa. örneklerinin C1s spektrumu yüksek şiddette, O1s spektrumu ise en düşük N-GN 72 sa.'da elde edilmiştir. Diğer bir deyişle, reaksiyon süresinin O1s spektrumunun pik şiddetinde etkili olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, her üç örneğin XPS spektrum verilerinde gözlenen azot elementinin varlığı, azotun grafen yapısına kovalent olarak bağlandığının kanıtıdır.

N-GN 0,52 Na, N-GN 0,34 Na ve N-GN 0,17 Na örneklerinde C1s spektrumları yüksek, O1s spektrumları ise düşük şiddette elde edilmiştir (Şekil 4.21). Bu durum reaksiyon süresinin artması ile N-GN 72 sa. örneğinde gözlenen düşük şiddetteki O1s uyumludur (Şekil 4.20). N-GN 0,52 Na, N-GN 0,34 Na ve N-GN 0,17 Na'nın sodyum miktarlarının farklı olmasına rağmen her üç örneğinde aynı reaksiyon süresinde üretilmesinin, yaklaşık olarak benzer şiddette O1s spektrumlarının elde edilmesine neden olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, her üç örneğin XPS spektrum verilerinde gözlenen azot elementinin varlığı, azotun grafen yapısına kovalent olarak bağlandığının kanıtıdır.

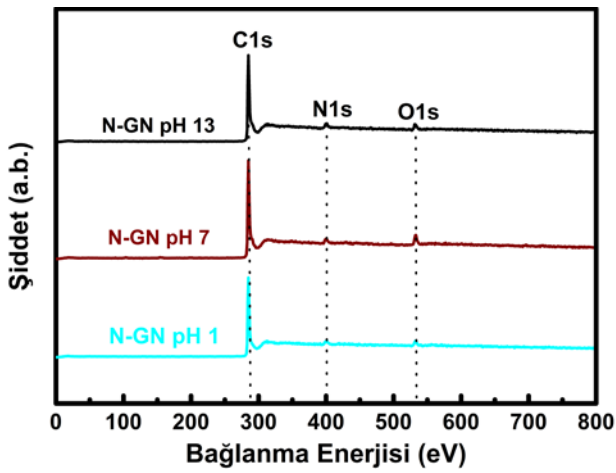
XPS spektrum verilerinden N-GN pH 13, N-GN pH 7 ve N-GN pH 1 örnekleri için yüksek şiddette C1s, yaklaşık eşdeğer şiddette N1s spektrumu elde edilmiştir (Şekil 4.22). Ancak, N-GN pH 7'de diğer örneklere göre nispeten yüksek O1s spektrumu gözlenmiştir. Ayrıca, her üç örneğin XPS spektrum verilerinde gözlenen azot elementinin varlığı, azotun grafen yapısına kovalent olarak bağlandığının kanıtıdır.



Şekil 4.20. N-GN 24 sa., N-GN 48 sa., ve N-GN 72 sa. örneklerinin XPS spektrumları



Şekil 4.21. N-GN 0,52 Na, N-GN 0,34 Na ve N-GN 0,17 Na örneklerinin XPS spektrumları



Şekil 4.22. N-GN pH 13, N-GN pH 7 ve N-GN pH 1 örneklerinin XPS spektrumları

XPS spektrum verilerinden elde edilen elementlerin temel piklerinin bağlanma enerjileri Çizelge 4.4’de sunulmuştur.

Çizelge 4.4. N-GN 24 sa., N-GN 48 sa. , N-GN 72 sa., N-GN 0,17 Na, N-GN 0,34 Na, N-GN 0,52 Na, N-GN pH 1, N-GN pH 7 ve N-GN 13 örneklerinin XPS spektrumlarından elde edilen C1s, N1s ve O1s temel piklerin bağlanma enerjileri

Numune Adı	C1s (eV)	N1s (eV)	O1s (eV)
N-GN 24 sa.	284,4	400,2	532,7
N-GN 48 sa.	284,4	400,0	532,6
N-GN 72 sa.	284,5	399,9	531,3
N-GN 0,17 Na	284,5	400,0	531,9
N-GN 0,34 Na	284,5	400,1	531,7
N-GN 0,52 Na	284,5	399,9	531,3
N-GN pH 1	284,5	400,6	532,4
N-GN pH 7	284,4	400,0	532,5
N-GN pH 13	284,5	399,9	531,3

Örneklerin XPS spektrumlarından elde edilen C1s, N1s ve O1s temel piklerin bağlanma enerjileri Çizelge 4.4’de gösterilmiştir. Elde edilen bu bağlanma enerjileri literatür ile uyumludur (Dai vd. 2014).

Örneklerin yüksek çözünürlüklü XPS spektrum verileri kullanılarak her bir element için pik şiddetlerinden kantitatif olarak hesaplanan element bağıl atomik oranları (% at.) Çizelge 4.5’de verilmiştir.

Çizelge 4.5. XPS ölçümlerine göre N-GN 24 sa., N-GN 48 sa. , N-GN 72 sa., N-GN 0,17 Na, N-GN 0,34 Na, N-GN 0,52 Na, N-GN pH 1, N-GN pH 7 ve N-GN 13 malzemelerinde bulunan C, N ve O element atomlarının yüzde bileşimi (% at.)

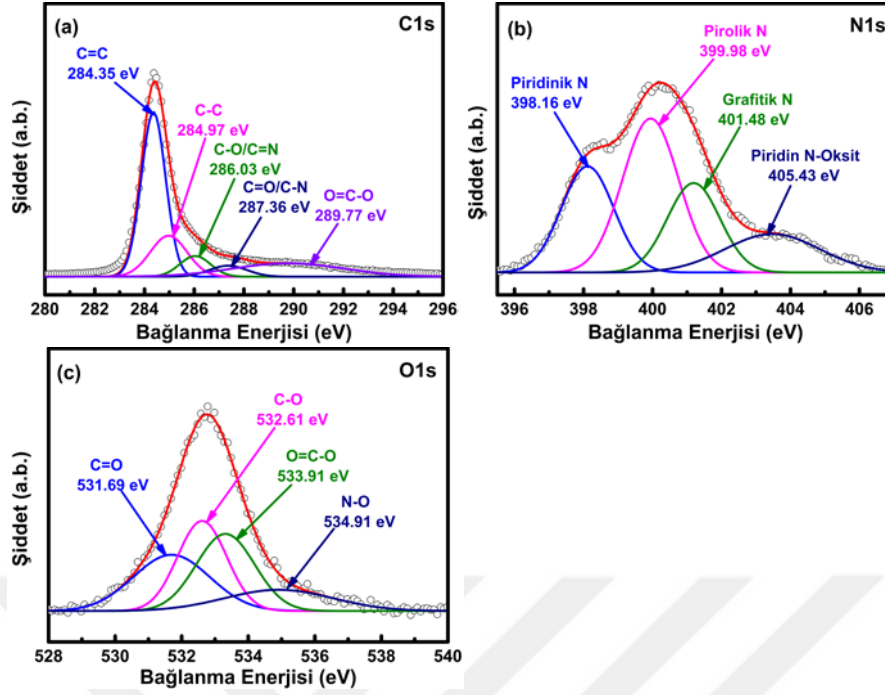
Numune Adı	C (%at.)	N (%at.)	O (%at.)
N-GN 24 sa.	94,3	0,55	5,12
N-GN 48 sa.	91,9	2,84	5,26
N-GN 72 sa.	92,9	4,04	2,99
N-GN 0,17 Na	94,0	3,08	2,91
N-GN 0,34 Na	94,0	2,96	2,99
N-GN 0,52 Na	92,9	4,04	2,99
N-GN pH 1	93,6	3,55	2,76
N-GN pH 7	92,4	3,07	4,50
N-GN pH 13	92,9	4,04	2,99

N-GN 24 sa. örneğinde yüksek karbon içeriğine rağmen düşük azot bağıl oranı elde edilmiştir (Çizelge 4.5). N-GN 48 sa., N-GN 24 sa.’ya kıyasla yüksek azot içeriğine sahip olmasına rağmen N-GN 24 sa. ile yaklaşık olarak eşdeğer oranda oksijen içeriği tespit edilmiştir. Tüm örnekler içerisinde N-GN 72 sa.’da belirgin yüksek azot ve düşük oksijen bağıl oranı gözlenmiştir. Yüksek çözünürlüklü XPS verilerinden reaksiyon süresinin artması ile kontrol edilebilir karbon ve azot oranı sağlandığı

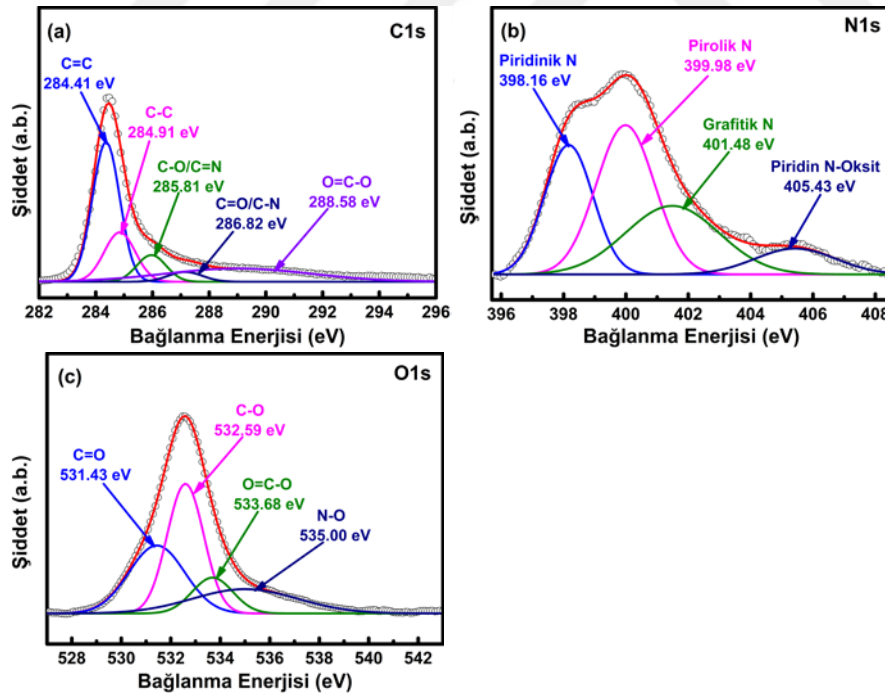
gözlenmiştir. Son yıllarda N-GN üretim çalışmalarında katalitik aktivite ve kapasitif davranışın artırılabilmesi azot oranının kontrol edilebilir olmasıyla ilişkili olduğu vurgulanmaktadır. Özellikle grafen yapısındaki düşük azot içeriğinin azalmasının ORR etkinliği ile psödokapasitif davranışın azalmasında etkili olduğu bildirilmiştir (Wang vd. 2014). Ayrıca, grafen yapısına yüksek miktarda azot katkılanması da malzemenin elektriksel iletkenliğini düşürmektedir (Zhang vd. 2013). Bu çalışma ile reaksiyon süresinin artması belirgin bir şekilde azot oranında da kademeli bir şekilde yükselmesine, oksijenin ise düşmesine neden olmuştur. Düşük oksijen içeriğinin örneklerdeki elektriksel iletkenliğini artırması beklenmektedir. Bu durum, elektrokimyasal karakterizasyon verileri ile değerlendirilecektir. N-GN 0,17 Na ve N-GN 0,34 Na örneklerinde aynı karbon oranı gözlenirken, bu örneklerin azot ve oksijen oranları yaklaşık olarak eşdeğer içeriktir. N-GN 0,52 Na'da yüksek azot oranının gözlenmesi, reaksiyon süresine ek olarak sodyum miktarının da grafen yapısındaki azot içeriğinde etkisi ile ilişkilidir. Karışımın pH'sının ayarlanması grafen yapısında bulunan karbon, azot ve oksijen içeriğinde etkili olmuştur. Bu durum alkali, nötr ve asidik koşulların örneklerin yüzeylerinde hidroliz ve/veya dehidrasyon reaksiyonlarında etkili olduğu ve böylece, örneklere ait elementlerin bağıl oranlarında değişikliğe neden olduğunu düşündürmektedir.

Üretim yönteminde reaksiyon süresi, indirgen sodyum miktarı ve pH kontrollü N-GN üretiminin C, N ve O yapısında bulunan fonksiyonel gruplara etkisinin belirlenebilmesi için pik çözümlemesi yapılmıştır. Bu kapsamda, her bir numune için elde edilen yüksek çözünürlüklü C1s, N1s ve O1s verileri, Peak Fit programı desteği ile Gaussian eğrilerine uyarlanmış ve temel hat çizgilerinin belirlenmesi için ise Shirley metodu kullanılmıştır. Bu işlem ile elde edilen muhtemel bağlanma türleri ve enerjileri Şekil 4.23-4.31'de gösterilmiştir.

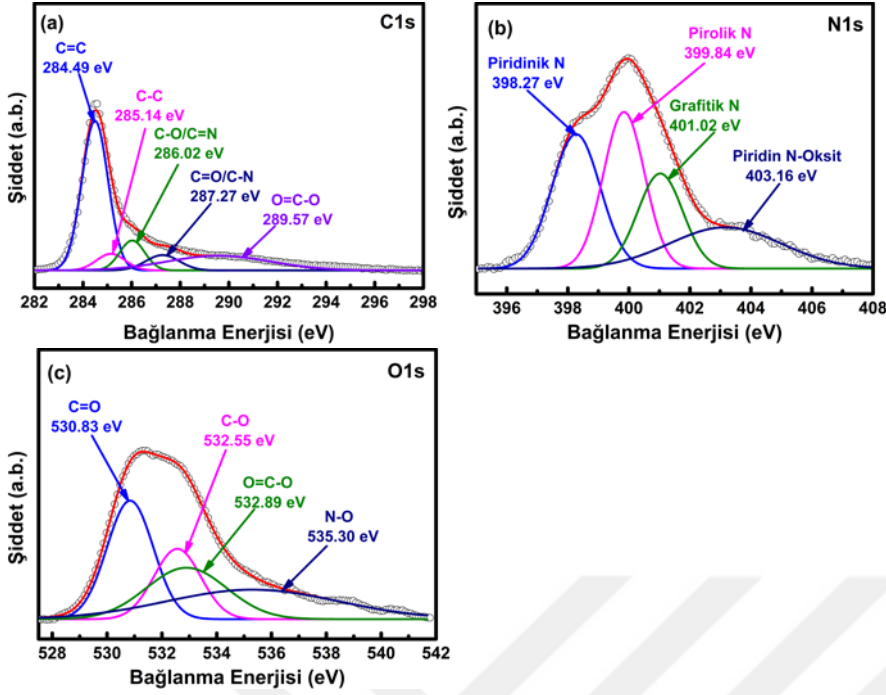
N-GN 24 sa., N-GN 48 sa. ve N-GN 72 sa. örneklerinin C1s, N1s ve O1s spektrumlarının detaylı pik çözümlemelerinden, bu örnekleri sadece karbon, azot ve oksijen içeren fonksiyonel gruplardan oluştuğu belirlenmiştir (Şekil 4.23-4.25). Her bir örneğin C1s spektrumunda; C=C, C-C, C-O/C=N, C=O/C-N, O=C-O, N1s spektrumunda; piridinik N, pirolük N, grafitik N, piridin-N oksit, O1s spektrumunda ise C=O, C-O, O=C-O ve N-O bağlanma türleri belirlenmiştir. Örneklerin C1s spektrumunda baskın olarak gözlenen pikin sp^2 hibrit grafitik karbon atomlarının (C=C) varlığı ile ilişkilidir. Numunelerin N1s spektrumunda piridinik ve pirolük azotun belirgin varlığı belirlenmiştir. O1 s spekturum verilerinde N-GN 24 sa. ve N-GN 48 sa.'nın N-GN 72 sa.'ya göre daha düşük C=O bağı ile ilişkili pik şiddeti gözlenmiştir. Tüm örneklerde gözlenen N-O piki, N1s spektrumlarında belirlenen piridin N-oksit grubunun varlığının kanıtıdır.



Şekil 4.23. N-GN 24 sa. örneğinin yüksek çözünürlüklü (a) C1s, (b) N1s, (c) O1s spektrumlarının Gaussian eşitliği ile belirlenmiş muhtemel bağlanma türleri ve enerjileri

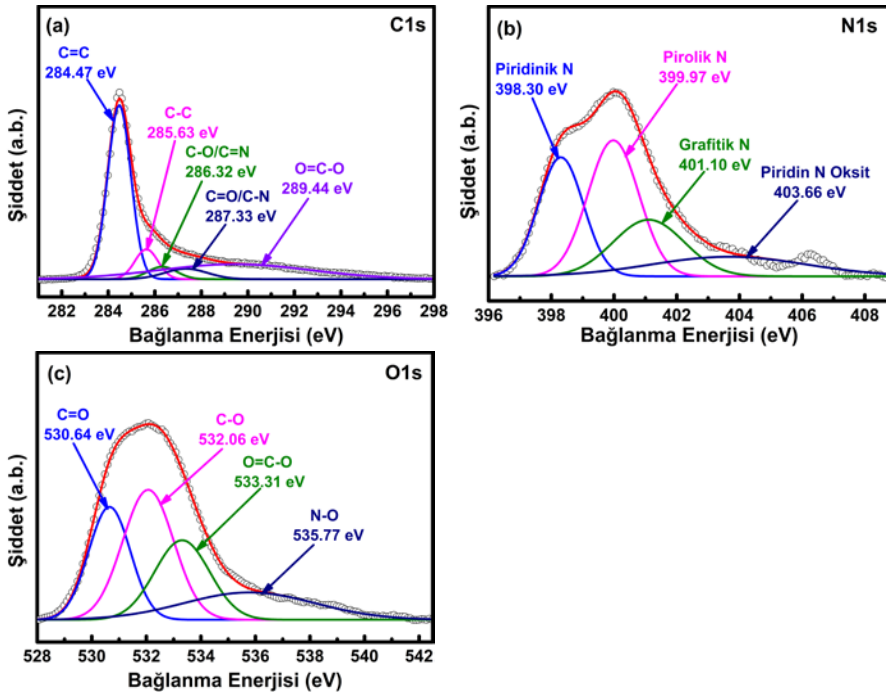


Şekil 4.24. N-GN 48 sa. örneğinin yüksek çözünürlüklü (a) C1s, (b) N1s, (c) O1s spektrumlarının Gaussian eşitliği ile belirlenmiş muhtemel bağlanma türleri ve enerjileri.

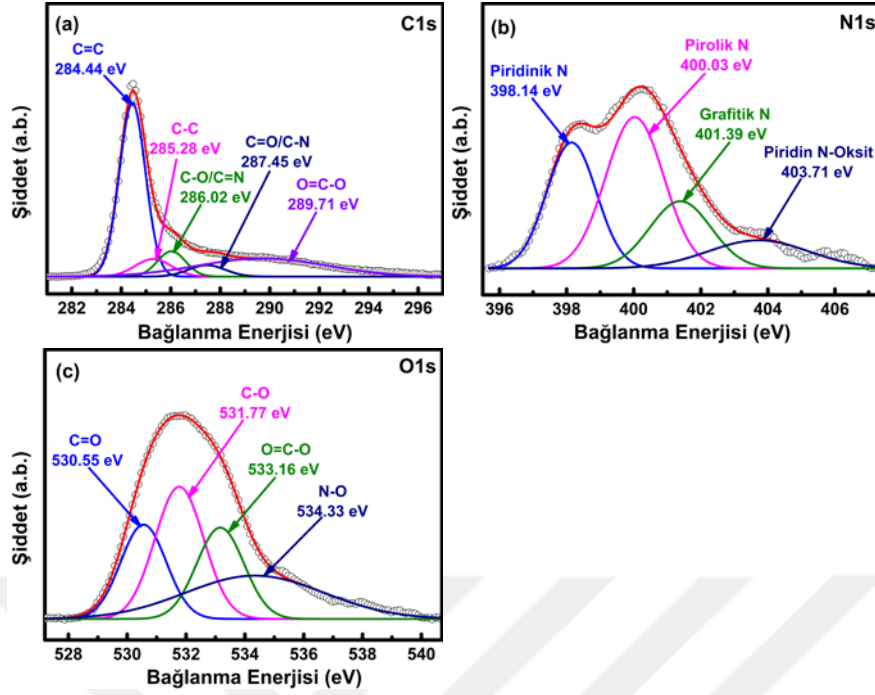


Şekil 4.25. N-GN 72 sa. örneğinin yüksek çözünürlüklü (a) C1s, (b) N1s, (c) O1s spektrumlarının Gaussian eşitliği ile belirlenmiş muhtemel bağlanma türleri ve enerjileri

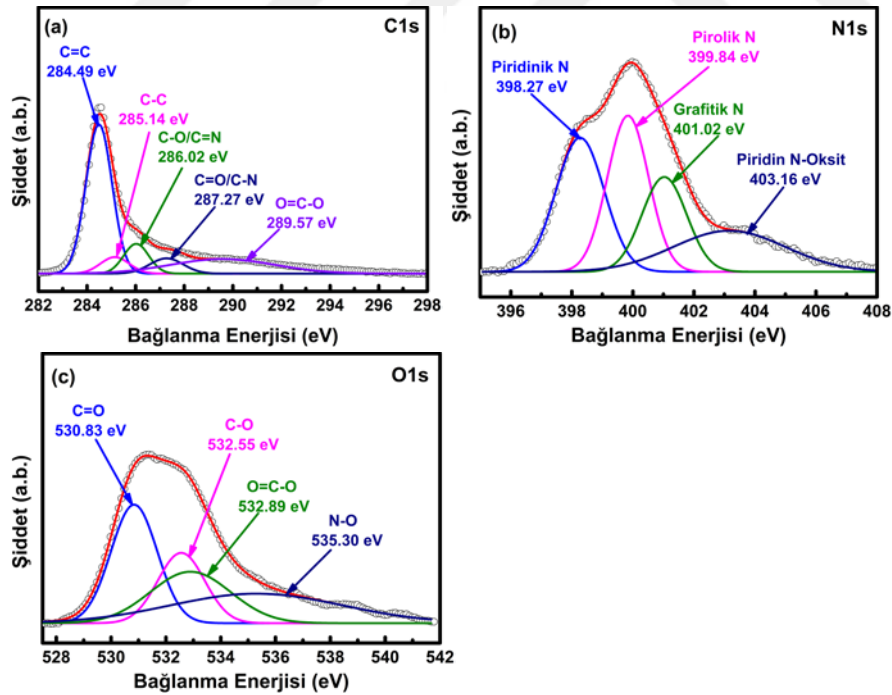
N-GN 0,17 Na, N-GN 0,34 Na ve N-GN 0,52 Na örneklerinin C1s, N1s ve O1s spektrumlarının detaylı pik çözümlemeleri yapılmış ve karbon, azot ve oksijenin oluşturduğu fonksiyonel gruplar belirlenmiştir (Şekil 4.26-4.28).



Şekil 4.26. N-GN 0,17 Na numunesinin yüksek çözünürlüklü (a) C1s, (b) N1s, (c) O1s spektrumlarının Gaussian eşitliği ile belirlenmiş muhtemel bağlanma türleri ve enerjileri



Şekil 4.27. N-GN 0,34 Na numunesinin yüksek çözünürlüklü (a) C1s, (b) N1s, (c) O1s spektrumlarının Gaussian eşitliği ile belirlenmiş muhtemel bağlanma türleri ve enerjileri

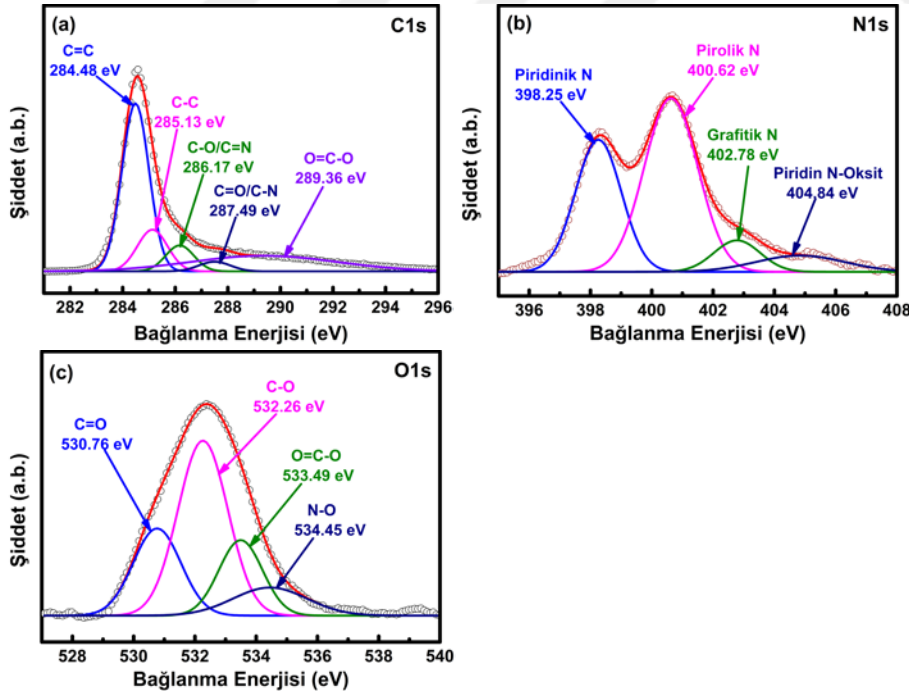


Şekil 4.28. N-GN 0,52 Na numunesinin yüksek çözünürlüklü (a) C1s, (b) N1s, (c) O1s spektrumlarının Gaussian eşitliği ile belirlenmiş muhtemel bağlanma türleri ve enerjileri

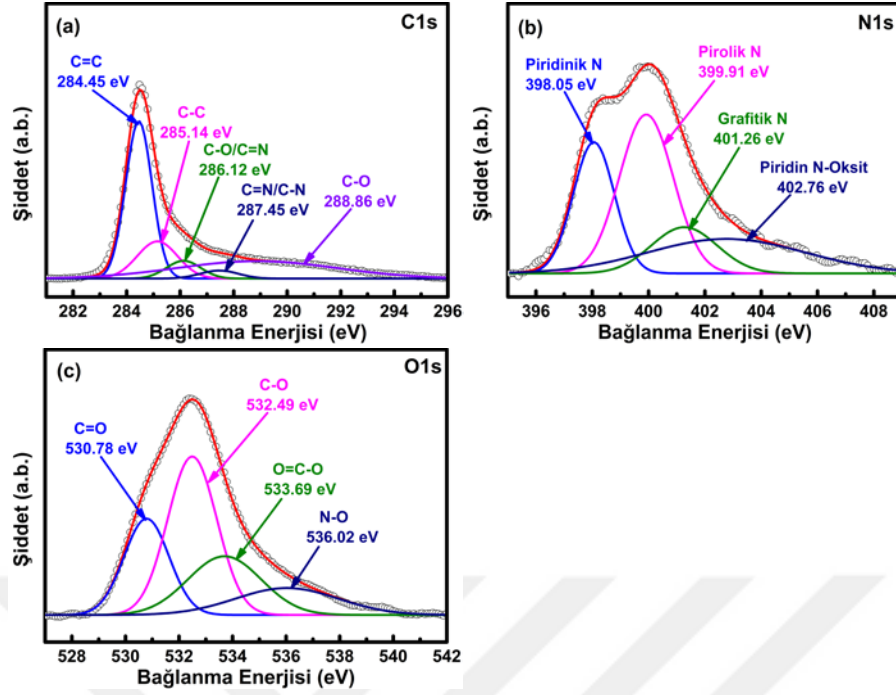
Her bir örneğin C1s spektrumunda; C=C, C-C, C-O/C=N, C=O/C-N, O=C-O, N1s spektrumunda; piridinik N, pirolük N, grafitik N, piridin-N oksit, O1s spektrumunda ise C=O, C-O, O=C-O ve N-O bağlanma türleri belirlenmiştir (Şekil 4.26-4.28). Numunelerin C1s spektrumunda baskın olarak gözlenen pikin sp^2 hibrit grafitik karbon atomlarından (C=C) oluştuğu, örneklerin N1s ise spektrumunda hakim pik olarak piridinik ve pirolük azotun belirgin varlığı gözlenmiştir. Örneklerin O1s spektrumu verilerinden C=O bağının pik şiddetinin N-GN 0,52 Na>N-GN 0,17 Na>GN 0,34 Na sırasına göre azaldığı bulunmuştur. Tüm örneklerde gözlenen N-O piki, N1s spektrumlarında belirlenen piridin N-oksit grubunun varlığının kanıtıdır.

N-GN pH 1, N-GN pH 7 ve N-GN pH 13 örneklerinin C1s, N1s ve O1s spektrumlarının detaylı pik çözümlemeleri yapılmış ve karbon, azot ve oksijenin oluşturduğu fonksiyonel gruplar belirlenmiştir (Şekil 4.29-4.31).

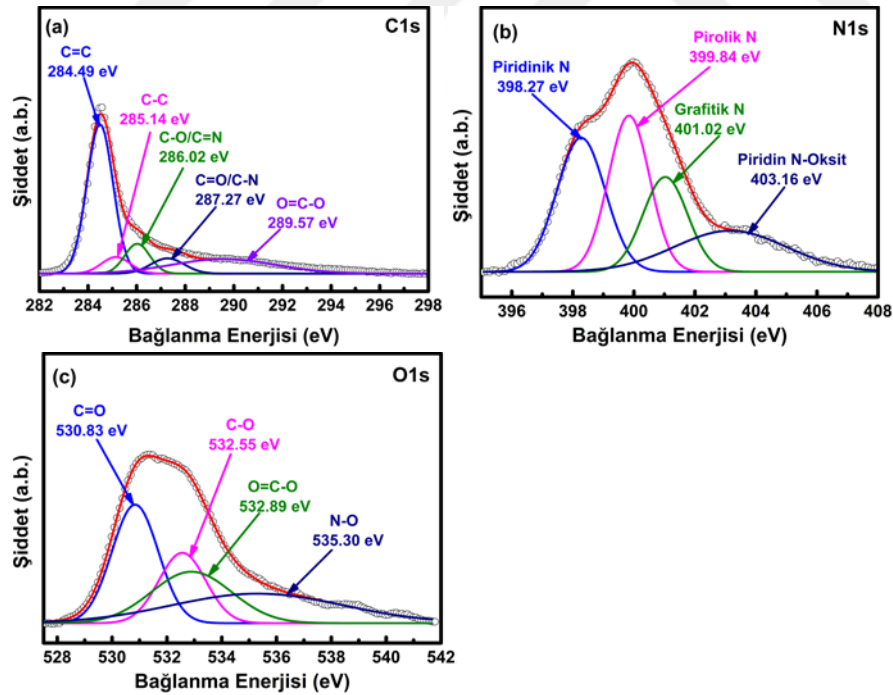
Her bir örneğin C1s spektrumunda; C=C, C-C, C-O/C=N, C=O/C-N, O=C-O, N1s spektrumunda; piridinik N, pirolük N, grafitik N, piridin-N oksit, O1s spektrumunda ise C=O, C-O, O=C-O ve N-O bağlanma türleri belirlenmiştir (Şekil 4.29-4.31). Numunelerin C1s spektrumunda baskın olarak gözlenen pikin sp^2 hibrit grafitik karbon atomlarından (C=C) oluştuğu, N1s spektrumunda ise hakim pik olarak piridinik ve pirolük azotun belirgin varlığı gözlenmiştir. Ayrıca, N-GN pH 1 örneğinde N1s spektrumunda gözlenen piridinik azotun pirolük azottan ayrılarak daha belirgin bir şekilde gözlemlendiği göze çarpmaktadır. Örneklerin O1s spektrumu incelendiğinde C=O bağının pik şiddetinin N-GN pH 13>N-GN pH 7>N-GN pH 1 sırasına göre azaldığı bulunmuştur. Tüm örneklerde gözlenen N-O piki, N1s spektrumlarında belirlenen piridin N-oksit grubunun varlığının kanıtıdır.



Şekil 4.29. N-GN pH 1 numunesinin yüksek çözünürlüklü **(a)** C1s, **(b)** N1s, **(c)** O1s spektrumlarının Gaussian eşitliği ile belirlenmiş muhtemel bağlanma türleri ve enerjileri



Şekil 4.30. N-GN pH 7 numunesinin yüksek çözünürlüklü (a) C1s, (b) N1s, (c) O1s spektrumlarının Gaussian eşitliği ile belirlenmiş muhtemel bağlanma türleri ve enerjileri



Şekil 4.31. N-GN pH 13 numunesinin yüksek çözünürlüklü (a) C1s, (b) N1s, (c) O1s spektrumlarının Gaussian eşitliği ile belirlenmiş muhtemel bağlanma türleri ve enerjileri

N-GN 24 sa., N-GN 48 sa., N-GN 72 sa., N-GN 0,17 Na, N-GN 0,34 Na, N-GN 0,52 Na, N-GN pH 1, N-GN pH 7 ve N-GN pH 13 örneklerinin yüksek çözünürlüklü C1s, N1s ve O1s spektrum verilerinin detaylı pik çözümlemesi yapılması ile belirlenen muhtemel karbon, azot ve oksijen fonksiyonel gruplarının bağıl oranları (%) Çizelge 4.6 'da sunulmuştur.

Çizelge 4.6. N-GN 24 sa., N-GN 48 sa., N-GN 72 sa., N-GN 0,17 Na, N-GN 0,34 Na, N-GN 0,52 Na, N-GN pH 1, N-GN pH 7 ve N-GN pH 13 örneklerinin yüksek çözünürlüklü C1s spektrum verilerinin detaylı pik çözümlemesi yapılması ile muhtemel karbon fonksiyonel gruplarının bağıl oranları (%)

Numunenin Adı	C=C (%)	C-C (%)	C-O/C=N (%)	C=O/C-N (%)	O=C-O (%)
N-GN 24 sa.	49,7	18,7	7,9	5,2	18,5
N-GN 48 sa.	45,3	12,7	5,7	4,9	31,4
N-GN 72 sa.	54,6	6,6	10,4	7,1	21,3
N-GN 0,17 Na	51,6	8,8	4,6	5,7	29,3
N-GN 0,34 Na	52,4	7,4	8,2	4,9	27,1
N-GN 0,52 Na	54,6	6,6	10,4	7,1	21,3
N-GN pH 1	49,8	13,8	8,0	3,3	25,1
N-GN pH 7	44,3	16,0	6,5	3,3	29,9
N-GN pH 13	54,6	6,6	10,4	7,1	21,3

N-GN 24 sa. örneğinde gözlenen yüksek konjuge karbon atomlarının varlığı, N-GN 48 sa.'da azalmış ancak N-GN 72 sa.'da ise en yüksek değere ulaşmıştır (Çizelge 4.6). Ayrıca, sp^3 hibrit karbon atomlarının (C-C) bağıl oranı N-GN 72 sa. < N-GN 48 sa. < N-GN 24 sa. sırasına göre artmıştır. Bu durum reaksiyon süresinin 72 saate ulaşması ile birlikte N-GN 72 sa. örneğindeki bulunan karbon atomlarının ağırlıklı olarak konjuge karbon atomlarından oluşması ve yüksek reaksiyon süresinin sp^2 hibrit karbon atomlarının oluşumunda etkisi ile ilişkilidir. Her üç örnekte gözlenen C=N ve C-N bağlarının varlığı karbon iskelet yapısına azot atomlarının katkılındığının kanıtıdır. Örneklerde gözlenen C=N bağı N- sp^2 C piridinik ve pirolik azot, C-N bağı ise N- sp^3 C grafitik azot ile ilişkilidir (Xiao vd. 2013) ve ilgili bağlanma türlerinin varlığı N1s spektrum verileri ile uyumludur. N-GN 72 sa. > N-GN 48 sa. > N-GN 24 sa. sırasına göre azalan bağıl azot oranı (Çizelge 4.5), örneklerin C1s spektrum verileri ile uyumlu olarak N- sp^2 C ve N- sp^3 C oluşumunun artmasında da etkili olmuştur. Reaksiyon süresinin 72 saat olarak belirlenmesi ile farklı sodyum miktarları kullanılarak üretilen tüm N-GN örneklerinde %50'nin üzerinde C=C bağı gözlenmiştir. Ayrıca, kullanılan Na miktarı arttıkça C=C oranının artması, Na'nın çifte bağ oluşumunda etkili olduğunu göstermektedir. Bu duruma ek olarak, artan sodyum miktarının C-N ve C=N bağlarının bağıl oranlarının genel olarak yükselmesine neden olduğu belirlenmiştir. Alkali koşullarda Na_2CO_3 'ün karbon atomlarının birleşmesini sağlayarak grafen iskelet yapısının oluşmasına katkı sağladığı bilinmektedir (Cui vd. 2016). N-GN pH 13'de gözlenen yüksek konjuge karbon atom varlığına, reaksiyon süresi ile kullanılan sodyum miktarına ek olarak alkali koşullarında katkısı olduğu öngörülmektedir. N-GN pH 7 ve N-GN pH 1 örneklerinde N-GN pH 13'e kıyasla gözlenen düşük sp^2 karbon atom oranı, bu numunelerin piroliz koşullarında oluşan serbest radikallerin birleşmesi ile grafen

oluşumunun gerçekleştiği ve Na_2CO_3 'ün her iki karışımda olmadığı için düşük konjugasyona neden olduğunu düşündürmektedir.

Çizelge 4.7. N-GN 24 sa., N-GN 48 sa., N-GN 72 sa., N-GN 0,17 Na, N-GN 0,34 Na, N-GN 0,52 Na, N-GN pH 1, N-GN pH 7 ve N-GN pH 13 örneklerinin yüksek çözünürlüklü N1s spektrum verilerinin detaylı pik çözümlemesi yapılması ile belirlenen muhtemel azot fonsiyonel gruplarının bağlı oranları (%)

Numunenin Adı	Piridinik N (%)	Pirolik N (%)	Grafitik N (%)	Piridin N Oksit (%)
N-GN 24 sa.	24,7	38,3	20,8	16,2
N-GN 48 sa.	26,8	37,1	27,3	8,8
N-GN 72 sa.	29,7	29,6	19,5	21,2
N-GN 0,17 Na	27,6	35,8	20,8	15,8
N-GN 0,34 Na	28,6	39,9	18,7	12,8
N-GN 0,52 Na	29,7	29,6	19,5	21,2
N-GN pH 1	33,2	50,9	8,0	7,9
N-GN pH 7	24,1	38,1	13,5	24,3
N-GN pH 13	29,7	29,6	19,5	21,2

Reaksiyon süresinin 24 saatten 72 saate ulaşmasıyla birlikte piridinik azot miktarının arttığı, pirolik azodun ise azaldığı gözlenmiştir (Çizelge 4.7). Piridinik azot oluşumunun sodyum miktarının artırılması ile birlikte yükseldiği, pirolik azodun ise önce artıp sonra piridinik azot ile yaklaşık olarak eş değer orana ulaştığı belirlenmiştir. Karışım pH'sının alkaliden asidik koşullara doğru değişimi, pirolik azot miktarının artmasına, piridinik azodun miktarının önce azalmasına, sonra da artmasına, grafitik azot miktarının ise etkin bir şekilde azalmasına neden olmuştur. Örneklerin yapısında bulunan piridinik, pirolik ve piridin N-oksit grafen yapısında köşe bölgelerde bulunurken, grafitik azot bazal düzlemde bulunan tek azot fonsiyonel gruptur. Tüm örneklerin N1s spektrumunda piridinik ve pirolik azotun % 50 üzerinde toplam bağlı oranında olduğu ancak grafitik azodun ise %8-27,3 aralığındaki oranlarda elde edildiği gözlenmiştir. Bu durum önceki karakterizasyon verileri ile uyumlu olarak küçük boyutta ve kusurlu grafen yapılarının oluştuğunu göstermektedir. Elde edilen veriler reaksiyon süresi, sodyum miktarı ve karışım pH değerlerinin azot fonsiyonel gruplarının türünü ve miktarını değiştirdiğini göstermektedir. Örneklerde gözlenen bu değişimin, ORR etkinliği ve kapasitif davranışa etkisi incelenecek ve yapılan çalışmalar ile karşılaştırılması yapılacaktır. Literatür çalışmalarında N-GN yapısında bulunan piridinik azot miktarının grafenin ORR etkinliğini, grafitik azodun ise sınır akım yoğunluğunu arttırdığı (Bai vd. 2016), süperkapasitörlerde ise piridinik ve pirolik azotun kapasitif davranış ile spesifik enerji yoğunluğunu, grafitik azodun ise N-GN'nin elektriksel iletkenliğini arttırdığı bildirilmiştir (Śliwak vd. 2017).

Çizelge 4.8'de örneklerin yapısında bulunabilecek muhtemel C=O, C-O, O=C-O ve N-O bağlarının bağlı oranları verilmiştir. Grafen yapısında C=O kinolik, C-O eterik ve/veya fenolik, O=C-O karboksilik ve/veya piron (Liu vd. 2019), N-O ise halkalı yapıya bağlanmış azot oksit yapısını göstermektedir. Belirlenen bu grupların, üretim işleminde uygulanan 750 °C piroliz sıcaklığında kararlı oldukları literatürde bildirilmiştir (Saha ve Kienbaum, 2019). N-GN 72 sa. örneğinde, N-GN 48 sa. ve N-GN

24 sa.'ya kıyasla bazik karakterli yüksek kinolik yapı oluşumu gözlenmiştir. Na katalizli solvotermal yöntemle grafen üretiminde eterik yapıların oluşabileceği bildirilmiştir (Cui vd. 2015). Bu üç örnekte alkali koşullarda üretildiği için C-O bağının ağırlıklı olarak bazik yapısı bilinen eterik (C-O-C) yapıdan oluştuğu ve bu yapının N-GN 72 sa.'da düşük oranda oluştuğu belirlenmiştir. Kinolik grup oranı N-GN 0,52 Na>N-GN 0,17 Na>N-GN 0,34 Na sırasına göre azaldığı görülmüştür. Ayrıca, sodyum miktarının artması belirgin bir şekilde C-O bağ oluşumunun azalmasına neden olmuştur. Yüksek pH'dan düşük pH'a doğru inildikçe belirgin bir şekilde C=O bağı azalarak C-O bağının arttığı belirlenmiştir. Baskın olarak eterik yapıdan oluşan C-O bağının sulu asidik koşullarda protonlanarak asidik karakterli fenolik yapıya dönüşümünün gerçekleştiği düşünülmektedir. Özellikle N-GN pH 13'ün yüksek yüzey alana sahip olmasında, yapısının köşe bölgelerinde yüksek oranda bulunan karbonil bağının içeriğinde bulunan oksijen atomlarındaki bağ yapmamış elektron çiftlerinin, tabakalar arasındaki itme kuvvetlerinin arttırmasında etkili olduğu düşünülmektedir. Aynı zamanda yüksek asidik ortamda N-GN pH 1 numunesinin düşük yüzey alanlı ve tabakaların sık istiflenmesinin C-O pikinin kaynaklarından biri olan ve grafenin bazal düzleminde bulunabilen C-OH (fenol) grubunun hidrojen bağlarının etkinliğini artırmasının etkili olduğu öngörülmektedir. Bu hidrojen bağlarının artışının yüzey alandaki düşüşe etkili olduğu varsayılmaktadır.

Çizelge 4.8. N-GN 24 sa., N-GN 48 sa., N-GN 72 sa., N-GN 0,17 Na, N-GN 0,34 Na, N-GN 0,52 Na, N-GN pH 1, N-GN pH 7 ve N-GN pH 13 örneklerinin yüksek çözünürlüklü O1s spektrum verilerinin detaylı pik çözümlemesi yapılması ile belirlenen muhtemel oksijen foksilyonel gruplarının bağıl oranları (%)

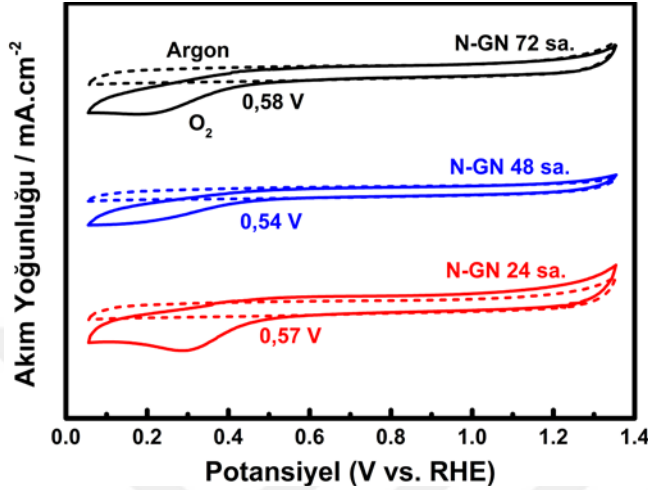
Numunenin Adı	C=O (%)	C-O (%)	O=C-O (%)	N-O (%)
N-GN 24 sa.	27,7	28,5	29,0	14,8
N-GN 48 sa.	30,2	37,7	11,6	20,4
N-GN 72 sa.	30,5	18,3	22,9	28,2
N-GN 0,17 Na	24,4	34,3	22,6	18,6
N-GN 0,34 Na	20,4	30,7	20,5	28,4
N-GN 0,52 Na	30,5	18,3	22,9	28,2
N-GN pH 1	22,8	47,8	18,0	11,4
N-GN pH 7	22,6	40,5	22,4	14,4
N-GN pH 13	30,5	18,3	22,9	28,3

4.2. N-GN Örneklerinin Elektrokimyasal Karakterizasyonu

4.2.1. N-GN örneklerinin ORR etkinliklerinin belirlenmesi

N-GN 24 sa., N-GN 48 sa., N-GN 72 sa., N-GN 0,17 Na, N-GN 0,34 Na, N-GN 0,52 Na, N-GN pH 1, N-GN pH 7 ve N-GN pH 13 örneklerinin elektrokimyasal özelliklerinin belirlenebilmesi için elektrokimyasal karakterizasyon işlemleri uygulanmıştır. Bu kapsamda, örneklere Bölüm 3.3'de detaylı olarak verilen işlemler uygulanmıştır.

N-GN 24 sa., N-GN 48 sa., N-GN 72 sa., N-GN 0,17 Na, N-GN 0,34 Na, N-GN 0,52 Na, N-GN pH 1, N-GN pH 7 ve N-GN pH 13 örneklerinin argon ve oksijen ile doyurulmuş 0,1 M HClO_4 elektrolit çözeltisinde ve 15 mV.s^{-1} potansiyel tarama hızında elde edilmiş voltamogramları Şekil 4.32-4.34’de sunulmuştur.

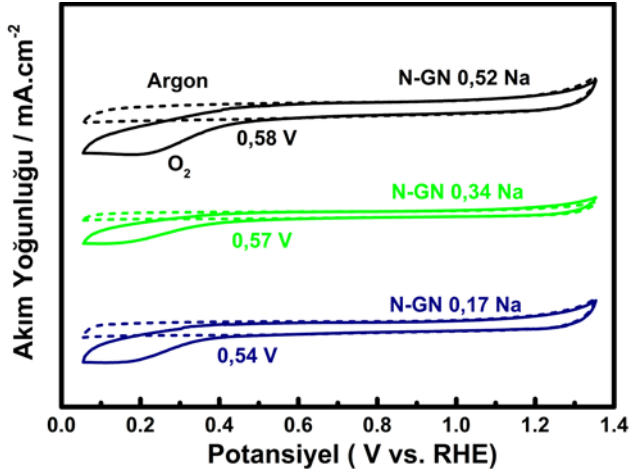


Şekil 4.32. N-GN 72 sa., N-GN 48 sa. ve N-GN 24 sa. örneklerinin argon ve oksijen ile doyurulmuş 0,1 M HClO_4 elektrolit çözeltisinde ve 15 mV.s^{-1} potansiyel tarama hızında elde edilmiş voltamogramları

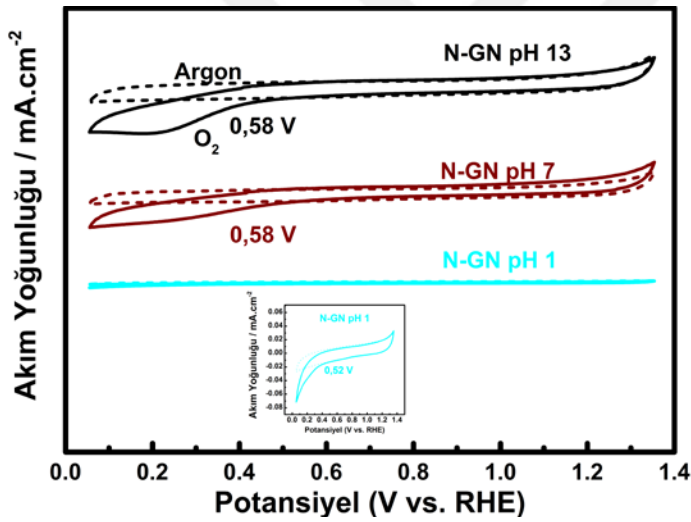
Voltamogramların katodik tarama bölgesinde ORR’nin başladığı potansiyel (onset potansiyeli; E_0) değerleri her bir numunenin ORR reaktivitesinin değerlendirilmesinde kriter olarak belirlenmiştir. Literatür çalışmalarında, yakıt hücrelerinin katot elektrokatalizörü olarak ticari Pt/C’nin (%46) 0,1 M HClO_4 koşullarında E_0 değeri 0,94 V olarak bildirilmiştir. Ayrıca, asidik elektrolit koşullarında etkin bir ORR davranışının gözlenebilmesi için keskin ORR pikinin ve E_0 değerinin yaklaşık olarak 0,87 V ve üzerinde olması beklenmektedir (Bayram vd. 2016). Her üç örneğin voltaqramı incelendiğinde, genişlemiş ve yayvan ORR pikleri elde edilmiştir. Ayrıca, N-GN 72 sa., N-GN 48 sa. ve N-GN 24 sa.’nın E_0 değerlerinin 0,54 V-0,58 V aralığında olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.32). Bu değerler, örneklerin asidik elektrolit koşullarında zayıf ORR etkinliği gösterdiğini kanıtlamaktadır.

N-GN 0,52 Na, N-GN 0,34 Na ve N-GN 0,17 Na örneklerinde düşük E_0 değerlerine (0,54-0,58 V) ulaşıldığı, ORR piklerinin genişlemiş ve yayvan olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.33). Bu durum, örneklerin 0,1 M HClO_4 elektrolit çözeltisi koşullarında etkin ORR etkinliği göstermediğinin delilidir.

N-GN pH 13 ve N-GN pH 7’de aynı E_0 değerleri elde edilmiştir (Şekil 4.34). N-GN pH 1’in düşük yüzey alanı ve sınırlı gözenek yapısı nedeniyle voltamogram alanının azaldığı belirlenmiştir. Her üç örnekte asidik elektrolit çözelti koşullarında zayıf ORR etkinliği gösterdiği belirlenmiştir.

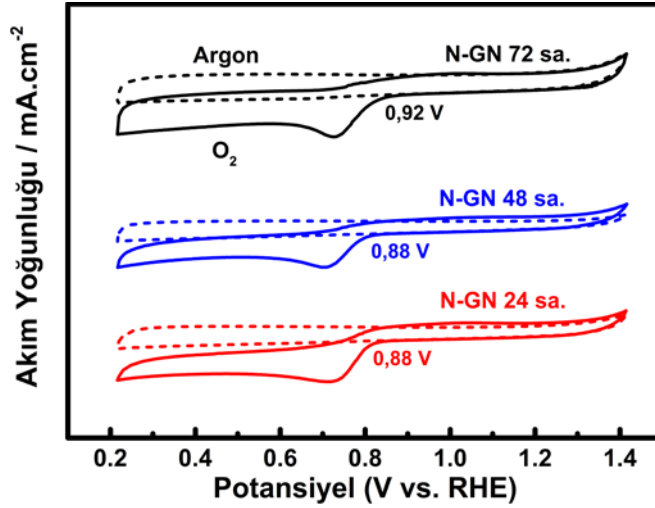


Şekil 4.33. N-GN 0,52 Na., N-GN 0,34 Na ve N-GN 0,17 Na örneklerinin argon ve oksijen ile doyurulmuş 0,1 M HClO₄ elektrolit çözeltisinde ve 15 mV.s⁻¹ potansiyel tarama hızında elde edilmiş voltamogramları



Şekil 4.34. N-GN pH 13, N-GN pH 7 ve N-GN pH 1 örneklerinin argon ve oksijen ile doyurulmuş 0,1 M HClO₄ elektrolit çözeltisinde ve 15 mV.s⁻¹ potansiyel tarama hızında elde edilmiş voltamogramları

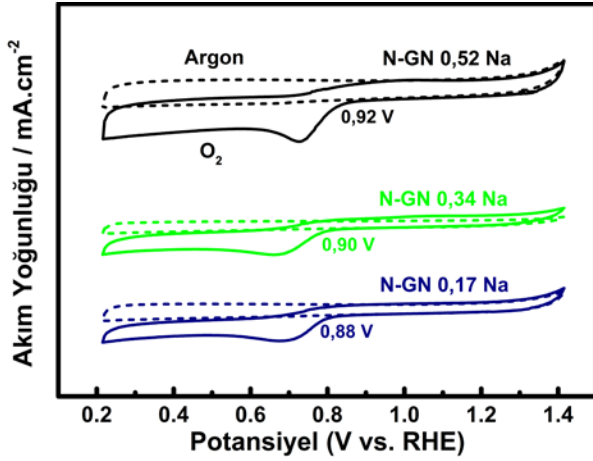
Örneklerin argon ve oksijen ile doyurulmuş 0,1 M KOH elektrolit çözeltisinde ve 15 mV.s⁻¹ potansiyel tarama hızında elde edilmiş voltamogramları Şekil 4.35-4.37’de sunulmuştur.



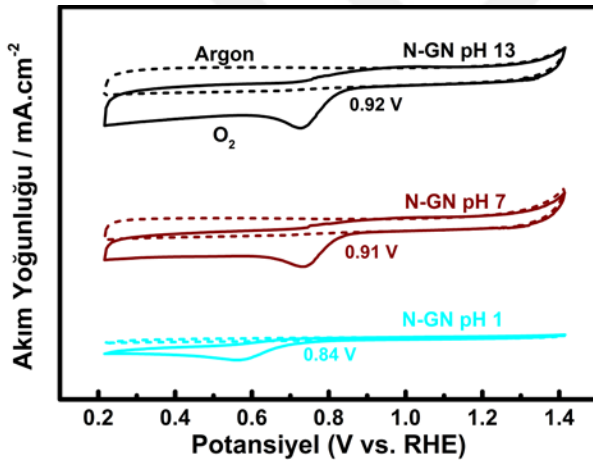
Şekil 4.35. N-GN 72 sa., N-GN 48 sa. ve N-GN 24 sa. örneklerinin argon ve oksijen ile doyurulmuş 0,1 M KOH elektrolit çözeltisinde ve 15 mV.s^{-1} potansiyel tarama hızında elde edilmiş voltamogramları

N-GN temelli malzemelerin alkali elektrolit koşullarında ORR etkinliklerinin gözlemlendiği ve bu malzemenin yapısında bulunan yüksek piridinik azot içeriğinin komşu karbon atomunun O_2 adsorpsiyonunu kolaylaştırarak E_o değerlerinin artmasında etkili olduğu literatürde bildirilmiştir (Faisal vd. 2017). Her üç örnekte de belirgin keskin ORR piki gözlenmiştir ve N-GN 72 sa.'da en yüksek E_o değerine ulaşılmıştır (Şekil 4.35). Reaksiyon süresinin artması ile birlikte azot miktarına ek olarak piridinik azotun da bağlı oranın arttığı ve N-GN 72 sa., N-GN 48 sa. ve N-GN 24 sa. örneklerinde sırasıyla, % 24,7, 26,8 ve 29,7 oranında piridinik azot içeriği elde edildiği gözlenmiştir (Çizelge 4.7). Bu artışın, örneklerin alkali koşullarda gözlenen ORR etkinliklerinde belirleyici olduğu düşünülmektedir. Pirolük azot içeriği yüksek N-GN temelli elektrokatalizörlerde düşük E_o değerlerine ulaşıldığı belirtilmiştir (Cui vd. 2012). Dolayısıyla, N-GN 24 sa. ve N-GN 48 sa. örneklerinin N-GN 72 sa.'ya kıyasla düşük E_o değerlerine ulaşılması bu numunelerdeki baskın azot fonksiyonel grup içeriğinin pirolük azot olması ile ilişkilidir. Yüksek yüzey alan elektrolit iyonlarının elektrot yüzeyindeki daha fazla aktif bölgelere erişimini kolaylaştırdığı için (Wang vd. 2017), N-GN 48 sa. ile karşılaştırıldığında N-GN 24 sa. örneğinde daha yüksek yüzey alana ulaşılmasının E_o değerlerinde etkili olduğu düşünülmektedir.

N-GN 0,52 Na, N-GN 0,34 Na ve N-GN 0,17 Na örneklerinde belirgin ORR piki gözlenmiş ve sırasıyla, 0,92 V, 0,90 V ve 0,88 V E_o değerlerine ulaşılmıştır (Şekil 4.36). Gözlenen bu değişimin sodyum miktarı ile paralel olarak örneklerin piridinik azot miktarının da artması ile ilişkili olduğu düşünülmektedir (Çizelge 4.7).



Şekil 4.36. N-GN 0,52 Na, N-GN 0,34 Na ve N-GN 0,17 Na örneklerinin argon ve oksijen ile doyurulmuş 0,1 M KOH elektrolit çözeltisinde ve 15 mV.s^{-1} potansiyel tarama hızında elde edilmiş voltamogramları



Şekil 4.37. N-GN pH 13, N-GN pH 7 ve N-GN pH 1 örneklerinin argon ve oksijen ile doyurulmuş 0,1 M KOH elektrolit çözeltisinde ve 15 mV.s^{-1} potansiyel tarama hızında elde edilmiş voltamogramları

N-GN pH 13 ve N-GN pH 7 örneklerinin oksijen ile doyurulmuş elektrolit çözeltisinde ORR etkinliklerinin N-GN pH 1'e göre yüksek olduğu Şekil 4.37'de gösterilmiştir. N-GN pH 13 ve N-GN pH 7'nin sahip oldukları yüksek yüzey alan ile makro ve mezo gözenek yapısı elektrolit iyonlarının ORR aktif bölgelere erişimini kolaylaştırmıştır (Çizelge 4.1). N-GN pH 1'in XPS verilerine göre diğer iki numuneyle karşılaştırıldığında yüksek piridinik azota sahip (Çizelge 4.7) olmasına rağmen erişilebilir elektrokimyasal yüzey alanının düşük olması elektrolit iyonlarının ORR aktif bölgelere erişimini engellemiştir. Bu durum N-GN pH 1 örneğindeki düşük ORR etkinliğinin nedenidir.

Örneklerin E_0 değerine ek olarak voltamogramların katodik tarama bölgesinde gözlenen indirgenme akımının yarı değerindeki potansiyel ($E_{1/2}$), değerleri de her bir

numunenin ORR reaktivitesinin değerlendirilmesinde kullanılmaktadır. Bu kapsamda belirlenen E_o ve $E_{1/2}$ değerleri Çizelge 4.9’da gösterilmiştir.

Çizelge 4.9. N-GN 24 sa., N-GN 48 sa., N-GN 72 sa., N-GN 0,17 Na, N-GN 0,34 Na, N-GN 0,52 Na, N-GN pH 1, N-GN pH 7 ve N-GN pH 13 örneklerinin oksijence doymun 0,1 M KOH ve 0,1 M HClO₄ elektrolit çözeltilerinde, 15 mV.s⁻¹ potansiyel tarama hızında elde edilmiş voltamogramlarından belirlenen E_o (V) ve $E_{1/2}$ (V) değerleri

	0,1 M KOH		0,1 M HClO ₄	
	E_o (V)	$E_{1/2}$ (V)	E_o (V)	$E_{1/2}$ (V)
N-GN 24 sa.	0,88	0,81	0,57	-
N-GN 48 sa.	0,88	0,80	0,54	-
N-GN 72 sa.	0,92	0,83	0,58	-
N-GN 0,17 Na	0,88	0,79	0,54	-
N-GN 0,34 Na	0,90	0,79	0,57	-
N-GN 0,52 Na	0,92	0,83	0,58	-
N-GN pH 1	0,84	0,71	0,52	-
N-GN pH 7	0,91	0,82	0,58	-
N-GN pH 13	0,92	0,83	0,58	-

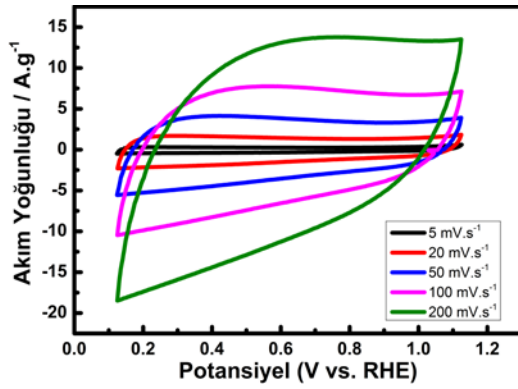
Uygulanan optimizasyon işlemlerinin özellikle alkali elektrolit ortamında, E_o ve $E_{1/2}$ değerlerinin yükselmesinde etkili olduğu belirgin bir şekilde gözlenmiştir (Çizelge 4.9). Asidik elektrolit koşullarında düşük E_o potansiyeli elde edilmiş ancak örneklerde gözlenen genişlemiş ve yayvan pikler nedeniyle $E_{1/2}$ belirlenememiştir. Sentez işleminde uygulanan reaksiyon süresi, sodyum miktarı ve karışımın pH’sının ayarlanması çalışmalarının örneklerin alkali elektrolit koşullarında ORR etkinliklerinin artmasında etkili olduğu ve özellikle, reaksiyon süresinin 72 saat, sodyum miktarının 0,52 mol ve karışımın pH’sının 13 olarak belirlenmesinin sentez için optimum koşullar olduğu tespit edilmiştir.

4.2.2. N-GN örneklerinin kapasitif davranışlarının belirlenmesi

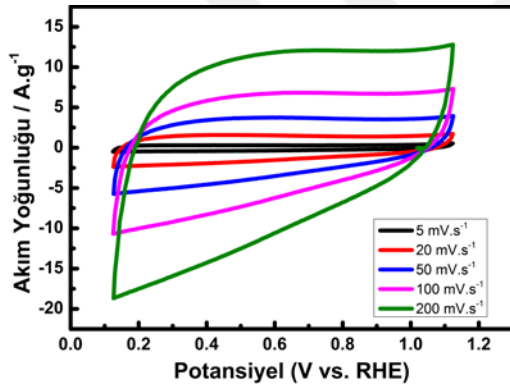
N-GN 24 sa., N-GN 48 sa., N-GN 72 sa., N-GN 0,17 Na, N-GN 0,34 Na, N-GN 0,52 Na, N-GN pH 1, N-GN pH 7 ve N-GN pH 13 örneklerinin kapasitif davranışlarının belirlenebilmesi için argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde farklı potansiyel tarama hızlarında (5, 20, 50, 100 ve 200 mV/s) dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak voltamogramları elde edilmiştir. İlgili grafikler şekil 4.38-4.49’da gösterilmiştir.

N-GN 24 sa.’nın 6,0 M KOH elektrolit çözeltisindeki voltamogramı incelendiğinde artan tarama hızı ile paralel olarak akım yoğunluğunun arttığı gözlenmiştir (Şekil 4.38). Benzer davranış N-GN 48 sa. ve N-GN 72 sa. örneğinde de elde edilmiştir (Şekil 4.39-4.40). N-GN 72 sa.’da anodik potansiyel aralığında (0,40 V-0,65 V) aralığında belirgin gözlenen redoks piki, N-GN 48 sa. örneğinde genişlemiş ve yayvan, N-GN 24 sa. örneğinde ise belirlenememiştir. Bu durum örneklerin XPS verileri ile uyumlu olarak artan azot oranları ile birlikte (N-GN 72 sa.>N-GN 48 sa.>N-GN 24 sa.) elektrot yüzeyinde faradaik reaksiyonların varlığının delilidir. Ayrıca,

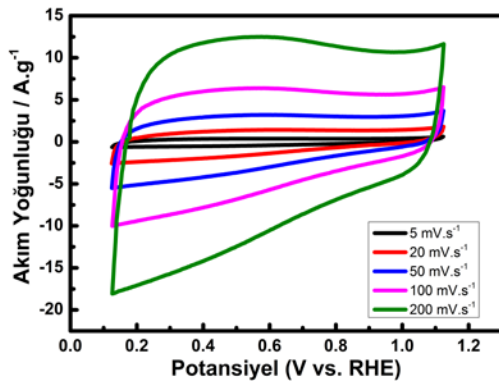
gerçekleşen bu reaksiyonlara oksijen fonksiyonel gruplarında katkısının olduğu düşünülmektedir (Eşitlik 4.8).



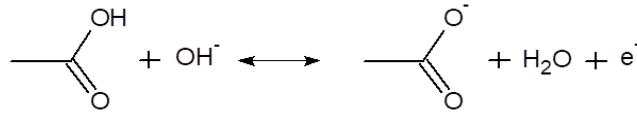
Şekil 4.38. N-GN 24 sa. örneğinin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramları



Şekil 4.39. N-GN 48 sa. örneğinin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramları

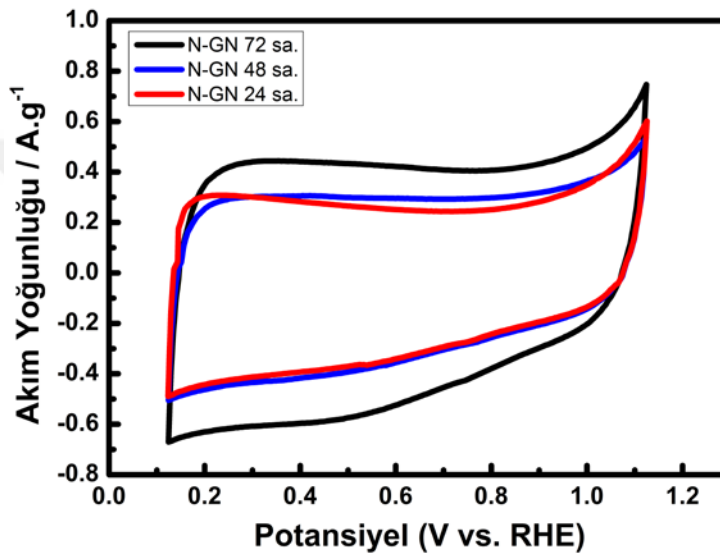


Şekil 4.40. N-GN 72 sa. örneğinin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramları



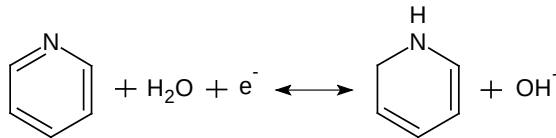
(4.8)

Her üç örnekte gözlenen dikdörtgensel yapıya benzer voltamogramların varlığı da elektrot arayüzey oluşumunda baskın olarak elektrostatik çekim kuvvetlerinin varlığı ile ilişkilidir. N-GN 24 sa. ve N-GN 48 sa. enerji depolama karakteristiğinin EDLC, N-GN 72 sa.'nın ise voltamogramında belirgin bir şekilde gözlenen faradaik reaksiyonların varlığı, bu örneğin EDLC'ye ek olarak psödokapasitif davranışa sahip olduğunu göstermektedir.

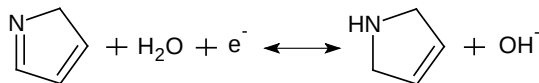


Şekil 4.41. N-GN 72 sa., N-GN 48 sa. ve N-GN 24 sa. örneklerinin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde 5 mV/s tarama hızında elde edilmiş voltamogramlarının karşılaştırılması

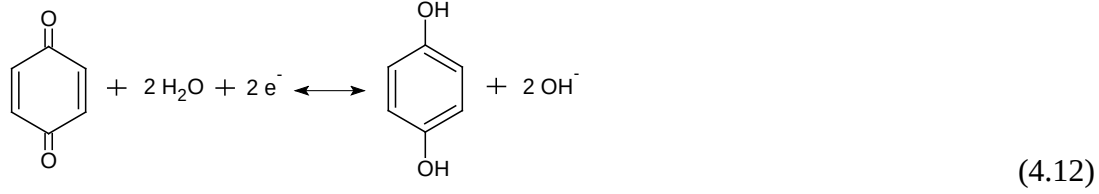
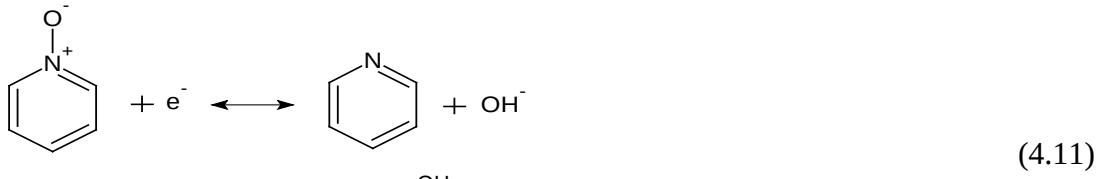
N-GN 72 sa.'nın 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde 5 mV/s tarama hızında elde edilmiş voltamogram alanının, diğer örneklere göre fazla olması N-GN 72 sa.'nın yüksek azot katkılama oranı, yüksek elektriksel iletkenliği ve yüksek yüzey alanı ile ilişkilidir (Şekil 4.41). Üstelik aynı örneğin voltamogramının katodik bölgesinde 0,4 V-0,6 V aralığında genişlemiş redoks piki gözlenmiştir. Katodik bölgede gerçekleşen bu faradaik reaksiyonların muhtemel türleri Eşitlik 4.9, 4.10, 4.11 ve 4.12'de gösterilmiştir (Liu vd. 2020).



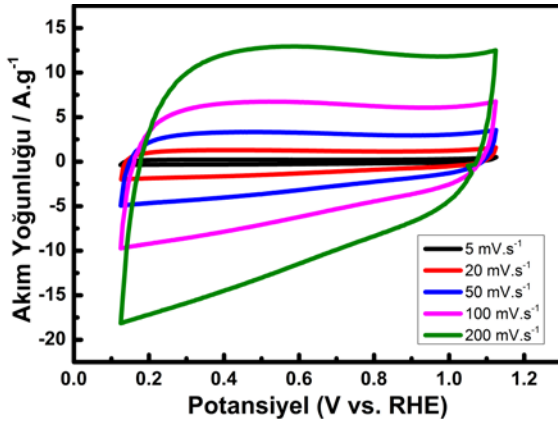
(4.9)



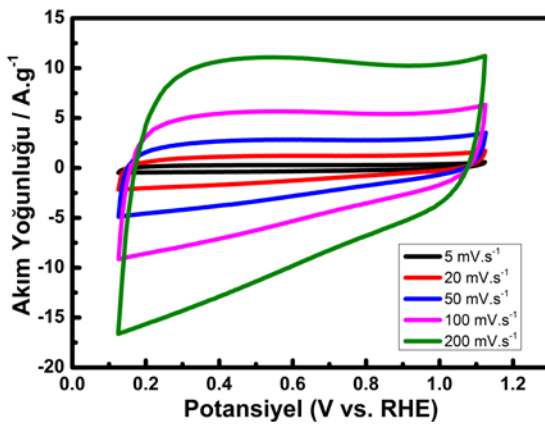
(4.10)



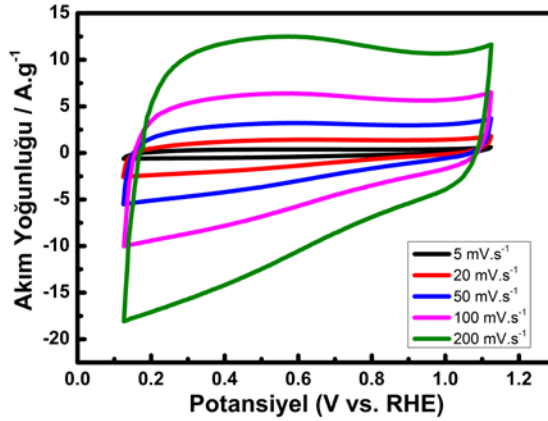
N-GN 24 sa.'nın N-GN 48 sa.'ya göre daha yüksek yüzey alana sahip olmasına rağmen N-GN 48 sa. yüksek azot içeriği elektriksel iletkenliğini arttırmıştır. Bu durum her iki örneğin yaklaşık olarak aynı voltamogram alanına sahip olmasını açıklamaktadır.



Şekil 4.42. N-GN 0,17 Na örneğinin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramları

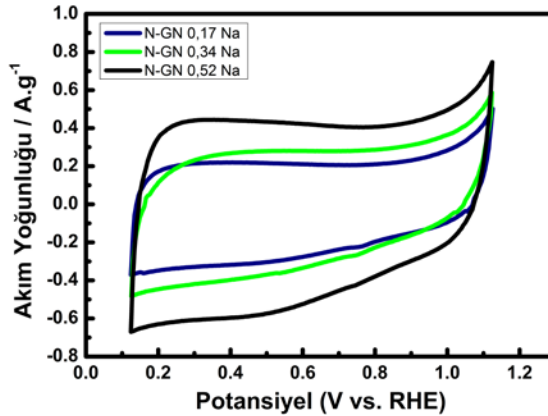


Şekil 4.43. N-GN 0,34 Na örneğinin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramları



Şekil 4.44. N-GN 0,52 Na örneğinin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramları

Her üç örnekte artan tarama hızına paralel olarak akım yoğunlukları artmıştır (Şekil 4.42-4.44). Örneklerde gözlenen yüksek akım yoğunluğu değerlerinin bu örnekler için uygulanan reaksiyon süresinin 72 saat olmasının etkili olduğu düşünülmektedir. EDLC voltamogramlarında gözlenen dikdörtgensel şeklin benzerinin N-GN 0,17 Na ve N-GN 0,34 Na örneklerinde de elde edilmesi bu örneklerin enerji depolama karakteristiğinde baskın olarak EDLC davranışının etkili olduğu ancak her iki örneğin anodik bölgesinde genişlemiş redoks pikinin varlığının spesifik kapasitansa sınırlı düzeyde psödokapasitif katkı sağladığının kanıtıdır.

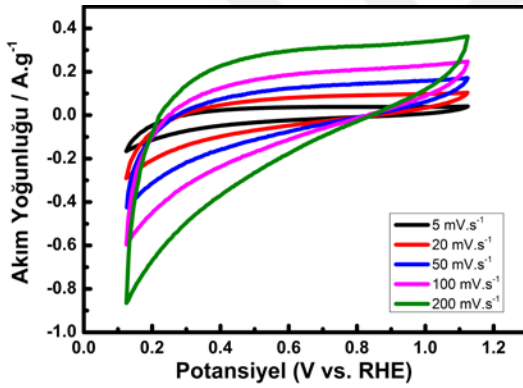


Şekil 4.45. N-GN 0,52 Na, N-GN 0,34 Na ve N-GN 0,17 Na örneklerinin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde 5 mV/s tarama hızında elde edilmiş voltamogramlarının karşılaştırılması

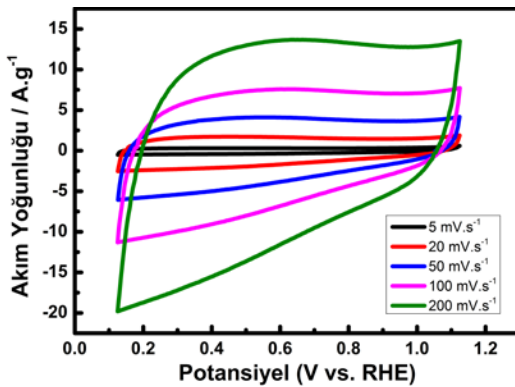
N-GN 0,17 Na'nın yüzey alanının N-GN 0,34 Na'ya göre yüksek olmasına rağmen, N-GN 0,34 Na'nın voltamogramının alanının N-GN 0,17 Na'ya göre yüksek olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.45). Bu durumun nedeni, N-GN 0,17 Na örneğinin SEM görüntülerinde gözlenen yapısında grafen kadar amorf karbon yapısının varlığı (Şekil 4.2 (a, b)) ve düşük konjuge karbon içeriği ile ilişkilidir (Çizelge 4.6). Yüksek azot ve yüksek konjuge karbon içeriğine sahip olan N-GN 0,52 Na'nın voltamogram alanının

her iki örneğe göre fazla olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4.5, 4.6). Özellikle N-GN 0,52 Na örneğinin yüksek azot katkılama oranına sahip olmasının elektron transferini kolaylaştırdığı düşünülmektedir.

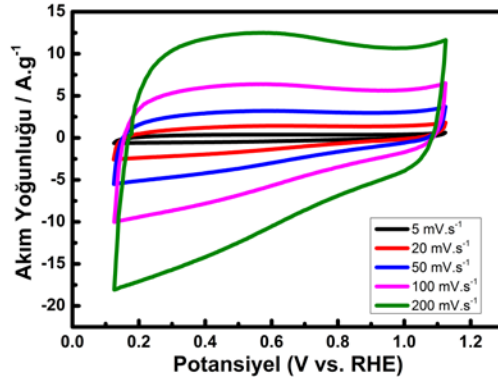
N-GN pH 1 numunesi sahip olduğu düşük yüzey alan (N-GN pH 1; 2,12 m²/g) ve açık olmayan gözenek yapısı nedeniyle enerji depolama kapasitesi oldukça düşük elde edilmiştir (Şekil 4.46). 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde N-GN pH 13 ve N-GN pH 7 örnekleri artan tarama hızına paralel olarak akım yoğunlukları da hızlı bir şekilde artmış ve aynı zamanda her iki örneğe ait voltamogramlarda elde edilen alanın yüksek olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.47, 4.48). Bu durum bu iki örneğin sahip oldukları yüksek yüzey alan (N-GN pH 13; 1289,1 m²/g, N-GN pH 7 1049,8 m²/g), gözenek hacmi ve düzenli gözenek yapısı ile ilişkilidir. Her iki örnek de sahip olduğu yüksek yüzey alan nedeniyle elektrolit iyonlarının elektrot yüzeyinde bulunan elektroaktif bölgelere difüzyonu hızlanmış ve böylece EDLC’de gözlenen dikdörtgensel şekle benzer voltamogramlar elde edilmiştir. Üstelik N-GN pH 7’nin voltamogramının anodik bölgesinde N-GN pH 13 ile benzer şekilde belirgin redoks pikinin gözlenmesi, bu örneklerin yük depolama karakteristiğinde faradaik ve faradaik olmayan yolun birlikte gerçekleştiğinin kanıtıdır.



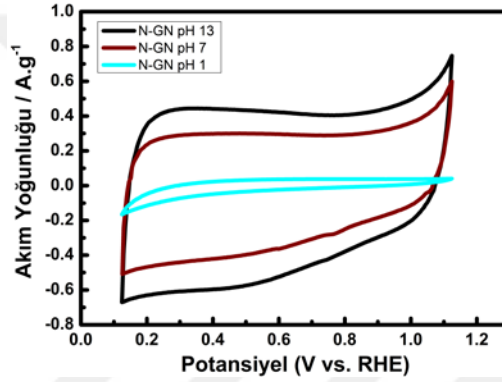
Şekil 4.46. N-GN pH 1 örneğinin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramı



Şekil 4.47. N-GN pH 7 örneğinin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramı



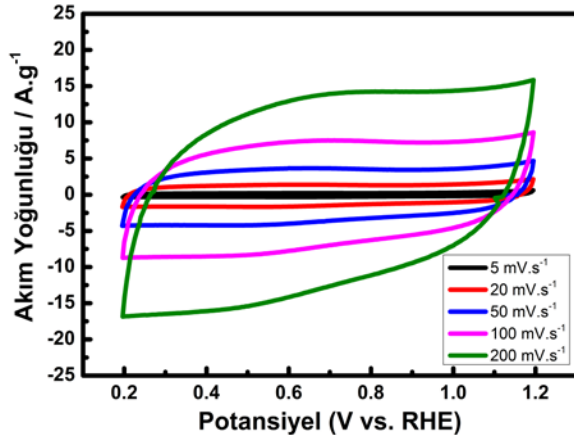
Şekil 4.48. N-GN pH 13 örneğinin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramı



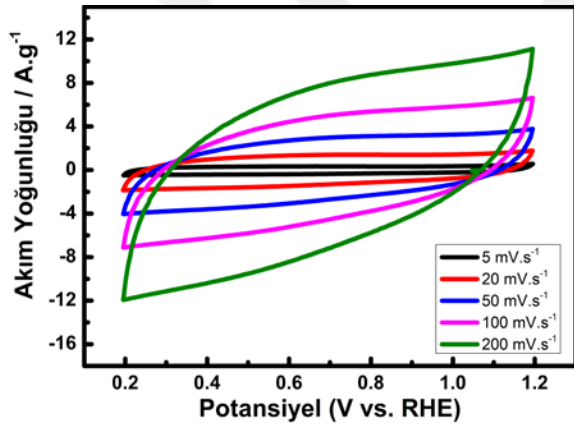
Şekil 4.49. N-GN pH 13, N-GN pH 7 ve N-GN pH 1 örneklerinin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde 5 mV/s tarama hızında elde edilmiş voltamogramlarının karşılaştırılması

Örneklerin 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde 5 mV/s tarama hızında elde edilmiş voltamogramları incelendiğinde, örneklerin yüzey alanları ile paralel olarak akım yoğunluklarının da belirgin bir şekilde arttığı belirlenmiştir (Şekil 4.49).

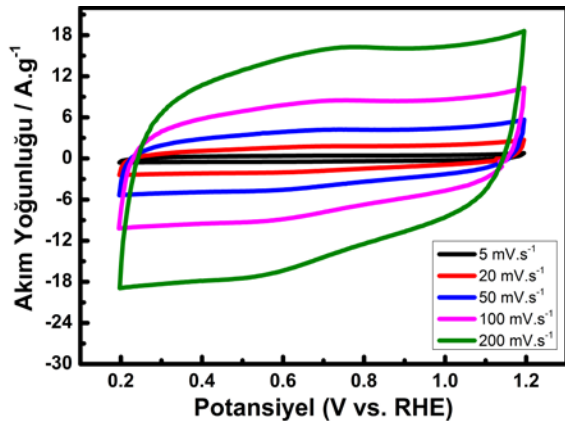
N-GN 24 sa., N-GN 48 sa., N-GN 72 sa., N-GN 0,17 Na, N-GN 0,34 Na, N-GN 0,52 Na, N-GN pH 1, N-GN pH 7 ve N-GN pH 13 örneklerinin kapasitif davranışlarının belirlenebilmesi için argon ile doyurulmuş 3,0 M H₂SO₄ elektrolit çözeltisinde farklı potansiyel tarama hızlarında (5, 20, 50, 100 ve 200 mV/s) dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak voltamogramları elde edilmiştir. İlgili grafikler Şekil 4.50-4.61’de gösterilmiştir.



Şekil 4.50. N-GN 24 sa. örneğinin argon ile doyurulmuş 3,0 M H₂SO₄ elektrolit çözeltisinde farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramları

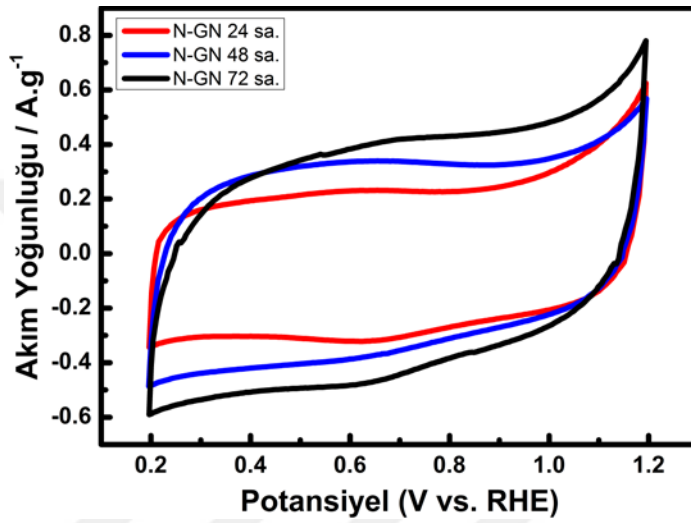


Şekil 4.51. N-GN 48 sa. örneğinin argon ile doyurulmuş 3,0 M H₂SO₄ elektrolit çözeltisinde farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramları



Şekil 4.52. N-GN 72 sa. örneğinin argon ile doyurulmuş 3,0 M H₂SO₄ elektrolit çözeltisinde farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramları

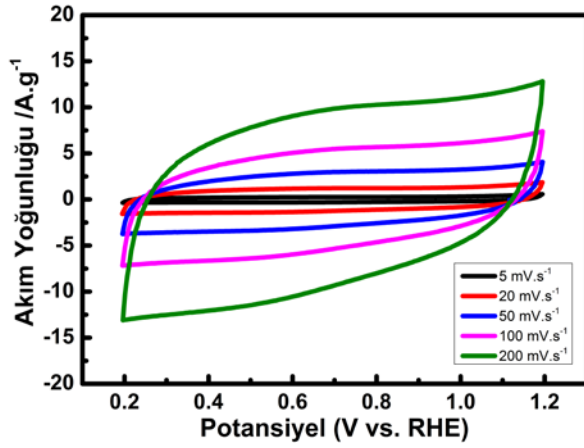
N-GN 24 sa., N-GN 48 sa. ve N-GN 72 sa. örneklerinin tümünde de bazik elektrolit koşullarına benzer şekilde farklı tarama hızlarında yüksek akım yoğunluklarına ulaşılmıştır (Şekil 4.50-4.52). N-GN 24 sa. ve N-GN 48 sa. örneklerinde dikdörtgensel şekle benzer voltamogramlar elde edilmiş ancak voltamogramların anodik ve katodik bölgelerinde belirgin bir redoks piki gözlenmemiştir. Bu durum, her iki örneğinin EDLC'de olduğu gibi yük depolama karakteristiğinin faradaik olmayan yolla gerçekleştiğini göstermektedir. N-GN 72 sa. örneğinde elektrot/elektrolit arayüzey oluşumunun elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkin olduğu, anodik (0,6 V-0,8 V) ve katodik bölgede (0,5 V-0,7 V) gözlenen genişlemiş tersinir redoks pikinin varlığının elektrot yüzeyindeki faradaik reaksiyonların etkili olduğunu göstermiştir.



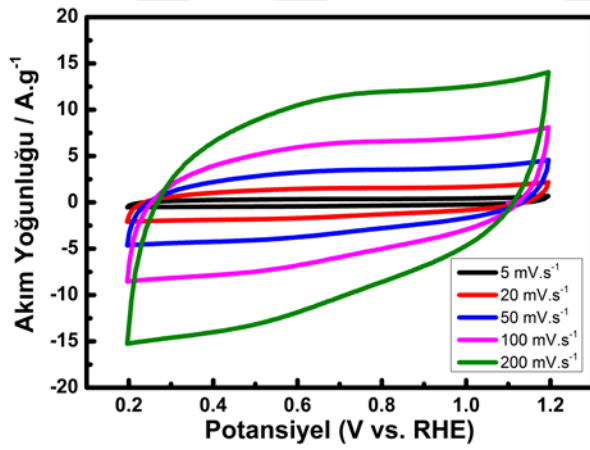
Şekil 4.53. N-GN 24 sa., N-GN 48 sa. ve N-GN 72 sa. örneklerinin argon ile doyurulmuş 3,0 M H₂SO₄ elektrolit çözeltisinde 5 mV/s tarama hızında elde edilmiş voltamogramlarının karşılaştırılması

N-GN 72 sa.'nın diğer örneklerle göre yüksek yüzey alana sahip olması, bu örneğin 3,0 M H₂SO₄ elektrolit çözeltisinde 5 mV/s tarama hızında elde edilen voltamogram alanının alkali koşullarda olduğu gibi fazla olmasında etkili olmuştur (Şekil 4.53). N-GN 24 sa. ile karşılaştığında N-GN 48 sa.'da yüksek akım yoğunluğuna ulaşılmasında, bu örneğin elektriksel iletkenliğinin fazla olması ile ilişkili olduğu düşünülmektedir.

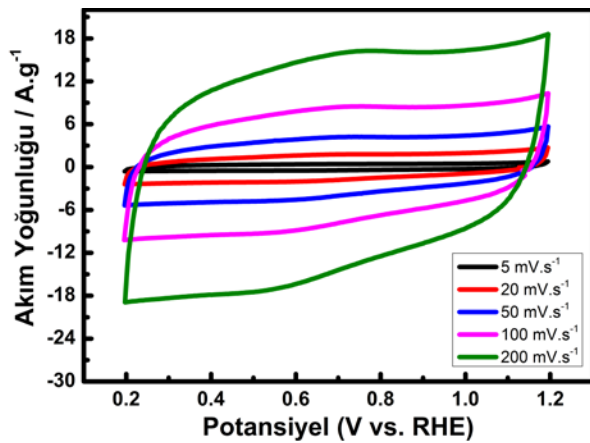
Örneklerin voltamogramları incelendiğinde, 3,0 M H₂SO₄ elektrolit çözeltisinde Farklı Na kullanılarak sentezlenmiş her üç örneğinde tarama hızlarının artışına paralel olarak akım yoğunluklarının arttığı gözlenmiştir (Şekil 4.54-4.56). N-GN 0,17 Na voltamogram alanının diğer iki örneğe düşük olduğu ve bu durumun N-GN 0,17 Na elektriksel iletkenliği ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. N-GN 0,17 Na ve N-GN 0,34 Na örneklerinin voltamogramlarının anodik ve katodik bölgelerinde belirgin redoks piki gözlenmemiş, N-GN 0,52 Na örneğinde ise belirgin bir şekilde elde edilmiştir. Örneklerin sentezi sırasında 0,52 mole kıyasla 0,17 ve 0,34 mol sodyum miktarı kullanımı ile düşük azot içeriği elde edildiği ve örneklerdeki düşük azot oranının asidik elektrolit koşullarında belirgin psödokapasitif davranışın gözlenmemesinde etkili olduğu düşünülmektedir.



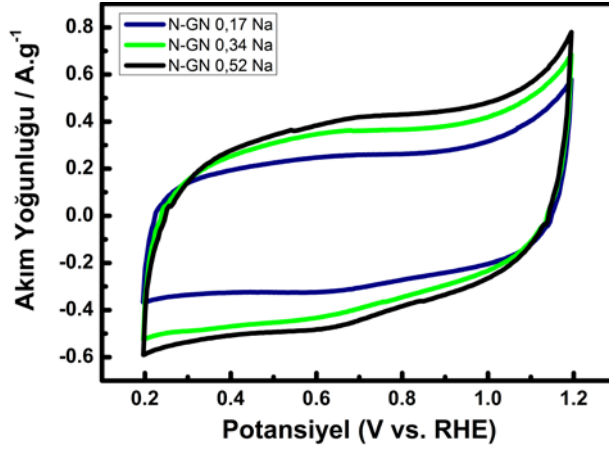
Şekil 4.54. N-GN 0,17 Na örneğinin argon ile doyurulmuş 3,0 M H_2SO_4 elektrolit çözeltisinde farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramları.



Şekil 4.55. N-GN 0,34 Na örneğinin argon ile doyurulmuş 3,0 M H_2SO_4 elektrolit çözeltisinde farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramları

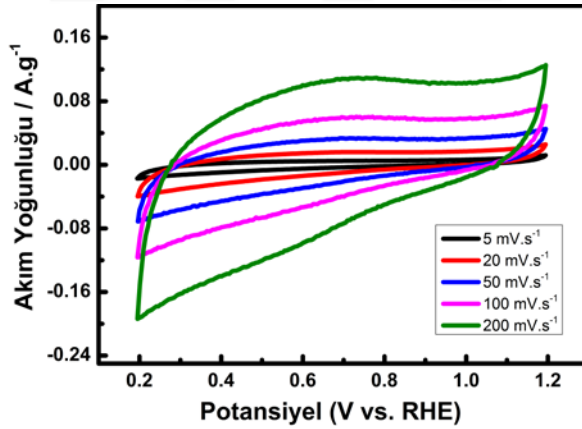


Şekil 4.56. N-GN 0,52 Na örneğinin argon ile doyurulmuş 3,0 M H_2SO_4 elektrolit çözeltisinde farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramları

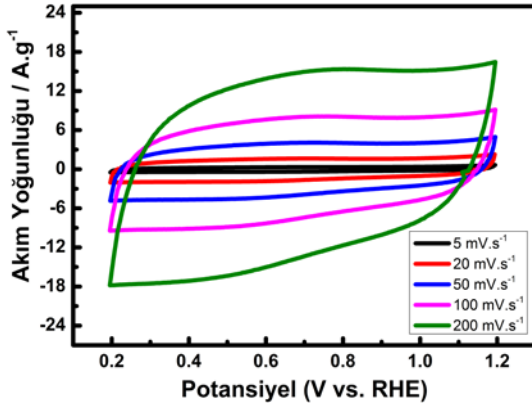


Şekil 4.57. N-GN 0,54 Na, N-GN 0,34 Na ve N-GN 0,17 Na örneklerinin argon ile doyurulmuş 3,0 M H_2SO_4 elektrolit çözeltisinde 5 mV/s tarama hızında elde edilmiş voltamogramlarının karşılaştırılması

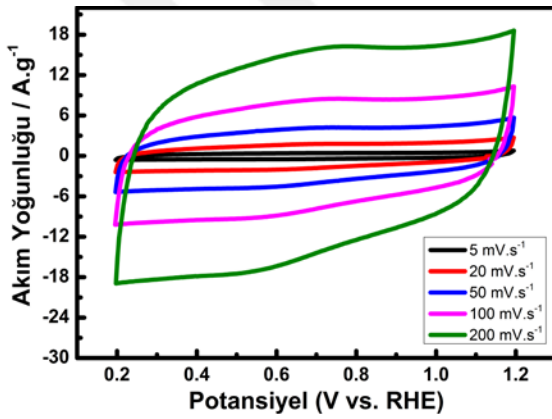
N-GN 0,54 Na, N-GN 0,34 Na ve N-GN 0,17 Na örneklerinin konjuge karbon atomlarının bağıl oranı N-GN 0,54 Na > N-GN 0,34 Na > N-GN 0,17 Na sırasıyla artmaktadır (Çizelge 4.6). Alkali koşullarda düşük tarama hızında örneklerde gözlenen farklı voltamogram alanlarının asidik koşullarda da elde edilmesi (Şekil 4.57), bu örneklerin elektriksel iletkenlikleri ile ilişkilendirilmektedir. N-GN 0,52 Na örneğinin voltamogramının katodik bölgesinde 0,5 V-0,8 V aralığında belirgin olarak gözlenen redoks piki diğer iki örnekte gözlenmemiştir.



Şekil 4.58. N-GN pH 1 örneğinin argon ile doyurulmuş 3,0 M H_2SO_4 elektrolit çözeltisinde farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramları



Şekil 4.59. N-GN pH 7 örneğinin argon ile doyurulmuş 3,0 M H_2SO_4 elektrolit çözeltisinde farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramları

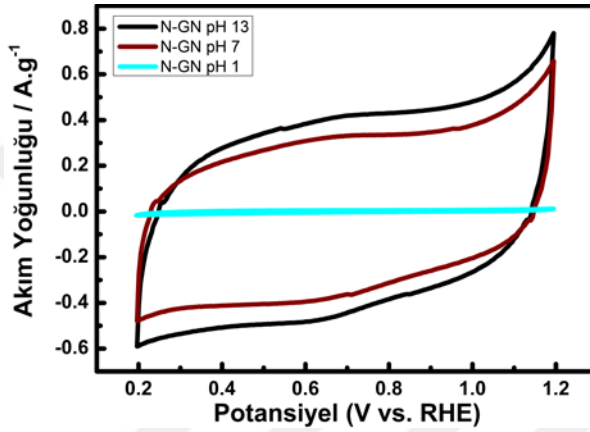


Şekil 4.60. N-GN pH 13 örneğinin argon ile doyurulmuş 3,0 M H_2SO_4 elektrolit çözeltisinde farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramları

N-GN pH 1 numunesinin bazik koşullarda olduğu gibi asidik koşullarda da düşük enerji depolama kapasitesine sahip olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.58). Bu durum, N-GN pH 1'in düşük yüzey alanından kaynaklanmaktadır. N-GN pH 13 ve N-GN pH 7 örnekleri, bazik elektrolit koşullarında olduğu sahip oldukları yüksek yüzey alan değerleri ile uyumlu olarak belirlenen potansiyel aralığında ve uygulanan farklı potansiyel tarama hızlarına hızlı elektrokimyasal cevap vermiştir. Artan potansiyel tarama hızına paralel olarak elde edilen voltamogramlarının alanları da artmıştır (Şekil 4.59, 4.60). Her iki örnekte elde edilen voltamogramların dikdörtgensel yapıya benzer yapıları bu numunelerin yük depolama davranışlarının baskın olarak faradaik olmayan yolla gerçekleştiği ve EDLC için uygun davranış gösterdiği belirlenmiştir. Üstelik anodik (0,6 V-0,8 V) ve katodik bölgede (0,5 V-0,7 V) N-GN pH 13 için belirgin ve N-GN pH 7 ise yayvan olarak gözlenen tersinir redoks piklerinin varlığı her iki örneğinde psökapasitif davranış gösterdiğinin kanıtıdır. N-GN pH 13 ve N-GN pH 7 örneklerinin voltamogramlarından alkali koşullara göre yüksek akım yoğunluğuna ulaşıldığı belirlenmiştir. Grafen ve katkılı grafen örneklerinin kapasitif davranışlarının belirlenmesi için yapılan çalışmalarda, asidik elektrolit çözeltisinde bazik koşullara göre

daha yüksek kapasitif davranışın elde edildiği belirtilmiştir. Bu durum OH^- iyonun iyon çapının (0,36-0,43 nm) H^+ iyonuna (0,21 nm) göre daha yüksek olması nedeniyle, OH^- difüzyon hızının H^+ iyonuna göre daha düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla, dönüşümlü voltametri çalışmalarında, yüksek tarama hızlarında asidik elektrolit çözelti koşullarında daha yüksek enerji depolanması gerçekleşmektedir (Liu vd. 2019).

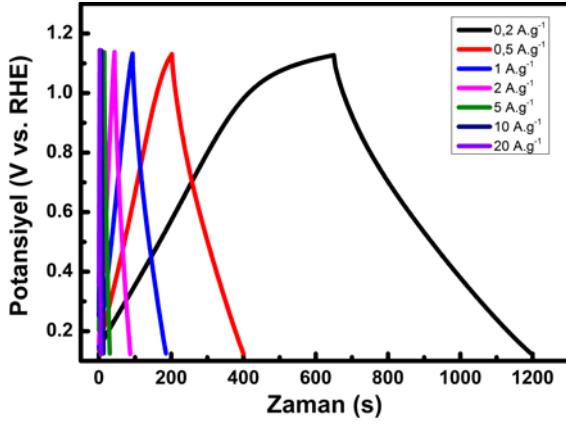
Asidik elektrolit çözeltisinde, bazik elektrolit koşullarda olduğu gibi yüksek yüzey alanın enerji depolama kapasitesine etkisi Şekil 4.61’de de gözlenmiştir. Buna göre, N-GN pH 13’ün N-GN pH 7’ye göre daha yüksek kapasitif davranış gösterdiği ve N-GN pH 1 numunesinin ise düşük kapasitif davranışa sahip olduğu belirlenmiştir.



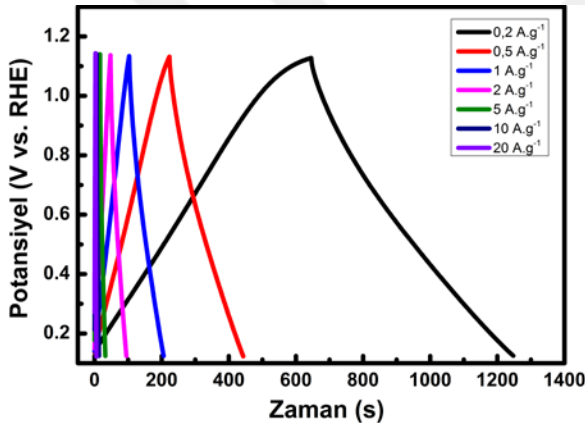
Şekil 4.61. N-GN pH 13, N-GN pH 7 ve N-GN N-GN pH 1 örneklerinin argon ile doyurulmuş 3,0 M H_2SO_4 elektrolit çözeltisinde 5 mV/s tarama hızında elde edilmiş voltamogramlarının karşılaştırılması

N-GN 24 sa., N-GN 48 sa., N-GN 72 sa., N-GN 0,17 Na, N-GN 0,34 Na, N-GN 0,52 Na, N-GN pH 1, N-GN pH 7 ve N-GN pH 13 örneklerinin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde gravimetrik kapasitans değerlerinin belirlenebilmesi için üç elektrotlu sistemde galvanostatik şarj/deşarj (GCD) tekniği kullanılarak 0,2, 0,5, 1, 2, 5, 10 ve 20 A/g akım yoğunluğunda ölçümler yapılmıştır. Bu kapsamda elde edilen GCD eğrileri Şekil 4.62-4.73’te sunulmuştur.

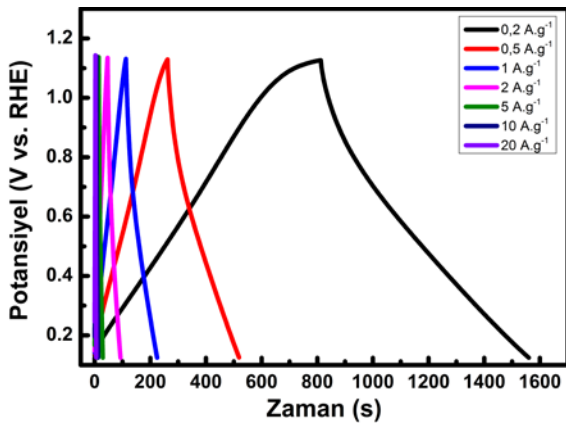
N-GN 24 sa., N-GN 48 sa. ve N-GN 72 sa. örneklerinde 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığındadeşarjın başlaması için uygulanan ilk potansiyelde dirence bağlı olarak oluşabilen potansiyel kaybı gözlenmemiştir (Şekil 4.62-4.64). Örneklerin şarj/deşarj eğrilerinin tersinir olduğu ve bu eğrilerin EDLC tipi malzemelerde gözlenen simetrik üçgensel yapıda olduğu belirlenmiştir. Bu durum ara yüzey oluşumunun başarılı bir şekilde gerçekleşmesi, yüksek kulombik verim ve yüksek kapasitans ile ilişkilidir (Lee vd. 2016). N-GN 24 sa.’nın düşük akım yoğunluğunda şarj potansiyelinin 1,0 V-1,1 V (RHE) aralığında diğer örneklerle göre daha belirgin gözlenen doğrusal eğrinin sapması, bu örneğin düşük azot içeriği ile bağlantılı olduğu düşünülmektedir. N-GN 72 sa.’nın 0,2 A/g akım yoğunluğunda diğer örneklerle göre yüksekdeşarj süresinin elde edilmesi, bu malzemenin açık gözenek yapısı, yüksek yüzey alanı ile yüksek azot oranı ile ilişkilidir (Şekil 4.65).



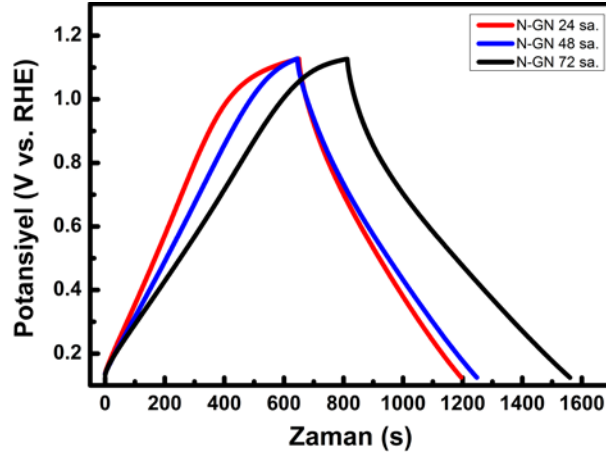
Şekil 4.62. N-GN 24 sa. örneğinin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında elde edilen GCD eğrileri



Şekil 4.63. N-GN 48 sa. örneğinin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında elde edilen GCD eğrileri



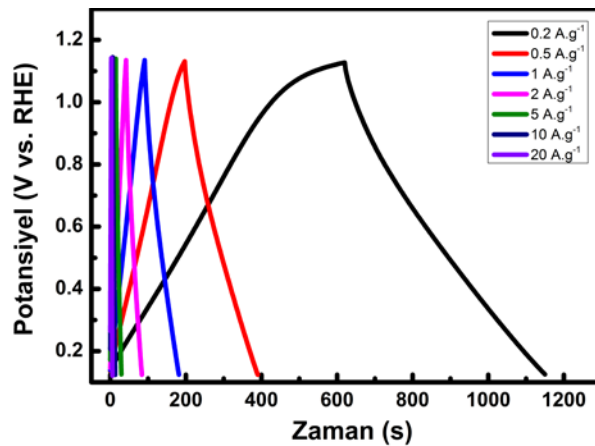
Şekil 4.64. N-GN 72 sa. örneğinin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında elde edilen GCD eğrileri



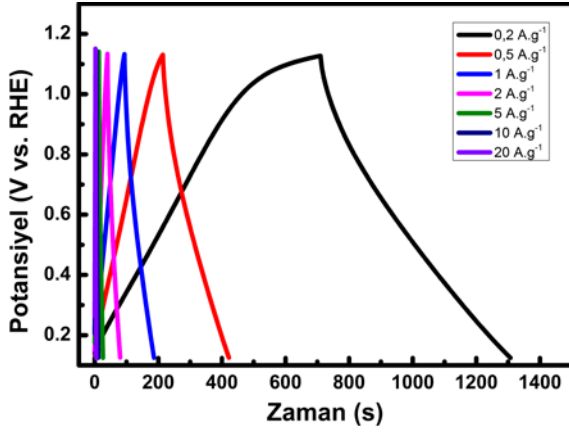
Şekil 4.65. N-GN 24 sa., N-GN 48 sa. ve N-GN 72 sa. örneklerinin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde 0,2 A/g akım yoğunluğunda elde edilen GCD eğrilerinin karşılaştırılması

Elektrot malzemesinin azot içeriğinin artması elektrot ıslanabilirliğini etkili hale getirmektedir (Kumar vd. 2020). Dolayısıyla, N-GN 48 sa. örneğinin N-GN 24 sa.'ya göre düşük yüzey alanına sahip olmasına rağmen yüksek azot içeriği nedeniyle, 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde bu örneğin GCD eğrisinde yüksek deşarj süresine ulaşılmıştır.

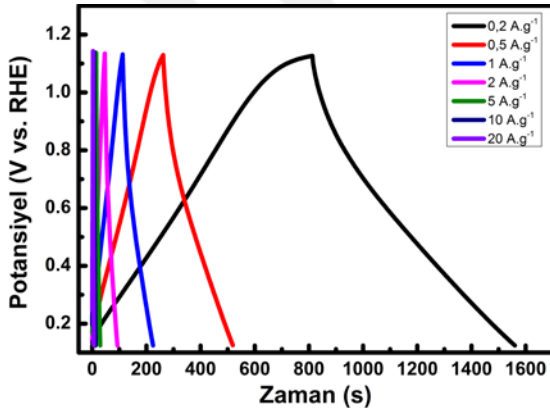
N-GN 0,17 Na, N-GN 0,34 Na ve N-GN 0,52 örneklerinin 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde farklı akım yoğunluğu aralığında simetrik üçgen şeklindeki GCD eğrileri örneklerin tersinir ve kararlı elektrokimyasal davranış gösterdiği kanıtıdır (Şekil 4.66-4.68). Örneklerde deşarj potansiyelinin başlaması ile dirençten kaynaklı potansiyel kaybının gözlenmemesi de bu davranış ile bağlantılıdır. Üstelik düşük akım yoğunluğunda (0,2 A/g) deşarj süreleri N-GN 0,54 Na>N-GN 0,34 Na>N-GN 0,17 Na olarak elde edilmiştir (Şekil 4.69).



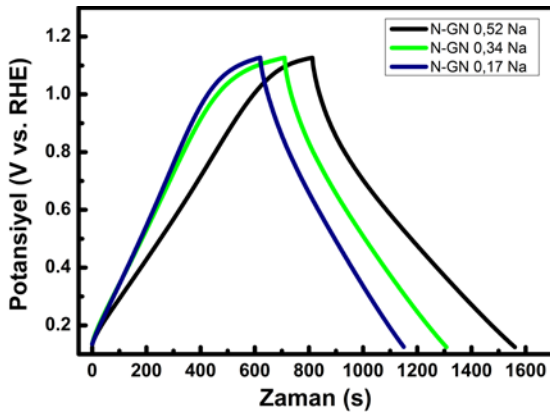
Şekil 4.66. N-GN 0,17 Na örneğinin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında elde edilen GCD eğrileri



Şekil 4.67. N-GN 0,34 Na örneğinin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında elde edilen GCD eğrileri

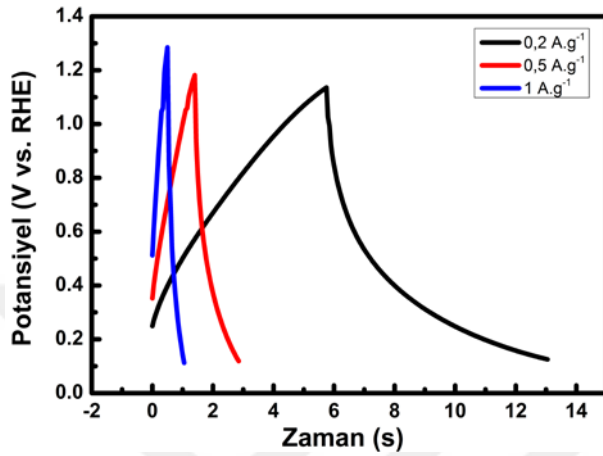


Şekil 4.68. N-GN 0,52 Na örneğinin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında akım yoğunluğunda elde edilen GCD eğrileri

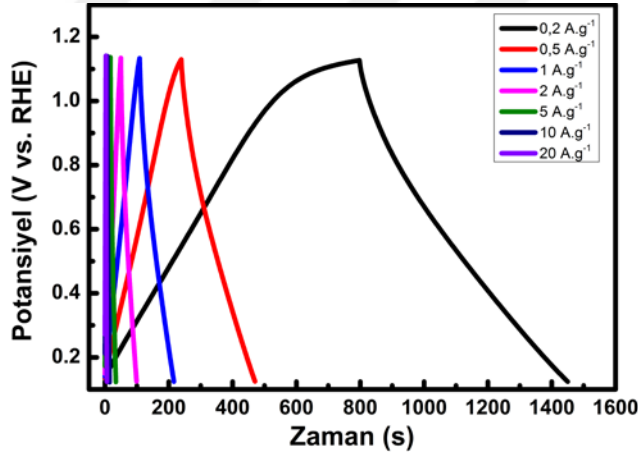


Şekil 4.69. N-GN 0,17 Na, N-GN 0,34 Na ve N-GN 0,52 Na örneklerinin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde 0,2 A/g akım yoğunluğunda elde edilen GCD eğrilerinin karşılaştırılması

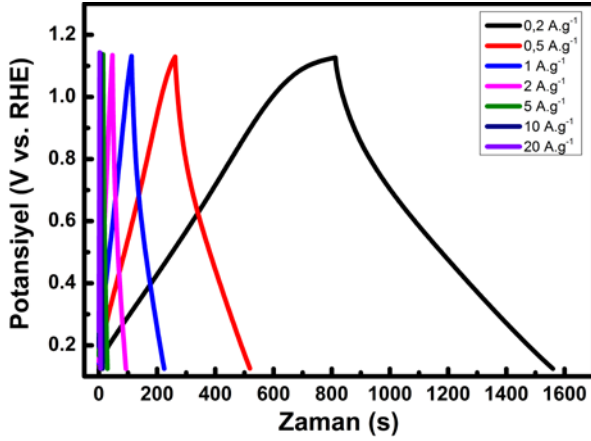
N-GN 0,34 Na ve N-GN 0,17 Na yaklaşık olarak aynı azot içeriklerine rağmen N-GN 0,17 Na'nın SEM görüntülerinde gözlenen grafen yapısına ek olarak belirgin amorf karbon varlığının bu örneğin elektriksel iletkenliğini azaltması nedeniyle bu örnekte düşük deşarj süresinin elde edildiği düşünülmektedir. N-GN 0,17 Na ve N-GN 0,34 Na'ya kıyasla yüksek deşarj süresi elde edilen N-GN 0,52 Na yüksek azot oranı ve yüksek yüzey alanının alkali koşullarda yüksek enerji depolama karakteristiğinde etkili olduğu düşünülmüştür



Şekil 4.70. N-GN pH 1 örneğinin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında elde edilen GCD eğrileri

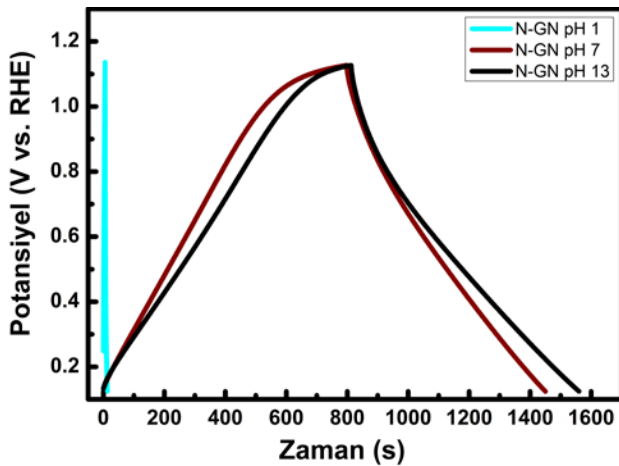


Şekil 4.71. N-GN pH 7 örneğinin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde 0,2-20 A/g akım yoğunluğunda elde edilen GCD eğrileri



Şekil 4.72. N-GN pH 13 örneğinin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında elde edilen GCD eğrileri

N-GN pH 1 numunesinin düşük yüzey alanı ve küçük gözenek yapısı nedeniyle iyon giriş/çıkış etkinliğinin düşük olduğu ve böylece uygulanan farklı akım yoğunluklarında kapasitif etkinliğin zayıf olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.70). Ayrıca, bu örnekte uygulanan akım yoğunluğunun 0,2 A/g'den 1 A/g'ye doğru kulombik verimin düştüğü ve ara yüzey oluşumunun güçleştiği gözlenmiştir. N-GN pH 13 ve N-GN pH 7 numuneleri farklı akım yoğunluklarında, elektrokimyasal olarak kararlı ve tersinir davranış göstermişlerdir (Şekil 4.71, 4.72). EDLC'de gözlenen simetrik üçgensel yapının her iki numunede de gözlenmesi, bu iki örneğin açık gözenek yapısında olduğu ve iyon adsorpsiyon/desorpsiyon etkinliklerinin yüksek olduğunu göstermektedir. N-GN pH 13 ve N-GN pH 7 örneklerinin 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde elde edilen voltamogramları ile uyumlu olarak 0,2 A/g akım yoğunluğunda her iki örnek tersinir şarj/deşarj davranışına sahip olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.73).

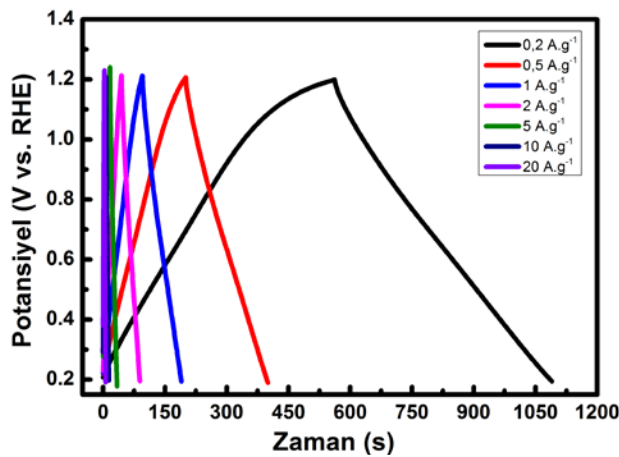


Şekil 4.73. N-GN pH 1, N-GN pH 7 ve N-GN pH 13 örneklerinin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde 0,2 A/g akım yoğunluğunda elde edilen GCD eğrilerinin karşılaştırılması

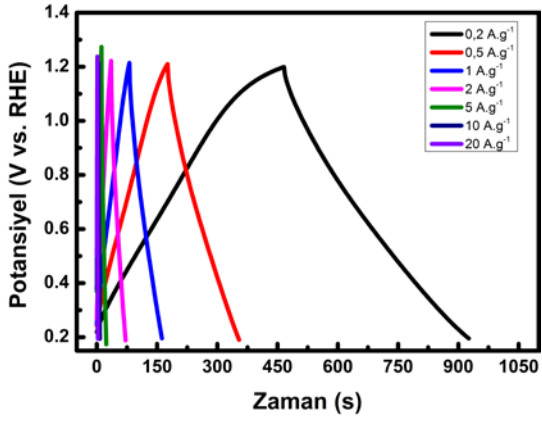
Bu durum, her iki örneğin de sahip olduğu yüksek yüzey alan ve gözenek hacmi değerleri ile ilişkilidir. N-GN pH 13'ün N-GN pH 7'ye göre yüksek şarj/deşarj verimliliği, bu numunenin gözenek yapısının ağırlıklı olarak mezo yapıda olması ($0,891 \text{ cm}^3/\text{gr}$) ile bağlantılıdır. Mezo gözenek yapısının aynı zamanda kütle transfer performansını artırması N-GN pH 13'ün yüksek kapasitif davranışının artışı açıklamaktadır. N-GN pH 7'nin ise yüksek mezo gözenek hacmine ($0,465 \text{ cm}^3/\text{gr}$) sahip olmasına rağmen mikro gözenek ($0,138 \text{ cm}^3/\text{gr}$) yapısı içerdiği için düşük akım yoğunluğunda elektrolit iyonlarının giriş çıkış etkinliği N-GN pH 13'e göre daha düşüktür. Dolayısıyla, her iki örnekte elde edilen farklı şarj/deşarj süreleri bu örneklerin gözenek boyut dağılımları ile bağlantılıdır. N-GN pH 1 numunesinin ise gözenek çapının düşük olması nedeniyle elektrolit iyonları elektroaktif bölgelere ulaşması güçleştirdiğinden düşük şarj/deşarj verimliliği elde edilmiştir.

N-GN 24 sa., N-GN 48 sa., N-GN 72 sa., N-GN 0,17 Na, N-GN 0,34 Na, N-GN 0,52 Na, N-GN pH 1, N-GN pH 7 ve N-GN pH 13 örneklerinin argon ile doydurulmuş $3,0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ elektrolit çözeltisinde gravimetrik kapasitans değerlerinin belirlenebilmesi için üç elektrotlu sistemde GCD tekniği kullanılarak $0,2, 0,5, 1, 2, 5, 10$ ve 20 A/g akım yoğunluğunda ölçümler yapılmıştır. Bu kapsamda elde edilen GCD eğrileri Şekil 4.74-4.85'te sunulmuştur.

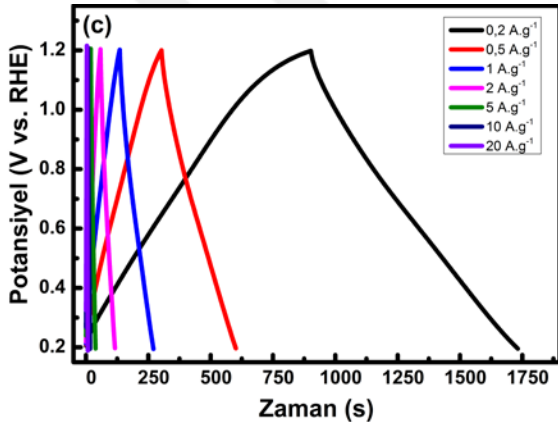
N-GN 24 sa., N-GN 48 sa. ve N-GN 72 sa. örneklerinin $3,0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ elektrolit çözeltisinde farklı akım yoğunluğu aralığında simetrik üçgen şeklindeki GCD eğrileri örneklerin tersinir ve kararlı elektrokimyasal davranış gösterdiğinin delilidir (Şekil 4.74-4.76). Bu durum asidik elektrolit koşullarında elektrot/elektrolit ara yüzeyinde iyon adsorpsiyon/desorpsiyonun etkili bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Düşük akım yoğunluğunda ($0,2 \text{ A/g}$) alkali koşullarda elde edilen GCD verilerinden farklı olarak N-GN 48 sa., N-GN 24 sa. ile karşılaştırıldığında daha düşükdeşarj süresine ulaşıldığı belirlenmiştir (Şekil 4.77).



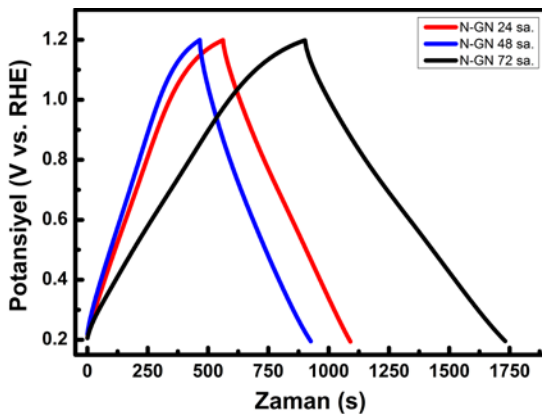
Şekil 4.74. N-GN 24 sa. örneğinin argon ile doydurulmuş $3,0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ elektrolit çözeltisinde $0,2\text{-}20 \text{ A/g}$ akım yoğunluğu aralığında elde edilen GCD eğrisi



Şekil 4.75. N-GN 48 sa. örneğinin argon ile doyurulmuş 3,0 M H_2SO_4 elektrolit çözeltisinde 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında elde edilen GCD eğrisi

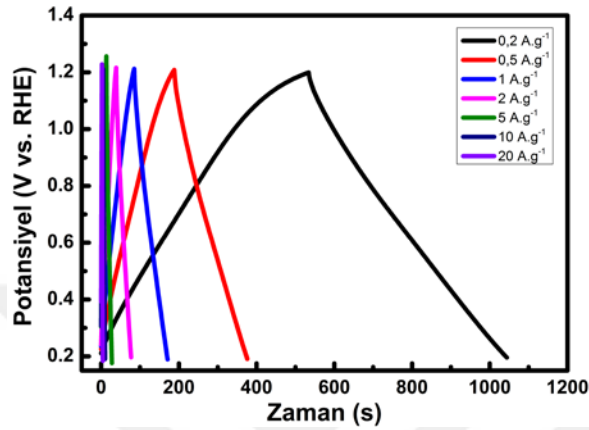


Şekil 4.76. N-GN 72 sa. örneğinin argon ile doyurulmuş 3,0 M H_2SO_4 elektrolit çözeltisinde 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında elde edilen GCD eğrisi

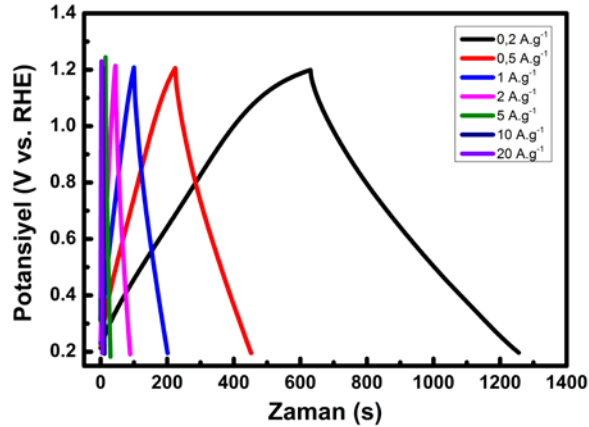


Şekil 4.77. N-GN 24 sa., N-GN 48 sa. ve N-GN 72 sa. örneklerinin argon ile doyurulmuş 3,0 M H_2SO_4 elektrolit çözeltisinde 0,2 A/g akım yoğunluğunda elde edilen GCD eğrilerinin karşılaştırılması

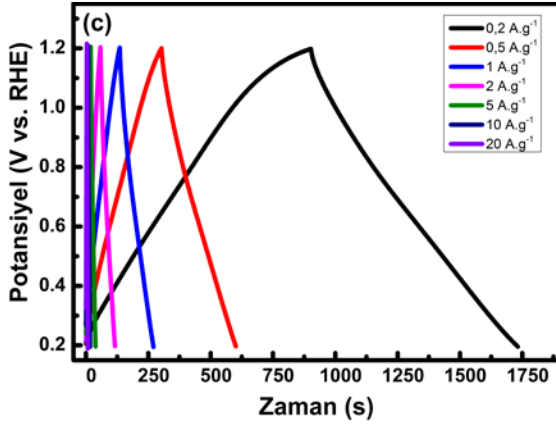
Bu sonuç, hidrojen iyonun hidroksit iyonuna göre çapının küçük olması nedeniyle (Mirzaeian vd. 2017) N-GN 24 sa.'ya göre daha düşük gözenek hacmine sahip olan N-GN 48 sa.'nın (Çizelge 4.1) elektrot yüzeyine elektrolit iyonlarının giriş çıkışlarının güçleşmesi ile bağlantılı olduğu düşünülmektedir. N-GN 72 sa.'nın yüksek yüzey alan ve yüksek mezo gözenek hacmine sahip olması nedeniyle düşük akım yoğunluğunda gözeneklere elektrolit iyonlarının difüzyonunu kolaylaştırmış ve böylece yüksek deşarj süresi elde edildiği öngörülmektedir.



Şekil 4.78. N-GN 0,17 Na örneğinin argon ile doyurulmuş 3,0 M H_2SO_4 elektrolit çözeltisinde 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında elde edilen GCD eğrisi

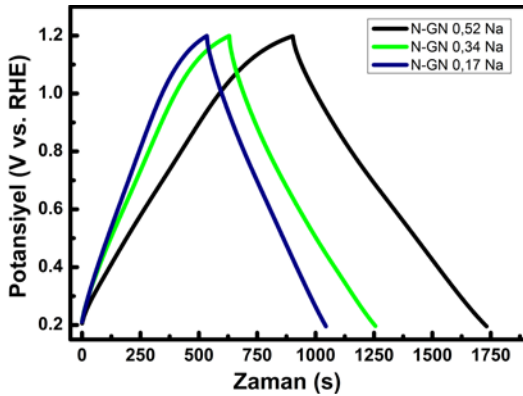


Şekil 4.79. N-GN 0,34 Na örneğinin argon ile doyurulmuş 3,0 M H_2SO_4 elektrolit çözeltisinde 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında elde edilen GCD eğrisi



Şekil 4.80. N-GN 0,52 Na örneğinin argon ile doyurulmuş 3,0 M H₂SO₄ elektrolit çözeltisinde 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında elde edilen GCD eğrisi

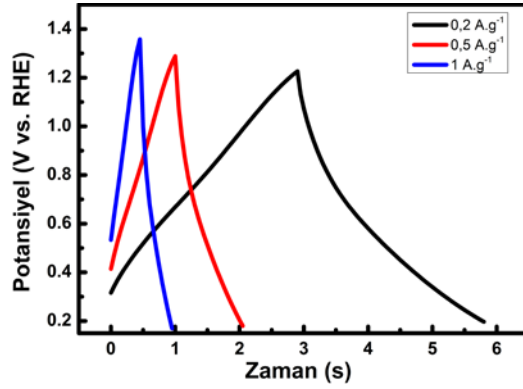
N-GN 0,17 Na, N-GN 0,34 Na ve N-GN 0,52 Na örneklerinin 6,0 M KOH elektrolit koşullarına benzer şekilde 3,0 M H₂SO₄ elektrolit çözeltisinde farklı akım yoğunluğu aralığında simetrik üçgen şeklindeki GCD eğrilerinin elde edilmesi, örneklerin tersinir ve kararlı elektrokimyasal davranış gösterdiğinin kanıtıdır (Şekil 4.78-4.80). Her üç örnekte de deşarj potansiyelinin başlaması ile dirençten kaynaklı potansiyel kaybı gözlenmemiştir. Elektrot malzemesinin elektriksel iletkenliğinin düşük olması, deşarj süresinin azalmasında etkili olmaktadır (Oglou vd. 2022). Düşük akım yoğunluğunda (0,2 A/g) deşarj süreleri N-GN 0,52 Na > N-GN 0,34 Na > N-GN 0,17 Na sırasıyla azalmıştır (Şekil 4.81).



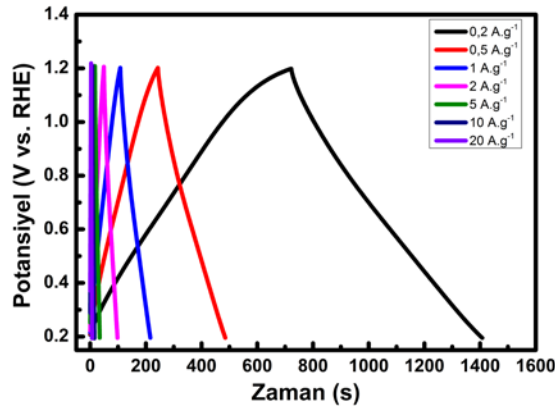
Şekil 4.81. N-GN 0,17 Na, N-GN 0,34 Na ve N-GN 0,52 Na örneklerinin argon ile doyurulmuş 3,0 M H₂SO₄ elektrolit çözeltisinde 0,2 A/g akım yoğunluğunda elde edilen GCD eğrisinin karşılaştırılması

N-GN 0,17 Na örneğinde elde edilen yüksek mezo ve düşük mikro gözenek (Çizelge 4.1) yapısına rağmen bu örneğin düşük elektriksel iletkenliğe sahip olması GCD eğrisinde gözlenen düşük deşarj süresinin nedenidir. Yaklaşık eş değer oranda mikro ve mezo gözenek oluşumunun gözlemlendiği N-GN 0,34 Na örneği yüksek elektriksel iletkenliği ve belirgin grafen yapısı (Şekil 4.2 (c), (d)) bu örneğin GCD eğrisinde gözlenen deşarj süresinde etkili olduğu düşünülmektedir. N-GN 0,52 Na'nın yüksek

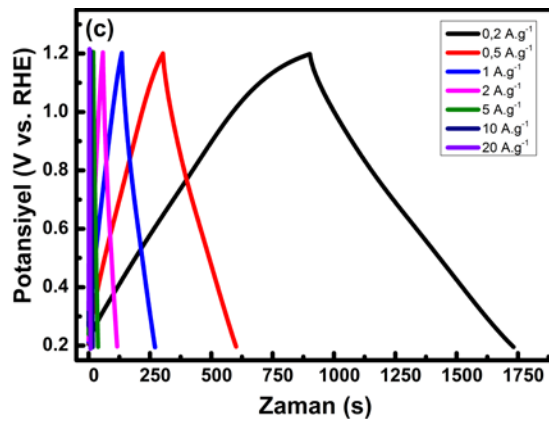
mezo gözenek hacmi ve yüksek yüzey alana sahip olması bu örneğin 0,2 A/g'de elde edilen yüksek deşarj süresinde etkili olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.82. N-GN pH 1 örneğinin argon ile doyurulmuş 3,0 M H₂SO₄ elektrolit çözeltisinde 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında elde edilen GCD eğrisi

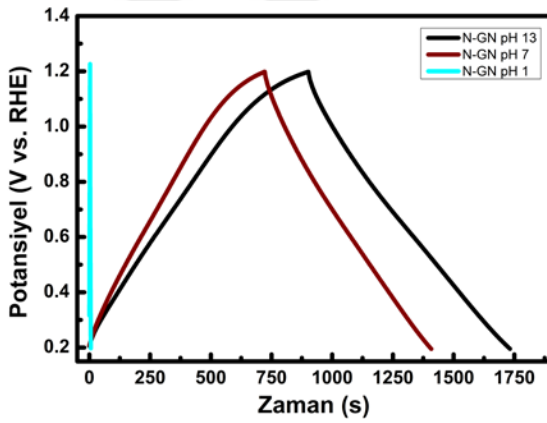


Şekil 4.83. N-GN pH 7 örneğinin argon ile doyurulmuş 3,0 M H₂SO₄ elektrolit çözeltisinde 0,2 A/g akım yoğunluğunda elde edilen GCD eğrisi



Şekil 4.84. N-GN pH 13 örneğinin argon ile doyurulmuş 3,0 M H₂SO₄ elektrolit çözeltisinde 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında elde edilen GCD eğrisi

N-GN pH 13 ve N-GN pH 7 örneklerinin 3,0 M H₂SO₄ elektrolit çözeltisinde şarj/deşarj verimliliklerinin yüksek, N-GN pH 1'in ise düşük olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.82-4.84). Asidik elektrolit koşullarında, H⁺ iyon çapının küçük olması ve kütle transferinin ise OH⁻ ise göre yüksek olması, elektrot/elektrolit ara yüzeyi oluşum hızını ve verimini arttırmaktadır. Bu durum, asidik elektrolit koşullarında bazik elektrolit koşullara göre daha yüksek gravimetrik kapasitans elde edilmesinin nedenleri arasındadır (Mirzaeian vd. 2017). N-GN pH 1 örneğinin düşük gözenek çapı ve yüzey alanı nedeniyle asidik elektrolit koşullarında şarj/deşarj etkinliğinin zayıf olduğu belirlenmiştir. Üstelik bu örneğin gözenek yapısı nedeniyle, 1 A/g akım yoğunluğundan sonra GCD verileri elde edilememiştir. 0,2 A/g akım yoğunluğunda N-GN pH 13 ve N-GN pH 7 EDLC davranışına benzer şekilde tersinir ve üçgensel yapıda şarj/deşarj etkinliği göstermiştir (Şekil 4.85). Ayrıca,deşarjın başlaması için uygulanan ilk potansiyelde dirence bağlı olarak oluşabilen potansiyel kaybı her iki örnekte de gözlenmemiştir. N-GN pH 1 ise; sahip olduğu düşük yüzey alan ve açık olmayan gözenek yapısı nedeniyle çok düşük kapasitif davranış etkinliği göstermiştir.



Şekil 4.85. N-GN pH 1, N-GN pH 7 ve N-GN pH 13 örneklerinin argon ile doyurulmuş 3,0 M H₂SO₄ elektrolit çözeltisinde 0,2 A/g akım yoğunluğunda elde edilen GCD eğrilerinin karşılaştırılması

N-GN 24 sa., N-GN 48 sa., N-GN 72 sa., N-GN 0,17 Na, N-GN 0,34 Na, N-GN 0,52 Na, N-GN pH 1, N-GN pH 7 ve N-GN pH 13 örneklerinin GCD yöntemi ile elde edilen verilerin ilgili eşitlikte kullanılmasıyla gravimetrik spesifik kapasitans (Eşitlik 4.13, Wang vd. 2017), spesifik enerji yoğunluğu (Eşitlik 4.14, Liu vd. 2020), ile spesifik güç yoğunluğu (Eşitlik 4.15, Liu vd. 2020) ve kulombik verimlilik (Eşitlik 4.16) değerleri hesaplanmış ve Çizelge 4.10-4.12 (6,0 M KOH) ve 4.13-15'te (3,0 M H₂SO₄) sunulmuştur.

$$C_s = \frac{2 I \cdot t_d}{m \cdot \Delta V} \quad (4.13)$$

C_s, spesifik kapasitans (F/g), I, akım (A), t_d,deşarj süresi (saniye), m, aktif madde miktarı (gr) ve ΔV, potansiyel aralığı (V).

$$E = \frac{0,5 \cdot C_s \cdot \Delta V}{3,6} \quad (4.14)$$

E , spesifik enerji yoğunluğu (Wh/kg), C_s , spesifik kapasitans (F/kg), ΔV , potansiyel aralığı (V).

$$P = \frac{3600 \cdot E}{t_d} \quad (4.15)$$

P , spesifik güç yoğunluğu (W/kg), E , spesifik enerji yoğunluğu (Wh/kg), t_d , deşarj süresi (saat).

$$\eta = \frac{t_d}{t_c} \times 100 \quad (4.16)$$

η , kulombik verim (%), t_d , deşarj süresi (saniye), t_c , şarj süresi (saniye).

Örneklerin spesifik kapasitans değerleri karşılaştırıldığında N-GN 72 sa.'da 0,2-2 A/g akım yoğunluğu aralığında N-GN 24 sa. ve N-GN 48 sa.'ya kıyasla yüksek kapasitans değerlerine ulaşıldığı belirlenmiştir (Çizelge 4.10). Elde edilen yüksek kapasitans değerinde N-GN 72 sa. örneğinin yüksek yüzey alanı, mezo gözenek hacmi ve azot içeriğinin etkili olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, N-GN 72 sa.'nın yüksek azot içeriğinin elektrot ıslanabilirliğinin artmasında etkili olduğu düşünülmektedir. Karbon malzemelere azot katkılanması elektrot yüzeyinin polarlaşmasını sağlayarak elektrolit iyonları ile yüzey etkileşimlerinin artmasında etkili olmaktadır. Bu durum elektrot yüzeyinin hidrofilliğini artırarak elektrot yüzeyinin sulu çözeltilerde etkin bir şekilde kullanılmasına olanak tanımaktadır (Xiao vd. 2013). Spesifik kapasitans verileri ile uyumlu olarak her üç örnek için yüksek spesifik enerji yoğunluğu değerleri hesaplanmıştır. Örneklerin yüksek spesifik güç yoğunluğu değerleri bu malzemelerin elektrot yüzeylerinin yüklenmesi ve bu yüklerin boşaltılmasının etkin bir şekilde gerçekleştiğinin kanıtıdır. 0,2 A/g akım yoğunluğu dışında N-GN 24 sa., N-GN 48 sa. ve N-GN 72 sa.'nın kulombik verimleri (%) sırasıyla, 98,2-101,1, 98,6-100, 98,1-100 aralığında elde edilmiştir. Bu değerler ideal EDLC tipi kapasitörlerde gözlenen kulombik verim ile yaklaşık olarak eşdeğerdir (Béguin ve Fręckowiak, 2013). Bu durum örneklerin yüzeyine iyon adsorpsiyon/desorpsiyon etkinliğinin yüksek ve verimli olması nedeniyle elektrot/elektrolit ara yüzey oluşumunun etkili bir şekilde gerçekleşmesiyle ilişkilidir. Ayrıca, örneklerin pirolitik azot içeriklerinin elde edilen kulombik verim değerlerinde etkili olduğu da düşünülmektedir. Pirolitik azotun K^+ iyonu adsorpsiyon kuvvetinin piridinik azoda göre düşük olması, ara yüzey oluşumunu hızlı bir şekilde tekrar kurulmasını sağlamaktadır (Hassan vd. 2013).

Süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanılacak katkılı karbon malzemelerin gözenek yapısının ağırlıklı olarak mezo gözenek ve sınırlı düzeyde de mikro ve makro gözenek yapısında olması beklenmektedir. Makro gözenek elektrolit iyonlarının depolanmasını, mezo gözenek iyon transferini, mikro gözenek yapısı ise yük depolama kapasitesini arttırmaktadır (Liu vd. 2010). 0,2 A/g akım yoğunluğunda yüksek yüzey alan ve mezo gözenek hacmine sahip olan N-GN 0,52 Na'nın N-GN 0,17 Na ve N-GN 0,34 Na ile karşılaştırıldığında yüksek spesifik kapasitans değerinin elde edildiği belirlenmiştir (Çizelge 4.11).

Çizelge 4.10. 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde N-GN 24 sa., N-GN 48 sa. ve N-GN 72 sa. örneklerinin 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında elde edilen GCD verilerinden hesaplanan spesifik kapasitans (F/g), spesifik enerji yoğunluğu (Wh/kg), spesifik güç yoğunluğu (W/kg) ve kulombik verim değerleri (%)

Örnek	Akım Yoğunluğu (A/g)	Specifik Kapasitans (F/g)	E (Wh/kg)	P (W/kg)	Kulombik Verim (%)
N-GN 24 sa.	0,2	222,4	30,9	204,0	83,6
	0,5	203,9	28,3	514,9	98,2
	1,0	193,9	26,9	1047,9	99,5
	2,0	182,6	25,4	2098,8	100,6
	5,0	165,9	23,1	5493,4	100,6
	10,0	145,8	20,3	11390,6	100,0
	20,0	113,6	15,8	24170,2	101,1
N-GN 48 sa.	0,2	241,0	38,5	199,9	93,4
	0,5	225,6	31,3	512,8	98,6
	1,0	211,1	29,3	1029,8	99,5
	2,0	195,6	27,2	2069,8	100,0
	5,0	168,6	23,4	5301,8	100,0
	10,0	140,6	19,5	10899,2	100,0
	20,0	115,6	16,1	22891,1	100,0
N-GN 72 sa.	0,2	305,7	42,5	204,5	92,0
	0,5	263,1	36,5	511,9	98,1
	1,0	229,7	31,9	1025,5	99,6
	2,0	191,6	26,6	2060,2	100,0
	5,0	152,3	21,2	5251,7	98,6
	10,0	134,9	18,7	10706,4	100,0
	20,0	121,5	16,9	22500,0	100,0

Çizelge 4.11. 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde N-GN 0,17 Na, N-GN 0,34 Na ve N-GN 0,52 Na örneklerinin 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında elde edilen GCD verilerinden hesaplanan spesifik kapasitans (F/g), spesifik enerji yoğunluğu (Wh/kg), spesifik güç yoğunluğu (W/kg) ve kulombik verim değerleri (%)

Örnek	Akım Yoğunluğu (A/g)	Specifik Kapasitans (F/g)	E (Wh/kg)	P (W/kg)	Kulombik Verim (%)
N-GN 0,17 Na	0,2	216,7	30,1	204,4	85,5
	0,5	197,5	27,4	511,7	98,0
	1,0	185,3	25,7	1023,8	99,5
	2,0	172,2	23,9	2062,3	100,0
	5,0	150,7	20,9	5160,9	100,0
	10,0	133,9	18,6	10379,8	100,8
	20,0	122,7	17,1	22722,2	100,9
N-GN 0,34 Na	0,2	233,3	32,4	195,2	84,2
	0,5	213,9	29,7	514,2	97,2
	1,0	191,7	26,6	1030,6	99,5
	2,0	163,3	22,7	2041,2	100,0
	5,0	137,4	19,1	5284,6	99,2
	10,0	120,6	16,7	10864,9	100,0
	20,0	108,2	15,1	22827,0	100,8
N-GN 0,52 Na	0,2	305,7	42,5	204,5	92,0
	0,5	263,1	36,5	511,9	98,1
	1,0	229,7	31,9	1025,5	99,6
	2,0	191,6	26,6	2060,2	100,0
	5,0	152,3	21,2	5251,7	98,6
	10,0	134,9	18,7	10706,4	100,0
	20,0	121,5	16,9	22500,0	100,0

N-GN 0,17 Na'nın elektrolit iyonlarının difüzyonunu hızlandıran yüksek mezo gözenek yapısına rağmen diğer numunelere kıyasla gözlenen göreceli düşük kapasitans değerinin, bu malzemenin elektriksel iletkenliği ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. N-GN 0,34 Na için düşük akım yoğunluğunda elde edilen yüksek kapasitans değerinin 20 A/g akım yoğunluğunda belirgin bir şekilde düşmesi bu malzemenin mikrogözenek hacminin mezogözeneğe göre fazla olması ile bağlantılıdır. N-GN 0,17 Na, N-GN 0,34

Na ve N-GN 0,52 Na örneklerinin 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında E değerleri sırasıyla 30,1-17,1 Wh/kg, 32,4-15,1 Wh/kg, 42,5-16,9 Wh/kg olarak belirlenmiştir. Örneklerde gözlenen yüksek P değerleri elektrot yüzeylerinin yüklenmesi ve bu yüklerin boşaltılmasının etkin bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Örneklerin 0,2 A/g dışındaki tüm akım yoğunluklarında gözlenen yüksek kulombik verim değerleri elektrot ara yüzey oluşumunda kütle transferinin hızlı ve tersinir gerçekleştiğinin kanıtıdır.

Çizelge 4.12. 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde N-GN pH 1, N-GN pH 7 ve N-GN pH 13 örneklerinin 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında elde edilen GCD verilerinden hesaplanan spesifik kapasitans (F/g), spesifik enerji yoğunluğu (Wh/kg), spesifik güç yoğunluğu (W/kg) ve kulombik verim değerleri (%)

Örnek	Akım Yoğunluğu (A/g)	Specifik Kapasitans (F/g)	E (Wh/kg)	P (W/kg)	Kulombik Verim (%)
N-GN pH 1	0,2	3,2	0,44	219,2	126,9
	0,5	1,9	0,26	655,2	103,6
	1,0	1,9	0,27	1727,3	110,0
	2,0	-	-	-	-
	5,0	-	-	-	-
	10,0	-	-	-	-
	20,0	-	-	-	-
N-GN pH 7	0,2	266,6	37,0	204,3	81,8
	0,5	236,4	32,8	511,7	96,6
	1,0	220,5	30,6	1025,8	99,1
	2,0	202,9	28,2	2049,5	100,0
	5,0	174,3	24,2	5126,5	100,0
	10,0	155,3	21,6	10860,1	100,8
	20,0	132,2	18,4	22991,3	100,0
N-GN pH 13	0,2	305,7	42,5	204,5	92,0
	0,5	263,1	36,5	511,9	98,1
	1,0	229,7	31,9	1025,5	99,6
	2,0	191,6	26,6	2060,2	100,0
	5,0	152,3	21,2	5251,7	98,6
	10,0	134,9	18,7	10706,4	100,0
	20,0	121,5	16,9	22500,0	100,0

6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde 0,2 A/g akım yoğunluğunda N-GN pH 13 için 305,7 F/g, N-GN pH 7 için 266,6 F/g ve N-GN pH 1 için 3,2 F/g spesifik kapasitans değerlerine ulaşılmıştır (Çizelge 4.12). N-GN pH 13'ün yüzey alanı ile uyumlu olarak yüksek kapasitans değerine ulaşmıştır. Özellikle, bu örneğin gözenek yapısının ağırlıklı olarak mezo gözenek yapısında olması elektrolit iyonlarının gözeneklere giriş/çıkışını ve iyonların elektroaktif bölgelere ulaşmasını kolaylaştırmıştır. Böylece, yüksek kapasitans değeri elde edilmiştir. N-GN pH 7'nin N-GN pH 13'e göre düşük spesifik kapasitans değerine ulaşması ise bu numune yapısında bulunan mikro gözenek (% 22,9) yapısı ile ilişkilidir. Mikrogözenek yapısının göreceli yüksek olması elektrolit iyonlarının gözeneklerden desorpsiyonunu zorlaştırmaktadır (Liu vd. 2010). N-GN pH 1'in ise diğer örnekler göre düşük kapasitans değerine ulaşması, bu numunenin düşük yüzey alana ve açık olmayan gözenek yapısından kaynaklanmaktadır. Örneklerin enerji yoğunluğu değerleri spesifik kapasitans değerleri ile uyumlu olarak artış göstermiş ve N-GN pH 13 de en yüksek enerji yoğunluğu değerine ulaşılmıştır. Kulombik verimler N-GN pH 13 ve N-GN pH 7 numunesinde 0,2 A/g akım yoğunluğu dışında yaklaşık %100 olarak elde edilmiştir. Bu durum örneklerin yüzeyine elektrolit iyonlarının adsorpsiyon/desorpsiyon etkinliklerinin tersinir olduğunu göstermektedir.

N-GN 72 sa. için 3,0 M H₂SO₄ elektrolit çözeltisinde alkali koşullara göre 0,2 A/g akım yoğunluğunda daha yüksek spesifik kapasitans değerleri elde edilmiştir (Çizelge 4.13). Alkali elektrolit koşulları ile karşılaştırıldığında asidik elektrolit çözeltisinde daha yüksek spesifik kapasitans değerleri elde edilmektedir. Alkali koşullar OH⁻ iyonları ile elektron bakımından zengin grafen tabakaları arasında zayıf etkileşimlere, asidik çözeltide ise H⁺ iyonları ile grafenin yüksek yük yoğunluğu nedeniyle güçlü etkileşimler gerçekleşmektedir. Üstelik asidik elektrolit çözelti koşullarında azot fonksiyonel gruplarının varlığı proton adsorpsiyonu kolaylaştırmaktadır (Karaman 2020). 0,2 A/g akım yoğunluğunda N-GN 24 sa. ve N-GN 48 sa. örneklerinde sırasıyla 214,4 F/g ve 188,7 F/g değerleri elde edilmiştir. N-GN 48 sa.'nın göreceli düşük spesifik kapasitans değeri bu numunenin düşük gözenek hacmi ile bağlantılıdır. Tüm örneklerde spesifik enerji yoğunluğu değeri spesifik kapasitans değerleri uyumlu olarak artış göstermiş ve N-GN 72 sa.'da en yüksek değere ulaşmıştır. N-GN 24 sa., N-GN 48 sa. ve N-GN 72 sa.'nın 20 A/g akım yoğunluğunda P değerleri sırasıyla 23,7 kW/kg, 26,8 kW/kg ve 22,3 kW/kg olarak belirlenmiştir. Her üç numune de gözlenen yüksek kulombik verim oranları, alkali koşullarda olduğu asidik elektrolit ortamında da elektrot/elektrolit ara yüzey oluşumunun tersinir ve etkili bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

3,0 M H₂SO₄ elektrolit çözeltisinde 0,2 A/g akım yoğunluğunda N-GN 0,17 Na, N-GN 0,34 Na ve N-GN 0,52 Na sırasıyla 207,5 F/g, 255,1 F/g ve 333,9 F/g spesifik kapasitans değerlerine ulaşılmıştır (Çizelge 4.14). N-GN 0,52 Na örneğinin yüksek yüzey alan ve mezo gözenek hacmi nedeniyle, yüksek spesifik kapasitans değerinin elde edildiği düşünülmektedir. Diğer örnekler kıyasla düşük elektriksel iletkenliğe sahip olduğu düşünülen N-GN 0,17 Na örneğinin alkali elektrolit çözeltisinde gözlenen düşük spesifik kapasitans değeri, asidik elektrolit çözeltisinde de belirlenmiştir. Örneklerin spesifik kapasitans verileri ile uyumlu olarak spesifik enerji yoğunlukları artmış ve N-GN 0,52 Na örneğinde en yüksek değere ulaşmıştır. N-GN 0,17 Na, N-GN 0,34 Na ve N-GN 0,52 Na örneklerinin 20 A/g akım yoğunluğunda P değerleri sırasıyla 23,6 kW/kg, 24,0 kW/kg ve 22,3 kW/kg olarak belirlenmiştir. Her üç numune de gözlenen

yüksek kulombik verim oranları, alkali koşullarda olduğu asidik elektrolit ortamında da elektrot/elektrolit ara yüzey oluşumunun tersinir ve etkili bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

Çizelge 4.13. 3,0 M H₂SO₄ elektrolit çözeltisinde N-GN 24 sa., N-GN 48 sa. ve N-GN 72 sa. örneklerinin 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında elde edilen GCD verilerinden hesaplanan spesifik kapasitans (F/g), spesifik enerji yoğunluğu (Wh/kg), spesifik güç yoğunluğu (W/kg) ve kulombik verim değerleri (%)

Örnek	Akım Yoğunluğu (A/g)	Specifik Kapasitans (F/g)	E (Wh/kg)	P (W/kg)	Kulombik Verim (%)
N-GN 24 sa.	0,2	214,4	29,8	203,1	93,4
	0,5	206,4	28,7	516,0	100,0
	1,0	199,2	27,7	1048,4	100,0
	2,0	186,0	25,8	2090,4	100,0
	5,0	180,9	25,1	5320,6	103,0
	10,0	150,4	20,9	10820,2	100,0
	20,0	140,0	19,4	23728,8	101,7
N-GN 48 sa.	0,2	188,7	26,2	205,1	98,7
	0,5	187,6	26,0	527,0	101,1
	1,0	172,7	23,9	1066,1	100,0
	2,0	156,5	21,7	2174,2	101,3
	5,0	147,6	20,5	6150,0	104,3
	10,0	87,1	12,1	11460,5	100,0
	20,0	69,7	9,7	26807,7	100,0
N-GN 72 sa.	0,2	333,9	46,4	201,6	91,6
	0,5	302,5	42,0	507,5	98,4
	1,0	274,7	38,2	1017,5	99,6
	2,0	237,0	32,9	2043,1	99,6
	5,0	197,1	27,4	5186,8	99,0
	10,0	177,6	24,7	10571,4	100,0
	20,0	163,5	22,7	22397,3	101,4

Çizelge 4.14. 3,0 M H₂SO₄ elektrolit çözeltisinde N-GN 0,17 Na, N-GN 0,34 Na ve N-GN 0,52 Na örneklerinin 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında elde edilen GCD verilerinden hesaplanan spesifik kapasitans (F/g), spesifik enerji yoğunluğu (Wh/kg), spesifik güç yoğunluğu (W/kg) ve kulombik verim değerleri (%)

Örnek	Akım Yoğunluğu (A/g)	Speifik Kapasitans (F/g)	E (Wh/kg)	P (W/kg)	Kulombik Verim (%)
N-GN 0,17 Na	0,2	207,5	28,8	203,4	95,5
	0,5	195,4	27,2	519,7	100,0
	1,0	179,9	25,0	1045,9	101,2
	2,0	162,4	22,6	2109,6	100,0
	5,0	159,4	22,1	5692,8	103,7
	10,0	112,1	15,6	10883,5	101,0
	20,0	99,5	13,8	23690,5	102,4
N-GN 0,34 Na	0,2	255,1	35,4	203,8	99,4
	0,5	228,3	31,7	509,6	98,3
	1,0	211,9	29,4	1049,0	101,0
	2,0	188,5	26,2	2118,5	101,1
	5,0	152,6	21,2	5086,6	103,4
	10,0	123,8	17,2	10955,8	100,9
	20,0	108,2	15,1	24044,4	100,0
N-GN 0,52 Na	0,2	333,9	46,4	201,6	91,6
	0,5	302,5	42,0	507,5	98,4
	1,0	274,7	38,2	1017,5	99,6
	2,0	237,0	32,9	2043,1	99,6
	5,0	197,1	27,4	5186,8	99,0
	10,0	177,6	24,7	10571,4	100,0
	20,0	163,5	22,7	22397,3	101,4

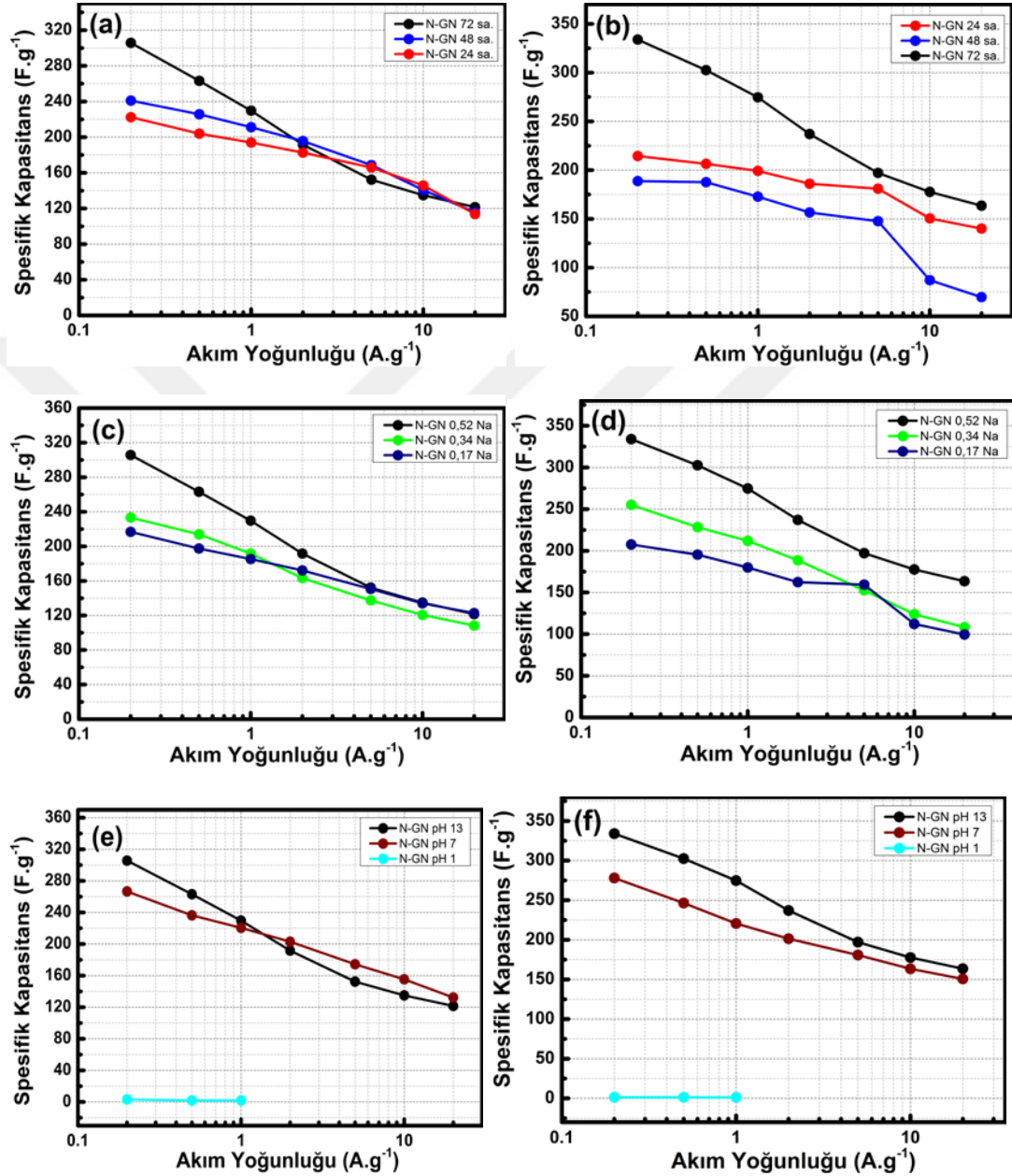
3,0 M H₂SO₄ elektrolit çözeltisinde 0,2 A/g akım yoğunluğunda N-GN pH 13 333,9 F/g, N-GN pH 7 278,0 F/g ve N-GN pH 1 1,30 F/g spesifik kapasitans değerlerine ulaşmıştır (Çizelge 4.15). N-GN pH 1 örneğinin düşük yüzey alanı ve kapalı gözenek yapısı nedeniyle bu örnek düşük spesifik kapasitans değeri elde edilmiştir. Ayrıca, N-GN pH 1'in gözenek yapısının yüksek akım yoğunluğunda iyon transferine elverişli olmadığı için 2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında veri elde edilememiştir. N-GN pH 7

ve N-GN pH 13'ün spesifik kapasitans değeri ile uyumlu olarak E değeri artmış ve en yüksek N-GN pH 13 örneğinde elde edilmiştir. N-GN pH 7 ve N-GN pH 13'ün 20 A/g akım yoğunluğunda P değeri sırasıyla, 23,5 kW/kg ve 22,3 kW/kg olarak belirlenmiştir. Her iki numunede de gözlenen yüksek kulombik verim oranları, alkali koşullarda olduğu asidik elektrolit ortamında da elektrot/elektrolit ara yüzey oluşumunun tersinir ve etkili bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

Çizelge 4.15. 3,0 M H₂SO₄ elektrolit çözeltisinde N-GN pH 1, N-GN pH 7 ve N-GN pH 13 örneklerinin 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında elde edilen GCD verilerinden hesaplanan spesifik kapasitans (F/g), spesifik enerji yoğunluğu (Wh/kg), spesifik güç yoğunluğu (W/kg) ve kulombik verim değeri (%)

Örnek	Akım Yoğunluğu (A/g)	Specific Kapasitans (F/g)	E (Wh/kg)	P (W/kg)	Kulombik Verim (%)
N-GN pH 1	0,2	1,30	0,18	224,1	100,0
	0,5	1,29	0,18	619,1	105,0
	1,0	1,20	0,16	1200,0	111,1
	2,0	-	-	-	-
	5,0	-	-	-	-
	10,0	-	-	-	-
	20,0	-	-	-	-
N-GN pH 7	0,2	278,0	38,6	202,6	95,1
	0,5	246,4	34,2	509,1	99,6
	1,0	220,6	30,6	1021,3	100,0
	2,0	201,4	30,0	2055,1	100,0
	5,0	180,8	25,1	5255,8	100,6
	10,0	163,4	22,7	10821,2	100,6
	20,0	150,6	20,9	23531,3	101,6
N-GN pH 13	0,2	333,9	46,4	201,6	91,6
	0,5	302,5	42,0	507,5	98,4
	1,0	274,7	38,2	1017,5	99,6
	2,0	237,0	32,9	2043,1	99,6
	5,0	197,1	27,4	5186,8	99,0
	10,0	177,6	24,7	10571,4	100,0
	20,0	163,5	22,7	22397,3	101,4

N-GN 24 sa., N-GN 48 sa., N-GN 72 sa., N-GN 0,17 Na, N-GN 0,34 Na, N-GN 0,52 Na, N-GN pH 1, N-GN pH 7 ve N-GN pH 13 örnekleri için farklı elektrolit çözeltilerinde elde edilen GCD verilerinin ilgili eşitliklerde kullanılmasıyla hesaplanan spesifik kapasitans-akım yoğunluğu grafikleri Şekil 4.86 ((a), (b), (c), (d), (e), (f)) 'de gösterilmiştir.

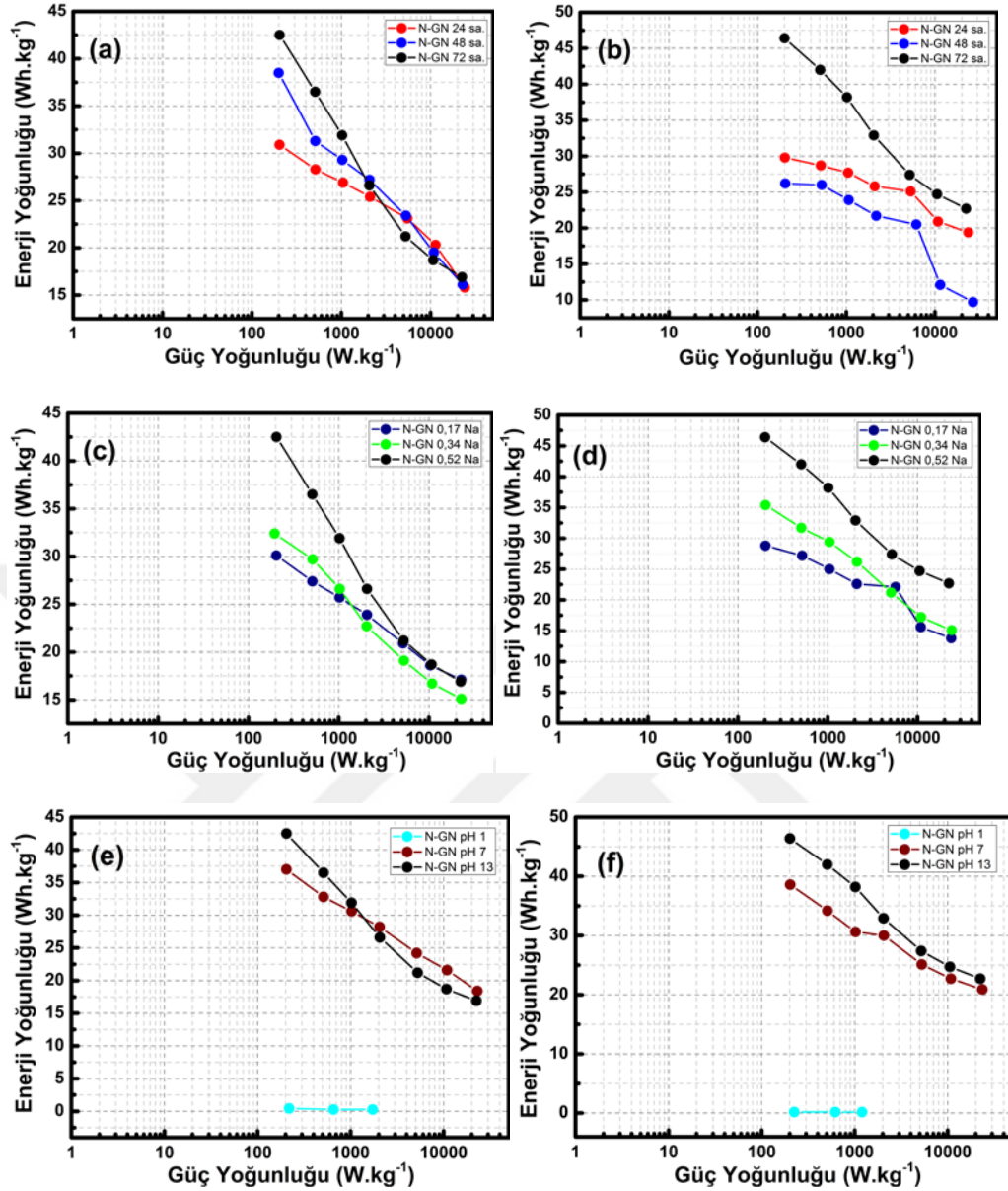


Şekil 4.86. N-GN 24 sa., N-GN 48 sa., N-GN 72 sa., N-GN 0,17 Na, N-GN 0,34 Na, N-GN 0,52 Na, N-GN pH 1, N-GN pH 7 ve N-GN pH 13 örneklerinin 6,0 M KOH (a), (c), (e) ve 3,0 M H₂SO₄ (b), (d), (f) elektrolit çözeltilerinde farklı akım yoğunluklarında hesaplanan spesifik kapasitans değerleri

Süperkapasitörlerde akım yoğunluğunun yükselmesi ile birlikte kütle transfer direnci, ara yüzey direnci ve iç direncin arttığı bildirilmektedir (Oglou vd. 2022). Bu durum spesifik kapasitansın azalmasında etkili olmaktadır. Literatür ile uyumlu olarak asidik ve bazik elektrolit koşullarında tüm örneklerin yüksek akım yoğunluğuna doğru spesifik kapasitans değerlerinin azaldığı belirlenmiştir (Şekil 4.86). Üstelik yüksek mezo gözenek ile sınırlı makro ve mikro gözenek yapısının varlığı farklı akım yoğunluklarında spesifik kapasitansın korunmasında etkili olmaktadır (Oglou vd. 2022). N-GN 48 sa. için 3,0 M H₂SO₄ elektrolit koşullarında 20 A/g akım yoğunluğunda 69,7 F/g spesifik kapasitans elde edilmiştir. Bu durum, N-GN 48 sa.'nın diğer örneklerle göre düşük gözenek çapına sahip olması nedeniyle (Çizelge 4.1) hidrojen iyonlarının gözeneklere erişiminin sınırlı olması ile bağlantılıdır. Yüksek yüzey alan ve azot içeriği belirlenen N-GN 0,52 Na örneğinin 2 A/g akım yoğunluğuna kadar N-GN 0,17 Na ve N-GN 0,34 Na ile karşılaştırıldığına yüksek spesifik kapasitansını korumuş ancak 5 A/g'den sonra N-GN 0,17 Na örneğinin sınırlı mikrogözenek yapısı nedeniyle yaklaşık olarak N-GN 0,52 Na ile eşdeğer spesifik kapasitansa ulaşmıştır. Asidik elektrolit çözeltisinde ise örneklerin yüzey alanları ve elektriksel iletkenlikleri ile uyumlu olarak spesifik kapasitans değerleri elde edilmiştir. N-GN pH 7 örneğinin alkali koşullarda 2 A/g akım yoğunluğu ile birlikte N-GN pH 13'e göre yüksek kapasitansa ulaşmasında bu numunenin mikro gözenek yapısının etkili olduğu düşünülmektedir. Asidik elektrolit koşullarında örneklerin yüzey alanları ve gözenek yapıları ile uyumlu olarak spesifik kapasitans değerleri elde edilmiştir. N-GN pH 1'in ise gerek 3,0 M H₂SO₄ gerekse 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde enerji depolama kapasitesinin zayıf olduğu gözlenmiştir.

Elektrokimyasal enerji depolama ve dönüşümü sistemlerinin enerji yoğunluğu/güç yoğunluğu değerlerinin karşılaştırılması Ragon eğrisi ile yapılmaktadır (Oglou vd. 2022). Örneklerin 6,0 M KOH ve 3,0 M H₂SO₄ elektrolit çözeltisinde ve 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığı için çizilen Ragon eğrileri Şekil 4.87 ((a), (b), (c), (d), (e), (f))'de sunulmuştur.

N-GN pH 1 dışındaki (Şekil 4.87 (e), (f)) tüm örneklerde akım yoğunluğu arttıkça spesifik kapasitans verileri ile uyumlu olarak enerji yoğunluğu değerlerinin de belirgin bir şekilde azaldığı gözlenmiştir (Şekil 4.87). N-GN üretiminde reaksiyon süresinin 72 saat, sodyum miktarının 0,52 Na ve pH değerinin 13 olarak ayarlanması ile 3,0 M H₂SO₄ elektrolit çözeltisinde enerji yoğunluğu 46,4 Wh/kg ve güç yoğunluğu 22,4 kW/kg, 6,0 M KOH çözelti ortamında ise 42,5 Wh/kg ve 22,5 kW/kg elde edilmiştir. Ticari olarak kullanılan karbon temelli EDLC'de enerji yoğunluğu 3-5 Wh/kg, güç yoğunluğu ise 0,5-5 kW/kg olarak bildirilmiştir (Zhi vd. 2013; González vd. 2016). N-GN 72 sa. (N-GN 0,52 Na ve N-GN pH 13) için her iki elektrolit çözeltisinde elde edilen enerji ve güç yoğunluğu değerleri ticari EDLC'den oldukça yüksektir. Diğer örneklerde de belirgin bir şekilde yüksek enerji ve güç yoğunluğu değerlerine erişildiği gözlenmiştir.



Şekil 4.87. N-GN 24 sa., N-GN 48 sa., N-GN 72 sa., N-GN 0,17 Na, N-GN 0,34 Na, N-GN 0,52 Na, N-GN pH 1, N-GN pH 7 ve N-GN pH 13 3,0 M H₂SO₄ (a), (c), (e) ve 6,0 M KOH (b), (d), (f) elektrolit çözeltilerinde 0,2-20 A/g akım yoğunluğunda elde edilen Ragon eğrileri

Tüm örneklerin enerji depolama kapasiteleri üç elektrotlu sistemde belirlenmiştir. Üç elektrotlu sistemde karbon temelli malzemelerden elde edilen enerji ve güç yoğunluğu değerlerinden ticari süperkapasitör üretimi sırasında muhtemel dirençlerden kaynaklı olarak kayıpların olduğu belirtilmektedir (Xiao vd. 2013). Bu kayıpların engellenmesi için çalışmalar yapılmaktadır ve kapasite düşüşü azaltılabilmektedir (Yang vd. 2015). Dolayısıyla, bu çalışmada endüstriyel üretime uygun olarak üretilen örneklerin ticari EDLC uygulamasında elektrot malzemesi olarak kullanılmaya adaydır. Üstelik örneklerin hibrit kapasitörlerde de kullanılma potansiyeli bulunmaktadır. Literatür çalışmalarında hibrit kapasitör üretimi için elektrot bileşiminde

yaygın olarak grafen temelli malzemeler kullanılmaktadır ve bu sistemlerde N-GN temelli malzemelerin iletken polimer ve/veya metal oksit kompozit elektrotları yapılarak 515-1358 F/g spesifik kapasitans ulaşabilmektedir (Yu vd. 2013; Xie vd. 2015). Bu aralıkta elde edilen enerji yoğunluğu değerleri lityum iyon piller ile yaklaşık olarak eşdeğerdedir (Mirzaen vd. 2017).

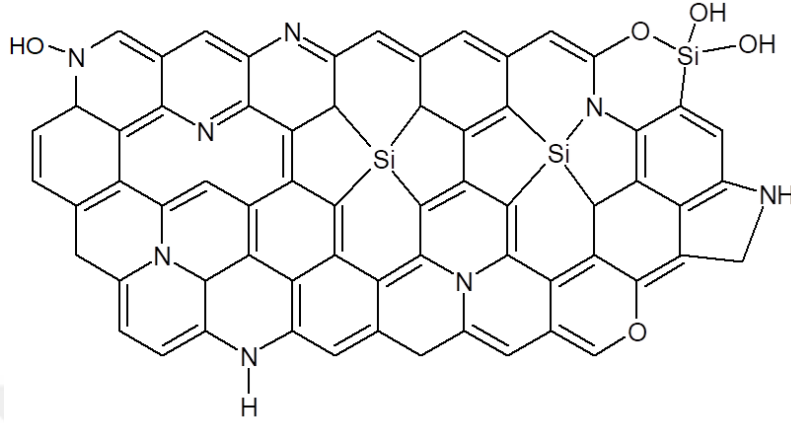
4.3. Silisyum ve Demir Katkılı N-GN

Uygulanan optimizasyon işlemleri ile sistem parametrelerinin örneklerin, yüzey alanı, gözenek yapısı, azot içeriği ve azot fonksiyonel türü gibi karakteristikleri üzerine etkisi belirlenmiştir. Karbon temelli malzemelerde yüksek yüzey alan değerlerinin elde edilmesi elektrolit iyonlarının elektroaktif bölgelere erişimini kolaylaştırmaktadır (Kumar vd. 2020). Reaksiyon süresinin 72 saat, indirgen Na miktarının 0,52 mol ve reaksiyon ara ürün pH'nın 13 olarak belirlenmesi ile yüksek yüzey alan değerine ulaşıldığı da gözlenmiştir. Dolayısıyla, bu koşullarda üretilen N-GN malzemesinin ORR etkinliği ile kapasitif davranışının artırılabilmesi için azot ile birlikte ayrı bir elementin daha grafen yapısına katkılanmasının sinerjistik etki oluşturarak N-GN'nin onset potansiyelini, elektron transfer katsayısını ve sınır akım yoğunluğunu arttırabileceği öngörülmektedir. N-GN temelli malzemelere bor (B), kükürt (S), fosfor (P) gibi elementlerin katkılanması ile bu malzemelerin ORR etkinliğinin arttığı bildirilmiştir (Zhu ve Dong, 2013). Üstelik iki element katkı N-GN malzemeleri ile yüksek kapasitans değerlerinin elde edildiği çalışmalar da bulunmaktadır (Yang vd. 2015). Bu çalışmanın ikinci aşamasında, N-GN yapısına silisyum ve demir atomları katkılanacak yeni elementler olarak belirlenmiştir. Literatür çalışmalarında silisyum katkı grafen ile ilgili sınırlı sayıda teorik veya deneysel çalışma bulunmaktadır (Kuzmin ve Shainyan, 2020; Lv vd. 2014). Özellikle, güneş hücrelerinde elektrot malzemesi ve gaz adsorpsiyonu üzerine yoğunlaşılacak bu çalışmalara ek olarak silisyum azot katkı grafenin de muhtemel ORR aktif olabileceği teorik çalışmalarla belirtilmiştir (Chowdhury ve Datta, 2018). Silisyumun karbona göre düşük elektronegativiteye sahip olması (Si: 1,9, C: 2,55) nedeniyle yüksek elektronegativiteye sahip azot (3,04) ile yaptığı bağın polar kovalent bağ karakteri artmaktadır. Bu durum, Si-N bağında bağ elektronlarının azot tarafında kuvvetli çekilmesine, böylelikle silisyumun daha elektropozitif olmasını sağlayarak oksijen adsorpsiyonu kolaylaştıracağı öngörülmüştür. Katkılama için önerilen diğer bir element olan demir atomunun grafen yapısında bulunan piridinik azot ile koordinasyon bağı oluşturarak muhtemel olarak oluşacak FeN_xC yapısının yeni bir ORR aktif bölge oluşturması ve N-GN'nin elektrokatalizör aktivitesinin artırması beklenmektedir. Demir, azot katkı grafen sentez çalışmaları ve bu malzemelerin yakıt hücrelerinde katot elektrokatalizörü olarak kullanımı üzerine sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır (Chen vd. 2017; Li vd. 2012).

4.4. Silisyum ve Demir Katkılı N-GN Sentezi

Demir, azot katkı grafen (Fe-N-GN) ve silisyum azot katkı grafen (Si-N-GN) sentezinde solvotermal yöntem kullanılmıştır. Sentez işlemi Bölüm 3.1'de önerilen üretim yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İşlem sırasında demir kaynağı olarak solvotermal reaktör haznesine her birinden 0,75 gram alınmak üzere toplam 1,5 g potasyum ferrosiyanür/ferrisiyanür ($K_4[Fe(CN)_6]$ / $K_3[Fe(CN)_6]$) alınmış böylece toplam Fe atomu kütlesi; 0,5 gr ve atomik Fe oranı; %17,3 olarak gerçekleşmiştir. Silisyum kaynağı olarak ise; 4 mL TEOS alınmış böylece toplam Si atomu kütlesi 0,5 gram ve

atomik Si oranı %13,4 olacak şekilde reaktörün teflon haznesine konularak sentezler gerçekleştirilmiştir. Uygulanan deneysel işlemler kullanılan demir ve silisyum kaynağı dışında N-GN üretiminin aynısıdır. Şekil 4.88’de Si-N-GN’nin muhtemel molekül yapısı sunulmuştur.



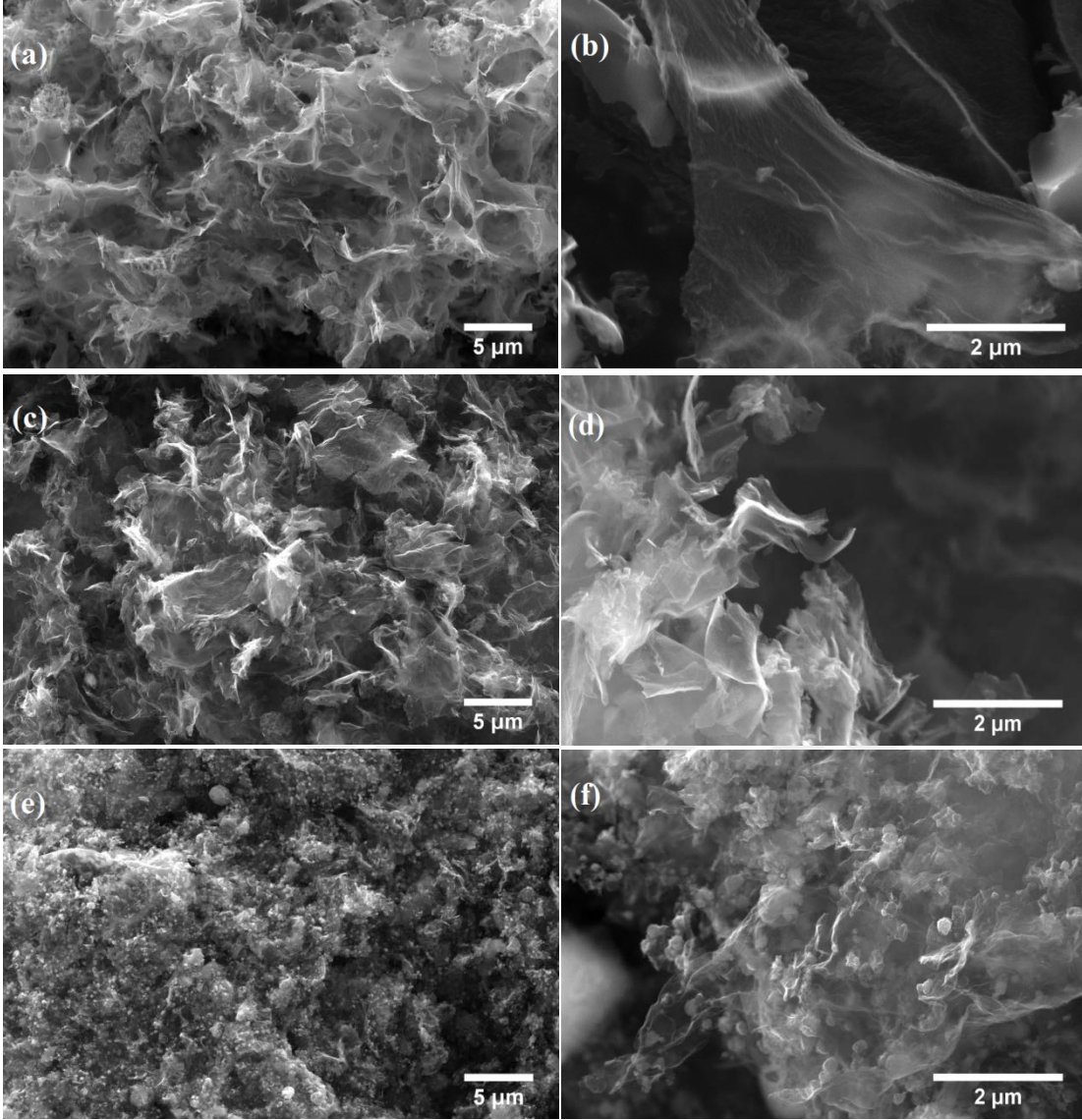
Şekil 4.88. Si-N-GN’nin muhtemel molekül yapısı

Heteroatom türünün artırılmasının N-GN’nin fiziksel ve kimyasal yapısındaki olası sonuçlarının belirlenebilmesi için birinci sentez çalışmasında üretilen üçü de aynı örnek olan N-GN 72 sa., N-GN 0,52 Na ve N-GN pH 13’ün yapısal ve elektrokimyasal karakterizasyon verileri Si-N-GN ve Fe-N-GN ile karşılaştırılmıştır. Bu kapsamda üç ayrı isimlendirilme yerine bu aşamada sadece N-GN etiketi kullanılmıştır.

4.4.1. N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerinin SEM görüntüleri

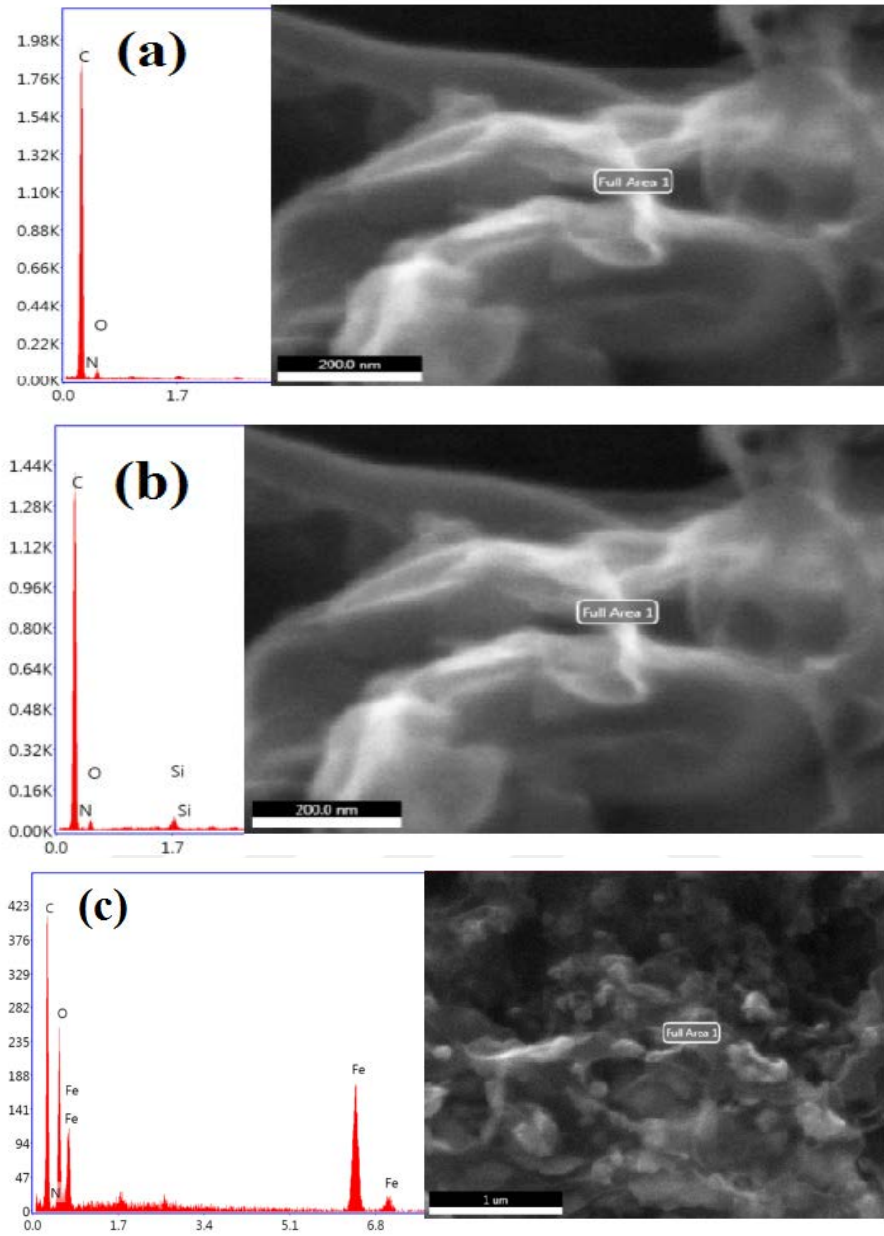
Çalışma kapsamında sentezlenen heteroatom katkılanmış N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerinin morfolojik yapıları SEM cihazı kullanılarak belirlenmiştir. N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN için farklı büyütmelerde elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.89’ da gösterilmiştir.

N-GN ve Si-N-GN numunelerinin x10.000 büyütmede elde edilen SEM görüntülerinden bu iki malzemenin grafene özgü karakteristik pürüzsüz, pul pul dökülmüş ve buruşuk yaprak yapısı belirgin bir şekilde elde edilmiştir (Şekil 4.89 (a), c)). Gözlenen bu yapıların grafen oluşumunun kanıtı olduğu düşünülmektedir. Her iki örnekte grafen plakalarının düzensiz dağıldığı ve düşük tabakalı grafen oluşumunun gerçekleştiği belirlenmiştir. x50.000 büyütmede grafen yapısı her iki numunede de belirginleşmiş (Şekil 4.89 (b), (d)) ve Si-N-GN yapısının yüzeyinde elementel silisyum ve/veya SiO₂ nanopartikül varlığı gözlenmemiştir (Şekil 4.89 (d)). Bu durumun, silisyumun grafen iskelet yapısına kovalent bağlanması ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Üstelik elde edilen SEM görüntülerinden amorf karbon yapısının gözlenmediği not edilmelidir. Şekil 4.89 (e), (f)’ de sunulan Fe-N-GN’ye ait SEM görüntülerinde, grafen yapısının varlığının kanıtı olarak buruşuk yaprak yapısına ek olarak, grafen tabakaları tarafından çevrili boyutları yaklaşık 80 nm’den büyük küre şeklinde partiküller içeren heterojen bir yapı da elde edilmiştir.



Şekil 4.89. N-GN (a, b), Si-N-GN (c, d) ve Fe-N-GN (e, f) örneklerinin x10.000 (a), (c), (e) ve x50.000 (b), (d), (f) büyütmelerde elde edilen SEM görüntüleri

N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN'nin belirli kesitinden alınan SEM görüntüleri EDX dedektörü kullanılarak örneklerin element içerikleri belirlenmiştir. Elde edilen SEM-EDX görüntüleri Şekil 4.90'da sunulmuştur.

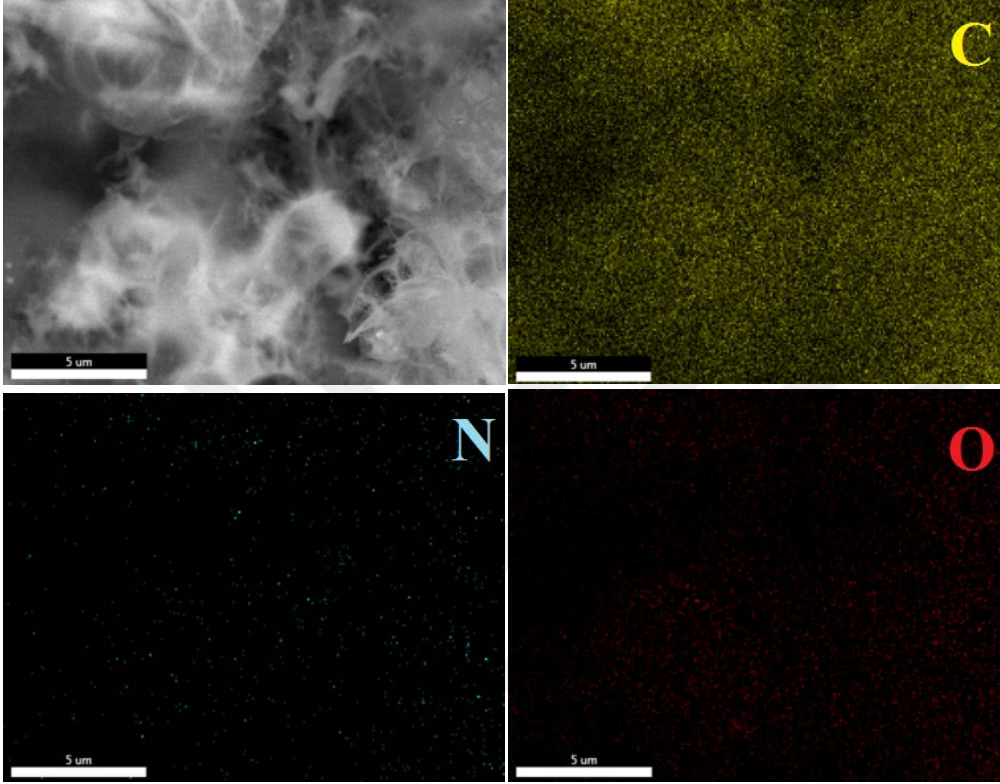


Şekil 4.90. (a) N-GN, (b) Si-N-GN ve (c) Fe-N-GN'nin SEM-EDX görüntüleri ve C, N, O, Si ve Fe elementlerinin oranları

N-GN örneğinde sentez işlemlerinde birbirine kovalent bağlı C, N ve O elementlerinden oluşan molekül yapısı elde edilmiştir (Şekil 4.90 (a)). Si-N-GN'nin yapısında C, N, O elementlerine ek olarak belirgin bir şekilde silisyum atomu belirlenmiştir (Şekil 4.90 (b)). Si-N-GN yapısında gözlenen silisyum elementinin varlığı SEM görüntüleri ile uyumlu olarak grafen iskelet yapısında silisyumun kovalent bağlandığı desteklemektedir. SEM görüntülerinde Fe-N-GN örneği için gözlenen grafen plakaları ile çevrili partikül yapısının içeriğinde yüksek oranda demir bulunduğu belirlenmiştir (Şekil 4.90 (c)). Ayrıca, diğer örnekler ile karşılaştırıldığında Fe-N-GN

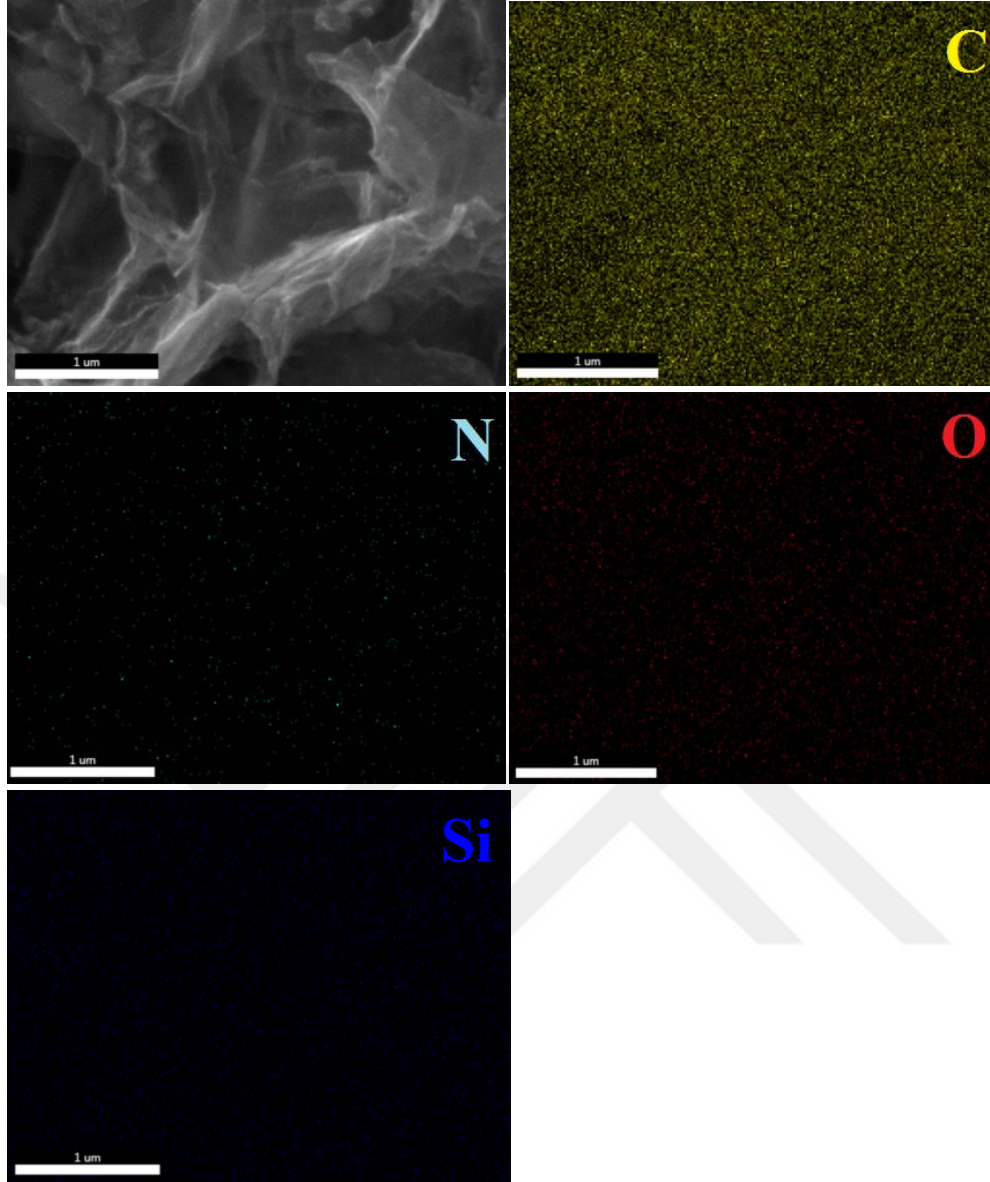
yapısında oksijen oranının da yüksek olduğu tespit edilmiştir. Oksijen içeriğinin demirin muhtemel Fe_xO_y yapısında olması ile ilişkili olduğu düşünülmektedir (Maiti vd. 2021).

N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerinin elementel bileşiminin belirlenmesi amacıyla örneklerin belirli kesitinden SEM-EDX görüntüsü alınmış ve her bir elementin atomik dağılımını gösteren haritalar Şekil 4.91-4.93’de sunulmuştur.



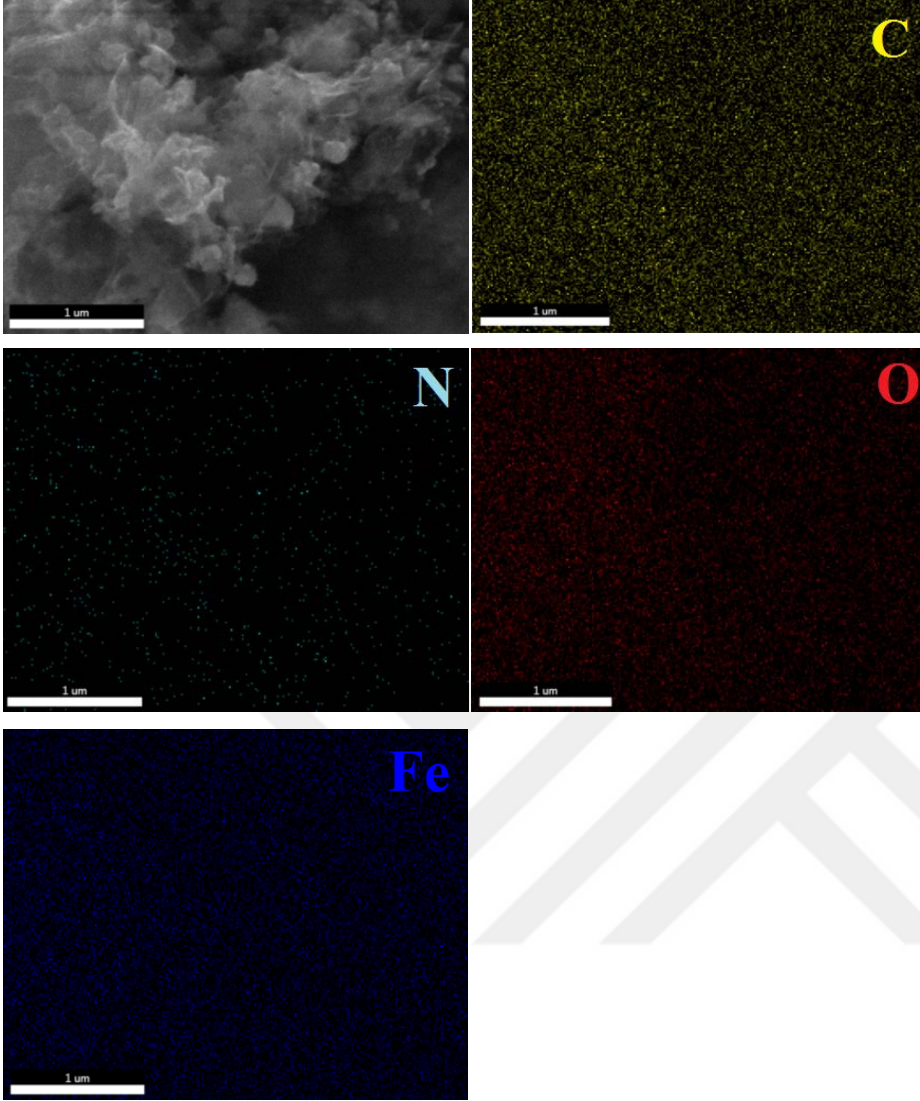
Şekil 4.91. N-GN’nin belirli bir bölgesinin kesitinden alınan SEM-EDX görüntüsü ve ilgili kesitte belirlenen elementler

N-GN’de yüksek karbon ve düşük azot ile oksijen içeriği gözlenmiştir. Üstelik bu elementlerin grafen iskelet yapısında kovalent bağlı olarak homojen bir şekilde dağıldığı belirlenmiştir (Şekil 4.91).



Şekil 4.92. Si-N-GN'nin belirli bir bölgesinin kesitinden alınan SEM-EDX görüntüsü ve ilgili kesitte belirlenen elementler

Şekil 4.92 verilerine göre Si-N-GN'nin yüksek karbon ve düşük oksijen içeriğine sahip olduğu belirlenmiştir. Bu durum, konjuge karbon atom oranı yüksek grafen varlığının kanıtı olabileceği düşünülmektedir. Tüm elementlerin (C, N, O ve Si) grafen yapısında homojen dağılım gösterdiği gözlenmiştir. Ayrıca, silisyumun Si-N-GN yapısındaki varlığı SEM-EDX ölçümüyle de kanıtlanmıştır.

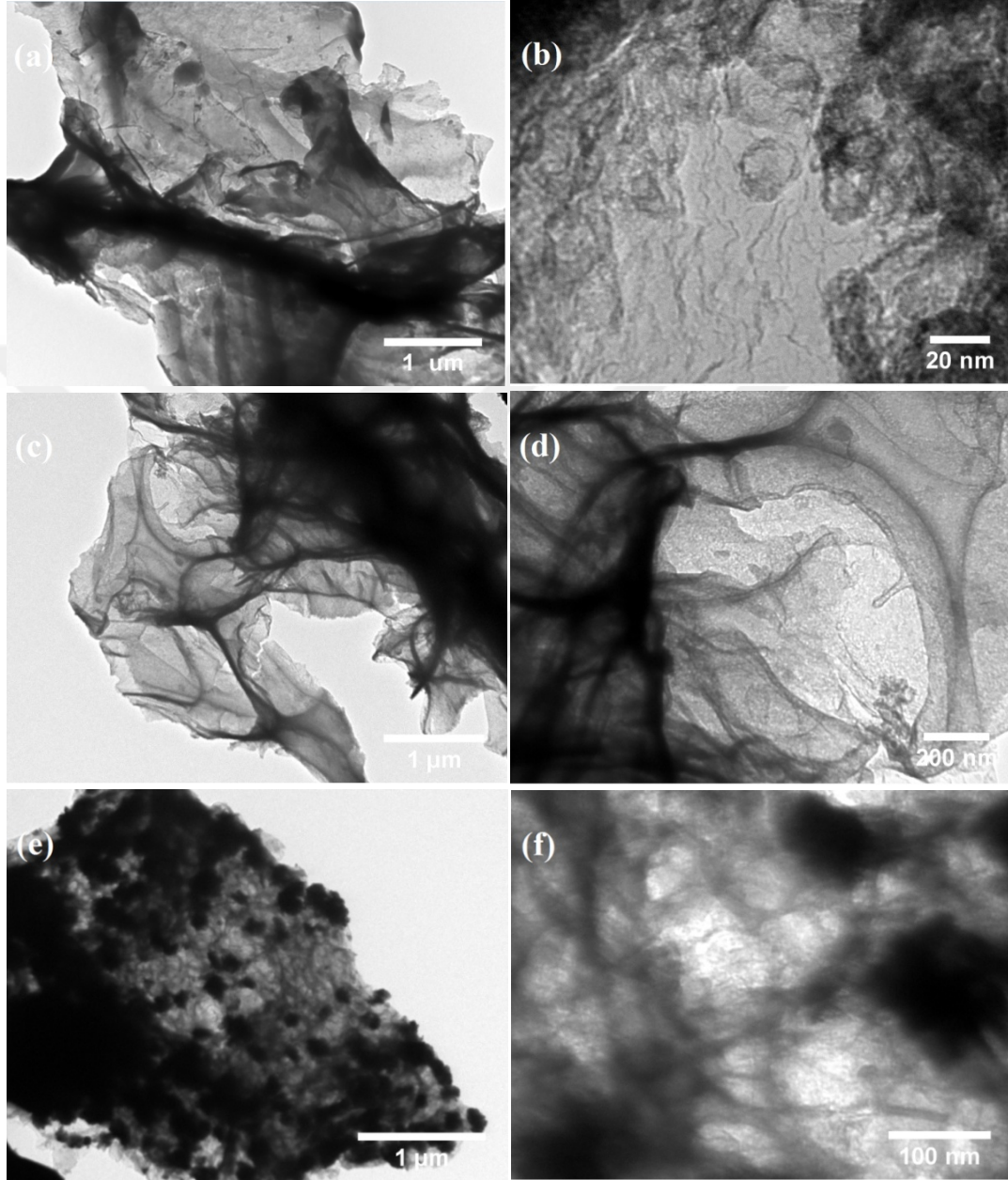


Şekil 4.93. Fe-N-GN'nin belirli bir bölgesinin kesitinden alınan SEM-EDX görüntüsü ve ilgili kesitte belirlenen elementler

Fe-N-GN'in ilgili kesitinden alınan SEM görüntülerinde yüksek C, Fe ve O ile düşük N içeriği belirlenmiştir (Şekil 4.93). Fe-N-GN örneğinin grafen plakaları arasında gözlenen partiküllerin, grafitize karbon kaplı çekirdek kabuk (core-shell) yapısındaki kristal Fe_xO_y partikülleri olduğu düşünülmektedir. Bu durum, Şekil 4.90'da sunulan SEM-EDX verileri ile uyumlu olarak bu partiküllerin homojen olarak dağılmış Fe, N, C ve O atomlarından oluştuğunun ispatıdır. Ayrıca, yüksek demir içeriği ile paralel olarak elde edilen oksijen oranının demirin ağırlıklı olarak oksit bileşikler formunda bulunduğu, diğer taraftan grafen yapısında sınırlı FeN_xC yapısının oluşum gösterdiği anlaşılmaktadır.

4.4.2. N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerinin TEM görüntüleri

Üretilen N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerine ait katman sayısı, gözenek yapısı ve grafene ait karakteristik buruşuk yapısının belirlenebilmesi için her bir örneğin TEM görüntüleri alınmıştır. Elde edilen bu görüntüler Şekil 4.94’de gösterilmiştir.



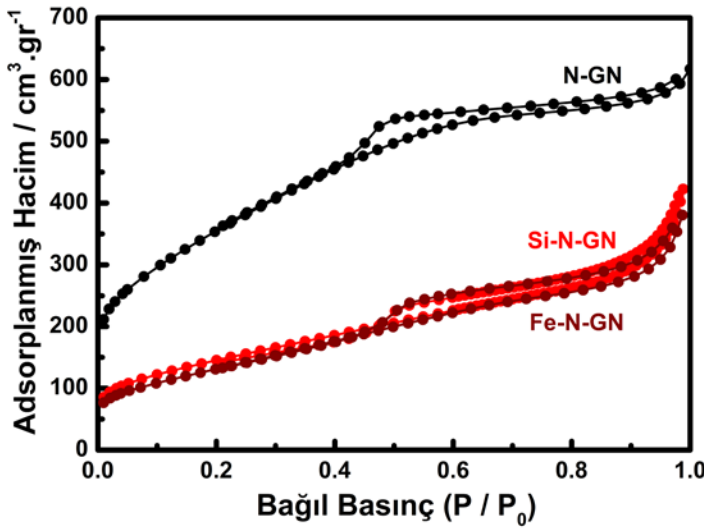
Şekil 4.94. N-GN (a, b), Si-N-GN (c, d) ve Fe-N-GN (e, f) örneklerinin TEM görüntüleri

N-GN’nin düşük tabaka sayısında ve kalınlığı düşük grafen plakalarından oluştuğu gözlenmiştir (Şekil 4.94 (a, b)). Benzer yapının Si-N-GN’de de elde edildiği ve SEM görüntüleri ile uyumlu olarak silisyum katkılamanın grafenin morfolojik yapısının değiştirmedeği belirlenmiştir (Şekil 4.94 (c, d)). Her iki örnekte de gözlenen koyu siyah

bölgeler bu malzemelerin yapısında sınırlı çok tabakalı grafen varlığını göstermektedir. Fe-N-GN örneğinin SEM görüntülerinde gözlenen grafen plakaları ile kaplı çekirdek kabuk Fe_xO_y yapısı TEM görüntülerinde de düzensiz dağılmış olarak görülmüştür (Şekil 4.94 (e, f)). Bu yapılarda gözlenen siyah bölgeler, Fe_xO_y çekirdek yapısının karbon ile kaplı olduğu görüşünü desteklemektedir.

4.4.3. N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerinin yüzey alan ve gözenek dağılım verileri

N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon eğrileri Şekil 4.95’de gösterilmiştir.

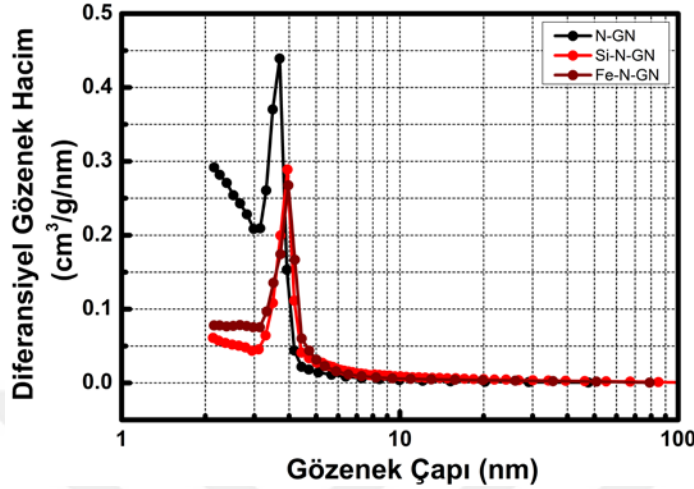


Şekil 4.95. N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerine ait N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri

Şekil 4.95 incelendiğinde her üç numunenin $P/P_0=0,45-0,6$ aralığında sınırlı miktarda histeris gözlenmiştir. Elde edilen bu histeris bölgesi H3 tipi histeris özelliği göstermektedir ve bu özellik grafen gibi katmanlı yapılara özgüdür. Üç numuneye ait adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm davranışlarından grafene özgü Tip IV izotermine elde edildiği ve bu üç malzemenin büyük oranda mezo gözenek yapısına sahip olduğu belirlenmiştir. Üç numunenin, N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon verilerinin BET eşitliğinde işlenmesi ile yüzey alanları hesaplanmıştır (Çizelge 4.16).

BJH verilerinden (Şekil 4.96) üç örneğin de ağırlık olarak mezogözenek yapısında olduğu, Si-N-GN ve Fe-N-GN’nin ise gözenek yapılarının birbirine benzediği ancak N-GN’nin diğer iki numuneye göre yüksek diferansiyel gözenek hacmine sahip olduğu gözlenmiştir. Bu durum, Fe-N-GN ve Si-N-GN örneklerinin mezogözenek yapısına ek olarak mikro gözenek içermesi ile ilişkilidir. Grafen yüzeyinde nanopartikül olması durumunda, grafenin kendine özgü gözenek çapına ek olarak nanopartiküllere ait ayrı gözenek çapı/diferansiyel gözenek hacim değeri elde edilmektedir (Park vd. 2018). Si-N-GN’de N-GN ile uyumlu olarak sadece grafen gözenek çapına ait hacim değerinin elde edilmesi, Si-N-GN yapısında nanopartikül olmadığının kanıtıdır. Fe-N-GN’nin

SEM görüntülerinde karbon kaplı Fe_xO_y kristal yapının gözenek dağılımı grafiğinde gözlenemediği belirlenmiştir (Şekil 4.89 (e, f)). Bu durum, Fe-N-GN yüzeyinde sınırlı ve küçük boyutta kristal yapı oluşumunun varlığı ile Fe_xO_y kristal yapısının grafen ile kaplı olması ile ilişkilidir.



Şekil 4.96. BJH metodu ile elde edilen N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerinin gözenek büyüklüğü dağılımı

Çizelge 4.16. N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerinin yüzey alan (m^2/g), mikro gözenek hacmi ($\text{cm}^3 \cdot \text{gr}^{-1}$), mezo gözenek hacmi ($\text{cm}^3 \cdot \text{gr}^{-1}$), toplam gözenek hacmi ($\text{cm}^3 \cdot \text{gr}^{-1}$) ve ortalama gözenek çapı (nm) değerleri

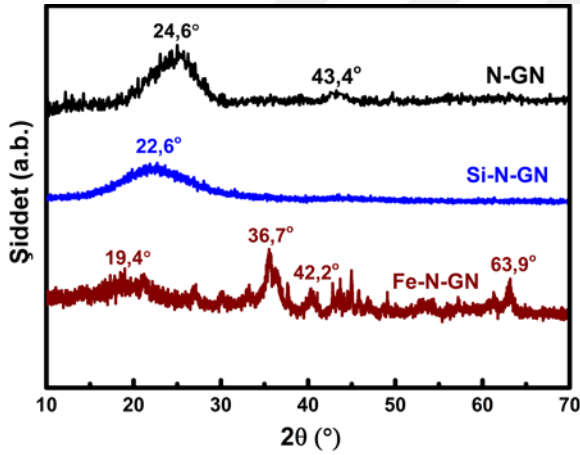
Numune Adı	S_{BET} m^2/g	V mikro $\text{cm}^3 \cdot \text{gr}^{-1}$	V mezo $\text{cm}^3 \cdot \text{gr}^{-1}$	V toplam $\text{cm}^3 \cdot \text{gr}^{-1}$	Ortalama Gözenek Çapı (nm)
N-GN	1289,1	-	0,891	0,891	3,46
Si-N-GN	523,2	0,003	0,515	0,518	6,32
Fe-N-GN	482,5	-	0,480	0,480	5,25

N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerine ait yüzey alan değerleri sırasıyla, 1289,13 m^2/g , 523,23 m^2/g ve 482,52 m^2/g olarak bulunmuştur (Çizelge 4.16). İki element katkılı Fe-N-GN için elde edilen yüzey alan değeri literatürdeki yüksek yüzey alan değerleri arasındadır (Li vd. 2019; Li vd. 2017). Si-N-GN için henüz literatürde sentez çalışması bulunmadığı için karşılaştırılması yapılamamıştır. Demir ve silisyum atomlarının grafen yapısına katılması ile yüzey alan ve mezogözenek hacminin azaldığı belirlenmiştir. Bu azalma, örneklerin oluşumu sırasında ortalama gözenek çapının artması ile ilişkilidir. Gözenek çapının artması, yüzey alan ölçümü sırasında N_2 gazının gözeneklerde yığılmasına neden olmaktadır. Bu durum, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneğinde de gözlenmesi azota ek olarak diğer bir element katkılamanın ortalama gözenek çapına etki etmesi ile açıklanmaktadır. Fe-N-GN örneğinde diğer örneklerle göre gözlenen düşük yüzey alan ve mezogözenek hacminin, bu malzemenin yüzeyinde bulunan küçük boyuttaki karbon kaplı Fe_xO_y kristal yapının gözenek oluşumunu azalttığı düşünülmektedir.

4.4.4. N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerinin XRD verileri

N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerinin muhtemel kristal ve/veya amorf yapılarının XRD ölçümleri yapılmıştır. Bu kapsamda elde edilen veriler Şekil 4.97’de gösterilmiştir.

Grafitte, düzenli kristal yapısındaki grafen plakalarına işaret eden, 2θ piki yaklaşık 25° - 30° ’de gözlenen keskin karakteristik (002) kırınım piki, N-GN için $2\theta = 24,6^\circ$ ’de, Si-N-GN için $2\theta = 22,6^\circ$ ’de, Fe-N-GN için ise $2\theta = 19,4^\circ$ ’de elde edilmiştir. Bu karakteristik pikin N-GN’den Fe-N-GN’ye doğru belirgin bir şekilde azalması katkılama ile grafen plakaları arasındaki mesafenin arttığını göstermektedir. Ayrıca, N-GN’nin XRD deseninde $2\theta = 43,4^\circ$ ’de gözlenen (101) indisli kırınım piki sınırlı mikrokristal grafitik yapıların varlığına işaret etmektedir. Si-N-GN’de bu pikin gözlenmemesi, Si-N-GN’nin birbirinden ayrı düzensiz grafen plakalarından oluştuğunun delilidir. Si-N-GN kırınım pikinde elementel silisyum ve SiO_2 nanopartikül pikin gözlenmediği belirlenmiştir. Bu durum önceki verilerle uyumlu olarak silisyumun grafen iskelet yapısına kovalent bağlandığı fikrini desteklemektedir. Fe-N-GN spektrumunda $2\theta = 36,7^\circ$, $42,2^\circ$ ve $63,9^\circ$ ’da sırasıyla (104), (113) ve (300) kırınım indisiyle gözlenen pikler Fe_xO_y kristal yapısındaki bileşiklerin varlığını göstermektedir. Bu bileşiklerin Fe_2O_3 ve/veya Fe_3O_4 olduğu düşünülmektedir (Li vd. 2017; Nathan ve Boby, 2017; JCPDS kart no: 24-0072; JCPDS kart no: 39-1346). Ayrıca, Fe-N-GN örneğindeki grafene ait pikin bozulması bu bileşiklerin varlığı ile bağlantılıdır.



Şekil 4.97. N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerinin XRD desenleri

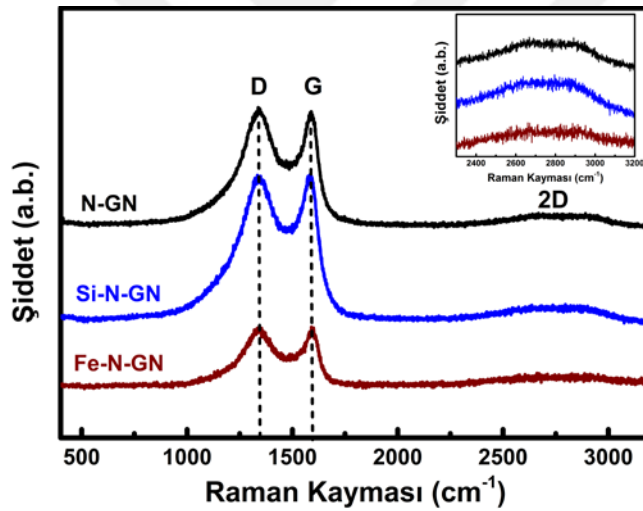
Çizelge 4.17. N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerine ait 2θ ile XRD verilerinden elde edilen d , D ve FWHM değerleri

Numune Adı	2θ	d/nm	D/nm	FWHM ($^\circ$)
N-GN	24,6	0,361	1,45	5,863
Si-N-GN	22,6	0,396	0,94	8,980
Fe-N-GN	19,4	—	—	—

Grafiti oluşturan düzenli grafen plakalarına ait $2\theta=26,3^\circ$ de gözlenen keskin karakteristik (002) kırınım piki için d değeri 0,337 nm'dir (Siburian vd. 2018). Bu değerin, N-GN'de 0,361 nm ve Si-N-GN'de 0,396 nm'ye yükselmesi, solvotermal yöntemle sentezlenen grafenlerde grafitte kıyasla grafen plakaları arasındaki mesafenin arttığını, plakalar arası van der Waals etkileşiminin ise azaldığını göstermektedir. Ayrıca, N-GN'nin grafitte göre yüksek d değeri bu malzeme yapısında bulunan azot ve oksijen varlığından, Si-N-GN numunesinin daha yüksek d değerinin ise; bu numunenin yapısında azot ve oksijene ek olarak silisyum varlığından kaynaklandığı düşünülmektedir. N-GN'den Si-N-GN'ye FWHM değerinin artması, D değerinin ise etkin bir şekilde azalması, Si-N-GN'nin N-GN'den daha düşük tabaka sayısında ve düzensiz kristal yapıda olduğunu göstermektedir. Demir bileşikler varlığının grafen yapısındaki bozulmaya neden olduğu için Fe-N-GN örneğinin d , D ve FWHM değerleri hesaplanamamıştır (Çizelge 4.17).

4.4.5. N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerinin Raman spektrum verileri

N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN grafen yapısının belirlenmesi için Raman spektrometresi tekniği kullanılmıştır. Bu kapsamda, elde edilen Raman spektrumları Şekil 4.98'de sunulmuştur.



Şekil 4.98. N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN numunelerine ait Raman spektrumları

Tüm örneklerin Raman spektrumlarında D, G ve 2D bandı olmak üzere üç spesifik pik gözlenmiştir (Şekil 4.98). Düzenli grafen yapısını gösteren G bandı N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN için sırasıyla 1586,8, 1578,8 ve 1591,4 cm^{-1} 'de; grafen yapısındaki kusurları işaret eden D bandı ise 1339,7 cm^{-1} , 1342,2 cm^{-1} ve 1337,8 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Literatürde toz grafit için I_D/I_G oranı, $<0,1$ değerinin altında olduğu bildirilmektedir (Kudin vd. 2008). I_D/I_G değeri, N-GN için 1,368, Si N-GN için 1,294 ve Fe-N-GN için ise 1,415 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.18). Bu sonuç, tüm örneklerde katılmanın, sp ve sp^3 karbonlarından oluşan düzlem içi ve kenar kusurları oranını artırdığını göstermektedir. Özellikle, Si-N-GN'nin Raman spektrumunda 250-950 cm^{-1} 'de elementel silisyum ve SiO_2 nanopartikül pikine rastlanmaması (Hassan vd. 2015), silisyum atomunun grafen iskelet yapısına kovalent bağlanması ile ilişkilidir. Her

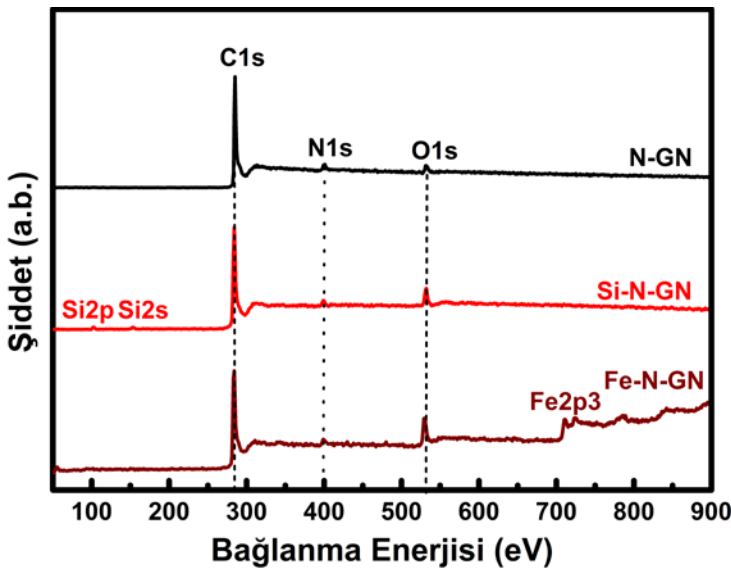
üç örnekte de 2D piki belirgin bir şekilde gözlenmesi N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerinin tabakalı yapıda olduğunu göstermektedir. N-GN ve Si-N-GN için yaklaşık olarak aynı I_D/I_G oranı elde edilmesine rağmen Si-N-GN'nin L_a değeri N-GN'den yüksek olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, Si-N-GN'nin 2D bant şiddetinin de N-GN'ye göre yüksek olduğu gözlenmiştir. Her iki değerdeki artış, Si-N-GN'nin düşük tabaka sayısında ve XRD verileri ile uyumlu olarak N-GN'ye kıyasla mikro kristalik yapıdaki grafitik oluşumlarının az olması ile ilişkilidir (Şekil 4.97). Fe-N-GN'nin her iki örneğe göre düşük şiddette 2D pikinin elde edilmesi, bu malzemenin tabaka sayısının N-GN ve Si-N-GN'ye göre yüksek olmasıyla bağlantılıdır.

Çizelge 4.18. N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerine ait Raman spektroskopisi verilerinden elde edilen D ve G raman kayması verileri (cm^{-1}) ile bu veriler kullanılarak elde edilen I_D ve I_G ile L_a değerleri

Numune Adı	D (cm^{-1})	G (cm^{-1})	I_D	I_G	I_D/I_G	L_a , nm
N-GN	1339,7	1586,8	3010,1	2200,3	1,368	14,05
Si-N-GN	1342,2	1578,8	3546,8	2739,1	1,294	14,84
Fe-N-GN	1337,8	1591,4	775,6	547,8	1,415	13,57

4.4.6. N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerinin XPS spektrum verileri

Örneklerin yüzey kimyası, yüzey element içeriği ve atomik bağlanma konfigürasyonları XPS spektroskopisi tekniği kullanılarak belirlenmiştir. N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN'nin XPS spektrumları şekil 4.99'da sunulmuştur.



Şekil 4.99. N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerine ait XPS spektrumları. Elementlerin temel piklerine ait bağlanma enerjileri sırasıyla; C1s: 284,5 eV; N1s: 399,9 eV; O1s: 531,3 eV; Si2p:102,5 eV; Si2s: 153,1 eV, Fe2p3: 722,8 eV

N-GN'ye ait XPS spektrumu, N-GN'nin sadece C, N ve O atomlarından oluştuğunu göstermektedir. Si-N-GN'nin spektrumunda, bu elementlere ek olarak Si atomlarına ait 103,1 eV (Si2p) ve 153,6 eV'de (Si2s) eş şiddetteki pikler ile Si atomlarının varlığı, Fe-N-GN'de ise 722 eV civarında belirlenen Fe2p3 orbitallerine ait yayvan pik ile Fe atomlarının varlığı görülmektedir (Şekil 4.99). Örneklerin üçünde de safsızlıkları gösteren hiçbir pik gözlemlenmediği not edilmelidir.

N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN'nin yüksek çözünürlüklü XPS spektrum verileri kullanılarak her bir element için pik şiddetlerinden kantitatif olarak hesaplanan element bağıl atomik oranları (% at.) Çizelge 4.19'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.19. XPS ölçümlerine göre N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN malzemelerinde bulunan C, N, O, Si ve Fe element atomlarının yüzde bileşimi (% at.)

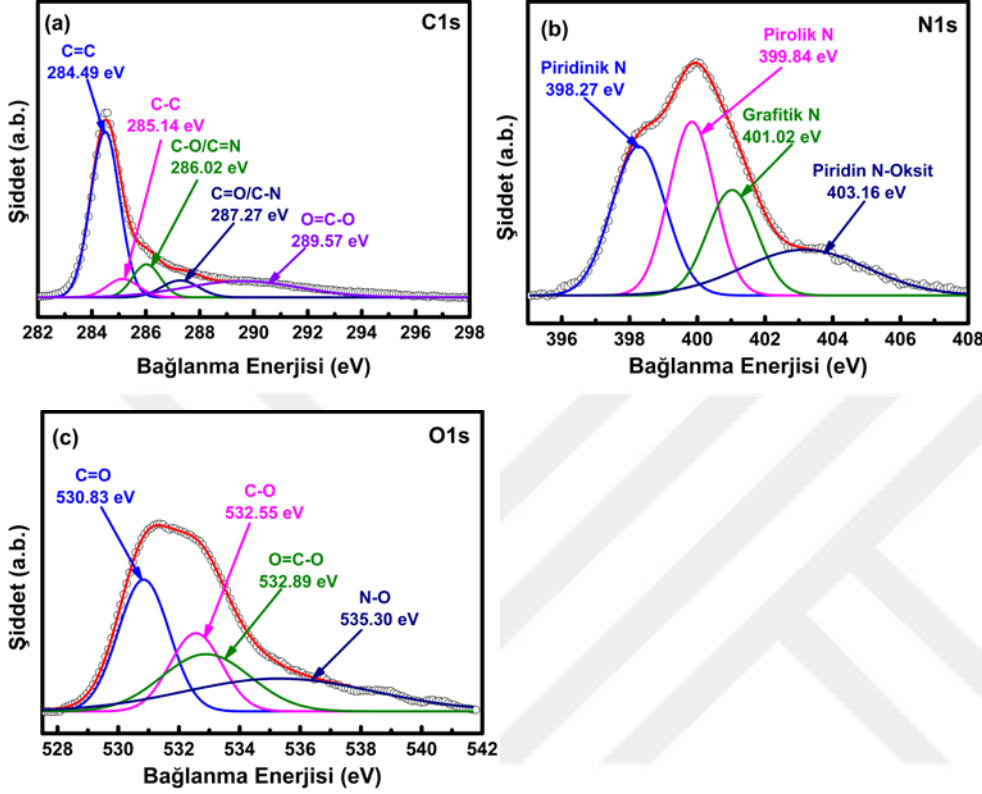
Numune Adı	C (%at.)	N (%at.)	O (%at.)	Si (%at.)	Fe (%at.)
N-GN	92,9	4,04	2,99	—	—
Si-N-GN	89,1	2,93	5,66	2,28	—
Fe-N-GN	86,0	2,20	10,0	—	1,8

Çizelge 4.19 verilerine göre, N-GN'nin her iki numuneye göre yüksek C içeriği belirlenmiştir. Fe-N-GN'nin ise C atomu oranının önemli oranda düşük olduğu bulunmuştur. Bu sonuç, Fe-N-GN yapısında bulunan Fe içeriğiyle (%1,8) ilişkilendirilmiştir. N-GN yapısına silisyum veya demirin katkılanması örneklerin azot içeriğinin azalmasında etkili olmuştur. Bu durum, yeni element türlerinin grafen yapısına dahil olması ile oluşan yeni bağlanma türleri ile bağlantılıdır. Ayrıca, N atom oranının Si-N-GN ve Fe-N-GN üretimi sırasında azalıp, O atomu oranının ise tam tersine artması, silisyum kaynağı olarak kullanılan TEOS'un yapısında bulunan yüksek orandaki oksijenin (% 30,7) varlığından, Fe-N-GN üretiminde ise demirin ortamdaki oksijen ile Fe_xO_y bileşiklerini oluşturmamasından kaynaklanmaktadır. Si-N-GN için elde edilen % 2,28 silisyum oranı literatürde henüz bu malzemenin sentezinin olmaması nedeniyle karşılaştırması yapılamamıştır. Fe-N-GN için elde edilen % 1,8 demir içeriği literatürdeki yüksek değerler arasındadır (Byon vd. 2011; Kim vd. 2013).

N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örnekleri için elde edilen yüksek çözünürlüklü C1s, N1s, O1s, Si2p ve Fe2p3 spektrum verileri Peak Fit programı desteği ile Gaussian eğrilerine uyarlanmış ve temel hat çizgileri için ise Shirley metodu kullanılmıştır. Bu işlem ile elde edilen muhtemel bağlanma türleri ve enerjileri Şekil 4.100-4.102'de gösterilmiştir.

N-GN örneğinin C1s, N1s ve O1s spektrumlarının detaylı pik çözümlemeleri yapılmış ve karbon, azot ile oksijen fonksiyonel grupları belirlenmiştir. C1s spektrumunda C=C, C-C, C-O/C=N, C=O/C-N, O=C-O; N1s spektrumunda piridinik N, pirolük N, grafitik N, piridin-N oksit; O1s spektrumunda ise C=O, C-O, O=C-O ve N-O bağlanma türleri belirlenmiştir (Şekil 4.100 (a), (b), (c)). Numunelerin C1s spektrumunda baskın olarak gözlenen pikin sp^2 hibrit grafitik karbon atomlarından (C=C) oluştuğu, örneklerin N1s ise spektrumunda hakim pik olarak piridinik ve pirolük

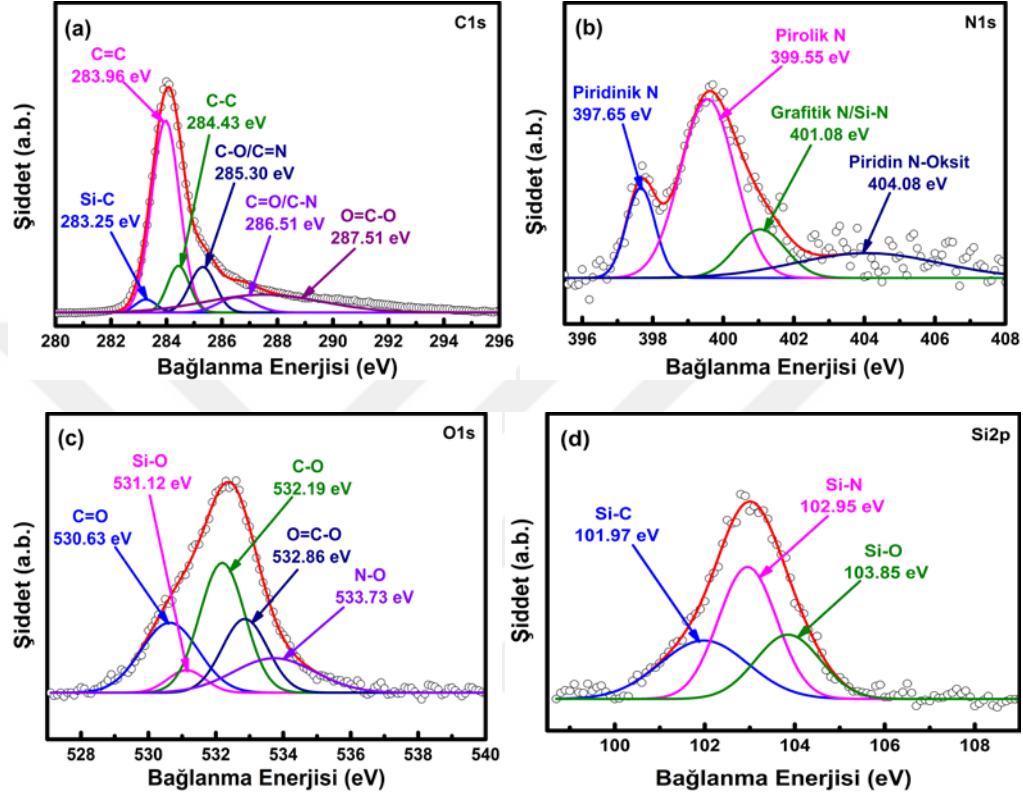
azodun belirgin varlığı gözlenmiştir. N-GN'nin O1s spektrumunu incelendiğinde diğer oksijen fonksiyonel türlere kıyasla yüksek C=O bağı ile ilişkili pik şiddeti elde edilmiştir. Ayrıca, O1s spektrumunda gözlenen N-O piki, N1s spektrumlarında belirlenen piridin N-oksit grubunun varlığının kanıtıdır.



Şekil 4.100. N-GN örneğinin yüksek çözünürlüklü (a) C1s, (b) N1s, (c) O1s spektrumlarının Gaussian eşitliği ile belirlenmiş muhtemel bağlanma türleri ve enerjileri

Si-N-GN'nin C1s, N1s, O1s ve Si2p spektrumlarının detaylı pik çözümlemeleri yapılmış ve karbon, azot, silisyum ile oksijen fonksiyonel grupları belirlenmiştir (Şekil 4.101). C1s spektrumunda N-GN örneği ile benzer şekilde C=C, C-C, C-O/C=N, C=O/C-N, ve O=C-O fonksiyonel türleri elde edilmiştir. C=C bağının diğer karbon türlerine göre baskın olması Si-N-GN'nin yapısındaki karbon atomlarının ağırlıklı olarak konjuge karbon atomlarından oluştuğunu göstermektedir. Bu duruma ek olarak, Si-C (283,25 eV) bağına ait pik elde edilmesi grafen yapısında karbon ile silisyum atomlarının kovalent bağ oluşturduğunun delilidir. Karbon iskelet yapısında Si-C₄'ün Si-C₃'e göre kararlı olması nedeniyle (Ramasse vd. 2013) elde edilen Si-C yapısının Si-C₄ formunda olduğu düşünülmektedir. N1s spektrumunda N-GN örneğine benzer şekilde dört azot içerikli grup belirlenmesinin yanında N-GN'den farklı olarak N-GN'de 401,02 eV'de görülen grafitik-N pikinin Si-N-GN'de 401,08 eV'ye kaydığı belirlenmiştir. Bu sınırlı kaymanın grafitik-N yapısına silisyumun katılması ile bağlantılı olduğu düşünülmektedir. Pirolik azot içeriğinin N-GN'ye (%29,6) kıyasla Si-N-GN'de (%53,0) daha yüksek olmasının heteroatom katılama türünün artışının pirolük azot miktarını arttırdığını göstermektedir. Si2p spektrum verilerinden, 101,97 eV'de Si-C, 102,95 eV'de Si-N ve 103,85 eV'de Si-O bağları ile silisyuma ait üç ayrı

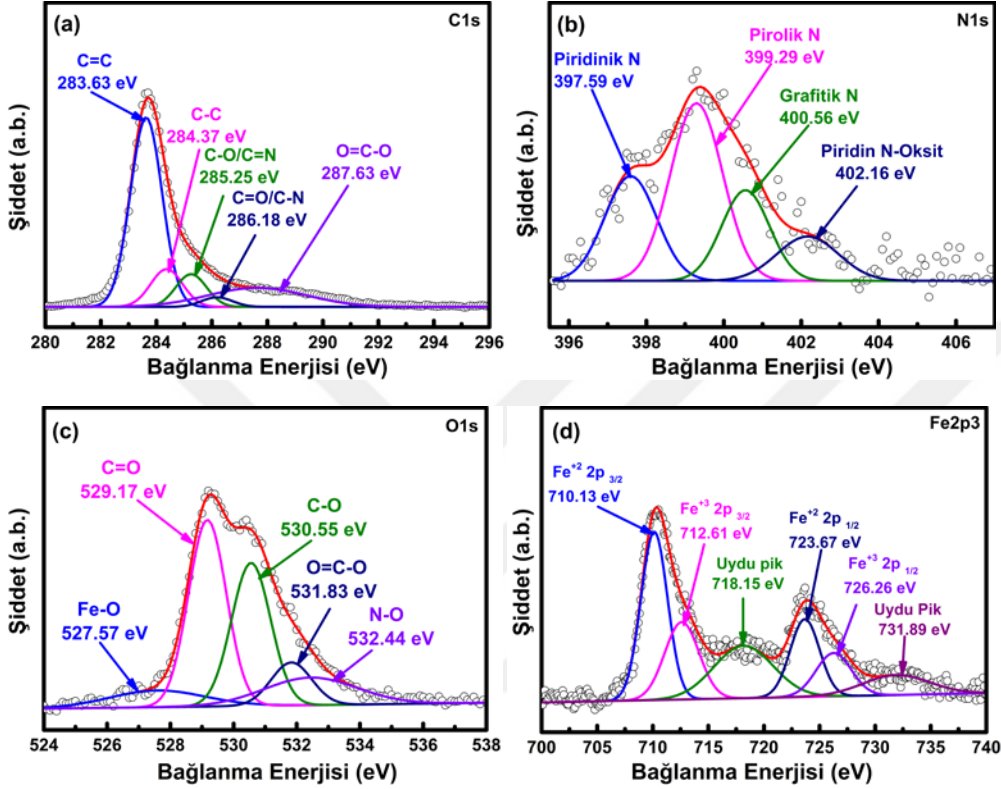
bağlanma türü belirlenmiştir (Lv vd. 2014; Lee vd. 2021). C1s spektrumunda Si-C, O1s spektrumunda Si-O bağının varlığının, Si2p'deki pik çözülmesi ile de elde edilmesi spektrum verileri arasındaki uyumu göstermektedir. Si-N bağın oranının (%45,2), Si-C (%30,2) ve Si-O'ya (%24,6) göre belirgin bir şekilde yüksek olduğu görülmektedir. Bu değerler silisyumun grafen iskelet yapısında daha çok azot ile bağlanma gerçekleştirdiğinin kanıtıdır.



Şekil 4.101. Si-N-GN için yüksek çözünürlüklü C1s (a), N1s (b), O1s (c) ve Si2p (d) spektrum verilerinin Gaussian eşitliği ile belirlenen muhtemel bağlanma türleri ve bağlanma enerjileri

Fe-N-GN örneğinin C1s, N1s, O1s ve Fe2p3 spektrumlarının detaylı pik çözümlemeleri yapılmış ve karbon, azot, demir ile oksijen fonksiyonel grupları belirlenmiştir (Şekil 4.102). C1s spektrumunda, N-GN'ye benzer şekilde dört temel pik gözlenmiştir. Ancak farklı olarak 284,49 eV'deki sp^2 karbon atomlarını gösteren temel pik 283,63 eV değerine kaymıştır. Bu durum, grafen iskelet yapısında sp^3 karbon oranının arttığını göstermektedir. N1s spektrumundaki N-GN'ye benzer şekilde dört azot içerikli grup elde edilmiştir. O1s spektrum verilerinden N-GN'ye benzer şekilde C=O, C-O, O=C-O ve N-O pikleri elde edilmiştir. Ayrıca, 527,57 eV'de gözlenen Fe-O piki (Kang vd. 2018) önceki verilerle uyumlu olarak Fe-N-GN yapısındaki muhtemel Fe_2O_3 ve/veya Fe_3O_4 kristal yapıları ile ilişkilidir. Yüksek çözünürlüklü Fe2p3 spektrumunda 710,13 eV ve 723,67 eV'de görülen pikler Fe^{+2} , 712,61 eV ve 726,26 eV'deki pikler ise Fe^{+3} spin orbital türünün geçişlerini göstermektedir. Fe^{+2} ve Fe^{+3} iyon geçişlerinin malzeme yapısında homojen yayılım göstermesi için toplam $Fe^{+2} 2p_{3/2}$ ve $Fe^{+3} 2p_{3/2}$ bağın oranlarının $Fe^{+2} 2p_{1/2}$ ve $Fe^{+3} 2p_{1/2}$ ile bölünmesiyle elde edilen sayının

teorik olarak 2 olması gerekmektedir (Yamashita ve Hayes, 2008). Literatür ile uyumlu olarak bu değerin 2,03 elde edilmesi her iki iyon geçişinin Fe-N-GN yapısında eşit oranda bulunduğunu göstermektedir. Fe2p3 spektrum verilerinden Fe-C ve Fe-N bağlarının muhtemel varlığı tespit edilememiştir. Sonuç olarak, Fe-O'nun her iki türe yakın bağlanma enerjisine sahip olması nedeniyle (Kang vd. 2018) ilgili piklerin çözülmesi yapılamamıştır.

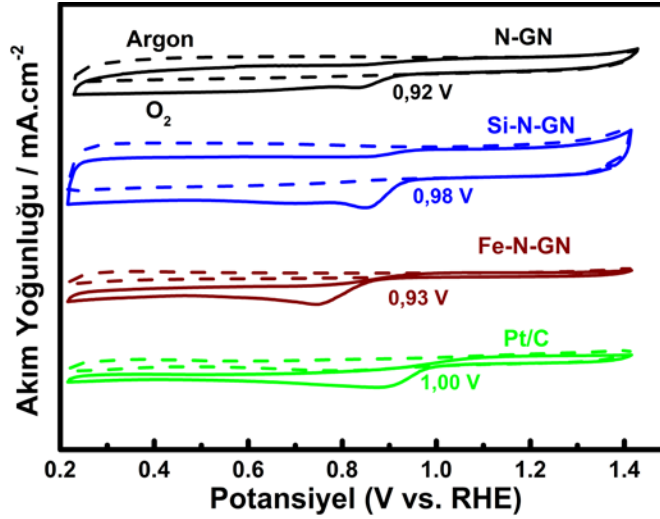


Şekil 4.102. Fe-N-GN için yüksek çözünürlüklü C1s (a), N1s (b), O1s (c) ve Fe2p3 (d) spektrum verilerinin Gaussian eşitliği ile belirlenen muhtemel bağlanma türleri ve bağlanma enerjileri

4.4.7. N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerinin ORR etkinliklerinin belirlenmesi

Bu tez çalışmasında sentezleri gerçekleştirilen N-GN örneklerinin asidik elektrolit koşullarında zayıf ORR etkinliği göstermesi nedeniyle, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerinin alkali koşullarda ORR davranışının belirlenmesi kararlaştırılmıştır. Bu kapsamda örneklerin argon ve oksijen ile doyurulmuş 0,1 M KOH elektrolit çözeltisinde 15 mV.s⁻¹ tarama hızında elde edilmiş voltamogramları Şekil 4.103'de sunulmuştur. Ayrıca, yüksek kalite ve saflıkta Pt/C'nin aynı koşullarda voltamogramı alınarak örneklerin bu malzeme ile karşılaştırılması yapılmıştır.

N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN argon ve oksijen ile doyurulmuş 0,1 M KOH elektrolit çözeltisinde ve 15 mV.s⁻¹ potansiyel tarama hızında elde edilmiş voltamogramları Şekil 4.103'de gösterilmiştir.



Şekil 4.103. N-GN, Si-N-GN, Fe-N-GN ve Pt/C'nin argon ve oksijen ile doyurulmuş 0,1 M elektrolit çözeltisinde ve 15 mV.s^{-1} potansiyel tarama hızında elde edilmiş voltamogramları

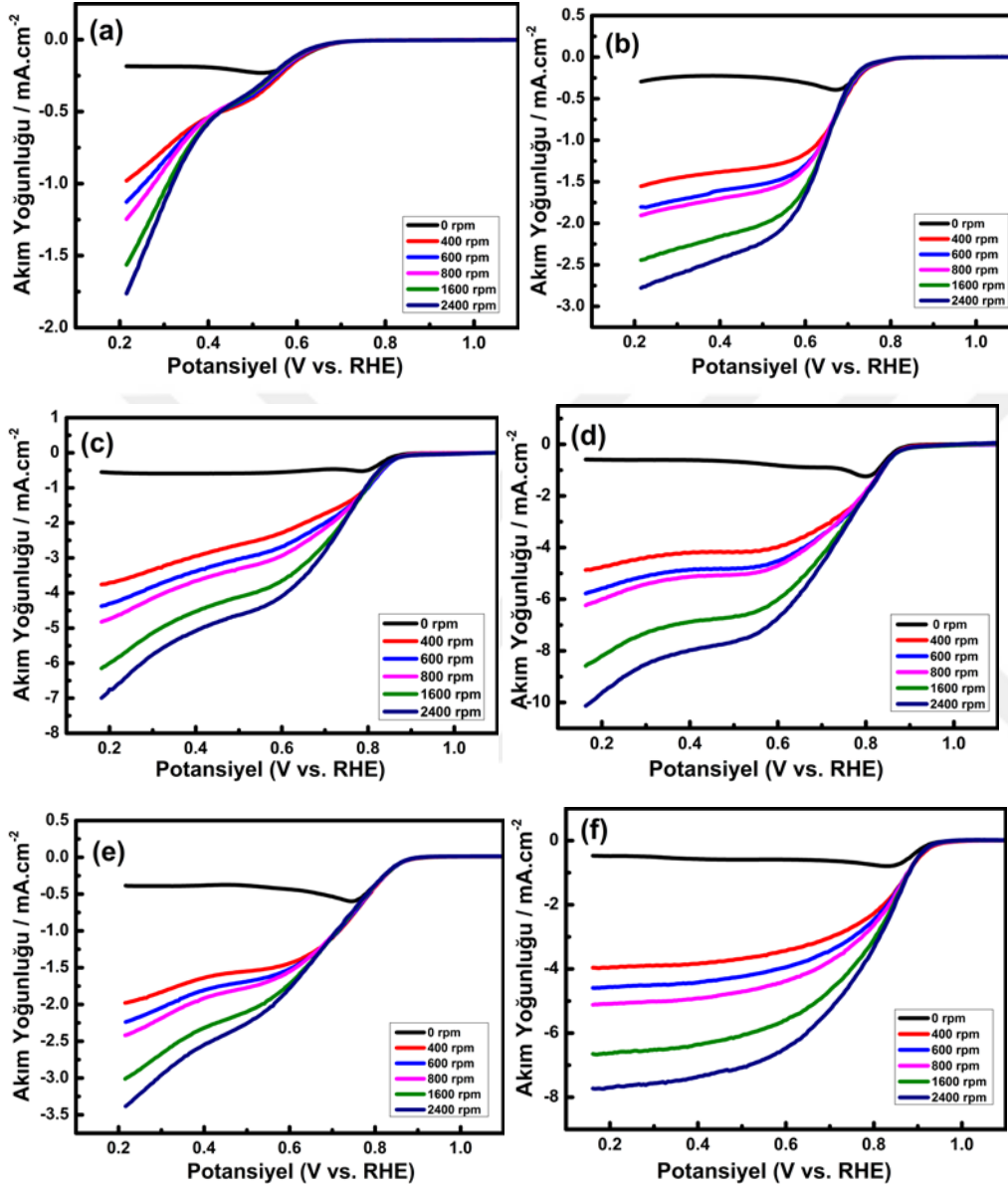
İlgili voltamogramlardan N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerinin ORR etkinliklerinin olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, N-GN ve Si-N-GN'nin düşük konsantasyonlu elektrolit koşullarına rağmen yüksek kapasitif davranış gösterdiği ancak Fe-N-GN'nin ise sınırlı kapasitif davranışa sahip olduğu belirlenmiştir. N-GN yapısına silisyum atomlarının katılanması belirgin bir şekilde E_o değerinin artışını (60 mV) sağlamıştır. Bu artış ile Pt/C için elde edilen $E_o = 1,00 \text{ V}$ değeri ile olan fark 20 mV'a kadar düşmüştür (Çizelge 4.20). Si-N-GN için ölçülen $E_o = 0,98 \text{ V}$ değeri literatürde heteroatom katkılı grafen malzemeler arasında en yüksek değerler arasındadır (Zhu ve Dong, 2012; Vikkisk vd. 2014). Bu sonuç, Si-N-GN yapısında bulunan piridinik azot içeriğine ek olarak yeni ORR aktif merkezlerin varlığı ile ilişkilidir. Si-N-GN'nin XPS verilerinde elde edilen Si-C ve Si-N bağlanma türlerinin bu malzemenin ORR etkinliğinin artmasında etkili olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 4.20. N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN'nin oksijence doymuş 0,1 M KOH elektrolit çözeltisinde, 15 mV.s^{-1} potansiyel tarama hızında elde edilmiş voltamogram verilerinden belirlenen E_o (V) ve $E_{1/2}$ (V) değerleri

0,1 M KOH		
	E_o (V)	$E_{1/2}$ (V)
N-GN	0,92	0,83
Si-N-GN	0,98	0,91
Fe-N-GN	0,93	0,83
Pt/C	1,00	0,94

Teorik olarak yapılan hesaplamalar ile karbon iskeletinde bu iki türün varlığının ORR'yi arttırabileceği bildirilmiştir (Dong vd. 2015; Chowdhury ve Datta, 2018). Si-N-GN'nin voltamogram verileri bu bilgiyi desteklemektedir. N-GN yapısında demir

atomlarının varlığı $E_{1/2}$ 'nin değişmemesine, E_o değerinin ise sınırlı artışı sağlamıştır (Çizelge 4.20). Literatürde N-GN yapısında $Fe-N_4$ varlığının ORR etkinliğini arttırdığı bildirilmiştir (Liu vd. 2017). Bu türün, Fe-N-GN'nin yapısında sınırlı oranda olduğu düşünülmektedir.



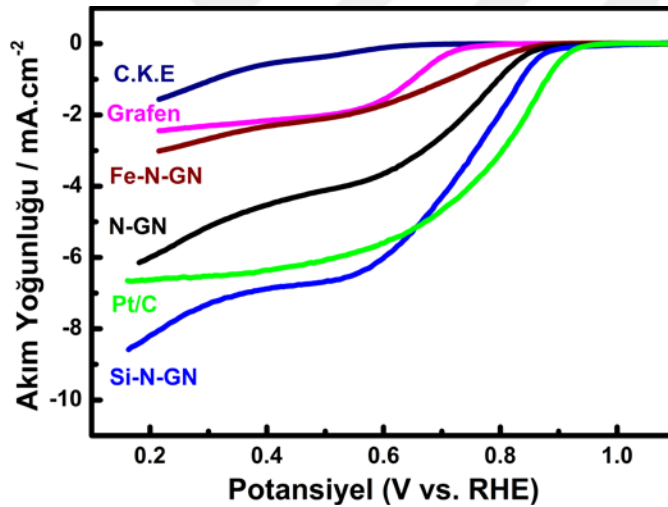
Şekil 4.104. 0,1 M KOH elektrolit çözeltisinde hidrodinamik voltametri tekniği kullanılarak çalıştırılarak çalışma elektrodunun 0, 400, 600, 800, 1600 ve 2400 rpm hızında döndürülmesi ile CKE (a), grafi (b), N-GN (c), Si-N-GN (d), Fe-N-GN (e), Pt/C (f) için elde edilen voltamogramlar

Hidrodinamik voltametri tekniği kullanılarak camı karbon elektrot (CKE), ticari grafi, N-GN, Si-N-GN Fe-N-GN ve Pt/C örneklerinin argon ve oksijen ile doyurulmuş 0,1 M KOH elektrolit çözeltisinde, 15 mV.s^{-1} tarama hızında çalıştırılarak elektrodunun sırasıyla, 0, 400, 600, 800, 1600 ve 2400 rpm hızında döndürülmesiyle voltamogramları

alınmıştır. Hidrodinamik voltametri, örneklerin ORR mekanizması ve reaksiyon kinetiği hakkında daha fazla bilgi veren önemli bir tekniktir. Elde edilen grafikler, Şekil 4.104’de sunulmuştur.

Hidrodinamik voltametrde, elektrolit iyonları dönüşümlü voltametri tekniğinden farklı olarak belirli bir hızla çalışma elektrodu yüzeyine taşınır ve böylelikle elektrot/elektrolit ara yüzeyi hızlı bir şekilde oluşur ve dağılır. Bu durum, sınır akım yoğunluklarının artışına sebep olmaktadır. Sınır akım yoğunluğundaki artış aynı zamanda malzemenin elektriksel iletkenliği ile ilişkilidir (Burgess vd. 2016). Şekil 4.104 incelendiğinde Si-N-GN’nin sınır akım yoğunluğunun ticari Pt/C’ye göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. N-GN yapısına silisyum elementinin katkılanması, Si-N-GN’nin sınır akım yoğunluğunu arttırmıştır. N-GN ile karşılaştırıldığında Fe-N-GN’nin düşük sınır akım yoğunluğunun elde edildiği gözlenmiştir. Bu sonuca, elektrolit iyonlarının Fe-N-GN’nin yapısındaki elektroaktif yüzeylere bu malzemenin yapısındaki Fe_xO_y formundaki kristal oluşumlar nedeniyle erişiminin zorlaşmasının etkili olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, Fe-N-GN yapısındaki diğer örneklerle göre yüksek oksijen içeriğinin sınır akım yoğunluğunu azalttığı öngörülmektedir.

CKE, grafen, N-GN, Si-N-GN, Fe-N-GN ve Pt/C örneklerinin çalışma elektrodunun 1600 rpm’de döndürülmesiyle elde edilen voltamogramları karşılaştırma yapabilmek amacıyla toplu olarak Şekil 4.105’de gösterilmiştir.



Şekil 4.105. CKE, ticari grafen, N-GN, Si-N-GN, Fe-N-GN ve ticari Pt/C örneklerinin döner disk elektrot kullanılarak oksijen ile doymuş 0,1 M KOH elektrolit çözeltisinde 15 mV/s tarama hızında ve 1600 rpm dönme hızında elde edilen voltamogramları

CKE ile ticari grafenin düşük ORR aktivitesi ve sınır akım yoğunluğu değerleri literatür ile uyumludur (Sheng vd. 2012). Si-N-GN ve Pt/C voltamogramları karşılaştırıldığında, Si-N-GN’nin Pt/C’ye göre yüksek sınır akım yoğunluğuna sahip olduğu ($8,56 \text{ mA.cm}^{-2}$) gözlenmiştir (Pt/C; $6,64 \text{ mA.cm}^{-2}$). Bu değer, literatürdeki en yüksek değerler arasındadır (Lemes vd. 2019; Xu vd. 2019). Si-N-GN’de elde edilen yüksek sınır akım yoğunluğu bu örneğin N1s spektrum verilerinde silisyumun grafitik

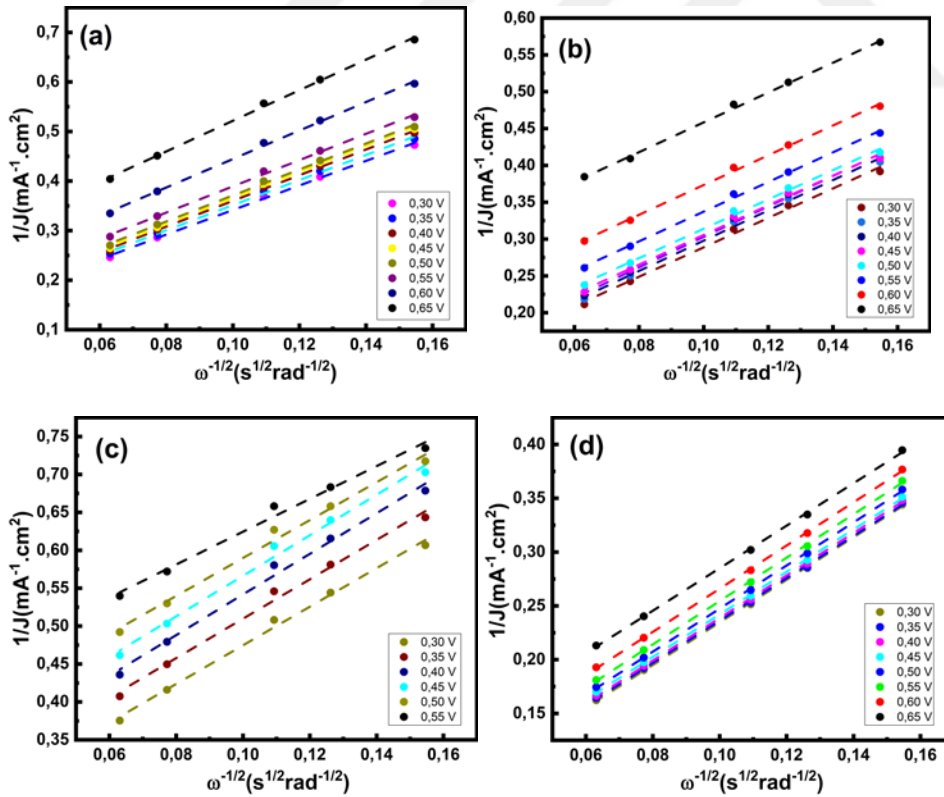
azot yapısına katıldığı görüşü ile uyumludur (Şekil 4.101 (b)). Grafen yapısında bazal düzlemde bulunan grafitik azot, ORR aktivitesine ek olarak, iletkenlik artışını da sağlamaktadır. Silisyumun karbona göre yüksek atomik çapı nedeniyle son yörüngesinde bulunan elektronların karbona göre daha serbest olması, azot ile kovalent bağ yapması ile bu atomun elektropozitifliğini, azotun ise elektron yoğunluğunu arttırmaktadır. Bu durum O_2 'nin silisyuma adsorpsiyonunu kolaylaştırmaktadır. Sınırlı ORR aktif tür ve düşük elektriksel iletkenliği nedeniyle Fe-N-GN için düşük sınır akım yoğunluğu ($-2,97 \text{ mA.cm}^{-2}$) elde edilmiştir (Şekil 4.105).

Hidrodinamik voltametri tekniği kullanılarak geniş potansiyel aralığında elde edilen veriler (Şekil 4.106 (a), (b), (c), (d)) Koutecky-Levich eşitliğinde işlenmesiyle örneklerin elektron transfer katsayıları hesaplanmıştır. İlgili hesaplamalar Eşitlik 4.17 ve Eşitlik 4.18 kullanılarak yapılmıştır.

$$1/J = 1/J_k + 1/J_L = 1/J_k + 1/(B_L \omega^{0,5}) \quad (4.17)$$

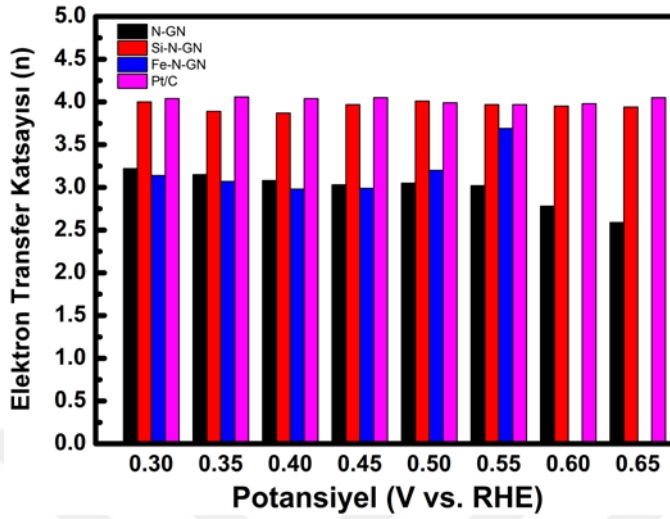
$$B_L = (0,620)nFD_0^{2/3}v_0^{-1/6}C_0 \quad (4.18)$$

J, ölçülen akım yoğunluğu, J_k , kinetik akım yoğunluğu, ω , açısal hız ($\omega=2\pi N$, N =açısal dönme hızı), B_L , Levich eşitlik sabiti, n , elektron sayısı, F , 96485 C.mol^{-1} , C_0 , O_2 konsantrasyonu ($1,2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$), D_0 , $0,1 \text{ M KOH}$ elektrolit çözeltisinde difüzyon katsayısı ($1,9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$), v_0 , $0,1 \text{ M KOH}$ elektrolit çözeltisinin kinetik viskozite değeri ($0,01 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$).



Şekil 4.106. N-GN (a), Si-N-GN (b), Fe-N-GN (c) ve Pt/C (d) örneklerine ait K-L eğrileri

N-GN, Si-N-GN, Fe-N-GN ve Pt/C örneklerinin hidrodinamik voltametri tekniği kullanılarak elde edilen verilerin Koutecky-Levich (K-L) eşitliği ile işlenmesi ile çizilen K-L grafikleri Şekil 4.106'da sunulmuştur.

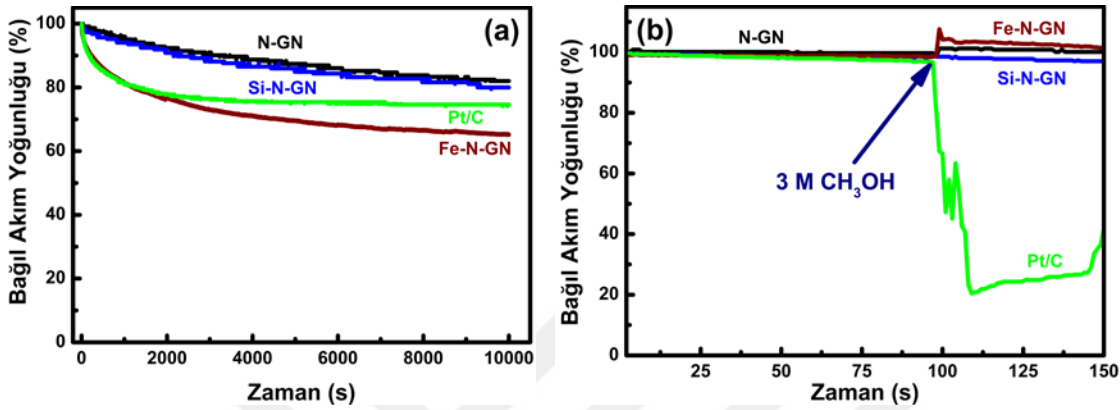


Şekil 4.107. N-GN, Si-N-GN, Fe-N-GN ve Pt/C örneklerinin K-L eğrilerinden elde edilen verilerin işlenmesi ile her bir örneğin O₂ molü başına hesaplanan elektron transfer katsayıları (n)

N-GN, Si-N-GN, Fe-N-GN ve Pt/C'nin ORR performanslarını nicel olarak araştırmak için kinetik analiz Koutecky-Levich (K-L) denklemi kullanılmış ve ilgili eşitlik verileri kullanılarak K-L eğrileri hazırlanmıştır. Örneklerin tüm K-L eğrilerinin korelasyon katsayıları >0,99 olarak bulunmuştur (Şekil 4.106). Ayrıca, doğruların birbirine paralel olduğu gözlenmiştir. Si-N-GN ve Pt/C için belirlenen potansiyel aralıklarının büyük bir kısmında benzer eğriler elde edilmiştir. Geniş bir potansiyel aralığında K-L grafiklerinin eğiminden hesaplanan her mol oksijen başına transfer edilen elektron sayıları (n) Şekil 4.107'de sunulmuştur.

Düşük sıcaklık yakıt hücrelerinde kullanılan ticari Pt/C 4 e⁻ yolu kullanarak oksijen indirgeme reaksiyonunu tamamlamaktadır. Bir elektrokatalizörün Pt/C'ye yakın ve/veya eşdeğer özellik gösterebilmesi için 4 e⁻ yolunu kullanarak indirgenme reaksiyonunu tamamlaması beklenmektedir. ORR etkinliği ölçülen ve ilgili hesaplamalar ile Pt/C'nin literatür ile uyumlu olarak elektron transfer katsayısı 4 e⁻ bulunmuştur (Bayram vd. 2016; Şekil 4.107). Si-N-GN için, 0,3 V-0,65 V potansiyelleri arasında ortalama elektron transfer katsayısı 3,95 olarak hesaplanmıştır. Üstelik 0,30 V, 0,50V ve 0,55 V değerlerinde bu örnek için tam olarak 4 değeri elde edilmiştir. Bu durum, Si-N-GN örneğinin de Pt/C ile eşdeğer olarak ORR'yi 4 e⁻ yolu ile tamamladığını göstermektedir. N-GN ise ticari Pt/C'den farklı olarak 2+2 e⁻ yolu ile reaksiyonu tamamladığı belirlenmiştir. N-GN'nin katalitik reaksiyon sırasında, ara ürünü olarak H₂O₂ oluşturabileceği ve bu durumun yakıt hücresinde korozif etki doğurabileceği gibi hem de hücre geriliminin düşmesine neden olabileceği düşünülmektedir. Fe-N-GN'nin 0,55 V dışında N-GN örneğine benzer şekilde 2+2 e⁻ yolu ile oksijen indirgeme reaksiyonu tamamladığı bulunmuştur. Ayrıca, Fe-N-GN için 0,60 V ile 0,65 V potansiyelde elektron transfer katsayı verisi elde edilememiştir

N-GN, Si-N-GN, Fe-N-GN ve Pt/C'nin ORR katalizörü olarak dayanıklılıklarının belirlenebilmesi için kronoamperometri tekniği kullanılarak ölçümler yapılmıştır. Bu kapsamda üç elektrotlu sistemde oksijen ile doyurulmuş 0,1 M KOH elektrolit çözeltisi kullanılmış ve çalışma elektrodu 1600 rpm'de döndürülüp 0,50 V (RHE)'de dayanıklılık testi yapılmıştır. Ölçüm süresinin 10000 saniye olarak belirlendiği bu çalışmadaki, N-GN, Si-N-GN, Fe-N-GN ve Pt/C örneklerinin dayanıklılık testi sonuçları Şekil 4.108 (a)'da sunulmuştur.



Şekil 4.108. Kronoamperometri tekniği kullanılarak N-GN, Si-N-GN, Fe-N-GN ve Pt/C örneklerinin oksijen ile doyurulmuş 0,1 M KOH elektrolit çözeltisinde 15 mV/s tarama hızında 0,50 V'de (RHE) elde edilen dayanıklılık (a) ve metanol tolerans testi sonuçları (b)

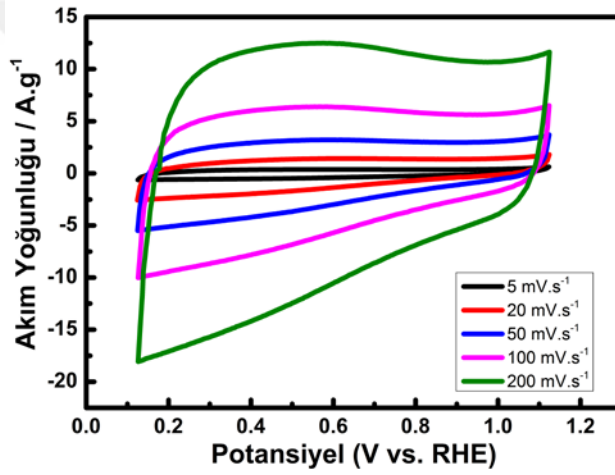
N-GN ve Si-N-GN örneklerinin dayanıklılık testi analizinde benzer davranış gösterdiği, Fe-N-GN ve Pt/C'nin ise deneysel işlemin başından itibaren akım yoğunluğunda belirgin azalma gözlenmiştir (Şekil 4.108 (a)). Analiz süresinin sonunda başlangıç akım yoğunluğu Pt/C % 25,63, Fe-N-GN %34,53, N-GN %17,8 ve Si-N-GN %19,54 oranında azalmıştır. Elde edilen verilerden N-GN ve Si-N-GN örneklerinin Pt/C'ye kıyasla yüksek dayanıklılık performansı gösterdikleri belirlenmiştir. Fe-N-GN'de düşük dayanıklılık değerine ulaşılması, bu örneğin yapısında bulunan Fe_xO_y kristal bileşiklerin grafen yüzeyine zayıf etkileşimlerde tutunduğunu göstermektedir. 1600 rpm'de bu zayıf etkileşimlerin kırıldığı ve demir bileşiklerinin çözelti ortamına yayıldığı düşünülmektedir.

PEM yakıt hücrelerinde yakıt olarak metanol kullanılabilir. Ancak, Pt/C metanol ile tersinmez olarak bozunma reaksiyonu vermektedir. Bu durum, yakıt hücresinin döngü ömrünü azalttığı için Pt/C'ye eşdeğer elektrokatalizör çalışmalarının yapılmasının nedenleri arasındadır (Watabane vd. 2017). Her bir örneğe metanol tolerans testi uygulanmıştır. Bu kapsamda 3 elektrotlu sistemde (karşı elektrot grafit, referans elektrot Ag/AgCl, çalışma elektrodu olarak camı karbon elektrot) oksijen ile doyurulmuş 0,1 M KOH elektrolit çözeltisinde çalışma elektrodu 1600 rpm'de döndürülmüş ve 0,50 V (RHE) sabit potansiyel uygulanarak kronoamperometrik teknik ile metanol tolerans testi yapılmıştır. N-GN, Si-N-GN, Fe-N-GN ve Pt/C'ye uygulanan kronoamperometri işlemi sonuçları Şekil 4.108 (b)'de gösterilmiştir. 0,50 V sabit potansiyelin uygulanması ile birlikte her dört örnekte 90. saniyeye kadar sabit akım değerinde kararlı davranış göstermiştir. 20 mL'lik elektrolit çözeltisinin üzerine son

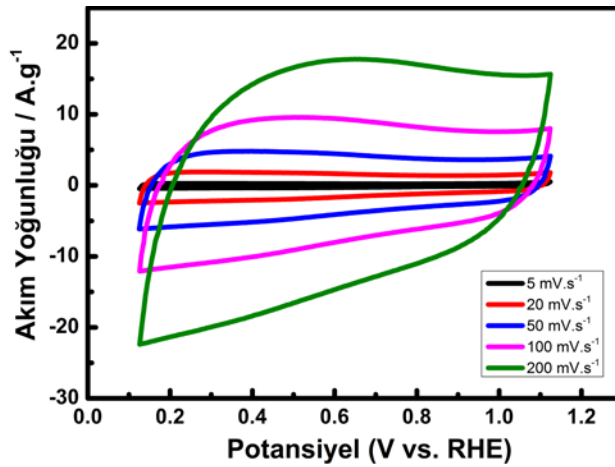
konsantrasyon 3,0 M olacak şekilde metanol ilave edilmesiyle birlikte Pt/C bozunmuş ve sahip olduğu akım değerinin yaklaşık %88'ini kaybetmiştir. Ancak, gerek N-GN gerekse Si-N-GN örneklerinin metanol ilavesi sonrası akım kararlılıklarını korudukları belirlenmiştir. Metanol ilavesi ile birlikte Fe-N-GN'nin akım yoğunluğunda kısmi bir artış gözlenmiş ancak deneysel işlemin sonunda başlangıç akım yoğunluğunu büyük oranda koruduğu gözlenmiştir.

4.4.8. N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerinin kapasitif davranışlarının belirlenmesi

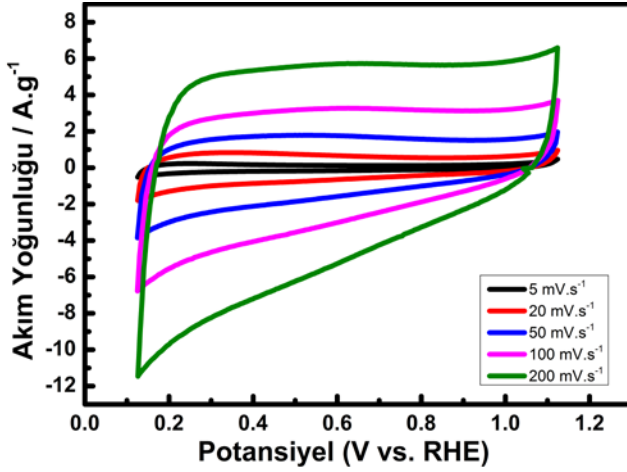
N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerinin kapasitif davranışlarının belirlenebilmesi için argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde farklı potansiyel tarama hızlarında (5, 20, 50, 100 ve 200 mV/s) dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak voltamogramları elde edilmiştir. İlgili grafikler Şekil 4.109-4.112'de gösterilmiştir.



Şekil 4.109. N-GN'nin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogram



Şekil 4.110. Si-N-GN'nin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramı

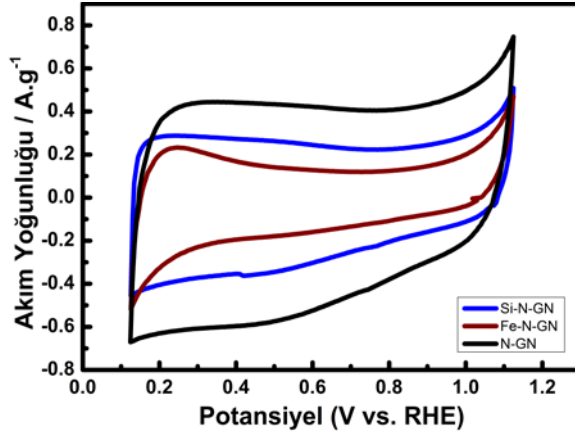


Şekil 4.111. Fe-N-GN'nin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramı

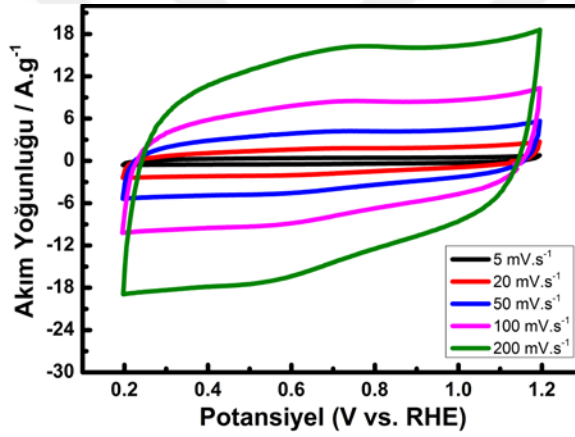
N-GN'nin 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde artan tarama hızı ile paralel olarak akım yoğunluğunun arttığı gözlenmiştir (Şekil 4.109). Benzer davranış Si-N-GN ve Fe-N-GN'de de elde edilmiştir (Şekil 4.110, 4.111). Yüksek tarama hızında N-GN'nin anodik potansiyel aralığında (0,40 V-0,65 V) belirgin gözlenen redoks piki, Si-N-GN'de örneğinde genişlemiş ve yayvan şekilde belirlenirken, Fe-N-GN örneğinde ise belirlenememiştir. Bu durum örneklerin XPS verileri ile uyumlu olarak artan azot oranları ile birlikte (N-GN>Si-N-GN>Fe-N-GN) elektrot yüzeyinde gerçekleşen redoks reaksiyonların varlığının kanıtıdır. N-GN ve Si-N-GN'de gözlenen dikdörtgensel yapıya benzer voltamogramların varlığı da elektrot arayüzey oluşumunda baskın olarak elektrostatik çekim kuvvetlerinin varlığı ile ilişkilidir. Fe-N-GN'nin %1,8 oranında demir içeriğine rağmen bu örneğin alkali elektrolit elektrolit koşullarında belirgin redoks reaksiyonu gözlenmemiştir. 6,0 M KOH elektrolit koşullarında Fe-N-GN'nin enerji depolama karakteristiğinin EDLC, N-GN ve Si-N-GN örneklerinin ise voltamogramlarında gözlenen faradaik reaksiyonların varlığı ile EDLC'ye ek olarak psödokapasitif olduğunu göstermektedir.

N-GN, Si-N-GN örneği ile karşılaştırıldığında yüksek enerji depolama kapasitesi belirlenmiştir (Şekil 4.112). Bu durum, her iki örneğin yüzey alan değerleri ile uyumludur (N-GN 1289,1 m²/g; Si-N-GN 523,2 m²/g). Fe-N-GN'nin yüzey alanının (482,5 m²/g) Si-N-GN'ye yakın olmasına rağmen alkali elektrolit koşullarında düşük tarama hızında Si-N-GN'nin voltamogramının alanının Fe-N-GN'ye göre yüksek olduğu gözlenmiştir. Fe-N-GN'nin yüksek oksijen içeriğinin bu malzemenin elektriksel iletkenliğini azaltması nedeniyle diğer örneklere kıyasla daha düşük voltamogram alanının elde edildiği düşünülmektedir.

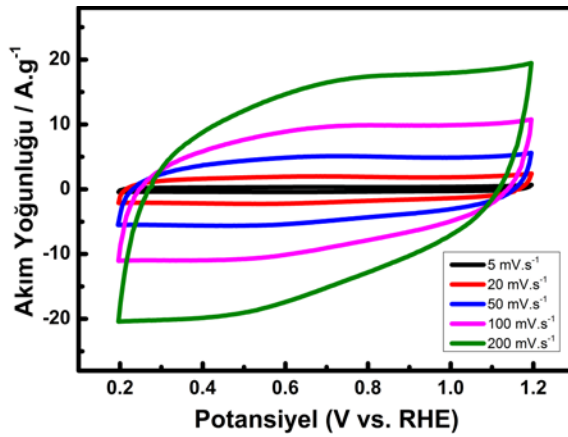
N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerinin asidik elektrolitteki kapasitif davranışlarının belirlenebilmesi için argon ile doyurulmuş 3,0 M H₂SO₄ elektrolit çözeltisinde farklı potansiyel tarama hızlarında (5, 20, 50, 100 ve 200 mV/s) dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak voltamogramları elde edilmiştir. İlgili grafikler Şekil 4.113-4.116'da gösterilmiştir.



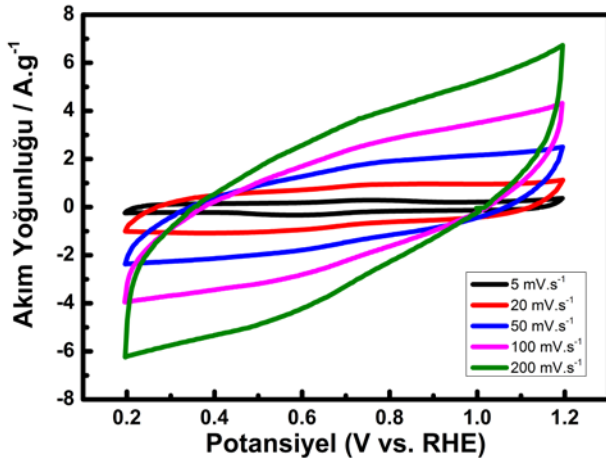
Şekil 4.112. N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerinin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde 5 mV/s tarama hızında elde edilmiş voltamogramlarının karşılaştırılması



Şekil 4.113. N-GN'nin argon ile doyurulmuş 3,0 M H₂SO₄ elektrolit çözeltisinde farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramları

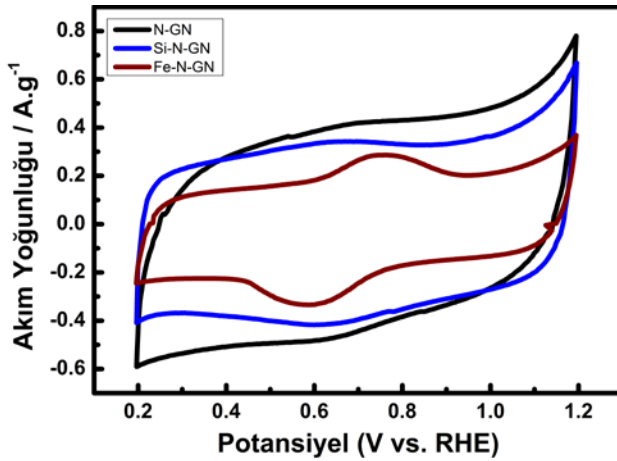


Şekil 4.114. Si-N-GN'nin argon ile doyurulmuş 3,0 M H₂SO₄ elektrolit çözeltisinde farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramları



Şekil 4.115. Fe-N-GN'nin argon ile doyurulmuş 3,0 M H₂SO₄ elektrolit çözeltisinde farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramları

Tarama hızının yükselmesine paralel olarak her üç örneğinde 3,0 M H₂SO₄ elektrolit çözeltisinde voltamogram alanının arttığı gözlemiştir (Şekil 4.113-4.115). N-GN ve Si-N-GN örneklerinde alkali elektrolit koşullarına benzer şekilde yüksek tarama hızlarında yüksek akım yoğunluklarına ulaşılmıştır. Si-N-GN'de dikdörtgensel şekle benzer voltamogramlar elde edilmiş ancak voltamogramların anodik ve katodik bölgelerinde belirgin bir redoks piki gözlenmemiştir. N-GN örneğinde elektrot/elektrolit arayüzey oluşumunun elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkin olduğu ancak anodik (0,6 V-0,8 V) ve katodik bölgede (0,5 V-0,7 V) gözlenen genişlemiş tersinir redoks pikinin varlığı, elektrot yüzeyinde faradaik reaksiyonlarında etkili olduğunu göstermektedir. Fe-N-GN'nin her iki örneğe kıyasla voltamogram alanının düşük olduğu belirlenmiştir.

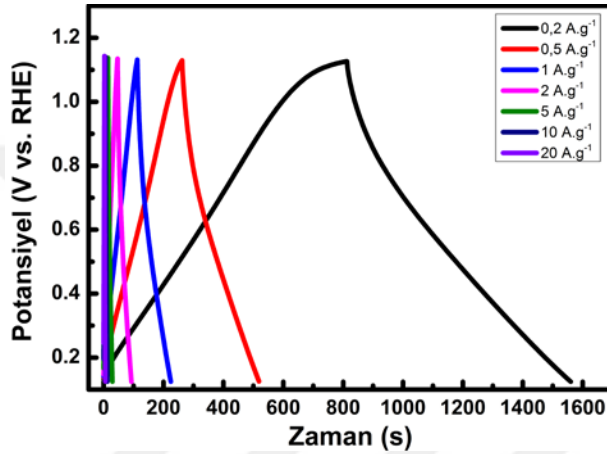


Şekil 4.116. N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN'nin argon ile doyurulmuş 3,0 M H₂SO₄ elektrolit çözeltisinde 5 mV/s tarama hızında elde edilmiş voltamogramlarının karşılaştırılması

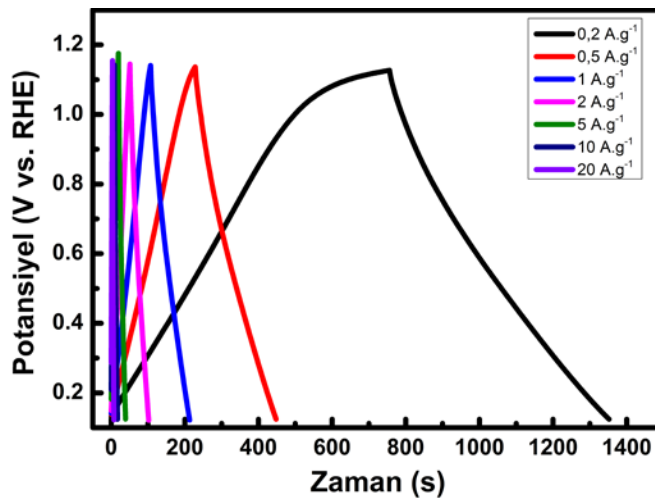
Düşük tarama hızında alkali koşullara benzer şekilde asidik koşullarda voltamogram alanı N-GN>Si-N-GN>Fe-N-GN olarak elde edilmiştir (Şekil 4.116). N-

GN'nin Si-N-GN'ye göre yüksek yüzey alanı nedeniyle yüksek enerji depolama kapasitesi gözlenmiştir. Fe-N-GN için anodik bölge (0,60 V-0,90 V) ve katodik bölgede (0,75 V-0,45 V) gözlenen redoks pikleri $\text{Fe}^{+2} \leftrightarrow \text{Fe}^{+3} + \text{e}^-$ reaksiyonları ile ilişkilidir. Bu durum Fe-N-GN'nin asidik elektrolit koşullarda yük depolama karakteristiğinin faradaik ve faradaik olmayan yolla gerçekleştiğini göstermektedir.

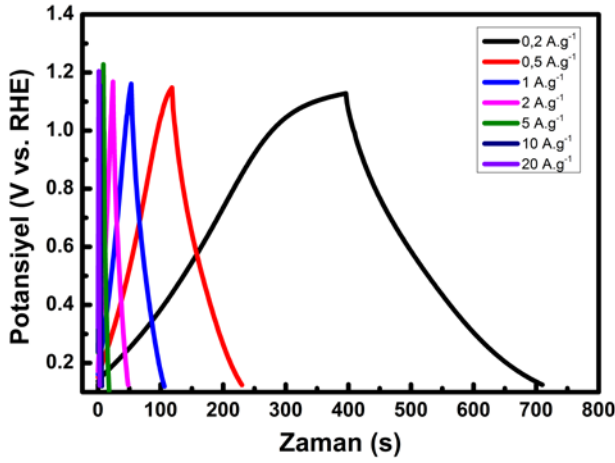
N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerinin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde gravimetrik kapasitans değerlerinin belirlenebilmesi için üç elektrotlu sistemde GCD tekniği kullanılarak 0,2, 0,5, 1, 2, 5, 10 ve 20 A/g akım yoğunluğunda ölçümler yapılmıştır. Bu kapsamda elde edilen grafikler şekil 4.117-4.120'de sunulmuştur.



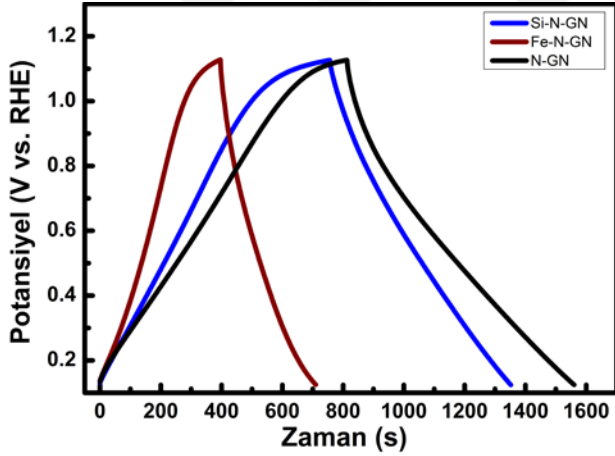
Şekil 4.117. N-GN örneğinin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında elde edilen GCD eğrileri



Şekil 4.118. Si-N-GN örneğinin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında elde edilen GCD eğrileri



Şekil 4.119. Fe-N-GN örneğinin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında elde edilen GCD eğrileri

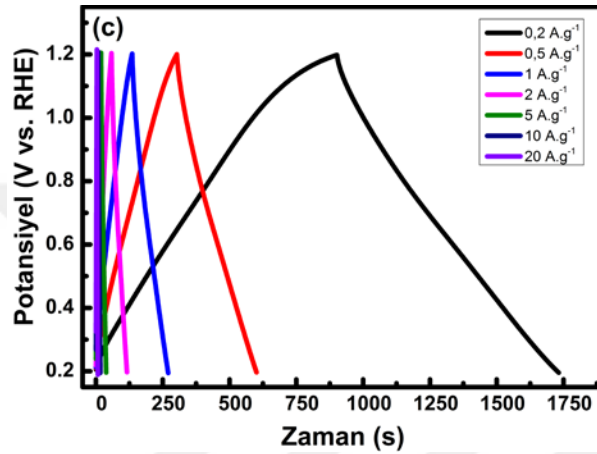


Şekil 4.120. N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerinin argon ile doyurulmuş 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde 0,2 A/g akım yoğunluğunda elde edilen GCD eğrilerinin karşılaştırılması

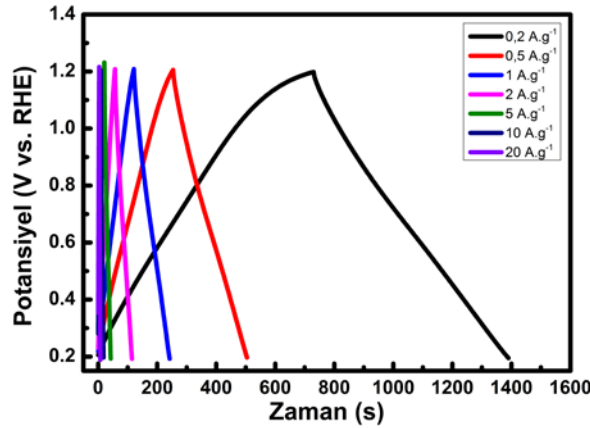
N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerinin 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında deşarjın başlaması için uygulanan ilk potansiyelde dirence bağlı olarak oluşabilen potansiyel kaybı her üç örnekte de gözlenmemiştir (Şekil 4.117-4.119). Örneklerin şarj/deşarj eğrilerinin tersinir olduğu ve bu eğrilerin EDLC tipi malzemelerde gözlenen simetrik üçgensel yapıda olduğu belirlenmiştir. N-GN ve Si-N-GN’de yüksek deşarj sürelerinin elde edilmesinde bu örneklerin yüksek yüzey alanları ve açık gözenek yapılarının etkili olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, N-GN örneğinin 0,2 A/g akım yoğunluğunda diğer örneklere göre daha yüksek deşarj süresinin elde edilmesi (Şekil 4.120), N-GN’nin yüksek azot oranı (%4,04) ile de ilişkilidir. Si-N-GN’nin N-GN’ye kıyasla düşük azot içeriğine (%2,99) ve yüzey alanına rağmen iyi organize olan düzenli gözenek yapısının yüksek deşarj süresinin erişilmesinde etkili olmuştur. Fe-N-GN’nin GCD eğrilerinden her iki örneğe kıyasla düşük deşarj süresine ulaşıldığı belirlenmiştir. Bu durum, grafen plakaları tarafından çevrilmiş yaklaşık 80 nm

çapındaki Fe_xO_y kristal kürelerin elektrolit iyonlarının gözeneklere etkili bir şekilde ulaşımını güçleştirilmesiyle ilişkilidir. Ayrıca, Fe-N-GN'nin yüksek oksijen içeriğinin nedeniyle elektriksel iletkenliğini diğer örneklerle göre düşük olmasının bu malzemenin deşarj süresi üzerinde etkili olduğu düşünülmektedir.

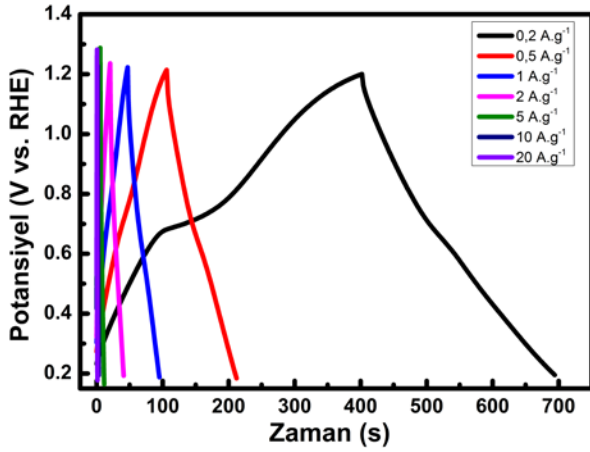
N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerinin argon ile doyurulmuş 3 M H_2SO_4 elektrolit çözeltisinde gravimetrik kapasitans değerlerinin belirlenebilmesi için üç elektrotlu sistemde GCD tekniği kullanılarak 0,2, 0,5, 1, 2, 5, 10 ve 20 A/g akım yoğunluğunda ölçümler yapılmıştır. Bu kapsamda elde edilen grafikler şekil 4.121-4.124'de sunulmuştur.



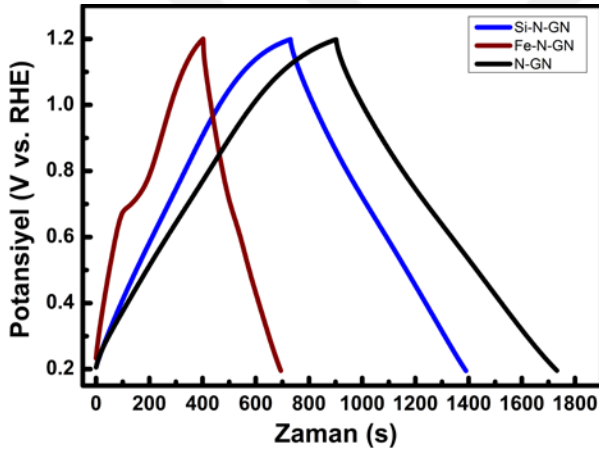
Şekil 4.121. N-GN örneğinin argon ile doyurulmuş 3,0 M H_2SO_4 elektrolit çözeltisinde 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında elde edilen GCD eğrileri



Şekil 4.122. Si-N-GN örneğinin argon ile doyurulmuş 3,0 M H_2SO_4 elektrolit çözeltisinde 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında elde edilen GCD eğrileri



Şekil 4.123. Fe-N-GN örneğinin argon ile doyurulmuş 3,0 M H₂SO₄ elektrolit çözeltisinde 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında elde edilen GCD eğrileri



Şekil 4.124. N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerinin argon ile doyurulmuş 3,0 M H₂SO₄ elektrolit çözeltisinde 0,2 A/g akım yoğunluğunda elde edilen GCD eğrilerinin karşılaştırılması

N-GN ve Si-N-GN örneklerinin 3,0 M H₂SO₄ elektrolit çözeltisinde şarj/deşarj verimliliklerinin yüksek, Fe-N-GN örneğinin ise düşük olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.121-4.123). Yüksek yüzey alana sahip N-GN ve Si-N-GN'nin bazik koşullara göre daha yüksek, Fe-N-GN için ise yaklaşık olarak eşdeğer şarj/deşarj verimliliği belirlenmiştir. 0,2 A/g akım yoğunluğunda N-GN ve Si-N-GN örnekleri EDLC davranışına benzer şekilde üçgensel yapıda şarj/deşarj etkinliği göstermiştir (Şekil 4.124). Düşük akım yoğunluğunda her iki örnekte de yüksek kapasitans etkinliği ve tersinir elektrokimyasal davranış göstermiştir. Üstelikdeşarjın başlaması için uygulanan ilk potansiyelde dirence bağlı olarak oluşabilen potansiyel kaybı her iki örnekte de tespit edilememiştir. Fe-N-GN'nin şarj potansiyeli aralığında (0,6 V-0,75 V) belirgin gözlenen redoks piki,deşarj potansiyeli sırasında genişlemiş ve yayvan olarak görülmüştür.

6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerinin GCD yöntemi ile 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında elde edilen spesifik kapasitans (F/g), spesifik enerji yoğunluğu (Wh/kg), spesifik güç yoğunluğu (W/kg) ve kulombik verim değerleri (%) değerleri Çizelge 4.21’de sunulmuştur.

Çizelge 4.21 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerinin GCD yöntemi ile 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında elde edilen spesifik kapasitans (F/g), spesifik enerji yoğunluğu (Wh/kg), spesifik güç yoğunluğu (W/kg) ve kulombik verim değerleri (%)

Örnek	Akım Yoğunluğu (A/g)	Specifik Kapasitans (F/g)	E (Wh/kg)	P (W/kg)	Kulombik Verim (%)
N-GN	0,2	305,7	42,5	204,5	92,0
	0,5	263,1	36,5	511,9	98,1
	1,0	229,7	31,9	1025,5	99,6
	2,0	191,6	26,6	2060,2	100,0
	5,0	152,3	21,2	5251,7	98,6
	10,0	134,9	18,7	10706,4	100,0
	20,0	121,5	16,9	22500,0	100,0
Si-N-GN	0,2	239,6	33,3	201,0	78,8
	0,5	226,6	31,5	515,0	96,5
	1,0	219,2	30,4	1033,9	99,1
	2,0	212,5	29,5	2082,9	100,0
	5,0	207,8	28,9	5328,2	100,0
	10,0	185,5	25,8	10847,9	100,5
	20,0	174,7	24,3	23608,1	101,3
Fe-N-GN	0,2	130,2	18,1	207,3	79,3
	0,5	120,8	16,7	539,3	94,9
	1,0	115,3	16,0	1087,7	100,0
	2,0	105,8	14,7	2204,2	100,0
	5,0	101,3	14,1	5621,5	106,1
	10,0	69,9	9,7	11274,2	101,6
	20,0	61,3	8,5	25541,7	100,0

Akım yoğunluğu arttıkça N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN spesifik kapasitans değerleri ile paralel olarak enerji yoğunluğu değerlerinin azaldığı, güç yoğunluğunun ise arttığı belirlenmiştir (Çizelge 4.21). 0,2-1 A/g akım yoğunluğu aralığında diğer örneklerle karşılaştırıldığında N-GN'nin yüksek yüzey alanı, azot içeriği ve mezogözenek hacmi nedeniyle alkali elektrolit koşullarında bu örnek için yüksek kapasitansa ulaşılmıştır. Ticari süperkapasitörler farklı akım yoğunluğu aralığında çalışabilmektedir (Devillers vd. 2014). Dolayısıyla, ideal olarak süperkapasitörlerde kullanılabilecek karbon temelli elektrot malzemelerinden farklı akım yoğunluklarında minimum enerji ve kapasitans azalmasını sağlayacak kimyasal yapıya sahip olması beklenmektedir (Adu vd. 2019). Si-N-GN'nin akım yoğunluğu arttıkça sahip olduğu spesifik kapasitansa ek olarak enerji yoğunluğunu önemli ölçüde koruduğu gözlenmiştir. Bu durum, literatürdeki en yüksek değerler arasındadır (Yu vd. 2013). Düşük elektriksel iletkenliği ve yapısında bulunan demir kristal yapıların elektrolit iyonlarının gözeneklere erişimi güçleştirmesi nedeniyle Fe-N-GN örneği için alkali koşullarda 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında düşük spesifik kapasitans ve enerji yoğunluğu elde edilmiştir. Bu sonuçlar bu malzemenin alkali elektrolit koşullarında çalışan EDLC'de elektrot malzemesi olarak kullanımını sınırlayacağı düşünülmektedir. 0,2 A/g akım yoğunluğu dışında N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN'nin kulombik verimleri sırasıyla, %98,1-100, %96,5-100, %94,9-106,1 arasında elde edilmiştir. Özellikle N-GN ve Si-N-GN örneklerinin yüksek kulombik verimleri elektrot/elektrolit ara yüzey etkili ve tersinir bir şekilde gerçekleştirdiklerini göstermektedir. Bu duruma ek olarak yüksek kulombik verim değerleri her iki örneğin kimyasal yapıları nedeniyle, arayüzey oluşumunda yük transfer direncinin az olması ile ilişkilidir.

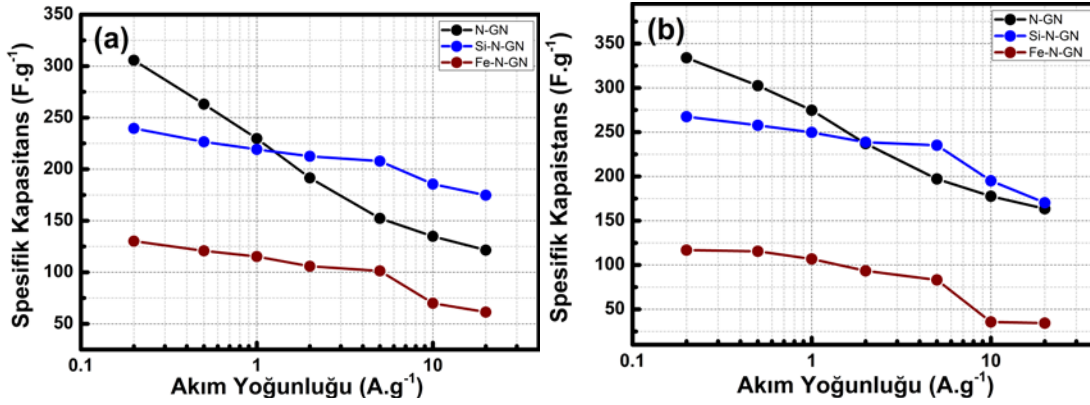
3,0 M H₂SO₄ elektrolit çözeltisinde N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN'nin GCD yöntemi ile 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında elde edilen spesifik kapasitans (F/g), spesifik enerji yoğunluğu (Wh/kg), spesifik güç yoğunluğu (W/kg) ve kulombik % verim değerleri Çizelge 4.22'de sunulmuştur.

N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerinde sırasıyla, 0,2 A/g akım yoğunluğunda 333,9 F/g, 267,5 F/g ve 116,8 F/g değerleri elde edilmiştir (Çizelge 4.22). N-GN ve Si-N-GN için bu değerler, bu iki örneğin yüzey alanları ile ilişkilidir. Alkali koşullarla karşılaştırıldığında, 3,0 M H₂SO₄ elektrolit koşullarında N-GN ve Si-N-GN'nin spesifik kapasitans değerlerinin arttığı, Fe-N-GN'nin ise azaldığı gözlenmiştir. Alkali koşullarda olduğu gibi asidik elektrolit koşullarında akım yoğunluğu arttıkça, Si-N-GN spesifik kapasitans ve enerji yoğunluğu değerlerinde diğer örneklerle kıyasla daha az kayıp gerçekleştiği gözlenmiştir. N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerinin 20 A/g akım yoğunluğunda P değerleri sırasıyla 22,3 kW/kg, 23,0 kW/kg ve 26,4 kW/kg olarak belirlenmiştir. Alkali koşullarda olduğu gibi asidik elektrolit ortamında da N-GN ve Si-N-GN'de gözlenen yüksek kulombik verim oranları, elektrot/elektrolit ara yüzey oluşumunun tersinir ve etkili bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Fe-N-GN'nin belirli akım yoğunluklarında %100 kulombik verim gözlenmesine rağmen, 5 A/g ve 20 A/g'de gözlenen %109,4 ve %108,3 verim değerleri elektrolit çözeltisinde çözünen demir iyonlarının elektrolit iyonları ile birlikte elektrot yüzeyine taşınması ile bağlantılıdır.

Çizelge 4.22. 3,0 M H₂SO₄ elektrolit çözeltisinde N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerinin GCD yöntemi ile 0,2-20 A/g akım yoğunluğu aralığında elde edilen spesifik kapasitans (F/g), spesifik enerji yoğunluğu (Wh/kg), spesifik güç yoğunluğu (W/kg) ve kulombik verim değerleri (%)

Örnek	Akım Yoğunluğu (A/g)	Specifik Kapasitans (F/g)	E (Wh/kg)	P (W/kg)	Kulombik Verim (%)
N-GN	0,2	333,9	46,4	201,6	91,6
	0,5	302,5	42,0	507,5	98,4
	1,0	274,7	38,2	1017,5	99,6
	2,0	237,0	32,9	2043,1	99,6
	5,0	197,1	27,4	5186,8	99,0
	10,0	177,6	24,7	10571,4	100,0
	20,0	163,5	22,7	22397,3	101,4
Si-N-GN	0,2	267,5	37,2	202,6	90,4
	0,5	257,7	35,8	513,4	99,2
	1,0	249,7	34,7	1031,8	100,0
	2,0	238,6	33,1	2074,4	100,9
	5,0	235,2	32,6	5470,2	102,3
	10,0	195,1	27,1	10838,9	100,0
	20,0	170,3	23,7	23013,5	101,3
Fe-N-GN	0,2	116,8	16,2	200,0	72,6
	0,5	115,5	16,0	544,8	100,0
	1,0	102,1	14,8	1113,5	102,1
	2,0	93,4	12,9	2278,1	100,0
	5,0	83,2	11,5	6921,8	109,4
	10,0	35,7	4,9	11516,1	96,8
	20,0	34,4	4,7	26461,5	108,3

Örneklerin GCD tekniği ile 6,0 M KOH (a) ve 3,0 M H₂SO₄ (b) elde edilen verilerin ilgili eşitliklerde kullanılmasıyla hesaplanan spesifik kapasitans verileri Şekil 4.125'de gösterilmiştir.

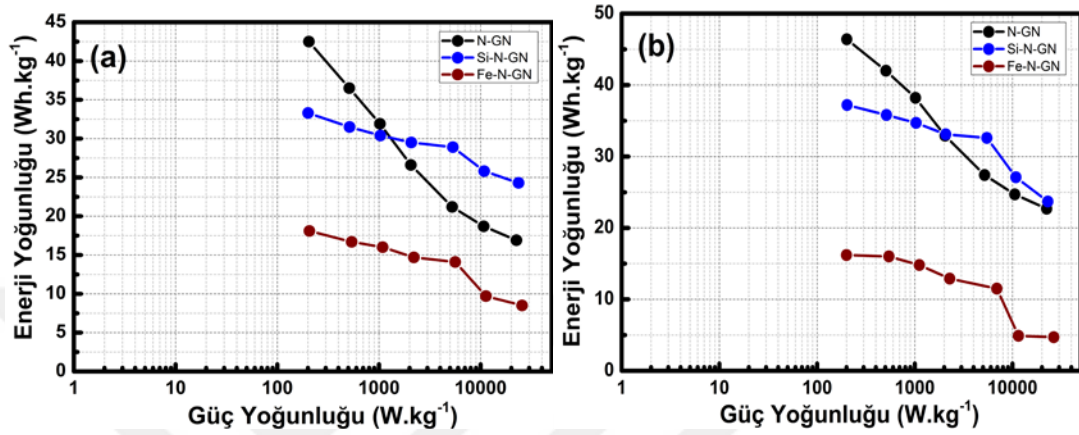


Şekil 4.125. N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN'nin 6,0 M KOH (a) ve 3,0 M H₂SO₄ (b) elektrolit çözeltilerinde farklı akım yoğunluklarında hesaplanan spesifik kapasitans değerlerinin karşılaştırılması

Karbon temelli elektrot malzemelerinin ticari süperkapasitörlerde kullanılabilirliğinin belirlenebilmesi için düşük akım yoğunluklarına ek olarak, yüksek akım yoğunluklarında da spesifik kapasitans değerlerinin karşılaştırılması yapılmaktadır (Oglou vd. 2022). Alkali koşullarda akım yoğunluğunun 0,2 A/g'den 1 A/g'a ulaşması ile N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN'nin başlangıç spesifik kapasitans değerlerinin sırasıyla % 25,01, % 8,51 ve % 11,4; 20 A/g'de ise % 60,2, % 27,1 ve % 52,9 oranında azaldığı gözlenmiştir (Şekil 4.125 (a)). N-GN'de gözlenen bu düşüşün, bu malzemenin yüksek yüzey alan ile yüksek azot içeriğine rağmen oldukça düşük mikro gözenek hacmi ile ilişkilidir. Ayrıca, her iki örnekle karşılaştırıldığında, N-GN'nin yaklaşık olarak eşdeğer oranda piridinik ve pirolitik azot içeriğinin bu düşüşte etkili olduğu düşünülmektedir. Piridinik azotun K⁺ iyonu ile güçlü bağlanma enerjisine sahip olması elektrolit iyonlarının elektrot arayüzeyinde yığılmasına neden olmaktadır (Xiao vd. 2013). Bu durum, iyonların arayüzeyden desorpsiyonunu zorlaştırmaktadır. Ancak, pirolitik azotun piridinik azota kıyasla K⁺ iyonu ile zayıf adsorpsiyon kuvveti ile tutunması etkili arayüzey oluşumuna katkı sağlamaktadır. Dolayısıyla, baskın azot fonksiyonel grubu pirolitik azot olan N-GN temelli malzemelerde yüksek spesifik kapasitans değerlerine ulaşılmaktadır (Hassan vd. 2013). Si-N-GN'nin akım yoğunluğu arttıkça spesifik kapasitans değerinin diğer örneklere göre daha az düşüşün gözlenmesi, bu örneğin yüzey alan ve mezo gözenek yapısına ve sınırlı mikro gözenek yapısının katkı sağladığı düşünülmektedir. Ayrıca, Si-N-GN'nin diğer örneklere kıyasla yüksek pirolitik azot içeriği ile yapısında bulunan Si-C ve Si-N bağlanma türlerinin de etkisinin de olduğu düşünülmektedir. Karbon ve azot atomundan farklı elektronegativiteye sahip silisyumun bu iki atom ile bağ yapması ile grafen yapısında kutuplanan bölgelerin sayısının arttığı düşünülmektedir. Bu durumun, elektrolit iyonlarının elektrot yüzeyine adsorpsiyonunu kolaylaştırdığı öngörülmektedir. Asidik elektrolit koşullarında akım yoğunluğunun 0,2 A/g'den 1 A/g'a ulaşması ile N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örnekleri başlangıç spesifik kapasitans değerlerinin sırasıyla % 17,7, % 6,6 ve % 12,6; 20 A/g'de ise % 48,9, % 36,3 ve % 70,5 oranında azaldığı gözlenmiştir (Şekil 4.125 (b)). N-GN'nin alkali koşullara kıyasla spesifik kapasitans değerindeki kısmi azalma, bu malzemenin yapısındaki piridin N-oksit varlığının hidrojen iyonu adsorpsiyonunu kolaylaştırması ile bağlantılıdır. Si-N-GN'nin alkali koşullarla karşılaştırıldığında akım yoğunluğunun artması ile asidik koşullarda kapasitans değerinde daha fazla azalma gözlenmesi, bu

örneğin oldukça sınırlı mikro gözenek yapısından hidrojen iyonunun desorpsiyonunun zorlaşması ile bağlantılıdır. Fe-N-GN örneği ise akım yoğunluğu arttıkça belirgin bir şekilde kapasitansının azaldığı ve 34,4 F/g'ye ulaştığı belirlenmiştir.

N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerinin 6,0 M KOH (a) ve 3,0 M H₂SO₄ (b) elektrolit çözeltisinde ve 0,2-20 A/g akım yoğunluğunda elde edilen Ragon eğrileri Şekil 4.126'da sunulmuştur.



Şekil 4.126. N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerinin 6,0 M KOH (a) ve 3,0 M H₂SO₄ (b) elektrolit çözeltisinde 0,2-20 A/g akım yoğunluğunda elde edilen Ragon eğrileri

0,2 A/g akım yoğunluğunda Si-N-GN ve Fe-N-GN'nin 6,0 M KOH elektrolit çözeltisinde enerji yoğunluğu sırasıyla 33,4 Wh/kg, 18,1 Wh/kg; 20 A/g akım yoğunluğunda güç yoğunluğu sırasıyla 22,5 kW/kg, 25,5 kW/kg; 3,0 M H₂SO₄ çözelti ortamında enerji yoğunluğu sırasıyla, 37,2 Wh/kg, 16,2 Wh/kg; güç yoğunluğu ise sırasıyla 23,0 kW/kg, 26,4 kW/kg olarak elde edilmiştir (Şekil 4.126). Bu değerler, N-GN'ye ek olarak, Si-N-GN ve Fe-N-GN'nin de ticari EDLC'de elektrot malzemesi olarak kullanılabilir olduğunu göstermektedir. Son yıllarda süperkapasitör elektrot malzemelerinin akım yoğunluğu arttıkça, enerji yoğunluğu değerlerinde gözlenen belirgin kayıpların azaltılması için yapılan çalışmaların önemi vurgulanmaktadır (Oglou vd. 2022). Asidik ve alkali koşullarda Si-N-GN'nin 20 A/g akım yoğunluğunda N-GN ve Fe-N-GN örneklerine kıyasla enerji yoğunluğunu belirgin bir şekilde koruduğu belirlenmiştir. Üstelik aynı örneğin akım yoğunluğunun artışı ile enerji yoğunluğundaki azalmanın oldukça az olduğu gözlenmiştir. Bu verilerin bu alanda yapılan çalışmalara katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında tek basamakta endüstriyel ölçekte katkılı grafen üretimine uygun olması nedeniyle, solvotermal yöntem kullanılarak N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN sentezleri gerçekleştirilmiştir. Sentez çalışmaları iki bölüme ayrılmış ve ilk olarak N-GN üretimi için optimum koşulların belirlenmesi çalışmaları yapılmıştır. Optimizasyon çalışmaları reaksiyon süresi, indirgen miktarı ve sıvı karışım pH koşulları olarak üçe ayrılmıştır. Optimizasyon çalışmaları kapsamında sentezleri yapılan tüm örnekler yapısal karakterizasyon uygulanarak yapı aydınlatmaları yapılmıştır.

Örneklerin morfolojik yapılarının belirlenebilmesi için SEM ve TEM görüntüleri alınmış ve grafene özgü karakteristik yapı tüm örneklerde elde edilmiştir. XPS spektrum verilerinden reaksiyon süresi ile paralel olarak azot içeriğinin arttığı (N-GN 72 sa. (% at. N, 4,04), N-GN 48 sa. (% at. N, 2,84) N-GN 24 sa. (% at. N, 0,55)) ve grafen iskelet yapısında kontrol edilebilir azot oranı elde edildiği belirlenmiştir. İndirgen sodyum miktarının grafen oluşumunda belirleyici olduğu, sodyum miktarının artması ile grafen oluşumunun tamamlandığı ve konjuge karbon içeriğinin yükseldiği de gözlenmiştir (N-GN 0,52 Na (C=C %54,6), N-GN 0,34 Na (C=C %52,4), N-GN 0,17 Na (C=C %51,6)). Sıvı karışımın pH koşullarının ayarlanması ile kontrol edilebilir yüzey alan ve gözenek dağılımının elde edildiği bulunmuştur (N-GN pH 13 (S_{BET} =1289,1 m²/g), N-GN pH 7 (S_{BET} =1049,8 m²/g), N-GN pH 1 (S_{BET} =2,12 m²/g)). Üstelik XRD ölçüm verilerinden tüm örneklerin grafeni oluşturan kristal yapıdaki grafitten farklı olarak amorf yapıda olduğu ve tabakalar arası uzaklığın katkılama ile arttığı tespit edilmiştir. Raman spektroskopisi ile tüm örneklerde katkılama sonucu grafen yapısında oluşan ve kusurlu bölgelerin varlığının delili olan D bandı belirgin bir şekilde gözlenmiştir.

Yapısal karakterizasyona ek olarak, sentezlenen örneklerin elektrokimyasal karakterizasyonu yapılmıştır. Bu kapsamda, örneklerin argon ve oksijen doyurulmuş 0,1 M HClO₄ ve 0,1 M KOH elektrolit çözelti koşullarında elektrokatalizör davranışları test edilmiştir. Asidik koşullarda, ticari Pt/C'ye kıyasla tüm örneklerin düşük ORR, alkali koşullarda ise N-GN pH 1 dışındaki tüm örneklerin belirgin ORR aktivitesi gösterdiği gözlenmiştir. Ayrıca, alkali koşullarda reaksiyon koşullarına bağlı olarak ORR etkinliğinin değiştiği ve reaksiyon süresinin 72 saat, karışım pH koşullarının 13 ve indirgen sodyum miktarının 0,52 mol olarak belirlenmesi ile elde edilen N-GN'de en yüksek E_o (0,92 V) ve E_{1/2} (0,83 V) değerine ulaşıldığı belirlenmiştir.

Elektrokimyasal karakterizasyon çalışmaları kapsamında tüm örneklerin 6,0 M KOH ve 3,0 M H₂SO₄ elektrolit çözelti koşullarında kapasitif davranışları da test edilmiştir. N-GN pH 1 dışındaki örneklerin voltamogramlarında yüksek akım yoğunluğu elde edilmiştir. GCD tekniği ile tüm örneklerin 0,2-20 A/g akım yoğunluğunda spesifik kapasitans, enerji yoğunluğu, güç yoğunluğu ve kulombik verim değerleri bulunmuştur. Örneklerin 0,2-20 A.g⁻¹ akım yoğunluğu aralığında 6,0 M KOH ve 3,0 M H₂SO₄ elektrolit çözeltilerinde sırasıyla 305,7 F/g-1,9 F/g, 333,9 F/g-1,20 F/g aralığında spesifik kapasitans, sırasıyla, 42,5 Wh/kg-0,27 Wh/kg, sırasıyla, 46,6 Wh/kg-0,16 W/kg aralığında spesifik enerji yoğunluğu, sırasıyla 0,19 kW/kg-24,17 kW/kg, 0,20 kW/kg-26,8 kW/kg spesifik güç yoğunluğu, sırasıyla, %81,8-%126,9, %91,6-%111,1 aralığında kulombik verim değerleri elde edilmiştir.

N-GN'nin elektrokatalizör etkinliği ve kapasitif davranışını arttırmak için azota ek olarak, Si-N-GN ile Fe-N-GN üretiminin yapılmasına karar verilmiştir. N-GN üretimi için reaksiyon süresinin 72 saat, karışım pH koşullarının 13 ve indirgen sodyum miktarının 0,52 mol olarak belirlenmesi ile yüksek yüzey alan ile mezo gözenek hacmi değerleri ile birlikte, yüksek azot içeriği ve yüksek bağlı piridinik azot oranının elde edildiği gözlenmiştir. Ayrıca, bu koşullarda üretilen N-GN'de alkali elektrolit çözeltisinde yüksek ORR aktivitesi ve spesifik kapasitans değerlerine ulaşılması nedeniyle Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerinin bu sentez koşullarında üretilmesine karar verilmiştir.

Si-N-GN sentezinde silisyum kaynağı TEOS, Fe-N-GN'de ise demir kaynağı $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$ kullanılarak solvotermal yöntemle sentez çalışması yapılmıştır. Her iki örneğin yapılarının aydınlatılması için yapısal karakterizasyon yapılmıştır. SEM görüntülerinde Si-N-GN pul pul dökülmüş birbirinden ayrı grafen plakalarından oluştuğu, Fe-N-GN'de ise grafen plakaları ile çevrili küre şeklinde Fe_xO_y kristal bileşik oluşumları elde edilmiştir. SEM-EDX ile silisyumun Si-N-GN yapısında homojen yayıldığı, Fe-N-GN'nin ise demir atomlarının kristal bileşik oluşumlarda yoğunlaştığı gözlenmiştir. Si-N-GN ve Fe-N-GN yüzey alan değerleri sırasıyla 523,2 m²/g ve 482,5 m²/g olarak bulunmuştur. Raman spektrum verilerinde D ve 2D bandı her iki örnek için gözlenmiş, örneklerin XRD desenleri incelediğinde N-GN yapısına silisyumun katkılanması ile 2θ kırınım açısının sola doğru kaydığı, Fe-N-GN'de ise demir kristal bileşiklerine ait keskin kırınım pikleri izlenmiştir. Yüksek çözünürlüklü XPS spektrum verilerinden Si-N-GN yapısında silisyum atomlarının bağlı oranının %2,28 (at.), Fe-N-GN'de ise demir atomlarının %1,8 (at.) olarak hesaplanmıştır.

N-GN örneklerinde olduğu gibi Si-N-GN ve Fe-N-GN numunelerine elektrokimyasal karakterizasyon uygulanmıştır. Argon ve oksijen ile doyurulmuş 0,1 M KOH elektrolit çözeltisinde örneklerin ORR etkinliği test edilmiştir. Bu kapsamda heteroatom türünün katkısının belirlenmesi için N-GN örneklerinin yakıt hücrelerinde, katot elektrokatalizörü olarak kullanılabilirliği için ise ticari Pt/C ile karşılaştırma yapılmıştır. N-GN ile karşılaştırıldığında Si-N-GN'nin E_o değeri 60 mV artmış ve Pt/C'ye 20 mV yaklaşmıştır. Fe-N-GN'de ise sınırlı bir artış gerçekleşmiştir (N-GN 0,92 V, Fe-N-GN 0,93 V). Örneklerin geniş potansiyel aralığında elektron transfer katsayıları hesaplanmış, N-GN, Si-N-GN, Fe-N-GN ve Pt/C için sırasıyla ortalama 2,59, 3,94, 3,17 ve 4,02 değerleri elde edilmiştir. N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN'nin metanole toleranslarının yüksek olduğu belirlenmiştir. Örneklerin oksijen ile doyurulmuş 0,1 M KOH elektrolit çözeltisinde, sabit potansiyelde (0,50 V RHE) 10.000 saniye boyunca yapılan dayanıklılık testi sonucu, Pt/C, N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerinin başlangıç akım yoğunluklarının sırasıyla %25,63, % 17,8, %19,54 ve %34,53 azaldığı belirlenmiştir.

Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerinin kapasitif davranışlarının belirlenmesi için 6,0 M KOH ve 3,0 M H₂SO₄ elektrolit çözelti koşullarında kapasitif davranışları test edilmiştir. Fe-N-GN ile karşılaştırıldığında Si-N-GN'nin her iki elektrolit çözeltisinde elde edilen voltamogramlarında yüksek akım yoğunluğuna ulaşıldığı, Fe-N-GN'de ise yapısında bulunan Fe_xO_y bileşiklerinin elektrotun elektriksel iletkenliğinin azaltması nedeniyle düşük elektrokimyasal performans sergilediği görülmüştür. N-GN örneklerinde olduğu gibi GCD tekniği ile Si-N-GN ve Fe-N-GN'nin 0,2-20 A/g akım yoğunluğunda spesifik kapasitans, enerji yoğunluğu, güç yoğunluğu ve kulombik verim

değerleri belirlenmiştir. Si-N-GN'nin N-GN ve Fe-N-GN örneklerine kıyasla, farklı akım yoğunluğu aralığında alkali ve asidik elektrolit çözeltilerinde enerji yoğunluğu ve spesifik kapasitans değerlerini büyük oranda koruduğu gözlenmiştir.

Sonuç olarak, bu çalışmada elektrokimyasal enerji depolama ve dönüşümü sistemlerinde elektrot malzemesi olarak kullanılabilecek N-GN temelli malzemelerin, sentezi, yapısal ve elektrokimyasal karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Tez çalışmasının asıl amacı olan kontrol edilebilir gözenek dağılımı ve azot içeriği ile yüksek yüzey alan değerlerine sahip katkılı grafenler sentezlenmiş ve bu malzemelerin süperkapasitörler ile yakıt hücrelerinde elektrot malzemesi olarak kullanılabilirlikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar N-GN pH 1 dışındaki tüm örneklerin süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanılmaya aday olduğu belirlenmiştir. Üstelik yakıt hücrelerinde N-GN örneklerinin ORR aktivitesinin ve iletkenliğin artırılmasında, Si-N-GN'nin ise doğrudan Pt/C'ye alternatif katot elektrokatalizörü olarak kullanılabileceği bulunmuştur. Sentezlenen tüm örneklerin yüzey kimyaları, morfolojik yapıları ve elektrokimyasal özellikleri nedeniyle, diğer elektrokimyasal enerji depolama ve dönüşümü sistemlerinde (metal iyon piller, metal hava pilleri, güneş hücreleri vb.) kullanılabilecek şekilde genişletilebileceği düşünülmektedir.

Tez çalışmasının devamı olarak N-GN pH 1 dışındaki tüm N-GN örneklerin ve Si-N-GN'den elde edilen yüksek spesifik kapasitans değerlerinin ticari EDLC ürünlerine göre belirgin bir şekilde yüksek olduğu için bu malzemelerin iki elektrotlu süperkapasitör cihazları yapılacaktır. Süperkapasitör cihazı tasarımında hücre bileşenlerinin tasarımı, üretilmesi ve elektrot kalınlığı optimize edilecektir. Ayrıca, bu prototiplerin simetrik ve/veya asimetrik elektrot konfigürasyonlarının da yapılması planlanmıştır. Her iki elektrot bileşiminde N-GN örneklerinin farklı yüzey alan ve gözenek yapıları ile yüzey kimyaları nedeniyle nihai kullanıcının istediği özellikleri sağlayacak çeşitlilikte ürün üretilmesine elverişli olduğu düşünülmektedir. Özellikle bu çalışmalarda yaklaşık olarak 800-1000 F/g spesifik kapasitans değerlerine ulaşılması ve böylece, lityum iyon pillere yaklaşık olarak eşdeğer enerji yoğunluğu aralığının elde edilmesi öngörülmektedir. Ancak, Si-N-GN'nin henüz literatürde sentez çalışmalarının ve süperkapasitör elektrot malzeme olarak uygulamasının araştırılmadığının belirlenmesi ve bu numunede farklı akım yoğunluklarında sınırlı kapasite azalmasının gözlenmesinden dolayı bu çalışmalarda Si-N-GN'ye öncelik verilmesi kararlaştırılmıştır.

Fe-N-GN'nin 6,0 M KOH elektrolit koşullarında sınırlı, 3,0 M H₂SO₄'de ise oldukça zayıf kapasitif davranış gösterdiği belirlenmiştir. Bu örneğin NaNO₃, Na₂SO₄ ve Li₂SO₄ nötr elektrolit çözeltilerinde kapasitif davranışı incelenecektir.

İlerleyen çalışmalarda, Si-N-GN'nin yaklaşık olarak Pt/C'ye eşdeğer E₀ değeri ile bu malzemede Pt/C'ye nazaran yüksek metanol tolerans, yüksek mekanik dayanım ile sınır akım yoğunluğu elde edildiği için, Si-N-GN'nin katot elektrot bileşiminde olduğu PEM yakıt hücresi prototipi de yapılacaktır.

6. KAYNAKLAR

- Abaza, A., El-Sehiemy, R.A., Mahmoud, K. Lehtonen, M. and Darwish, M.M.F. 2021. Optimisal Estimation of Proton Exchange Membrane Fuel Cells Parameter Based on Coyote Optimization Algorithm. *Appl. Sci.*, Vol 11: (2052), 1-15.
- Abbas, Q., Mirzaeian, M., Hunt, M.R.C, Hall, P. and Raza, R. 2020. Current State and Future Prospects for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems. *Energies*, Vol:13, 1-41.
- Abdallah, T., Lemordant, D. and Montigny, B.C. 2012. Are room temperature ionic liquids able to improve the safety of supercapacitors organic electrolytes without degrading the performances?. *Journal of Power Sources*, Vol: 201, 353-359.
- Adu, K., Rajagopalan, R., Kaschalk, C. and Randal C. 2019. CNT flexible membranes for energy storage and conversion systems. *MRS Communications*. 1-5.
- Ambrosi, A., Chua, C.K., Bonanni, A. and Pumera, M. 2014. Electrochemistry of Graphene and Related Materials. *Chemical Rewievs*, 114, 7150-7188.
- Aricó, A.S., Bruce, P., Scrosati, B., Tarascon, J.M.and Schalkwijk, W.V. 2005. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. *Nature*, Vol: 4, 366-377.
- Bai, R.G., Muthoosmay, K., Manicham, S. and Alnaqbi, A.H. 2019. Graphene-based 3D scaffolds in tissue engineering: fabrication, applications, and future scope in liver tissue engineering. *International Journal of Nanomedicine*, Vol:14, 5753-5783.
- Barbir, F. 2006. PEM Fuel Cells. N. Sammes (Ed), Fuel Cell Technology Reaching Towards Commercialization. Nature, Switzerland AG. Part of Springer Nature. 27-51 s.
- Bayram, E., Yilmaz, G. and Mukerjee, S. 2016. A solution-based procedure for synthesis of nitrogen doped graphene as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction reactions in acidic and alkaline electrolytes. *Applied Catalyst B: Enviromental*, Vol: 192, 26-34.
- Béguin, F. and Frąckowiak, E. 2001. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon*, Vol: 39, 937-950.
- Béguin, F. and Frąckowiak, E. 2013. Supercapacitors: Materials, Systems and Applications. Wiley-VCH. Weinheim, Germany. 560 p.
- Béguin, F., Presser, V., Balducci, A. and Frąckowiak, E. 2014. Carbons and Electrolytes for Advanced Supercapacitors. *Advanced Materials*, Vol:26, 2219-2251.
- Bian, Y., Wang, H., Hu, J., Liu, B., Liu, D. and Dai, L. 2020. Nitrogen-rich holey graphene for efficient oxygen reduction reaction. *Carbon*, Vol:162, 66-73.
- Bird, L., Lew, D., Milligan, M., Carlini, E.M., Estanqueiro, A., Flynn, D., Lazaro-Gomez, E., Holttinen, H., Menemenlis, N., Orths, A., Eriksen, P.B., Smith, J.C., Soder, L., Sorensen, P. Altiparmarmakis, A., Yasuda, Y. and Miller, J. 2016. Wind and solar energy curtailment: A rewiev of international experience. *Renewable and Sustainable Energy Rewievs*, Vol: 65, 577-586.

- Brandt, A., Pohlmann, S., Varzi, A., Balducci, A. and Passerini, S. 2013. Ionic liquids in supercapacitors. *Materials Research Society*, Vol: 38, 554-559.
- Bunch, J.S., Zande, A.M., Verbridge, S.S., Frank, I.W., Tanenbaum, D.M., Parpia, J.M., Craighead, H.G. and McEuen, P.L. 2007. Electromechanical Resonators from Graphene Sheets. *Science*, 315 (5811): 490-493.
- Burgess, M., Burgos, K.H., Simpson, B.H., Lichtenstein, T., Avetian, S., Nagarjuna, G., Cheng, K.J., Moore, J.S. and López, J.R. 2016. Scanning Electrochemical Microscopy and Hydrodynamic Voltammetry of Charge Transfer Mechanisms on Redox Active Polymers. *Journal of The Electrochemical Society*, Vol:163 (4), H3006-H3013.
- Byon, H.R., Suntivich, J. and Horn, Y.S. 2011. Graphene-Based Non-Noble-Metal Catalyst for Oxygen Reduction Reaction in Acid. *CHEMISTRY OF MATERIALS*, Vol: 23, 3421-3428.
- Candelaria, S.L., Shao, Y., Zhou, W., Li, X., Xiao, J., Zhang, J.G., Wang, Y., Liu, J., Li, J and Cao, G. 2011. Nanostructured carbon for energy storage and conversion. *Nanoenergy*, Vol:1, 195-220.
- Chen, S., Li, Z. and Li, W. 2021. Integrating high share of renewable energy into power system using customer-sited energy storage. *Renewable and Sustainable Energy*, Vol:143, 1-12.
- Chen, X., Yu, L., Wang, S., Deng, D. and Bao, X. 2017. Highly active and stable iron site confined in graphene nanosheets for oxygen reduction reaction. *Nano Energy*, Vol: 32, 353-358.
- Chen, Z., Higgins, D., Yu, A., Zhang, L. and Zhang, J. 2011. A review on non-precious metal electrocatalyst for PEM fuel cells. *Energy & Environmental Science*, Vol: 4, 3167-3192.
- Choi, H.J., Jung, S.M., Seo, J.M., Chang, D.W., Dai, L. and Baek, J.B. 2012. Graphene for energy conversion and storage in fuel cells and supercapacitors. *Nano Energy*, Vol:1, 534-551.
- Choucair, M., Thordarson, P. and Stride, J.A. 2008. Gram-scale production of graphene based on solvothermal synthesis and sonication. *Nature Nanotechnology*, Vol:4, 30-33.
- Chowdhury, C. and Datta, A. 2018. Silicon Doped Nitrogen Coordinated Graphene as Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction. *J. Phys. Chem. C*, (122): 48, 27233–27240.
- Chua, C.K. and Pumera, M. 2014. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. *Chem. Soc. Rev.*, Vol:43, 291-312.
- Cox, P., Betts, R., Jones, C. *et al.* 2000. Acceleration of global warming due to carbon-cycle feedbacks in a coupled climate model. *Nature*, 408, 184–187.
- Cui, H., Zheng, J., Yang, P., Zhu, Y., Wang, Z. and Zhu, Z. 2015. Understanding the Formation Mechanism of Graphene Frameworks Synthesized by Solvothermal and Rapid Pyrolytic Based on an Alcohol –Sodium Hydroxide System. *ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES*, Vol:7, 11230-11238.

- Çögenli, M.S. 2020. Sıvı beslemeli yakıt pili uygulamaları için katalizör sentezi ve karakterizasyonu. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, 202 s.
- Dai, L., Xue, Y., Qu, L., Choi, H.J. and Baek, J.B. 2014. Metal-Free Catalyst for Oxygen Reduction Reaction. *Chem. Rev*, 115 (11): 4823–4892.
- Dawouda, H.D., Altahtamounia, T.M., Zaghoa, M.M. and Bensalahb, N. 2017. A brief overview of flexible CNT/PANI supercapacitors. *Mater. Sci. Nanotechnolgy*, 1 (2): 23-36.
- Dehghani-Sanij, A.R., Dehghani, S.R., Naterer, G.F and Muzycha, Y.S. 2017. Marine icing phenomena on vessels and offshore structures: Prediction and analysis. *Ocean Engineering*, Vol:143, 1-23.
- Deng, D., Pan, X., Yu, L., Cui, Y., Jiang, Y., Qi, J., Li, W.X., Fu, Q., Ma, X., Xue, Q., Sun, G. and Bao, X. 2011. Toward N-Doped Graphene via Solvothermal Synthesis. *Chemistry of Materials*, Vol: 23, 1188-1193.
- Devillers, N., Jemei, S., Péra, M.C., Bienaimé, D. and Gustin, F. 2014. Review of characterization methods for supercapacitor modelling. *Journal of Power Sources*, Vol: 246, 596-608.
- Dong, H., Lin, B., Gilmore, K., Hou, T., Lee, S.T. and Li, Y. 2015. Theoretical investigations on SiC₂ siligraphene as promising metal-free catalyst for oxygen reduction reaction. *Journal of Power Sources*, Vol:299, 371-379.
- Du, Q., Zheng, M., Zhang, L., Wang, Y., Chen, J., Xue, L., Dai, W., Ji, G. and Cao, J. 2010. Preparation of functionalized graphene sheets by a low-temperature thermal exfoliation approach and their electrochemical supercapacitive behaviors. *Electrochimica Acta*, 55 (12): 3897-3903.
- Dumont, J.H., Martinez, U., Artyushkova, K., Purdy, G.M., Dattelbaum, A.M., Zelenay, P., Mohite, A., Atanassov, P. and Gupta, G. 2019. Nitrogen-doped Graphene Oxide Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction. *ACS APPLIED NANO MATERIALS*, Vol: 2, 1675-1682.
- Dunn, B., Kamath, H. and Tarascon, J.M. Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices. 2011. *Science*, Vol:334, 928-935.
- Eda, B.G. and Chhowalla, M. 2010. Chemically Derived Graphene Oxide: Towards Large-Area Thin Film Electronics and Optoelectronics. *Advanced Materials*, Vol: 22, 2392-2415.
- Edwards, R.S. and Coleman, K.S. 2013. Graphene synthesis: relationship to applications. *Nanoscale*, Vol: 5, 38-51.
- Faisal, S. N., Haque, E., Noorbehesht, N., Zhang, W., Harris, A. T., Church, T. L. and Minett, A. I. Pyridinic and graphitic nitrogen-rich graphene for high-performance supercapacitors and metal-free bifunctional electrocatalysts for ORR and OER. *RSC Advance*, 7, 17950-17958.
- Fırtına, İ. 2008. Doğrudan metanol yakıt pillerinde kullanılacak yeni katalizörlerin hazırlanması ve tanımlanması. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, 128 s.

- Fu, X., Jin, J., Liu, Y., Wei, Zhiyang., Pan, F., and Zhang, J. Efficient Oxygen Reduction Electrocatalyst Based on Edge-Nitrogen-Rich Graphene Nanoplatelets. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6 (6): 3930-3936.
- Gao, H., Song, L., Guo, W., Huang, L., Yang, D., Wang, F., Zuo, Y., Fan, X., Liu, Z., Gao, W., Vajtai, R., Hackenberg, K. and Ajayan, P.M. 2012. A simple method to synthesized continuous large area nitrogen-doped graphene. *Carbon*, Vol:50, 4476-4482.
- Gautier, D.L., Bird, K.J., Charpentier, R.R., Grantz, A., Houseknecht, D.W., Klet, T.R., Moore, T.E., Pitman, J.K., Schenk, C.J., Schuenemeyer, J.H., Sørensen, K., Tennyson, M.E., Valin, Z.C. and Wandrey, C.J. 2009. Assessment of Undiscovered Oil and Gas in the Arctic. *Science*, Vol: 324, 1-6.
- Gong, K., Du, F., Xia, Z., Durstock, M. and Dai, L. 2009. Nitrogen-Doped Carbon Nanotube Arrays with High Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction. *Science*, 323, 760-763.
- Gong, K., Yan, Y., Zhang, M., Su, L., Xiong, S. and Mao, L. 2005. Electrochemistry and Electroanalytical Applications of Carbon Nanotubes: A Review. *Analytical Sciences*, Vol:21, 1383-1393.
- González, A., Goikolea, E., Barrena, J. A. and Mysyk, R. 2016. Review on supercapacitors: Technologies and materials, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58, 1189-1206.
- Greeley, J., Stephens, I.E.L., Bondarenko, A.S., Johansson, T.P., Hansen, H.A., Jaramillo, T.F., Rossmeisl, J., Chorkendorff, I. and Nørkov, J.K. 2009. Alloys of platinum and early transition metals as oxygen reduction electrocatalyst. *Nature Chemistry*, Vol:1, 552-556.
- Guney, M.S. and Tepe, Y. 2017. Classification and assessment of energy storage systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol:75, 1187-1197.
- Gupta, B., Notarianni, M., Mishra, N., Shafiei, M., Iacopi, F. and Motta, N. 2014. Evolution of epitaxial graphene layers on 3C SiC/Si (111) as a function of annealing temperature in UHV. *Carbon*, Vol: 68, 563-572.
- H. J. Choi, S. M. Jung, J. M. Seo, D. W. Chang, L. Dai and J.B. Baek. 2012. Graphene for energy conversion and storage in fuel cells and supercapacitors. *Nano Energy*, 1 (4): 534-551.
- Hadjipaschalis, Ioannis., Poullikkas, A. and Efthimiou, V. Overview of current and future energy storage technologies for electric power applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13, 1513-1522.
- Hall, P. J., Mirzaeian, M., Fletcher, S.I., Sillars, F.B., Rennie, A.J.R., Shitta-Bey, G.O., Wilson, G., Cruden, A. and Carter, R. 2010. Energy storage in electrochemical capacitors: designing functional materials to improve performance. *Energy & Environmental Science*, Vol:3, 1238-1251.
- Hassan, F. M. Chabot, V. Li, J. Kim, B. K. Ricardez-Sandoval L. and Yu, A. 2013. Pyrolytic-structure enriched nitrogen doped graphene for highly efficient next generation supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 2904-2912.

- Hassan, F.M., Batmaz, R., Li, J., Wang, X., Xiao, X., Yu, A. and Chen, Z. 2015. Evidence of covalent synergy in silicon-sulfur-graphene yielding highly efficient and long-life lithium-ion batteries. *Nature COMMUNICATIONS*, Vol:6, 1-11.
- He, Q. and Mukerjee, S. 2010. Electrocatalysis of oxygen reduction on carbon-supported PtCo catalysts prepared by water-in-oil micro-emulsion. *Electrochimica Acta*, Vol:55, 1709-1719.
- Hossain, S., Abdalla, A.M., Suhaili, S.B.H., Kamal, I., Shaikh, S.P.S., Dawood, M.K. and Azad, A.K. 2020. Nanostructured graphene materials utilization in fuel cells and batteries: A review. *Journal of Energy Storage*, 1-30.
- Hou, J., Shao, Y., Ellis, M.W., Moore, R.B. and Yi, B. 2011. Graphene-based electrochemical energy conversion and storage: fuel cells, supercapacitors and lithium ion batteries. *Chem. Chem. Phys*, 13, 15384–15402.
- Hou, J., Shao, Y., Ellis, M.W., Moore, R.B. and Yi, B. 2011. Graphene-based electrochemical energy conversion and storage: fuel cells, supercapacitors and lithium ion batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol:13, 15384-15402.
- Huang, Y., Zhu, M., Huang, Y., Pei, Z., Li, H., Wang, Z., Xue, Q. and Zhi, C. 2016. Multifunctional Energy Storage and Conversion Devices. *Adv. Mater.*, 28: 8344-8364.
- Ibrahim, K.S. 2013. Carbon nanotubes-properties and applications: a review. *Carbon Letters*, 14 (3): 131-144.
- Iqbal, A.K, Sakib, N., Iqbal, A.K.M.P, Nuruzzaman, D.M. 2020. Graphene-based nanocomposites and their fabrication, mechanical properties and applications. *Materialia*, Vol: 12, 1-22.
- Iqbal, S., Khatoon, H., Pandit, A.H. and Ahmad, S. 2019. Recent development of carbon based materials for energy storage devices. *Materials Science for Energy Technologies*, Vol:2, 417-428.
- İnal, G.İ.İ. 2016. Biyokütle temelli aktif karbonların elektrokimyasal çift tabaka kapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanımı. Doktora tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 236 s.
- Jaouen, F., Proietti, E., Lefèvre, M., Chenitz, R., Dodelet, J.P., Wu, G., Chung, H. T., Johnston, C. M. and Zelenay, P. 2010. Recent advances in non-precious metal catalysis for oxygen-reduction reaction in polymer electrolyte fuel cells. *Energy & Environmental Science*, 4, 114-130.
- Jeon, I.Y. et al. 2012. Edge-carboxylated graphene nanosheets via ball milling. *PNAS*, 109 (15): 5588-5593.
- Jeong, H. M., Lee, J. W. Shin, W. H., Choi, Y. J., Shin, H. J., Kang, J. K. and Choi, J. W. 2011. Nitrogen-Doped Graphene for High-Performance Ultracapacitors and Importance of Nitrogen-Doped Sites at Basal Planes. *Nano Letters*, 11 (6): 2472-2477.
- Kang, S., Jang, J., Pawar, R.C., Ahn, S.H. and Lee, C.S. 2018. Low temperature fabrication of Fe₂O₃ nanorod film coated with ultra-thin g-C₃N₄ for a direct z-scheme exerting photocatalytic activities. *RSC Advances*, Vol: 8, 33600-33613.

- Karaman, C. 2020. Yüksek Enerji Yoğunluğu Gerektiren Uygulamalar için Grafen Temelli Monolit Elektrotların Üretilmesi, Karakterizasyonu ve Potansiyel Uygulama Alanlarının İncelenmesi. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 237 s.
- Katsnelson, M.I. 2007. Graphene: carbon in two dimensions. *Materialstoday*, 10 (1-2): 20-27.
- Khajuria, A. and Ravindranath, N.H. 2012. Climate Change Vulnerability Assessment: Approaches DPSIR Framework and Vulnerability Index. 3(1): 1-7.
- Kim, B.J., Lee, D.U., Wu, J., Higgins, D., Yu, A. and Chen, Z. 2013. Iron-and Nitrogen-Functionalized Graphene Nanosheet and Nanoshell Composites as a Highly Active Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction. *J. Phys. Chem. C*, 117 (50): 26501–26508.
- Kirubakaran, A. Jain, S. and Nema, R.K. 2009. A review on fuel cell technologies and power electronic interface. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13, 2430-2440.
- Kopelevich, B.Y. and Esquinazi, P. 2007. Graphene Physics in Graphite. *Advanced Materials*, Vol: 19, 4559-4563.
- Kroto, H.W., Heath, J.R., Brien S.C.O, Curl, R.F and R.E. 1985. Smalley. C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*, Vol:318, 162-163.
- Kudin, K.N., Ozbas, B., Schniepp, H.C., Prud'homme, R.K., Aksay, I.A. and Car, R. 2008. Raman Spectra of Graphite Oxide and Functionalized Graphene Sheets. *Nano Letters*, 8 (1): 36-41.
- Kumar, N.A. and Baek, J.B. 2015. Doped graphene supercapacitors. *Nanotechnology*, Vol: 26, 1-16.
- Kumar, R., Sahoo, S., Joanni, E., Singh, R.K., Maegawa, K., Tan, W.K., Kawamura, G., Kar, K.K. and Matsuda, A. Heteroatom doped graphene engineering for energy storage and conversion. *Materials Today*, Vol:39, 47-65.
- Kutscher, C.F., Milford, J.B and Kreith, F. 2019. Principles of Sustainable Energy Systems (Third Edition). 1-629.
- Kuzmin, A.V. and Shainyan, B.A. 2020. Single Si-Doped Graphene as a Catalyst in Oxygen Reduction Reactions: An In Silico Study. *ACS OMEGA*, Vol:5, 15268-15279.
- Lee, H.K., Park, J.H., Kim, D.Y. and Lee, T.H. 2003. A study on the characteristic of the diffusion layer thickness and porosity of the PEMFC. *Journal of Power Sources*, Vol: 131, 200-206.
- Lee, J., Kim, H., Kim, A. and Jung, H. 2020. Nitrogen-doped mesoporous graphene with fine-tuned pore size in a few nanometer-scale for supercapacitor applications. *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol: 293, 1-9.
- Lee, M.S., Choi, H.J., Baek, J.B. and Chang, D.W. 2016. Simple solution-based synthesis of pyridinic-rich nitrogen-doped graphene nanoplatelets for supercapacitors. *Applied Energy*, Vol: 195, 1071-1078.

- Lee, M.S., Whang, D.R., Song, Y.H., Kim, J.T., Yang, M.H., Choi, U.H. and Chang, D.W. 2019. Effects of pyridine and pyrrole moieties on supercapacitive properties on imine-rich nitrogen-doped graphene. *Carbon*, vol: 152, 915-923.
- Lee, W., Lim, G. and Ko, H. 2021. Significant thermoelectric conversion efficiency enhancement of single layer graphene with substitutional silicon dopants. *Nano Energy*, Vol:87, 1-9.
- Lemes, G., Sebastián, D., Pastor, E. and Lázaro, M.J. 2019. N-doped graphene catalysts with high nitrogen concentration for the oxygen reduction reaction. *Journal of Power Source*, Vol:438, (227036), 1-10.
- Li, L., Wu, Z., Yuan, S. and Zhang, X.B. 2014. Advances and challenges for flexible energy storage and conversion devices and systems. *Energy & Environmental Science*, Vol:7, 2101-2122.
- Li, S., Hu, Y., Xu, Q., Sun, J., Hou, B. and Zhang, Y. 2012. Iron-and nitrogen-functionalized graphene as a non-precious metal catalyst for enhanced oxygen reduction in air-cathode microbial fuel cell. *Journal of Power Sources*, Vol: 213, 265-269.
- Li, X., Zhang, B., Yan, X., Zhang, Y., Deng, X. and Zhang, S. 2019. Fe, N-doped graphene prepared by NH_3 plasma with a high performance for oxygen reduction reaction. *Catalysis Today*, Vol: 337, 97-101.
- Li, Z., Li, X., Zong, Y., Tan, G., Sun, Y., Lan, Y., He, M., Ren, Z. and Zheng, X. 2017. Solvothermal synthesis of nitrogen-doped graphene decorated by superparamagnetic Fe_3O_4 nanoparticles and their applications as enhanced synergistic microwave absorbers. *Carbon*, Vol: 115, 493-502.
- Liang, X., Chen, M., Pan, G., Wu, J. and Xia, X. 2019. New carbon for electrochemical energy storage and conversion. *Functional Materials Letter*, 12 (4): 1-5.
- Libich, J., Máca, J., Vondrák, J., Čech, O. and Sedlářiková, M. 2018. Supercapacitors: Properties and applications. *Journal of Energy Storage*, Vol: 17, 224-227.
- Lister, S. and McLean, G. 2004. PEM fuel cell electrodes. *Journal of Power Sources*, Vol: 130, 61-76.
- Liu, B.C., Li, F., Ma, L.P. and Cheng, H.M. 2010. Advanced Materials for Energy Storage. *Advanced Energy Materials*, Vol: 22, E28-E62.
- Liu, C.F., Liu, Y.C., Yi, T.Y. and Hu, C.C. 2019. Carbon materials for high-voltage supercapacitors. *Carbon*, Vol: 145, 529-548.
- Liu, D., Fu, C., Zhang, N., Zhou, H. and Kuang, Y. 2016. Three-Dimensional Porous Nitrogen doped Graphene Hydrogel for High Energy Density supercapacitors. *Electrochimica Acta*, Vol: 213, 291-297.
- Liu, J., Shao, M., Chen, X., Yu, W., Liu, X. and Qian, Y. 2003. Large-Scale Synthesis of Carbon Nanotubes by an Ethanol Thermal Reduction Process. *JACS Communication*, Vol:125, 8088-8089.
- Liu, K., Peng, Z., Wang, H., Ren, Y., Liu, D., Li, J., Tang, Y. and Zhang, N. 2017. $\text{Fe}_3\text{C}@/\text{Fe/N}$ Doped Graphene-Like Carbon Sheets as a Highly Efficient Catalyst in Al-Air Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 164(6): F475-F483.

- Liu, M., Qin, Z. Yang, X., Lin, Z. and Guo, T. 2019. Fabricating controllable hierarchical pores on smooth carbon sheet for synthesis of supercapacitor materials. *Vacuum*, Vol: 168, 1-7.
- Liu, R., Wang, Y. and Wu, X. 2020. Two-dimensional nitrogen and oxygen Co-doping porous carbon nanosheets for high volumetric performance supercapacitors. *Microporous and Mesoporous Material* 295, 1-7.
- Liu, W.W., Chai, S.P., Mohamed, A.R. and Hashim, U. 2014. Synthesis and characterization of graphene and carbon nanotubes: A review on the past and recent developments. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol:20, 1171-1185.
- Liu, X. and Dai, L. 2016. Carbon-based metal-free catalysts. *Nat. Rev. Mater.*,1, 1-12.
- Lu, L., Han, X., Li, J., Hua, J. and Quyang, M. 2012. A review on the key issues for lithium-ion battery management in electric vehicles. *Journal of Power Sources*, Vol:226, 272-288.
- Lu, Y., Huang, Y., Zhang, M. and Chen, Y. 2014. Nitrogen-Doped Graphene Materials for Supercapacitor Applications. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol:14, 1134-1144.
- Luo, G., Liu, L., Zhang, J., Li, G., Wang, B. And Zhao, J. 2013. Hole Defects and Nitrogen Doping in Graphene: Implication for Supercapacitor Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5 (21): 11184-11193.
- Lü, X., Wu, J., Lin, T., Wan, D., Huang, F., Xie, X. and Jiang, M. 2011. Low-temperature rapid synthesis of high-quality pristine or boron-doped graphene via Wurtz-type reductive coupling reaction. *Journal of Materials Chemistry*, Vol: 21, 10685-10689.
- Lv, R., dos Santos, M.C., Antonelli, C., Feng, S., Fujisawa, K., Berkdemir, A., Silva, R.C., Elías, A.L., Lopez, N.P., Uñas, L., Terrones, H. and Terrones, M. 2014. Large-Area Si-Doped Graphene: Controllable Synthesis and Enhanced Molecular Sensing. *Advanced Materials*, Vol: 26, 7593-7599.
- Lyth, S.M., Nabae, Y., Islam, N.M., Hayakawa, T., Kuroki, S., Kakimoto, M. and Miyata, S. 2012. Solvothermal Synthesis of Nitrogen-Containing Graphene for Electrochemical Oxygen Reduction in Acidic Media. *E-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, Vol: 10, 29-32.
- Ma, R., Lin, G., Zhou, Y., Liu, Q., Zhang, T., Shan, G., Yang, M. and Wang, J. 2019. A review of oxygen reduction mechanisms for metal-free carbon-based electrocatalysts. *npj Computational Materials*, 5 (78): 1-15.
- Ma, R., Ren, X., Xia, B.Y., Zhou, Y., Sun, C., Liu, Q., Liu, J. and Wang, J. 2016. Novel synthesis of N-doped graphene as an efficient electrocatalyst towards oxygen reduction. *Nano Research*, Vol:9, 808-819.
- Ma, R., Zhou, Y., Li, P., Chen, Y., Wang, J. and Liu, Q. 2016. Self-Assembly of Nitrogen-doped Graphene-Wrapped Carbon Nanoparticles as an Efficient Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction. *Electrochimica Acta*, Vol:216, 347-354.

- MacFarlane, D.R., Tachikawa, N., Forsyth, M., Pringle, J.M., Howlett, P.C., Elliot, G.D., Davis, J., Watabane, M. Simon, P. and Angell, C.A. 2014. Energy applications of Ionic Liquids. *Energy & Environmental Science*, Vol:7, 232-250.
- Maiti, K., Kim, N.H. and Lee, J.H. 2021. Strongly stabilized integrated bimetallic oxide of Fe₂O₃-MoO₃ Nano-crystal entrapped N-doped graphene as a superior oxygen reduction reaction electrocatalyst. *Chemical Engineering Journal*, Vol: 410, 1-13.
- Manthiram, A., Murugan, A.V., Sarkar, A. and Muraliganth, T. 2008. Nanostructured electrode materials for electrochemical energy storage and conversion. *Energy & Environmental Science*, 1, 621-638
- McAllister, M.J., Li, J.L., Adamson, D.H., Schniepp, H.C., Abdala, A.A., Liu, J., Alonso, M.H., Milius, D.L., Car, R., Prud'homme, R.K. and Aksay, I.A. 2007. Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite. *Chem. Mater*, Vol: 19, 4396-4404.
- Mei, Z. and Dai, L. 2012. Carbon nanomaterials as metal-free catalysts in next generation fuel cells. *Nano energy*, 1, 514-517.
- Mernagh, T.P. 2013. A Review of Australian Salt Lakes and Assessment of their Potential for Strategic Resources. Report: 2013/39
- Mirzaeian, M., Abbas, Q., Ogwu, A., Hall, P., Goldin, M., Mirzaeian, M. and Jirandehi, H.F. 2017. Electrode and electrolyte materials for electrochemical capacitors. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (40): 25565-25587.
- Moumaneix, L., Fontana, S., Dossot, M., Lapicque, F. and Hérold, C. 2020. Nitrogen-doped graphenic foam synthesized by solvothermal-based process: Effect of pyrolysis temperature on the material properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol: 300, 1-10.
- Mukherjee, S., Ren, Z. and Singh, G. 2018. Beyond Graphene Anode Materials for Emerging Metal Ion Batteries and Supercapacitors. *Nano-Micro Lett*, 10 (70): 1-27.
- Muñoz, B.R. and Alexandre, C.G. 2013. Review of CVD Synthesis of Graphene. *WILEY-VCH*, Vol:19, 297-322.
- Nathan, D.M.G.T. and Boby, S.J.M. 2017. Hydrothermal preparation of hematite nanotubes/reduced graphene oxide nanocomposites as electrode material for high performance supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, Vol: 700, 67-74.
- Neto, A.H.C., Guinea, F., Peres, N.M.R., Novoselov, K.S. and Geim, A.K. 2009. The electronic properties of graphene. *REVIEWS OF MODERN PHYSICS*, Vol: 81, 109-162.
- Nørkov, J.K., Rossmeisl, J., Logadottir, A., Lindqvist, L., Kitchin, J.R., Bligaard, T. and Jónsson, H. 2004. Origin of Overpotential for Oxygen Reduction at an Fuel-Cell Cathode. *J. Phys. Chem. B*, 108, 17886-17892.
- Oglou, R.C., Gokce, Y., Yagmur, E., Ghobadi, T.G.U. and Aktas, Z. 2022. Highly stable Megalopolis lignite based N and S self-doped hierarchically porous

- activated carbons for high performance supercapacitors and ash content effects on performance. *Journal of Energy Storage*, Vol:46, 1-10.
- Pan, F., Cao, Z., Zhao, Q., Liang, H. and Zhang, J. 2014. Nitrogen-doped porous carbon nanosheets made from biomass as highly active electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Journal of Power Sources*, Vol:272, 8-15.
- Pandolfo, A.G. and Hollenkamp, A.F. 2006. Carbon properties and their role in supercapacitors. *Journal of Power Sources*, Vol: 157, 11-27.
- Park, J.S., Shin, D.O., Lee, C.S., Lee, Y.G., Kim, J.Y., Kim, K.M. and Shin, K.W. 2018. Mesoporous Perforated Co_3O_4 Nanoparticles with A Thin Carbon Layer for High Performance Li-ion Battery Anodes. *Electrochimica Acta*, Vol:264, 376-385.
- Patchovkii, S., Tse, J.S., Yurchenko, S.N., Zhechkov, L., Heine, T. and Seifert, G. 2005. Graphene nanostructures as tunable storage media for molecular hydrogen. *PNAS*, 102 (30): 10439-10444.
- Peighambaroust, S.J., Rowshanzamir, S. and Amjadi, M. 2010. Review of the proton Exchange membranes for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol:35, 9349-9384.
- Piñero, E.R., Azaïs, P., Cacciaguerra, T., Amorós, D.C., Solano, A.L. and Béguin, F. 2005. KOH and NaOH activation mechanisms of multiwalled carbon nanotubes with different structural organisation. *Carbon*, Vol: 43, 786-795.
- Pivovar, B. 2019. Catalyst for fuel cell transportation and hydrogen related uses. *Nature Catalysis*, Vol:2, 562-565.
- Qu, L., Liu, Y., Baek, J.B. and Dai, L. 2011. Nitrogen- Doped Graphene as Efficient Metal-Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction in Fuel Cells. *ACS NANO*, 4 (3): 1321-1326.
- Quan, B., Yu, S.H., Chung, D.Y., Jin, A., Park, J.H., Sung, Y.E. and Piao, Y. 2014. Single Source Precursor-based Solvothermal Synthesis of Heteroatom-doped Graphene and Its Energy Storage and Conversion Applications. *Scientific Reports*, 4 (5639): 1-6.
- Raccichini, R., Varzi, A., Passerini, S. *et al.* 2015. The role of graphene for electrochemical energy storage. *Nature Mater.*, 14, 271–279.
- Raju, A.P.A., Lewis, A., Derby, B., Young, R.J., Kinloch, I.A., Zan, R. and Novoselov, S. 2014. Wide-Area Strain Sensors based upon Graphene-Polymer Composite Coatings Probed by Raman Spectroscopy. *Advanced Functional Materials*, Vol:24, 2865-2874.
- Ramasse, Q.M., Seabourne, C.R., Kepaptsoglou, D.M., Zan, R., Bangert, U. And Scott, A.J. 2012. Probing the Bonding and Electronic Structure of Single Atom Dopants in Graphene with Electron Energy Loss Spectroscopy. *Nano Lett.*, 13 (10): 4989–4995.
- Rao, C.N.R, Gopalakishnan, K. and Govindaraj, A. 2014. Synthesis, properties and applications of graphene doped with boron, nitrogen and other elements. *Nano Today*, Vol:9, 324-343.

- Rivera, L.M., Fajardo, S., Arévalo, C., García, G. and Pastor, E. 2017. S-and N-Doped Graphene Nanomaterials for the Oxygen Reduction Reaction. *catalysts*,7 (9): 1-12.
- Ruiz, V., Blanco, C., Santamaría, R., Galán, J.M.J., Escibano, A.S. and Reinoso, F.R. 2007. Carbon molecular sieves as model active electrode materials in supercapacitors. *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol:110, 431-435.
- Saha, D. and Kienbaum, M.J. 2019. Role of oxygen, nitrogen and sulfur functionalities on the surface of nanoporous carbons in CO₂ adsorption: A critical review. *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol:287, 29-55.
- Schwierz, F. 2010. Graphene transistors. *Nature Nanotechnology*, 487-496.
- Shabbir, I. and Mirzaeian, M. 2016. Feasibility analysis of different cogeneration systems for a paper mill to improve its energy efficiency. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (37): 16535-16548.
- Shao, M., Chang, Q., Dodelet, J.P. and Chenitz, R. 2016. Recent Advances in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Chem. Rev.*,116 (6): 3594-3657.
- Sharaf, O.Z. and Orhan, M.F. 2014. An overview of fuel cell technology: Fundamental and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol: 32, 810-853.
- Sheng, Z.H., Gao, H.L., Bao, W.J., Wang, F.B. and Xia, X.H. 2012. Syntesis of boron doped graphene for oxygen reduction reaction in fuel cells. *Journal of Materials Chemistry*, Vol:22, 390-395.
- Siburian, R., Sari, D.R., Gultom, J., Sihotang, H., Raja, S.L., Gultom, J. and Supeno, M. 2018. Performance of graphite and graphene as electrodes in primary cell battery. *International Conference on Science and Technology*, 1116, 1-7.
- Skoog, D.A., Holler, F.J. and Crouch, S.R. 2016. Principle of Instrumental Analysis. United State of America, 1-985 p.
- Śliwak, A., Grzyb, B., Diez, N. and Gryglewicz, G. 2017. Nitrogen-doped reduced graphene oxide as electrode material for high rate supercapacitors. *Applied Surface Science*, Vol: 399, 265-271.
- Stambouli, A.B. and Traversa, E. 2002. Fuel cells, an alternative to standard sources of energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol: 6, 297-306.
- Su, H. and Hu, Y.H. 2020. Recent advances in graphene-based materials for fuel cell applications. *Energy Sci. Eng.*, 9(7): 1-25.
- Sun, L., Wang, X., Wang, Y. and Zhang, Q. 2017. Roles of carbon nanotubes in novel energy storage devices. *Carbon*, Vol:122, 462-474.
- Sun, Y., Wu, Q. and Shi, G. 2011. Graphene based new energy materials. *Energy & Enviromental Science*, Vol:4, 1113-1132.
- Şahin, A. 2013. Yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere nanokompozit membran sentezi ve karakterizasyonu. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, 240 s.

- Talukder, N., Wang, Y., Nunna, B.B. and Lee, E.S. 2021. Nitrogen-doped graphene nanomaterials for electrochemical catalysis/reactions: A review on chemical structures and stability. *Carbon*, Vol: 185, 198-214.
- Tanaka, S., Kern, R.S., Davis, R.F., Wendelken, J.F. and Xu, J. 1996. Vicinal and on-axis surfaces of 6H-SiC(0001) thin films observed by scanning tunnelling microscopy. *Surface Science*, Vol:350, 247-253.
- Tanrıverdi, A. 2015. Hidrotermal yöntemle üretilen indirgenmiş grafen oksit/bor katkılı ZnO kompozit maddesinin süperkondensatör performansı. Doktora tezi, Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş, 79 s.
- Ullah, S., Shi, Q., Zhou, J., Yang, X., Ta, H.Q., Hasan, M., Ahmad, N.M., Fu, L., Bachmatiuk, A. and Rummeli, M.H. 2020. Advances and Trends in Chemically Doped Graphene. *Advanced Materials Interfaces*, 7 (24): 1-23.
- Vermisoglou, E.C., Giannakopoulou, T., Romanos, G., Giannouri, M., Boukos, N., Lei, C., Lekakou C. and Trapalis, C. 2015. Effect of hydrothermal reaction time and alkaline conditions on the electrochemical properties of reduced graphene oxide. *Applied Surface Science*, 358, 100-109.
- Vichard, L., Steiner, N.Y., Zerhouni, N. and Hissel, D. 2021. Hybrid fuel cell system degradation modeling methods: A comprehensive review. *Journal of Power Sources*, Vol:506, 1-16.
- Vikkisk, M., Kruusenberg, I., Joost, U., Shulga, E., Kink, I. and Tammeveski, K. 2014. Electrocatalytic oxygen reduction on nitrogen-doped graphene in alkaline media. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol:147, 369-376.
- Wang, H., Maiyalagan, T. and Wang, X. 2012. Review on Recent Progress in Nitrogen-Doped Graphene: Synthesis, Characterization, and Its Potential Applications. *ACS Catalysis*, Vol: 2, 781-794 s.
- Wang, K., Li, L., Zhang, T. and Liu, Z. 2014. Nitrogen-doped graphene for supercapacitor with long-term electrochemical stability. *Energy*, Vol:70, 612-617.
- Wang, K., Xu, M., Gu, Y., Gu, Z., Liu, J. and Fan, Q.H. 2017. Low-temperature plasma exfoliated n-doped graphene for symmetrical electrode supercapacitors. *Nano Energy*, Vol: 31, 486-494.
- Wang, X., Sun, G., Routh, P., Kim, D.H., Huang, W. and Chen, P. 2014. Heteroatom-doped graphene materials: synthesis, properties and applications. *Chem. Soc. Rev*, Vol:43, 7067-7098.
- Wang, X., Zhi, L. and Mullen, K. 2007. Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Nano Letters*, 8 (1): 323-327.
- Wang, Y., Tong, X., Guo, X., Wang, Y., Jin, G. and Guo, X. 2013. Large scale production of highly-qualified graphene by ultrasonic exfoliation of expanded graphite under the promotion of $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ decomposition. *NANOTECHNOLOGY*, Vol: 24, 1-5.
- Wang, Y., Yang, P., Zheng, L., Shi, X. and Zheng, H. 2020. Carbon nanomaterials with sp^2 or/and sp hybridization in energy conversion and storage applications: A review. *Energy Storage Materials*, Vol: 26, 349-370.

- Wanger, T.C. 2011. The Lithium future-resources, recycling, and enviroment. *Conversation Letters*, Vol:4, 202-206.
- Watabane, M. and Tryk, D.A. 2017. Fuel Cells: An Overview with Emphasis on Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Electrochemical Science for a Sustainable Society*. K.Uosaki (ed.), Japan, 51-94.
- Wen, Z., Wang, X., Mao, S., Bo, Z., Kim, H., Cui, S., Lu, G., Feng, X. and Chen, J. 2012. Crumpled Nitrogen-Doped Graphene Nanosheets with Ultrahigh Pore Volume for High-Performance Supercapacitor. *Adv. Mater.*, Vol: 24, 5610-5616.
- Xiao, N., Lau, D., Shi, W., Zhu, J., Dong, X., Hng, H.H. and Yan, Q. 2013. A simple process to prepare nitrogen-modified few-layer graphene for a supercapacitor electrode. *Carbon*, Vol: 57, 184-190.
- Xie, K. and Wei, B. 2014. Materials and Structures for Stretchable Energy Storage and Conversion Devices. *Advanced Materials*, Vol: 22, 1-26.
- Xie, Y., Sheng, X., Xie, D., Liu, Z., Zhang, X. and Zhong, L. 2016. Fabricating graphene hydrogels with controllable pore structure via one-step chemical reduction process. *Carbon*, Vol: 109, 673-680.
- Xu, H. Ma L, and Jin, Z. 2018. Nitrogen-doped graphene: Synthesis, characterizations and energy applications. *Journal of Energy Chemistry*, 27 (1): 146-160.
- Xu, X., Yan, X., Zhong, Z., Kang, L. and Yao, J. 2019. The construction of porous graphene tri-doped with B,N and Co for enhanced oxygen reduction reaction. *Carbon*, Vol:145, 311-320.
- Xue, Y., Chen, H. Qu, J. and Dai, L. 2015. Nitrogen-doped graphene by ball-milling graphite with melamine for energy conversion and storage. *2 D Mater.*, 2 (4): 1-7.
- Yadav, R. and Dixit, C.K. 2017. Synthesis, characterization and prospective applications of nitrogen-doped graphene: A short review. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 2 (2): 141-149.
- Yamashita, T. and Hayes, P. 2008. Analysis of XPS spectra Fe^{+2} and Fe^{+3} ions in oxide materials. *Applied Surface Science*, Vol:254, 2441-2449.
- Yang, W., Ni, M., Ren, X., Tian, Y., Li, N., Su, Y. and Zhang, X. 2015. Graphene in Supercapacitor Applications. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, Vol: 20, 416-428.
- Yanık, M.O. 2016. Yeni tip iletken polimer-grafen kompozitlerinin süperkapasitör uygulamaları. Yüksek Lisans Tezi, Niğde Üniversitesi, Niğde, 65 s.
- Yoo, H.D., Markevich, E., Salitra, G., Sharon, D. and Aurbach, D. 2014. On the challenge of developing advanced technologies for electrochemical energy storage and conversion. *Materials Today*, 17 (3): 110-121.
- Yoo, J.J. et. al. 2011. Ultrathin Planar Graphene Supercapacitors. *Nano Letters*, 11 (4): 1423-1427.
- Yoshio, M., Wang, H., Fukuda, K., Hara, Y. and Adachi, Y. 2000. Effect of Carbon Coating on Electrochemical Performance of Treated Natural Graphite as

- Lithium-Ion Battery Anode Material. *Journal of The Electrochemical Society*, Vol:147 (4): 1245-1250.
- Yu, G., Xie, X., Pan, L., Bao, Z. and Cui, Y. 2013. Hybrid nanostructured materials for high-performance electrochemical capacitors. *Nano energy*, Vol: 2, 213-234.
- Zafar, Z., Ni, Z.H., Wu, X., Shi, Z.X., Nan, H.Y., Bai, J. and Sun, L.T. 2013. Evolution of Raman spectra in nitrogen doped graphene. *Carbon*, Vol: 61, 57-62.
- Zakaria, Z., Kamarudin, S.K. and Wahid, K.A. 2020. Fuel cells as an advanced alternative energy source for the residential sector applications in Malaysia. *INTERNATIONAL JOURNAL OF ENERGY RESEARCH*, 45 (4): 5032-5057.
- Zhang, L.L. and Zhao, X.S. 2009. Carbon-based materials as supercapacitors electrodes. *Chemical Society Review*, Vol: 38, 2520-2531.
- Zhang, X., Wang, X.G., Xie, Z. and Zhou, Z. 2016. Recent progress in rechargeable alkali metal-air batteries. *Green Energy & Environment*, Vol:1, 4-17.
- Zhang, Y., Ge, J., Wang, L., Wang, D., Ding, F., Tao, X. and Chen, W. 2013. Manageable N-doped Graphene for High Performance Oxygen Reduction Reaction. *SCIENTIFIC REPORTS*, 3 (2771): 1-8.
- Zhao, B., Liu, P., Jiang, Y., Pan, D., Tao, H., Song, J., Fang, J., Fang, T. and Xu, W. 2012. Supercapacitor performances of thermally reduced graphene oxide. *Journal of Power Sources*, Vol:198, 423-427.
- Zheng, Y., Jiao, Y., Jaronies, M., Jin, Y. and Qiao, S.Z. 2012. Nanostructured Metal-Free Electrochemical Catalyst for Efficient Oxygen Reduction. *NANO small MICRO*, 8 (23): 3550-3566.
- Zhi, M., Xiang, C., Li, J., Li, M. and Wu, N. 2013. Nanostructured carbon-metal oxide composite electrodes for supercapacitors: a review. *Nanoscale*, Vol: 5, 72-88.
- Zhu, C. and Dong, S. 2013. Recent progress in graphene-based nanomaterials as advanced electrocatalyst towards oxygen reduction reaction. *Nanoscale*, Vol:5, 1753-1767.
- Zhu, B.Y., Murali, S., Cai, W. Li, X., Suk, J.W., Potts, J.R. and Ruoff, R.S. 2010. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, And Applications. *Advanced Materials*, Vol: 22, 3906-3924.
- Zhu, C. and Dong, S. 2013. Recent progress in graphene-based nanomaterials as advanced electrocatalysts towards oxygen reduction reaction. *Nanoscale*, Vol:5, 1753-1767.
- Zu, L., Zhang, W., QU, L., Liu, L., Li, W., Yu, A. and Zhou, D. 2020. Mesoporous Materials for Electrochemical Energy Storage and Conversion. *Advanced Energy Materials*, 10 (38): 1-14.

ÖZGEÇMİŞ

Çağdaş KIZIL

ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Doktora 2016-2022	Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Antalya
Yüksek Lisans 2013-2016	Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Antalya
Lisans 2006-2010	Akdeniz Üniversitesi Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Antalya

ESERLER

Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler

1. Karaman, C., Aktaş, Z., Bayram, E., Kızıl, Ç., and Karaman, O. 2020. Correlation Between the Molecular Structure of Reducing Agent and pH of Graphene Oxide Dispersion On the Formation of 3-D Graphene Networks. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 9 (7): 1-11.
2. Bayram E., Kızıl Ç., Ayrancı E. 2018. Flow-through electrosorption process for removal of 2,4-D pesticide from aqueous solutions onto activated carbon cloth fixed-bed electrodes. *WATER SCIENCE AND TECHNOLOGY*, 77 (3): 848-854.

Ulusal hakemli dergilerde yayımlanan makaleler

1. Ünal, O., Bayram, E., Kızıl, Ç., Ünal, A., Antep, M.V. ve Bayram, B. 2020. Kristal Viole, Kobalt (II) Nitrat ve Krom (III) Nitrat Moleküllerinin Sulu Çözeltilerinden Cüruf Üzerine Adsorpsiyonunun Araştırılması. *Turkish Journal of Nature and Science*, Vol: 9, 126-134.
2. Kızıl, Ç., Bayram, E., Ünal, O., Ünal, A., Çetin, S.A. ve Aydemir E. 2020. Grafen Oksit (GO), Azot Katkılanmış Grafen Oksit (NGN-OKSİT) ve Azot Katkılanmış Grafen (NGN)'in Antikanser Etkilerinin Araştırılması. *Eriyes Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 36 (2): 193-203.
3. Denizci, E., Parmaksız, T., Unal, A., Bayram, E. ve Kızıl, Ç. 2018. Grafen Üretiminde Ucuz ve Çevreci Yeni Bir Yöntem. *Bilim Armonisi*, 1 (1): 19-29.

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler

1. Çırçırılı B., Özkan A., Bayram E., Kızıl Ç., Girişken H., Özcan G., Azot Katkılı Grafen (N- Grafen), İndirgenmiş Grafen Oksit (r-Grafen Oksit) ve İlaç Katkılı Grafenin (Epirubicin-Grafen) A431 (Epidermal Karsinom) / A549 (Akciğer Kanseri) Hücre Dizileri Üzerindeki Antikanser Etkilerinin Karşılaştırılması. 1st Eurasia Biochemical Approaches & Technologies (EBAT) Congress, Antalya, TÜRKİYE, 27-30 Ekim 2018, 50-50 pp.
2. Bayram E., Kızıl Ç., Ayrançi E. Flow-Through Electrosorption Process for Removal of 2,4-D Pesticide from Aqueous Solutions onto Activated Carbon Cloth Fixed Bed Electrodes. IWA 2nd Regional Symposium on Water, Wastewater and Environment, İzmir, TÜRKİYE, 22-24 Mart 2017, 806-813 pp.
3. Yavuz, H., Sivri, Ç., Kızıl, Ç. Development Of A Novel Delivery System Using Graphene Supported Nanofibers For Controlled Transdermal Release Of Testosterone. 9th Central European Conference CEC 2017 (Fibre – Grade Polymers, Chemical Fibres and Special Textiles), 11-13.09.2017, Technical University, Liberec, Czech Republic.
4. Bayram E., Kızıl Ç. Solvothermally synthesis and characterization of nitrogen doped graphene based electrocatalyst for oxygen reduction reactions in alkaline electrolytes. 3RD Emerging 2 D Materials & Graphene Conference. İstanbul TÜRKİYE, 20-21 Ekim 2016, 55-55 pp.

2. Patentler

1. Çağdaş KIZIL, Edip BAYRAM ve Zehra KURU. Azot Katkılanmış Grafen Üretimi. Türk Patent Kurumu, Patent No: TR 2018 19187 B, Patent Tescil Tarihi: 21.10.2020
2. Çağdaş KIZIL, Edip BAYRAM ve Zehra KURU. Enerji Depolama Birimlerinde Kullanılmak Üzere Grafen İçeren Bir Anot Elektrot ve Bunun Üretimi. Türk Patent Kurumu, Patent No: TR 2020 05475 B, Patent Tescil Tarihi: 21.04.2021
3. Çağdaş KIZIL, Edip BAYRAM ve Zehra KURU. METHOD FOR NITROGEN-DOPED GRAPHENE PRODUCTION. Başvuru No: 17/056,003, US 2021/0206641 A1. ABD Patent.
4. Çağdaş KIZIL, Edip BAYRAM ve Zehra KURU, METHOD FOR NITROGEN-DOPED GRAPHENE PRODUCTION. 02.09.2021. ÇİN Halk Cumhuriyeti Patent. Patent Numarası: CN 112351951 A.