



Süperkapasitör performansını artırmak için grafitik karbon nitrür /grafen hibrit yapılarının kullanılması

Using graphitic carbon nitride/graphene hybrid structures to improve supercapacitor performance

Buse Sert¹ , Ersan Harputlu^{2,*} 

¹ Tarsus Üniversitesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, 33400, Tarsus Türkiye

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

Öz

Uygun morfolojiye ve mükemmel iletkenliğe sahip yüksek verimli, düşük maliyetli hibrit nanoyapılar tasarlamak, elektrokimyasal depolama cihazlarında kullanılan elektrotlar için umut vericidir. Bu çalışma, süperkapasitör (SK) uygulamaları için grafitik karbon nitrür ($g-C_3N_4$) ve indirgenmiş grafen oksit hidrojel (rGOH) yapılarından oluşan üç boyutlu (3B) hibrit yapının üretimi ve elektrokimyasal çalışmalardan elde edilen sonuçları içermektedir. Bilindiği üzere, süperkapasitörde spesifik kapasitans miktarının artırılması yapıda kullanılan elektrot-elektrolit arasındaki temas yüzeyi ile doğru orantılıdır. Bu yüzden, rGOH yapısının yüksek yüzey alanı ve termal stabiliteye sahip olması, $g-C_3N_4$ 'ün de süperkapasitörlerde elektrokimyasal aktiviteyi arttırmasından dolayı, mevcut yapılar bir araya getirilerek elde edilen elektrotun spesifik kapasitans değeri ölçülmüştür. Süperkapasitör olarak kullanılacak bu elektrotun üretilmesiyle, yüksek spesifik kapasitans değeri elde edilmiştir. Elektrokimyasal çalışmalar sonucunda, $g-C_3N_4@rGOH$ hibrit yapısının 5 mVs⁻¹ tarama hızında 157.4 F/g yüksek kapasitans değeri elde edilmiştir. Ayrıca 1000 döngüde %112'lik benzersiz bir döngüsel stabilite performansı sergilemiştir.

Anahtar kelimeler: Grafitik karbon nitrür, Enerji depolama, Süperkapasitör, Hibrit elektrot

1 Giriş

Son zamanlarda süperkapasitörler, hızlı şarj-deşarj olmaları, mükemmel çevrim kararlılığı, yüksek güç yoğunluğu ve düşük maliyet gibi özelliklerinden dolayı geleneksel dielektrik kapasitörlere göre oldukça dikkat çekmektedir [1,2]. Elektrokimyasal süperkapasitörler, enerji depolama sistemleri olarak üç farklı şekilde sınıflandırılabilir; elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler (EDLC), psödokapasitörler (faradaik) ve hibrit kapasitörlerdir. EDLC'ler performanslarını çift katmanlı kapasitanstan alır ve enerjiyi elektrostatik olarak depolamaktadır. Faradaik ultrakapasitörler, hızlı yüzey redoks reaksiyonları yoluyla enerjiyi depolar [3]. Çok daha verimli enerji depolama ve dönüştürme cihazlarına duyulan ihtiyaç, araştırmacıları, benzersiz enerji depolama cihazlarının geliştirilmesi için yeni malzemeleri araştırmaya

Abstract

Designing high-efficiency, low-cost hybrid nanostructures with suitable morphology and excellent conductivity is promising for electrodes used in electrochemical storage devices. This study includes the results obtained from electrochemical studies and the production of a three-dimensional (3D) hybrid structure consisting of graphitic carbon nitride ($g-C_3N_4$) and reduced graphene oxide hydrogel (rGOH) structures for supercapacitor (SC) applications. As it is known, increasing the amount of specific capacitance in the supercapacitor is directly proportional to the contact surface between the electrode and the electrolyte used in the structure. Therefore, since the rGOH structure has a high surface area and thermal stability, and $g-C_3N_4$ increases the electrochemical activity in supercapacitors, the specific capacitance value of the electrode obtained by combining the existing structures was measured. By producing this electrode to be used as a supercapacitor, a high specific capacitance value was obtained. As a result of electrochemical studies, a high capacitance value of 157.4 F/g was obtained at 5 mVs⁻¹ scanning speed of the $g-C_3N_4@rGOH$ hybrid structure. It also demonstrated an unmatched cyclic stability performance of 112% at 1000 cycles.

Keywords: Graphitic carbon nitride, Energy storage, Supercapacitor, Hybrid electrode

ve tasarlamaya teşvik etmektedir. Mn_2O_3 [4], Cu_3P [5], FeP [6] vb. gibi farklı birçok yarı iletken malzeme elektrot olarak hazırlanmış ve önemli ölçüde yüksek enerji depolama performansı gösteren süperkapasitörlerde kullanılmıştır. Fakat süperkapasitör çalışmalarında kullanılan en popüler malzemelerden biri, geniş yüzey alanı, yüksek elektrik iletkenliği, yüksek mekanik mukavemet gibi yapısal esneklik sergilemesi nedeniyle grafen ve grafen bazlı hibrit yapılar olarak karşımıza çıkmaktadır [7].

İki boyutlu (2B) grafen yapısına ve özelliklerine sahip olan grafitik karbon nitrür ($g-C_3N_4$), yüksek termal ve kimyasal stabiliteleri nedeniyle fotokatalist uygulamalarda, süper kapasitör, lityum iyon piller, katı elektrolitler ve lityum metal anotlar gibi fotoelektrokimya alanında büyük ilgi görmüştür [8, 9]. $g-C_3N_4$, çoğu karbon tabanlı malzeme ile karşılaştırıldığında, elektron açısından zengin özelliklere

sahiptir [10]. Grafen bazlı türevlerle karşılaştırıldığında ise, tipik bir metal içermeyen polimerik yarı iletken olan g-C₃N₄, fizikokimyasal kararlılık özellikleri, çevreye zarar vermemesi gibi benzersiz diğer avantajlarada sahiptir [11]. Yüksek azot içermesi sebebiyle de tercih edilen g-C₃N₄, bazı elektrokimyasal aktif malzemelerle birleştirilip iletkenliğini arttırmak amacıyla, hibrit yapılarda sıklıkla kullanılmıştır [12]. g-C₃N₄ içeren kompozitlerin, saf g-C₃N₄'e göre daha iyi elektriksel iletkenlik gösterdiği, daha iyi yapı bütünlüğüne sahip olduğu, yüksek yüzey alanı ve gelişmiş elektrokimyasal stabilite gibi avantajları olduğu bilinmektedir. Hamed Soltani vd [13] MnO₂/g-C₃N₄ heteroyapılı elektrotların süper kapasitif performansı üzerindeki etkisini araştırmışlardır. MnO₂/g-C₃N₄ elektrotlarının elektrokimyasal kapasitif performansları, döngüsel voltametri (CV), galvanostatik şarj/deşarj testleri ve elektrokimyasal empedans spektrumları (EIS) ile değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, hazırlanan tüm MnO₂/g-C₃N₄ kompozit elektrotların SC performansının saf MnO₂ ve saf g-C₃N₄ elektrotlardan daha yüksek olduğunu ortaya koymuştur. Sentezlenen MnO₂/g-C₃N₄ elektrotlarının spesifik kapasitesinin en yüksek 87.6 F/g olarak bulunmuşlardır. Ghulam Nabi vd [14] araştırmasında ise, elektrokimyasal performansı iyileştirmek amacıyla g-C₃N₄, TiS₂ ve TiS₂/g-C₃N₄ kompozitini kolay bir hidrotermal yöntemle sentezlemiştir. TiS₂ ve TiS₂/g-C₃N₄ kompozitlerinin elektrokimyasal performansı, 2M KOH elektrolitinde üçlü elektrot sistemi kullanılarak çalışılmıştır. 2500 döngüden sonra kapasitesinin %87 döngüsel stabilite göstererek, süperkapasitörlerde kullanılabilecek bir elektrot aday olduğunu ispatlamışlardır.

Bu çalışmada, rGOH tabanlı, yüksek verimli, düşük maliyetli 3B'lu g-C₃N₄ katkılı rGOH hibrit nanoyapılar üretilmiş ve elektrokimyasal çalışmaları yapılmıştır. g-C₃N₄, süperkapasitörlerin elektrokimyasal aktivitesini arttırmada önemli bir rol oynaması sebebiyle seçilirken, süperkapasitörlerindeşarj kapasitesini arttırmanın yanı sıra geniş yüzey alanı ve iyi iletkenliği sebebiyle de rGOH tercih edilmiştir. g-C₃N₄'ün yapısal ve morfolojik analizi sırasıyla; XRD ve SEM ile yapılırken, bu nanokompozit malzeme üzerindeki fonksiyonel gruplar FTIR spektroskopisi ile incelenmiştir. g-C₃N₄@rGOH hibrit yapısının yüzey alanı BET analiziyle belirlenirken, elde edilen elektrotların elektrokimyasal performansı döngüsel voltmetre (CV) kullanılarak ölçülmüştür.

2 Materyal ve metot

2.1 Kullanılan kimyasallar

Üre (Ph.Eur., >99.5%), Etanol, Doğal grafit, Sülfürik asit (H₂SO₄), Nitrik asit (HNO₃), Potasyum permanganat (KMnO₄), Potasyum Hidroksit (KOH), Hidrojen peroksit (H₂O₂), Askorbik asit, NMP (N-metil pirolidon).

2.1.1 Grafen oksit sentezi, g-C₃N₄ sentezi

GO, modifiye Hummers (Kovtyukhova vd., 1999) yöntemi ile sentezlenmiştir. g-C₃N₄ 58 g üre'nin kül fırını içerisinde 580 0C'de (5 0C/dk) 3 saatlik sıcaklığa maruz bırakılarak Şekil 1'deki gibi elde edildi. Oluşan g-C₃N₄'ün saflandırma işlemi, fırından çıkan ürünün 0.1M nitrik asit

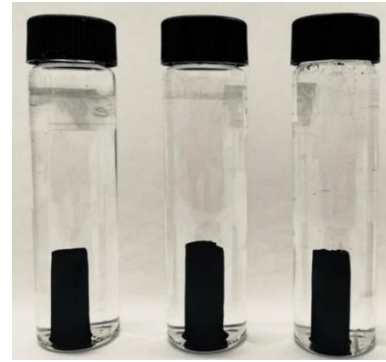
(HNO₃) çözeltisi ile yıkanarak yapılmıştır. Ortamdaki asiti uzaklaştırmak için g-C₃N₄ en az üç kez saf su ile yıkanmış, ortam pH'ı 5-6 arasında gelene kadar bu işlem devam etmiştir. Son olarak, g-C₃N₄ 70 0C etüvde kurumaya bırakılmıştır [15].



Şekil 1. g-C₃N₄'ün sentez şeması

2.1.2 g-C₃N₄@rGOH nanokompozit yapısından hidrojel hazırlanması

Öncelikle sabit miktarda alınan GO (30 mg), saf su (15 mL) içerisinde iyice dağılına kadar (1 saat), oda sıcaklığında ultrasonikasyonda bekletildi. Farklı oranlarda alınan g-C₃N₄ miktarları (30 mg/ 60 mg/ 15 mg) 10 mL saf su içerisinde ayrı bir yerde karıştırılmıştır. Her iki karışımda iyice dağıldıktan sonra birleştirilmiştir. Farklı oranlardaki g-C₃N₄/GO karışımına askorbik asit (60 mg) eklenerek 1 saat daha ultrasonikasyonda bekletilmiştir. Sonuçta, hazırlanan malzemeler otoklavda, 180 0C'de 24 saat ısıtılması ile Şekil 2'de görüldüğü gibi g-C₃N₄@rGOH oluşmuştur.



Şekil 2. g-C₃N₄@rGO hidrojeller

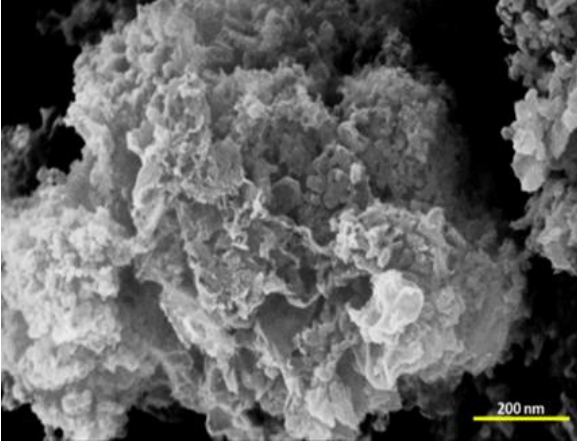
2.1.3 Kompozit elektrotun hazırlanması

Bu çalışmada elektrotun elektrokimyasal davranışı döngüsel voltametri (CV) cihazında yapılmıştır. CV ölçümünde kullanılacak çalışma elektrotu (g-C₃N₄@rGOH) ağırlıkça % 90 aktif malzeme (10 mg), ağırlıkça % 10 PVDF, N-metil prolidon (NMP) (1 mL) çözgeni içinde hazırlanmıştır. Bu karışım, hidrotermal yöntemle karbon kaplı nikel köpük üzerine düzgünce kaplanmış, vakumlu etüvde 24 saat 80 0C'de kurutulmuştur. Ölçüm için hazırlanan CV hücresi çalışma elektrotu, karşıt elektrot ve referans elektrotu 6 M KOH elektrolit içerisine daldırılmıştır.

3 Bulgular ve tartışma

3.1 $g-C_3N_4$ karakterizasyon yöntemleri

$g-C_3N_4$ 'ün SEM görüntülerinden ise yüzey morfolojisine ait detaylar görülmüştür. Bu nano yapı, tipik katmanlı ve yığılmış yapılar ile birlikte üst üste binen katmanlar, düzensiz ve çıkıntılı bir yapı göstermiştir (Şekil 3) Nano boyutlu parçacık benzeri bir yapı gösteren $g-C_3N_4$ eşit olmayan sıcaklık dağılımından dolayı homojen dağılım sergilenmemiştir.



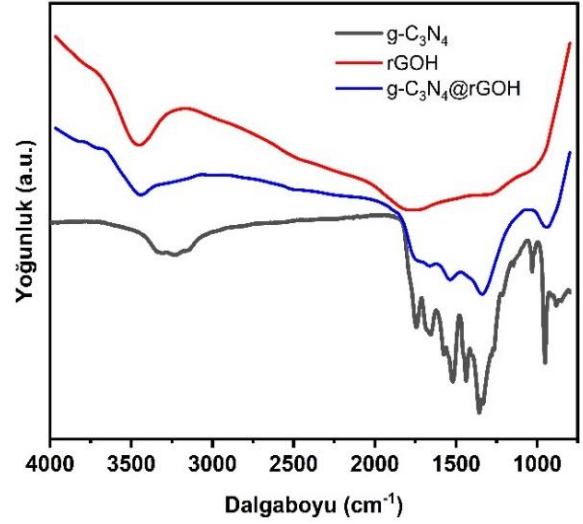
Şekil 3. $g-C_3N_4$ 'ün SEM görüntüsü

Şekil 4' de, $g-C_3N_4$, rGOH ve $g-C_3N_4@rGOH$ 'ın FTIR spektrumlarını göstermektedir. $g-C_3N_4$ yapısındaki C-N bağlarının gerilme titreşimleri $1200-1650\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkmaktadır. $806-885\text{ cm}^{-1}$ aralığında değişen pikler, sırasıyla triazin halka germe ve N-H bant deformasyon modlarına atfedilmektedir [16]. rGOH için; 1450 cm^{-1} 'deki zirve, oksitlenmemiş grafit alanların iskelet titreşiminden kaynaklanmaktadır [17]. $3300-3445\text{ cm}^{-1}$ 'deki tepe noktası ise OH gerilme titreşimlerinden kaynaklanan yoğun bir tepe noktasıdır [18,19] ve $1800-1000\text{ cm}^{-1}$ arasında çok daha düşük yoğunluktaki diğer tepe noktaları görülmektedir. Bu durum FT-IR verilerinde, hidrotermal indirgemenin ardından artık oksijen içeren fonksiyonel grupların hidroksil ve epoksi grupları olarak görülmektedir [20]. $g-C_3N_4@rGOH$ 'ın FTIR spektrumlarını tespit edilen pikler neredeyse ortak olup, 3445 cm^{-1} deki rGOH'a ait pikin biraz daha genişlediği görülmektedir [21]. Açıkça, $\sim 1231\text{ cm}^{-1}$ 'deki C-O-C tepe noktası, araştırılan tüm $g-C_3N_4@rGOH$ nanokompoziti için gözlemlenebilir. Ayrıca bu durum rGOH yüzeyindeki çıkarılmamış -OH gruplarının çapraz olarak kullanılabilirliğini gösterir. Bu nedenle, rGOH ve $g-C_3N_4$ 'ü birbirine bağlayan bağlayıcılar, nanokompozitin bant aralığının daralmasına neden olur [22].

3.2 $g-C_3N_4@rGOH$ hibrit yapısının karakterizasyonu

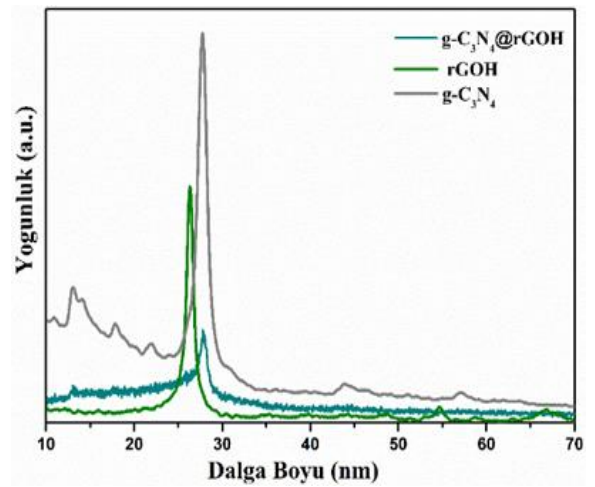
Ürenin $580\text{ }^\circ\text{C}$ 'de termal polimerizasyonu sonucunda sentezlenmesiyle oluşan $g-C_3N_4$ 'ün kristal yapısı, toz XRD analizi kullanılarak incelenmiştir. (JCPDS Card No. 87-1526). Saf $g-C_3N_4$ $27,5\text{ }^\circ$ 'de güçlü bir karakteristik pik göstermiştir. Tüm bu pikler, düşük kristallik derecesine sahip bir malzemeye karşılık gelmektedir [23]. Aynı zamanda bu güçlü tepe, konjuge aromatik sistemlerin ara katman istifi

de göstermektedir. Ek olarak $13,5^\circ$ 'de başka karakteristik tepe noktası ise saf $g-C_3N_4$ 'ün tri-s-triazin birimlerinin düzlem içi sıralanmasına karşılık gelmektedir [24]. rGOH'ın XRD spektrumuna bakıldığında 2 Teta (2θ) açısı $\approx 26^\circ$ elde edilmiş ve rGOH yapıları arasındaki mesafenin ise 3.60 \AA olduğu Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanmıştır. Şekil 5'de görüldüğü gibi $g-C_3N_4$, rGOH ve $g-C_3N_4@rGOH$ 'ın XRD modeli için, tüm XRD tepe noktaları, malzemenin hibrit yapıda olduğunu ispatlamaktadır. Özetle, $g-C_3N_4$ 'ün rGOH'a başarıyla katkılındığını görülmektedir [25].

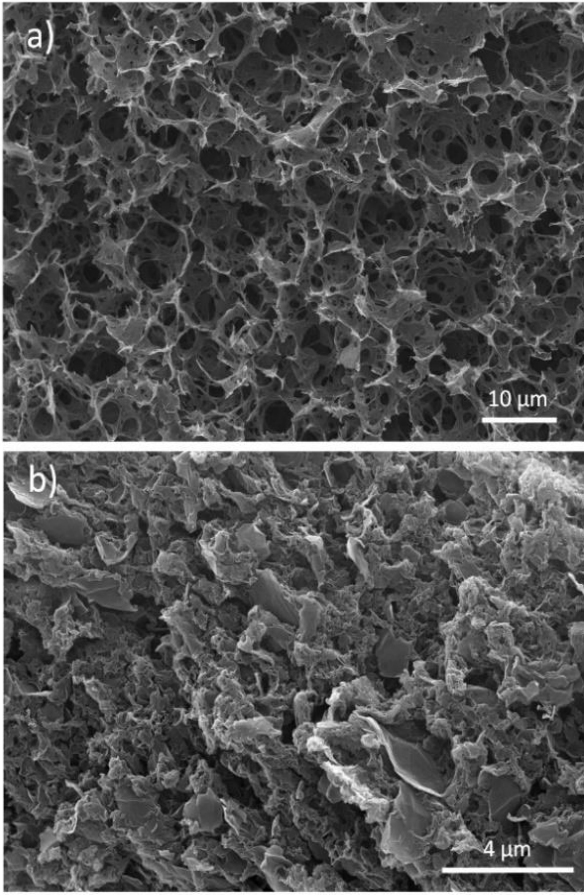


Şekil 4. $g-C_3N_4$, rGOH ve hibrit yapıya ait FTIR spektrumları

rGOH'a $g-C_3N_4@rGOH$ hibrit yapılarının morfolojik olarak incelenmesi Şekil 6'da verilen SEM analizi ile gerçekleşmiştir. rGOH yapısına neredeyse homojen bir dağılım sergileyen mikron çaplarında gözenekli yapıların olduğu rahatlıkla görülmektedir. Fakat $g-C_3N_4$ tabakaları, rGOH tabakası ile birleştiğinde rGOH yapısına göre daha kalın katmanların meydana geldiği ve gözenek boyutlarında bir düşüş olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 5. $g-C_3N_4@rGOH$ XRD spektrumları $g-C_3N_4@rGOH$ 'ın yüzey morfolojisine ait görüntü



Şekil 6. rGOH (a) ve g-C₃N₄@rGOH (b) SEM görüntüleri

Hazırlanan hibrit yapının ve rGOH'ın yüzey alanı ve gözenekliliği için BET (Brunauer-Emmett-Teller) analizi yapılmıştır. BET analizinde, Tablo 1'de görüldüğü gibi partikül boyutu küçüldükçe yüzey alanı-hacim oranında bir artış olmuştur. BET sonuçları, SEM sonuçlarıyla güçlü bir şekilde ilişkilidir, çünkü her ikisi de yapıdaki boşlukların varlığını gösterir. rGOH'ın hibrit yapılara kıyasla daha yüksek yüzey alanına sahip olduğu açıkça görülmektedir. Aşağıda verilen Tablo 1'de rGOH yapısına katılan g-C₃N₄ miktarındaki artış hibrit yapının BET yüzey alanında

bir azalışa neden olmuştur. Bu azalışın sebebi ise; rGOH yüzeyinin daha fazla g-C₃N₄ ile sarılmasına ve böylece aktif bölgelerin bazı kısımlarının engellenmesine karşılık gelmiştir [26].

3.3 g-C₃N₄@rGOH üzerine yapılan elektrokimyasal çalışmalar

Hazırlanan hibrit elektrotun elektrokimyasal ölçümleri için kullanılan CV cihazı, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve galvanostatik yük-deşarj (GCD) ile ölçülmüştür. CV eğrileri farklı tarama hızlarında alınmış olup (5, 10, 20, 30, 40, 50 ve 100 mVs⁻¹), GCD ölçümleri ise farklı akım yoğunluklarında (1, 2, 3, 4, 5 ve 10 A g⁻¹) ve EIS verileri ise, 0.01 Hz ila 100 kHz frekans aralığında toplanmıştır. Üç elektrotlu bir cam hücre (çalışma elektrotu, platin levha karşı elektrotu, doymuş kalomel elektrot referans elektrotu) kullanılan bu çalışmada, 6M'lık KOH elektrolit çözeltisi içerisinde ölçümler tamamlanmıştır. g-C₃N₄@rGOH için uygulanacak potansiyel aralık ise -1 ila 0 V olarak belirlenmiştir. İlk yapılan elektrokimyasal çalışmadaki oranlar g-C₃N₄@rGOH (15 mg/ 30 mg) olarak belirlenmiş olup (0.5:1 oranından) hazırlanan bu kompozit malzeme üzerinden ölçümlere başlanmıştır.

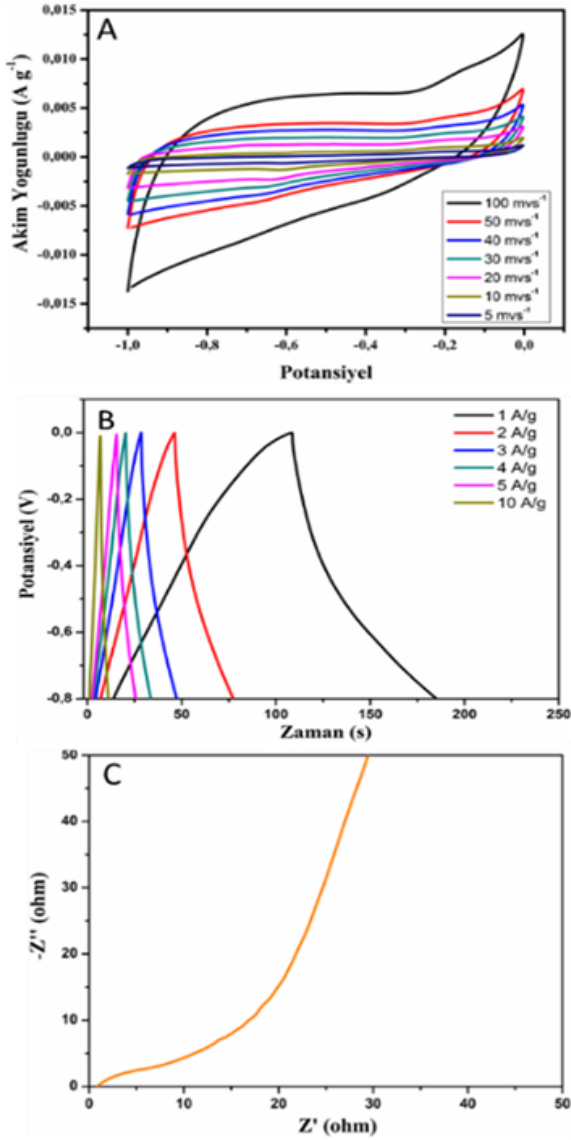
Spesifik kapasitans değerlerini (C_s) hesaplamak için; her tarama hızındaki CV eğrilerinde oluşan alanlar bulunup, Denklem (1) kullanılarak sonuç elde edilmiştir [27]. Burada m, V ve v sırasıyla aktif elektrot malzemesinin toplam ağırlığı, tek elektrot üzerindeki tarama hızı ve voltaj tarama aralığıdır. ∫Idv ise uygulana potansiyel aralığında elde edilen CV alanıdır.

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

g-C₃N₄@rGOH elektrotu Şekil 7'de görüldüğü gibi farklı hızda ve farklı akım yoğunluklarında taranmış olup elde edilen en yüksek C_s 5 mvs⁻¹'de 157.4 F/g olarak bulunurken, empedans değeri ise 0.8 ohm ölçülmüştür. Diğer tarama hızlarındaki kapasitans değerleri ise sırasıyla; 140 F/g, 145 F/g, 136.6 F/g, 135 F/g, 134 F/g, 120 F/g olarak gözlemlenmiştir.

Tablo 1. Farklı oranlarda birleştirilmiş g-C₃N₄@rGOH ve rGOH'ın yüzey ve gözenek boyut dağılımı

Örnek	BET yüzey alanı	Langmuir yüzey alanı	Maksimum gözenek hacmi (p/p ⁰)	BJH Adsorpsiyon ortalama gözenek genişliği (4V/A): (Å)	BJH Desorpsiyon ortalama gözenek genişliği (4V/A) (Å)
rGO	150.86 m ² /g	193.02 m ² /g	0.58 cm ³ /g	227.98	285.43
30/15 mg rGO/gC ₃ N ₄	120.74 m ² /g	154.87 m ² /g	0.32 cm ³ /g	141.87	161.11
30/30 mg rGO/gC ₃ N ₄	94.66 m ² /g	125.13 m ² /g	0.12 cm ³ /g	65.81	73.46



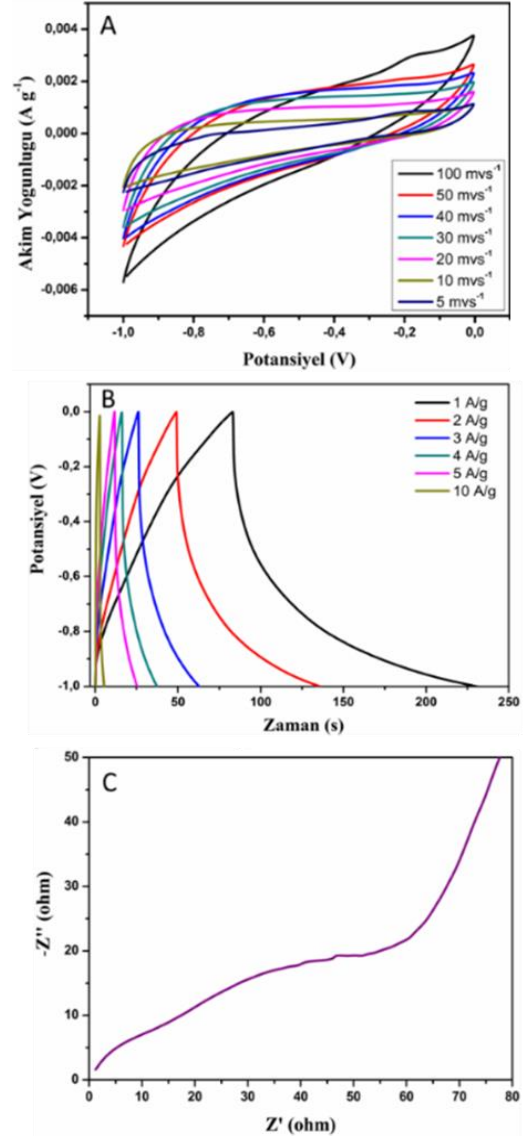
Şekil 7. A) 0.5:1 Oranından hazırlanan g-C₃N₄@rGOH elektrotunun farklı tarama hızlarındaki cv eğrileri, B) Farklı akım yoğunluklarında şarj-deşarj eğrileri, C)Empedans grafiği

1:1 oranında katılan g-C₃N₄@rGOH nanokompozit elektrotunda ise elde edilen CV eğrileri, empedans grafiği ve şarj/deşarj eğrileri Şekil 8’de verilmiştir. Elde edilen en yüksek CS değeri 146.2 F/g olarak bulunmuştur. Empedans değeri ise 1.2 ohm olarak kaydedilmiştir.

Son olarak alınan ölçümlerde ise, g-C₃N₄@rGOH nanokompozitinde g-C₃N₄ miktarını iki katına çıkartarak (60 mg) yapılan elektrokimyasal ölçümlerden elde edilen elektrokimyasal ölçümler Şekil 9’da görüldüğü gibi elde edilmiştir. Yapılan ölçümler doğrultusunda elde edilen en yüksek C_s de 81.2 olarak bulunmuştur. Bu hibrit yapının empedans değeri de 1.6 ohm olarak ölçülmüştür.

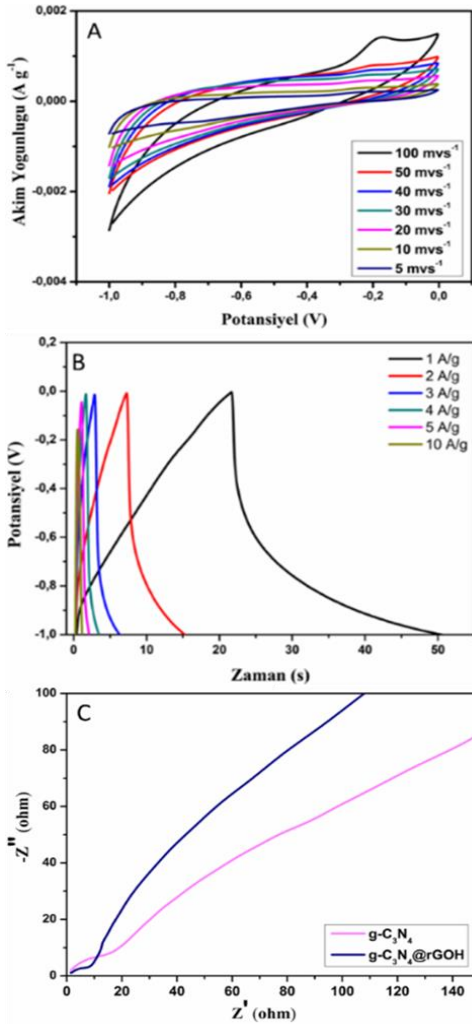
Bu çalışmalar sonucunda, g-C₃N₄@rGOH hibrit yapılarını içeren elektrotların CV eğrileri 5 mVs⁻¹’in üzerindeki artan tarama hızlarıyla genişlemiştir. Bu durum, hibrit yapının daha hızlı şarj/deşarj olduğunu ve geri dönüş

kararlılığını göstermektedir. Yüksek tarama hızlarında, yük dağılımı elektrik alanındaki farkı koruyamadığı için CV eğrisindeki alan azalmış ve daha düşük C_s elde edilmiştir. Ayrıca, g-C₃N₄@rGOH elektrotunun döngü kararlılığı için yapılan çalışmada, en yüksek kapasitans özelliği gösteren 0.5:1 katkılı elektrotun 1000 döngüden sonra % 112 kapasitans tutma eğilimine sahip olduğu tespit edilmiştir (Şekil 10.).

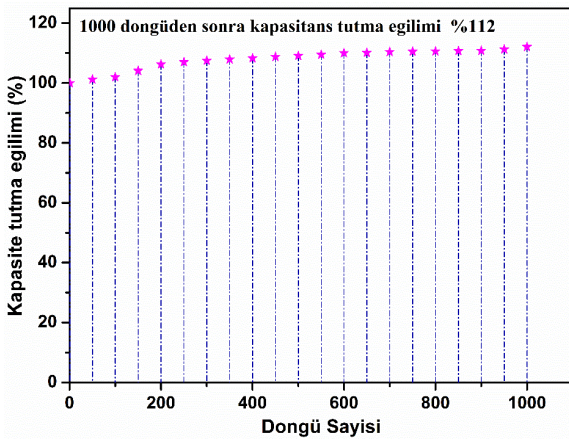


Şekil 8. A) 1:1 Oranından hazırlanan g-C₃N₄@rGOH elektrotunun farklı tarama hızlarındaki cv eğrileri, B) Farklı akım yoğunluklarında şarj-deşarj eğrileri, C)Empedans grafiği

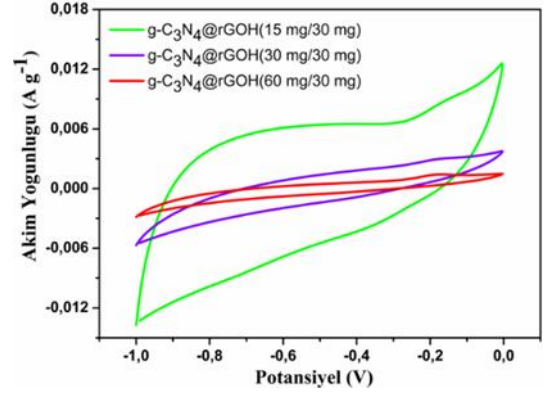
Sonuç olarak, Şekil 11’de elde edilen değerlere bakıldığında, elektrot yüzeyinde oluşan redox potansiyellerindeki azalma sonucunda, nanokompozit malzeme miktarını arttırdıkça kapasitans değerinin düştüğü gözlemlenmiştir. Bunun nedeni, kompozit nanomalzemenin rGOH üzerindeki yüzey alanını olumsuz yönde etkilemesidir.



Şekil 9. A) 2:1 oranından hazırlanan g-C₃N₄@rGOH elektrotunun farklı tarama hızlarındaki cv eğrileri, B) Farklı akım yoğunluklarında şarj-deşarj eğrileri, c) Empedans grafiği



Şekil 10. 0.5:1 oranında katkılan g-C₃N₄@rGOH elektrotuna ait 1000 döngü içerisinde elde edilen kapasite tutma eğilim grafiği



Şekil 11. Farklı oranlardaki g-C₃N₄@rGOH elektrotunun 100 mV/s tarama hızlarında cv eğrileri

4 Sonuçlar

Düşük maliyetle sentezlenen, iyi bir fizikokimyasal kararlılığa sahip g-C₃N₄ yapısının süperkapasitör çalışmalarında kullanılması ve rGOH ile hibrit bir yapının oluşturulabilmesi için g-C₃N₄@rGOH yapısı termal polimerizasyonu yöntemi ile sentezlenmiştir. g-C₃N₄ yapısının hidrotermal yöntemle rGO katmanları arasına homojen olarak dağılımı başarılı bir şekilde gerçekleştirilerek üç boyutlu hidrojel oluşumu sağlanmıştır. Hibrit yapı üzerinde yapılan elektrokimyasal çalışmalarda, g-C₃N₄@rGOH elektrotunun en yüksek Cs değeri (157.4 F/g), 5 mVs⁻¹ tarama hızlarında tespit edilmiştir. Bu kapasitans değerinin, diğer GO tabanlı hibrit yapılar göre yüksek olduğu belirlenmiştir. Ayrıca katkılanan g-C₃N₄ oranı arttıkça, kapasitans değerinin düştüğü gözlemlenmiştir. Bunun sebebi ise, BET analiz sonucundan da görüleceği üzere kompozit malzemedeki g-C₃N₄ miktarının artması rGOH üzerindeki yüzey alanını olumsuz yönde etkilemesidir. Böylelikle elektrot-elektrolit arasındaki temas yüzeyindeki azalış elde edilen spesifik kapasitans değerinde bir düşüşe neden olmuştur. Kısaca bu çalışmada, süperkapasitör performansını artırmak için grafitik karbon nitrür /grafen hibrit yapılarının basit bir yöntemle hazırlanışı ve elektrokimyasal ölçümleri üzerine yapılmış çalışmalar sunulmuştur.

Çıkar çatışması

Yazarlar çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

Benzerlik oranı (iThenticate): % 10

Kaynaklar

- [1] N. S. Shaikh, S. B. Ubale, V. J. Mane, J. S. Shaikh, V. C. Lokhande, S. Praserthdam, C. D. Lokhande, P. Kanjanaboos, Novel electrodes for supercapacitor: Conducting polymers, metal oxides, chalcogenides, carbides, nitrides, MXenes, and their composites with graphene. Journal of Alloys and Compounds, 893, 161998, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161998>.
- [2] Y. Zhang, L. Chang, X. Chang, H. Chen, Y. Li, Y. Fan, J. Wang, D. Cui, C. Xue, Combining in-situ sedimentation and carbon-assisted synthesis of Co₃O₄/g-C₃N₄ nanocomposites for improved

- supercapacitor performance. *Diamond and Related Materials*, 111, 108165, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.108165>.
- [3] Y. Dahiya, M. Hariram, M. Kumar, A. Jain, D. Sarkar, Modified transition metal chalcogenides for high performance supercapacitors: Current trends and emerging opportunities, *Coordination Chemistry Reviews*, 451, 214265, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214265>.
- [4] P. Liu, Y. Zheng, H. Zhu, T. Li, Mn₂O₃ Hollow Nanotube Arrays on Ni Foam as Efficient Supercapacitors and Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction. *ACS Applied Nano Materials*, 2 (2), 744-749, 2019. <https://doi.org/10.1021/acsanm.8b01918>.
- [5] Y. Chen, Z. Chen Y. Lin, Y. Hsu, Synthesis of Copper Phosphide Nanotube Arrays as Electrodes for Asymmetric Supercapacitors. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(5), 3863–3870 2017. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b03006>.
- [6] A. K. Yousef, Y. Kim, P. Bhanja, P. Mei, M. Pramanik, M. M. S. Sanad, M. M. Rashad, A. Y. El-Sayed, A. A. Alshehri, Y. G. Alghamdi, K. A. Alzahrani, Y. Ide, J. Lin, Y. Yamauchi, Iron phosphide anchored nanoporous carbon as an efficient electrode for supercapacitors and the oxygen reduction reaction. *RSC Advances*, 9(43), 25240–25247, 2019. <https://doi.org/10.1039/C9RA04326H>.
- [7] S. Nilforoushan, M. Ghiaci, S. M. Hosseini, S. Laurent, R. N. Muller, Selective liquid phase oxidation of ethyl benzene to acetophenone by palladium nanoparticles immobilized on a g-C₃N₄-rGO composite as a recyclable catalyst, *New Journal of Chemistry*, 43(18), 6921-6931, 2019. <https://doi.org/10.1039/C8NJ06469E>.
- [8] M. Majdoub, Z. Anfar, A. Amedlous, Emerging Chemical Functionalization of g-C₃N₄: Covalent/Noncovalent Modifications and Applications, *American Chemical Society*, 14 (10), 12390–12469, 2020. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.0c06116>.
- [9] D. J. Martin, K. Qiu, S. A. Shevlin, A. D. Handoko, X. Chen, Z. Guo, J. Tang, Highly Efficient Photocatalytic H₂ Evolution from Water using Visible Light and Structure-Controlled Graphitic Carbon Nitride, *Angewandte Chemie International Edition*, 53(35), 9240–9245, 2014. <https://doi.org/10.1002/anie.201403375>.
- [10] W. Iqbal, B. Yang, X. Zhao, M. Rauf, M. Waqas, Y. Gong, J. Zhang, Y. Mao, Controllable synthesis of graphitic carbon nitride nanomaterials for solar energy conversion, and environmental remediation: The road travelled and the way forward. *Catalysis Science & Technology*, 8, 4576-4599, 2018. <https://doi.org/10.1039/C8CY01061G>.
- [11] X. Li, J. Zhang, L. Shen, Y. Ma, W. Lei, Q. Cui, G. Zou, Preparation and characterization of graphitic carbon nitride through pyrolysis of melamine, *Applied Physics A*, 94(2):387-392, 2009. <https://doi.org/10.1007/s00339-008-4816-4>.
- [12] R. Lin, Z. Li, D. I. Abouelamaiem, B. Zhang, D. Brett, G. He, I. P. Parkin, A general method for boosting the supercapacitor performance of graphitic carbon nitrides/graphene hybrids. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(48), 25545-25554, 2017. <https://doi.org/10.1039/C7TA09492B>.
- [13] H. Soltani, H. Bahiraei, S. Ghasemi, Effect of electrodeposition time on the super-capacitive performance of electrodeposited MnO₂ on g-C₃N₄ nanosheets, *Journal of Alloys and Compounds*, 904, 163565, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163565>.
- [14] G. Nabi, K. N. Riaz, M. Nazir, W. Raza, M. B. Tahir, M. Rafique, N. Malik, A. Siddiqa, S. S. A. Gillani, M. Rizwan, M. Shakil, M. Tanveer, Cogent synergic effect of TiS₂/g-C₃N₄ composite with enhanced electrochemical performance for supercapacitor, *Ceramics International*, 46, 27601-27607, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.254>.
- [15] B. Sert, Y. Ozay, E. Harputlu, S. Ozdemir, M. S. Yalcin, K. Ocakoglu, N. Dizge, Improvement in performance of g-C₃N₄ nanosheets blended PES ultrafiltration membranes including biological properties, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 623, 126571, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126571>.
- [16] E. Lökçü, N. Kaçar, M. Çayirli, R. C. Özden, M. Anik, Photoassisted Charging of Li-Ion Oxygen Batteries Using g-C₃N₄/rGO Nanocomposite Photocatalysts, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 14, 34583-34592, 2022. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c05607>.
- [17] F. Mindivan, M. Gökteş, Preparation of new PVC composite using green reduced graphene oxide and its effects in thermal and mechanical properties, *Polymer Bulletin*, 77, 1929, 2020. <https://doi.org/10.1007/s00289-019-02831-x>.
- [18] H. Ulus, The impact of seawater aging on basalt/graphene nanoplatelet-epoxy composites: performance evaluating by Dynamic Mechanical Analysis (DMA) and short beam shear (sbs) tests, *Nigde Omer Halisdemir University Journal of Engineering Sciences*, 10, 412-419, 2021. <https://doi.org/10.28948/ngumuh.791161>.
- [19] F. Mindivan, M. Gökteş, Effects of various vitamin C amounts on the green synthesis of reduced graphene oxide, *Materials Testing*, 61, 1007-1011, 2019. <https://doi.org/10.3139/120.111416>.
- [20] H. Ulus, H. B. Kaybal, V. Eskizeybek, A. Avcı. Halloysite nanotube reinforcement endows ameliorated fracture resistance of seawater aged basalt/epoxy composites, *Journal of Composite Materials*, 54, 2761-2779, 2020. <https://doi.org/10.1177/0021998320902821>.
- [21] Q. Ma, B. Liu, X. Han, J. Cui, Y. Zhang, W. He, Ni(OH)₂ anchored on RGO-g-C₃N₄ carbon-based for high-performance ultracapacitor electrode, *Materials*

- Science in Semiconductor Processing, 141, 106433, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.106433>.
- [22] Y. Li, H. Zhang, P. Liu, D. Wang, Y. Li, H. Zhao, Cross-Linked g-C₃N₄/rGO Nanocomposites with Tunable Band Structure and Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity, *Small*, 9, 3336-3344, 2013. <https://doi.org/10.1002/sml.201203135>.
- [23] B. Yuan, J. Wei, H. Yao, Z. Jiang, Z. Fang, Z. Chu, Simple synthesis of g-C₃N₄/rGO hybrid catalyst for the photocatalytic degradation of rhodamine B, *Chinese Journal of Catalysis*, 36, 1009- 1016, 2015. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)60844-0](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)60844-0).
- [24] F. Dong, L. Wu, Y. Sun, M. Fu, Z. Wu, S. C. Lee, Efficient synthesis of polymeric g-C₃N₄ layered materials as novel efficient visible light driven photocatalysts, *Journal of Materials Chemistry*, 21, 15171-15174, 2011. <https://doi.org/10.1039/C1JM12844B>.
- [25] D. Jiang, M. Zheng, Y. You, F. Li, H. Yuan, W. Zhang, L. Ma, W. Shen, β -Ni(OH)₂/ nickel-cobalt layered double hydroxides coupled with fluorine-modified graphene as high-capacitance supercapacitor electrodes with improved cycle life, *Journal of Alloys and Compounds*, 875, 159929, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159929>.
- [26] G. U. Rehman, M. Tahir, P. S. Goh, A. F. Ismail, A. Samavati, A. K. Zulhairun, R. DashtArzhandi, Facile synthesis of GO and g-C₃N₄ nanosheets encapsulated magnetite ternary nanocomposite for superior photocatalytic degradation of phenol, *Environmental Pollution*, 253, 1066-1078, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.07.013>.
- [27] B.Sert, Grafitik karbon nitrür ve hekzagonal bor nitrür içeren kompozit yapıların hazırlanması; çevre ve enerji uygulamaları. Yüksek Lisans Tezi, Tarsus Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Fakültesi, Türkiye, 2022.

