



# BOR DERGISI

## JOURNAL OF BORON

<https://dergipark.org.tr/boron>



## Grafit/PTFE destekli bor takviyeli çinko oksit elektrot üretimi ve borun süper kapasitör performansına etkisi

Ayça Tanrıverdi <sup>1,2,\*</sup>, Saniye Tekerek <sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü, Kahramanmaraş, 46080, Türkiye

<sup>2</sup>Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Kahramanmaraş, 46080, Türkiye

### MAKALE BİLGİSİ

#### Makale Geçmişi:

İlk gönderi 31 Ağustos 2022  
Kabul 22 Ocak 2023  
Online 31 Mart 2023

#### Araştırma Makalesi

DOI: 10.30728/boron.1168811

#### Anahtar kelimeler:

Bor  
Bor katkılı ZnO  
Süperkapasitör elektrot

### ÖZET

Bu çalışmada, bor takviyeli çinko oksit (ZnO:B) parçacıklar hidrotermal yöntem ile çinko nitrat heksahidrat ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) öncü çözeltisi kullanılarak üretilmiştir. ZnO:B tozlarının sentezinde bor ağırlıkça (ağ.) %5, %10, %15 ve %20 oranlarında katılanmıştır. Üretilen ZnO:B yapıların fiziksel karakterizasyonu X-ışını kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçlarından ZnO:B parçacıkların heksagonal würtzite yapıda kristalleştiği ve morfolojik yapılarının heksagonal çubuk şeklinde olduğu gözlemlenmiştir. Grafit/PTFE destekli ZnO:B elektrotlar; %10 politetrafloroetilen (PTFE), %20 iletken grafit ile %70 ZnO:B tozları karıştırılarak nikel (Ni) köpük üzerine 1 cm<sup>2</sup> lik alan oluşturacak şekilde hazırlanmıştır. Grafit/PTFE destekli ZnO:B elektrotların kapasitans ölçümleri döngüsel voltametri (CV) yöntemi ile yapılmıştır. Ölçümler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş ve elektrolit sıvısı olarak 6M KOH çözeltisi kullanılmıştır. Ağırlıkça farklı bor oranları ile hazırlanan Grafit/PTFE/ZnO:B elektrotların elektrokimyasal özellikleri araştırılmıştır. Üretilen Grafit/PTFE/ZnO:B elektrotlarında bor konsantrasyonu arttıkça kapasitans değerlerinin sistematik bir şekilde arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca ağırlıkça %20 bor takviyeli Grafit/PTFE/ZnO:B elektrotun maksimum spesifik kapasitans değerine (29,41 F/g) ulaştığı ve katkısız Grafit/PTFE/ZnO elektrota göre 5 kat daha iyi performans sağladığı gözlemlenmiştir.

## Production of graphite/PTFE supported boron-reinforced zinc oxide electrodes and the effect of boron on supercapacitor performance

### ARTICLE INFO

#### Article History:

Received August 31, 2022  
Accepted January 22, 2023  
Available online March 31, 2023

#### Research Article

DOI: 10.30728/boron.1168811

#### Keywords:

Boron  
Boron doped ZnO  
Supercapacitor electrode

### ABSTRACT

In this study, boron-reinforced zinc oxide (ZnO:B) particles were produced by hydrothermal method using zinc nitrate hexahydrate ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) as precursor solution. For the synthesis of ZnO:B powders, boron was added at 5%, 10%, 15% and 20% by weight. Physical characterization of the produced ZnO:B structures was performed by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). From the results of the analysis, it was observed that the ZnO:B particles crystallized in the hexagonal wurtzite structure and their morphological structures were in the form of hexagonal rods. Graphite/PTFE/ZnO:B electrodes were prepared by mixing 10 wt% Polytetrafluoroethylene (PTFE), 20 wt% conductive graphite and 70 wt% ZnO:B powders to form an area of 1 cm<sup>2</sup> on Ni foam. Capacitance measurements of Graphite/PTFE/ZnO:B electrodes were made by cyclic. Measurements were made at room temperature and 6M KOH solution was used as the electrolyte liquid. The electrochemical properties of ZnO:B electrodes prepared with different boron ratios were investigated. It was observed that the capacitance values of the produced Graphite/PTFE/ZnO:B electrodes increased systematically as the boron concentration increased. In addition, it was observed that the electrode obtained by using (20 wt%) Graphite/PTFE/ZnO:B particles reaches the maximum specific capacitance value (29.41 F/g) and provides five-fold better performance than the undoped Graphite/PTFE/ZnO electrode.

### 1. Giriş (Introduction)

Sürekli artan enerji talebi ve küresel ısınmanın giderek hızlanması yenilenebilir enerji kaynaklarına olan

gereksinimi arttırmaktadır [1]. Dünya genelinde ekonominin hızla gelişmesi ve nüfus patlamasıyla birlikte fosil yakıtların tüketimi önemli ölçüde hızlanmakta ve buna bağlı olarak enerji kaynakları hızla tükenmektedir. Bu

\*Corresponding author: aycatanriverdikudret@gmail.com

nedenle çalışmalar yenilenebilir enerji, yüksek verimli enerji dönüştürme yöntemleri ve enerji depolama teknolojileri üzerinde yoğunlaşmaktadır [2]. Süper kapasitörler [3-5] ve yakıt hücreleri [6] gibi yüksek verimliliğe sahip gelişmiş cihazlar, enerji depolama ve dönüştürmede özellikle önemlidir. Bu cihazların performansı kritik olarak elektron akışına veya elektrot malzemesinin iletkenliğine bağlıdır [7, 8]. Yüksek performanslı malzemeler, sürdürülebilir enerji alanında kilit rol oynarlar [9-11]. Son zamanlarda metal oksitler, süper kapasitörler de elektrot malzemeleri olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Metal oksitler arasında çinko oksit (ZnO), nispeten yüksek termal ve kimyasal kararlılığı, iyi oksidasyon direnci ve yüksek iletkenliği nedeniyle üstün elektrokimyasal performanslar göstermiştir [12]. ZnO, nano düzeyde çiçek, teller, çubuklar ve tüp şekli dâhil olmak üzere çok çeşitli morfolojilerle düşük sıcaklıkta büyüme (200-450 °C) konusunda yüksek yetkinliğe sahiptir [13-15]. Bununla birlikte, ZnO'nun geliştirilmesi sürecinde, yavaş redoks kinetiği, yüksek dirençle büyük oranlarda elektron taşıma kapasitesi ve döngü sırasında düşük hız kapasitesi nedeniyle süper kapasitör elektrot malzemesi olarak dezavantaj sunmaktadır [16-18]. Takviyeli metal oksit malzemeler dezavantajı iyileştirmeye büyük ölçüde yardımcı olur [19]. Literatürde Ag [20], Zr [21], Mn [22], Ni [23], Cd [24], Co [25] ve Mg [26] gibi farklı elementler ile katkılı ZnO üretimi üzerine çeşitli çalışmalar mevcuttur. Bu çalışmada saf ZnO'nun spesifik kapasitans performansını iyileştirmede bor elementi katkı malzemesi olarak seçilmiştir. Katkılı metal oksitler; sol-jel tekniği [27], hidrotermal yöntem [28], mikrodalga sentez [29], elektrokimyasal biriktirme [30] gibi farklı yöntemlerle sentezlenebilir. Hidrotermal yöntem basit, işlenebilir, düşük maliyetli, düşük sıcaklık ve hızlı sentez gibi avantajlarından dolayı yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir [31]. Bu yöntemi ile nano boyutta ve tamamen saf malzeme üretmek mümkündür. Ayrıca hidrotermal sentez, yüksek reaktivite, kolay solvent kontrolü, meta stabil fazların oluşumu, çevre dostu ve düşük enerji sarfiyatı nedeniyle ilgi çekmektedir.

Bu çalışmada, ZnO ve ağırlıkça % bor takviyeli ZnO parçacıklar hidrotermal yöntem kullanılarak üretilmiştir. Üretilen yapıların fiziksel karakterizasyonları incelenmiştir. Bor takviyesinin yapısal değişikliğe etkisi araştırılmıştır. ZnO'ye farklı bor oranları (ağırlıkça %5, %10, %15 ve %20) katkılanarak Grafit/politetrafloroetilen (PTFE)/ZnO:B elektrotların elektrokimyasal performansı incelenmiş ve borun spesifik kapasitans değerine etkisi araştırılmıştır. Ayrıca, üretilen elektrotların spesifik kapasitansı 100 döngü alınarak hesaplanmış ve 100 döngü sonunda elde edilen spesifik kapasitans değerindeki % azalma miktarları belirlenmiştir. Literatürde borun düşük oranlarda metal oksit malzemelere katkılanması ile ilgili çalışmalar mevcuttur. Fakat ZnO'ye yüksek oranlarda bor takviyesine bağlı süper kapasitör elektrot üretimi ile ilgili yeterli çalışma bulunmamaktadır. Bu nedenle çalışmanın literatüre katkı sağlaması ve farklı metal oksit malzemelere katkılanarak diğer çalışmalara ışık tutması amaçlanmıştır.

## 2. Malzemeler ve Yöntemler (Materials and Methods)

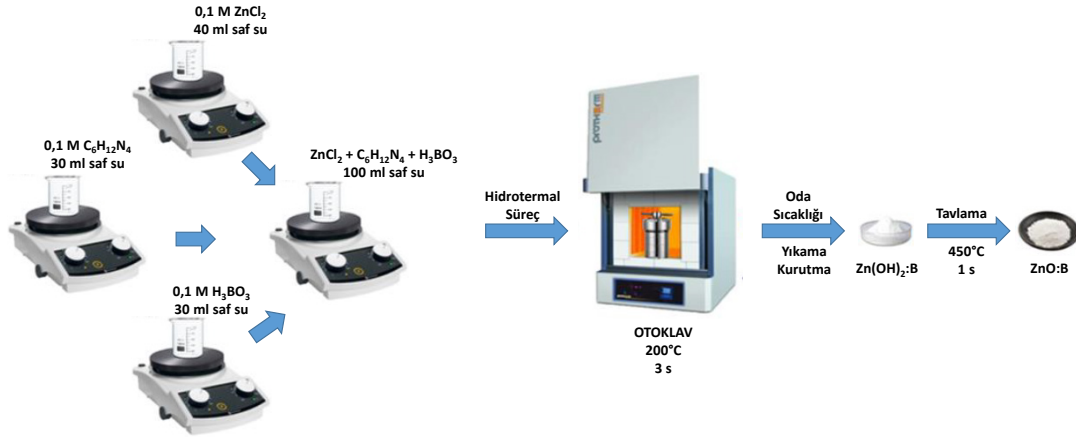
Deneysel süreçte çinko nitrat heksahidrat ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , %98, Sigma Aldrich), heksametilten tetramin ( $C_6H_{12}N_4$ , HMT, sentez için, Merck), borik asit ( $H_3BO_3$ , %98,5, sentez için, Sigma Aldrich), amonyak çözeltisi ( $NH_4OH$ , %25, analiz için, Merck), grafit tozu (<20µm, sentetik, Sigma Aldrich), PTFE (>40µm, Sigma Aldrich), 1-butanol ( $C_4H_{10}O$ , analiz için, Merck), potasyum hidroksit (KOH, %90, Tekkim).

### 2.1. Ağırlıkça Bor Takviyeli ZnO Tozların Sentezi (Synthesis of Boron-Reinforced ZnO Powders by Weight)

ZnO ve bor takviyeli çinko oksit (ZnO:B) tozlar, öncü çözelti olarak  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  kullanılarak hidrotermal yöntem ile sentezlenmiştir. 0,1 M  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , 0,1 M  $H_3BO_3$  ve 0,1 M  $C_6H_{12}N_4$  toplamda 100 ml ultra saf suda çözülmüş ve 30 dk boyunca manyetik karıştırıcı da karıştırılmıştır. Singh ve Haque çalışmasında pH ayarının parçacık boyuta etki ettiği ve pH10'un optimum değer olduğu rapor edilmiştir [32]. Çözeltinin pH10 ayarı yavaş yavaş  $NH_4OH$  damlatılarak yapılmıştır. Daha sonra çözelti teflon kaba konularak, çelik otoklava yerleştirilmiştir. Otoklav 200°C de 3 saat boyunca kül fırınında bekletilmiştir. Kendiliğinden oda sıcaklığında soğutulan çözelti içerisinde ZnO:B parçacıklar süzülerek alınmıştır. ZnO:B tozları organik bileşiklerden arındırmak için 3 kez ultra saf su ile yıkanmıştır. Hidrotermal süreçte gerçekleşen hidroksit fazından kurtarmak için ZnO:B tozlara, 450°C de 1 saat süreyle termal bozunma işlemi yapılmıştır. Aynı işlemler ağırlıkça bor takviyeli (%5, %10, %15, %20) ZnO:B parçacıklar için tekrarlanmıştır. Çalışmada ağırlıkça % bor takviyeli üretilen ZnO tozlar: %5B; ZnO:5B, %10B; ZnO:10B, %15B; ZnO:15B ve %20B; ZnO:20B olarak kısaltılmıştır. Şekil 1'de hidrotermal sürece ait deney düzeneği gösterilmiştir. Hidrotermal yöntem ile üretilen ZnO ve ZnO:B tozlarının karakterizasyonları X ışını kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir.

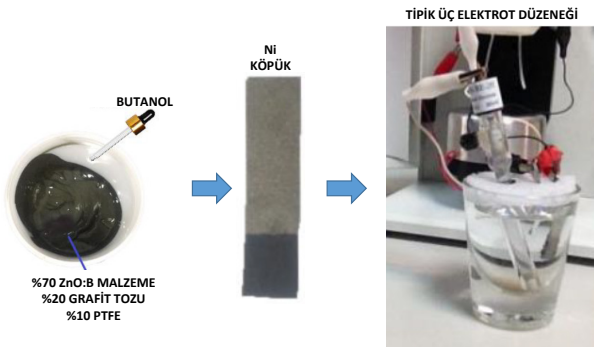
### 2.2. Grafit/PTFE Destekli ZnO:B Elektrot Üretimi (Production of Graphite/PTFE Supported ZnO:B Electrodes)

Süper kapasitör elektrot oluşturmak için ağırlıkça %20 grafit, %70 ZnO:B ve %10 politetrafloroetilen (PTFE) karıştırılıp butanol damlatılarak macun haline getirilmiştir. Macun Ni köpük üzerine 1cm<sup>2</sup>'lik alana sürülerek çalışma elektrotu oluşturulmuş, oda sıcaklığında bekletilerek kurutulmuştur. Zhu ve ark. yaptıkları çalışmada çeşitli bağlayıcıların süperkapasitör performansı üzerine etkilerini araştırmış ve süper kapasitörler için maksimum spesifik kapasitansın ağırlıkça %10 PTFE destekli aktif karbon elektrotu ile elde edildiğini bulmuşlardır [33]. Elde edilen elektrotların kapasitans ölçümleri Iviumstat potentiostat/galvanostat döngüsel voltametri ile tipik üç elektrot düzeneği kullanılarak oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Ölçüm düzeneğinde çalışma elektrotu (Grafit/PTFE/ZnO:B), referans



Şekil 1. ZnO:B tozların hidrotermal sentez aşaması (Hydrothermal synthesis step of ZnO:B powders).

elektrotu (standart kalomel elektrot) ve karşıt elektrot (platin levha) kullanılmıştır. Elektrokimyasal ölçümler, 6M KOH elektrolit sıvısı kullanılarak yapılmıştır. Şekil 2'de Grafit/PTFE/ZnO:B elektrot yapımı ve tipik üç elektrot düzeneği gösterilmiştir.



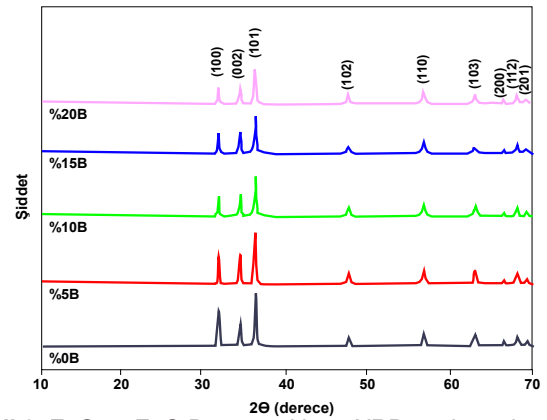
Şekil 2. Grafit/PTFE/ZnO:B elektrot yapımı ve tipik üç elektrot düzeneği (Graphite/PTFE/ZnO:B electrode construction and typical three-electrode setup).

### 3. Sonuçlar ve Tartışma (Results and Discussion)

Süper kapasitör elektrot yapımında kullanılan farklı bor konsantrasyonlarında (ağırlıkça %5, %10, %15, %20) ZnO:B parçacıkların XRD spektrumları ve SEM görüntüleri Şekil 3 ve Şekil 4'de gösterilmiştir.

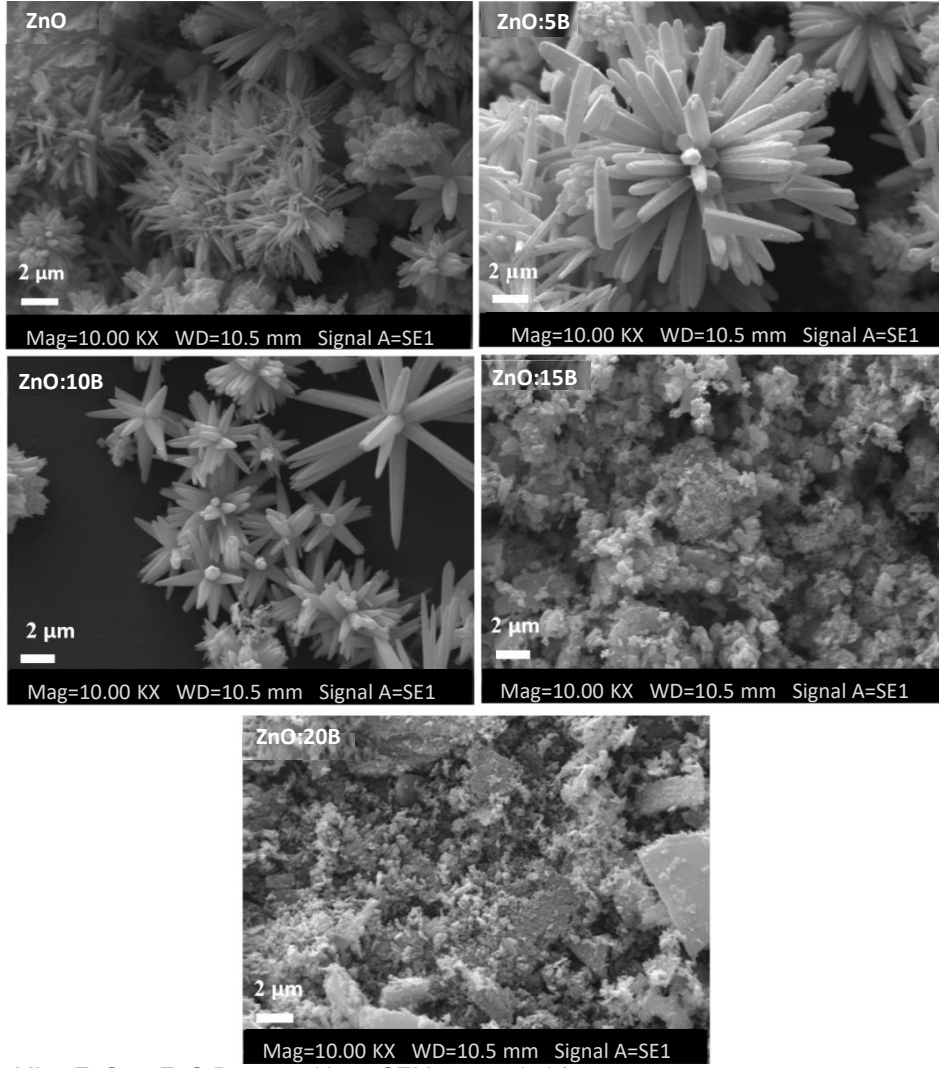
Elde edilen ZnO ve ZnO:B parçacıklarının spektrumlarındaki pikler  $2\theta=32,6^\circ$ ;  $35^\circ$ ;  $36,8^\circ$ ;  $47,8^\circ$ ;  $56,5^\circ$ ;  $62,5^\circ$  ve  $67,6^\circ$  olduğu gözlenmiştir. Bu açı değerlerine karşılık gelen düzlemler ise sırasıyla (100), (002), (101), (102), (110), (103) ve (112) olarak belirlenmiştir. Bu açı değerlerine karşılık gelen düzlemler elde edilen parçacıkların heksagonal vürtsit yapıları ZnO fazı olduğunu göstermektedir (PDF-2, referans kod: 01-079-2205). Elde edilen ZnO:B parçacıklarının XRD spektrumunda bor ve bor bileşiklerine ait herhangi bir pik gözlenmemiştir. Bunun nedeni bor atomlarının Zn atomları ile yer değiştirerek ZnO yapıya girdiği şeklinde açıklanabilir. Ayrıca bor katkısının artması ile (001) pik şiddetinin azaldığı gözlenmiştir. Bu durum kristal kalitesinde azalmaya işaret etmektedir. Bor atomlarının

Zn atomları ile yer değiştirerek ZnO yapıya girmesi ve tepe yoğunluğuna bağlı azalması olarak açıklanabilir. I. grup III. element olan bor, ZnO'ya katıldığında, daha düşük yarıçaplı  $B^{3+}$  atomları, daha yüksek yarıçaplı  $Zn^{2+}$  [34] atomlarının yerini alır ve donör (verici) görevi görür. Ayrıca Hurma'nın 2019 yılında yaptığı çalışmada, borun yüksek katkı konsantrasyonlarında, genel olarak, çekirdeklenme merkezlerinin yoğunluğunun yüksek olmasına, bunun sonucu olarak da filmde belirli içsel strese neden olacağını ve konak kafesini bozacağına vurgu yapmıştır [35].



Şekil 3. ZnO ve ZnO:B parçacıkların XRD spektrumları (XRD spectra of ZnO and ZnO:B particles).

SEM görüntüleri incelendiğinde morfolojik yapının birleşik heksagonal çubuklar şeklinde çiçek formunda olduğu görülmüştür. Şekil 4'deki aynı büyümedeki SEM görüntüleri, borun takviyesine bağlı olarak ortalama tane boyutlarının önemli ölçüde değiştiğini göstermiştir. ZnO, ZnO:5B ve ZnO:10B parçacıkların mikro boyutta olduğu, ZnO:15B ve ZnO:20B parçacıkların mikro altı boyutta olduğu tespit edilmiştir. Şenol ve arkadaşları 2015 yılında yaptıkları çalışmada bor katkısının ZnO parçacıklarının boyutunu küçülttüğü tespit edilmiştir [36]. Parçacık boyutunun küçük olması birim alanda daha fazla parçacık ve boşluk bulunması dolayısıyla parçacıkların daha büyük özel yüzey alan oluşturmasını sağlar. Bu durum elde edilen süper kapasitörlerin kapasitans değerlerinin artması açısından önemlidir.

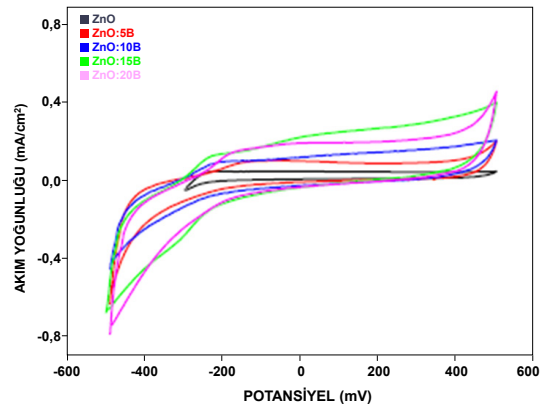


Şekil 4. ZnO ve ZnO:B parçacıkların SEM görüntüleri (SEM images of ZnO and ZnO:B particles).

Grafit/PTFE/ZnO, Grafit/PTFE/ZnO:5B, Grafit/PTFE/ZnO:10B, Grafit/PTFE/ZnO:15B ve Grafit/PTFE/ZnO:20B elektrotların elektrokimyasal analizleri kapasitans, empedans ve şarj/deşarj eğrileri incelenerek araştırılmıştır. Elektrotların kapasitans değerleri döngüsel voltamogram eğrisinden yararlanarak  $C = I_{ox}/(v \times m)$  formülü kullanılarak hesaplanmıştır. Şekil 5'de 6M KOH sıvı elektrolit içinde Grafit/PTFE/ZnO ve ağırlıkça % B takviyeli Grafit/PTFE/ZnO:B elektrotların 5mV/s tarama hızında döngüsel voltametri (CV) sonuçları gösterilmiştir.

CV eğrilerin sonuçları, faradaik redoks reaksiyonunu doğrular ve elektrot malzemesinin pil tipi davranışını gösterir [37]. Şekil 5'deki CV eğrileri incelendiğinde ağırlıkça farklı % B takviyeli Grafit/PTFE/ZnO:B elektrotların Grafit/PTFE/ZnO elektrotuna kıyasla daha büyük bir alan oluşturduğu görülmüştür. Bu durum ağırlıkça farklı % B takviyeli Grafit/PTFE/ZnO:B elektrotlarda daha fazla enerjinin depolandığını gösterir [38]. Elde edilen CV eğrilerinin şekillerinin dikdörtgenimsi yapıda olduğu belirlenmiştir. CV eğrisi altında kalan alanın bor takviyesi ile arttığı gözlenmiştir. Başka bir deyişle ZnO'e bor takviyesi kapasitif performansı artırmıştır. Kristal yapıya bor katılanması elektriksel iletkenliğin

artmasını böylece elektron ve yüklü iyonların daha etkili bir şekilde transfer olmasını sağlamaktadır. Ayrıca kapasitif performansın artan bor oranına bağlı sistematik olarak arttığı görülmüştür. Elektrot yapımında altlık olarak kullanılan Ni köpüğün kapasitans değeri de ölçülmüş fakat değer çok küçük olduğu için göz ardı edilmiştir.



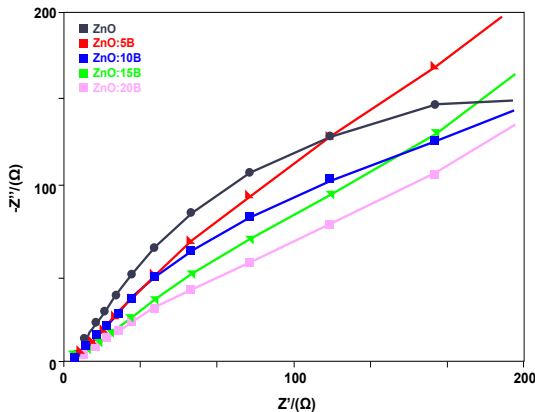
Şekil 5. Grafit/PTFE/ZnO ve ağırlıkça farklı % B takviyeli Grafit/PTFE/ZnO:B elektrotların döngüsel voltamogram grafikleri (Cyclic voltammogram plots of Graphite/PTFE/ZnO and different wt% B reinforced Graphite/PTFE/ZnO:B electrodes).

Tablo 1'de CV eğrilerinden yararlanarak hesaplanan Grafit/PTFE/ZnO ve ağırlıkça farklı % B takviyeli Grafit/PTFE/ZnO:B elektrotların kapasitans değerleri gösterilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi bor katkısı arttıkça spesifik kapasitans değerlerinin arttığı gözlenmiştir.

**Tablo 1.** Grafit/PTFE/ZnO ve ağırlıkça farklı % B takviyeli Grafit/PTFE/ZnO:B elektrotların 5 mV/s tarama hızında hesaplanan spesifik kapasitans değerleri (Specific capacitance values of Graphite/PTFE/ZnO and different wt% B reinforced Graphite/PTFE/ZnO:B electrodes calculated at a scanning rate of 5 mV/s).

Bor oranı (Ağırlıkça %)	Kapasitans (F/g)	100 Döngü Sonra Kapasitans Değerindeki Azalma Miktarı (%)
Grafit/PTFE/ZnO	5,87	40
Grafit/PTFE/ZnO:5B	18,18	13
Grafit/PTFE/ZnO:10B	22,34	12
Grafit/PTFE/ZnO:15B	25,87	9
Grafit/PTFE/ZnO:20B	29,41	9

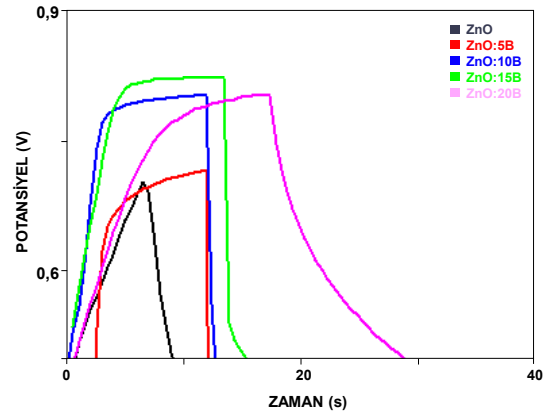
Grafit/PTFE/ZnO ve ağırlıkça farklı oranlarda B takviyeli Grafit/PTFE/ZnO:B elektrotların Nyquist grafikleri Şekil 6'da gösterilmiştir. Nyquist grafikleri üretilen elektrotların elektrokimyasal empedans ölçümlerini, reel ve imajinal empedans değerlerini göstermektedir. Ölçümler 0,01 Hz ile 100 KHz'lik frekans aralığında gerçekleştirilmiştir. Elektrotun eşdeğer seri direncini (ESR), Nyquist grafiğinin reel eksenini (x-ekseni) kestiği noktayı verir (yüksek frekans). Eşdeğer seri direnç sıvı elektrolit (KOH), elektrot direnci (ZnO:B) ve elektrot ile akım taşıyıcı tellerin kontak direncini içerir [39]. Nyquist grafiklerinden ağırlıkça %0, %5, %10, %15 ve %20 bor takviyeli Grafit/PTFE/ZnO elektrotların ESR değerleri sırayla 8,7; 8,2; 8,4; 8,3 ve 8,0  $\Omega$  civarında ölçülmüştür. Genel olarak küçük de olsa bor katkısının daha iyi bir iyonik iletkenlik sağladığı söylenebilir.



**Şekil 6.** Grafit/PTFE/ZnO ve ağırlıkça farklı % B takviyeli Grafit/PTFE/ZnO:B elektrotların Nyquist empedans spektrumları (Graphite/PTFE/ZnO and different wt% B reinforced Graphite/PTFE/ZnO:B electrodes Nyquist impedance spectra of).

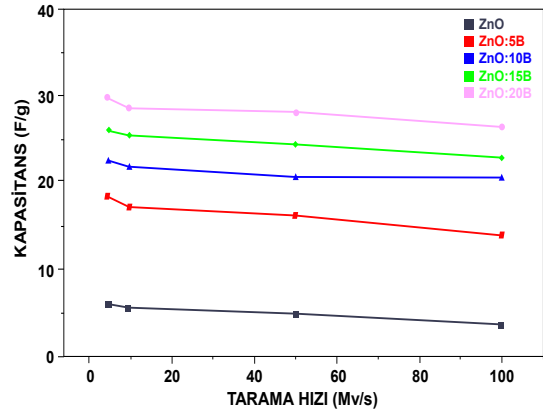
Şekil 7'de Grafit/PTFE/ZnO ve ağırlıkça farklı % B takviyeli Grafit/PTFE/ZnO:B elektrotların elektriksel yük

şarj-deşarj eğrileri gösterilmiştir. Ölçümler 0,5-1 Voltluk değer arasında 1,2 mA'lık sabit akım altında yapılmıştır. Şarj-deşarj eğrilerinin doğrusal olmayan şekilleri elektrokimyasal adsorpsiyon-desorpsiyon veya redoks reaksiyonu nedeniyle metal oksitlerin elektrot/elektrolit ara yüzünde psödokapasitans davranışını doğrular. Deşarj eğrilerinin doğrusal kısımları, elektrot/elektrolit ara yüzleri arasındaki yük ayrımı nedeniyle elektrotların çift katmanlı kapasitans davranışını gösterir [23]. Elektrotların şarj-deşarj eğrilerinden bor katkısı dolmuş süresini hızlandırdığı boşalım süresini yavaşlattığı görülmüştür. Bu durum süper kapasitörler için istenen bir özelliktir.



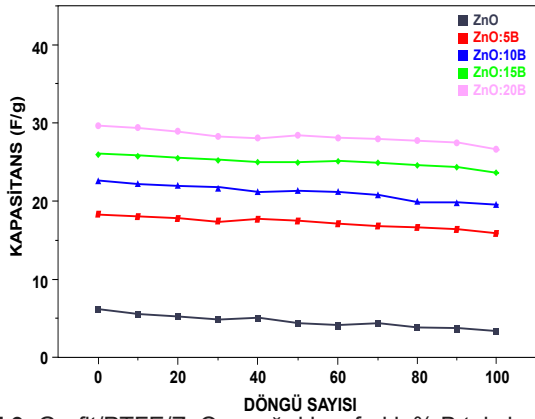
**Şekil 7.** Grafit/PTFE/ZnO ve ağırlıkça farklı % B takviyeli Grafit/PTFE/ZnO:B elektrotların şarj/deşarj eğrileri (Charge/discharge curves of Graphite/PTFE/ZnO and different wt% B reinforced Graphite/PTFE/ZnO:B electrodes).

Grafit/PTFE/ZnO ve ağırlıkça farklı % B takviyeli Grafit/PTFE/ZnO:B elektrotlarının kapasitans ölçümlerinin tarama hızına bağlı değişimi Şekil 8'de verilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi akım yoğunluğunun artması yetersiz redoks reaksiyonları nedeniyle kapasitanslarda azalmaya neden olur. Akım yoğunluklarının artırılması, elektrotlar üzerindeki aktif bölgelerin elektrolit içindeki iyonlarla düşük etkileşim oluşturmaya neden olur.



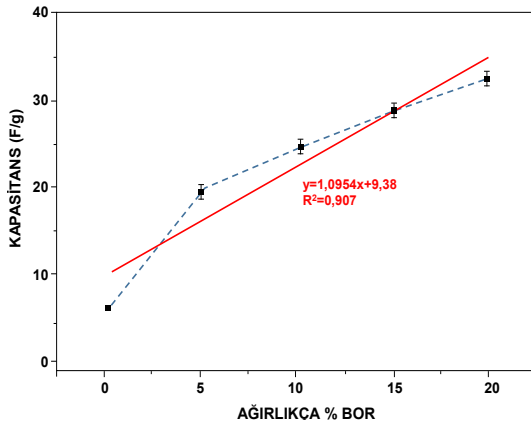
**Şekil 8.** Grafit/PTFE/ZnO ve ağırlıkça farklı % B takviyeli Grafit/PTFE/ZnO:B elektrotların spesifik kapasitans değerinin tarama hızına bağlı değişimi (Variation of specific capacitance value of Graphite/PTFE/ZnO and different wt% B reinforced Graphite/PTFE/ZnO:B electrodes depending on scanning speed).

Bu yüzden, yüksek bir şarj-deşarj hızında, iyon difüzyonunun bu sınırlaması, spesifik kapasitansın azalmasına yol açar ve elektrot yüzeyinde bir redoks reaksiyonu oluşturur [40]. Ölçümler 5,10, 50 ve 100 mV/s tarama hızlarında yapılmış ve tarama hızının artmasıyla kapasitans değerlerinin azaldığı gözlenmiştir. Grafit/PTFE/ZnO ve ağırlıkça farklı % B takviyeli Grafit/PTFE/ZnO:B elektrotların kararlılık testi Şekil 9'da verilmiştir. Üretilen elektrotların 100 döngü yapılarak spesifik kapasitans değerleri belirlenmiş ve kapasitansdaki % azalma miktarı Tablo 1'de gösterilmiştir. 100 döngü sonunda bor takviyeli elektrotlar için kapasitans değerlerindeki değişim bor katkısız elektrododa göre oldukça azdır. Bu sonuçlar ağırlıkça % bor takviyeli Grafit/PTFE/ZnO:B elektrotların stabilitelelerinin daha uzun olduğunu göstermektedir. Ayrıca Tablo 1'deki % azalma değerlerin, Grafit/PTFE/ZnO:15B ve Grafit/PTFE/ZnO:20B elektrotların da daha az olduğu yani daha uzun ömürlü olduğu görülmektedir.



**Şekil 9.** Grafit/PTFE/ZnO ve ağırlıkça farklı % B takviyeli Grafit/PTFE/ZnO:B elektrotların döngü sayısına bağlı olarak kapasitans değerlerinin değişimi (Variation of capacitance value of Graphite/PTFE/ZnO and different wt % B reinforced Graphite/PTFE/ZnO:B electrodes depending on the number of cycles).

Şekil 10'da Grafit/PTFE/ZnO ve ağırlıkça farklı % B takviyeli Grafit/PTFE/ZnO:B elektrotların kapasitans değerlerinin bor oranına göre değişim eğrisi verilmiştir.



**Şekil 10.** Grafit/PTFE/ZnO ve ağırlıkça farklı % B takviyeli Grafit/PTFE/ZnO:B elektrotların kapasitans değerlerinin bor oranına göre değişimi (Variation of capacitance changes of Graphite/PTFE/ZnO and different wt% B reinforced Graphite/PTFE/ZnO:B electrodes according to boron ratio).

Mevcut veriler eğri üzerinde tutarlı bir şekilde dağılır. Lineer eğrinin denklemi  $y=1,0954x+9,38$  ( $R^2=0,907$ ) olduğu görülmektedir. Elektrotların kapasitans değerlerinin bor konsantrasyonu ile sistematik olarak arttığı belirlenmiştir.

#### 4. Sonuçlar (Conclusions)

Bu çalışmada, Grafit/PTFE/ZnO, Grafit/PTFE/ZnO:5B, Grafit/PTFE/ZnO:10B, Grafit/PTFE/ZnO:15B ve Grafit/PTFE/ZnO:20B elektrotların süper kondansatör performansı araştırılmıştır. Yapılan XRD ve SEM analizleri sonucu ZnO ve ağırlıkça farklı % B takviyeli ZnO parçacıkların wurtzite fazı içerdiği, hekzagonal çubuklar şeklinde kristalleştiği gözlemlenmiştir. Yapılan elektrokimyasal analizler sonucunda; Grafit/PTFE/ZnO:B elektrotlarında bor konsantrasyonu arttıkça kapasitans değerlerinin arttığı gözlemlenmiştir. Ağırlıkça % bor takviyeli ZnO elektrotları kullanılarak yapılan CV ölçümlerinde en yüksek kapasitans değerine (29,41 F/g) Grafit/PTFE/ZnO:20B elektrotu ile ulaşılmıştır. Elektrotların 100 döngü sonucunda elde edilen kapasitans değerleri ile başlangıç kapasitans değerleri arasındaki fark hesaplanmış ve bor katkısının artması ile birlikte bu farkın küçüldüğü gözlenmiştir. Başka bir deyişle bor konsantrasyonu arttıkça elektrotların döngü sayısı yani kullanım ömürlerinin arttığı belirlenmiştir. Grafit/PTFE/ZnO:20B elektrotun özgül kapasitans değeri 29,41 F/g, Grafit/PTFE/ZnO:B elektrotun ki ise 5,87 F/g olarak tespit edilmiştir. Bu sonuca göre; ağırlıkça %20 bor takviyesi kapasitans performansı beş kat artırmıştır. Yapılan mevcut çalışmada bor takviyesinin ZnO üzerine spesifik kapasitans etkisi incelenmiş olup sonuçların performansa olumlu katkısı göz önüne alındığında, bor takviyesinin diğer metal oksitlere katkısının araştırılmasında yol gösterici rol oynayacağı düşünülmektedir. Ülkemizin bor rezervleri dikkate alınırca bor katkısıyla oluşturulacak süper kapasitörler gibi yüksek teknoloji ürünlerinin ticarileşmesi ulusal ekonomimize ve bilimsel birikimimize katkı sağlayacaktır.

#### Teşekkür (Acknowledgement)

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu TÜBİTAK (Proje No: 113F044) tarafından desteklenmiştir.

#### Kaynaklar (References)

- [1] Han, R., Liu F., Wang, X., Huang, M., Li W., Yamauchi, Y., ... & Huang, Z. (2020). Functionalised hexagonal 239 boron nitride for energy conversion and storage. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(29), 14384-14399.
- [2] Zhu, Y., Gao, S., & Hosmane, N. S. (2017). Boron-enriched advanced energy materials. *Inorganica Chimica Acta*, 471, 577-586.
- [3] Jin, j., Geng, X., Chen, Q. & Ren, T. L. (2022) A Better Zn-ion storage device: Recent progress for Zn-ion hybrid supercapacitors, *Nano-Micro Letter*, 14(64), 1-49.
- [4] Zhang, X., Cao, L., Liao, Y., Qin, Z., Yang, Z., Sun, R., ...

- & Yan, G. (2022) Design of hierarchical porous carbon nanofibrous membrane for better electrochemical performance in solid-state flexible supercapacitors, *Journal of Alloys Compounds*, 920, 165983-165995.
- [5] Mandal, M. Subudhi, S., Nayak, A. K., Alam, I., Subramanyam, B. V. R. S., Maheswari, R. P., ... & Mahanandia, P. (2022). In-situ synthesis of mixed-phase carbon material using simple pyrolysis method for high-performance supercapacitor. *Diamond & Related Materials*, 127, 109209-109219.
- [6] Biancolli, A. L. G., Bsoul-Haj, S., Douglin, J. C., Barbosa, A. S., Sousa, R. R., Rodrigues, O., ... & Santiago, E. I. (2021). High-performance radiation grafted anion-exchange membranes for fuel cell applications: Effects of irradiation conditions on ETFE-based membranes properties. *Journal of Membrane Science*, 641, 119879-119891.
- [7] Shaheen, I., Ahmad, K. S., Zequine, C., Gupta, R. K., Thomas, A. G. & Malik, M. A. (2021). Facile ZnO-based nanomaterial and its fabrication as a supercapacitor electrode: synthesis, characterization and electrochemical studies. *Royal Society of Chemistry*, 11(38), 23374-23384.
- [8] Pettong, T., Iamprasertkun, P., Krittayavathananon, A., Suktha, P., Sirisindomkit, P., Seubsai, A., ... & Sawangphruk, M. (2016). High-Performance Asymmetric Supercapacitors of MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanofibers and N-Doped Reduced Graphene Oxide Aerogel. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(49), 34045-34053.
- [9] Titirici, M. M. & Antonietti, M. (2010). Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization. *Chemical Society Reviews*, 39(1), 103-116.
- [10] Lai, X., Halpert, J. E. & Wang, D. (2012). Recent advances in micro-/nano-structured hollow spheres for energy applications: From simple to complex systems. *Energy Environmental Science*, 5(2) 5604-5618.
- [11] Deng, J., Li, M. & Wang, Y. (2016). Biomass-derived carbon: Synthesis and applications in energy storage and conversion. *Green Chemistry*, 18(18), 4824-4854.
- [12] Pallavolu, M. R., Nallapureddy, J., Nallapureddy, R. R., Neelima, G., Yedluri, A. K., Mandal, T. K., ... & Joo, S. W. (2021). Self-assembled and highly faceted growth of Mo and V doped ZnO nanoflowers for high-performance supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 886, 161234-161246.
- [13] Eftekhari, A., Molaei, F. & Arami, H. (2006). Flower-like bundles of ZnO nanosheets as an intermediate between hollow nanosphere and nanoparticles. *Materials Science and Engineering*, 437(2) 446-450.
- [14] Shen, G., Chen, D. & Lee, C. J. (2006). Hierarchical saw-like ZnO nanobelt/ZnS nanowire heterostructures induced by polar surfaces. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(32), 15689-15693.
- [15] Zhang, B.P., Binh, N. T., Wakatsuki, K. & Segawa, Y. (2004). Formation of highly aligned ZnO tubes on sapphire (0001) substrates. *Applied Physics Letters*, 84(20), 4098-4100.
- [16] Kim C. H. & Kim B. H. (2015). Zinc oxide/activated carbon nanofiber composites for high-performance supercapacitor electrodes. *Journal of Power Sources*, 274, 512-520.
- [17] Aravinda, L. S., Nagaraja, K. K., Nagaraja, H. S., Bhat, K. U. & Bhat, B. R. (2013). ZnO/carbon nanotube nanocomposite for high energy density supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 95, 119-124.
- [18] Selvakumar, M., Bhat, D. K., Aggarwal, A. M., Iyer, S. P. & Sravani, G. (2010). Nano ZnO-activated carbon composite electrodes for supercapacitors. *Physica B Condensed Matter*, 405(9), 2286-2289.
- [19] Wang, R., Li, X., Nie, Z., Zhao, Y. & Wang, H. (2021). Metal/metal oxide nanoparticles-composited porous carbon for high-performance supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, 38, 102479-102492.
- [20] Hosseini, S. M., Sarsari, I. A., Kameli, P. & Salamati, H. (2015). Effect of Ag doping on structural, optical, and photocatalytic properties of ZnO nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 640, 408-415.
- [21] Angelin, M. D., Rajkumar, S., Merlin, J. P., Xavier, A. R., Franklin, M. & Ravichandran, A. T. (2020). Electrochemical investigation of Zr-doped ZnO nanostructured electrode material for high-performance supercapacitor. *Ionics*, 26(11), 5757-5772.
- [22] Rashid, A. R., Abid, A. G., Manzoor, S., Mera, A., Al-Muhimeed, T. I., Al-Obaid, A. A., ... & Najam-UI-Haq, M. (2021). Inductive effect in Mn-doped ZnO nanoribbon arrays grown on Ni foam: A promising key for boosted capacitive and high specific energy supercapacitors. *Ceramics International*, 47(20), 290 28338-28347.
- [23] Reddy, I. N., Reddy, C. V., Sreedhar, A., Shim, J., Cho, M., Yoo, K. & Kim, D. (2018). Structural, optical, and bifunctional applications: Supercapacitor and photoelectrochemical water splitting of Ni-doped ZnO nanostructures. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 828, 124-136.
- [24] Angelin, M. D., Rajkumar, S., Ravichandran, A. T. & Merlin, J. P. (2022). Systematic investigation on the electrochemical performance of Cd-doped ZnO as electrode material for energy storage devices. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 161, 110486-110496.
- [25] Dutta, A., Chatterjee, K., Mishra, S., Saha, S. K. & Akhtar, A. J. (2022). An insight into the electrochemical performance of cobalt - doped ZnO quantum dot for supercapacitor applications. *Journal of Materials Research*, 37(22), 3955-3964.
- [26] Samuel, A. J., Deepi, A., Srikesh, G. & Nesaraj, A. S. (2020). Development of two-dimensional Mg doped ZnO nano hybrids as electrode materials for electrochemical supercapacitor applications. *Rasayan Journal of Chemistry*, 13(1), 562-569.
- [27] Imoisili, P. E. & Safaei, B. (2021). Microwave - assisted sol-gel synthesis of TiO<sub>2</sub>-mixed metal oxide nanocatalyst for degradation of organic pollutant. *Nanotechnology Reviews*, 10, 126-136.
- [28] Sharma, S. K., Gupta, R., Sharma, G., Vemula, K., Koirala, A. R., Kaushik, N. K., ... & Singh, B. P. (2021). Photocatalytic performance of yttrium-doped CNT-ZnO nanoflowers synthesized from hydrothermal method. *Materials Today Chemistry*, 20, 100452-100462.
- [29] Skorupska, M., Ilnicka, A. & Lukaszewicz, J. P. (2021).

- N-doped graphene foam obtained by microwave-assisted exfoliation of graphite. *Scientific Reports*, 11(1), 1-11.
- [30] Wang, Z. L., Li, G. R., Ou, Y. N., Feng, Z. P., Qu, D. L. & Tong, Y. X. (2011). Electrochemical deposition of Eu<sup>3+</sup>-doped CeO<sub>2</sub> nanobelts with enhanced optical properties. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(2), 351-356.
- [31] Hessien, M., Da'na, E. & Taha, A. (2021). Phytoextract assisted hydrothermal synthesis of ZnO–NiO nanocomposites using neem leaves extract. *Ceramics International*, 47(1), 811-816.
- [32] Singh, N. & Haque, F. Z. (2016). Synthesis of zinc oxide nanoparticles with different pH by aqueous solution growth technique. *Optics*, 127(1), 174-177.
- [33] Zhu, Z., Tang, S., Yuan, J., Qin, X., Deng, Y., Qu, R. & Haarberg, G. M. (2016). Effects of various binders on supercapacitor performances. *International Journal of Electrochemistry Science*, 11, 8270-8279.
- [34] Gomathisankar, P., Hachisuka, K., Katsumata, H., Suzuki, T., Funasaka, K. & Kaneco, S. (2013). Photocatalytic hydrogen production from aqueous Na<sub>2</sub>S + Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> solution with B-Doped ZnO. *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, 1, 982-988.
- [35] Hurma, T. (2019). Effect of boron doping concentration on structural optical electrical properties of nanostructured ZnO films. *Journal of Molecular Structure*, 1189, 1-7.
- [36] Senol, S. D., Ozturk, O. & Terzioğlu, C. (2015). Effect of boron doping on the structural, optical and electrical properties of ZnO nanoparticles produced by the hydrothermal method. *Ceramics International*, 41, 11194-11201.
- [37] Prakash, D. & Manivannan, S. (2021) Unusual battery type pseudocapacitive behaviour of graphene oxynitride electrode: High energy solid-state asymmetric supercapacitor. *Journal of Alloys and Compounds*, 854, 156853-156863.
- [38] Ali, A., Ammar, M., Ali, M., Yahya, Z., Javaid, M. Y., Hassane, S. & Ahmed, T. (2019). Mo-doped ZnO nanoflakes on Ni-foam for asymmetric supercapacitor applications. *The Royal Society of Chemistry Advances*, 9, 27432-27438.
- [39] Zhang, L. L., Zhou, R. & Zhao, X. S. (2010). Graphene-based materials as supercapacitor electrodes. *Journal of Materials Chemistry*, 20, 5983-5992.
- [40] Moghadam, M. T. T. & Seifi, M. (2022). Fabrication and investigation of ZnO-CNT@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/NF as supercapacitor electrode by using a novel preparation method of CNT. *Diamond & Related Materials*, 125, 108962-108971.