BŞEÜ Fen Bilimleri Dergisi
7(1), 201-210, 2020

BSEU Journal of Science
DOI: 10.35193/bseufbd.682266

e-ISSN: 2458-7575 (http://dergipark.gov.tr/bseufbd)

Araştırma Makalesi - Research Article

İndirgenmiş Grafen Oksit/Çinko Oksit Kompozitlerin Üretimi ve Süper Kapasitör Uygulamaları

Ayça TANRIVERDİ[1*]

Geliş / Received: 30/01/2020 ***Revize / Revised: 18/05/2020*** ***Kabul / Accepted: 19/05/2020***

ÖZ

Bu çalışmada, indirgenmiş grafen oksit/çinko oksit (RGO/ZnO) kompozit malzemeleri hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenmiştir. Sentezlenen RGO/ZnO kompozitleri, süper kapasitör uygulamaları için elektrot yapımında kullanılmıştır. RGO/ZnO kompozit malzemeler farklı çinko kaynakları (çinko nitrat, çinko klorür ve çinko asesat) kullanılarak üretilip, farklı çinko tuzların RGO/ZnO elektrotların kapasitans değerleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. RGO/ZnO kompozitlerin karakterizasyonu XRD (X-ışını kırınımı) ve SEM (taramalı elektron mikroskopisi) ile gerçekleştirilmiştir. Üretilen RGO/ZnO elektrotların elektrokimyasal özellikleri döngüsel voltametri, elektrokimyasal empedans ve galvanostatik şarj-deşarj testleriyle 6M KOH çözeltisi içinde analiz edilmiştir. Yapılan analizler sonucunda; çinko nitrat tuzu kullanılarak elde edilen RGO/ZnO kompozit malzemesi ile oluşturulan elektrodun maksimum spesifik kapasitans değerine (52,71 F/g) ulaştığı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler- RGO/ZnO, Kompozit Malzeme, Hidrotermal Metod, Süper Kapasitör

[1]*Sorumlu yazar iletişim: aa.kudret@hotmail.com (https://orcid.org/0000-0002-0658-8576)
Fizik Bölümü, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, 46100 Kahramanmaraş

BŞEÜ Fen Bilimleri Dergisi
7(1), 201-210, 2020

BSEU Journal of Science
DOI: 10.35193/bseufbd.682266

e-ISSN: 2458-7575 (http://dergipark.gov.tr/bseufbd)

Production of Reduced Graphene Oxide/Zinc Oxide Composites and Super Capacitor Applications

ABSTRACT

In this work, reduced graphene oxide/zinc oxide (RGO/ZnO) composite materials were synthesized by hydrothermal method. Synthesized RGO/ZnO composites were used in electrode for super capacitor applications. RGO/ZnO composite materials are produced using different zinc sources (zinc nitrate, zinc chloride and zinc acetate) and effect of different zinc salts on capasitans value of RGO/ZnO electrodes was investigated. Characterization of RGO/ZnO composites was performed with XRD (X-ray diffraction) and SEM (scanning electron microscopy). Electrochemical properties of produced RGO/ZnO electrodes were analyzed in 6M KOH solution by cyclic voltammetry, electrochemical impedance and galvanostatic charge-discharge. Experimental results showed that RGO/ZnO composite electrode obtained by zinc nitrate salt reached maximum specific capacitance (52,71 F/g).

Keywords- RGO/ZnO, Composite, Hydrothermal method,Super Capacitor

BŞEÜ Fen Bilimleri Dergisi
7(1), 201-210, 2020

BSEU Journal of Science
DOI: 10.35193/bseufbd.682266

e-ISSN: 2458-7575 (http://dergipark.gov.tr/bseufbd)

I. GİRİŞ

Gelişmekte olan ülkelerde artan nüfus, sanayileşme ve teknolojinin yaygınlaşması enerjiye olan talebin hızla artmasına sebep olmuştur. Dünyada artan bu enerji ihtiyacı, yeni enerji kaynaklarının gelişmesini ve var olan enerji kaynaklarının daha verimli kullanılması için depolanmasını zorunlu kılmaktadır [1]. Yenilenebilir enerjinin elde edilmesi kadar üretilen enerjinin depolanması da çok büyük önem arz etmektedir. Enerji genel olarak mekaniksel (volan, sıkıştırılmış hava), kimyasal (batarya, hidrojen, yakıt hücreleri) ve elektriksel (süperiletken-manyetik enerji depolama, süper kapasitör) sistemler şeklinde depolanabilir [2].

Son yıllarda bilimsel çalışmalar küçük boyutlarda farklı bataryaların ve yüksek kapasiteli kapasitörlerin oluşturulmasına odaklanmıştır [3]. Lityum-iyon pilleri ve geleneksel kapasitörlerle kıyaslandıklarında, süper kapasitörler binlerce kat daha yüksek güç ve enerji yoğunluğuna, kısa şarj sürelerine ve uzun ömür gibi avantajlara sahip, ideal güç depolayıcı sistemlerdir[4-5].

Süper kapasitörler de yük depolama olayı elektrotlarda gerçekleşmektedir. Süper kapasitörün elektrot malzemesi olarak en çok gözenekli yapılı karbon tabanlı malzemeler (grafen gibi) kullanılmaktadır. Metal oksit ve iletken polimerlerle elde edilen süper kapasitörler karbon tabanlı süper kapasitörlere göre daha yüksek kapasitans değerine sahiptir. Fakat yüksek kapasitans özelliği sergileyen metal oksitlerin RuO_2 (çok pahalı) ve ZnO, NiO, MnO_2 gibi metal oksitlerin iletkenliklerinin düşük olması, iletken polimerlerin düşük döngü ömürlerine sahip olmaları gibi etkenler karbon tabanlı elektrotlar üzerinde çalışmaları yoğunlaştırmıştır. Özellikle asidik ve bazik ortamlarda ve geniş bir sıcaklık aralığında mükemmel kimyasal kararlılık göstermeleri ve çevre dostu olmaları nedeniyle karbon tabanlı malzemeler, elektrokimyasal enerji cihazlarında elektrot malzemesi olarak ilgi çekici hale gelmiştir[6]. Fakat grafen elektrot malzemesi için kullanıldığında en büyük sorunlardan biri, üretim tekniğine bağlı olarak grafen tabanları kümeleşmekte ve bunun sonucu olarak yüzey alanı küçülmektedir [7]. Ayrıca birçok grafen elektrot tek bir tabaka olarak elde edilememekte ve elde edilen grafen tabakalar birçok kimyasal ve topolojik kusurlar içermektedir. Bu kusurları gidermek ve dezavantajların üstesinden gelmek için farklı gruplardaki malzemelerin en iyi özelliklerini bir araya toplamak ya da yeni bir özellik ortaya çıkarmak amacıyla bu malzemelerin birleştirilmesiyle kompozit malzemeler elde edilmektedir.

Kompozit malzemeler üretilirken birçok yöntemden faydalanılmaktadır. Nano boyuta sahip metal oksit partiküllerinin sentezi için; sol-gel, anorganik tuzların hidrolizi, ultrasonik teknik, mikroemülsiyon ve hidrotermal yöntem gibi polar ve apolar çözücü sistemlerinin kullanıldığı çok değişik yöntemler literatürde yer almaktadır. Hidrotermal hariç diğer sentez yöntemlerinde, kristal formda nano boyuta sahip metal oksit partiküllerinin sentezi oldukça yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir. Diğer yöntemlerle kıyaslandığında, tamamen saf ve kristal yapıda, homojen ve en etkin fotokatalitik aktiviteye sahip nano metal oksit partiküllerinin düşük sıcaklıkta ve kısa sürede sentezlenmesine olanak sağladığından dolayı bu çalışmada nano boyuta sahip metal oksit partiküllerinin sentezi ve grafenin indirgenmesi için hidrotermal yöntem seçilmiştir.

Grafen ve metal oksitlerin tek başına sahip oldukları özellikleri arttırmak için grafen metal oksit malzemeleri oluşturulmaktadır. Çeşitli metal oksitler arasında çinko oksit (ZnO) düşük maliyetli ve çevre dostu olması, 650 Ah/g yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmasından dolayı bu çalışmada süper kapasitörler için elektrot malzemesi olarak seçilmiştir. Literatürde bu konu ile ilgili birçok çalışma bulunmaktadır. Fang ve arkadaşları, süper kapasitörler için elektrot malzemesi olarak sentezledikleri ZnO-grafen nanokompozitlerin 786 F/g spesifik kapasitans değerine ulaştığını tespit etmişlerdir [8]. Benzer şekilde Jayachandiran ve arkadaşları süper kondansatör uygulaması olarak RGO/ZnO ve saf ZnO elektrodu sentezlemiş ve ürettikleri RGO/ZnO elektrodun sahip olduğu spesifik kapasitans değerinin (312 F/g) saf ZnO elektroduna kıyasla daha yüksek olduğunu gözlemlemişlerdir [9]. Yine Mohan ve arkadaşları sentezledikleri RGO, ZnO ve RGO/ZnO kompozit elektrotların kapasitans değerlerini incelemiş ve RGO/ZnO elektrotun (280 F/g), RGO ve saf ZnO elektrotlarına göre daha iyi kapasitans özellik sergilediğini belirlemişlerdir [10]. Bu çalışmada diğer çalışmalardan farklı olarak üç farklı çinko kaynağı kullanılarak RGO/ZnO kompozit malzemeleri üretilmiştir. Sentezlenen RGO/ZnO kompozitlerin fiziksel özelliklerindeki değişimin, RGO/ZnO elektrotların kapasitans değerleri üzerindeki etkisi araştırılarak mevcut literatüre katkı sağlaması amaçlanmıştır.

BŞEÜ Fen Bilimleri Dergisi
7(1), 201-210, 2020

BSEU Journal of Science
DOI: 10.35193/bseufbd.682266

e-ISSN: 2458-7575 (http://dergipark.gov.tr/bseufbd)

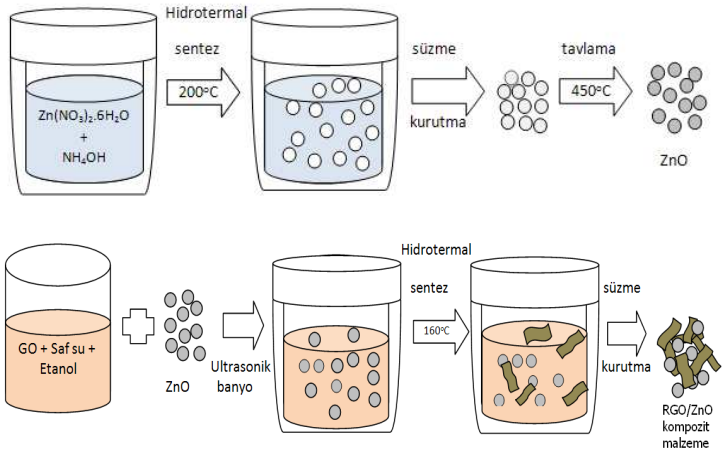
II. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada, indirgenmiş grafen oksit/çinko oksit (RGO/ZnO) kompozit malzemeler sentezlenerek süper kapasitörler için elektrot yapımı gerçekleştirildi. RGO/ZnO elektrotlar üç aşamada üretildi.

Birinci aşamada; Grafen oksit (GO) garafit tozu kullanılarak Hummers metodu ile sentezlendi [11]. İkinci aşamada; ZnO nanoparçacıkların üretiminde çinko kaynağı olarak çinko nitrat ($Zn(NO_3)_2.6H_2O$), çinko klorür ($ZnCl_2$) ve çinko asetat ($Zn(CH_3)_2.2H_2O$) tuzları kullanıldı. 0,1M çinko nitrat ($Zn(NO_3)_2.6H_2O$) ve 0,1M hekzametilen tetramin ($C_6H_{12}N_4$) 100 ml saf suda çözülüp, çözelti 30 dakika manyetik karıştırıcı da karıştırıldı. Üretilecek parçacıkların boyutunu küçültmek için amonyak (NH_3) damlatılarak çözeltinin pH 10 olacak şekilde ayarlandı. Üretilen ZnO parçacıkların morfolojisini ve boyutlarını etkileyen pH, sıcaklık gibi faktörler ile ilgili literatür de birçok çalışma mevcuttur [12-16]. Daha sonra bu çözelti teflon kaplı otoklavda 200ºC' de 3 saat bekletilerek ZnO parçacıklar oluşturuldu. Kendiliğinden oda sıcaklığında soğumaya bırakılan çözelti içinden ZnO parçacıklar süzülerek alındı. ZnO parçacıklar saf su ile yıkanarak içindeki organik bileşenlerden kurtulması sağlandı. Sentezlenen ZnO parçacıklarında bulunan hidroksit fazını ortadan kaldırmak için 450ºC' de 1 saat süreyle tavlandı. Aynı uygulamalar çinko klorür ($ZnCl_2$) ve çinko asetat ($Zn(CH_3)_2.2H_2O$) tuzları içinde yapıldı. Üçüncü aşamada; RGO/ZnO kompozit malzemeler yine hidrotermal yöntem ile sentezlendi. Öncelikle 0,1g grafen oksit (GO), 20 ml saf su ve 10 ml etanol (C_2H_2OH) çözeltisi içinde ultrasonik banyo yardımıyla 1 saat karıştırıldı. Daha sonra bu çözeltinin içerisine 0,1g ZnO (çinko nitrat tuzu) parçacıkları eklendi ve 2 saat boyunca ultrasonik banyoda karışması için bekletildi. Ardından çözelti teflon kaba konulup otoklav içerisine yerleştirildi. Otoklav kül fırınında 160ºC' de 3 saat bekletildi. Böylece hem GO grafene indirgenmiş hemde kimyasal olarak birbirine bağlanmış RGO/ZnO kompozit malzeme elde edildi. Elde edilen kompozit malzeme süzülüp saf su ile yıkandıktan sonra oda sıcaklığında kurutuldu. Aynı uygulamalar çinko klorür ($ZnCl_2$) ve çinko asetat ($Zn(CH_3)_2.2H_2O$) tuzlarından elde edilen ZnO parçacıklar içinde yapıldı. RGO/ZnO kompozit malzemelerinin üretim süreçleri ve deneysel mekanizmaların şematik görünümü Şekil 1' de gösterilmiştir.

Elektrot yapımı için elde edilen RGO/ZnO kompozit malzemesinden %70, grafit tozundan %20 ve politetraflorinetilenden (PTFE) %10 oranlarında alınarak üzerine butanol damlatıp karışımın macun kıvamına getirilmesi sağlandı. Macun kıvamındaki RGO/ZnO kompozit malzemesi Ni köpük üzerine $1cm^2$'lik alan oluşturacak şekilde sürülüp 24 saat oda sıcaklığında bekletildi.

Üretilen RGO/ZnO kompozit malzemelerin kristal yapısı XRD deseni Philips X'Pert PRO cihazı ve morfolojik yapıları SEM görüntüleri Zeiss EVO 10LS cihazı kullanılarak incelendi. Elde edilen elektrotların kapasitans ölçümleri tipik üç elektrot düzeni kullanılarak Iviumstat potentiostat /galvanostat döngüsel voltametrisi ile gerçekleştirildi. Ölçüm düzeneğinde; Ni köpük üzerine RGO/ZnO kompozit malzemelerden hazırlanan çalışma elektrodu, standart kalomel elektrottan oluşan referans elektrotu ve platin folyodan oluşan karşıt elektrot kullanıldı. Elektrolit sıvısı olarak 6M KOH (potasyum hidroksit) çözeltisi kullanıldı.



Şekil 1. RGO/ZnO kompozit malzemelerin sentez aşamaları [17]

BŞEÜ Fen Bilimleri Dergisi
7(1), 201-210, 2020

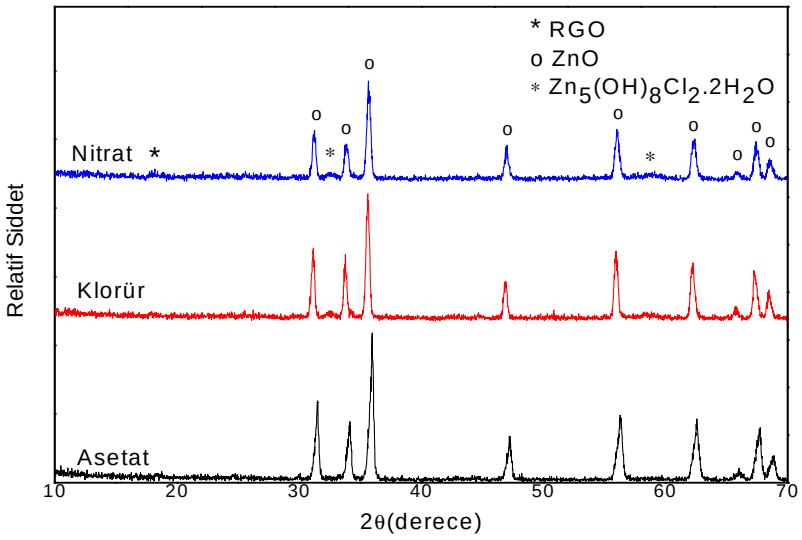
BSEU Journal of Science
DOI: 10.35193/bseufbd.682266

e-ISSN: 2458-7575 (http://dergipark.gov.tr/bseufbd)

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

A. *X-Işınımı Kırınımı (XRD)Sonuçları*

Kompozit malzemelerin kırınım deseni X-ışını difraksiyon (XRD) kullanılarak ölçülmüştür. Kullanılan PhilipsX'pert PRO marka XRD cihazında, çalışma aralığı 40kV, 30mA olarak ayarlanmış ve ölçümler monokromatik CuKα radyasyonu (λ= 0,154056nm) kullanarak yapılmıştır. Farklı çinko kaynakları (çinko nitrat, çinko klorür ve çinko asetat) kullanılarak üretilen RGO/ZnO kompozit malzemelerin XRD desenleri Şekil 2'de verilmiştir. XRD spektrumundan görüldüğü gibi RGO/ZnO yapısı; wurtzite ZnO fazından (PDF-2, referans no:01-079-2205), simonkollite ($Zn(OH)_8Cl_2.H_2O$) olarak adlandırılan çinko hidroksit fazı (PDF-2, referans no:00-076-0922) ve RGO (indirgenmiş grafen oksit) fazının karışımından oluşmaktadır. Elde edilen RGO/ZnO kompozit malzemelerin kırınım desenlerindeki wurtzite ZnO fazına ait pikler 2θ= 31.70°, 34.13°, 36.15°, 47.53° 56.47°, 62.82°, 66.35°, 67.76° ve 69.03° olduğu gözlenmiştir. Bu açı değerlerine karşılık gelen düzlemler ise sırasıyla (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) ve (201) olarak belirlenmiştir. $Zn(OH)_8Cl_2.H_2O$ (çinko hidroksit) fazına ait pikler 2θ= 32.84°, 58.49° ve (021), (220) düzlemlerinde olduğu gözlenmiştir. Ayrıca Şekil 2'den görüldüğü gibi çinko oksit ve çinko hidroksite ait piklerin oldukça belirgin olarak görülmesine rağmen 2θ=25,4º değerinde RGO'ya ait (002) düzlemi zayıf şekilde görülmektedir. Muhtemelen bu pik ZnO parçacıkların grafen tabakaları arasına girerek kümeleşmeyi önlemesi ile ortaya çıkan piktir[18-19]. Kompozit malzemeleri oluşturan ZnO parçacıkların 450ºC'de 1 saat tavlanmasına rağmen yapıda hidroksitli yapı oluşmasının sebebi, hidrotermal metodla kompozit malzeme oluştururken kullanılan GO çözeltisi içine konulan ZnO yapısının tekrar rehidrazyona uğraması ve simonkollite yapıya dönüşmesidir.

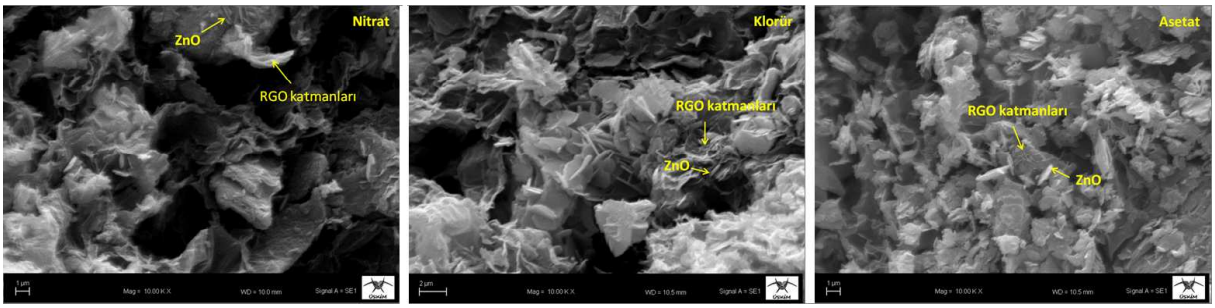


Şekil 2. Üretilen RGO/ZnO kompozit maddelerinin XRD spektrumu

B. *Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri*

Şekil 3'de RGO/ZnO kompozit malzemelerin SEM görüntüleri bulunmaktadır. SEM fotoğraflarından görüldüğü gibi farklı çinko kaynaklarından elde edilen RGO/ZnO kompozit malzemelerin morfolojik yapılarının oldukça benzer olduğu görülmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde, altıgen plaka benzeri yapıya sahip ZnO parçacıklar, RGO' nun yüzeyi üzerine rastgele bir şekilde dağılmış ve oksijen içeren gruplar nedeniyle grafen katmanlarının yüzeyine tutunmuşlardır. Grafen tabakalarının tamamen indirgenememesi ve tabakalar arasında arta kalan oksijen atomları ile ZnO parçacıkların bağlantı yaptığı düşünülmektedir. RGO/ZnO kompozit malzemelerin üretim sürecinde Zn^{+2}, öncelikle grafen oksit karboksilat anyonları tarafından tutulmuş ve grafen oksit yaprakları arasına yerleşmiştir[20]. Hekzagonal tabaka şeklindeki ZnO parçacıklarının kristal yapısının

tamamen wurtzite yapı olmayıp hidroksitli yapıyı da içerdiği Şekil 2'deki XRD spektrumunda verilmiştir. SEM fotoğrafları XRD spektrumlarını destekleyecek şekildedir.



Şekil 3. Üretilen RGO/ZnO kompozit maddelerin SEM görüntüleri

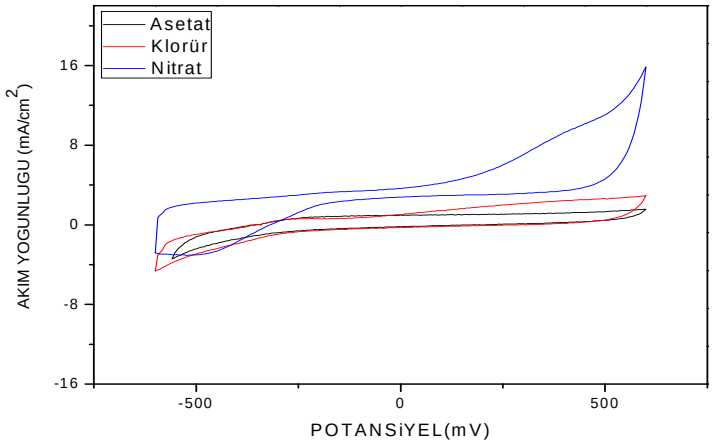
C. Elektrokimyasal Analiz

Çinko nitrat, çinko klorür ve çinko asetat tuzları kullanılarak sentezlenen RGO/ZnO kompozit maddelerinden üretilen elektrotların kapasitans, empedans, yükleme/boşalma eğrileri incelenerek elektrokimyasal özellikleri araştırılmıştır. Elektrotların kapasitans ölçümleri döngüsel voltametri (CV) yöntemi ile Iviumstat cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Ölçümler 6M KOH çözeltisinde, Kalomel referans elektrot kullanılarak 5mV/s tarama hızında oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Elektrotların kapasitans değerleri döngüsel voltagram eğrisi kullanılarak $C=I_{ort}/(\nu x m)$ eşitliği ile hesaplanmıştır. Bu eşitlikte I_{ort} ortalama akım, ν tarama hızı ve m nikel köpük üzerine kaplanan kompozit malzemenin kütlesini ifade etmektedir.

Farklı çinko kaynakları kullanılarak üretilen RGO/ZnO elektrotların 5 mV/s tarama hızında 6M KOH çözeltisi içinde döngüsel voltamogram sonuçları Şekil 4'de gösterilmektedir. Elde edilen CV eğrilerinin şekli dikdörtgenimsi yapıdadır. Elektrot yapımında altlık olarak kullanılan Ni köpüğün kapasitans değeri son derece düşük olduğundan Ni köpüğe ait CV ölçümleri ve hesaplamaları bu çalışmada dikkate alınmamıştır. Farklı çinko kaynaklar kullanılarak üretilen RGO/ZnO kompozitlerinin Şekil 4'de gösterilen CV eğrilerinden yararlanarak hesaplanan spesifik kapasitans değerleri Tablo 1'de gösterilmiştir. Nitrat tuzundan elde edilen RGO/ZnO kompozit malzemesinin en yüksek kapasitans değerine sahip olduğu hesaplamalar sonucunda ortaya çıkmıştır. Bu durum nitrat tuzundan üretilen RGO/ZnO kompozit malzemesinin yapısında oksijen içeren hidroksil grupların varlığından kaynaklanabilir. Kompozit malzeme de oksijen içeren grupların varlığı küçük boyutlu parçacıkların RGO yüzeyine tutunmasına katkı sağlar[21]. Şekil 2'deki XRD spektrumları incelendiğinde nitrat tuzu ile üretilen RGO/ZnO kompozitin yapısında, asetat ve klorur tuzundan üretilen RGO/ZnO kompozitlere göre hidroksil fazına ait piklerin daha belirgin olduğu gözlenmektedir.

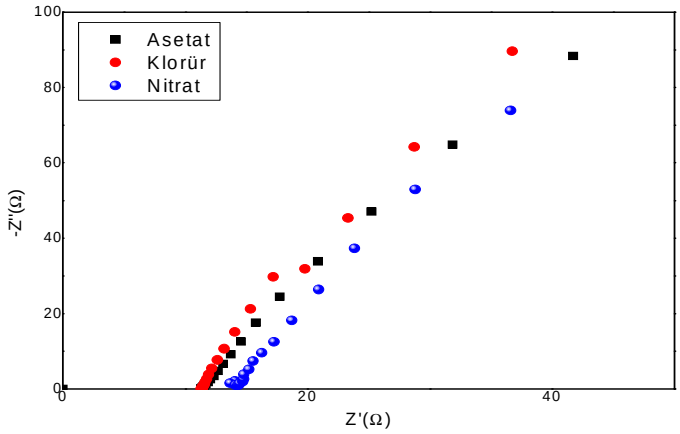
Tablo 1. RGO/ZnO elektrotlarının 5 mV/s tarama hızında hesaplanan kapasitans değerleri

Çinko tuzu	Ortalama Akım (mA)	Kütle (g)	Tarama hızı (mV/s)	Kapasitans (F/g)	Kapasitans değerindeki azalma miktarı(%)
$Zn(NO_3)_2.6H_2O$	3.4	0.0129	5	52.71	39
$ZnCl_2$	2.8	0.0154	5	36.37	59
$Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$	1.9	0.0162	5	23.46	74



Şekil 4. Üretilen RGO/ZnO elektrotların döngüsel voltamogram grafikleri

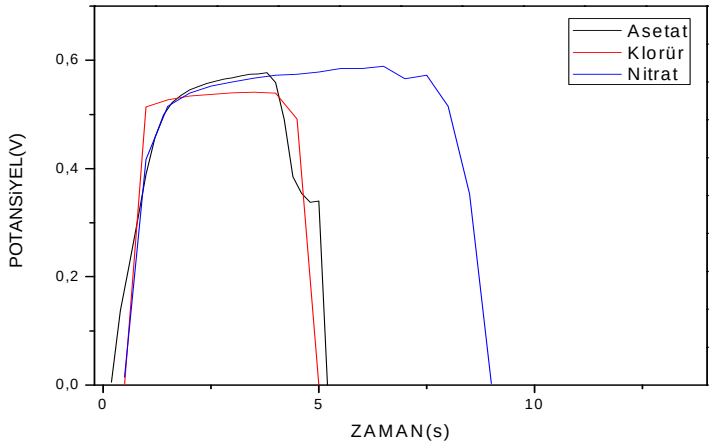
Farklı çinko kaynakları kullanılarak üretilen RGO/ZnO elektrotların elektrokimyasal empedans değerlerini gösteren Nyquist empedans grafikleri Şekil 5'de gösterilmiştir. Nyquist empedans grafikleri elektrotların reel ve imajinal empedans değerlerini göstermektedir. Empedans ölçümleri 0,01 Hz ile 100KHz lik frekans aralığında gerçekleştirilmiştir. Yüksek frekansta, Nyquist grafiklerin reel ekseni (x-ekseni) kestiği nokta elektronun eşdeğer seri direncini (ESR) verir. Eşdeğer seri direnç elektrolit sıvısı (KOH), elektron direnci (RGO/ZnO) ve elektrot ile akım taşıyıcı tellerin kontak direncini içerir [22]. Çinko nitrat, çinko klorür ve çinko asetat tuzlarından üretilen RGO/ZnO elektrotların Nyquist grafiklerinden elde edilen ESR değerleri sırasıyla 14.1, 11.3 ve 11.5Ω civarında ölçülmüştür. Empedans ölçümlerinde düşük frekanslarda gözlenen ve elektrot ara yüzeyindeki yük transfer direncini ifade eden yarım çember şeklinde bir eğriye rastlanmamıştır. Bu durum elektrot ile elektrolit ara yüzeyinde hızlı yük transferi olduğunu ifade etmektedir.



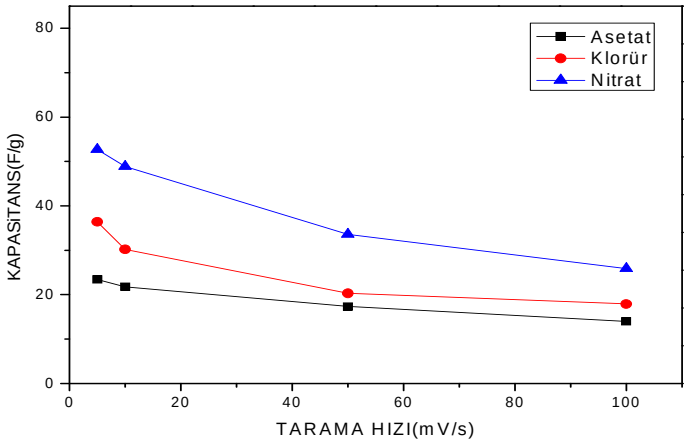
Şekil 5. Üretilen RGO/ZnO elektrotların Nyquist empedans spektrumları

Farklı çinko kaynakları kullanılarak sentezlenen RGO/ZnO elektrotların elektriksel yük dolma-boşalma (şarj-deşarj) eğrileri Şekil 6'da gösterilmiştir. Ölçümler 1,2 mA'lık sabit akım değeri altında 0-0,65V'luk değerler arasında gerçekleştirilmiştir. Dolma-boşalma eğrilerinden görüldüğü gibi çinko nitrat tuzundan üretilen

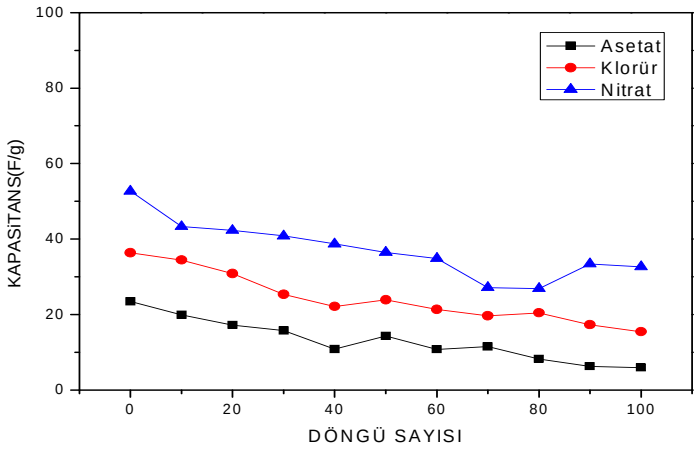
elektrodun dolma-boşalma süresinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum süper kapasitörler için istenen bir özelliktir. Şekil 6' daki deşarj eğrilerinin doğrusal parçaları, RGO/ZnO elektrotların çift katmanlı kapasitans davranışını gösterir. Bunun nedeni elektrot ile elektrolit ara yüzeyleri arasındaki yük ayrımıdır. Üretilen RGO/ZnO elektrotlarının spesifik kapasitans değerlerinin tarama hızına bağlı değişimi Şekil 7'de verilmiştir. Tüm elektrotlar için tarama hızı 5,10,50 ve 100 mV/s olacak şekilde seçilmiş ve tarama hızı arttıkça kapasitans değerinin azaldığı görülmüştür. RGO/ZnO elektrotların 5mV/s tarama hızında stabilite testleri Şekil 8'de gösterilmiştir. Üretilen elektrotların, spesifik kapasitans değerleri 100 döngü alınarak hesaplanmış ve 100 döngü sonunda elde edilen kapasitans değerlerindeki % azalma miktarları Tablo 1'de verilmiştir. Tablo 1'deki değerlerden görüldüğü gibi 100 döngü sonunda çinko nitrat tuzundan üretilen elektrotun % azalma miktarı diğerlerine göre daha azdır. Bu sonuçlar çinko nitrat tuzundan yapılan RGO/ZnO elektrotun daha uzun ömürlü olduğunu göstermektedir.



Şekil 6. Üretilen RGO/ZnO elektrotların dolma-boşalma eğrileri



Şekil 7. Üretilen RGO/ZnO elektrotların değişik tarama hızlarına bağlı olarak kapasitans değerleri değişimi



Şekil 8. Üretilen RGO/ZnO elektrotların döngü sayısına bağlı olarak kapasitans değerleri değişimi

IV. SONUÇLAR

Bu çalışmada, farklı çinko kaynakları kullanılarak üretilen indirgenmiş grafen oksit/çinko oksit (RGO/ZnO) kompozit malzemeler hidrotermal yöntem kullanılarak oluşturulmuştur. Elde edilen RGO/ZnO kompozitlerden süper kapasitör için elektrot yapımı gerçekleştirilmiş ve bu elektrotların kapasitans değerlerinin nasıl değişiklik gösterdiği incelenmiştir. Hidrotermal yöntem ile sentezlenen RGO/ZnO kompozit maddelerin XRD analizleri ve SEM fotoğrafları incelendiğinde wurtzide fazı ve kısmen hidroksit fazı içerdiği saptanmıştır. Bu durum ZnO parçacıkların GO çözeltisi içine konulduğunda tekrar hidroksit fazı geri kazanması ve kısmen simonkolleite faza dönüşmesi ile açıklanabilir. Farklı çinko kaynakları kullanılarak üretilen RGO/ZnO elektrotların kapasitans değerleri incelendiğinde çinko nitrat tuzundan üretilen elektrodun en yüksek kapasitans değerine (52,71F/g) sahip olduğu gözlenmiştir. Çinko nitrat tuzu ile üretilen RGO/ZnO elektrodun kapasitans özelliğinin klorür ve asetat tuzları elde edilen RGO/ZnO elektrotlardan daha iyi olmasının nedeni nitrat tuzundan elde edilen RGO/ZnO kompozitin hidroksit yapı içermesi ile ilgili olabilir. Çinko nitrat tuzundan üretilen elektrodun 100 döngü sonunda spesifik kapasitans değerindeki % azalma miktarı diğerlerine göre daha azdır. Bu durum çinko nitrat tuzundan üretilen RGO/ZnO elektrodun daha uzun ömürlü olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak çinko nitrat tuzu ile elde edilen RGO/ZnO elektrodun yük taşımayı kolaylaştıran yüksek elektronegatif özelliğe sahip olduğu ve daha yüksek kapasitans özellik gösterdiği söylenebilir.

KAYNAKLAR

[1] Winter, M. & Brodd, R.J. (2004). What are batteries, fuel cells and super capacitors. *Chemical Reviews.* 104, 4245-4269.

[2] Çalıker, A. & Özdemir E. (2013). *Modern Enerji Depolama Sistemleri ve Kullanm Alanları.* 5. Enerji Verimliliği ve Kalitesi Sempozyumu. Kartepe, Kocaeli: 175-179.

[3] Burke A. (2000). Ultracapacitors: Why, How and where is the techology. *Journal of Power Sources.* 91(1), 37-50.

[4] Miller, J.R. & Simon, P. (2008). Electrochemical capacitors for energy management. *Science*. 321, 651-652.

[5] Zhang, L.L. & Zhao, X.S. (2009). Carbon-based materials as super capacitor elektrodes. *Chemical Society Reviews.* 38, 2520-2531.

[6] Hou, J., Shao, Y., Ellis, M.W., Moore, R.B. & Yi, B. (2011). Graphene-based electrochemical energy conversion and storage: fuel cells, super capacitors and lithium-ion batteries. 13,15384-15402.

[7] Wu, Z.S, Wang, D.W., Ren, W., Zhao, J., Zhou, G., Li, F. & Cheng, H.M. (2010). Anchoring hydrous RuO_2 on graphene sheets for high-performance electrochemical capacitors. *Advanced Functional Materials.*19, 772-777.

[8] Fang, L., Zhang, B., Li, W., Huang, K. & Zihang, Q. (2014). Fabrication of highly dispersed ZnO nanoparticles embedded in graphene nanosheets for high performance supercapacitors. *Electrochimica Acta.* 148, 164-169.

[9] Jayachandiran, J., Yesuraj, J., Arivanandhan, M., Raja, A., Suthanthiraraj, A.S., Jayavel, R. & Nedumaran, D. (2018). Synthesis and electrochemical studies of rGO/ZnO nanocomposite for supercapacitor application. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials.* 28 (5), 2046-2055.

[10] Mohan, R., Kıran, K.A.B.V., Naman, A. & Subha, J. (2014). Studies on electrochemical properties of ZnO/rGO nanocomposites as electrode materials for supercapacitors. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures.* 23, 691-694.

[11] Hummers, M.S. & Offeman, R.E. (1958). Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*. 80(6), 1339.

[12] Xu, C., Wang, X. & Zhu, J. (2008). Graphene-metal particle nanocomposites. *Journal of Physical Chemistry.*112, 19841-19845.

[13] Cai, D. & Song, M. (2007). Preparation of fully exfoliated graphite oxide nano platelets in organic solvents. *Journal of Materials Chemistry.* 17(35), 3678-3680.

[14] Lu, C.H. & Yeh, C.H. (2000). Influence of hydrothermal conditions on the morphology and particle size of zinc oxide powder. *Ceramics International*. 26, 351-357.

[15] Palanikumar, L., Ramasamy, S., Hariharan, G. & Balachandran, C. (2013). Influence of particle size of nano zinc oxide on the controlled delivery of amoxicillin. *Applications Nano Science.* 3, 441-451.

[16] Gusattia, M., Barrosoa, G. S., de Camposb, C.E.M., de Souzaa, D. A. R., Rosarioa, J., de A. Do, Limaa, R.B., Milliolia,C.C.,Silvaa, L.A.,Riellaa, H. G. & Kuhnena, N.C. (2011). Effect of different precursors in the chemical synthesis of ZnO nano crystals. *Materials Research.* 14(2), 264-267.

[17] Alver, Ü. & Tanrıverdi, A. (2016). Boron doped ZnO embedded into reduced graphene oxide for electrochemical supercapacitors. *Applied Surface Science*. 378, 368-374.

[18] Baruah, S. & Dutta, J. (2009). Hydrothermal growth of ZnO nanostructures. *Science Technology of Advanced Materials.* 10, 013001-013019.

[19] Yogamalar, N.R. & Chandra Bose, A.C. (2011). Tuning the aspect ratio of hydrothermally grown ZnO by choice of precursor. *Journal of Solid State Chemistry.* 184, 12-20.

[20] Peng, Y. Ji, J. & Chen, D. (2015). Ultrasound assisted synthesis of ZnO/reduced graphene oxidecomposites with enhanced photocatalytic activity andanti-photocorrosion. *Applied Surface Science.* 356, 762-768.

[21] Wang, H.L., Robinson, J.T., Diankov, G. & Dai, .J. (2010). Nanocrystal growth on graphene with various degrees of oxidation. *Journal of American Chemical Society.* 132, 3270-3271.

[22] Zhang, J., Kong, L.B., Cai, J.J., Luo, Y.C. & Kang, L. (2010). Nanoflake-like cobalt hydroxide/ordered mesoporous carbon composite for electrochemical capacitors. *Journal of Solid State Electrochemistry.* 14, 2065-2075.