

Süperkapasitör Elektrot Olarak Heteroyapılı Nanokompozitlerin Sentezlenmesi
ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

Seden Ezgi Yazar

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Ağustos 2020



Synthesis of Heterostructured Nanocomposites as Supercapacitor Electrodes and
Investigation of Their Electrochemical Properties

Seden Ezgi Yazar

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

August 2020

Süperkapasitör Elektrot Olarak Heteroyapılı Nanokompozitlerin Sentezlenmesi
ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

Seden Ezgi Yazar

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Doç. Dr. Alime Çıtak

Bu Tez ESOGU BAP tarafından "2019-15A110" numaralı proje çerçevesinde
desteklenmiştir.

Ağustos 2020

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Doç.Dr. Alime ÇITAK danışmanlığında hazırlamış olduğum “Süperkapasitör Elektrot Olarak Heteroyapılı Nanokompozitlerin Sentezlenmesi ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 04/08/2020

Seden Ezgi YAZAR

İmza

ÖZET

Yüksek performanslı süperkapasitörler giderek artan enerji tüketimini besleyebilmek için ortaya çıkan araştırma alanlarından biri olarak dünyada yerini almıştır. Metal oksitlerin elektrot yapılarında kullanılmasıyla süperkapasitörler avantajlı birer ürün haline gelmiş ve düşük maliyetli malzemeler olarak elektrokimyaya ışık tutmuştur.

Bu çalışmada hidrotermal yöntem kullanılarak düşük maliyetli, yüksek depolama kapasitesine sahip elektrotlar için nikel köpük üzerine (Ni) doğrudan kobalt oksit (Co_3O_4), spinel oksit (FeCo_2O_4) ve kobalt vanadat ($\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$) sentezi ile nanokompozit malzeme elde edilmesi ($\text{FeCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8/\text{Ni} = \text{FeCoVN}$) hedeflenmiştir. Nanotel, nanoçubuk, nanopul, nanolevha gibi yapıların beraber bulunduğu hetero-yapılar ve hiyerarşik nanoküre gibi bir dizi yapı elde edilmiştir. Hazırlanan numunelerin taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılım spektroskopisi (EDS) ve X ışın kırınımı difraktometresi (XRD) analizleriyle morfolojisi yorumlanmış ve karakterize edilmiştir. Sıcaklık, reaksiyon süresi ve çözeltideki $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Demir (III) klorür heksahidrat = FeCl_3 = Demir klorür) miktarı (g) parametreleri ile numunelerin değişen elektrokimyasal performansları arasındaki ilişki döngüsel voltametri (CV), galvanostatik şarj-deşarj ölçümleri (GCD) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile yorumlanmıştır. Tüm bu analizler yorumlanırken özellikle 120°C 'de 3 ayrı FeCl_3 içeren numune derişimi ve 3 ayrı reaksiyon süresi (4, 5 ve 6 saat) dikkate alınmıştır. Bu numuneler arasında 120°C 'de 5 saat reaksiyon süresine sahip ve 160 mL' lik çözeltide 0,72 g FeCl_3 içeren numunenin (yani 072-5h'nin) CV grafiğine (5 mV/s tarama hızı ve -0,3 ile +0,6 voltaj aralığı için) bakıldığında en büyük integral alana sahip olduğu tespit edilmiştir. Aynı zamanda bu numunenin en büyük özgül kapasitans değerine ($3,5 \text{ F/cm}^2$) sahip olduğu görülmüştür. 072-5h nanokompozit malzemenin GCD analiz sonuçları (1 A/cm^2 akım yoğunluğunda) değerlendirildiğinde de eğrilerindeki simetriyi ve doğrusallığı en iyi koruyan ve şarj-deşarj süresi en uzun olan numune olduğu söylenebilmektedir. Bu da sentezlenen diğer numuneler ile kıyaslandığında 072-5h nanokompozit malzemenin süperkapasitörler için umut verici olduğunu göstermektedir.

Anahtar kelimeler: Süperkapasitör, nanokompozit, EIS, elektrokimya, nikel köpük.

SUMMARY

High performance supercapacitors have taken their place in the world as one of the research areas emerging in order to feed increasing energy consumption. By using metal oxides in electrode structures, supercapacitors have become advantageous products and have shed light on electrochemistry as low-cost materials.

In this study, it was aimed to obtain nanocomposite materials ($\text{FeCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8/\text{Ni} = \text{FeCoVN}$) by using hydrothermal method for low cost, high storage capacity electrodes and synthesis of direct transition metal oxide (FeCo_2O_4) and cobalt vanadate ($\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$) on nickel foam (Ni). A number of structures such as hetero-structures and hierarchical nanosphere with nanowire, nanorod, nanoflake, nanoplate structures were obtained. The morphology of the prepared samples was interpreted and characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy distribution spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction diffractometer (XRD) analysis. The relationship between temperature, reaction time and FeCl_3 amount (g) parameters and changing electrochemical performances of the samples were interpreted by cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge-discharge measurements (GCD) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). While interpreting all these analyzes, sample concentration containing three different FeCl_3 and three different reaction times (4,5 and 6 hours) were taken into account, especially at 120°C . Among these samples, the sample has a reaction time of 5 hours at 120°C and contains 0.72 g FeCl_3 in 160 mL solution (ie the sample named 072-5h) to CV velocity (5 mV/s scanning speed and -0.3 to +0.6 voltage range) has been determined to have the largest area. It has also been found that this sample has the largest capacitance value ($3,5 \text{ F/cm}^2$). When the GCD analysis results (for 1 A/cm^2 current density) of 072-5h nanocomposite material are evaluated, it can be said that it is the sample that preserves symmetry and linearity best and has the longest charge-discharge time. This shows that the 072-5h nanocomposite material is promising for supercapacitors compared to other synthesized samples.

Keywords: Supercapacitor, nanocomposite, EIS, electrochemical, nickel foam.

TEŞEKKÜR

Çalışma boyunca sabrını ve desteğini esirgemeyen sevgili danışmanım Doç. Dr. Alime ÇITAK'a, SEM analizleri konusunda fikir veren (Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü) Dr. Öğr. Üyesi Şahin COŞKUN'a, elektrokimyasal ölçümlerde sabırla ve özenle yardımcı olup bilgilerini tüm şeffaflığı ile paylaşan (Ortadoğu Teknik Üniversitesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü) Arş. Gör. Mete Batuhan DURUKAN'a, 2019-15A110 proje no'lu "Yüksek Performanslı Li-ion Bataryaları için Demir (Fe) Destekli Hibrit Nanotel Yapılı Anot Malzeme Sentezi ve Elektrokimyasal Analizi" proje başlığı altında destekleyen "Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu"na, tüm zor zamanlarımda sürekli yanımda olan, bana hiç hayır demeyen Yasin AYTÜRK ve Elif CAN'a, hayatım boyunca her gün her saat bana katlanan sevgili annem Deniz YAZAR ve sevgili babam Sayner YAZAR'a, çalışırken bana yardım etmekten ve beni motive etmekten asla geri durmayan en büyük destekçim canım kardeşim Seda Ekin YAZAR'a, son olarak çalışmam sırasında hep yanımda olan ailemin diğer üyeleri ve tüm arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xvi
1.GİRİŞ VE AMAÇ	1
2.LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	4
2.1. Metal Oksitler İle İlgili Çalışmalar	4
2.2. Metal Vanadatlar İle İlgili Çalışmalar	5
2.3. Spinel Ferritler İle İlgili Çalışmalar	8
3.TEORİK BİLGİ	9
3.1.Elektriksel Enerji Depolama Sistemleri ve Temel Kavramlar	9
3.2.Kapasitörler	14
3.1.1.Elektrostatik kapasitörler	16
3.1.2.Elektrolitik kapasitörler	16
3.1.3.Elektrokimyasal kapasitörler (Süperkapasitörler)	17
3.3.Süperkapasitörler	18
3.3.1.Elektrokimyasal çalışma prensipleri	18
3.3.1.1. <u>Elektriksel çift tabaka süperkapasitörler</u>	19
3.3.1.2. <u>Pseudokapasitörler</u>	19
3.3.1.3. <u>Hibrit süperkapasitörler</u>	20
3.3.2. Elektrot Malzemeleri	20
3.3.2.1. <u>Karbon temelli malzemeler</u>	21
3.3.2.2. <u>Metal oksit temelli malzemeler</u>	22
3.3.3. Elektrolit malzemeleri	26
3.3.3.1. <u>Sulu elektrolitler</u>	26
3.3.3.2. <u>Organik elektrolitler</u>	27

İÇİNDEKİLER (devam)

3.3.3.3. <u>İyonik sıvı elektrolitler</u>	27
3.3.3.4. <u>Katı hal elektrolitleri</u>	28
3.3.3.5. <u>Redoks aktif elektrolitler</u>	28
3.3.4. Malzeme sentez yöntemleri.....	29
3.3.4.1. <u>Elektrokimyasal biriktirme yöntemi</u>	29
3.3.4.2. <u>Kimyasal banyo biriktirme yöntemi (CBD)</u>	29
3.3.4.3. <u>Kimyasal buhar biriktirme yöntemi</u>	29
3.3.4.4. <u>Sol-gel yöntemi</u>	30
3.3.4.5. <u>Kimyasal çöktürme yöntemi</u>	30
3.3.4.6. <u>Hidrotermal yöntem</u>	30
3.3.5. Elektrokimyasal karakterizasyon	31
3.3.5.1. <u>Döngüsel voltametri (CV)</u>	31
3.3.5.2. <u>Galvanostatik şarj-deşarj (GCD)</u>	32
3.3.5.3. <u>Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)</u>	33
3.3.6. Mikroyapısal karakterizasyon	34
3.3.6.1. <u>Taramalı elektron mikroskobu (SEM)</u>	34
3.3.6.2. <u>Enerji dağılım spektroskopisi (EDS)</u>	34
3.3.7. Kimyasal karakterizasyon	34
3.3.7.1. <u>X Işınım difraktometresi (XRD)</u>	34
4.MATERYAL VE YÖNTEM	36
4.1. Deney Akım Şeması ve Yapılışı.....	36
4.1.1. Numune temizleme ve ön hazırlık işlemleri	36
4.1.2. Nikel üzeri spinel oksit ve kobalt oksit ($FeCo_2O_4/Co_3O_4/Ni$) sentezi.....	37
4.1.3. Nikel- spinel oksit-kobalt oksit üzeri kobalt vanadat sentezi ($FeCo_2O_4/Co_3O_4/Co_3V_2O_8/Ni = FeCoVN$).....	37
4.2. Karakterizasyon	38
4.2.1. Mikroyapısal karakterizasyon (SEM, EDS).....	38
4.2.2. Kimyasal karakterizasyon (XRD).....	38
4.2.3. Elektrokimyasal karakterizasyon (CV, GCD ve EIS)	38
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	40
5.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analiz Sonuçları.....	40

İÇİNDEKİLER (devam)

5.2. Enerji Dağıtıcı Spektroskopi (EDS) Analiz Sonuçları.....	48
5.3. X Işın Kırınımı Difraktometresi (XRD) Sonuçları	49
5.4. Döngüsel Voltametri (CV) Sonuçları	51
5.5. Galvanostatik Şarj-Deşarj (GCD) Sonuçları.....	56
5.6. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Sonuçları.....	59
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	63
KAYNAKLAR DİZİNİ	65



ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3. 1. Daniell hücresi gösterimi.....	10
3. 2. Birincil hücrelerin çeşitliliği	11
3. 3. Tipik bir volan enerji depolama sistemi.	12
3. 4. Bir süperkapasitörün genel görünümü	12
3. 5. Kapasitörlerin sınıflandırılması	14
3. 6. Bir kapasitörün genel şeması.....	14
3. 7. Ragone grafiği.	15
3. 8. Kapasitör çeşitleri.	15
3. 9. Basitleştirilmiş paralel kapasitör.	16
3. 10. Süperkapasitör yapısı.....	17
3. 11. Süperkapasitör tipleri.....	18
3. 12. Şematik döngüsel voltamogram	31
3. 13. (a) EDLC ve (b) psödokapasitif materyalin galvanostatik şarj-deşarj grafikleri	33
4. 1. Deney akış şeması	36
4. 2. Biologic vmp 3000	38
4. 3. Elektrokimyasal hücre yapısı.....	39
5. 1. Reaksiyon süresi 5 saat, reaksiyon sıcaklığı 100° C ve FeCl ₃ miktarı 0,96 g olan FeCoVN'un farklı boyutlardaki SEM görüntüleri	40
5. 2. Reaksiyon süresi 4 saat, reaksiyon sıcaklığı 100° C ve FeCl ₃ miktarı 0,96 g olan FeCoVN'un farklı boyutlardaki SEM görüntüleri.....	41
5. 3. a) 100°C'de 0,72 g FeCl ₃ b) 100°C'de 0,96 g FeCl ₃ c) 120°C'de 0,96 g FeCl ₃ içeren FeCoVN'un SEM görüntüleri.	42
5. 4. Reaksiyon sıcaklığı a) 120°C b) 180°C' olan FeCoVN'un SEM görüntüleri..	43
5. 5. Çözeltideki FeCl ₃ miktarı a)0,24 g, b) 0,48 g, c) 0,72 g olan FeCoVN'un SEM görüntüleri..	44
5. 6. FeCl ₃ miktarı a) 0,24 g b) 0,48 g c) 0,72 g (x5 büyütme, 10 µm odak derinliği) d) 0,72g(x10 büyütme, 5 µm o derinliği) olan FeCoVN'un SEM görüntüleri.	45

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5. 7. FeCl ₃ miktarları a) 0,24g b) 0,48g c) 0,72g (x50 büyütme, 1mm odak derinliği) d)0,72g (x20 büyütme, 2 µm odak derinliği) olan FeCoVN'un SEM görüntüleri	46
5. 8. a) FeCl ₃ miktarı 0,48 g olan FeCo ₂ O ₄ /Co ₃ O ₄ /Ni, b) Co ₃ V ₂ O ₈ /Ni.....	47
5. 9. a) FeCoVN nanokompozit malzemesinin SEM görüntüsü, b) FeCoVN nanokompozit malzemesinin EDS sonuçları.....	48
5. 10. FeCo ₂ O ₄ /Co ₃ O ₄ /Ni nanokompozit malzemenin XRD analizi.....	50
5. 11. FeCoVN nanokompozit malzemesinin XRD analizi.....	51
5. 12. Farklı reaksiyon sürelerindeki 0,24 g FeCl ₃ içeren FeCoVN, nikel köpük, FeCo ₂ O ₄ /Co ₃ O ₄ /Ni ve Co ₃ V ₂ O ₈ /Ni bileşiklerinin CV sonuçları.....	52
5. 13. Farklı reaksiyon sürelerindeki 0,48 g FeCl ₃ içeren FeCoVN, nikel köpük, FeCo ₂ O ₄ /Co ₃ O ₄ /Ni ve Co ₃ V ₂ O ₈ /Ni bileşiklerinin CV sonuçları.....	53
5. 14. Farklı reaksiyon sürelerindeki 0,72 g FeCl ₃ içeren FeCoVN, nikel köpük, FeCo ₂ O ₄ /Co ₃ O ₄ /Ni ve Co ₃ V ₂ O ₈ /Ni bileşiklerinin CV sonuçları.....	54
5. 15. Tüm FeCoVN, çıplak nikel köpük, FeCo ₂ O ₄ /Co ₃ O ₄ /Ni ve Co ₃ V ₂ O ₈ /Ni bileşiklerinin CV sonuçlarının karşılaştırılması.....	55
5. 16. 1 A/cm ² 'de farklı reaksiyon sürelerindeki 0,24 g FeCl ₃ içeren FeCoVN, nikel köpük, FeCo ₂ O ₄ /Co ₃ O ₄ /Ni ve Co ₃ V ₂ O ₈ /Ni bileşiklerinin GCD sonuçları.....	57
5. 17. 1 A/cm ² 'de farklı reaksiyon sürelerindeki 0,48 g FeCl ₃ içeren FeCoVN, nikel köpük, FeCo ₂ O ₄ /Co ₃ O ₄ /Ni ve Co ₃ V ₂ O ₈ /Ni bileşiklerinin GCD sonuçları	57
5. 18. 1 A/cm ² 'de farklı reaksiyon sürelerindeki 0,72 g FeCl ₃ içeren FeCoVN, nikel köpük, FeCo ₂ O ₄ /Co ₃ O ₄ /Ni ve Co ₃ V ₂ O ₈ /Ni bileşiklerinin GCD sonuçları	58
5. 19. 1 A/cm ² 'de tüm FeCoVN, çıplak nikel köpük, FeCo ₂ O ₄ /Co ₃ O ₄ /Ni ve Co ₃ V ₂ O ₈ /Ni bileşiklerinin GCD sonuçlarının karşılaştırılması	58
5. 20. Farklı reaksiyon sürelerindeki 0,24 g FeCl ₃ içeren FeCoVN, nikel köpük, FeCo ₂ O ₄ /Co ₃ O ₄ /Ni ve Co ₃ V ₂ O ₈ /Ni bileşiklerinin EIS sonuçları.....	59
5. 21. Farklı reaksiyon sürelerindeki 0,48 g FeCl ₃ içeren FeCoVN, nikel köpük, FeCo ₂ O ₄ /Co ₃ O ₄ /Ni ve Co ₃ V ₂ O ₈ /Ni bileşiklerinin EIS sonuçları	60
5. 22. Farklı reaksiyon sürelerindeki 0,72 g FeCl ₃ içeren FeCoVN, nikel köpük, FeCo ₂ O ₄ /Co ₃ O ₄ /Ni ve Co ₃ V ₂ O ₈ /Ni bileşiklerinin EIS sonuçları.....	61
5. 23. Tüm FeCoVN, çıplak nikel köpük, FeCo ₂ O ₄ /Co ₃ O ₄ /Ni ve Co ₃ V ₂ O ₈ /Ni bileşiklerinin EIS sonuçlarının karşılaştırılması.....	61

ÇİZELGELER DİZİNİ**Çizelge****Sayfa**

5. 1. FeCoVN nanokompozit malzemesinin EDS sonuçları.	49
5. 2. Farkli parametrelerde calisma elektrotu olarak sentezlenen malzemelerin özgül kapasitans değerleri.	56
5. 3. Bazı çalışmalarda sentezlenen malzemelerin özgül kapasitans değerleri	56



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Acıklama</u>
C	Kapasitans (F)
Q	İletken elektrot üzerindeki yük (Coulomb)
V	Voltaj
A	Amper
M	Molarite (mol/L)
°C	Santigrat Derece
mm	Milimetre
cm	Santimetre
g	Gram
kg	Kilogram
mL	Mililitre
dk	Dakika
mmol	Milimol
nm	Nanometre
µm	Mikrometre
mV	Milivolt
s	Saniye
rpm	1 dakikadaki dönüş sayısı (rounds per minute)
mA	Miliamper
W	Watt
h	Saat
F	Farad
I	Akım (Amper)

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Acıklama</u>
XRD	X ışın kırınım difraktometresi
CV	Döngüsel voltametri
3D	3 boyutlu
2D	2 boyutlu
EDLC	Elektrokimyasal çift tabaka kapasitör
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
EDS	Enerji dağıtıcı spektroskopisi
CV	Döngüsel voltametri
SCE	Kalomel elektrot
LIB	Lityum iyon bataryalar
EC	Elektrokimyasal kapasitörler
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
FTIR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
GCD	Galvanostatik şarj-deşarj
CVD	Kimyasal buhar biriktirme yöntemi
API	Aktif farmasötik bileşen
DoD	Deşarj derinliği
SoC	Empedans spektroskopisi şarj durumu
FeCl ₃	FeCl ₃ .6H ₂ O
FeCoVN	FeCo ₂ O ₄ /Co ₃ O ₄ /Co ₃ V ₂ O ₈ /Ni
SMES	Süper iletken manyetik enerji depolama sistemi
CAES	Basınçlı hava depolama sistemi

1.GİRİŞ VE AMAÇ

Teknolojinin her geçen gün geliştiği günümüzde enerji, dünya güçlerinin ve bilimsel topluluğun bir odak noktası haline gelmiştir. Daha verimli enerji depolama aygıtlarının geliştirilmesi ve hassaslaştırılması büyük bir ilgi görmüştür. Yeni enerji depolama sistemlerine erişmek, daha verimli enerji sistemlerine ulaşmak için farklı yöntemlerin ve malzemelerin elektriksel özelliklerinin araştırılması ve geliştirilmesi gerekmektedir. İdeal enerji depolama aygıtları arasında farklı metotlar, teknikler ve ekonomik gereklilikleri karşılamak üzere alternatif ve rekabetçi bazı enerji depolama sistemleri mevcuttur: elektrokimyasal bataryalar, süper iletken manyetik enerji depolama sistemi (SMES), volanlar, basınçlı hava depolama (CAES), hidrojen depolama vb. sistemler (Conte, 2010; Dehghanpour, 2015).

Günümüzde her kesimden insanın hızlı, verimli ve kolay iletişim için taşınabilir elektronik aletlerden (bilgisayarlar, cep telefonları, kameralar, fotoğraf makinaları, MP3 çalarlar, CD çalarlar, DVD oynatıcılar, radyolar, televizyonlar) yararlandığı bilinmektedir. Taşınabilir tüm bu elektronik ürünlerin görevlerini uzun süreli ve etkin olarak sürdürebilmeleri için temel şart; yüksek enerji yoğunluğu, güvenli, uzun ömürlü, bakımı kolay yapılabilen, kısa sürede şarj edilebilen ve çevreye zarar vermeyen bir enerji kaynağına sahip olmaları gerektiğidir. Günlük kullanım ihtiyaçlarının yanı sıra özellikle taşıma sektöründe de yüksek miktarda enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır. (Yuan vd., 2011; Xiao vd., 2012; Yan vd., 2012; Rakhi vd., 2012; Kong, 2014; Karahan, 2016; Aydın, 2018). Bu ihtiyaca bir yanıt niteliğinde elektrokimyasal enerjiyi dönüştürmek ve depolamak için tersinir reaksiyonları kullanan süperkapasitörler, elektronik pazarında yaygınlaşmıştır (Conte 2010; Dehghanpour, 2015). Süperkapasitörler, kablosuz iletişim araçlarında, güç sistemlerinde, endüstriyel güç kaynaklarında ve hibrit elektrikli araçlarda kullanılmaktadır (Zirek, 2019). Son yirmi yılda pazar talebinin artması, süperkapasitörler için yapılan tasarımları önemli ölçüde artırmıştır. Bu cihazların tanıtımında kullanılan kategorilerin ve tanımların çoğalmasıyla süperkapasitörler alanında bir tür kaos yaratmıştır (Conte, 2010). Süperkapasitörler yüksek performansları, düşük maliyetleri, uzun dayanma süreleri ile enerji depolama sistemleri arasında önemli bir yere sahiptir (Ateş, 2017).

Mevcut ticarileşmiş grafit, bazı depolama sistemleri için düşük kapasiteye sahiptir. Bu durum, yüksek kapasiteli ve uzun döngüsel ömrü olan alternatif elektrot malzemeleri için insanları yoğun araştırmalara teşvik etmektedir (Wu vd., 2010; Yuan vd., 2011; Rakhi vd., 2012; Xiao vd., 2012; Kayış, 2016;).

Şimdiye kadar, grafit/grafit olmayan karbon, geçiş metal oksitleri gibi çeşitli materyaller (SnO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 , NiO , MnO_2 , MoO_3 , WO_3), çok değişkenli alaşımlar (Si, Sn, Al, Sb) ve bunların kompozitleri süperkapasitör elektrot malzemeleri olarak kullanıldı. Bunların arasından kobalt oksit (Co_3O_4) yüksek kapasitesi nedeniyle büyük ilgi çekmiştir (Wu vd., 2010). Co_3O_4 yüksek depolama kapasitesi, iyi kimyasal ve termal stabilitesi, düşük sentez maliyeti nedeniyle iyi bir elektrot malzemesi olarak kabul edilmiştir (Yuan vd., 2011; Rakhi vd., 2012; Xiao vd., 2012; Yang vd., 2012).

Son zamanlarda ikili metal oksitlerin tek bileşenli oksitlerden daha iyi performans gösterdiği bilinmektedir. Çeşitli araştırma gruplarının özellikle redoks aktivitesi ve elektriksel iletkenlik açısından ikili metal oksit grubuna odaklanması bunu destekler nitelik taşımaktadır (Conte, 2010; Dehghanpour, 2015). Bu metal oksitler ile nikel temelli elektrotların beraber kullanımı, yüksek teorik kapasitansa sahip olmaları, maliyetinin düşük olması, yüksek termal ve kimyasal kararlılığa sahip olmaları açısından süperkapasitörler için avantajlı olarak görülmektedir (Özdemir, 2019). Bunlar arasında, kobalt vanadat ($\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$) bazlı malzemeler süperkapasitörler için elektrot malzemeleri olarak yoğun bir şekilde çalışılmıştır (Xing vd., 2014; Zhang, 2014; Li vd., 2016) $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ diğer malzemelerin aksine enerji tasarrufu sağlamaktadır. Aynı zamanda düşük maliyetli ve oluşumu kolaydır (Zhang, 2014; Gu ve Zhang, 2018). Özellikle, üç boyutlu (3D) nanoyapılı elektrotlar farklı nanoyapıların ve bileşenlerin tüm avantajlarını ve özelliklerini yapılarında barındırabildikleri için son dönemde daha popüler olmuşlardır (Yang vd., 2014; Zhang, 2014; Li vd., 2016). Bunun haricinde FeCo_2O_4 , MnCo_2O_4 , NiCo_2O_4 , CuCo_2O_4 ve ZnCo_2O_4 gibi yapıların yüksek iletkenlik ve elektrokimyasal performansa sahip olmaları nedeniyle süperkapasitörler için umut vadeden materyaller olduğu yapılan çalışmalarla kanıtlanmıştır (Sharma vd., 2008; Mohamed vd., 2014).

Literatür araştırmalarında nikel köpük temelli ikili metal oksit (FeCo_2O_4) ve kobalt vanadatlarının ($\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$) beraber bulunduğu hibrit nanokompozit yapıda malzeme görülmemiştir. Görülen bu eksikten dolayı gelecek çalışmalara ışık tutmak için böyle bir çalışma düşünölmüştür. Bu çalışmanın amacı, düşük maliyetli, çevre dostu, yüksek şarj ve kapasitans değerine sahip yeni nesil süperkapasitörler için hidrotermal yöntem kullanılarak yüksek performanslı alternatif nanokompozit malzeme sentezlemek, karakterizasyonunu yapmak ve elektrokimyasal özelliklerini incelemektir.



2.LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Metal Oksitler İle İlgili Çalışmalar

Wu vd. (2010) yüksek performanslı li-iyon pilleri için anot malzeme olarak dallı $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ nanotellerini sentezlemeyi amaçlamışlardır. Yüksek Li^+ depolama kapasitesi ve kararlılığı ile lityum-iyon pil anotları için iyi bir aday olarak hizmet edebileceğini düşünmüşlerdir. Çalışmada birincil Co_3O_4 nanotel gövde dizileri doğrudan Ti üzerinde büyütülmüştür. İkincil $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dalları ise gelişmiş yüzey alanı ve yüksek Li^+ depolama kapasitesi sağlamış ve aynı zamanda Li^+ iyonlarının iki molekül arasına girmesi sırasında kümelenmeyi azaltmak için komşu Co_3O_4 nanotel dizileri arasındaki hacim aralayıcıları olarak görev yapmıştır. Bu da gelişmiş elektrokimyasal enerji depolama performansının bulunduğu sonucuna varılmasını sağlamıştır.

Meher ve Rao (2011) çalışmalarında yüksek gözenekliliğe sahip ultra katmanlı Co_3O_4 yapılarını, hidrotermal koşullar altında homojen çökeltme işlemi ile sentezlenmişlerdir. Üst yapılar, yüksek özgül yüzey alanına, gözenek hacmine ve düzgün gözenek boyutu dağılımına sahip mikro boyutta dikdörtgen 2D pullardan oluşur. Elektrokimyasal ölçümler, tersinir redoks reaksiyonları nedeniyle şarj depolamanın ultra katmanlı Co_3O_4 'te meydana geldiğini göstermektedir. Çalışmada yapılan şarj-deşarj uygulaması malzemenin 8 A/g akım yoğunluğunda çok yüksek özgül kapasitans sağlayabildiğini (548 F/g) göstermektedir.

Wang vd. (2014) ortam sıcaklığı ve basıncı altında kolay, düşük maliyetli ve çevre dostu bir yolla 3D nanonet yapıları kobalt-bazik karbonat başlangıç kimyasalı elde etmeyi başarmıştır. Başlangıç kimyasalını kalsinasyon sonrasında, orijinal çerçeve yapısı neredeyse korunmuş bir 3D-nanonet içi boş yapılandırılmış Co_3O_4 'e dönüştürmüşlerdir. Elde edilen Co_3O_4 'ün psödokapasitif özelliklerini, 6 M KOH çözeltisi içinde döngüsel voltametri (CV), galvanostatik şarj-deşarj ölçümü ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile değerlendirmişlerdir. 5, 10, 20 ve 30 mV/s farklı tarama hızlarına karşılık gelen özgül kapasitansları sırasıyla 820, 755, 693 ve 656 F/g olarak elde etmişlerdir. Bu çalışma ile Wang vd. Co_3O_4 'ün süperkapasitörler için uygulanabilir bir malzeme olduğuna dikkat çekmiş ve karmaşık olmayan elde edilebilir yöntemler olabileceğinin de altını çizmiştir.

Wang vd. (2015) çalışmalarında içi boş Co_3O_4 oktahedronlarını sentezleyip incelemiştir. Çalışmada NaCl şablonları kullanılarak reaksiyon süresi boyunca distile su ile kolayca çıkarılabilecek in situ oluşturulmuştur. Çalışmada oktahedronların morfolojisini görüntülemek ve boyutlarını inceleyebilmek için SEM, XRD vb. kullanılmıştır. Şarj ve ters şarj kapasiteleri CV ile incelenmiştir. Çalışma sonunda oktahedronların Li-iyon bataryaları için yüksek kapasite ve üstün döngüsel özelliğe sahip olduğu görülmüştür.

Wei vd. (2018) Co-Fe karışık metal oksit ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$) nanoküplerini (CFNC olarak belirtilmiştir) sentezlemek için MOF tabanlı ($\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) yöntemini geliştirmeyi başarmışlardır. Elde edilen CFNC 'nin, yüksek performanslı simetrik süperkapasitörler için hem anot hem de katot malzeme olarak kullanılabileceği bu çalışma ile gösterilmiştir. Çalışmada malzemenin 1125 W/kg güç yoğunluğunda 35,15 Wh/kg yüksek enerji yoğunluğu ve mükemmel stabiliteye sahip olduğu görülmüştür. Bununla birlikte CFNC'nin oksijen evrim reaksiyonu (OER) için elektrokatalizör olarak kullanıldığında, 10 mA/cm²'lik bir akım yoğunluğuna ulaşmak için 310 mV'luk aşırı potansiyele ihtiyaç duyduğu değerlendirilmiştir.

2.2. Metal Vanadatlar İle İlgili Çalışmalar

Kong vd. (2014) tarafından morfoloji kontrolü ve elektrokimyasal enerji depolama amacıyla nikel köpük üzerinde hidrotermal yöntemle hiyerarşik gözenekli nanoiğne görünümlü yapıların sentezi ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$) üzerine bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada reaksiyon süreleri ve büyüme sıcaklığı üzerine Co_3O_4 ve $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ nanoyapılarının morfoloji evrimleri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Hiyerarşik yapıları anot olarak hem süperkapasitörler hem de Li-iyon bataryaları için araştırılmıştır. Bu materyal lityum iyon bataryaları için yüksek geri dönüşüm kapasitesine sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

Liu vd. (2014) çalışmalarında yüksek performanslı yapay olmayan malzemelerin yeni bir ailesi olarak $\text{M}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (M =Ni or Co) malzemesini kolay bir kimyasal çökeltme yöntemiyle tasarlayıp sentezlemeyi başarmışlardır. $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ ve $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ sırasıyla nanoflakes ve nanopartiküller içeren bir yapı göstermiştir. $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8/\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ nanokompoziti $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ nanoparçacıklarının $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ nin yüzeyinde tutunmasıyla elde edilmiştir.

Oluşturulan bu kompozitin ($\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8/\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$) , $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ bileşiğinden daha yüksek kapasitans değerine sahip olduğu ayrıca üstün hız kapasitesi ve daha iyi döngü kararlılığına da sahip olduğu görülmüştür. Böylece malzemenin süperkapasitörler için çok iyi elektrokimyasal özelliklere sahip olduğu doğrulanmıştır.

Mohamed vd. (2014) nikel köpük tabanlı substrat üzerine hidrotermal sentez yöntemiyle FeCo_2O_4 nanopul dizilerini sentezlemiştir. 170 döngüden sonra, nanopul dizilerinin gözenekli yapıları 200 mA g^{-1} akım yoğunluğunda lityum-iyon bataryalar açısından iyi sonuçlar elde etmişlerdir. Farklı yapısal özelliklerin bataryaya mükemmel elektrokimyasal performans sağlayacağını değerlendirmişlerdir. Sulu olmayan elektrolit üzerindeki simetrik süper kapasitör, 5 V/s yüksek tarama hızında mükemmel döngüsel performans göstermiştir. 200 mA/g akım yoğunluğunda, hızlı şarj – deşarj koşullarında bile elektrodun mükemmel uzun çevrim kabiliyetini ortaya çıkarmışlardır.

Zhang vd. (2014) yaptıkları çalışmada ilk olarak $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ ince nanoplatların süperkapasitörler için bir tür elektrot malzemesi olarak tanımlandığını belirtmişlerdir ve çalışmada $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ nanoplatlarının süperkapasitörler için uygunluğunu incelemişlerdir. Nanoplatları sentezlemek için basit hidrotermal metod kullanılmıştır. Çalışma sonucunda süperkapasitör olarak nanoplatlar için iyi bir kapasitans sonucu elde edilmiştir ($0,5 \text{ A.g}^{-1}$, 739 F.g^{-1}). Bununla birlikte döngüsel stabilitesi 2000 devir için 704 F g^{-1} olarak ölçülmüştür. İnce nanoplatların diğer nano/mikro $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ yapılarına göre iyon veya elektrolit transferi için daha hızlı olduğu bu çalışmada görüldü.

Hu vd. (2015) geliştirilmiş elektrokimyasal kapasitif özelliklere sahip $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ nanokompozitin tasarımı ve sentezi için bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ nanokompozit, kolay kimyasal çökeltme tekniği ile hazırlanmıştır. Bunun haricinde Ni_2P , $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ nin psödokapasitif özellikleri üzerindeki molar oranların etkisi de araştırılmıştır. Oluşan kompozit, Ni_2P 'nin yüksek özgül kapasitansının ve iyi hız kapasitesinin avantajlarının yanı sıra mükemmel psödokapasitif özellikler gösteren $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 'in döngü stabilitesini birleştirmiştir. $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ nanokompozit yüksek elektriksel iletkenlik ve yüksek kapasitans değeri göstermiştir.

Kang vd. (2016) lityum depolama özelliğine sahip titanyum (Ti) substratlarının üzerinde doğrudan tek boyutlu $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8/\text{Co}_3\text{O}_4$ hibrit nanotelleri oluşturmayı başarmışlardır. $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8/\text{Co}_3\text{O}_4$ hibrit nanoteller lityum iyon piller için potansiyel anotlar olarak kullanıldığında, 200 mA g^{-1} 'de 1677 mAh g^{-1} yüksek başlangıç deşarj kapasitesi ile üstün bir performans sergilemiş ve 200 devirden sonra 1251 mAh g^{-1} 'de muhafaza edilmiştir. Böylece $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8/\text{Co}_3\text{O}_4$ nanokompozitinin enerji depolamak için çok önemli ve yüksek potansiyele sahip olduğu görülmüştür.

Li vd. (2016) tarafından iki aşamalı hidrotermal yöntem ile Li-iyon bataryaları için yüksek performanslı $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8/\text{Ni}$ nanokompozit tasarlanmıştır. Çalışmada tek boyutlu Co_3O_4 nanoteller Ni köpüğün üzerine yerleştirilmiştir. Daha sonra yine tek boyutlu $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$, Co_3O_4 nanotelleri üzerine eklenmiştir. Böylece birbirleriyle iç içe geçerek 3 boyutlu (3D) hibrit nanotel ağlarını oluşturmuşlardır. Çalışma sonucunda bu hibrit yapının yüksek geri dönüşüm kapasitesine ($828,1 \text{ mAh/g}$) sahip olduğu gözlenmiştir.

Chai vd. (2017) çalışmalarında hiyerarşik $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ mezogözenekli mikrokürecikleri sentezlemek ve hazırlamak için ucuz ve enerji tasarrufu sağlayacak bir post tavlama işlemi önermişlerdir. $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ mezopözenekli mikrokürecikler lityum iyon piller için bir anot malzemesi olarak değerlendirildiğinde, hazırlanan örnekler yüksek bir başlangıç deşarj kapasitesine sahip olduklarını ($1099,0 \text{ mAh g}^{-1}$ at 500 mA g^{-1}) göstermişlerdir. Gözlenen devir oranı da 200 döngüden sonra $114,3 \%$ olarak kaydedilmiştir.

Gong vd. (2018) tarafından Li-iyon bataryalarında anot materyali olarak vanadyum karışımı kobalt/nikel bileşiği elde etmek için bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada kolay bir hidrotermal yöntem geliştirilmiştir. Kübik $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ kristal yapıları oluşturulmuş ve XRD (X ışın kırınım difraktometresi), CV (döngüsel voltametri) ile doğrulanmıştır. Sonuç olarak $\text{Co}_2\text{NiV}_2\text{O}_8$, ultra yüksek geri dönüşüm kapasitesi ve iyi bir anot materyali olduğunu göstermiştir. $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ bileşiğini katı (SMPs) ve içi boş mikrokalem (HMPs) şeklinde basit hidrotermal yöntemle tasarlamayı ardından sistematik ve kapsamlı bir şekilde karşılaştırmayı başarmışlardır. SMPs zayıf bir depolama kapasitesi gösterirken (300 döngüden sonra yalnızca 450 mAh g^{-1}), HMPs çok iyi bir Li depolama kapasitesi göstermiştir (1200 mAh g^{-1} at 1000 mA g^{-1}). Böylece anot materyali olarak HMPs in daha etkili olduğu bu çalışmada anlaşılmıştır.

2.3. Spinel Ferritler İle İlgili Çalışmalar

Kumbhar vd. (2012), Co^{2+} ve Fe^{2+} iyonları içeren bir alkalın banyosundan basit kimyasal yolla paslanmaz çelik substrat üzerine kobalt ferrit (CoFe_2O_4) ince film oluşumunu ortaya koymuştur. Filmleri yapısal, morfolojik ve FTIR özellikleri için karakterize etmişlerdir. XRD ve FTIR çalışmaları, CoFe_2O_4 'ün tek fazının oluşumunu ortaya koymuştur. Nano-pul benzeri yapıların oluşumu taramalı elektron mikroskopundan gözlenmiştir. CoFe_2O_4 filminin elektrokimyasal davranışı, 1 M NaOH elektrolitinde döngüsel voltametri kullanılarak 366 F g^{-1} maksimum kapasitans, 5 mV^{-1} tarama hızında incelenmiştir.

Vijaya Sankar vd. (2016), CoFe_2O_4 /indirgenmiş grafen oksit/poliyanilin kompoziti sentezlemiş ve negatif elektrot olarak kullanmıştır. Benzer şekilde, hazırlanan çubuk şekli p-Co (OH)₂ pozitif elektrot olarak kullanılmıştır. Fourier dönüşümü kızılötesi ve Raman spektroskopisi sonuçları, kovalent bağ varlığını ortaya koymuştur. Bu kovalent bant, CoFe_2O_4 /indirgenmiş grafen oksit/poliyanilin performansı artırılmaya yol açan hızlı şarj transferini geliştirmiştir. Oluşturulan hibrit fiber süperkapasitörün, yüksek özgül kapasitansa ($1,41 \text{ F m}^{-1}$) ve stabiliteye sahip olduğu görülmüştür.

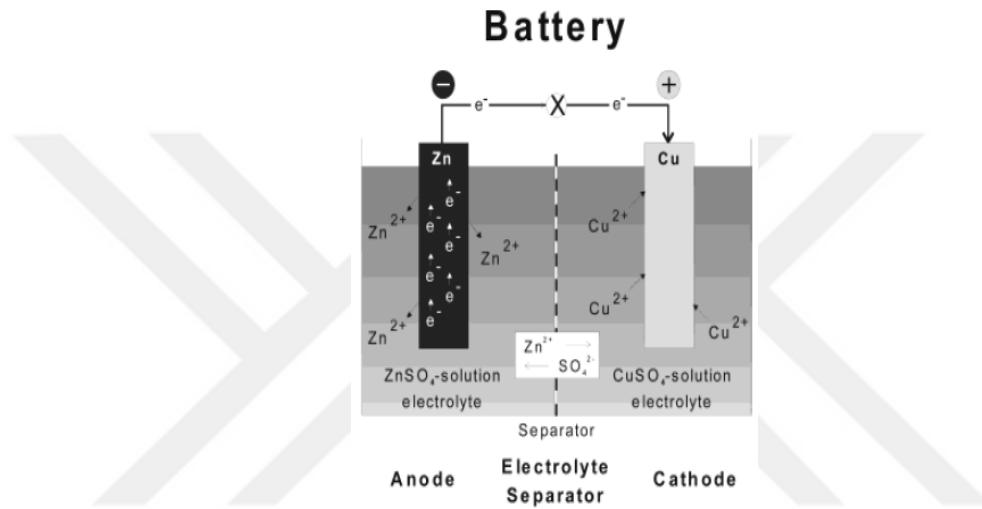
3.TEORİK BİLGİ

3.1.Elektriksel Enerji Depolama Sistemleri ve Temel Kavramlar

Nüfus artışı ve sanayileşmenin gelişmesiyle enerji ihtiyacının yeterli şekilde sağlanamaması gibi sorunları da ortaya çıkarmıştır. Sahip olunan enerji kaynaklarından en verimli şekilde fayda sağlayabilmek gün geçtikçe önemli hale gelmiştir. Enerjideki yüksek taleplerin karşılanabilmesi amacıyla yenilenebilir enerji kaynakları kullanılarak elde edilen ve dönüştürülen enerjinin en iyi şekilde depolanması ülkemiz faydasına olacaktır (Kozak, 2012).

Dünyadaki enerji ihtiyacının büyük bir kısmı kömür, doğalgaz, petrol gibi enerji kaynakları tarafından sağlanmaktadır. Fakat dünyadaki enerji ihtiyacı her geçen gün arttığı için konvansiyonel yakıt ihtiyacı da giderek artmaktadır. Bunun yanı sıra bahsi geçen konvansiyonel yakıtların rezervleri dünyada sınırlı olup artan enerji ihtiyacı nedeniyle gün geçtikçe tükenmektedir. Bu durum ilerleyen günlerdeki üretim/tüketim dengesinin sağlanmasını tehlikeye sokmaktadır. Bütün bunların haricinde konvansiyonel yakıtların kullanılması sera gazı salınımının artmasına sebep olduğu için küresel ısınma gibi sorunlara yol açmaktadır. Çevre dostu ve sürdürülebilir bir işletim sistemi sağlamalarından dolayı gelecek açısından önemli enerji kaynakları olarak güneş ve rüzgâr tabanlı sistemleri söyleyebiliriz. Fakat bahsedilen enerji kaynaklarının çoğu doğaya bağımlı durumdadır. Bu sebeple üretilen enerji yıllık, haftalık ve hatta anlık olarak çok değişkenlik gösterebilir. Bu şekilde olduğunda üretilen enerjinin talebi tam olarak karşılayamaması söz konusudur. Bu bakımdan, yükün enerji ihtiyacının her şekilde başarılı sağlanabilmesi için enerji depolama üniteleri oldukça fazla öneme sahiptirler. Söz edilen alternatif kaynaklardan üretilen fazla enerji farklı çeşit enerji depolama ünitelerine aktarılmakta depolanan bu enerjiyse ana kaynakların bulunmadığı veya yetersiz olduğu hallerde talebin karşılanması için kullanılmaktadır. Enerji depo ünitelerinin araştırılması ve inceleme yapılması özellikle şebekeden bağımsız olan uygulamalar için çok önem teşkil etmektedir (Kozak, 2012).

Piller (Bataryalar): Piller genel olarak kimyasal reaksiyon sonucu ortaya çıkan enerjiyi elektrik enerjisine çevirebilen kimyasal devrelerdir. Bu tür reaksiyonlar, elektronların bir malzemeden ötekine elektrik devresi yardımıyla taşınması ile gerçekleşir. Performansı yüksek, uzun ömürlü ve düşük maliyetli pil üretmek amacıyla çeşitli pil sistemleri üzerine sürekli olarak araştırma yapılmaktadır. En çok kullanılan pil türleri ise nikel kadmiyum, nikel metal hidrür, kurşun asit (akü), alkali piller ve lityum bazlı pillerdir. Şekil 3.1’de bir Daniell hücrenin şematik resmi verilmiştir.



Şekil 3. 1. Daniell hücresi gösterimi (Winter ve Brodd, 2004).

Birincil pil, tükenene ve atılınca kadar kullanılması amaçlanan elektrik enerjisi üretimi için bir hücre veya hücre grubudur ve şarjlı durumda monte edilirler. Örneğin; deşarj işlemi birincil bir işlemdir (Winter ve Brodd, 2004). Genel olarak, hücrede meydana gelen elektrokimyasal reaksiyon geri dönüşümlü değildir ve bu durum hücreyi ölçülemez hale getirir. Birincil pil hücresi kullanıldığında, pildeki kimyasal reaksiyonlar gücü üreten kimyasalları tüketir ve pil elektrik üretmeyi durdurur. İkincil bir hücrede ise reaksiyonu yeniden şarj etmek için bir akü (şarj cihazı) ile hücreye bir akım gönderilir ve kimyasal reaktantlar yeniden oluşturulup tersine çevrilebilir (Anonim, 2020). Birincil pilin ana bileşenleri anot üzerindeki karbon ve katottaki karbon metal alaşımıdır. Yani, birincil pil üretmenin kalitesi ve maliyeti, bileşen malzemeleri (katotlar, anotlar ve elektrolit macunları) tarafından belirlenir (Simanjuntak, 2020).

Birincil hücreler, el feneri ve portatif radyolar gibi küçük ev aletlerine güç sağlamak için çeşitli standart boyutlarda yapılırlar (Anonim, 2011). Buna bir örnek Şekil 3.2.'de görülmektedir.



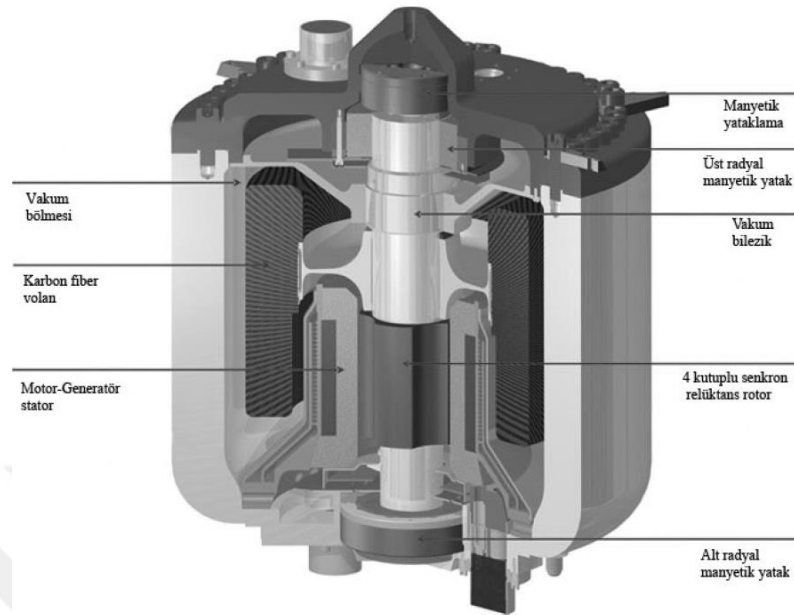
Şekil 3. 2. Birincil hücrelerin çeşitliliği (Anonim, 2011).

İkincil piller deşarj edildikten sonra ters yönde akan bir elektrik akımı ile orijinal yüklü durumuna geri getirilebilen ve bu şekilde tekrar kullanılabilen pillerdir. Bu tür pillere şarj edilebilir piller veya akümülatörler de denir. İkincil piller genellikle deşarj durumunda monte edilirler. Bu yüzden ikincil işlem için önce şarj edilmelidirler. (Winter ve Brodd, 2004).

Lityum metal şarj edilebilir piller, tüm batarya sistemlerinde en yüksek enerjiye sahip olabilirdi. Fakat şarj durumunda lityum, normal sıvı organik çözücüler üzerinde yosunlu tortular oluşturma eğilimindedir. Bu durum döngü ömrünü 100-150 devirle sınırlar (bir ticari hücre için gereken 300 devirden oldukça düşüktür). Ayrıca güvenlik açısından risklidir. Bu sebeple sabit enerji depolama uygulamaları için (polietilen oksit) polimer elektrolit içeren şarj edilebilir lityum metal-vanadyum oksit hücreleri (Li-VO_x) geliştirilmiştir (Winter ve Brodd, 2004)

Volanlar: Bu tür enerji depolama sistemlerinin temel bileşenleri şu şekilde sıralanabilir; dönen ağır bir cisim, manyetik yataklama elemanları, enerjinin depolanmasını ve tekrar alınmasını sağlayan iletim elemanı. Bu sistemde enerji kinetik enerji şeklinde depolanır. Depolanan bu enerji, volanın bir tork ile yavaşlatılması ve kinetik enerjinin elektrik motoruna yönlendirilmesi sayesinde sağlanır (Hadjipaschalis vd., 2009).

Şekil 3.3.'de bir volan sisteminin bileşenleri görülmektedir.



Şekil 3. 3.Tipik bir volan enerji depolama sistemi (Anonim, 2020).

Süperkapasitörler: Ultrakapasitörler veya elektrokimyasal çift katmanlı kapasitör olarak da bilinirler. Verilen bu isimler aslında süperkapasitörlerin temel şarj depolama prensibini de tanımlayan isimlerdir (Kötz ve Carlen, 1999). Süperkapasitörler elektrot ve elektrolit arasındaki ara yüzde biriken yük yoluyla enerji depolar (Xiang vd., 2013). Süperkapasitörlerin iç yapısında herhangi bir kimyasal reaksiyon gerçekleşmez. Bu durum da diğer enerji depolama sistemlerine göre daha hızlı şarj-deşarj olmasını sağlar. Bunun yanında yüksek çevrim kapasitesi, dayanıklılığı ve çevre dostu olmasıyla da avantajlı enerji depolama sistemlerinden birisi olarak sayılmaktadır (IEC, 2011). Şekil 3.4.'te süperkapasitörlerin genel görünümü ile ilgili bir örnek resim verilmiştir.



Şekil 3. 4. Bir süperkapasitörün genel görünümü (Anonim, 2018).

Piller, süperkapasitörler ve volanlar gibi elektriksel enerji depolama sistemleri üzerine tartışılırken genellikle aşağıdaki tanımların bilinmesi gerekir;

Anot, elektronları dış devreye serbest bırakan oksidatif kimyasal reaksiyonlarla ilişkili bir hücrenin negatif elektrodudur.

Katod, dış devreden elektron kazanan indirgeyici kimyasal reaksiyonlarla ilişkili bir hücrenin pozitif elektrodudur.

Aktif kütle, akü içindeki kimyasal reaksiyon yoluyla elektrik akımı üreten malzemedir.

Elektrolit, bir hücrenin pozitif ve negatif elektrotları arasında saf iyonik iletkenlik sağlayan bir malzemedir.

Ayırıcı, elektriksel kısa devreyi önlemek için çoğu hücre tasarımına dahil edilen pozitif ve negatif elektrotlar arasındaki fiziksel bir engeldir. Ayırıcı jelleşmiş bir elektrolit veya mikro gözenekli olabilir. Plastik film veya elektrolit ile doldurulmuş diğer gözenekli âtil malzeme. Ayırıcılar iyonlara karşı geçirgen olmalı ve pil ortamında inert olmalıdır.

Deşarj, bir pilin harici bir yüke elektrik enerjisi ilettiği bir işlemdir.

Şarj işlemi, akımın ters çevrilmesi ile pilin orijinal şarj durumuna geri döndürüldüğü bir işlemdir.

Açık devre voltajı, harici akım akmadığında bir hücrenin veya pilin terminalleri arasındaki voltajdır. Genellikle sistemin termodinamik voltajına yakındır.

Kapalı devre voltajı, pil harici devreye akım üretirken bir hücrenin veya pilin voltajıdır.

Dahili direnç veya empedans, bir pil veya hücrenin akım akışına sunduğu direnç veya empedanstır.

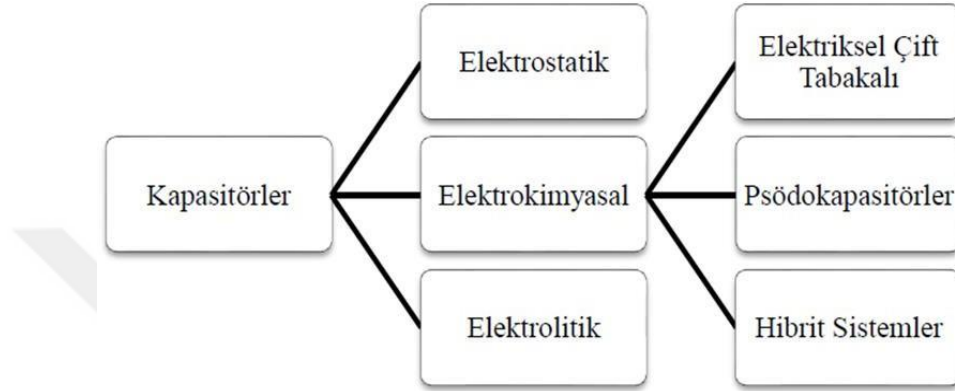
Faraday sabiti (F), eşdeğer bir aktif kütle ağırlığı reaksiyona girdiğinde aktarılan yük miktarıdır.

Termal kaçak, batarya elektrotunun elektrolit ile reaksiyonu kendi kendine devam ettiğinde ve reaksiyonlar bir otokatalitik moda girdiğinde meydana gelen bir olaydır. Bu durum, batarya işlemleriyle ilgili birçok güvenlik olayından ve yangından sorumludur (Winter ve Brodd, 2004).

3.2.Kapasitörler

Kapasitör, bir elektrik yükünü kısa süreliğine depolayabilmek için kullanılan devre elemanıdır. Bir yalıtkan malzemenin iki metal elektrot arasına yerleştirilmesi ile oluşur (Şan, 2019).

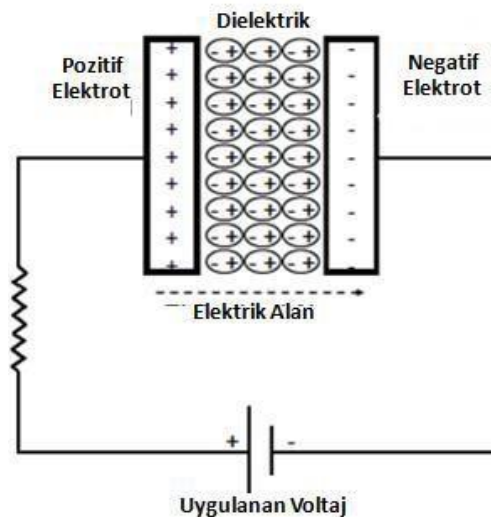
Şekil 3.5’de kapasitörlere ait şematik sınıflandırma verilmiştir.



Şekil 3. 5. Kapasitörlerin sınıflandırılması

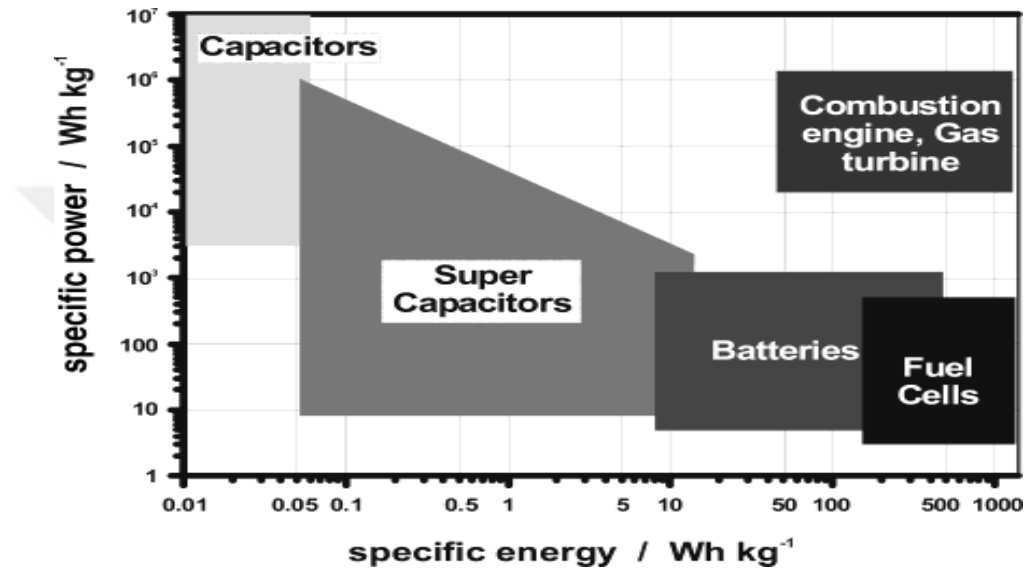
Kapasitör ilk olarak 1745 yılında, Hollandalı bilim insanı Leyden Üniversitesi profesörlerinden Pieter Van Musschenbroek tarafından, elektrik yükünü depolamak amacıyla bulunmuştur. Yaptığı buluşun ismine Leyden Şişesi denilmiştir. Leyden şişesi içine metal bir çubuk batırılmış, yarısına kadar su veya cıva ile doldurulmuş cam şişeden oluşmaktadır. Tarihteki bilinçli olarak yapılmış bu ilk kapasitör ile elektriğin depolanarak çeşitli deneylerde kullanılabilmesi sağlanmıştır (Şan, 2019). Şekil 3.6’da kapasitörlerin genel görünüm şeması verilmiştir.

Tarihsel gelişimde kapasitörlerin enerji depolama kapasitesinin pillere göre



Şekil 3. 6. Bir kapasitörün genel şeması (Hamparyan, 2015)

karşılaştırılmayacak kadar küçük olması nedeniyle alternatif bir depolama aracı olarak düşünülmemiştir. Ancak süper ve ultra kapasitörlerin hacimsel kapasitelerinin artışı bu algıyı değiştirmeye başlamıştır. Henüz pillerle bu alanda aynı seviyede olmamasıyla birlikte bazı özelliklerinin üstün oluşuyla süper kapasitörlerin pillerle rekabet edebilecek düzeye geldiği araştırmacılar tarafından belirtilmektedir (Anonim, 2012). Şekil 3.7’de enerji depolama aygıtları için özgül enerji ve özgül gücü gösteren Ragone grafiği görülmektedir.

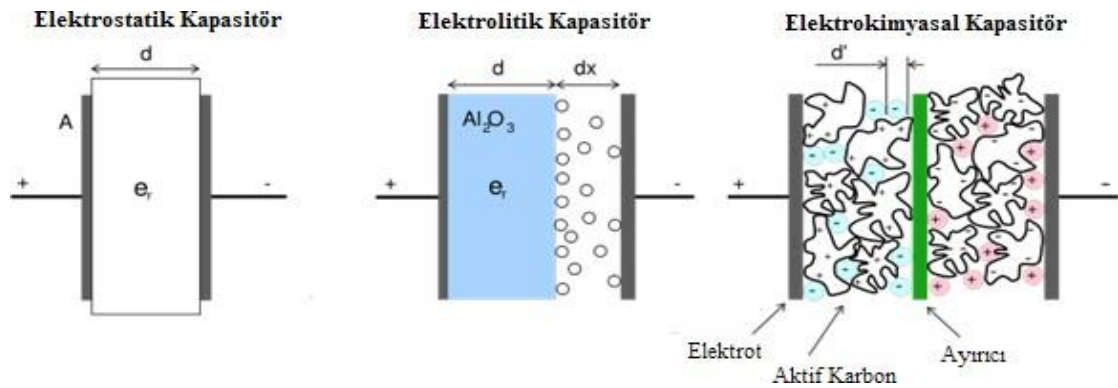


Şekil 3. 7. Ragone grafiği(Winter ve Brodd, 2004).

Kapasitörler üç grupta incelenebilirler:

- Elektrostatik,
- Elektrolitik,
- Elektrokimyasal.

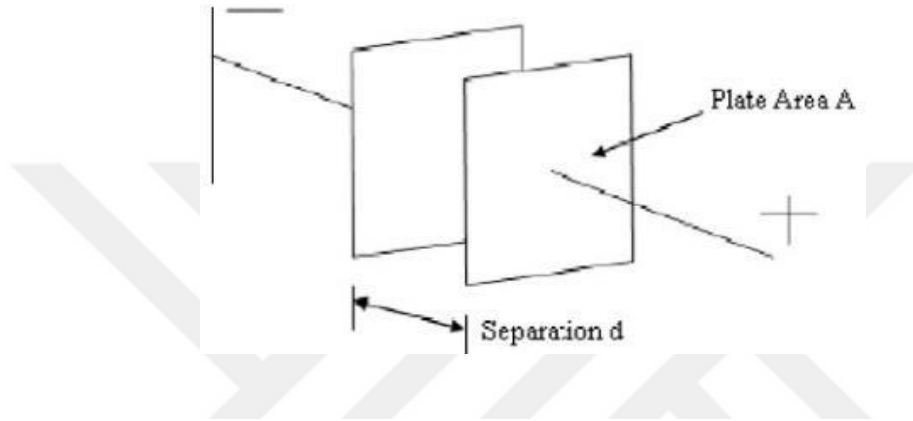
Şekil 3.8’de bu gruplandırmanın şematik görünümü verilmiştir.



Şekil 3. 8. Kapasitör çeşitleri (Şan, 2019; Gidwani vd.,2014).

3.1.1.Elektrostatik kapasitörler

Elektrostatik kapasitörler tipik olarak Şekil 3.9’da gösterildiği gibi bir dielektrik ile ayrılmış iki metal elektrottan (paralel plakalar) yapılır. Dielektrik, metal elektrot malzemesinin paralel plakaları arasında sokulan iletken olmayan bir malzemedir. Kondansatörün çalışma voltajı, metre başına volt olarak ölçülen dielektrik malzemenin gücüne bağlıdır (Sharma ve Bhatti, 2010).



Şekil 3. 9. Basitleştirilmiş paralel kapasitör (Sharma ve Bhatti, 2010).

3.1.2.Elektrolitik kapasitörler

Elektrolitik bir kapasitör, yapı olarak bir elektrostatik kapasitöre benzer. Farklı olarak metal elektrotlarla doğrudan temas halinde iletken bir elektrolit tuzuna sahiptir. Örneğin, alüminyum elektrolitik kapasitörler, iki alüminyum iletken folyodan (yalıtımlı bir oksit tabakası ile kaplanmış) ve elektrolite batırılmış bir kağıt ara parçasından oluşur. Oksit tabakası dielektrik görevi görür ve çok incedir. Bu da elektrostatik kapasitörlere göre daha yüksek birim hacim başına kapasitans anlamına gelir. Elektrolitik kapasitörler, şarj sırasında kurulan elektrik alanı tarafından yerinde tutulan oksit tabakası nedeniyle artı ve eksi kutuplara sahiptir. Polarite ters yönde eğilirse, oksit katmanı elektrolit içinde çözülür ve kısa devre yapabilir ve aşırı durumlarda elektrolit ısınabilir ve patlayabilir (Sharma ve Bhatti, 2010).

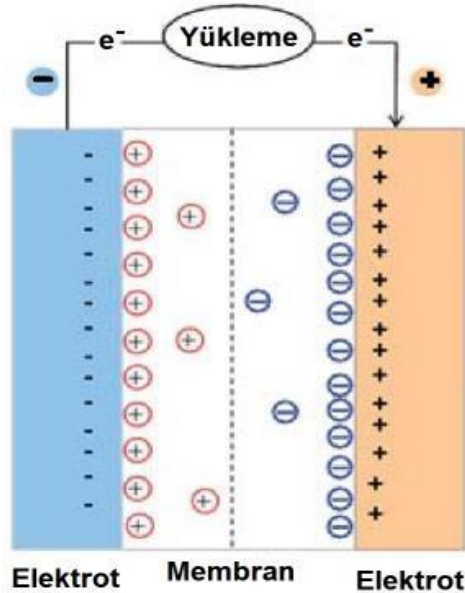
3.1.3. Elektrokimyasal kapasitörler (Süperkapasitörler)

1900'lü yılların ortalarında araştırmacılar, son derece yüksek miktarda şarj depolayabilen elektrostatik çift katmanlı kapasitörlere öncülük ettiler. Bu tür kapasitörlere daha sonra elektrokimyasal süperkapasitörler (ES) adı verildi. Çünkü cihazın içinde depolanan yükler, elektrot/elektrolit ara yüzeyindeki çift katman içinde kalmaktaydı. Mobil elektroniklerin ve hibrit araçların hızla gelişmesiyle, ES teknolojisindeki araştırmalar diğer iki varyasyonu geliştirdi: Psödokapasitörler ve hibrit süperkapasitörler (Kim vd., 2015).

Süperkapasitörler, temelde kapasitörler gibi davranan fakat yüksek enerji ve güç yoğunluğu bakımından kapasitörlerden ayrılan enerji depolama sistemleridir. Bunun sonucunda elektrokimyasal kapasitör, süperkapasitör ya da ultrakapasitör diye bilinen bu yeni tip enerji depolama sistemi çok ilgi gören yoğun bir araştırma konusudur.

Süperkapasitörler çalışma prensipleri açısından bilinen kapasitörler ile benzer özellikler gösterir. Kapasitörlerin daha özel halleridir (Kalafat, 2010). Elektrikli cihaz uygulamalarında kullanılan ilk enerji depolama sistemlerinden biridir. Süperkapasitörler, batarya gibi davranan bir kapasitördür demek yanlış olmaz (Kılıç, 2014).

Şekil 3.10'da örnek süperkapasitör yapısı verilmiştir.



Şekil 3. 10. Süperkapasitör yapısı (Karaca, 2013)

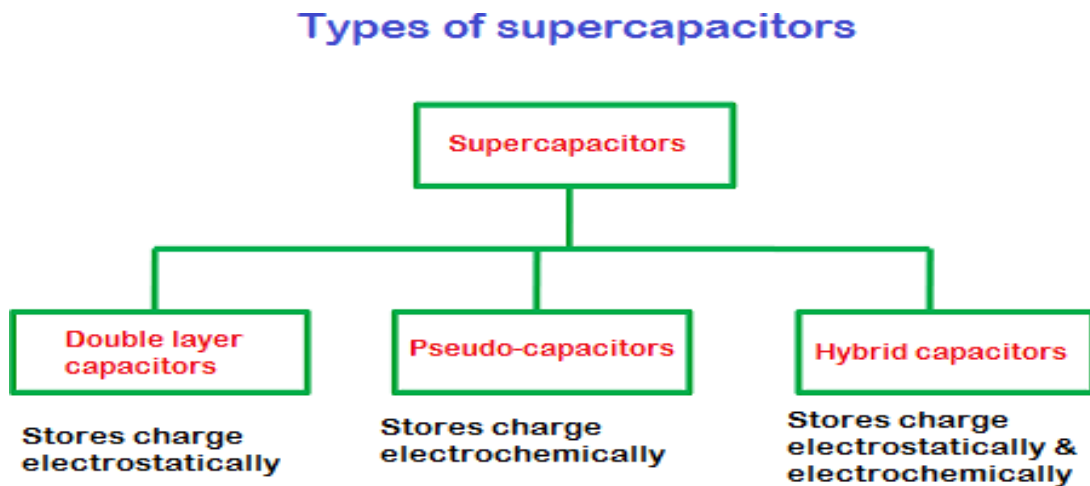
3.3.Süperkapasitörler

3.3.1.Elektrokimyasal çalışma prensipleri

Süperkapasitörler hem piller hem de konvansiyonel kapasitörlerle benzerlik gösteren enerji depolama aygıtlarıdır. Süperkapasitörler, pillere kıyasla yüksek güç oranlarını yönetebilen cihazlardır. Süper kapasitörler aynı hacimde yüz ila binlerce kat daha fazla güç sağlasalar da, pillerle aynı miktarda şarjı depolayamazlar. Depolama kapasiteleri genellikle 3-30 kat daha düşüktür. Bu da süperkapasitörleri güç patlaması gereken ancak yüksek enerji depolama kapasitesi gerekmeyen uygulamalar için uygun hale getirir. Süperkapasitörlerin güç çıkışı elektrolitik kapasitörlerden daha düşüktür. Fakat yaklaşık 10 kW/kg'a ulaşabilir. Öte yandan, özgül enerjileri kapasitörlerinkinden daha yüksektir (Gonzalez vd., 2016).

Süperkapasitörlerin hızlı şarj olma kabiliyetleri kapasitörler ve piller ile karşılaştırıldığında özellikle ulaşım araçlarının dinamik frenleme sistemleri açısından büyük bir öneme sahiptir (Gonzalez vd., 2016). Süperkapasitörlerin bir diğer büyük avantajı çevrim ömürlerinin uzun olmasıdır. Bu cihazlar, geri dönüşümlü redoks reaksiyonları içeren elektrikli bir çift tabakada ve elektrotların yüzeyinde fiziksel olarak yükleri depolayan şarj depolama mekanizması sayesinde milyonlarca döngüye dayanabilir (Kim vd., 2015; Gonzalez vd., 2016).

Süperkapasitörler elektrik depolama mekanizmalarına göre; Elektriksel çift tabaka kapasitörler, Pseudokapasitörler ve Hibrit kapasitörler olmak üzere üç ana başlıkta toplanabilirler (Kılıç, 2014). Şekil 3.11' de süperkapasitör tiplerinin kategorize edilmiş hali örnek olarak verilmiştir.



Şekil 3. 11. Süperkapasitör tipleri (Anonim, 2016).

3.3.1.1. Elektriksel çift tabaka süperkapasitörler

Elektrokimyasal çift tabaka kapasitör (EDLC), gözenekli, yüksek yüzey alanlı karbon temelli malzemelerin elektrot olarak kullanıldığı özel bir süperkapasitör tipidir. Bir çift ideal polarize edilebilir elektrottan oluşan bir cihazdır; başka bir deyişle, sadece potansiyel çalışma aralığı üzerinde Faradik reaksiyon göstermeyen cihazlar EDLC olarak kabul edilir ve biriken tüm yükler iletkenlik çözümü arasında çift bir tabaka oluşturmak için kullanılır (Qu ve Shi, 1998). Elektrotların ayrılmasında iyon geçiren bir ayırıcı söz konusudur. EDLC' ler elektrik enerjisini elektrot/elektrolit ara yüzeyinde oluşan bir katmanda depolarlar. Yüzeydeki yük dağılımı fiziksel olup herhangi bir kimyasal mekanizma söz edilemez. Elektrot-elektrolit ara yüzeylerinin tamamı başka bir kapasitör gibi işlev görür. Yük depolama esnasında iki elektrot yüzeyindeki gözenekli karbon malzemeyle elektrolit molekülleri ara yüzeyinde 'elektriksel çift tabaka' adı verilen oluşum meydana gelir. Bu çift tabakanın ilkinde Helmholtz tabakası denir. Elektrot yüzeyinde adsorplanmış olan yüzey yüklerinden meydana gelir. İkincisi ise kolombik kuvvetlerin etkisiyle zıt yüklü yüzeyler üzerinde difüzlenmiş olarak bulunan serbest elektrolit iyonlarını barındırmaktadır. Direkt olarak ölçülmeleri, tabakaların kalınlığı çok küçük olduğundan mümkün değildir. Bu sebeple yük depolama çift tabakadaki mekanizmalarının aydınlatılmasında türlü teorik modellere ihtiyaç duyulmaktadır (İnal, 2016).

3.3.1.2. Psödokapasitörler

Psödokapasitörlerde elektrokimyasal çift tabaka kapasitörlerden farklı olarak yükü hem fiziksel (non-faradaik) hem de elektrokimyasal proseslerin etkin olduğu faradaik mekanizma üzerinden depolamaktadır. Bu nedenle psödokapasitörler, daha yüksek kapasitans, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğuna sahiptir. Bu tür kapasitörlerde elektrot malzemesi olarak TiO_2 , MoO_3 , SnO_2 , WO_3 , VO_x , Co_3O_4 gibi metal oksitler ile polianilin, polipirrol, politiyofen gibi iletken polimerler kullanılmaktadır (Aykan,2015; Gürgen,2018). Aşağıda süperkapasitör araştırmalarında sıklıkla kullanılan iletken polimerlere örnekler verilmiştir (Aykan,2015).

Pseudokapasitörlerin elektrotlarında üç ayrı faradik proses oluşur:

1. Geri dönüşümlü adsorpsiyon (Platin veya altın yüzeyinde hidrojenin adsorpsiyonu buna örnektir),
2. Geçiş metali oksitlerinin indirgenme-yükseltgenme reaksiyonları (Örneğin RuO_2),
3. İletken polimer bazlı elektrot yapılarında, tersinir elektrokimyasal katkı-katkı giderme (Gürgen, 2018).

3.3.1.3. Hibrit süperkapsitörler

Elektriksel çift katmanlı kapasitörler ve pseudokapasitörlere ilave olarak hibrit (melez) kapasitörler denilen özel bir kapasitör türü bulunmaktadır. Bu kapasitör türünde faradik elektrot ile elektrostatik kapasitör hücresinde bulunan diğer kapasitif elektrot birleştirilir. Bir örnekten yola çıkarak hibrit sistemde bir batarya ya da metal oksit elektrot gibi (enerji kaynağı olarak iletken polimerin tercih edilmesi) ve bir kapasitör elektrot gibi (güç kaynağı olarak karbon nanotüp veya grafen oksit seçilmesi) birleştirilir. Pozitif ve negatif elektrotlarda aynı aktif maddeyi bulunduran çift katmanlı ve pseudokapasitörlerden farkı hibrit kapasitörlerin, asimetrik elektrot konfigürasyonuna sahip olmasıdır (Gürgen, 2018).

3.3.2. Elektrot Malzemeleri

Süperkapsitör tasarımını optimize etmek performansı artıracaktır. Optimizasyon, elektrotların, elektrolitin, iletken akım toplayıcıların ve sızdırmaz özellikte maddelerin dikkatli seçilmesini gerektirir. Geliştirilmiş mühendislik tasarımları sadece performansı değil, aynı zamanda maliyet ve güvenliği de göz önünde bulundurmalıdır (Kim vd., 2015).

Daha önce de belirtildiği gibi, elektrot malzemelerine bağlı olarak, süperkapsitörler iki enerji depolama mekanizmasından yararlanabilir. Esas olarak karbonlu malzemelerden oluşan çift tabaka süperkapsitörler (EDLC), elektrotların gözenekli yapıları içinde statik olarak yükleri biriktirir. Geçiş metali oksitleri / nitrürleri ve elektrotlar gibi iletken polimerlerden oluşan psödokapasitif süperkapsitörler, elektrotların aktif yüzeyleri üzerinde hızlı, geri dönüşümlü elektrokimyasal redoks reaksiyonları yoluyla enerji biriktirir (Kim vd., 2015).

Her iki mekanizma da elektrotlarda aşağıdakileri içeren uygun malzemeleri seçmek için ortak nitelikleri paylaşır:

1. Geniş yüzey alanı ve gözeneklilik
2. İyi yüzey ıslanabilirliği
3. Yüksek elektriksel iletkenlik
4. Uzun çevrim kararlılığı (105 çevrimden daha fazla olabilir.)
5. Morfoloji yapısı (örn. Gözenek boyutları, gözenek dağılımları, parçacık boyutları/dağılımları)
6. Geniş bir operasyonel potansiyel aralığı için termodinamik kararlılık (Kim vd., 2015).

3.3.2.1. Karbon temelli malzemeler

Karbon bazlı malzemeler birçok uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadır. Endüstriyel üretim süreçleri geliştikçe kullanılabilirlikleri artmaktadır (Gonzalez vd., 2016).

Aktif karbon: Aktif karbon düşük maliyeti ve geniş yüzey alanı ile süperkapasitörler için aktif malzemelerden birisidir. Bu malzemeler inert atmosfer altında ısıl işlem (karbonizasyon) ve aktivasyon yoluyla gözenek oluşumuna neden olan karbonca zengin organik bazı öncü maddelerden elde edilirler. Bu öncü maddelere; Hindistan cevizi kabukları, fosil yakıtlar ve bunların türevleri (zift, kömür, kok kömürü vb.) gibi doğal yenilenebilir kaynaklar ya da polimerler örnek verilebilir (Simon ve Gogotsi, 2008).

Karbür türevli karbonlar: Karbür türevli karbonlar, öncü görevi gören karbürlerden metallerin yüksek sıcaklıkta ekstraksiyonu ile hazırlanır. Karbür türevli karbon üretimi için en yaygın yöntemler yüksek sıcaklıkta klorlama ve vakumla biriktirmedir. Karbür türevli karbonlar süperkapasitörler için ümit verici olarak görülmektedir. Çünkü aktif yüzey fonksiyonel grupları üzerinde karbonlardan daha iyi daha kontrol sağlarlar (Gonzalez vd., 2016).

Karbon nanotüpler: Karbon nanotüpler ve karbon nanofiberler, hidrokarbonların katalitik ayrışmasıyla elde edilirler. Farklı parametreleri manipüle ederek kristalin düzenini kontrol eden farklı nanoyapılı oluşumlar elde etmek mümkündür. Sentez parametrelerine bağlı olarak, tek duvarlı karbon nanotüpler ve çok duvarlı karbon nanotüpler hazırlanabilir. Araştırmaların çoğu tüpler arasındaki mesafeyi ayarlayarak yüksek akımda kapasitans

tutulmasını artıracak karbon nanotüplerin geliştirilmesine odaklanmaktadır. Karbon nanotüpler özellikle mikroelektronik uygulamalar için umut verici bir malzemedir. Ayrıca bir bağlayıcıya ihtiyaç duymadan iletken bir substrat içinde büyütülebilirler (Gonzalez vd., 2016).

Grafen: Grafen, tek atomlu kalın tabaka 2D yapısı ile kimyasal stabilitesi, yüksek elektrik iletkenliği ve geniş yüzey alanı gibi özellikleri nedeniyle elektrokimyasal enerji depolama uygulamalarına uygunluğu ile iyi bir karbon temelli malzeme olarak kabul görmüştür (Wang vd., 2009). Grafenin içsel kapasitansını belirlemek zordur. Çünkü yeniden yığılma eğilimi gösterir. Aktif karbon ve karbon nanotüp malzemelerin aksine grafen malzemelerin yüzey alanı, gözeneklerin dağılımına bağlı değildir (Gonzalez vd., 2016).

Mezogözenekli karbonlar: Mezogözenekli karbonlar farklı metotlar kullanılarak hazırlanabilirler. Bu malzemeler kayda değer bir kapasite kaybı olmadan yüksek güç oranlarıyla başa çıkabilme özelliğine sahiptirler. Mezogözenekli karbonlar iyonların taşınmasını yavaşlatan yapılar değildir. Bu yüzden yüksek akım yoğunluklarında bile mevcut kapasitansı koruyabilirler. Mezogözenekli karbonları sentezleme yöntemlerinden bazıları şunlardır; yüksek derecede aktivasyon, bir termo ayar bileşeni ve bir termal olarak kararsız bileşenden oluşan öncü maddelerin karbonizasyonu, aerogellerin veya kriyojellerin karbonizasyonu. Bu yöntemler mezogözenekli karbonların geniş gözenek boyutu dağılımına neden olur (Liang vd., 2008).

3.3.2.2. Metal oksit temelli malzemeler

Metal oksit materyallerin yüksek kapasitansa ve iletkenliğe sahip olmaları elektrot üretimini yüksek enerjili ve yüksek güçlü süperkapasitörlere yönlendirdi. Elektrot üretiminde kullanılan bazı metal oksit materyaller şu şekilde verilebilir; RuO_2 , MnO_2 , SnO_2 , Bi_2O_3 , NiFe_2O_4 , V_2O_5 , Fe_3O_4 , NiO , Co_3O_4 vs. (Lockhande vd., 2011).

Rutenyum oksit (RuO_2): Kristalin veya amorf sulu formdaki rutenyum oksit (RuO_2), yüksek elektrokimyasal kapasitans değeri gösteren umut verici bir süperkapasitör elektrot malzemesidir (Lockhande vd., 2011). Ayrıca yaklaşık 1000 F/g değerinde yüksek bir özgül kapasitans değerine, geniş bir potansiyel aralığa, fazlaca geri dönüşümlü redoks reaksiyonuna, yüksek iletkenliğe, iyi termal stabiliteye, uzun çevrim ömrüne sahiptir. Tüm bu avantajlarının yanı sıra maliyeti fazla olabilen bir materyaldir (Gonzalez vd., 2016). Amorf rutenyum oksit yüksek iletkenlik ve iyi elektrokimyasal tersinirlik sağlayabildiğinden süperkapasitörler için daha avantajlıdır.

$\text{RuO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ içindeki enerji depolama ve dağıtım süreci genellikle aşağıdaki denkleme uyar (Lockhande vd., 2011):



Manganez oksit (MnO_2): Manganez dioksit (MnO_2), ortam koşulları altında mükemmel fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip en kararlı materyallerden biridir. Bu bileşiğin zengin polimorfik yapısı ve yapısal esnekliği onların biyosensörler, enerji depolama aygıtları vb. gibi geniş uygulama yelpazesine sahip olmasını sağlamıştır (Chen vd., 2010). Manganez oksit süperkapasitör uygulamalarında rutenyum oksite göre daha düşük maliyet ve daha düşük toksisiteye sahiptir. MnO_2 bazlı karbon nanotüpler, polianilin gibi elektrot malzemeler süperkapasitörlerde kullanılmak üzere araştırılmaktadır (Lockhande vd., 2011). Sulu elektrolitlerde MnO_2 için faradaik reaksiyon aşağıdaki gibi gerçekleşir (Durukan, 2017):



Bu reaksiyonda alkali metal katyonu A ile temsil edilmiştir.

Kobalt oksit (Co_3O_4): Kobalt oksit en çok ilgi çeken yarı iletkenlerden birisi olarak bilinir. Kullanım alanı olarak; elektrokromik cihazlar (gerilim ile renk değiştiren cihazlar), heterojen katalizörler ve katı hal sensörleri gibi kendine yer bulmuştur (Li vd., 2005). Kobalt oksitin düşük maliyeti ve RuO_2 gibi nadir bulunan metal oksitlerle kıyaslandığında görülen bolluğu ümit verici bir materyal olduğunu öne çıkarmıştır. (Wang, 2014). Ayrıca yapılan son çalışmalarda Co_3O_4 materyalinin çok iyi değerlerde elektrokimyasal kapasitif özellikler gösterdiği kanıtlanmıştır (Xu vd., 2010). Örneğin; Liu ve diğ. kobalt oksitin (Co_3O_4) psödokapasiteye yatkın özelliklerinden ötürü süperkapasitörler için uygun bir malzeme olduğunu bildirmiştir. Lin ve diğ. 423 Kelvin sıcaklıkta kalsine edilmiş CoO_x kserojel kullanarak maksimum özgül (spesifik) kapasitans 291 F/g elde etmiştir. Srinivasan ve Weidner pozitif elektrot olarak kullanılan Co_3O_4 filminin kapasitör benzeri davranış sergilediğini bildirmiştir. Bu ve bunlar gibi yapılan birçok çalışmada kobalt oksit elektrot malzemesinin iyi verimliliğe, uzun vadeli performansa ve iyi korozyon stabilitesine sahip olduğu sonucuna varılmıştır (Lockhande vd., 2011).

Sulu elektrolitlerde Co_3O_4 aşağıdaki faradaik reaksiyonu oluşturur (Durukan, 2017):



Nikel oksit (NiO): Günümüzde nikel oksitin morfolojisi ve sentezi, özgül yüzey alanı ile yakından ilişkilidir. Bu durum malzemenin elektrokimyasal performansı açısından büyük önem taşımaktadır (Kim vd., 2013). Diğer metal oksitler arasında NiO materyali, yüksek kimyasal ve termal kararlılık, yüksek teorik spesifik kapasitans (2573 F/g) değeri ile önemli bir yere sahiptir. NiO nanokristallerinin elektrokimyasal performansı büyük ölçüde mikroyapısına, yüzey alanına ve katkı maddelerinin varlığına bağlıdır (Zhang vd., 2010). Bir potasyum hidroksit (KOH) elektroliti içindeki nikel oksitte (NiO) enerji, aşağıdaki faradaik reaksiyon yoluyla depolanır (Durukan, 2017):



Vanadyum oksit (V_2O_5): Son yıllarda süperkapasitörlerin enerji yoğunluğunu artırmak amacıyla yapılan araştırmalar psödokapasitif vanadyum oksitin (V_2O_5) katmanlı ve karışık değerlikli (V^{+2} , V^{+3} , V^{+4} , V^{+5}) yapısı, redoks çiftlerinin kolay elde edilebilmesini sağladığını göstermiştir. Vanadyum oksit materyalinin sahip olduğu zayıf elektrik iletkenliği çeşitli iletken materyaller kullanılarak geliştirilebilir. Bu duruma örnek olarak son yıllarda redoks aktif maddeleri içeren hibrit nanokompozitlerin elektrot malzemesi olarak kullanımı dikkat çekmiştir (Perera vd., 2011). Vanadyum oksitlerin yüksek enerji yoğunluğu, düşük maliyeti ve hızlı şarj-deşarj kapasitesi hem lityum iyon piller hem de süperkapasitörler için uygun bir aday olmasını sağlamıştır (Shao vd., 2012). Özellikle amorf vanadyum oksitler (V_2O_5), sulu ve organik elektrolitlerde süperkapasitörler için elektrot malzemeleri olarak çok dikkat çekmiştir. Lee ve Goodenough, 1183 Kelvinde ısıtılan V_2O_5 tozlarını söndürerek amorf V_2O_5 hazırlamış ve KCl sulu elektrolitinde V_2O_5 'in yaklaşık 350 F/g spesifik kapasitansa sahip olduğunu görmüşlerdir (Lokhande vd., 2011).

Demir oksit (Fe_3O_4): Geçiş metal oksitleri arasında bulunan demir oksit diğer bir adıyla manyetit, (Fe_3O_4) düşük maliyeti, düşük toksisite, yüksek spesifik kapasitans değeri (2299

F/g) ve çevre dostu olması sebebiyle psödokapasitörler için dikkat çeken bir elektrot malzemesidir (Mondal vd., 2017). Tüm bu avantajlarının yanı sıra malzemenin sahip olduğu düşük elektrik iletkenliği iyon difüzyonunu olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Bu yüzden manyetit ile birlikte hibrit nanoyapılı elektrot malzemelerin süperkapasitörler için daha uygun olduğu anlaşılmaktadır (Wang vd., 2014).

Spinel ferritler (CoFe₂O₄, NiFe₂O₄ vb.) ve spinel oksitler (FeCo₂O₄) : İkili metal oksitler farklı yükseltgenme basamaklarına sahip olduğundan tekli metal oksitlere göre daha güçlü kimyasal özelliklere sahiptirler. Bu yüzden tekli metal oksitlere göre daha avantajlıdır. İkili metal oksitler A_xB_yO_z şeklinde gösterilirler (Muthuselvam ve Bhowmik, 2009; Yavuz, 2017). İkili metal oksitler arasında spinel ferritler ve spinel oksitler (AB₂O₄) çeşitli redoks tepkimeleri, yüksek elektrokimyasal kararlılıkları, psödokapasitif davranışları nedeniyle çok dikkat çekmişlerdir. Bu spineller yüksek teorik kapasiteye sahiptir ve diğer metal oksitlere göre yüksek çalışma voltajı sunarlar (Muthuselvam ve Bhowmik, 2009; Chang vd., 2012). Bunlardan en çok kullanılanları kobalt ferrit (CoFe₂O₄), nikel ferrit (NiFe₂O₄) ve FeCo₂O₄ spinelleridir (Muthuselvam ve Bhowmik, 2009).

Spinel ferritler arasında kobalt ferrit bir elektrot malzemesi olarak çalışmalarda yoğun şekilde incelenmiştir. Kobalt ferrit malzemesinin elektrokimyasal özelliklerinin iyileştirilmesi gerekmektedir ve ilgili nanokompozitlerin tasarlanması, elektrokimyasal performansı artırmak için doğru bir yaklaşım olarak görülmektedir (Wang vd., 2016). Kobalt ferrit, metal ferritler arasında yüksek manyetik anizotropiye, mekanik sertliğe ve kimyasal kararlılığa sahip bir malzemedir (Kumbhar vd., 2012). Teorik özgül kapasitansı yaklaşık 228 mAh/g civarındadır. Kimyasal özelliklerinin bu şekilde olması çalışmalarda fazlaca tercih edilmesine olanak sağlamıştır (Vijaya ve Kalai, 2016).

Ucuz ve zararsız bir malzeme olarak nitelendirilen nikel ferritler (NiFe₂O₄), metal ferritler arasında hem lityum iyon piller hem de süperkapasitörler için uygun malzemelerden birisidir (Sen ve De, 2010). NiFe₂O₄ gibi bileşiklerin yüksek elektrik iletkenliği ve kızılötesi bölgelerdeki optik özellikleri nedeniyle, sodyum ve sodyum iyon hücrelerinde elektrot malzemesi olarak kullanılabilir adaylardan biri olduğu görülmüştür (Chang vd., 2012). Buna rağmen elektrokimyasal özelliklerinin daha iyi olması açısından hala iyileştirmeye ihtiyaç duymaktadır (Sen ve De, 2010).

Son zamanlarda, spinel oksit yapılarından olan FeCo₂O₄ bileşiği de düşük maliyeti, çevre dostu olması yüksek elektrokimyasal aktiviteleri elektrokimyasal reaksiyonlar

sırasında değişken değerlik durumları nedeniyle ilgi çeken malzemelerden birisi olmuştur. Yapılan araştırmalara göre süperkapasitörler için yüksek potansiyel sergileyen spinel oksit yapısı FeCo_2O_4 , tüm bu avantajlarına rağmen düşük döngüsel kapasitesinden dolayı yüksek iletkenliğe sahip hibrit oluşumlar ile desteklenmelidir (Zhao vd, 2020).

Metal vanadatlar ($\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$, $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ vb.): Vanadyum bazlı metal oksitler ($\text{M}_3\text{V}_2\text{O}_8$), morfolojileri ve çok çeşitli uygulama alanları sayesinde elektrot malzemeleri için fazlaca ilgi görmüştür (Teng vd, 2019; Hosseini vd., 2018). Yüksek spesifik kapasitans değerleri, karmaşık elektrokimyasal süreç ve vanadyum elementinin çoklu değerlik durumları bu durumun nedenleri arasındadır (Hosseini vd., 2018). Vanadyum bazlı metal oksitlerin özellikle mikroküreler, nanolevha ve nanoteller gibi birçok yeni morfolojisi vardır. Bu nedenle süperkapasitörler dışında fotokataliz, fotoluminesans, lityum-iyon piller, hidrojen depolama ve manyetik özellikler gibi birçok alana uygulanabilir (Teng vd., 2019). Kong ve diğ. ilk kez bir kimyasal çökeltme tekniği ile yeni bir yüksek performanslı süperkapasitör elektrot malzemesi olarak nanopartikül ve nanopul $\text{M}_3\text{V}_2\text{O}_8$ ($\text{M} = \text{Ni}$ veya Co) sentezledi (Hosseini vd., 2018). Bugüne kadar, $\text{M}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 'in süperkapasitörler alanına uygulanması hakkında çok az veri mevcuttur ve çalışmaların çoğu bu malzemelerin lityum iyon piller için pozitif bir elektrot olarak kullanılmasıyla ilgilidir. Örneğin, Yang ve ark. basit hidrotermal yöntem kullanarak nanolevha şeklinde $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ malzemesini başarıyla sentezledi. Ardından 350°C 'de 2 saat boyunca havada tavlama yaptı ve lityum-iyon piller için mükemmel performans sergileyen bir malzeme elde etmiş oldu.

3.3.3. Elektrolit malzemeleri

Süperkapasitörlerin kapasitif davranışı, iyon boyutlarına, iyonik iletkenliklerine, voltaj aralıklarına ve kararlılıklarına bağlıdır. Bu yüzden elektrolitler performansı doğrudan etkiler. Yukarıda belirtilen faktörlerin tümü süperkapasitörlerin ticarileştirilmesi için çok önemlidir. Elektrolit malzemeleri; sulu, organik, iyonik sıvı, katı hal ve redoks aktif elektrolitleri gibi beş temel gruba ayırabiliriz (Durukan, 2017).

3.3.3.1. Sulu elektrolitler

Sulu elektrolitler organik ve iyonik sıvı elektrolitlere göre yüksek iletkenliğe sahiptirler. Örneğin, 25°C 'de 1 M sülfürik asitin (H_2SO_4) iletkenliği yaklaşık $0,8\text{ S/cm}^2$ 'dir. En fazla kullanılan ve en bilindik sulu elektrolitlerin sülfürik asit (H_2SO_4), potasyum

hidroksit (KOH) ve sodyum sülfat (Na_2SO_4) olduğu söylenebilir. Bu elektrolitler sırasıyla asidik, alkalik ve nötral elektrolitleri temsil ederler. Sulu elektrolitlerin yüksek iletkenliklerinin yanı sıra potansiyel aralıkları düşüktür. Gaz çıkışını önlemek amacıyla süperkapasitörlerdeki sulu elektrolitlerin hücre voltajları genellikle 1 V ile sınırlıdır (Zhong vd., 2015). Sulu elektrolitler nem, oksijen gibi özel laboratuvar koşullarına ihtiyaç duymadıklarından kullanımları çok kolaydır. Yüksek iyonik mobilite ve düşük tehlike seviyeli iletkenlik, özellikle Süperkapasitörler için yeni materyaller de sulu elektrolitlerin ana tercih faktörleridir. Bununla birlikte ticari elektrokimyasal süperkapasitörler için düşük voltaj ve sızıntı problemleri nedeniyle sulu elektrolitler tercih edilmemektedir. Yine de süperkapasitörler üzerine yapılan araştırmaların çoğu kolay elde edilebilirlik ve düşük maliyetleri nedeniyle sulu elektrolitler kullanılarak yürütülmektedir (Durukan, 2017).

3.3.3.2. Organik elektrolitler

Tipik organik elektrolitler arasında, asetonitril, propilen karbonat (PC), lityum perklorat (LiClO_4) ve lityum heksaflüorofosfat (LiPF_6) gibi iletken tuzlar bulunur (Durukan, 2017). Organik elektrolitler sulu elektrolitlerden daha yüksek potansiyel aralığa (2,5 V- 2,8 V) sahiptir (Foo vd., 2014). Her ne kadar ticari pazarda önemli bir yeri olsa da organik elektrolitler, düşük spesifik kapasitans, düşük iyonik iletkenlikleri, yüksek maliyetleri, olası yanıcılıkları, uçuculukları ve toksisiteleri nedeniyle dezavantajlı olabilmektedir (Foo vd., 2014; Durukan, 2017). Ayrıca organik elektrolitlerde, ciddi deşarj sorunları ve performans bozulmaları gözlenebilmektedir (Zhong vd., 2015).

3.3.3.3. İyonik sıvı elektrolitler

İyonik sıvılar, düşük sıcaklık veya oda sıcaklığında erimiş tuzlar olarak da bilinirler. Genellikle erime noktaları 100°C 'nin altında olan iyonlardan (katyonlar ve anyonlardan) oluşan tuzlar olarak tanımlanırlar (Zhong vd., 2015).

Süperkapasitörlerin enerji yoğunluğunu arttırmaya yönelik çalışmalar, sulu (1,23 V) ve organik (2,7 V) elektrolitlerin yanı sıra daha iyi elektrokimyasal stabilite sunan iyonik sıvı elektrolitler üzerine devam etmektedir. Yüksek ısı kapasiteleri ve yüksek sıcaklıklardaki ihmal edilebilir buhar basıncı, iyonik sıvı elektrolitleri, güvenli ve yanıcı olmayan elektrolitler haline getirmiştir (Tsai vd., 2013).

3.3.3.4. Katı hal elektrolitleri

Taşınabilir, giyilebilir, yazdırılabilir ve özellikle esnek elektronik cihazlara yönelik artan talep ile katı hal elektrolit bazlı elektrokimyasal enerji cihazları son yıllarda büyük ilgi görmüştür (Zhong vd., 2015).

Katı hal elektrolitleri sıvı elektrolitlerin aksine güvenlik kapsülü vb. önlemlere ihtiyaç duymazlar. Bu da gelecekte yapılması düşünülen enerji depolama aygıtları için yeni tasarımlar üretmeye teşvik etmektedir. Katı hal elektrolitler sadece iyonik iletken ortam olarak değil aynı zamanda elektrot ayırıcılar olarak da kullanılabilirler. Başlıca avantajları; katı hal elektrolitleri kullanırken süperkapasitörlerin paketleme ve üretim süreçlerinin basitleştirilmesi ve sıvı sızıntısı olmaması olarak ifade edilebilir (Yang vd., 2013; Zhong vd., 2015). Katı (veya kuru) polimer elektrolitler, jel polimer elektrolitler ve polielektrolitler katı hal elektrolitlerinin başlıca gruplarıdır (Zhong vd., 2015).

3.3.3.5. Redoks aktif elektrolitler

Günümüzde redoks-aktif elektrolitlerden psödokapasitif katkıyı elde edebilmek ve süperkapasitörlerin kapasitansını arttırmak için yeni araştırmalar yapılmıştır. Yapılan bu araştırmalara göre faradaik reaksiyonlar elektrolitte meydana gelip ve elektrokimyasal süperkapasitörlere ekstra kapasitans sağlayabilmektedir (Zhong vd., 2015). Redoks aktif elektrolit kullanımının, süperkapasitörlerin performansını, özellikle şarj depolama kapasitesini iyileştirmek, daha çevre dostu sulu elektrolitlerin kullanımını teşvik etmek, su bazlı süperkapasitörlerin performansını optimize etmek ve akımın korozyonunu önlemek için ucuz bir araç olduğu yapılan çalışmalarda öne sürülmüştür (Akinwolemiwa vd., 2015).

Redoks aktif elektrolitler genellikle potasyum iyodür (KI) gibi iyodür türlerinden oluşur. Bu elektrolitlerin kullanımı yüksek kapasitans elde etmek için basit ve ekonomik olmasına rağmen hala çözülmesi gereken bazı sorunları içinde barındırır. Bunlar arasında bazı redoks türlerinin geri dönüştürülemez olması ve redoks türlerinin elektrotlar arasında gidip gelmesi bulunur (Durukan, 2017).

3.3.4. Malzeme sentez yöntemleri

3.3.4.1. Elektrokimyasal biriktirme yöntemi

Elektrokimyasal birikimin en temel biçimi, içinde bir malzeme filminin bulunduğu elektrobirikim yöntemidir. Elektrik akımı etkisi ile bir substrat üzerinde malzeme biriktirilir. Materyal, biriktirilmesi gereken malzemenin bir tuz çözeltisine daldırılır ve bu substrat üzerine negatif yük koyacak şekilde çökeltirilir. Elektrobirikim yönteminde seri üretim, düşük yatırım maliyeti, düşük film kalınlığı, homojenlik ve biriktirme oranı gibi parametreler yöntemin avantajları arasındadır (Vangari vd., 2013).

3.3.4.2. Kimyasal banyo biriktirme yöntemi (CBD)

Kimyasal banyo biriktirme (CBD), geniş alanlı yüzeylerde malzeme birikmesine olanak sağlayan düşük sıcaklıkta gerçekleşen bir tekniktir. CBD yöntemi, bir malzemenin akım veya voltaj uygulanmadan bir çözelti ortamında birikmesine dayanır. CBD, bir çözeltiye daldırılmış substrat üzerinde iyonik veya moleküler formda oluşan bir reaksiyon vasıtasıyla oluşur. Bu konfigürasyonda hacim/yüzey oranı yüksektir, çözeltinin sadece küçük bir kısmı film oluşumuna katılır ve geri kalan çözelti, çözelti yığnında kolloid oluşumuna katkıda bulunur. Nispeten düşük maliyetli, geniş substrat alanına sahip olması, düşük sıcaklıkta çalışılabilir olması ve elektrobirikim yöntemi ile kıyaslandığında daha basit olması yöntemin avantajları arasında yer almaktadır (Vangari vd., 2013).

3.3.4.3. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD) , bir substratın bir reaksiyon bölgesinde enerji (termal veya plazma) varlığında uygun öncü kimyasallara (örneğin; gaz molekülleri) maruz bırakılmasıyla gerçekleştirilir. Öncüler, substratın yüzeyi üzerinde reaksiyona ve/veya ayrışmaya uğrar ve istenen katı ince filmi veya tozu oluşturur. İşleme sonuçlanan uçucu yan ürünler uzaklaştırılır. Süperkapasitörler ve bunların üretimi bağlamında CVD yöntemi öncelikle karbonnanotüpler ve nanofiberler de dâhil olmak üzere karbon malzemelerin sentezlenmesi için kullanılır. CVD yöntemiyle karbon film birikimi genellikle asetilen, etilen, karbon monoksit ve metan gibi öncü moleküller kullanılır (Vangari vd., 2013).

3.3.4.4. Sol-jel yöntemi

Sol-jel yöntemi katı ince filmler oluşturmak için kullanılan bir yöntemdir. Sol-jel tekniği, bir yüzeyin bir çözelti içinde daldırılmasıyla elde edilir. Daha sonra polimerik veya parçacıklı inorganik öncü kimyasallar eşzamanlı kurutma, çözücü buharlaştırma ve sürekli yoğuşma reaksiyonları ile bir yüzey üzerinde konsantre edilir. İşlem, katı bir filmin oluşumu ile sonuçlanır. Sol-jel yöntemiyle elde edilen malzemelerin doku, kompozisyon, homojenlik ve yapısal özelliklerinin kontrol edilebilmesine olanak sağlar. Ayrıca, CVD gibi diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında yöntem için gereken ekipman gereksinimi daha azdır ve maliyeti daha düşüktür (Vangari vd., 2013).

3.3.4.5. Kimyasal çöktürme yöntemi

Kimyasal çöktürme yöntemi, bir reaksiyon vasıtasıyla çözültiden katı bir maddenin oluşmasına dayanır. Bu katı madde iki şekilde oluşabilir; maddenin çözünmez bir forma dönüştürülmesi veya içindeki maddenin çözünürlüğünü azaltmak için çözücü bileşiminin değiştirilmesi (Vangari vd., 2013). Kimyasal çöktürme yöntemiyle elementel veya çok bileşenli yapıda partiküller sentezlenebilir. Çok partiküllü bileşen elde etmek isteniyorsa çöktürme parametrelerine dikkat edilmelidir. Örneğin; farklı sıcaklık ve pH değerlerinde eğer kontrol sağlanamazsa farklı maddeler çökelebileceğinden istenen ürün elde edilemeyebilir. Bu durum yöntemin dezavantajları arasındadır (Küçükdeveci, 2015). Kimyasal çöktürme yönteminin düşük maliyetli oluşu, hazırlık süresinin kısa olması, düşük reaksiyon sıcaklığında yapılabilmesi onu cazip ve avantajlı kılan özelliklerdir (Lassoued vd., 2017).

3.3.4.6. Hidrotermal yöntem

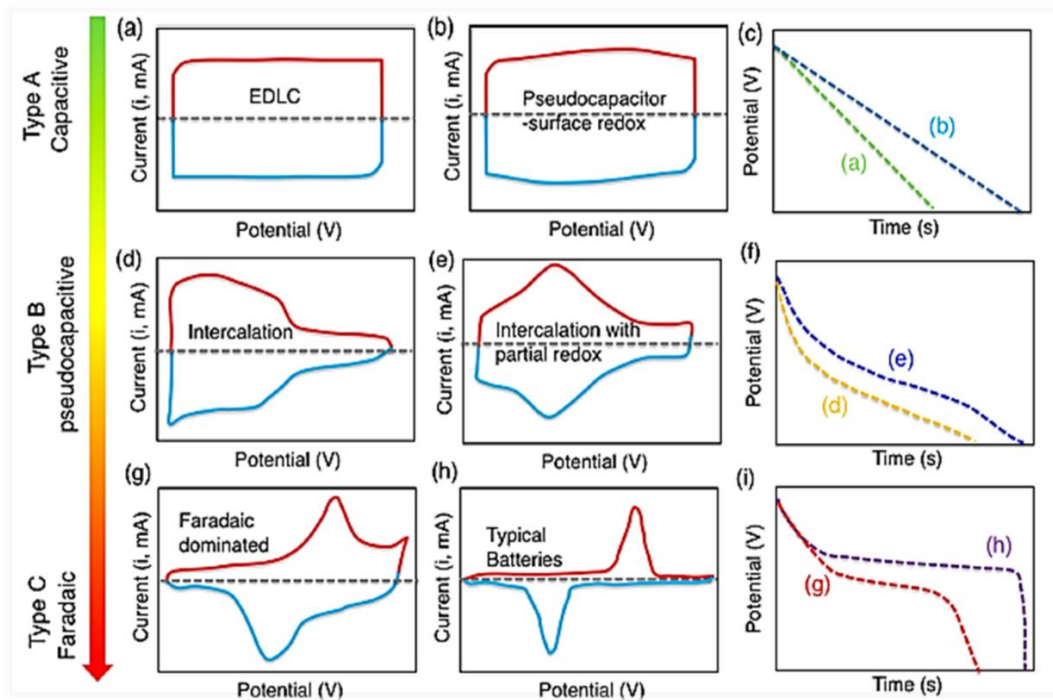
Ortam sıcaklığından yüksek sıcaklık ve basınçta gerçekleştirilir. Birçok nanoyapının üretiminde kullanılan en popüler sentez yöntemlerinden biridir. Çözelti içinde yapılan bu sentez yöntemi minimum safsızlık ile birlikte yüzeyde kaliteli bir ince film oluşmasını sağlar. Sentez, çözelti çevresel etkilere kapalı olacak şekilde bir kap içerisinde gerçekleştirilir. Yöntemin dezavantajlarından birisi pahalı otoklav sistemlerine ihtiyaç duymasıdır (Tuncer, 2017).

Hidrotermal yöntemde her ne kadar başlangıç maddelerinin çözücü içinde tam olarak çözünmesi istense de sıcaklık ve pH gibi diğer şartların kontrolü ile istenilen nanopartiküllerin sentezlenmesi mümkündür. Bu metot, reaksiyon ortamında su kullanılması, diğer yöntemlere göre daha ucuz, basit ve hızlı olması, düşük sıcaklıkta çalışabilme imkânı gibi avantajlara sahiptir. Hidrotermal yöntemde sıcaklık, basınç, kimyasal madde konsantrasyonu, başlangıç pH değeri ve işlem süresi gibi deneysel parametrelerin ayarlanabilir olması sebebiyle, partiküllerin boyutu, morfolojisi ve yüzey kimyasal özellikleri gibi faktörleri istendiği gibi ayarlayabilmek mümkündür (Balcı ve Beşen, 2019).

3.3.5. Elektrokimyasal karakterizasyon

3.3.5.1. Döngüsel voltametri (CV)

CV, nitel ve sözde nicel analiz sağlarken değişken tarama hızları ile tarama yaparak kinetik analiz sağlayan bir potansiyodinamik test tekniğidir. Hücrenin potansiyel veya voltaj penceresinin belirlenmesine olanak sağlar. Birkaç taramanın birden uygulanması elektrot yüzeyinde tersinir özellik olup olmadığı ve elektrot yüzeyinin reaksiyon mekanizması hakkında fikir verir (Durukan, 2017). Şekil 3.12' de enerji depolama malzemeleri için (a, b, d, e, g, h) şematik döngüsel voltammogramları ve (c, f, i) çeşitli türler için karşılık gelen galvanostatik boşalma eğrileri verilmektedir.



Şekil 3. 12. Şematik döngüsel voltammogram (Gogotsi ve Penner, 2018)

Bir psödokapasitif malzeme genellikle aşağıdaki kategorilerden birinin veya kombinasyonunun elektrokimyasal özelliklerine sahip olacaktır: (b) yüzey redoks malzemeleri (örneğin nötr, sulu ortamdaki MnO_2), (d) interkalasyon tipi malzemeler (örn. Lityum yerleştirme) Nb_2O_5 içinde organik elektrolitlerde) veya (e) geniş fakat elektrokimyasal olarak geri dönüşümlü redoks piklerini gösteren interkalasyon tipi malzemeler (örn., asidik, sulu elektrolitlerde Ti_3C_2). (G – i) 'deki elektrokimyasal tepkiler akü benzeri malzemelere karşılık gelir (Gogotsi ve Penner, 2018).

3.3.5.2. Galvanostatik şarj-deşarj (GCD)

Galvanostatik yükdeşarjı (GCD) ölçümlerinde, hücreye sabit bir akım uygulanırken, şarj vedeşarj süresine göre hücre voltajı kaydedilir. Elektrotların veya tam hücrenin kapasitans, enerji yoğunluğu, güç yoğunluğu ve döngü kararlılığının belirlenmesi için en güvenilir elektrokimyasal test yöntemlerinden biridir. GCD hem üç elektrotlu hem de iki elektrotlu kurulumlarda uygulanabilir (Durukan, 2017).

Şekil 3.13'de CV grafiklerine benzer şekilde, iki malzemenin farklı tepkiler sergilediği görülebilir. EDLC materyalleri lineer olarak şarj olur vedeşarj olurken, psödokapasitif materyallerin doğrusal olmayışı redoks reaksiyonlarından kaynaklanır. Bu tutarsızlık nedeniyle, her malzeme türü kapasitansını hesaplamak için benzersiz bir denkleme sahiptir. EDLC için,deşarj bölümünün eğimi kullanılır. Bu da;

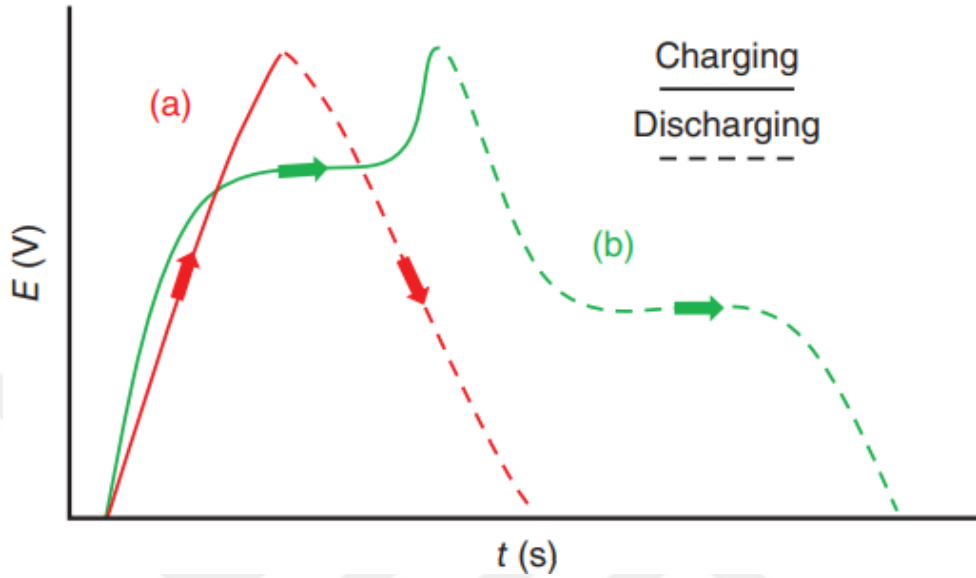
$$C = \frac{I}{dV/dt} \quad (3.5)$$

denklemleri ile verilir. Burada 'C' malzemenin kapasitansı, 'I' uygulanan akım ve 'dV/dt'deşarj GCD eğrisinin eğimi olarak verilebilir.

Psödokapasitif materyal için, eğim olmadan denklemin değiştirilmiş bir biçimi kullanılır. Bu değiştirilmiş denklem şu şekilde verilebilir;

$$C = \frac{(\Delta t)(I)}{\Delta V} \quad (3.6)$$

Burada ' Δt ' toplam deşarj süresi, ' I ' uygulanan akım ve ' ΔV ' deşarj fazındaki potansiyel farktır (Kim vd., 2015). Şekil 3.13'de herhangi bir EDCL ve psödokapasitif materyalin karşılaştırmalı galvanostatik şarj-deşarj grafikleri verilmiştir.



Şekil 3. 13. (a) EDLC ve (b) psödokapasitif materyalin galvanostatik şarj-deşarj grafikleri (Kim vd., 2015).

3.3.5.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) veya AC empedans spektroskopisi, Oliver Heaviside tarafından 19. yüzyılın sonlarına doğru geliştirilmiştir. Günümüzde EIS, özellikle pillerin, yakıt hücrelerinin ve süperkapasitörlerin, lineer elektriksel bozulmaları ve deneysel verimliliği hakkında bilgi edinmek için yaygın olarak kullanılmaktadır (Durukan, 2017).

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) özellikle LIB'lerin elektrokimyasal performansı için çok güçlü ve kalıcı olumsuz etki yaratmayan hızlı bir elektrokimyasal tekniktir (Orazem, 2017).

Empedans spektroskopisi şarj durumu (SoC), deşarj derinliği (DoD) ve sıcaklık parametreleri için çok hassastır. Empedansın yüksek olması elektriksel iletkenliği düşüreceğinden enerji depolama sistemlerinde istenen bir durum değildir (Orazem, 2017).

3.3.6. Mikroyapısal karakterizasyon

3.3.6.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), numune yüzeyini odaklanmış bir elektron demeti ile tarayarak o numunenin görüntülerini üreten bir tür elektro mikroskoptur. Elektronlar numunedeki atomlarla etkileşime girerek numunenin yüzey topografyası ve bileşimi hakkında bilgi içeren çeşitli sinyaller üretir.

Potansiyel olarak bu rampa döngüleri gerektiği kadar tekrar edilebilir. Çalışan elektrottaki akım, döngüsel voltamogram izini vermek için uygulanan gerilime (yani, çalışma elektrodunun potansiyeli) karşı çizilir. Döngüsel voltametri genel olarak elektrot üzerine adsorbe edilen bir molekülün elektrokimyasal özelliklerini incelemek için kullanılır (Anonim, 2008).

3.3.6.2. Enerji dağılım spektroskopisi (EDS)

Enerji dağıtıcı spektroskopi (EDS) tekniği çoğunlukla malzemelerin kalitatif analizi için kullanılır, ancak yarı kantitatif sonuçlar da sağlayabilir. Tipik olarak SEM enstrümantasyonu, SEM monitöründe gözlemlenen özelliklerin kimyasal analizine izin vermek için bir EDS sistemi ile donatılmıştır. Eş zamanlı SEM ve EDS analizi, geçerli bir sonuca varmada son derece önemli hale gelmiştir. Özellikle bu çalışmada sentezin başarılı olup olmadığı konusunda önemli bir yere sahiptir. Bir SEM / EDS sisteminde üretilen sinyaller, morfolojik analiz için görüntü oluşturmada kullanılan elektronların yanı sıra kullanılan kimyasalların tanımlanması ve incelenmesi için kullanılan X-ışınlarını içerir (Nasrazadani ve Hassani, 2016).

3.3.7. Kimyasal karakterizasyon

3.3.7.1. X Işınım difraktometresi (XRD)

X-ışını kırınım yöntemi (XRD), her bir kristal halin kendine has atomik yapılarına bağlı olarak, X ışınlarını özgün bir yapı içerisinde kırması temeline dayanır. Başka bir deyişle XRD, kristalli bir materyalin faz tanımlaması için kullanılan ve birim hücre boyutları hakkında bilgi sağlayabilen hızlı bir analitik tekniktir. Analiz edilen malzeme ince öğütülür, homojenleştirilir ve ortalama yığın bileşimi belirlenir (Dutrow, 2019). Her bir kristal faz için bu kırınım özellikleri neredeyse parmak izi gibi o kristali tanımlar. X-

İşını Kırınım analiz metodu, analiz esnasında numuneye tahribat vermez ve miktarı çok çok az olan numunelerin bile analizlerinin kolayca yapılmasını sağlar (Anonim, 2017).

XRD, malzemenin özelliklerini örneğin faz bileşen kompozisyonunu, yapısını, dokusunu analiz etmek için kullanılan çok yönlü, tahribatsız ve analitik bir yöntemdir. Toz, katı hatta sıvı haldeki numuneler için bile kullanılabilir (Ermrich ve Opper, 2013).

X-ışını kırınımının temeli şunlardır:

- Saf maddeler ve karışımların kalitatif ve kantitatif faz analizi
- Sıcaklık ve/veya diğer ortam dışı değişkenlerin etkisinin analizi (nem veya uygulanan basınç vb.)
- Polikristalin mühendislik malzemelerinde kristalit boyutu, tercih edilen yönlendirme etkileri ve artık gerilme gibi özellikler de dahil olmak üzere malzemenin mikroyapısının analizi (Ermrich ve Opper, 2013).

Bu tekniklerin çoğu, kaplamalar gibi poli-kristal tabakalı malzemeler için de kullanılabilir (Ermrich ve Opper, 2013).

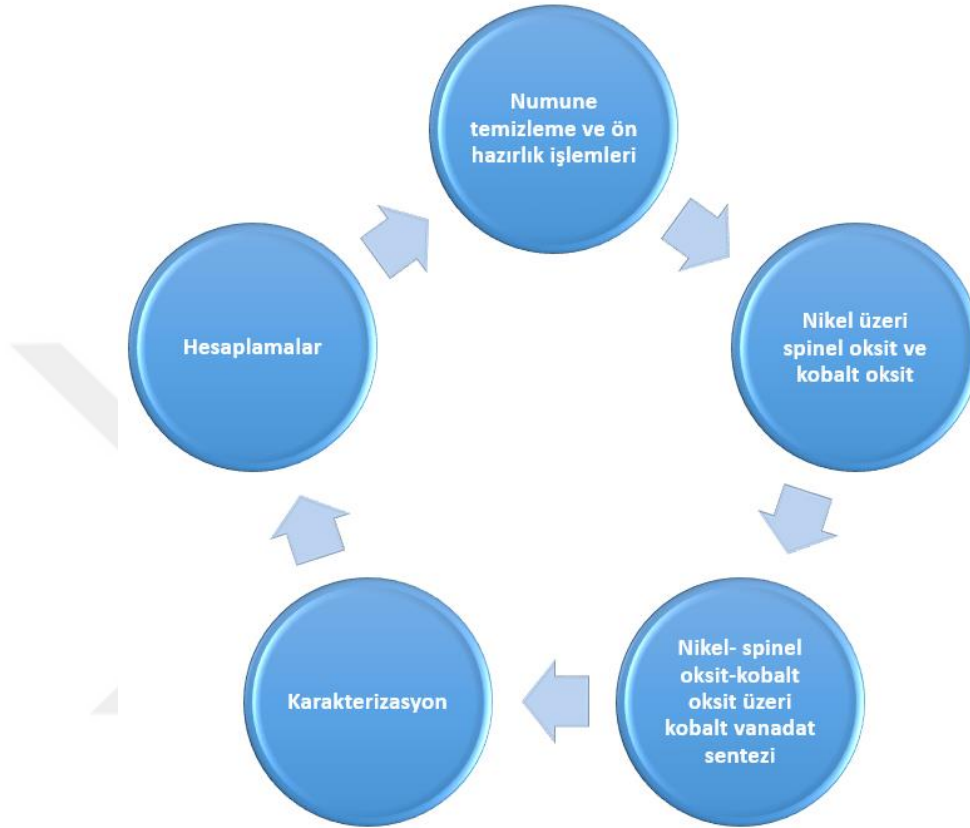
X-ışını toz kırınımı çok çeşitli araştırma ve süreç kontrol ortamlarında kullanılır. Örneğin:

- Üniversitelerde ve araştırma merkezlerinde (yeni) materyallerin karakterizasyonu
- İnşaat malzemeleri, kimyasallar, farmasötikler, örneğin faz bileşimi ve içerik gibi çeşitli endüstrilerde proses kontrolü
- Polimorfizm, API (aktif farmasötik bileşen) tayini konsantrasyon belirleme, ilaç endüstrisinde API stabilite çalışmaları
- Jeolojik örneklerde minerallerin faz tanımlaması
- Aşınmaya dayanıklı seramikler ve biyomalzemeler için imalat parametrelerinin optimizasyonu
- Bir fazın kristalliğinin belirlenmesi
- Karışımlarda amorf faz içeriğinin belirlenmesi (Ermrich ve Opper, 2013).

4.MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Deney Akım Şeması ve Yapılışı

Şekil 4.1.'de deneyin genel akış şeması verilmiştir.



Şekil 4. 1. Deney akış şeması

4.1.1. Numune temizleme ve ön hazırlık işlemleri

- Nikel köpük malzeme (tedarik: Nanografi Türkiye, saflık: %99,9 gözeneklilik: %95, inç başına düşen gözenek sayısı 80-110 arasında, ortalama delik çapı 0,25 mm, paslanmaya karşı korunmuş) farklı yapılacak analizler de göz önüne alınarak yaklaşık 2x6 cm ve 1x6 cm boyutlarında kesildi.
- Kesilen nikel köpük parçaları yaklaşık 15 dakika 1 M'lık HCl (Sigma Aldrich) çözeltisine daldırıldı.
- Daha sonra sırasıyla etanol (C₂H₅OH, Sigma Aldrich), aseton (CH₃COCH₃, Sigma Aldrich) ve saf sudan geçirildi.
- Son olarak yaklaşık 40°C'ye ayarlanan etüvde 30 dakika kurutuldu.

4.1.2. Nikel üzeri spinel oksit ve kobalt oksit ($\text{FeCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ni}$) sentezi

Nikel köpük kesilmiş numuneler ile nanokompozit sentezi için tipik hidrotermal yöntem kullanıldı. Önce kobalt kaynağı olarak kobalt (II) nitrat heksahidrat ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Acros Organics, saflık: % 99,0) 0,93 g 160 mL saf suda çözüldü. Metal iyon kaynağı yani demir (III) klorür heksahidrat ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{FeCl}_3$, AFG Scientific, saflık %99,0) 0,24 g, 0,48 g ve 0,72 g olmak üzere üç farklı derişimde karışıma eklendi. 0,96 g üre ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, Acros Organics, saflık %99,0) ve 0,24 g amonyum florür (NH_4F , Acros Organics, saflık % 98,0) çalkalanarak bu çözeltiye eklendi. Çözelti manyetik karıştırıcı (WiseStir) ile 500 rpm hızında ortam şartlarında yaklaşık 30 dk karıştırıldı. Karışım 200 mL'lik teflon kaplı otoklava aktarıldı ve kesilen Ni köpük parçaları aynı çözeltiye transfer edildi. Daha sonra 4, 5 ve 6 saatlik sürelerde etüvde (Heraeus T340) 120°C 'de hidrotermal işleme maruz bırakıldı. Hidrotermal işlemden sonra saf su ile yıkanıp kuvars ile 2 saat boyunca 300°C 'de tüp fırında (MSE Furnace) bekletildi (Anonim, 2007; Wang, 2015; Li vd., 2016; Gu ve Zhang, 2018).

4.1.3. Nikel- spinel oksit-kobalt oksit üzeri kobalt vanadat sentezi ($\text{FeCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8/\text{Ni} = \text{FeCoVN}$)

Tüplü fırında bekletildikten sonra numuneler çeşme suyu ardından saf sudan geçirildi. Numuneler ikinci bir hidrotermal muameleye maruz bırakılmadan önce kobalt vanadat sentezi için yeni çözelti hazırlandı. Çözelti için önce 1,6 mmol amonyum metavanadat (NH_4VO_3 , Acros Organics, saflık %99,0) 80 mL suda manyetik karıştırıcı (WiseStir) yardımıyla 200 rpm hızda karıştırılarak ve yavaşça ısıtılarak çözüldü. Karıştırma işlemi sürerken NH_4VO_3 ihtiva eden çözeltiye 2,4 mmol kobalt (II) klorür heksahidrat ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Acros Organics, saflık %98-102) eklendi. Ardından çözelti ve numuneler ikinci hidrotermal muamele için 100 mL'lik teflon otoklava aktarıldı. 100°C sıcaklıktaki etüvde (Heraeus T340) 5 saat bekletildi. Yıkama işleminden sonra yaklaşık 2 saat yine tüplü fırında (MSE Furnace) 300°C sıcaklığa maruz bırakıldı (Kang vd., 2016).

4.2. Karakterizasyon

4.2.1. Mikroyapısal karakterizasyon (SEM, EDS)

SEM cihazı (JEOL JSM 5600) ile numunelerin topografisi, morfolojisi, numunenin şekli, numune boyutu gibi istenen özellikler analiz edilmiştir.

Çalışmada numune sentezi sonrası yapılan ilk analizlerden birisi SEM analizidir. Bu analiz ile elde edilen görüntüler elde bulunan bazı kaynak görüntüler ile karşılaştırıldı. Bu karşılaştırma ışığında reaksiyon süresi, derişim ve sıcaklık ile ilgili nasıl bir yol izlenmesi gerektiği belirlendi.

Aynı cihaz kullanılarak EDS sistemi ile belirlenmiş bir noktanın çizgi, alan taraması yapılmış böylece sentezlenen anot nanokopozit malzemenin yapısının kobalt (Co), vanadyum (V), demir (Fe), nikel (Ni), karbon (C) ve oksijen (O) elementlerinden oluştuğu ispatlanmıştır (Solmaz, 2020).

4.2.2. Kimyasal karakterizasyon (XRD)

Numune yapısındaki değişimler ve numunenin atomik pozisyonları hakkında bilgi edinmek amacıyla X-ışınım difraktometresi (XRD, Panalytical Empyrian) cihazı ile $2\theta = 10-90^\circ$ aralığında, $0,008^\circ/\text{dk}$ tarama hızında ve bakır (Cu) radyasyonunda numunelerin analizi yapılmış ve yorumlanmıştır.

4.2.3. Elektrokimyasal karakterizasyon (CV, GCD ve EIS)

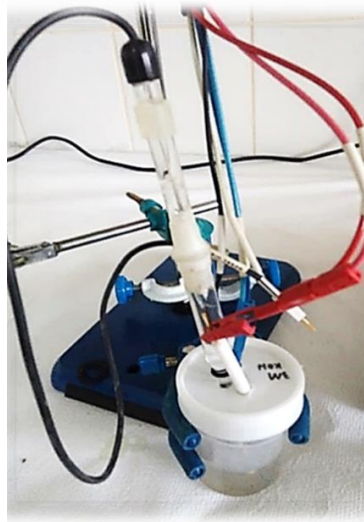
Elektrokimyasal ölçümler için (EIS, CV ve GCD vb.) EC-Lab yazılımına sahip Biologic vmp 3000 kullanıldı (Anonim, 2019). Ölçümler alındıktan sonra CV grafiğindeki integral alan ise Origin 2020 ile hesaplanmıştır.



Şekil 4. 2. Biologic vmp 3000 (Anonim, 2019)

Elektrokimyasal hücre yapısı: $\text{FeCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8/\text{Ni}$ nanokompozit elektrot malzemesinin elektrokimyasal karakterizasyonu için, üç elektrotlu hücre tasarımı kullanıldı. Hücre tasarımına bağlı olarak elektrokimyasal ölçümler ve buna bağlı olarak ilgili hesaplamalar farklılık gösterebilmektedir (Durukan, 2017). Üç elektrotlu kurulum şu bileşenlerden oluşur; test edilecek bir çalışma elektrodu, karbondan, altından (Au) veya platin (Pt) gibi kararlı metallere yapılmış bir karşı elektrot ve standart olarak kabul edilebilecek referans elektrot (Örneğin; hidrojen elektrodu (SHE), doymuş kalomel elektrodu (SCE) veya doymuş potasyum klorürde (KCl) gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl) elektrodu. Kurulan bu üç elektrotlu hücre tasarımının amacı çalışılan elektrot hakkında bilgi elde etmektir. Bu kurulumdan elde edilen elektrokimyasal veriler, cihaz içerisinde bulunan elektrodun durumunu temsil etmese de elektrotun performansı hakkında fikir verir ve hücre montajına gerek kalmadan hızlı tarama yapılmasına yardımcı olur (Durukan, 2017). Çalışmada hazırlanan elektrokimyasal hücre yapısı Şekil 4.3'te de gösterildiği gibi 5 mV/s tarama hızında ve -0,3 ile +0,6 voltaj aralığında;

- Karşı elektrot: Platin (Pt)
- Referans elektrot: Doymuş potasyum klorürde (KCl) gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl).
- Çalışma elektrodu $\text{FeCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8/\text{Ni} = \text{FeCoVN}$



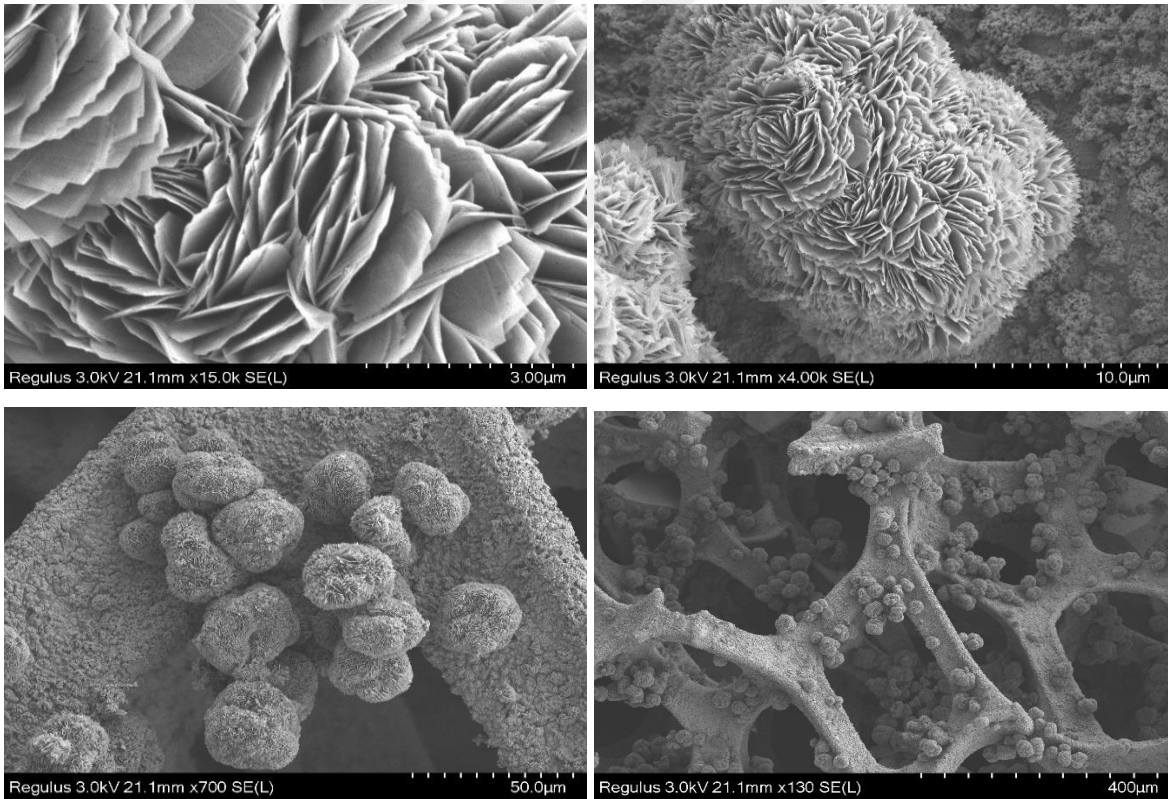
Şekil 4. 3. Elektrokimyasal hücre yapısı

Elektrolit yapısı: Sulu elektrolitler nem ve oksijen seviyesi kontrolü gibi özel laboratuvar koşullarına ihtiyaç duymazlar. Böylece kullanımları daha kolaydır (Durukan, 2017). Bu avantajlarından dolayı çalışmada kullanılan elektrolit 3M'lık potasyum hidroksit (KOH) çözeltisidir.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

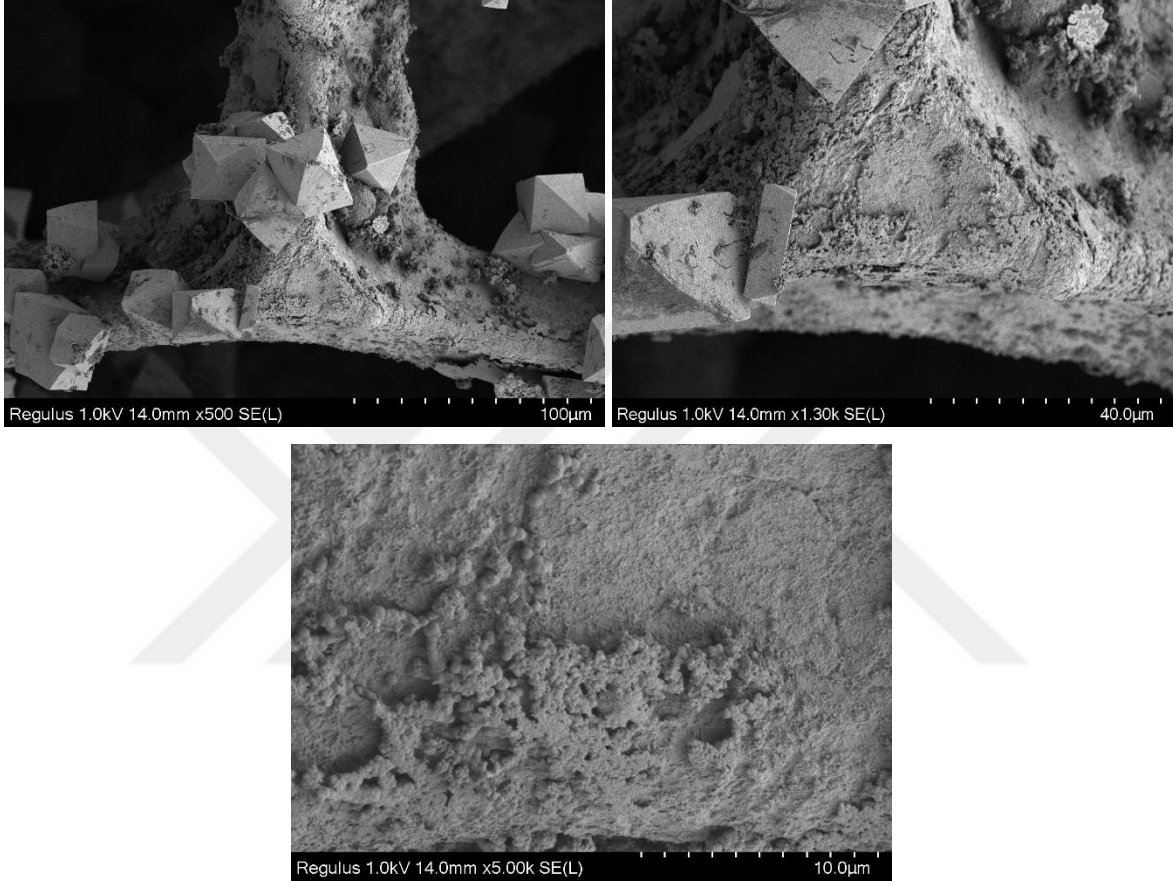
5.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analiz Sonuçları

Çalışmada seçilen ilk reaksiyon süresi 5 saat, ilk FeCl_3 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) miktarı 0,96 g ve ilk sıcaklık 100°C olmuştur. Bu numunenin SEM görüntüleri Şekil 5.1.'de görülmektedir. Burada seçilen parametreler (Reaksiyon süresi, sıcaklık ve FeCl_3 miktarı) ortalama sayılabilecek parametreler olarak düşünüldü. Fakat SEM görüntüleri incelendiğinde nanoçubuk veya nanotel yapısının elde edilemediği yapının daha çok nanolevha şeklinde olduğu görülmüştür. Bu bilgiler ışığında belirlenen parametreler arasından derişimin yani FeCl_3 miktarının fazla gelmiş olabileceği hatta reaksiyon süresinin de değiştirilmesi gerekebileceği sonraki numuneler için göz önünde bulundurulmuştur (Xu vd., 2018).



Şekil 5. 1. Reaksiyon süresi 5 saat, reaksiyon sıcaklığı 100°C ve FeCl_3 miktarı 0,96 g olan FeCoVN'un farklı boyutlardaki SEM görüntüleri.

Reaksiyon süresi 5 saat olan ilk numuneden (100°C , FeCl_3 miktarı 0,96 g) istenen görüntü elde edilemediğinden bir sonraki numunede reaksiyon süresi 4 saate düşürülmüş ve diğer tüm parametreler sabit tutulmuştur. Şekil 5.2.'de görüldüğü gibi reaksiyon süresi yeterli olmamış ve yüzeyde herhangi bir nanotel veya nanoçubuk oluşumu görülmemiştir. Bunun yerine nanoküp denilen yapılar görülmüş ve yine istenen yapı elde edilememiştir.

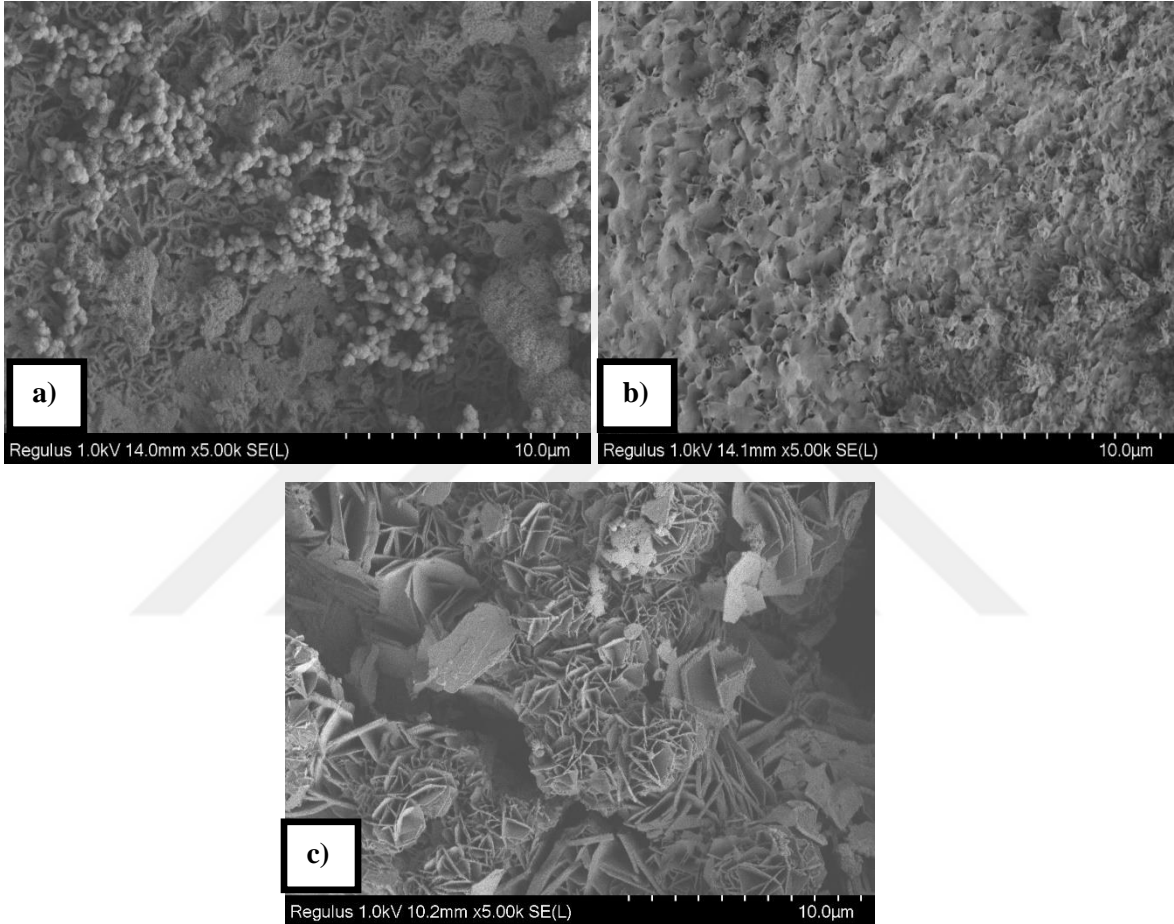


Şekil 5. 2. Reaksiyon süresi 4 saat, reaksiyon sıcaklığı 100°C ve FeCl_3 miktarı 0,96 g olan FeCoVN 'un farklı boyutlardaki SEM görüntüleri.

Bu uygulamalardan sonra sıcaklık, derişim ve reaksiyon süresi değiştirilerek yeni numuneler sentezlenmiştir. Bunun haricinde numune konumlandırmasında da değişiklik yapılarak çözeltinin tüm numune yüzeyine etki etmesi sağlanmıştır.

Aşağıda Şekil 5.3.'te reaksiyon süresi 8 saat sabit tutulan derişimleri ve sıcaklıkları farklı üç ayrı numunenin SEM görüntüleri verilmiştir. Burada; (a) 100°C 'de 0,72 g FeCl_3 içeren numunenin SEM görüntüsü, (b) 100°C 'de 0,96 g FeCl_3 içeren numunenin SEM görüntüsü ve (c) 120°C 'de 0,96 g FeCl_3 içeren numunenin SEM görüntüsü olarak incelenmiştir.

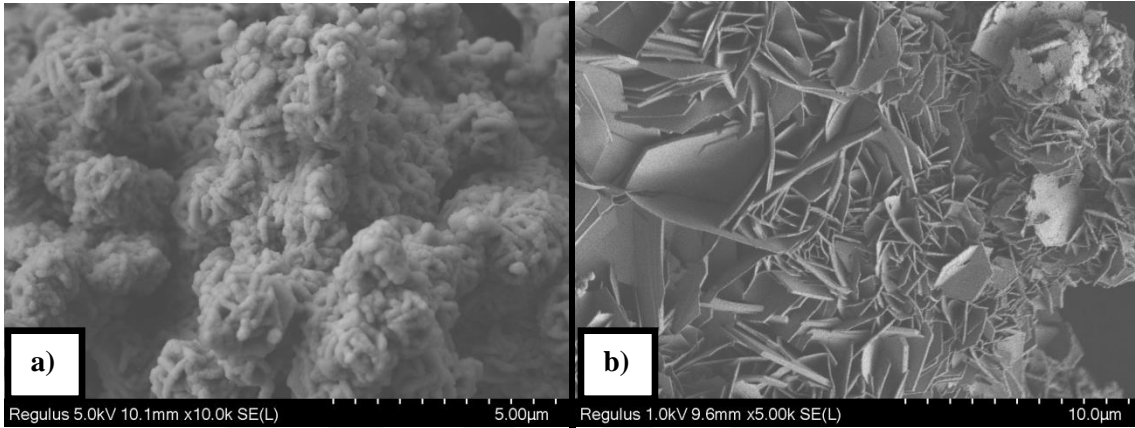
Şekil 5.3. (a)'da yüzey morfolojisini değerlendirdiğimizde nanopul gibi görünen yapıların bulunduğu görülmektedir. (b)'de ise oluşan nanopulların daha belirgin ve daha fazla olduğu görülmektedir. Bu durum derişimin (b)'de daha fazla olmasıyla açıklanabilir. (c)'de nanopulların giderek nanolevhaya büyüdüğü yorumu yapılabilir. Bunun nedeni elbette sıcaklığın artırılması ve derişimin (a)'ya göre daha fazla olmasıyla açıklanabilir.



Şekil 5. 3. a) 100°C'de 0,72 g FeCl₃ b) 100°C'de 0,96 g FeCl₃ c) 120°C'de 0,96 g FeCl₃ içeren FeCoVN'un SEM görüntüleri.

Buraya kadar yapılan yüzey karakterizasyonlarında reaksiyon süresi, sıcaklık ve FeCl₃ miktarı ne kadar artarsa yapının o kadar nanoçubuk ve nanotel görünümünden uzaklaştığı nanolevha görünümlü yapıya yaklaştığı sonucuna varılmış ve yine istenen yapı elde edilememiştir.

İstenen yapı elde edilemediğinden optimum ve daha dengeli sayılabilecek farklı iki sıcaklık seçilerek iki yeni numune sentezlenmiştir (Şekil 5.4.). Bu iki yeni numunenin parametre değerleri şu şekildedir reaksiyon süresi (4 saat) ve FeCl_3 miktarı (0,72 g) her iki numune için de sabit tutularak reaksiyon sıcaklığı 120°C ve 180°C olarak belirlenmiş ve SEM görüntüleri değerlendirilmiştir.

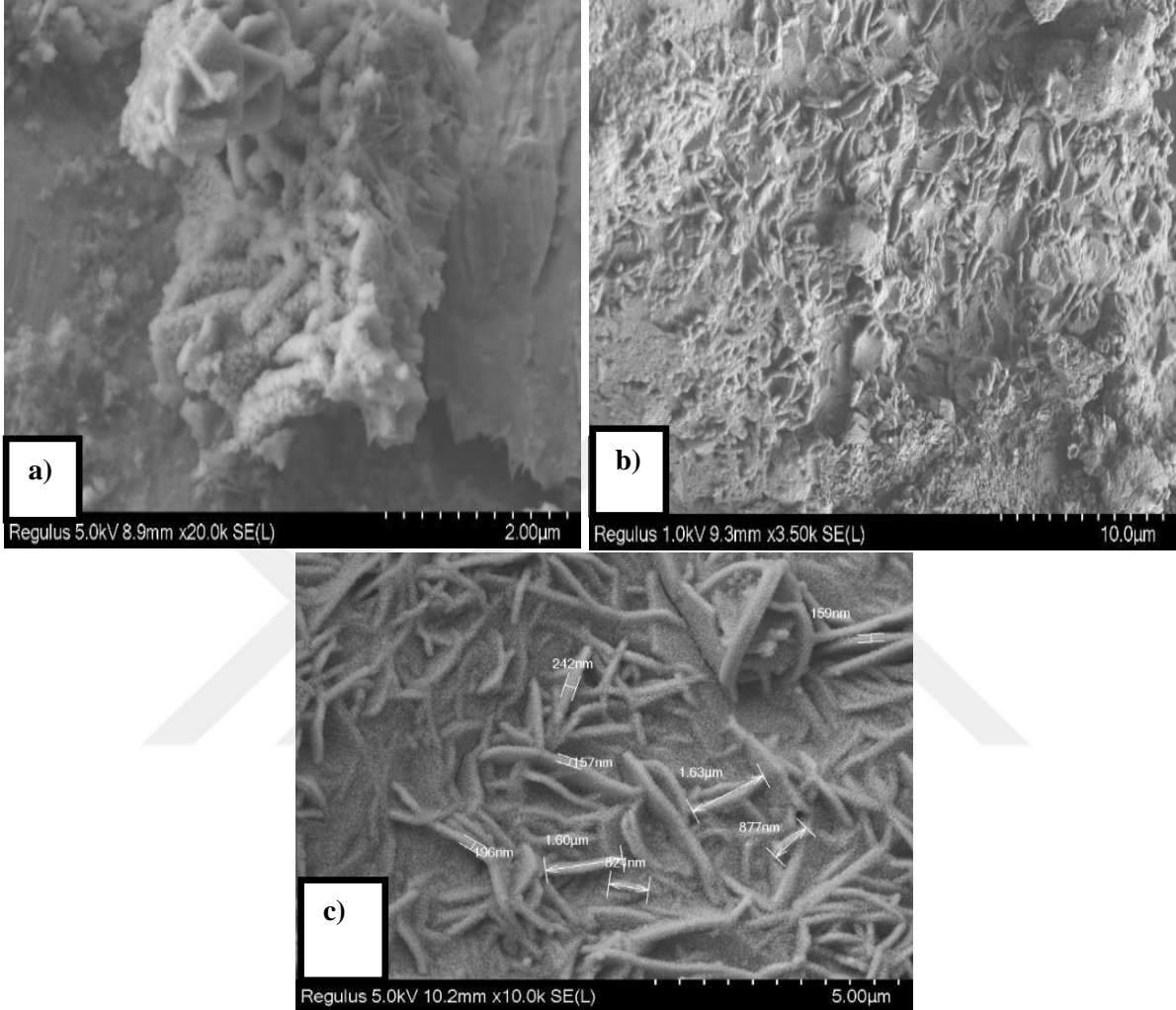


Şekil 5. 4. Reaksiyon sıcaklığı a) 120°C b) 180°C ' olan FeCoVN'un SEM görüntüleri.

Şekil 5.4. (a)'da nanoçubuğa yakın ve iç içe geçmiş yapılar görülmektedir. Yukarıda daha önce sentezlenen Şekil 5.1.'de olduğu gibi daha düşük sıcaklık (100°C) daha yüksek FeCl_3 miktarı (0,96 g) yeterli olmamıştı. Fakat burada optimum bir derişim ve buna göre seçilen sıcaklık istenen yapıya daha da yaklaşmamızı sağlamıştır. (b)'de ise (a)'daki şartlardan farklı olarak daha yüksek bir sıcaklıkta (180°C) sentezlenmiş ve resimden de anlaşılacağı üzere istenen bu sıcaklıkta elde edilememiş ve sıcaklığın fazla olduğu sonucuna varılmıştır.

Şimdiye kadar sentezlenen numunelerden istenene en yakın SEM görüntüsü Şekil 5.4. (c) ile elde edilmiştir. Bu sebeple karşılaştırma yapmak adına 120°C sıcaklık sabit tutularak belirlenen parametrelerdeki yeni değerler seçilmiş ve sentezlenmiştir.

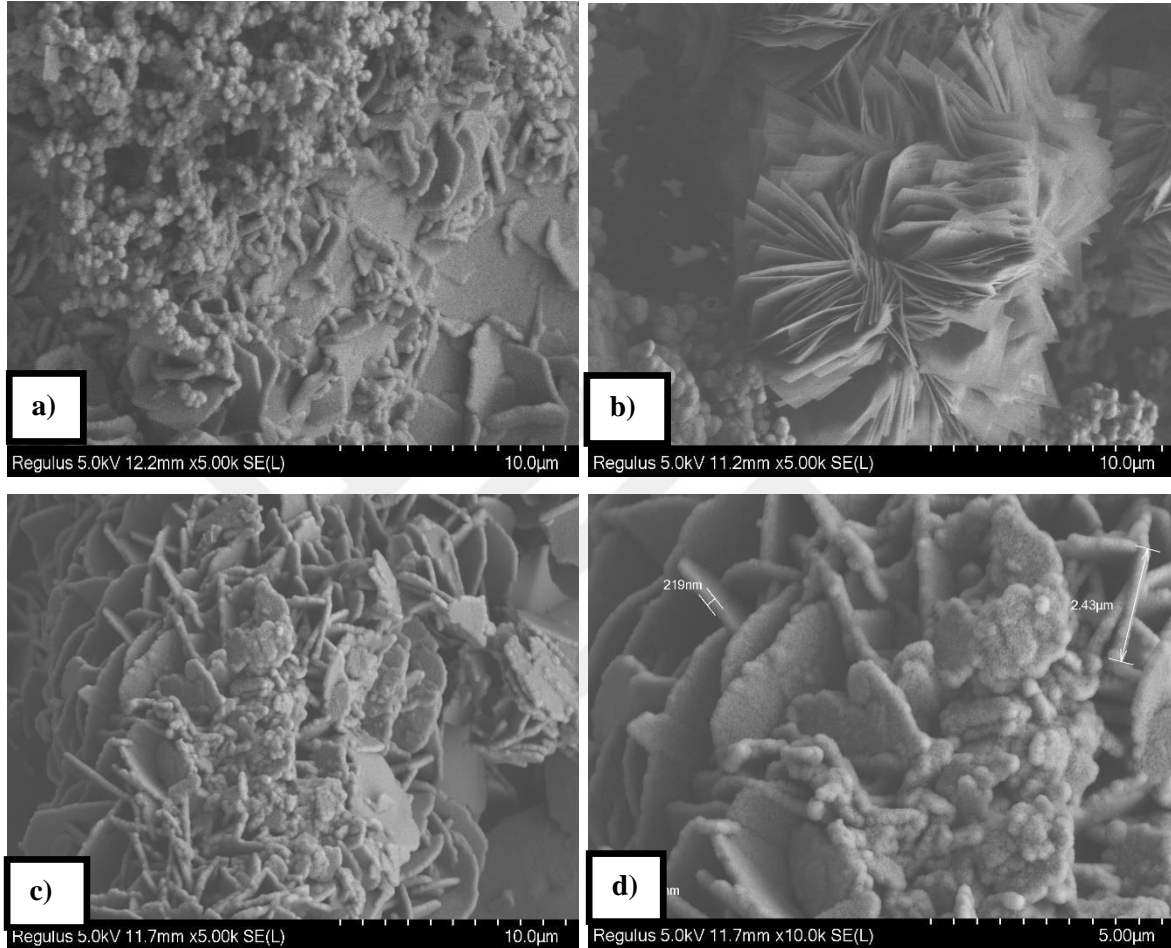
Şekil 5.5.'de 160 mL'lik çözeltideki FeCl_3 miktarı a) 0,24 b) 0,48 g, c) 0,72g reaksiyon sıcaklığı 120°C ve reaksiyon süresi 4 saat olan FeCoVN hibrit nanokompozit yapının SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 5. 5. Çözeltideki FeCl_3 miktarı a)0,24 g, b) 0,48 g, c) 0,72 g olan FeCoVN'un SEM görüntüleri.

Şekil 5.5. (a)'da birbirine içine geçmiş nanoçubuk benzeri yapılar gözükmemektedir. Özellikle (b) ve (c)'de sentez sonucu oluşan yapının nikel köpük tabanına yapışmış nanoçubuk şeklinde olduğu görülmektedir. (c)'de oluşan yapıların genişliği 157 nm ile 242 nm arasında, uzunluğu ise 877 nm ile 1,63 µm arasında değiştiği görülmektedir.

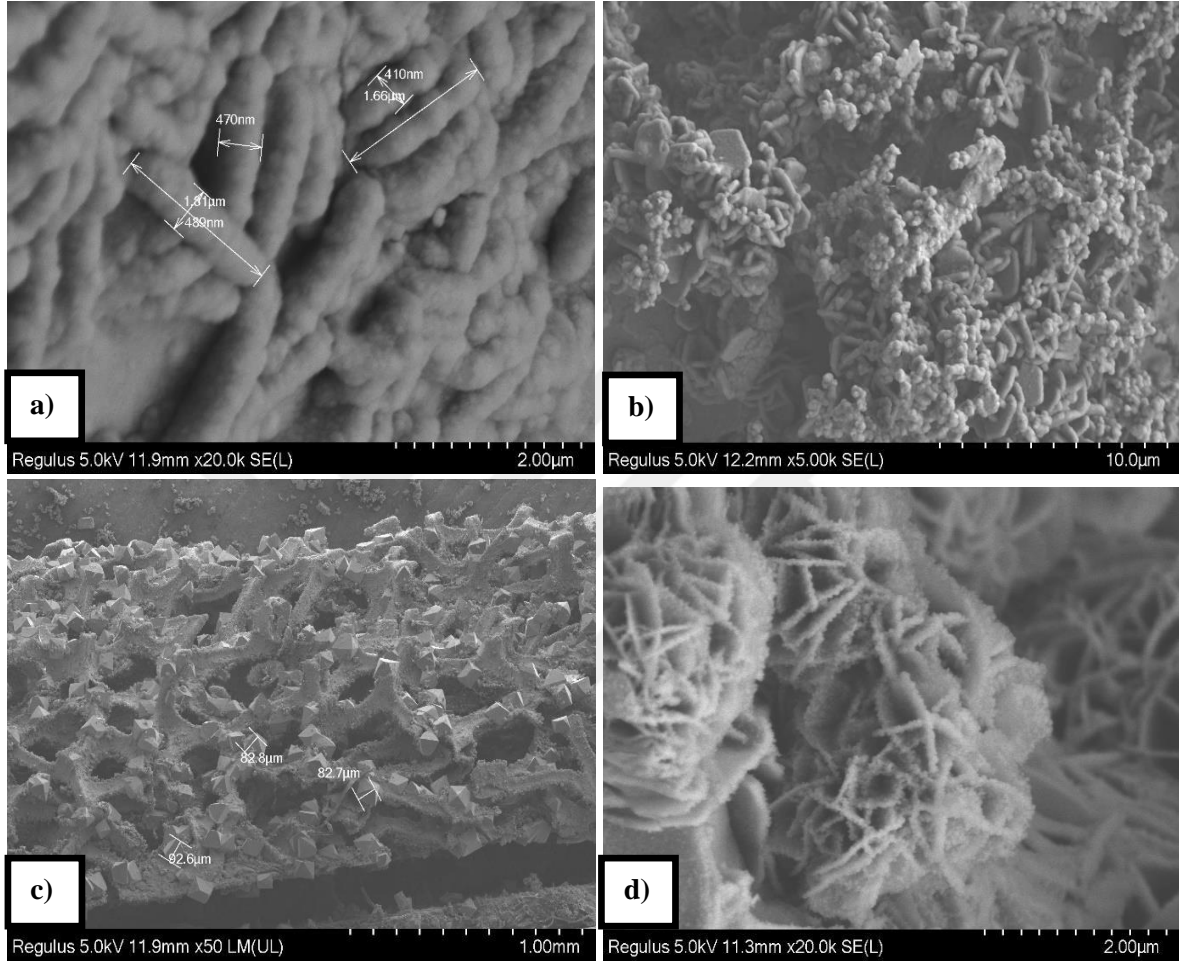
Şekil 5.6.'da FeCl_3 miktarı a) 0,24g b)0,48g c) 0,72g (x5 büyütme, 10 μm odak derinliği) d) 0,72 g (x10 büyütme, 5 μm odak derinliği) olan FeCoVN 'un SEM görüntüleri. olan, reaksiyon sıcaklığı 120°C ve reaksiyon süresi 5 saat olan $\text{FeCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8/\text{Ni}$ hibrit nanokompozit yapının SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 5. 6. FeCl_3 miktarı a) 0,24 g b) 0,48 g c) 0,72 g (x5 büyütme, 10 μm odak derinliği) d) 0,72 g(x10 büyütme, 5 μm odak derinliği) olan FeCoVN 'un SEM görüntüleri.

Şekil 5.6.'da oluşan yapının özellikle (a) ve (c)'de net görüldüğü ve çok daha melez bir yapıda olduğu, nanoçubuk ve nanopul yapılarının beraber yüzeyde bulunduğu görülmektedir. Bu durum "Eğer reaksiyon süresi arttırılırsa bu yapıları yüzeyde daha fazla görür müyüz?" sorusunu akla getirmektedir. Resim (c)'de oluşan yapıların resim d)'de yaklaşık boyutları verilmiştir. Burada oluşan yapıların uzunluğunun yaklaşık 2,43 μm olduğu ve genişliklerinin 219 nm ile 314 nm arasında değiştiği görülmektedir. Bu boyutların FeCl_3 derişimine bağlı olarak reaksiyon süresiyle beraber artış gösterdiğini söyleyebiliriz. Bunların haricinde resim (b)'de yani yapısında 0,48g FeCl_3 bulunan diğer yapılardan farklı bir yapının daha ortaya çıktığı görülmektedir.

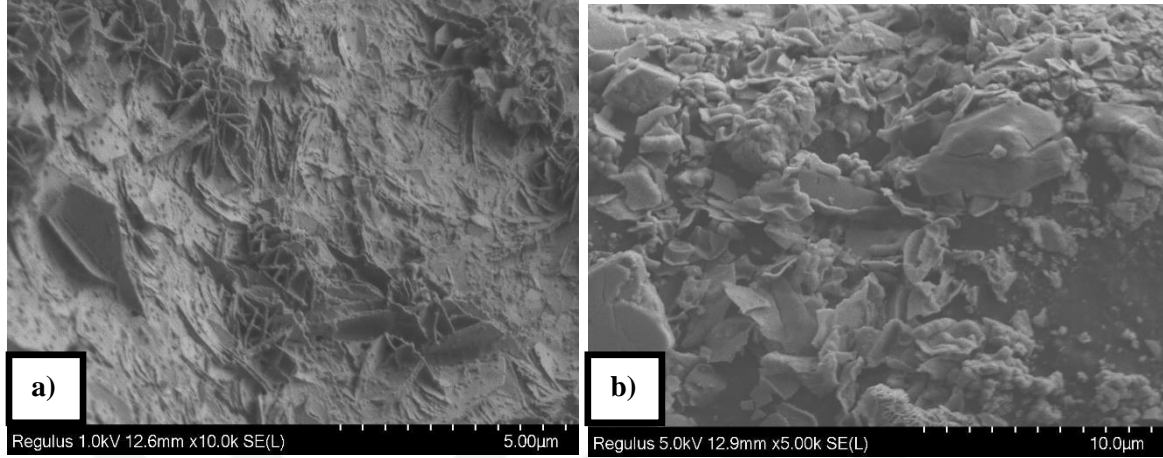
Şekil 5.7.'de 160 mL'lik çözeltideki FeCl_3 miktarları sırasıyla a) 0,24g b) 0,48g c) 0,72g (x50 büyütme, 1mm odak derinliği) d) 0,72g (x20 büyütme, 2 μm odak derinliği) olan, reaksiyon sıcaklığı 120°C ve reaksiyon süresi 6 saat olan FeCoVN hibrit nanokompozit yapının SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 5. 7. FeCl_3 miktarları a) 0,24g b) 0,48g c) 0,72g (x50 büyütme, 1mm odak derinliği) d)0,72g (x20 büyütme, 2 μm odak derinliği) olan FeCoVN'un SEM görüntüleri.

Burada (a)'da nanoçubuğa benzer yapılar görülmektedir. Bunun haricinde özellikle (b), (c) ve (d)'de FeCl_3 miktarına bağlı olarak artan reaksiyon süresiyle beraber nanoçubuk ve nanopul yapılarına 6 saatlik hidrotermal reaksiyon süresinin getirdiği nanoküp şeklinde görülen yapının da eklendiği görülmektedir. Bu nanoküp şeklindeki yapıların yaklaşık genişliği resim (c)'de görüldüğü üzere 82,6 nm ile 92,6 nm arasında değişmektedir.

Şekil 5.8.'te 120° C'de a) FeCl₃ miktarı 0,48 g olan FeCo₂O₄/Co₃O₄/Ni, ve b) Co₃V₂O₈/Ni yapılarının SEM görüntüleri verilmiştir.



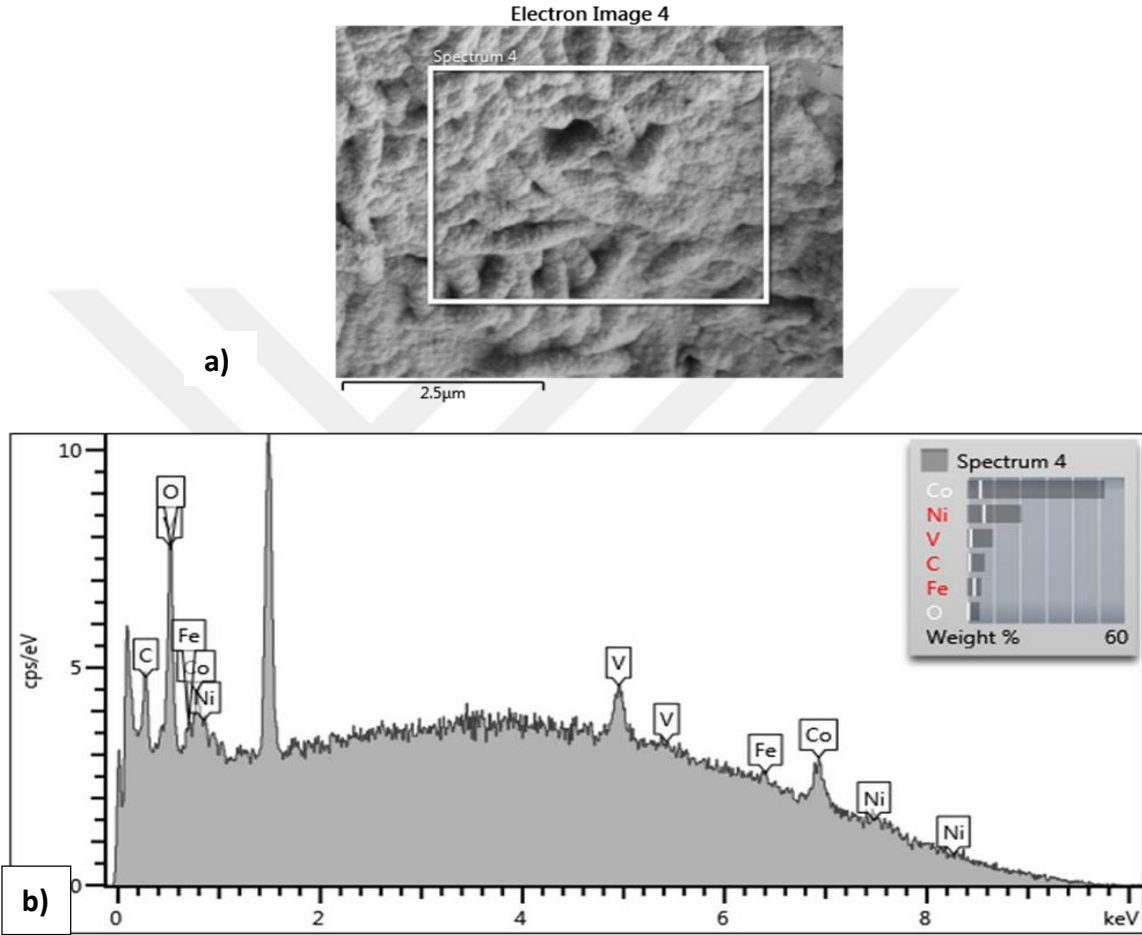
Şekil 5. 8. a) FeCl₃ miktarı 0,48 g olan FeCo₂O₄/Co₃O₄/Ni, b) Co₃V₂O₈/Ni.

Görüntülerden (a)'da oluşturulan nanohibrit yapının ilk aşaması olarak adlandırılabilir. Burada nikel köpük üzerinde asimetrik nanopul oluşumları göze çarpmaktadır. Bu oluşumları tüm aşamaları tamamlanan diğer SEM görüntülerinde görmeme sebebi asimetrik nanopul yapılarının üzerini Co₃V₂O₈ kimyasalının örtmesinden kaynaklandığını söyleyebiliriz. Resim (b)'de görülen düzensiz yapı ise nikel köpük üzerine direkt olarak kobalt vanadat bileşiğinin sentezlenmesi ile oluşmuştur (Co₃V₂O₈/Ni).

Genel olarak toparlamak gerekirse derişim miktarına bağılı olarak reaksiyon süresi arttıkça elde edilen iç içe geçen yapılarda hibritleşme çoğalmakta, nanoçubuk ve nanopul gibi yapıların boyutları nispeten büyümektedir. Nanoküp boyutları ile ilgili yorum yapabilmek için daha fazla çalışma yapılması gerekmektedir. FeCo₂O₄/Co₃O₄/Ni ile oluşan asimetrik yapının sonraki aşamada hidrotermal sentez yöntemiyle yapıya eklenen Co₃V₂O₈ ' ın FeCo₂O₄/Co₃O₄/Ni yapısının üzerini örttüğü düşünülmektedir.

5.2. Enerji Dağıtıcı Spektroskopi (EDS) Analiz Sonuçları

Şekil 5.9.'da gösterildiği gibi 120° C'de sentezlenen FeCoVN nanokompozit malzemesinin kimyasal birleşimi EDS ile ölçülmüştür.



Şekil 5. 9. a) FeCoVN nanokompozit malzemesinin SEM görüntüsü, b) FeCoVN nanokompozit malzemesinin EDS sonuçları.

Buna bağılı olarak EDS analizi sonucunda elde edilen ve numunede bulunan elementler Çizelge 5.1’de yüzde olarak verilmiştir.

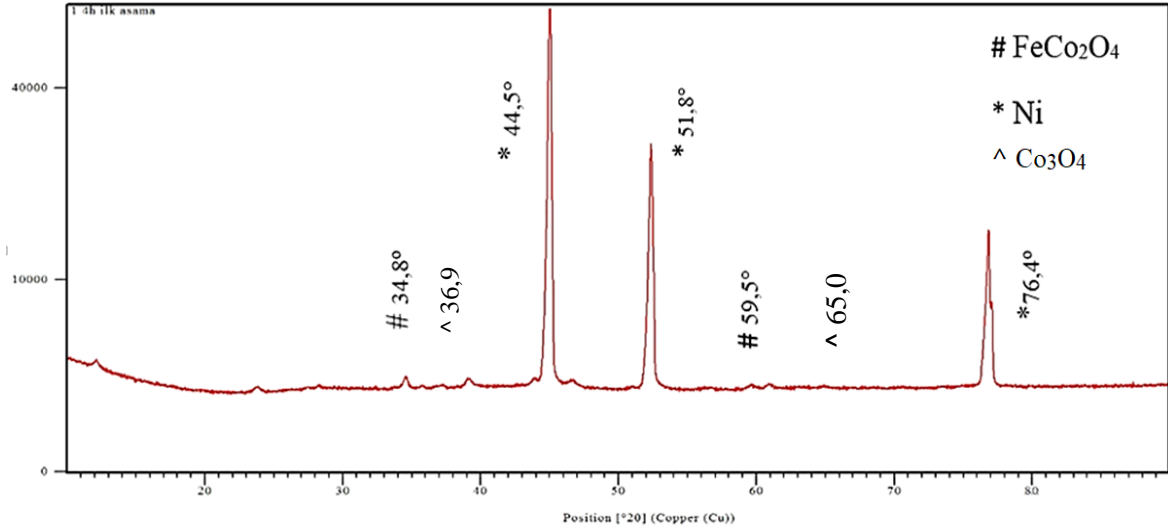
Çizelge 5. 1. FeCoVN nanokompozit malzemesinin EDS sonuçları.

Element	Wt%	Sigma (Wt%)
C	6,71	0,96
O	4,76	0,54
V	9,84	1,44
Fe	5,46	2,78
Co	52,42	5,14
Ni	20,81	6,49
Total:		100.00

5.3. X Işın Kırınımı Difraktometresi (XRD) Sonuçları

Şekil 5.10.’da $\text{FeCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ni}$ nanokompozit malzemenin XRD analiz deseni gösterilmektedir. Burada ‘#’ ile gösterilen pik noktaları FeCo_2O_4 nanokompozit malzemesini ‘^’ ile gösterilen pik noktaları Co_3O_4 bileşiğini ‘*’ ile gösterilen pik noktaları da nikeli temsil etmektedir. FeCo_2O_4 nanokompozit malzemenin oluşturduğu kırınım 2θ pik dereceleri $34,8^\circ$, $59,5^\circ$, olarak sıralanmıştır ve (311), (511) yönlerine karşılık gelmektedir (Xu vd., 2018). Co_3O_4 bileşiğinin oluşturduğu 2θ pik dereceleri $36,9^\circ$, $65,0^\circ$ ve yönlerinin de (311), (440) olduğu söylenebilmektedir (Huang vd., 2014).

Ni elementinin oluşturduğu kırınım pik dereceleri de $44,5^\circ$, $51,8^\circ$, $76,4^\circ$ olarak görülmektedir. Bu dereceler de sırasıyla (110), (200) ve (220) yönlerine karşılık gelmektedir (Perminen vd., 2016).



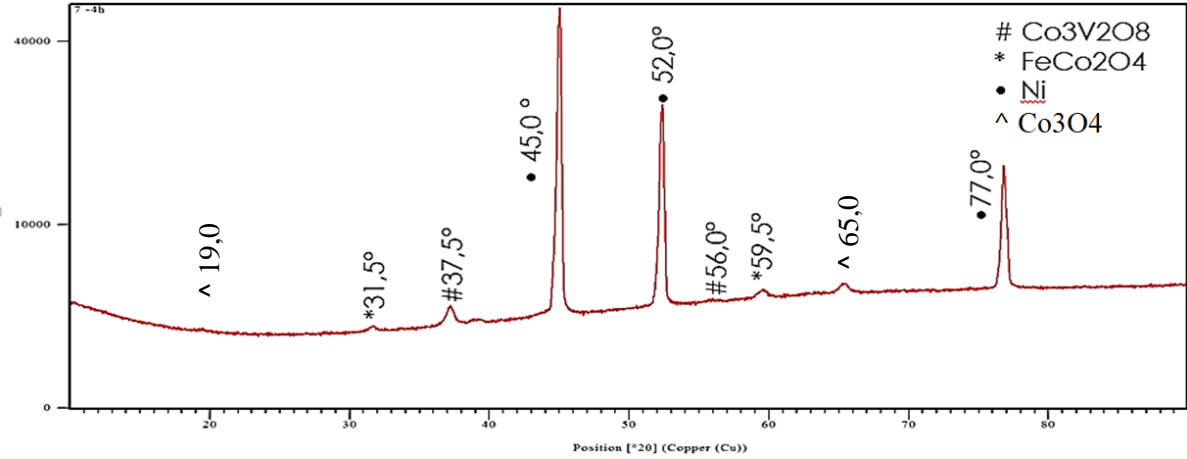
Şekil 5. 10. FeCo₂O₄/Co₃O₄/Ni nanokompozit malzemenin XRD analizi.

Şekil 5.11. 'de FeCoV_N bileşiğinin XRD analiz grafiği görülmektedir. Burada Co₃V₂O₈ bileşiğinin oluşturduğu kırınım 2θ pik dereceleri $37,5^\circ$, $56,0^\circ$ olarak sıralandığında sırasıyla (220), (311) yönlerine karşılık gelmektedir (Perminen vd., 2016; Gong, 2018,).

FeCo₂O₄ bileşiği için oluşan kırınım 2θ pik dereceleri de sırasıyla $31,5^\circ$, $59,5^\circ$ ve karşılık gelen yönler de (220) ve (511)'dir.

Ni elementinin oluşturduğu kırınım pik dereceleri de $45,0^\circ$, $52,0^\circ$, $77,0^\circ$ olarak görülmektedir. Bu dereceler de sırasıyla (110), (200) ve (220) yönlerine karşılık gelmektedir (Perminen vd., 2016; Xu vd., 2018,).

Co_3O_4 bileşiminin oluşturduğu 2θ pik dereceleri ise $19,0^\circ$, $65,0^\circ$ ve yönlerinin de (111), (440) olduğu söylenebilmektedir (Huang vd., 2014).



Şekil 5. 11. FeCoVN nanokompozit malzemesinin XRD analizi.

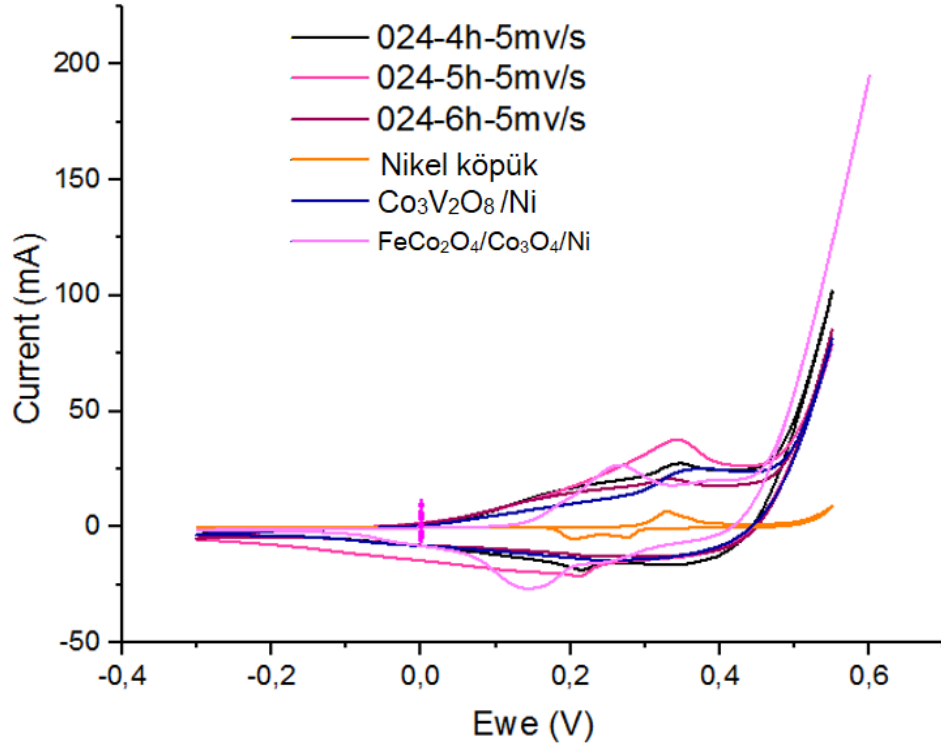
5.4. Döngüsel Voltametri (CV) Sonuçları

Bu uygulamada çalışma elektrodu olarak sentezlenen FeCoVN, referans elektrot olarak potasyum klorür (KCl) ile doyurulmuş gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl), elektrolit olarak da 3M'lık potasyum hidroksit (KOH) kullanılmıştır. 5 mV/s tarama hızında -0,3 ile +0,6 voltaj aralığında gerçekleştirilen döngüsel voltametri analizi yapılmıştır. CV analizi sonucu oluşan grafikten elde edilen alan ne kadar fazla ise nanokompozit malzemenin depolayabildiği toplam şarj ve kapasitans değeri o kadar fazla olmaktadır.

Tüm CV sonuç grafiklerinde görülen sivri uçlar redoks tepkimelerinin varlığını ve elektrolit degradasyonunu göstermektedir. Bu durum her tarama hızı ve sentezlenen çalışma elektrodu için değişebilen bir durumdur (Durukan, 2017). Yani tarama hızını azaltmak veya arttırmak elektrolit degradasyonunu dolayısıyla görülen bu sivri uçların varlığını değiştirebilmektedir.

Bu çalışma için sivri ucun en az görüldüğü numunenin süperkapasitörler için en uygun numune olduğunu söylemek mümkündür.

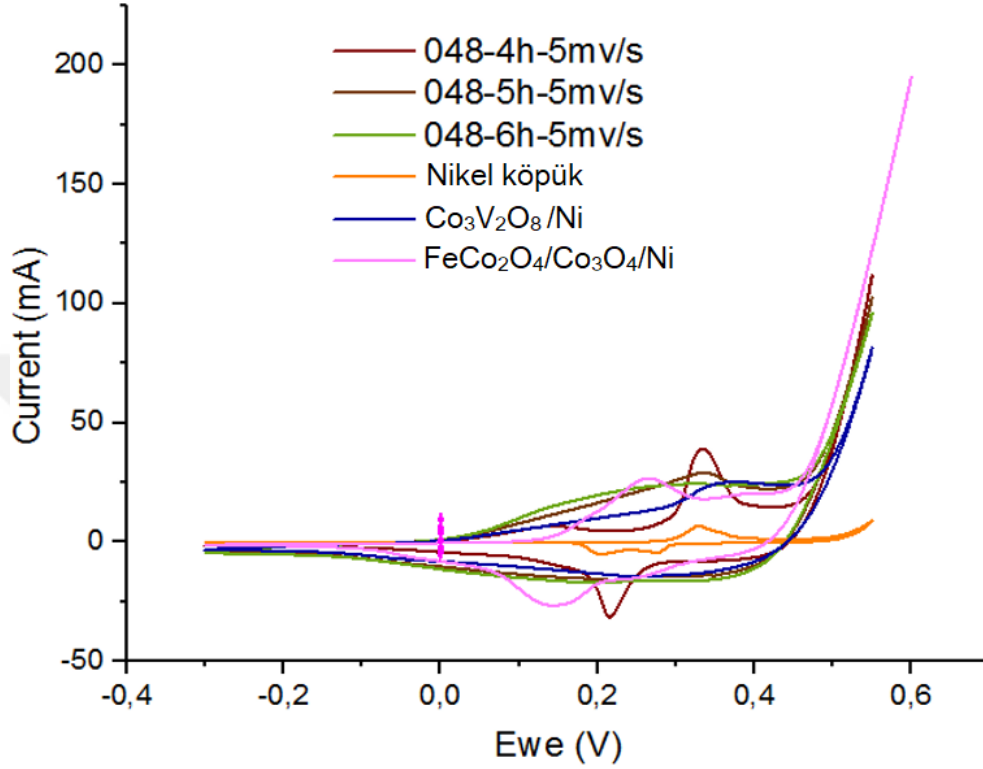
Buna göre Şekil 5.12’de 120°C’de 0,24 g FeCl₃ içeren 4, 5 ve 6 saatlik reaksiyon sürelerinde sentezlenen FeCoVN nanokompozit malzemesi ile birlikte çıplak nikel köpük, FeCo₂O₄/Co₃O₄/Ni ve Co₃V₂O₈/Ni bileşiklerinin CV sonuçları görülmektedir.



Şekil 5. 12. Farklı reaksiyon sürelerindeki 0,24 g FeCl₃ içeren FeCoVN, nikel köpük, FeCo₂O₄/Co₃O₄/Ni ve Co₃V₂O₈/Ni bileşiklerinin CV sonuçları.

Şekil 5.12 için yukarıdaki bilgilere dayanarak sonuçlar değerlendirildiğinde en büyük integral alana sahip nanokompozit malzemenin 024-5h olduğu görülmektedir. En büyük integral alana bağlı olarak en büyük özgül kapasitansa (3,0 F/cm²) sahip olduğu Çizelge 5.2.’de de görülmektedir. 024-5h numunesi için grafiğin sonunda görülen sivri ucun diğerlerine oranla daha az olduğu görülmektedir. Bu numunenin en az elektrolit degradasyonuna sahip olduğu yorumu çıkarılabilir.

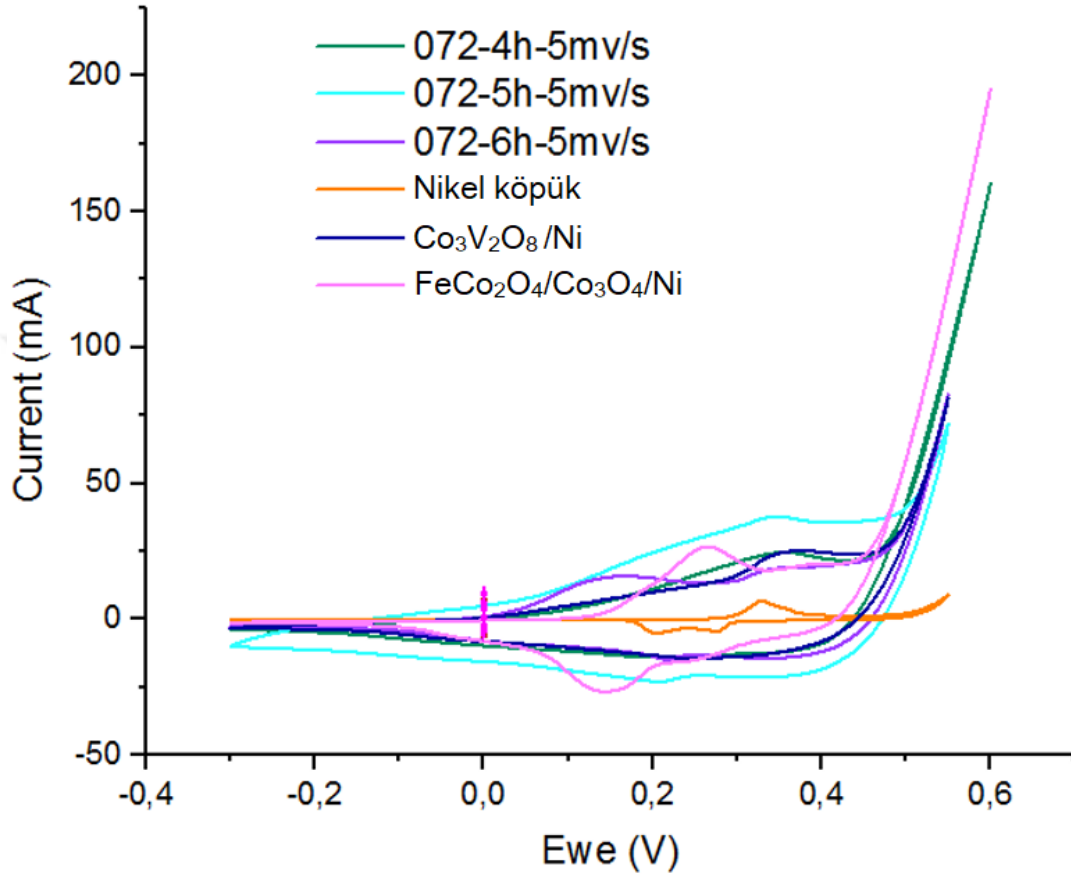
Şekil 5.13.'de 120°C'de 0,48 g FeCl₃ içeren 4,5 ve 6 saatlik reaksiyon sürelerinde sentezlenen FeCoVN nanokompozit malzemesi ile birlikte çıplak nikel köpük, FeCo₂O₄/Co₃O₄/Ni ve Co₃V₂O₈/Ni bileşiklerinin CV sonuçları görülmektedir.



Şekil 5. 13. Farklı reaksiyon sürelerindeki 0,48 g FeCl₃ içeren FeCoVN, nikel köpük, FeCo₂O₄/Co₃O₄/Ni ve Co₃V₂O₈/Ni bileşiklerinin CV sonuçları.

Şekil 5.13' te en büyük alana ve dolayısıyla en büyük özgül kapasitans değerine (2,9 F/cm²) sahip nanokompozit malzeme 048-6h olmuştur. Fakat 5h-048 nanokompozit malzemesinin alanından da bu numuneye yakın özgül kapasitans değeri (2,8 F/cm²) elde edilmiştir. Grafikte bu iki numune arasındaki en önemli fark 048-5h isimli numune eğrisi, batarya gibi davranmış, hem pozitif hem de negatif yönlerde pik göstermiştir. 048-6h ise psödokapasitör gibi davranmıştır (Gogotsi ve Penner, 2018). Çıplak nikel köpük, FeCo₂O₄/Co₃O₄/Ni ve Co₃V₂O₈/Ni bileşikleri haricinde diğer üç numuneye kıyasla en az elektrolit degradasyonuna sahip numune de 048-6h'dir.

Şekil 5.14'te 120°C'de 0,72 g FeCl₃ içeren 4,5 ve 6 saatlik reaksiyon sürelerinde sentezlenen FeCoVN nanokompozit malzemesi ile birlikte çıplak nikel köpük, FeCo₂O₄/Co₃O₄/Ni ve Co₃V₂O₈/Ni bileşiklerinin CV sonuçları görülmektedir.



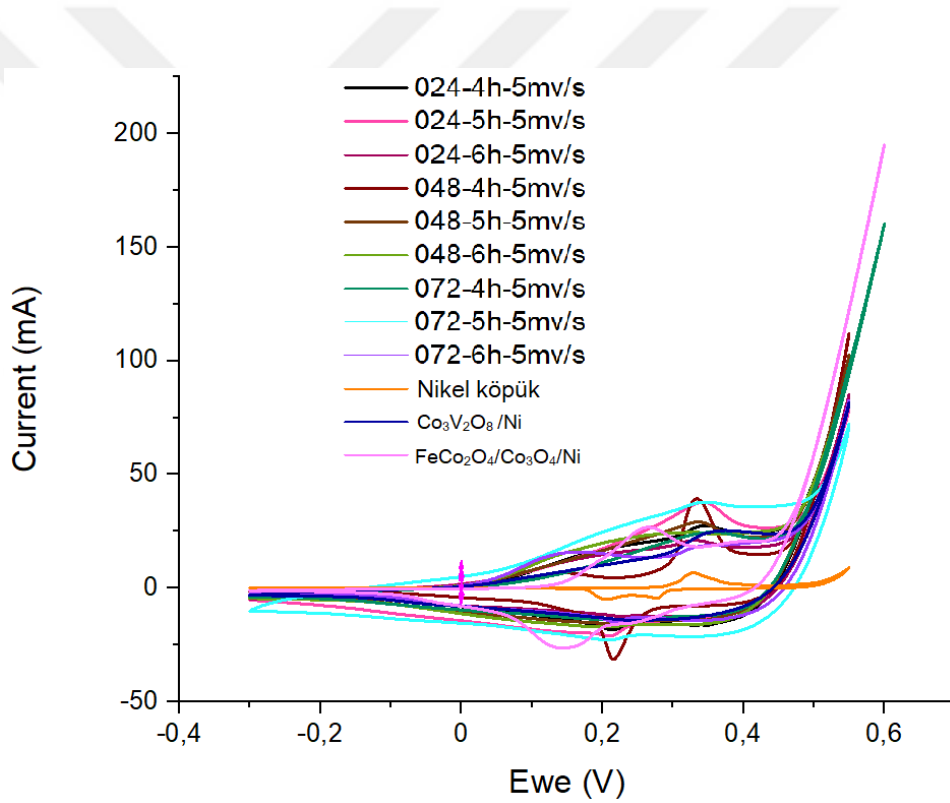
Şekil 5. 14. Farklı reaksiyon sürelerindeki 0,72 g FeCl₃ içeren FeCoVN, nikel köpük, FeCo₂O₄/Co₃O₄/Ni ve Co₃V₂O₈/Ni bileşiklerinin CV sonuçları.

Burada en büyük integral alanın 072-5h'ye ait olduğu ve diğer numunelerin grafik çizgilerini de içine aldığı açıkça görülmektedir. Buna paralel olarak özgül kapasitans değeri (3,5 F/cm²) en fazla olan nanokompozit malzeme de 072-5h olmuştur.

Çıplak nikel köpük, FeCo₂O₄/Co₃O₄/Ni ve Co₃V₂O₈/Ni bileşikleri haricinde diğer üç numuneye kıyasla en az elektrolit degradasyonuna sahip numunenin de 072-5h olduğunu söylemek mümkündür.

Şekil 5.15.'de 120°C'de 0,24, 0,48 g ve 0,72g FeCl₃ içeren 4, 5 ve 6 saatlik reaksiyon sürelerinde sentezlenen FeCoVN nanokompozit malzemenin tüm CV sonuçlarının grafiği verilmiştir. Burada tüm eğrileri içine alarak en büyük alana sahip olan nanokompozit malzemenin 072-5h olduğu ve bu numunenin oluşturduğu eğrinin de psödokapasitör davranışı sergilediği görülmüştür. Yani 072-5h numunesinin diğerlerine oranla psödokapasitör özelliğe en yakın olduğu söylenebilir. Böylece yalnız Co₃V₂O₈/Ni bileşiğinin veya yalnız FeCo₂O₄/Co₃O₄/Ni bileşiğinin psödokapasitörler için yeterli alana sahip olmadığı bu analiz ile doğrulanmıştır.

FeCoVN nanokompozit malzemenin hatırı sayılır biçimde reaksiyon süresi ve derişime bağlı olarak iyi şarj kapasitesine ve kapasitansa sahip olabileceği kanıtlanmış oldu.



Şekil 5. 15. Tüm FeCoVN, çıplak nikel köpük, FeCo₂O₄/Co₃O₄/Ni ve Co₃V₂O₈/Ni bileşiklerinin CV sonuçlarının karşılaştırılması.

FeCoVN nanokompozit malzeme için çizilen grafiklerin alanları Origin 2020 programı yardımıyla integralleri alınarak hesaplanmıştır. Hesaplanan bu alanlar yardımı ile toplam şarj değerleri coulomb (C) cinsinden elde edilmiştir. Daha sonra toplam şarj değerleri kapasitans değerlerini hesaplamak için kullanılmıştır. Kapasitans değeri (F), elektrot malzemesinin alanına 'cm²' cinsinden bölünerek özgül kapasitans değeri (F/cm²) hesaplanmıştır.

Farklı parametrelerde çalışma elektrodu olarak sentezlenen malzemelerin hesaplanan özgül kapasitans değerleri Çizelge 5.2.'de verilmiştir.

Çizelge 5. 2. Farklı parametrelerde çalışma elektrodu olarak sentezlenen malzemelerin özgül kapasitans değerleri.

Numune Adı	Özgül Kapasitans (F/cm ²)
024-4h	2,8
024-5h	3,0
024-6h	2,3
048-4h	2,1
048-5h	2,8
048-6h	2,9
072-4h	2,2
072-5h	3,5
072-6h	2,2
FeCo ₂ O ₄ /Co ₃ O ₄ /Ni	2,3
Co ₃ V ₂ O ₈ /Ni	2,2
Nikel köpük	0,2

Farklı parametrelerde çalışma elektrodu olarak sentezlenen numuneler ile karşılaştırma yapabilmek adına bazı çalışmalarda sentezlenen malzemelerin özgül Kapasitans değerleri Çizelge 5.3'de verilmiştir.

Çizelge 5. 3. Bazı çalışmalarda sentezlenen malzemelerin özgül kapasitans değerleri.

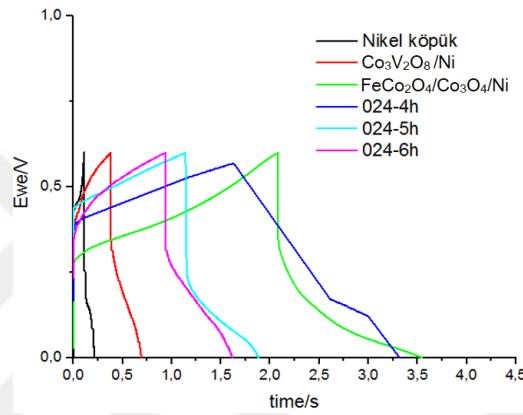
Malzemeler	Özgül Kapasitans (F/cm ²)	Kaynak
NiCo ₂ O ₄	1,64 F/cm ²	Huang ve Liu 2013
NiO/carbon	5,52 F/cm ²	Tao vd., 2015
CoFe ₂ O ₄	0,110 F/cm ²	Kumbhar vd., 2012
NiCoP	5,97 F/cm ²	Kong vd., 2017
NiVS/NiCuP/CW	13,4 F/cm ²	Naderi ve Shahrokian, 2020
Co ₃ O ₄ /NiCo ₂ O ₄	1,18 F/cm ²	Zhang vd., 2013
Co ₃ O ₄ /Ni	2,2 F/cm ²	Zhang vd., 2013
VO ₂	0,95 F/cm ²	Qin vd., 2020

5.5. Galvanostatik Şarj-Deşarj (GCD) Sonuçları

Galvanostatik şarj-deşarj analizinde grafiklerin genelinde şarj profilinin hafif kavisli olması numunelerin psödokapasitif özellikte olduğunu göstermektedir (Dubal vd., 2012).

Eğrilerin doğrusal olması tersinir şarj-deşarj davranışını göstermektedir. (Gu ve Zhang, 2018; Xu vd.,2018). Eğrilerin doğrusal olması ile beraber şarj-deşarj süresinin de uzun olması özgül kapasitans değerlerinin de yüksek olduğunun göstergesidir (Yue vd., 2012). Aşağıdaki grafiklerde 120°C’de 0,24, 0,48 g, 0,72 g FeCl₃ içeren 4, 5 ve 6 saatlik reaksiyon sürelerinde sentezlenen FeCoVN nanokompozit malzemesinin 1 A/cm² akım yoğunluğundaki GCD sonuçları gösterilmektedir.

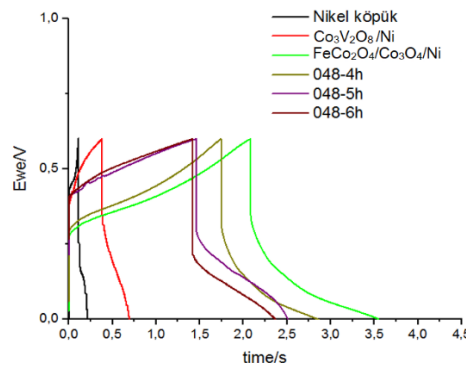
Şekil 5.16.’da çıplak nikel köpük, FeCo₂O₄/Co₃O₄/Ni, Co₃V₂O₈/Ni bileşikleri ile 120°C’de 0,24 g FeCl₃ içeren 4, 5 ve 6 saatlik reaksiyon sürelerinde sentezlenen FeCoVN nanokompozit malzemelerinin GCD sonuçları verilmiştir.



Şekil 5. 16. 1 A/cm²'de farklı reaksiyon sürelerindeki 0,24 g FeCl₃ içeren FeCoVN, nikel köpük, FeCo₂O₄/Co₃O₄/Ni ve Co₃V₂O₈/Ni bileşiklerinin GCD sonuçları.

Burada en fazla doğrusallığını koruyabilen numune 024-6h olarak göze çarpmıştır fakat en uzun şarj-deşarj süresine sahip numunenin ise 024-4h olduğu görülmektedir. Yani burada reaksiyon süresi arttıkça doğrusallık artmış fakat şarj-deşarj süresi kısalmıştır.

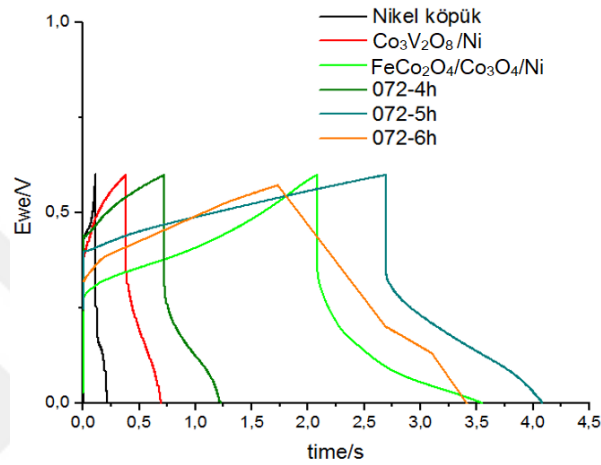
Şekil 5.17’de çıplak nikel köpük, FeCo₂O₄/Co₃O₄/Ni, Co₃V₂O₈/Ni bileşikleri ile 120°C’de 0,48 g FeCl₃ içeren 4, 5 ve 6 saatlik reaksiyon sürelerinde sentezlenen FeCoVN nanokompozit malzemelerinin GCD sonuçları verilmiştir.



Şekil 5. 17. 1 A/cm²'de farklı reaksiyon sürelerindeki 0,48 g FeCl₃ içeren FeCoVN, nikel köpük, FeCo₂O₄/Co₃O₄/Ni ve Co₃V₂O₈/Ni bileşiklerinin GCD sonuçları.

Şekil 5.17’de de Şekil 5.16’da olduğu gibi benzer bir durum söz konusudur. Reaksiyon süresi arttıkça şarj-deşarj süresi kısalmıştır. Fakat burada olan farklılık şudur; 048-4h nanokompozit malzemesinin hem doğrusallığını ve simetrisini koruduğu hem de şarj-deşarj süresi en uzun olan numune olduğu görülmüştür.

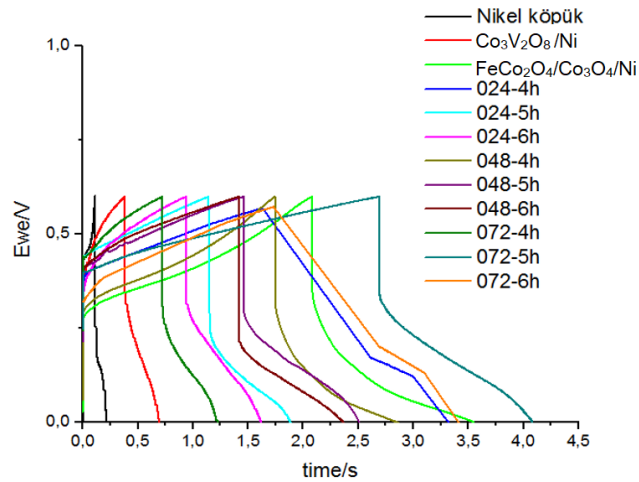
Şekil 5.18.’de çıplak nikel köpük, $\text{FeCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ni}$, $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8/\text{Ni}$ bileşikleriyle ile 120°C ’de 0,72 g FeCl_3 içeren 4, 5 ve 6 saatlik reaksiyon sürelerinde sentezlenen FeCoVN nanokompozit malzemelerinin GCD sonuçları verilmiştir.



Şekil 5. 18. 1 A/cm^2 ’de farklı reaksiyon sürelerindeki 0,72 g FeCl_3 içeren FeCoVN, nikel köpük, $\text{FeCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ni}$ ve $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8/\text{Ni}$ bileşiklerinin GCD sonuçları.

Şekil 5.18.’de hem doğrusallığını ve simetrisini koruyabilen hem de şarj-deşarj süresi uzun olan nanokompozit malzemenin 072-5h olduğu görülmektedir.

Şekil 5.19’da FeCoVN nanokompozit malzemelerinin, boş nikel köpüğün, $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8/\text{Ni}$ ve $\text{FeCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ni}$ malzemelerinin sonuçları karşılaştırılmıştır.

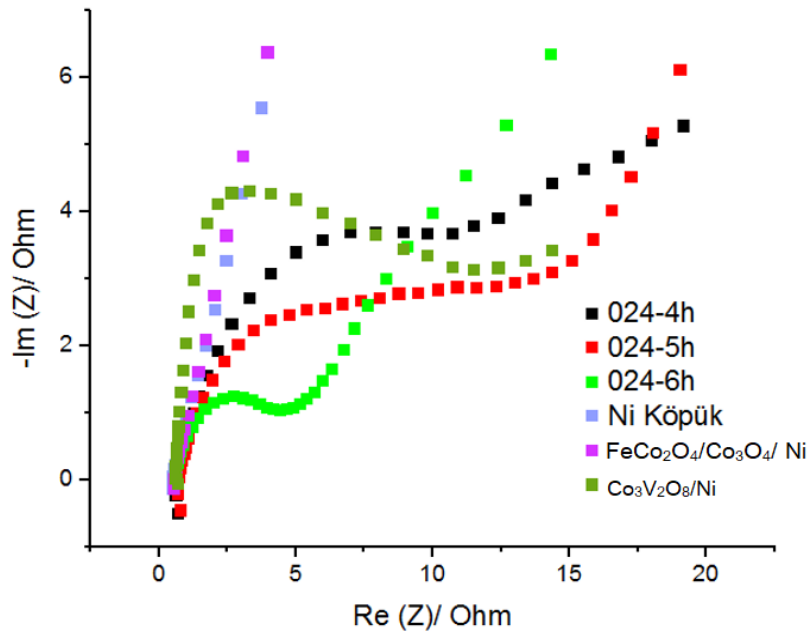


Şekil 5. 19. 1 A/cm^2 ’de tüm FeCoVN, çıplak nikel köpük, $\text{FeCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ni}$ ve $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8/\text{Ni}$ bileşiklerinin GCD sonuçlarının karşılaştırılması.

Burada hem doğrusallığını ve simetrisini en iyi koruyabilen hem de şarj-deşarj süresi önemli ölçüde diğerlerinden daha uzun olan numunenin 072-5h olduğu görülmüştür. Varılan bu sonuç daha önce değerlendirilen CV analizi ile paralellik göstermiş ve 072-5h numunesinin yapılan GCD analizi ile de en iyi nanokompozit malzemelerden biri olduğunu doğrulamıştır.

5.6. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Sonuçları

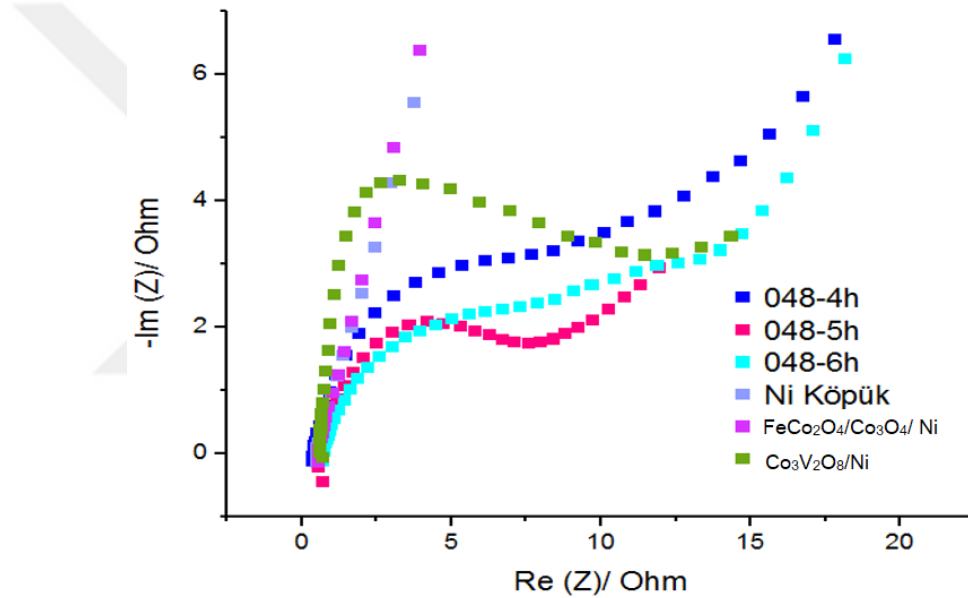
Aşağıda 120° C’de 0,24 g, 0,48 g ve 0,72g FeCl₃ içeren 4,5 ve 6 saatlik reaksiyon sürelerinde sentezlenen FeCoVN nanokompozit malzemenin 100 kHz - 10 mHz frekans aralığında Nyquist eğrisi ile oluşturulmuş EIS sonuçları verilmiştir. Burada göze çarpan doğrusal eğriler, elektrolitteki difüzyon kontrollü proses anlamına gelir. Grafikler üzerinde yapılan değerlendirmelerden bir tanesi analiz sırasında oluşan yarım dairelerin çapının mümkün olduğunca küçük olması ve difüzyon eğrisinin 45°’den büyük olmamasıdır (Orazem, 2017). 45° lik difüzyon eğrisinin görüldüğü yer ‘’diz frekansı’’ olarak adlandırılır (Taberna vd., 2005). Nyquist grafiklerinde görülen yarım dairelerin çapının küçük olması o malzeme için elektrokimyasal reaksiyon boyunca şarj transferinin hızlı olduğunu gösterir (Zhao vd., 2017). Buna bağlı olarak Şekil 5.20’de çıplak nikel köpük, FeCo₂O₄/Co₃O₄/Ni, Co₃V₂O₈/Ni bileşikleri ile 120°C’de 0,24 g FeCl₃ içeren 4, 5 ve 6 saatlik reaksiyon sürelerinde sentezlenen FeCoVN nanokompozit malzemelerinin EIS sonuçları verilmiştir.



Şekil 5. 18. Farklı reaksiyon sürelerindeki 0,24 g FeCl₃ içeren FeCoVN, nikel köpük, FeCo₂O₄/Co₃O₄/Ni ve Co₃V₂O₈/Ni bileşiklerinin EIS sonuçları.

Şekil 5.20.'de 120°C'de 0,24 g FeCl₃ içeren reaksiyon süresi 4, 5 ve 6 saat olarak seçilen numuneler değerlendirildiğinde en küçük çapa sahip olan nanokompozit malzemenin 024-6h olduğu görülmektedir. Difüzyon eğrisinin diğerlerine göre istenen 45°'lik açığa en yakın olduğu da söylenebilmektedir. Grafiğin bütününe bakıldığında reaksiyon süresi arttıkça çember açısının daraldığı ve difüzyon eğrisinin küçüldüğünden söz etmek mümkündür.

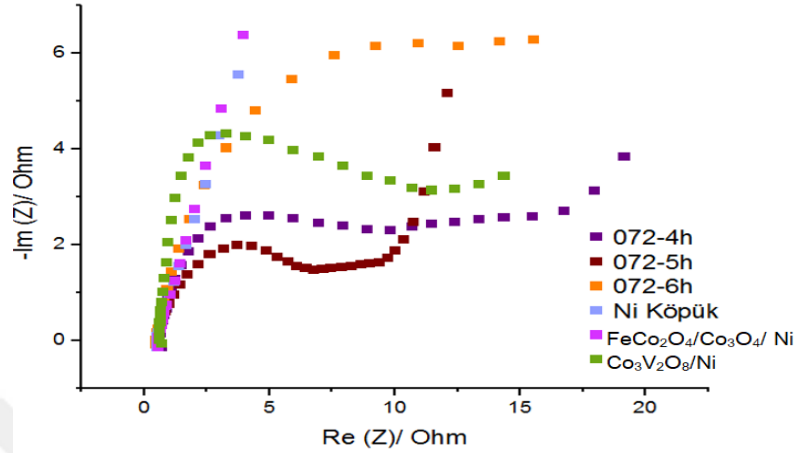
Şekil 5.21'de çıplak nikel köpük, FeCo₂O₄/Co₃O₄/Ni, Co₃V₂O₈/Ni bileşikleri ile 120°C'de 0,48 g FeCl₃ içeren 4, 5 ve 6 saatlik reaksiyon sürelerinde sentezlenen FeCoVN nanokompozit malzemelerinin EIS sonuçları verilmiştir.



Şekil 5. 21. Farklı reaksiyon sürelerindeki 0,48 g FeCl₃ içeren FeCoVN, nikel köpük, FeCo₂O₄/Co₃O₄/Ni ve Co₃V₂O₈/Ni bileşiklerinin EIS sonuçları.

Burada 120°C'de 0,48 g FeCl₃ içeren reaksiyon süresi 4,5 ve 6 saat olarak seçilen numuneler incelendiğinde farklı bir durumun olduğunu söylemek gerekir. Burada çember çapı en küçük başlayan fakat difüzyon eğrisi istendiği gibi gitmeyen 048-6h nanokompozit malzemesi göze çarpmaktadır. Onun hemen altında bulunan 048-5h nanokompozit malzemesi daha iyi bir difüzyon eğrisiyle bu grafiğin en iyi numunesi olduğunu göstermektedir. Burada derişim ve reaksiyon süresinin ne kadar dengeli ve optimum olması gerektiğinin önemi bir önceki grafik ile karşılaştırıldığında daha iyi anlaşılmaktadır. Yani hem derişim hem de reaksiyon süresinin artması optimum değerden uzaklaşmamıza neden olmuştur.

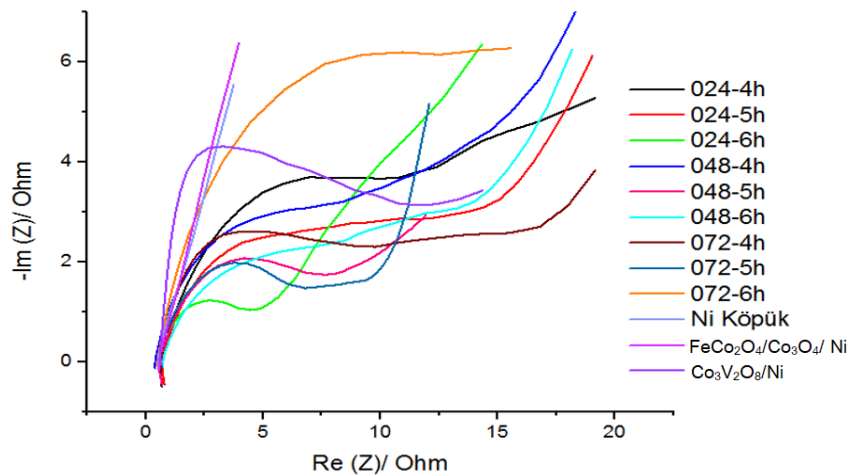
Şekil 5.22’de çıplak nikel köpük, $\text{FeCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ni}$, $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8/\text{Ni}$ bileşikleri ile 120°C ’de 0,72 g FeCl_3 içeren 4, 5 ve 6 saatlik reaksiyon sürelerinde sentezlenen FeCoVN nanokompozit malzemelerinin EIS sonuçları verilmiştir.



Şekil 5. 22. Farklı reaksiyon sürelerindeki 0,72 g FeCl_3 içeren FeCoVN, nikel köpük, $\text{FeCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ni}$ ve $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8/\text{Ni}$ bileşiklerinin EIS sonuçları.

Şekil 5.22.’de 120°C ’de 0,72 g FeCl_3 içeren reaksiyon süresi 4,5 ve 6 saat olarak seçilen numuneler incelendiğinde hem difüzyon eğrisi hem de yarı çember çapı uygunluğu açısından en iyi görünen numune 072-5h olarak göze çarpmaktadır. Burada 072-6h adlı numunenin hem reaksiyon süresinin hem de derişiminin yüksek olduğunu ele alırsak söz konusu nanokompozit malzemeye bu şartların ne kadar fazla geldiğini söyleyebiliriz. Bununla birlikte 4 saat reaksiyon süresine sahip 072-4h nanokompozit malzemenin de burada 072-5h yanında ne kadar yetersiz kaldığını da görebiliriz.

Şekil 5.23’de tüm FeCoVN’lar, çıplak nikel köpük, $\text{FeCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ni}$ ve $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8/\text{Ni}$ bileşiklerinin EIS sonuçlarının karşılaştırılması verilmiştir.



Şekil 5. 193. Tüm FeCoVN, çıplak nikel köpük, $\text{FeCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ni}$ ve $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8/\text{Ni}$ bileşiklerinin EIS sonuçlarının karşılaştırılması.

Şekil 5.23 grafiğinde diğerlerinde olduğu gibi 120°C’de 0,48 g FeCl₃ içeren reaksiyon süresi 4 saat olan ve yapısında Co₃V₂O₈ bulundurmuyan FeCo₂O₄/Co₃O₄/Ni nanokompozit malzemenin, yapısında FeCo₂O₄ bulundurmuyan Co₃V₂O₈/Ni nanokompozit malzemenin ve boş nikel köpük malzemenin EIS sonuçları göze çarpmaktadır. Öncelikle üç malzemenin de elde edilen en iyi numuneden yani 024-6h’den uzakta olduğu görülmektedir.

Tek başına Co₃V₂O₈/Ni bileşiğinin veya tek başına FeCo₂O₄/Co₃O₄/Ni bileşiğinin istenen standardın çok altında kaldığı fakat bu nanokompozit malzemelerin bir arada sentezlenerek FeCo₂O₄/Co₃O₄/Co₃V₂O₈/Ni formundayken psödokapasitörler için umut vadeden bir nanokompozit malzeme olabileceği sonucuna varılmıştır.



6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasının amacı olan ve anot malzemesi olarak sentezlenen FeCoVN ($\text{FeCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8/\text{Ni}$) nanokompozit bileşiğinin süperkapasitörler için umut vadeden bir malzeme olduğu sonucuna varılmıştır (Kumbhar vd., 2012). Farklı derişimlerde, farklı sıcaklıklarda sentezlenen hibrit elektrot malzemesi yapılan kimyasal, yapısal ve elektrokimyasal karakterizasyon sonucunda toplam şarj miktarı, özgül kapasitansı ve karakterizasyonlar sonucu yorumlanan elektrokimyasal özellikleriyle, süperkapasitörler için en uygun olan numune 120°C 'de 5 saat hidrotermal muameleye maruz kalmış kimyasal yapısında 0,72 g FeCl_3 bulunan '072-5h' olmuştur. Malzemenin göstermiş olduğu yüksek psödokapasitif özellikleri çalışma elektrodu olarak kullanılabileceğini göstermiştir (Kumbhar vd., 2012). Tüm bu olumlu özellikler FeCoVN çalışma elektrodunu yüksek performanslı elektrokimyasal enerji depolama için umut verici bir aday haline getirir (Li vd, 2017). Çalışmada bu numuneye ait SEM analizleri düşünülecek olursa hem homojen dağılım hem de hibrit olma özelliği yüksek bir örnek olduğu görülmüştür. Yani elde edilen numunenin hibrit olması nispeten avantajlı denilebilir. CV analizlerine baktığımızda en büyük alana dolayısıyla en büyük özgül kapasitans değerine ($3,5 \text{ F/cm}^2$) sahip nanokompozit malzemenin de 072-5h olduğu görülmektedir. Burada alan ne kadar büyükse numunenin özgül kapasitansı o kadar fazladır yani süperkapasitörler için uygun bir nanokompozit malzemeye o kadar yakındır denilebilir. 072-5h nanokompozit malzemenin GCD analiz sonuçları değerlendirildiğinde de eğrilerindeki simetriyi ve doğrusallığı en iyi koruyan ve şarj-deşarj süresi en uzun olan numune olduğu söylenebilmektedir. Özetle sentezlenen malzemenin elektrokimyasal verimi; sıcaklık, derişim, reaksiyon süresi ve yüzeydeki homojen dağılıma göre değişkenlik göstermektedir.

$\text{FeCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8/\text{Ni}$ sentezi yapılan bu çalışmada sonraki yıllar için çalışmanın devamı niteliğinde aşağıdaki şartlar deneysel anlamda göz önünde bulundurulabilir;

1. Substrat olarak kullanılan nikel köpük malzemenin farklı gözenek boyutlu ve gözenek sayılı halleriyle ile sentezlenen FeCoVN' un elektrokimyasal özellikleri bu derişim ile tekrar incelenebilir.
2. FeCoVN sentezi sırasında oluşturulan çözeltilerin pH ve iletkenlik değerleri ile olan ilişkisi araştırılıp elektrokimya ile ilişkilendirilebilir.

3. Psödokapasitörler için daha uygun olduğu düşünülerek sentezlenen FeCoVN yapısına karbon temelli malzemeler yerleştirilerek daha hibrit bir yapı oluşturulabilir (Aykan,2015; Tao vd., 2015; Gürgen,2018).
4. Farklı elektrolitler ile farklı tarama hızları denenerek elektrokimyasal özellikler yorumlanabilir (Kablan, 2015).
5. Bunların haricinde daha yüksek sıcaklıklarda, daha uzun hidrotermal reaksiyon sürelerine sahip numunelerin elektrokimyasal özellikleri araştırılabilir (Zhao vd., 2017; Xu vd., 2018).



KAYNAKLAR DİZİNİ

Akinwolemiwa, B., Peng, C., Chen, G.Z., 2015, Redox Electrolytes in Supercapacitors, Journal of The Electrochemical Society 162, 5, A5054–A5059. doi:10.1149/2.0111505jes.

Anonim, 2007, Split Furnace, <http://www.msefurnace.com/products/split-furnace?portfolioCats=22%2C13>, erişim tarihi: 22.03.2020.

Anonim, 2008, Scanning Electron Microscope https://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope, erişim tarihi: 09.03.2020

Anonim, 2011, Primary Cell, https://en.wikipedia.org/wiki/Primary_cell erişim tarihi: 08.03.2020.

Anonim, 2012, Pillere Yeni Alternatif Süperkapasitörler, <https://www.elektrikport.com/universite/pillere-yeni-alternatif-superkapasitorler/17354#ad-image-0>, erişim tarihi: 23.12.2019.

Anonim, 2016, <https://images.app.goo.gl/XjpdRYbEUoxy1M9U9>, erişim tarihi: 03.01.2019.

Anonim, 2017, Akribis Scientific Limited, Oven Heraeus, <https://www.akribis.co.uk/oven-heraeus> erişim tarihi: 22.03.2020.

Anonim, 2018, Süperkapasitör Nedir? Avantajları Nelerdir? <https://www.elektroniktasarimlar.com/super-kapasitor-nedir/>, erişim tarihi: 23.12.2019.

Anonim, 2019, BioLogic VMP-300, , <https://www.biologic.net/products/vmp-300/>, erişim tarihi: 23.03.2020.

Anonim, 2020, Enerji Depolama Sistemleri Nelerdir?, <https://teknolojirojeleri.com/teknik/enerji-depolama-sistemleri-nelerdir>, erişim tarihi: 09.05.2020.

Ateş, M., Süperkapasitörler, 2017, <http://www.turkchem.net/superkapasitorler.html>, erişim tarihi: 30.04.2020.

Aydın, H., Alıç, H., Aydın, C., 2018, Grafen Katkılandırılmış Yarıiletken

Nanokompozitlerin Yapısal ve Elektriksel Karakteristiği, International Journal of Innovative Engineering Applications 2, 28-35.

Aykan, M., 2015, 3,4-Konumlarında Alkoksi Grupları ve Eterik Zincirler Bulunduran Tiyofen Monomerlerinin Sentezi ve Polimerleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 147 s.

Beşen, B. S. , Balcı, O., 2019, Tekstilde Farklı Kullanım Olanaklarına Sahip Çinkooksit Nanopartiküllerinin Hidrotermal Sentezi Üzerinde Ultrason Enerjisinin Etkisinin Araştırılması, Journal of Textiles and Engineer, 26, 113, 33-41.

Chai H., Wang Y., Fang, Y., Lv Y., Dong, H., vd., 2017, Low-cost synthesis of hierarchical $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ microspheres as high-performance anode materials for lithium-ion batteries, [doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.162](http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.162).

Chang S. K., Zainal Z., Tan K. B., Yusof N. A., 2012, Surface Morphology and Crystallinity of Metal Oxides in Nickel-Cobalt Binary System, Sains Malaysiana, 41, 4, 465-470.

Chen S., Zhu J., Wu X., Han Q., Wang X., 2010, Graphene Oxide MnO_2 Nanocomposites for Supercapacitors, American Chemical Society, 4, 2822-2830.

Conte, M., 2010, Supercapacitors Technical Requirements for New Applications, Fuel Cells, 1.

Cura, B., 2015, Aktif Karbon ve Grafen Esaslı Süperkapasitörlerin Farklı Deşarj Akımı ve İyon Türlerindeki Elektrolitler İle Gösterdiği Performans Değişimleri, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 154 s.

Dehghanpour H. 2015, Süperkapasitörler İçin Polipirol ve Farklı Yapıdaki Karbon Tabanlı Nanokompozitlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 70 s.

Durukan M. B., 2017, Modification of Single Walled Carbon Nanotube Thin Films for Supercapacitor Electrode, Yüksek Lisans Tezi, Ortadoğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 94s.

Dutrow, B., L., X-ray Powder Diffraction (XRD), 2019, https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html, erişim tarihi: 12.01.2020.

Ermich M., Opper D., 2013, XRD for the analyst: Getting Acquainted with the Principles, 2, 1-94.

Foo, C. Y., Sumboja, A., Tan, D. J. H., Wang, J., Lee, P. S., 2014, Flexible and Highly Scalable V_2O_5 -rGO Electrodes in an Organic Electrolyte for Supercapacitor

Devices, *Advanced Energy Materials*, 4, 12, 1400236.

Gidwani M., Bhagwani A., Rohra N., 2014, Supercapacitors: The Near Future of Batteries, 4,5, 22-27.

González, A., Goikolea, E., Barrena, J., A., Mysyk, R., 2016, Review on Supercapacitors: Technologies and Materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58, 1189–1206, doi:10.1016/j.rser.2015.12.249.

Gogotsi Y., Penner R. M., 2018, Energy Storage in Nanomaterials: Capacitive, Pseudocapacitive, or Battery-like?, 12, 2081–2083, doi: 10.1021/acsnano.8b01914.

Gong, F., Xia, D., Zhou Q., Liao, J., Wu, M., 2018, Novel Spherical Cobalt/Nickel Mixed-Vanadates as High-Capacity Anodes in Lithium Ion Batteries, *Journal of Alloys and Compounds*, 766, 442-449.

Gu, Z., Zhang, X., 2018, *Journal of Alloys and Compounds*, 767, 870-876.

Gürgen, S., 2018, Demir Katkılı Spinel Lityum Titanat Yapılarının Hazırlanması ve Süperkapasitör Uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 86 s.

Hadjipaschalis, I., Poullikkas, A. and Efthimiou, V., 2009, Overview of Current and Future Energy Storage Technologies for Electric Power Applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.

Hamparyan, B., 2015, AAO Şablonlar İçerisine Nikel Biriktirme İle Yüksek Kapasiteli Hibrit Kapasitör Elektrotlarının Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 66 s.

Hosseini, H., & Shahrokhian, S., 2018, Advanced Binder-Free Electrode Based on Core-Shell Nanostructures of Mesoporous $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8\text{-Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ Thin Layers@Porous Carbon Nanofibers for High Performance and Flexible All Solid State Supercapacitors, *Chemical Engineering Journal*, 341, 10–26.

Hu, Y., Liu., M., C., Hu Y., X., Yang, Q., Q., Kong, L., B., vd., 2015, Design and synthesis of $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ nanocomposite with enhanced electrochemical capacitive properties, doi : <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.electacta.2015.12.141>.

Huang, M., Zhang, Y., Li, F., Zhang, L., Wen, Z., Liu, Q., 2014, Facile Synthesis of Hierarchical $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ Core-Shell Arrays on Ni Foam for Asymmetric Supercapacitors, *Journal of Power Sources*, 252, 98–106.

International Electrotechnical Commission (IEC), 2011, Electrical Energy Storage, IEC Market Strategy Board, Geneva, Switzerland, p.28.

- İnal, İ., I., 2016, Biyokütle Temelli Aktif Karbonların Elektrokimyasal Çift Tabaka Kapasitörlerde Elektrot Malzemesi Olarak Kullanımı, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, s.236.
- Kablan E. S., 2015, Sefuroksim Aeksetilin Voltametrik Davranışlarının İncelenmesi ve Elektroanalitik Yöntemlerle Farmasötik Preparatlardan Analizi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, 138 s.
- Kalafat, F., 2010, Karboksilik Asit İçeren Polipirol Filmlerinin Elektrokimyasal Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, 133 s.
- Kang, L., Li Y., Kong, L., Liu M., Wanga, X., Zhanga, W., 2016, Royal Society of Chemistry, 60-80.
- Karaca, E., 2013, Enerji Depolanması İçin Tartarik Asit Katkılanmış Polipirol Bazlı Süperkapasitör Malzemelerinin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, 101 s.
- Karahan, B. D., 2016, Lityum iyon Bataryalarda Negatif Elektrot Olarak Kullanımları İçin M-Si (M: Ag, Cu) İnce Filmlerin Tasarlanması, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- Kayış, F., 2016, Fen Bilimleri Dergisi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, 3, 2, 25-29.
- Kılıç, R., 2014, Farklı Elektrokimyasal Yöntemlerle Sentezlenen Poli(1-5, Diaminonaftalin) Filmlerinin Süperkapasitör Özelliklerinin İncelemesi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 110 s.
- Kim, S. I., Lee, J.-S., Ahn, H. J., Song, H.-K., Jang, J. H., 2013, Facile Route to an Efficient NiO Supercapacitor with a Three-Dimensional Nanonetwork Morphology, ACS Applied Materials & Interfaces, 5, 1596–1603.
- Kim B. K., Sy S., Yu A., Zhang J., 2015, Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Conversion, doi: 10.1002/9781118991978.hces112.
- Küçükdeveci N., 2015, CoB Nano Tozu ve Filmin Elektrot Performansları ve Şarj/Deşarj Mekanizmaları, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 155s.
- Kong, D., Luo J., Wang, Y., Ren, W., Yu, Ting, Luo Y., Yang, Y., Cheng, C., 2014, Three- Dimensional Co₃O₄@MnO₂ Hierarchical Nanoneedle Arrays: Morphology Control and Electrochemical Energy Storage, Material Views, 1-11, doi: 10.1002/adfm.201304206.
- Kozak, M., Kozak, Ş., 2012, Enerji Depolama Yöntemleri, Mechanical Technology, 4, 2, 17-29.

- Kötz, R., Carlen M., 1999, Principles and applications of electrochemical capacitors, *Electrochimica Acta* 45, 2483–2498.
- Kumbhar, V. S., Jagadale, A. D., Shinde, N. M., & Lokhande, C. D. (2012). Chemical synthesis of spinel cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nano-flakes for supercapacitor application. *Applied Surface Science*, 259, 39–43.
- Lassoued A., Dkhil B., Gadri A., Ammara S., 2017, Control of the Shape and Size of Iron Oxide (α -Fe₂O₃) Nanoparticles Synthesized Through the Chemical Precipitation Method, *Results in Physics*, 7, 3007–3015.
- Li, W., Y., Xu, L., N., Chen, J., 2005, Co₃O₄ Nanomaterials in Lithium-Ion Batteries and Gas Sensors, *Advanced Functional Materials*, 15, 851–857.
- Li, Y., Kong L., Liu M., Zhang W., Kang L., 2016, *Journal of Energy Chemistry*, 1-90.
- Lin, L., Tang, S., Zhao, S., Peng, X., Hu, N., 2017, Hierarchical Three-Dimensional FeCo₂O₄@MnO₂ Core-Shell Nanosheet Arrays on Nickel Foam for High-Performance Supercapacitor, *Electrochimica Acta*, 228, 175–182.
- Liang, C., Li, Z., Dai, S., 2008, Mesoporous Carbon Materials: Synthesis and Modification, *Angewandte Chemie International Edition*, 47(20), 3696–3717.
- Liu M.,C., Kong, L., B., Kang, L., Li, X., Walsh, F.,C., vd., 2014, *Material Chem. A.*, 466, 2, 4919.
- Lokhande, C., D., Dubal, D. P., Joo, O.,S., 2011, Metal Oxide Thin Film Based Supercapacitors, *Current Applied Physics*, 11, 255–270.
- Meher S., K., Rao G., R., 2011, Ultralayered Co₃O₄ for High-Performance Supercapacitor Applications, *Physical Chemistry*, 115, 15646–15654.
- Muthuselvam, I. P., Bhowmik, R. N., 2009, Structural Phase Stability and Magnetism in Co₂FeO₄ Spinel Oxide, *Solid State Sciences*, 11, 3, 719–725.
- Mohamed, S., G., Chen, C., J., Chen, C., K., Hu S., F., Liu, R.,S., 2014, High-Performance Lithium-Ion Battery and Symmetric Supercapacitors Based on FeCo₂O₄ Nanoflakes Electrodes, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6, 22701–22708.
- Mondal, S., Rana, U., Malik, S., 2017, Reduced Graphene Oxide/Fe₃O₄/Polyaniline Nanostructures as Electrode Materials for an All-Solid-State Hybrid Supercapacitor, *The Journal of Physical Chemistry*, 121, 14, 7573–7583
- Nasrazadani, S., Hassani, S., 2016, Modern Analytical Techniques in Failure Analysis of Aerospace, Chemical, and Oil and Gas Industries, *Handbook of Materials Failure Analysis with Case Studies from the Oil and Gas Industry*, 39-54.

- Orazem, M.E., Tribollet B., 2017. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, NJ, A.B.D., John Wiley & Sons.
- Özdemir, N., Erdoğan Y., P., Zengin H., Yavuz A., 2019, Süperkapasitör Uygulamaları için Nikel/Nikel Köpük Elektrodun İyonik Sıvı İçerisinden Elektrokimyasal Olarak Sentezi, *Afyon Kocatepe University Journal of Science and Engineering*, 19, 586-594.
- Permien S., Indris S., Schürmann U., Kienle L., Zander S. vd., 2015, What Happens Structurally and Electronically during the Li Conversion Reaction of CoFe₂O₄ Nanoparticles: An Operando XAS and XRD Investigation, *American Chemical Society*, doi: 10.1021/acs.chemmater.5b01754.
- Perera, S. D., Patel, B., Nijem, N., Roodenko, K., Seitz, O., Ferraris, J., P., Balkus, K., J., 2011, Vanadium Oxide Nanowire-Carbon Nanotube Binder-Free Flexible Electrodes for Supercapacitors, *Advanced Energy Materials*, 1, 936–945.
- Sen, P., & De, A. (2010). Electrochemical performances of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-NiFe₂O₄ nanocomposite as electrode for supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 55(16), 4677–4684.
- Simon, P., Gogotsi, Y., 2008, *Materials for Electrochemical Capacitors*, *NatMater*, 7, 845–854, doi: 10.1038/nmat2297.
- Shao, J., Li, X., Qu, Q., Zheng, H., 2012, One-step Hydrothermal Synthesis of Hexangular Starfruit-like Vanadium Oxide for High Power Aqueous Supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 219, 253–257.
- Sharma Y., Sharma N., Rao, S. G.V., Chowdari, B.V.R., 2008, Studies on Spinel Cobaltites, FeCo₂O₄ and MgCo₂O₄ as Anodes for Li-ion Batteries, *Solid State Ionics*, 179, 587–597.
- Sharma, P., Bhatti, T., S., 2010, A Review on Electrochemical Double-Layer Capacitors Energy Conversion and Management, 51, 2901–2912.
- Solmaz G., Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı ve Araştırma Merkezi, <https://arum.ogu.edu.tr/Sayfa/Index/14>, erişim tarihi: 22.03.2020.
- Solmaz G., X-Işını Difraktometresi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı ve Araştırma Merkezi, <https://arum.ogu.edu.tr/Sayfa/Index/19/x-isinlari-xrd-ve-xrf-analiz-birimi>, erişim tarihi: 22.03.2020.
- Şan, A., M., 2019, Bir Süperkapasitörün Elektronik Modellemesi, Yüksek Lisans Tezi,

Maltepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 38s.

- Taberna, P. L., Portet, C., Simon, P., 2005, Electrode Surface Treatment and Electrochemical Impedance Spectroscopy Study on Carbon/Carbon Supercapacitors, *Applied Physics A*, 82, 4, 639–646.
- Tao, K., Li, P., Kang, L., Li, X., Zhou, Q., Dong, L., Liang, W., 2015, Facile and Low-Cost Combustion-Synthesized Amorphous Mesoporous NiO/Carbon as High Mass-Loading Pseudocapacitor Materials, *Journal of Power Sources*, 293, 23–32.
- Teng, Y., Li, Y., Yu, D., Meng, Y., Wu, Y., Zhao, X., Liu, X., 2019, The Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of CoV₂O₆ and Co₃V₂O₈ with Morphology Tuning by pH Adjustments for Supercapacitor Applications. *ChemistrySelect*, 43, 956–962.
- Tsai W.-Y., Lin R., Murali S., Zhang L. L., Mcdonough John K., vd., 2013, Outstanding performance of activated graphene based supercapacitors in ionic liquid electrolyte from –50 to 80°C, *Nano Energy*, vol. 2, 3, 403-411. doi: ff10.1016/j.nanoen.2012.11.006ff. ffhal01154261f
- Tuncer C., 2018, Hidrotermal Sentez ve Sol-Jel Yöntemleri ile Farklı Morfolojilerde CdS Partikül Üretimi ve Atık Su Uygulamalarında Kullanımları, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 22, 3, 888-897.
- Vijaya Sankar, K., & Kalai Selvan, R. (2016). Fabrication of flexible fiber supercapacitor using covalently grafted CoFe₂O₄/reduced graphene oxide/polyaniline and its electrochemical performances. *Electrochimica Acta*, 213, 469–481. doi:10.1016/j.electacta.2016.07.056
- Wang, Y., Shi, Z., Huang, Y., Ma, Y., Wang, C., Chen, M., & Chen, Y. 2009, Supercapacitor Devices Based on Graphene Materials. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113, 13103–13107, doi:10.1021/jp902214f.
- Wang, Y., Lei, Y., Li, J., Gu, L., Yuan, H., Xiao, D., 2014, Synthesis of 3D-Nanonet Hollow Structured Co₃O₄ for High Capacity Supercapacitor. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6, 6739–6747.
- Wang Y., Zhou T., Jiang K., Da P., Peng Z., vd., 2014, Reduced Mesoporous Co₃O₄ Nanowires as Efficient Water Oxidation Electrocatalysts and Supercapacitor Electrodes, *Advanced Energy Materials*, doi: 10.1002/aenm.201400696.
- Wang, Q., Jiao, L., Du, H., Wang, Y., Yuan, H., 2014, Fe₃O₄ Nanoparticles Grown on Graphene as Advanced Electrode Materials for Supercapacitors, *Journal of Power Sources*, 245, 101–106.
- Wang F., Cheng, D., Wang, W., Wang, Y., Zhao, M. vd., 2015, In situ Sodium Chloride Template Synthesis of Cobalt Oxide Hollow Octahedra for Lithium-

- ion Batteries, The Royal Society of Chemistry, 5, 23326–23330.
- Wang, Z., Jia, W., Jiang, M., Chen, C., Li, Y., 2016, One-step accurate synthesis of shell controllable CoFe_2O_4 hollow microspheres as high-performance electrode materials in supercapacitor. *Nano Research*, 9,7, 2026–2033.
- Wei X., Li Y., Peng H., Gao D., Ou Y., vd., 2018, A novel functional material of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ nanocubes derived from a MOF precursor for high-performance electrochemical energy storage and conversion application, *Chemical Engineering Journal*. doi:10.1016/j.cej.2018.08.009.
- Winter M., Brodd Ralph J., 2004, What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?, *American Chemical Society*, 104, 4245-4269.
- Wu, Z. S., Ren, W., Wen, L., Gao, L., Zhao, J., Chen, Z., Zhou, G., Li, F., Cheng, H., M., 2010, Graphene Anchored with Co_3O_4 Nanoparticles as Anode of Lithium Ion Batteries with Enhanced Reversible Capacity and Cyclic Performance, *American Chemical Society*, 4, 6, 3187–3194.
- Xiang C., Li M., Zhi M., Manivannan A., Wu N., 2013, A Reduced Graphene Oxide/ Co_3O_4 Composite for Supercapacitor Electrode, *Journal of Power Sources*, 226, 65-70.
- Xiao, Y., Liu, S., Li, F., Zhang, A., Zhao, J., Fang, S., Jia, D., 2012, *Adv. Funct. Mater.*, 22, 4052–4059.
- Xu, J., Gao, L., Cao, J., Wang, W., Chen, Z., (2010), Preparation and Electrochemical Capacitance of Cobalt Oxide (Co_3O_4) Nanotubes as Supercapacitor Material, *Electrochimica Acta*, 56, 732–736.
- Xu, G., Zhang, Z., Qi X., Ren X., Liu S. vd., 2018, Hydrothermally synthesized FeCo_2O_4 nanostructures: Structural manipulation for high-performance all solid-state supercapacitors, *Ceramics International*, 44, 120-127.
- Yan, N., Hu, L. Li, Y., Wang, Y., Zhong, H., Hu, X., Kong, X., Chen, Q. 2012, Co_3O_4 Nanocages for High-Performance Anode Material in Lithium-Ion Batteries, *American Chemical Society*, 116, 7227-7235.
- Yang X., Zhang F., Zhang L., Zhang T., Huang Y., Chen Y., 2013, A High-Performance Graphene Oxide-Doped Ion Gel as Gel Polymer Electrolyte for All-Solid-State Supercapacitor Applications, *Advanced Functional Materials*, 23, 3353–3360.
- Yavuz E., 2017, Nano Metal Oksitve Grafen Bazlı Kompozitlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Eser Elementlerin Katı Faz Ekstraksiyonu ile Zenginleştirilmesinde Kullanılması, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen

Bilimleri Enstitüsü, 170s.

- Yuan, Y. F., Xia X. H., Wu J. B., Huang X. H., Pei Y. B., Yang J. L. S., Guo Y., 2011, *Electrochem. Commun.*, 13, 1123–1126.
- Yue, B., Wang, C., Ding, X., Wallace, G.G., 2012, Polypyrrole Coated Nylon Lycra Fabric as Stretchable Electrode for Supercapacitor Applications, *Electrochem. Acta*, 68, 18-24.
- Zhang, X., Shi, W., Zhu, J., Zhao, W., Ma, J., Mhaisalkar, S., Yan, Q., 2010, Synthesis of Porous NiO Nanocrystals with Controllable Surface Area and Their Application as Supercapacitor Electrodes, *Nano Research*, 3, 643–652.
- Zhang, Y., Liu, Y., Chen, J., Guo, Q., Wang, T., Pang, H., 2014, Cobalt Vanadium Oxide Thin Nanoplates: Primary Electrochemical Capacitor Application, *Scientific Reports*, doi: 10.1038/srep05687.
- Zhao, D., Dai, M., Zhao, Y., Liu, H., Liu, Y., & Wu, X., 2020, Improving Electrocatalytic Activities of FeCo₂O₄@FeCo₂S₄@PPy Electrodes by Surface/Interface Regulation. *Nano Energy*, 72, 104715.
- Zhao Z.W., Wen T., Liang K., Jiang Y.F., Zhou X. vd., 2017, Carbon-Coated Fe₃O₄/VO_x Hollow Microboxes Derived from Metal-Organic-Frameworks as A High-Performance Anode Material for Lithium-Ion Batteries, *Applied Materials & Interfaces*, doi: 10.1021/acsami.6b15110.
- Zhong, C., Deng, Y., Hu, W. vd., 2015, A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors, *Chemical Society Reviews*, 44, 7484–7539. doi:10.1039/C5CS00303B.
- Zirek, Y., 2019, Süperkapasitörler İçin Özgün Fitalosiyenin Elektrotların Üretimi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Maltepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 38s.