

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**Fe-Co-Cu OKSİT NANOPARÇACIKLARININ ÇÖZELTİ YANMA SENTEZİYLE ÜRETİMİ VE
SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisi Sümran BİLGİN

**OCAK 2022
TRABZON**



KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**Fe-Co-Cu OKSİT NANOPARÇACIKLARININ ÇÖZELTİ YANMA SENTEZİYLE
ÜRETİMİ VE SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARI**

Sümran BİLGİN

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
"METALURJİ VE MALZEME YÜKSEK MÜHENDİSİ"
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 13 / 12 / 2021

Tezin Savunma Tarihi : 03 / 01 / 2022

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ümit ALVER

Trabzon 2022

ÖNSÖZ

“Fe-Co-Cu Oksit Nanoparçacıklarının Çözelti Yanma Senteziyle Üretimi ve Süperkapasitör Uygulamaları” adlı bu çalışma KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır. Bu çalışma, Karadeniz Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından FYL-2019-8050 numaralı proje ile desteklenmiştir.

Yüksek lisans eğitimim boyunca tecrübesi ve fikirleriyle bana yol gösteren, gerekli bütün yardımları yapan, teşvikiyle beni ileriye taşıyan, desteğini her zaman gösteren ve bu çalışmaya vaktini ayırmaktan çekinmeyen çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Ümit ALVER’e teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Çalışmamı tamamlayabilmem için özveri ile yardımda bulunan Doç. Dr. Fatih ERDEMİR’e, çalışma süresince benden yardımlarını ve desteğini esirgemeyen çok değerli arkadaşlarım Metalurji ve Malzeme Yüksek Mühendisi Eda TUZCU’ya ve Orman Endüstri Yüksek Mühendisi Rüveyda ŞEN ER’e ve Karadeniz Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü akademik ve idari personeline teşekkür ederim.

Son olarak beni yetiştiren, bu yaşa kadar beni ve her kararımı destekleyen, maddi ve manevi olarak her zaman yanımda olan anneme, babama ve kardeşime en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Sümran BİLGİN

Trabzon, 2022

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Fe-Co-Cu Oksit Nanoparçacıklarının Çözelti Yanma Senteziyle Üretimi ve Süperkapasitör Uygulamaları” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Ümit ALVER’in sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 03/01/2022

Sümran BİLGİN

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	VII
SUMMARY	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IX
TABLolar DİZİNİ.....	XII
SEMBOLLER DİZİNİ	XIII
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş	1
1.2. Yanma Sentezinin Genel Özellikleri.....	2
1.2.1. Katı Hal Yanması	2
1.2.2. Gaz Fazı Yanması.....	3
1.2.3. Çözelti Yanma Sentezi.....	4
1.2.3.1. Genel Özellikleri	4
1.2.3.2. Öncül Malzeme Özellikleri	5
1.2.3.3. Yanma Parametreleri.....	6
1.2.3.4. Çözelti Yanma Sentezi Türleri	9
1.3. Süperkapasitörler	10
1.3.1. Süperkapasitörlerin Sınıflandırılması	11
1.3.1.1. Elektriksel Çift Katmanlı Kapasitörler	11
1.3.1.2. Südokapasitörler	13
1.3.1.3. Hibrit Kapasitörler.....	14
1.3.2. Elektrokimyasal Karakterizasyon Teknikleri	16
1.3.2.1. Döngüsel Voltametri	16
1.3.2.2. Galvanostatik Şarj/Deşarj.....	17
1.3.2.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi	19
1.4. Literatür Araştırması	21

2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR	24
2.1.	Çözelti Yanma Sentezi ile Nanoparçacık Üretimi	24
2.1.1.	Fe ₃ O ₄ Nanoparçacıklarının Üretimi	25
2.1.2.	Co ₃ O ₄ Nanoparçacıklarının Üretimi	27
2.1.3.	CuO Nanoparçacıklarının Üretimi	28
2.1.4.	CoFe ₂ O ₄ Nanoparçacıklarının Üretimi	29
2.1.5.	CuFe ₂ O ₄ Nanoparçacıklarının Üretimi	30
2.1.6.	CuCo ₂ O ₄ Nanoparçacıklarının Üretimi.....	30
2.1.7.	CuCoFe ₂ O ₄ Nanoparçacıklarının Üretimi.....	31
2.2.	Elektrotların Hazırlanması	32
2.3.	Yapısal ve Elektrokimyasal Karakterizasyon Teknikleri.....	32
3.	BULGULAR VE TARTIŞMA	33
3.1.	Elde Edilen Nanoparçacıkların XRD Analizleri	33
3.2.	Elde Edilen Nanoparçacıkların SEM Görüntüleri.....	38
3.3.	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi Analizleri.....	42
3.4.	Döngüsel Voltametri Analizleri.....	46
3.5.	Galvanostatik Şarj/Deşarj Analizleri ve Çevrim Stabilitesi.....	50
3.6.	Enerji ve Güç Yoğunluğu	58
4.	SONUÇLAR	60
5.	ÖNERİLER.....	62
6.	KAYNAKLAR	63
ÖZGEÇMİŞ		

Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

Fe-Co-Cu OKSİT NANOPARÇACIKLARININ ÇÖZELTİ YANMA SENTEZİYLE ÜRETİMİ VE SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARI

Sümran BİLGİN

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Ümit ALVER
2022, 66 Sayfa

Bu çalışmada, tekli metal oksit halindeki demir oksit (Fe_3O_4), kobalt oksit (Co_3O_4), bakır oksit (CuO), ikili metal oksit halindeki kobalt ferrit (CoFe_2O_4), bakır ferrit (CuFe_2O_4), bakır kobaltit (CuCo_2O_4) ve üçlü metal oksit halindeki bakır kobalt ferrit ($\text{CuCoFe}_2\text{O}_4$) nanoparçacıkları çözelti yanma sentezi yöntemiyle üretilerek süperkapasitör uygulamaları için elektrot olarak kullanılmak üzere hazırlanmıştır. Elde edilen nanoparçacıkların fiziksel karakterizasyonu X-Işınları kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çözelti yanma sentezi kullanılarak elde edilen nanoparçacıklar ile iletken bir çamur hazırlanarak nikel köpük üzerine ince bir tabaka şeklinde sürülmüştür. Elde edilen elektrotların süperkapasitif davranışları döngüsel voltametri (CV), galvanostatik şarj/deşarj (GCD) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) testleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Süperkapasitörlerin çevrim stabilitesini belirlemek için, galvanostatik şarj/deşarj analizleri belirli bir akım yoğunluğunda (0.5 A/g) ve 3000 döngü boyunca gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen testler sonucunda CuO nanoparçacıkları kullanılarak elde edilen süperkapasitör elektrotunun diğer nanoparçacıklara göre daha yüksek kapasitans gösterildiği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Çözelti yanma sentezi, Süperkapasitör, Nanoparçacık, Elektrokimyasal analiz

Master Thesis

SUMMARY

SYNTHESIS OF Fe-Co-Cu OXIDE NANOPARTICLES BY SOLUTION COMBUSTION SYNTHESIS AND SUPERCAPACITOR APPLICATIONS

Sümran BİLGİN

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Metallurgical and Materials Engineering Graduate Program
Supervisor: Prof. Dr. Ümit ALVER
2022, 66 Pages

In this study, single metal oxides iron oxide (Fe_3O_4), cobalt oxide (Co_3O_4), copper oxide (CuO), binary metal oxides cobalt ferrite (CoFe_2O_4), copper ferrite (CuFe_2O_4), copper cobaltite (CuCo_2O_4) and ternary metal oxide copper-cobalt ferrite ($\text{CuCoFe}_2\text{O}_4$) nanoparticles which are synthesized by solution combustion synthesis, are prepared to be used as electrodes in supercapacitor applications. Physical characterization of the obtained nanoparticles was carried out using X-ray diffractometry (XRD) and scanning electron microscope (SEM). A conductive slurry was prepared with solution combusted nanoparticles and applied as a thin layer on nickel foam. The supercapacitive behavior of the obtained electrodes was evaluated using cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge/discharge (GCD) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) tests. Galvanostatic charge/discharge analyzes were performed at a current density of 0.5 A/g over 3000 cycles to determine the cyclic stability of the electrodes. The electrochemical tests revealed that the CuO electrodes showed higher capacitance than other nanoparticles.

Keywords: Solution combustion synthesis, Supercapacitor, Nanoparticles, Electrochemical analysis

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Katı hal yanması türleri: (a) Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi, (b) Hacimsel yanma sentezi	3
Şekil 1.2. Piller, yakıt hücreleri ve süperkapasitörler gibi temsili enerji depolama cihazları için Ragone grafiği	10
Şekil 1.3. Elektriksel çift katmanlı kapasitörlerde şarj ve deşarj işlemleri ile yüklerin depo edilmesi ve salınımı.....	12
Şekil 1.4. Südokapasitansı oluşturan farklı redoks mekanizmaları: (a) Düşük potansiyel birikimi, (b) yüzey kontrollü elektokimyasal reaksiyonlar, (c) hızlı iyon katkısı	13
Şekil 1.5. Hibrit süperkapasitörün şematik gösterimi.....	15
Şekil 1.6. Tamamlanmış bir döngüsel voltametri sonucu oluşan redoks piklerini içeren südokapasitör için tipik bir voltamogram	17
Şekil 1.7. Uygulanan sabit akım ile a) elektriksel çift katmanlı kapasitör ve b) südokapasitör için şarj/deşarj eğrileri	18
Şekil 1.8. Nyquist diyagramı ve eşdeğer devre	20
Şekil 2.1. Fe_3O_4 'ün kristal yapısı	24
Şekil 2.2. CuO 'nun kristal yapısı	25
Şekil 2.3. İzole edilmiş ortamda nanoparçacık üretmek için kullanılan sistem	26
Şekil 2.4. Fe_3O_4 nanoparçacıklarının üretimi esnasında gerçekleşen yanma.....	27
Şekil 2.5. Çözelti yanma sentezi sonucu elde edilen Co_3O_4 nanoparçacıkları	28
Şekil 2.6. CuO nanoparçacıklarının üretimi	29
Şekil 3.1. Fe_3O_4 nanoparçacıklarının XRD deseni (Kırmızı çizgiler ICDD: 98-008-2237 numaralı referansı temsil etmektedir.).....	33
Şekil 3.2. Co_3O_4 nanoparçacıklarının XRD deseni (Kırmızı çizgiler ICDD: 98-006-9366 numaralı referansı temsil etmektedir.).....	34
Şekil 3.3. CuO nanoparçacıklarının XRD deseni (Kırmızı çizgiler ICDD: 98-003-1059 numaralı referansı temsil etmektedir.).....	35
Şekil 3.4. $CoFe_2O_4$ nanoparçacıklarının XRD deseni (Kırmızı çizgiler ICDD: 98-010-9044 numaralı referansı temsil etmektedir.).....	35
Şekil 3.5. $CuFe_2O_4$ nanoparçacıklarının XRD deseni (Kırmızı çizgiler ICDD: 98-003-7429 numaralı referansı temsil etmektedir.).....	36
Şekil 3.6. $CuCo_2O_4$ nanoparçacıklarının XRD deseni (Kırmızı çizgiler ICDD: 98-015-0807 numaralı referansı temsil etmektedir.).....	37
Şekil 3.7. $CuCoFe_2O_4$ nanoparçacıklarının XRD deseni.....	37

Şekil 3.8. Fe_3O_4 nanoparçacıklarının a) 5Kx ve b) 15Kx büyütmedeki SEM görüntüleri.....	38
Şekil 3.9. Co_3O_4 nanoparçacıklarının a) 5Kx ve b) 15Kx büyütmedeki SEM görüntüleri.....	39
Şekil 3.10. CuO nanoparçacıklarının a) 5Kx ve b) 15Kx büyütmedeki SEM görüntüleri.....	39
Şekil 3.11. CoFe_2O_4 nanoparçacıklarının a) 5Kx ve b) 15Kx büyütmedeki SEM görüntüleri.....	40
Şekil 3.12. CuFe_2O_4 nanoparçacıklarının a) 5Kx ve b) 15Kx büyütmedeki SEM görüntüleri.....	40
Şekil 3.13. CuCo_2O_4 nanoparçacıklarının a) 5Kx ve b) 15Kx büyütmedeki SEM görüntüleri.....	41
Şekil 3.14. $\text{CuCoFe}_2\text{O}_4$ nanoparçacıklarının a) 5Kx ve b) 15Kx büyütmedeki SEM görüntüleri	41
Şekil 3.15. Warburg eşdeğer devresi.....	42
Şekil 3.16. Fe_3O_4 elektrotu için Nyquist grafiği (İçteki grafik Nyquist grafiğinin başlangıcını göstermektedir.).....	43
Şekil 3.17. Co_3O_4 elektrotu için Nyquist grafiği (İçteki grafik Nyquist grafiğinin başlangıcını göstermektedir.).....	43
Şekil 3.18. CuO elektrotu için Nyquist grafiği (İçteki grafik Nyquist grafiğinin başlangıcını göstermektedir.).....	44
Şekil 3.19. CoFe_2O_4 elektrotu için Nyquist grafiği (İçteki grafik Nyquist grafiğinin başlangıcını göstermektedir.).....	44
Şekil 3.20. CuFe_2O_4 elektrotu için Nyquist grafiği (İçteki grafik Nyquist grafiğinin başlangıcını göstermektedir.).....	45
Şekil 3.21. CuCo_2O_4 elektrotu için Nyquist grafiği (İçteki grafik Nyquist grafiğinin başlangıcını göstermektedir.).....	45
Şekil 3.22. $\text{CuCoFe}_2\text{O}_4$ elektrotu için Nyquist grafiği (İçteki grafik Nyquist grafiğinin başlangıcını göstermektedir.).....	46
Şekil 3.23. Fe_3O_4 elektrotu için 25, 50, 75, 100, 150 mV/s tarama hızlarındaki voltamogramlar.....	47
Şekil 3.24. Co_3O_4 elektrotu için 25, 50, 75, 100, 150 mV/s tarama hızlarındaki voltamogramlar.....	47
Şekil 3.25. CuO elektrotu için 25, 50, 75, 100, 150 mV/s tarama hızlarındaki voltamogramlar.....	48
Şekil 3.26. CoFe_2O_4 elektrotu için 25, 50, 75, 100, 150 mV/s tarama hızlarındaki voltamogramlar.....	48

Şekil 3.27. CuFe_2O_4 elektrotu için 25, 50, 75, 100, 150 mV/s tarama hızlarındaki voltamogramlar.....	49
Şekil 3.28. CuCo_2O_4 elektrotu için 25, 50, 75, 100, 150 mV/s tarama hızlarındaki voltamogramlar.....	49
Şekil 3.29. $\text{CuCoFe}_2\text{O}_4$ elektrotu için 25, 50, 75, 100, 150 mV/s tarama hızlarındaki voltamogramlar.....	50
Şekil 3.30. Fe_3O_4 elektrotu için (a) farklı akım yoğunluklarında şarj/deşarj eğrileri, (b) 3000 çevrim sonunda spesifik kapasitans değerinin yüzde olarak değişimi.....	51
Şekil 3.31. Co_3O_4 elektrotu için (a) farklı akım yoğunluklarında şarj/deşarj eğrileri, (b) 3000 çevrim sonunda spesifik kapasitans değerinin yüzde olarak değişimi.....	52
Şekil 3.32. CuO elektrotu için (a) farklı akım yoğunluklarında şarj/deşarj eğrileri, (b) 3000 çevrim sonunda spesifik kapasitans değerinin yüzde olarak değişimi.....	53
Şekil 3.33. CoFe_2O_4 elektrotu için (a) farklı akım yoğunluklarında şarj/deşarj eğrileri, (b) 3000 çevrim sonunda spesifik kapasitans değerinin yüzde olarak değişimi.....	54
Şekil 3.34. CuFe_2O_4 elektrotu için (a) farklı akım yoğunluklarında şarj/deşarj eğrileri, (b) 3000 çevrim sonunda spesifik kapasitansın değerinin yüzde olarak değişimi.....	55
Şekil 3.35. CuCo_2O_4 elektrotu için (a) farklı akım yoğunluklarında şarj/deşarj eğrileri, (b) 3000 çevrim sonunda spesifik kapasitans değerinin yüzde olarak değişimi.....	56
Şekil 3.36. $\text{CuCoFe}_2\text{O}_4$ elektrotu için (a) farklı akım yoğunluklarında şarj/deşarj eğrileri, (b) 3000 çevrim sonunda spesifik kapasitans değerinin yüzde olarak değişimi.....	57
Şekil 3.37. Aktif malzeme türlerine göre 0.1 A/g akım yoğunluğunda spesifik kapasitans.....	58

TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 3.1. Aktif Malzeme Türüne Göre Enerji ve Güç Yoğunlukları	59
---	----



SEMBOLLER DİZİNİ

A	:Amper
Al_2O_3	:Alüminyum Oksit
BET	:Brunnauer-Emmett-Vezne
C	:Karbon
C	:Kapasitans
$^{\circ}\text{C}$	:Santigrat Derece
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	:Glisin
cm^2	:Santimetre Kare
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	:Kobalt Nitrat Hekzahidrat
Co_3O_4	:Kobalt Oksit
CoCl_2	:Kobalt Klorür
CoFe_2O_4	:Kobalt Ferrit
CrN	:Krom Nitrür
CO	:Karbon Monoksit
CO_2	:Karbon Dioksit
CPE	:Sabit Faz Elementi
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	:Bakır Klorür Dihidrat
$\text{CuCoFe}_2\text{O}_4$	:Bakır Kobalt Ferrit
CuCo_2O_4	:Bakır Kobaltit
CuFe_2O_4	:Bakır Ferrit
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	:Bakır Nitrat Trihidrat
CuO	:Bakır (II) Oksit
c_p	:Sabit Basınctaki Isı Kapasitesi
CV	:Döngüsel Voltametri
ÇYS	:Çözeltili Yanma Sentezi
E	:Enerji Yoğunluğu
EÇKK	:Elektriksel Çift Katmanlı Kapasitör

EIS	:Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
F	:Farad
f	:Frekans
Fe	:Demir
FeCl ₃	:Demir Klorür
FeCl ₃ ·6H ₂ O	:Demir Klorür Hekzahidrat
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	:Demir Nitrat Nonahidrat
Fe ₂ O ₃	:Demir (III) Oksit
Fe ₃ O ₄	:Demir (II, III) Oksit
FTIR	:Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
g	:Gram
GCD	:Galvanostatik Şarj/Deşarj
h	:Saat
H	:Hidrojen
H ₂ O	:Su
ΔH	:Entalpi Değişimi
ΔH_f^0	:Oluşum Entalpisi
H ₃ BTC	:1,3,5-Benzenetri Karboksilik Asit
Hg	:Civa
HgO	:Civa Oksit
Hz	:Hertz
IrO ₂	:İridyum (IV) Oksit
i	:Akım
J	:Joule
K	:Kelvin
kg	:Kilogram
kcal	:Kilokalori
kHz	:Kilohertz
KOH	:Potasyum Hidroksit
m	:Kütle
M	:Molar
MnO ₂	:Manganez (IV) Oksit
MoN _x	:Molibden Nitrür

mA	:Miliamper
ml	:Mililitre
mV	:Milivolt
n	:Mol sayısı
N ₂	:Azot
NaAc	:Sodyum Asetat
Na ₂ SO ₃	:Sodyum Sülfat
Nb ₄ N ₅	:Niyobyum Nitrür
NH ₃	:Amonyak
NH ₄ NO ₃	:Amonyum Nitrat
NiO	:Nikel (II) Oksit
NiCoFe ₂ O ₄	:Nikel Kobalt Ferrit
NiCuFe ₂ O ₄	:Nikel Bakır Ferrit
nm	:Nanometre
NO	:Nitrojen Monoksit
NO ₂	:Nitrojen Dioksit
NO ₃	:Nitrat
O	:Oksijen
Ω	:Ohm
P	:Güç Yoğunluğu
PANI	:Polianilin
PHEN	:Fenantrolin
PPY	:Polipirol
Pt	:Platin
PT	:Politiofen
PTFE	:Politetrafloretillen
PVA	:Polivinil Alkol
PVDF	:Polivinilidin Florür
Q	:Isı
RuO ₂	:Rutenyum (IV) Oksit
R _{ct}	:Arayüzey Yük Aktarım Direnci
R _s	:Çözelti Direncini
s	:Saniye

SEM	:Taramalı Elektron Mikroskobu
Δt	:Deşarj süresi
T_0	:Başlangıç Sıcaklığı
T_{ad}	:Adyabatik Alev Sıcaklığı
$T_{ateş}$	:Ateşleme Sıcaklığı
T_{max}	:Maksimum Alev Sıcaklığı
TaN	:Tantal Nitrür
TiN	:Titanyum Nitrür
V	:Volt
ΔV	:Potansiyel Aralığı
ν	:Tarama Hızı
V_2O_5	:Vanadyum Oksit
VN	:Vanadyum Nitrür
W	:Watt
WN	:Tungsten Nitrür
XRD	:X-Işınları Difraktometresi
ϕ	:Yakıt/Oksitleyici Oranı
ϕ_e	:Yakıt ile Oksitleyici Karışımının Eşdeğer Oranı
Z_w, W	:Warburg Empedansı
Z'	:Reel Direnç
Z''	:İmajiner Direnç
ZrO ₂	:Zirkonyum Oksit

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Nanobilim ve nanoteknoloji, neredeyse tüm yaşam alanlarını kapsayan çok amaçlı kullanımları nedeniyle araştırmacıların dikkatini çekmektedir. Nano ölçekteki malzemeler küçük boyutları ve geniş yüzey alanları nedeniyle önem kazanmaktadır. Bu malzemeler bulk malzemelerde görülmeyen benzersiz özellikler sergiler [1]. Nanoparçacık üretmek için hidrotermal sentez, çöktürme yöntemi, ısı ayrışma, spreyl piroliz, karbotermal indirgeme, sol-jel yöntemi, yanma sentezi gibi yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin bazıları karmaşık ekipman, uzun hazırlık süresi, çoklu işlem adımları ve çevre kirliliği gibi dezavantajlar sergiler ve bu durumlar ekonomik ve çevresel kaygılar nedeniyle büyük ölçekli üretimi sınırlar [2]. Bu nedenle bu yöntemler arasında yanma sentezi ekonomik, tek aşamalı ve çevreye duyarlı olması sebepleriyle son yıllarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Küresel ekonominin hızlı gelişimi, büyük ölçüde fosil tüketimi ve artan çevre kirliliği nedeniyle, depolama ve dönüşüm teknolojilerinin gelişmesini hızlandıran fosil yakıtlara bağımlılığı azaltmak için başka yenilenebilir ve çevre dostu enerji kaynakları aramak günümüzde önemli bir taleptir. Verimli enerji depolama ve temiz enerji alternatiflerine duyulan bu ihtiyaç, süperkapasitörler, piller, yakıt hücreleri ve diğer enerji depolama cihazları gibi enerji depolama cihazlarının uygulanmasıyla karşılanabilir [3]. Bu cihazlarda kullanılan nanoyapılı malzemeler elektrokimyasal enerji depolaması için giderek daha önemli hale gelmektedir.

Bu tez çalışmasında demir, kobalt ve bakırın tekli metal oksit nanoparçacıkları (Fe_3O_4 , Co_3O_4 , CuO), çeşitli bileşikler halinde bulunan ikili metal oksit nanoparçacıkları (CoFe_2O_4 , CuFe_2O_4 , CuCo_2O_4) ve üçlü metal oksit nanoparçacıkları ($\text{CuCoFe}_2\text{O}_4$) çözelti yanma sentezi ile üretilmiştir. Elde edilen bu tekli, ikili ve üçlü metal oksit yapıların yapısal, morfolojik ve elektrokimyasal özellikleri kıyaslanmıştır.

1.2. Yanma Sentezinin Genel Özellikleri

Yanma sentezi, gelişmiş seramiklerin (yapısal ve fonksiyonel), katalizörlerin, kompozitlerin, alaşımların, metallerarası bileşiklerin ve nanomalzemelerin sentezi ve işlenmesi için önemli bir teknik olarak ortaya çıkmıştır. Tipik bir yanma sentezi prosedüründe, hızlı ve ekonomik olarak katı parçacıkların sentezini gerçekleştirmek için iyi karışmış reaktanlar arasında kendiliğinden devam eden bir redoks reaksiyonu kullanılır. Redoks reaksiyonu, indirgeme ve yükseltgenmenin gerçekleştiği ekzotermik bir reaksiyondur. Yanma sentezi prosesleri yüksek sıcaklıklar, hızlı ısıtma oranları ve kısa reaksiyon süreleri ile karakterize edilir. Bu özellikler yanma sentezini, geleneksel seramik işlemlerine kıyasla daha düşük maliyetlerle teknolojik olarak faydalı malzemelerin üretimi için cazip bir yöntem haline getirir. Yanma sentezinin diğer yöntemlere göre avantajları:

- Nispeten basit ekipman kullanımı,
- Yüksek saflıkta ürün oluşumu,
- Yarıkıyıcı fazların stabilizasyonu,
- Hemen hemen her boyutta ve şekilde ürünün oluşumu,
- Ekonomik olması ve çevreye zararlı olmaması şeklinde sıralanabilir [4].

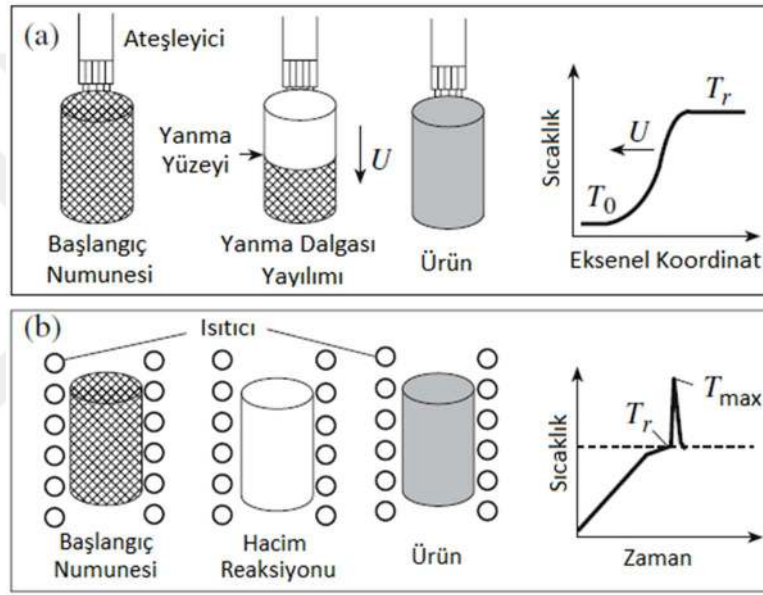
Yanma sentezi, reaktanların özelliklerine ve ekzotermikliğe bağlı olarak katı hal yanması, gaz fazı yanması, çözelti yanma şeklinde sınıflandırılabilir.

1.2.1. Katı Hal Yanması

Katı hal yanmasında ilk reaktanlar, ara ürünler ve nihai ürünler katı haldedir. Reaktanların yanma biçimine bağlı olarak, katı hal yanması iki türe ayrılabilir: (1) kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi, (2) hacimsel yanma sentezi. Her iki durumda da reaktanlar silindirik şekilli pelet haline getirilirler. Daha sonra pelet, ekzotermik reaksiyonu başlatmak için tungsten bobini, lazer veya mikrodalga gibi harici bir kaynak tarafından bölgesel veya hacimsel olarak ısıtılabilir. Kendinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezinde reaksiyon oldukça ekzotermik ($\Delta H \sim 40$ kcal/mol veya 16800 J/mol) olmalı ve ısı üretme hızı harcanan ısıdan daha fazla olmalıdır, aksi takdirde reaksiyon söner ve kendi kendine yayılmaz. Kendinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezinin karakteristik özelliği,

bölgesel ısınmanın başlamasının ardından, sıcak yanma dalgasının (2000-4000 K) istenen ürünü veren heterojen reaktan karışımından geçmesidir [4].

Katı hal yanmasının diğer türü olan hacimsel yanma sentezi, ön ısıtma veya elektrik alanı ile aktivasyon gerektiren zayıf ekzotermik reaksiyonlar için uygundur. Zayıf ekzotermik reaksiyon durumunda, toz karışımı bir noktada tutuşursa kendiliğinden yanmaz. Bunun yerine pelet, reaksiyon hacim boyunca eşzamanlı olarak gerçekleşene kadar kontrollü ve homojen bir şekilde ısıtılmalıdır [5]. Şekil 1.1 de kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi ve hacimsel yanma sentezi gösterilmiştir.



Şekil 1.1. Katı hal yanması türleri: (a) Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi, (b) Hacimsel yanma sentezi [13].

1.2.2. Gaz Fazı Yanması

Gaz, katı veya sıvı maddelerin alev enjekte edilmesi sonucu, alev içinde topaklanmayan nanoparçacıklar üretilebilir. Alevle sentezlenen bu nano ürünler küresel metal oksitler, karbon nanotüpler veya filmler olabilir. Alev sentezi olarak da adlandırılan bu işlemin, keskin termal gradyan ve kontrollü reaktif madde konsantrasyonlarının, parçacık oluşumu için gerekli hızlı tepkimelere elverişli olduğu araştırmacılar tarafından savunulmaktadır. Hızlı reaksiyonlar çekirdeklenme ve büyüme zamanlarının en aza indirilmesini sağlar, böylece dar bir boyut dağılımına sahip küçük parçacıklar elde edilebilir.

Alevlerin bu avantajı, hem sentez işlemini sürdürme kabiliyetini hem de yüksek verim, saflık ve parçacık büyüklüğü/morfolojisi için optimum koşulları kısıtlayabilen reaktan konsantrasyonları, termodinamik, kinetik ve taşınım gibi faktörlerin birleşmesiyle dengelenir. Kısıtlamaların azaltılması, termodinamik hesaplamalar, reaktanların uygun konsantrasyonları ve alev türünün seçimi ile mümkündür [6].

1.2.3. Çözelti Yanma Sentezi

1.2.3.1. Genel Özellikleri

Çözelti yanma sentezi (ÇYS), nano boyuttaki malzemelerin etkili bir şekilde sentezlenmesini sağlayan çok yönlü, ara işleme gerek duyulmayan, basit ve hızlı bir işlemdir. Çözelti yanma sentezi, yakıt ve oksidan arasında hızlı ve kendiliğinden ilerleyen sürekli bir redoks reaksiyonuna dayanır. Bu yöntemde oksidan olarak nitrat, sülfat ve karbonat gibi metal tuzları ve üre, glisin, sitrik asit, sukroz gibi organik yakıtlar kullanılır. ÇYS ile elde edilen nihai ürünler yüksek faz saflığı, yüksek yüzey alanı, düşük parçacık boyut dağılımı ve daha iyi sinterlenebilme gibi üstün toz özelliklerine sahiptir. Çözelti yanma sentezi, temel olarak, (1) yanma karışımının oluşumu, (2) jelin oluşumu, (3) yanmanın oluşumu şeklinde 3 aşamada gerçekleşir. Sentezde kullanılacak metal öncüler, organik yakıt ile uygun bir sıvı içinde karıştırılır. Yanma karışımında, ısının artması ile çözeltinin dehidrasyonu sonucu bir jel oluşur. Yakıt ile oksidan arasındaki yanma prosesi jel ile doğrudan bağlantılı olarak ısı kaynak veya elektrik kaynağı ile başlatılır. Jelin ayrışması, istenmeyen ürünlerin oluşmamasını sağlamak için tek adımda, üniform, hızlı ve dar bir sıcaklık aralığında olmalıdır. Ayrışmanın başlamasından bir süre sonra, özellikleri yakıt türü, indirgeyici-oksitleyici oranı, yakıt-metal katyonları oranı gibi seçilen parametrelere doğrudan bağlı olan kabarık bir toz elde edilir [7].

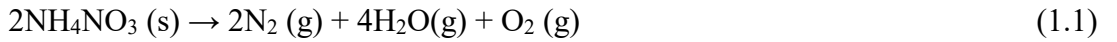
ÇYS'nin bazı özellikleri bu yöntemle üretilen ürünleri benzersiz özelliklerle donatır. İlk olarak, başlangıçtaki sulu çözelti, tüm hammaddelerin moleküler seviyede karışmasını sağlayarak istenen bileşimin homojen dağılımına ve sentezlenmiş ürünün kesin formülasyonuna izin verir. İkinci olarak, ÇYS için gerekli olan ateşleme sıcaklığı, bazı geleneksel hazırlama yöntemlerinde olduğu gibi kristal kafes oluşturmak için sürekli enerji girişini sağlamak yerine, yanma reaksiyonunu tetiklemek için yeterlidir. Son olarak, kısa işlem süresi parçacık büyümesini engeller ve reaksiyon sırasında çeşitli gazların oluşması

bazı toprakları parçalayarak sentezlenmiş ürünün ince ve dağınık bir morfolojiye sahip olmasını sağlar. Bu özellikler doğrultusunda, son yıllarda ÇYS ile üretilen nanoparçacıkların sayısı oldukça artmıştır [8].

1.2.3.2. Öncül Malzeme Özellikleri

a) Oksitleyici Malzeme Özellikleri

Metal bir öncü, belirli bir metal katyon içeren bir maddedir ve bu elementi yanma karışımına sokmak ve metalik elementleri nihai malzemeye vermek için kullanılır. Yanma ve redoks reaksiyonlarında oksidan, yakıt (indirgen) için oksijen sağlayan eleman olarak tanımlanır. Kullanılan metal öncüler nitratlar, oksinitratlar, kloritler, oksikloritler, sülfatlar ve karbonatlardır. En çok kullanılan metal öncüleri nitratlardır, çünkü suda çözünürler, yüksek homojenizasyon sağlarlar ve düşük maliyetlidirler. Metal nitratlarda bulunan NO_3^- grubu oksitleyici ajan olarak görev alır. Klorürler toza bağlanarak veya karışarak safsızlık oluşturabilirler, bu nedenle klorürlerin kullanılması tavsiye edilmez. Ancak, klorürler nitrik asit içinde çözündürülmesinin ardından ısıtma işlemine tabi tutularak ve yapıdaki klorür uzaklaştırılarak kullanılabilir [7]. Bunlara ek olarak, amonyum nitrat, yanma reaksiyonunda ekstra oksidan olarak davranır ve kimyasal reaksiyona katılan diğer öncülerin oranını değiştirmeksizin tepkimeye katkıda bulunur. Amonyum nitratın eklenmesi, yanma sonucu gaz ürünlerinin oluşumunda artışa, dolayısıyla nanoyapının genişlemesine ve yüzey alanının artmasına neden olur. Eşitlik 1.1’de de görülebileceği üzere, amonyum nitratın tepkimeye girmesi ile metal nitrat-organik yakıt prosesinde oluşan N_2 , H_2O ve O_2 gazları elde edilir [8].



b) Yakıt Özellikleri

Çözelti yanma sentezi için yakıt, bir oksitleyici ile reaksiyona girerek yanma işlemini başlatan organik bileşik olarak tanımlanabilir. Malzemenin istenen faz ve toz özelliklerinin oluşumu yakıt seçimine oldukça bağlıdır. Bu nedenle, yakıt seçimi yanma reaksiyonunda çok önemli bir adımdır ve nihai ürünün kalitesi büyük ölçüde bu aşamaya bağlıdır. Bu nedenle yanma sentezinde yakıt olarak kullanılan organik molekül aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır:

- (i) Yakıt genellikle suda çözünür olmalıdır, bununla birlikte yakıt çözünürlüğünü arttırmak için organik çözücüler kullanılabilir.
- (ii) Organik yakıtın erime noktası genellikle 250 °C'nin altında ve ateşleme sıcaklığı ($T_{\text{ateş}}$) 500 °C'nin altında olmalıdır.
- (iii) Yüksek entalpi değerine (ΔH) sahip olmalıdır.
- (iv) Yakıt tamamen ayrışmalıdır ve nihai ürünün yapısal özelliklerini geliştirecek şekilde büyük miktarda gaz üretmelidir.
- (v) Kolay bulunabilir olmalıdır.

Bu özelliklere bağlı olarak çözelti yanma sentezinde glisin, üre, sitrik asit, glukoz, nişasta, okzalik asit, etilen glikol gibi organik yakıtlar kullanılır [9]. Yanma sırasında metal katyonları oksidanlardan oksijeni alır ve oksitlere dönüştürür. ÇYS'de kullanılan yakıtların iki önemli görevi vardır:

- (i) Yanma sırasında CO_2 ve H_2O oluşturan ve ısıyı serbest bırakan C ve H kaynağıdır.
- (ii) Yakıt, metal iyonlarının suda çözünürlüğünü artırır ve suyun uzaklaştırılması sırasında metal iyonlarının seçici çökmesini önlemek için bu iyonlarla stabil kompleks oluştururlar ve kontrolsüz patlamaya engel olurlar [4].

1.2.3.3. Yanma Parametreleri

a) Alev Türleri

Çözelti yanma sentezinde alev türü sentezlenen parçacıkların büyüklüğünü kontrol etmede önemli bir rol oynar. Çözelti yanma sentezi, kontrollü koşullar altında, kullanılan yakıt ve oksitleyici oranına bağlı olarak parlama (flaming), içten yanma (smouldering) veya patlama şeklinde gerçekleşebilir. Alev sıcaklığının 1000 °C'nin altında olduğu durumda reaksiyon, katı-gaz fazını bir arada bulunduran içten yanma şeklinde gerçekleşir. Alev sıcaklığının 1000 °C ve üzeri olduğu durumlarda yalnızca gaz fazında bulunan parlama meydana gelir. Çok daha yüksek sıcaklık ve basınç olması durumunda ise reaksiyon patlama şeklinde gerçekleşir. Yanma reaksiyonunun reaktivitesi yakıt moleküllerinin ligand gruplarına ve yakıt ve oksidanın bileşim oranına bağlıdır [10].

b) Termodinamik Hesaplamalar

Çözelti yanma sentezinin temeli, yanma dalgası yayılımı için gerekli yüksek sıcaklıkları sağlayan ekzotermik bir redoks reaksiyonuna dayanmaktadır. Bu yöntem için belirli sıcaklık tanımlamaları bulunmaktadır. Bunlar:

Başlangıç sıcaklığı (T_0): Reaksiyon ateşlenmeden önce, reaksiyon çözeltisinin ortalama sıcaklığıdır.

Ateşleme sıcaklığı ($T_{ateş}$): Yanma reaksiyonunun ek bir harici ısı kaynağı olmadan dinamik olarak etkinleştirildiği noktayı temsil eder.

Maksimum alev sıcaklığı (T_{max}): Adyabatik olmayan koşullar altında ulaşılan maksimum sıcaklıktır.

Adyabatik alev sıcaklığı (T_{ad}): Yanma reaksiyonunun ekzotermikliğini incelemek için, basitleştirilmiş termodinamik yaklaşımlar benimsenmiştir. Termodinamik esaslara dayanan hesaplamalar, reaksiyonun durumunu ve tutuşmasını tahmin etmek için yapılmaktadır. Adyabatik alev sıcaklığı, ürünlerin entalpilerinin reaktanlarınkine eşit olduğu sıcaklığı tanımlamak için kullanılır. Adyabatik koşullarda T_{ad} , Eşitlik 1.2’de verilen denklemler kullanılarak hesaplanabilir:

$$Q = \Delta H^0 = \int_{298}^{T_{ad}} \sum c_{p_{ürünler}} dT \quad (1.2)$$

Eşitlik 1.2’de bulunan Q adyabatik koşullar altında ürünler tarafından absorblanan ısıyı, c_p ürünlerin sabit basınçtaki ısı kapasitesini, ΔH^0 reaksiyondaki entalpi değişimini temsil etmektedir. Reaksiyonun entalpisindeki değişiklik (ΔH^0) ise Eşitlik 1.3’te gösterilen denklem ile hesaplanabilir:

$$\Delta H^0 = \sum n. (\Delta H_f^0)_{ürünler} - n. (\Delta H_f^0)_{reaktanlar} \quad (1.3)$$

Bu denklemde n mol sayısını ve ΔH_f^0 ürünlerin ve reaktanların oluşum entalpisini temsil etmektedir. Eşitliklerde de görüldüğü üzere yakıtın değişmesi reaksiyonu ve nihai ürün özelliklerini etkilemektedir [11].

c) Yakıt/Oksitleyici Oranı

Yanma sentezinde yalnızca oksitleyici ve yakıt uygun bir oranda iyice karıştırıldığında ısı açığa çıkaran ekzotermik bir kimyasal reaksiyon başlatılabilir. Yakıt/oksitleyici oranı (ϕ), yanma sonucu elde edilen sentezlenmiş tozların özelliklerinin belirlenmesinde en önemli parametrelerden biri olarak kabul edilir. Kristal boyutu, yüzey alanı, toz morfolojisi, yapıdaki fazlar, topaklanma derecesi gibi nihai ürün özellikleri genellikle yakıt-oksitleyici oranının ayarlanmasıyla kontrol edilir. Yakıt-oksitleyici oranı, gazların parçacıkların morfolojisi üzerindeki etkisini, yani gözenekliliğini de belirler [10].

Oksitleyici ile yakıt karışımının eşdeğer oranı (ϕ_e), elementel stokiyometrik katsayılarla belirlenmektedir. Bu eşdeğer oranı belirlemek için Eşitlik 1.4 kullanılır:

$$\phi_e = \frac{\sum \text{Spesifik formülde oksitleyici elementlerin katsayısı} \times \text{Valans değerlikleri}}{(-1) \sum \text{Spesifik formülde indirgeyici elementlerin katsayısı} \times \text{Valans değerlikleri}} \quad (1.4)$$

Burada $\phi=1$ olması, yakıtın tamamen oksidasyonu için atmosferik oksijene ihtiyaç duyulmayan stokiyometrik bir durum anlamına gelir. $\phi<1$ olması durumunda karışımın yakıt bakımından zayıf olduğunu gösterirken, $\phi>1$ olması karışımın yakıt bakımından zengin olduğunu gösterir [7]. Bir karışım için gerekli olan oksitleyici/yakıt molar oranı, oksitleyici bileşiklerdeki toplam yükseltgenme ve indirgenme değerlerinin toplanması ve yakıt bileşiklerindeki toplam yükseltgenme ve indirgenme değerlerinin toplamına bölünmesiyle belirlenir. Çözelti yanma hesaplamalarında oksitleyici elementlerin değeri negatif olarak kabul edilirken, indirgeyici elementler pozitif olarak kabul edilir. Bu durumda karbon ve hidrojenin değeri +4 ve +1 olarak kabul edilirken, oksijenin değeri -2 ve azotun değeri 0 kabul edilir [12].

d) Gaz Oluşumu

Yanma sentezinde reaksiyon sırasında CO, CO₂, NO, NO₂, NH₃, su buharı gibi gazlar açığa çıkabilmektedir. Oluşan gaz miktarı, nihai ürün morfolojisini, parçacık boyutunu ve yüzey alanını doğrudan etkilemektedir. Açığa çıkan gazlar büyük kümeleri kırar ve parçacıklar arasında gözenekler oluşturur. Yanma sırasında büyük miktarda gazın hızlı üretimi, işlemde ısıyı uzaklaştırır ve sıcaklık artışını sınırlar, böylece birincil parçacıklar arasında erken sinterlenme olasılığını azaltır, dolayısıyla taneler arası teması sınırlandırarak daha küçük boyuta sahip parçacıklar oluşumunu sağlar. Farklı yakıtların kullanılması sonucu parçacık boyutunda fark olması, yanma sırasında açığa çıkan gaz halindeki ürünlerin mol sayısına bağlıdır [10].

1.2.3.4. Çözelti Yanma Sentezi Türleri

a) Hacimsel Yanma Sentezi

Hacimsel yanma sentezi, harici bir enerji kaynağı tarafından (ısıtıcı tabla, elektrikli veya mikrodalga fırın) eşit olarak ısıtılan homojen, sulu oksitleyici-yakıt çözeltisinde gerçekleşen reaksiyonu içerir. Spesifik olarak, suyun buharlaşmasından sonra, oluşan viskoz sol-jel ortamının sıcaklığı hızla artar ve reaksiyonun tüm hacim boyunca kendiliğinden başladığı ateşleme sıcaklığına ulaşarak istenen faz bileşimine sahip katı ürünün oluşumunu sağlar [5].

b) Kendiliğinden İlerleyen Sol-Jel Yanma Sentezi

Bu yöntemde, uygun miktarda metal nitrat-yakıt çözeltisi, sol-jel bir heterojen ortam elde etmek için önce 30-80 °C'ye ısıtılır, ardından ısıtılmış bir tungsten teli (ateşleyici) ile reaksiyon başlatılır. Sonuç olarak, kendi kendine devam eden bir reaksiyon dalgası, ortam boyunca sabit bir şekilde yayılır ve istenen bileşimdeki nanoparçacıkları oluşturur [13].

c) Emprenye Edilmiş İnert Destek Yanma Sentezi

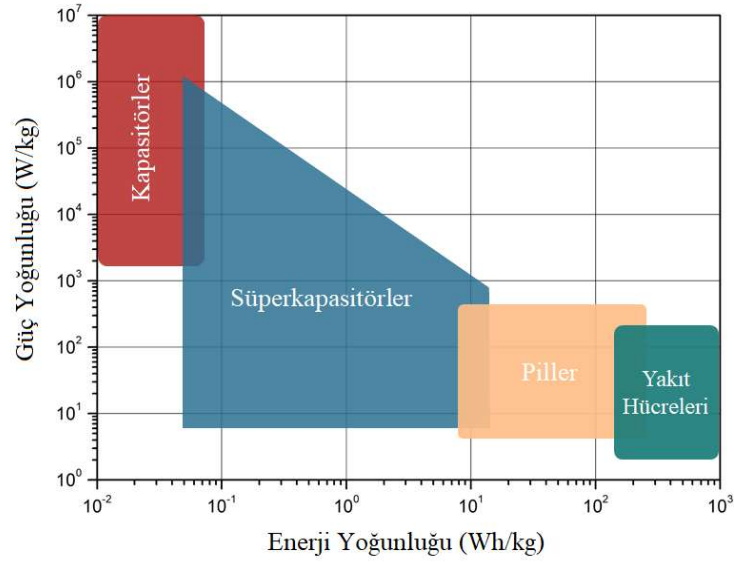
Çözelti emprenye aşaması, gözenekli peletlerin (nihai ürün için uygun olabilecek Al_2O_3 , ZrO_2 gibi oksitler) vakum koşulları altında arzu edilen reaktif çözeltiye daldırılmasından oluşur. Vakum işleminin uygulanması, çözeltinin katı haldeki malzemeye sızmasına neden olur. Kurutma işleminin ardından yanma reaksiyonu başlar. Reaksiyon, kendiliğinden ilerleyen sol-jel yanma sentezine benzer şekilde emprenye edilmiş katılar boyunca yayılır. Elde edilen ürün, çözelti emdirilmiş peletlerden oluşmaktadır. Sonuç olarak bu yöntem, gözenekli katı desteğin istenen ürün ile doyurulması sonucu gerçekleşen bir yöntemdir [5].

d) Emprenye Edilmiş Aktif Katman Yanma Sentezi

Bu yöntem, reaktif bir çözeltinin, ana reaksiyonun yayılmasına yardımcı olabilecek reaktif bir gözenekli ortama emdirilmesi esasına dayanmaktadır. Arzu edilen yakıt ve oksitleyicileri içeren çözelti, ince ve gözenekli bir tabakaya (selüloz kağıdı, karbon nanotüp vb.) emprenye edilir ve bunu takiben, bu şekilde oluşturulan kompleks reaksiyon sisteminin, su miktarını azaltmak için kurutulması sağlanır. Ateşleme başladıktan sonra yanma, yavaş bir şekilde içten yanma şeklinde gerçekleşir. Yanma işlemi nispeten düşük sıcaklıkta elektrikle ısıtılan metal bir tel ile başlatılabilir. Yavaşça yayılan içten yanma daha yüksek ürün verimi ve daha geniş yüzey alanı sağlar [5].

1.3. Süperkapasitörler

Verimli enerji depolama ve temiz enerji alternatiflerine duyulan ihtiyaç piller, yakıt hücreleri, süperkapasitörler gibi enerji depolama cihazlarının kullanılmasıyla karşılanabilir. Elektrokimyasal kapasitörler olarak da bilinen süperkapasitörler, 1970'lerde yeni enerji depolama sistemleri olarak ortaya çıkmıştır. Diğer enerji depolama cihazlarıyla karşılaştırıldığında, süperkapasitörler hızlı şarj/deşarj özelliğine, uzun çevrim ömrüne, mükemmel tersinirliğe, yüksek güç yoğunluğuna ve geniş sıcaklık aralığında çalışma imkanına sahiptir. Şekil 1.2'de önemli enerji depolama sistemleri için enerji yoğunluğuna karşı güç yoğunluğunun verildiği Ragone grafiği gösterilmiştir. Bu grafik, yakıt hücreleri ve pillerin yüksek enerji yoğunluğuna, süperkapasitörlerin ve geleneksel elektrostatik kapasitörlerin yüksek güç yoğunluğuna sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 1.2. Piller, yakıt hücreleri ve süperkapasitörler gibi temsili enerji depolama cihazları için Ragone grafiği [17].

Süperkapasitörler, pillere kıyasla yüksek güç oranlarını yönetebilen cihazlardır. Süperkapasitörler pillerle kıyaslandığında, aynı hacimde yüz ila binlerce kat daha fazla güç sağlasalar da, pillerle aynı miktarda yük depolayamazlar, piller süperkapasitörlere göre genellikle 3-30 kat daha fazla yük depolar. Bu, süperkapasitörleri, güç patlamaları gereken, ancak yüksek enerji depolama kapasitesi gerekli olmayan uygulamalar için uygun hale getirir. Süperkapasitörlerin genel karakteristik özellikleri aşağıda sıralanmıştır [14]:

- (i) Yüksek güç yoğunluğu: Süperkapasitörler saniyeler içinde tamamen şarj edilebilir veya deşarj edilebilirken, şarj ve deşarj süreleri piller için birkaç saattir.
- (ii) Mükemmel çevrim stabilitesi: Genel olarak, çift katmanlı kapasitörler belirgin bir performans düşüşü olmadan 10,000'den fazla döngü gerçekleştirebilir. Şarj ve deşarj işlemlerinde hızlı redoks reaksiyonları meydana gelse de, pillerden çok daha uzun ömürlüdürler.
- (iii) Geniş sıcaklık aralığında çalışma: Tipik olarak $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $+70\text{ }^{\circ}\text{C}$ aralığında çalışabilirler.
- (iv) Yüksek verim: Süperkapasitörler, her döngüde nispeten düşük enerji kaybıyla, tam çalışma voltajı aralığında geri dönüşümlü olarak şarj ve deşarj olur.
- (v) Çevre dostu: Zehirli maddeler içermez ve atık maddeler kolayca imha edilir.
- (vi) Düşük maliyet: Hammaddeler bol ve yaygın olarak bulunur.
- (vii) Güvenlik: Süperkapasitörler sulu elektrolit kullanmaları nedeniyle lityum iyon pillere göre daha güvenlidir.

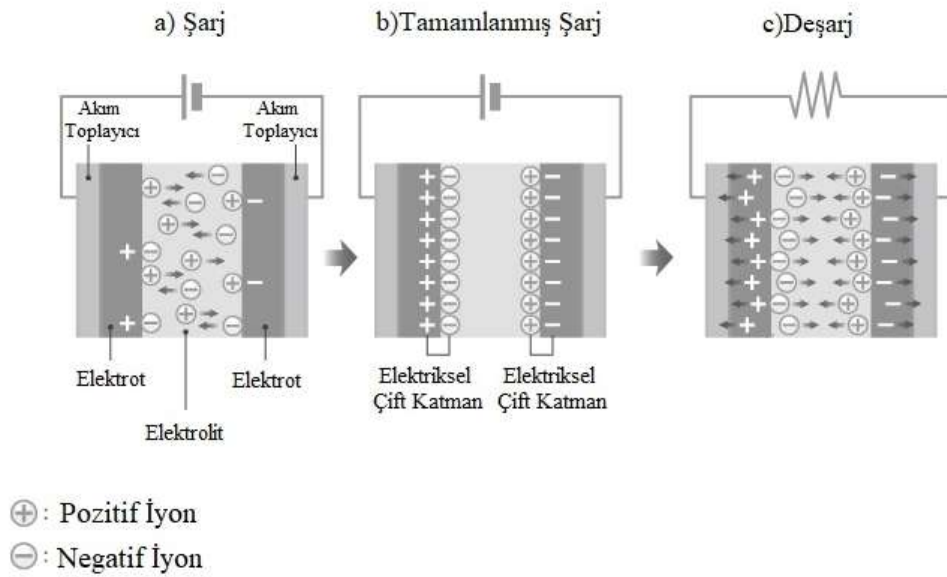
1.3.1. Süperkapasitörlerin Sınıflandırılması

Süperkapasitörler genel olarak, yük depolama mekanizmalarına göre (1) elektriksel çift katmanlı kapasitörler, (2) südokapasitörler ve (3) hibrit kapasitörler olarak 3 grupta incelenir.

1.3.1.1. Elektriksel Çift Katmanlı Kapasitörler

Elektriksel çift katmanlı kapasitörler (EÇKK), tasarım olarak lityum iyon pillere benzeyen yük depolama cihazlarıdır. Genel olarak, EÇKK'ler iki elektrottan, bir elektrolit ve bir ayırıcıdan oluşur. Ayırıcı, organik elektrolit sisteminde pozitif elektrotu ve negatif

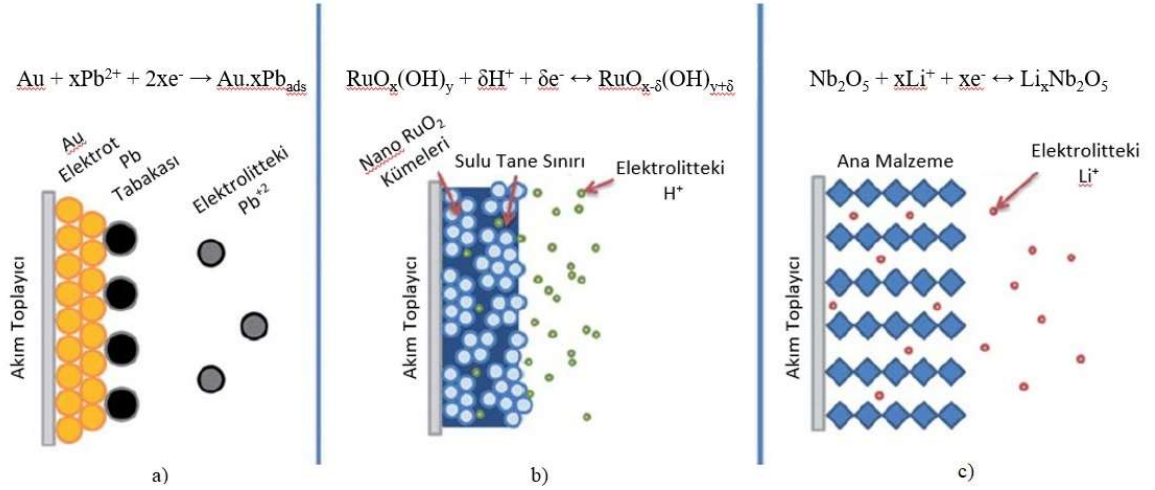
elektrotu elektriksel olarak yalıtır. EÇKK'lerin kapasitansı, elektrot/elektrolit ara yüzeyinde elektrostatik yüklerin birikmesi ile belirlenir. Bir EÇKK'yi şarj etmek için, katyonlar negatif elektrotta ve anyonlar pozitif olana elektrolit yoluyla geçerken, elektronlar negatif bir elektrottan harici bir yük yoluyla pozitif olana geçer. Böylece, nispeten stabil bir voltaj üretilir. Buna karşılık, hücrenin deşarjı için ters işlemler gerçekleşir (Şekil 1.3). Şarj ve deşarj işlemleri sırasında elektrolit konsantrasyonu, elektrot ile elektrolit arasında net iyon değişimleri olmadan değişmeden kalır. Sonuç olarak çift katmanlı ara yüzeyde enerji birikir [15]. Bu mekanizma, sadece elektrolit tarafından değil, aynı zamanda kristal kafes kusurları ile kolaylaştırılan yüzey ayrışması ve iyon adsorpsiyonu ile de kontrol edilir. Şarj/deşarj işlemleri sırasında, elektrot malzemeleri elektrokimyasal olarak reaksiyona girmez ve katı/elektrolit ara yüzeyinde fiziksel yük birikimi meydana gelir. Bu nedenle, elektriksel çift katmanlı yük depolama bir yüzey işlemidir ve elektrotun yüzey özellikleri sistemin kapasitansını büyük ölçüde etkiler. Bu mekanizmaya dayanarak, elektrot malzemesinin seçimi EÇKK'lerin elektriksel performanslarını doğrudan belirler. Yüksek yüzey alanına sahip karbon esaslı malzemeler, kullanılabilirlik ve kolay elde edilebilmesi nedeniyle yüksek yoğunluklu kapasitörler geliştirmek için kullanılmıştır [14]. Ayrıca aktif karbon, karbon nanotüp, grafen, mezoporoz karbon gibi malzemeler karbon esaslı malzemelerdir ve EÇKK'lerde yaygın olarak kullanılmaktadır.



Şekil 1.3. Elektriksel çift katmanlı kapasitörlerde şarj ve deşarj işlemleri ile yüklerin depo edilmesi ve salınımı [41].

1.3.1.2. Südokapasitörler

Faradik süperkapasitör olarak da adlandırılan südokapasitörler, elektrokimyasal özellikler sergileyen elektrot malzemelerinin yüzeyinde veya yakınında meydana gelen hızlı ve tersinir faradik redoks reaksiyonlarına dayanır. Südokapasitans, adsorbe edilmiş iyonlardan gelen yüklerin, elektrolit ve elektrot arasındaki transferine bağlıdır. Adsorbe edilmiş iyonlar, malzemenin atomları ile reaksiyona girmez, sadece yük transferi gerçekleşir. Elektrotların südokapasitans elde etmesi, elektrot gözeneklerinin yapısı ve boyutunun yanı sıra malzemenin elektrotun yüzeyine adsorbe edilen iyonlara kimyasal benzerliğine bağlıdır. Yük depolama, uygulanan voltaj ile doğrusal olarak artar. Bu nedenle südokapasitörler voltaja bağlıdır. Südokapasitörde meydana gelen bu işlemler enerji yoğunluğunu ve spesifik kapasitansı artırırken, EÇKK'lere kıyasla nispeten düşük bir güç yoğunluğuna sahiptir [16]. Kapasitif elektrokimyasal özelliklere yol açabilecek üç çeşit faradik mekanizma vardır: Düşük potansiyel birikimi, yüzey kontrollü elektrokimyasal reaksiyonlar, hızlı iyon katkısı (Şekil 1.4) [17].



Şekil 1.4. Südokapasitansı oluşturan farklı redoks mekanizmaları: (a) Düşük potansiyel birikimi, (b) yüzey kontrollü elektrokimyasal reaksiyonlar, (c) hızlı iyon katkısı [37].

İlk olarak, pillerin termodinamik davranışından farklı olarak, elektrot malzemelerinin yüzeyinde veya yakınında meydana gelen hızlı geri dönüşümlü faradik redoks reaksiyonları, EÇKK'ye benzer şekilde potansiyele bağlı yük birikimi veya salınımı olayına öncülük eder,

burada kapasitans dq/dV türevi ile belirlenir. Bu olay, dikdörtgene benzer döngüsel voltametri eğrilerine ve üçgene benzer şarj/deşarj eğrilerine sahip olan EÇKK'lerine benzer elektrokimyasal davranışlarla sonuçlanır.

İkinci olarak, hem piller hem de südokapasitörler enerjileri faradik reaksiyonlarla depolar. Piller genellikle şarj/deşarj işlemi sırasında faz dönüşümünü içerir ve reaksiyon elektrot malzemeleri ve elektrolit ara yüzeyiyle sınırlı değildir. Aksine, süper kapasitörler için faradik reaksiyonlar yüzeyde veya yüzeyin yakınında meydana gelir ya da yüzeyle sınırlıdır, katı hal difüzyonu ile sınırlı olmadığı için yüksek kapasitans sergiler.

Üçüncü olarak, südokapasitif malzemelerin redoks reaksiyonları iyon difüzyonu ile sınırlı değildir, ancak pil tipi malzemeler difüzyon kontrollüdür. Bu nedenle südokapasitörler daha yüksek güç yoğunluğu sergilemektedir [17].

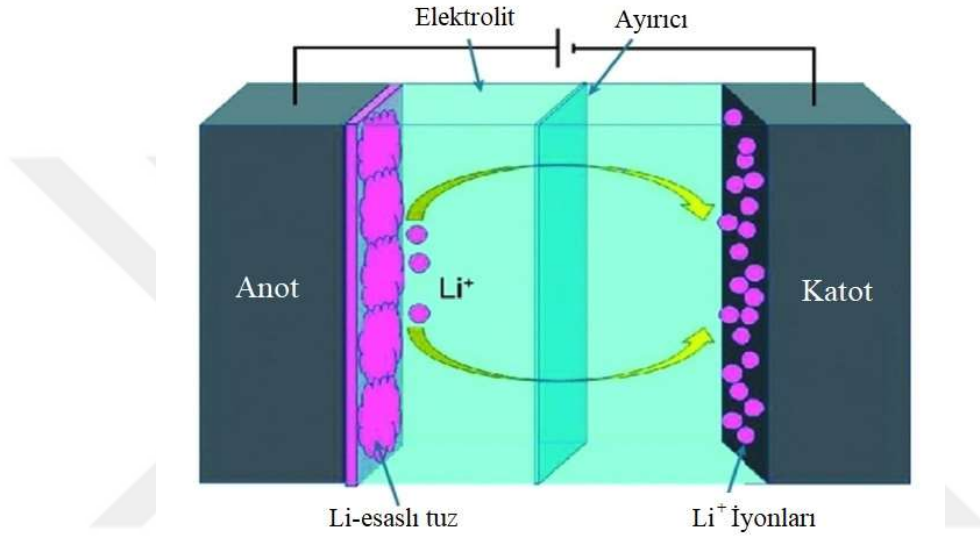
Bir malzemenin südokapasitansı iç kapasitans ve dış kapasitans olarak iki şekilde incelenebilir. İç kapasitans malzemeler çok çeşitli parçacık boyutu ve morfolojilerinde südokapasitif davranış sergiler. Dış südokapasite sadece nanoboyuttaki malzeme için çeşitli koşullar altında görülürken, aynı malzeme bulk halindeyken, iyon depolama işlemi sırasında faz dönüşümleri nedeniyle südokapasitif davranış göstermez. Kinetik olarak, südokapasitif malzemeler, elektroanalitik deneyler yoluyla pil türü malzemelerden ayırt edilebilir; kinetikleri, pil elektrotlarının elektrokimyasal tepkisini yöneten difüzyon kontrollü reaksiyonların aksine yüzeye bağlı bir işlemle sınırlıdır [18].

Südokapasitör elektrot malzemeleri temel olarak üç kategoriye ayrılır: Geçiş metal oksitleri, geçiş metal nitrürleri ve iletken polimerler. İletken polimerler arasında, uzun zincirli birleşmiş çift bağlara sahip olan polianilin (PANI), politiofen (PT) ve polipirol (PPY) bulunur. İletken polimerlerin bariz eksikliği, iletkenliklerinin nispeten düşük olmasıdır, bu da performanslarını ve kapasitans kabiliyetini zayıflatır. Metal oksitler (RuO_2 , MnO_2 , NiO , V_2O_5 , Co_3O_4 , IrO_2 vb.) ve metal nitrürler (TiN , VN , WN , MoN_x , Nb_4N_5 , TaN , CrN vb.) yüksek özgül kapasitansa sahiptir, bu da onları yüksek enerjili ve yüksek güçlü süperkapasitörlere odaklanan elektrot üretimi için uygun hale getirir [19].

1.3.1.3. Hibrit Kapasitörler

EÇKK ve südokapasitör kombinasyonu olan hibrit süperkapasitörler, kendisini oluşturan bileşenlerden daha gelişmiş özelliklere sahiptir. Bu iki depolama mekanizmasının kombinasyonu, hibrit süperkapasitörlerin enerji depolama mekanizmasını oluşturur. Bir

hibrit süperkapasitörün yarısı EÇKK, diğer yarısı südokapasitör gibi davranır. Hibrit süperkapasitörler bu bileşenlere göre nispeten daha yüksek enerji ve güç yoğunluğuna sahiptir. Bu durum, hibrit kapasitörlerin, enerji verimi istenen sistemlerde diğer enerji depolama cihazlarına kıyasla kullanımlarını desteklemektedir. Farklı kapasitif malzemelerin belirli kapasitif özelliklerinin çeşitliliğinden dolayı, hibrit kapasitörlerin oluşumu için çok sayıda olasılık vardır. Şekil 1.5'te bir hibrit kapasitör şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.5. Hibrit süperkapasitörün şematik gösterimi [3].

Hibrit elektrotlar kompozit, pil türü ve asimetrik olarak 3 sınıfta incelenebilir. Hibrit elektrotların sınıflandırılması, baskın elektrot davranışına dayanır. Kompozit elektrotlardan oluşan hibrit düzeneği, iletken polimerlere veya metal oksitlere dahil edilmiş karbon içerir. Böylece bir elektrotta fiziksel ve kimyasal olarak karşılıklı yük depolamayı sağlar. Hibrit kapasitörün EÇKK özelliği karbon esaslı malzemeler ile karşılanır, böylece kapasitif bir çift katman ve kapasitans için daha büyük bir yüzey alanı sağlanır. Metal oksitler ve iletken polimerler ise südokapasitör gibi davranır. İkinci gruptaki hibrit süper kapasitörler pil türü malzeme elektrodu ve süperkapasitör elektrodu içerirken, üçüncü gruptaki süperkapasitörler redoks özelliklerine sahip iki farklı malzemedен oluşur [3].

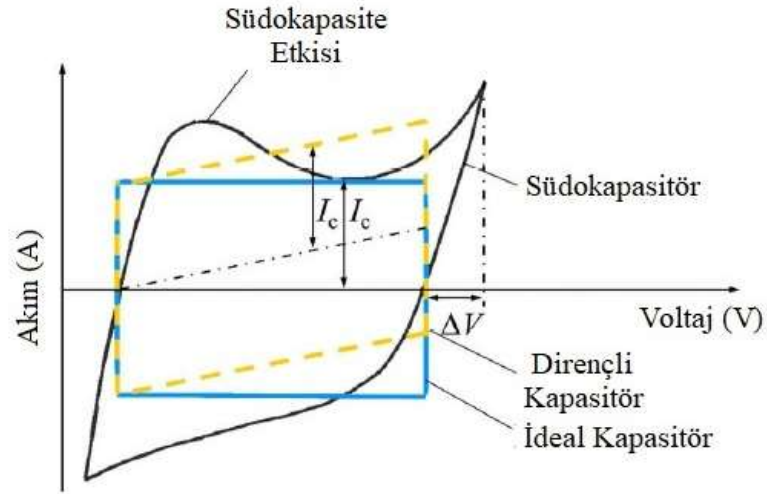
1.3.2. Elektrokimyasal Karakterizasyon Teknikleri

Süperkapasitörlerin performansı, hücre kapasitansı, çevrim ömrü, döngüsel kararlılık, enerji yoğunluğu, güç yoğunluğu, eşdeğer seri direnç, voltaj düşüşü gibi parametreler kullanılarak değerlendirilebilir. Bu parametreleri elde etmek için çeşitli elektrokimyasal analiz teknikleri kullanılmaktadır. Bu tekniklerden yaygın olarak kullanılanlar döngüsel voltametri, galvanostatik şarj/deşarj ve elektrokimyasal empedans spektroskopisidir.

1.3.2.1. Döngüsel Voltametri

Döngüsel voltametri (CV), iki elektrotlu bir hücre için anot ve katot arasında ve üç elektrotlu hücre için ise çalışma elektrotu ve referans elektrotu arasında, doğrusal olarak değişen bir elektrik potansiyelinin uygulandığı bir potansiyodinamik elektrokimyasal ölçümdür. Doğrusal olarak değişen elektrik potansiyeli elektrot malzemesi, elektrolit ve test hücresi tarafından belirlenen tarama hızı (v) ve potansiyel aralık olarak tanımlanır. Döngüsel voltametri eğrileri elektrotların kapasitanslarını, potansiyel penceresini (elektrokimyasal stabilitesini) ve çevrim ömrünü belirlemeye yardımcı olur. Ölçüm sonucunda akım-potansiyel (I-V) grafiği elde edilir ve bu grafiğe voltamogram adı verilir.

EÇKK'ler için voltamogramlar dikdörtgen şeklindeyken, südokapasitörler bir çift redoks pikine sahiptir [15]. Yarı tersinir redoks işlemi ile gerçekleşen yükseltgenme ve indirgeme tepkimeleri sonucu, anodik ve katodik pikler oluşur. Redoks reaksiyonu sırasında elektronik nötralizasyonu gerçekleştirmek için iyon difüzyon hızının sınırlandırılmasının bir sonucu olarak, artan tarama hızıyla anodik pikler daha yüksek potansiyele geçerken, katodik pikler daha düşük potansiyele geçer [20]. Şekil 1.6'da döngüsel voltametri sonucu katodik ve anodik pikler içeren bir südokapasitöre ait voltamogram gösterilmiştir.



Şekil 1.6. Tamamlanmış bir döngüsel voltametri sonucu oluşan redoks piklerini içeren südokapasitör için tipik bir voltamogram [19].

Döngüsel voltametri ölçümleri ile kapasitans elde etmek için kullanılan Eşitlik 1.5'te verilmiştir.

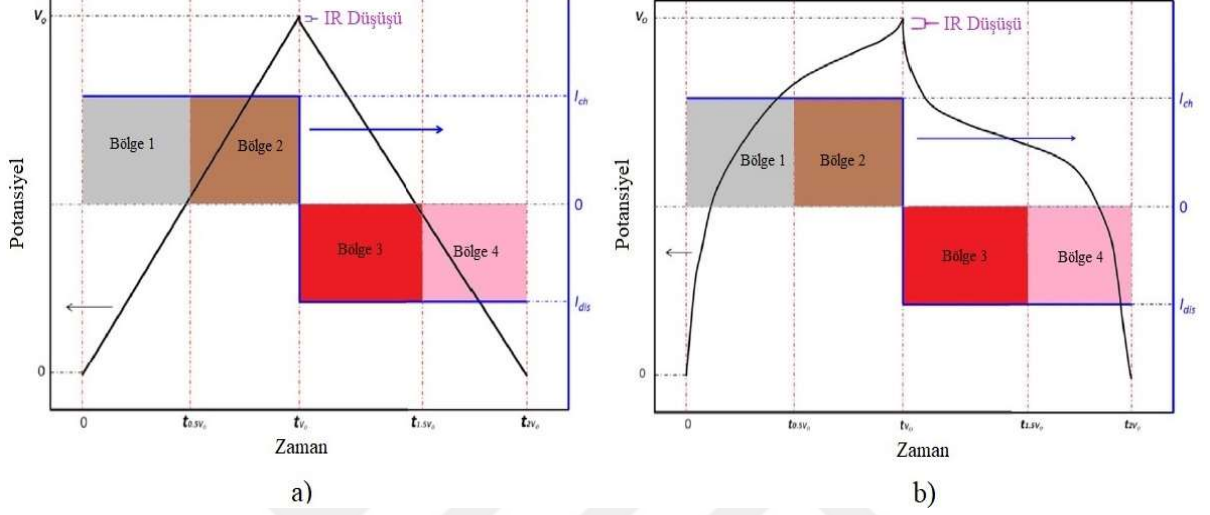
$$C = \frac{\int_{V_1}^{V_2} i \cdot dV}{v \cdot m \cdot \Delta V} \quad (1.5)$$

Bu eşitlikte i akımı (A), v potansiyel tarama hızını (V/s), m elektrot üzerindeki malzemenin kütlesini (g), ΔV potansiyel aralığını ($\Delta V = V_2 - V_1$) ve C kapasitansı (F/g) göstermektedir.

1.3.2.2. Galvanostatik Şarj/Deşarj

Galvanostatik şarj/deşarj (GCD), sabit bir akımda tekrarlı olarak yük yükleme ve boşaltma yoluyla gerçekleştirilen bir ölçüm türüdür. Şarj/deşarj verilerini karşılaştırılabilir ve tutarlı olarak değerlendirebilmek için uygun bir akım değeri seçmek önemlidir [15]. Sabit bir akım altında kapasitörün şarj işlemi, sabit bir oranda voltaj artışını gösterirken, bunun tersi olarakdeşarj işlemi sabit bir oranda voltaj düşüşünü gösterir. Bu işlemin sonucu olarak, sabit akımda, kapasitör geriliminin zamana karşı değişimini gösteren üçgene benzer şekilde bir eğri elde edilir. Bu elektrokimyasal ölçüm tekniği, kapasitansı ve çevrim stabilitesini değerlendirmek için yaygın olarak kullanılmaktadır [21].

Gerilimden bağımsız olarak uygulanan akım sonucu doğrusal bir zaman-voltaj grafiği elde edilmesi cihazın elektriksel çift katmanlı kapasitör olduğunu gösterir (Şekil 1.7.a). Uygulanan akım sonucunda eğride sapmaların olması cihazın südokapasitör olduğunu gösterir (Şekil 1.7.b).



Şekil 1.7. Uygulanan sabit akım ile a) elektriksel çift katmanlı kapasitör ve b) südokapasitör için şarj/deşarj eğrileri [38].

Galvanostatik şarj/deşarj işlemi sonrasında elde edilen verilerle kapasitans hesaplamak için kullanılan Eşitlik 1.7’de verilmiştir:

$$C = \frac{i \times \Delta t}{m \times \Delta V} \quad (1.7)$$

Eşitlikte verilen C spesifik kapasitansı (F/g), i uygulanan akımı (A), m elektrot üzerindeki malzemenin kütlesini (g), $\Delta V/\Delta t$ deşarj eğrisinin eğimini göstermektedir.

Enerji depolama cihazlarına yönelik enerji ve güç yoğunluğu, elektrokimyasal performansı değerlendirmek ve pratik uygulama sağlamak için en önemli parametrelerdir. Enerji yoğunluğu (E), depolanan ve dağıtılabilir elektrik enerjisi miktarını temsil eder ve Eşitlik 1.8’de verilen denklem kullanılarak hesaplanır.

$$E = \frac{1}{2} C \Delta V^2 \quad (1.8)$$

Bu eşitlikte E enerji yoğunluğunu (Wh/kg), C spesifik kapasitansı (F/g) ve ΔV potansiyel aralığını ($\Delta V = V_2 - V_1$) göstermektedir.

Güç yoğunluğu (P), bir cihazın enerji alımı/dağıtımındaki etkinliği tanımlar ve Eşitlik 1.9'da verilen denklemle ifade edilir.

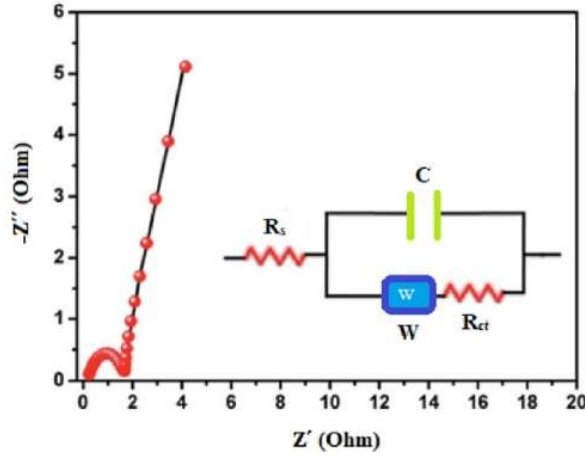
$$P = \frac{E}{\Delta t} \quad (1.9)$$

Verilen eşitlikte P güç yoğunluğunu (W/kg), E enerji yoğunluğunu (Wh/kg) ve Δt deşarj süresini (s) temsil etmektedir.

1.3.2.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), bir malzemenin kapasitif performansını değerlendirmek ve bir enerji depolama cihazının elektriksel performansına etki eden elektrotların ve elektrolitik işlemlerin katkısını belirlemek için önemli bir tekniktir. Genel olarak EIS ölçümlerinde empedans verileri, geniş bir frekans aralığında (ör; 0.01-100 kHz), küçük bir genlikte (± 5 - ± 10 mV) alternatif potansiyel uygulanarak açık devre potansiyelinde toplanır [22]. EIS ölçümlerinden elde edilen iki grafik vardır: Hücre empedansının imajiner ve reel kısımlarını gösteren Nyquist grafiği ve faz açısı ile frekans arasındaki hücre yanıtını gösteren Bode grafiği. Bir hücredeki her bir yapı bileşenin toplam empedansa katkısı eşdeğer devreler ve modeller ile tanımlanabilir [15].

Nyquist grafikleri iki kısımdan oluşur: Yüksek frekans bölgesindeki yarım daire ve düşük frekans bölgesindeki düze yakın bir çizgi (Şekil 1.8). Yarım dairenin yarıçapının yük aktarım direncini temsil ettiği yaygın bir bilgidir, çizginin eğimi ise difüzyon direncini gösterir. Küçük yarım daire ve çizginin eğiminin fazla olması, verimli elektron taşınımını doğrular [23]. Nyquist diyagramı, empedansın reel kısmına (Z') karşı imajiner kısmı (Z'') temsil edecek şekilde çizilir. Burada verilen devrede R_s , R_{ct} , C ve W sırasıyla çözelti direncini, faradik yük transferi direncini, kapasitansı ve Warburg empedansını temsil etmektedir.



Şekil 1.8. Nyquist diyagramı ve eşdeğer devre [22].

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri ile edilen verilerle kapasitans hesaplamak için aşağıda verilen formül (Eşitlik 1.8) kullanılmaktadır:

$$C = \frac{-1}{2\pi m f Z''} \quad (1.8)$$

Bu eşitlikte C kapasitansı (F/g), m elektrot üzerindeki malzemenin kütlesini (g), f frekansı (Hz), Z'' empedansın imajiner kısmını (Ω) göstermektedir.

1.4. Literatür Araştırması

B. Bhujun ve arkadaşları [24], sol-jel yöntemi kullanarak alüminyum katkılı bakır kobalt ferrit ve bakır kobalt ferrit ($\text{CuCoFe}_2\text{O}_4$) elde etmişlerdir ve bu nanoparçacıklardan süperkapasitör elektrotu üretmişlerdir. Bu çalışmada, alüminyum farklı oranlarda katkılanmış ve alüminyum miktarının elektrokimyasal performans üzerindeki etkisi incelenmiştir. Alüminyum katkılanmamış $\text{CuCoFe}_2\text{O}_4$ karbon siyahı ve bağlayıcı ajan (PVDF) ile ağırlıkça 7:2:1 oranında karıştırılmıştır. Elde edilen karışım zımpara kağıdı ve nitrik asit ile işlem görmüş alüminyum folyo üzerinde yayılmıştır ve vakumlu fırında $70\text{ }^\circ\text{C}$ de 7 saat boyunca kurutulmuştur. Elde edilen elektrotun elektrokimyasal işlemleri 1M KOH çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. Galvanostatik şarj/deşarj testi sonucunda, spesifik kapasitansı 2 A/g için 397 F/g bulunmuştur. Enerji ve güç yoğunluğu ise sırasıyla 3.53 Wh/kg ve 198.5 W/kg bulunmuştur. 300 döngü sonunda bu malzemenin kapasitansında %73 azalma görülmüştür. Yüksek miktarda alüminyum katkısı ile bu oranın %12 ye kadar düştüğü gözlenmiştir.

B. Bhujun ve arkadaşları [25], üç farklı geçiş metalini $\text{CuCoFe}_2\text{O}_4$, $\text{NiCoFe}_2\text{O}_4$ ve $\text{NiCuFe}_2\text{O}_4$ şeklinde sol-jel yöntemi kullanarak sentezlemişlerdir ve yapısal özelliklerini, yüzey morfolojisi özelliklerini ve elektrokimyasal davranışlarını incelemiştir. XRD analizi, tek fazlı spinel ferritin oluşumunu doğrulamıştır. SEM görüntüleri, parçacıkların elektrolit iyonlarının transferini sağlayan gözenekli bir yapıda olduğunu göstermiştir. Elde edilen nanoparçacıklar, karbon siyahı ve PVDF ile 7:2:1 oranında karıştırılarak macun haline getirilmiş ve nitrik asit ile işlem görmüş alüminyum levha üzerine kaplanmıştır. Galvanostatik şarj/deşarj sonrası $\text{CuCoFe}_2\text{O}_4$, $\text{NiCoFe}_2\text{O}_4$ ve $\text{NiCuFe}_2\text{O}_4$ elektrotlarının kapasitansı, 1 A/g akım yoğunluğunda sırasıyla 76.9 F/g, 50 F/g, 44 F/g olarak bulunmuştur.

L. Wang ve arkadaşları [26], inorganik bir tuz olan FeCl_3 ve organik bir çözücü olan etanolamin kullanarak indirgeme ile ince Fe_3O_4 nanoparçacıkları sentezlemişlerdir. Çalışma elektrotu ağırlıkça %80 sentezlenmiş nanoparçacıkları, %10 asetilen siyahı ve %10 PVDF içerecek şekilde hazırlanmıştır ve grafit levha üzerine sürülerek 10 saat boyunca $120\text{ }^\circ\text{C}$ de kurutulmuştur. Elektrokimyasal analizler standart üç elektrotlu hücrede gerçekleştirilmiştir. Hücre, karşıt elektrot olarak platin levha, referans elektrot olarak doymuş kalomel elektrot ve çalışma elektrotu olarak üretilmiş ürünlerden elde edilen elektrottan oluşmaktadır. Ölçümler 1M Na_2SO_3 sulu çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. CV ölçümleri farklı tarama hızlarında -0.9 V-0.1 V aralığında, EIS ölçümleri 0.01 Hz ve 100000 Hz aralığında, GCD

ölçümleri ise 0.4 A/g-10 A/g aralığında farklı akım yoğunluklarında gerçekleştirilmiştir. Ölçümler sonucunda spesifik kapasitansı 0.42 A/g için 83 F/g olarak bulunmuştur. Malzeme 2000 çevrim sonunda kapasitansının tamamını koruyarak mükemmel bir döngüsel kararlılık göstermiştir.

T. Meng ve arkadaşları [27], hammadde olarak CoCl_2 , 1,3,5-Benzenetri karboksilik asit (H_3BTC) ve fenantrolin (PHEN) kullanmıştır ve 500 °C de 3 saat kalsinasyon sonrasında Co_3O_4 nano çubukları elde etmişlerdir. Sentez sonrasında malzemenin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Daha sonra sentezlenen parçacıklar elektrokimyasal testleri gerçekleştirmek amacıyla elektrot haline getirilmiştir. Ağırlıkça %75 sentezlenen parçacıklar, %20 asetilen siyahı ve %5 PTFE kullanılarak hazırlanan iletken çamur nikel köpük üzerine kaplanmıştır ve 70 °C de 12 saat kurutulmuştur. 6 M KOH çözeltisinde, farklı akım yoğunluklarında gerçekleştirilen galvanostatik şarj/deşarj testleri sonucunda spesifik kapasitans 0.1 A/g için 163 F/g olarak bulunmuştur.

D. Dubal ve arkadaşları [28], potansiyodinamik elektrokaplama yöntemi ile paslanmaz çelik üzerinde, karnabahar şeklinde CuO nanoparçacıkları sentemişlerdir. CuO nanoparçacıkları, X-ışını difraktometrisi (XRD), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve Brunauer-Emmett-Vezne (BET) yüzey alanı ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Nanoparçacıkların elektrokimyasal analizleri 1M Na_2SO_4 elektrolitinde gerçekleştirilmiştir. GCD analizi sonrası malzemenin kapasitansı 2 mA/cm² için 162 F/g olarak bulunmuştur. 2000 çevrim sonrasında malzemenin kapasitansında yalnızca %19 oranında azalma meydana gelmiştir.

L. Lv ve arkadaşları [29], çöktürme yöntemi kullanarak CoFe_2O_4 nanoparçacıkları elde etmişlerdir. CoFe_2O_4 nanoparçacıklarının CV eğrileri -1V-0.5V aralığında elde edilmiştir. Bu eğride gözlenen redoks çiftleri CoFe_2O_4 elektrotlarının südokapasitif özellik gösterdiğini doğrulamaktadır. Burada 2 mV/s-50 mV/s aralığında gerçekleştirilen ölçümler sonucunda kapasitans 44 F/g-13 F/g aralığında değişmektedir. 200 çevrim sonunda malzeme kapasitansını %68.7 oranında koruyabilmiştir.

M. Zhu ve arkadaşları [30], solvotermal yöntem kullanarak nano küre şeklinde CuFe_2O_4 nanoparçacıkları üretmişlerdir. Sentez işlemi $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaAc ve polivinilpirolidon kullanarak gerçekleştirilmiştir. Bu hammadde etilen glikol içerisinde çözündürüldükten sonra karışım, teflon astarlı otoklav içine kapatılmıştır ve 24 saat boyunca 160 °C de bekletilmiştir. Karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, çökelti miknatis yardımıyla toplanmıştır. Elde edilen ürünler saf su ve alkol kullanılarak yıkanmış ve vakum

altında kurutulmuştur. Elektrokimyasal ölçümler, ağırlıkça %70 oranında CuFe_2O_4 nanoparçacıkları, %15 asetilen siyahı ve %15 PVDF içeren çamurun nikel köpük üzerine sürülmesinin ardından 1 M KOH çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen galvanostatik şarj deşarj işleminin ardından, elektrotun spesifik kapasitansı 0.6 A/g için 289.5 F/g olarak bulunmuştur.

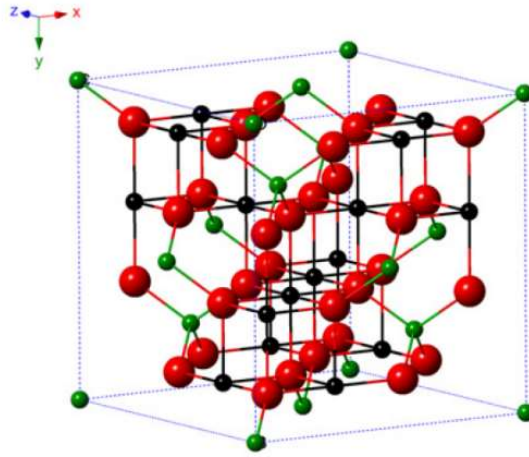
A. Pendashteh ve arkadaşları [31], oksitleyici olarak nitrat tuzlarını ve yakıt olarak üre kullanarak çözelti yanma sentezi ile CuCo_2O_4 nanoparçacıkları üretmişlerdir. Nanoparçacıklar uygun bir karışım haline getirilerek nikel üzerine sürülmüştür ve elektrokimyasal testleri 3 M KOH çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. Galvanostatik şarj/deşarj testi sonucunda malzemenin spesifik kapasitansı 2 A/g akım yoğunluğu için 280 F/g olarak bulunmuştur.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Çözelti Yanma Sentezi ile Nanoparçacık Üretimi

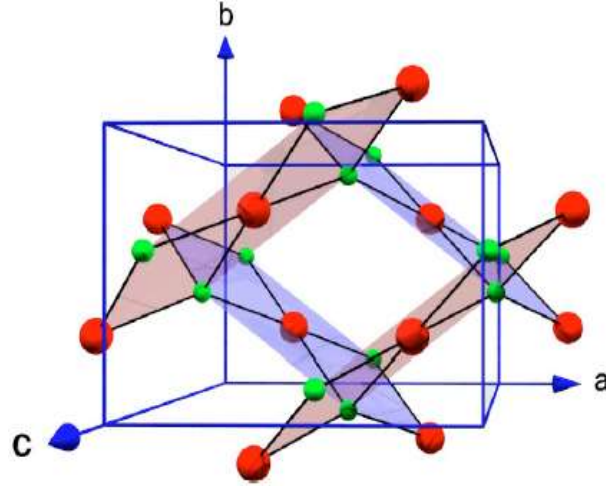
Fe_3O_4 , Co_3O_4 , CuO , CoFe_2O_4 , CuFe_2O_4 , CuCo_2O_4 , $\text{CuCoFe}_2\text{O}_4$ nanoparçacıkları çözelti yanma senteziyle üretilmiştir. Belirtilen nanoparçacıkların tamamı yakıt olarak glisin ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) kullanılarak üretilmiştir.

Çözelti yanma sentezi ile elde edilen Fe_3O_4 , Co_3O_4 , CoFe_2O_4 , CuFe_2O_4 , CuCo_2O_4 , $\text{CuCoFe}_2\text{O}_4$ spinel yapıya sahiptir. Bu yapıya örnek olarak Fe_3O_4 'ün kristal yapısı Şekil 2.1'de gösterilmiştir. Şekilde siyah olarak gösterilen küreler Fe^{+2} , yeşil olanlar Fe^{+3} ve kırmızı olanlar O^{2-} iyonlarını temsil etmektedir.



Şekil 2.1. Fe_3O_4 'ün kristal yapısı [39].

Çözelti yanma senteziyle üretilen CuO nanoparçacıkları ise monoklinik yapı göstermektedir. CuO 'nun gösterdiği monoklinik yapı Şekil 2.2'de gösterilmiştir. Şekilde kırmızı olarak gösterilen küreler bakır iyonlarını, yeşil olarak gösterilen küreler ise oksijen iyonlarını temsil etmektedir.



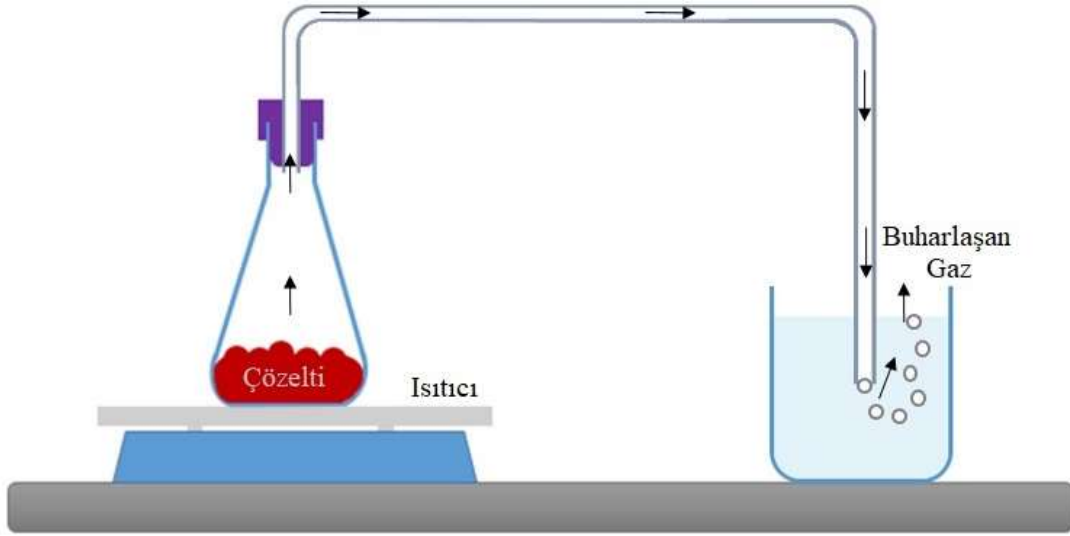
Şekil 2.2. CuO'nun kristal yapısı [40].

2.1.1. Fe₃O₄ Nanoparçacıklarının Üretimi

Çözelti yanma sentezi ile Fe₃O₄ nanoparçacıkları elde etmek için Fe(NO₃)₃·9H₂O ve glisin kullanılmıştır. Fe₃O₄ nanoparçacıklarının çözelti yanma işlemi ile üretilmesindeki önemli problemlerden biri havadaki oksijen sebebiyle Fe⁺² nin Fe⁺³ e oksidasyonudur (Eşitlik 2.1).

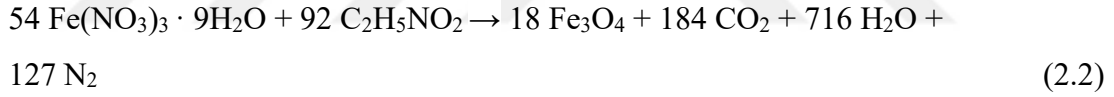


Fe₂O₃ nanoparçacıklarının oluşmasını engellemek amacıyla çözeltinin havayla temasını kesmek için cam borudan yapılmış basit bir sistem tasarlanmıştır. Tasarlanan sistem Şekil 2.3'te gösterilmiştir.



Şekil 2.3. İzole edilmiş ortamda nanoparçacık üretmek için kullanılan sistem

Kullanılacak olan nitrat ve glisin bileşimini belirlemek için, oksitleyici ve yakıtın valans değerleri kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda meydana gelen redoks reaksiyonu Eşitlik 2.2’de gösterilmiştir:



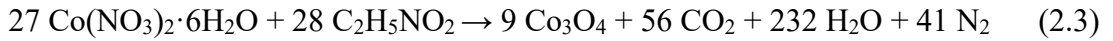
Eşitlik 2.2’de gösterilen denkleme göre $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ve glisin 1:1.7 oranında kullanılmıştır. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ve glisin 50 ml saf suda karıştırıldıktan sonra çözelti ısıtıcı tabla kullanılarak 300 °C’ye ısıtılmıştır. Çözeltinin ısınmasıyla buharlaşma başlamıştır ve oluşan gazlar cam boru aracılığıyla içerisinde su bulunan bir behere yönlendirilmiştir. Şekil 2.4’te gösterildiği gibi buharlaşmanın ardından jelimsi sıvı yanmaya başlamıştır. Yanma, alev çıkarmadan içten yanma şeklinde (smouldering) gerçekleşmiştir ve hacimli Fe_3O_4 nanoparçacıkları elde edilmiştir.



Şekil 2.4. Fe₃O₄ nanoparçacıklarının üretimi esnasında gerçekleşen yanma

2.1.2. Co₃O₄ Nanoparçacıklarının Üretimi

Co₃O₄ nanoparçacıkları, oksitleyici olarak Co(NO₃)₂·6H₂O ve yakıt olarak glisin kullanılmasıyla elde edilmiştir. Co₃O₄ nanoparçacıkları Eşitlik 2.3'te gösterilen reaksiyon sonucunda elde edilmiştir. Reaksiyondan yola çıkarak Co(NO₃)₂·6H₂O ve glisin 1:1.03 oranlarında kullanılmıştır. Belirlenen oranlarda hazırlanan malzemeler 50 ml saf suda karıştırılmıştır ve ısıtıcıda 300 °C'ye kadar ısıtılmıştır. Buharlaşmanın ardından çözelti uygun adyabatik koşulları sağladığında yanma işlemi başlamıştır. Yanma işlemi duman çıkararak içten yanma şeklinde gerçekleşmiştir. Elde edilen nanoparçacıklar kül fırın kullanılarak 600 °C'de 2 saat boyunca kalsine edilmiştir ve istenen kristal yapıdaki Co₃O₄ nanoparçacıkları elde edilmiştir. Çözelti yanma sentezi sonucu elde edilen Co₃O₄ nanoparçacıkları Şekil 2.5'te gösterilmiştir.

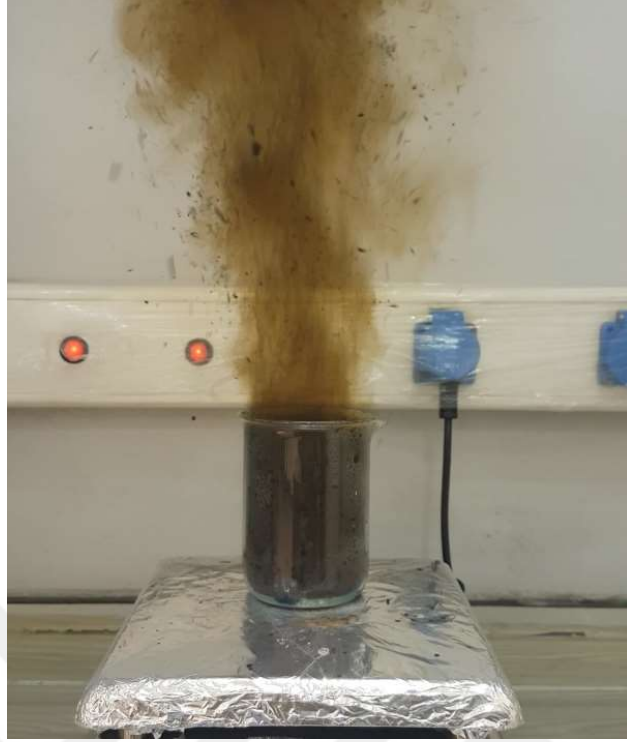




Şekil 2.5. Çözelti yanma sentezi sonucu elde edilen Co_3O_4 nanoparçacıkları

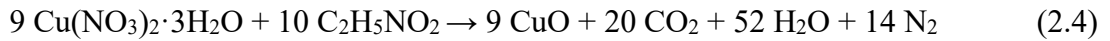
2.1.3. CuO Nanoparçacıklarının Üretimi

CuO nanoparçacıkları $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve glisin kullanılarak çözelti yanma sentezi yöntemiyle elde edilmiştir. Çözelti yanma işlemi sırasında gerçekleşecek olan, Eşitlik 2.4'te gösterilen redoks reaksiyonundan elde edilen stokiometrik oran (1:1.1) kullanarak reaksiyon gerçekleştirildiğinde istenen kristal yapı elde edilmemiştir. Bu nedenle yakıt bakımından zayıf olan ve sonucunda CuO nanoparçacıklarının elde edilmesini sağlayan 1:0.5 oranı kullanılmıştır. 1:0.5 oranında hazırlanan malzemeler 50 ml saf suda karıştırılmıştır ve 300 °C'ye ısıtılmıştır. Buharlaştırmanın ardından jel haline dönüşen çözeltide Şekil 2.6'da gösterildiği gibi yanma başlamıştır.



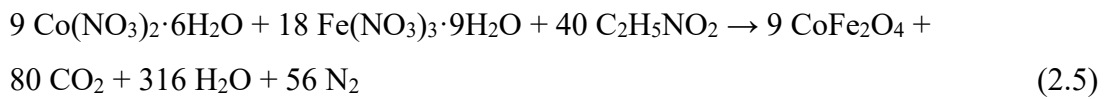
Şekil 2.6. CuO nanoparçacıklarının üretimi

Yanma işlemi alev çıkarmadan, yüksek miktarda gaz çıkışı ile gerçekleşmiştir. Elde edilen nanoparçacıklar, kalıntıları gidermek amacıyla kül fırında 700 °C’de 2 saat kalsine edilmiştir.



2.1.4. CoFe₂O₄ Nanoparçacıklarının Üretimi

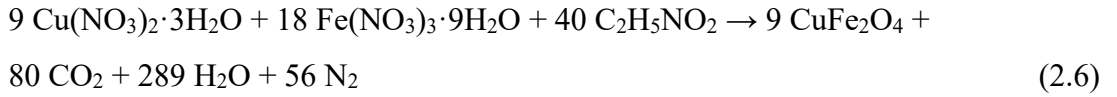
Çözelti yanma yöntemi ile CoFe₂O₄ nanoparçacıkları elde etmek için Co(NO₃)₂·6H₂O, Fe(NO₃)₃·9H₂O ve glisin kullanılmıştır. Aşağıda gösterilen Eşitlik 2.5’ten yola çıkarak belirtilen hammaddeler sırasıyla 1:2:4.4 oranında kullanılmıştır.



Oksitleyiciler ve yakıt belirtilen oranda 50 ml saf suda karıştırılmıştır ve 300 °C'ye ısıtılmıştır. Çözelti jelleşmenin ardından yanmaya başlamıştır ve yanma, içten yanma şeklinde gerçekleşmiştir. Üretilen nanoparçacıklar kül fırın kullanılarak 800 °C'de 1 saat süre ile kalsine edilmiştir ve istenen kristal yapıda nanoparçacıklar elde edilmiştir.

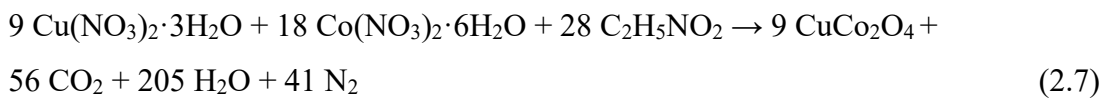
2.1.5. CuFe₂O₄ Nanoparçacıklarının Üretimi

CuFe₂O₄ nanoparçacıklarını çözelti yanma senteziyle üretmek için Cu(NO₃)₂·3H₂O, Fe(NO₃)₃·9H₂O ve glisin kullanılmıştır. Çözelti yanma işlemi sırasında gerçekleşen reaksiyondan (Eşitlik 2.6) yola çıkarak, CuFe₂O₄ yapısı elde etmek için farklı oranlar kullanılmıştır. Sonuç olarak, CuFe₂O₄ yapısının elde edilmesini sağlayan 0.75:2.25:4.4 oranı kullanılmıştır. Ancak CuFe₂O₄'ün X-ışınları kırınım analizi incelendiğinde, kırınım deseninde ayrıca Fe₂O₃ fazının oluşumu gözlenmiştir. Bu oluşumu engellemek amacıyla Fe₃O₄ nanoparçacıklarının üretimi için tasarlanmış olan kapalı sistem CuFe₂O₄ nanoparçacıklarının üretimi için de kullanılmıştır. Hazırlanan çözelti 300 °C'ye ısıtılmıştır ve bu esnada buharlaşma meydana gelmiştir. Buharlaşan gazlar cam boru aracılığıyla içi su dolu olan kaba yönlendirilmiştir. Yanma esnasında büyük miktarda gaz çıkışı meydana gelmiştir ve içten yanma ile nanoparçacık oluşumu gerçekleşmiştir.



2.1.6. CuCo₂O₄ Nanoparçacıklarının Üretimi

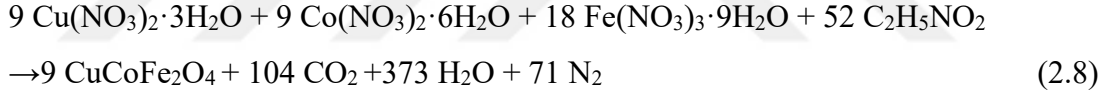
CuCo₂O₄ nanoparçacıklarını çözelti yanma sentezi ile üretmek için Cu(NO₃)₂·3H₂O, Co(NO₃)₂·6H₂O ve glisin kullanılmıştır. Çözelti yanma sentezi sırasında meydana gelen redoks reaksiyonundan (Eşitlik 2.7) yola çıkarak 1:2:3.1 oranında hazırlanan hammaddeler 50 ml saf suda karıştırılmıştır.



Homojen bir hale gelen çözelti ısıtıcı tabla ile 300 °C'ye ısıtılmıştır. Jel haline gelen çözelti yüksek miktarda gaz ve alev çıkararak yanmıştır. Üretilen CuCo₂O₄ nanoparçacıkları, kül fırın yardımıyla 500 °C'de 2 saat boyunca kalsine edilmiştir.

2.1.7. CuCoFe₂O₄ Nanoparçacıklarının Üretimi

Çözelti yanma sentezi yöntemiyle CuCoFe₂O₄ kimyasal formülüne sahip nanoparçacıklar elde etmek için oksitleyici olarak bakır nitrat trihidrat (Cu(NO₃)₂·3H₂O), kobalt nitrat heksahidrat (Co(NO₃)₂·6H₂O), demir nitrat nonahidrat (Fe(NO₃)₃·9H₂O) ve yakıt olarak glisin (C₂H₅NO₂) kullanılmıştır. CuCoFe₂O₄ nanoyapısını elde etmek için Eşitlik 2.8'de (stokiyometrik oran) gösterilen reaksiyondan yola çıkarak çözelti yanma senteziyle nanoparçacık elde edilmeye çalışılmıştır. Ancak, hammaddeler eşitlikte belirtilen oranlarda kullanıldığında tek fazlı CuCoFe₂O₄ yapısı elde edilememiştir. Bu nedenle Cu_xCo_{2-x}Fe₂O₄ kimyasal formülü göz önünde bulundurularak ve farklı oranlarda hammaddeler kullanarak tek fazlı CuCoFe₂O₄ yapısını ortaya çıkaran oran belirlenmiştir.



CuCoFe₂O₄ nanoparçacıkları elde etmek için Cu(NO₃)₂·3H₂O, Co(NO₃)₂·6H₂O, Fe(NO₃)₃·9H₂O ve C₂H₅NO₂ öncül malzemelerinden sırasıyla 0.75:1.25:2:5.7 oranlarında kullanılmıştır. Hammaddeler 50 ml saf suda manyetik karıştırıcı kullanılarak karıştırılmıştır. Karıştırmanın ardından çözelti 300 °C'ye ısıtılmıştır. Isıtma ile gerçekleşen buharlaşmanın ardından çözeltide jelimsi oluşum gözlenmiştir. Daha sonra, jel yüksek miktarda gaz ve alev çıkararak yanmaya başlamıştır. Bu işlemin ardından hacimli CuCoFe₂O₄ nanoparçacıkları elde edilmiştir. Elde edilen nanoparçacıklar, yanma sırasında oluşan kalıntılardan kurtulmak ve istenen kristal yapıyı elde etmek için kül fırın kullanılarak 600 °C'de 2 saat boyunca kalsine edilmiştir.

2.2. Elektrotların Hazırlanması

Çözelti yanma senteziyle elde edilen Fe_3O_4 , Co_3O_4 , CuO , CoFe_2O_4 , CuFe_2O_4 , CuCo_2O_4 , $\text{CuCoFe}_2\text{O}_4$ nanoparçacıkları elektrokimyasal ölçümleri gerçekleştirmek amacıyla elektrot yapımında kullanılmıştır. Üretilen nanoparçacıklar, aktif karbon ve polivinil alkol (PVA) ile ağırlıkça %80, %10 ve %10 oranında saf suda karıştırılmıştır. Hazırlanan karışım çamur haline geldikten sonra 1 cm^2 alana sahip nikel köpük üzerine ince bir tabaka şeklinde sürülmüştür. Hazırlanan elektrotlar 90°C de 12 saat boyunca kurutulmuştur.

2.3. Yapısal ve Elektrokimyasal Karakterizasyon Teknikleri

Bu çalışmada elde edilen nanoparçacıkların yapısal karakterizasyonu X-Işınları difraktometresi (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Üretilen nanoparçacıklarda mevcut olan fazlar X-Işınları difraktometresi (PANalytical - X'Pert³ Pro) kullanılarak belirlenmiştir. Nanoparçacıkların ortalama kristal boyutu Debye-Scherrer formülü (2.9) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.9)$$

Bu formülde D ortalama kristal boyutunu (nm), k şekil faktörünü (0.9), λ X-ışını dalga boyunu ($\text{\AA}$), β x-ışını kırınımı sonucunda elde edilen pikin yarı yükseklikteki genişliğini (rad), θ düzlemin gözlemlendiği Bragg açısını (rad) temsil etmektedir.

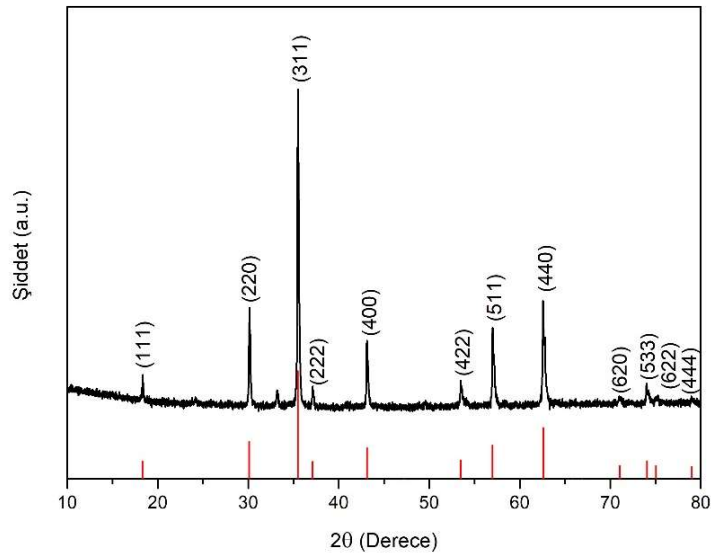
Nanoparçacıkların morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (Zeiss EVO LS10) kullanarak incelenmiştir.

Elektrotlar hazırlandıktan sonra elektrokimyasal performans testleri Gamry Reference 3000 Potensiyostat/Galvanostat cihazı ile üç elektrotlu bir hücre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elektrotların döngüsel voltametri, galvanostatik şarj/deşarj ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi testleri 3 M KOH çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu testlerde çalışma elektrotu olarak hazırlanan elektrotlar, referans elektrotu olarak civa/civa oksit (Hg/HgO) ve karşıt elektrot olarak platin (Pt) tel kullanılmıştır.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

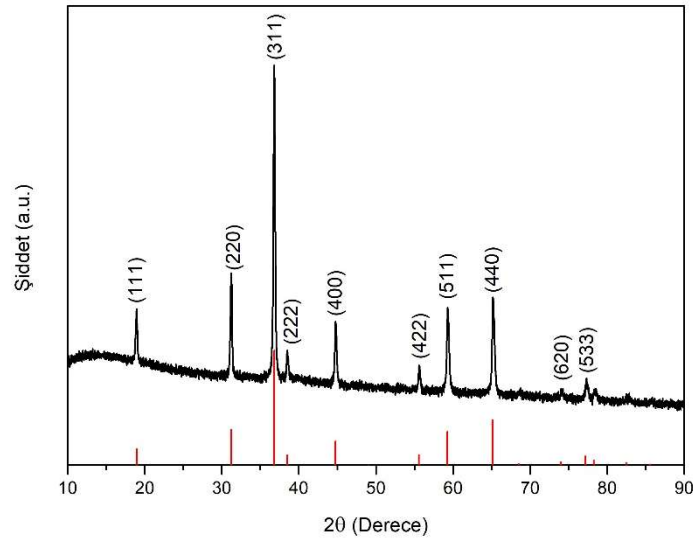
3.1. Elde Edilen Nanoparçacıkların XRD Analizleri

Çözelti yanma senteziyle üretilen Fe_3O_4 , Co_3O_4 , CuO , CoFe_2O_4 , CuFe_2O_4 , CuCo_2O_4 , $\text{CuCoFe}_2\text{O}_4$ nanoparçacıklarının X-ışınları kırınım (XRD) analizleri gerçekleştirilmiştir ve sonuçlar Şekil 3.1 ile Şekil 3.7 arasında verilmiştir. Şekil 3.1’de Fe_3O_4 nanoparçacıklarının XRD desenleri, kırınım açısına bağlı olarak kırınım düzlemleri ile birlikte gösterilmiştir. 18.30, 30.11, 35.47, 37.10, 43.10, 53.48, 57.01, 62.60, 71.02, 74.06, 75.06 ve 79.03 derecelerindeki pikler sırasıyla $\text{Fd}3\text{m}$ uzay grubuna sahip kübik Fe_3O_4 ’ün (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440), (620), (533), (622) ve (444) yansımalarını simgeler. Elde edilen XRD sonuçlarının, XRD cihazının veri tabanında bulunan ICDD:98-008-2237 numaralı referans (Şekil 3.1’de bulunan kırmızı çizgiler) ile örtüştüğü görülmektedir. Debye-Scherrer formülü kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda ortalama kristalin boyutu 367 nm olarak bulunmuştur. XRD sonuçları göz önünde bulundurulduğunda Fe_3O_4 ’e ait karakteristik piklerin gözlenmesi, hazırlanan izole edilmiş düzeneğin Fe_3O_4 nanoparçacıklarının elde edilmesinde etkili olduğu görülmüştür.



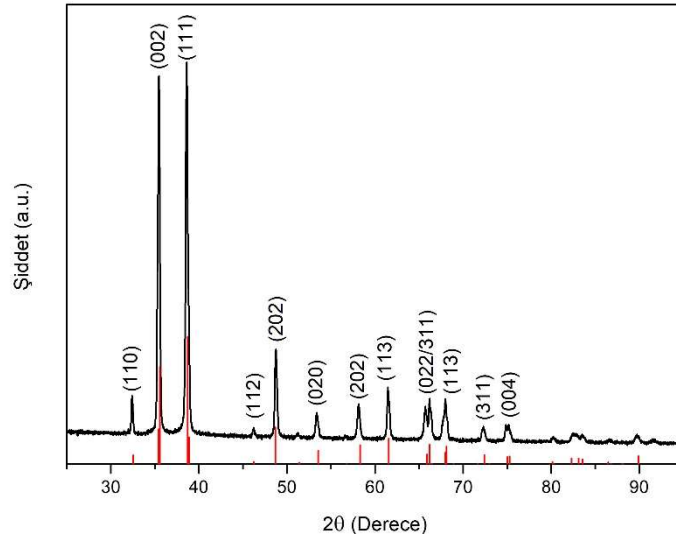
Şekil 3.1. Fe_3O_4 nanoparçacıklarının XRD deseni (Kırmızı çizgiler ICDD: 98-008-2237 numaralı referansı temsil etmektedir.)

Elde edilen Co_3O_4 nanoparçacıklarının kristal yapısının 18.96, 31.21, 36.78, 38.43, 44.73, 55.55, 59.25, 65.11, 73.98 ve 77.19 derecelerine karşılık gelen (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440), (620) ve (533) kristal düzlemlerine ait kırınım pikleri Şekil 3.2’de gösterilmektedir. Kristal yapı, ICDD:98-006-9366 referans numaralı XRD deseni ile örtüşmektedir. Debye-Scherrer formülüne göre hesaplanan ortalama kristalin boyutu 52 nm olarak bulunmuştur.



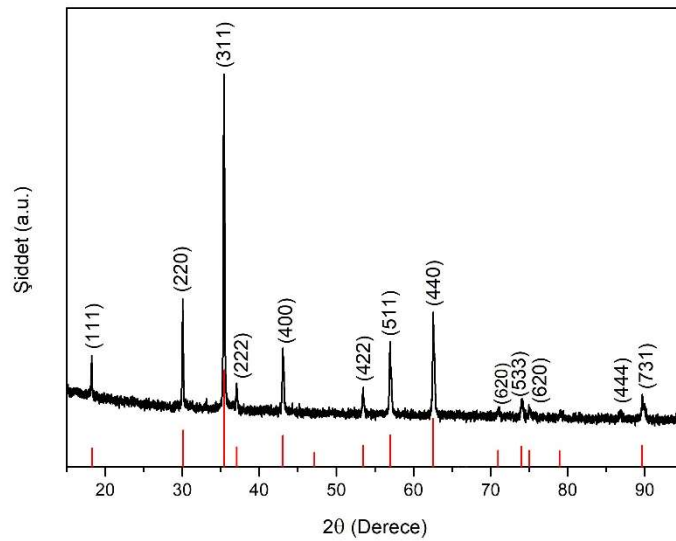
Şekil 3.2. Co_3O_4 nanoparçacıklarının XRD deseni (Kırmızı çizgiler ICDD: 98-006-9366 numaralı referansı temsil etmektedir.)

Çözelti yanma senteziyle üretilen CuO nanoparçacıklarının XRD deseni Şekil 3.3’te gösterilmiştir. 35.52, 39.08, 38.76, 46.30, 58.50, 53.37, 58.50, 61.64, 65.77, 66.43, 68.06, 72.64, 75.21 derecelerine karşılık gelen (110), (002), (111), (112), (202), (020), (202), (113), (022), (311), (113), (311) ve (004) düzlemlerine sahip kristal yapı, ICDD:98-003-1059 numaralı referans ile örtüşmektedir. Elde edilen nanoparçacıkların ortalama kristalin boyutu 168 nm olarak bulunmuştur.



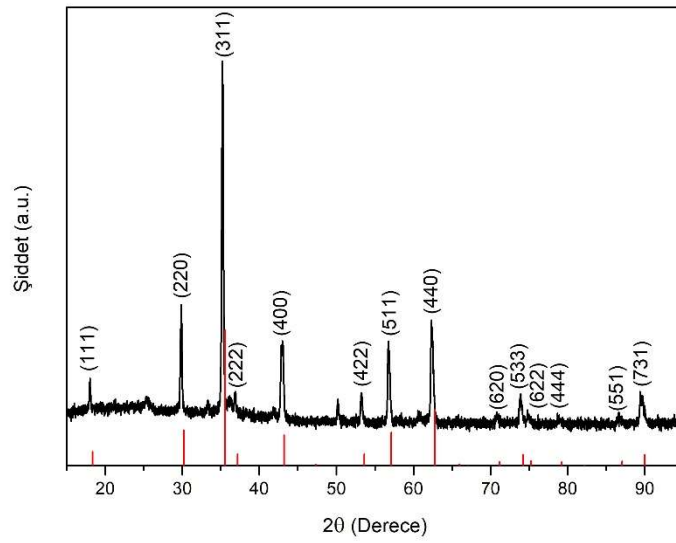
Şekil 3.3. CuO nanoparçacıklarının XRD deseni (Kırmızı çizgiler ICDD: 98-003-1059 numaralı referansı temsil etmektedir.)

Çözelti yanma senteziyle üretilen CoFe_2O_4 nanoparçacıklarının XRD deseni Şekil 3.4'te gösterilmiştir. 18.29, 30.08, 35.43, 37.07, 43.07, 47.15, 53.43, 56.95, 62.54, 65.76, 66.81, 70.95, 73.99, 74.99, 78.95, 89.64 derecelerinde bulunan (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440), (620), (444) ve (731) düzlemlerine karşılık gelen pikler ICDD:98-010-9044 referans numaralı pikler ile örtüşmektedir. Debye-Scherrer formülü kullanılarak hesaplanan ortalama kristalin boyutu 39 nm olarak bulunmuştur.



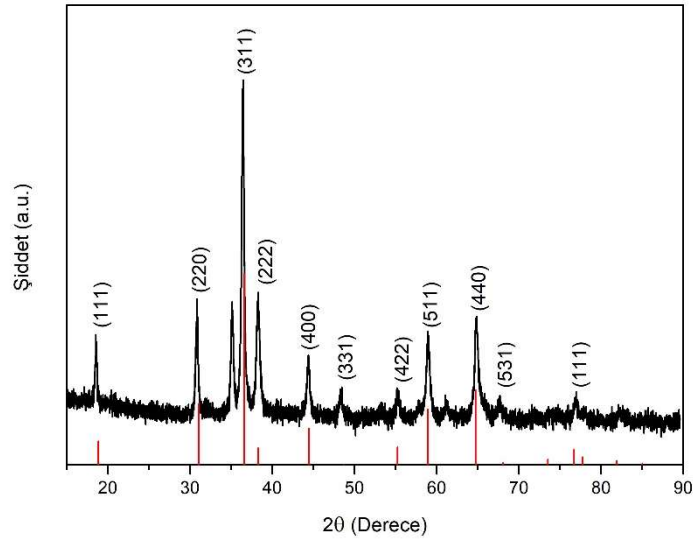
Şekil 3.4. CoFe_2O_4 nanoparçacıklarının XRD deseni (Kırmızı çizgiler ICDD: 98-010-9044 numaralı referansı temsil etmektedir.)

Elde edilen CuFe_2O_4 nanoparçacıklarının XRD deseni Şekil 3.5'te gösterilmiştir. 18.34, 30.17, 35.54, 37.18, 43.20, 53.59, 57.13, 62.74, 71.19, 74.24 75.24, 79.22, 82.17 ve 89.96 derecelerindeki pikler (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440), (620), (533), (622), (444), (551) ve (731) kristal düzlemlerini karşılar ve ICDD:98-003-7429 numaralı referanstaki kırınım pikleri ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Elde edilen nanoparçacıkların ortalama kristalin boyutu Debye-Scherrer formülü kullanılarak hesaplanmıştır ve 199 nm olarak bulunmuştur.



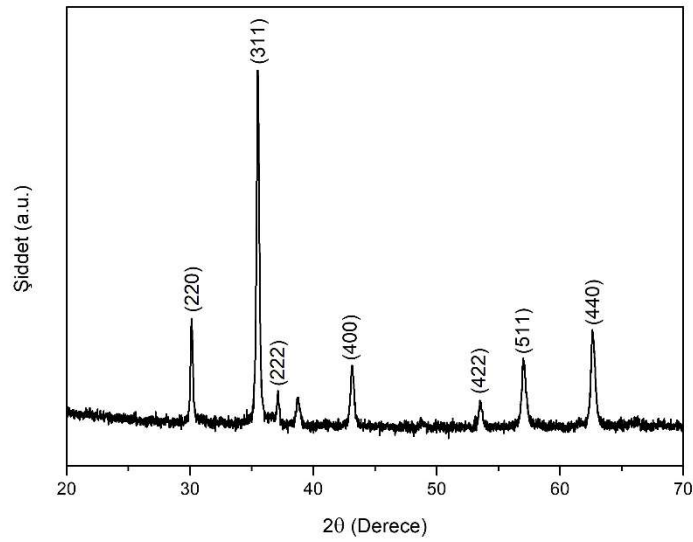
Şekil 3.5. CuFe_2O_4 nanoparçacıklarının XRD deseni (Kırmızı çizgiler ICDD: 98-003-7429 numaralı referansı temsil etmektedir.)

Çözelti yanma senteziyle elde edilen CuCo_2O_4 nanoparçacıklarının XRD sonuçları Şekil 3.6'da gösterilmiştir. ICDD:98-015-0807 numaralı referansta 18.86, 31.05, 36.58, 38.27, 48.72, 55.23, 58.90, 64.73, 68.09 ve 76.71 derecelerinde bulunan (111), (220), (311), (222), (400), (331), (422), (511), (440), (531) ve (111) kristal düzlemlerinin, karşılık gelen kırınım pikleriyle örtüştüğü görülmektedir. Debye-Scherrer formülü kullanılarak ortalama kristalin boyutu hesaplanmıştır ve 41 nm olarak bulunmuştur.



Şekil 3.6. CuCo_2O_4 nanoparçacıklarının XRD deseni (Kırmızı çizgiler ICDD: 98-015-0807 numaralı referansı temsil etmektedir.)

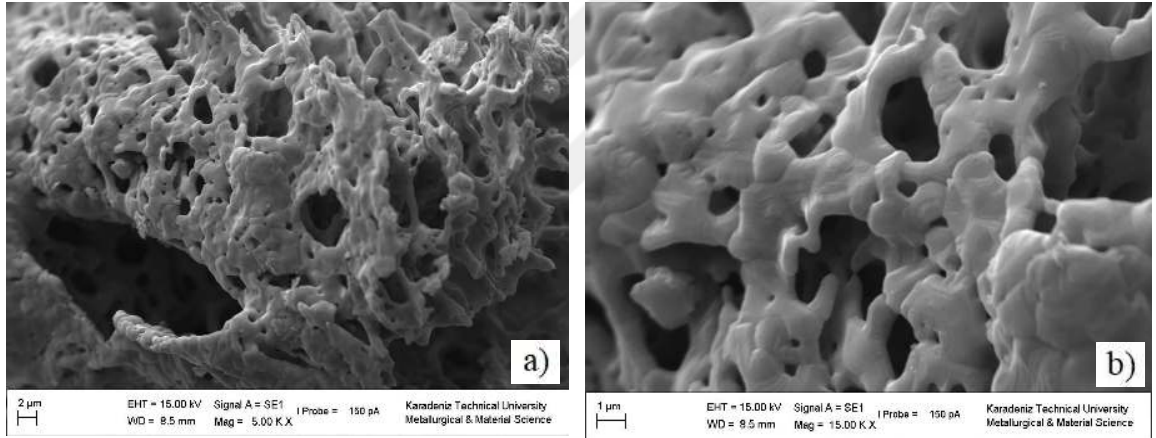
Çözelti yanma senteziyle elde edilen $\text{CuCoFe}_2\text{O}_4$ nanoparçacıklarının XRD sonuçları Şekil 3.7’de gösterilmiştir. Elde edilen pikler literatürle uyum içindedir [32-36]. Nanoparçacıkların ortalama kristalin boyutu Debye-Scherrer eşitliği kullanılarak 48 nm olarak bulunmuştur.



Şekil 3.7. $\text{CuCoFe}_2\text{O}_4$ nanoparçacıklarının XRD deseni

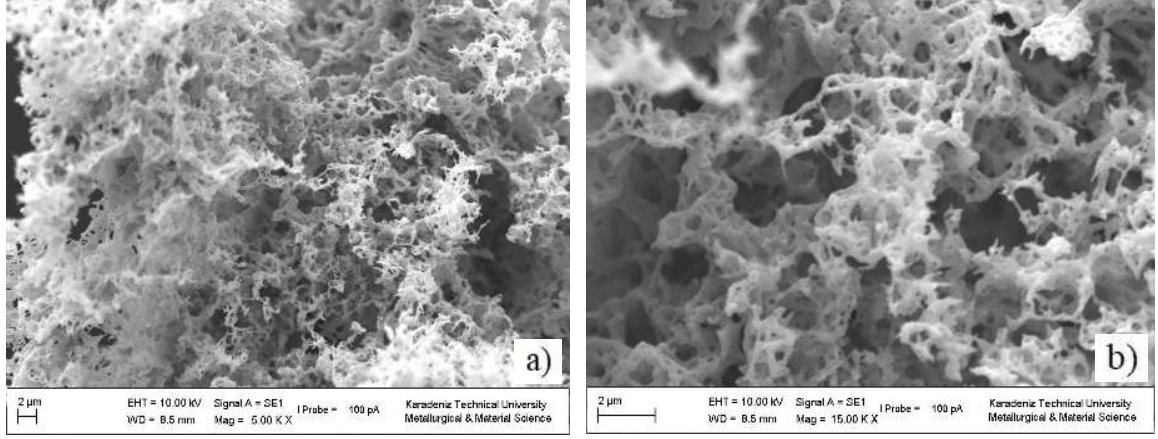
3.2. Elde Edilen Nanoparçacıkların SEM Görüntüleri

Çözelti yanma senteziyle glisin kullanılarak üretilen Fe_3O_4 , Co_3O_4 , CuO , CoFe_2O_4 , CuFe_2O_4 , CuCo_2O_4 , $\text{CuCoFe}_2\text{O}_4$ nanoparçacıklarının taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntüleri Şekil 3.8 ile Şekil 3.14 arasında gösterilmiştir. Şekil 3.8 çözelti yanma senteziyle elde edilen Fe_3O_4 nanoparçacıklarının 5000 ve 15000 büyütmedeki morfolojilerini göstermektedir. Nanoparçacıkların üretimi esnasında glisin kullanılmasıyla yüksek miktarda gaz çıkışının sonucu olarak gözenekli bir yapı meydana gelmiştir. Glisinin (CH_5NO_2) yapısında bulunan $-\text{NH}_2$ grubunun yüksek reaktivitesi sebebiyle gaz halindeki ürünlerin serbest bırakılması kolayca gerçekleşmektedir ve gözenekli bir yapı oluşmuştur. Şekillerden nanoparçacıkların, gözenekli ve süngerimsi yapıya sahip olduğu ve gözenek dağılımının düzenli olmadığı görülmektedir.



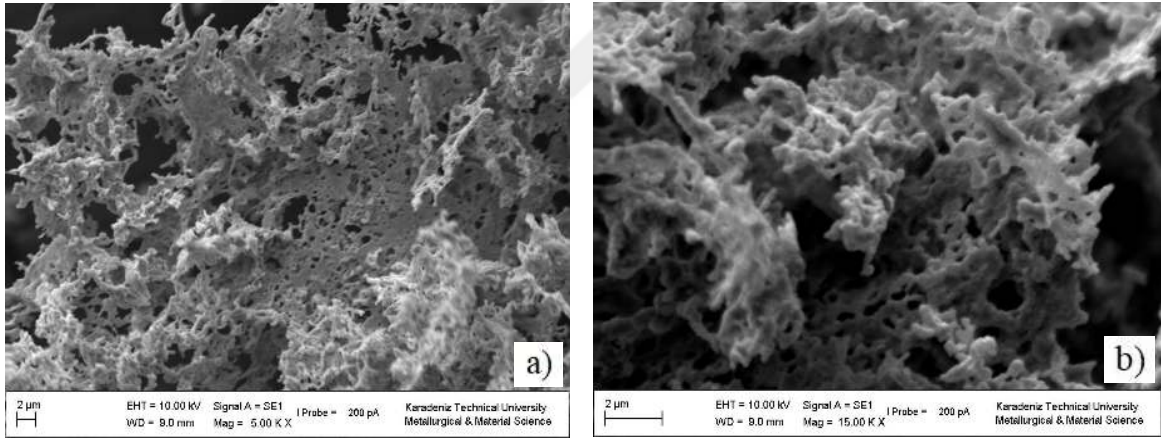
Şekil 3.8. Fe_3O_4 nanoparçacıklarının a) 5Kx ve b) 15Kx büyütmedeki SEM görüntüleri

Şekil 3.9’da Co_3O_4 nanoparçacıklarının SEM fotoğrafları gösterilmiştir. Co_3O_4 nanoparçacıklarının oldukça gözenekli olduğu ve kabarık ağ şeklinde bir morfolojiye sahip olduğu açıkça görülmektedir.



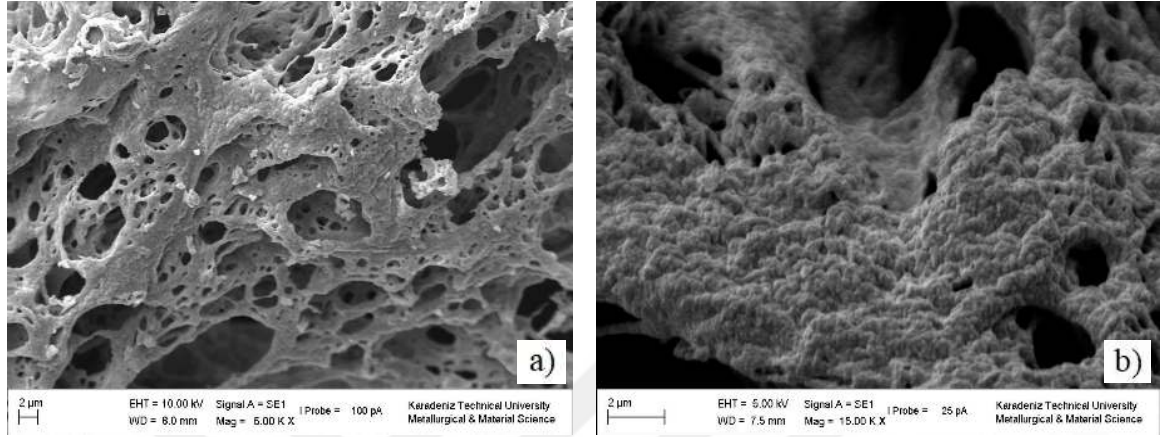
Şekil 3.9. Co_3O_4 nanoparçacıklarının a) 5Kx ve b) 15Kx büyütmedeki SEM görüntüleri

CuO nanoparçacıklarının farklı büyütmelerdeki görüntüleri Şekil 3.10'da gösterilmiştir. Çubuk şeklindeki nanoparçacıkların sıkı bir şekilde aglomere olduğu ve aralarında rastgele dağılmış boşluklar olduğu görülmektedir.



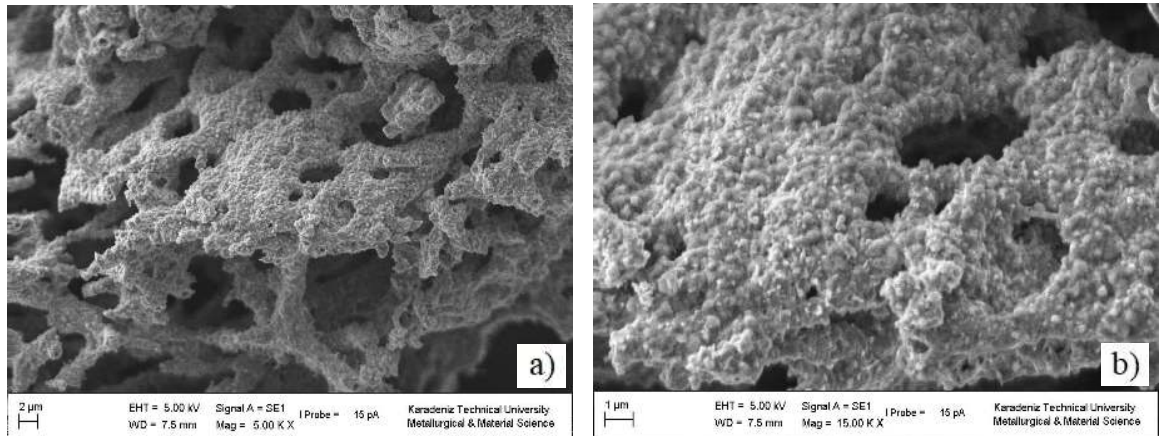
Şekil 3.10. CuO nanoparçacıklarının a) 5Kx ve b) 15Kx büyütmedeki SEM görüntüleri

Şekil 3.11’de CoFe_2O_4 nanoparçacıklarının SEM görüntüleri görülmektedir. Nanoparçacıkların gözenekliliğe sahip olduğu ve köpük şeklindeki yapısıyla aglomere olduğu 15Kx (Şekil 3.11.b) büyütmede açıkça görülmektedir.



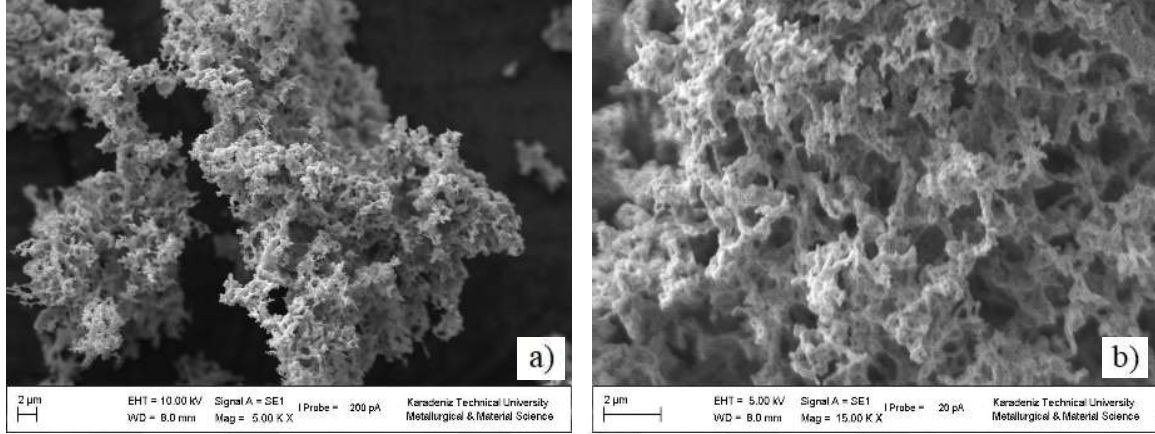
Şekil 3.11. CoFe_2O_4 nanoparçacıklarının a) 5Kx ve b) 15Kx büyütmedeki SEM görüntüleri

CuFe_2O_4 nanoparçacıklarının SEM fotoğrafları Şekil 3.12’de gösterilmiştir. Nanoparçacıkların küresel bir yapıya sahip olduğu ve nanoparçacıkların topaklandığı görülmektedir.



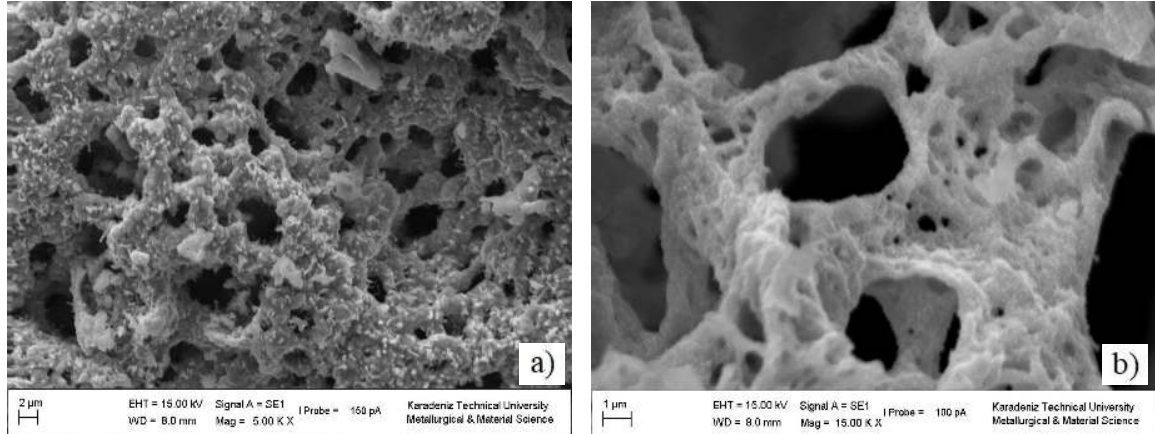
Şekil 3.12. CuFe_2O_4 nanoparçacıklarının a) 5Kx ve b) 15Kx büyütmedeki SEM görüntüleri

CuCo_2O_4 nanoparçacıklarının SEM görüntüleri Şekil 3.13'te gösterilmiştir. Nanoparçacıkların aglomere olduğu ve topakların dağınık biçimde olduğu görülmektedir.



Şekil 3.13. CuCo_2O_4 nanoparçacıklarının a) 5Kx ve b) 15Kx büyütmedeki SEM görüntüleri

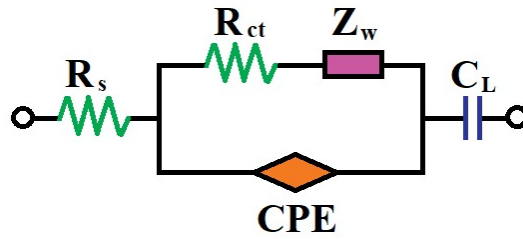
$\text{CuCoFe}_2\text{O}_4$ nanoparçacıklarının SEM fotoğrafları Şekil 3.14'te gösterilmiştir. Nanoparçacıkların çubuk şeklinde ve oldukça topaklanmış bir morfolojiye sahip olduğu görülmektedir.



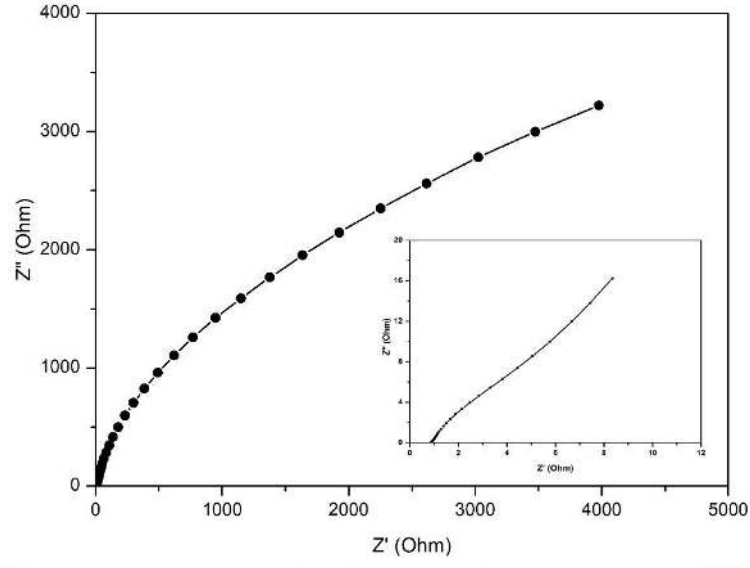
Şekil 3.14. $\text{CuCoFe}_2\text{O}_4$ nanoparçacıklarının a) 5Kx ve b) 15Kx büyütmedeki SEM görüntüleri

3.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi Analizleri

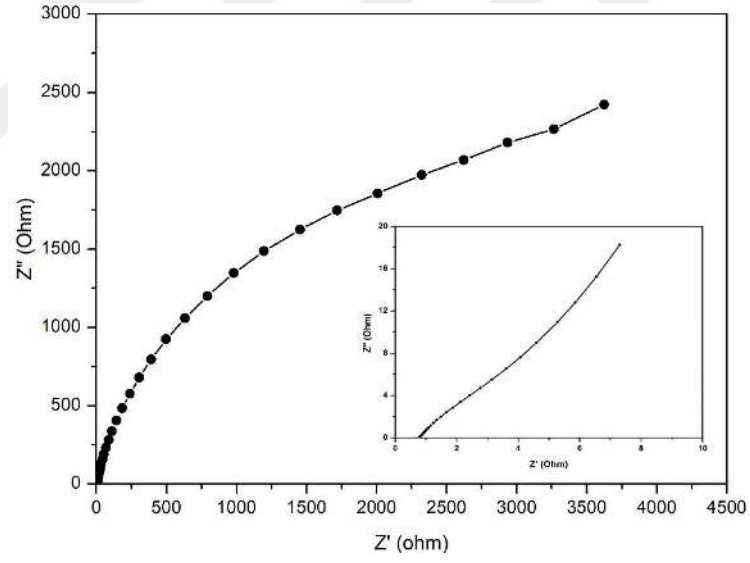
Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) analizi gerçekleştirilerek elde edilen ve reel (Z') ve imajiner (Z'') eksenlerden oluşan Nyquist grafiğinden, elektrot/elektrolit arayüzündeki yük depolama kinetiği hakkında bilgi edinilmektedir. EIS analizleri her bir elektrot için 10^5 Hz- 10^{-2} Hz aralığında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen EIS grafikleri Şekil 3.16 ile Şekil 3.22 arasında gösterilmektedir. Yüksek frekans bölgesi elektrot /elektrolit arayüzündeki yük transfer direncini göstermektedir. Yüksek frekans bölgesinde yarım dairenin oluşumu yüksek yük transfer direncini temsil etmektedir. Düşük frekans bölgesindeki düz çizgi ise iyonik difüzyonu göstermektedir. Düşük frekans bölgesinde bulunan doğrunun dike yakın olması yüksek iyon difüzyonunu ve ideal kapasitif davranışı temsil etmektedir. Empedans eğrilerine ait devre olan Warburg devresi Şekil 3.15'te gösterilmiştir. Devrede R_s elektrolit direncini, R_{ct} arayüzey yük aktarım direncini, Z_w Warburg direncini, CPE sabit faz elementini ve C_L kapasitansı göstermektedir. Warburg eşdeğer devre modeli Şekil 3.16 ve Şekil 3.22 arasında gösterilen empedans eğrileri ile örtüşmektedir.



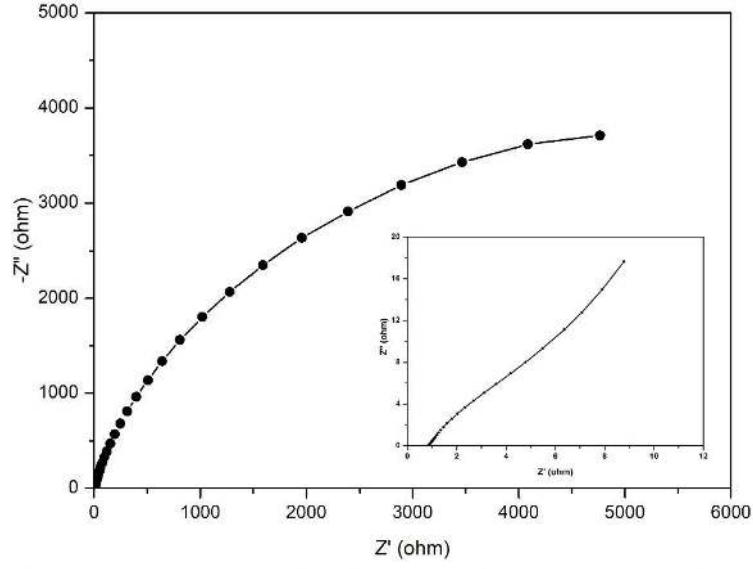
Şekil 3.15. Warburg eşdeğer devresi



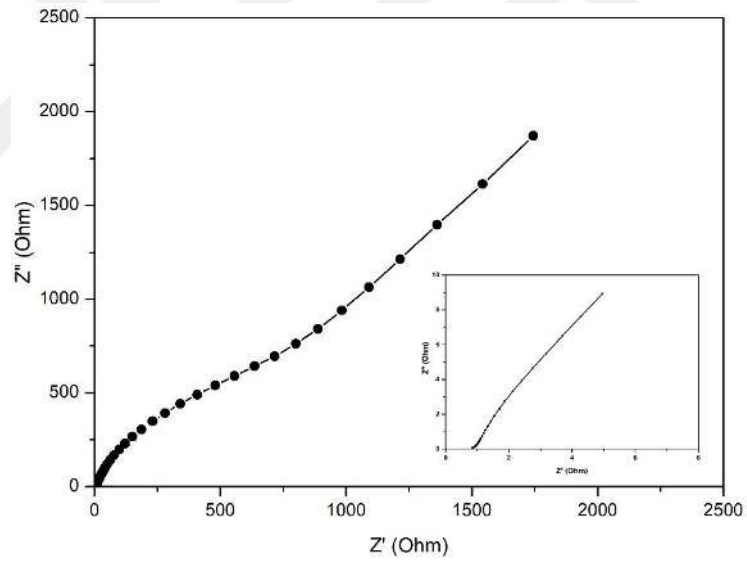
Şekil 3.16. Fe_3O_4 elektrotu için Nyquist grafiği (İçteki grafik Nyquist grafiğinin başlangıcını göstermektedir.)



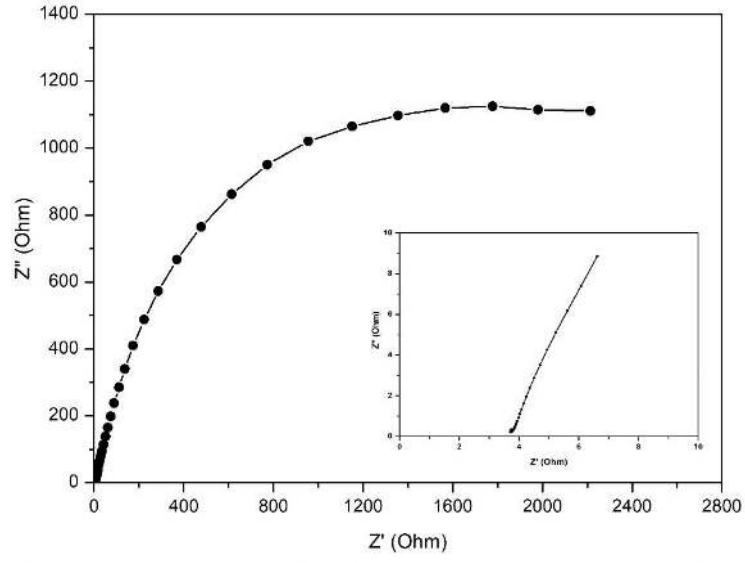
Şekil 3.17. Co_3O_4 elektrotu için Nyquist grafiği (İçteki grafik Nyquist grafiğinin başlangıcını göstermektedir.)



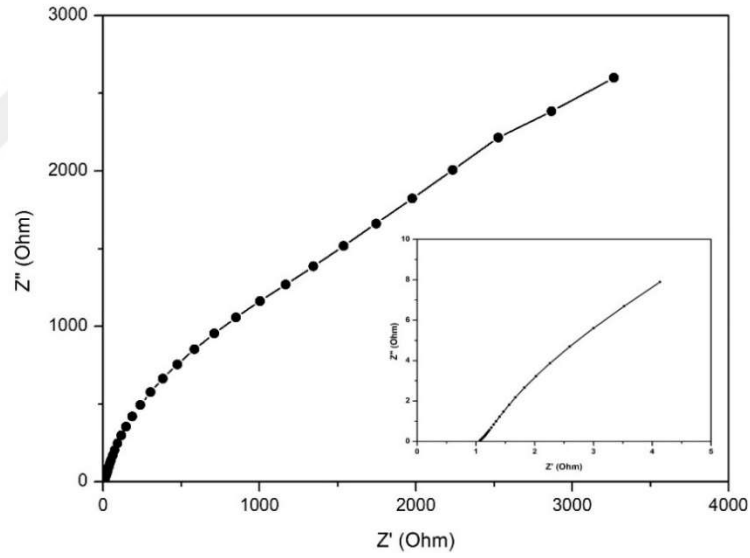
Şekil 3.18. CuO elektrotu için Nyquist grafiği (İçteki grafik Nyquist grafiğinin başlangıcını göstermektedir.)



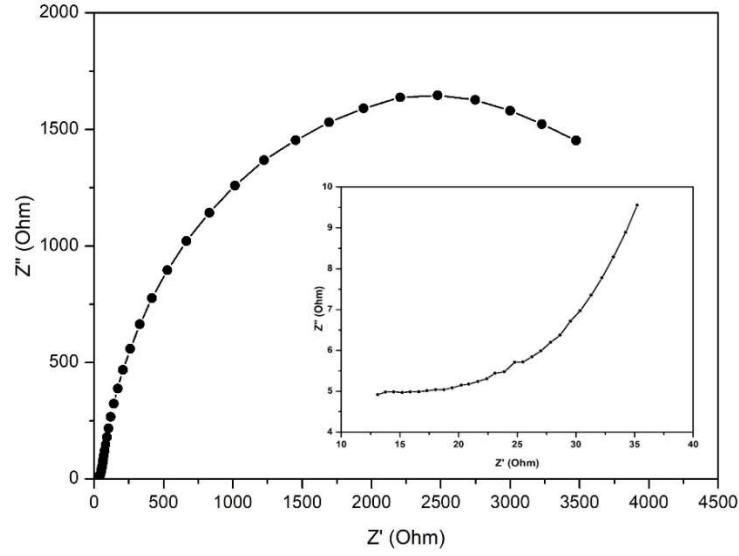
Şekil 3.19. CoFe₂O₄ elektrotu için Nyquist grafiği (İçteki grafik Nyquist grafiğinin başlangıcını göstermektedir.)



Şekil 3.20. CuFe_2O_4 elektrotu için Nyquist grafiği (İçteki grafik Nyquist grafiğinin başlangıcını göstermektedir.)



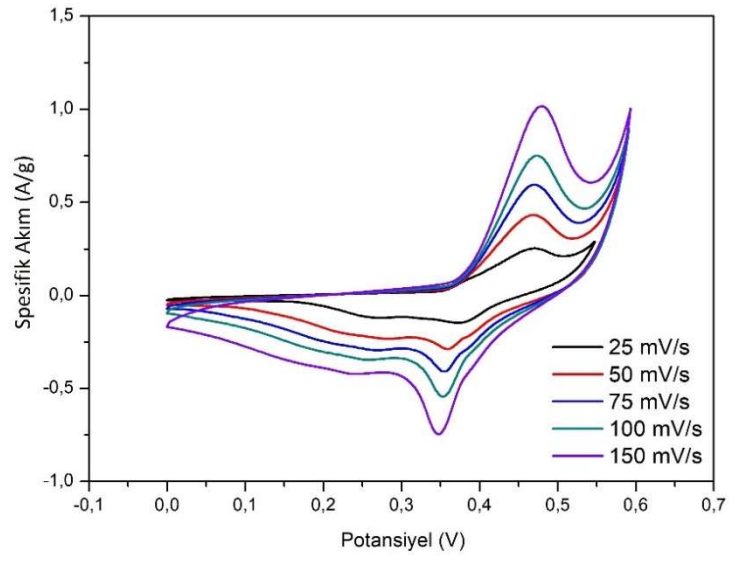
Şekil 3.21. CuCo_2O_4 elektrotu için Nyquist grafiği (İçteki grafik Nyquist grafiğinin başlangıcını göstermektedir.)



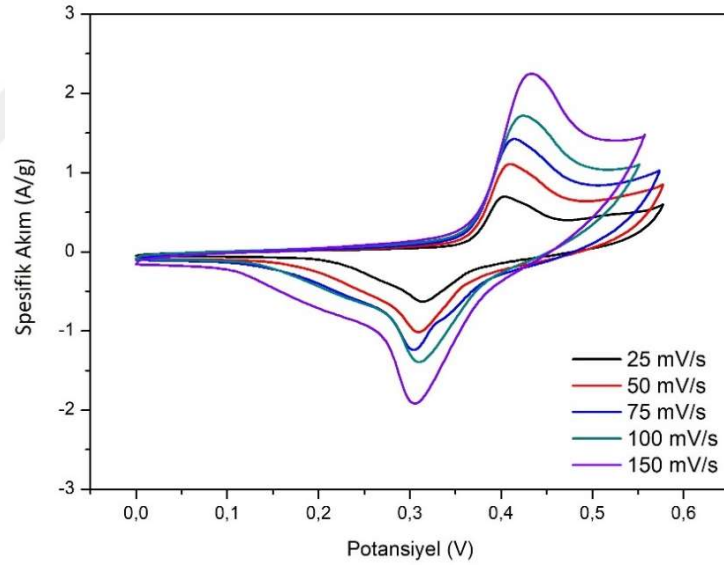
Şekil 3.22. $\text{CuCoFe}_2\text{O}_4$ elektrotu için Nyquist grafiği (İçteki grafik Nyquist grafiğinin başlangıcını göstermektedir.)

3.4. Döngüsel Voltametri Analizleri

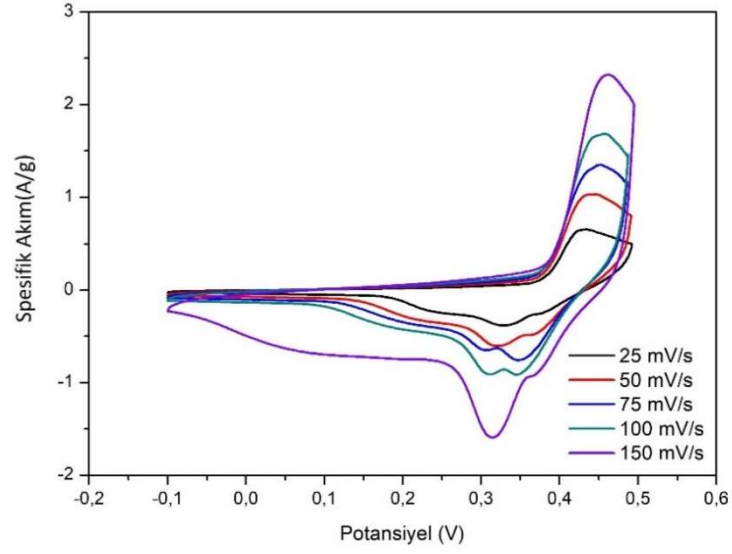
Döngüsel voltametri (CV) analizi, malzemelerin kapasitif davranışını karakterize etmek için gerçekleştirilmiştir. Elde edilen voltamogramlar Şekil 3.23 ile Şekil 3.29 arasında gösterilmiştir. Asimetrik yükseltgenme ve indirgeme pikleri, yarı tersinir redoks tepkimeleri sonucu oluşmaktadır. Döngüsel voltametri ölçümleri, tarama hızının kapasitif davranışa etkisini göstermek amacıyla 25, 50, 75, 100, 150 mV/s olmak üzere farklı tarama hızlarında gerçekleştirilmiştir. Yüksek tarama hızlarında difüzyonun etkisinin daha az olması sebebiyle, tarama hızı arttıkça daha düşük kapasitans değerleri elde edilmektedir.



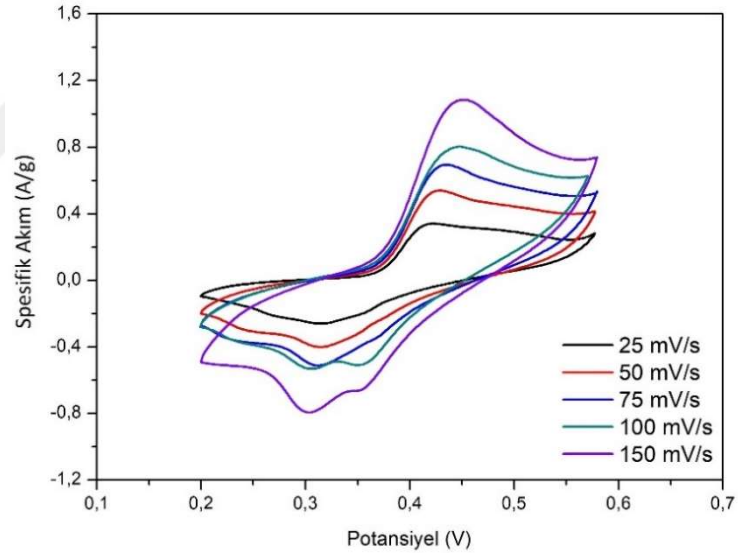
Şekil 3.23. Fe_3O_4 elektrotu için 25, 50, 75, 100, 150 mV/s tarama hızlarındaki voltamogramlar



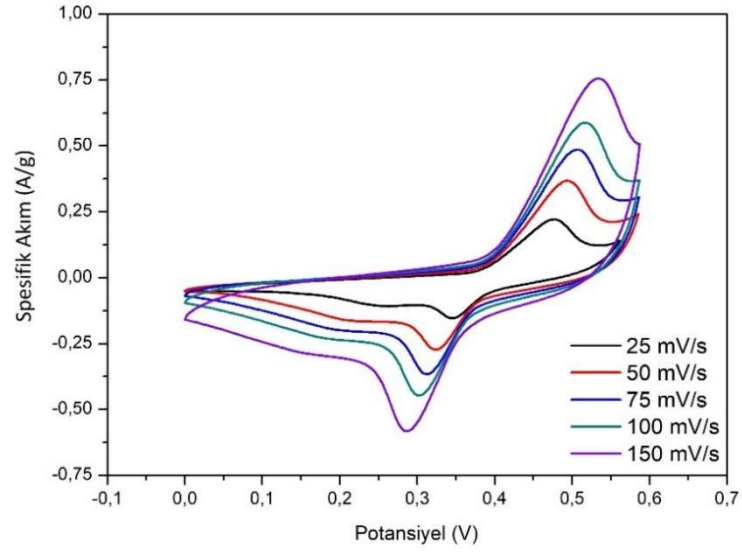
Şekil 3.24. Co_3O_4 elektrotu için 25, 50, 75, 100, 150 mV/s tarama hızlarındaki voltamogramlar



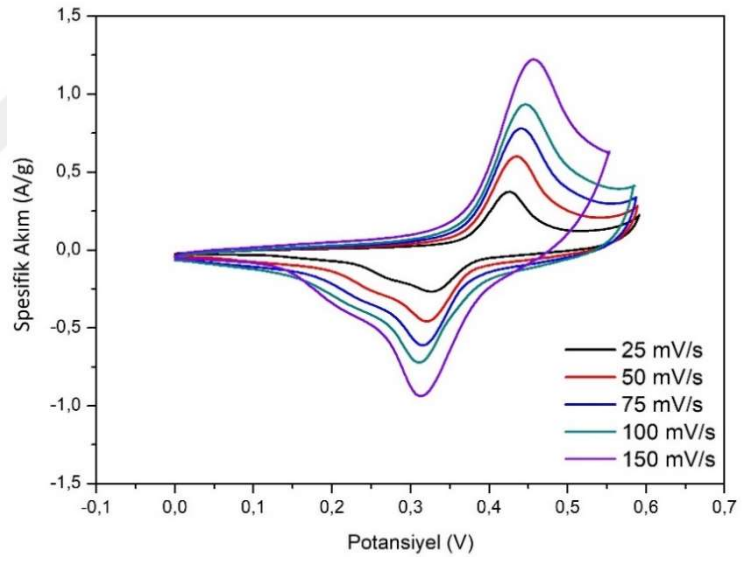
Şekil 3.25. CuO elektrotu için 25, 50, 75, 100, 150 mV/s tarama hızlarındaki voltamogramlar



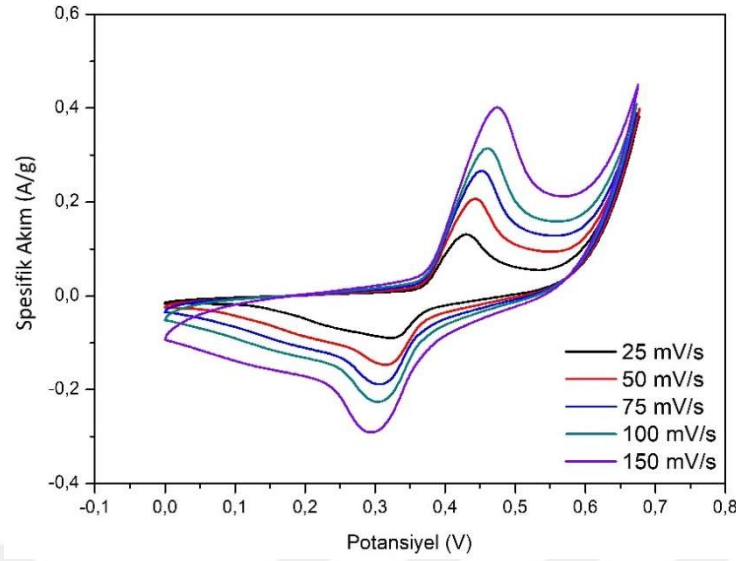
Şekil 3.26. CoFe₂O₄ elektrotu için 25, 50, 75, 100, 150 mV/s tarama hızlarındaki voltamogramlar



Şekil 3.27. CuFe_2O_4 elektrotu için 25, 50, 75, 100, 150 mV/s tarama hızlarındaki voltamogramlar



Şekil 3.28. CuCo_2O_4 elektrotu için 25, 50, 75, 100, 150 mV/s tarama hızlarındaki voltamogramlar

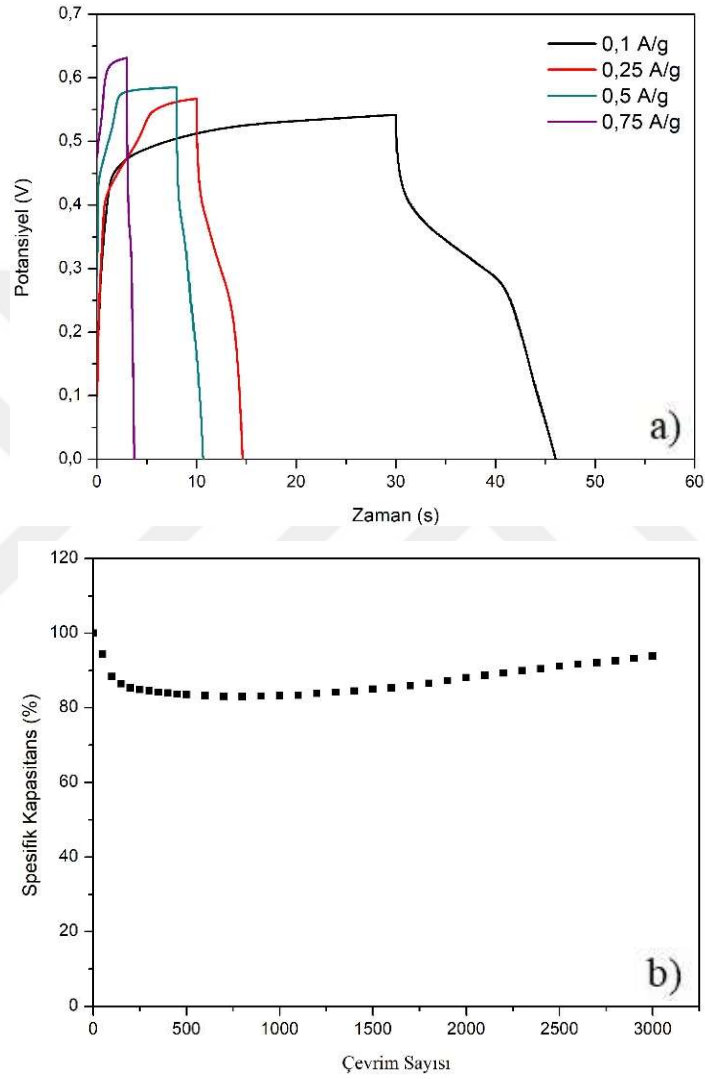


Şekil 3.29. CuCoFe₂O₄ elektrotu için 25, 50, 75, 100, 150 mV/s tarama hızlarındaki voltamogramlar

3.5. Galvanostatik Şarj/Deşarj Analizleri ve Çevrim Stabilesi

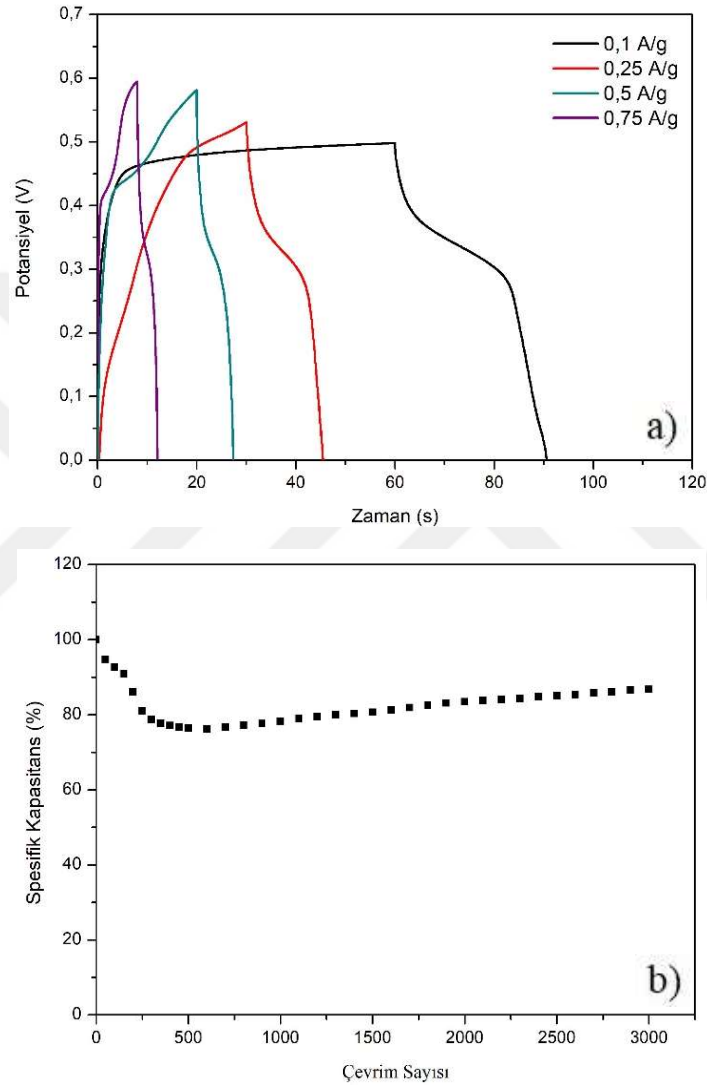
Galvanostatik şarj/deşarj prosesi zamana bağlı potansiyeli gösterir ve süperkapasitörün kapasitansı ve çevrim ömrü hakkında bilgi verir. Galvanostatik şarj/deşarj analizleri farklı akım yoğunluklarında (0.1, 0.25, 0.5, 0.75 A/g) gerçekleştirilmesinin ardından, çevrim stabilesini belirlemek için belirli bir akım yoğunluğunda (0.5 A/g) 3000 döngü boyunca gerçekleştirilmiştir. Elde edilen grafikler Şekil 3.30 ve Şekil 3.34 arasında gösterilmiştir. Galvanostatik şarj/deşarj testleri sonucunda oluşan şarj/deşarj eğrilerinin doğrusal olmayan şekli, elektrotların faradik davranış gösterdiğini sergilemektedir. Akım yoğunluğunun artmasıyla malzemenindeşarj süresinde ve kapasitansında azalma meydana geldiği görülmektedir. Bu durum, düşük akım yoğunluğunda elektrolit iyonları ve elektrot arasındaki uzun etkileşim süresinin, elektrotta yüksek miktarda yük depolanmasını sağlamasıyla ve yüksek akım yoğunluğunda elektrolit iyonlarının elektrot ile etkileşim süresinin kısıtlı olmasıyla açıklanmaktadır.

Şekil 3.30'da Fe_3O_4 elektrotu için şarj/deşarj analizi (Şekil 3.30.a) ve 3000 döngüdeki çevrim performansı (Şekil 3.30.b) gösterilmiştir. Fe_3O_4 elektrotu için 0.5 A/g akım yoğunluğunda spesifik kapasitans değeri 2.22 F/g olarak bulunmuştur. 0.5 A/g akım yoğunluğunda 3000 döngü sonrasında kapasitans %6.24 azalma meydana gelmiştir.



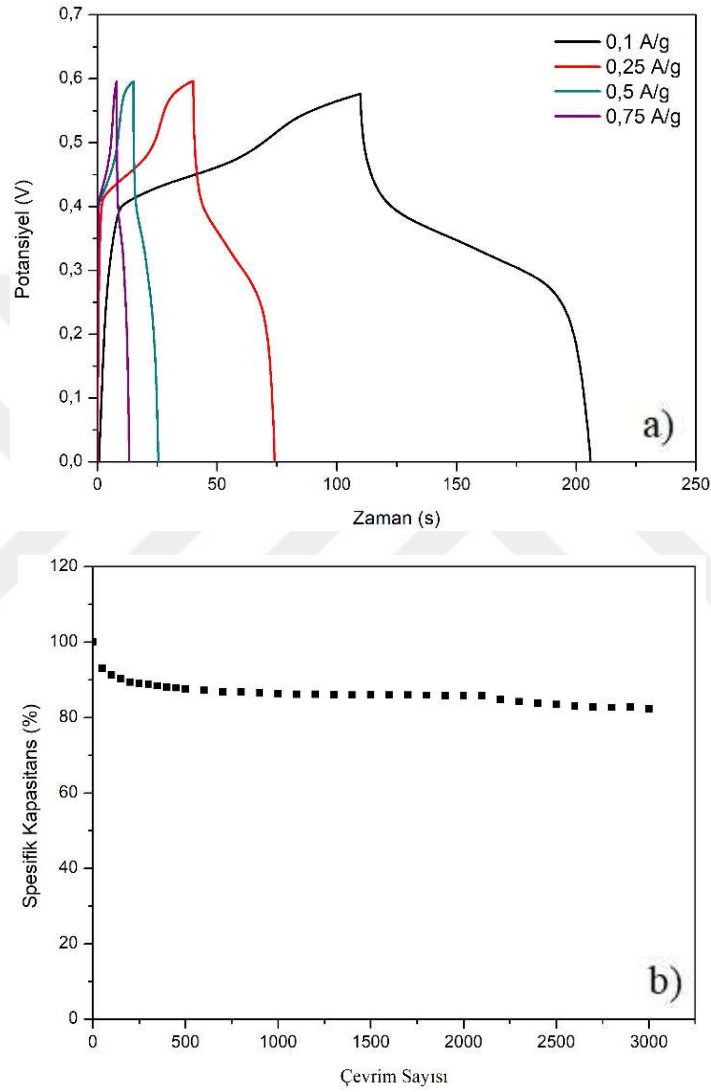
Şekil 3.30. Fe_3O_4 elektrotu için (a) farklı akım yoğunluklarında şarj/deşarj eğrileri, (b) 3000 çevrim sonunda spesifik kapasitans değerinin yüzde olarak değişimi

Şekil 3.31’de Co_3O_4 elektrotu için şarj/deşarj analizi ve 3000 döngü sonundaki kapasitans değişimi gösterilmiştir. Co_3O_4 elektrotu için 0.5 A/g akım yoğunluğunda spesifik kapasitans değeri 6.51 F/g olarak bulunmuştur. Aynı akım yoğunluğunda 3000 döngü sonrasında kapasitans değerinde %13.27 azalma meydana gelmiştir.



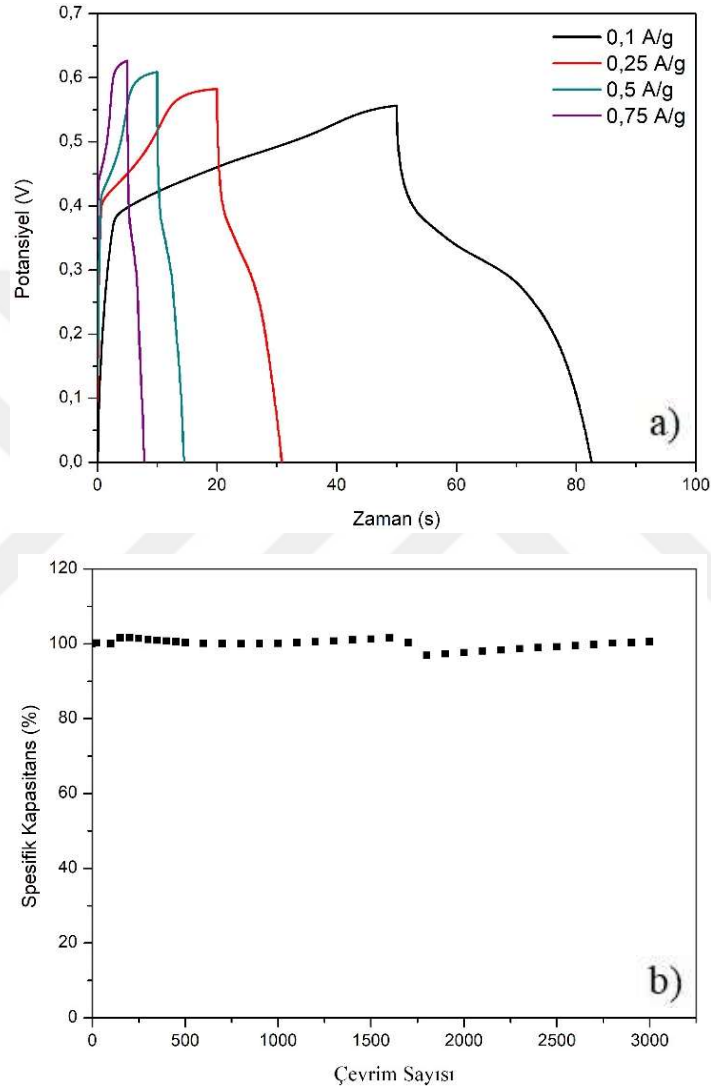
Şekil 3.31. Co_3O_4 elektrotu için (a) farklı akım yoğunluklarında şarj/deşarj eğrileri, (b) 3000 çevrim sonunda spesifik kapasitans değerinin yüzde olarak değişimi

CuO elektrotu için şarj/deşarj analizi ve 3000 döngüdeki çevrim performansı Şekil 3.32’de gösterilmiştir. CuO elektrotu için 0.5 A/g akım yoğunluğunda spesifik kapasitans değeri 9.14 F/g olarak bulunmuştur. 0.5 A/g akım yoğunluğunda 3000 döngü sonrasında kapasitans değerinde %17.7 azalma meydana gelmiştir.



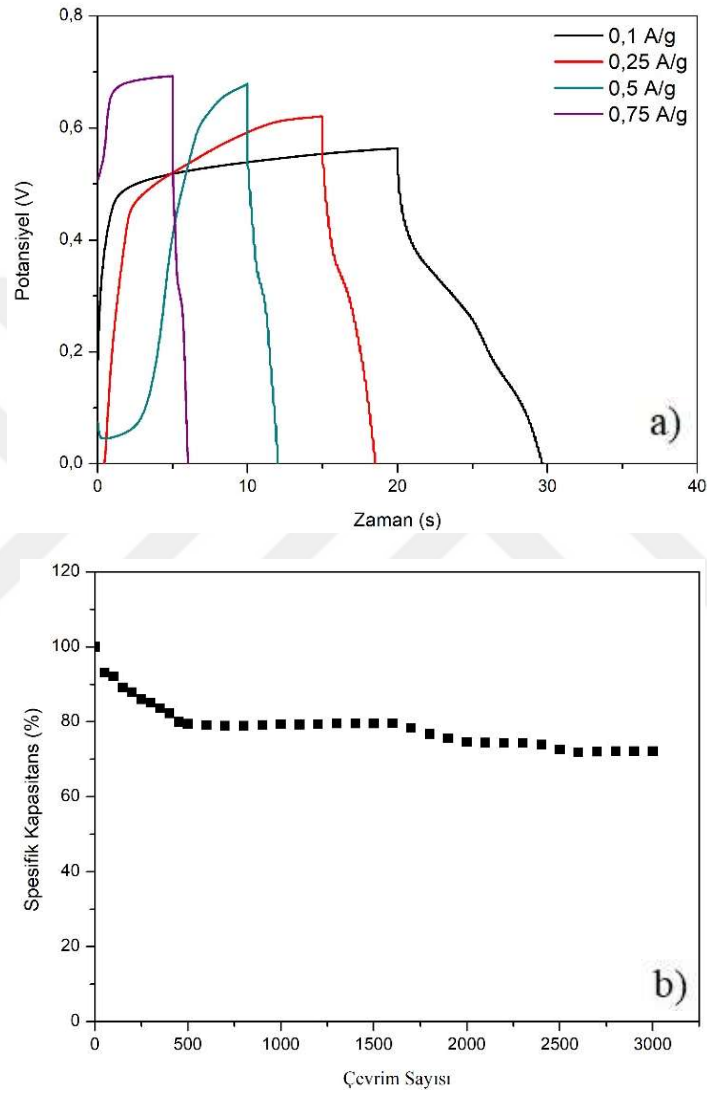
Şekil 3.32. CuO elektrotu için (a) farklı akım yoğunluklarında şarj/deşarj eğrileri, (b) 3000 çevrim sonunda spesifik kapasitans değerinin yüzde olarak değişimi

Şekil 3.33'te CoFe_2O_4 elektrotu için şarj/deşarj analizi ve 3000 döngü sonunda kapasitansta meydana gelen değişim gösterilmiştir. CoFe_2O_4 elektrotu için 0.5 A/g akım yoğunluğunda spesifik kapasitans değeri 3.73 F/g olarak bulunmuştur. Aynı akım yoğunluğunda 3000 döngü sonrasında kapasitans değerinde %0.52 artış meydana gelmiştir.



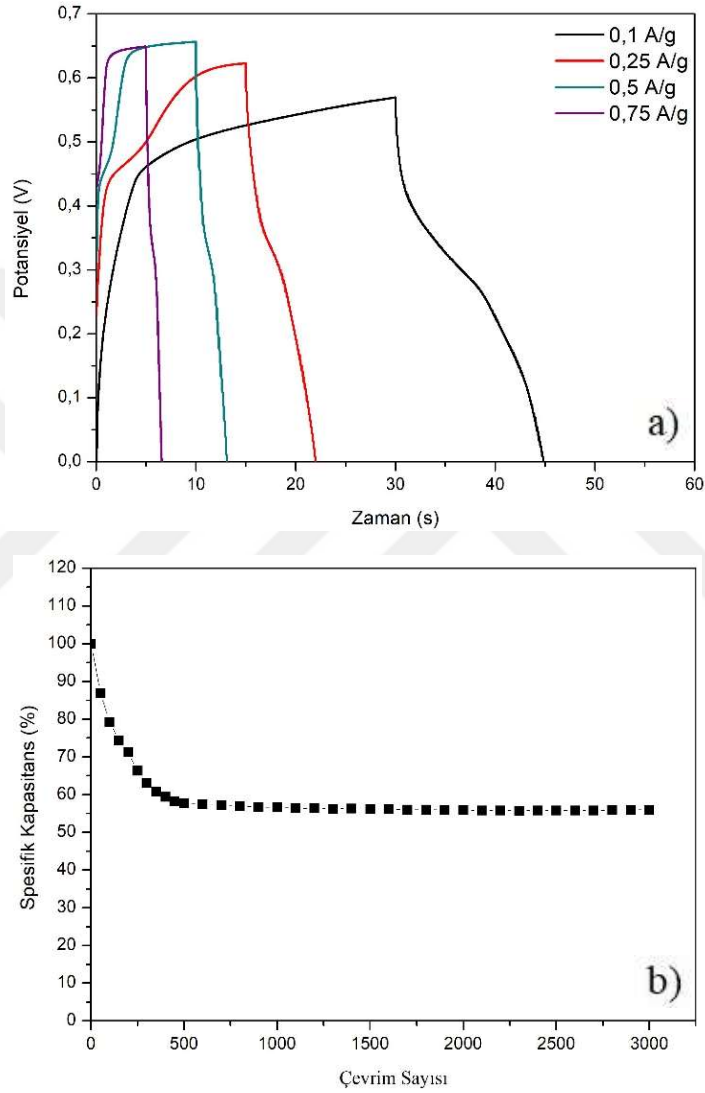
Şekil 3.33. CoFe_2O_4 elektrotu için (a) farklı akım yoğunluklarında şarj/deşarj eğrileri, (b) 3000 çevrim sonunda spesifik kapasitans değerinin yüzde olarak değişimi

CuFe_2O_4 elektrotu için şarj/deşarj analizi ve 3000 döngüdeki çevrim performansı Şekil 3.34'te gösterilmiştir. CuFe_2O_4 elektrotu için 0.5 A/g akım yoğunluğunda spesifik kapasitans değeri 1.83 F/g olarak bulunmuştur. 0.5 A/g akım yoğunluğunda 3000 döngü sonrasında kapasitans değerinde %27.8 azalma meydana gelmiştir.



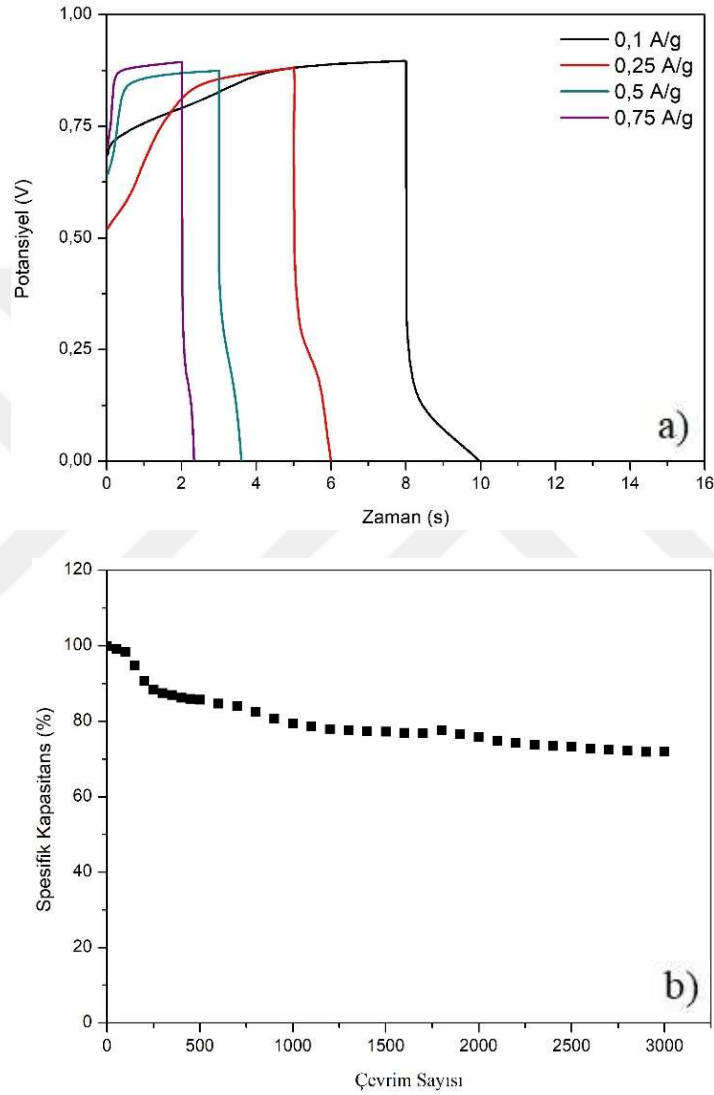
Şekil 3.34. CuFe_2O_4 elektrotu için (a) farklı akım yoğunluklarında şarj/deşarj eğrileri, (b) 3000 çevrim sonunda spesifik kapasitansın değerinin yüzde olarak değişimi

Şekil 3.35'te CuCo_2O_4 elektrotu için şarj/deşarj analizi ve 3000 döngü sonundaki kapasitans değişimi gösterilmiştir. CuCo_2O_4 elektrotu için 0.5 A/g akım yoğunluğunda spesifik kapasitans değeri 2.79 F/g olarak bulunmuştur. Aynı akım yoğunluğunda 3000 döngü sonrasında kapasitans değerinde %44 azalma meydana gelmiştir.



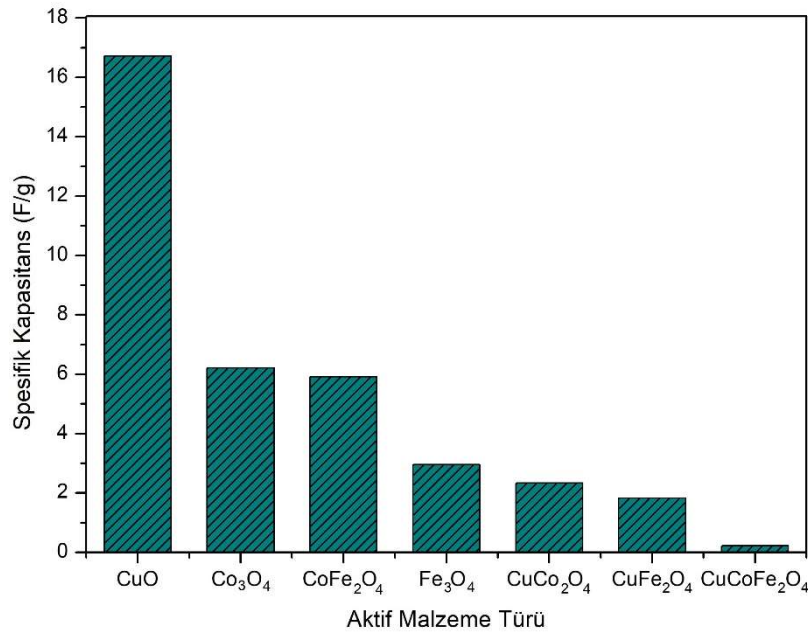
Şekil 3.35. CuCo_2O_4 elektrotu için (a) farklı akım yoğunluklarında şarj/deşarj eğrileri, (b) 3000 çevrim sonunda spesifik kapasitans değerinin yüzde olarak değişimi

Şekil 3.36'da $\text{CuCoFe}_2\text{O}_4$ elektrotu için şarj/deşarj analizi ve 3000 döngü sonunda kapasitansta meydana gelen değişim gösterilmiştir. $\text{CuCoFe}_2\text{O}_4$ elektrotu için 0.5 A/g akım yoğunluğunda spesifik kapasitans değeri 0.82 F/g olarak bulunmuştur. Aynı akım yoğunluğunda 3000 döngü sonrasında kapasitans değerinde %28 azalma meydana gelmiştir.



Şekil 3.36. $\text{CuCoFe}_2\text{O}_4$ elektrotu için (a) farklı akım yoğunluklarında şarj/deşarj eğrileri, (b) 3000 çevrim sonunda spesifik kapasitans değerinin yüzde olarak değişimi

Gerçekleştirilen şarj/deşarj analizleri sonunda her bir aktif malzemenin 0.1 A/g akım yoğunluğundaki spesifik kapasitansı karşılaştırmalı olarak Şekil 3.37'deki sütun grafikte gösterilmiştir. Bu grafiğe göre 0.1 A/g akım yoğunluğunda CuO elektrotunun spesifik kapasitansı 16.72 F/g, Co_3O_4 elektrotunun spesifik kapasitansı 6.21 F/g, CoFe_2O_4 elektrotunun spesifik kapasitansı 5.91 F/g, Fe_3O_4 elektrotunun spesifik kapasitansı 2.95 F/g, CuCo_2O_4 elektrotunun spesifik kapasitansı 2.33 F/g, CuFe_2O_4 elektrotunun spesifik kapasitansı 1.81 F/g, $\text{CuCoFe}_2\text{O}_4$ elektrotunun spesifik kapasitansı 0.21 F/g olarak bulunmuştur.



Şekil 3.37. Aktif malzeme türlerine göre 0.1 A/g akım yoğunluğunda spesifik kapasitans

3.6. Enerji ve Güç Yoğunluğu

Elektrokimyasal analizlerin gerçekleştirilmesinin ardından enerji yoğunluğunu ve güç yoğunluğunu belirlemek için eşitlik (1.8) ve eşitlik (1.9) kullanılmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucu elde edilen sonuçlar Tablo 3.1'de gösterilmiştir. Fe_3O_4 , Co_3O_4 , CuO, CoFe_2O_4 , CuFe_2O_4 , CuCo_2O_4 ve $\text{CuCoFe}_2\text{O}_4$ için enerji yoğunlukları sırasıyla 0.105, 0.298, 0.418, 0.196, 0.118, 0.169 ve 0.086 Wh/kg olarak, güç yoğunlukları ise 146, 143.5, 143.5, 154, 177.06, 165.25 ve 207.37 W/kg olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlardan

elektrotların güç yoğunluğunun enerji yoğunluğundan oldukça fazla olduğu görülmektedir. Bu durum elektrotların süperkapasitör davranışı sergilediğini doğrulamaktadır.

Tablo 3.1. Aktif Malzeme Türüne Göre Enerji ve Güç Yoğunlukları

Aktif Malzeme Türü	Enerji Yoğunluğu (Wh/kg)	Güç Yoğunluğu (W/kg)
Fe_3O_4	0.105	146
Co_3O_4	0.298	143.5
CuO	0.418	143.5
CoFe_2O_4	0.196	154
CuFe_2O_4	0.118	177.06
CuCo_2O_4	0.169	165.25
$\text{CuCoFe}_2\text{O}_4$	0.086	207.37

4. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında demir oksit (Fe_3O_4), kobalt oksit (Co_3O_4), bakır oksit (CuO), kobalt ferrit (CoFe_2O_4), bakır ferrit (CuFe_2O_4), bakır kobaltit (CuCo_2O_4) ve bakır kobalt ferrit ($\text{CuCoFe}_2\text{O}_4$) nanoparçacıkları, uygun oksitleyici ve yakıt kullanarak çözelti yanma sentezi yöntemiyle üretilmiştir. Belirtilen nanoparçacıkları çözelti yanma senteziyle elde etmek için oksitleyici olarak metal nitratlar, yakıt olarak ise glisin kullanılmıştır. Nanoparçacıkların karakterizasyonu X-Işınları difraktometresi (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen nanoparçacıklar süperkapasitör elektrotlarında kullanılmak üzere uygun oranlarda aktif karbon ve polivinil alkol ile karıştırılarak iletken bir çamur haline getirilmiştir. İletken çamur gözenekli nikel köpük üzerine ince bir tabaka halinde sürülmüştür ve nihai ürün elde edilmiştir. Elektrotların süperkapasitif davranışını değerlendirmek amacıyla döngüsel voltametri (CV), galvanostatik şarj/deşarj (GCD) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) testleri 3M KOH çözeltisinde üç elektrotlu bir hücre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir:

1. Çözelti yanma sentezi ile elde edilmiş nanoparçacıkların XRD sonuçları incelendiğinde istenen kristal yapıların elde edildiği ve XRD veri tabanında bulunan referanslarla örtüştüğü görülmüştür.
2. Yakıt olarak glisin kullanılması, reaksiyon sırasında oldukça yoğun gaz çıkışı sağlamıştır. Reaksiyon sırasında yoğun gaz çıkışının meydana gelmesi gözenekli nanoparçacıklar elde edilmesini sağlamaktadır. SEM fotoğrafları, sentezlenen nanoparçacıkların oldukça gözenekli olduğunu doğrulamaktadır.
3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi testleri her bir elektrot için 10^5 Hz - 10^{-2} Hz aralığında gerçekleştirilmiştir. EIS testleri sonucunda elde edilen Nyquist grafiklerinde yüksek frekans bölgesindeki yarım daire ve düşük frekans bölgesinde düze yakın çizgi görülmektedir.
4. Döngüsel voltametri analizleri, tarama hızının kapasitif davranışa etkisini göstermek amacıyla 25, 50, 75, 100, 150 mV/s olmak üzere farklı tarama hızlarında gerçekleştirilmiştir. Yüksek tarama hızlarında difüzyonun etkisinin daha az olması sebebiyle, tarama hızı arttıkça daha düşük kapasitans değerleri gözlenmektedir.

5. Galvanostatik şarj/deşarj analizleri 0.1, 0.25, 0.5, 0.75 A/g şeklinde farklı akım yoğunluklarında gerçekleştirilmiştir. Galvanostatik şarj/deşarj testleri sonucunda doğrusal olmayan şarj/deşarj eğrilerinin elde edilmesi, elektrotların faradik davranış gösterdiğini kanıtlamaktadır.
6. Galvanostatik şarj/deşarj testlerinin gerçekleştirilmesinin ardından elektrotların spesifik kapasitansı hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonucunda CuO, Co₃O₄, CoFe₂O₄, Fe₃O₄, CuCo₂O₄, CuFe₂O₄ ve CuCoFe₂O₄ elektrotlarının 0.1 A/g akım yoğunluğundaki spesifik kapasitansları sırasıyla 16.72, 6.21, 5.91, 2.95, 2.33, 1.81, 0.21 F/g olarak bulunmuştur.
7. Elektrotların çevrim stabilitesini bulmak amacıyla şarj/deşarj analizleri 0.5 A/g akım yoğunluğunda 3000 döngü boyunca gerçekleştirilmiştir. 3000 çevrim sonunda Fe₃O₄ elektrotunun spesifik kapasitansında %6.24 azalma, Co₃O₄ elektrotunun spesifik kapasitansında %13.27 azalma, CuO elektrotunun spesifik kapasitansında %17.7 azalma, CoFe₂O₄ elektrotunun spesifik kapasitansında %0.52 artış, CuFe₂O₄ elektrotunun spesifik kapasitansında %27.8, CuCo₂O₄ elektrotunun spesifik kapasitansında %44 azalma ve CuCoFe₂O₄ elektrotunun spesifik kapasitansında %28 azalma meydana geldiği görülmüştür.
8. Testlerin gerçekleştirilmesinin ardından enerji ve güç yoğunluğunu belirlemek için hesaplamalar yapılmıştır. Bu hesaplamalar sonucunda Fe₃O₄, Co₃O₄, CuO, CoFe₂O₄, CuFe₂O₄, CuCo₂O₄ ve CuCoFe₂O₄ elektrotları için enerji yoğunlukları sırasıyla 0.105, 0.298, 0.418, 0.196, 0.118, 0.169 ve 0.086 Wh/kg olarak, güç yoğunlukları ise 146, 143.5, 143.5, 154, 177.06, 165.25 ve 207.37 W/kg olarak bulunmuştur.

5. ÖNERİLER

1. Bu çalışmada çözelti yanma sentezi için yakıt olarak kullanılan glisin yerine üre veya sitrik asit gibi farklı yakıtlar kullanılarak toz morfolojisi incelenebilir ve bu nanoparçacıkların süperkapasitif davranışları elektrokimyasal testler ile belirlenerek kıyaslanabilir.
2. Kalsinasyon sıcaklığının morfolojiye ve kristal yapıya etkisini incelemek amacıyla farklı sıcaklarda kalsinasyon işlemi gerçekleştirilebilir.
3. Elektrotların hazırlanması sırasında bağlayıcı olarak kullanılan polivinil alkolün (PVA) iletkenliği azaltması sebebiyle polivinilidin florür (PVDF) bağlayıcı olarak kullanılabilir.

6. KAYNAKLAR

1. Umadevi, M. ve Christy, A.J., Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity of CuO Nanoflowers, Spectrochimica Acta Part: A Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 109 (2013) 133-137.
2. Parnianfar, H., Masoudpanah, S.M., Alamolhoda, S. ve Fathi, H., Mixture of Fuels for Solution Combustion Synthesis of Porous Fe₃O₄ Powders, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 432 (2017) 24-29.
3. Muzaffar, A., Ahamed, M.B., Deshmukh, K. ve Thirumalai, J., A Review on Recent Advances in Hybrid Supercapacitors: Design, Fabrication and Applications, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 101 (2019) 123-145.
4. Patil, K.C., Aruna, S.T. ve Mimani, T., Combustion Synthesis: An Update, Current Opinion in Solid State and Materials Science, 6,6 (2002) 507-512.
5. Combustion Synthesis: Novel Routes to Novel Materials, M. Lackner editor, 260, Bentham Science Publishers, 2010.
6. Brezinsky, K., Gas-Phase Combustion Synthesis of Materials, Symposium (International) on Combustion, 26,2 (1996) 1805-1816.
7. Deganello, F. ve Tyagi, A.K., Solution Combustion Synthesis, Energy and Environment: Best Parameters for Better Materials, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 64,2 (2018) 23-61.
8. Wang, X., Qin, M., Fang, F., Jia, B., Wu, H., Qu, X. ve Volinsky, A.A., Effect of Glycine on One-Step Solution Combustion Synthesis of Magnetite Nanoparticles, Journal of Alloys and Compounds, 719 (2017) 288-295.
9. González-Cortés, S.L. ve Imbert, F.E., Fundamentals, Properties and Applications of Solid Catalysts Prepared by Solution Combustion Synthesis (SCS), Applied Catalysis A: General, 452 (2013) 117-131.
10. Alves, A.K., Bergmann, C.P. ve Berutti, F.A., Novel Synthesis and Characterization of Nanostructured Materials, 85, Springer Science+Business Media, 2013.
11. Salunkhe, A.B., Khot, V.M., Phadatare, M.R. ve Pawar, S.H., Combustion Synthesis of Cobalt Ferrite Nanoparticles - Influence of Fuel to Oxidizer Ratio, Journal of Alloys and Compounds, 514 (2012) 91-96.
12. Patil, K.C., Hedge, M.S., Rattan, T. ve Aruna, S.T., Chemistry of Nanocrystalline Oxide Materials, Combustion Synthesis, Properties and Applications, 345, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 2008.

13. Mukasyan, A.S. ve Dinka, P., Novel Approaches to Solution-Combustion Synthesis of Nanomaterials, International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 16,1 (2007) 23-35.
14. Zhou, L., Li, C., Liu, X., Zhu, Y., Wu, Y. ve Van Ree, T., Metal Oxides in Energy Technologies, Metal Oxides in Supercapacitors, Y. Wu, 169-203, 2018.
15. Chang, L. ve Hang Hu, Y., Comprehensive Energy Systems, Supercapacitors, 2, 663-695, 2018.
16. Poonam, Sharma, K., Arora, A. ve Tripathi, S.K., Review of Supercapacitors: Materials and Devices, Journal of Energy Storage, 21 (2019) 801-825.
17. Wang, C., Sun, P., Qu, G., Yin, J. ve Xu, X., Nickel/Cobalt Based Materials for Supercapacitors, Chinese Chemical Letters, 29,12 (2018) 1731-1740.
18. González, A., Goikolea, E., Barrena, J.A. ve Mysyk, R., Review on Supercapacitors: Technologies and Materials, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 58 (2016) 1189-1206.
19. Yi, C.-q., Zou, J.-p., Yang, H.-z. ve Leng, X., Recent Advances in Pseudocapacitor Electrode Materials: Transition Metal Oxides and Nitrides, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 28,10 (2018) 1980-2001.
20. Liao, Q., Li, N., Jin, S., Yang, G. ve Wang, C., All-Solid-State Symmetric Supercapacitor Based on Co₃O₄ Nanoparticles on Vertically Aligned Graphene, ACS Nano, 9,5 (2015) 5310-5317.
21. Guan, L., Yu, L. ve Chen, G.Z., Capacitive and Non-capacitive Faradaic Charge Storage, Electrochimica Acta, 206 (2016) 464-478.
22. Raza, W., Ali, F., Raza, N., Luo, Y., Kim, K.-H., Yang, J., Kumar, S., Mehmood, A. ve Kwon, E.E., Recent Advancements in Supercapacitor Technology, Nano Energy, 52 (2018) 441-473.
23. Fu, M., Chen, W., Ding, J., Zhu, X. ve Liu, Q., Biomass Waste Derived Multi-Hierarchical Porous Carbon Combined with CoFe₂O₄ as Advanced Electrode Materials for Supercapacitors, Journal of Alloys and Compounds, 782 (2019) 952-960.
24. Bhujun, B., Tan, M.T.T. ve Shanmugam, A.S., Evaluation of Aluminium Doped Spinel Ferrite Electrodes for Supercapacitors, Ceramics International, 42,5 (2016) 6457-6466.
25. Bhujun, B., Tan, M.T.T. ve Shanmugam, A.S., Study of Mixed Ternary Transition Metal Ferrites as Potential Electrodes for Supercapacitor Applications, Results in Physics, 7 (2017) 345-353.

26. Wang, L., Ji, H., Wang, S., Kong, L., Jiang, X. ve Yang, G., Preparation of Fe₃O₄ with High Specific Surface Area and Improved Capacitance as a Supercapacitor, Nanoscale, 5,9 (2013) 3793-3799.
27. Meng, T., Xu, Q.-Q., Wang, Z.-H., Li, Y.-T., Gao, Z.-M., Xing, X.-Y. ve Ren, T.-Z., Co₃O₄ Nanorods with Self-assembled Nanoparticles in Queue for Supercapacitor, Electrochimica Acta, 180 (2015) 104-111.
28. Dubal, D.P., Gund, G.S., Lokhande, C.D. ve Holze, R., CuO Cauliflowers for Supercapacitor Application: Novel Potentiodynamic Deposition, Materials Research Bulletin, 48,2 (2013) 923-928.
29. Lv, L., Xu, Q., Ding, R., Qi, L. ve Wang, H., Chemical Synthesis of Mesoporous CoFe₂O₄ Nanoparticles as Promising Bifunctional Electrode Materials for Supercapacitors, Materials Letters, 111 (2013) 35-38.
30. Zhu, M., Meng, D., Wang, C. ve Diao, G., Facile Fabrication of Hierarchically Porous CuFe₂O₄ Nanospheres with Enhanced Capacitance Property, ACS Applied Materials and Interfaces, 5,13 (2013) 6030-6037.
31. Pendashteh, A., Rahmanifar, M.S., Kaner, R.B. ve Mousavi, M.F., Facile Synthesis of Nanostructured CuCo₂O₄ as a Novel Electrode Material for High-Rate Supercapacitors, Chemical Communications, 50,16 (2014) 1972-1975.
32. Balavijayalakshmi, J., Suriyanarayanan, N., Jayaprakash, R. ve Gopalakrishnan, V., Effect of Concentration on Dielectric Properties of Co-Cu Ferrite Nano Particles, Physics Procedia, 49 (2013) 49-57.
33. Dar, M.A. ve Varshney, D., Effect of d-Block Element Co²⁺ Substitution on Structural, Mössbauer and Dielectric Properties of Spinel Copper Ferrites, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 436 (2017) 101-112.
34. Batoo, K.M., Salah, D., Kumar, G., Kumar, A., Singh, M., Abd El-sadek, M., Mir, F.A., Imran, A. ve Jameel, D.A., Hyperfine Interaction and Tuning of Magnetic Anisotropy of Cu Doped CoFe₂O₄ Ferrite Nanoparticles, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 411 (2016) 91-97.
35. Hashim, M., Alimuddin, Kumar, S., Koo, B.H., Shirsath, S.E., Mohammed, E.M., Shah, J., Kotnala, R.K., Choi, H.K., Chung, H. ve Kumar, R., Structural, Electrical and Magnetic Properties of Co-Cu Ferrite Nanoparticles, Journal of Alloys and Compounds, 518 (2012) 11-18.
36. Ahmad, I., Abbas, T., Islam, M.U. ve Maqsood, A., Study of Cation Distribution for Cu-Co Nanoferrites Synthesized by the Sol-Gel Method, Ceramics International, 39,6 (2013) 6735-6741.
37. Augustyn, V., Simon, P. ve Dunn, B., Pseudocapacitive Oxide Materials for High-Rate Electrochemical Energy Storage, Energy and Environmental Science, 7,5 (2014) 1597-1614.

38. Allagui, A., Freeborn, T.J., Elwakil, A.S., Fouda, M.E., Maundy, B.J., Radwan, A.G., Said, Z. ve Abdelkareem, M.A., Review of Fractional-Order Electrical Characterization of Supercapacitors, Journal of Power Sources, 400 (2018) 457-467.
39. Wu, W., Wu, Z., Yu, T., Jiang, C. ve Kim, W.S., Recent Progress on Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Surface Functional Strategies and Biomedical Applications, Science and Technology Advanced Materials, 16,2 (2015) 1-43.
40. Döring, G., Sternemann, C., Kaprolat, A., Mattila, A., Hämäläinen, K. ve Schülke, W., Shake-up Valence Excitations in CuO by Resonant Inelastic X-ray Scattering, Physical Review B, 70,8 (2004) 70-85.
41. [https://www.tdk.com/tech-mag/electronics_primer/11 Capacitors, Part 8 "Electric Double Layer Capacitors \(EDLC\)"](https://www.tdk.com/tech-mag/electronics_primer/11_Capacitors_Part_8_Electric_Double_Layer_Capacitors_(EDLC)). 03.03.2020.



ÖZGEÇMİŞ

İlk, orta ve lise eğitimini Zonguldak'ta tamamladı. 2012 yılında, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünü kazandı. 2017 yılında bölüm birincisi olarak mezun oldu ve aynı yıl Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı. 2020 yılında, Karadeniz Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak göreve başlamıştır. İyi derecede İngilizce bilmektedir.

