

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NiO İÇERİKLİ SÜPERKAPASİTÖR ELEKTROTLARIN
HİDROTHERMAL YÖNTEMLE OLUŞTURULMASI

Zeynep Seda BİBER

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

MALATYA

2019

Tezin Başlığı : “NiOİÇERİKLİ SÜPERKAPASİTÖR ELEKTROTLARIN
HİDROTHERMAL YÖNTEMLE OLUŞTURULMASI”

Tezi Hazırlayan : Zeynep Seda BİBER

Sınav Tarihi : 13.02.2019

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Fizik Anabilim Dalında
Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jüri Üyeleri

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Funda ATALAY

İnönü Üniversitesi (Üye)

Prof. Dr. Veli Serkan KOLAT.....

İnönü Üniversitesi (Üye)

Dr. Öğretim Üyesi Harun KAYA.....

Turgut Özal Üniversitesi (Üye)

Prof. Dr. İbrahim ADIGÜZEL

Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “**NiO İÇERİKLİ SÜPERKAPASİTÖR ELEKTROTLARIN HİDROTERMAL YÖNTEMLE OLUŞTURULMASI**” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Zeynep Seda BİBER

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

NiO İÇERİKLİ SÜPERKAPASİTÖR ELEKTROTLARIN HİDROTERMAL YÖNTEMLE OLUŞTURULMASI

Zeynep Seda Biber

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı
(112+xii)

2019

Danışman: Prof. Dr. Funda ERSOY ATALAY

Metal oksit malzemeler son yıllarda süper kapasitör elektrot aktif malzemesi olarak kullanılmaktadır. Metal oksit malzemeler arasında en yüksek elektrokimyasal performans gösterenler, RuO_2 ve sonra da NiO dir. Bununla birlikte, RuO_2 çok pahalı bir malzemedir. NiO yaygın olarak kataliz, gaz sensörü, yarı iletken ve enerji depolama alanlarında kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, öncelikle hidrotermal işlem ile nikel oksit/hidroksit nanotozlar farklı morfolojide üretilmiştir. Ayrıca, üç boyutlu (3D) nanoyapılı NiO/Ni foam yapısı da sentezlenmiştir. Kristal yapı ve sentezlenen malzemelerin kristal boyutları XRD ile belirlenmiştir. 300 °C' de ısıtılma işleminden sonra, yüzey alanında büyük bir artış gözlemlenmiştir. Elektrokimyasal performans çevrimsel voltametri, uzun süreli dolma-boşalma testleri ve ayrıca empedans spektroskopisi çalışmalarıyla incelenmiştir. Nanoyapılı NiO toz ve 3D NiO/Ni foam süperkapasitör elektrotların spesifik kapasitansları, sırasıyla 357 F/g ve 430 F/g olarak hesaplanmıştır. Nanoyapıları içeren 3D NiO/Ni foam elektrot, herhangi bir bağlayıcıya veya iletkenlik artırıcıya gerek duymadan üretildiğinden dolayı teknolojik olarak çok büyük öneme sahiptir. Ayrıca farklı oranlarda Mn katkılama yapılarak elektrotların elektrokimyasal performanslarındaki değişim de araştırılmıştır.

ANAHTAR KELİMELER: Nanoparçacık, süperkapasitör, hidrotermal yöntem

ABSTRACT

Master Thesis

HYDROTHERMALLY PRODUCED NiO FOR SUPERCAPACITOR ELECTRODES

Zeynep Seda Biber

Inonu University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Physics
(112+xii)

2019

Supervisor: Prof. Dr. Funda ERSOY ATALAY

The metal oxide materials have been used as supercapacitor electroactive materials. Among them, the highest electrochemical performance was shown by RuO₂ and then NiO. However, RuO₂ is a very expensive material. NiO has been widely used a material in catalysis, gas sensing, semiconductors, and energy storage supercapacitors.

In this study, nickel oxide/hydroxide nanopowders and with various morphologies have been produced by the hydrothermal process. In addition, three-dimensional nanostructured nickel oxide materials have synthesized on Ni foam. The crystalline phases and sizes of synthesized materials were determined by XRD. After heat treatment at 300 °C, an increase in surface area was observed. The electrochemical properties are also studied by cyclic voltammetry, charge-discharge tests and also electrochemical impedance spectroscopy. NiO nanostructured powder and 3D NiO nanostructures on Ni foam were used to construct supercapacitor electrode whose specific capacitances are measured 357 F/g and 430 F/g, respectively. The 3D Nickel oxide/Ni foam electrode with nanoflakes and nanoparicles is manufactured without the need for any binder, or conductivity enhancer, which is technologically very important. In addition, different proportions of Mn were added and its effects on the electrochemical performance of the Ni based electrodes were also investigated.

KEYWORDS : Nanoparticle, supercapacitor, hydrothermal method

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın her aşamasında yardım ve desteğini her zaman hissettiğim danışman hocam Sayın **Prof.Dr. Funda ERSOY ATALAY**' a;

Lisans ve yüksek lisans boyunca her zaman yanımda olan değerli hocam **Dr. Öğr. Üyesi Harun KAYA**' ya;

Laboratuvar çalışmalarındaki yardımlarından dolayı sevgili arkadaşlarım **Alper BİNGÖL, Melike ŞENER, Abdulkadir ULUĞ**' a;

Tez çalışması süresince FYL-2017-632 nolu proje kapsamında maddi destek sağlayan **İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi**' ne;

Ayrıca tüm hayatım boyunca olduğu gibi yüksek lisans çalışmalarım süresince de benden desteklerini esirgemeyen canımdan çok sevdiğim Babam **Ahmet BİBER**, Annem **Şirin BİBER**, Kardeşlerim **Sema Gökçe BİBER** ve **Ahmet Turan BİBER**' e;

Teşekkür Ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
TABLolar DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
1. NANOPARÇACIKLAR.....	1
1.1 Nanoparçacıkların Üstün Özellikleri.....	2
1.2 Nanoparçacıkların Kullanım Alanları.....	4
1.3 Metal Oksit Nano Parçacıklar.....	4
2. NANOPARÇACIKLARIN ÜRETİM YÖNTEMLERİ.....	7
2.1 Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD).....	8
2.2 Mekanik Aşındırma.....	9
2.3 Sol-Jel Yöntemi.....	10
2.4 Asal Gaz Yoğunlaştırma Yöntemi.....	10
3. SÜPERKAPASİTÖRLER.....	11
3.1 Elektrokimyasal Çift Tabaka Kapasitörler (EDCL).....	13
3.2 Pseudokapasitörler.....	14
3.3 Hibrit Kapasitörler.....	15
3.4 Süperkapasitörlerin Kullanım Alanları ve Yapılan Bazı Çalışmalar.....	17
4. HİDROTERMAL YÖNTEM.....	25
4.1 Hidrotermal Çözücülerin Özellikleri.....	25
5. HİDROTERMAL YÖNTEMLE YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	29
6. DENEYSEL YÖNTEMLER.....	44
6.1 Çözelti Hazırlanması.....	44
6.2 Hidrotermal Yöntem.....	44
6.3 Elektrokimyasal Hücre.....	46

6.4	Elektrot Hazırlığı.....	47
6.5	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS).....	48
6.6	Çevrimli Voltametri (CV).....	49
6.7	Galvanostatik Dolma-Boşalma Testi (CD).....	51
6.8	Termogravimetrik Analiz (TGA).....	52
6.9	X-Işınları Difraktometresi (XRD).....	53
6.10	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	54
6.11	Yüzey Alanı Ölçümü (BET).....	55
6.12	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS).....	56
7.	DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	58
7.1	Nikel Oksit Malzemelerin Hidrotermal Yöntemle Üretimi.....	58
7.1a	Nanoyapılı NiO Toz Malzeme ve Süperkapasitör Elektrodu Olarak Geliştirilmesi.....	58
7.1b	Nanoyapılı 3D NiO/Ni Foam Yapılar ve Bunların Süperkapasitör Elektrodu Olarak Geliştirilmesi.....	68
7.2	Mn Katkılı 3D NiO/Ni Foam Yapılar ve Bunların Süperkapasitör Elektrodu Olarak Geliştirilmesi.....	78
7.2a	3D Mn Katkılı ve Ni İçerikli Ni Foam Üzerinde Büyütülmüş Yapılar.....	84
7.3	3D NiO/Ni Foam ve 3D Ni _x Mn _y O _z /Ni Foam İçerikli Aygıt Yapımı.....	97
8.	SONUÇ ve YORUM.....	105
9.	KAYNAKLAR.....	107
10.	ÖZGEÇMİŞ.....	112

TABLÖLER DİZİNİ

Tablo 2.1	Nanoparçacık üretim yöntemleri.....	7
Tablo 5.1	Farklı deneysel koşullarda elde edilen $Mg(OH)_2$ nanokristalleri.....	38
Tablo 6.1	Hidrotermal malzeme üretimi için kullanılan farklı banyolar.....	45
Tablo 7.1	Farklı hidrotermal şartlarda hazırlanan malzemeler ve yüzey analiz sonuçları.....	59
Tablo 7.2	%1, %10, %25 Mn katkılı malzemelerin BET yüzey alanları ve Gözenek hacimleri.....	90
Tablo 7.3	Mn katkılama oranına göre Spesifik kapasitans, Enerji yoğunluğu ve Güç yoğunluğu hesabı.....	93

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1	Farklı malzemelerin boyutları.....	1
Şekil 1.2	Minyatür hard disk.....	2
Şekil 1.3	Altının ergime sıcaklığının parçacık boyutuna göre değişimi.....	2
Şekil 1.4	Farklı boyutlardaki Ag ve Au nanoparçacıklar.....	3
Şekil 1.5	Silikon nanoığnelerden oluşan bir çip.....	4
Şekil 1.6	Metal oksit nanoparçacık örnekleri.....	6
Şekil 2.1	a) Yukarıdan aşağıya yaklaşım b) Aşağıdan yukarıya yaklaşım...	8
Şekil 2.2	Kimyasal buhar biriktirme sistemi.....	8
Şekil 2.3	Mekanik aşındırma yöntemi.....	9
Şekil 2.4	Sol- jel yöntemi.....	10
Şekil 3.1	Enerji depolama kapasitesi.....	12
Şekil 3.2	Elektriksel çift tabaka kapasitör.....	14
Şekil 3.3	a)Elektriksel çift tabaka kapasitörler (EDLC), b) Pseudokapasitörlerin şematik gösterimi.....	15
Şekil 3.4	573 K' da tavllanmış NiO/Ni filminin elektrokimyasal karakterizasyonu a) Farklı tarama hızlarında NiO/Ni filminin CV eğrileri, b) Çeşitli boşalma akım yoğunluklarında NiO/Ni filminin galvanostatik boşalma eğrileri, c) 50 mA/cm ² akım yoğunluğunda NiO/Ni filminin galvanostatik dolma ve boşalma eğrileri, d) Galvanostatik yük ve 50 mA/cm ² boşalma akım yoğunluğunda NiO/Ni filminin spesifik kapasitansı.....	18
Şekil 3.5	a) 1M H ₂ SO ₄ elektroliti içinde değişik tarama hızlarındaki CV eğrisi b)15 mV/s tarama hızında farklı elektrolitler için CV eğrisi	19
Şekil 3.6	Farklı tarama hızlarında MnO ₂ ince filmlerin CV eğriler.....	19-20
Şekil 3.7	MnO ₂ ince filmlerin galvanostatik dolma-boşalma eğrileri.....	20
Şekil 3.8	MnO ₂ ince filmlerin spesifik kapasitans eğrileri ve Rogan grafiği.	21
Şekil 3.9	Karbon-karbon süperkapasitörün 20 mV/s tarama hızında elde edilen CV eğrisi.....	22
Şekil 3.10	a) Gözenekli grafenin 6 M KOH' de farklı tarama hızları için CV eğrileri, b) Farklı sabit akım yoğunluklarında gözenekli grafenin	

	galvanostatik dolma-boşalma eğrileri, c) Gözenekli grafen ve kimyasal olarak indirgenmiş grafenin spesifik kapasitesi, d) Gözenekli grafen elektrotun 6M KOH sulu çözeltisinde 200 mV/s tarama hızında döngü performansı.....	23
Şekil 3.11	PEDOT-PSS ve PEDOT-PSS-AgNP elektrotların CV eğrileri.....	23
Şekil 3.12	Tarama hızına göre spesifik kapasitans değişimi.....	24
Şekil 4.1	Suyun faz diyagramı.....	26
Şekil 4.2	Otoklav kısımları.....	27
Şekil 5.1	Farklı kompozisyonlarda birçok öncü solüsyondan hazırlanan numunelerin FE-SEM (a-1, b-1, c-1, d-1) ve TEM (a-2, b-2, c-2, d-2) görüntüleri. Ni/Co oranı a-1) 100:0, b-1) 75:25, c-1) 50:50, d-1) 0:100. Ölçek boyutu 200 nm' dir.....	29
Şekil 5.2	a) SEM ve TEM görüntüleri ve b) Ni^{2+}/Co^{2+} 25:75 oranı ile hazırlanan ikili Ni-Co örneğinin elementel haritalama görüntüleri.....	30
Şekil 5.3	a) Farklı Ni/Co oranlarını içeren çözeltiden elde edilen numunelerin yüzey alanları b-c) $Ni^{2+}/Co^{2+}=25:75$ oranlı çözeltinin elektrokimyasal kapasitif özellikleri d) $Ni^{2+}/Co^{2+}=25:75$ oranlı çözeltiden elde edilen elektrotun kapasitans değişimi.....	31
Şekil 5.4	1D ve 2D nano dizilerin hidrotermal sentez yöntemiyle üretiminin şematik diyagramı a) NiO nanoçubuk, b) Ni(OH) nanoduvuar, c) Co_3O_4 nano levha ve d) Co_3O_4 nanotel.....	32
Şekil 5.5	Hiyerarşik nano dizilerin hidrotermal sentezi; tek aşamalı kendiliğinden taban oluşum yöntemi ($Co_{3-x}Fe_xO_4$ örnek olarak)..	33
Şekil 5.6	Hiyerarşik nano diziler için çok adımlı kademeli büyüme yönteminin şematik diyagramı.....	34
Şekil 5.7	Hidrotermal yöntemle nanoyapılı $Ni(OH)_2$ ' in eldesi.....	35
Şekil 5.8	a) $Ni(OH)_2$ -TH- NH_3 , b) $Ni(OH)_2$ -CP- NH_3 c) $Ni(OH)_2$ -CP-KOH örneklerinin TEM görüntülerini.....	35
Şekil 5.9	a-b) $Ni(OH)_2$ -TH- NH_3 'ün SEM görüntüsü, c-d) $Ni(OH)_2$ -CP- NH_3 'ün SEM görüntüsü e-f) $Ni(OH)_2$ -CP-KOH'un SEM görüntüsü.....	36

Şekil 5.10	Farklı ortamlarda hidrotermal olarak üretilen $Mg(OH)_2$ nano kristallerinin TEM görüntüleri ve kırınım desenleri a) Mg (en: $H_2O= 8:1$); b) Mg (en: $H_2O= 1:6$); c-e) NH_3H_2O içinde Mg; f-g) $MgSO_4$ (en: $H_2O= 4:1$); h) $MgSO_4$ (en: $H_2O= 1:1$); ı) $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; j-k) NaOH (0.1 M) içinde $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	39
Şekil 5.11	TiO_2 ' nin XRD görüntüsü.....	40
Şekil 5.12	TiO_2 ' nin FESEM görüntüsü.....	40
Şekil 5.13	TiO_2 nanotüplerinin FESEM görüntüsü (150 °C' de 20 saat hidrotermal işlemle üretilen).....	41
Şekil 5.14	TiO_2 nanotüplerinin FESEM görüntüsü (Ticari TiO_2 'den (P25) üretilmiş ve 150 °C' de 20).....	41
Şekil 5.15	TiO_2 ' den üretilen ve 20 saat süreyle 150 °C' de hidrotermal işlem sonrası 500 °C' de kalsinasyona tabi tutulan hazır TiO_2 nanotüpleri FESEM görüntüsü.....	41
Şekil 5.16	pH=11' de 200°C reaksiyon sıcaklığında üretilen numunenin SEM görüntüleri.....	42
Şekil 5.17	PEG 600 ile pH=11' de üretilen numunenin 700 °C kalsinasyon işleminden sonraki SEM görüntüleri.....	43
Şekil 6.1	a) Multi Position Hot Plate Stirrer marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcı b) Presica XB 220A marka hassas terazi.....	44
Şekil 6.2	a) Parr 4748 marka teflon kaplı paslanmaz çelik hücre, b) Universal 320R santrifüj cihazı	45
Şekil 6.3	Protherm marka tüp fırın.....	46
Şekil 6.4	Elektrokimyasal hücre.....	46
Şekil 6.5	Emitech K550X marka püskürtmeli kaplama cihazı.....	47
Şekil 6.6	Etelux GP20 marka Glove box.....	47
Şekil 6.7	Gamry Reference 3000 potansiyostat/galvanostat/ZRA.....	48
Şekil 6.8	Basitleştirilmiş Randle modelinin diyagramı.....	49
Şekil 6.9	Çevrimli voltametri tersinir bir sistem için akım-potansiyel eğrisi.....	50
Şekil 6.10	a) İdeal bir süperkapasitör, b) Pseudokapasitörün CV eğrileri.....	51
Şekil 6.11	İdeal bir süperkapasitörün CD eğrisi.....	51
Şekil 6.12	Termogravimetrik analiz sisteminin şematik diyagramı.....	52

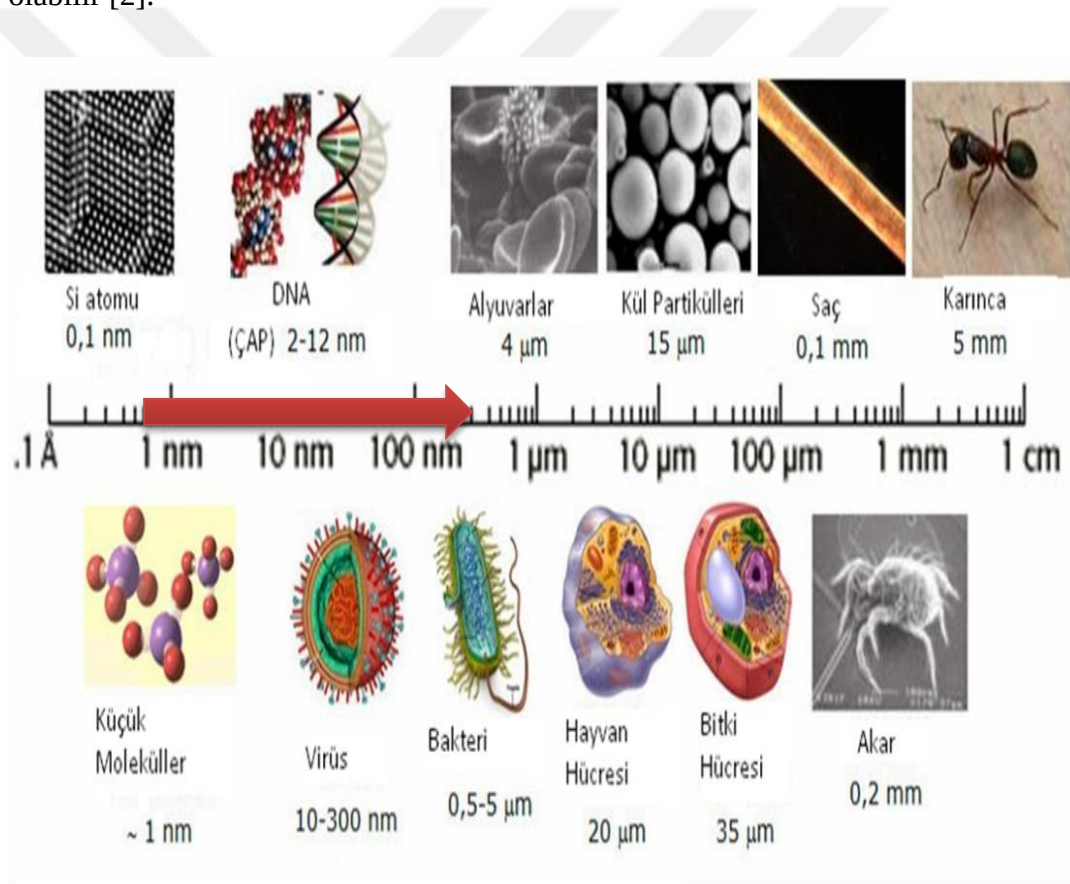
Şekil 6.13	Bragg yasası.....	53
Şekil 6.14	Taramalı elektron mikroskobunun sisteminin şematik diyagramı.....	55
Şekil 6.15	Micrometrics Gemini VII2390t marka yüzey alanı ölçümü cihazı.....	56
Şekil 6.16	Thermo K-Alpha marka XPS cihazı.....	57
Şekil 7.1	a-c) Hidrotermal olarak üretilen NiO tozların SEM görüntüleri...	60
Şekil 7.2	Ni ⁺² metal iyonu içeren çözeltiden hidrotermal yöntemle toz formda elde edilen malzemenin DTA-TGA grafiği.....	61
Şekil 7.3	Ni ⁺² metal iyonu içeren çözeltiden hidrotermal yöntemle toz formda elde edilen malzemenin farklı ısı işlem sıcaklıkları için a) BET ölçümleri b) Gözenek dağılım grafikleri.....	62
Şekil 7.4	Ni ⁺² metal iyonu içeren çözeltiden hidrotermal yöntemle toz formda elde edilen malzemenin farklı ısı işlemler sonrası X-ışınları difraksiyon spektrumları.....	63
Şekil 7.5	Farklı ısı işlem uygulanmış toz numunelerden oluşturulan NiO elektrotların CV eğrileri. Isıl işlem sıcaklığı a) 300 °C b) 360 °C..	65
Şekil 7.6	Farklı ısı işlem uygulanmış toz numunelerden oluşturulan NiO elektrotların ilk on dolma-boşalma eğrileri. Isıl işlem sıcaklığı a) 300 °C b) 360 °C	66
Şekil 7.7	Farklı ısı işlem uygulanmış toz numunelerden oluşturulan NiO elektrotların uzun süreli dolma-boşalma eğrilerinden hesaplanan spesifik kapasitans değerleri.....	67
Şekil 7.8	Farklı ısı işlem uygulanmış toz numunelerden oluşturulan NiO elektrotların Nyquist eğrileri.....	67
Şekil 7.9	Ni foam üzerinde hidrotermal yöntemle büyütülmüş NiO mikrokürelerin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri a-c) 300 °C.....	69
Şekil 7.10	Ni foam üzerinde sade Ni metal iyonu içeren çözeltiden elde edilen malzemelerin X-ışınları difraksiyon spektrumları.....	70
Şekil 7.11	Ni foam üzerinde oluşturularak 300 °C ısı işlem görmüş Ni içerikli malzemenin XPS spektrumları a) Genel tarama b) Ni 2p spektrumu c) O 1s spektrumu.....	71-72
Şekil 7.12	Ni(OH) ₂ ve NiO/Ni foam yapıların a) BET ölçümleri b) Gözenek	

	dağılım grafiği.....	73
Şekil 7.13	Ni(OH) ₂ /Ni foam ve NiO/Ni foam yapıların CV eğrileri a) ısıt işlemsiz b) 300 °C	74-75
Şekil 7.14	Ni(OH) ₂ /Ni foam ve NiO/Ni foam yapıların ilk on dolma-boşalma eğrileri a) ısıt işlemsiz b) 300 °C	76
Şekil 7.15	Ni(OH) ₂ /Ni foam ve NiO/Ni foam yapıların uzun süreli dolma-boşalma eğrilerinden hesaplanan spesifik kapasitans değerleri	77
Şekil 7.16	Ni(OH) ₂ /Ni foam ve NiO/Ni foam yapıların 6 M KOH içerisinde alınan Nyquist eğrileri.....	77
Şekil 7.17	Ni ve %1, %10, %25 Mn katkılı ısıt işlem görmeyen malzemelerin DTA-TGA grafiği.....	79
Şekil 7.18	%0, %1, %10, %25 Mn katkılı Ni içerikli malzemenin 300 °C ısıt işlem sonucu X-ışınları difraksiyon spektrumları.....	80
Şekil 7.19	Mn 2p spektrumu.....	81
Şekil 7.20	Ni foam üzerinde oluşturularak 300 °C ısıt işlem görmüş Mn katkılı Ni içerikli malzemenin XPS spektrumları a) Genel tarama b) Ni 2p spektrumu c) O 1s spektrumu d)Mn spektrumu.....	82-83
Şekil 7.21	Hidrotermal yöntemle farklı ısıt işlem sıcaklıklarında elde edilen NiMn ₂ O ₄ /Ni foam yapıların SEM görüntüleri a-d) Isıt işlem yok e-h) 300 °C ı-j) 360 °C	85-88
Şekil 7.22	Farklı ısıt işlem sıcaklıkları için %1, %10, %25 Mn katkılanmış Ni içerikli 3 boyutlu yapıların a) BET ölçümleri b) Gözenek boyut dağılım grafikleri.....	89
Şekil 7.23	%10 Mn katkılanmış Ni içerikli Ni foam elektrotların CV eğrileri a) Isıt işlemsiz b) 300 °C	91-92
Şekil 7.24	%10 Mn katkılanmış Ni içerikli Ni foam elektrotların ilk on dolma-boşalma eğrileri a) Isıt işlemsiz b) 300 °C	93-94
Şekil 7.25	Mn katkılı Ni içerikli Ni foam elektrotların uzun süreli dolma-boşalma eğrilerinden hesaplanan spesifik kapasitans değerleri a) Isıt işlemsiz b) 300 °C	95
Şekil 7.26	Mn katkılı Ni içerikli elektrotların Ni foam Nyquist eğrileri a) Isıt işlemsiz b) 300 °C.....	96
Şekil 7.27	Aktif karbon, asimetrik süperkapasitör ve NiO elektrotların CV eğrisi.....	97

Şekil 7.28	Swagelok hücre bileşenleri ve swagelok hücrenin kullanılmasıyla oluşturulan süperkapasitör aygıtı.....	98
Şekil 7.29	300 °C’ de işlem görmüş NiO/Ni foam üzerine çöktürülen NiO asimetrik süperkapasitör aygıtın a) CV eğrilesi ve b) İlk on dolup-boşalma eğrisi.....	99
Şekil 7.30	NiO toz ve 3D NiO/Ni foam asimetrik süperkapasitör aygıtın a) Uzun süreli dolma-boşalma eğrilerinden hesaplanan spesifik kapasitans değerleri b) Nyquist eğrisi.....	99-100
Şekil 7.31	Ni _x Mn _y O _z /Ni foam içerikli asimetrik süperkapasitörün a) CV eğrisi b) İlk on dolma-boşalma eğrisi.....	101-102
Şekil 7.32	Ni _x Mn _y O _z /Ni foam içerikli asimetrik süperkapasitörün uzun süreli dolma-boşalma eğrilerinden hesaplanan spesifik kapasitans değerleri.....	103
Şekil 7.33	Ni _x Mn _y O _z /Ni foam içerikli asimetrik süperkapasitörün Nyquist eğrileri.....	103

1. NANOPARÇACIKLAR

Nanoboyutlu malzemeler, boyutları 1-100 nm arasında değişen metal, seramik, polimerik ya da kompozit yapılar olabilen malzemelerdir. Atomik boyutta düşünüldüğünde nanoyapılar 10-10000 atomdan oluşan yapılardır [1]. Bazı nanoparçacıklar günümüzde ticari olarak kuru toz ya da sıvı dispersiyon formunda bulunabilmektedir. Sıvı form, süspansiyon ya da macun oluşturacak şekilde, nanopartikülleri sulu ya da organik bir sıvıyla birleştirilmesiyle elde edilebilir. Kararlı parçacık dispersiyonları oluşturmak için kimyasal katkı malzemelerinin (yüzey aktif maddeler ve seyrelticiler gibi) kullanılması gerekli olabilir [2].



Şekil 1.1 Farklı malzemelerin boyutları [3]

Ek işlemlerle, bu nanomalzemeler fonksiyonel malzemelerin üretiminde kullanılabilir [4]. Doğada karşılaşılabileceğimiz farklı malzemelerin boyutları Şekil 1.1’ de ölçeklendirilmiştir.

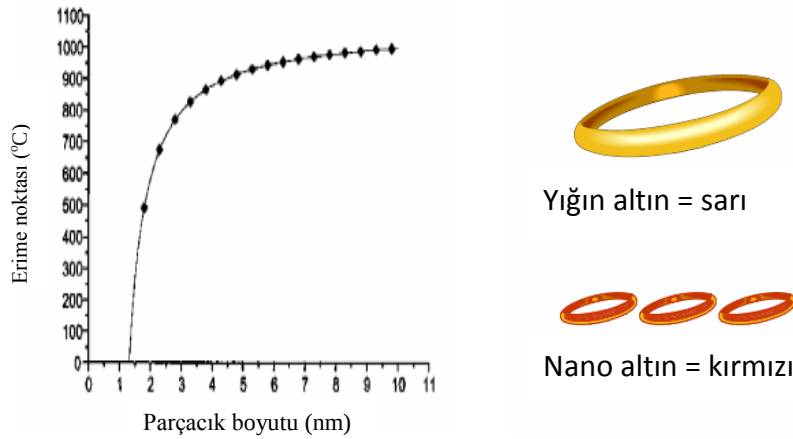
1. 1 Nanoparçacıkların Üstün Özellikleri

Nanomalzemeler aynı malzemelerin büyük parçacıkları ile karşılaştırıldığında boyuta bağlı olarak üstün ve yeni özellikler sergilemektedir. Bu nedenle son yıllarda bilim adamları malzemeleri nanoboyutta üretme eğilimindedir. Minyatürleşme olarak tanımlanabilecek bu eğilim, birçok mühendislik çalışmasının temelini oluşturmaktadır. Minyatürleşme üretimde daha az enerji, daha az malzeme, daha ucuz ve kolay nakliye, daha çok fonksiyon ve kullanımda kolaylık olarak uygulamalarda kendini göstermektedir [5]. Nanometre seviyelerinde malzemelerin ergime noktası, manyetik özellikler, mekanik özellikler, kimyasal özellikleri ve rengi kimyasal bileşimi değiştirmeden kontrol edilebilir [3, 4, 6].

Yeni üstün özellikleri bu malzemelerin tıp, eczacılık ve mühendislik alanlarında etkin kullanımını artırmıştır. Örneğin sabit disklerin fiziksel boyutlarının küçülmesi bilgisayar teknolojisinde önemli bir adımdır (Şekil 1.2)



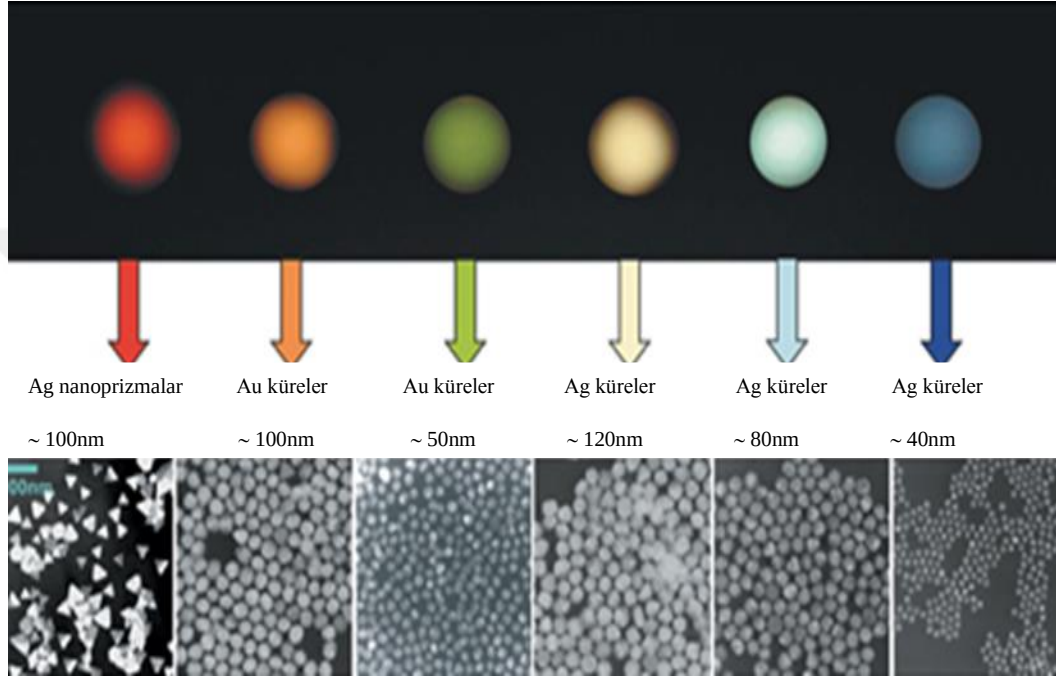
Şekil 1.2 Minyatür hard disk [3]



Şekil 1.3 Altının ergime sıcaklığının parçacık boyutuna göre değişimi [7]

Nanoboyuttaki yapıların erime noktası yığın haldekilerden daha düşüktür. Şekil 1.3’ de altının ergime noktası, parçacık veya tane boyutu azaldıkça düştüğü görülmüştür. Ayrıca rengi de sarıdan kırmızıya doğru değişmektedir [3, 4, 6].

Malzemeler nanoboyutlara kadar küçültüldüğünde ışığı farklı dalga boylarında absorplar. Bu yüzden nanoboyuttaki malzemelerin renkleri yığın haldekinden farklı olur (Şekil 1.4) [3, 4, 6].



Şekil 1.4 Farklı boyutlardaki Ag ve Au nanoparçacıklar [3]

Parçacık boyutundaki azalma aynı zamanda yüzeylerin ve dolayısıyla yüzeyde gerçekleşen adsorbsiyonun artmasına neden olacağından, arayüz yük taşıyıcıların transfer hızındaki artıştan dolayı etkin bir fotokatalitik aktiviteye sahip olacaktır. Ayrıca malzeme nanoboyutlara doğru küçültüldüğünde temas yüzeyleri genişleyeceğinden katalitik aktiviteleri artar.

Nanopartiküller elektronik alanda önemli kullanımları olan malzemelerdir. Küçük elektronik cihaz üretimi için yüksek dielektrik sabitine sahip malzemelere ihtiyaç vardır. Malzemelerin boyutu küçüldükçe dielektrik sabitleri de artar (Şekil 1.5) [3, 4, 6].



Şekil 1.5 Silikon nanoiğnelerden oluşan bir çip [3]

1.2 Nanoparçacıkların Kullanım Alanları

Nanomalzemeler; biyomedikal cihazlarda, ilaç endüstrisinde, düz panel görüntülemeye, tıbbi görüntülemeye, yüksek enerjili pillerde, sensörlerde boya ve pigmentler olarak, çeşitli otomobil parçalarında, cam malzemelerde, seramik malzemelerde, güçlü mıknatıslarda, akıllı yapılarda, kataliz malzemelerinde, dielektrik malzemelerde, yakıt hücrelerinde, optik cihazlarda, kesici takımlarda, kozmetik endüstrisinde, çeşitli uçak bileşenlerinde kullanılabilmektedir [8].

1.3 Metal Oksit Nano Parçacıklar

Metal oksit nanoparçacıklar; sert ve aynı zamanda işlenebilen malzemelerdir. Metal oksit seramiklerin üretiminde, gaz ve nanoparçacık filtrasyonu için membranlarda, yüksek performanslı elektronik malzemelerde, yeni nesil bilgisayar çipleri üretiminde, uzun ömürlü implant malzemelerde, yüksek hassaslığa sahip sensörlerde, kırılma direnci arttırılmış parçalarda ve daha birçok uygulamada kullanılmaktadır. Nanoparçacıkların uygulama alanı sadece özelliklerine (büyüklük, yapı ve morfoloji) değil aynı zamanda sentez yöntemlerine de bağlıdır. Önemli bazı nanoparçacık malzemeler, ZnO , SiO_2 , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , TiO_2 , Al_2O_3 , gibi metal oksitlerdir. Ancak karbon siyahı ya da fullerenler gibi karbon nanoparçacıklar, $CdTe$ gibi yarı-iletken parçacıklar ya da $GaAs$ ve ayrıca metal nanoparçacıklarda (Ag , Au gibi değerli metaller) da gittikçe artan uygulama alanlarından ötürü dikkat çekmektedir [4].

Amorf ve kristal yapıdaki Fe_3O_4 , Fe_2O_3 nanoparçacıkların yüksek yüzey alanlarından dolayı manyetik sıvılarda, ilaç taşınımında, biyolojik seperasyonda, güneş enerjisi dönüşümünde, manyetik depolama aygıtlarında, elektronik

sektörde, gaz absorpsiyonunda, sensör ve elektrot malzemesi olarak uzun zamandan beri kullanılmaktadır.

En çok çalışılan nanoparçacıklardan olan TiO_2 parçacıklar fotokatalitik özelliklerinden dolayı biyouyumlu ve biyoaktif kaplamalarda, kendi kendini temizleme uygulamalarında, antibakteriyel kaplamalarda, hava temizleme uygulamalarında ve güneş pillerinde uygulama alanı bulmaktadırlar. Düzgün disperse edilen oksit nanoparçacıkların kritik aşındırma ve parlatma uygulamalarında etkin olarak kullanıldığı da bilinmektedir [4,6].

Al_2O_3 , CeO_2 ve Fe_2O_3 nanoparçacıkların genel aşındırıcı olarak kullanımında yaygındır. Hassas yapıların ve mücevheratların parlatılmasında Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SnO_2 , Cr_2O_3 parçacıkları, optik malzemelerin fiber optik parlatma uygulamalarında sıklıkla kullanılırlar [4,6].

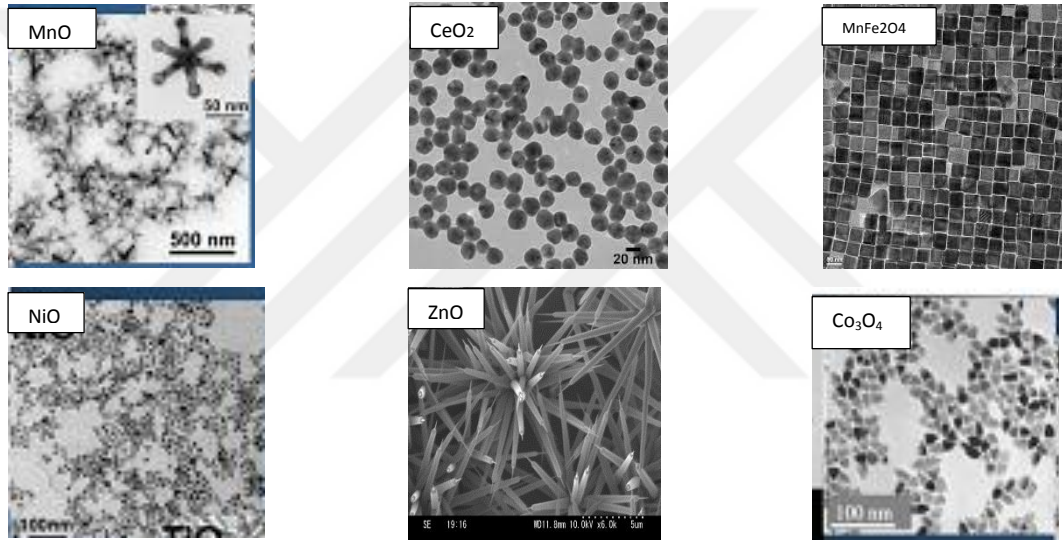
Fe_2O_3 nanoparçacıkları oksidasyon redüksiyon uygulamalarında katalizör olarak yer almaktadırlar. Polar inorganik bir malzeme olan ZnO nanoparçacıkları nanotel, nanoçubuk, nanoyüzük, nanodisk, nanoküre (içi boş) gibi farklı morfolojilerde üretilerek optik, opto elektronik, fotoelektronik, yüzey akustik dalga cihazları, elektronik cihazlar, varistörler, katalizörler vb. birçok uygulamada kullanıldığı belirtilmektedir [4,6].

P-tipi yarı iletken bir malzeme olan CuO nanoparçacıkları boya maddesi ve elektronik alet üretiminde geniş uygulama alanına sahiptir. CuO nanoparçacıkları hidrokarbonları karbondioksit ve suya dönüştürebilen verimli bir heterojen katalizördür. Bunun yanında CuO ' in NO_x ve dizel işlerinin azaltılmasında katalizör olarak değerlendirildiği bilinmektedir. CuO nanoparçacıklarının gaz sensörleri alanında kullanımı için yapılan çalışmalarda yarı iletken SnO_2 içine dağıtılmış ve CuO nanoparçacıklarının H_2S gaz dedektörlerinde kullanılan SnO_2 'nin hassasiyetini arttırabileceği belirlenmiştir. n-tipi yarı iletken bir malzeme olan In_2O_3 gaz sensörlerinde, fotokatalizörlerde, fotovoltaiik ve optoelektronik cihazlarda yer almaktadır [4,6].

Kurşun oksit nanopartiküller (PbO , Pb_2O , Pb_2O_3 , Pb_3O_4) düşük maliyetli olmalarından dolayı pil uygulamalarında kullanım alanına sahiptir. Önemli geçiş metallere olan manganın oksit formu olan MnO , pil uygulamalarında ve uçucu

organik maddeleri ve hidrokarbonları yüksek oksitleme kabiliyetinden dolayı katalizör olarak kullanılmaktadırlar.

P-tipi yarı iletken bir malzeme olan Co_3O_4 gösterdiği yüksek manyetik özelliklerden dolayı manyetik uygulamalarda, katalizör olarak, sensörlerde ve elektrokimya uygulamalarında yer almaktadır. NiO nanoparçacıklar alkali pillerde, elektrokimyasal kapasitörlerde elektrot aktif malzemesi olarak sıklıkla yer almaktadır. Nadir metallerin oksitler üzerine yapılan çalışmaların her geçen gün artmakta olduğu ve daha çok katalizör, elektrik ve manyetik uygulamalarda öne çıktığıda gözlenmiştir [6]. Metal oksit nanoparçacık örnekleri Şekil 1.6' da verilmiştir.

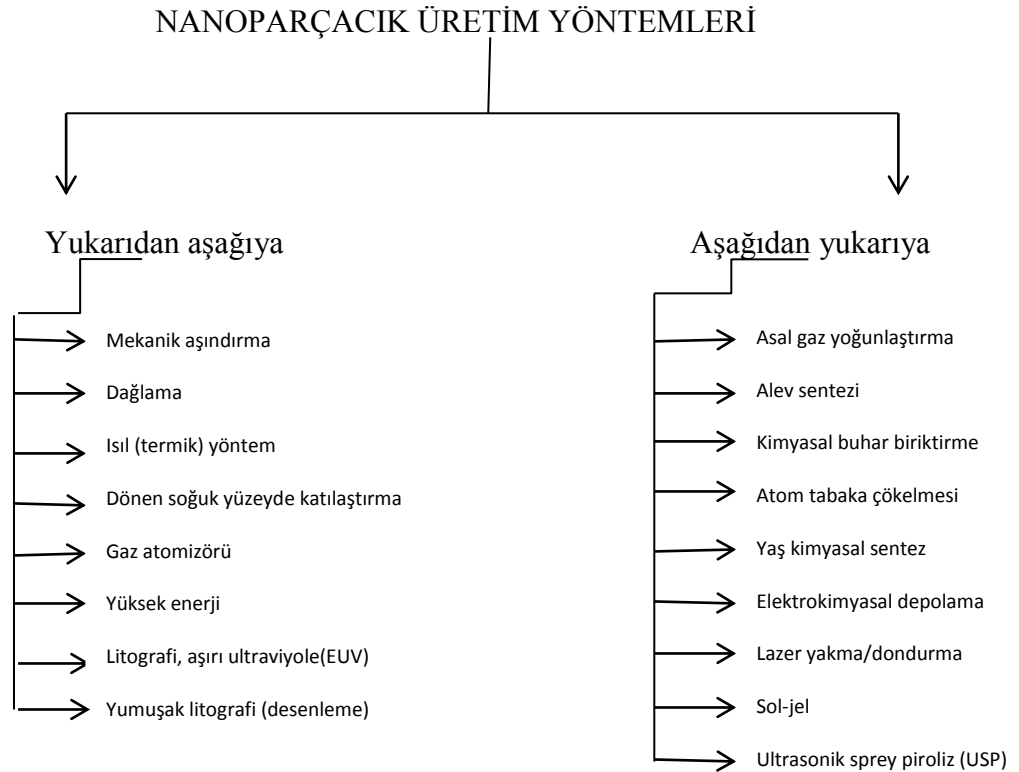


Şekil 1.6 Metal oksit nanoparçacık örnekleri [6]

2. NANOPARÇACIKLARIN ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Nanomalzeme sentezi için kullanılan yöntemlerin çoğu metal oksit nanoparçacıkların sentezi içinde kullanılmaktadır. Nanoboyutta malzemeleri sentezlenme yöntemi, malzemelerin manyetik ve yapısal özellikleri üzerinde en etkili parametrelerden birisidir. Sentez için seçilen yöntem, sentezlenecek maddenin türüne göre de değişiklik göstermektedir. Sentez yöntemi, sentez için kullanılan kimyasal maddeler, homojen dağılım ve oksit tozlarının reaksiyona girebilmeleri gibi önemli parametreler, nanoboyutlu malzemelerin istenilen standartlarda elde edilebilmesi açısından büyük önem taşımaktadır. Nanoboyuta sahip metal oksit partiküllerinin sentezi için; sol-jel, anorganik tuzların hidrolizi, ultrasonik teknik, mikroemülsiyon ve hidrotermal yöntem gibi, polar ve apolar çözücü sistemlerinin kullanıldığı çok değişik yöntemler literatürde yer almaktadır (Tablo 2.1). Hidrotermal yöntem hariç diğer sentez yöntemlerinde, kristal formda nanoboyuta sahip metal oksit partiküllerinin sentezi oldukça yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir ($>500\text{ }^{\circ}\text{C}$) [4].

Tablo 2.1 Nanoparçacık üretim yöntemleri [9]



Yukarıdan aşağıya yaklaşımına dahil olan yöntemlerde hacimsel malzemeye dışarıdan mekaniksel ve/veya kimyasal işlemler ile enerji verilmesi sonucunda malzemenin nanoboyuta kadar inebilecek küçük parçalara ayrılması esas alınmaktadır (Şekil 2.1a) [1] .



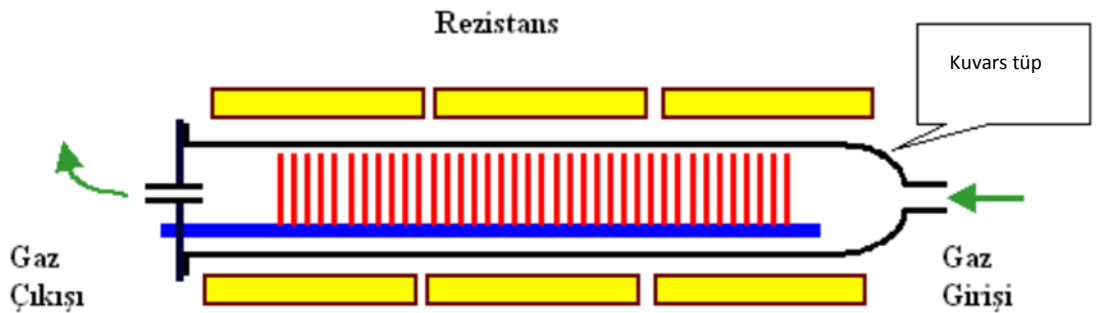
Şekil 2.1 a) Yukarıdan aşağıya yaklaşım b) Aşağıdan yukarıya yaklaşım [10]

Aşağıdan yukarıya yaklaşımına dahil yöntemler ise; atomik veya moleküler boyuttaki yapıları kimyasal reaksiyonlar ile büyütürük parçacık oluşumunun gerçekleştirilmesi olarak tanımlanmaktadır (Şekil 2.1b) [1]. Aşağıda bu yöntemlerden birkaçına yer verilmiştir.

2.1 Kimyasal buhar biriktirme (CVD)

Kapalı bir kap içinde ısıtılmış malzeme yüzeyinin, buhar halindeki bir taşıyıcı gazla kimyasal reaksiyonu ile, malzeme yüzeyinin nanoboyutta kaplanması yöntemi kimyasal buhar biriktirme yöntemi olarak tanımlanır.

Kimyasal buhar biriktirme yönteminin en önemli avantajı kaplanan malzemenin her tarafta homojen olmasıdır.

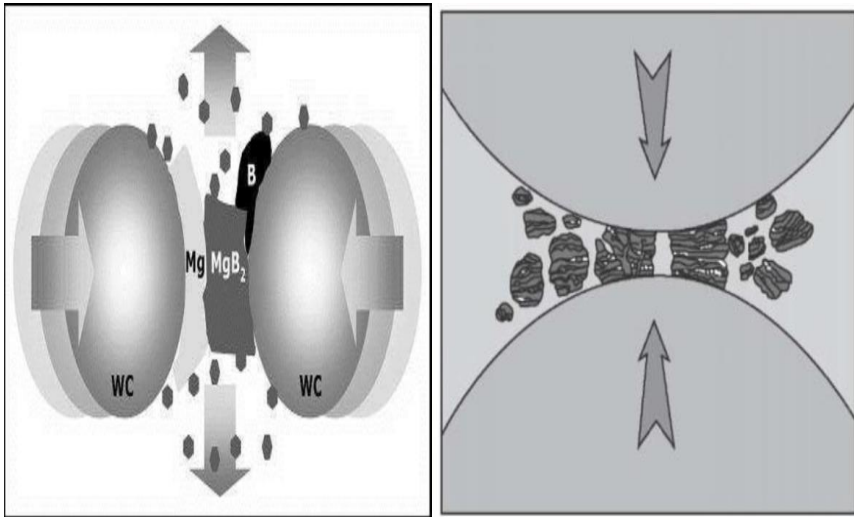


Şekil 2.2 Kimyasal buhar biriktirme sistemi [4]

Ayrıca kaplamanın stokiyometrisi, morfolojisi, kristal yapısı, kaplama parametreleri değiştirilerek kontrol altına alınabilir. Kaplanan tabakanın kalınlığı, genellikle 10 nm ile 30 nm arasındadır. Kaplama sıcaklığı, yapılan kaplamanın türüne bağlıdır ve genellikle 900 °C ile 1100 °C arasındadır [4].

2.2 Mekanik Aşındırma

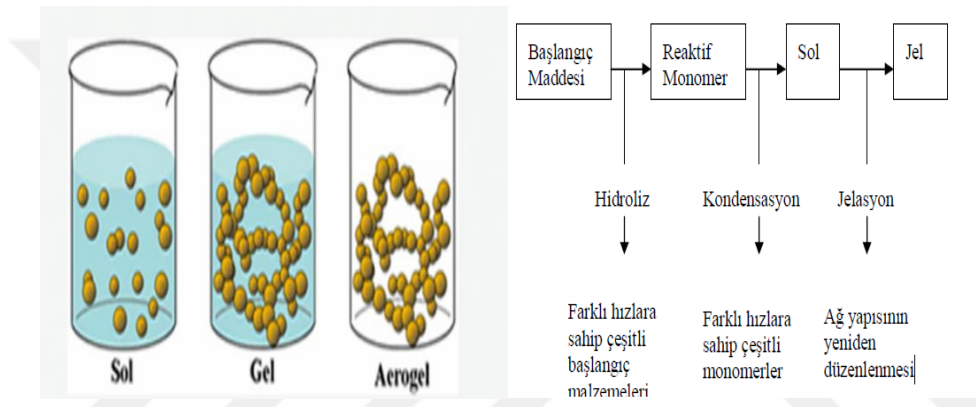
Mekanik öğütücülerle boyut küçültme işleminin temelinde, numuneye öğütücü ortam ve numune arasındaki çarpışmalar sonucu, enerji uygulamasına dayanır. Şekil 2.3’ de parçacıkların iki çarpışan bilye arasında kaldığı görülmektedir. Öğütücü ortamda yoğun toz bulutu, bilyeler ve toz parçacıkları bulunmaktadır. Tozların bilyeler arasında sıkışmasında ilk aşama yeniden düzenlenme ve yığın oluşturmaktır. Parçacıkların birinden diğerine doğru en az deformasyon ve kırılma ile kaymasıyla ince ve düzensiz parçacıklar oluşur. Sıkışmanın ikinci aşamasında ise parçacıkların elastik ve plastik deformasyona uğraması söz konusudur. Bu aşamada metalik sistemlerde soğuk kaynama görülür. Üçüncü aşamada ise parçacıkların daha fazla deformasyona uğraması yada parçalara ayrılmasıyla kırılmalar gözlenir. Öğütme işlemi sonucunda meydana gelen tozlardan, çeşitli nanoboyuttaki malzemeler oluşur. Üretilen tozların içinden nanoboyuttakileri ayırmak gerekir. Öğütme yöntemleri ile 20 nm’ ye kadar parçacıklar elde edilmektedir [9].



Şekil 2.3 Mekanik aşındırma yöntemi [11-12]

2.3 Sol-jel Yöntemi

Sol-jel yöntemi, düşük sıcaklıklarda ve çözelti ortamında kimyasal tepkime yoluyla anorganik yapıların sentezlenmesidir. Bu tepkimenin en önemli özelliği sıvı halden (çözelti veya kolloid çözelti) katı hale (iki veya çok fazlı jel) geçiş imkanı vermesidir (Şekil 2.4). Sol-jel yönteminde, reaktif anorganik monomer veya oligomer oluşturacak herhangi bir başlangıç maddesi kullanılabilir. Sol-jel alanındaki çoğu çalışmalarda başlangıç maddeleri olarak $M(OR)_n$ formundaki alkoksitler (M: metal, n: değerlik, R: alkil, C_xH_{2x-1}) kullanılmaktadır. Alkoksitler uygun anorganik monomer kaynaklarıdır ve birçok organik çözücüde çözünürler [8].



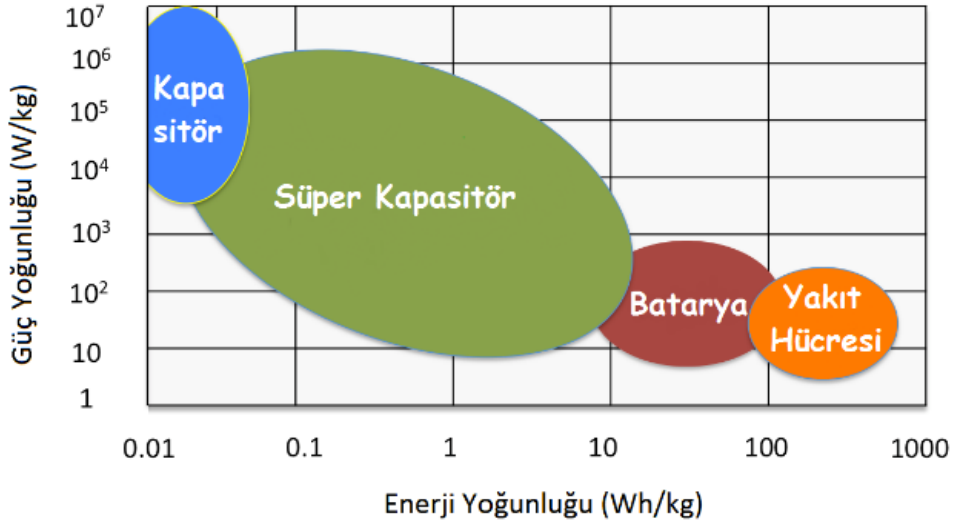
Şekil 2.4 Sol- jel yöntemi [8]

Sol-jel tepkime mekanizmalarının çoğunun anlaşılabilmesinde geçiş metal atomlarına kıyasla daha düşük reaktiviteye sahip olan ve kontrollü çalışma imkanı verebilen silisyumlu sistemler esas alınmıştır. Sol-jel yöntemi nanoparçacık üretimi dışında yoğun malzemelerin, fiberlerin üretiminde ve ince film yüzey kaplamada da tercih edilmektedir [8].

3. SÜPERKAPASİTÖRLER

Enerji, dünya üzerindeki her ülke için ulusal güvenliğin bir konusu (sorunu) haline gelmiştir. Son yıllarda enerjinin hem bilimsel hem de teknolojik alanda değişmesi ve artık elektriğin yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilmesiyle birlikte çevre dostu enerji depolama uygulamaları sürdürülebilir ekonomi açısından oldukça önemli hale gelmiştir.

Enerji depolama sistemleri; mekanik depolama, elektriksel depolama kimyasal depolama ve manyetik depolama olmak üzere dört başlık altında toplanmaktadır. Enerji depolama sistemlerinde yüksek depolama kapasitesi, uzun çevrim ömrü, yüksek dolma-boşalma verimi, ucuz teknoloji ve yüksek verim gibi özellikler aranmaktadır. Ancak bu özelliklerin tümünü tek bir sistemde birleştirmek çok da mümkün değildir. Her sistemin kendine göre avantaj ve dezavantajları vardır. Örneğin pompalı hidroelektrik depolama sistemlerinin kullanımı basit iken farklı seviyede su rezervlerine ihtiyaç vardır, bu sistemlerinin en önemli avantajları yüksek çevrim ömrü, hızlı dolma ve boşalma olabilme yeteneği ve enerji veriminin yüksek olması iken, maliyetinin yüksek ve kayıplarının fazla olması sistemin dezavantajlarıdır. Kimyasal depolama sistemlerinden bataryalar ise yüksek miktarda enerji depolama özelliğine sahipken güç yoğunlukları düşük olduğundan depoladığı enerjiyi hızlı bir şekilde serbest bırakamamaktadır. Süperkapasitörler bataryalara göre daha az enerji ve daha fazla güç yoğunluğu sağlarken, geleneksel kapasitörler ile karşılaştırıldıklarında daha fazla enerji yoğunluğuna sahiptirler [14-23].



Şekil 3.1 Enerji depolama kapasitesi [13]

Süperkapasitörler uygun hücre tasarımı sayesinde yüksek güç yoğunluğu, uzun döngü ömrü, kısa dolma-boşalma zamanı, yüksek güvenlik ve düşük bakım masrafları sunan en önemli gelişmiş elektrokimyasal enerji depolama cihazlarıdır. Süperkapasitörler güç yoğunluğu bakımından pil performansını arttırmak veya ilgili cihazlarla hibrit şekilde kullanılarak enerji yoğunluğu açısından kapasitör performansını artırmak için yüksek verimli elektrik enerjisi sağlayabilirler [14-23].

Süperkapasitörlerin temelini, elektrot malzemesi ve elektrolitin arayüzeyinde meydana gelen elektrostatik yük ayrımı oluşturur. Bu özelliklerinden dolayı enerjiyi hızlı depolama ve boşaltma özelliğine sahiptirler. Yüksek yüzey alanına sahip elektrotlar arasında daha ince dielektrik olması diğer kapasitörlere göre kapasitans değerlerini artırmakta, buna bağlı olarak enerji ve güç yoğunlukları da artış göstermektedir [14-23].

Süperkapasitörler, elektriksel çift tabaka kapasitörler (EDLC), pseudokapasitörler ve hibrit kapasitörler olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır. EDLC' ler yükü tamamen elektrostatik olarak depolar, yüzeyde faradik yük akışı gözlenmez. Pseudokapasitörler elektriksel yükü tersinir redoks tepkimeleri ile depolar, böylece uzun ömürlü olurlar.

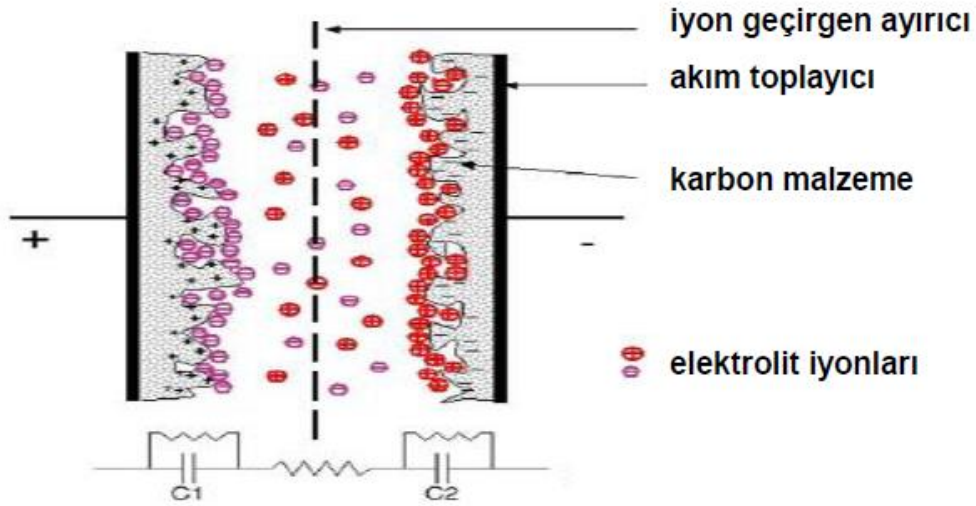
Kullanılan elektrot malzemeleri karbon temelli malzemeler (elmas, grafit, fulleren, aktif karbon, karbon siyahı vs), metal oksitler (RuO_x , NiO , CoO , SnO_2 , MnO_2 ve CaO vs) ve iletken polimerler (Polianilin, polipirrol, politiyofen ve bunların türevleri) olarak sınıflandırılırken; EDLC' de karbon ve karbon türevli malzemeler, pseudokapasitörlerde ise metal oksitler ve iletken polimerler ağırlıklı olarak kullanılan elektrot malzemeleridir. Çalışılan elektrot malzemesinin özellikleri bu malzemenin sentezinde kullanılacak hammadde ve sentezinde kullanılan yöntemle göre değişiklik göstermektedir [14-23].

Yüksek yüzey alanı, kontrollü gözenek yapısı, yüksek iletkenlik, iyi korozyon direnci, kompozit malzemelerle uyumluluk, düşük maliyet ve hammadde bakımından doğada bol miktarda bulunması başta olmak üzere birçok üstün fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı aktif karbon, süperkapasitörler için elektrot malzemesi olarak yoğun ilgi görmektedir [14-23].

3.1 Elektrokimyasal çift tabaka kapasitörler (EDLC)

Elektrokimyasal çift tabaka kapasitörler (EDLC), yüksek yüzey alanı ve gelişmiş gözenek yapısına sahip malzemelerin elektrot olarak kullanıldığı, bir süperkapasitör tipidir. Elektriksel çift tabaka kapasitörler, iki adet iletken elektrot, elektrolit ve bir ayırıcı tabakadan oluşmaktadır. Elektriksel olarak iletken olan elektrotlar ve elektrolit arasındaki temas yüzeyinde elektronik ve elektrolitik yüklerin ayrılması yük depolamanın temelini oluşturmaktadır. Yük depolama tamamen tersinir ve fizikseldir.

EDLC' nin dolma işlemi sırasında elektronlar bir dış güç kaynağı ile pozitif elektrottan negatif elektrota hareket ederken elektrolit yığnında bulunan iyonlar elektrotlara doğru hareket etmektedirler. Boşalma işleminde ise elektronlar negatif elektrottan pozitif elektrota taşınırken elektrot yüzeyindeki iyonlar da tekrar elektrolite geçmektedirler. Böylece dolma ve boşalma işlemleri sırasında ara yüzeydeki yük yoğunluğu ve elektrolit konsantrasyonu sürekli değişim göstermektedir [22, 23].



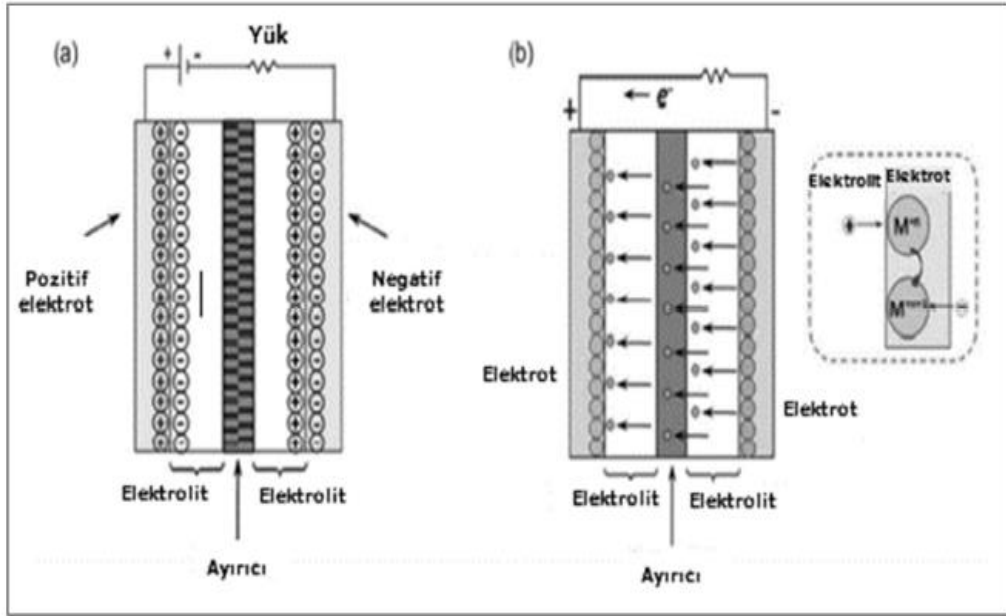
Şekil 3.2 Elektrokimyasal çift tabaka kapasitör [23]

Şekil 3.2’ de gösterildiği gibi EDLC’ nin pozitif elektrotu üzerinde bulunan pozitif yük miktarı Coulomb kuvveti nedeniyle elektrolit yığnında bulunan negatif yükleri elektrot yüzeyine doğru çekmektedir. Ancak elektrolitte meydana gelen ısı dalgalanmaları ile iyonlar tarafından taşınan yükler saçılma eğilimi nedeniyle elektrot yakınındaki bölgelerde net negatif yüklere neden olmaktadır. Burada meydana gelen elektrot ile elektrolit arasında ki yük dengesi elektriksel çift tabakayı oluşturmaktadır. Aynı şekilde negatif elektrot üzerinde bulunan negatif yükler elektrolitten eşit sayıda pozitif yükü yaklaştırarak başka bir çift katman meydana getirmektedir. Böylece bir çift katmanlı kapasitör, biri pozitif elektrot elektrolit ara yüzeyinde diğeri ise negatif elektrot-elektrolit ara yüzeyinde olmak üzere kapasitörün performans özelliklerini belirleyen iki elektrikli çift tabakaya sahip olmaktadır [22, 23].

3.2 Pseudokapasitörler

Pseudokapasitörlerde faradaik olarak yani elektrot ve elektrolit arasında elektron transferi yardımıyla elektrik enerjisi depolanabilmektedir. Bu tip kapasitörlerde indirgenme yükseltgenme reaksiyonları elektrotlarda çok daha fazla yük birikimine neden olarak kapasitans değerlerini EDLC’ ye göre arttırmaktadır. Ancak çalışma şartları uzun dönem olduğunda yeterli kararlılığa sahip olmaları ve elektriksel iletkenliklerinin az olması güç yoğunluklarının düşük olmasına neden olmaktadır. Elektrot malzemesi olarak geçiş metali oksitleri ya da karbon

ve metal oksit/polimer karışımı malzemeler kullanılmaktadır. Düşük dirençte yüksek spesifik kapasitans sağlaması nedeniyle yüksek güç ve enerji sunan metal oksitler pseudokapasitörler için elektrot malzemesi olarak büyük ilgi görmektedir. Elektrotlarda meydana gelen çeşitli faradaik proseslerden ilki platin ya da altın yüzeyinde hidrojen ya da kurşunun absorpsiyonu gibi tersinir proseslerdir. RuO_2 ve IrO_2 gibi geçiş metal oksitlerinin indirgenme-yükseltgenme reaksiyonları ile iletken polimer temelli elektrotlarda doping (elektrokimyasal katkılama) ve dedoping (katkının uzaklaşması) ile meydana gelen tersinir prosesler faradaik proseslerden bazılarını oluşturmaktadır. Hem faradaik hem de fiziksel yük depolama mekanizmasının aynı anda gerçekleşmesi sebebiyle pseudokapasitörler EDLC' lere göre daha büyük spesifik kapasitans ve enerji yoğunluğu sağlayabilir [22, 23].



Şekil 3.3 a) Elektrokimyasal çift tabaka kapasitörler (EDLC), b) Pseudokapasitörlerin şematik gösterimi [22]

3.3 Hibrit Kapasitörler

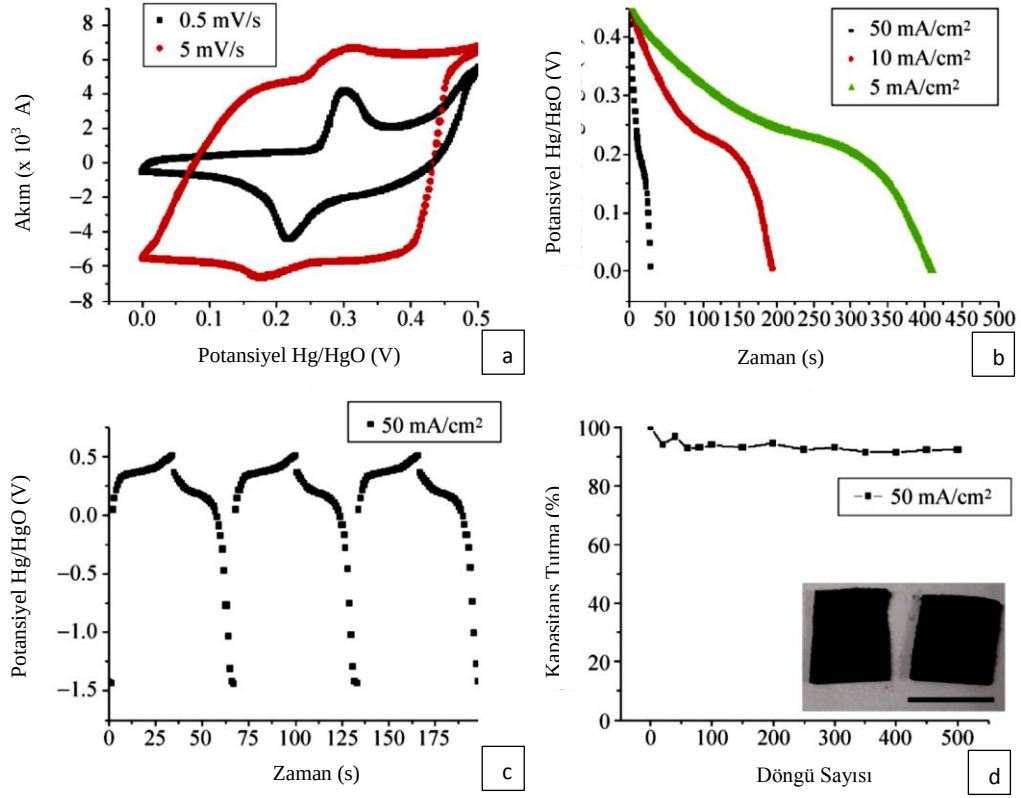
Hibrit kapasitörler, EDLC ve pseudokapasitörlerden daha iyi performans göstermek üzere geliştirilmiştir. Hibrit elektrotlar, farklı tipte elektrot malzemelerinin bir arada kullanılmasıyla hazırlanmaktadır. Karbon malzeme içeren hibrit kapasitör elektrotları, ya karbon malzeme ve pseudokapasitif özelliğe sahip aktif bir malzemenin (metal oksitler veya iletken polimerler) kompoziti ile

ya da aktif malzemenin karbon malzeme yüzeyine kaplanmasıyla hazırlanır. Hibrit kapasitörler, pseudokapasitif materyal ve karbon temelli malzemenin kompoziti kullanılarak simetrik olarak, ya da bir elektrota pseudokapasitif malzeme, diğerine karbon malzeme kaplanarak asimetrik olarak hazırlanabilir. Asimetrik kapasitörlerin avantajı, daha yüksek voltaj değerlerinde çalışarak, yüksek kapasitans değerlerine ulaşılmasıdır. Hibrit elektrotlar, farklı tipte elektrot malzemelerinin bir arada kullanılmasıyla hazırlanmaktadır. Hibrit kapasitörlerde elektrotlar karbonun metal oksitler veya iletken polimerlerle kompozit haline getirilmesi ile hazırlanmaktadır. Elektrotlar hem çift tabaka kapasitans hem de sahte kapasitans özelliği göstermektedir. Hibrit kapasitörlerin kullanılmasının amacı hem yüksek enerji ve güç yoğunluklarına ulaşmak hem de kapasitörün kararlılığının arttırmaktır. Genellikle hibrit kapasitörlerin spesifik enerjisi elektriksel çift tabaka kapasitörlerinkinden daha büyük, pillerden daha küçüktür. Süperkapasitörler elektrotların yapısı ve reaksiyon yönüne göre simetrik ve asimetrik olarak ikiye ayrılmaktadır. Simetrik kapasitörlerde elektrot yapıları ve reaksiyon türleri aynı iken reaksiyonların yönleri terstir. Karbon ve metal oksit bazlı kapasitörler simetrik kapasitörlerdir. İletken polimer bazlı kapasitörler ise asimetrik kapasitör sınıfına dahil edilmektedir. Bu tip kapasitörlerde elektrot yapıları ve reaksiyonları farklıdır. Tipik bir süperkapasitör hücresi gözenekli elektrotlar, ayırıcı ve elektrolitten oluşmaktadır. Süperkapasitörler enerji depolamada uzun işletme ömrü, yüksek işletme çevrimine rağmen düşük performans kaybı, elektrokimyasal bataryalarda görülen yaşlanma etkilerinin görülmemesi, bataryalar ile kullanımda maksimum akım taleplerine cevap verebilme, hızlı dolma ve boşalma olma, dolma denetim düzenlerine ihtiyaç duymaması, aşırı dolma probleminin olmaması, maliyet/performans açısından uygunluk, geniş işletme sıcaklığı aralığına sahip olması, işletme sırasında düşük ısınma değerleri, çevresel şartlara uygun (gaz salımı yok) olma gibi avantajlara sahip iken düşük enerji yoğunluğu, düşük gerilim, bataryalara göre yüksek self boşalma durumu olmak üzere dezavantajlara sahiptir [22, 23].

3.4 Süperkapasitörlerin Kullanım Alanları ve Yapılan Bazı Çalışmalar

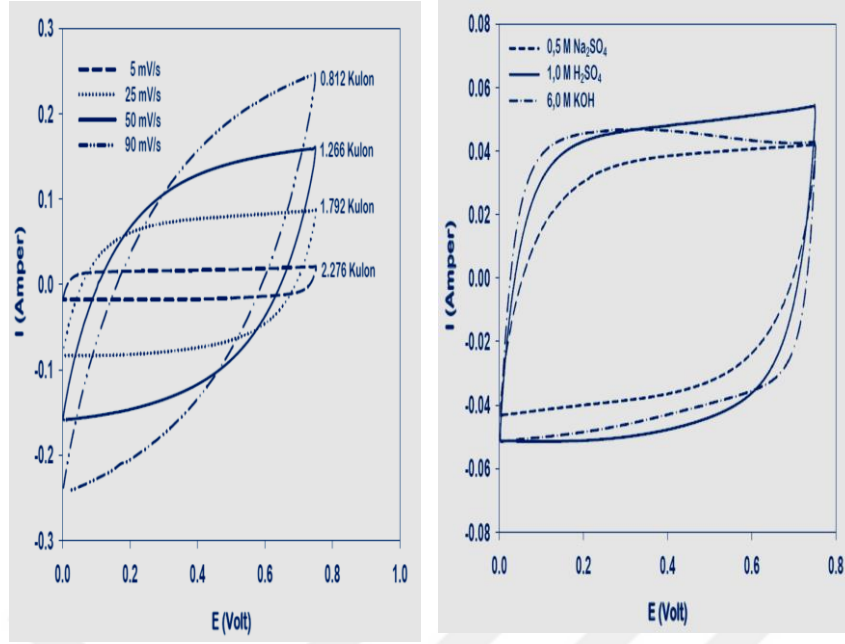
Süperkapasitörler, hem enerjiyi depolama hem de yükü aniden devreye sokma özelliğinden dolayı, kaynağın devre dışı kalacağı veya ani yük akışına ihtiyaç olan durumlarda kullanılmaktadır. Günümüzde süperkapasitörlerin en geniş kullanım alanı, tüketici elektronik ürünleridir. Bu ürünler başlıca; kamera flaşları, hoparlörler, cep telefonları, elektrik motorları, fotoğraf makineleri, video kameralar, cep bilgisayarları, cep telefonlarında klavye tuşları, elektro şok cihazları, video kaydediciler, TV uydu alıcıları, araba ses sistemleri, taksi metreler, radyo istasyonu hafıza yedekleyiciler, herhangi bir güç kesintisi durumunda saat veya program fonksiyonu yedekleyici işlevinden dolayı alarmlı saatler, kesintisiz güç kaynakları (UPS), proses kontrol ediciler, kahve makineleri olarak sıralanabilir. Örneğin, klavye üzerindeki her bir tuşun altında farklı gerilimde çalışan bir kapasitör bulunmaktadır. Tuşa basıldığında, kapasitöre uygulanan gerilim kesilerek, elektrotlar üzerinde biriken yük boşalır ve tuş üzerindeki harf/rakam ekranda görüntülenir. Süperkapasitörlerin bir diğer kullanım alanı ise, güneş enerjisi ile çalışan sistemlerdir. Gün boyunca enerji depolayan sistem, gece kapasitörler ile bu enerjiyi aktarmaktadır. Bunlara örnek olarak, güneş panelleri, güneş lambaları verilebilir [22, 23].

Lu ve ark. [24] Ni foam üzerine NiO nanoçubuk düzenlerini oluşturarak düşük maliyetli süperkapasitör hazırlamışlardır. Şekil 3.4 a' da NiO elektrodun 0-0,5 V aralığındaki CV eğrileri görülmektedir. Tarama hızının 0,5 mV/s olduğu durumda görülen redoks pikleri pseudokapasitif özelliğin varlığını gösterirken, 5 mV/s' de dikdörtgen benzeri CV eğrisi gözlenmiştir. Şekil 3.4 b' de farklı akım değerleri için süperkapasitörün boşalma eğrileri görülmektedir. 50 A/cm²' de optimum spesifik kapasitans değeri elde edilmiştir. İlk 100 dolup-boşalma çevriminden sonra kapasitans değeri %8 azalmıştır.



Şekil 3.4 573 K' da tavllanmış NiO/Ni filminin elektrokimyasal karakterizasyonu: a) Farklı tarama hızlarında NiO/Ni filminin CV eğrileri, b) Çeşitli boşalma akım yoğunluklarında NiO/Ni filminin galvanostatik boşalma eğrileri, c) 50 mA/cm² akım yoğunluğunda NiO/Ni filminin galvanostatik dolma ve boşalma eğrileri, d) Galvanostatik yük ve 50 mA/cm² boşalma akım yoğunluğunda NiO/Ni filminin spesifik kapasitansı [24].

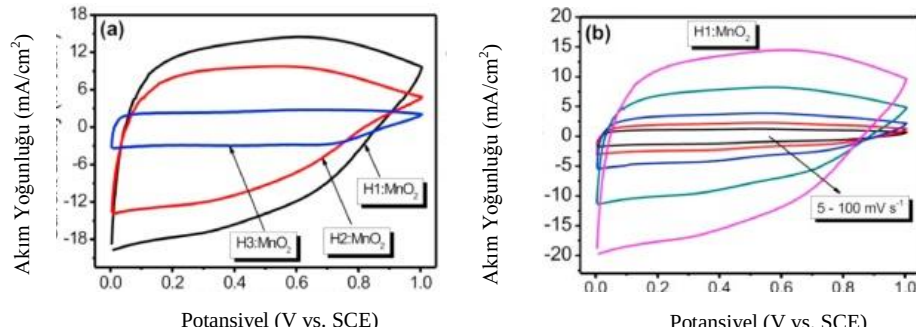
Balbaş ve ark. [25] aktif karbon içeriği %40 olan simetrik süperkapasitörün elektrokimyasal performansı farklı sulu elektrolitler içinde galvanostatik dolma-boşalma tekniği kullanarak incelemişlerdir. Ortalama spesifik kapasitans, 1M H₂SO₄ için 104 F/g, 6M KOH için 92 F/g ve 0,5 M Na₂SO₄ için 71 F/g olarak hesaplanmıştır. İki elektrotlu sistem için süperkapasitör elektrodun CV ölçümleri 0-0,75 V potansiyel aralığında, farklı tarama hızlarında gerçekleştirilmiştir. Bütün tarama hızları için dikdörtgen benzeri eğriler elde edilmiştir.



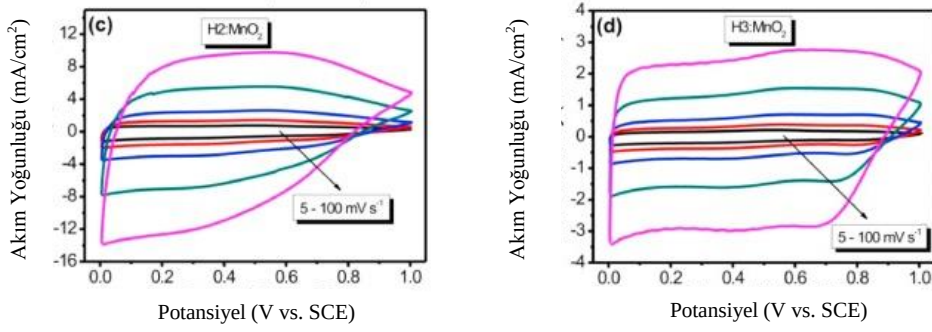
Şekil 3.5 a) 1M H₂SO₄ elektroliti içinde değişik tarama hızlarındaki CV eğrileri
b) 15 mV/s tarama hızında farklı elektrolitler için CV eğrileri [25]

Şekil 3.5’ de boşalma süresi boyunca hesaplanan toplam yükün, tarama hızıyla ters orantılı olarak azaldığını ve bu durumun düşük tarama hızlarında çevrim için geçen sürenin artmasıyla hücrede daha fazla yük biriktiği belirlenmiştir.

Chodankar ve ark. [26] yaptıkları çalışmada esnek paslanmaz çelik folyo üzerine 2D-nanoyapılı 3 farklı MnO₂ ince filmleri elde etmiş ve elektrokimyasal özelliklerini vermişlerdir. Başlangıçta, MnO₂'nin farklı asit kullanılarak büyümesi gerçekleştirilmiştir (H1:HCl, H2:HNO₃ ve H3:H₂SO₄). En yüksek çalışma potansiyeli 1.6 V' u göstermektedir. Ayrıca, hücre 1.9 kW/kg güç yoğunluğunda ve 23 Wh/kg yüksek enerji yoğunluğu sergilemiştir. Elde edilen sonuçlarda MnO₂ ince filmlerin CV eğrilerinin dikdörtgen benzeri şekil aldığı gözlenmiştir.

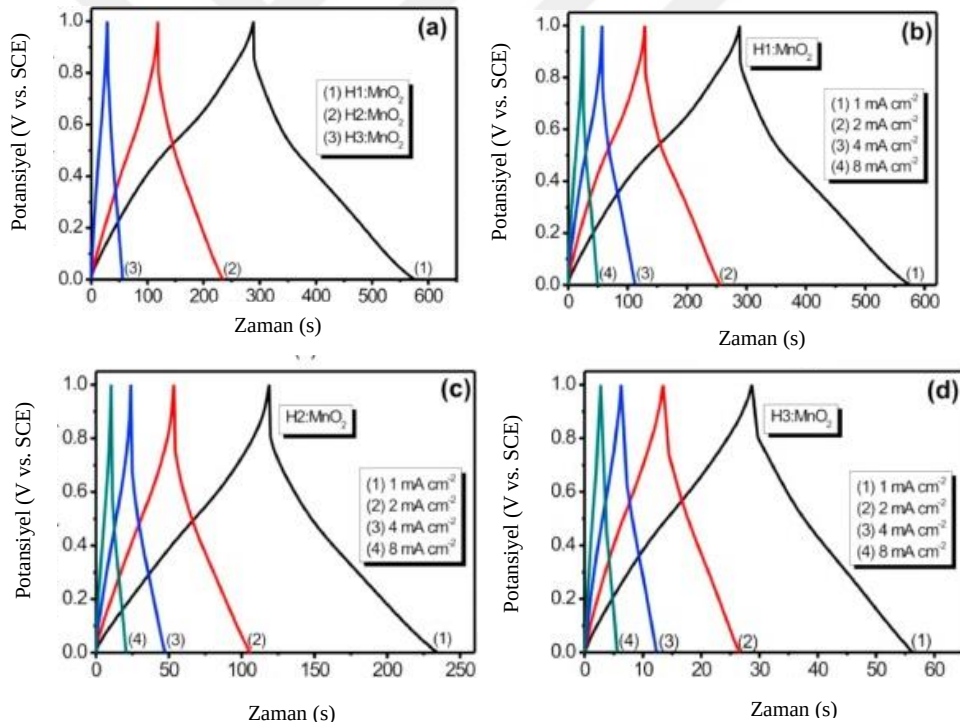


Şekil 3.6 Farklı tarama hızlarında MnO₂ ince filmlerin CV eğrileri [26]



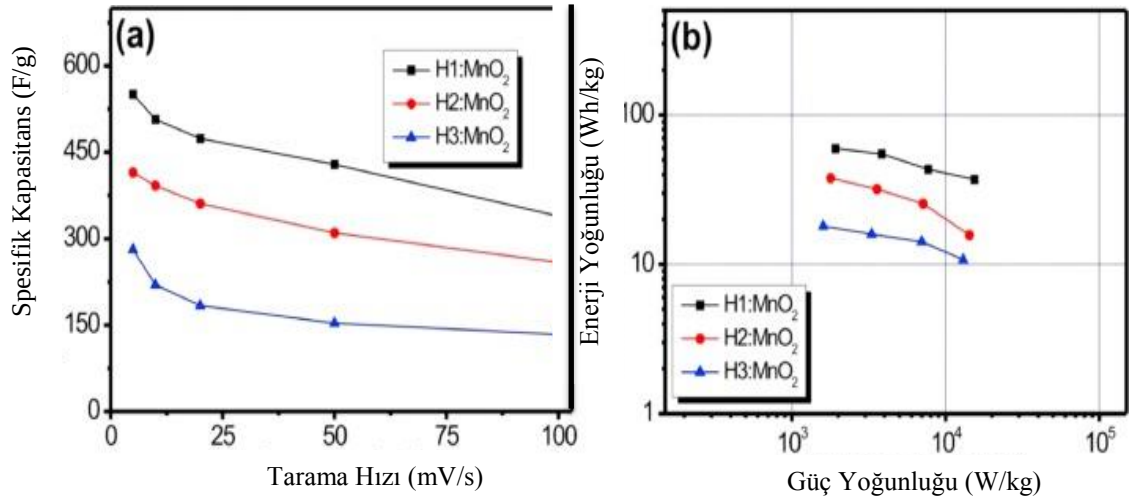
Şekil 3.6 Devam ediyor...

Ayrıca MnO_2 ince filmlerin pseudokapasitif davranışını doğrulamak için, Şekil 3.7’ de gösterildiği gibi 1 M Na_2SO_4 elektrolitinde farklı özdeş akım yoğunluklarında galvanostatik yük boşaltma ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Dolma-boşalma profilinin doğrusal olmayan davranışı, MnO_2 ince filmlerin dolma depolama için psödokapaktif davranış sergilediğini göstermiştir [26].



Şekil 3.7 MnO_2 ince filmlerin galvanostatik dolma-boşalma eğrileri [26]

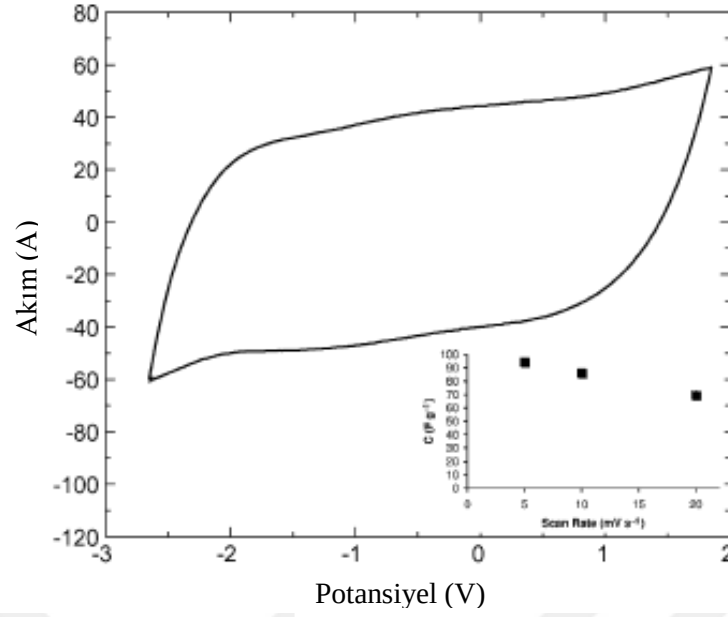
H1: MnO_2 , H2: MnO_2 ve H3: MnO_2 sistemlerinin spesifik kapasiteleri 5-100 mV / s tarama hızında sırasıyla 550-338 F/g, 415-259 F/g ve 281-134 F/g arasında değişmektedir. H1- MnO_2 ince film, diğer iki MnO_2 ince film ile karşılaştırıldığında en yüksek enerji yoğunluğunu (51 Wh/kg) ve güç yoğunluğunu (15 kW/kg) gösterir [26].



Şekil 3.8 MnO₂ ince filmlerin spesifik kapasitans eğrileri ve Rogan grafiği [26]

2000 CV döngüsünden sonra H1: MnO₂ (~90%) ince film, H2: MnO₂ (~86%) ve H3: MnO₂ (~83%) ince filmlerden daha iyi elektrokimyasal kararlılık sergilediği belirlenmiştir [26].

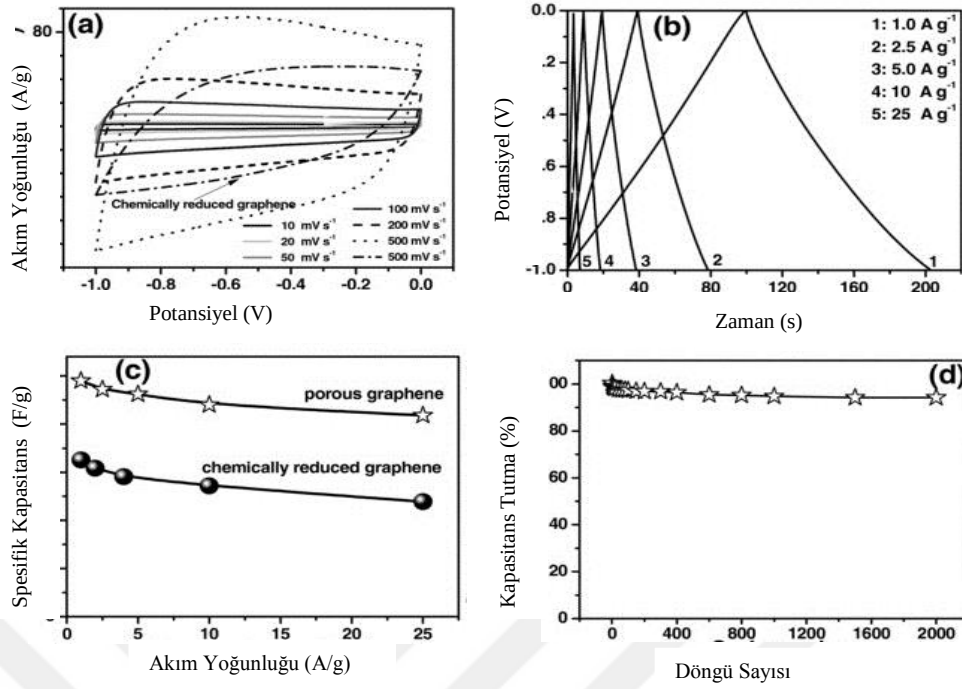
Balducci ve ark. [27] elektrolit olarak, iyonik sıvı (PYR14TFSI) kullanarak yüksek sıcaklıkta elde ettikleri karbon-karbon süperkapasitörün elektrokimyasal ve çevrimsel karakterizasyonları ile ilgili sonuçları vermişlerdir. Mikro gözenekli aktif karbonun üç elektrotlu hücrede elde edilen CV eğrilerinden 20 mV/s için 60 F/g, 5mV/s içinse 90 F/g'lık spesifik bir kapasitans değeri elde edilmiştir. Tarama hızı arttığında, spesifik kapasitenin düştüğünü göstermişlerdir. 40.000 çevrimden sonra 3.5 V' da, süperkapasitörün maksimum spesifik enerji ve gücünü sırasıyla 31 Wh/kg ve 8.6 kW/kg olarak hesaplamışlardır.



Şekil 3.9 Karbon-karbon süperkapasitörün 20 mV/s tarama hızında elde edilen CV eğrisi [27]

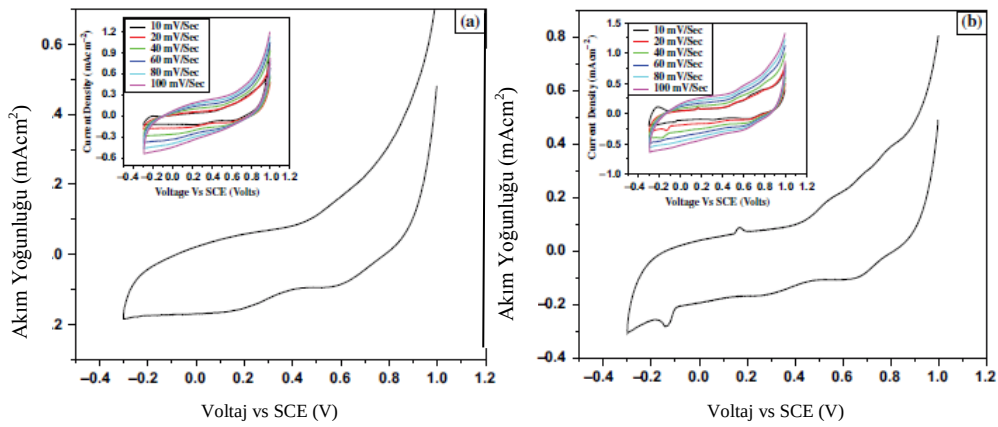
Yan ve ark. [28] grafen tabaka üzerinde çiçek benzeri nikelhidroksitleri mikrodolga yöntemi kullanarak hazırlamışlardır. Yüksek enerji ve güç elde etmek için, yüksek voltajlı asimetrik süper kapasitör, sırasıyla pozitif ve negatif elektrotlar olarak, Ni(OH)_2 /grafen ve gözenekli grafen kullanılarak üretilmiştir. Asimetrik süperkapasitörler 0-1,6 V' luk çalışma potansiyel aralığına sahiptir. Maksimum kapasitans değeri 218,4 F/g ve enerji yoğunluğu 77.8 Wh/kg olarak hesaplanmıştır. Ayrıca 3000 uzun çevrimden sonra % 94,3' lük spesifik kapasitans değeri sergilemiştir.

Gözenekli grafenin, kimyasal indirgenmiş grafene göre spesifik kapasitans değerleri daha fazladır (ölçülen bazı değerler 245 F/g, 236 F/g). 2000 çevrimden sonra % 5.9 kapasitans kaybı vardır. Ayrıca gözenekli grafenin CV eğrileri ideal CV eğrisi olan dikdörtgen şekle daha yakındır (Şekil 3.10).



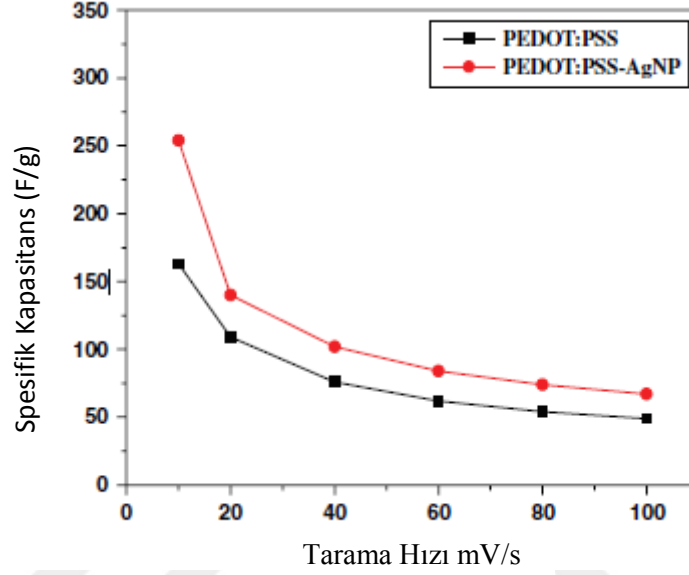
Şekil 3.10 a) Gözenekli grafenin 6 M KOH'de farklı tarama hızları için CV eğrileri, b) Farklı sabit akım yoğunluklarında gözenekli grafenin galvanostatik dolma-boşalma eğrileri, c) Gözenekli grafen ve kimyasal olarak indirgenmiş grafenin spesifik kapasitesi, d) Gözenekli grafen elektrotun 6M KOH sulu çözeltisinde 200 mV/s tarama hızında döngü performansı [28]

Patil ve ark. [29] elektrokimyasal süperkapasitör için PEDOT-PSS elektrotlarıyla birleştirilmiş gümüş nanopartiküllerin yüzey morfolojisi ve elektrokimyasal özelliklerini araştırmışlardır. Elektrotların kapasitesi üç elektrotlu sistemde 0,1 M H₂SO₄ elektrolit kullanılarak test edilmiştir. 20mV/s' de PEDOT-PSS için 109 F/g PEDOT-PSS-AgNP için 140 F/g civarında spesifik bir kapasitans elde edilmiştir.



Şekil 3.11 PEDOT-PSS ve PEDOT-PSS-AgNP elektrotların CV eğrileri [29]

PEDOT-PSS-AgNP ve PEDOT-PSS' un CV eğrilerinde tarama hızı arttıkça eğri altında kalan alanın her iki numunede de arttığını (Şekil 3.11) ancak spesifik kapasitansın azaldığını göstermişlerdir (Şekil 3.12). PEDOT için en yüksek enerji yoğunluğu 23.4 Wh/kg iken güç yoğunluğu 33.8 W/kg olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.12 Tarama hızına göre spesifik kapasitans değişimi [29]

4. HİDROTERMAL YÖNTEM

Hidrotermal terimi genellikle normal şartlar altında nispeten çözünmeyen maddeleri çözmek ve kristallendirmek için, yüksek basınç ve sıcaklık altında sulu çözücüler veya mineralleştiricilerin varlığında yapılan heterojen bir reaksiyon olarak tanımlanır [30,31]. Literatürlerde hidrotermal sentez için birçok farklı tanım bulunmaktadır;

Rabenau hidrotermal sentezi 1 bar basınç ve 100 °C sıcaklık üzerinde sulu ortamda gerçekleştirilen heterojen reaksiyon [32], Laudise çevre veya çevre koşullarına yakın şartlarda sulu çözeltilerden büyümenin gerçekleştiği reaksiyon [33], Lobachev yüksek basınçlarda süper ısıtılmış çözücülerden kristallendirmenin yapıldığı bir grup metot [34], Roy 1 atm' den daha büyük basınçta oda sıcaklığının üzerinde sulu bir ortamda gerçekleştirilen herhangi bir heterojen reaksiyon [35], Yoshimura ise kapalı bir sistemde sulu çözeltilerde yüksek sıcaklık-yüksek basınç (>100 °C, >1atm) şartları altında meydana gelen reaksiyon [36] olarak tanımlamaktadır.

Bugün, bilim insanları hidrotermal reaksiyonu kapalı bir sistemde, 1 atmosferden daha büyük bir basınçta ve oda sıcaklığı üzerinde bir çözücü varlığında (sulu veya susuz) gerçekleşen heterojen bir reaksiyon olarak tanımlamaktadırlar [30,31].

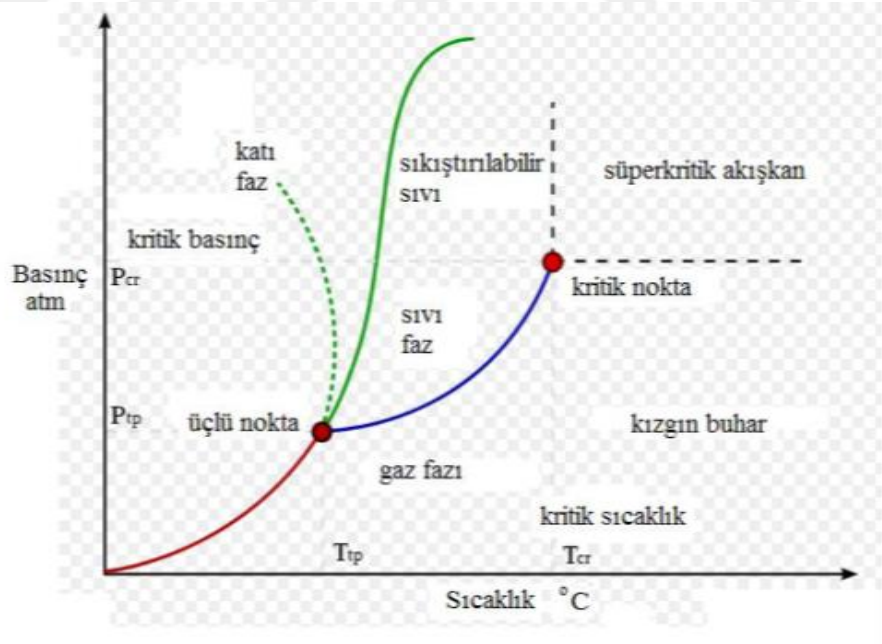
İlk kimyasal hidrotermal reaksiyon 1839 yılında Alman Kimyager Robert Wilhelm Bunsen tarafından, 100 bar basıncın ve 200 °C sıcaklığın üzerinde kalın duvarlı cam tüpler içerisinde sulu çözeltilerle gerçekleştirmiştir. Bu koşullar altında oluşturduğu BaCO₃ ve SrCO₃ kristallerini kullanarak sulu veya diğer çözücü ortamlarında ilk kez elde etmiştir [30,31].

4.1 Hidrotermal Çözücülerin Özellikleri

İnorganik katıların çoğu genellikle yüksek sıcaklıklarda katı-katı, katı-sıvı ve katı-gaz reaksiyonu ile hazırlanır. Birçok katı-katı reaksiyonları aslında katı-sıvı reaksiyonlardır, çünkü yüksek reaksiyon sıcaklığında katı bir sıvı faz oluşturmak için eriyebilir. Bu nedenle verilen bir tepkimede fiziksel fazın ne olduğunu belirlemek bazen zordur.

Katılar oda sıcaklığında birbirleriyle tepkime vermezler. Uygun reaksiyon hızlarına ulaşmak için yüksek sıcaklıklar gereklidir. Yüksek sıcaklığa çıkılmasının temel nedeni şudur: başlangıç maddesi ve ürün yapısı arasında büyük bir fark varsa, başlangıç maddelerinin tüm bağlarının kırılması ve yeni bağlar oluşmadan önce atomların göç etmesi gerekir. Çok yüksek sıcaklıklar kullanılmadığı takdirde bu difüzyon reaksiyonları inanılmayacak kadar yavaş ilerler. Bir bileşenin erime sıcaklığının üçte ikisine ulaşmak katı hal reaksiyonu sağlamak ve difüzyonu etkinleştirmek için yeterlidir [37].

Yüksek sıcaklıkta yapılan çoğu bileşik termodinamik yönden çok karardır. Ancak uygun reaksiyon koşulları bulunabilirse yeni, kinetik olarak kararlı ya da yarı kararlı bileşiklerin sentezi mümkün olabilir. Hidrotermal reaksiyonları anlamak için hidrotermal şartlar altında çözücü özelliklerinin çok iyi bilinmesi gerekir. Hidrotermal çözücülerin en önemli avantajlarından biri çözücü kuvvetinin yoğunluk etkisiyle değişmesidir. Yoğunluktaki azalma çözücü yeteneğinde önemli bir değişimle sonuçlanır [37].

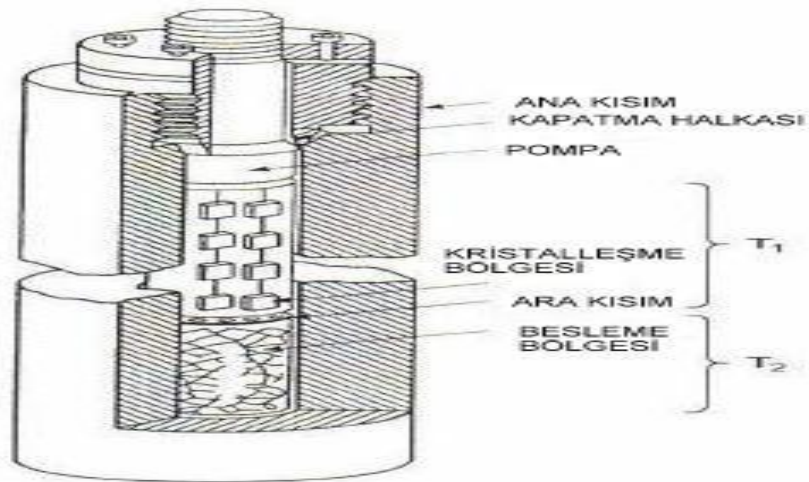


Şekil 4.1 Suyun faz diyagramı [37]

100 °C - 150 °C ve 150 °C - 375 °C arasındaki şartlar sırasıyla aşırı ısıtılmış ve hidrotermal olarak adlandırılır. Hidrotermal çözeltilerin özellikleri süperkritik şartlardaki çözeltilerin karakteristik özelliklerini taşır [37].

Su iyonik bileşikler için (tuzlar) en önemli çözücüdür. Hidrotermal şartlar altında suyun özellikleri, standart koşullardakinden farklıdır. Yüksek basınç ve sıcaklıklarda iyonik olmayan kovalent bileşikleri (çözünmeyen oksitler) çözebilir. Normal şartlar altında suda çözünmeyen maddelerin çözünürlüğünü artırır. Su kullanımındaki en büyük avantaj ise çevresel yararadır. Su, hidrotermal sentezlerde çözücü ve basınç transmitteri olarak görev yapar. Suyun yüksek sıcaklık ve basınçtaki fizikokimyasal özellikleri ve PVT-diyagramı oldukça önemlidir. Yüksek basınç ve sıcaklıkla suyun iyon üretimi artar, sıcaklığın artmasıyla viskozite düşer (difüzyonu kolaylaştırır ve hareketliliğin artmasına neden olur), dielektrik sabiti yüksek sıcaklıkta azalır. Süperkritik koşullardaki suyun düşük viskozitesi ve yüksek hareketlilik özeliği mükemmel kalitede kristal eldesine olanak sağlar [37].

Hidrotermal kristal büyümesi için çeşitli deneysel cihazlar tasarlanmıştır. Bu yüksek sıcaklık-yüksek basınç aparatları otoklav (Şekil 4.2) veya bomba olarak adlandırılır. Temel tip otoklavlar basınç/sıcaklık aralıklarına ve hacmine göre sınıflandırılabilir.



Şekil 4.2 Otoklav kısımları

Genel kullanımda otoklavlar basitçe sürekli veya programlanabilir sıcaklık fırınlarına yerleştirilir.

Hidrotermal yöntemde başlangıç maddeleri ve çözücü kapalı bir kap içerisine konarak, belirlenen sıcaklıklara kadar ısıtılır. Çözücü su olursa

hidrotermal, alkol ya da başka bir organik çözücü olursa solvotermal yöntem olarak adlandırılır.

Yöntemin kimyasal yönü kontrol edilebilir. Hammaddelere kıyasla daha iyi homojenlik sağlanır. Üretim için düşük sıcaklıklar yeterlidir. Yeni malzemeler ve özellikler elde etmek mümkündür. Bu yöntem özellikle çeşitli maddelerin kristallerini büyütmede başarılı bir yöntemdir ve ayrıca oluşan taneciklerin kristalitesi de diğer yöntemlerle üretilenlere kıyasla daha iyidir [31].

Hidrotermal sentez yönteminde artan sıcaklıkla birlikte iyonik türlerin çözünürlüğü artar ve suyun da az vizkozitede olması oluşan nanopartiküllerin hareket yeteneğini artırır. Tüm bunlar Ostwald ripening'in oluşmasını sağlar yani oluşan kristaller birbirine gittikçe benzeyerek aynı boyutlara gelirler.Yöntemde alan ve yüzey kontrolü sıcaklık ve zaman parametrelerine bağlıdır, nanoparçacıkların kristalitesi ise büyük oranda çöktürme ajanına bağlıdır.

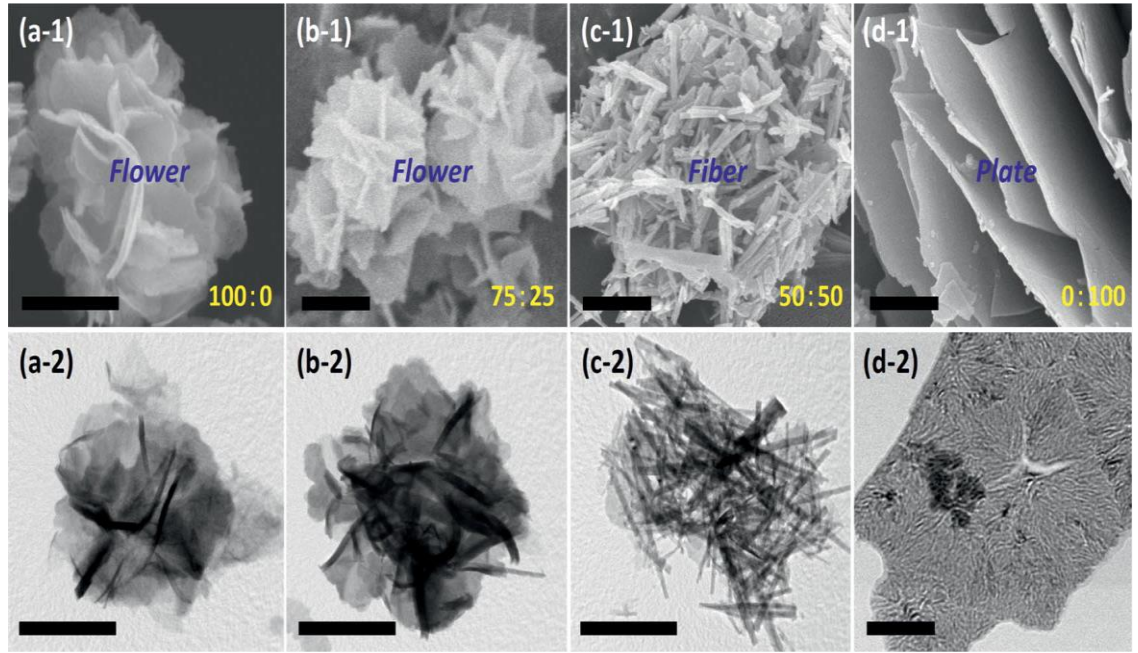
Nanoboyuta sahip taneciklerin sentezi tamamen kapalı ortamda gerçekleştirilmekte, herhangi bir miktarda sentez için kullanılan organik çözücülerin azalmasını engellemektedir. Bu da, çözücülerin tekrar sentez aşamasında kullanılabileceğini düşündürür. En büyük avantajı, sentezlenen nanoboyuta sahip taneciklerin "amfifilik" özelliğe sahip olmasıdır. Sentez tepkimesi basınç altında 150 °C – 250 °C sıcaklıklarda gerçekleştirildiğinden, elde edilen nanoboyutlu tanecikler, yüzeylerinde bir miktar alkil ve hidroksil grupları içermektedir. Bu gruplar sayesinde bu nanotanecikler, amaca göre, istenirse polar istenirse apolar çözgen sistemlerinde kolayca şeffaf soler oluşturabilmektedir [31].

Yöntemin dezavantajları ise sentezleme ortamının hacmi küçüktür; yüksek basınç tehlike oluşturabilir. Si ve P dışında diğer metal alkoksitlerin hidroliz reaksiyonu hızlıdır. Reaksiyon hızlanması için katalizör kullanılabilir ama bu durumda homojen yapı da bozulabilir. Kullanılan organik hammaddeler sağlığa zararlı olabilmektedir. Sinterleşmede büzülme ile hatalar oluşabilir [8].

5. HİDROTHERMAL YÖNTEMLE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Bu kısımda hidrotermal yöntem kullanılarak, elde edilen çeşitli metal oksit nanoparçacıklara ve bunların uygulamalarından birkaçına yer verilmiştir.

B. P. Bastakoti ve ark. [38] pseudo süperkapasitör üretiminde Ni-Co hidroksitler ve Ni-Co karbonat hidroksitlerin hidrotermal sentezini gerçekleştirmiştir. Elde edilen numunelerin şekilleri ve yüzey morfolojileri, FE-SEM ve TEM (Şekil 5.1) altında gözlenmiştir. Co türlerinin yokluğunda, ince yapraklı ve zengin gözenekliliğe sahip iyi tanımlanmış çiçek benzeri yapılar gözlemlenmiştir (Şekil 5.1a). Ni/Co molar oranını arttırdıkça, yapılar çiçekten elyaf benzeri morfolojiye dönüşmüştür (Şekil 5.1a-c). Son olarak, Ni yokluğunda, plakaya benzer yapıların birbiri üzerine istiflendiği görülmüştür (Şekil 5.1d).

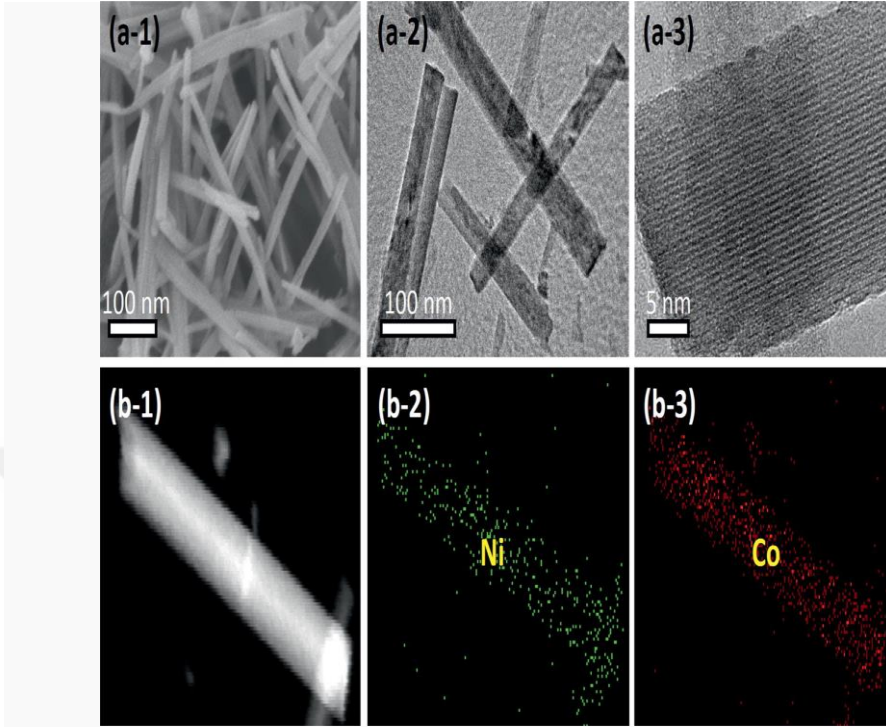


Şekil 5.1 Farklı kompozisyonlarda birçok öncü solüsyondan hazırlanan numunelerin FE-SEM (a-1, b-1, c-1, d-1) ve TEM (a-2, b-2, c-2, d-2) görüntüleri. Ni/Co oranı a-1) 100:0, b-1) 75:25, c-1) 50:50, d-1) 0:100. Ölçek boyutu 200 nm' dir [38].

Bu sonuçlar, Ni/Co molar oranının değiştirilmesiyle sonuç ürünlerin morfolojilerini kontrol edebildiğini doğrudan göstermiştir.

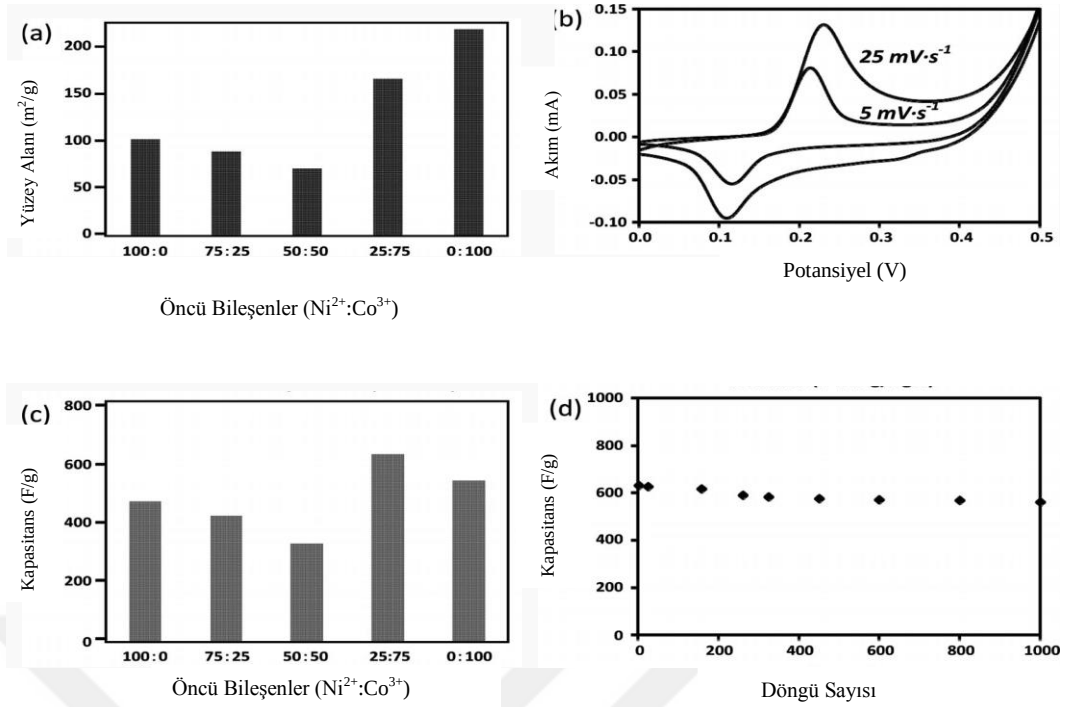
Şekil 5.2' de $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+} = 25:75$ kompozisyonuna sahip, ikili Ni-Co numunesinin tipik SEM ve TEM görüntülerini göstermiştir. Liflerin ortalama çapı 40-60 nm aralığında ve uzunluğu birkaç yüz nanometredir. Yüksek çözünürlüklü

TEM görüntüsünden liflerin tek kristal yapıda olduğu belirlenmiştir (Şekil 5.2, a3). Bir tek fiberin EDX haritalaması, hem Ni hem de Co'nun tüm fiber boyunca düzgün bir şekilde dağılmış olduğunu açıkça göstermiştir (Şekil 5.2, b1-3).



Şekil 5.2 a) SEM ve TEM görüntüleri ve b) $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ 25:75 oranı ile hazırlanan ikili Ni-Co örneğinin elementel haritalama görüntüleri [38].

Farklı bileşim oranlarına sahip birçok öncü solüsyondan hazırlanan numuneler ayrıca X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile karakterize edilmiştir. 855.5 eV ve 861.5 eV' deki pikler, Ni 2p_{3/2} piklerini gösterirken, 873.4 ve 879.7 eV' deki pikler, Ni 2p_{1/2} piklerini göstermektedir. Bu temel pikler, Ni(OH)₂' deki Ni²⁺ iyonlarından ileri gelmektedir. 200 °C' de Ni(OH)₂' nin NiO' e dönüşmediği, bu nedenle NiO fazın oluşabilmesi için 854 eV civarında bir bağlanma enerjisi vermesi gerektiği de bildirilmiştir.



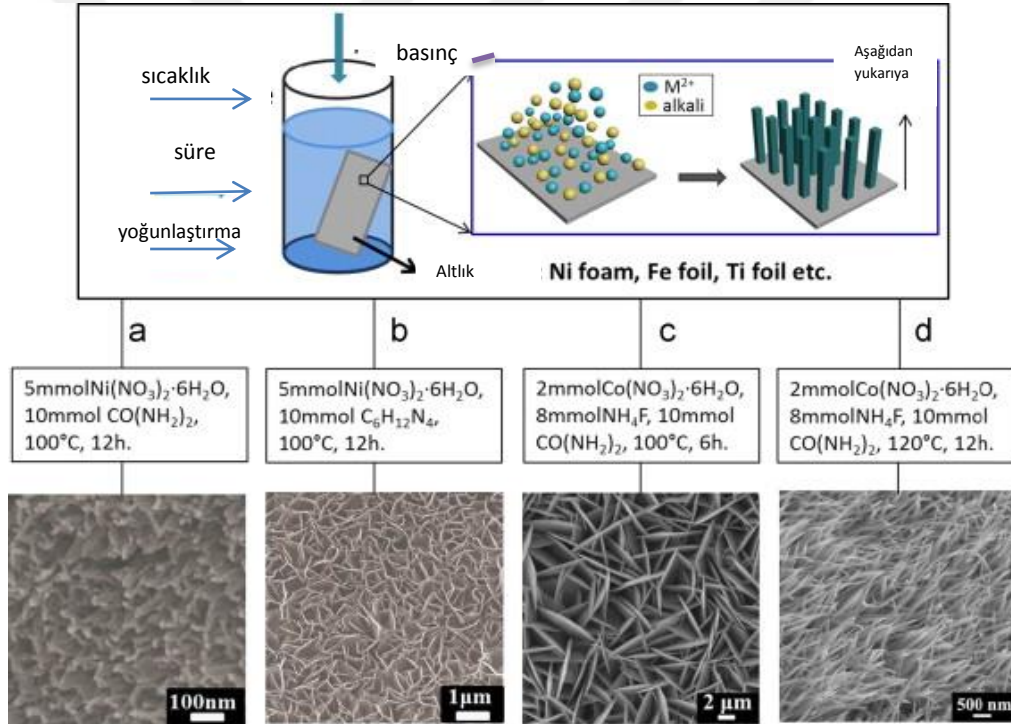
Şekil 5.3 a) Farklı Ni/Co oranlarını içeren çözeltiden elde edilen numunelerin yüzey alanları b-c) $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}=25:75$ oranlı çözeltinin elektrokimyasal kapasitif özellikleri d) $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}=25:75$ oranlı çözeltiden elde edilen elektrotun kapasitans değişimi [38]

Sadece Ni içerikli çözeltiden elde edilen malzemenin yüzey alanı $100 \text{ m}^2/\text{g}$ iken kapasitans değeri 469 F/g olarak hesaplanmıştır. Sadece Co içerikli çözeltiden elde edilen malzemenin yüzey alanı $219 \text{ m}^2/\text{g}$ iken kapasitans değeri 540 F/g olarak hesaplanmıştır. Oysa Ni/Co oranı 25:75 olduğunda yüzey alanı $170 \text{ m}^2/\text{g}$, 1000 devirden sonra önemsiz kapasitans kaybıyla, 5 mV/s de 632 F/g yüksek bir kapasitans göstermiştir. Yüksek yüzey alanlı çok gözenekli bu yapının, süperkapasitörde bir elektrot malzemesi olarak kullanılabilir. Çünkü gözeneklilik ve yüzey alanı arttıkça iyonların transfer hızı artacaktır. Kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla kristal tanelerinde hızla büyüme, nanoyapılarda küçülme gözlenirken yüzey alanları ciddi bir şekilde azaltılmıştır [38].

Yang ve ark. [39] metal oksit ve hidroksit nano dizilerin hidrotermal sentezle elde edilme yöntemlerini ve süperkapasitörler, nanokatalizörler olarak uygulama alanlarını vermişlerdir. Nanoteller, nanotüpler, nanoşeritler ve nanolevhalar gibi bir boyutlu ya da iki boyutlu nanoyapılar, boyutsal anizotropiğe bağlı özel fiziksel ve kimyasal özellikleri sebebiyle nano bilim ve nanoteknolojide ön plana çıkmaktadır. Araştırmacılar daha geniş yüzeyleri etkilemek için daha küçük boyuttaki nanomalzemeler sentezlemeyi tercih etmişlerdir. Son yıllarda bir

boyutlu veya iki boyutlu nano dizinlerin araştırmaları karbon nanotüpler de dahil olmak üzere, metal oksit nanotüpler ve nanotelleri (ZnO , TiO_2 , V_2O_5 , Cu_2O , Fe_2O_3), silikon nanoteller, metal bazlı nanoteller ve çok bileşenli hibrid nanoyapılar gibi nano düzenlerin araştırılması üzerine odaklanılmıştır. Örneğin Cui' nin grubu, doğrudan metalik akım kollektör taban (altlık)  zerinde büyüyen Si nanotel düzenleri içeren elektrotun (NWAs) hız kapasitesini ve kararlılığının önemli ölçüde arttırdığını bildirmişlerdir.

NiO nanoçubuk gibi 1 boyutlu ve 2 boyutlu nano düzenler, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanoduvlar ve Co_3O_4 nanotel / nanolevha düzenleri, uygun bir substratın metal veya alkali tuzlarını içeren çözeltiye konulması ve uygun bir sıcaklıkta bu işlemin sürdürülerek ardından ısııl işlemin yapılmasını içeren, hidrotermal yöntemle elde edilmiştir (şekil 5.4).

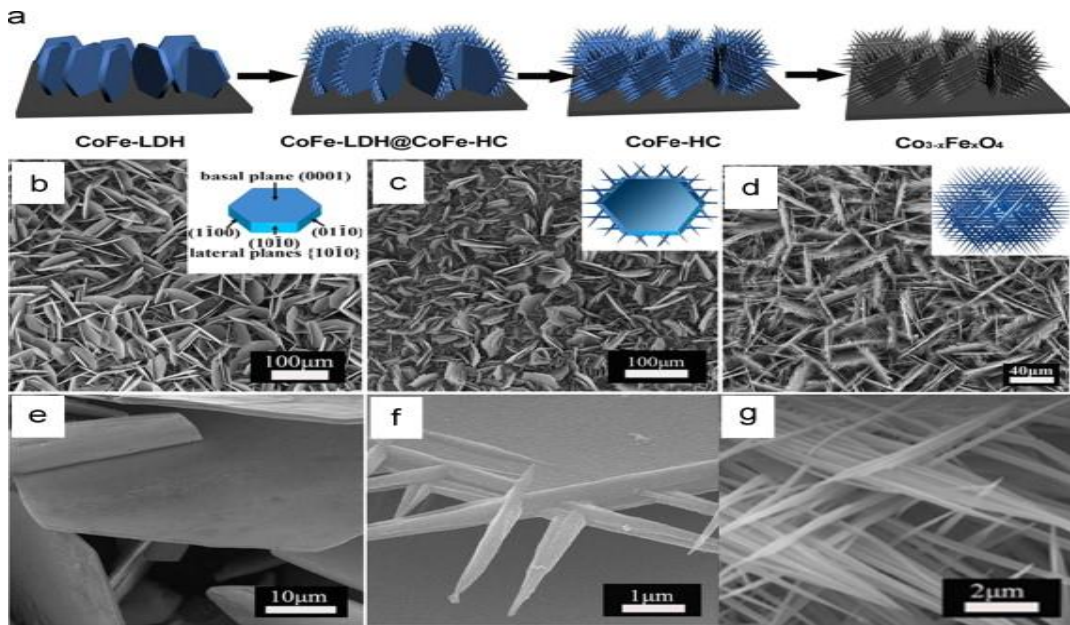


şekil 5.4 1D ve 2D nano dizilerin hidrotermal sentez yöntemiyle üretiminin şematik diyagramı a) NiO nanoçubuk, b) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanoduvlar, c) Co_3O_4 nano levha ve d) Co_3O_4 nanotel [39].

Hidrotermal yöntemle sentezlenen farklı malzemelerin aynı sıcaklık ve sürede (100  C, 12 h) farklı şekillerde olduğu gözlenmiştir. şekil 5.4a' da nanoçubuklar elde edilirken, şekil 5.4 b' de nanoduvlar elde edilmiştir. Aynı malzemeler kullanılarak yapılan hidrotermal işlemde sıcaklık ve sürenin

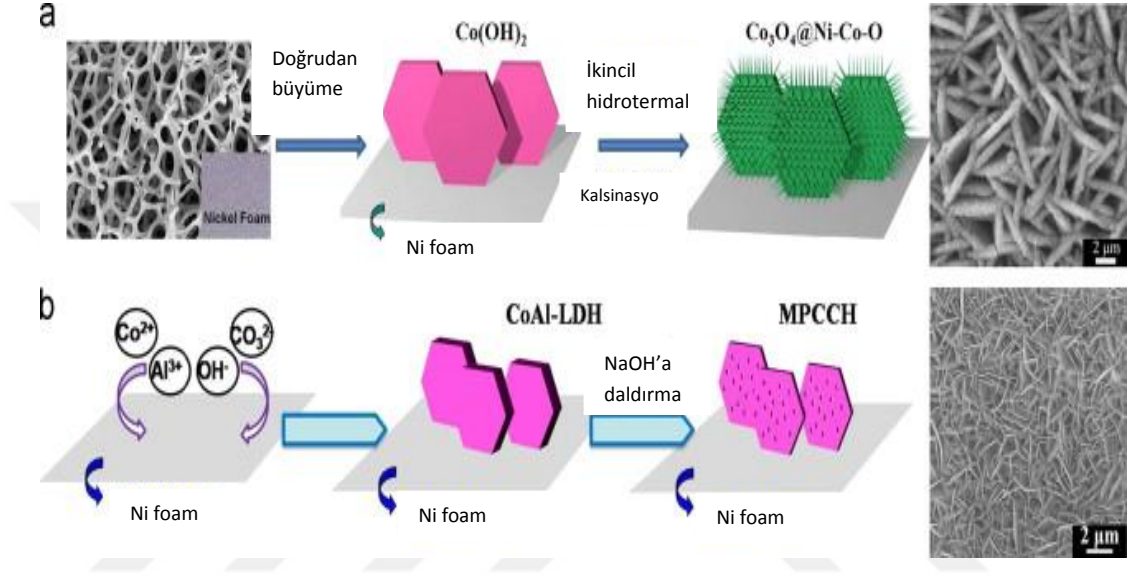
değiştirilmesiyle elde edilen yapılar da değişmiştir. Şekil 5.4 c' de nanolevhalar, Şekil 5.4 d' de nanoteller gözlenmiştir.

$\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ hiyerarşik nanodizilerinin tek aşamalı kendiliğinden oluşan taban üzerinde büyüme yöntemi gösterilmiştir. Co^{+2} , Fe^{+3} iyonlarını ve üreyi içeren çözeltide, 120°C ' de 12 saat hidrotermal reaksiyon ve ardından uygulanan ısı işlem sonrası elde edilen $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ dizinlerin hidrotermal işlem sırasındaki ardışıklı yapılanmaları SEM fotoğraflarında Şekil 5.5' de görülmektedir. İlk aşamada çift hidroksitli hexagonal kobalt tabaka (CoFe-LDH) oluşmaktadır. Hidrotermal reaksiyonun yer aldığı demir tabakanın üzerinde dik bir şekilde $1\mu\text{m}$ kalınlıkta ve 50 nm kenar uzunluğu olacak şekilde CoFe-LDH tabakaları oluşturmaktadır. 2. Aşamada demir depolanmış ortorombik kobalt hidroksit karbonat (CoFe-HC) nanoteller, hexagonal CoFe-LDH tabakaların kenarları paralel bir şekilde büyürler. Nanotellerin uzunluğu $4\mu\text{m}$ ve ortalama olarak 500 nm çapındadır (Şekil 5.5c-f). Bu yapılar 6° lı dönme simetrisine sahip olup, nanotel dalları komşu nanotel dalları arasındaki 60° lik açıyla hexagonal tabaka üzerinde 6 farklı doğrultuda büyürler. Artan reaksiyon süresiyle nanoteller daha da uzunlaşır ve de inceler. Yaklaşık olarak 20 nm çapında ve $10\mu\text{m}$ uzunluğunda nanoteller elde edilir (Şekil 5.5d-g). Kalsinasyon işleminin ardından $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ yapısı elde edilir.



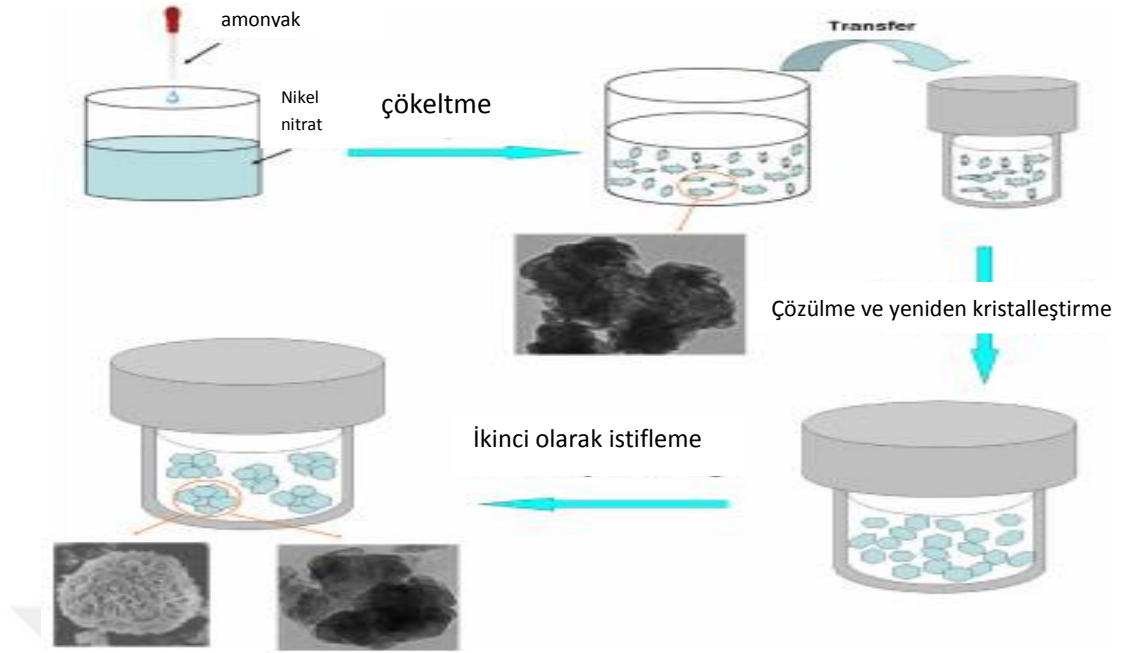
Şekil 5.5 Hiyerarşik nano dizilerin hidrotermal sentezi; tek aşamalı kendiliğinden taban oluşum yöntemi ($\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ örnek olarak) [39]

Ayrıca çok aşamalı büyüme yöntemi ile $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Ni-Co-O}$ nanotabaka/nanoçubuk 2 aşamalı hidrotermal reaksiyon metodu ile edilmiştir. $\text{Co}(\text{OH})_2$ nanotabaka hiyerarşik dizileri öncelikle hidrotermal reaksiyonu ile nikel foam üzerinde büyütülmüştür. Daha sonra, Ni tuzuyla ve alkaliyle $\text{Co}(\text{OH})_2$ nanotabakaların ileri bir hidrotermal reaksiyonu ve ardından yapılan ısıtıl işlemde $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Ni-Co-O}$ dizinleri elde edilmiştir, bu dizinler oldukça yoğun ve yarıçapları 20 nm daha küçük Ni-Co-O nanoçubukları içerir [39].



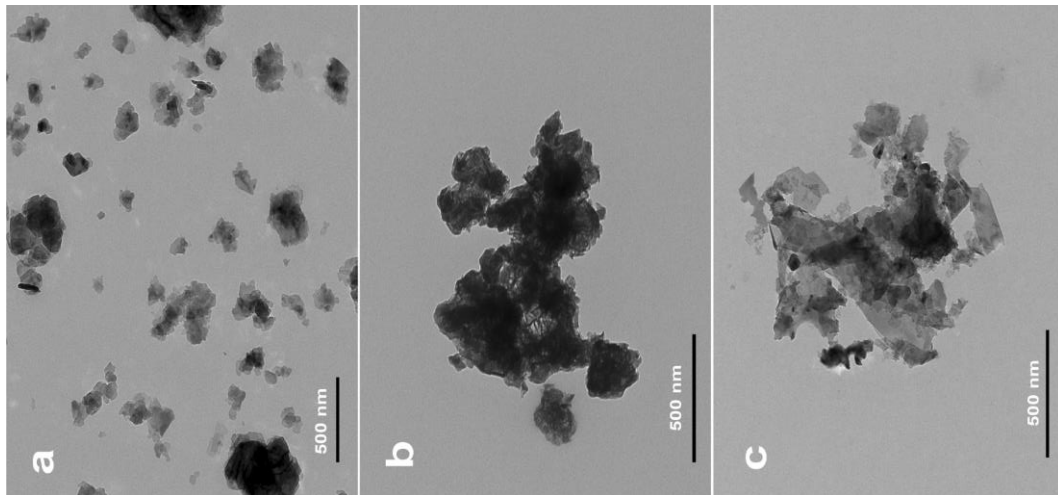
Şekil 5.6 Hiyerarşik nano diziler için çok adımlı kademeli büyüme yönteminin şematik diyagramı [39]

Tang ve ark. [40] yüksek performanslı süper kapasitörler için çiçek benzeri bir nano-nikel hidroksitin hidrotermal sentezini gerçekleştirmiştir (Şekil 5.7). $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanoçiçeklerin oluşum mekanizması, farklı işlemler yoluyla elde edilen numuneler için karşılaştırılmıştır. Üç farklı şekilde, malzeme üretimi gerçekleştirmiştir: $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-CP-NH}_3$ (hidrotermal yöntem kullanılmadan), $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-CP-KOH}$ (hidrotermal yöntemle çöktürme ajanı olarak KOH kullanılarak) ve $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-TH-NH}_3$ (hidrotermal yöntemle çöktürme ajanı olarak NH_3 kullanılarak).



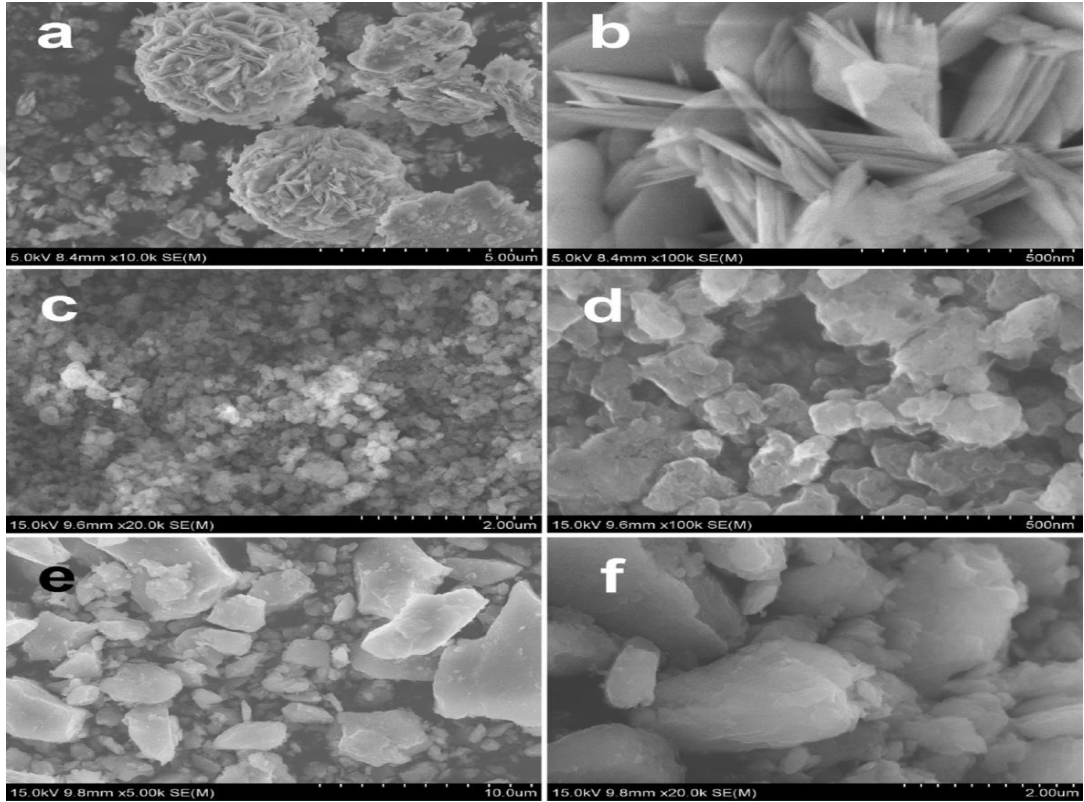
Şekil 5.7 Hidrotermal yöntemle nanoyapılı $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ' in eldesi [40]

Çiçek benzeri $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanomateriyali yüksek spesifik kapasitans ve yüksek bir hücre voltajı sergilemiştir. Pozitif elektrot olarak $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ve negatif elektrot olarak HNO_3 ile işlenmiş aktif karbonun bir araya getirilmesiyle oluşturulan asimetrik süper kapasitör, yüksek enerji yoğunluğu ve yüksek güç yoğunluğu sergilenmiştir.



Şekil 5.8 a) $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-TH-NH}_3$, b) $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-CP-NH}_3$ c) $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-CP-KOH}$ örneklerinin TEM görüntülerini [40]

Şekil 5.8' de üretilen malzemelerin TEM görüntüleri görülmektedir. $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-TH-NH}_3$ örneğinde çiçek benzeri nanoyapılar ve üzerlerinde ikincil olarak dizilmiş nanopulcuklar görülmüştür. Nanopulların boyutları 50-100 nm arasındadır. $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-CP-NH}_3$ örneğindeki gözenekli bir folikül yaklaşık 150 nm'dir. Hidrotermal prosesin üstünlüğü $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-TH-NH}_3$ ve $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-CP-NH}_3$ 'ün karşılaştırılması ile açıkça görülmüştür. Geniş nanolevhalar ve nanobloklar $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ' in çöktürme prosesi sırasında çöktürücü ajan olarak KOH kullanıldığı durumda oluşmuştur.



Şekil 5.9 a-b) $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-TH-NH}_3$ 'ün SEM görüntüsü, c-d) $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-CP-NH}_3$ 'ün SEM görüntüsü e-f) $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-CP-KOH}$ 'ün SEM görüntüsü [40]

NH_3 ve $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ birlikte çöktürülmesi ile çözeltide nanofoliküller görülmüştür. Nanofoliküler yapılarda yer alan nanopulların kalınlığı yaklaşık 25-30 nm' dir. Nanoçiçek yapısının makro gözenekleri, nanoyaprakların istiflenmesinden oluşmuştur. $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-TH-NH}_3$ örneğinde nanoçiçekle birlikte folikül benzeri nanoparçacıklar da gözlenmiştir (Şekil 5.9a-b). Hidrotermal sürecin yokluğunda, $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-CP-NH}_3$ örneğinde sadece folikül benzeri nanopartiküller oluşmuştur (Şekil 5.9 c-d). Sonuçlar $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ' nin çözünmesinin yeniden kristalleşmesinin ve ikincil nanoyaprak düzenlemenin, $\text{Ni}(\text{OH})_2$

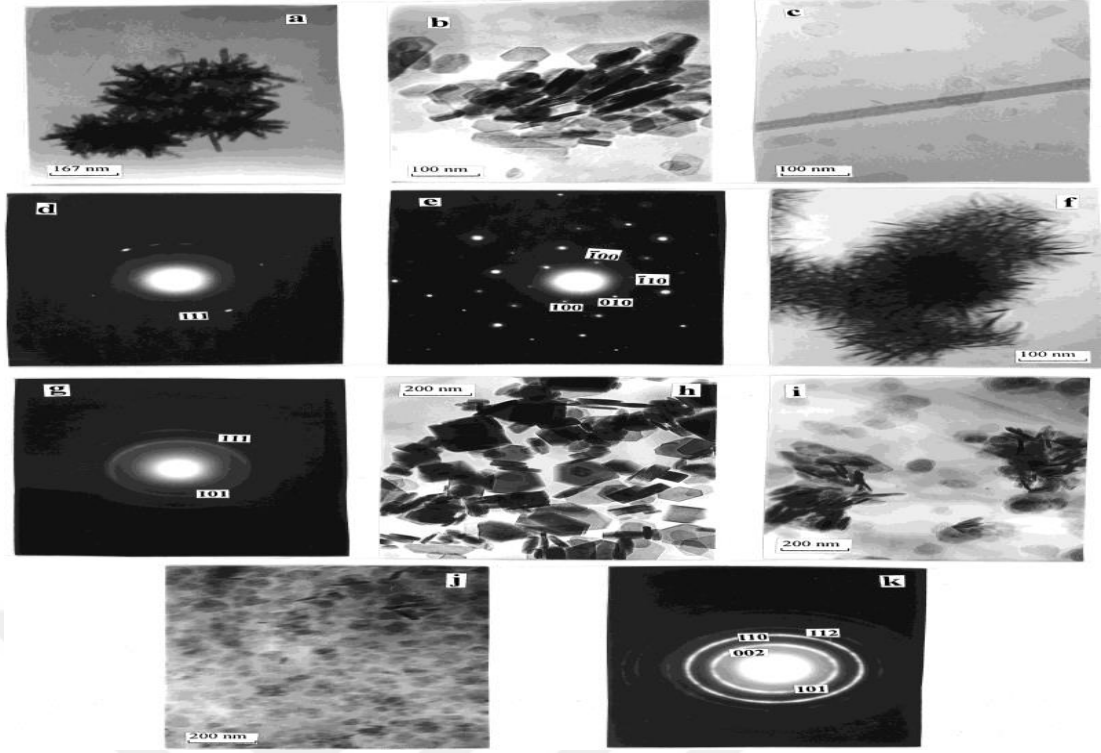
nanoçiçeklerinin oluşumu için önemli olduğunu ortaya koymaktadır. KOH çözeltisi çöktürme ajanı olarak kullanıldığında, yüksek hidroksil içeriği, çözeltideki Ni(OH)_2 'nin yerel birlikte çökelme hızını artırır. Bu nedenle, Ni(OH)_2 -CP-KOH numunesinde mikron ölçekte olan bloklar gözlenmiştir (Şekil 5.9 e-f).

Nanoçiçek yapılı Ni(OH)_2 malzeme, yüksek spesifik kapasitans ve yüksek bir hücre voltajı göstermiştir. Bu malzemenin 1 mV/s deki spesifik kapasitansı 2426 F/g ve 2 A/g deki spesifik kapasitansı 2653.2 F/g dir. Akım yoğunluğu 40 A/g olduğunda bile spesifik kapasitans hala 1998.5 F/g dir. Nanoçiçek yapılı Ni(OH)_2 nin potansiyel uygulamalarını değerlendirmek için Ni(OH)_2 nin pozitif elektrot, aktif karbonun (NTAC) negatif malzeme olarak kullanıldığı asimetrik süperkapasitör hazırlanmıştır. Süperkapasitör 1.6 V' luk bir potansiyel aralığında çalışabilmektedir. Yüksek spesifik kapasitans ve yüksek hücre voltajına bağlı olarak hazırlanmış asimetrik süper kapasitör 71.W/kg de 32.1 Wh/kg ve 1.28 kW/kg de 2.5 Wh/kg enerji yoğunluğu gösterir. Ni(OH)_2 / NTAC bazlı süper kapasitörün mükemmel enerji yoğunluğu, gelişmiş enerji depolama cihazlarında ve elektrik aletlerinde potansiyel uygulamaları elverişli hale getirir [40].

Ding ve ark. [41] nanoölçekli Mg(OH)_2 ve MgO tozlarını hidrotermal sentezle elde etmiştir. Çubuk, boru, iğne veya lamel benzeri morfolojilere sahip Mg(OH)_2 nanokristalleri, reaktan olarak farklı magnezyum öncülleri ve çözücüler kullanılan hidrotermal reaksiyon ile sentezlenmiştir (Tablo 5.1). MgO örneklerinin spesifik yüzey alanları, genellikle 100 m²/g' dan daha büyük bir yüksek yüzey alanı özelliği göstermiştir.

Tablo 5.1 Farklı deneysel koşullarda elde edilen Mg(OH)_2 nanokristalleri [41].
(en: etilendiamin)

No	Magnezyum kaynağı	Çözücü	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Süre (h)	Faz	Morfoloji	Boyut (nm, TEM)
1	Mg	en- H_2O (8:1)*	180	20	Mg(OH)_2 (altıgen).	Çubuk benzeri	20x200
2	Mg	en- H_2O (1:6)*	180	20	Mg(OH)_2 (altıgen).	Pullu	50-100
3	Mg	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ph 10)	180	20	Mg(OH)_2 (altıgen).	Pullu, tüp benzeri	25-200, 40x600
4	MgSO_4	en- H_2O (4:1)*	180	20	Mg(OH)_2 (altıgen).	İğne benzeri	10-20x50-100
5	MgSO_4	en- H_2O (1:1)*	180	20	Mg(OH)_2 (altıgen).	Pullu	100-150
6	MgSO_4	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ph 11)	110	20	Mg(OH)_2 (altıgen).	Pullu	150
7	$\text{Mg(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	en	180	20	Mg(OH)_2 (altıgen).	Pullu	80-100
8	$\text{Mg(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ph 10)	180	20	Mg(OH)_2 (altıgen).	Pullu	100-200
9	$\text{Mg(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	NaOH (0.1M)	80	2	Mg(OH)_2 (altıgen).	Pullu	50



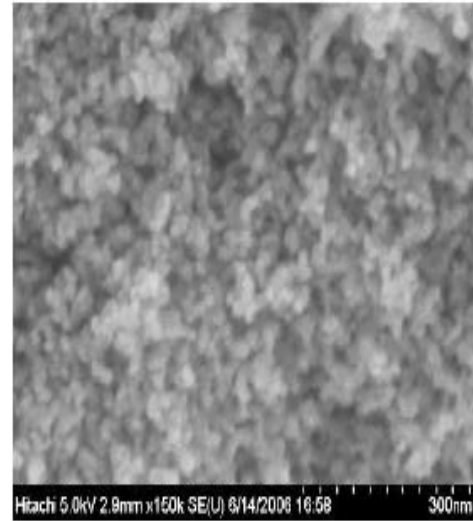
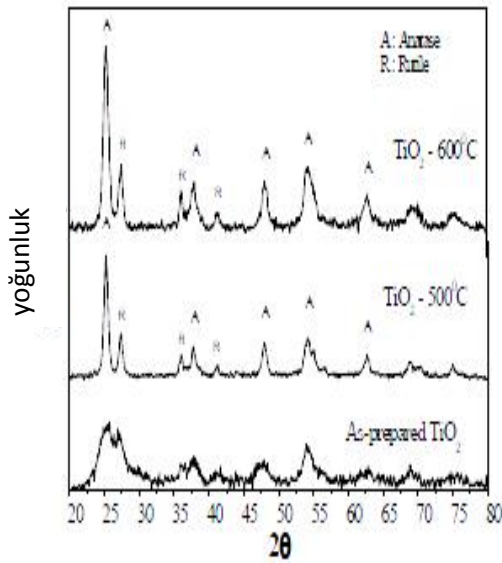
Şekil 5.10 Farklı ortamlarda hidrotermal olarak üretilen $Mg(OH)_2$ nano kristallerinin TEM görüntüleri ve kırınım desenleri a) Mg (en: $H_2O= 8:1$); b) Mg (en: $H_2O= 1:6$); c-e) NH_3H_2O içinde Mg; f-g) $MgSO_4$ (en: $H_2O= 4:1$); h) $MgSO_4$ (en: $H_2O= 1:1$); ı) $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; j-k) NaOH (0.1 M) içinde $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ [41]

Toz Mg' nin etilendiamin (en) ve sudan oluşan karışık çözgenlerle reaksiyonları farklı sonuçlar vermiştir (en: H_2O). 8: 1 hacim oranında, $Mg(OH)_2$ ürünleri çapı yaklaşık 20 nm ve uzunluğu 200 nm' yi aşan çubuk benzeri morfoloji göstermiştir (Şekil 5.10a) . H_2O' nun aşırı miktarda kullanılması durumunda (1: 6), ürünler 50-100 nm'lik bir boyuta sahip altıgen tabakalı bir morfolojiye sahiptir (Şekil 5.10b). Çözücü olarak sulu amonyak kullanıldığında, $Mg(OH)_2$ ürünleri ağırlıklı olarak 25- 200 nm arasında homojen olmayan boyut dağılımı ile katmanlı bir yapı göstermiştir. Bu dezavantaj (homojen olmama), boru şeklinde $Mg(OH)_2$ nanokristalinlerin büyüleyici yapılarının bir arada bulunmasıyla tamamen engellenebilir. Şekil 5.10c' de, 8 nm iç çapa, 40 nm dış çapa ve yaklaşık 600 nm uzunluğa sahip nanotüp yapısı görülmektedir. Şekil 5.10d' deki SAED deseni bu nanotüpün hexagonal tüp yapısına sahip olacak şekilde [001] doğrultusu boyunca göstermiştir (Şekil 5.10e).

$Mg(OH)_2$ nanokristalleri, sulu amonyak kullanılıp kullanılmamasına bakılmaksızın, daima altıgen tabakalı yapıdadır. $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O'$ nun saf

etilendiamin ile reaksiyonunun, yüksek verimli (80-100 nm) tek boyutlu $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nanokristalleri üretebileceğine dikkat çekilmiştir (Şekil 5.10i) [41].

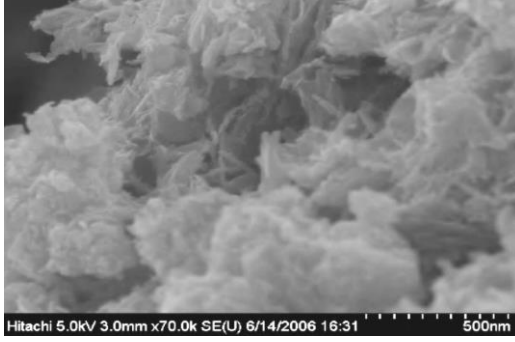
Vuong ve ark. [42] TiO_2 nanotüpleri hidrotermal sentezle üreterek fotokatalitik özelliklerini incelemiştir. SEM ve TEM görüntüleri, nanotüplerin çapının 10-20 nm olduğunu ortaya koymaktadır. Deneysel sonuçlar, nanotüplerin morfolojisinin ve yapısının termal olarak dengesiz olduğunu göstermiştir. TiO_2 nanotüplerinin fotokatalitik etkinlikleri UV radyasyonu altında metilen mavisinin degradesyonu ile karakterize edilmiştir. 100 °C' de 24 saat kurutulduktan sonra ve yüksek sıcaklıktaki ısı işlem sonrası yapısı Şekil 5.11' de gösterilmiştir. 600 °C' de 3 saat süreyle kalsinasyondan sonra TiO_2 tozunun FESEM görüntüsü nanopartiküllerin yaklaşık 20 nm civarında küresel bir yapıda olduğunu göstermiştir (Şekil 5.12).



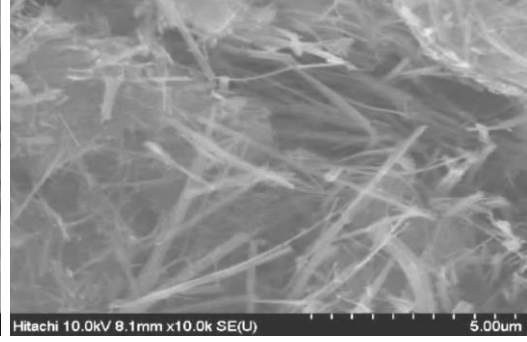
Şekil 5.11 TiO_2 ' nin XRD görüntüsü [42]

Şekil 5.12 TiO_2 ' nin FESEM görüntüsü

Şekil 5.13, sodyum çözeltisi ile karıştırılan bir TiO_2 ' den elde edilen TiO_2 tozunun FESEM görüntüsünde çapı 10 nm olan ve uzunluğu 50-70 nm arasında olan TiO_2 nanotüpleri gözlenmiştir. Ticari TiO (P25 - anataz) tozun yüzey morfolojisi ise Şekil 5.14' de gösterilmiştir. Fiber yapıdaki TiO_2 ' nin uzunluğu birkaç mikrometre olup, çapları 50-300 nm aralığındadır.

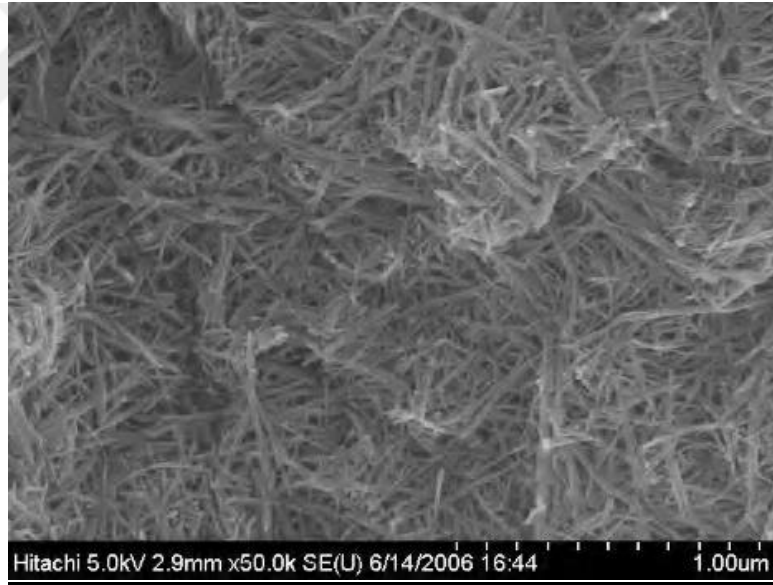


Şekil 5.13 TiO_2 nanotüplerinin FESEM görüntüsü (150°C ' de 20 saat hidrotermal işlemle üretilen)



Şekil 5.14 TiO_2 nanotüplerinin FESEM görüntüsü (Ticari TiO_2 'den (P25) üretilmiş ve 150°C ' de 20)[42]

TiO_2 nanoparçacıkların, 500°C ' de 3 saat süreyle kalsine edilmesi ile elde edilen TiO_2 nanotüplerinin uzunluğu birkaç yüz nanometre ve çapları yaklaşık 15 nm' dir (Şekil 5.15).

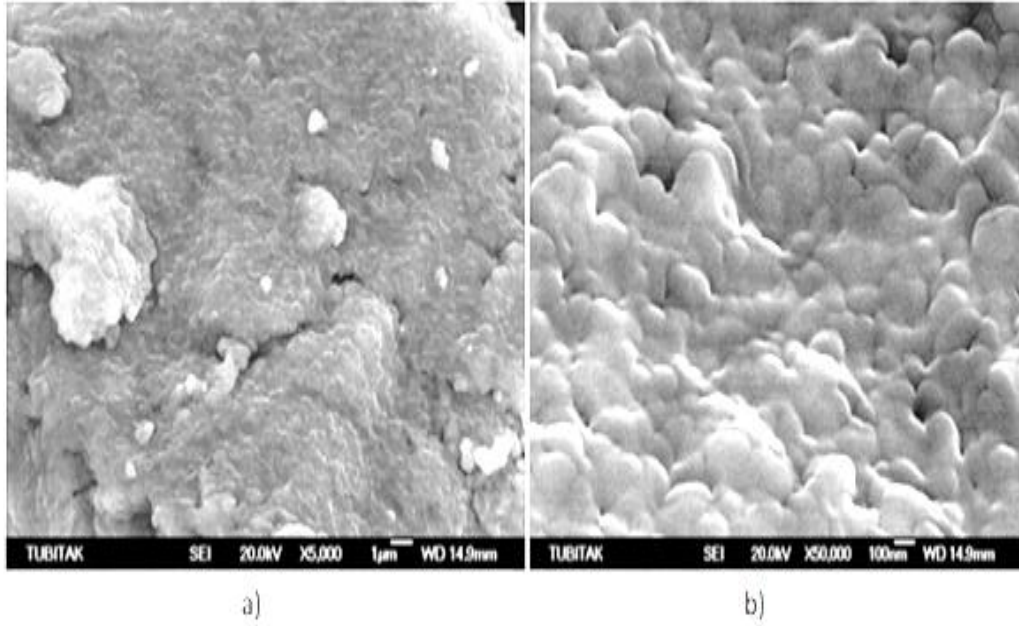


Şekil 5.15 TiO_2 ' den üretilen ve 20 saat süreyle 150°C ' de hidrotermal işlem sonrası 500°C ' de kalsinasyona tabi tutulan hazır TiO_2 nanotüpleri FESEM görüntüsü [42]

Yu ve ark. [43] çinko oksit oyuk kürelerinin hidrotermal sentezi ve fotokatalitik aktivitesini incelemiştir. Bunun için glikoz / ZnCl_2 karışımları 180°C ' de 24 saat boyunca hidrotermal yöntemle işlem gerçekleştikten sonra farklı sıcaklıklarda 4 saat boyunca kalsine edilmiştir. ZnO içi boş kürelerin ortalama kristalit boyutu, kabuk kalınlığı, spesifik yüzey alanları, gözenek yapıları ve

fotokatalitik aktivitesinin glikozun / ZnCl (R) molar oranının değiştirilmesiyle kontrol edilebileceğini göstermiştir. İçi boş kürelerin, fotokatalitik reaksiyon sonrasında filtrasyon veya çöktürme ile bulamaç sisteminden daha kolay ayrılabil-diğini ve klasik toz fotokatalizrnden daha fazla tekrarlanabilir olduğunu gösterilmiştir. ZnO içi boş küreler ayrıca güneş hcreti, kataliz, ayırma teknolojis-i, biyomedikal mühendisliği ve nanoteknoloji konularında bilim adamlarının ilgisini çekmektedir.

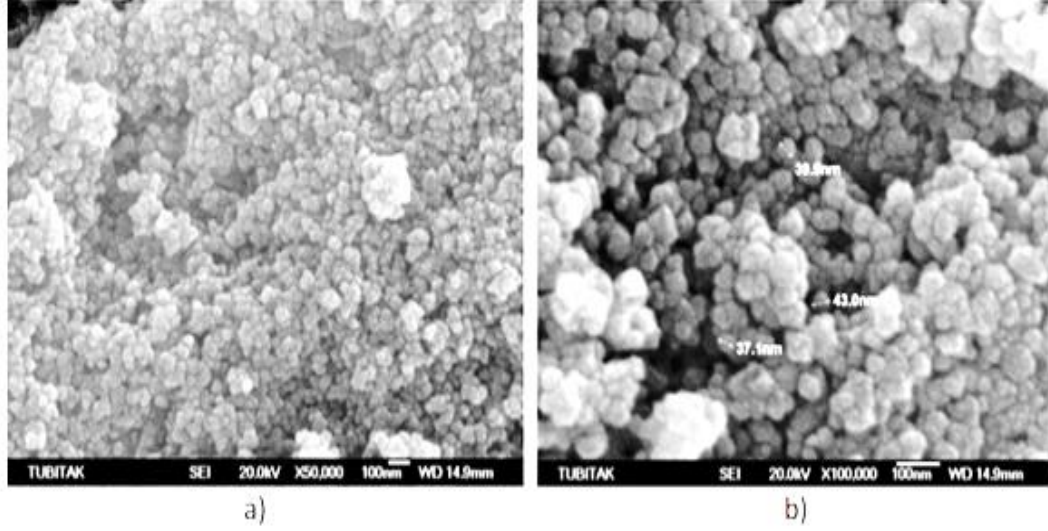
Karakaş ve ark. [5] hidrotermal yöntemiyle NFO nanopartiküllerin sentezi ve karakterizasyonunu gerçekleştirmiştir. Malzemelerin bazı yüzey özelliklerinin ve kristal yapısının aydınlatılabilmesi, yaklaşık ortalama partikül boyut dağılımının belirlenebilmesi için elde edilen örneklerde elektron mikroskopları ile inceleme yapılmıştır. X-Ray difraktogram eğrisi aracılığı ile Debye Scherrer formülü ile parçacıkların boyutu 40 nm olarak hesaplanmıştır. şekil 5.16’ da elde edilen numunenin SEM görüntüsüne yer verilmiştir.



şekil 5.16 pH=11’de 200 C reaksiyon sıcaklığında üretilen numunenin SEM görüntüleri [5]

Yukarıda verilen SEM görüntüleri incelendiğinde, partiküller tam olarak gözlemlenememiştir. Partiküllerin etrafının bir hidrokarbon tabakası ile kaplanmış durumda olduğu tesbit edilmiştir. Bu analiz sonucuna göre katı madde içerisinde

yer yer 10 nm tane boyutundan daha küçük ve oldukça düzgün kristal yapılarına sahip partiküller tesbit edilmiştir. Hidrokarbonları gidermek için elde edilen malzeme yaklaşık 700 °C sıcaklıkta 8 saat süre ile bekletilerek organik madde yakılmıştır. Bu işlemden sonra tekrar SEM analizi yapılmıştır ve sonuçlarına yer verilmiştir (Şekil 5.17).



Şekil 5.17 PEG 600 ile pH=11’ de üretilen numunenin 700 °C kalsinasyon işleminden sonraki SEM görüntüleri [5]

Bu şartlarda elde edilen katı madde ile birlikte kalan ve yıkamayla uzaklaştırılamayan organik maddenin yakılarak uzaklaştırılabileceği görülmüştür. Bu yöntemin NiFe_2O_4 nanopartiküllerin sentezinde oldukça etkili bir yöntem olduğu da görülmüştür [5].

6. DENEYSEL YÖNTEMLER

Bu bölümde, hidrotermal yöntem ile üretilen nanoparçacıkların yüzeysel, yapısal ve elektrokimyasal analizlerinde kullanılan materyal ve teknikler ele alınmıştır.

6.1 Çözelti Hazırlanması

Hidrotermal yöntemle nanoparçacık üretmek için, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (üre) kimyasalları Presica XB 220A marka 4 hassas (0,1 mg) terazi kullanılarak tartıldı. Tartımı yapılan kimyasal malzemeler 100 ml' lik balon jojeye aktarılıp, üzerine mezürle 40 ml ethanol eklendi. Çözgen olarak saf su kullanıldı. Hazırlanan çözelti Multi Position Hot Plate Stirrer marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda 24 saat karıştırıldı (Şekil 6.1).



Şekil 6.1 a) Multi Position Hot Plate Stirrer marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcı
b) Presica XB 220A marka hassas terazi

6.2 Hidrotermal Yöntem

Deneylerimizde Parr marka teflon kaplı paslanmaz çelikten yapılmış reaktör kullanıldı (Şekil 6.2a). Tablo 6.1' de detayları verilen farklı çözelti içerikleri kullanılarak hidrotermal reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Toplam 100 ml hazırlanan çözeltilerin, 75 ml alınarak reaksiyon kabına konulmuştur. Hidrotermal yöntemle üretilen nano malzemeler ethanol ve saf su ile yıkanıp santrifüjlendi (Şekil 6.2b). Yıkanan numune vakum etüvde 60 °C sıcaklıkta 12 saat boyunca kurutuldu.



Şekil 6.2 a) Parr 4748 marka teflon kaplı paslanmaz çelik hücre, b) Universal 320R santrifüj cihazı

Tablo 6.1 Hidrotermal malzeme üretimi için kullanılan farklı banyolar

Çözelti No	Çözelti içeriği	Sıcaklık	Süre
1	0.2 M NiCl_2 (50 ml) 25 mM NaOH (25 ml)	120 °C	15 Saat
2	1 M NiCl_2 (50 ml) 25 mM NaOH (25ml)	120 °C	15 Saat
3	1 M NiCl_2 (50 ml) 1.25 M NaOH (100 ml)	120 °C	15 Saat
4	0,05 M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 0,48 M $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 40 ml ethanol	120 °C	15 Saat
5	0,0005 M $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 0,05 M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 0,48 M $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 40 ml ethanol	120 °C	15 Saat
6	0,0005 M $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 0,05 M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 0,48 M $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 40 ml ethanol	120 °C	15 Saat
7	0,0125 M $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 0,05 M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 0,48 M $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 40 ml ethanol	120 °C	15 Saat

Oluşturulan nanomalzemelerin yıkama ve kurutma işlemleri Protherm marka tüp fırın kullanılarak ısıt işlemleri gerçekleştirildi (300  C veya 360  C).



Şekil 6.3 Protherm marka tüp fırın

6.3 Elektrokimyasal Hücre

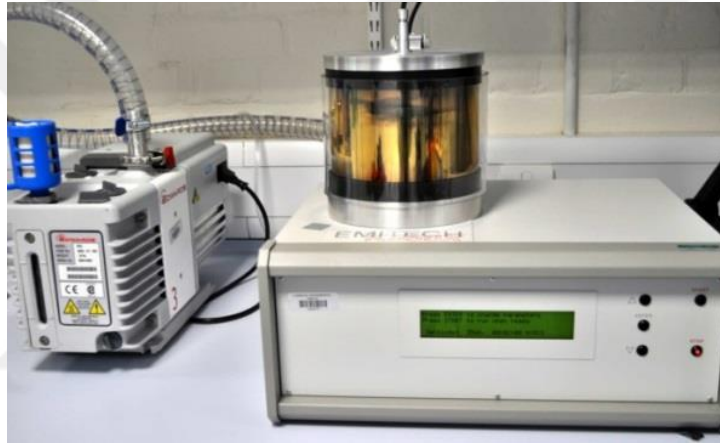
Elektrokimyasal hücre 8,5 cm boyunda, 5,4 cm çapında pyreks camdan yapılmıştır. Elektrotların düzgün bir şekilde yerleştirilebilmesi için hücrenin i  çap boyutlarıyla aynı özelliklere sahip teflon kapak kullanılmıştır (Şekil 6.4).



Şekil 6.4 Elektrokimyasal hücre

6.4 Elektrot Hazırlığı

Elektrokimyasal testlerde kullanılacak çalışma elektrodu hidrotermal yöntemle elde ettiğimiz %75 NiO (~3,25 mg), %15 Asetilen karası, %10 PVDF'nin glove box içerisinde Zr_2O_3 agad havanında 45 dk karıştırılması ve ardından ~400 µl NMP eklenmesi ile elde edilmiştir. Bu jelimsi karışım daha önceden yıkanarak asitle etch edilmiş Ni foam üzerine damlatıldı ve vakum etüvde 60 ° C sıcaklıkta kurutuldu. Çalışma elektrotları aktif malzeme ile kaplanmış Ni foamın 5 MPa basınç altında preslenmesiyle elde edildi. Emitech marka püskürtmeli K550X ince film kaplama sistemi (Şekil 6.5) ile preslenen çalışma elektrodu 10nm Au kaplandı. Kaplamanın ardından tüp fırında 170 ° C sıcaklıkta 24 saat ısıtıl işlem uygulandı.

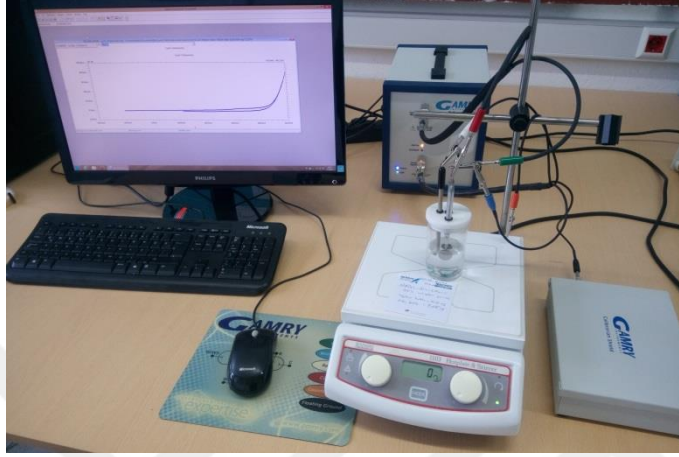


Şekil 6.5 Emitech K550X marka püskürtmeli kaplama cihazı



Şekil 6.6 Etelux GP20 marka Glove box

Pt levha ($1,3 \text{ cm}^2$) karşı elektrot olarak, Ag/AgCl (Leak free) seramik uçlu kalem elektrot referans elektrot olarak kullanıldı. Elektrokimyasal kapasitif ölçümlerde elektrolit olarak 6.0 M KOH çözeltisi kullanıldı. Çalışma elektrotunun; elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), çevrimli voltametri (CV) ölçümleri ve galvanostatik dolma-boşalma testleri Gamry Reference 3000 potansiyostat/galvanostat/ZRA kullanılarak yapıldı (Şekil 6.7).



Şekil 6.7 Gamry Reference 3000 potansiyostat/galvanostat/ZRA

Hidrotermal sentez sonrasında elde edilen malzemelerin porozitesine ve morfolojisine etki eden parametreler aşağıda detayları verilen yöntemlerle araştırılmıştır. Elde edilen metal oksit malzemelerin yüzey alanları BET analiz yöntemi, yapısal özellikleri ve parçacık boyutları X-Ray difraktometresi, sıcaklık etkisiyle kütle değişimi DTA-TGA, numune yüzeyinin görüntüsü SEM, yüzey filmlerinin kimyası XPS ve oluşturulan elektrotların elektrokimyasal performansları empedans spektroskopisi (EIS), çevrimli voltametri, uzun süreli galvanostatik dolma boşalma testleriyle araştırılmıştır.

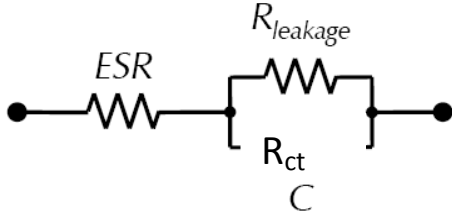
6.5 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

Empedans spektroskopisi, elektrokimyasal sistemleri ve yöntemleri araştırmak için kullanılan bir tekniktir. Hem hacim araştırmalarında, hem de dakikalardan mikro saniyelere uzanan, zaman sabitleriyle bağlantılı ara yüzey işlemlerinde kullanılırken araştırılan sisteme genellikle tahribat vermez. Ayrıca empedans metodu denge veya sabit halde küçük boyutta bir dalga sinyali ölçülen elektrokimyasal hücrenin pertürbasyonuna dayanmaktadır. Genellikle, bir EIS deneyi sırasında incelenen sisteme bir sinüzoidal AC uyarılma sinyali uygulanır ve AC cevabı ölçülür. Giriş sinyalinin frekansı ölçüm sırasında değişir. Son

olarak, sistemin empedansı Z hesaplanır. Empedans temelde yüksek frekanslar uygulandığında kapasitans ve indüktif değişikliklerden etkilenen direncin ölçümüne dayanmaktadır. Biyosensörlerde, metal kaplama çalışmalarında, biyolojik sistemlerde, iletken polimerlerin özelliklerinin incelenmesinde, ince organik film özelliklerinin tespitinde, korozyon çalışmalarında, bataryalarda, yarı iletken elektrotlarda ve yarı iletken polimerlerin özelliklerinin incelenmesinde elektrokimyasal empedans spektroskopisi kullanılmaktadır. EIS verilerinin denk olabileceği düşünülen bir elektriksel devre ile modellenenebilir [44,45].

Model devrelerde bulunan devre elemanları:

- _ Dirençler (Örneğin; hücredeki çözelti direnci)
- _ Kapasitörler
- _ İndüktörler



Şekil 6.8 Basitleştirilmiş Randles modelinin diyagramı [45].

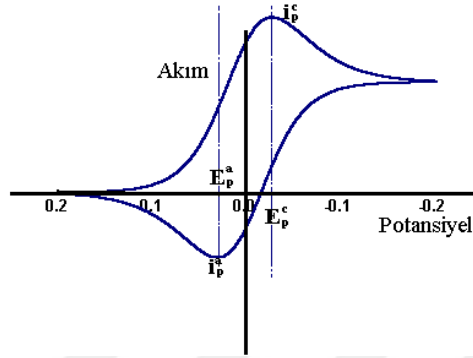
Modeldeki devre elemanları şunlardır: ESR eşdeğer seri direnç, R_{ct} polarizasyon direnci, C ideal kapasitans.

EIS, katılarda olduğu gibi çözelti içindeki fiziksel ve kimyasal birçok işlemde de oldukça güçlü bir tekniktir. Elektrokimyasal ölçümlerde, birçok karmaşık işlem dizisinde bile (elektron transferi, kütle transferi, kimyasal reaksiyon mekanizması gibi) olumlu sonuçlar verir. [44,45].

6.6 Çevrimli Voltametri (CV)

Çevrimli voltametri tekniğinde potansiyel, zamanla doğrusal olarak değiştirilir. Bu değişim tarama hızı olarak adlandırılır. Çevrimli Voltametri (CV), en yaygın kullanılan elektroanalitik tekniktir. Nicel amaçlarla kullanımı nadir olmakla birlikte, yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarının incelenmesinde ve elektrotlarda oluşan ürünlerin oluşum sonrası reaksiyonlarını yakalamada çok

yaygın olarak uygulanmaktadır. Çevrimli voltametri, durgun bir elektrot potansiyelini doğrusal olarak değiştirerek akım-potansiyel ilişkisini inceleyen ve elektrot tepkimelerinin aydınlatılmasında başta gelen yöntemlerden biridir. Potansiyel önce belli bir değere kadar artırılır. Genellikle aynı hızda başlangıç potansiyel noktasına getirilir. Çevrimli voltametride ileri ve geri yöndeki gerilim tarama hızları da kullanılabilir. Ayrıca ileri ve geri yöndeki gerilim tarama hızları da aynı tutulabildiği gibi, istendiğinde farklı tarama bir kez veya çevrim daha fazla tekrarlanabilir. Şekil 6.9’ da bu yöntem ile elde edilen akım-gerilim eğrisine birer örnek görülmektedir.

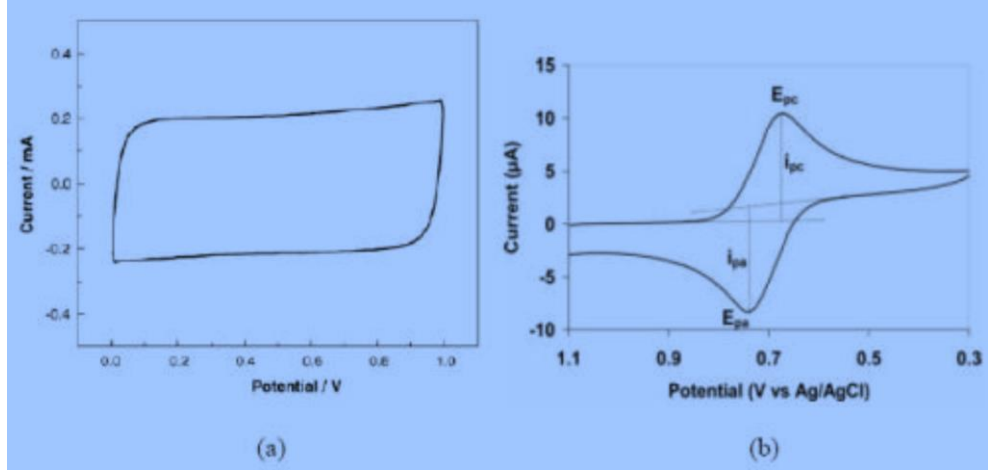


Şekil 6.9 Çevrimli voltametride tersinir bir sistem için akım-potansiyel eğrisi [46].

Çevrimli voltametride tarama hızı değiştirilerek pik yüksekliklerinin tarama hızı ile değişmesinden adsorbsiyon, difüzyon ve elektron aktarım reaksiyonuna eşlik eden kimyasal reaksiyon olaylarının varlığı ve tabiatı belirlenebilir. CV’ de genellikle katodik ve anodik yöndeki tarama hızları eşit alınır. Ancak özellikle hızlı homojen kimyasal reaksiyonların varlığında anodik ve katodik tarama hızları farklı da alınabilir. Biz elektrokimyasal çevrimli voltametri eğrilerinden elektrodumuzun spesifik kapasitansını aşağıdaki eşitliği kullanarak hesapladık.

$$C = \frac{1}{ms\Delta V} \int I(V)dV \quad (1)$$

Burada C spesifik kapasitans (F/g), m etkin malzeme (g), s tarama hızı (V/s), I akım (A), ΔV (volt) potansiyel aralığıdır. Genel olarak ideal bir kapasitörün CV eğrisi dikdörtgen şeklindedir. Dikdörtgen olmayan bir şekil pseudokapasitif etkinin varlığını gösterir.



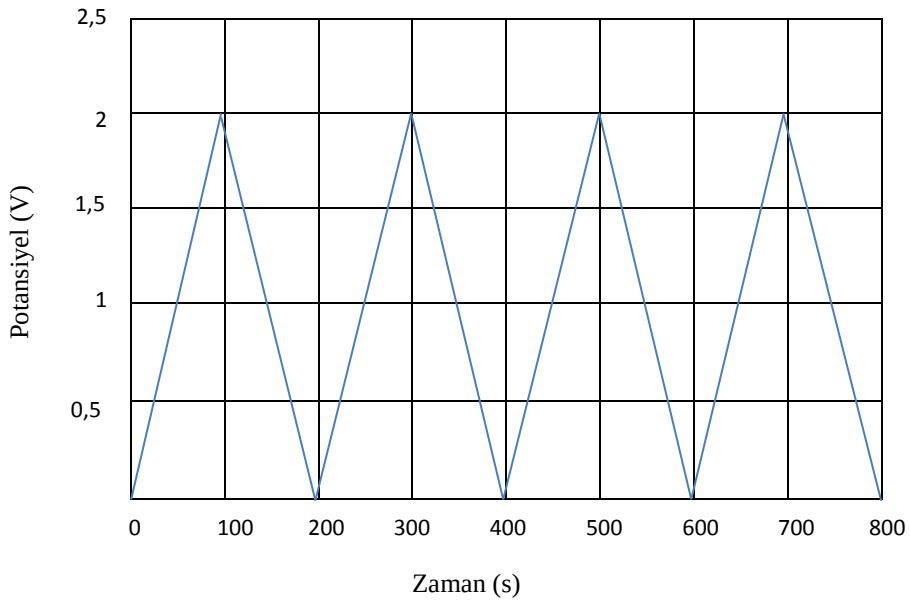
Şekil 6.10 a) İdeal bir süperkapasitör, b) Pseudokapasitörün CV eğrileri [23]

6.7 Galvanostatik Dolma-Boşalma Testi (CD)

Galvanostatik dolma boşalma testinde, incelenecek süperkapasitör elektrotuna sabit akım uygulanarak potansiyeldeki değişim gözlenir. Potansiyelin zamanla değişim eğrilerinden spesifik kapasitans değeri hesaplanır.

$$C_m = \frac{I \Delta t}{\Delta V x m} \quad (2)$$

Burada Δt deşarj süresi, I (A) boşalma akımı, ΔV (volt) boşalma gerilimi, m (g) aktif madde kütlesidir.



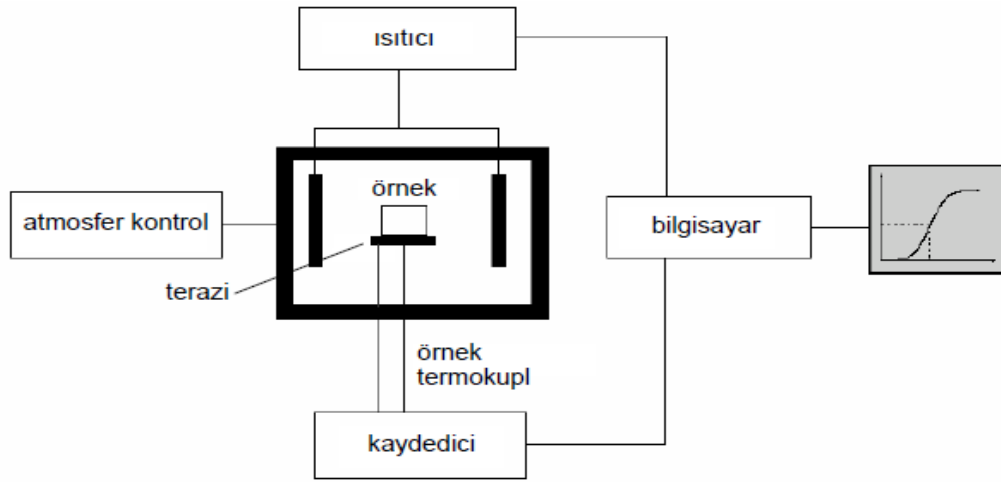
Şekil 6.11 İdeal bir süperkapasitörün CD eğrisi

6.8 Termogravimetrik Analiz (TGA)- Diferansiyel termal analiz (DTA)

Termogravimetrik analizde kontrol edilen bir atmosferdeki bir numunenin kütlesi, sıcaklığın ya da zamanın fonksiyonu olarak sıcaklığa karşı ölçülebilir. Kütlenin veya kütle yüzdesinin, zamana, sıcaklığa ve atmosferdeki değişime karşı grafiği, termal bozunma eğrisi (termogram) olarak adlandırılır. Sıcaklığın fonksiyonu olarak malzemenin kütlesindeki değişim malzemenin termal kararlılığının göstergesidir. TGA sonuçları bir Shimadzu TGA-50 termogravimetrik analiz cihazı kullanılarak elde edildi. Sıcaklık aralığı, hava ortamında dakikada 10 °C bir artış ile 700 °C' ye yükseltildi [47].

Termogravimetri cihazı başlıca aşağıdaki bileşenlerden oluşmaktadır:

- Duyarlı bir analitik termo terazi (~5-20 mg),
- Fırın (oda sıcaklığı- 1500 °C),
- inert veya reaktif gaz atmosferi temin etme sistemi,
- Cihaz kontrolü ve veri değerlendirilmesi için mikro bilgisayar/mikro işlemci (Şekil 6.12) [47].



Şekil 6.12 Termogravimetrik analiz sisteminin şematik diyagramı [47]

Diferansiyel termal analiz (DTA) yönteminde numune ve termal olarak inert olan referans maddeye aynı sıcaklık programı uygulanır. Fark, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. İki madde bir arada ısıtılır. Sıcaklık düzgün bir şekilde artırılır. DTA tekniği yardımıyla su kaybetme, oksitlenme, indirgenme ve katı-katı, katı-sıvı dönüşümleri gibi olaylar hakkında bilgi elde edilir. TGA' daki gibi

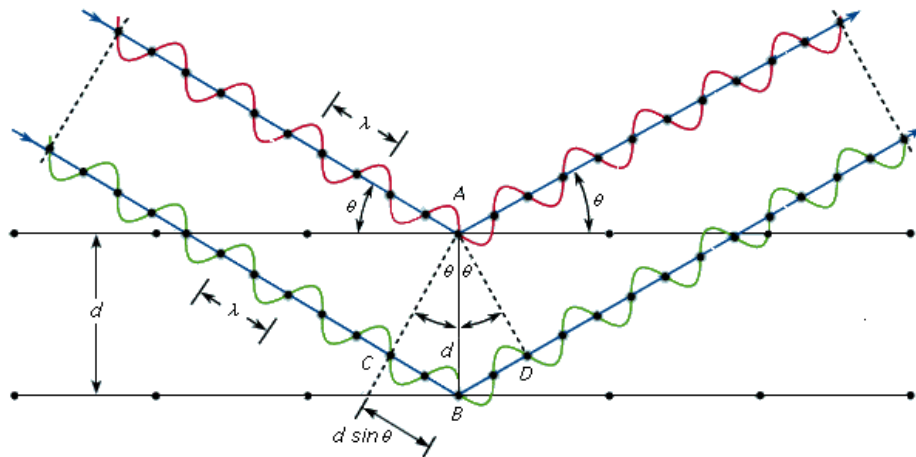
sadece kütle kaybına bağımlı olmadığı için daha geniş bir kullanım alanı vardır [47].

6.9 X-Işınları Difraktometresi (XRD)

X-ışını difraksiyonu, malzemelerin kristallografik özelliklerinin ve içerdikleri fazların belirlenmesini sağlayan hasarsız analiz yöntemidir. XRD analiz sırasında numuneyi tahrip etmez ve çok az miktardaki numunelerin dahi analizlerinin yapılmasını sağlar. Her bir kristalin faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar. Toz numunelere uygulanan X-ışını difraksiyonu sonucu kristal yapısının yanı sıra, tane boyutu ve tercihli yönlenme gibi özellikler belirlenebilir. Aynı zamanda, içerdiği fazlar hakkında bilgi sahibi olunamayan numunelerin analizi sonucunda, elde edilen verilerin ilgili veri tabanı ile karşılaştırılması sonucu, numunenin içerdiği fazlar belirlenebilir. Rietveld analizi gibi yöntemlerin kullanılmasıyla numunenin içerdiği bileşiklerin göreceli olarak miktarsal oranları belirlenebilir [48, 49].

X-ışını difraksiyonu, monokromatik X-ışınlarının ve kristalin bir örneğin yapıcı etkileşimine dayanır. Bu X-ışınları bir katot ışın tüpü tarafından üretilir, monokromatik radyasyon üretmek üzere filtrelendir, konsantre hale getirilir ve numuneye yöneltilir.

Koşullar Bragg Yasasını ($n\lambda = 2d \sin\theta$) karşılar. Burada, λ X-ışınının dalga boyu, d kristaldeki tabakalar arasındaki mesafe, θ bir ışın demetinin kristale çarptığı açı, n ise bir tam sayıdır [50].



Şekil 6.13 Bragg yasası

Nanoparçacık kristalinin ortalama boyutu Debye Scherrer eşitliği kullanılarak bulunabilir:

$$D = \frac{K\lambda}{\cos\theta} \quad (3)$$

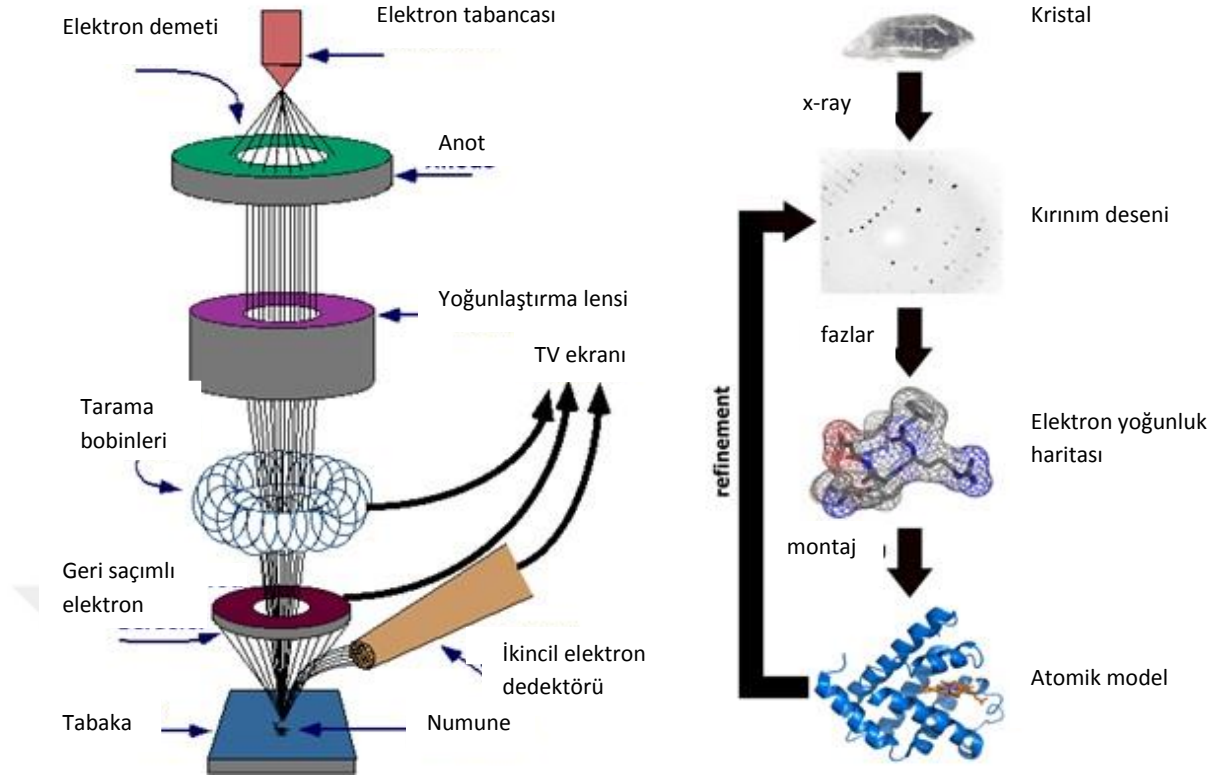
Burada, D kristal boyutunu, K şekil faktörünü (K~ 0.89 alınır.) λ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) X-ışınının dalga boyunu, θ kırınımın Bragg açısını gösterir.

6.10 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

SEM’ de görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasındaki etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir (Şekil 6.14).

Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir. Gerek ayırım gücü (resolution), gerek odak derinliği gerekse görüntü ve analizi birleştirebilme özelliği, taramalı elektron mikroskobunun kullanım alanını genişletmektedir. Büyütme gücü çok yüksektir. Kaplama yüzeylerinin karakterizasyonunda taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılır.

Tüm katı malzemelerin mikro ve nano ölçekte yapılarını tayin edebilen ve bu yapıların elementel analizini yapabilen elektron mikroskobu (SEM) tüm endüstri sektörlerinde farklı tekniklerle üretilen ya da aynı teknikte farklı firmalar tarafından üretilen malzemelerin karşılaştırılmasında kullanılır [51].



Şekil 6.14 Taramalı elektron mikroskobunun sisteminin şematik diyagramı [52]

6.11 Yüzey Alanı Ölçümü (BET)

BET cihazı mikro, mezo veya makro boyutta gözenek içeren toz veya katı numunelerde fiziksel adsorpsiyon yöntemiyle gözenek boyutunu ve dağılımının yüksek ve düşük basınçlarda belirlenmesinde kullanılır. Yöntem, numune yüzeyinin tek bir moleküler tabaka ile kaplanması için gerekli gaz miktarının hesaplanması prensibine dayanır [53].

Analiz sonuçlarında tek ve çok noktalı BET yüzey alanı, toplam gözenek hacmi, BJH gözenek boyutu dağılımı değerleri ve adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri verilmektedir [54]. Bu teknik, numunenin partikül büyüklüğüne bağlı olarak gözenek boyut dağılımını dış bölgeden bağımsız olarak belirler.

Bir tozun spesifik yüzey alanı, bir gazın katı yüzeyinde fiziksel olarak adsorpsiyonu ve yüzey üzerindeki bir monomoleküler tabakaya karşılık gelen adsorbat gazının miktarı hesaplanarak belirlenir. Fiziksel adsorpsiyon, adsorbat

gaz molekülleri ile test tozunun adsorbent yüzey alanı arasındaki nispeten zayıf kuvvetlerden (van der Waals kuvvetleri) kaynaklanır. Belirleme genellikle sıvı azotun sıcaklığında yapılır. Emilen gaz miktarı hacimsel veya sürekli akış prosedürüyle ölçülebilir. Bu analiz azot gazının numune üzerinde sabit sıcaklıkta fiziksel adsorpsiyonu temeline dayanmaktadır. BET ölçümü yapılmadan önce degas işleminin yapılması elde edilecek sonuçlar için önemli bir parametredir. Degas, numunenin fiziksel özelliklerini etkileyecek kirliliklerin gaz akışı altında belirli sıcaklıklarda uzaklaştırılması işlemidir. Veriler Brunauer, Emmett ve Teller (BET) adsorpsiyon izoterm denkleminde göre işlem görür:

$$\frac{1}{V_a \left(\frac{P_0}{P} - 1 \right)} = \frac{C-1}{V_m C} \times \frac{P}{P_0} + \frac{1}{V_m C} \quad (4)$$

Biriken gözenek hacimleri ve gözeneklerin çapları, Barret-Joyner-Halenda (BJH) yöntemi ile adsorbsiyon izotermelerinden elde edilir [55-58]. Herbir analiz için deneylerimizde Micrometrics Gemini VII2390t marka yüzey alanı ölçümü cihazı kullanılmıştır.



Şekil 6.15 Micrometrics Gemini VII2390t marka yüzey alanı ölçümü cihazı

6.12 X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), yüzey karakterizasyonlarında kullanılan kimyasal analiz için elektron spektroskopisi (ESCA) olarak da adlandırılan önemli spektroskopi tekniklerinden biridir. Yüzey filmlerinin kimyası ve katı maddelerin yükseltgenme durumu hakkında bilgi verir. Elementel veya moleküler bir madde üzerine, hızlandırılmış bir x-ışını çarptığında çekirdeğe

yakın olan tabakadan elektron fırlar. Bu fırlayan fotoelektronun enerjisi kendisini oluşturan hızlı elektronun veya x-ışını fotonunun enerjisine bağlıdır. Netice itibariyle her atomun fotoelektronları kendine özgüdür denebilir. Bu fotoelektronların enerjisinin belirlenmesi ile kalitatif veya kantitatif yüzey analizi yapma yöntemine ‘X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi’ (XPS) denir.

$$E_k = h\nu - E_b \quad (5)$$

Fotoelektronların enerjisi bağ elektronlarının durumuna göre bir miktar değişebilir. Bağ elektronları çekirdeğin etkin yükünü bir parça değiştirmesi nedeniyle K ve L tabakasında bulunan elektronlar üzerindeki çekim kuvvetini de etkiler. Bu sebeple fotoelektronun kinetik enerjisi atomun bağ elektronlarının durumu ile alakalıdır. Atomun çekirdek yükü ne kadar fazla ise fotoelektronların kinetik enerjisi o kadar azalır. Bu durum XPS’ e diğer spektroskopi dallarında olmayan bir özellik kazandırır. Bu özellik XPS’ in türleme yapabilmesidir. Türleme, birden fazla yükseltgenme basamağında bulunabilen, örneğin Fe^{+2} , Fe^{+3} gibi, elementlerin yükseltgenme durumlarının kantitatif olarak belirlenmesi işlemidir. XPS ile katı yüzeylerdeki birkaç nanometre kalınlığındaki filmlerin, yüzeydeki atomik bileşimin % dağılımı, stokiyometrik oranları ve aynı zamanda yüzeyin atomik bileşimindeki değişim miktarı hakkında bilgi edinilebilir [59].



Şekil 6.16 Thermo K-Alpha marka XPS cihazı

7. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Bu tezde, teknolojik açıdan büyük öneme sahip metal oksit malzemelerin üretilerek süperkapasitör elektrot aktif malzemesi olarak kullanımı, süperkapasitör elektrotların dizaynı ve bu elektrotların elektrokimyasal kapasitif özelliklerinin ayrıntılı bir şekilde incelenmesi hedeflenmiştir. İlk olarak hidrotermal yöntemle nanoyapılı oksit malzemeler toz halde veya Ni foam üzerinde büyütülerek elde edilmiştir. Daha sonra üretilen bu malzemelerin morfolojik, yapısal ve elektrokimyasal kapasitif özellikleri incelenmiştir.

7.1 Nikel Oksit Malzemelerin Hidrotermal Yöntemle Üretimi

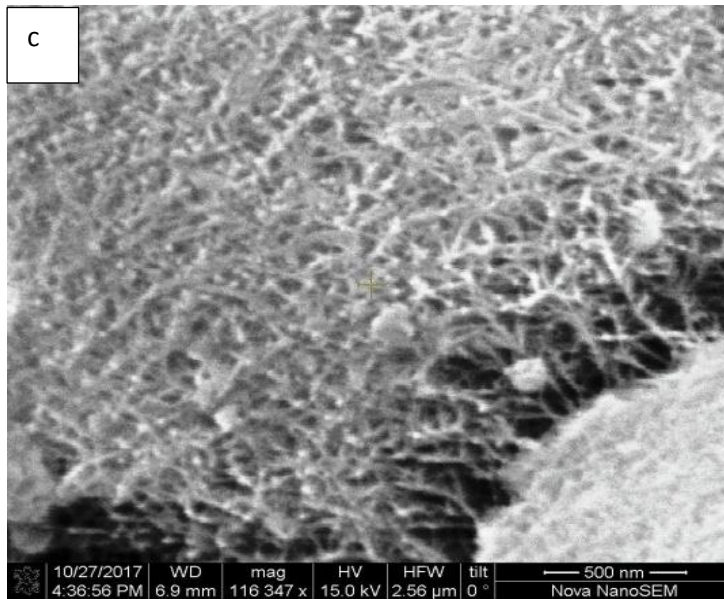
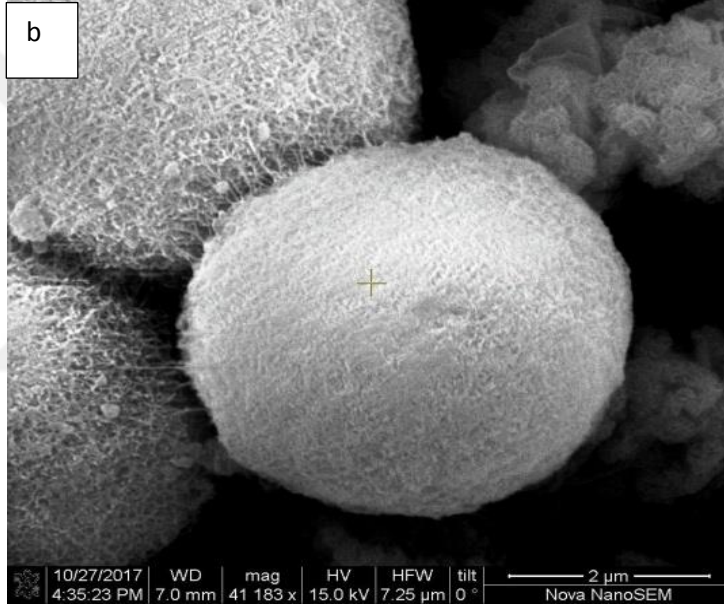
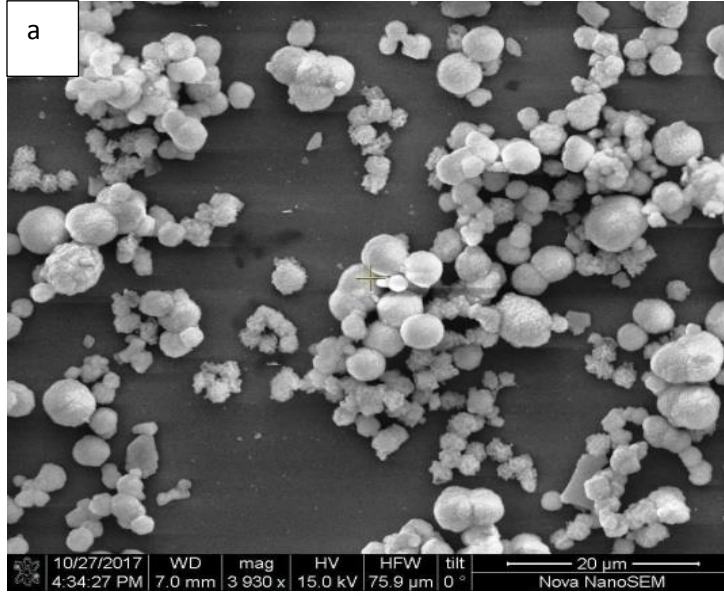
Nikel oksit malzemeler, Tablo 5.1’ de verilen farklı hidrotermal banyo parametreleri kullanılarak üretilmiştir. Üretilen malzemeler nanoyapılı olup, toz formda veya metalik foam üzerinde üç boyutlu (3D) yapıları içerecek şekildedir. Tablo 7.1’ de farklı hidrotermal koşullarda üretilen 33 farklı malzeme ve bunların BET yüzey alanları, gözenek çapları ve gözenek hacim yoğunlukları verilmiştir.

7.1a Nanoyapılı NiO Toz Malzeme ve Süperkapasitör Elektrodu Olarak Geliştirilmesi

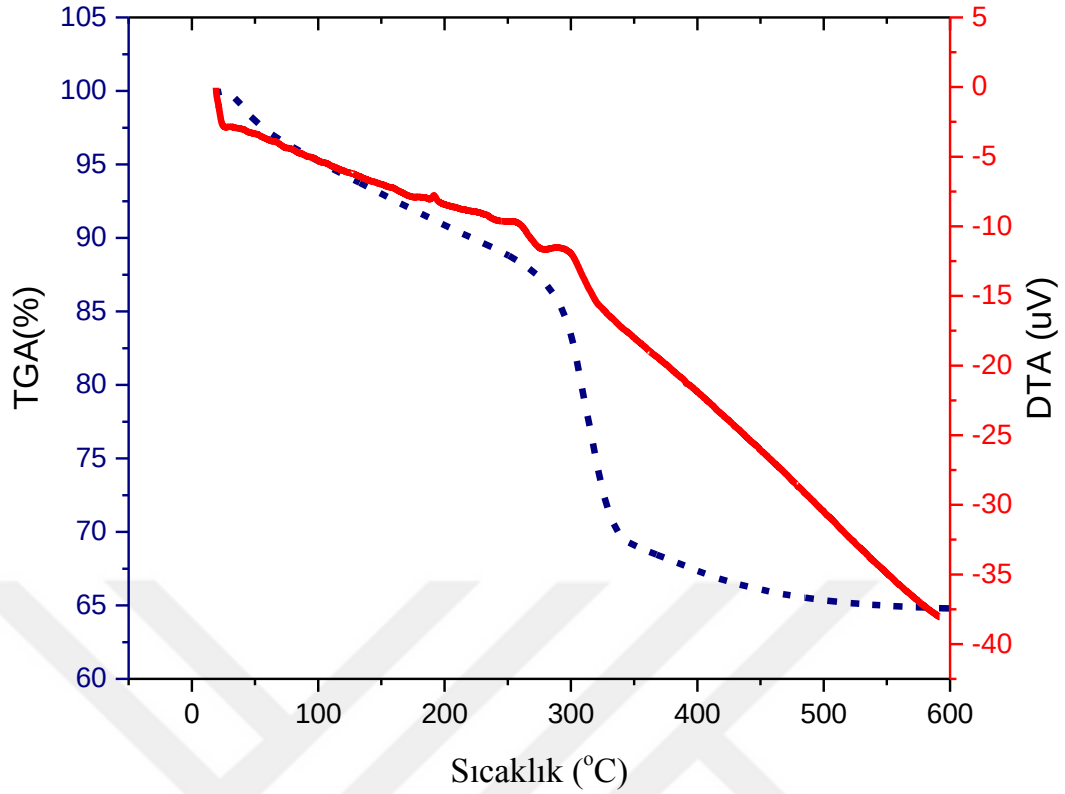
Şekil 7.1’ de sadece Ni^{+2} metal iyonları içeren çözeltiden elde edilen ve mikroküre formundaki malzemenin SEM fotoğraflarına yer verilmiştir. Hidrotermal işlem sonrası ısıtma işlemi görmemiş malzemelerin küresel yapıda, çapı yaklaşık 4.6 μm ve nanoyapılı olduğu belirlenmiştir. Yüksek büyütmelelerde bu küreler pamuk yumağı şeklinde bir görüntüye sahiptir.

Tablo 7.1 Farklı hidrotermal şartlarda hazırlanan malzemeler ve yüzey analiz sonuçları

Çözelti no (tablo 5.1)	Numune kodu	Isıl işlem ve süresi	Elde edilen numune	Degas süresi ve sıcaklığı	Yüzey alanı (m ² /gr)	Yüzey hacmi (cm ³ /gr)	Gözenek boyutu (Å)
1	-	Isıl işlem yok	Toz	2 saat 100 °C	73,4513	0,133206	99,235
		300 °C, 2 Saat Tüp Fırın		2 saat 100 °C	176,7765	0,186087	57,4629
		300 °C, 2 Saat Tüp Fırın		2 saat 300 °C	181,5846	0,202207	56,4207
2	-	Isıl işlem yok	Toz	2 saat 100 °C	68,4073	0,154853	103,445
		300 °C, 2 Saat Tüp Fırın		2 saat 100 °C	80,2528	0,183190	102,0813
		300 °C, 2 Saat Tüp Fırın		2 saat 300 °C	84,3219	0,195206	105,421
3	-	Isıl işlem yok	Toz	2 saat 100 °C	39,3924	0,067718	112,3801
		300 °C, 2Saatt Tüp Fırın		2 saat 100 °C	40,4760	0,07633	118,4056
		300 °C, 2Saatt Tüp Fırın		2 saat 300 °C	44,0399	0,082593	110,4966
4	N	Isıl işlem yok	Toz	2 saat 100 °C	94,94	0,087222	50,05
		300 °C, 2Saatt Tüp Fırın		2 saat 300 °C	208,0155	0,271940	71,2503
		360 °C, 2Saatt Tüp Fırın		2 saat 300 °C	148,1292	0,259342	93,7498
	N	Isıl işlem yok	Ni foam üzerinde	2 saat 100 °C	1,9719	0,014301	311,5313
		300 °C, 2Saatt Tüp Fırın		2 saat 300 °C	259,3144	0,259772	46,8182
		360 °C, 2Saatt Tüp Fırın		2 saat 300 °C	302,5289	0,427029	61,0782
5	N1M	Isıl işlem yok	Toz	2 saat 100 °C	110,5269	0,129927	51,6185
		300 °C, 2 Saat Tüp Fırın		2 saat 300 °C	196,0736	0,368139	72,1931
		360 °C, 2Saatt Tüp Fırın		2 saat 300 °C	146,3234	0,357325	93,0389
	N1M	Isıl işlem yok	Ni foam üzerinde	2 saat 100 °C	1,859	0,004087	221,6021
		300 °C, 2Saatt Tüp Fırın		2 saat 300 °C	90,0464	0,1495	67,0909
		360 °C, 2Saatt Tüp Fırın		2 saat 300 °C	54,2588	0,078852	61,1795
6	N10M	Isıl işlem yok	Toz	2 saat 100 °C	136,4333	0,165961	64,9262
		300 °C, 2 Saat Tüp Fırın		2 saat 300 °C	226,7	0,330153	77,16
		360 °C, 2 Saat Tüp Fırın		2 saat 300 °C	181,0104	0,321121	96,3931
	N10M	Isıl işlem yok	Ni foam üzerinde	2 saat 100 °C	1,1681	0,003823	130,9036
		300 °C, 2 Saat Tüp Fırın		2 saat 300 °C	1.129,5345	1,623514	55,3982
		360 °C, 2Saatt Tüp Fırın		2 saat 300 °C	304,5637	0,556677	66,6635
7	N25M	Isıl işlem yok	Toz	2 saat 100 °C	99,6791	0,166616	96,9535
		300 °C, 2 Saat Tüp Fırın		2 saat 300 °C	188,628	0,283334	85,5834
		360 °C, 2 Saat Tüp Fırın		2 saat 300 °C	166,9573	0,280050	97,8991
	N25M	Isıl işlem yok	Ni foam üzerinde	2 saat 100 °C	175,5524	0,096549	31,8185
		300 °C, 2 Saat Tüp Fırın		2 saat 300 °C	481,3902	0,470102	53,2649
		360 °C, 2 Saat Tüp Fırın		2 saat 300 °C	7,0376	0,093347	740,3403



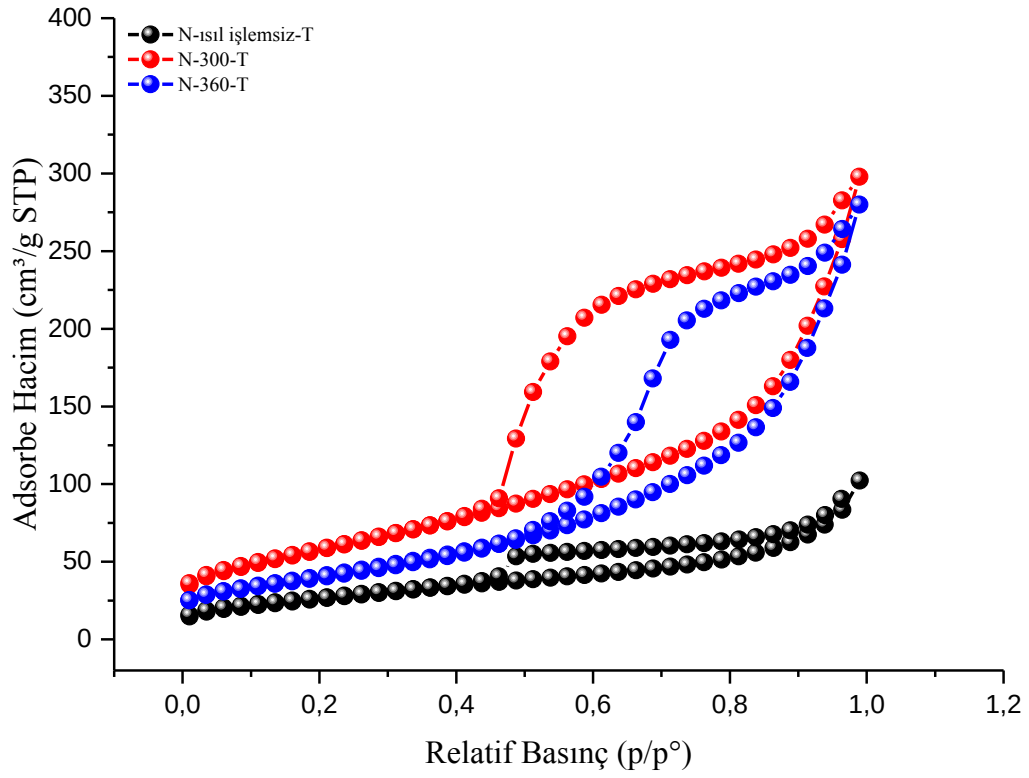
Şekil 7.1 a-c) Hidrotermal olarak üretilen NiO tozların SEM görüntüleri



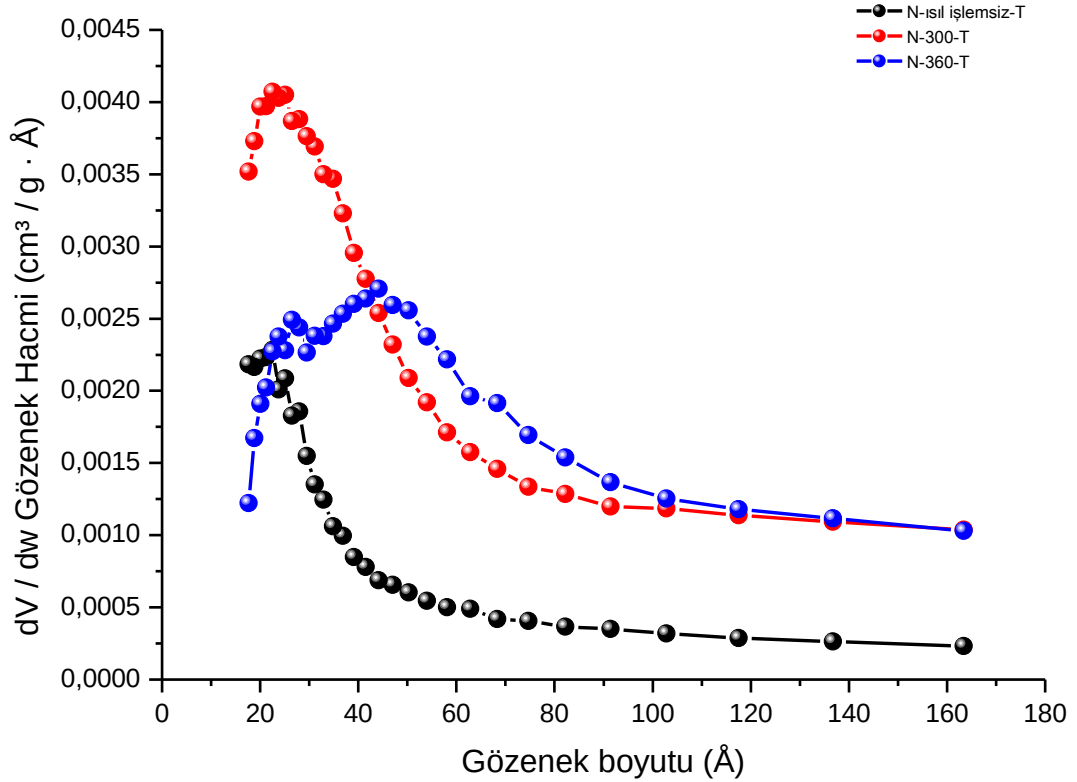
Şekil 7.2 Ni^{+2} metal iyonu içeren çözeltiden hidrotermal yöntemle toz formda elde edilen malzemenin DTA-TGA grafiği

Ni metal iyonu (N) içeren çözeltilerden hidrotermal yöntemle elde edilmiş toz numunenin 25 °C-600 °C sıcaklık aralığındaki DTA-TGA eğrileri Şekil 7.2’ de verilmiştir. TGA eğrisinde görülen 270 °C’ ye kadar olan sürekli ağırlık kaybı yapıdaki su ve ethanolün uzaklaştığını işaret eder. DTA eğrisinde endo/ekzotermik pikin bulunması yapıda safsızlıklardan kaynaklı olabilecek yanma gibi bir olayın gerçekleştiğini göstermektedir. 270-330 °C arasında ise $\text{Ni}(\text{OH})_2$ yapısının NiO ’e dönüştüğü 330 °C’ den sonraki sabit bölgede ise yapının artık tamamen NiO olduğunu gösterir. 600 °C’ ye kadar olan toplam ağırlık kaybı %33 olup, iki aşamada ağırlık kaybının meydana geldiği gözlenmiştir.

a)

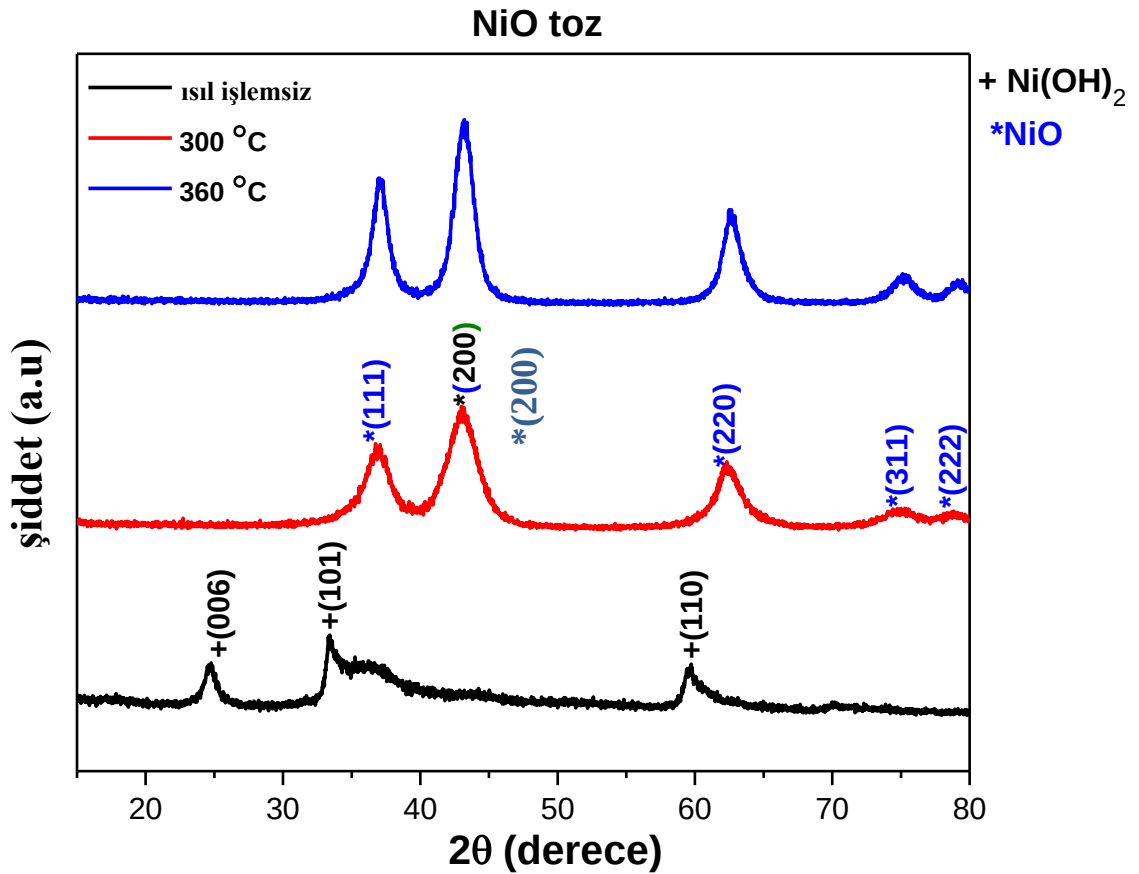


b)



Şekil 7.3 Ni²⁺ metal iyonu içeren çözeltiden hidrotermal yöntemle toz formda elde edilen malzemenin farklı ısıt işlem sıcaklıkları için a) BET ölçümleri b) Gözenek dağılım grafikleri

Farklı ısıtma sıcaklıkları uygulanmış toz malzemelerin yüzey alanları azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ile belirlenmiştir (Şekil 7.3). Isıtma işlemi görmemiş malzemenin BET yüzey alanı $94.94 \text{ m}^2/\text{g}$ ve gözenek hacmi $0.087 \text{ cm}^3/\text{g}$ olarak hesaplanmıştır. Isıtma işlemi görmemiş numunede gözeneklilik çok düşüktür. Isıtma işlemi yapılan numunelerde, 300°C 'lik ısıtma işlemi için BET yüzey alanı $208.01 \text{ m}^2/\text{g}$ iken 360°C 'lik numune için bu değer $148.12 \text{ m}^2/\text{g}$ dir. Benzer şekilde gözenek hacimleri ise ısıtma sıcaklığının artmasıyla $0.27 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'dan $0.25 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'a azalmıştır. 300°C ve 360°C 'de ısıtma işlemi görmüş numunelerde 2-17 nm aralığında değişen gözenek dağılımı gözlemlenmiştir. Bu dağılımların maksimum değeri 300°C 'lik numune için 2.28 nm, 360°C 'de ısıtma işlemi görmüş numunede 4.68 nm olarak belirlenmiştir.



Şekil 7.4 Ni^{+2} metal iyonu içeren çözeltiden hidrotermal yöntemle toz formda elde edilen malzemenin farklı ısıtma işlemleri sonrası X-ışınları difraksiyon spektrumları

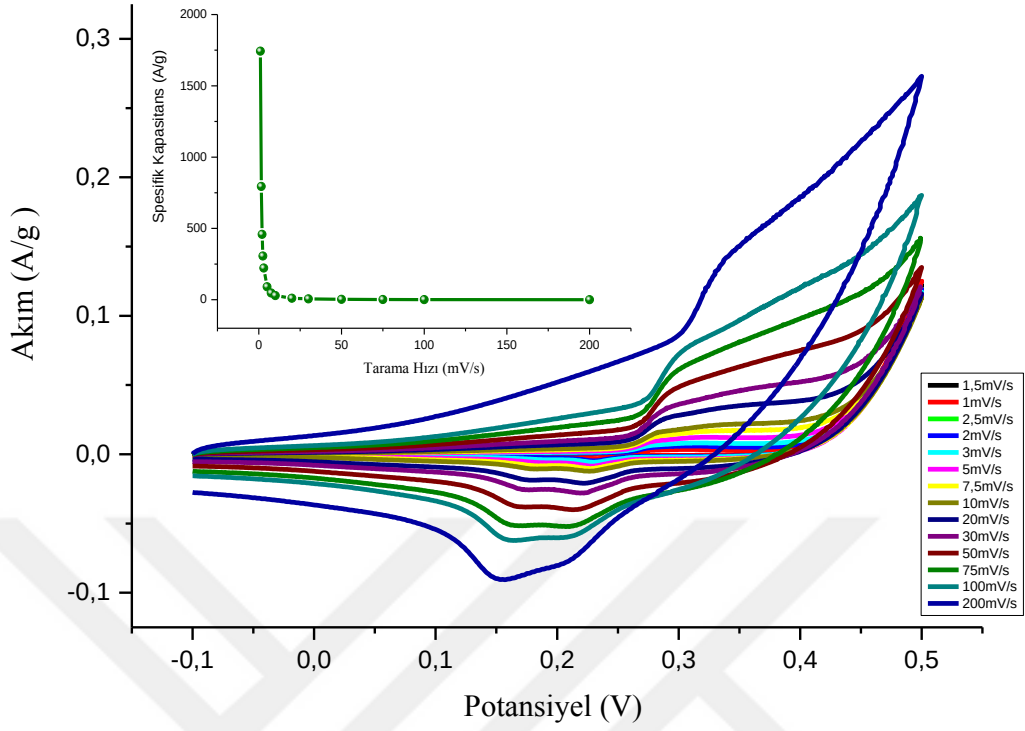
Hidrotermal yöntemle elde edilmiş ve daha sonra ısıtma işlemine tabi tutulmuş Ni içeren tozların XRD spektrumları Şekil 7.4’de verilmiştir. Isıtma işlemi görmemiş numunede sadece Ni(OH)_2 pikleri gözlemlenmiştir. Isıtma işlemi sonrasında 300°C ’de; 37.2° , 43.3° , 62.9° , 74.8° , 78.6° ’de yer alan ve (111), (200), (220),

(311), (222) düzlemlerine karşılık gelen pikler yüzey merkezli kübik yapılı NiO yapısının oluştuğunu belirlenmiştir. Bu değerler NiO'nun (PDF CARD NO 65-5745) kristografi standardına uymaktadır. Isıl işlem sıcaklığının artırılmasıyla (360 °C) pikler daha da belirginleşmiş, pik şiddetlerinin arttığı görülmüştür. XRD grafiğinden Debye Scherrer eşitliği ile hesaplanan kristal boyutları 300 °C' deki malzeme için ~19,35 nm iken 360 °C' deki için ~21,51 nm dir. Isıl işlem görmüş iki numune karşılaştırıldığında 300 °C' de daha geniş pikler yer aldığından bu malzeme daha küçük boyutlu NiO nanokristallerinin yer aldığı söylenebilir.

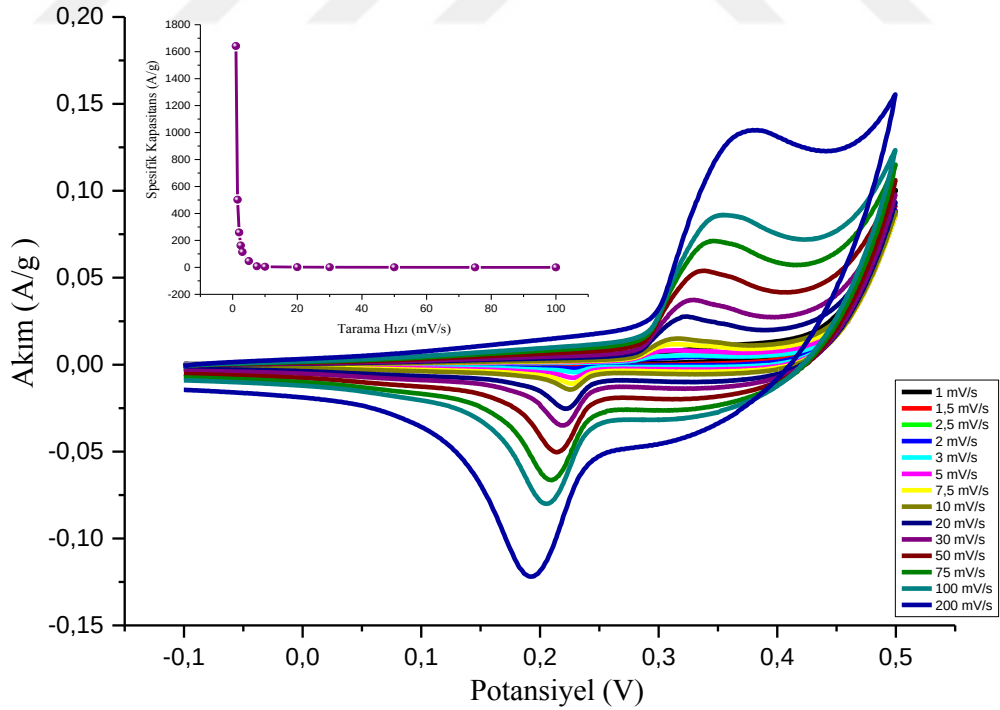
Isıl işlemsiz numunenin BET yüzey alanı küçük olduğundan, dolayısı ile de kapasitansının düşük olacağı öngörüldüğünden, yüzey alanı yüksek olan ısıtılmış işlem görmüş numunelerin elektrokimyasal kapasitif özellikleri araştırılmıştır.

NiO elektrodunun elektrokimyasal özellikleri, -0,1 V ile 0,5 V potansiyel aralığında, farklı tarama hızlarında CV eğrileri alınarak belirlenmiştir (Şekil 7.5). 6 M KOH' in elektrot olarak kullanıldığı deneylerde CV eğrileri NiO' in elektrokimyasal kapasitansının redoks mekanizmasını temel alan pseudokapasitans özelliğine sahip olduğunu göstermiştir. Farklı ısıtılmış işlemler için elde edilmiş numunenin her ikisinde de artan tarama hızı ile pik akım değerlerinde artış gözlenmesi, oluşturulan süperkapasitör elektrodun hızlı dolma-boşalma testlerine çabuk tepki verdiğini göstermektedir. CV eğrilerinden Eş. 1 ile hesaplanan kapasitans değerleri Şekil 7.5' de içteki grafikte verilmiştir. Maksimum spesifik kapasitans 1 mV/s tarama hızı için 300 °C ve 360 °C' de elde edilen malzemelerde sırasıyla 1743 F/g ve 1642 F/g olarak elde edilmiştir. Tarama hızının 3 mV/s artırılması ile spesifik kapasitans değerleri 222 F/g ve 113 F/g olmuştur. Bu yüksek tarama hızlarında karşılaşılan düşüş sınırlı iyon hareketinden kaynaklanmıştır. Maksimum enerji yoğunluğu 17.6 Wh/kg ve güç yoğunluğu 63.36 kW/kg olarak hesaplanmıştır (300 °C).

a)

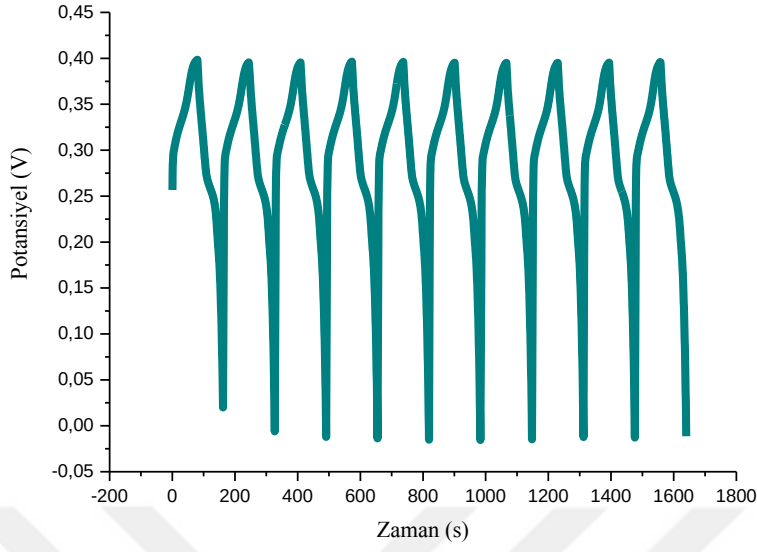


b)

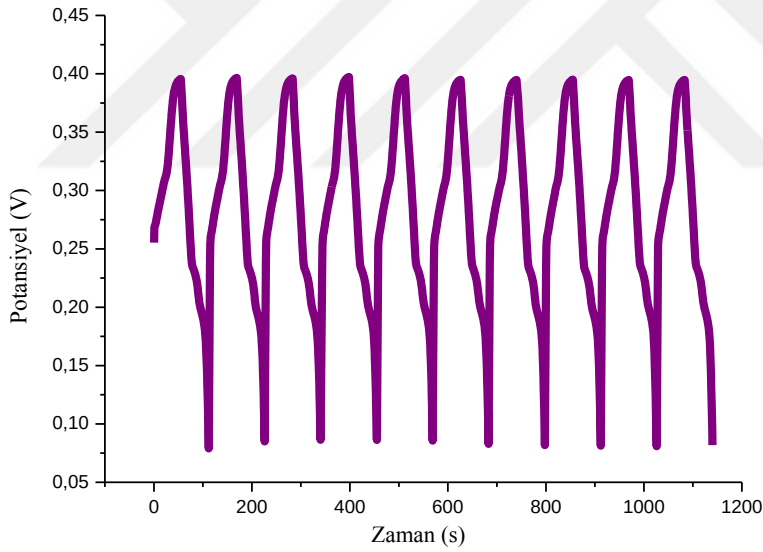


Şekil 7.5 Farklı ısıtım işlem uygulanmış toz numunelerden oluşturulan NiO elektrotların CV eğrileri. Isıtım sıcaklığı a) 300 °C b) 360 °C

a)



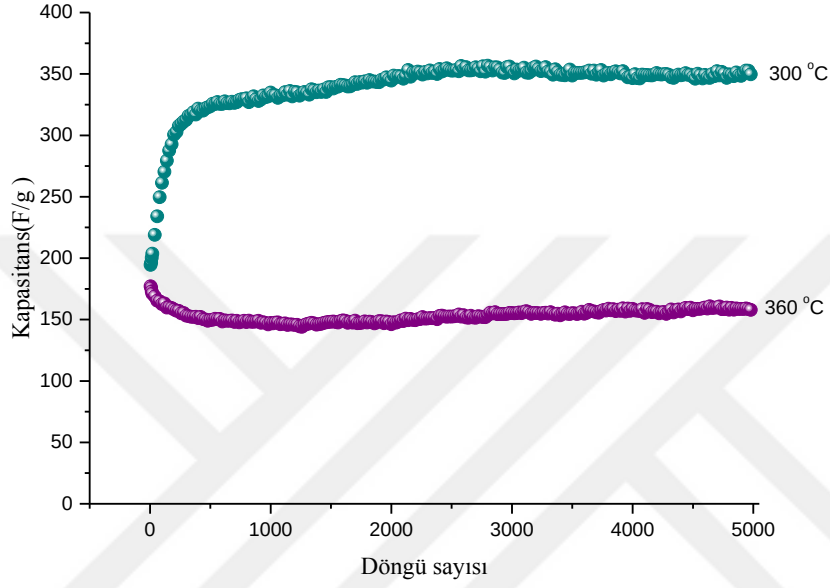
b)



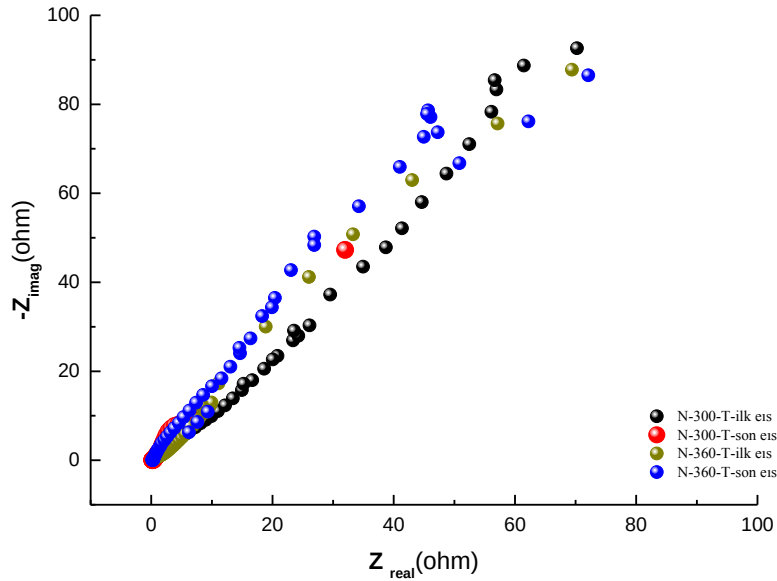
Şekil 7.6 Farklı ısıt işlem uygulanmış toz numunelerden oluşturulan NiO elektrotların ilk on dolma-boşalma eğrileri. Isıt işlem sıcaklığı a) 300 °C b) 360 °C

Şekil 7.6' da 1 A/g akım için gerçekleştirilen NiO elektrotların ilk on dolma-boşalma çevrimi görülmektedir. -0.1 V ile 0.5 V potansiyel aralığında 5000 çevrimden fazla, uzun süreli galvanostatik dolma-boşalma çevrimi gerçekleştirilmiştir. Boşalma çevrimlerinden Eş. 2 kullanılması ile elde edilen NiO elektrodun spesifik kapasitans değerleri 300 °C' de elde edilen malzeme için ilk başta 191.9 F/g, 360 °C' deki numune için 174.8 F/g dir. Yaklaşık 500 çevrim

boyunca kapasitans değeri 300 °C' deki numune için 357.6 F/g artarken, 360 °C' deki numune için 149.6 F/g olarak elde edilmiştir (Şekil 7.7). Ki bu değerler 3 mV/s' de CV eğrilerinden elde edilen spesifik kapasitans değerleri ile uyum içindedir. NiO elektrodun Nyquist eğrisinde görülen 300 °C' de 54.38°, 360 °C' de 52.47° eğimli düz çizgi, elektrotun iyi bir kapasitans özelliği olduğunu göstermektedir (Şekil 7.8).



Şekil 7.7 Farklı ısıtıl işlem uygulanmış toz numunelerden oluşturulan NiO elektrotların uzun süreli dolma-boşalma eğrilerinden hesaplanan spesifik kapasitans değerleri

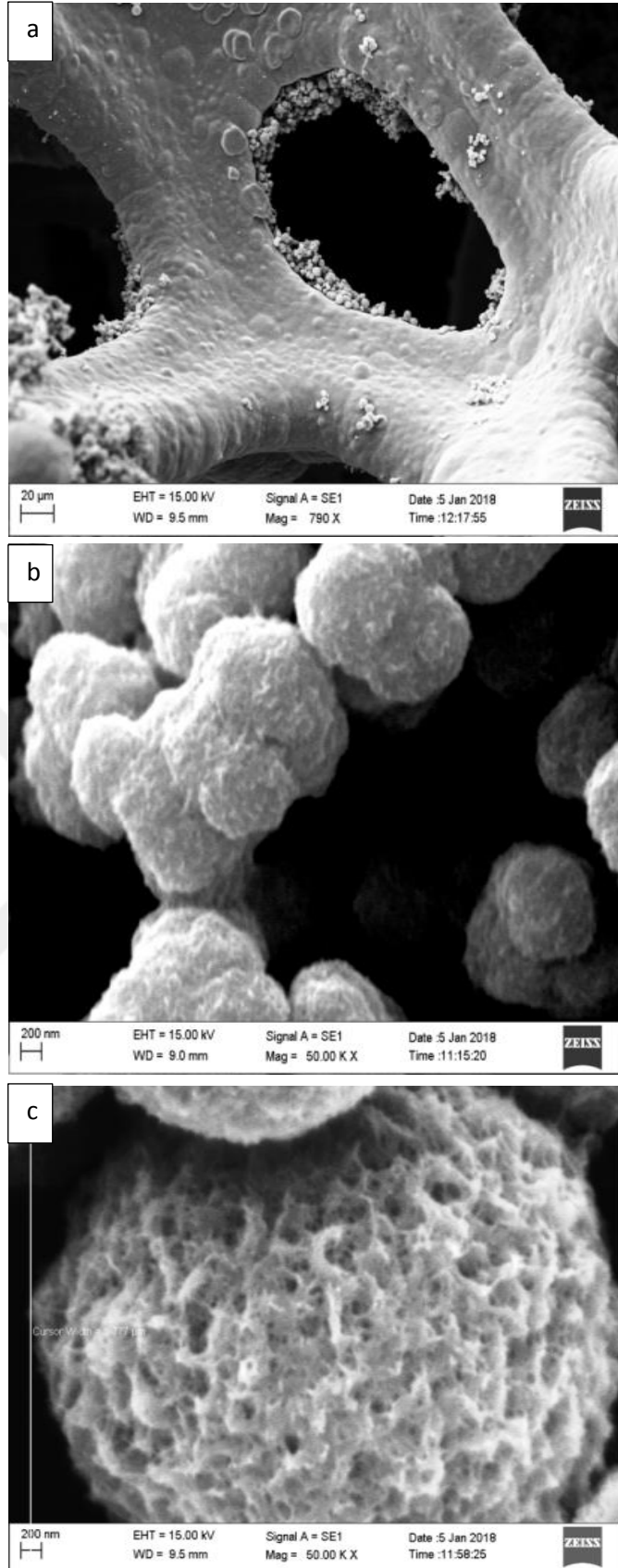


Şekil 7.8 Farklı ısıtıl işlem uygulanmış toz numunelerden oluşturulan NiO elektrotların Nyquist eğrileri

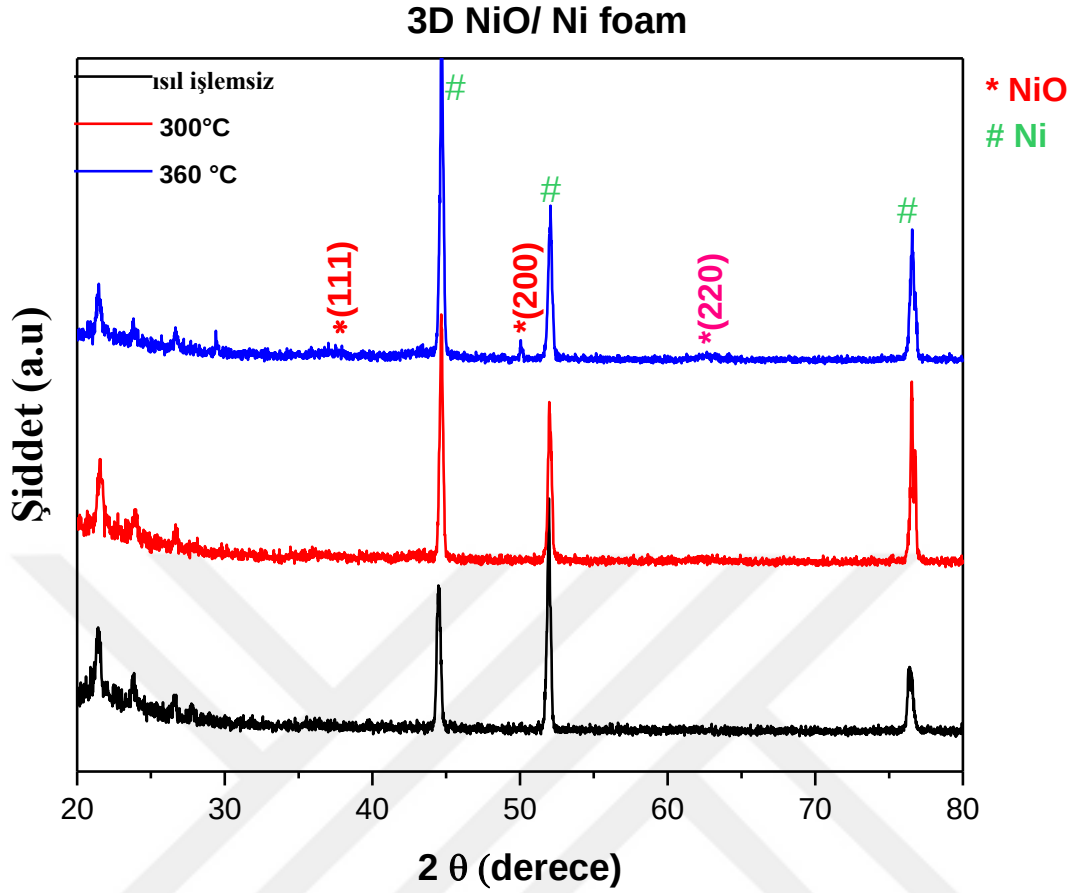
7.1b Nanoyapılı 3D NiO/Ni Foam Yapılar ve Bunların Süperkapasitör Elektrodu Olarak Geliştirilmesi

Bir önceki bölümde tozlarını elde ettiğimiz numuneler, bu kısımda üç boyutlu bir gözenek yapısına (3D) sahip Ni foam üzerine hidrotermal yöntemle büyütülmüştür. Bu yapıların süperkapasitör oluşturmada toz numuneye göre daha etkin olacağı düşünülmüştür. Çünkü bu yapılar hidrotermal işlem sırasında Ni foamla bağ oluşturacak şekilde yüzeye tutunmuştur. Oysa NiO tozdan elektrot oluştururken aktif karbon ve PVDF'ye ihtiyaç duyulmakta ve daha sonra Ni foam üzerine 75:15:10 oranını sağlayacak şekilde basılarak pelet haline getirilmektedir. Ni foam üzerinde büyüyen üç boyutlu yapılar doğrudan süperkapasitör elektrodu olarak kullanılabilir performansa sahiptir.

Şekil 7.9' da NiO' un Ni foam üzerine kimyasal olarak büyütülmesiyle elde edilen yapının 300 °C ısıtma işlemi sonrası SEM görüntüleri verilmiştir. Mikro kürelerin çapları 3-4 µm dir. Nanoparçacıkların boyutları Ni foama bağlanmış küçük kürelerin yapısı toz numunedekine göre daha poroz bir yapıda olup çapları ise çok daha küçüktür.



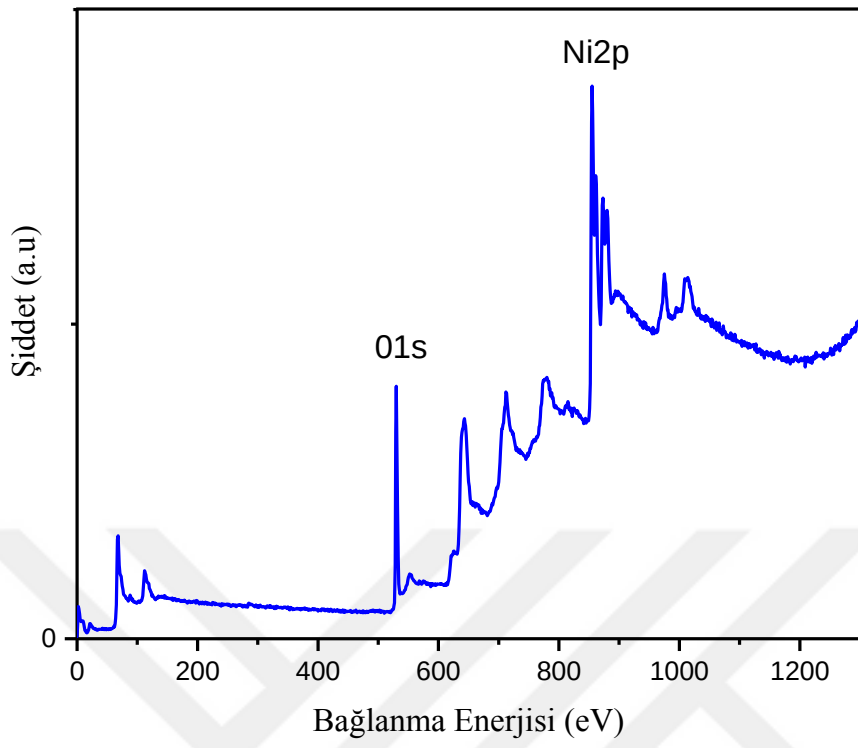
Şekil 7.9 Ni foam üzerinde hidrotermal yöntemle büyütülmüş NiO mikrokürelerin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri a-c) 300 °C



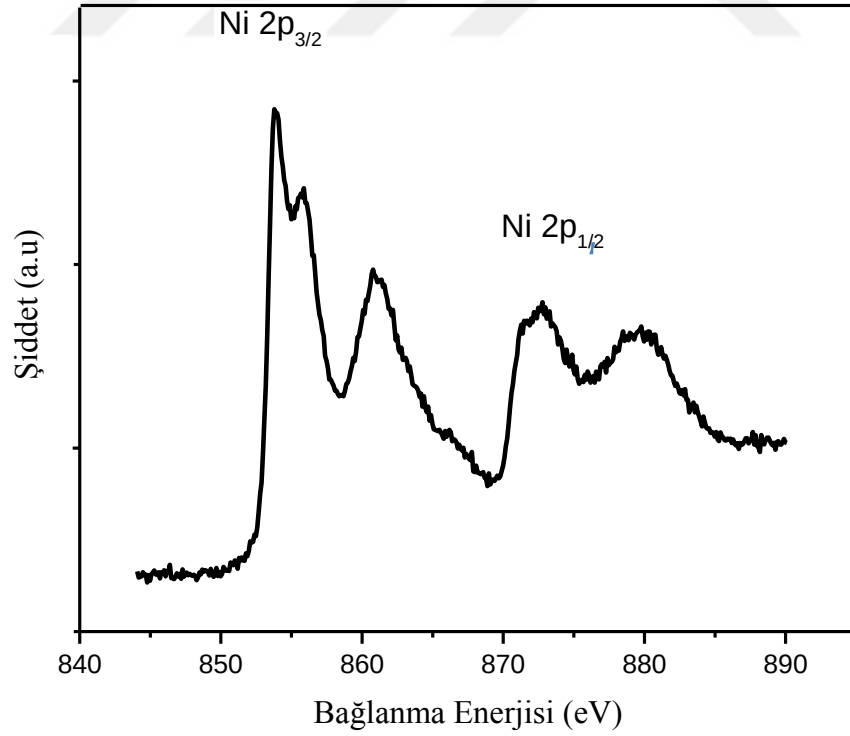
Şekil 7.10 Ni foam üzerinde sade Ni metal iyonu içeren çözeltiden elde edilen malzemelerin X-ışınları difraksiyon spektrumları

Ni foam üzerine hidrotermal yöntemle çöktürülen ve daha sonra ısıl işleme tabi tutulmuş Ni içerikli malzemelerin XRD spektrumları Şekil 7.10’ da verilmiştir. Isıl işlem görmemiş numunede ve 300 °C’ de ısıl işlem görmüş numunede sadece Ni pikleri gözlenmiştir. 360 °C’ de ısıl işlem sonrası yüzey merkezli kübik NiO yapısına ait (111), (200), (220) düzlemlerine ait şiddeti çok küçük pikler gözlenmiştir.

a)

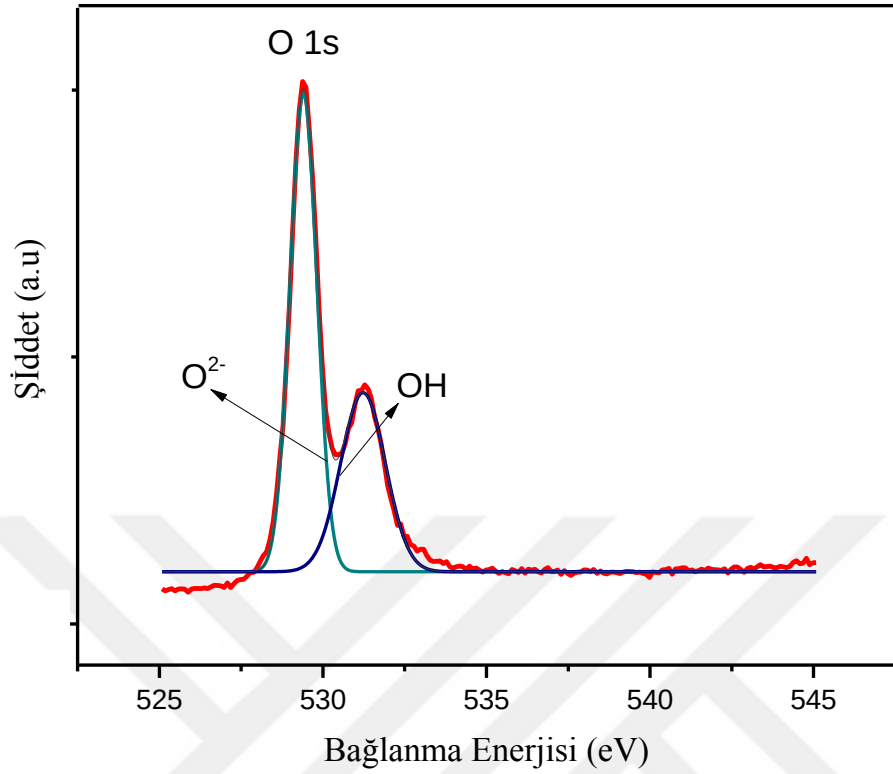


b)



Şekil 7.11 Ni foam üzerinde oluşturularak 300 °C ısıtılmış Ni içerikli malzemenin XPS spektrumları a) Genel tarama b) Ni 2p spektrumu c) O 1s spektrumu

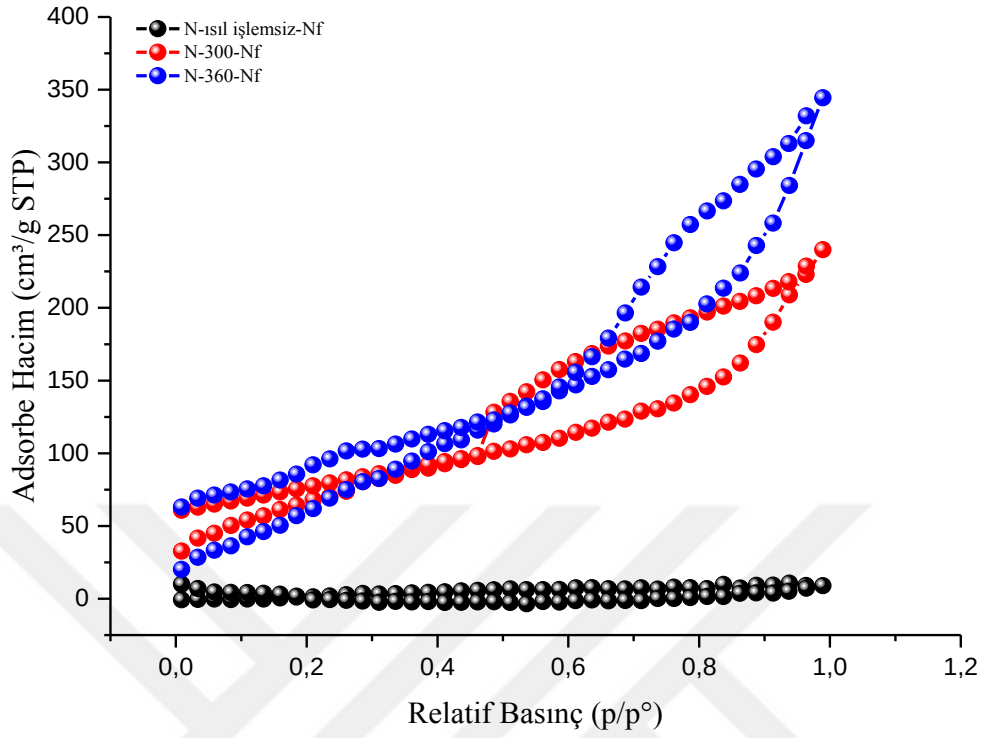
c)



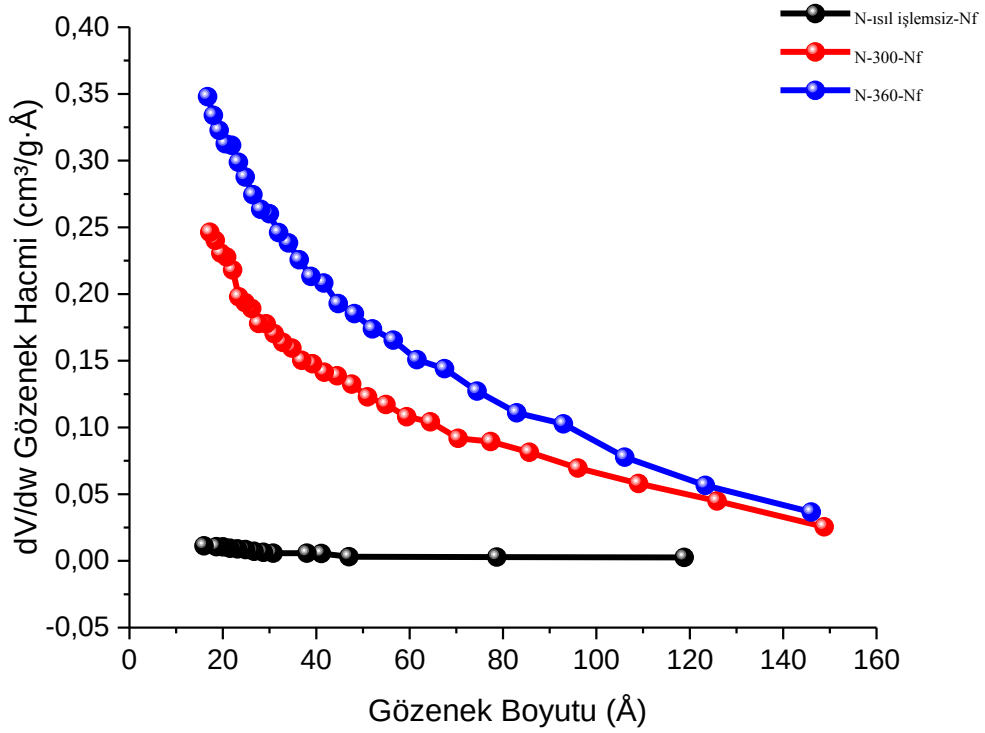
Şekil 7.11 Devam ediyor...

Ni foam üzerinde oluşturulmuş Ni içerikli malzemenin yapısı XPS ölçümleriyle belirlenmiştir (Şekil 7.11a). Şekil 7.11b' de Ni 2p orbitalinin 853.78 eV ve 872.68 eV olmak üzere iki temel bağlanma enerjili XPS piki gözlenmiştir. Bunlar NiO in karakteristik pikleri olup sırası ile, Ni 2p_{3/2} ve Ni 2p_{1/2}' ye karşılık gelmektedir. Diğer küçük pikler NiO ait satallite (uydu) pikleridir. Ni2p_{3/2} ve Ni 2p_{1/2} arasındaki enerji farklılığı 18.9 eV dur. O 1s' in XPS spektrumda yapılan pik analizinden iki farklı oksijenin katkıda bulunduğu görülmektedir (Şekil 7.11c). Birincisi Ni-O fazına (529.4 eV) diğeri ise nikel oksit yüzeyinde nemden dolayı oluşmuş –OH (531.23 eV) türlerinin varlığını göstermektedir.

a)

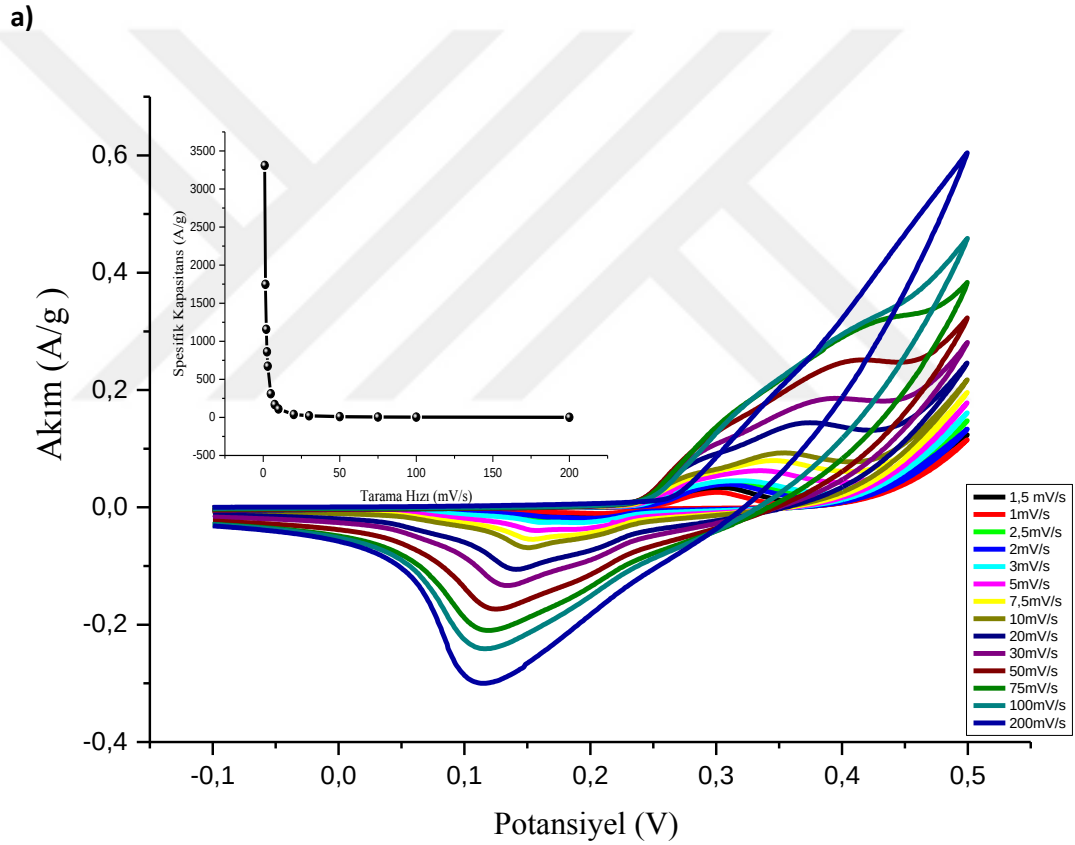


b)



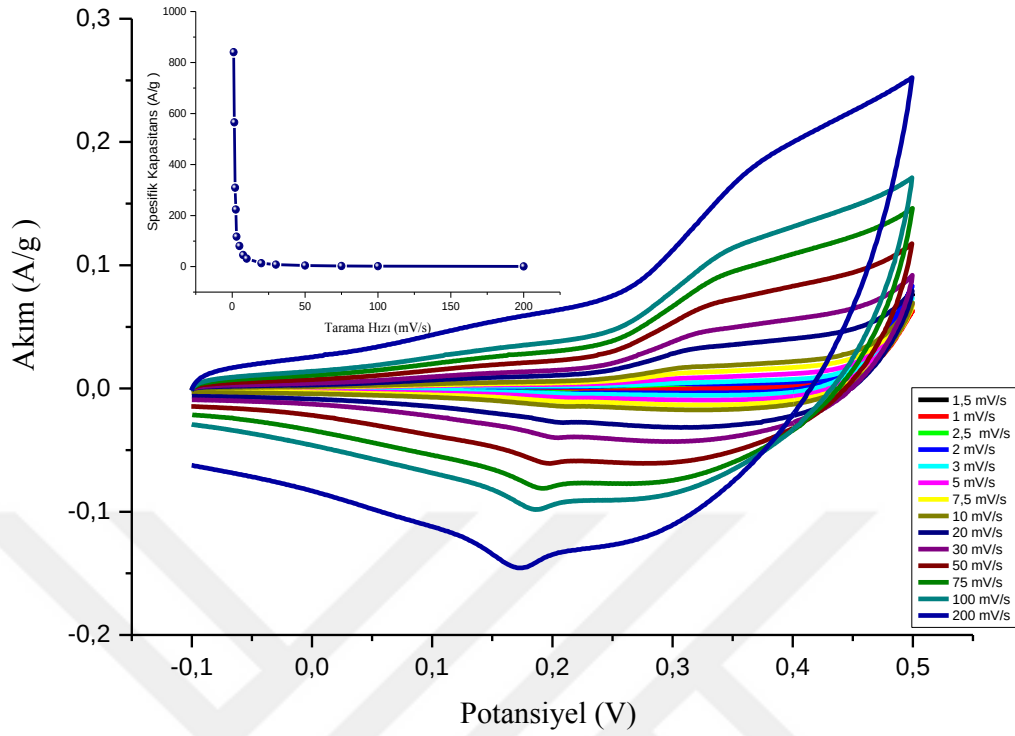
Şekil 7.12 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ve NiO/Ni foam yapıların a) BET ölçümleri b) Gözenek dağılım grafiği

Ni foam üzerine hidrotermal yöntemle çöktürülen ısıtılmış işlem görmemiş, 300 °C ve 360 °C ısıtılmış işlem gören NiO yapısının BET yüzey alan izotermi ve gözenek hacmi Şekil 7.12’ de verilmiştir. Isıtılmış işlem görmemiş malzemenin BET yüzey alanı 1.97 m²/gr ve gözenek hacmi 0.01 cm³/g olarak hesaplanmıştır. Çok düşük gözenekliliğe sahip bu malzeme 2-12 nm aralığında değişen gözeneklere sahiptir. 300 °C’ lik ısıtılmış işlem için BET yüzey alanı 259.31 m²/gr, gözenek hacmi ise 0.25 cm³/g’ dir. 360 °C’ lik ısıtılmış işlem için BET yüzey alanı 302.52 m²/gr, gözenek hacmi ise 0.42 cm³/g’ dir. Ayrıca gözenek dağılım grafiğine bakıldığında 300 °C’ de 0-15 nm aralığında değişen, 360 °C’ de 0-14.5 nm aralığında değişen bir gözenek dağılımı belirlenmiştir.



Şekil 7.13 Ni(OH)₂/Ni foam ve NiO/Ni foam yapıların CV eğrileri a) Isıtılmış işlem görmemiş b) 300 °C

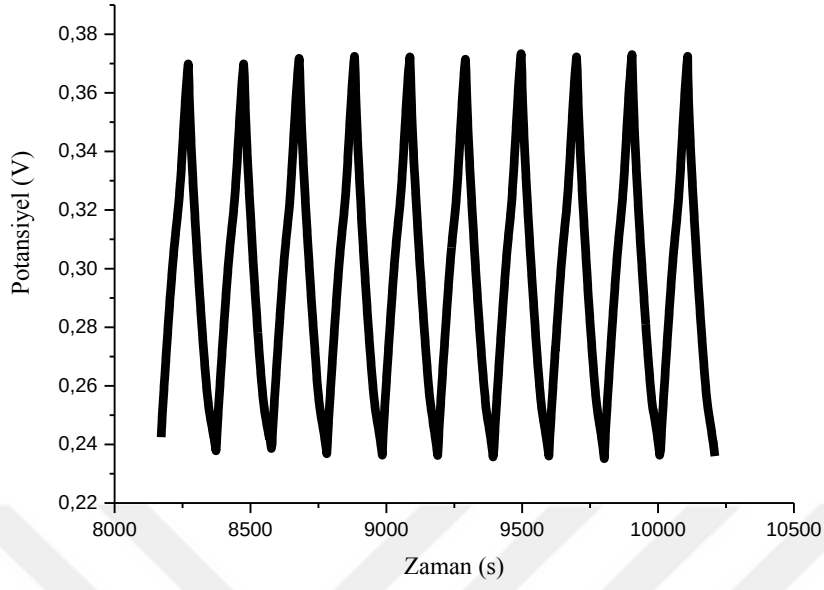
b)



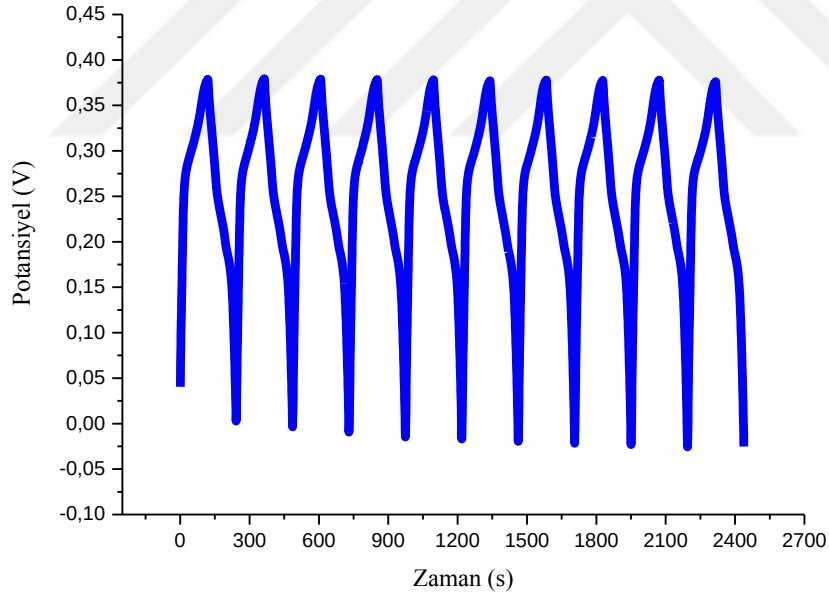
Şekil 7.13 Devam ediyor...

NiO elektrotların çevrimli voltametri deneyleri üç elektrotlu sistemde -0.1 V ile 0.5 V potansiyel aralığındaki farklı tarama hızlarında gerçekleştirilmiştir (Şekil 7.13). Isıl işlem görmemiş ve 300 °C ısıtılmış numunelerin her ikisinde de artan tarama hızı ile pik akım değerlerinde artış gözlenmesi, süperkapasitör elektrodun hızlı dolma-boşalma testlerine çabuk tepki verdiğini göstermektedir. Spesifik kapasitans 1 mV/s tarama hızı için ısıtılmış numune için 3310 F/g iken 300 °C ısıtılmış numune için 840.82 F/g olarak elde edilmiştir. 3 mV/s tarama hızında spesifik kapasitans değerleri sırasıyla 672.17 F/g ve 117.6 F/g olmuştur. Yüksek tarama hızlarında karşılaşılan düşüş sınırlı iyon hareketinden ve elektrot malzemesindeki dökülmelerden kaynaklanmıştır. Maksimum enerji yoğunluğu 61.7 Wh/kg ve güç yoğunluğu 222.12 kW/kg olarak hesaplanmıştır (300 °C).

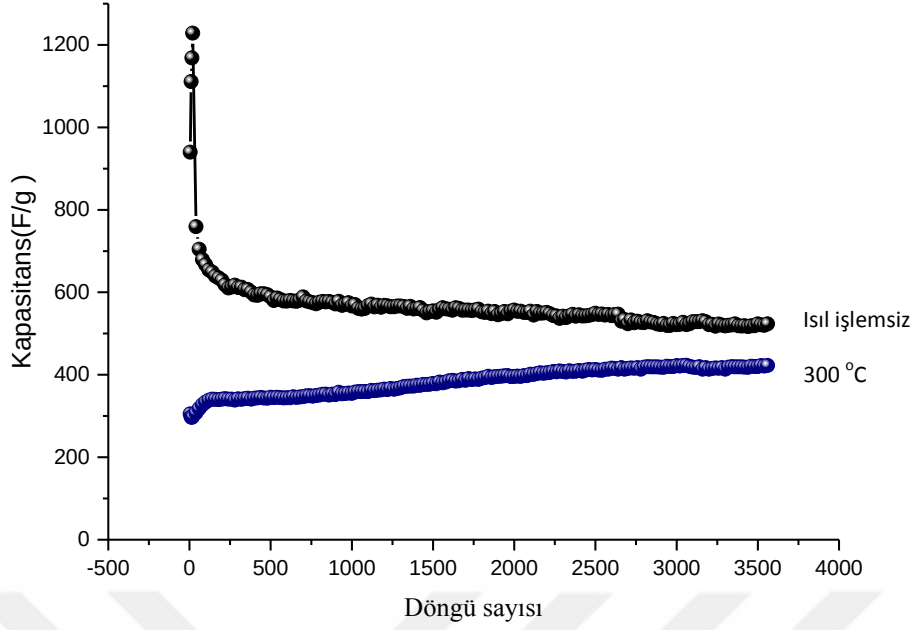
a)



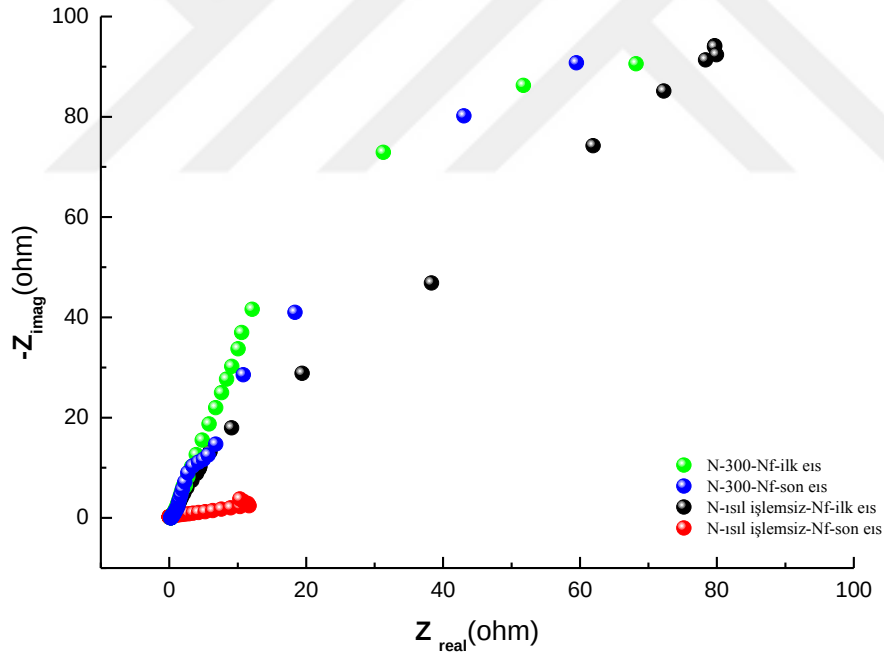
b)



Şekil 7.14 $\text{Ni(OH)}_2/\text{Ni}$ foam ve NiO/Ni foam yapılarının ilk on dolma-boşalma eğrileri a) Isıl işlemsiz b) 300 °C



Şekil 7.15 $\text{Ni(OH)}_2/\text{Ni}$ foam ve NiO/Ni foam yapıların uzun süreli dolma-boşalma eğrilerinden hesaplanan spesifik kapasitans değerleri



Şekil 7.16 $\text{Ni(OH)}_2/\text{Ni}$ foam ve NiO/Ni foam yapıların 6 M KOH içerisinde alınan Nyquist eğrileri

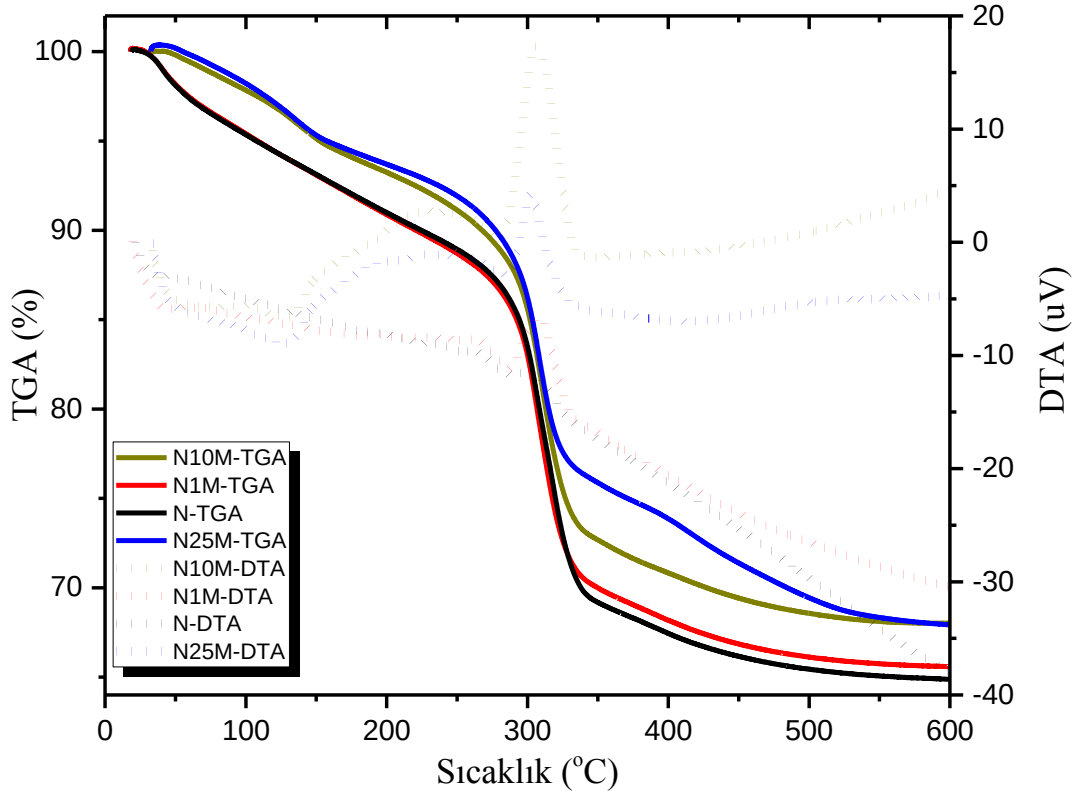
NiO elektrotların 1 A/g akım değerinde ilk on dolma-boşalma çevrimleri Şekil 7.14' de görülmektedir. 3500 çevrimden fazla, uzun süreli galvanostatik dolma-boşalma çevrimi gerçekleştirilmiştir. Boşalma çevrimlerinden Eş. 2 kullanılması ile elde edilen $\text{Ni(OH)}_2/\text{Ni}$ foam elektrodun spesifik kapasitans

değerleri ısıtıl işlemsiz malzeme için 1234F/g' dan 520 F/g' a azalırken, 300 °C' deki numune için 300 F/g' dan 430 F/g' artmıştır. Bu değerler 3 mV/s'de CV eğrilerinden elde edilen spesifik kapasitans değerleri ile uyum içindedir. Isıl işlem görmemiş numunede görünen bu yüksek kapasitans değeri gerçek olmayıp elektrot dolma boşalma sırasında -0.1 V ile -0.5 V arasındaki redoks taramasını tamamlamadan diğer çevrime geçmiştir. Bu nedenle elektrodun çalışma potansiyel aralığı küçüktür. Bu da $C = \frac{I\Delta t}{m\Delta V}$ formülündeki ΔV ' nin küçük dolayısı ilede kapasitansın yüksek olmasına neden olmuştur. Oysa 300 °C' lik NiO/Ni foam istenen bu redoks taraması sağlanmıştır. NiO elektrodun Nyquist eğrisinde ısıtıl işlemsiz de 54.3°, 300 °C' de 52.47° eğimli düz çizgi elektrotun iyi bir kapasitans özelliği olduğunu göstermektedir (Şekil 7.15, 7.16).

Toz ve Ni foam üzerinde elde edilen malzemeler karşılaştırıldığında hiçbir organik bağlayıcıya, iletkenlik artırıcıya gerek duymadan doğrudan elektrot olarak kullanılabilmesi, hesaplanan spesifik kapasitansın daha yüksek olması nedenlerinden dolayı çalışmamızın bundan sonraki aşamalarında metal oksit malzemelerimizi Ni foam üzerinde hidrotermal olarak büyütmeyi tercih ettik.

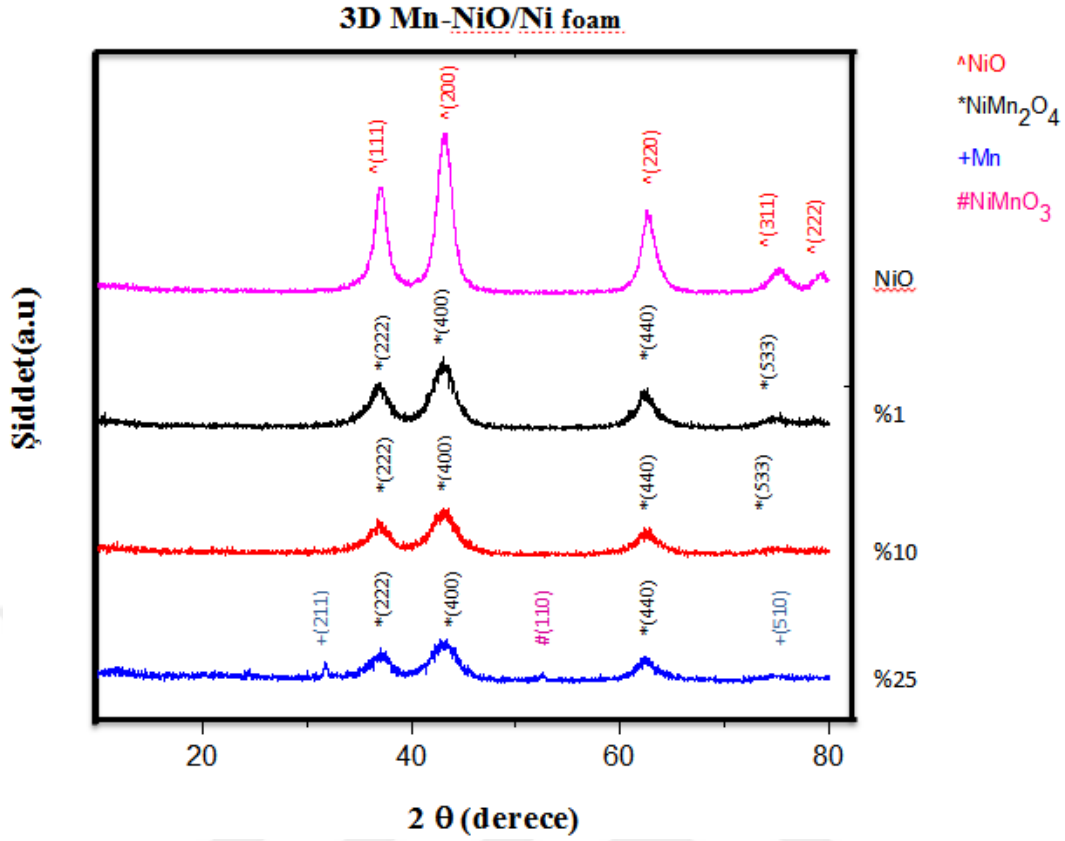
7.2 Mn Katkılı 3D NiO/Ni Foam Yapılar ve Bunların Süperkapasitör Elektrodu Olarak Geliştirilmesi

NiO süperkapasitör aktif malzemesi olarak çok tercih edilse de belirli bir süreden sonra kararlılığını kaybetmektedir. Literatürden bildiğimiz kadarıyla Mn_xO_y , süperkapasitör yapımında tercih edilen bir süperkapasitör malzemesi olmasına rağmen zayıf iletkenlik özelliği kapasitansını önemli ölçüde azaltmaktadır. Bu nedenle çalışmamızda ise daha önce bütün elektrokimyasal parametrelerini araştırdığımız NiO nanoyapılı/Ni foam malzemeyi %1, %10, %25 oranında Mn ile katkılayarak iki malzemenin sinerjik olarak birbirini iyileştirdiği malzeme üretmeyi hedefledik. Aşağıda bu yönde yaptığımız çalışmaların sonuçlarına yer verilmiştir. %1 Mn katkılı malzeme N1M, %10 Mn katkılı malzeme N10M, %25 Mn katkılı malzeme N25M olarak isimlendirilmiştir.



Şekil 7.17 Ni ve %1, %10, %25 Mn katkılı ısıtılma görmeyen malzemelerin DTA-TGA grafiği

Ni ve %1, %10, %25 Mn katkılı hidrotermal yöntemle elde edilmiş toz numunelerin 25 °C-600 °C sıcaklık aralığındaki DTA-TGA eğrileri Şekil 7.17’ de verilmiştir. Ni ve %1, %10, %25 Mn katkılı numuneler için TGA eğrisinde görülen oda sıcaklığından ~150 °C’ ye kadar olan ağırlık kaybı numuneden su ve etanolün uzaklaştığını işaret eder. 280 °C’ den 345 °C’ ye kadar olan ağırlık kaybı ise metal oksit fazının oluştuğu sıcaklık bölgesidir. Bu sıcaklığın üzerinde, kütle artık değişmez ve kararlı NiMn_2O_4 kristali oluşur. 600 °C’ ye kadar olan toplam ağırlık kaybı % 33-37 olduğu gözlenmiştir. DTA eğrisinde ~250 °C ve ~305 °C’ de iki endotermik pik ve ~120 °C’ de ekzotermik bir pik görülmektedir. Bu pikler yapının NiMn_2O_4 ’ ya dönüşümü veya safsızlıkların yanması ile ilişkili olabilir. Yaptığımız çalışmada kalsinasyon sıcaklığını 300 °C olarak belirledik.

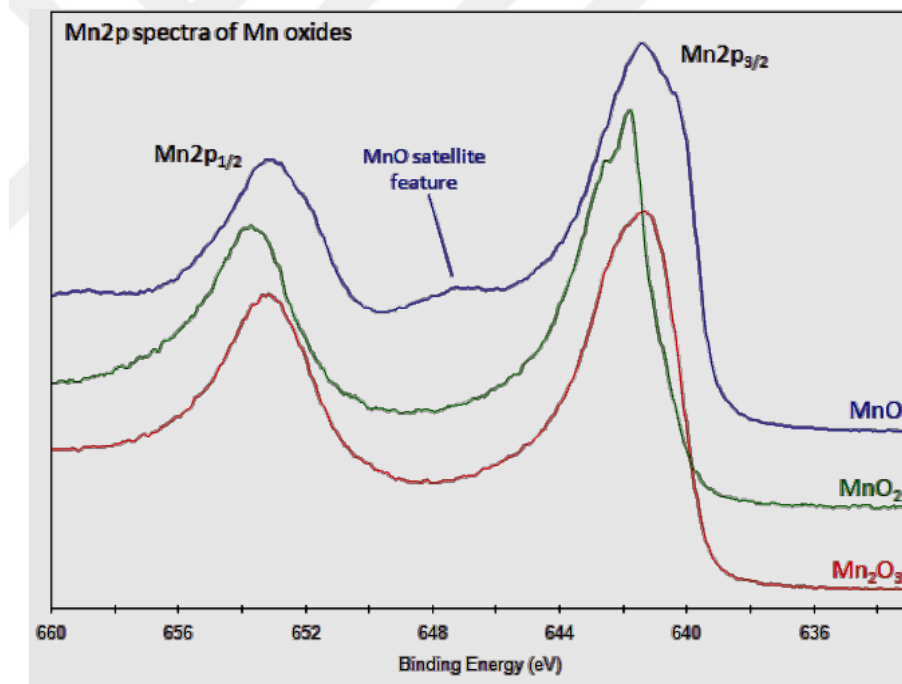


Şekil 7.18 Ni ve %1, %10, %25 Mn katkılı Ni içerikli malzemelerin 300 °C ısıtım işlem sonucu X-ışınları difraksiyon spektrumları

Farklı oranlarda Mn katkılanmış ve 300 °C’ de ısıtım işlem görmüş numunelerin XRD spektrumları Şekil 7.18’ de verilmiştir. %1, %10 oranında Mn katkılanmış malzemelerde sadece NiMn_2O_4 pikleri gözlemlenmiştir. %25 Mn katkılanmış malzemede ise; 37.2°, 43.5°, 62.7°’ de yer alan (222), (400), (440) düzlemlerine karşılık gelen NiMn_2O_4 pikleri yer almaktadır [60]. Ayrıca yapıda Mn ve Ni den dolayı iki farklı pik daha gözlemlenmiştir. 24.4 °, 57.3°’ de yer alan (211), (510) düzlemlerine karşılık gelen pikler Mn pikleri ve 31.8°’ de yer alan (110) düzlemine karşılık gelen pik ise NiMnO_3 pikidir [61]. Bu değerler kristografi standardına uymaktadır.

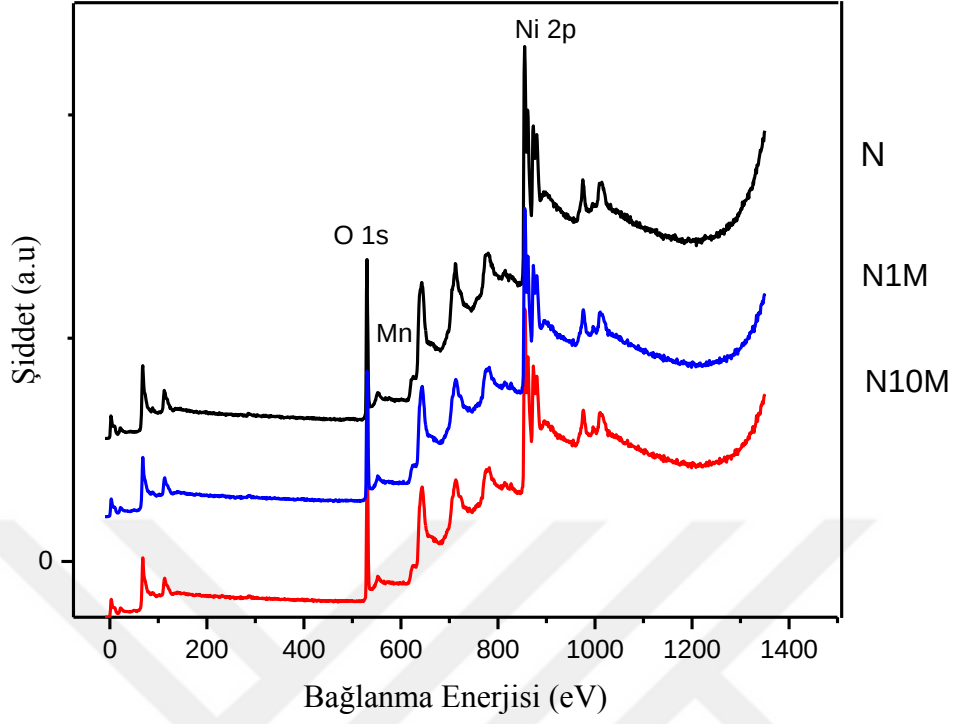
Mn ile katkılama oranının artırılmasıyla pik şiddetlerinin azaldığı görülmüştür. XRD grafiğinden ~43°’ deki piklerin Debye Scherrer eşitliği ile hesaplanan kristal boyutları N1M’ deki malzeme için ~15.32 nm, N10M’ deki malzeme için ~12.83 nm iken, N25M’ deki malzeme için ~10.05 nm dir. Daha önce 300 °C’ de elde edilmiş NiO numune için bu değer ~19.35 nm olarak elde edilmiştir.

Mangan 6 farklı oksidasyon durumuna (0, I, II, III, IV, VI ve VIII) sahip olup, bu oksidasyon durumlarının da (II, III, IV) çoklu yarılmalara sahiptir. Bir oksidasyon durumu düşük yarılma sahipken diğeri çok geniş olabilmektedir ve çoklu yarılma arasında bağlanma enerjileri iç içe girebilmektedir. Bu da nitel ve nicel analizleri zorlaştırmaktadır. Eğer yapıda Mn metal olarak bulunuyor olsaydı Mn 2p piki asimetrik yapıda ve spin orbit bileşenleri 11,2 eV' luk bir bağlanma enerjisine sahip olacaktır. Mangan oksit içerikli Mn 2p pikleri çoklu yarılmaları içerir. Mn 2p için referans aldığımız çalışmadan aldığımız, aşağıdaki spektrumundan da görüleceği üzere MnO₂ ye ait Mn3p/2 piki MnO veya Mn₂O₃ ki ile karşılaştırıldığında oldukça dardır [60,62,63]. Ayrıca MnO 647 eV' de kendine ait ayrı bir satellite pike sahiptir.

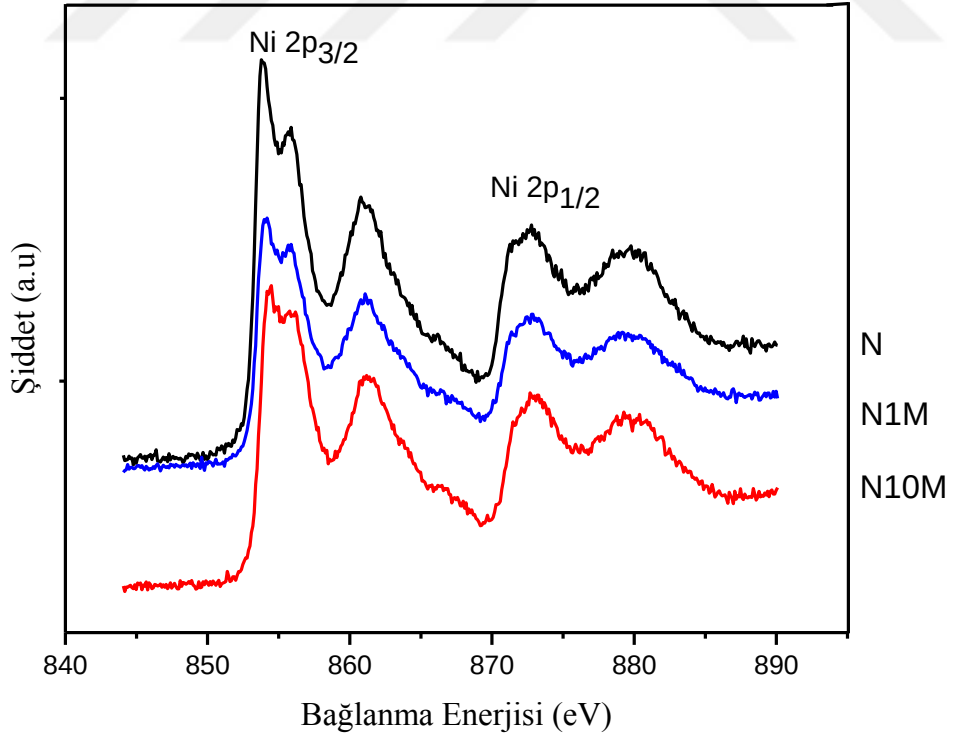


Şekil 7.19 Mn 2p spektrumu[62]

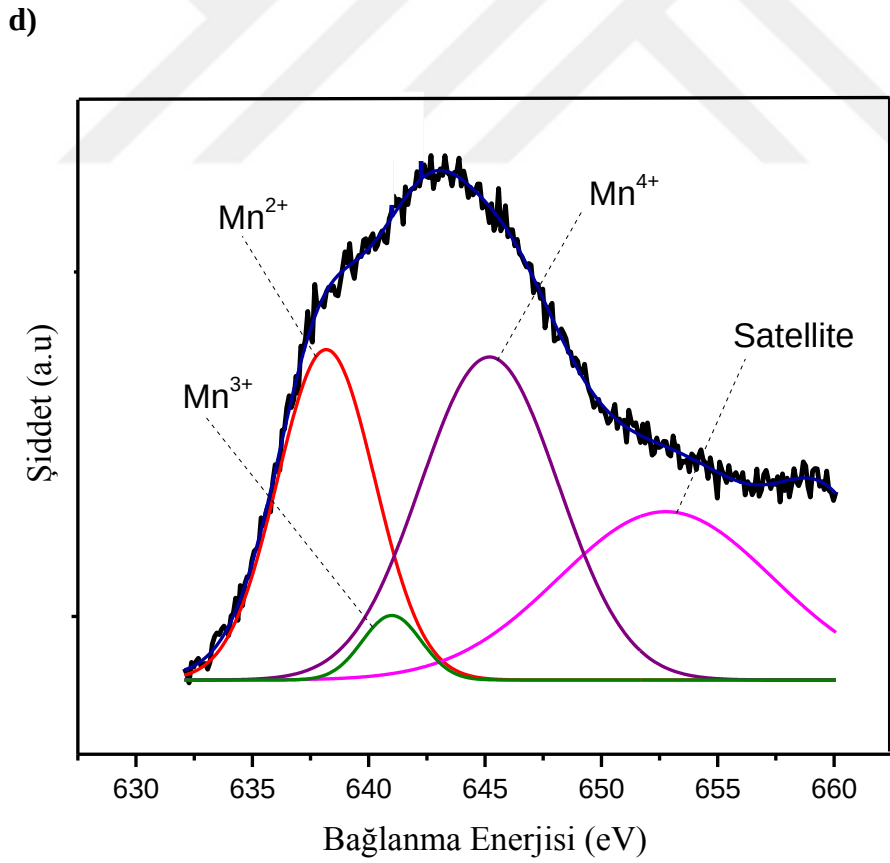
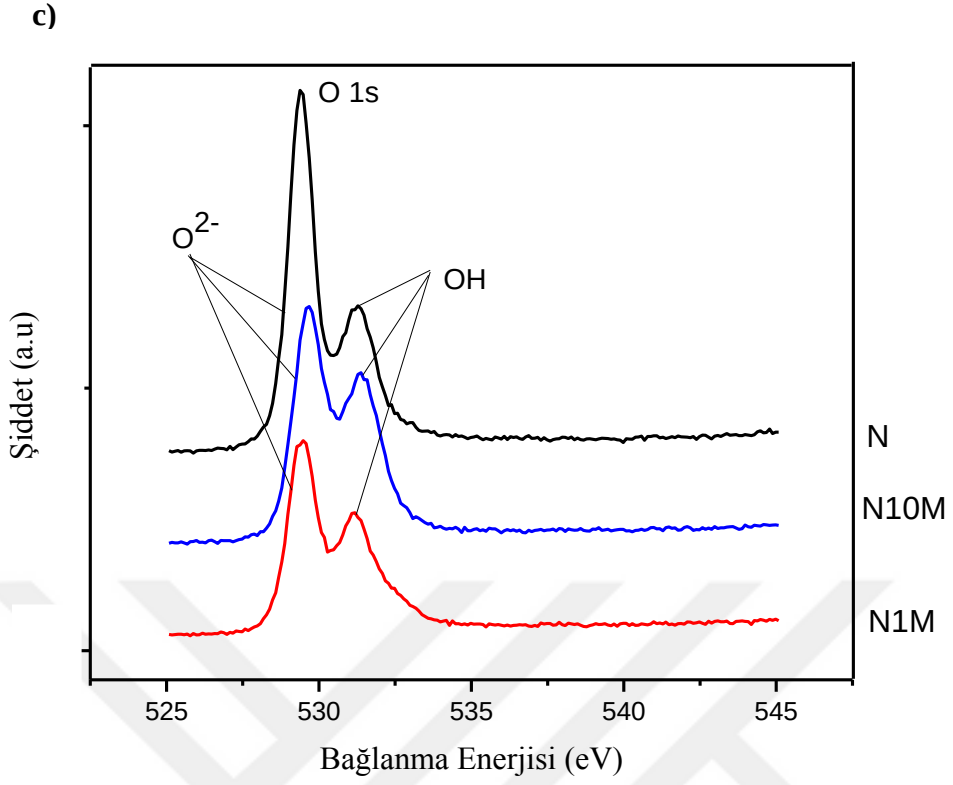
a)



b)



Şekil 7.20 Ni foam üzerinde oluşturularak 300 °C ısıtılmış Mn katkılı Ni içerikli malzemenin XPS spektrumları a) Genel tarama b) Ni 2p spektrumu c) O 1s spektrumu d) Mn spektrumu

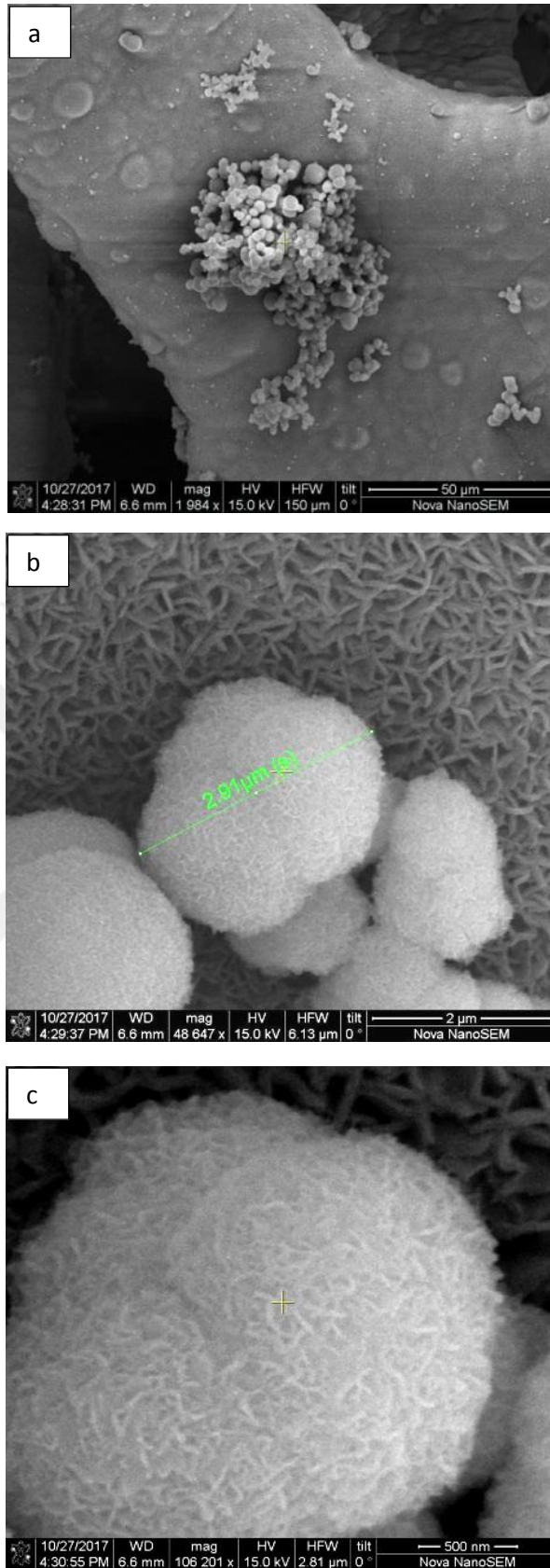


Şekil 7.20 Devam ediyor...

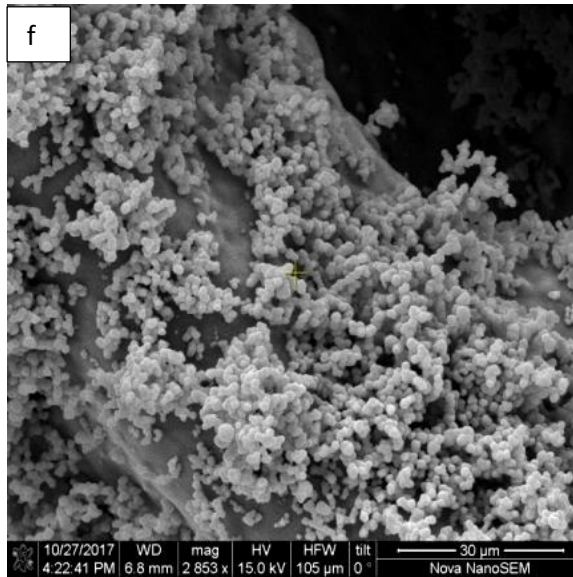
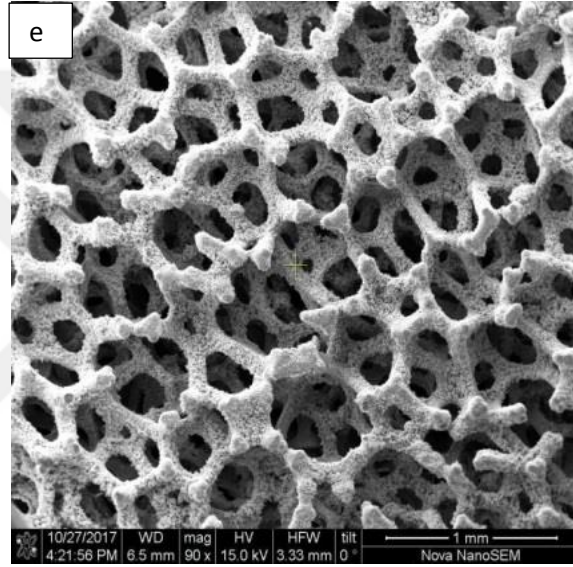
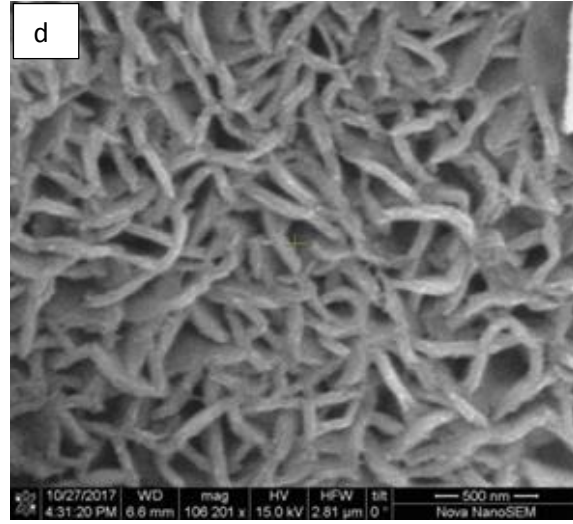
Ni foam üzerinde oluşturulmuş, Mn katkılı Ni içerikli malzemenin yapısı XPS ölçümleriyle de detaylı olarak araştırılmıştır (Şekil 20). $Ni_xMn_yO_2$ bileşiği için Mn2p spektrumunun detaylı analizi ise Şekil 20' de görülmektedir. Mn2p sinyalinin FWHM' nun büyüklüğü Mn^{2+} , Mn^{3+} ve Mn^{4+} iyonlarının varlığını yani çoklu yarılmaı ifade eder. Numune Mn^{2+} , Mn^{3+} ve Mn^{4+} 2p piklerinin üst üste binmesinden oluşmuştur. Bu da farklı oksidasyon durumlarının olabileceğini gösterir. Fit edilen eğriden Mn 2p_{1/2} ve Mn 2p_{3/2} orbitallerine ait, 646.85 eV, 642.89 eV (Mn^{4+}), 640.58 eV (Mn^{3+}), 637.57 eV (Mn^{2+}) olmak üzere dört temel bağlanma enerjili XPS piki belirlenmiştir. 646.85 eV bağlanma enerjili pik yük transfer satellitesini (uydu) göstermektedir. Yük transfer satellitelerinin ortaya çıkması geçiş metallerindeki 3d elektronların arasındaki güçlü Coulomb etkileşimini ve geçiş metali 3d orbitali ile ligantlardaki O 2p orbitalleri arasındaki hibritleşmelere işaret etmektedir. Katkılamaya bağlı olarak yapılacak pik analizi daha ileriki araştırmalarımıza bırakılmıştır. XPS sonuçlarımız XRD sonuçlarımızı destekler nitelikte olup Mn katkılamayla $Ni_xMn_yO_2$ yapısı oluşturulmuştur. Bu sonuç Ni katkılama oranı ile Mn' nin oksidasyon durumunun değiştiği Lee ve ark. Ni-Mn-O spinel yapılar için buldukları sonuçlarla uyuşum içindedir [63].

7.2a 3D Mn Katkılı ve Ni İçerikli Ni Foam Üzerinde Büyütölmüş Yapılar

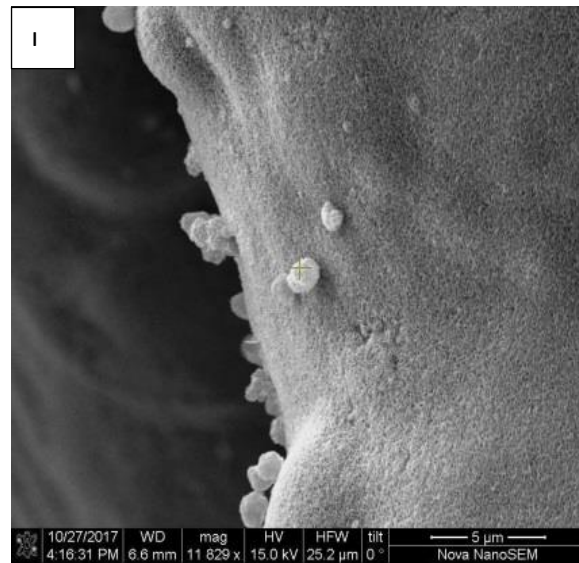
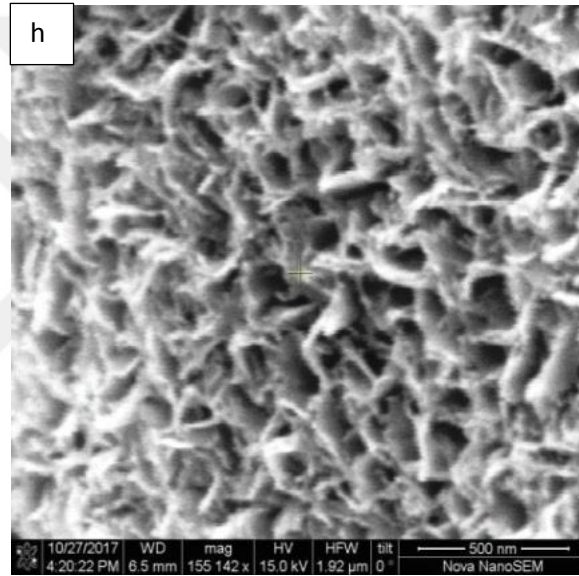
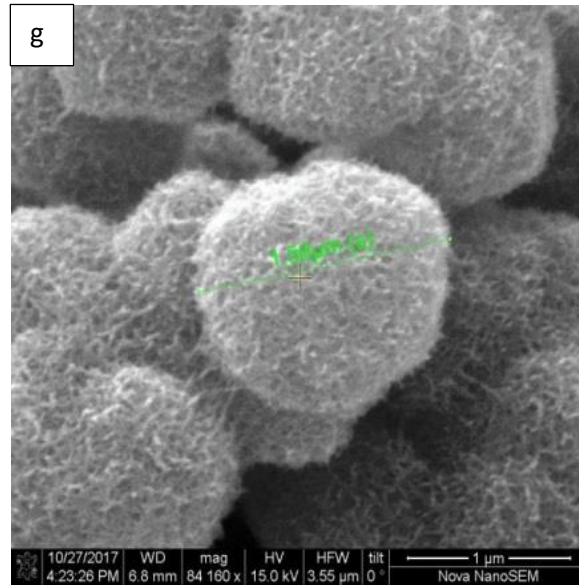
Şekil 7.21' de Mn katkılı numunenin Ni foam üzerinde büyütölməsi ile elde edilen yapının SEM görüntöleri verilmiştir. Isıl işlem görmeyen ve 300 °C ve 360 °C sıcaklıkta ısıtıl işlem gören numuneler küresel şekillidir. Küresel yapıların altında, Ni foam üzerinde oluşan dikenimsi yapılar ise kapasitif özelliğe katkıda bulunacağı düşünülmektedir. Isıl işlem görmeyen numunedeki kürelerin çapı ~2.9 µm (Şekil 7.21 a-d), 300 °C ısıtıl işlem gören numunedeki kürelerin çapı ~1.58 µm (Şekil 7.21 e-h), 360 °C ısıtıl işlem görenin ki ise ~1.55 µm (Şekil 7.21 ı-j) olarak belirlenmiştir. Isıl işlem sıcaklığının artması ile parçacık boyutları küçölmüş ve pamuğumsu şekil almıştır.



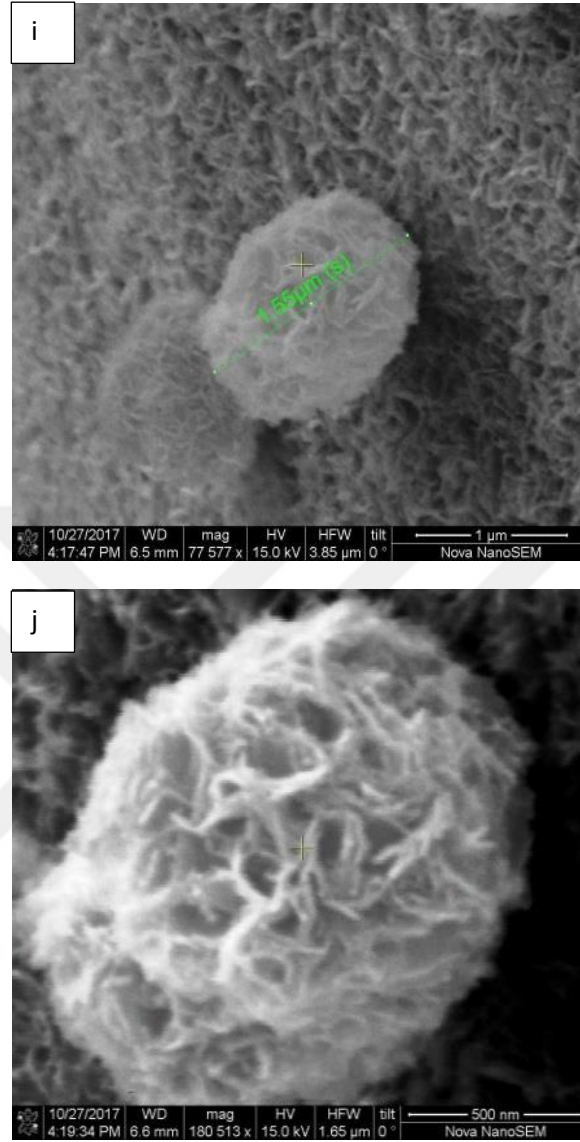
Şekil 7.21 Hidrotermal yöntemle farklı ısıtım sıcaklıklarında elde edilen $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{Ni}$ foam yapıların SEM görüntüleri a-d) Isıtım yok e-h) 300 °C ı-j) 360 °C



Şekil 7.21 Devam ediyor...

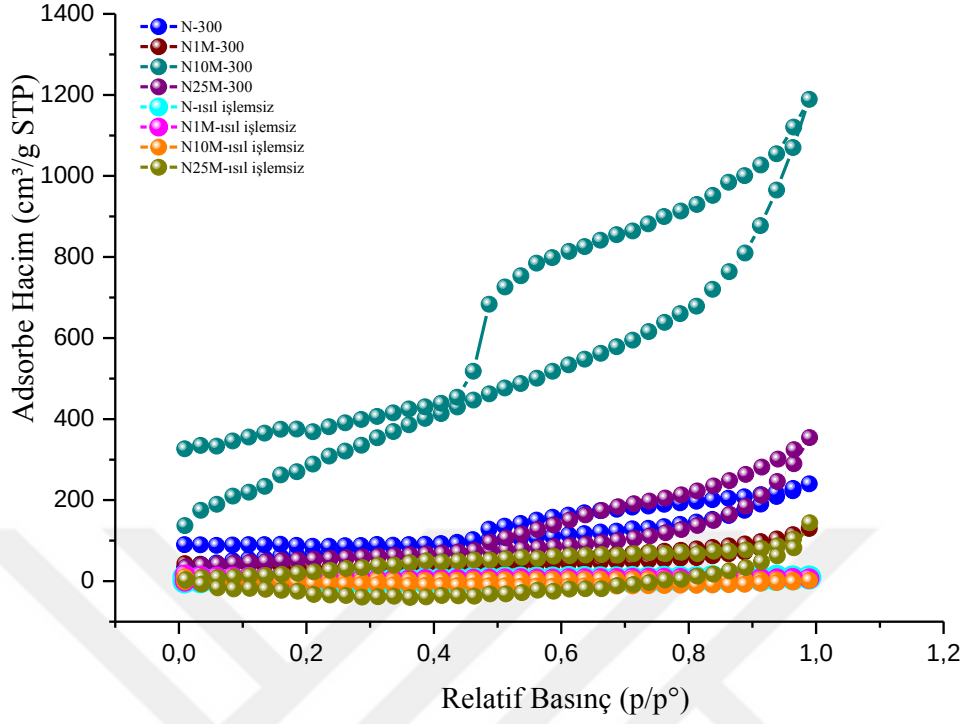


Şekil 7.21Devam ediyor...

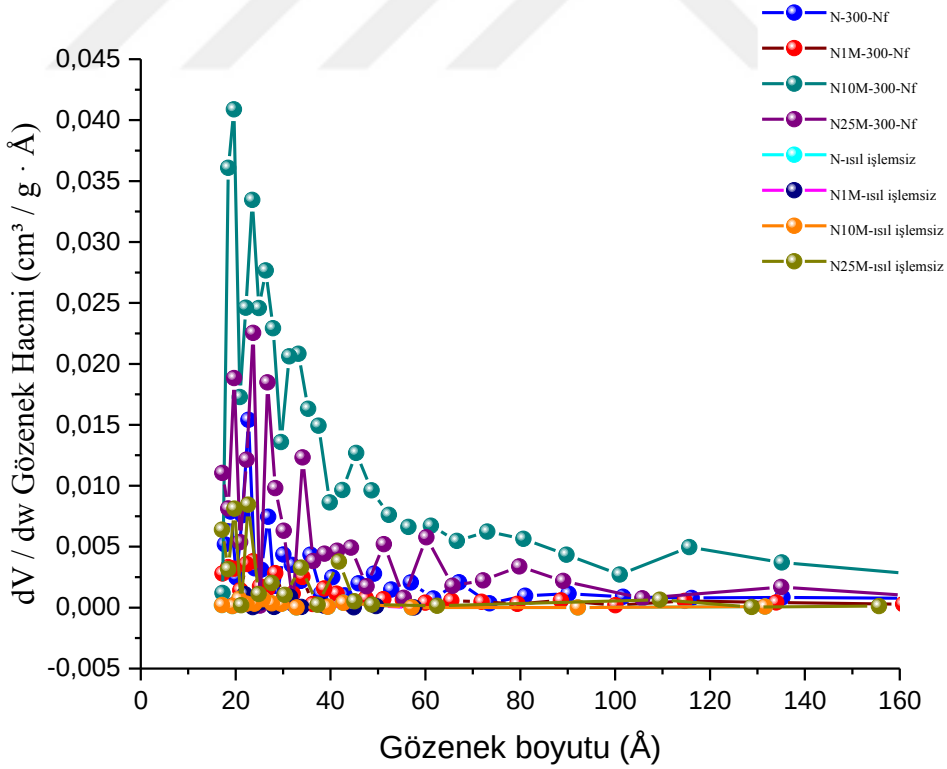


Şekil 7.21 Devam ediyor...

a)



b)



Şekil 7.22 Farklı ısıt ışlem sıcaklıkları için %1, %10, %25 Mn katkılanmış Ni içerikli 3 boyutlu yapıların a) BET ölçümleri b) Gözenek boyut dağılım grafikleri

Ni foam üzerinde büyütülen %1, %10, %25 oranında Mn ile katkıladığımız, ısıtıl işlem görmemiş ve 300 °C ısıtıl işlem gören Mn-NiO yapıların yüzey alanları azot adsorbsiyon/desorbsiyon izotermi ile belirlenmiştir (Şekil 7.22). Katkılama oranına göre yüzey alan ve gözenek hacmindeki değişim Tablo 7.2’ de verilmiştir. Mn katkılama ile yüzey alanı ısıtıl işlemsiz numunede maksimum 175.55 m²/gr iken 300 °C’ de ısıtıl işlem görmüş numunede 1129.53 m²/gr’ a ulaştığı görülmüştür. Benzer şekilde gözenek hacmi için de ısıtıl işlemsiz numunede maksimum 0.096 cm³/g, 300 °C’ de ısıtıl işlem görmüş numunede 1.62 cm³/g dir.

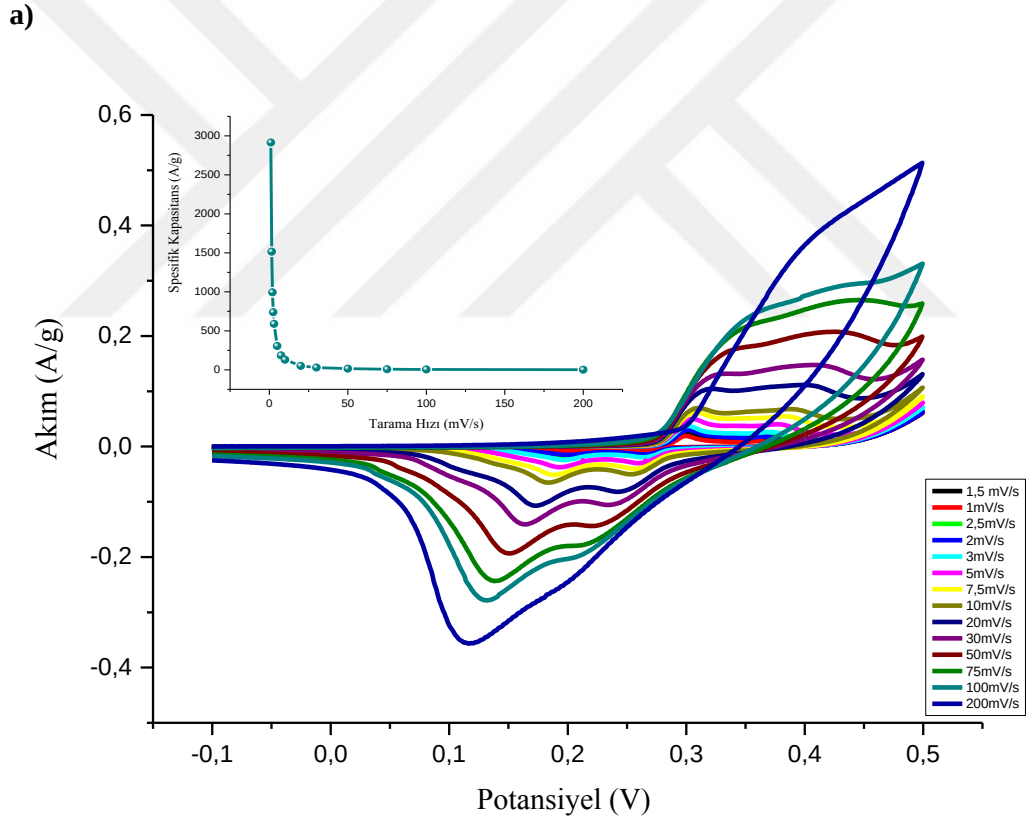
Tablo 7.2 %1, %10, %25 Mn katkılı malzemelerin BET yüzey alanları ve Gözenek hacimleri

% Mn katkılama	BET yüzey alanı (m ² /gr)		Gözenek hacmi (cm ³ /gr)	
	Isıl işlemsiz	300 °C ısıtıl işlem	Isıl işlemsiz	300 °C ısıtıl işlem
0	1,97	259,31	0,014	0,25
1	1,85	90,04	0,004	0,14
10	1,16	1129,53	0,003	1,62
25	175,55	481,3902	0,096	0,47

Mn katkılı Ni içerikli elektrotların elektrokimyasal özellikleri, -0,1 V ile 0,5 V potansiyel aralığında üç elektrotlu sistemde, farklı tarama hızlarında CV eğrileri alınarak belirlenmiştir (Şekil 7.23). 6 M KOH’ in elektrot olarak kullanıldığı deneylerde CV eğrileri ısıtıl işlem görmemiş numunelerde pseudokapasitans özelliğine sahip olduğunu gösterirken, ısıtıl işlem görmüş numunelerde neredeyse dikdörtgensel eğriye benzer bir görünüm sergilemiştir. Farklı ısıtıl işlemler için elde edilmiş numunenin her ikisinde de artan tarama hızı ile pik akım değerlerinde artış gözlenmesi, oluşturulan süperkapasitör elektrodun

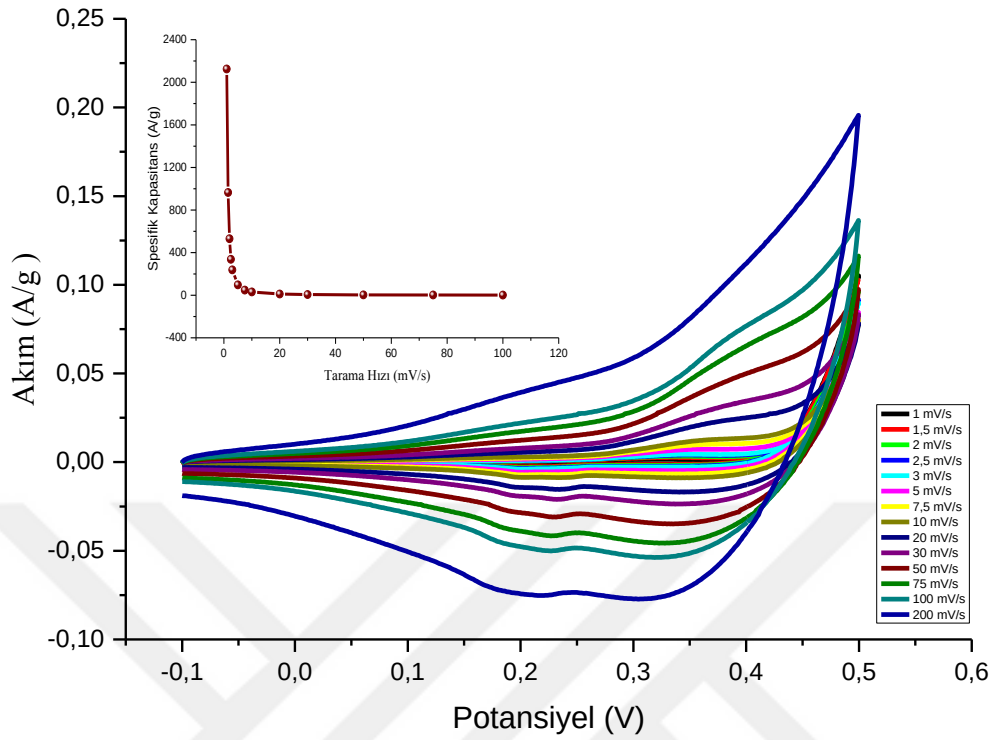
hızlı dolma-boşalma testlerine çabuk tepki verdiğini göstermektedir. CV eğrilerinden Eş. 1 ile hesaplanan spesifik kapasitans değerleri Şekil 7.23’deki içteki grafiklerde verilmiştir. Maksimum spesifik kapasitans ısıtılmış malzemede (N10M) ve 300 °C ısıtılmış işlem görmüş (N1M) malzemede 1 mV/s tarama hızı için sırasıyla 2915.2 F/g ve 2478.78 F/g olarak elde edilmiştir. Tarama hızının 3 mV/s artırılması ile spesifik kapasitans değerleri 589.57 F/g ve 270.6 F/g olmuştur. Tarama hızı arttıkça eğri altında kalan alanın artmasına rağmen spesifik kapasitans değerinin azaldığı görülmektedir. Bu yüksek tarama hızlarında karşılaşılan düşüş sınırlı iyon hareketinden kaynaklanmıştır.

Diğer numuneler için de benzer eğriler elde edilmiştir. Fazla yer almaması açısından sadece bir numunenin sonuçlarına burada yer verilmiştir.



Şekil 7.23 Mn katkılı Ni içerikli Ni foam elektrotların CV eğrileri a) Isıl işlemsiz (N10M) b) 300 °C (N1M)

b)



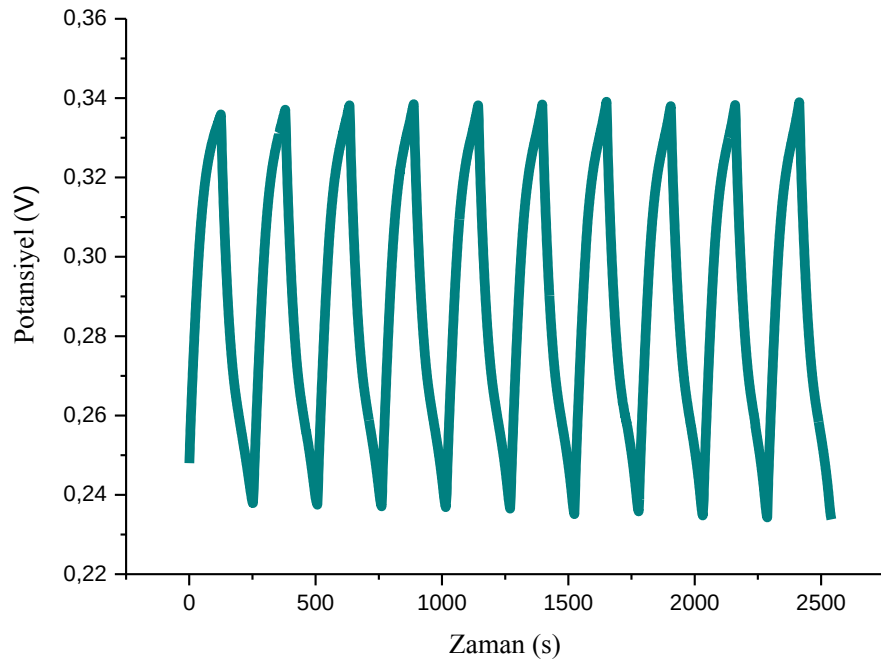
Şekil 7.23 Devam ediyor...

Farklı sıcaklıklarda üretilmiş Mn katkılı NiMn₂O₄ elektrotların 1 A/g akım değerinde ilk on dolma-boşalma çevrimleri Şekil 7.24’ de görülmektedir. NiO elektrotların aksine ısıtıl işlem görmemiş Mn katkılanmış elektrotlarda kapasitans değerlerinin iyi olduğu görülmektedir. Fakat dolma boşalma eğrilerine bakıldığında, ısıtıl işlemsiz en iyi sonuç elde edilen N10M elektrodu 0-0,3 V aralığında çalışırken, 300 °C ısıtıl işlem görmüş N1M elektrodu 0-0,4 V potansiyel aralığında çalışmaktadır. %1 Mn katkılı, 300 °C ısıtıl işlem görmüş numune için maksimum enerji yoğunluğu 61,7 Wh/kg ve güç yoğunluğu 222,12 kW/kg iken, %10 Mn katkılı, ısıtıl işlem görmemiş numune için maksimum enerji yoğunluğu 41 Wh/kg ve güç yoğunluğu 147,6 kW/kg olarak hesaplanmıştır (Tablo 7.3).

Tablo 7.3 Mn katkılama oranına göre Spesifik kapasitans, Enerji yoğunluğu ve Güç yoğunluğu hesabı

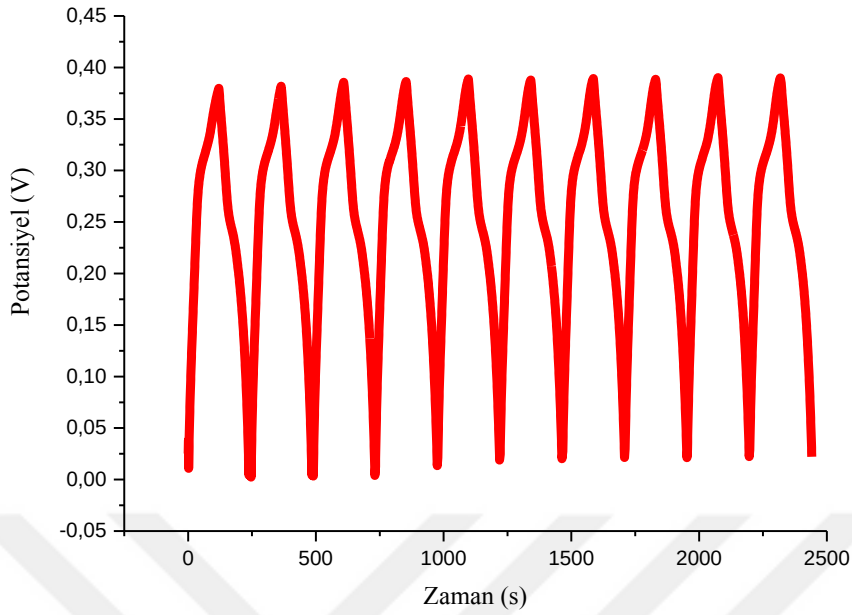
% Mn katkılama	Spesifik kapasitans (F/g)		Enerji yoğunluğu Wh/kg		Güç yoğunluğu kW/kg	
	300 °C ısıt işlem	Isıl işlemsiz	300 °C ısıt işlem	Isıl işlemsiz	300 °C ısıt işlem	Isıl işlemsiz
0	430	1235	21.5	61.75	77.4	222.3
1	470	1234	23.5	61.7	84.6	222.1
10	350	820	17.5	41	63.0	147.6
25	210	190	10.5	10	37.8	36.0

a)



Şekil 7.24 Mn katkılı Ni içerikli Ni foam elektrotların ilk on dolma-boşalma eğrileri a) Isıl işlemsiz (N10M) b) 300 °C (N1M)

b)

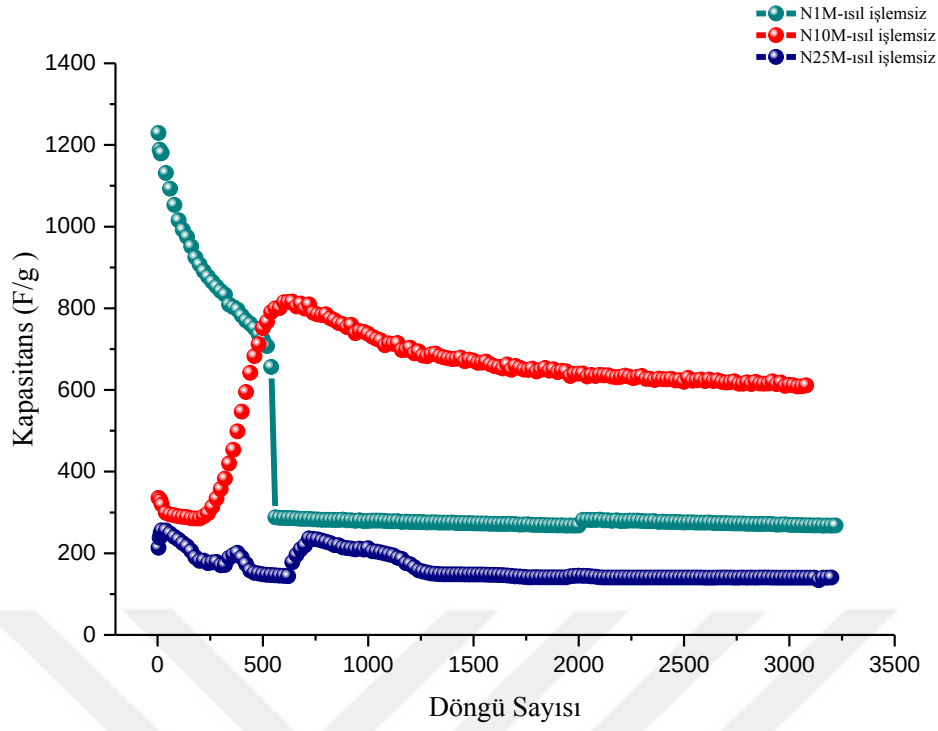


Şekil 7.24 Devam ediyor...

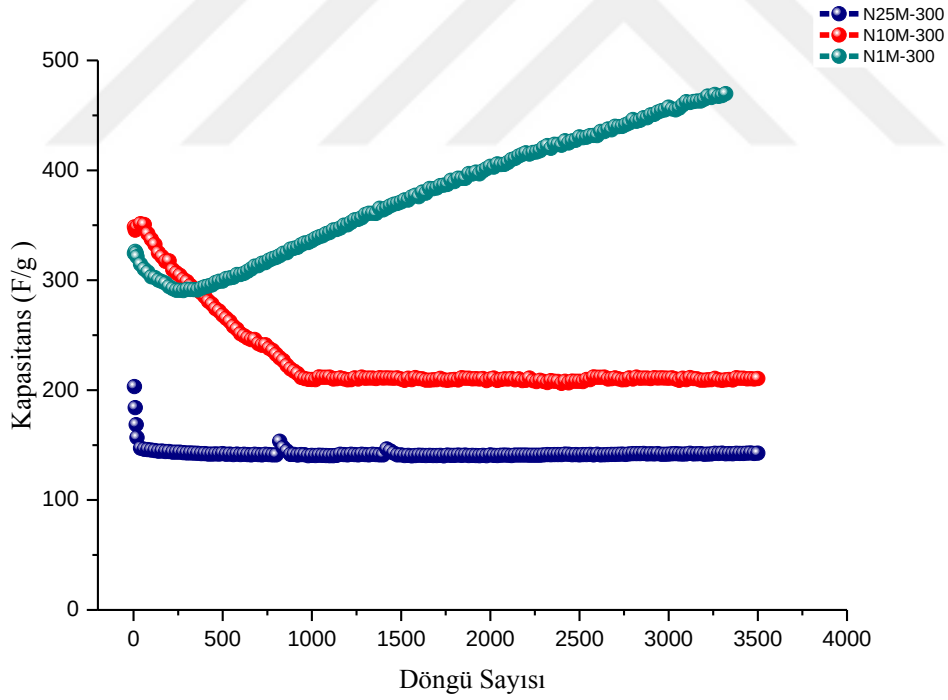
3500 çevrimden fazla, uzun süreklî galvanostatik dolma-boşalma çevrimi gerçekleştirilmiştir. Boşalma çevrimlerinden Eş. 2 kullanılması ile elde edilen spesifik kapasitans değerleri Tablo 7.3’ de verilmiştir. Maksimum kapaitans değerleri ısıtılmış işlem görmemiş malzeme için 1234 F/g iken 300 °C için 470 F/g’ dır. Isıl işlem uygulanan malzemelerde Mn katkılama oranı arttıkça kapasitans değerinin düştüğü görülmektedir (Şekil 7.25).

Farklı şartlarda hazırlanan Mn katkılı NiO elektrotların 100 kHz ile 0,001 Hz frekans aralığında elektrokimyasal empedans ölçümleri, CV sonrası ve 3500 çevrimden sonra yapılmıştır. 300 °C ısıtılmış işlem görmüş numuneler için yüksek frekans bölgesindeki lineer doğrunun eğimi, Mn içeriğinin artmasıyla 67.1°’ den 61.1°’ ye azalmıştır. Isıl işlem görmemiş numunelerde ise bu değer 54.85°’ den, 45.7°’ olmuştur. Bu değerlerin bir süperkapasitör için minimum 45° olması gerekmektedir. Elde edilen bu değerler ısıtılmış işlem görmüş numunelerin iyi birer süperkapasitör elektrot adayı olduğunu göstermektedir. Özellikle Mn içeriğinin artmasıyla uzun süren çevrimlerin ardından orta frekans bölgesinde yük transfer direncinde artış gözlenmiştir. Oysa çözelti direnci neredeyse başlangıçtakiyle aynıdır (Şekil 7.26).

a)

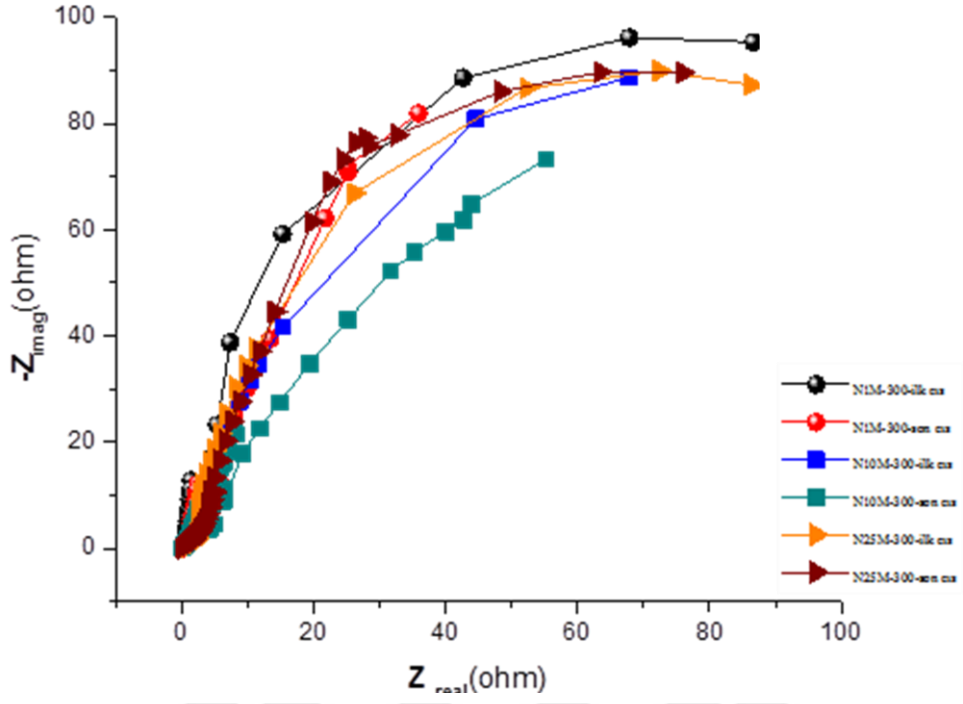


b)

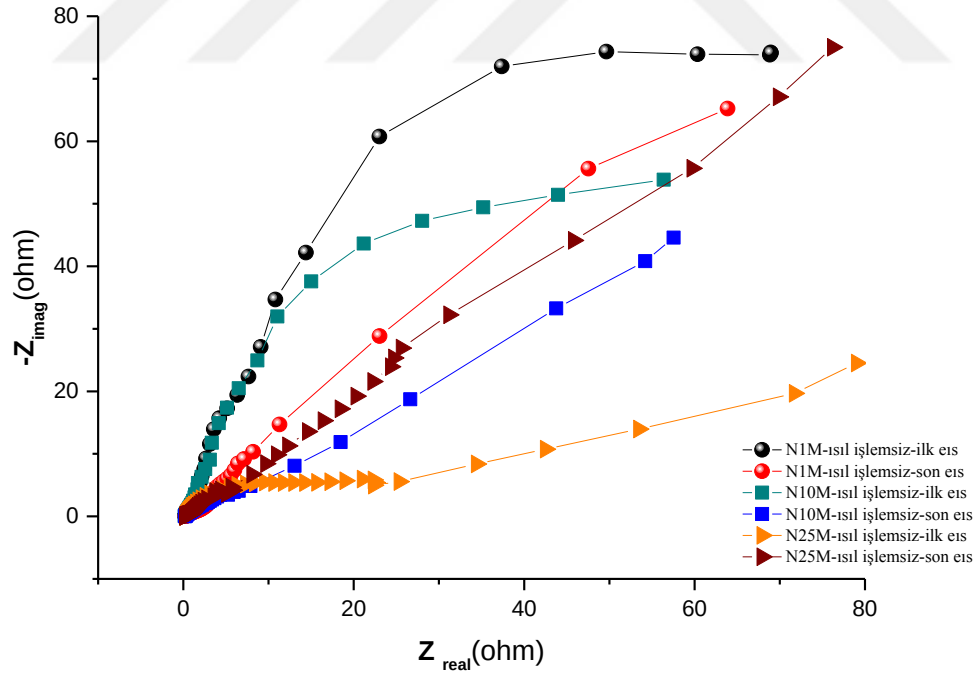


Şekil 7.25 Mn katkılı Ni içerikli Ni foam elektrotların uzun süreli dolma-boşalma eğrilerinden hesaplanan spesifik kapasitans değerleri a) Isıl işlemsiz b) 300 °C

a)

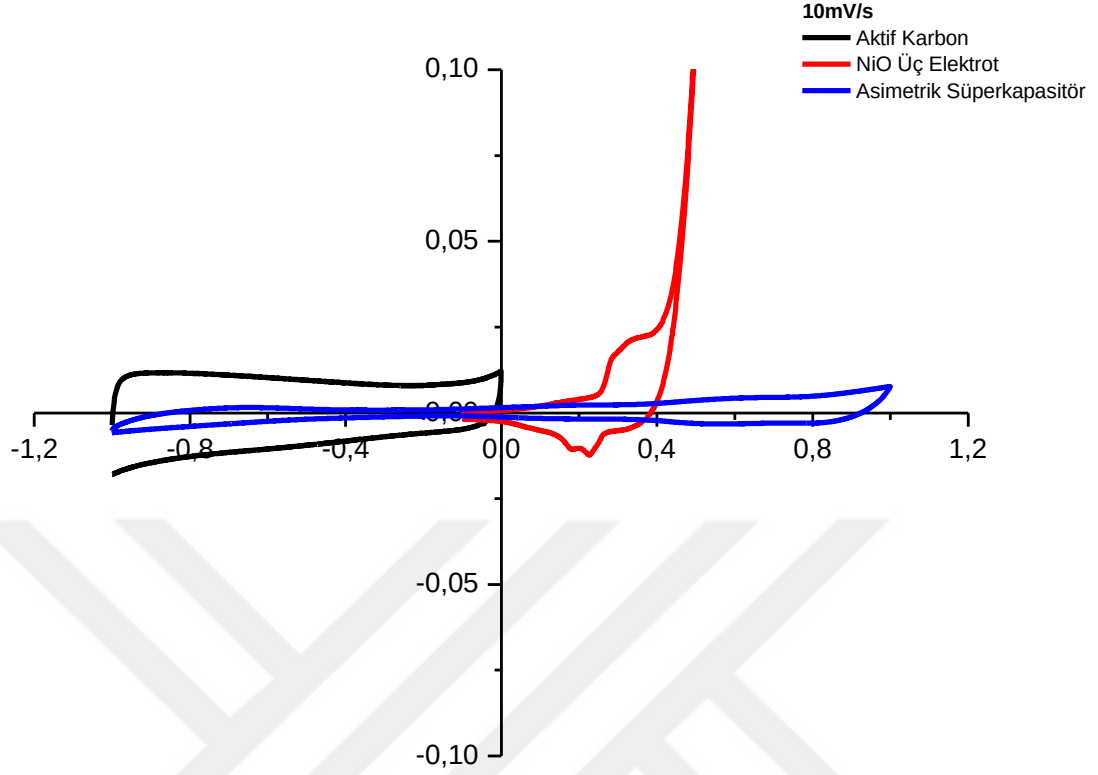


b)



Şekil 7.26 Mn katkılı Ni içerikli Ni foam elektrotların Nyquist eğrileri a) Isıl işlemsiz b) 300 °C

7.3 3D NiO/Ni Foam ve 3D Ni_xMn_yO_z/Ni Foam İçerikli Aygıt Yapımı



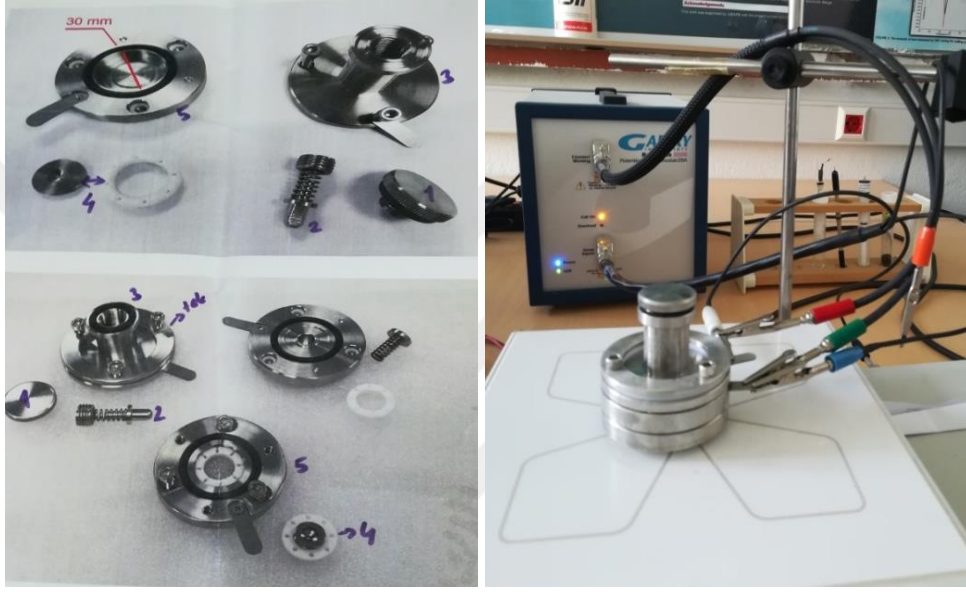
Şekil 7.27 Aktif karbon, asimetrik süperkapasitör ve NiO elektrotların CV eğrisi

Genel olarak metal oksit malzemeler kataliz, lityum-iyon piller, moleküler adsorpsiyon ve gaz sensör uygulamalarında dikkat çekmektedir. Özellikle nanoyapılı metal oksit malzemelerde kapasitif özellikleri son zamanlarda araştırılmaktadır. Bizim çalıştığımız Ni içerikli oksit malzemelerin çalışma potansiyel aralığı -0.1 V ile 0.5 V aralığındadır. Ürettiğimiz malzemenin kapasitansı ne kadar büyük olursa olsun potansiyel aralığı küçükse enerji yoğunluğu da düşük olacaktır. Potansiyel aralığını artırmak depo edilecek enerjiyi de önemli ölçüde etkileyecektir.

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (6)$$

Bu nedenle, pozitif bölgede çalışan elektrodumuzu, negatif bölgede çalışan (-1 V ile 0 V) karbon içerikli (%90 aktif karbon, %10 PVDF) AC elektrotla biraraya getirerek asimetrik bir süperkapasitör tasarımı gerçekleştirdik. Karbon içerikli malzemeler hem ticari olarak hem de teknolojik olarak çok tercih edilen malzemelerdir. Yüksek yüzey alan, mükemmel elektriksel iletkenlik ve uzun

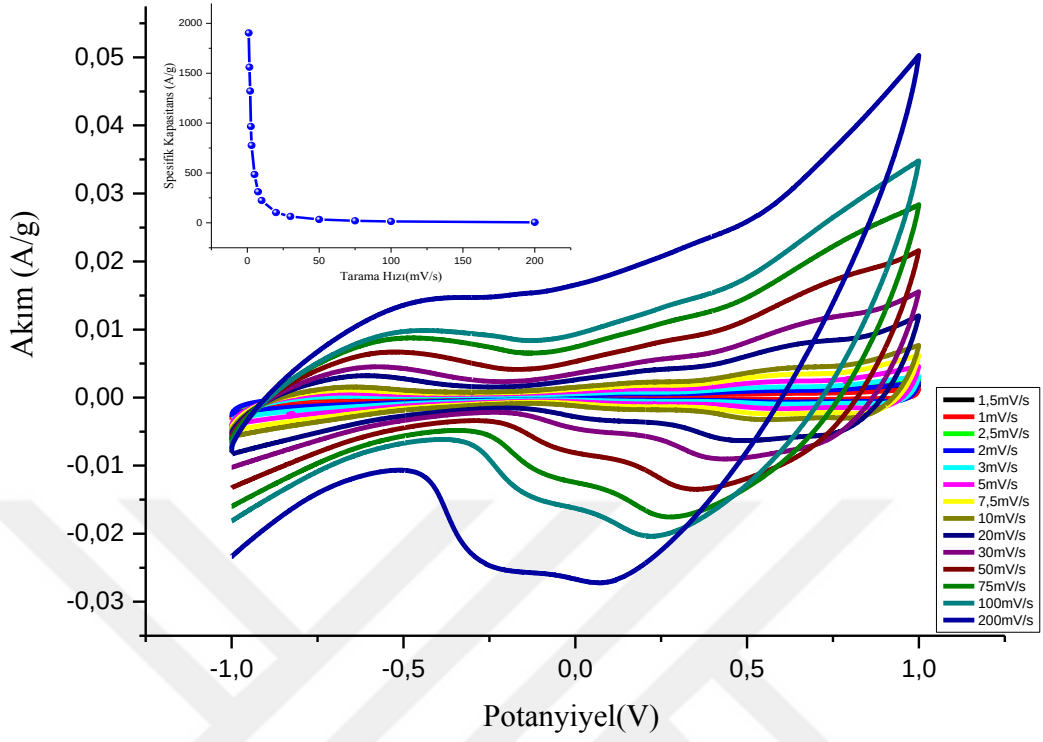
ömürlülüklerine rağmen elektrostatik yüzey yükleme mekanizması ve karbonların kümelenmesi gibi nedenlerden dolayı düşük spesifik kapasitansa sahiptirler [64]. Yaptığımız detaylı çalışmalarda -1 V ile 1,6 V aralığında süperkapasitörün çalıştığı görülmüştür. Fakat elektrot malzemesinin uzun ömürlü olmasını sağlamak açısından bu aralıkta ölçümler yerine -1 V ile 1 V aralığında ölçümler gerçekleştirilmiştir. Şekil 7.27’ de görüldüğü gibi bu şekilde oluşturulan süperkapasitör tasarımı ile süperkapasitör aygıtımız ortak -1 V ile 1 V aralığında çalışmaktadır.



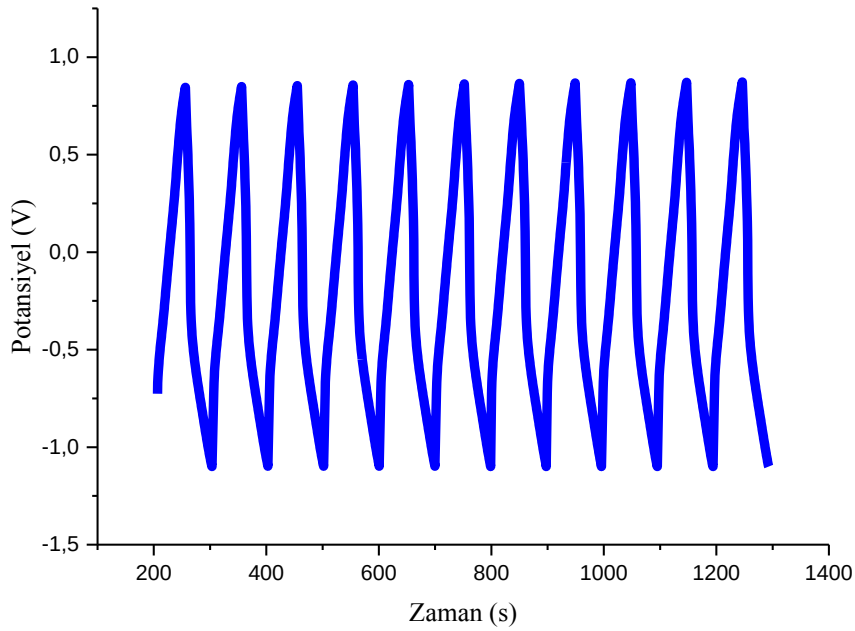
Şekil 7.28 Swagelok hücre bileşenleri ve swagelok hücrenin kullanılmasıyla oluşturulan süperkapasitör aygıtı

Ni foam üzerine hidrotermal yöntemle çöktürülen NiO elektrotların elektrokimyasal özellikleri, -1 V ile 1 V potansiyel aralığında swagelok hücrede, farklı tarama hızlarında CV eğrileri alınmıştır (Şekil 7.28). 6 M KOH’ in elektrot olarak kullanıldığı deneylerde CV eğrileri, pseudokapasitif eğriden ziyade dikdörtgensel eğriye benzer görünüm sergilemiştir. Artan tarama hızı ile pik akım değerlerinde artış gözlenmiştir. Maksimum spesifik kapasitans değeri 1 mV/s tarama hızı 1927.2 F/g olarak elde edilmiştir. Tarama hızı arttıkça eğri altında kalan alanın artmasına rağmen spesifik kapasitans değerinin azaldığı görülmektedir. Toz numune için de benzer eğriler elde edilmiştir. Fazla yer almaması açısından sadece bir numunenin sonuçlarına burada yer verilmiştir.

a)

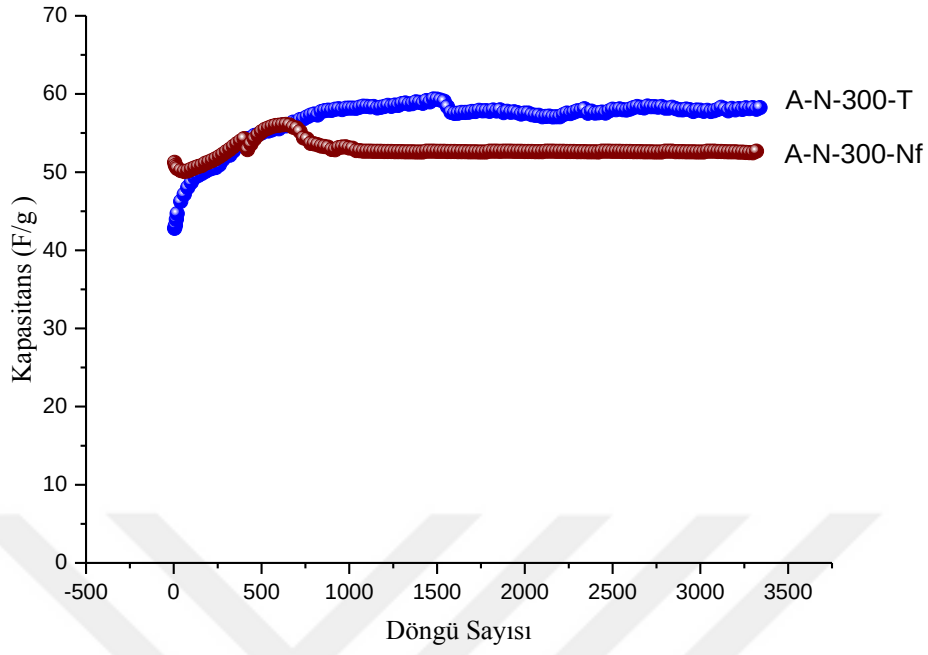


b)

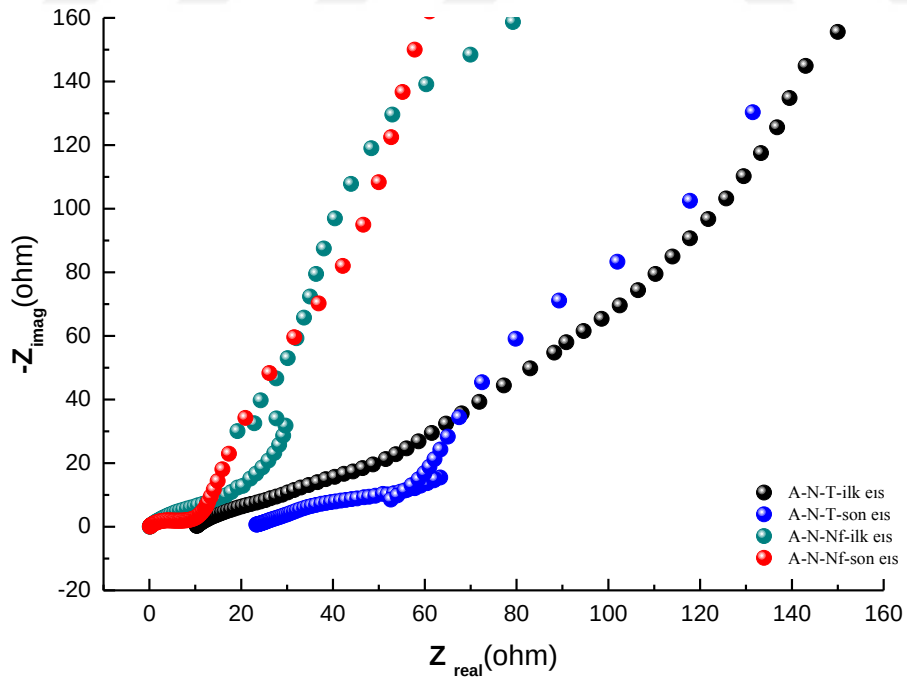


Şekil 7.29 300 °C' de işlem görmüş NiO/Ni foam üzerine çöktürülen NiO asimetrik süperkapasitör aygıtın a) CV eğrisi ve b) İlk on dolup-boşalma eğrisi

a)



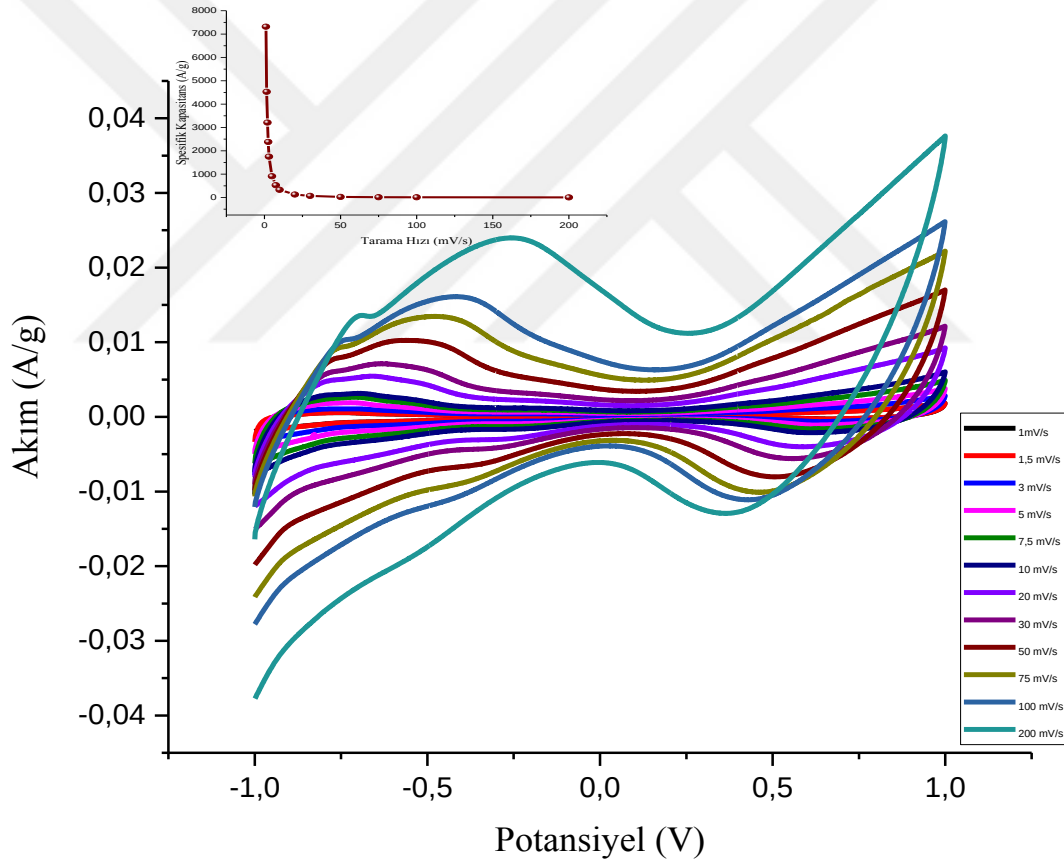
b)



Şekil 7.30 NiO toz ve 3D NiO/Ni foam asimetrik süperkapasitör aygıtın a) Uzun süreli dolma-boşalma eğrilerinden hesaplanan spesifik kapasitans değerleri b) Nyquist eğrisi

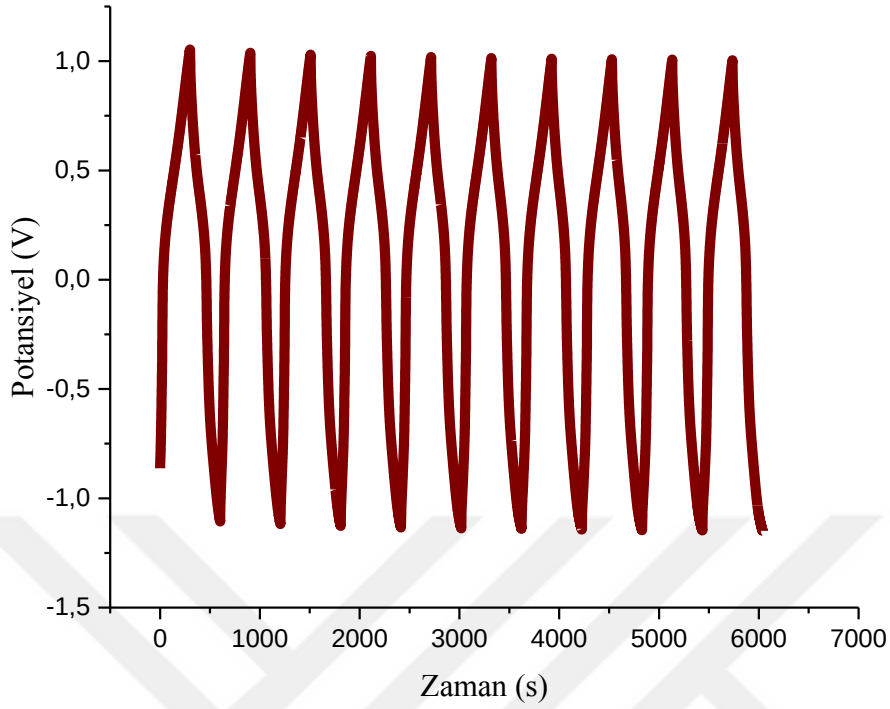
NiO içerikli süperkapasitör için kapasitans değeri ilk başta 42.8 F/g iken NiO/Ni foam süperkapasitör için 53.1 F/g dir. Yaklaşık 500 çevrim boyunca kapasitans değerleri toz numune için 61.2 F/g' a artarken ve 54 F/g olarak elde edilmiştir (Şekil 7.30a). Bu değerler 3 mV/s' de CV eğrilerinden elde edilen spesifik kapasitans değerleri ile uyum içindedir. Hem toz hem de NiO/Ni foamdan oluşturulmuş aygıtlardan alınan EIS ölçümlerinde orta frekans bölgesindeki lineer eğrinin eğimi 45° lik açı değerinden fazla olup bu oluşturulan süperkapasitör aygıt için iyi bir göstergedir. Özellikle Ni foam içerikli aygıtta θ değeri $\sim 65^\circ$ dir.

a)



Şekil 7.31 $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{O}_z/\text{Ni}$ foam içerikli asimetrik süperkapasitörün a) CV eğrisi b) İlk on dolma-boşalma eğrisi

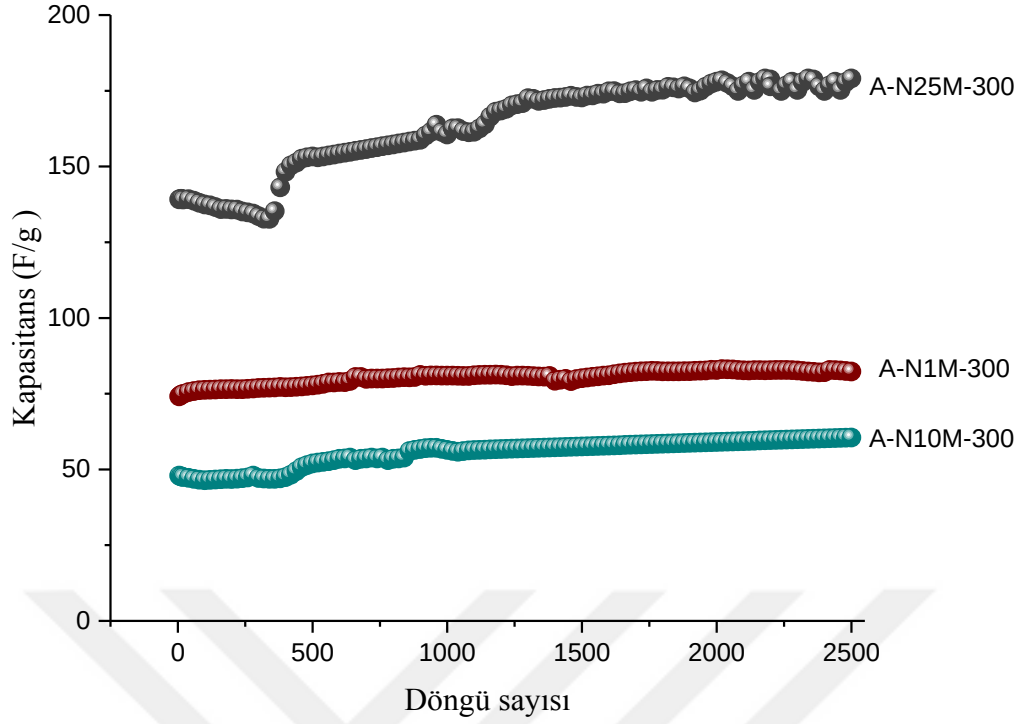
b)



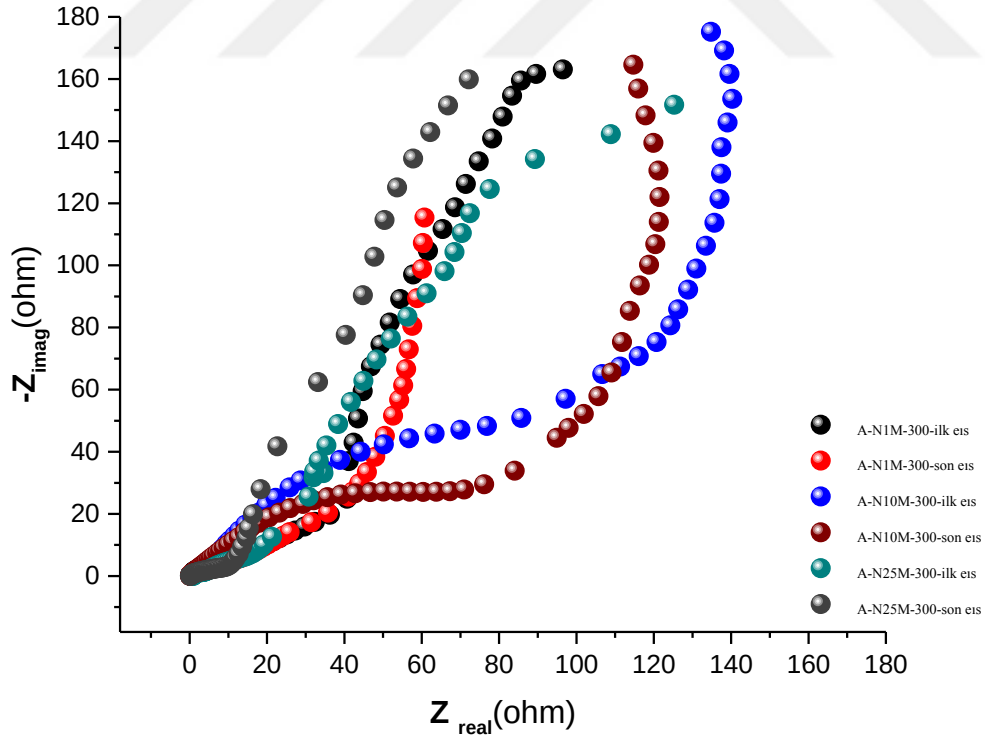
Şekil 7.31 Devam ediyor...

%25 Mn katkılı NiMO elektrotların elektrokimyasal özellikleri, -1 V ile 1 V potansiyel aralığında swagelok hücrede, farklı tarama hızlarında CV eğrileri Şekil 7.31a’ da verilmiştir. 6 M KOH’ in elektrot olarak kullanıldığı deneylerde CV eğrileri dikdörtgensel görünüm sergilemiştir. Geniş çalışma aralığında oluşturulan süperkapasitör elektrodun hızlı dolma-boşalma testlerine çabuk tepki verdiğini göstermektedir.

$Ni_xMn_yO_z$ elektrodun 1 A/g akım değerinde ilk on dolma-boşalma çevrimi Şekil 7.31b’ de görülmektedir. A-N25M elektrodu -1 V ile 1 V potansiyel aralığında çalışmaktadır. 300 °C ısıtma işlemi görmüş Mn katkılanmış elektrotlarda maksimum kapasitans değerleri N25M numunesinde gözlenmiştir ve 181.7 F/g olarak belirlenmiştir. %25 Mn katkılı numune için maksimum enerji yoğunluğu 100.94 Wh/kg ve 363.38 kW/kg güç yoğunluğu olarak hesaplanmıştır.



Şekil 7.32 $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{O}_z/\text{Ni}$ foam içerikli asimetrik süperkapasitörün uzun süreli dolma-boşalma eğrilerinden hesaplanan spesifik kapasitans değerleri



Şekil 7.33 $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{O}_z/\text{Ni}$ foam içerikli asimetrik süperkapasitörün Nyquist eğrileri

%1, %10, %25 Mn katkılı NiO elektrotların açık devre potansiyelindeki AC empedans Nyquist eğrisini göstermektedir. 300 °C ısıtma işlemi görmüş numuneler için orta frekans bölgesindeki lineer doğrunun eğimi, Mn içeriğinin artmasıyla önce azalır sonra artmıştır. 100 kHz ile 0.001 Hz frekans aralığında EIS ölçümleri, 2500 çevrim boyunca yapılmıştır. Maksimum kapasitans değeri %25 Mn katkılı malzeme için 188 F/g olarak belirlenmiştir. Elde edilen bu değerler oluşturulan aygıtların süperkapasitör uygulamaları için uygun olduğunu göstermektedir (Şekil 7.32, Şekil 7.33).



8. SONUÇ ve YORUM

Fonksiyonel cihazları üretmekte nanoyapılı malzemeler son zamanlarda üzerinde en çok çalışılan malzemelerdir. Gelişen teknoloji ile yüksek yüzey alan özelliklerinden dolayı nanoyapılar teknolojinin her alanında kullanılmaya başlanmıştır. Özellikle yüksek performanslı elektrokimyasal elektrotları üretmek için nanomalzemeler kullanımı tercih edilmektedir. Enerjinin etkin ve temiz bir şekilde kullanımının sağlanması için bu yönde araştırmalara olan ilgiler giderek artmaktadır. Enerji depolama işlevi, enerjinin istenildiğinde kullanılmak üzere bir formdan başka bir forma dönüştürülmesi ve de depolanabilmesi ile gittikçe daha karmaşık ve önemli bir hal almaya başlamıştır. Yüksek iletkenliklerinden ve kapasitif özelliklerinden dolayı nanoyapılı metal-oksit malzemeler, enerji depolama aygıtlarında özellikle de süperkapasitör yapımında en çok tercih edilen malzemelerdendir.

Bu yüksek lisans projesinde, yüksek yüzey alanlı, iyi elektrokimyasal kapasitif özellikli Ni içerikli metal oksit nanomalzemeler üretilmiştir. Diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında, üretilen nanomalzemenin boyutunun ve şeklinin ayarlayarak, tamamen saf ve kristal yapıda olan, nanoyapılı yüksek yüzey alanlı metal oksit malzemelerin düşük sıcaklık ve kısa sürede sentezlenmesine olanak sağlamasından dolayı bu çalışmada NiO nanomalzemelerin sentezi için “hidrotermal yöntem” kullanılmıştır. Elde edilen nanoyapılı malzemeler ilk olarak NiO toz, 3D NiO/Ni foam olmak üzere 2 farklı formda elde edilmiştir. Farklı hidrotermal koşullarda üretilen 33 farklı malzeme üretilmiştir. Bunlar arasında, 4 nolu hidrotermal banyo çözeltisinin (Tablo 6.1) kullanımı ile elde edilmiş malzemelere 2 saat süresi ile 300 °C ve 360 °C de ısıtılma işlemi uygulandıktan sonra en yüksek yüzey alanı 300 °C de ısıtılma işlemi görmüş toz numune için BET yüzey alanı 208 m²/g iken 360 °C de ısıtılma işlemi görmüş Ni foam üzerinde büyütülen numune için 302 m²/g olarak elde edilmiştir. Ni foam üzerinde büyütülen malzeme toz numuneyle karşılaştırıldığında hiçbir iletkenlik artırıcı ve organik bağlayıcıya gerek duyulmadığından, doğrudan elektrot olarak kullanılabilmesinden dolayı hem ekonomik hem de üretim zamanının daha kısa olması nedeniyle avantajlıdır. Toz numunedan elektrot oluşumu için gereken asetilen karası ve PVDF homojen bir karışım için uzun süreli karıştırılarak Ni

foam malzeme üzerine aktarılıp bunun belirli bir basınç altında pelet oluşumu sağlanıyordu. Ayrıca toz numuneden oluşturulan elektrotta elektrokimyasal ölçümler sırasında dökülmeler meydana gelmekte oysa Ni foam üzerinde büyütülen NiO/Ni foam yapısında dökülmeler çok daha az olmaktadır.

1 A/g akım için 5000 çevrimden fazla gerçekleştirilen dolma-boşalma çevrimleri, $\sim 0.1-0.5V$ potansiyel aralığında çalışan, NiO toz ve NiO/Ni foam elektrotlar için gözlenen maksimum spesifik kapasitans değerlerinin sırasıyla 357.6 F/g ve 430 F/g olduğunu göstermiştir.

Ayrıca NiO malzemenin iletkenliğini iyileştirmek için, metal oksit malzeme oluşumu sırasında hidrotermal kaba %1, %10 ve %25 oranlarında Mn katkılama yapılarak metal foam üzerinde malzeme büyütülmüştür. Yapılan XRD analizinde %1, %10 oranında Mn katkıladığımız malzemelerde sadece $NiMn_2O_4$ pikleri gözlenmiştir. %25 Mn katkıladığımız malzemede ise $NiMn_2O_4$ piklerinin yanı sıra Mn ve $NiMnO_3$ pikleri de gözlenmiştir. Ayrıca XPS sonuçlarımız XRD sonuçlarımızı destekler nitelikte olup Mn katkılama ile $Ni_xMn_yO_z$ yapılarının oluştuğunu göstermiştir. En yüksek yüzey alanı % 10 Mn katkılanmış ve $300^\circ C$ de ısıtılmış numunede $1129 m^2/g$ olarak belirlenmiştir. %10 Mn katkılı elektrodun 1 A/g akım değerinde, 3500 dolup boşalma çevrimi için, $-0.1V$ ile $0.5 V$ potansiyel aralığındaki spesifik kapasitansı sırası ile 350 F/g olarak belirlenmiştir. %1 ve % 25 Mn katkılı numune dar potansiyel aralığında çalıştığından dikkate alınmamıştır. Mn katkılama çalışmaları ileriye yönelik ön çalışmalarımız olup, hidrotermal reaksiyon sonrası elde edilen numuneye sadece $300^\circ C$ de ısıtılmış uygulanmıştır. Farklı ısıtılımlar uygulamakla Ni foam üzerinde büyütülen yapıların morfolojisinin değişeceği ve uygun sıcaklık değerinde maksimum kapasitans elde edileceği beklenmektedir. Bu yöndeki çalışmalarımız halen devam etmektedir.

Ayrıca hem toz hem de foam içerikli elektrot kullanılarak, $-1 V$ ve $+1 V$ potansiyel aralığında çalışabilen süperkapasitör aygıt tasarımı da gerçekleştirilmiş olup, daha ileriki çalışmalarımızda bu aygıtın spesifik kapasitansını iyileştirmeyi hedeflemekteyiz.

9. KAYNAKLAR

- [1] Anonymous. (2019). <https://prezi.com/vhtdq63jlpqq/metal-oksit-nanokomozitlerin-sentezi-karakterizasyonu-ve-uy/> (10.01.2019)
- [2] Esen, B. (2011). Hidrotermal Yöntemle Sentezlenen Nano Metal Oksitlerin Fotokatalitik Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek lisans tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- [3] Karakurt, H. (2017). TiO₂ Nanotüpler. Yüksek lisans semineri, İnönü Üniversitesi, Malatya.
- [4] Duran, T. Nanoteknoloji ve Uygulama Alanları.
- [5] Karakaş, Z., Boncukçuoğlu, R., Karakaş, H. İ. (2012). Hidrotermal Yöntemiyle Nikel Ferrit Nanopartiküllerin Sentezi ve Karakterizasyonu. 10. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi. Koç Üniversitesi, 3-6 Eylül, İstanbul.
- [6] Yiğit. 2010. omag.ankara.edu.tr/Metal.pdf (10.01.2019)
- [7] Baykara, T., Günay, V., Musluoğlu, E. (2010). Nanoteknoloji ve Nanomalzeme Süreçleri. Tübitak MAM, pp 217.
- [8] Avcıata, O. (2009). Nano Tozların Sentezi ve Karakterizasyonu. Doktora tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [9] Ates, H., Bahçeci, E.(2015). Nano Malzemeler İçin Üretim Yöntemleri. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part:C, Tasarım ve Teknoloji GU J Sci Part:C 3(2):483-499.
- [10] Gürmen, S., Ebin, B.. Nanopartiküller ve Üretim Yöntemleri. İ.T.Ü., Metalurji ve Malzeme Mühendisliği.
- [11] Anonymous. (2019). http://www.nanodic.com/nanofabrication/Mechanical_alloying.htm (10.01.2019)
- [12] Suryanarayana, C. (2004). Mechanical Alloying And Milling. 488 p.
- [13] Anonymous. (2019). <http://www.elektrikport.com/haber-roportaj/pillere-yeni-alternatif-super-kapasitorler/17354#ad-image-0> (10.01.2019)
- [14] Tutuş, A. (2009). Türkiye Enerji Sistemi İçin Bir Zorunluluk, Enerji Depolama Sistemleri. 11. Türkiye Enerji Kongresi, 21-23 Ekim, İzmir.
- [15] Ibrahim, H., Ilinca, A., and Perron, C. (2007). Energy Storage Systems- Characteristics and Comparisons. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 12, pp 1221–1250.

- [16] Pandolfo, T., Ruiz, V., Sivakkumar, S. and Nerkar, J. (2013). Supercapacitors: Materials, Systems and Applications. (First Edition). Australia: John Wiley & Sons, pp 69-75.
- [17] Hadjipaschalis, I., Poulidakas, A. and Efthimiou, V. (2009). Overview Of Current and Future Energy Storage Technologies for Electric Power Applications. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 13 (6), pp 1513-1522.
- [18] Becker H.E., Supercapacitors as Energy Storage Devices. (1957). U.S. Patent 2 800 616.
- [19] Pandolfo A., Hollenkamp A.. (2006). Carbon Properties and Their Role In Supercapacitors. Journal of Power Sources, 157(1), pp 11-27.
- [20] Anonymous. (2019). <http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2009/cs/b813846j> (10.01.2019)
- [21] K  tz, R. and Carlen, M.. (2000). Principles and applications of electrochemical capacitors. Electrochimica Acta, 45(15-16), pp.2483-2498.
- [22] Yıldırım, N. (2017). Mikron Altı Boyutlarda Küresel Karbon Partiküllerin Sentezi ve Süperkapasitör Elektrotlarında Kullanımı. Yüksek lisans tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara.
- [23] İnal, İ.I., (2016). Biyokütle Temelli Aktif Karbonların Elektrokimyasal   ift Tabaka Kapasitörlerde Elektrot Malzemesi Olarak Kullanımı. Doktora tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- [24] Lu, Z ., Chang, Z ., Liu, J., Sun X.. (2011). Stable Ultrahigh Specific Capacitance of NiO Nanorod Arrays. Nano Res. pp 658–665.
- [25] Balbaş, M., Şahin A. (2015). Düşük Aktif Karbon İçerikli Simetrik Süperkapasitör Uygulaması. Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der. Cilt 30, No 4,pp 683-692.
- [26] Chodankar N.R., Dubal D.P., Gund G.S., Lokhande C.D.. A Symmetric MnO₂/MnO₂ Flexible Solid State Supercapacitor Operating At 1.6 V With Aqueous Gel Electrolyte. Journal of Energy Chemistry 25, pp 463–471.
- [27] Balducci A., Dugasa R., Taberna P.L., Simona P., Mastragostino M., Passerini S. (2007). High Temperature Carbon–Carbon Supercapacitor Using Ionic Liquid As Electrolyte. Journal of Power Sources 165, pp 922-927.

- [28] Yan, J., Fan, Z., Sun, W., Ning, G., Wei, T., Zhang, Q., Zhang, R., Zhi, L., Wei, F. (2012). Advanced Asymmetric Supercapacitors Based on Ni(OH)₂/Graphene and Porous Graphene Electrodes with High Energy Density. *Adv. Funct. Mater*, pp 2632–2641
- [29] Patil, S., Pawar, A., Patil, S., Kim, H., Shin, C. (2016). Silver Nanoparticles Incorporated PEDOT-PSS Electrodes for Electrochemical Supercapacitor *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* Vol. 16, 10625–10629
- [30] Ay, B. (2011). Dikarboksilik Asit Grupları İçeren Geçiş Metal Komplekslerinin Hidrotermal Sentezi, Uv Etkileşimlerinin ve Katalitik Aktivitelerinin İncelenmesi. Yüksek lisans tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- [31] Arıĝ, E. (2010). Nano Yapıda Çinko Oksit Partiküllerin Üretimi ve Karakterizasyonu. Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [32] Rabenau, A.. (1985). The Role Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry, *Angew. Chem., Int. Eng. Ed.* pp 1026-1040.
- [33] Laudise, R. A.. (1970). The Growth of Single Crystals. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, pp 261-265.
- [34] Lobachev, A. N.. (1973). Crystallization Processes Under Hydrothermal Conditions, Consultants Bureau. pp 255.
- [35] Roy, R.. (1994). Acceleration the Kinetics of Low-Temperature Inorganic Syntheses, *J. Solid State Chem*, pp 11-17.
- [36] Yoshimura, M., Suda, H.. (1994). Hydrothermal Processing of Hydroxyapatite: Past, Present, and Future, in: *Hydroxyapatite and Related Materials*, P. W. Brown and B. Constanz, eds., CRC Press, pp 45-72.
- [37] Yaĝ, G. (2011) On ve Ono Tipi Pincer Komplekslerinin Hidrotermal Sentezi ve Uv Etkileşimlerinin İncelenmesi. Yüksek lisans tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- [38] Bastakoti, B.P., Kamachi, Y., Huang, H., Chen, L., Wu, K.C., Yamauchi, Y.. (2013). Hydrothermal Synthesis of Binary Ni–Co Hydroxides and Carbonate Hydroxides as Pseudosupercapacitors, *Eur. J. Inorg. Chem.* pp 39-43.
- [39] Yang, Q., Lu, Z., Liu, J., Lei, X., Chang, Z., Luo, L., Sun, X.. (2013). Metal oxide and hydroxide nanoarrays: Hydrothermal Synthesis And Applications As Supercapacitors And Nanocatalysts, *Progress in Natural Science: Materials International*, pp 351-366.

- [40] Tang, Y., Liu, Y., Yu, S., Zhao, Y., Mu, S., Gao, F.. (2014). Hydrothermal Synthesis Of A Flower-Like Nano-nickel hydroxide for high performance supercapacitors, *Electrochimica Acta* 123 (2014), pp 158-166.
- [41] Ding, Y., Zhang, G., Wu, H., Bin, H., Wang, L., Qian, Y.. (2001). Nanoscale Magnesium Hydroxide And Magnesium Oxide Powders: Control Over Size, Shape, and Structure Via Hydrothermal Synthesis, *Chem. Mater.* pp 435-440.
- [42] Vuong, D.D., Tram, D.T.N., Pho, P.Q. and Chien, N.D. Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Properties of TiO₂ Nanotubes, *Physics and Engineering of New Materials*, pp 95-101
- [43] Yu, J., Yu, A. (2008). Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Activity of Zinc Oxide Hollow Spheres, *Environ. Sci. Technol.* 42, pp 4902–4907
- [44] Anonymous. (2019). <https://www.gamry.com/potentiostats/reference-3000/> (10.01.2019)
- [45] Hu, C.. (2008). Fluid Coke Derived Activated Carbon As Electrode Material For Electrochemical Double Layer Capacitor, Master of Applied Science. University of Toronto.
- [46] Anonymous. (2019). <https://acikders.ankara.edu.tr/mod/resource/view.php?id=7230> (10.01.2019)
- [47] Anonymous. (2019). www.bayar.edu.tr/besergil/23_BOLUM_6.pdf (10.01.2019)
- [48] Anonymous. (2019). http://www.atum.itu.edu.tr/tr/?page_id=309 (10.01.2019)
- [49] Skoog D. A., Holler F. J. and Crouch S. R.. (2007). Principles of Instrumental Analysis, Brooks/Cole, Belmont. California, pp 325-328.
- [50] Anonymous. (2019). https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html (10.01.2019)
- [51] Anonymous. (2019). https://www.selcuk.edu.tr/ileri_arge/birim/web/sayfa/ayrinti/5874/tr (10.01.2019)
- [52] Yılmaz. (2019). <https://www.slideshare.net/iuslu/taramal-elektron-mikroskobu> (10.01.2019)

- [53] Anonymous. (2019). http://arge.erdogan.edu.tr/merlab/?page_id=252 (10.01.2019)
- [54] Anonymous. (2019). <http://mam.iyte.edu.tr/bet-2/> (10.01.2019)
- [55] Anonymous. (2019). <http://particle.dk/methods-analytical-laboratory/surface-area-bet-2/> (10.01.2019)
- [56] Anonymous. (2019). <https://www.ru.ac.za/media/rhodesuniversity/content/nanotechnology/documents/BET%20Refilwe%20Matshitse.pdf> (10.01.2019)
- [57] Anonymous. (2019). <https://www.lucideon.com/testing-characterization/techniques/bet-surface-area-analysis-bjh-pore-size-volume-analysis> (10.01.2019)
- [58] Kalliopi, K. A. (2005). Pore Structure of Cement-Based Materials: Testing, Interpretation and Requirements. Modern Concrete Technology, Available on Taylor & Francis eBooks, pp 124-126
- [59] Uslu. (2019). www.academia.edu/1748531/XIşını_Fotoelektron_Spektroskopisi_XPS_ile_Yüzey_Analizi (10.01.2019)
- [60] Watanabe, N., Nakayama, H., Fukao, K., & Munakata, F. (2011). Transport And X-Ray Photoelectron Spectroscopy Properties Of $(\text{Ni-Xcu}_x)\text{Mn}_2\text{O}_4$ And $\text{Ni}(\text{Mn}_2\text{-Ycu}_y)\text{O}_4$, Journal of Applied Physics, 110, 023519.
- [61] Dachao, H., Yusuke, Y., Akifumi, N., Shunichi F.. (2013). Electronic Supplementary Information For Catalytic Activity Of NiMnO_3 For Visible Light-Driven And Electrochemical Water Oxidation, Electronic Supplementary Material (ESI) For Physical Chemistry Chemical Physics This journal is © The Owner Societies.
- [62] MC Biesinger et al., (2011). Applied Surface Science, pp 2717-2730
- [63] <https://xpssimplified.com/elements/manganese.php> (10.01.2019)
- [64] Sunggap, L., Dongjin, L., Kyeongmin, K., Miri. P.. (2016). Cation Distribution in Ni-Mn-O Spinel System for the Application of IR Sensors, Procedia Engineering, pp 1279 – 1282

10. ÖZGEÇMİŞ

Adı -Soyadı : Zeynep Seda BİBER

Doğum Tarihi : 29.03.1986/MALATYA

EĞİTİM

Derece	Bölüm	Üniversite	Yıl
Lisans	Fizik	İnönü Üniversitesi	2008-2012
Lisans	Fen Bilgisi Öğretmenliği	İnönü Üniversitesi	2013-2016
Y.Lisans	Fizik	İnönü Üniversitesi	2016-2019

Katıldığı Konferanslar

1. International Conference On Physical And Functial Materials (PCFM'18), 19-21 June 2018, Elazığ, Turkey.

ESERLER

Uluslararası Hakemli Dergilerde Yayımlanan Makaleler

1. Atalay F.E., Kaya H., Biber Z.S., Yiğit E., ‘The Use of Pistachio Pollen for the Production of Nanostructured Porous Nickel Oxide’, World Scientific, (2018).

Uluslararası Bildiriler

1. Zeynep Seda Biber, Harun Kaya, Melike Sener, Abdulkadir Uluğ, Funda Ersoy Atalay. Hydrothermally Produced Nickel Oxides For Supercapacitor Electrodes. International Conference On Physical And Functial Materials (PCFM'18)

2. Melike Sener, Harun Kaya, Zeynep Seda Biber, Selcuk Atalay, Funda Ersoy Atalay. Nanowire Networks As a Supercapacitor Electrodes. International Conference On Physical And Functial Materials (PCFM'18)

3. Funda Ersoy Atalay, Melike Sener, Zeynep Seda Biber, Harun Kaya. High-Performance Supercapacitor Electrode Based on NiFe Nanowire Networks/PEDOT:PSS. 2nd International Conference on Nanomaterials and Biomaterials (ICNB 2018)

Görev Aldığı Projeler

FLY-2017-632 nolu ve ‘NiO İçerikli Süperkapasitör Elektrotların Hidrotermal Yöntemle Oluşturulması’ başlıklı Yüksek Lisans Tez projesi.

İLETİŞİM

Tel :	0506 960 44 34
e-posta :	zeynep-1907-seda@hotmail.com