

***S. officinalis* EKSTRAKTI İLE YEŞİL HİDROTERMAL
SENTEZLENEN NANOKOMPOZİTLERİN MANYETİK VE
SÜPERKAPASİTÖR ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

KÜBRA ZENKİN

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. SEFA DURMUŞ**

DÜZCE, 2024

T.C.
DÜZCE ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

***S. officinalis* EKSTRAKTI İLE YEŞİL HİDROTHERMAL
SENTEZLENEN NANOKOMPOZİTLERİN MANYETİK VE
SÜPERKAPASİTÖR ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Kübra ZENKİN tarafından hazırlanan tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından Düzce Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Sefa DURMUŞ

Düzce Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Sefa DURMUŞ

Düzce Üniversitesi

Prof. Dr. Mecit AKSU

Düzce Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Mustafa BİÇER

Düzce Üniversitesi

Prof. Dr. Selehattin YILMAZ

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Doç. Dr. Erhan BUDAK

Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi

Tez Savunma Tarihi: 04/09/2024

BEYAN

Bu tez çalışmasının kendi çalışmam olduğunu, tezin planlanmasından yazımına kadar bütün aşamalarda etik dışı davranışımın olmadığını, bu tezdeki bütün bilgileri akademik ve etik kurallar içinde elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını beyan ederim.

04 Eylül 2024

Kübra ZENKİN

TEŞEKKÜR

Bu doktora tez çalışmasının yürütülmesi esnasında;

2016 yılından itibaren başarılarla dolu akademik hayatı boyunca kazandığı sınırsız bilgi, birikim ve tecrübelerini büyük bir sabırla öğreten, yol gösteren, öğrencisi olmaktan gurur duyduğum kıymetli tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Sefa DURMUŞ'a en içten teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunarım. Kendisinin derin bilgi ve tutkusunun, akademik kariyerimde daima ilham kaynağı olacağını minnetle belirtmek isterim.

Çalışmalarım boyunca engin görüş ve tecrübelerinden istifade ettiğim Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyelerinden değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Selehattin YILMAZ'a, Prof. Dr. Ali BİLİCİ'ye ve CV analizlerini titizlikle gerçekleştiren Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu Eczane Hizmetleri bölümü Öğretim Görevlisi Sayın Deniz EMRE'ye teşekkürü bir borç bilirim. Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. Erhan Budak'a, Williamson-Hall yöntemi hesaplamalarındaki değerli desteklerinden dolayı minnettarım.

Bu tezin yürütülmesine önerileri ile katkı sağlayan tez izleme jüri üyelerim Doç. Dr. Bayram POYRAZ'a ve Dr. Öğr. Üyesi Mustafa BİÇER'e, laboratuvar çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Dr. Mesut ÖZDİNÇER ve Dr. Aslıhan DALMAZ'a teşekkür ederim.

Bu meşakkatli yolculukta, kendi hayatından fedakârca vazgeçerek her an yanımda olup beni destekleyen sevgili eşim Murat ZENKİN'e ve bana her daim güç veren, motivasyon kaynağım olan canım çocuklarıma sonsuz minnet ve şükranlarımı sunuyorum. Onların varlığı, bu süreci aşmamda en büyük dayanağım oldu.

Ayrıca bu çalışma, Düzce Üniversitesi BAP-2022.05.03.1365 numaralı Bilimsel Araştırma Projesiyle desteklenmiştir.

04 Eylül 2024

Kübra ZENKİN

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
KISALTMALAR.....	x
SİMGELER	xi
ÖZET	xii
ABSTRACT	xiii
EXTENDED ABSTRACT	xiv
1. GİRİŞ.....	1
1.1. SÜPERKAPASİTÖR	1
1.1.1. Faradaik ve Faradaik Olmayan Süreçler	3
1.1.2. Süperkapasitör Türleri.....	4
1.1.2.1. Elektrokimyasal Çift Katmanlı Kapasitör (EDLC)	5
1.1.2.2. Psödokapasitör	6
1.1.2.3. Hibrit Kapasitör.....	6
1.2. PSÖDOKAPASİTÖR MALZEMELERİ	7
1.2.1. Geçiş Metal Oksitleri	7
1.2.2. Geçiş Metal ($Fe^{2+,3+}$, $Co^{2+,3+}$, Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) Oksitlerinin Kapasitif Özellikleri.....	9
1.2.2.1. Demir(II,III) Oksit (Fe_3O_4)	9
1.2.2.2. Kobalt(II,III) Oksit (Co_3O_4)	9
1.2.2.3. Nikel Oksit (NiO)	9
1.2.2.4. Bakır Oksit (CuO)	10
1.2.2.5. Çinko Oksit (ZnO).....	10
1.2.3. Geçiş Metal Oksitlerin Manyetizma Türleri	10
1.2.4. Nano Geçiş Metal Kompozitlerin En Yaygın Sentez Yöntemleri.....	11
1.2.4.1. Birlikte Çöktürme Yöntemi.....	11
1.2.4.2. Sol-jel Sentez Yöntemi.....	12
1.2.4.3. Mikrodalga Sentez Yöntemi	14
1.2.4.4. Hidro/Solvotermal Sentez Yöntemi	14
1.2.4.5. Yeşil Sentez Yöntemi	15
1.3. DÖNÜŞÜMLÜ VOLTAMETRİ.....	17
1.3.1. Tersinir Reaksiyonlar	18
1.3.2. Tersinmez ve Yarı Tersinir Reaksiyonlar.....	19
2. MATERYAL VE YÖNTEM	20
2.1. MATERYAL	20
2.1.1. <i>Salvia Officinalis</i> Ekstraktı Hazırlanması.....	20
2.1.2. Kullanılan Kimyasal Malzemeler	21
2.1.3. Kullanılan Cihazlar.....	21
2.2. YÖNTEM	22
2.2.1. Hidrotermal Sentez	22
2.2.2. NiO NPLerin <i>S. officinalis</i> Aracılı Hidrotermal Sentezi.....	22

2.2.3. Nanokompozitlerin <i>S. officinalis</i> Aracılı Hidrotermal Sentezi	22
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	24
3.1. FOURIER TRANSFORM INFRARED SPEKTROSKOPİ (FT-IR) ANALİZİ	24
3.2. TOZ X-IŞINLARI KIRINIM SPEKTROSKOPİ (PXRD) ANALİZİ.....	28
3.2.1. Scherrer Yöntemi	30
3.2.2. Williamson-Hall (W-H) Yöntemi.....	32
3.2.2.1. Düzgün Deformasyon Modeli (UDM).....	32
3.2.2.2. Düzgün Gerilme (Stress) Deformasyon Modeli (USDM).....	34
3.2.2.3. Düzgün Deformasyon Enerji Yoğunluğu Modeli (UDEM)	36
3.3. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOP (SEM) ANALİZİ	39
3.4. TİTREŞİMLİ NUMUNE MANYETOMETRESİ (VSM) ANALİZİ.....	48
3.5. DÖNÜŞÜMLÜ VOLTAMETRİ (CV) ANALİZİ	53
4. SONUÇ	62
5. KAYNAKLAR	66
ÖZGEÇMİŞ	86

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1. Süperkapasitör çalışma prensibi.	2
Şekil 1.2. Faradaik ve Faradaik olmayan süreç.	4
Şekil 1.3. Süperkapasitör türleri.	5
Şekil 1.4. Geçiş metal elementleri.	8
Şekil 1.5. GMO manyetizma çeşitleri (a) diamanyetizma (b) paramanyetizma (c) ferromanyetizma (d) antiferromanyetizma.	11
Şekil 1.6. Nanopartikül sentezlenmesi için sol-jel işleminde yer alan adımlar.	13
Şekil 1.7. Hidro/Solvotermal sentez reaktörü.	15
Şekil 1.8. Yeşil sentez genel mekanizması.	16
Şekil 1.9. CV deneyleri için bir elektrokimyasal hücrenin çalışma yöntemi.	17
Şekil 1.10. Dönüşümlü voltamograma ait şematik diyagram.	18
Şekil 1.11. Dönüşümlü voltametri tersinir reaksiyon.	18
Şekil 1.12. Tersinmez ve yarı tersinir reaksiyonlar.	19
Şekil 2.1. <i>Salvia officinalis</i>	20
Şekil 2.2. NiO NP ve nanokompozitlerin sentez yönteminin gösterimi.	23
Şekil 3.1. <i>Salvia officinalis</i> kuru ekstraktının FT-IR spekturumu.	24
Şekil 3.2. (a) <i>HT-I</i> (b) <i>HT-II</i> ile sentezlenen NiO NP ve nanokompozitlerin FT-IR spektrumları.	25
Şekil 3.3. (a) <i>HT-I</i> (b) <i>HT-II</i> ile sentezlenen NiO NP ve nanokompozitlerin PXRD spektrumları.	28
Şekil 3.4. <i>HT-I</i> ve <i>HT-II</i> ile sentezlenen (a) NiO NP (b) NiO/Fe ₃ O ₄ (c) NiO/Co ₃ O ₄ (d) NiO/CuO ve (e) NiO/ZnO nanokompozitlerin Scherrer grafiği.	31
Şekil 3.5. <i>HT-I</i> ve <i>HT-II</i> ile sentezlenen (a) NiO NP (b) NiO/Fe ₃ O ₄ (c) NiO/Co ₃ O ₄ (d) NiO/CuO ve (e) NiO/ZnO nanokompozitlerin UDM modeli W-H analizi.	33
Şekil 3.6. <i>HT-I</i> ve <i>HT-II</i> ile sentezlenen (a) NiO NP (b) NiO/Fe ₃ O ₄ (c) NiO/Co ₃ O ₄ (d) NiO/CuO ve (e) NiO/ZnO nanokompozitlerin USDM modeli W-H analizi.	35
Şekil 3.7. <i>HT-I</i> ve <i>HT-II</i> ile sentezlenen a) NiO NP (b) NiO/Fe ₃ O ₄ (c) NiO/Co ₃ O ₄ (d) NiO/CuO ve (e) NiO/ZnO nanokompozitlerin UDEDM modeli W-H analizi.	37
Şekil 3.8. <i>HT-I</i> ile sentezlenen NiO NP'lerine ait farklı boyutlardaki (a) 500 nm (b) 300 nm SEM görüntüleri (c) EDX spekturumu.	39
Şekil 3.9. <i>HT-I</i> ile sentezlenen NiO/Fe ₃ O ₄ nanokompozitinin ait farklı boyutlardaki (a) 500 nm (b) 300 nm SEM görüntüleri (c) EDX spekturumu.	40
Şekil 3.10. <i>HT-I</i> ile sentezlenen NiO/Co ₃ O ₄ nanokompozitinin ait farklı boyutlardaki (a) 500 nm (b) 300 nm SEM görüntüleri (c) EDX spekturumu.	41
Şekil 3.11. <i>HT-I</i> ile sentezlenen NiO/CuO nanokompozitinin ait farklı boyutlardaki (a) 500 nm (b) 300 nm SEM görüntüleri (c) EDX spekturumu.	42
Şekil 3.12. <i>HT-I</i> ile sentezlenen NiO/ZnO nanokompozitinin ait farklı boyutlardaki (a) 500 nm (b) 300 nm SEM görüntüleri (c) EDX spekturumu.	43
Şekil 3.13. <i>HT-II</i> ile sentezlenen NiO NP'lerine ait farklı boyutlardaki (a) 1µm (b) 500 nm (c) 300 nm SEM görüntüleri (d) EDX spekturumu.	44
Şekil 3.14. <i>HT-II</i> ile sentezlenen NiO/Fe ₃ O ₄ nanokompozitin ait farklı boyutlardaki (a) 1µm (b) 500 nm (c) 300 nm SEM görüntüleri (d) EDX spekturumu.	45

Şekil 3.15. <i>HT-II</i> ile sentezlenen NiO/Co ₃ O ₄ nanokompozitin ait farklı boyutlardaki (a) 1µm (b) 500 nm (c) 300 nm SEM görüntüleri (d) EDX spektrumu.	46
Şekil 3.16. <i>HT-II</i> ile sentezlenen NiO/CuO nanokompozitin ait farklı boyutlardaki (a) 1µm (b) 500 nm (c) 300 nm SEM görüntüleri (d) EDX spektrumu.	47
Şekil 3.17. <i>HT-II</i> ile sentezlenen NiO/ZnO nanokompozitin ait farklı boyutlardaki (a) 1µm (b) 500 nm (c) 300 nm SEM görüntüleri (d) EDX spektrumu.	48
Şekil 3.18. <i>HT-I</i> ve <i>HT-II</i> ile sentezlenen nanobileşiklerin histeresis eğrileri (a) NiO NP (b) NiO/Fe ₃ O ₄ (c) NiO/Co ₃ O ₄ (d) NiO/CuO (e) NiO/ZnO.	50
Şekil 3.19. NiO NP'lerin CV tekniğiyle elde edilen voltamogramları, (a) <i>HT-I</i> (b) <i>HT-II</i> (c) C _s değerleri.	54
Şekil 3.20. NiO/Fe ₃ O ₄ nanokompozitlerin CV tekniğiyle elde edilen voltamogramları, (a) <i>HT-I</i> (b) <i>HT-II</i> (c) C _s değerleri.	55
Şekil 3.21. NiO/Co ₃ O ₄ nanokompozitlerin CV tekniğiyle elde edilen voltamogramları, (a) <i>HT-I</i> (b) <i>HT-II</i> (c) C _s değerleri.	57
Şekil 3.22. NiO/CuO nanokompozitlerin CV tekniğiyle elde edilen voltamogramları, (a) <i>HT-I</i> (b) <i>HT-II</i> (c) C _s değerleri.	58
Şekil 3.23. NiO/ZnO nanokompozitlerin CV tekniğiyle elde edilen voltamogramları, (a) <i>HT-I</i> (b) <i>HT-II</i> (c) C _s değerleri.	60

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa No

Çizelge 3.1. NiO NP ve nanokompozitlerin dalga sayısı ve titreşim değerleri.	27
Çizelge 3.2. NiO, Fe ₃ O ₄ ve Co ₃ O ₄ NP için S ₁₁ , S ₁₂ ve S ₄₄ değerleri.	34
Çizelge 3.3. <i>HT-I</i> ile sentezlenen nanobileşiklerin D, ε, σ, u _{ed} yapısal parametreleri	38
Çizelge 3.4. <i>HT-II</i> ile sentezlenen nanobileşiklerin D, ε, σ, ued yapısal parametreleri.	38
Çizelge 3.5. NiO NP ve nanokompozitlerin manyetik davranış değerleri.....	53

KISALTMALAR

CV	Dönüşümlü voltametri
EDLC	Elektrokimyasal çift katmanlı kapasitör
EDX	Enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi
FT-IR	Fourier dönüşümlü kızılötesi
FWHM	Tam genişlik yarı maksimum
GMO	Geçiş metal oksit
KAYE	Kristal alan yarıлма enerjisi
NP	Nanopartikül
PTFE	Politetrafloroetilen
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
UEDM	Düzgün deformasyon enerji yoğunluğu modeli
UDM	Düzgün deformasyon modeli
USDM	Düzgün gerilme deformasyon modeli
VSM	Titreşimli numune manyetometresi
W-H	Williamson-Hall analizi
XRD	X-ışını kırınım difraksiyonu
YMK	Yüzey merkezli kübik

SİMGELER

%	Yüzde
λ	Dalga boyu
θ	Bragg açısı
β	Pik genişliği
ε	Mikro gerinim
σ	Gerilim
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
ΔV	Potansiyel aralık
C_s	Spesifik kapasitans
D	Kristalit boyutu
E	Potansiyel
eV	Elektron-volt
Fg^{-1}	Faraday/gram
GPa	Gigapaskal
H	Manyetik alan
H_{ci}	Koersivite
I	Akım yoğunluğu
i	Akım
m	Kütle
ml	Mililitre
mmol	Milimol
MPa	Megapaskal
M_r	Kalıcı mıknatıslık
M_s	Doygunluk manyetizasyonu
nm	Nanometre
Oe	Oersted
S_{ij}	Elastik bileşenler
t	Şarj-deşarj süresi
TPa	Terapaskal
u_{ed}	Enerji yoğunluğu
V	Voltaj
Y_{hkl}	Young modülü

ÖZET

***S. officinalis* EKSTRAKTI İLE YEŞİL HİDROTERMAL SENTEZLENEN NANOKOMPOZİTLERİN MANYETİK VE SÜPERKAPASİTÖR ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Kübra ZENKİN

Düzce Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. Sefa DURMUŞ

Eylül 2024, 85 sayfa

Son yıllarda dünyada, enerji kıtlığı ve küresel ısınmanın meydana gelmesi yeşil enerji depolama cihazları olarak süperkapasitörlere olan ihtiyacı arttırmıştır. Bu nedenle, toplumun ihtiyaçlarını karşılamak için yüksek enerji yoğunluğuna sahip, düşük maliyetli yeni süperkapasitörler geliştirilmelidir. Süperkapasitör türü olan psödokapasitörlerin Faradaik redoks reaksiyonları, genellikle metal iyonlarının birden fazla değerlik durumuna sahip olduğu metal oksitlerde gerçekleştirilmektedir. Geçiş metal oksit psödokapasitörler, değişken oksidasyon adımları nedeniyle yüksek enerji yoğunluğuna, yüksek özgül kapasitansa, üstün özgül enerjiye ve büyük yük transfer reaksiyon özelliklerine sahiptir ve bu da onları yüksek performanslı süperkapasitörler için benzersiz adaylar haline getirmektedir. Son zamanlarda, psödokapasitör uygulamaları için geçiş metal oksit bazlı malzemelerin araştırılması ve geliştirilmesi için birçok çalışma yürütülmektedir. Bu tez çalışmasında teorik psödokapasitör özelliği yüksek, NiO'in elektrokimyasal özelliklerini geliştirmek için, Fe₃O₄, Co₃O₄, CuO ve ZnO geçiş metal oksitleri ile *Salvia officinalis* (*S. officinalis*) bitki ekstrakt aracılı hidrotermal yöntem kullanılarak nanokompozitler sentezlendi. Sentez, 120°C, 12 s (*HT-I*) ve 180°C, 24 s (*HT-II*) olmak üzere iki farklı çalışma şartlarında gerçekleştirildi. Sentezlenen nanokompozitlerin yapısal karakterizasyonu Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), Toz X-Işını Kırınımı (PXRD), Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM), Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX) yöntemleri kullanılarak karakterize edildi. Nanobileşiklerin X- ışını kırınımından elde edilen tam genişlik yarı maksimum (FWHM) değerleri ile kristalit boyutu hesaplamasında Scherrer ve Williamson-Hall (W-H) formülleri kullanıldı. Ek olarak mikro gerinim, gerilim ve enerji yoğunluğu, W-H modelleri olan düzgün deformasyon model (UDM), düzgün gerilme (stress) deformasyon model (USDm) ve düzgün deformasyon enerji yoğunluğu model (UDEDm) ile analiz edildi. Manyetik ve elektrokimyasal davranışları Titreşimli Numune Manyetometresi (VSM) ve Dönüşümlü Voltametri (CV) analizleri kullanılarak aydınlatıldı. *HT-II* yöntemi ile sentezlenen nanokompozitlerin *HT-I* yöntemine kıyasla çok daha küçük partikül boyutlu ve homojen yüzey morfolojisine sahip olduğu belirlendi. Yapılan VSM ve CV analiz sonuçlarına göre NiO NP ve NiO/Fe₃O₄, NiO/Co₃O₄, NiO/CuO, NiO/ZnO nanokompozitlerin hem doygunluk manyetizasyonunda hem de spesifik kapasitans değerlerinde önemli artış tespit edildi.

Anahtar Sözcükler: Süperkapasitör, Nanokompozit, *S. officinalis*, Yeşil hidrotermal sentez, Williamson-Hall analizi.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE MAGNETIC AND SUPERCAPACITOR PROPERTIES OF NANOCOMPOSITES SYNTHESIZED BY GREEN HYDROTHERMAL METHOD WITH *S. officinalis* EXTRACT

Kübra ZENKİN

Düzce University

Graduate School, Department of Chemistry

Doctoral Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Sefa DURMUŞ

September 2024, 85 pages

In recent years, energy scarcity and global warming have increased the need for supercapacitors as green energy storage devices. Therefore, new low-cost supercapacitors with high energy density must be developed to meet the needs of society. Faradaic redox reactions of pseudocapacitors, a type of supercapacitor, are usually performed in metal oxides where metal ions have multiple valence states. Transition metal oxide pseudocapacitors have high energy density, high specific capacitance, superior specific energy, and large charge transfer reaction characteristics due to variable oxidation steps, making them unique candidates for high performance supercapacitors. Recently, many studies have been conducted to investigate and develop transition metal oxide based materials for pseudocapacitor applications. In this thesis, the synthesis of nanocomposites using *Salvia officinalis* (*S. officinalis*) plant extract-mediated hydrothermal method with Fe₃O₄, Co₃O₄, CuO and ZnO transition metal oxides to improve the electrochemical properties of NiO with high theoretical pseudocapacitor properties was carried out at two different operating conditions, 120°C, 12 s (*HT-I*) and 180°C, 24 s (*HT-II*). The structural characterization of the synthesized nanocomposites was characterized using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), X-Ray Diffraction (PXRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX) methods. Scherrer and Williamson-Hall (W-H) formulas were used to calculate the full width half maximum (FWHM) values obtained from X-ray diffraction of nanocomponents and crystallite size. In addition, microstrain, stress and energy density were analyzed using with the W-H models of uniform deformation model (UDM), uniform stress deformation model (USDm) and uniform deformation energy density model (UDEDm). Magnetic and electrochemical behaviors were elucidated using Vibrating Sample Magnetometer (VSM) and Cyclic Voltammetry (CV) analysis.

The nanocomposites synthesized by *HT-II* method were found to have much smaller particle size and homogeneous surface morphology compared to *HT-I* method. According to the results of VSM and CV analysis, a significant increase in both saturation magnetization and specific capacitance values of NiO NP and NiO/Fe₃O₄, NiO/Co₃O₄, NiO/CuO, NiO/ZnO nanocomposites were determined.

Keywords: Supercapacitor, Nanocomposite, *S. officinalis*, Green hydrothermal synthesis, Williamson-Hall analysis

EXTENDED ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE MAGNETIC AND SUPERCAPACITOR PROPERTIES OF NANOCOMPOSITES SYNTHESIZED BY GREEN HYDROTHERMAL METHOD WITH *S. officinalis* EXTRACT

Kübra ZENKİN
Düzce University
Graduate School, Department of Chemistry
Doctoral Thesis
Supervisor: Prof. Dr. Sefa DURMUŞ
September 2024, 85 pages

1. INTRODUCTION

Renewable energy sources are strongly recommended for power generation, especially to reduce the use of fossil fuels and to provide a green environment for future generations. Although renewable energy sources are proposed for electricity production, their energy conversion efficiency is poor. Furthermore, the continuous generation of electrical energy from these sources is questionable, as their availability is intermittent and some of them depend on climatic conditions. This is why energy storage is essential to providing stable and continuous power in the post-fossil age, in order to make it affordable, reliable and efficient. The main problem that many researchers need to solve in this context is the storage and conversion of energy from these renewable sources. Electrochemical energy storage (EES) devices, one of many energy storage systems, play a crucial role. Common EES devices include fuel cells, lithium-ion batteries and supercapacitors. Supercapacitors can be developed by using nanostructured materials in electrode preparation. The increase in surface area with decreasing particle size of a metal oxide, with more Faradaic active sites on a larger surface area, shows a remarkable increase in specific capacitance. Nanomaterials have many advantages in energy conversion and storage applications due to their unusual chemical, mechanical and electrical properties as a result of dimensional limitation. Supercapacitors, a type of pseudocapacitor, are high-capacity electrochemical energy storage devices that store electrical charge between surface area and electrochemical interfaces. They can possess high energy storage densities and are capable of storing or discharging large amounts of energy rapidly. Thanks to their high energy density and fast charge/discharge characteristics, they find applications in various fields such as electric vehicles, renewable energy systems, industrial equipment,

electronic devices, and even electronic medical devices. Transition metal oxides play a significant role in the field of electrochemical energy storage. These oxides are utilized as pseudocapacitor materials due to their ability to provide high-capacity storage. Specifically, the high surface area and various valence states of transition metal oxides enable them to have a broad energy storage potential at electrochemical interfaces. These characteristics enable transition metal oxides efficient and high-performance materials for pseudocapacitors, particularly in providing high-capacity storage. Consequently, transition metal oxides have become a focal point in the development of energy storage technologies. When chosen as a pseudocapacitor material, Nickel Oxide (NiO) is preferred in research due to its advantages such as high electrical conductivity, broad electrochemical activity, long-term stability, and cost-effectiveness. These characteristics enable NiO to provide high-capacity energy storage in electrodes, be versatile across various applications, and deliver reliable performance over extended periods.

The main aim of thesis study for the enhancement of the electrochemical properties of NiO with a high theoretical pseudocapacitive capability, nanocomposites were synthesized via a hydrothermal method mediated by *S. officinalis* plant extract with Fe₃O₄, Co₃O₄, CuO, and ZnO transition metal oxides. The synthesized nanocomposites aimed to contribute to a more effective energy storage system by enhancing the electrochemical performance of NiO. This method is regarded as a creative and efficient approach in the development of pseudocapacitor materials.

2. MATERIAL AND METHODS

In order to synthesize NiO nanoparticles, 7 mmol of Ni(NO₃)₂·6H₂O dissolved in 10 mL of distilled water and 25 mL of *S. officinalis* plant extract at room temperature are combined with a magnetic stirrer. Subsequently, 0.1 M NaOH is incrementally added until the solution's pH reaches 8. Following this, the resulting mixture is transferred into a hydrothermal reactor and subjected to specified operational conditions within an oven. Upon completion of the reaction, the hydrothermal reactor is allowed to cool to room temperature. The resultant precipitate is then separated via filtration and subsequently washed multiple times with distilled water to eliminate potential impurities. The washed precipitate is then dried, after which the NiO powder is annealed at 500°C for a duration of 2 hours. Nanocomposite synthesis, 7 mmol of Ni(NO₃)₂·6H₂O and M(NO₃)_x·yH₂O (M= Fe, Co, Cu, and Zn) were dissolved separately in 10 mL of distilled water. Following this, the solutions were combined and stirred for 30 minutes using a magnetic stirrer.

Subsequently, the metal salt solutions were added to 25 mL of *S. officinalis* plant extract, and stirring was continued. Upon adjustment of the solution's pH to the desired level with 0.1 M NaOH, the synthesis procedures for NiO nanoparticles were reiterated.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

In the scope of this thesis, NiO NPs and nanocomposites were synthesized by green hydrothermal method mediated by *S. officinalis* plant extract under two different operating conditions. FT-IR and XRD analyses were performed for structural characterization of the synthesized nanocompounds. UDM, USDM and UDEDM models of the Williamson-Hall method were used to determine crystal size, microstrain, stress and energy density. All components were found to have the desired nanosize according to SEM analysis performed at different magnifications for surface morphology. Structural and surface morphological analysis showed that only metal and oxygen elements are present in the structure without any impurities. VSM analysis performed to investigate the magnetic behavior of the nanocompounds revealed that the nanocompounds showed ferromagnetic, superparamagnetic, paramagnetic and soft ferromagnetic behaviors. CV analysis was carried out for determining the electrochemical properties. The redox reaction mechanism of nanocompounds was elucidated and the oxidation state of metals determined. In addition, the intermediate oxidation reactions that may occur when synthesizing nanocomposites of metals in cyclic voltammogram were explained. Furthermore, the capacitance values of the nanocomposites, which are pseudocapacitance candidates, were calculated.

4. CONCLUSION AND OUTLOOK

The analysis of green hydrothermally synthesized NiO NP and NiO/Fe₃O₄, NiO/Co₃O₄, NiO/CuO, NiO/ZnO nanocomposites provided important results. FT-IR analysis revealed the presence of functional biomolecule groups and vibrations of metal-oxygen bonds in the structures of *S. officinalis* L. extract and green hydrothermally synthesized nanocompounds. XRD phase analysis; crystal structure determination and characterization of the nanocomposites were carried out according to the literature. It was found that the structures did not contain any impurities at all. Crystallite size, microstrain, stress and energy density were calculated by Williamson-Hall analysis different models of the nanocompounds synthesized in both working conditions. There was a significant decrease in the crystallite size of the nanocompounds synthesized with *HT-II* compared

to those synthesized with *HT-I*. SEM analysis result; The difference of the working conditions is clearly seen in the SEM images. The particle sizes of NiO NPs and nanocomposites obtained with *HT-I* were 40 nm on average in the presence of agglomeration. Those synthesized with *HT-II* have a homogeneous and spherical structure with an average particle size of 20 nm. The EDX results show no impurities and the atomic percentages are in the expected ratio. As a result of the VSM analysis, the M_s value increased and decreased depending on the magnetic moment of the metals forming nanocomposites with NiO. The smaller the particle size, the larger the surface-to-volume ratio. Correspondingly, the ratio of surface spins increases as the particle size decreases. Therefore, an increase in the saturation magnetization of the nanocomponents synthesized with *HT-II* is a predicted result. The larger values of saturation magnetization, residual magnetization and coercivity in smaller sized nanoparticles indicate that the magnetization of nanoparticles is mainly due to surface spins. The specific capacitance (C_s) values obtained by formulating the CV analysis parameters increased at the *HT-II* operating condition. The amount of increase varies depending on the characteristics of the transition metals in the nanocomposites. The *HT-II* NiO/ZnO nanocomposite showed the highest specific capacitance increase (from 536 Fg^{-1} to 785 Fg^{-1}).

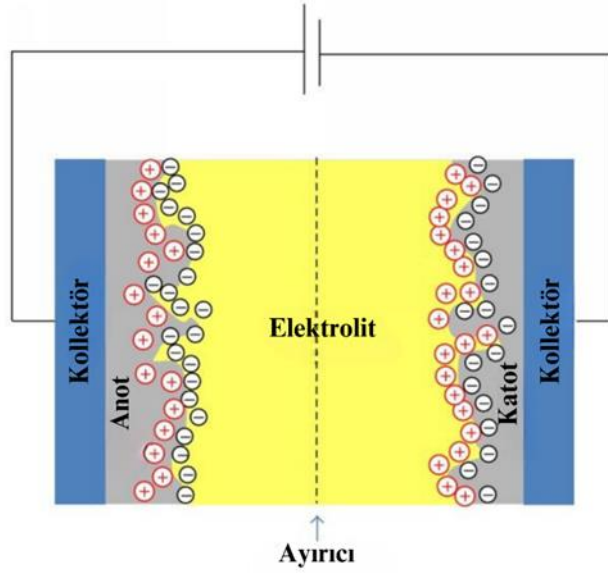
Considering all these analysis results, it was found that the different operating conditions significantly affect the structure of nanocomposites and, consequently, their magnetic and electrochemical behavior.

1. GİRİŞ

1.1. SÜPERKAPASİTÖR

Son yıllarda dünyada, enerji kıtlığı ve küresel ısınmanın meydana gelmesi yeşil enerji depolama cihazları olarak süperkapasitörlere olan talebi arttırmaktadır [1]. Süperkapasitörler, yüksek güç yoğunluğuna, uzun döngüsel kararlılığa sahip olan ve hızlı şarj ve deşarj edilebilen enerji depolama cihazlarından biridir. Klasik kapasitörlere kıyasla daha fazla enerji depolayabiliyor olması, çevre dostu, güvenli ve yüksek sıcaklıklarda bile kullanılabilmesi süperkapasitörlerin tercih edilme sebeplerindendir. Güç yedekleme sistemleri, taşınabilir cihazlar, elektrikli araçlar gibi çok çeşitli enerji depolama uygulamalarının ihtiyaçlarını güvenli ve kararlı olarak kısa süreli yükleme döngüleri gerektiren hem akademik hem de endüstriyel alanda büyük ilgi görmektedir. Tek başına veya yakıt hücreleri ve bataryaların kombinasyonu ile kullanılabilir. Süperkapasitörlerin en büyük avantajları hibrit elektrikli araçlar, esnek elektronik cihazlar, yedek güç sistemleri, voltaj dengeleyici ve dizüstü bilgisayarlar için güç kaynakları olmasıdır [2].

Süperkapasitör ile pil karşılaştırıldığında kapasitör sistemleri farklı enerji depolama, dönüşüm mekanizmalarına sahip olmasına rağmen hepsi benzer elektrokimyasal termodinamik ve kinetiğe dayanmaktadır; diğer bir deyişle enerji sağlama süreci, bağımsız elektron ve iyon taşınmasıyla elektrot/elektrolit arayüzünün faz sınırında meydana gelmektedir. Pillerin aksine, süperkapasitörlerin yük depolama mekanizması elektrot malzemesinin yüzey reaksiyonuna dayanmaktadır ve malzemenin içinde iyon difüzyonu bulunmamaktadır [3, 4]. Piller yüksek enerji, süperkapasitörler ise yüksek güç yoğunlukları açısından daha üstündür [5]. Süperkapasitörler ve piller arasında farklı olan bir diğer elektrokimyasal özellik ise, süperkapasitörün elektrotlarındaki yükün her zaman doğrusal olarak artması/azalması ve bunun da şarj/deşarj işlemi sırasında voltajın yükselmesine/düşmesine neden olmasıdır [1].



Şekil 1.1. Süperkapasitör çalışma prensibi [1].

Süperkapasitörler anot, katot, ayırıcı ve elektrolitten oluşmaktadır (Şekil 1.1). Anot, bir süperkapasitör hücresinin, elektronları dış devreye maruz bırakan oksidatif kimyasal reaksiyonların meydana geldiği negatif ucunu belirtmektedir. Katot ise, elektronları dış devreden gözlemleyen redüktif kimyasal reaksiyonların olduğu pozitif elektrodu göstermektedir. Elektrolit, hücrenin pozitif ve negatif elektrotları arasında saf iyonik iletkenlik sağlayan malzemedir. Ayırıcı, elektrokimyasal reaksiyonlar sırasında elektriksel kısa devreyi önlemek için kullanılan pozitif ve negatif elektrotlar arasındaki fiziksel bir bariyerdir. Jelleşmiş elektrolit veya mikro gözenekli plastik film ya da elektrolitle doldurulmuş başka gözenekli inert bir malzeme olabilir. Ayırıcılar, iyonlar için geçirgen ve batarya ortamında inert olmalıdır [2].

Süperkapasitör hücresinin spesifik kapasitans değeri, şarj/deşarj ölçümleri (Denklem 1.1) ve dönüşümlü voltametri eğrileri (Denklem 1.2) ile formül kullanılarak hesaplanabilir;

$$C_s = \frac{I \times \Delta t}{\Delta V \times m} \quad (1.1)$$

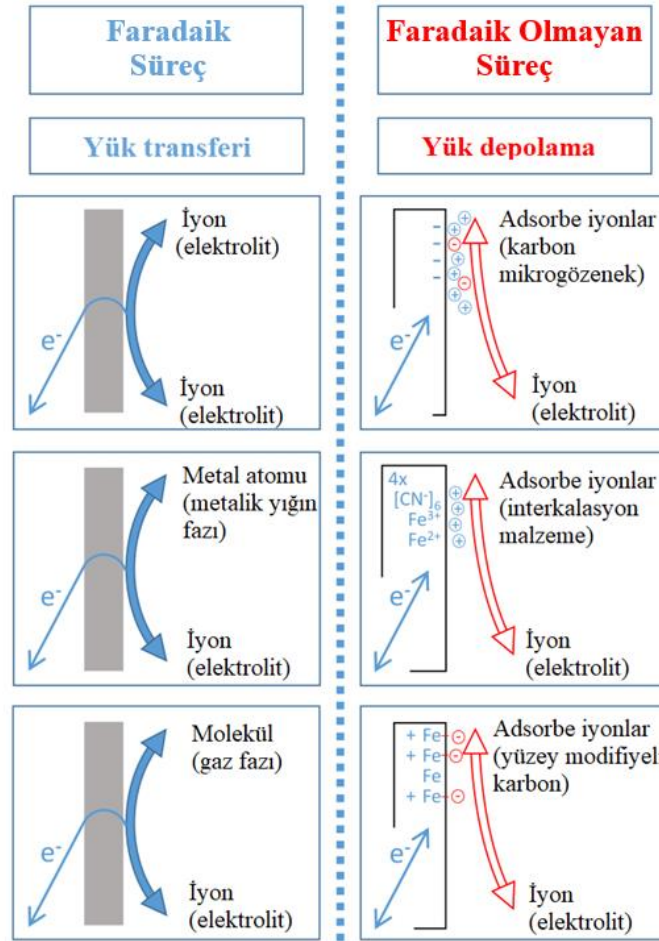
$$C_s = \frac{\int_{V_1}^{V_2} I(v) dv}{m \times v_s \times \Delta V} \quad (1.2)$$

Burada C_s elektrot malzemesinin spesifik kapasitansı (Fg^{-1}), I akım yoğunluğu (Acm^{-2}), Δt deşarj süresi (s), m aktif malzemenin kütlesi (g), v_s tarama hızı (Vs^{-1}) ve ΔV deşarj sırasındaki potansiyel aralığıdır [6, 7].

1.1.1. Faradaik ve Faradaik Olmayan Süreçler

Elektrokimyasal analizde, Faradaik ve Faradaik olmayan süreçler elektrot karakteristiğinin iki temel modunu temsil etmektedir (Şekil 1.2). Faradaik süreçte, yük transferi elektrottaki redoks reaksiyonu sırasında gerçekleşmektedir. Bununla birlikte, elektrot tarafında sadece redoks reaksiyonunun varlığı Faradaik süreç anlamına gelmemektedir. Faradaik sürecin gerçekleşmesi için redoks reaksiyonu sırasında elektroda enjekte edilen elektronik yükün elektrottan uzaklaştırılması ve yükün elektrotta depolanmaması gerekmektedir. Genel olarak Faradaik süreç kurşun içerikli asit bataryalarda ve yakıt hücrelerinde gözlemlenmektedir. Faradaik olmayan süreçte ise iyonik ve elektronik yükler, adsorpsiyon ve desorpsiyon süreçlerine benzer şekilde elektrotta veya elektrot içerisinde kalarak yük transferi gerçekleşmemektedir. Burada ya redoks reaksiyonu gerçekleşmez ya da reaksiyona giren türlerin elektrot malzemesinde kalmasıyla redoks reaksiyonu meydana gelir. Metal çözeltisi ve arayüzey arasında yük transferinin gerçekleşmediği ideal polarize elektrotta, yalnızca Faradaik olmayan süreç gerçekleşmektedir. Yük transfer elektrodunda, Faradaik ve Faradaik olmayan her iki süreç aynı anda meydana gelebilmektedir [8].

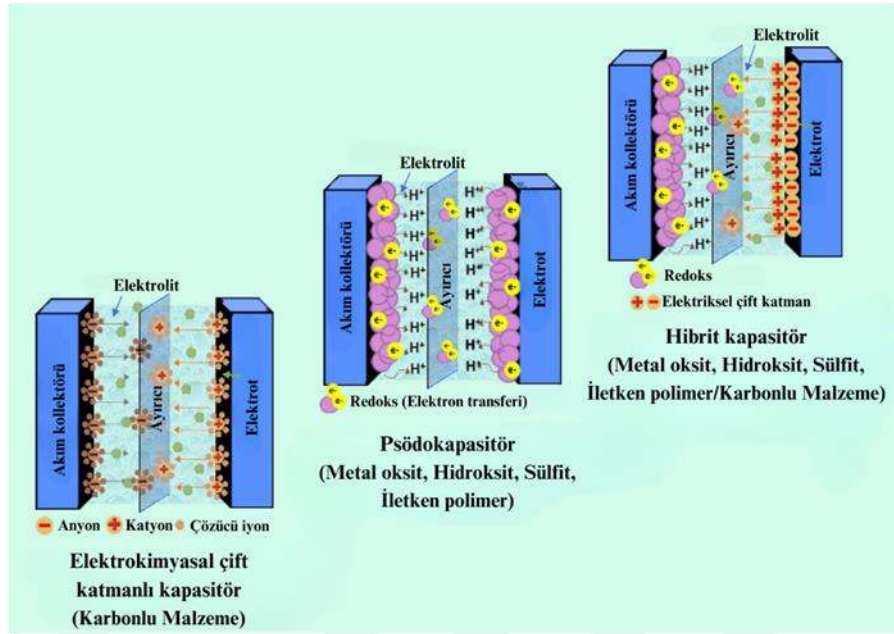




Şekil 1.2. Faradaik ve Faradaik olmayan süreç [1].

1.1.2. Süperkapasitör Türleri

Şarj depolama mekanizmasına bağlı olarak, süperkapasitörler üç kategoriye ayrılır: elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler (EDLC'ler), redoks elektrokimyasal kapasitörler (psödokapasitörler) ve hibrit kapasitörler, süperkapasitörlerin temel enerji depolama prensiplerini temel çerçeve olarak sınıflandırmaktadır (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. Süperkapasitör türleri [1].

1.1.2.1. Elektrokimyasal Çift Katmanlı Kapasitör (EDLC)

EDLC’de elektrostatik çekim kuvveti elektrolit iyonlarının elektrotların yüzeylerine yapışmasını sağlamaktadır [9]. Şarj sırasında, elektrik yükleri elektrot/elektrolit arayüzünde birikir ve elektrokimyasal çift katman oluşumuna yol açarak [10], Faradaik reaksiyonlar gibi yük transfer reaksiyonları yerine yük depolama gerçekleşmektedir. Gerilim uygulamalarında, elektrot malzemesinin yüzey kafes yapısında bir elektronik yük tabakası oluşmaktadır. Bu yükleri dengelemek için, elektrolit malzemesinden gelen zıt polariteye sahip iyonlar elektrot malzemesinin yüzeyinde toplanmaktadır. Faradaik olmayan yük depolama mekanizması nedeniyle EDLC’nin çevrim ömrü psödokapasitöre kıyasla daha yüksektir. Kimyasal reaksiyonlar olmadığından, elektrot yapısının bileşimi neredeyse sabit kalmaktadır. Bu sayede yüksek tersinir kapasite ve uzun çevrim ömrüne sahiptir [11]. Şarj/deşarj koşulları sırasında bir elektrokimyasal çift katmanın şematik gösterimi Şekil 1.3’de gösterilmektedir. Şarj esnasında, elektrolit iyonları kapasitör elektrot yüzeyinde adsorbe olur,deşarj sırasında elektrolit çözeltisine geri döner ve elektronlar dış devreye bağlı yükten geçer.

Geçmişte, elektrot-aktif malzemeler olarak aktif karbonlar kullanılırken, gelişmiş kapasitörlerde karbon nanotüp [12, 13], karbon nanopetal [14] ve grafen [15] gibi geniş yüzey alanına sahip karbon nanomalzemeler kullanılmaktadır.

1.1.2.2. Psödokapasitör

Psödokapasitörler, elektrot ve elektrolit arasındaki elektrostatik olarak yük depolama süreci yoluyla enerjiyi biriktirir ve bu depolama süreci Faradaik reaksiyonlar aracılığıyla gerçekleşmektedir [16]. Bir psödokapasitöre voltaj uygulandığında, elektrot malzemesi üzerinde hem indirgenme hem de yükseltgenme reaksiyonları meydana gelmektedir. Bu reaksiyonlar, yükün çift tabaka boyunca transferini içermekte ve süperkapasitör elektrot malzemesinden Faradaik akım geçişine neden olmaktadır. Psödokapasitörlerdeki Faradaik süreç, elektrokimyasal reaksiyonları geliştirerek, EDLC'lere göre daha yüksek spesifik kapasitans ve enerji yoğunluğu sağlamaktadır [2].

Psödokapasitördeki redoks reaksiyonları genellikle metal iyonlarının birden fazla değerlik durumuna sahip olduğu metal oksitlerde gerçekleştiğinden, NiO, MnO₂ ve RuO₂ gibi malzemeler her iki mekanizmanın avantajlarını birleştirme potansiyelleri nedeniyle araştırmalarda en çok tercih edilmektedir [17].

Psödokapasitör teknolojisindeki ilerleme, geleneksel elektrotlardan nanoyapılı elektrotlara geçişle hızlanmıştır [15]. Nano ölçekli yapıların oluşturduğu geniş yüzey alanı, elektrot malzemesinin kullanım verimliliğini önemli ölçüde artırması elektrot performansını da arttırmaktadır [18]. Nanoyapılı metal oksitler, benzersiz fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı son yıllarda büyük ilgi görmektedir, morfolojik ve yapısal boyutları ise nano ölçek sınırlarına ulaşmaktadır [19]. Nanopartiküller, nanoteller, nanotüpler ve nanogözenekli yapılara kadar çok sayıda metal oksit nanoyapısı mevcuttur.

1.1.2.3. Hibrit Kapasitör

Hibrit kapasitör, süperkapasitörün farklı iki veya daha fazla elektrot malzemelerinden oluşmaktadır. Bu elektrotlar tarafından enerji depolama mekanizması hem elektrokimyasal çift katman oluşumlarının hem de Faradaik reaksiyonların bir kombinasyonudur [20, 21]. Hibrit kapasitörde, elektrik enerjisi depolamak için asimetrik elektrot malzemeleri kullanılmaktadır. Simetrik kapasitöre kıyasla yüksek potansiyel aralığının yanı sıra yüksek spesifik kapasitansa ve yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir [22]. Kompozit elektrot, batarya elektrot ve asimetrik elektrot olmak üzere üç tip elektrot kullanılmaktadır. Kompozit elektrotta, karbon bazlı malzemeler psödokapasitif elektrot malzemesi ile birleştirilmektedir. Batarya elektrotta, elektrotlardan biri karbon, diğeri ise batarya elektrodu bulunmaktadır. Asimetrik elektrotta, her iki elektrot da doğası gereği kapasitiftir; ancak biri EDLC diğeri psödokapasitif davranışında bulunmaktadır.

Potansiyel aralığı, enerji yoğunluğu ve özgül kapasitans özelliklerinin yüksekliği, deşarj oranının düşüklüğü hibrit elektrokimyasal kapasitörlerin temel avantajlarıdır. Hibrit kapasitörler elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler ile psödokapasitörler arasındaki boşluğu doldurmaktadır [5].

1.2. PSÖDOKAPASİTÖR MALZEMELERİ

1.2.1. Geçiş Metal Oksitleri

Periyodik tablodaki d-blok elementlerinin (Şekil 1.4) kısmen veya tam dolu d-alt kabuğa sahip geçiş metal oksitleri (GMO), elektrot malzemelerinin yüzeyinde hızlı ve geri dönüşümlü redoks reaksiyonlarını gösteren bir tür psödokapasitif malzemelerdir. Bu malzemeler, yüksek özgül kapasitansa sahip olmaları, düşük direnç göstermeleri, manyetik, optik ve elektrokimyasal gibi benzersiz özellikleriyle bilim insanlarının ilgisini çekmektedir [23-25]. Bu özellikler, yüksek enerji ve güce sahip psödokapasitörlerin hazırlanmasını kolaylaştırmaktadır. Elektrot olarak yaygın kullanılan GMO'lar RuO_2 , MnO_2 , Co_2O_3 , NiO , SnO_2 , Fe_3O_4 , IrO_2 , V_2O_5 ve Mo_2O_3 'dur. RuO_2 , yüksek özgül kapasitansı (720 Fg^{-1}) ve yüksek elektrik iletkenliği [26] olmasına rağmen rutenyumun yüksek maliyeti pratik kullanımdaki uygulamasını sınırlamaktadır. Bu faktörlerin dikkate alınmasıyla, ekonomik açıdan uygun psödokapasitör malzemelerinin belirlenmesi önem kazanmakta olup, bu alandaki araştırmalar halen devam etmektedir [27-30]. GMO'lar, çeşitli yükseltgeme durumlarında farklı potansiyeller sergileyerek yüklerin kafesler içinde yayılmasını sağlayan yüksek iletkenliğe sahip kristal yapılar içermektedirler. Ayrıca, Faradaik malzeme olarak, aynı fazlarda, iki veya daha fazla yükseltgeme basamağına ulaşmaktadır. Şarj ve deşarj işlemleri sırasında, genellikle elektrokimyasal sistemlerde oksidasyon basamakları değişebilmektedir. Bu süreçte, protonlar (H^+ iyonları), redüksiyon ve oksidasyon yüzey reaksiyonlarının gerçekleştiği oksit katmanlarının içine hem nüfuz edebilir hem de bu katmanlardan ayrılabilir [2].

Genel elektronik konfigürasyon $(n-1)d^1 - 10 ns^2$

21 Sc Skandiyum [Ar]3d ¹ 4s ²	22 Ti Titanyum [Ar]3d ² 4s ²	23 V Vanadyum [Ar]3d ³ 4s ²	24 Cr Krom [Ar]3d ⁵ 4s ¹	25 Mn Mangan [Ar]3d ⁵ 4s ²	26 Fe Demir [Ar]3d ⁶ 4s ²	27 Co Kobalt [Ar]3d ⁷ 4s ²	28 Ni Nikel [Ar]3d ⁸ 4s ²	29 Cu Bakır [Ar]3d ¹⁰ 4s ¹	30 Zn Çinko [Ar]3d ¹⁰ 4s ²
39 Y İtriyum [Kr]4d ¹ 5s ²	40 Zr Zirkonyum [Kr]4d ² 5s ²	41 Nb Niyobyum [Kr]4d ⁴ 5s ¹	42 Mo Molibden [Kr]4d ⁵ 5s ¹	43 Tc Teknesiyum [Kr]4d ⁵ 5s ²	44 Ru Ruteniyum [Kr]4d ⁷ 5s ¹	45 Rh Rodyum [Kr]4d ⁸ 5s ¹	46 Pd Palladyum [Kr]4d ¹⁰ 5s ⁰	47 Ag Gümüş [Kr]4d ¹⁰ 5s ¹	48 Cd Kadmiyum [Kr]4d ¹⁰ 5s ²
57 La Lantan 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	72 Hf Hafnium 4f ¹⁴ 5d ² 6s ²	73 Ta Tantal 4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²	74 W Tungsten 4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²	75 Re Reniyum 4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²	76 Os Osmiyum 4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ²	77 Ir İridiyum 4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²	78 Pt Platina 4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹	80 Au Altın 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹	80 Hg Cıva 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²
89 Ac Aktinyum 5f ¹ 6d ¹ 7s ²	104 Rf Rutherfordiyum 5f ¹⁴ 6d ² 7s ²	105 Db Dubniyum 5f ¹⁴ 6d ³ 7s ²	106 Sg Seaborgiyum 5f ¹⁴ 6d ⁴ 7s ²	107 Bh Bohriyum 5f ¹⁴ 6d ⁵ 7s ²	108 Hs Hassium 5f ¹⁴ 6d ⁶ 7s ²	109 Mt Meitneriyum 5f ¹⁴ 6d ⁷ 7s ²	110 Ds Darmstadtium 5f ¹⁴ 6d ⁸ 7s ²	111 Rg Roentgenium 5f ¹⁴ 6d ⁹ 7s ²	112 Cn Copernicium 5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ²

Şekil 1.4. Geçiş metal elementleri.

Nanoteknoloji alanındaki son gelişmeler, yeni GMO tabanlı nano yapıların geliştirilmesini sağlayarak benzersiz özellikler elde edilmesine yardımcı olmaktadır. Nanomalzemeler, yığın halleriyle karşılaştırıldığında yeni özellikler sergilemektedir [31]. Nano GMO'lar, yüksek enerji yoğunluklu piller ve süperkapasitörler, işlenebilir seramikler, gaz filtrasyon membranları, yüksek hassasiyetli gaz sensörleri, üst düzey elektronik cihazlar, nano boyutlu katalitik türler, dayanıklı tıbbi implantlar vb. üretiminde kullanılmaktadırlar [5].

Kompozit geçiş metal oksitleri en az iki farklı geçiş metali türünden oluşan metal oksitlerdir. Kataliz, elektrokataliz, algılama, yük depolama vb. alanlarda geniş uygulamalarına adaydır. Nanokompozit geçiş metal oksitleri, elektrokimyasal aktif yüzey alanını ve yük transfer verimliliğini arttırması elektrokimyasal performansını da arttırmaktadır [32]. Ek olarak, geçiş metal bileşiklerinden oluşan nanokompozitlerin kapasitif performansı, sinerjistik etki ile daha da arttırılabilmektedir. Birçok araştırmacı, kompozitlerin tek metalli bileşik elektrotlardan daha üstün elektrokimyasal performans sergilemesini, teorik tahminler açısından sinerjistik etkilere ilişkilendirmiştir [33].

Sinerjistik etkiler, benzer veya ilişkili sonuçlar elde edilen iki aktif bileşenin farklı faaliyetlerinden kaynaklanan ardışık veya tamamlayıcı faaliyetlere sahip aktif bileşenlerin doğrusal olmayan kümülatif etkileridir [34]. Kompozit geçiş metal oksit katalizörlerde gözlenen sinerjistik etkinin genellikle üç ana nedenden kaynaklandığı bilinmektedir:

- İki faz arasındaki reaksiyonla yeni bir aktif faz oluşumu,
- Yüzey alanında artış,

- Mobil oksijen türlerinin oluşumu ve ikincisinin bazı kimyasal etkileri (uzaktan kontrol mekanizması) [35].

Böylece süperkapasitör olarak metal oksitlerin ikili veya üçlü kompozitlerinin araştırılmasında karşılaşılan zorluk, dezavantajlarının üstesinden gelirken, avantajlarından da etkin bir şekilde yararlanılmaktadır [36].

Uygulamanın türüne göre geçiş metal oksit veya kompozit geçiş metal oksit tercih edilmektedir. Bu nedenle, pratik uygulamalara geçilmeden önce bazı karakteristik özelliklerinin incelenmesi son derece önemlidir [5].

1.2.2. Geçiş Metal ($\text{Fe}^{2+,3+}$, $\text{Co}^{2+,3+}$, Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) Oksitlerinin Kapasitif Özellikleri

1.2.2.1. Demir(II,III) Oksit (Fe_3O_4)

Fe_3O_4 (magnetit), 2,02-2,69 eV arasında değişen bant aralığına sahip, yaygın olarak araştırılan geçiş metal oksitleri arasında öne çıkmaktadır. Kolay redoks reaksiyonları, düşük maliyeti ve çevre dostu olması, onu elektrot malzemesi olarak tercih edilen bir seçenek haline getirmektedir [37, 38]. Fe_3O_4 'ün redoks-aktif özellikleri Fe^{2+} ve Fe^{3+} yükseltgenme basamaklarıyla ilişkilidir. Ancak, düşük elektrik iletkenliği nedeniyle elektrot malzemelerinde etkili iyon difüzyonunu sınırlayarak elektrokimyasal performansı olumsuz yönde etkileyebilmektedir [39].

1.2.2.2. Kobalt(II,III) Oksit (Co_3O_4)

Co_3O_4 , bant aralığı 2,23-3,38 eV arasında değişen ve p-tipi yarı iletken benzeri özelliklere sahip olması lityum iyon pilleri, gaz sensörleri, elektrokromik cihazlar ve süperkapasitörler gibi çeşitli uygulamalarda önemli bir geçiş metal oksidi olarak kullanılmaktadır [40, 41]. Co_3O_4 düşük maliyeti, kolay hazırlanması, mükemmel elektrokimyasal kararlılığı [42] ve yüksek teorik kapasitansı nedeniyle tercih edilmektedir. Korozyon alkali koşullar altında Co-O/Co-O-OH ortak redoks reaksiyonlarından dolayı güçlü bir sinerjistik etki kapasitif ve stabiliteye sahiptir [43]. Bununla birlikte, zayıf iletkenlik ve sınırlı aktif yüzey alanından dolayı uygulamalardaki özgül kapasitans değerleri teorik değerlerinden çok daha düşüktür [33].

1.2.2.3. Nikel Oksit (NiO)

NiO , p-tipi yarı iletken, geniş bant aralıklı (3,6–4,0 eV) [36] yüksek redoks aktivitesi, çevreye zarar vermeyen yapısı ve yüksek teorik gravimetrik kapasitansı nedeniyle en yaygın olarak araştırılan psödokapasitif malzemelerden biridir. Ni-O/Ni-O-OH ile ilgili

ortak redoks reaksiyonlarına sahiptir [43]. Birçok araştırmacı NiO'nun süperkapasitör uygulaması için psödokapasitif elektroaktif malzeme olduğunu kanıtlamıştır [44-46]. Lityum iyon piller ve yakıt hücreleri için elektrot malzemeleri, elektrokromik filmler, elektrokimyasal süperkapasitörler gibi elektrokimyasal güç kaynaklarına yönelik kapsamlı uygulamaları nedeniyle büyük ilgi görmektedir [47].

1.2.2.4. Bakır Oksit (CuO)

CuO, 1,2-2,1 eV bant aralığına sahip önemli bir p-tipi yarı iletkenidir. Düşük maliyeti, yapısal kararlılığı, çevresel uyumluluğu, redoks reaksiyonu ($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$) ve yüksek spesifik kapasitans özellikleri nedeniyle psödokapasitif elektrot malzemeleri olarak özel olarak gösterilmektedir [48, 49]. Yüksek spesifik yüzey alanı ve iyi elektrokimyasal aktivitesi nedeniyle gaz sensörlerinin geliştirilmesinde en çok araştırılan malzemeler arasında yer alır [50]. Nanoyapılı CuO, optoelektronik cihazlar ve lityum pillerdeki çeşitli uygulamaları nedeniyle de büyük ilgi görmektedir [51].

1.2.2.5. Çinko Oksit (ZnO)

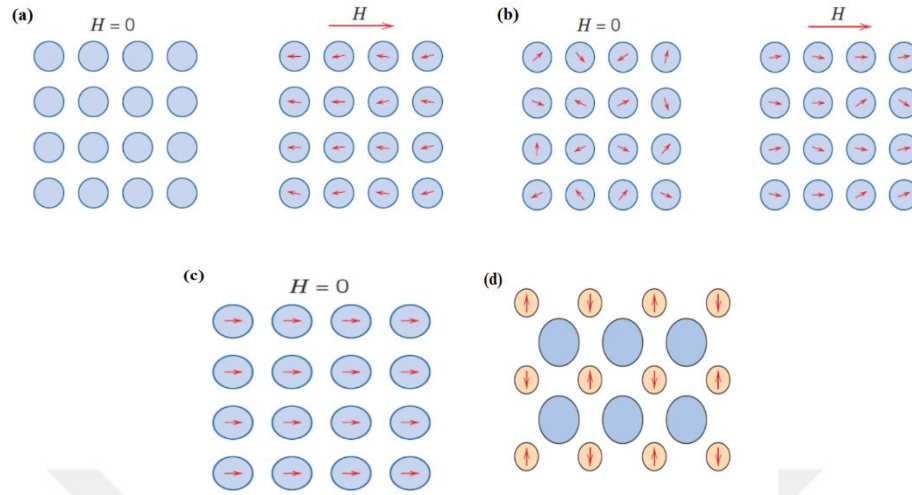
ZnO, geniş bant aralığı (3,10-3,37 eV), oda sıcaklığında büyük eksiton bağlanma enerjisi ve piezoelektriklik gibi çeşitli özellikleri sayesinde elektronik, fotokatalizörler ve sensörlerde geniş kapsamlı uygulamalara sahiptir [52, 53]. Eksiton bağlanma enerjisi, uyarılmış bir elektron-boşluk çiftinin serbest yük taşıyıcılarına ayrıştırılması için gereken enerjidir [54].

Son zamanlarda ZnO, büyük bir teorik kapasiteye sahip olması, kolay üretimi, düşük maliyeti, çevre dostu olması ve bolluğu nedeniyle süperkapasitörler için potansiyel bir elektrot malzemesi olarak da kullanılmaktadır. ZnO, diğer malzemeler için verimli bir mekanik destek ve elektrik iletim yolu olarak kullanılabilir [55, 56].

1.2.3. Geçiş Metal Oksitlerin Manyetizma Türleri

GMO'lar tarafından sergilenen farklı manyetizma türleri [57] Şekil 1.5'te gösterilmektedir. Şekilde bulunan oklar elektronların spin yönünü simgelemektedir. d-blok elementlerin bileşikleri, d-alt kabuğundaki bir veya daha fazla eşleşmemiş elektronun spin momenti nedeniyle çoğunlukla paramanyetiktir. d^4 ila d^7 elektronu olan elementler kolayca yüksek spinli ve düşük spinli oktahedral kompleksler oluşturmaktadır [58]. Bununla birlikte, tetrahedral geçiş metal kompleksleri söz konusu olduğunda,

eşleşme enerjisinden daha düşük kristal alan yarıma enerjisi (KAYE) nedeniyle genellikle yüksek spinli kompleksler oluşturmaktadır [59, 60].



Şekil 1.5. GMO manyetizma çeşitleri (a) diamanyetizma (b) paramanyetizma (c) ferromanyetizma (d) antiferromanyetizma [57].

1.2.4. Nano Geçiş Metal Kompozitlerin En Yaygın Sentez Yöntemleri

1.2.4.1. Birlikte Çöktürme Yöntemi

Birlikte çöktürme, endüstriyel uygulamalar için daha büyük ölçekte kolayca uygulanabilen basit, uygun maliyetli ve hızlı bir süreç olarak öne çıkmaktadır. Çevre dostu bir yolla, tehlikeli organik çözücüler, yüksek basınç veya sıcaklık altında işlem gerektirmeden yüksek saflıkta bir nanomalzeme sağlayabilmektedir [61].

İki veya ikiden fazla bileşiğin bir çözücü içinde aynı anda çöktürüldüğü yöntem olan birlikte çöktürme, genellikle bir çözeltideki partiküllerin çekirdeklenmesi, büyümesi ve topaklanmasını içeren aşırı doymunluğun bir sonucudur. Birlikte çöktürmenin en önemli kısmı, Ostwald olgunlaşması [62] ve agregasyon gibi ikincil süreçlerin başlamasından sonra partikül oluşumunun başlangıcı olan çekirdeklenmedir. Bu ikincil süreçler partiküllerin boyut morfolojisi ve özelliklerinin belirlenmesinden sorumlu olmaktadır. Partikül boyutu dağılımı, morfolojisi ve partikül boyutları, reaktan ekleme hızı ve karıştırma gibi reaksiyon koşullarına bağlıdır. Çekirdeklenme oranı partikül boyutu ile ters orantılıdır [63].

Witoon ve ark. tarafından Cu/ZnO üzerinde metanole CO₂ hidrojenasyonu [64], ZnO-CuO nanokompozitinin antibakteriyel özellikler gösterdiği [65], ZnO-MgO

nanokompozitinin Das ve Srivasatava tarafından birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlendiği [66] gibi pratik olarak uygulanabilir birçok geçiş metal oksit bazlı nanokompozit çalışmalar literatürde birlikte çöktürme yolu ile rapor edilmiştir. Ayrıca CuWO_4 , CuWO_4/NiO [67] NiO-ZnO [68], $\text{CeO}_2.\text{CuO.ZnO}$ [69], $\text{CeO}_2/\text{ZnO/ZnAl}_2\text{O}_4$ üçlü nanokompoziti [70], ZnO/Ag [71] gibi çeşitli araştırmalar da, geçiş metal oksit kombinasyonlarında son zamanlarda rapor edildiği görülmüştür. Söz konusu bu durum, Bu, birlikte çöktürme yönteminin geçiş metali bazlı nanokompozitlerin üretimi için etkili, kolay ve önemli tekniklerden biri olduğunu göstermektedir.

1.2.4.2. Sol-jel Sentez Yöntemi

Sol-jel yöntemi, yaş kimyasal yöntemlerin önemli bir türü olup hidroliz, polikondenzasyon, yaşlanma, kurutma ve termal ayrışma olmak üzere Şekil 1.6'da gösterildiği gibi beş temel adımda tanımlanabilir [72].

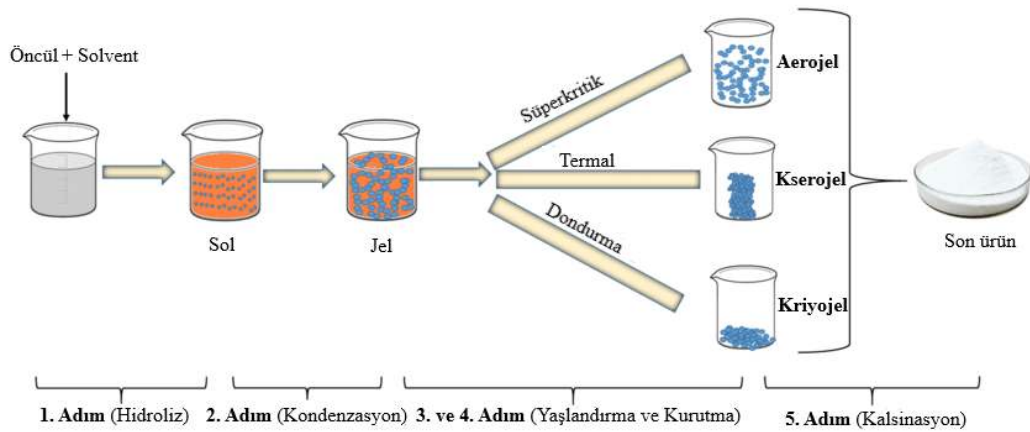
Bir metal alkoksit veya metal tuzu öncüllerinin hidrolizi su veya organik çözücü (örneğin alkol) ortamında gerçekleşmektedir. Ek olarak, ortamın pH'ı öncüllerin hidrolizine yardımcı olmaktadır. Su miktarı jel oluşumunu büyük ölçüde etkilemektedir; daha yüksek su içeriği, köprü oluşturan ve oluşturmayan oksijenlerin daha yüksek oranda oluşumunu kolaylaştırır, böylece yoğunlaşma sırasında daha polimerize ve daha dallanmış bir yapı elde edilir [73].

Polikondenzasyon adımı, su/alkolün elimine edildiği ve metal oksit bağlantılarının oluşturulduğu ve polimerik ağların sıvı halde kolloidal boyutlara ulaştığı komşu moleküllerin yoğunlaşmasını içerir. Yoğunlaşma, olasyon ve oksolasyon olmak üzere iki işlemle gerçekleşir Olasyon, iki metal merkezi arasında hidroksil (-OH-) köprüsünün olduğu (metal-hidroksi-metal bağları) bir süreç olurken, oksolasyon ise iki metal merkezi arasında bir okso (-O-) köprüsünün olduğu (metal-okso-metal bağları) bir süreçtir. Yoğunlaşma veya çoklu yoğunlaşma süreci solventin viskozitesinin artmasıyla sonuçlanır ve jel adı verilen sıvı fazı koruyan gözenekli bir yapı oluşturur. Kolloidal parçacıkların boyutu ve çapraz bağlanması esas olarak metal öncüsüne ve çözeltinin pH'ına bağlıdır [74, 75].

Yaşlanma süreci; jelin yapısında ve özelliklerinde sürekli değişikliklere neden olur. Yaşlanma süreci sırasında, jel ağının yeniden çökmesiyle birlikte lokalize çözelti içinde polikondenzasyon devam eder. Bu da nihayetinde gözenekliliği azaltır ve kolloidal parçacıklar arasındaki kalınlığı artırır.

Kurutma işlemi; jel oluşumu için su ve organik bileşenler ayrılarak yapının bozulmasına neden olur. Farklı kurutma işlemleri vardır: atmosferik/termal, süperkritik ve dondurarak kurutma, jel ağının yapısı üzerinde farklı etkilere sahiptir. Gözenekli jeli yüksek sıcaklıkta ısıtmak yoğunlaşmaya neden olur [76]. Bu durum gözenekler jelden çıkarılarak nispeten düşük yüzey alanına, gözenek hacmine ve yüksek jel büzülmesine sahip kserojel elde edilebilir. Öte yandan, süperkritik kurutmada yüksek gözenek hacmine ve yüzey alanına sahip aerojeller oluşur. Böylece orijinal jel ağı neredeyse bozulmadan kalır. Üçüncü kurutma türü, kriyojel oluşturmak için çözücülerin dondurulmasıyla yapılır; kriyojeldeki jel ağı büzülmesi kserojelden nispeten daha düşüktür.

Son olarak, istenen numuneden kalıntıları ve su moleküllerini uzaklaştırmak için termal işlem/kalsinasyon gerçekleştirilir, kalsinasyon sıcaklığı gözenek boyutunu ve malzemenin yoğunluğunu kontrol etmede çok önemli bir parametredir [77].



Şekil 1.6. Nanopartikül sentezlenmesi için sol-jel işleminde yer alan adımlar [77].

Kataliz, algılama, antibakteriyel vb. gibi çeşitli uygulamalar büyük ölçüde nanomalzemenin boyutuna, morfolojisine, boyutlarına, bileşimine ve yapısına bağlıdır. Sol-jel sentez tekniği, kullanımı kolay, düşük sıcaklıkta reaksiyon koşulları, tanımlanmış boyut, yüksek saflık ve ürün homojenliği nedeniyle önemli bir tekniktir [77].

Taufik ve arkadaşları, üçlü CuO/TiO₂/ZnO nanokompozitlerini sol-jel yöntemiyle sentezleyerek organik boyanın (metilen mavisi (MB)) fotokatalitik bozunmasını arttırmıştır [78]. MB boyasının bozunması da yine sol-jel yöntemiyle hazırlanan NiO/TiO₂ nanokompoziti ile rapor edilmiştir [79]. TiO₂-Ag nanokompozitinin *E. Coli*'ye karşı antibakteriyel aktivitesi araştırılmıştır [80]. Literatürde, sol-jel sentez tekniğinin, WO₃/TiO₂ [81], ZnO-SiO₂ [82], CdO-ZnO [83], CoTiO₃/CoFe₂O₄ [84] ve ZnO-SnO₂ [85] gibi çeşitli çalışmalar geçiş metal oksit bazlı nanokompozitler elde etmek için çok

yönlü bir yöntem olduğunu göstermektedir.

1.2.4.3. Mikrodalga Sentez Yöntemi

Mikrodalga sentez yöntemi, elektromanyetik enerjinin absorbe edilmesi ve ısı enerjisine dönüştürülmesi işlemi, mikrodalga radyasyonundan kaynaklanan ısıtmaya yönelik olarak gerçekleştirilmektedir. Mikrodalga radyasyonları birçok organik ve anorganik reaksiyonda kullanılmaktadır. Nano geçiş metal kompozitlerin mikrodalga destekli sentezlenmesi, daha yeşil ve çevre dostu bir yöntemdir. Mikrodalga destekli ısıtma, geleneksel ısıtmaya kıyasla daha hızlı reaksiyon, daha az enerji gereksinimi, kontrol edilebilir ve tek tip partikül boyutu gibi çeşitli avantajlara sahiptir [86].

Karthikeyan ve ark. Fe_3O_4 -grafen kompozitleri yeşil ve düşük maliyetli üre destekli mikrodalga ışınlama yöntemi kullanılarak sentezlenmiş ve simetrik süperkapasitör uygulamaları için elektrot malzemesi olarak kullanılmıştır [87].

Yan ve ark., mikrodalga yöntemi ile grafen nanotabaka- Co_3O_4 kompoziti sentezleyerek yüksek spesifik kapasitans ve mükemmel uzun çevrim ömrü sergilediğini rapor etmişlerdir [88]. Liu ve ark., fotokatalitik performans sergileyen ZnO -grafen kompozitinin tek aşamalı sentezi mikrodalga destekli olarak gerçekleştirmiştir [89]. Watcharapong Pudkon ve ark., ZnIn_2S_4 tozu ve $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{WS}_2$ sentezi için mikrodalga yöntemi kullanılmıştır. Cr(VI) fotoredüksiyonu için bu kompozitin fotokatalizör olarak potansiyel kullanımını araştırmışlardır [90].

1.2.4.4. Hidro/Solvothermal Sentez Yöntemi

Hidro/Solvothermal yöntemi, otojen basınçlarla eş zamanlı olarak ısıtma yoluyla çözücü sıcaklığının kritik noktalarına getirilebildiği kapalı kaplarda bulunan çözücülerde kimyasal reaksiyonların gerçekleştirilmesi olarak tanımlanmaktadır. Diğer sentez yollarının aksine kolay, karmaşık olmayan, hızlı ve uygun maliyetli olan hidro/solvothermal sentez yöntemi, geçiş metal oksit bazlı nanokompozitlerin üretiminde tercih edilmektedir. Çözücü olarak su kullanıldığında yöntem “hidrotermal”, organik çözücü kullanıldığında ise “solvothermal” terimi kullanılmaktadır [91]. Bu yöntemler, nispeten düşük bir maliyetle büyük miktarda nanomalzeme üretmek ve iyi kontrol edilmiş boyutlara sahip yüksek kristalli nanokristaller elde etmek gibi birçok avantaja sahiptir. Hidro/Solvothermal sentezin birçok durumunda kalsinasyon gerekli değildir. Sentez, otoklav olarak bilinen kapalı bir reaktörde ortam sıcaklığının ve basıncının üzerinde gerçekleşmektedir (Şekil 1.7) [92].



Şekil 1.7. Hidro/Solvotermal sentez reaktörü.

Yu ve ark., basit bir hidrotermal yöntemle sentezlenen CuO/Cu₂O kompoziti metil turuncu sulu çözeltisinin fotokatalitik bozunmasında yüksek fotokatalitik aktivite gösterdiğini belirlemişlerdir [93]. Gaz sensör özelliği incelenen α -Fe₂O₃/SnO₂ sentezi de hidrotermal yöntem ile yapılmıştır [94]. Ayrıca magnetoelektrik özelliklerinin araştırılması için NiFe₂O₄@BaTiO₃ [95] ve hassas H₂S sensör özelliği için CuO-ZnO kompozit çalışması da hidrotermal sentez yöntemi ile sentezlenmiştir [96].

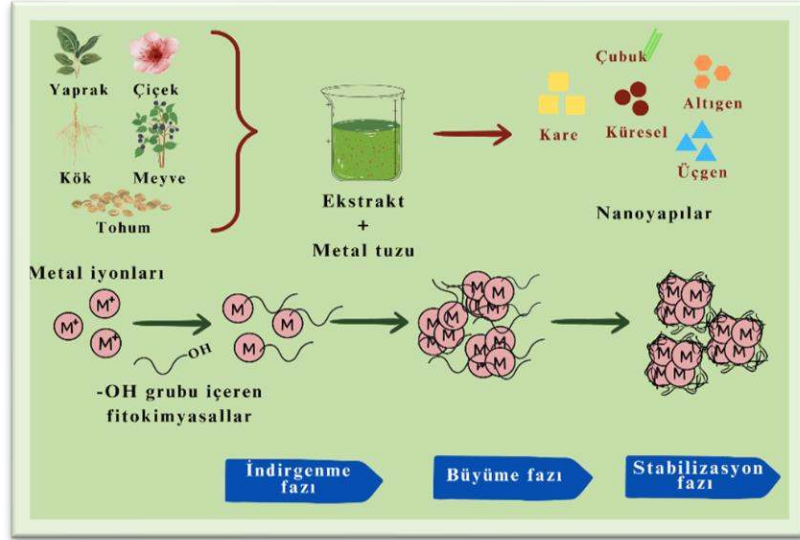
Changle Wu ve ark., Ag/ZnO nanokompozit araştırmasını solvotermal yöntem ile sentezlenmiştir ve yüksek fotokatalitik aktivite özelliği gösterdiğini belirlemişlerdir [97]. Dahası, elektrokimyasal sensör özelliği incelenen ZnFe₂O₄/rGO nanokompozit [98], ve antibakteriyel özelliklerini incelemek için TiO₂/Sb₂S₃/GQDs nanokompozit çalışmaları da solvotermal yöntemle sentezlenmişlerdir [99].

1.2.4.5. Yeşil Sentez Yöntemi

Nanomalzeme sentezinin iyi bilinen klasik kimyasal yöntemleri, tehlikeli reaktiflerin kullanılması, çoğunlukla yüksek sıcaklık reaksiyon koşulları, kimyasal atık üretimi gibi dezavantajlara sahiptir. Yeşil sentez yönteminde ise bitkiler ve mikroorganizmalar bir capping ajanı olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle çevre dostu, toksik olmayan ve basit bir nanomalzeme sentez yöntemidir. Günümüzde, geçiş metal oksit bazlı nanokompozitlerin biyolojik sentez yöntemi nanobilimin ilginç bir konusudur [100-102].

Bitkinin yapısındaki vitaminler, mikroorganizmalar, şekerler, biyopolimerler ve bitki özütleri gibi kimyasallar genellikle capping grupları ve indirgeme ajanları olarak kullanılır. Son yıllarda, geçiş metal nanokompozitlerin bitki dokusu, bitki özütleri ve bitkilerin diğer kısımları (yaprak, çiçek, kök, meyve, tohum) kullanılarak sentezlenmiştir. Bu yöntemler arasında, bitki bazlı özler, NP'lerin büyük ölçekli yeşil sentezi için daha

uygundur. Bitki özütü varlığında metalik iyonların indirgenme oranının mikroorganizmalara göre çok daha hızlı olduğu ve stabil partiküller sağladığı bildirilmektedir [103, 104]. Şekil 1.8’de yeşil sentez yönteminin genel mekanizması verilmiştir.

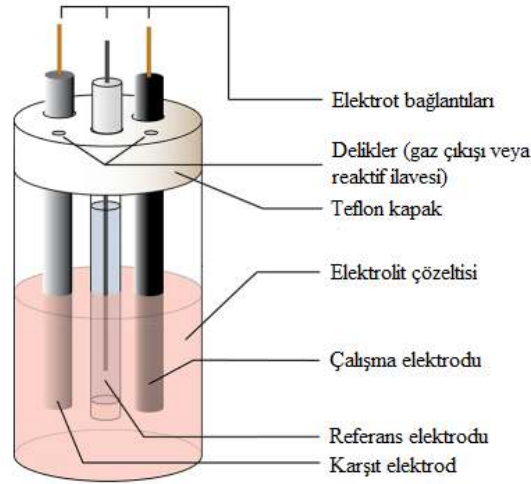


Şekil 1.8. Yeşil sentez genel mekanizması.

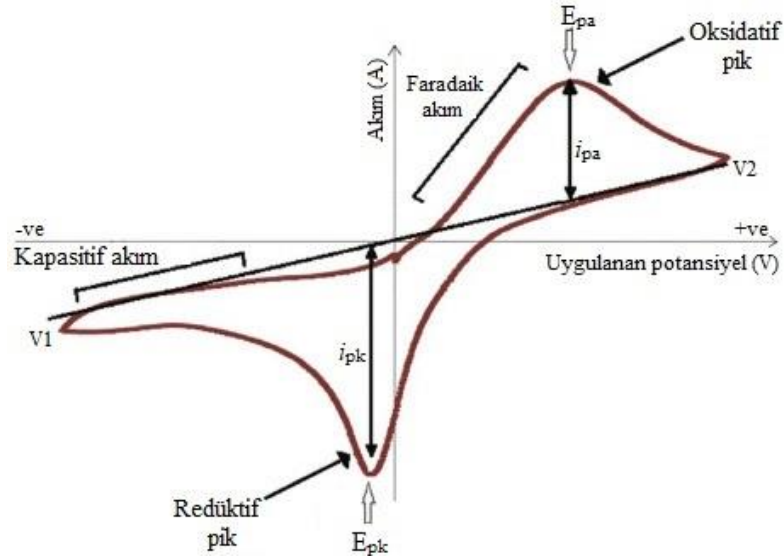
Liu ve ark., yeşil sentez yöntemiyle yenedünya yaprağı ekstraktı kullanarak Fe, Cu oksit nanokompozit sentezlemişlerdir [105]. Mohammadi-Alouchech ve ark., *Mentha longifolia* yaprak özütü ile sentezlenen ZnO/CuO nanokompozitinin antibakteriyel uygulamalarını incelemişlerdir [106]. Elemike ve ark. *Alchornea cordifolia* yaprak özütü kullanarak antikanser uygulamalı Cu₂O/CuO-ZnO nanokompozitleri üretmişlerdir [107]. Literatürde *Trigonella foenum-graecum* yaprak özütü kullanılarak sentezlenen Ag-ZnO nanokompozit sentezi [108], *Psidium guajava* yaprak özütü kullanılarak Fe₂O₃-Ag nanoyapısı [109], *Azadirachta indica* (Neem) yaprak özütü kullanılarak ZnO-NiO nanokompozit yapısı [110], *Theohroma cacao* tohum kabuğu özütü ile hazırlanan ZnO/CuO nanokompozit eldesi [111], *Cinnamomum verum* kabuk eksraktı ile ZnO@TiO₂ [112] yapılar gibi birçok çalışmalar, bitki özütü aracılı sentezlenmiş olup nanokompozit yapılarında rapor edilmişlerdir.

1.3. DÖNÜŞÜMLÜ VOLTAMETRİ

Dönüşümlü voltametri, iki elektrotlu hücre yapılandırmasında bir süperkapasitörün pozitif ve negatif elektrotları arasında doğrusal olarak değişen bir elektrik potansiyeli uygulamaktadır [113]. Potansiyel değişiminin mVs^{-1} cinsinden hızı “tarama hızı” olarak adlandırılmaktadır. Anodik ve katodik taramalar sırasında anlık akım kaydedilerek elektroaktif malzeme ile elektrolit iyonları arasındaki elektrokimyasal reaksiyonlar karakterize edilmektedir. İki elektrotlu hücre düzenlemesinin yanı sıra, süperkapasitör elektrotlarının özelliklerini incelemek için üç elektrotlu bir hücre düzenlemesi de kullanılmaktadır (Şekil 1.9). Kullanılan üç elektrot; çalışma, karşıt ve referans elektrotlarıdır. Genellikle platin bir karşıt elektrot ve doymuş Ag/AgCl ’den bir referans elektrot kullanılır. Her iki durumda da, dönüşümlü voltametri verileri akım, I (A cinsinden) ve potansiyel, E (V cinsinden) olarak çizilerek voltamogram elde edilir (Şekil 1.10). Süperkapasitörün performans parametreleri döngüsel voltametri eğrilerinden hesaplanmaktadır [114] .



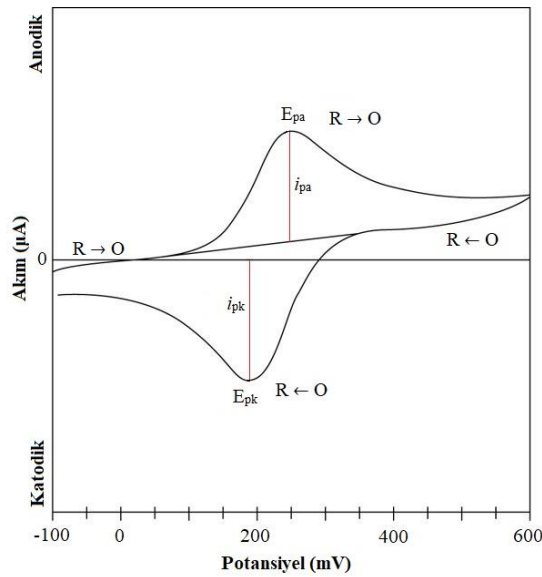
Şekil 1.9. CV deneyleri için bir elektrokimyasal hücrenin çalışma yöntemi [115].



Şekil 1.10. Dönüşümlü voltamograma ait şematik diyagram [116].

1.3.1. Tersinir Reaksiyonlar

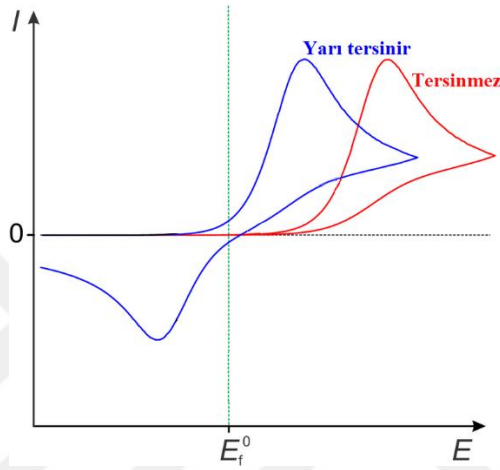
Bir elektrot reaksiyonunda elektroaktif maddenin aynı anda indirgenme ve yükseltgenmesinin gerçekleştiği reaksiyonlardır [116]. Bu reaksiyonlar, ileri yönde potansiyel taranırken meydana gelen yükseltgenme piki, ters yönde potansiyel taranırken elektrot yüzeyinde tekrar indirgenmesi ile indirgenme pikinin meydana gelmesi durumudur. Şekil 1.11’de, geriye doğru dönen potansiyel taraması $R \rightarrow O$ yükseltgenmesiyle anodik pik, ileri doğru yapılan taramada ise $O \rightarrow R$ indirgenmesiyle katodik pik elde edildiği görülmektedir [115].



Şekil 1.11. Dönüşümlü voltametri de tersinir reaksiyon [117].

1.3.2. Tersinmez ve Yarı Tersinir Reaksiyonlar

Tersinmez ve yarı tersinir reaksiyonlar Şekil 1.12’de gösterilmektedir. Anodik pikin gözlenmeyişi tersinmez sistemlerde en önemli belirtidir. Fakat anodik pikin gözlenmediği her durumda elektron aktarım basamağının tersinmez bir reaksiyon olduğu söylenemez. Örnek olarak, elektron aktarımını takip eden çok hızlı olduğu bir kimyasal reaksiyonda da aynı durum gözlenir. Oluşan ürün bir başka maddeye çok hızlı bir şekilde dönüşeceği için ters taramada yükseltgenme piki gözlenmeyebilir [115].



Şekil 1.12. Tersinmez ve yarı tersinir reaksiyonlar [118].

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. MATERYAL

2.1.1. *Salvia officinalis* Ekstraktı Hazırlanması

Nanopartikül ve nanokompozit sentezi için indirgeyici ve stabilize edici ajan kaynağı olarak kullanılan *S. officinalis* (Şekil 2.1), 08/2021 tarihinde Çınarlı, Balıkesir, Türkiye'deki doğal ortamından 40°37'17" N lat 27°32'10" E, uzun, 40 m yükseklikten toplandı. Yaklaşık 30/20°C'de (gündüz/gece) güneş ışığına maruz kalmadan bir hafta boyunca kurutuldu. *S. officinalis* yaprakları, safsızlıkları ve diğer kirleticileri ortamdan uzaklaştırmak için deiyonize su ile titizlikle temizlenmiş, ardından yapraklar oda sıcaklığında bir hafta boyunca ortam havasında kurutuldu. Sulu ekstrakt elde etmek için 5 g kurutulmuş yaprak 100 mL deiyonize suda 60°C, 1 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile ekstrakte edildi. Elde edilen ekstrakt soğutuldu, S&H Labware (125 mm) filtre kağıdından süzüldü ve kalan yaprak mikropartiküllerini uzaklaştırmak için 6000 rpm 5 dk santrifüj edildi. Nihai ekstrakt daha sonra deneylerde kullanılmak üzere buzdolabında 4°C'de saklandı [119].



Şekil 2.1. *Salvia officinalis*.

2.1.2. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Bu çalışmada kullanılan kimyasal malzemelerin temin edildikleri firmalar aşağıda verilmiştir.

Adı	Firma
Demir (III) nitrat nonahidrat	Merck
Kobalt (II) nitrat hekzahidrat	Merck
Nikel (II) nitrat hekzahidrat	Merck
Bakır (II) nitrat trihidrat	Merck
Çinko (II) nitrat hekzahidrat	Fisher Chemical
Sodyum hidroksit	Merck
Potasyum klorür	Merck

Listelenen bu kimyasal malzemelerin tamamı ek bir saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanılmıştır.

2.1.3. Kullanılan Cihazlar

Deneyisel çalışmalarda kullanılan cihazlar; kimyasal maddelerin tartımları için RADWAG, AS 220/C/2 model elektronik terazi, Heidolph-MR Hei-Standard model manyetik karıştırıcı, VWR marka santrifüj cihazı, Elektromag marka M5040P model etüv, tavlama işlemi için ise Nabertherm, B180 refrakter tuğlalı fırında gerçekleştirildi.

Karakterizasyon işlemi için; FT-IR çalışmalarında Perkin Elmer, Spektrum Two ATR, SEM analizleri için FEI, Quanta FEG 250 model cihaz, Toz X-ışını kırınım (PXRD) analizi için Rigaku SmartLAB Studio II yazılımına sahip Rigaku SmartLAB (CuK α , 40 kV, 40 mA) difraktometresi kullanılmıştır. Kırınım desenleri 20° ila 80° (2 θ) arasında taranmıştır. Titreşimli Numune Manyetometresi (VSM) Lake Shore, 7407 cihazında ölçüldü. Dönüşümlü voltametri ölçümleri, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Elektroanalitik Kimya Araştırma Laboratuvarında, Metrohm 757 VA Trace Analiz cihazı modeliyle yapıldı. Bu cihaz üç elektrotlu bir sisteme sahiptir: çalışma elektrotu olarak kalem grafit elektrot (PGE), yardımcı elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak Ag/AgCl (3 M KCl) kullanıldı.

PGE, 0.5 mm çapında grafit kurşuna, tutucu olarak Rotring Tikky model kaleme sahip Tombow 2B ultrapolimerine sahiptir.

2.2. YÖNTEM

2.2.1. Hidrotermal Sentez

Bu çalışmada nanoyapıların hidrotermal sentezi için PTFE (politetrafloroetilen) astar malzemeli, 100 ml reaksiyon reaktörü kullanıldı. Reaksiyon reaktörü gövde, kapak, iç hazne, kilitleme için çubuk, alt ve üst reaktör disklerinden oluşmaktadır (Şekil 1.7). 250°C maksimum çalışma sıcaklığı ve 3 MPa maksimum basınca sahip reaktörde tüm deneyler hafif hidrotermal koşullar altında gerçekleştirildi. Bu çalışmada hidrotermal sentez koşulları geniş bir literatür taraması kapsamında 120°C, 12 saat (*HT-I*) ve 180°C, 24 saat (*HT-II*) olmak üzere iki farklı çalışma şartları belirlendi.

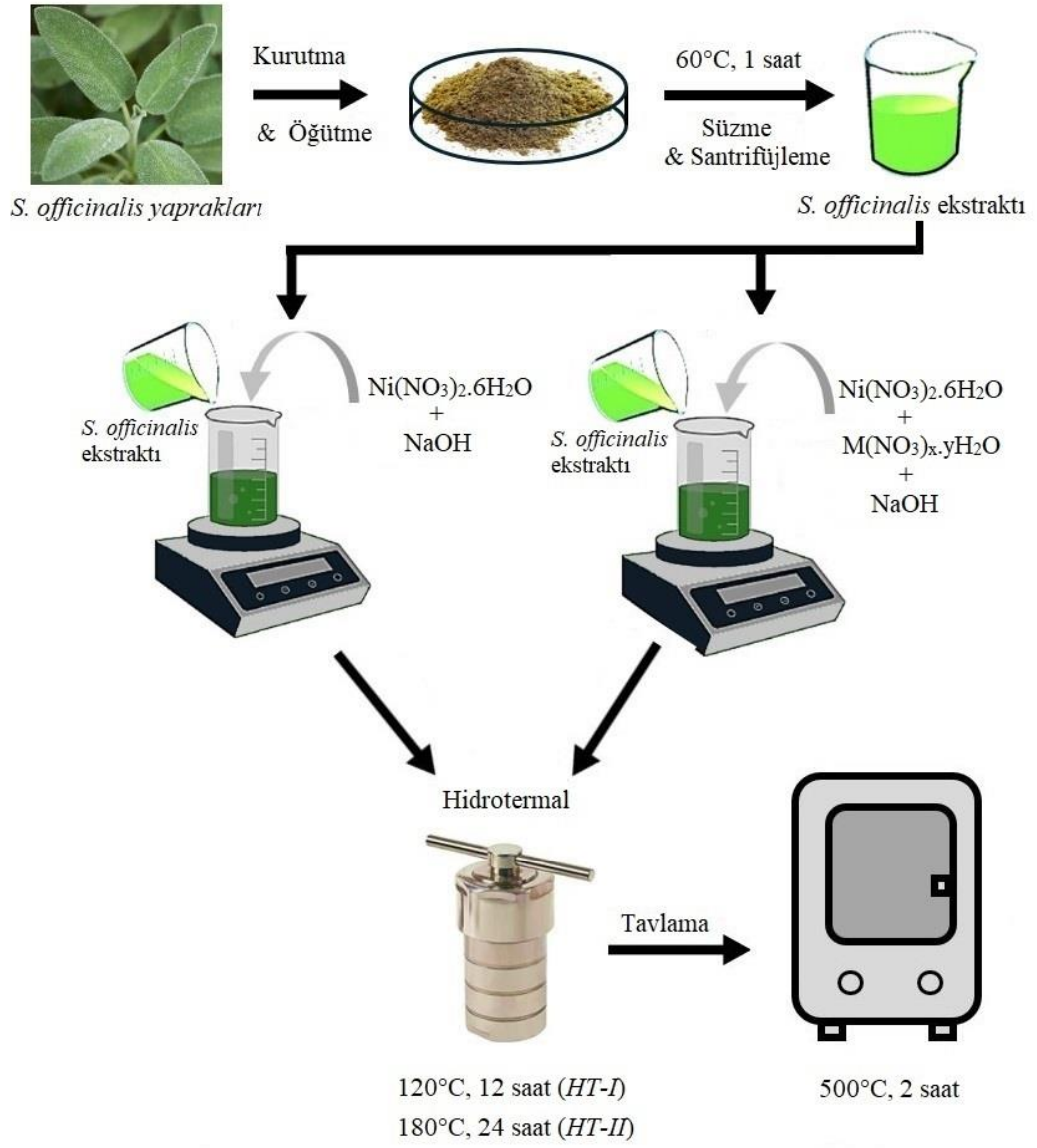
2.2.2. NiO NPlerin *S. officinalis* Aracılı Hidrotermal Sentezi

10 mL distile suda çözünmüş 7 mmol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi ile oda sıcaklığındaki 25 mL *S. officinalis* bitki ekstraktı manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılarak çözeltinin pH değeri 8'e ulaşınca kadar 0,1 M NaOH damla damla ilave edildi. Hidrotermal reaktöre aktarıldıktan sonra iki farklı çalışma şartı etüvde gerçekleştirildi. Tepkimenin tamamlanmasının ardından, hidrotermal reaktör oda sıcaklığına soğutuldu. Çökelti filtrasyon yoluyla ayrıldı.

Çökeltide olası kirlilikleri gidermek için birkaç kez saf su ile yıkandı ve 70°C, 24 saat etüvde kurutuldu. Kurutulmuş NiO tozu, daha sonra 2 saat boyunca 500°C'de tavlandı.

2.2.3. Nanokompozitlerin *S. officinalis* Aracılı Hidrotermal Sentezi

7 mmol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile 7 mmol $\text{M}(\text{NO}_3)_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (M=Fe, Co, Cu ve Zn) ayrı ayrı 10 ml distile su çözüldükten sonra çözeltiler birleştirildi. 30 dk manyetik karıştırıcıda karıştırılan metal tuzu çözeltileri 25 mL *S. officinalis* bitki ekstraktına ilave edilerek karıştırma işlemi devam ettirildi. NiO NP sentezi için yapılan işlemler tekrarlandı. Şekil 2.2'de NiO NP ve nanokompozitlerin sentez yöntemi gösterilmektedir.

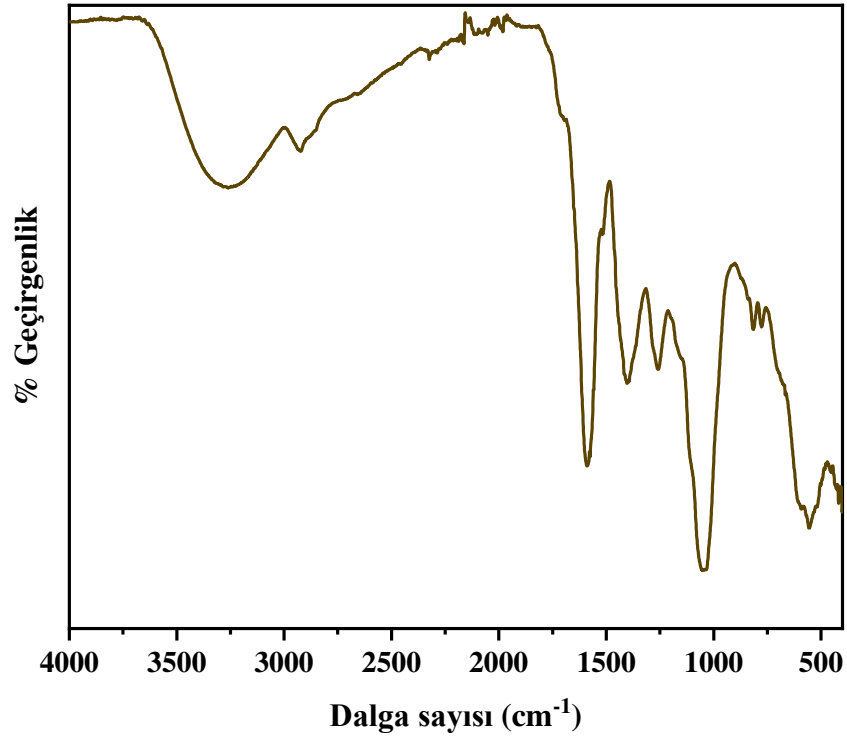


Şekil 2.2. NiO NP ve nanokompozitlerin sentez yönteminin şematik gösterimi.

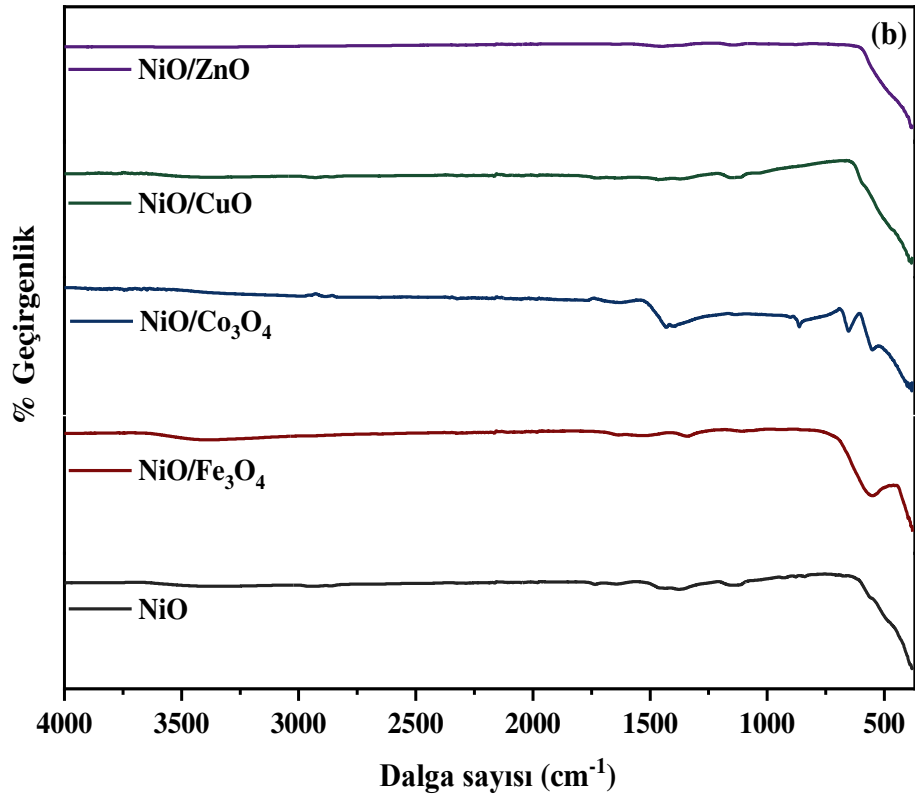
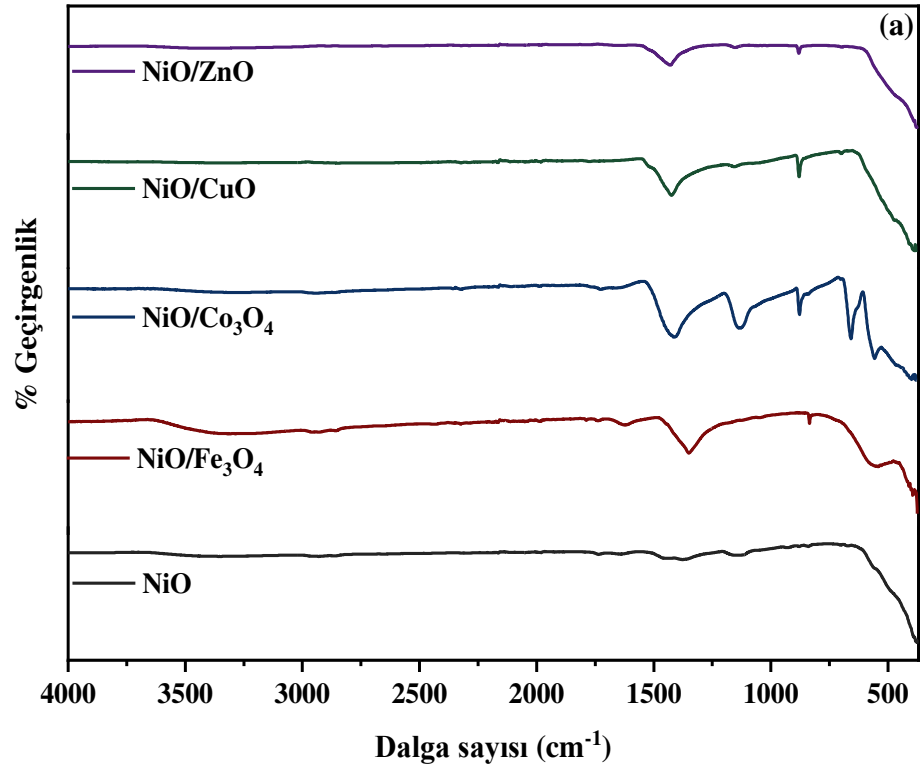
3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. FOURIER TRANSFORM INFRARED SPEKTROSKOPİ (FT-IR) ANALİZİ

S. officinalis yaprak ekstraktı, nanopartiküllerin indirgenmesi, stabilizasyonu ve capping ajanı olarak kullanılmaktadır. Ekstrakt içerisinde yer alan biyomoleküllerin fonksiyonel grupları, FT-IR analizi kullanılarak belirlendi. *S. officinalis*'in FT-IR spektrumu incelendiğinde 3300 cm^{-1} 'de görülen bant polifenollerin yapısındaki O-H germe titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca biyomoleküllerdeki -CH_3 gruplarının C-H germe titreşimi 2937 cm^{-1} 'de tespit edildi. Benzer şekilde, 1588 ve 1407 cm^{-1} 'de gözlenen bantlar C=O ve C=C fonksiyonel gruplarının gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. *S. officinalis*'in yapısında hidroksiflavonoidlerin C-O gerilme titreşimi 1261 cm^{-1} 'de gözlenirken, 1048 cm^{-1} 'deki bant primer alkollerin C-O gerilmesine karşılık gelmektedir. Ek olarak, 814 ve 775 cm^{-1} 'de gösterilen absorpsiyon bantları, ekstraktta bulunan polifenolik veya flavonoid bileşiklerle tutarlı olan =C-H bükülmesinden kaynaklanmaktadır [119].



Şekil 3.1. *Salvia officinalis* kuru ekstraktının FT-IR spekturumu.



Şekil 3.2. (a) *HT-I* (b) *HT-II* ile sentezlenen NiO NP ve nanokompozitlerin FT-IR spektrumları.

Şekil 3.2’de her iki yöntemle sentezlenen NiO NP ve NiO/Fe₃O₄, NiO/Co₃O₄, NiO/CuO ve NiO/ZnO nanokompozitlerin FT-IR spektrumları verilmiştir. *HT-I* ve *HT-II* ile sentezlenen nanobileşiklerin titreşim değerlerinde oldukça benzer sonuçlar elde edildi.

NiO NP FT-IR spektrumunda 1376, 1144 ve 379 cm⁻¹ dalga sayılarında titreşimler bulunmaktadır. 1376 ve 1144 cm⁻¹ sırasıyla C-H ve C-O bağlarının titreşimlerini temsil etmektedir [120]. Ni-O bağ titreşimleri 379 cm⁻¹’de görülmektedir.

NiO/Fe₃O₄ bileşiğinin FT-IR spektrumunda 3391, 1634, 1524, 1339, 1101, 547 ve 381 cm⁻¹ dalga sayılarında titreşimler bulunmaktadır. 3391 cm⁻¹ -OH fonksiyonel [121], 1639 cm⁻¹ ise O-H grubuna aittir. 1524, 1339, 1101 cm⁻¹ sırasıyla C=O, C-H ve C-O bağ titreşimleri ile ilişkilidir. 547 cm⁻¹ titreşim Fe³⁺-O bağına ait [122], 381 cm⁻¹’de ise M-O ve O-M-O (M=Ni²⁺ ve Fe²⁺) titreşim modlarına karşılık gelmektedir [123].

NiO/Co₃O₄ bileşiğinin FT-IR spektrumunda 1429, 863, 652, 552 ve 393 cm⁻¹ dalga sayılarında titreşimler bulunmaktadır. 1429 ve 863 cm⁻¹ gözlenen pikler sırasıyla alifatik ve aromatik C-H esneme, gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Bu titreşimler, indirgeyici ajan olarak kullanılan *S. officinalis*’in kimyasal bileşimindeki alkaloid bileşiklerin varlığından kaynaklanmaktadır [124]. 652 ve 552 cm⁻¹’de ortaya çıkan iki keskin pik, Co-O bağının parmak izi gerilme titreşimleridir; 552 cm⁻¹ Co₃O₄’ün oktahedral bölgesindeki Co³⁺’ten ve 652 cm⁻¹ ise tetrahedral bölgesindeki Co²⁺’den kaynaklanmaktadır [125]. Ayrıca, 393 cm⁻¹’deki pik NiO/Co₃O₄’daki Ni-O gerilme titreşimine atfedilir.

NiO/CuO bileşiğinin FT-IR spektrumunda gözlenen karakteristik pikler sırasıyla 1639, 1464, 1367, 1145 ve 384 cm⁻¹ karşılık gelmektedir. 1639 ve 1464 cm⁻¹ sırasıyla O-H grubunun ve alifatik C-H gerilme varlığına işaret etmektedir. 1367 cm⁻¹’deki keskin pik, alkan (CH₃ ve CH₂) grubunun C-H bandının deformasyon titreşimine atfedilir [126]. Öne çıkan 1145 cm⁻¹ bandı genellikle bitki özütlerinde bulunan fitokimyasalların tipik C-O gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir [120]. 384 cm⁻¹’de M-O ve O-M-O (M=Ni²⁺ ve Cu²⁺) titreşim modlarına ilişkilidir [123].

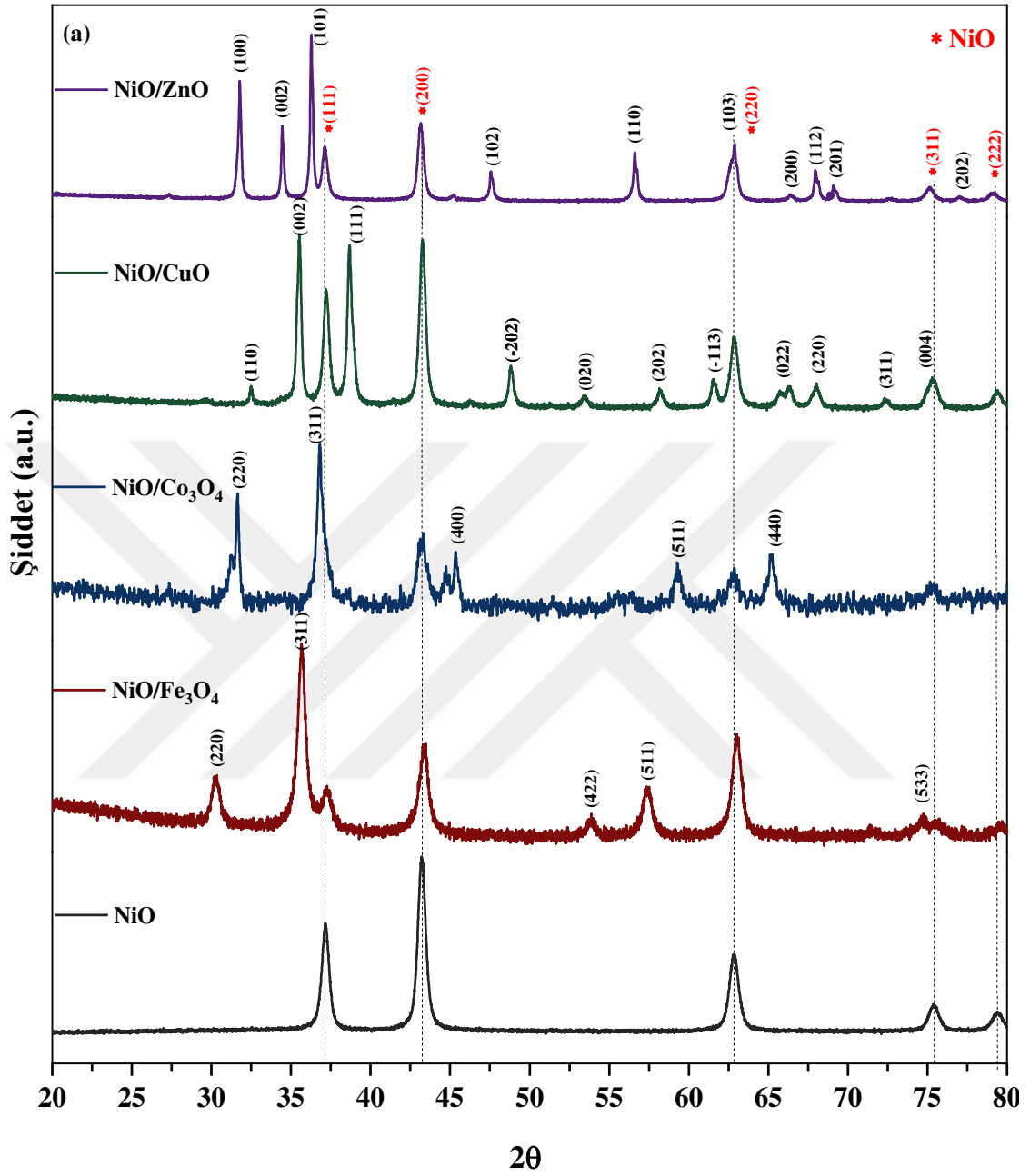
NiO/ZnO bileşiğinin FT-IR spektrumunda gözlenen karakteristik pikler sırasıyla 1446, 1143 ve 383 cm⁻¹ absorpsiyon bantlarına karşılık gelmektedir. 1464 cm⁻¹ alifatik C-H grubunun varlığına işaret etmektedir. 1143 cm⁻¹ bandı genellikle bitki özütlerinde bulunan fitokimyasalların tipik C-O gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir [120]. 383 cm⁻¹’de M-O ve O-M-O (M= Ni²⁺ ve Zn²⁺) titreşim modlarından kaynaklanmaktadır

[123]. NiO NP ve nanokompozitlerin FT-IR spektrum değerleri Çizelge 3.1’de özetlenmiştir.

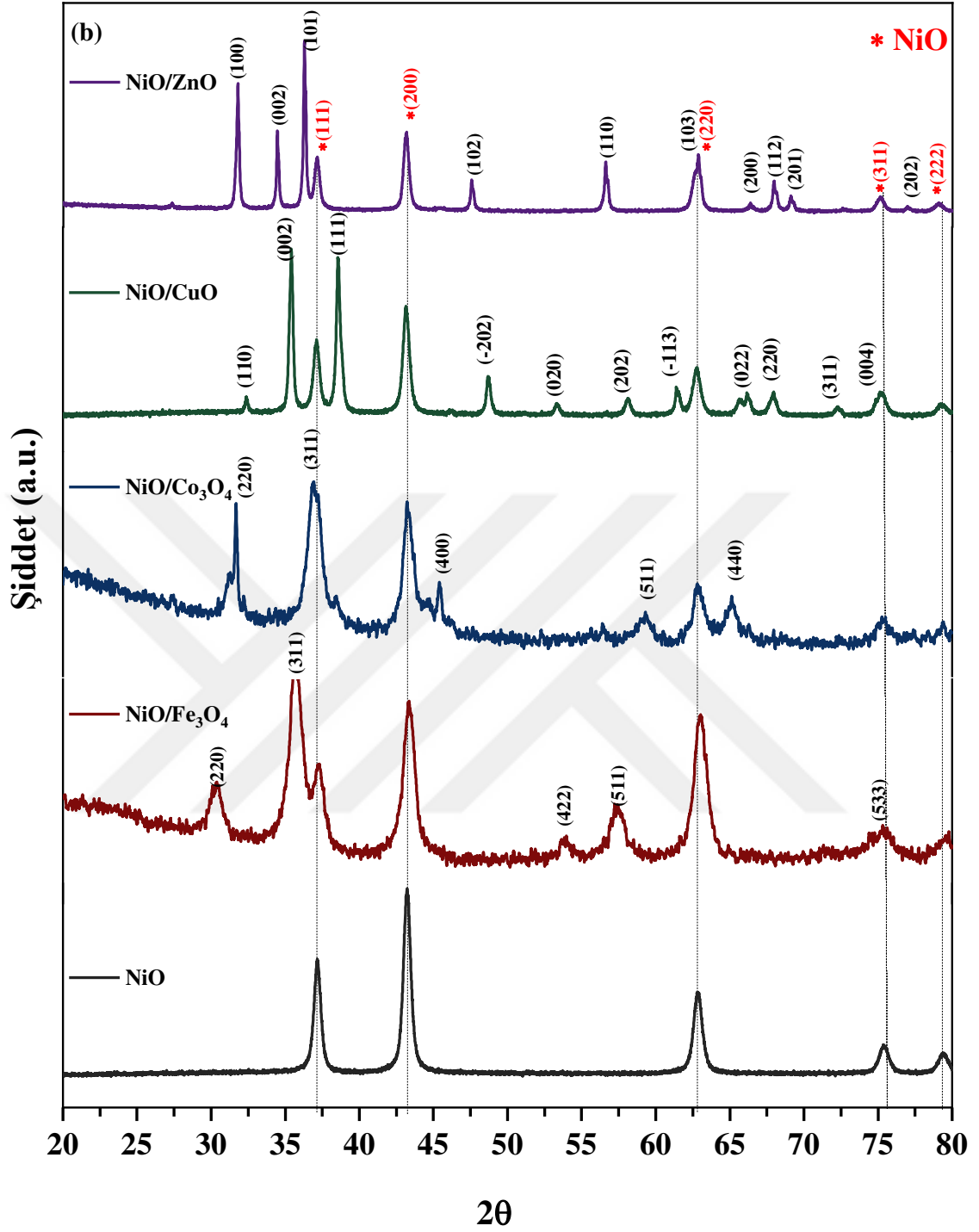
Çizelge 3.1. NiO NP ve nanokompozitlerin dalga sayısı ve titreşim grupları.

Titreşim grupları	Dalga sayısı (cm ⁻¹)				
	NiO	NiO/Fe ₃ O ₄	NiO/Co ₃ O ₄	NiO/CuO	NiO/ZnO
-OH	-	3391	-	-	-
O-H	-	1634	-	1639	-
C=O	-	1524	-	-	-
C-H (alifatik)	-	-	1429	1464	1446
C-H	1376	1339	-	1367	-
C-O	1144	1101	-	1145	1143
C-H (aromatik)	-	-	863	-	-
M²⁺-O (tetrahedral)	-	-	652	-	-
M³⁺-O (oktahedral)	-	547	552	-	-
M-O	379	381	393	384	383

3.2. TOZ X-IŞINLARI KIRINIM SPEKTROSKOPİ (PXRD) ANALİZİ



Şekil 3.3. (a) *HT-I* (b) *HT-II* ile sentezlenen NiO NP ve nanokompozitlerin PXRD spektrumları.



Şekil 3.3. (devam) (a) *HT-I* (b) *HT-II* ile sentezlenen NiO NP ve nanokompozitlerin PXRD spektrumları.

NiO NP ve NiO/Fe₃O₄, NiO/Co₃O₄, NiO/CuO ve NiO/ZnO nanokompozitlerin PXRD desenleri Şekil 3.3'te verilmiştir. NiO/Fe₃O₄ nanokompozitinin desenlerinde Fe₃O₄ bileşiğinin sırasıyla (220), (311), (422), (511) ve (533) düzlemlerine indekslenen 30.3°, 35.6°, 53.7°, 57.3° ve 74.5° 2θ değerlerinde pikler görülmektedir (JCPDS kart no. 19-

0629). Bu bulgular, Fe₃O₄ bileşiğinin yüzey merkezli kübik kafes (ymk) kristal yapısına sahip olduğunu göstermektedir [127]. NiO/Co₃O₄ nanokompozitinin PXRD desenlerinde kübik kristal yapı Co₃O₄ bileşiğinin sırasıyla (220), (311), (400), (511) ve (440) düzlemlerine indekslenen 31.2°, 36.7°, 44.7°, 59.2° ve 65.1° 2θ değerlerinde pikler görülmektedir (JCPDS kart no. 43-1003) [128]. NiO/CuO nanokompozitinin desenlerinde CuO bileşiğinin sırasıyla (110), (002), (111), (-202), (020), (202), (-113), (022), (220), (311) ve (004) düzlemlerine indekslenen 32.4°, 35.4°, 38.6°, 48.8°, 53.3°, 58.3°, 61.1°, 65.7°, 68.0°, 72.3° ve 75.4° 2θ değerlerinde pikler görülmektedir (JCPDS kart no. 45-0937). Bu bulgular, CuO bileşiğinin monoklinik tenorit kristal yapısına sahip olduğunu doğrulamaktadır [129]. NiO/ZnO nanokompozitinin PXRD desenlerinde hekzagonal wurtzite yapılı ZnO bileşiğinin sırasıyla (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201) ve (202) düzlemlerine indekslenen 31.7°, 34.4°, 36.2°, 47.5°, 56.6°, 62.8°, 66.4°, 67.9°, 69.1° ve 77.0° 2θ değerlerinde pikler görülmektedir (JCPDS kart no. 36-1451) [130, 131]. Tüm nanokompozitlerin 2θ değerlerinde bulunan kırınım pikleri 37.2°, 43.2°, 62.8°, 75.4° ve 79.3° kübik NiO'nun (111), (200), (220), (311) ve (222) düzlemlerine atanmıştır (JCPDS kart no. 04-0835) [132]. Bu bulgu Fe₃O₄, Co₃O₄, CuO ve ZnO ile birlikte NiO oluşumuna işaret ederek iki farklı fazın oluştuğunu kanıtlamaktadır. Ayrıca NiO NP ve sentezlenen tüm nanokompozitlerde de başka hiçbir ilave pik tespit edilmemiştir.

3.2.1. Scherrer Yöntemi

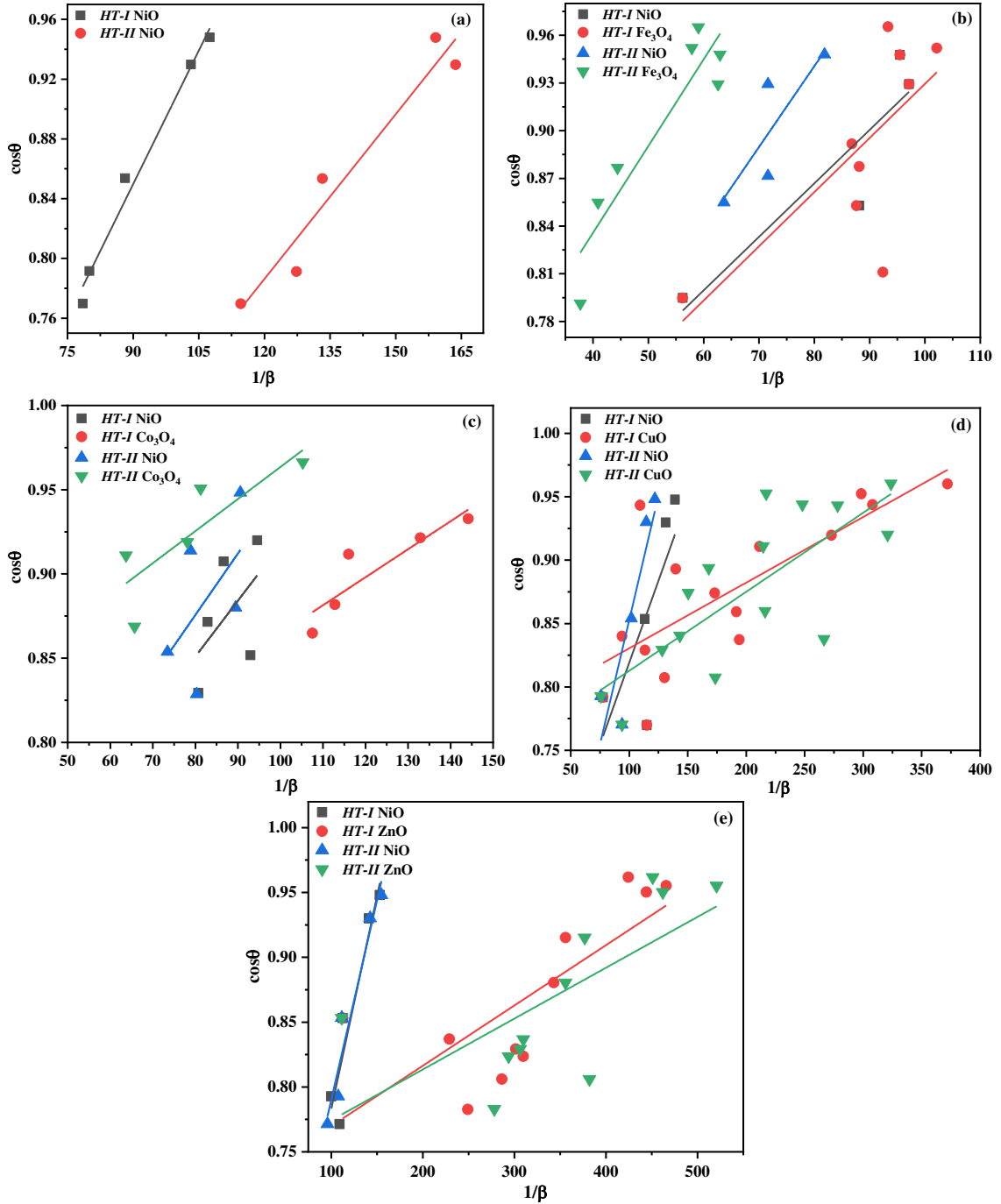
Nanomalzemelerin kristal boyutu genellikle boyut ve içsel gerinim etkisi nedeniyle kırınım piklerinin genişlemesine dayanan Scherrer formülü (Denklem (3.1)) kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$\beta_{hkl}^2 = \beta_{meas.}^2 - \beta_{inst.}^2 \quad (3.1)$$

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta} \quad (3.2)$$

Denklem (3.1)'de, ölçülen numunenin ($\beta_{meas.}$) ve cihazın ($\beta_{inst.}$) tam genişlik yarı maksimum (FWHM) değerlerini tanımlamaktadır (β_{hkl} her bir kırınım piki için). Denklem 3.2'de λ , kullanılan X-ışınlarının dalga boyu (CuK_α radyasyonu için 1,54 Å), θ pik konumu (Bragg açısı), D örneğin yüzeyine dik bir yönde ölçülen ortalama kristalit boyutu ve K genellikle 0,94 olarak alınan boyutsuz şekil faktörüdür [133].

Şekil 3.4’de NiO NP ve nanokompozitlerinin Scherrer denkleminde göre $\cos\theta-1/\beta$ grafiğine fit edilen lineer grafiğin y-kesişiminden kristalit boyutu hesaplanmaktadır.



Şekil 3.4. *HT-I* ve *HT-II* ile sentezlenen (a) NiO NP (b) NiO/Fe₃O₄ (c) NiO/Co₃O₄ (d) NiO/CuO ve (e) NiO/ZnO nanokompozitlerin Scherrer grafiği.

NiO NP ve NiO/Fe₃O₄, NiO/Co₃O₄, NiO/CuO ve NiO/ZnO nanokompozitlerinin Scherrer denklemi kullanılarak yapılan kristalit boyutu hesaplamalarında, *HT-I* ve *HT-II* çalışma şartları karşılaştırıldığında kristalit boyutlarının *HT-II* koşullarında daha küçük olduğu

tespit edilmiştir.

3.2.2. Williamson-Hall (W-H) Yöntemi

3.2.2.1. Düzgün Deformasyon Modeli (UDM)

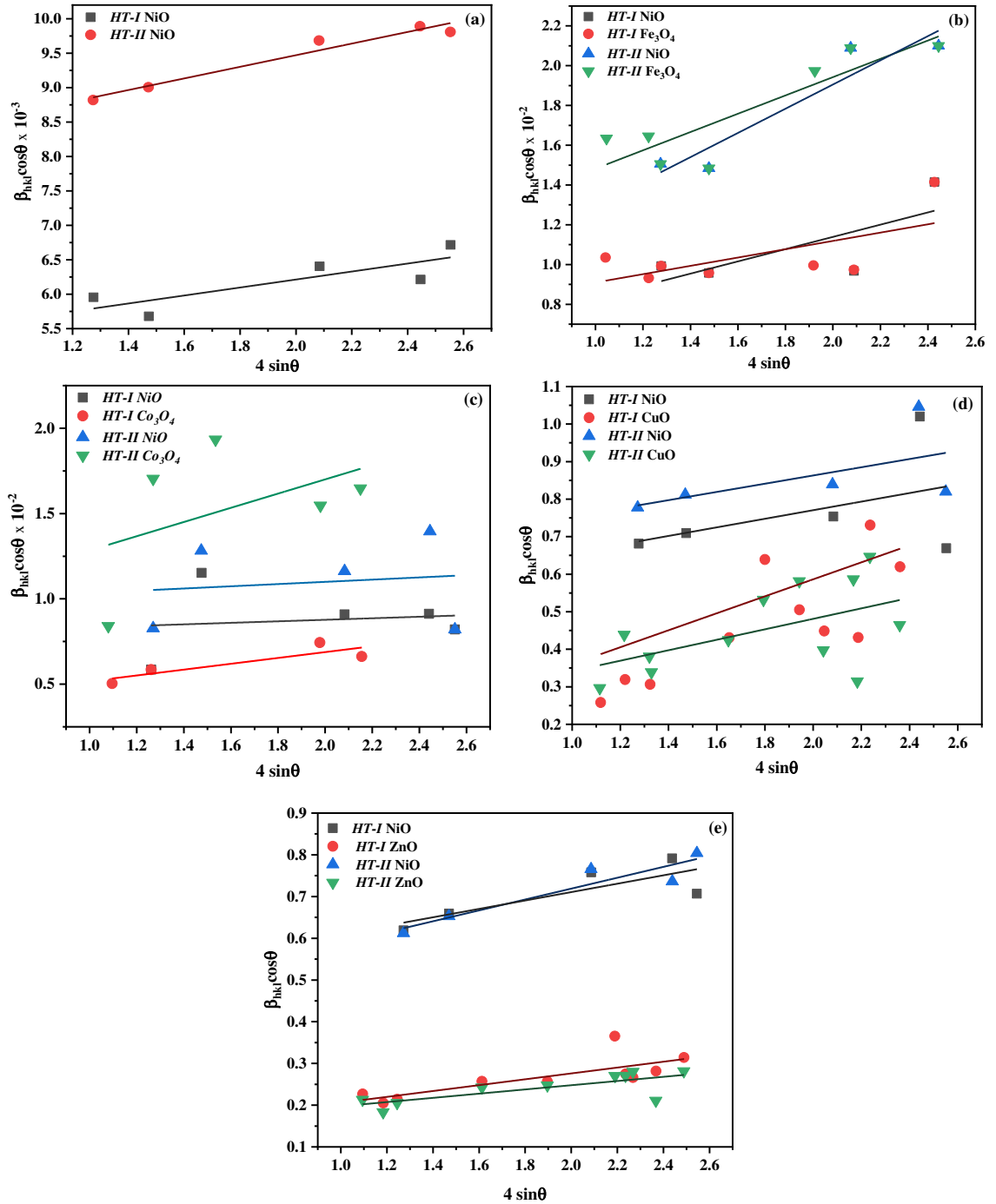
UDM, tüm kristalografik yönler boyunca tekdüze gerinim olduğunu varsayar. Başka bir deyişle, UDM gerilimi izotropik olarak ele alır ve bu da XRD desenindeki fiziksel genişlemeyi etkiler [134]. Bu nedenle, genişleme (β_{hkl}) Denklem (3.3)'teki gibi yazılabilir.

$$\beta_{hkl} = \beta_{\text{meas.}} - \beta_{\text{inst.}} \quad (3.3)$$

Denklem (3.4)'e göre D_{UDM} (kristalit boyutu) ve ε (mikro gerinim) hesaplanır [135].

$$\beta_{hkl} \cos \theta = \frac{\kappa \lambda}{D} + 4 \varepsilon \sin \theta \quad (3.4)$$

Şekil 3.5'te NiO NP ve nanokompozitlerin UDM formülüne göre $\beta_{hkl} \cos \theta - 4 \sin \theta$ grafiğine fit edilen lineer grafiğin y-kesişiminden kristalit boyutu (D_{UDM}), eğiminden ise mikro gerinim (ε) hesaplanmaktadır [136].



Şekil 3.5. *HT-I* ve *HT-II* ile sentezlenen (a) NiO NP (b) NiO/Fe₃O₄ (c) NiO/Co₃O₄ (d) NiO/CuO ve (e) NiO/ZnO nanokompozitlerin UDM modeli W-H analizi.

UDM modeline göre yapılan analizlerde, *HT-I* ve *HT-II* çalışma koşulları karşılaştırıldığında kristalit boyutunun *HT-II* şartlarında küçüldüğü ve buna bağlı olarak mikro gerinimlerin arttığı tespit edilmiştir. Kristalit boyutunun azalması, malzeme içerisinde atomik düzeyde daha fazla elastik deformasyonun meydana geldiğini ve kristal yapının daha yoğun bir şekilde deformasyona uğradığını göstermektedir.

3.2.2.2. Düzgün Gerilme (Stress) Deformasyon Modeli (USDM)

USDM modelinde kafes deformasyon gerilmesinin tüm kristalografik yönler için tekdüze olduğu kabul edilir ve parçacıklarda küçük bir gerilmenin var olduğu varsayılır. Gerilmenin pozitif değerli olması çekme gerilmesi, negatif değerli olması ise basma gerilmesi etkisi altında olduğunu göstermektedir [137, 138]. Gerilme (σ) ve ε arasındaki ilişki Denklem (3.5)'de verilen Hooke yasası ile açıklanmaktadır. Burada orantı sabiti Young modülüdür (Y_{hkl}) [139].

$$\sigma = \varepsilon Y_{hkl} \quad (3.5)$$

Denklem (3.6, 3.7 ve 3.8)'de Y_{hkl} , S_{ij} (elastik bileşenler) kullanılarak hesaplanmıştır [139]. Kübik sistem için [139];

$$\frac{1}{Y_{hkl}} = S_{11} - 2 \left[(S_{11} - S_{12}) - \frac{1}{2} S_{44} \right] \left[\frac{h^2 k^2 + k^2 l^2 + l^2 h^2}{h^2 + k^2 + l^2} \right] \quad (3.6)$$

Kübik yapıli NiO, Fe₃O₄ ve Co₃O₄ NP için S_{11} , S_{12} ve S_{44} değerleri Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. NiO, Fe₃O₄ ve Co₃O₄ NP için S_{11} , S_{12} ve S_{44} değerleri.

	S_{11} (TPa) ⁻¹	$-S_{12}$ (TPa) ⁻¹	S_{44} (TPa) ⁻¹	Ref.
NiO	6,14	2,12	14,76	[140]
Fe₃O₄	8,2	1,9	21,1	[141]
Co₃O₄	4,99	2,36	14,08	[142]

Hekzagonal sistem için [139];

$$Y_{hkl} = \frac{\left[h^2 + \frac{(h+2k)^2}{3} + \left(\frac{al}{c} \right)^2 \right]^2}{S_{11} \left(h^2 + \frac{(h+2k)^2}{3} \right)^2 + S_{33} \left(\frac{al}{c} \right)^4 + (2S_{13} + S_{44}) \left(h^2 + \frac{(h+2k)^2}{3} \right) \left(\frac{al}{c} \right)^2} \quad (3.7)$$

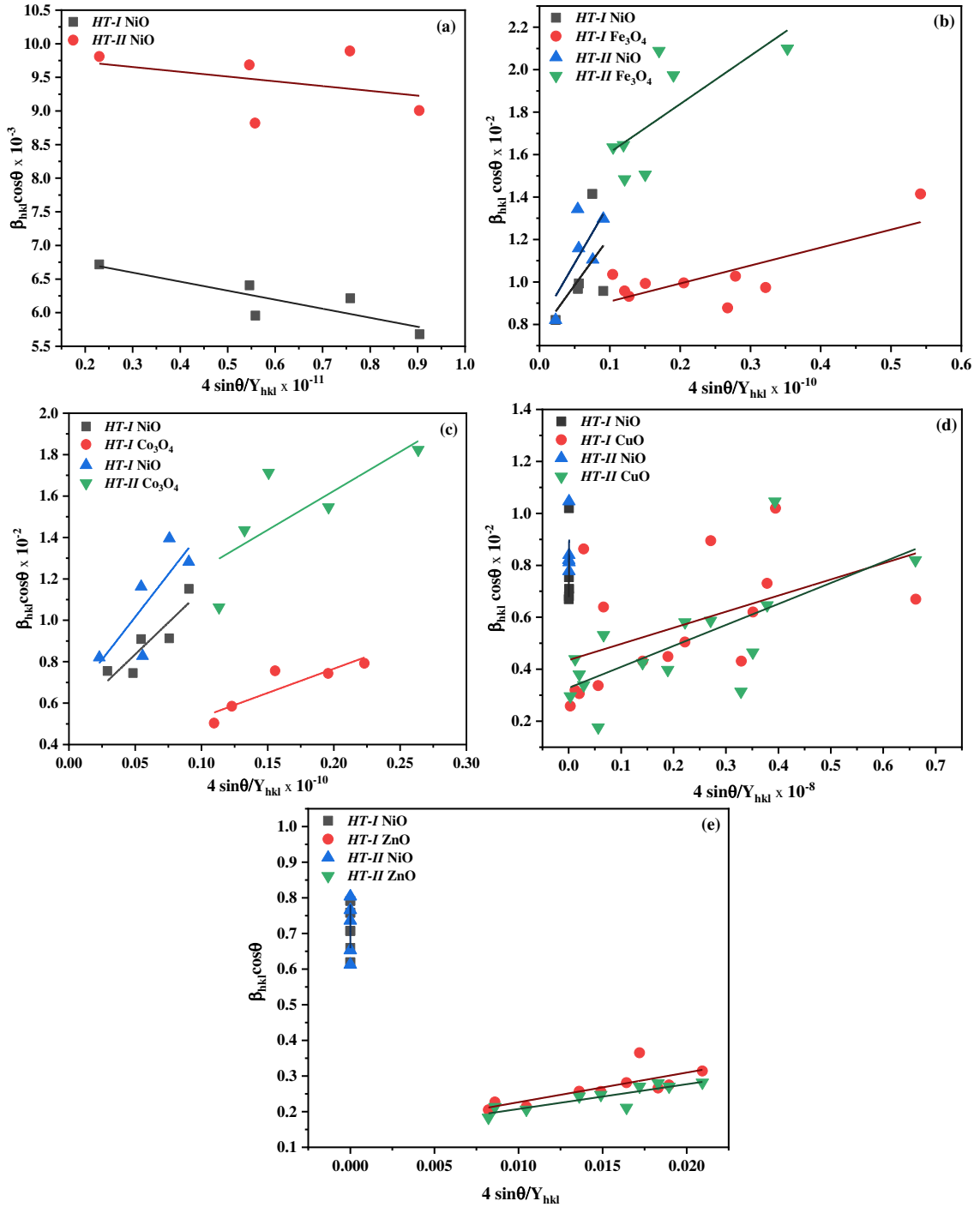
Burada “a” ve “c” kafes parametreleridir ve ZnO S_{11} , S_{13} , S_{33} ve S_{44} değerleri sırasıyla 7,85, -2,20, 6,94 ve 23,57 (TPa)⁻¹'dir [143].

Monoklinik sistem için [144];

$$\frac{1}{Y_{hkl}} = h^4 S_{11} + 2h^2 k^2 S_{12} + 2h^2 l^2 S_{13} + 2h^3 l S_{15} + k^4 S_{22} + 2h^2 l^2 S_{23} + 2hk^2 l S_{25} + l^4 S_{33} + 2hl^3 S_{35} + k^2 l^2 S_{44} + 2hk^2 l S_{46} + h^2 l^2 S_{55} + h^2 k^2 S_{66} \quad (3.8)$$

CuO'e ait S_{11} , S_{22} , S_{33} , S_{44} , S_{55} , S_{66} , S_{12} , S_{13} , S_{15} , S_{23} , S_{25} , S_{35} ve S_{46} değerleri sırasıyla 13.52, 23.17, 54.95, 49.36, 49.17, 17.73, -12.55, -1.44, -1.84, -1.43, 7.86, 6.32 ve 1.00 (TPa)⁻¹'dir [145].

Şekil 3.6’da NiO NP ve nanokompozitlerin $\beta_{hkl}\cos\theta-4\sin\theta/Y_{hkl}$ USDM formülüne göre fit edilen lineer grafiğin y-kesişiminden kristalit boyutu (D_{USDM}), eğiminden ise gerilme (σ) hesaplanmaktadır.



Şekil 3.6. *HT-I* ve *HT-II* ile sentezlenen (a) NiO NP (b) NiO/Fe₃O₄ (c) NiO/Co₃O₄ (d) NiO/CuO ve (e) NiO/ZnO nanokompozitlerin USDM modeli W-H analizi.

USDM modeline göre yapılan analizlerde, *HT-I* ve *HT-II* çalışma şartları karşılaştırıldığında, her iki koşulda da kristalit boyutunun küçüldüğü ve mikro gerilim ile

gerilmenin arttığı gözlemlenmiştir. Bu sonuçlara göre, kristalit boyutunun azalması, malzeme içindeki atomik düzenlemelerin sıkışmasına ve mikro yapısal düzensizliklerin artmasından dolayı mikro gerinim ve gerilme değerlerinde artışa yol açtığı tespit edilmiştir. Ayrıca, NiO NP ve NiO/ZnO nanokompozitlerinde NiO fazındaki mikro gerinim ve gerilme değerlerinin her iki çalışma şartında da negatif çıktığı tespit edilmiştir. Bu negatif değerler, NiO fazının basma gerilmesine sahip olduğunu ve faz içerisindeki atomik düzeydeki deformasyonların sıkıştırma yönünde gerçekleştiğini göstermektedir. Negatif mikro gerinim ve gerilme, kristal yapıdaki sıkıştırmanın gerilme altındaki etkilerini işaret ederken, pozitif değerler genellikle çekme gerilmesiyle ilişkilidir. Bu durum, her iki çalışma şartında da malzemenin benzer şekilde basma gerilmesi altında olduğunu ve kristalitlerin sıkıştırma yönünde deformasyona uğradığını ortaya koymaktadır.

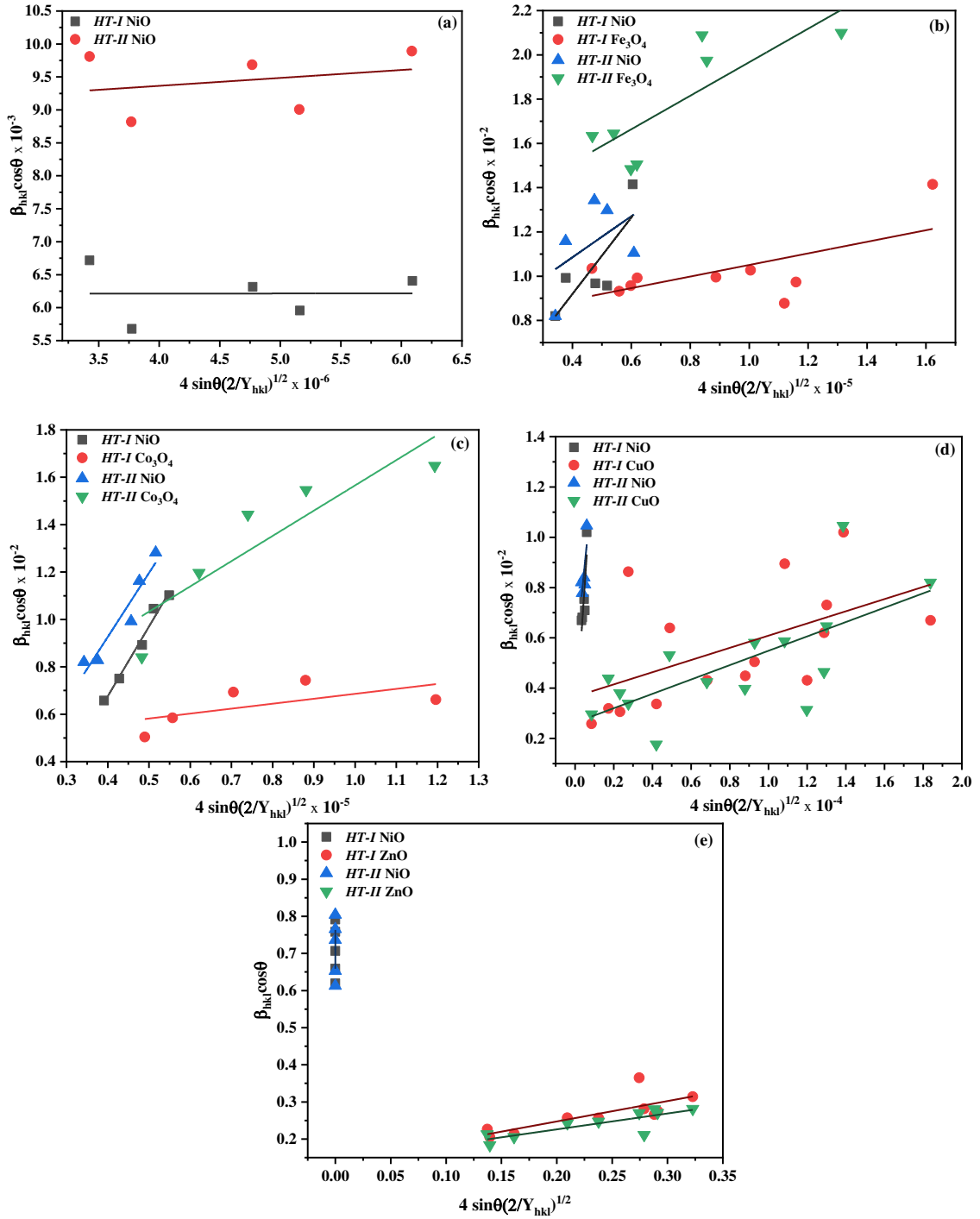
3.2.2.3. Düzgün Deformasyon Enerji Yoğunluğu Modeli (UDEDM)

UDEDM modeli kristalin enerji yoğunluğunu belirlemek için kullanılmaktadır. UDM'ye göre, kristallerin homojen ve izotropik bir yapıya sahip olduğu varsayılır; ancak, birçok durumda, homojenlik ve izotropi varsayımı doğru değildir. Ayrıca, u_{ed} (birim hacim başına enerji) enerji yoğunluğu dikkate alındığında, gerilme-şekil değiştirme ilişkisiyle ilişkili orantılılık sabitleri bağımsız değildir. Hooke yasasını takip eden elastik bir sistem için, gerilmenin bir fonksiyonu olarak u_{ed} , Denklem (3.9)'daki gibi hesaplanır;

$$\beta_{hkl}\cos\theta = \left(\frac{K\lambda}{D}\right) + \left(4 \sin\theta \left(\frac{2u_{ed}}{Y_{hkl}}\right)^{1/2}\right) \quad (3.9)$$

Şekil 3.7'de NiO NP ve nanokompozitlerin $\beta_{hkl}\cos\theta - 4 \sin\theta(2/Y_{hkl})^{1/2}$ grafiği çizildiğinde fit edilen lineer y-eksenini kestiği noktada kristalit büyüklüğü (D_{UDEDM}), grafiğin eğiminden enerji yoğunluğu (u_{ed}), Denklem 3.5 kullanılarak gerilme (σ) hesaplanmaktadır. Nanobileşiklerin UDEDM modeline göre mikro gerinimin (ϵ) hesaplaması Denklem (3.10)'a göre yapılmaktadır [146].

$$u_{ed} = \frac{\epsilon^2 Y_{hkl}}{2} \quad (3.10)$$



Şekil 3.7. *HT-I* ve *HT-II* ile sentezlenen a) NiO NP (b) NiO/Fe₃O₄ (c) NiO/Co₃O₄ (d) NiO/CuO ve (e) NiO/ZnO nanokompozitlerin UDEDM modeli W-H analizi.

UDEDM modeline göre yapılan hesaplamalarda, *HT-I* ve *HT-II* çalışma şartları karşılaştırıldığında, *HT-II* koşullarında kristalit boyutunun küçüldüğü, enerji yoğunluğunun yüksek olduğu, ayrıca gerilme ve mikro gerinim değerlerinin arttığı tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre, kristalit boyutunun küçülmesi, enerji yoğunluğunun artmasına ve bu artışa bağlı olarak elastik deformasyonların da yükselmesine neden

olmaktadır. Küçük kristalit boyutları, malzemede daha yüksek enerji yoğunluğu ve bu nedenle daha yüksek gerilme ve mikro gerinim değerleri ile ilişkilidir. Bu bağlamda, *HT-II* koşullarında malzemenin iç yapısında daha fazla enerji birikimi ve elastik deformasyon tespit edilmiştir. Çizelge 3.3 ve 3.4'te *HT-I* ve *HT-II* ile sentezlenen Scherrer ve W-H yöntemine göre hesaplanan D, ϵ , σ , u_{ed} yapısal parametreleri gösterilmektedir.

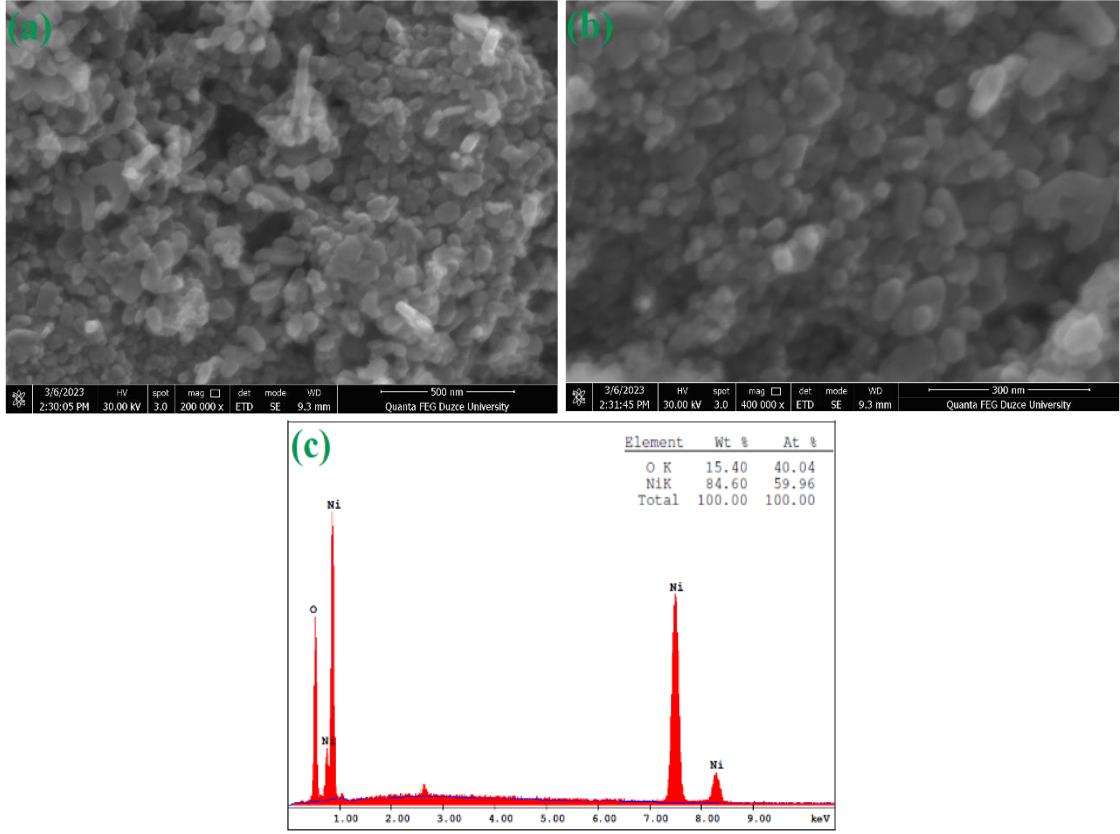
Çizelge 3.3. *HT-I* ile sentezlenen nanobileşiklerin D, ϵ , σ , u_{ed} yapısal parametreleri

	Faz	Scherrer metod	Williamson-Hall metod								
			UDM			USDM			UEDM		
			D (nm)	D (nm)	ϵ 10 ⁻³	D (nm)	ϵ 10 ⁻³	σ (GPa)	D (nm)	ϵ 10 ⁻³	σ (GPa)
NiO	NiO	24,07	28,68	0,58	20,69	-0,58	-0,13	23,32	0,35	35	2,6
NiO/Fe ₃ O ₄	NiO	27,11	27,69	3,08	19,16	2,0	0,45	23,80	2,74	40	3,01
	Fe ₃ O ₄	24,60	20,66	2,09	17,57	0,84	0,08	18,35	2,16	65	8,5
NiO/Co ₃ O ₄	NiO	24,75	18,38	0,44	24,38	2,05	0,47	26,10	2,49	57,5	23,75
	Co ₃ O ₄	20,74	21,20	1,71	30,25	2,34	0,23	25,20	0,93	62,7	20,47
NiO/CuO	NiO	31,44	26,72	1,04	23,28	4,1	0,15	29,62	2,39	22	61,7
	CuO	25,84	38,1	1,26	44,15	1,07	0,23	55,06	0,18	51	57,5
NiO/ZnO	NiO	31,83	28,5	1,01	20,48	-0,18	-0,79	27,64	1,16	30,5	85,4
	ZnO	40,02	56,5	0,7	51,2	0,65	0,08	54,9	0,58	0,67	101

Çizelge 3.4. *HT-II* ile sentezlenen nanobileşiklerin D, ϵ , σ , u_{ed} yapısal parametreleri.

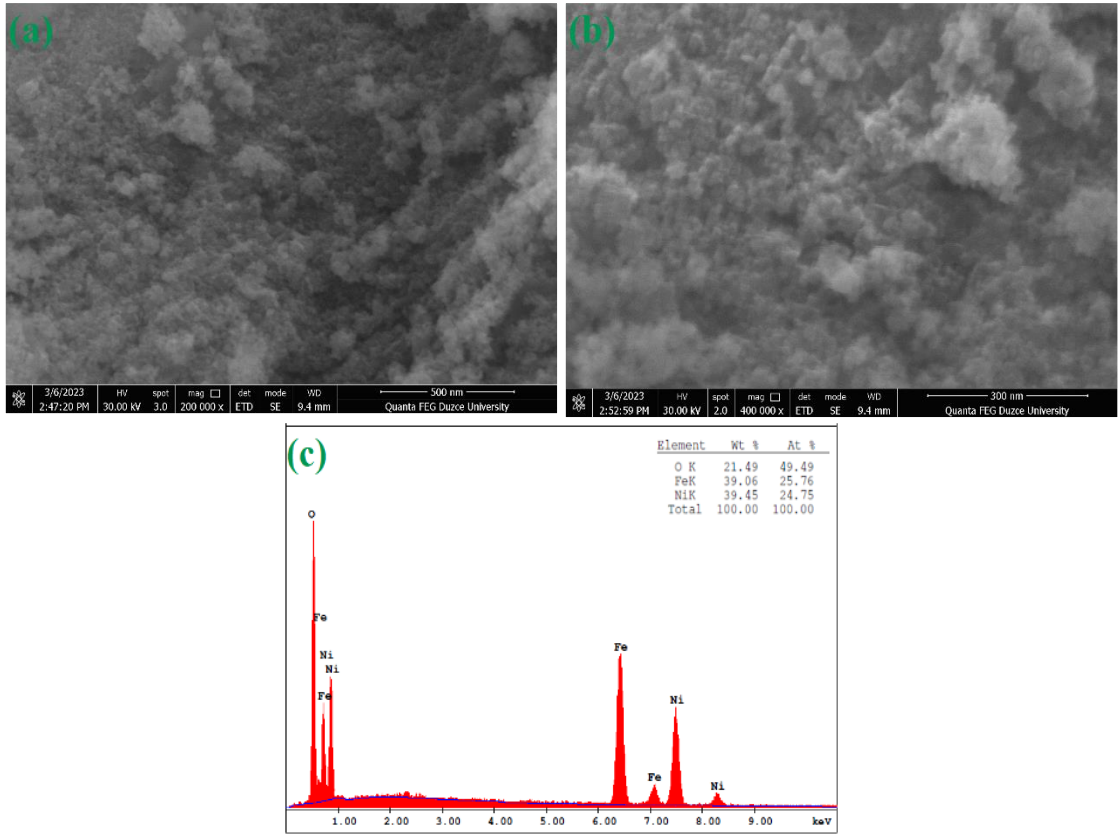
	Faz	Scherrer metod	Williamson-Hall metod								
			UDM			USDM			UEDM		
			D (nm)	D (nm)	ϵ 10 ⁻³	D (nm)	ϵ 10 ⁻³	σ (GPa)	D (nm)	ϵ 10 ⁻³	σ (GPa)
NiO	NiO	20,52	18,61	0,84	14,67	-0,30	-0,07	16,31	0,50	75	14,5
NiO/Fe ₃ O ₄	NiO	24,22	21,05	4,09	18,03	2,49	0,57	20,28	5,12	110	13,7
	Fe ₃ O ₄	23,44	14,17	4,6	10,47	2,28	0,13	11,97	6,38	145	28,2
NiO/Co ₃ O ₄	NiO	23,09	14,93	0,65	23,98	4,6	0,82	23,86	3,20	67,5	71,08
	Co ₃ O ₄	18,73	16,70	4,16	17,66	3,3	1,26	16,65	2,02	77	77,78
NiO/CuO	NiO	25,04	22,49	1,1	18,57	11,3	1,57	24,26	3,32	53	80,4
	CuO	18,59	21,69	1,39	23,29	8,07	0,62	26,57	0,22	74	82,7
NiO/ZnO	NiO	19,86	21,62	1,3	17,60	-3,5	-0,08	19,89	1,3	35,7	90,4
	ZnO	19,70	22,51	0,9	24,94	0,74	0,10	23,44	0,65	0,88	108,3

3.3. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOP (SEM) ANALİZİ



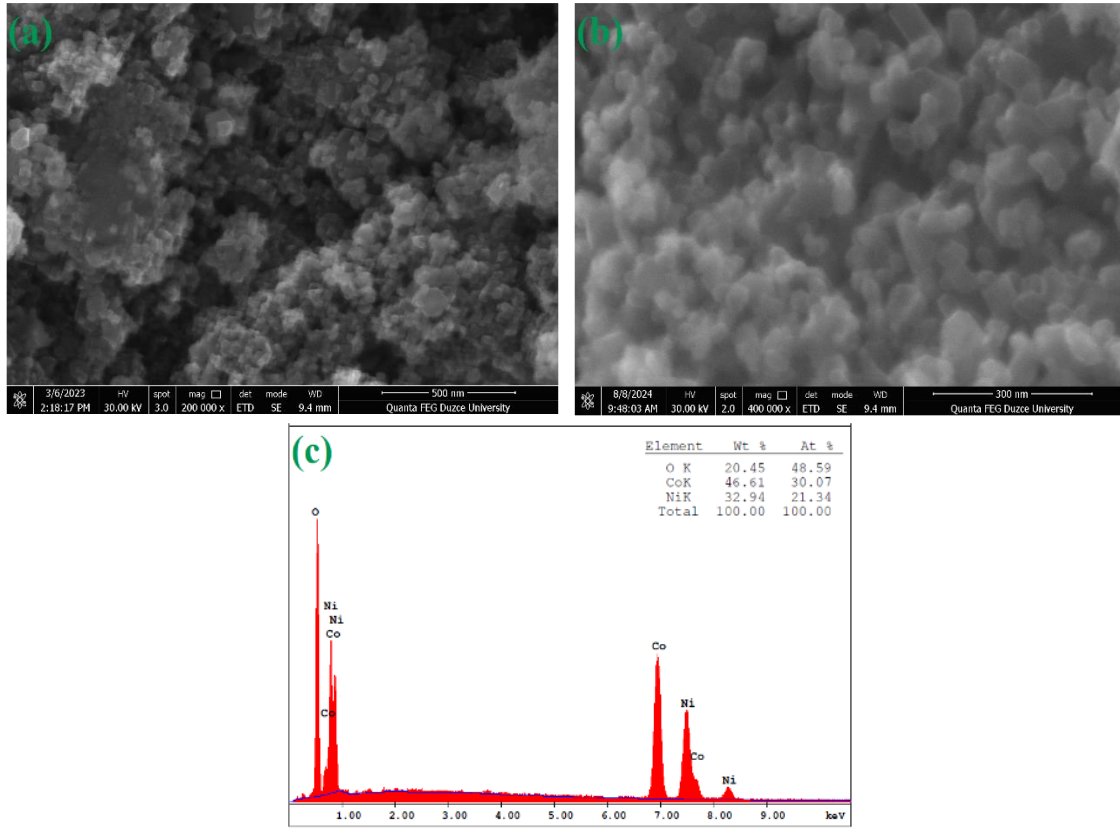
Şekil 3.8. *HT-I* ile sentezlenen NiO NP'lerine ait farklı boyutlardaki (a) 500 nm (b) 300 nm SEM görüntüleri (c) EDX spektrumu.

Şekil 3.8 (a, b)'de *HT-I* ile yeşil hidrotermal sentezlenen NiO NP'lerin farklı büyütme ölçeklerindeki SEM görüntülerini göstermektedir. NiO NP'lerin boyutları 20-60 nm arasında değişen heterojen dağılımlı küresel ve düşük yığılmaya sahip partiküllerin olduğu belirlendi. Şekil 3.8(c)'de verilen NiO NP'lerin EDX spektrumunda Ni ve O atom yüzdeleri sırasıyla %59,96 ve %40,04 olduğu ve yapıda Ni ve O atomlarından başka herhangi bir safsızlık olmadığı tespit edildi.



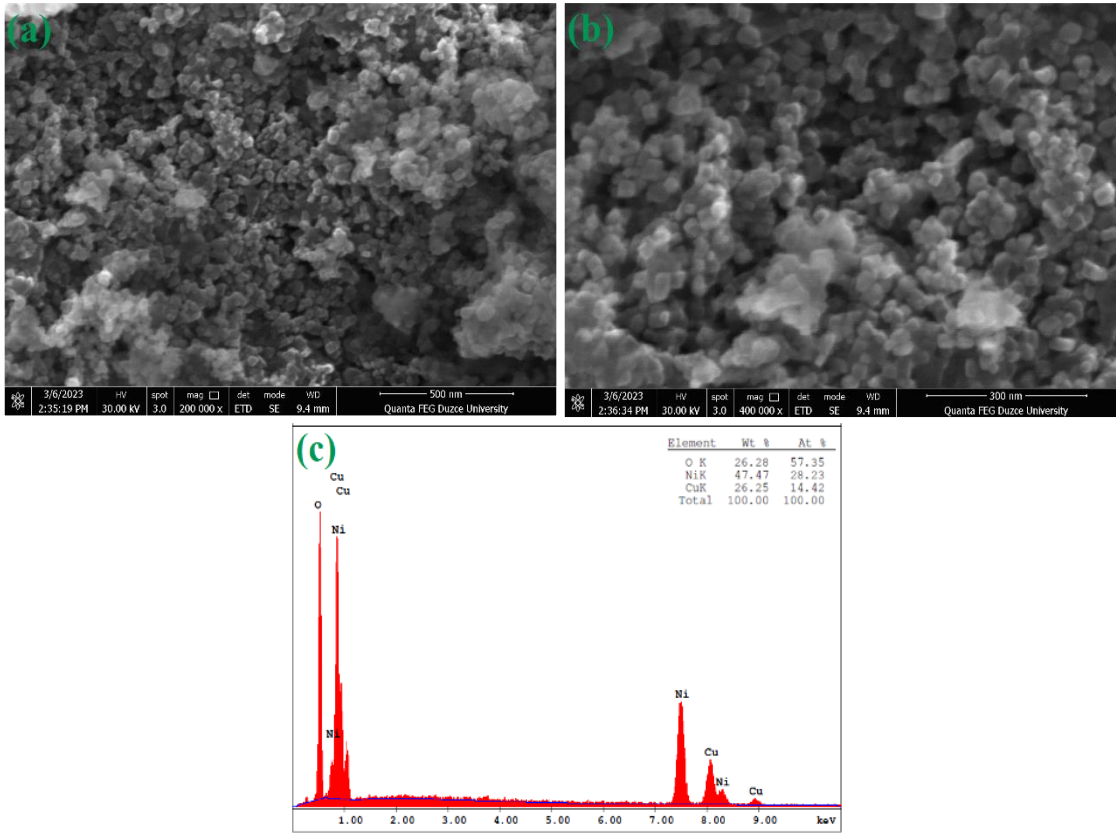
Şekil 3.9. *HT-I* ile sentezlenen NiO/Fe₃O₄ nanokompozitinin ait farklı boyutlardaki (a) 500 nm (b) 300 nm SEM görüntüleri (c) EDX spektrumu.

NiO/Fe₃O₄ nanokompozitinin Şekil 3.9(a, b)'deki SEM görüntülerinde belirli bir partikül şekli olmadığı için boyutları net ölçülememiştir. Ayrıca düşük oranda yığılma meydana gelmiştir. Şekil 3.9(c)'de verilen NiO/Fe₃O₄ nanokompozitinin EDX spektrumunda yapıda herhangi bir safsızlık olmadığı, Ni, Fe ve O atom yüzdeleri sırasıyla %24,75, %25,76 ve %49,49 olduğu tespit edildi.



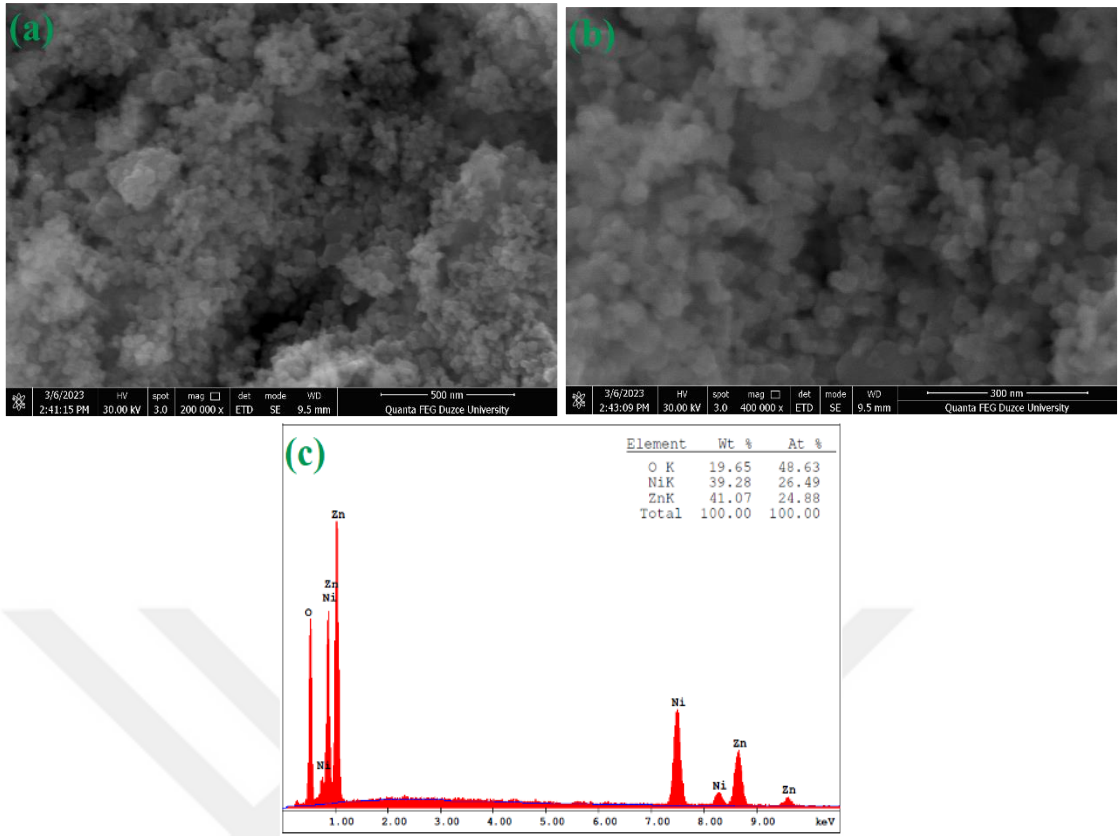
Şekil 3.10. *HT-I* ile sentezlenen NiO/Co₃O₄ nanokompozitinin ait farklı boyutlardaki (a) 500 nm (b) 300 nm SEM görüntüleri (c) EDX spektrumu.

HT-I ile sentezlenen NiO/Co₃O₄ nanokompozitinin yüzey morfolojisi belirlenmesi için alınan SEM görüntüleri Şekil 3.10(a, b)'de verilmiştir. Yüksek aglomerasyona ve heterojen boyutlara sahip nanokompozitin partikül boyutları 55-75 nm aralığında olduğu belirlendi. Şekil 3.10(c)'de verilen NiO/Co₃O₄ nanokompozitinin EDX analiz sonucunda Ni, Co ve O atom yüzdeleri sırasıyla %21,34, %30,07 ve %48,59 olduğu belirlendi. Ayrıca yapıda safsızlık olmadığı görülmektedir.



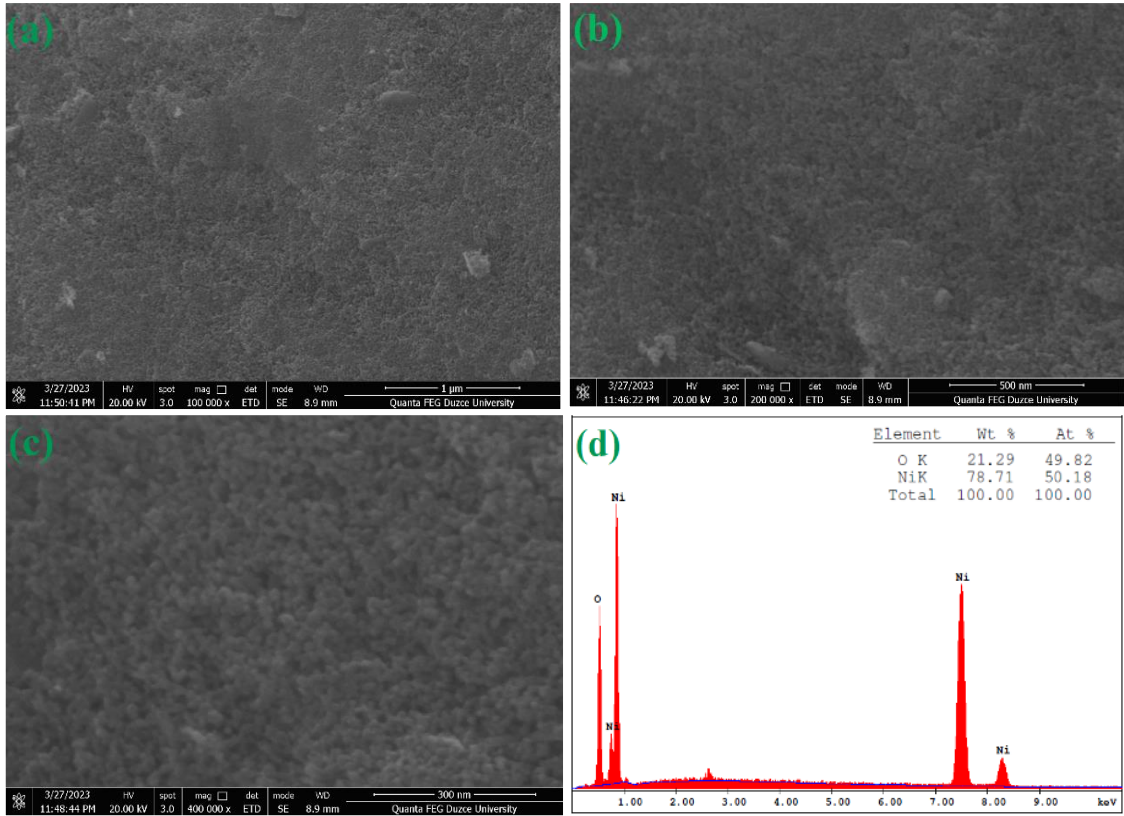
Şekil 3. 11. *HT-I* ile sentezlenen NiO/CuO nanokompozitinin ait farklı boyutlardaki (a) 500 nm (b) 300 nm SEM görüntüleri (c) EDX spektrumu.

Şekil 3.11(a, b)'deki SEM görüntülerinde *HT-I* ile sentezlenen NiO/CuO nanokompozitinin boyutları 12-24 nm aralığında küp şekline benzeyen partiküllerde yığılmanın meydana geldiğini göstermektedir. NiO/CuO nanokompozitinin EDX spektrumu Şekil 3.11(c)'de verilmiştir. Ni, Cu ve O atom yüzdeleri sırasıyla %28,23, %14,42 ve %57,35 olduğu, yapıda safsızlık olmadığı tespit edildi.



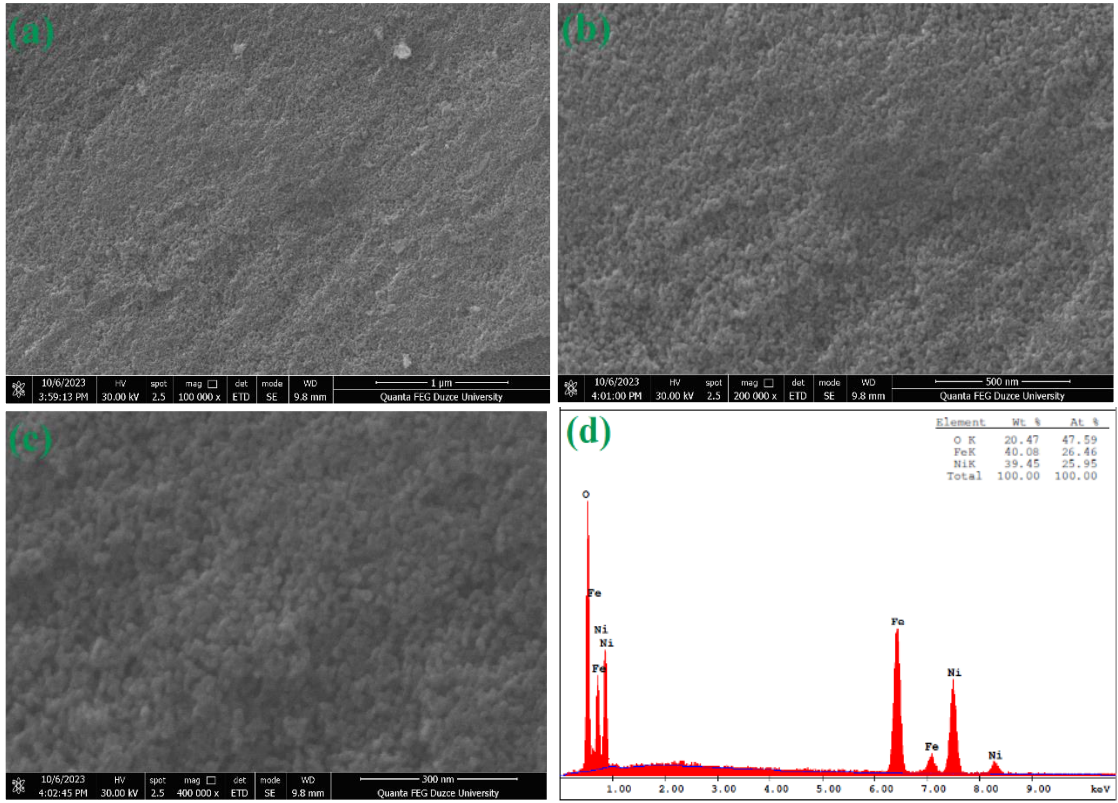
Şekil 3.12. *HT-I* ile sentezlenen NiO/ZnO nanokompozitinin ait farklı boyutlardaki (a) 500 nm (b) 300 nm SEM görüntüleri (c) EDX spektrumu.

HT-I ile sentezlenen NiO/ZnO nanokompozitinin Şekil 3.12(a, b)'de verilen SEM görüntülerinde NiO/CuO nanokompoziti gibi küp şekline benzer ve yüksek aglomerasyona sahip, 18-21 nm boyut aralıklı partikülleri olduğu tespit edildi. Şekil 3.12(c)'de verilen NiO/ZnO nanokompozitinin EDX spektrumunda yapıda herhangi bir safsızlık olmadığı, Ni, Zn ve O atom yüzdeleri sırasıyla %26,49, %24,88 ve %48,63 olduğu tespit edildi.



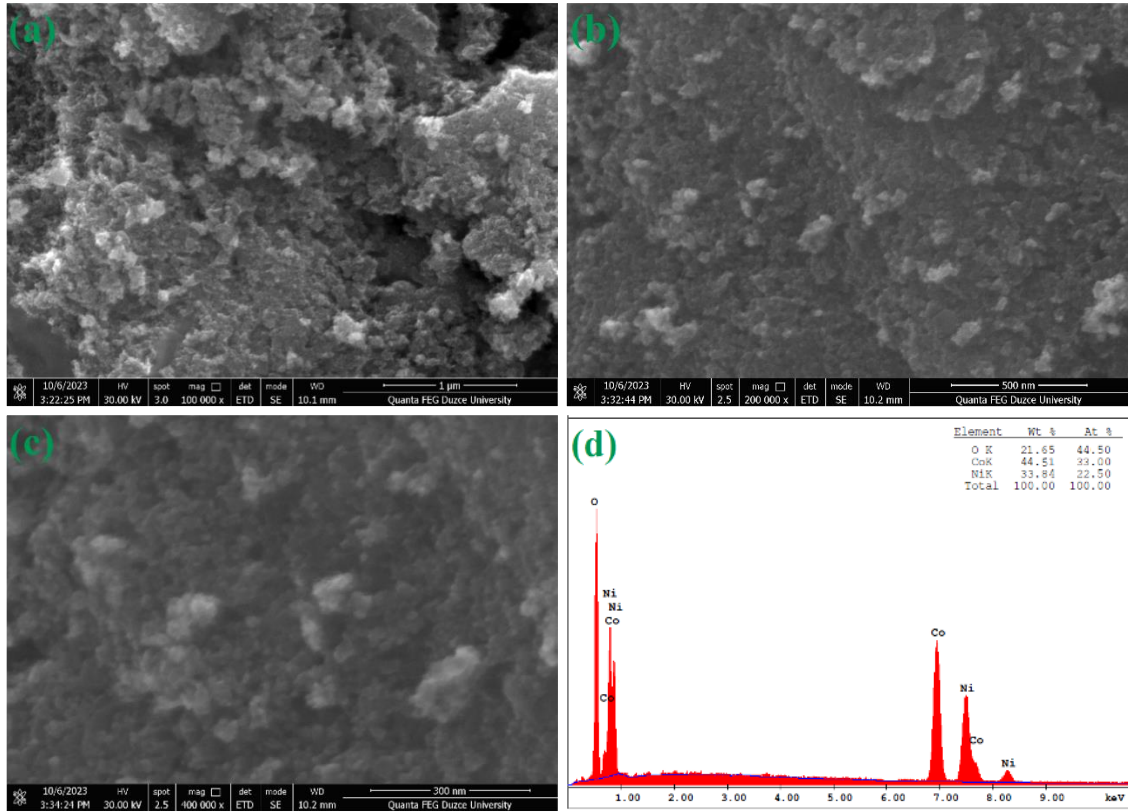
Şekil 3.13. *HT-II* ile sentezlenen NiO NP'lerine ait farklı boyutlardaki (a) 1µm (b) 500 nm (c) 300 nm SEM görüntüleri (d) EDX spektrumu.

Şekil 3.13(a-c)'de *HT-II* ile yeşil hidrotermal sentezlenen NiO NP'lerin farklı büyütme ölçeklerindeki SEM görüntülerini göstermektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde, aglomerasyonun oluşmadığı ve 9-11 nm aralığında boyutlara sahip homojen küresel nanopartiküller gözlenmektedir. Şekil 3.13(d)'de verilen NiO NP'lerinin EDX analiz sonucunda Ni ve O atom yüzdeleri sırasıyla %50.18 ve %49.82 olduğu belirlendi. Ayrıca yapıda Ni ve O atomlarından başka herhangi bir safsızlık olmadığı tespit edildi.



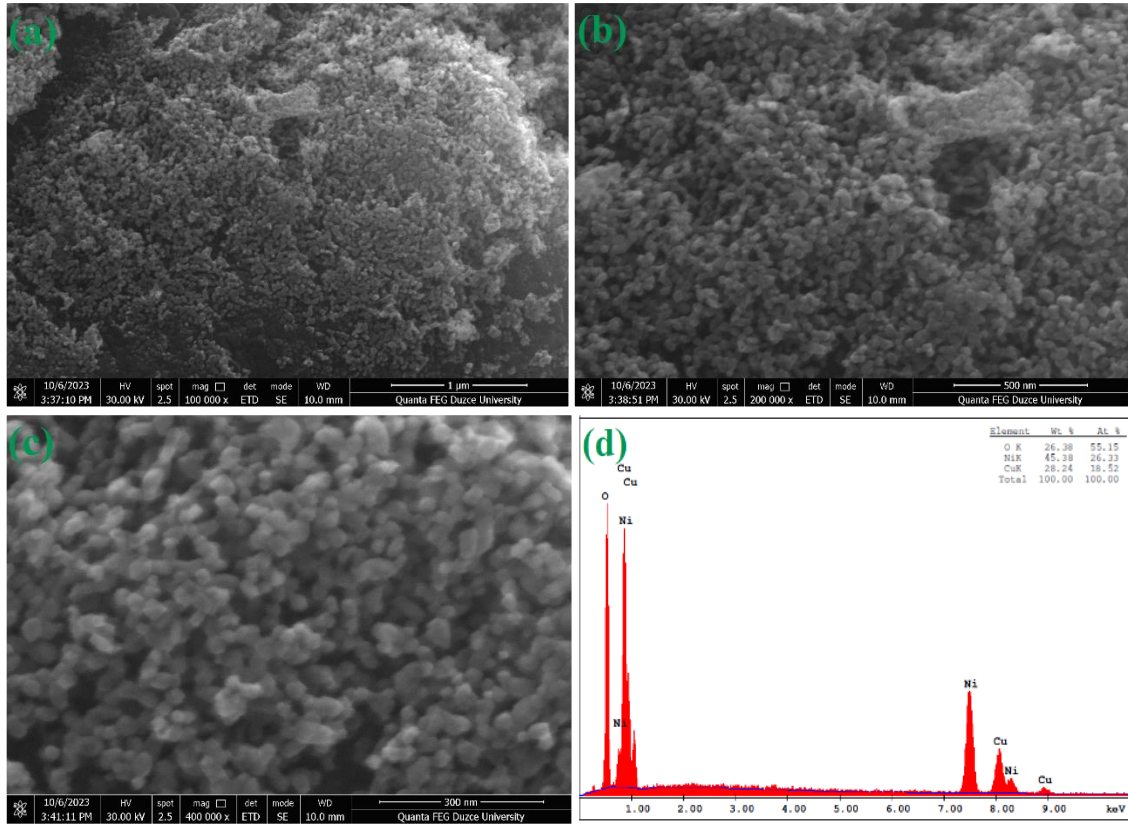
Şekil 3.14. *HT-II* ile sentezlenen NiO/Fe₃O₄ nanokompozitin ait farklı boyutlardaki (a) 1 μm (b) 500 nm (c) 300 nm SEM görüntüleri (d) EDX spektrumu.

Şekil 3.14(a-c)'de yeşil hidrotermal sentezlenen NiO/Fe₃O₄ nanokompozitin farklı büyütme ölçeklerindeki SEM görüntüleri sunulmuştur. Görüntüler incelendiğinde, aglomerasyonun oluşmadığı ve 10-16 nm aralığında boyutlara sahip NiO NP kararlı homojen dağılımlı küresel yapısını temsil etmektedir. Şekil 3.14(d)'de verilen NiO/Fe₃O₄ nanokompozitin EDX analiz sonucunda Ni, Fe ve O atom yüzdeleri sırasıyla %25,95, %26,46 ve %47,59 olduğu belirlendi. Ek olarak NiO/Fe₃O₄ nanokompozitin yapısında Ni, Fe ve O atomlarından farklı bir atomun var olmadığı tespit edildi.



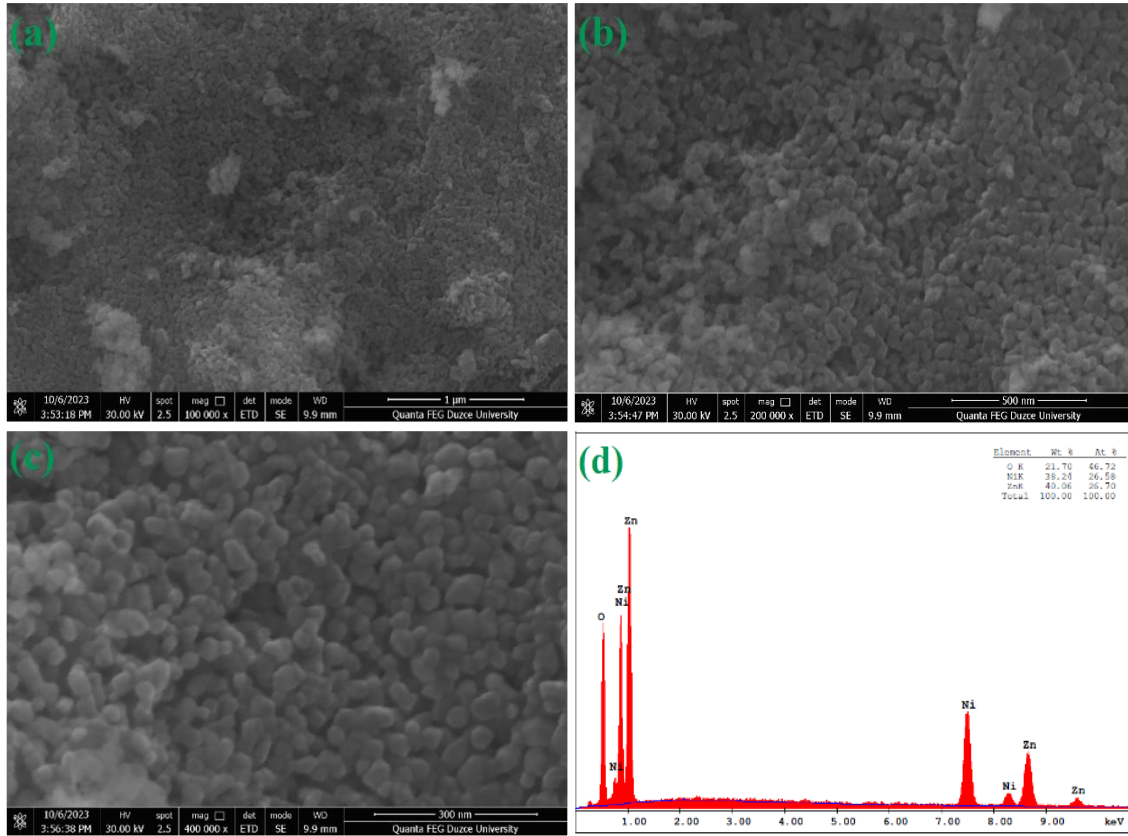
Şekil 3.15. *HT-II* ile sentezlenen NiO/Co₃O₄ nanokompozitin ait farklı boyutlardaki (a) 1µm (b) 500 nm (c) 300 nm SEM görüntüleri (d) EDX spektrumu.

HT-II ile yeşil sentezlenen NiO/Co₃O₄ nanokompozitin Şekil 3.15(a-c)'de farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri verilmiştir. NiO/Co₃O₄ nanokompozitin yüzey morfolojisi incelendiğinde düşük aglomerasyonlu nanokompozitin 12-17 nm aralığında boyutlara sahip olduğu görülmektedir. Şekil 3.15(d)'de verilen NiO/Co₃O₄ nanokompozitin EDX analiz sonucunda Ni, Co ve O atom yüzdeleri sırasıyla %22,50, %33,00 ve %44,50 olduğu belirlendi. Aynı zamanda NiO/Co₃O₄ nanokompozitin yapısında safsızlığın olmadığı tespit edildi.



Şekil 3.16. *HT-II* ile sentezlenen NiO/CuO nanokompozitin ait farklı boyutlardaki (a) 1 µm (b) 500 nm (c) 300 nm SEM görüntüleri (d) EDX spektrumu.

Şekil 3.16(a-c)'deki yeşil hidrotermal sentezlenen NiO/CuO nanokompozitinin farklı büyütmelerdeki SEM görüntülerini göstermektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde NiO/CuO nanokompozitinin düşük aglomerasyonlu küremsi yapıya sahip olduğunu ve boyutlarının 17-24 nm aralığında olduğu belirlendi. Şekil 3.16(d)'de verilen NiO/CuO nanokompozitin EDX analiz sonucunda Ni, Cu ve O atom yüzdeleri sırasıyla %26,33, %18,52 ve %55,15 olduğu belirlendi. Aynı zamanda NiO/CuO nanokompozitin yapısında safsızlığın olmadığı tespit edildi.



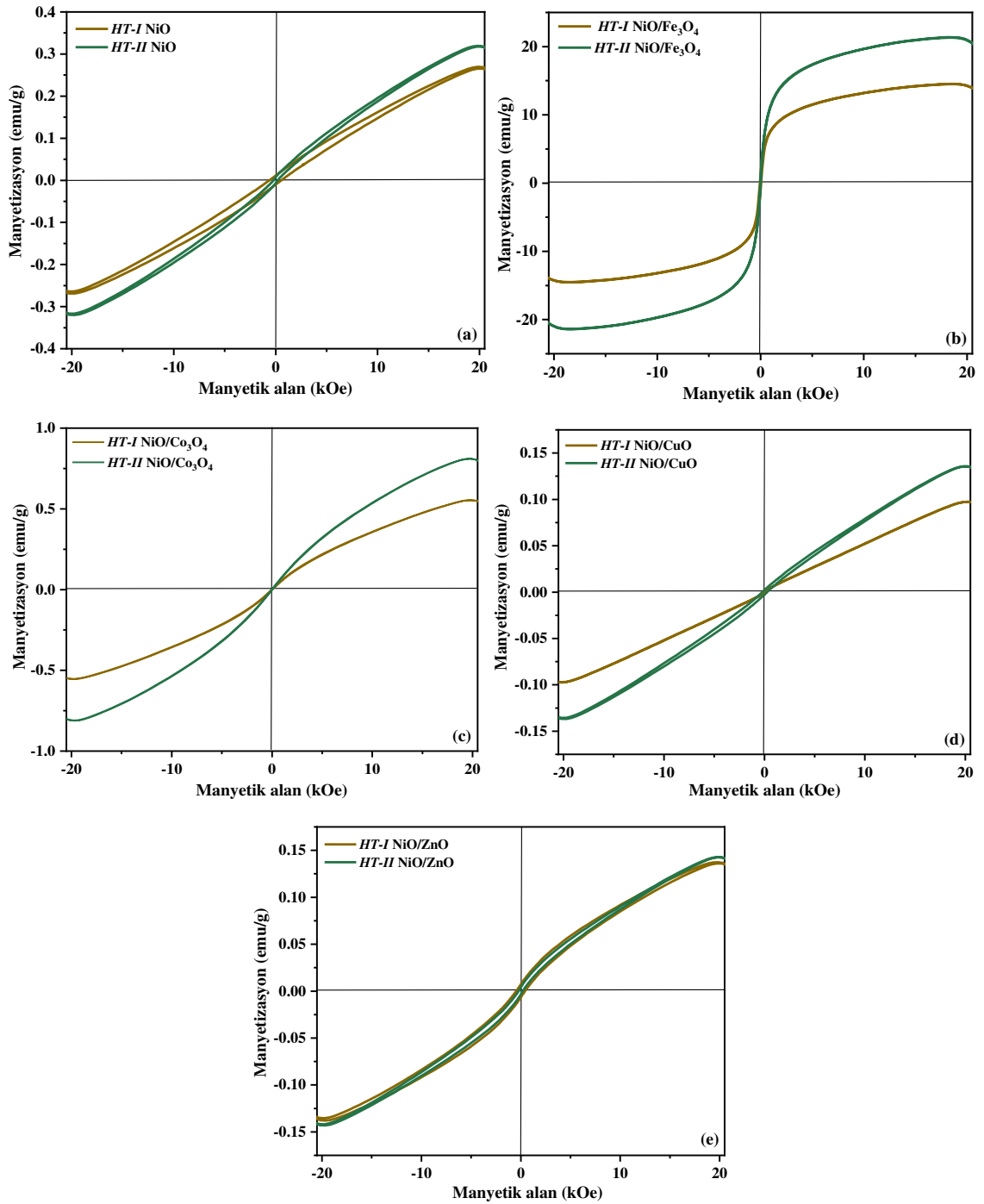
Şekil 3.17. *HT-II* ile sentezlenen NiO/ZnO nanokompozitin ait farklı boyutlardaki (a) 1µm (b) 500 nm (c) 300 nm SEM görüntüleri (d) EDX spektrumu.

HT-II ile yeşil sentezlenen NiO/ZnO nanokompozitin Şekil 3.17(a-c)'de farklı büyütme ölçeklerindeki SEM görüntüleri sunulmuştur. SEM görüntüleri incelendiğinde NiO/ZnO nanokompozitinin küresel ve düşük aglomerasyonlu 20-33 nm aralığında boyutlara olduğu görülmektedir. Şekil 3.17(d)'de verilen NiO/ZnO nanokompozitin EDX analiz sonucunda Ni, Zn ve O atom yüzdeleri sırasıyla %26,58, %26,70 ve %46,72 olduğu belirlendi. Aynı zamanda NiO/ZnO nanokompozitin yapısında safsızlığın olmadığı tespit edildi.

3.4. TİTREŞİMLİ NUMUNE MANYETOMETRESİ (VSM) ANALİZİ

Bir M-H eğrisi, malzemenin mıknatıslanması ile ona uygulanan manyetik alan arasındaki ilişkinin grafiksel gösterimidir. Manyetik alan sıfırdan pozitif yönde arttıkça, malzemenin mıknatıslanması da artmaktadır. Bu ilk artış, malzemenin bireysel manyetik momentlerinin veya spinlerinin uygulanan alanın yönü ile hizalanmasından kaynaklanmaktadır. Belirli bir noktada, manyetik momentlerin çoğu uygulanan alanla hizalanır ve malzeme “doygunluk manyetizasyonu” olarak adlandırılan maksimum

manyetizasyonuna ulaşır. Bu, eğrinin düzleşmesi ile gösterilir. Manyetik alan azalmaya başladığında, mıknatıslanma tamamen sıfıra dönerse ve histeresis oluşmazsa, malzeme paramanyetiktir, çünkü alanın kaldırılmasıyla rastgele yönelim geri döner. Bununla birlikte, manyetik alan azalmaya başladığında, mıknatıslanma tamamen sıfıra dönmezse ve histeresis oluşursa, malzeme ferromanyetiktir. Bunun nedeni, malzemenin içsel özellikleri nedeniyle bazı manyetik momentlerin hizalı kalmasıdır. Bu durum “artık mıknatıslanma” olarak adlandırılmaktadır. Koersivite, mıknatıslanmayı sıfıra geri getirmek için gereken ters manyetik alan miktarıdır. Bu, malzemenin manyetikliğini gidermenin zorluğunu göstermektedir. Daha yüksek koersivite, daha geniş histeresis ve malzemenin manyetikliğini gidermek için daha yüksek bir enerji gereksinimi anlamına gelmektedir [147].



Şekil 3.18. *HT-I* ve *HT-II* ile sentezlenen nanobileşiklerin histeresis eğrileri
(a) NiO NP (b) NiO/Fe₃O₄ (c) NiO/Co₃O₄ (d) NiO/CuO (e) NiO/ZnO.

Şekil 3.18’de *HT-I* ve *HT-II* ile sentezlenen NiO NP ve nanokompozitlerin histeresis eğrileri verilmiştir. NiO NP, kütle formunda sahip olduğu antiferromanyetik özelliklerinin aksine, ferromanyetik özellikler gösterir. Nano boyutlu saf metal oksitlerde, manyetik iyonların varlığından ziyade, noktasal kusurların, özellikle oksijen boşlukları veya diğer kusurların aracılık ettiği ferromanyetizma gözlemlenmektedir [148]. Ayrıca,

Makhlouf ve ark., saf NiO nanopartiküllerinin 30 nm'den daha küçük boyutlarına sahip olanlarında ferromanyetik davranış gözlemlemişlerdir [149]. Bu nedenle, yüksek yüzey alanına sahip NiO nanopartiküllerindeki ferromanyetik davranış, bu alandaki eşlenmemiş spin varlığı ile ilişkilendirilebilir [150, 151]. Çizelge 3.5'de verilen *HT-II* NiO NP koersivite değerinin *HT-I*'e göre karşılaştırıldığında %64,3 oranında azalması daha yumuşak ferromanyetik davranış sergilediğini açıklamaktadır. Aynı zamanda M_s değerinin %18,5 artması manyetizmanın artış gösterdiğini açıklamaktadır.

NiO/Fe₃O₄ nanokompozitleri her iki yöntemle sentezlendiğinde yüksek M_s ve M_r , düşük H_c değerlerine sahip olmasının sonucu histeresis eğrisinin 'S' şeklinde olması süperparamanyetik olduğunu kanıtlamaktadır [152, 153]. NiO/Fe₃O₄ nanokompozitinin manyetizmasının NiO NP'lerine yaklaşık 55 katı olmasının sebebi Fe³⁺ manyetik momentinin (5 μ_B) [154] Ni²⁺ iyonunkinden (2,83 μ_B) [155] daha yüksek olması mıknatıslanmanın artmasına neden olmaktadır.

Yığın halinde Co₃O₄, Co²⁺ iyonlarının tetrahedral bölgeleri ve Co³⁺ iyonları ise oktahedral bölgeleri işgal ettiği bir spinel yapıya sahiptir [156]. Co³⁺ iyonları, 3d seviyelerinin oktahedral kübik bölgelerdeki alan tarafından bölünmesi nedeniyle, net kalıcı manyetik momente sahip değildir. Tetrahedral bölgelerinde yaklaşık 3,9 μ_B momente sahip Co²⁺ iyonları, zıt spinli dört en yakın komşu ile çevrilidir ve antiferromanyetik [157-159] davranmaktadır. NiO/Co₃O₄ nanokompozit yapısında dar histeresis eğrisine sahip olmasıyla yumuşak ferromanyetiktir [160]. Ayrıca Co₃O₄ manyetik momentinin, Ni²⁺ iyonlarından daha yüksek olmasının etkisiyle NiO/Co₃O₄ nanokompozitinin M_s değerinin artmasına neden olmaktadır [161].

HT-I NiO/CuO nanokompozitinde dar bir histeresis döngüsüne ait M_s , M_r değerlerinin yaklaşık sıfır olması CuO NP'e ait paramanyetizma davranışının üstün geldiğini açıklamaktadır [147, 162]. *HT-II* NiO/CuO nanokompozitinde çalışma şartlarının manyetizmaya olan etkisi görülmektedir. H_c değerinin yaklaşık 12, M_s değerinin ise 14 kat artış göstermesi *HT-II* NiO/CuO nanokompozitinin ferromanyetik davranış sergilediğini göstermektedir [163]. NiO NP manyetik değerleri ile karşılaştırıldığında Cu²⁺ manyetik momentinin (1,73 μ_B) [164] Ni²⁺ iyonun manyetik momentinden düşük olması manyetizmanın azalma sebebini açıklamaktadır. NiO/CuO nanokompozitleri, değişken bir manyetizmanın gerekli olduğu biyomedikal ve cihaz uygulamaları için daha uygun olduğu sonucuna varmaktadır, çünkü bu biyojenik nanopartiküller sifıra yakın M_r değerlerine sahiptir, bu nedenle uygulanan alan kaldırıldığında manyetik özelliklerini

kaybetme eğilimindedirler [165].

NiO/ZnO nanokompozitinin zayıf ferromanyetik özellikleri, nanokompozitin kusurları ve oksijen boşlukları ile NiO ve ZnO'nun spin momentleri arasındaki etkileşimlere bağlanabilir [166]. Ayrıca ZnO'nın sıfır manyetik momente [167] sahip olması NiO/ZnO nanokompozitinin NiO NP'lerine göre H_c , M_s ve M_r değerlerinin azalmasına neden olmaktadır [168]. Elektronlar kusurlu bölgelerde hapsedildiğinde ferromanyetik davranış zayıflar ve elektronların komşu Zn^{2+} iyonlarının d-kabuklarıyla örtüşen yörüngelere yerleşmesine neden olmaktadır. Bu durum Zn^{2+} iyonları arasındaki etkileşimi artırarak doygunluk mıknatıslanmasında (M_s) bir azalmaya yol açmaktadır. M-H döngüsünün doygunluğu düşük olmasına rağmen, NiO/ZnO nanokompozitinde dar bir histeresis döngüsünün varlığı yumuşak ferromanyetik doğasını göstermektedir [169, 170].

Parçacık boyutu ne kadar küçükse yüzey/hacim oranı da o kadar büyük olmaktadır. Buna bağlı olarak, yüzey spinlerinin oranı parçacık boyutlarındaki azalmayla birlikte artmaktadır. Bu sebeple *HT-II* ile sentezlenen nanobileşiklerin doygunluk manyetizasyonun artması öngörülen bir sonuçtur. Daha küçük boyutlu nanoparçacıklarda doygunluk mıknatıslanması, artık mıknatıslanım ve koersivitenin daha büyük değerleri, nanoparçacıkların mıknatıslanmasının esas olarak yüzey spinlerinden kaynaklandığını göstermektedir [171].

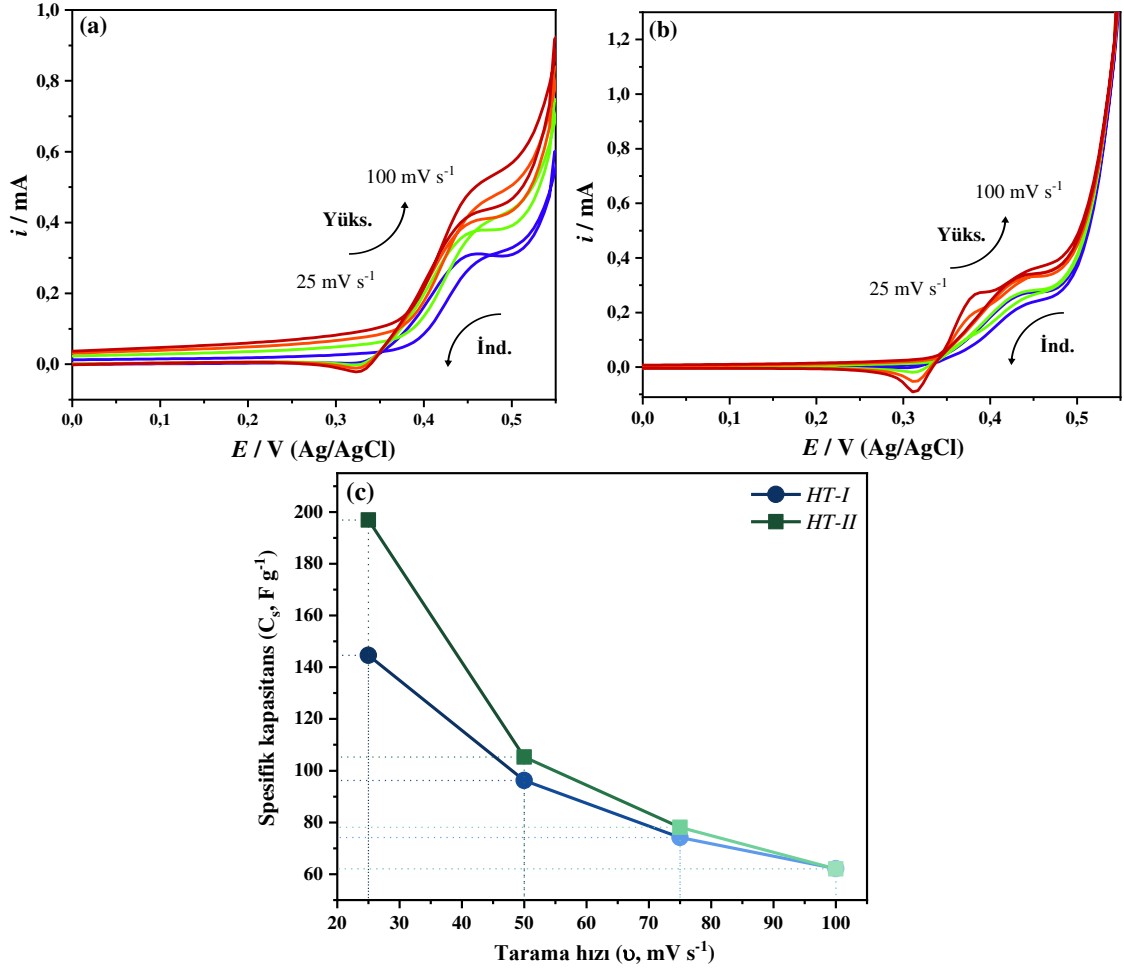
Karelik (Squareness) Oranı (SQR), histeresis döngüsünün ne kadar kare olduğunun bir ölçüsüdür ve artık mıknatıslanımın doygunluk manyetizasyonuna (M_r/M_s) oranı ile hesaplanır. SQR'nin 0,5'e eşit veya daha büyük olması, bileşiğin tek bir manyetik alana sahip olduğunu gösterirken, 0,5'ten küçük olması çok alanlı yapıların varlığına [172] ve tek eksenli anizotropinin iç gerilmeler tarafından üretildiğini işaret etmektedir [155]. SQR'nin düşük değeri, nanobileşiklerin yüksek frekanslı uygulamalarda kullanılmasına katkıda bulunmaktadır [173]. Çizelge 3.5'de NiO NP ve nanokompozitlerin manyetik davranış değerleri verilmiştir.

Çizelge 3.5. NiO NP ve nanokompozitlerin manyetik davranış değerleri.

	NiO		NiO/Fe ₃ O ₄		NiO/Co ₃ O ₄		NiO/CuO		NiO/ZnO	
Çalışma şartı (HT)	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
H _{ci} (Oe)	586,43	209,22	60,87	5,64	62,84	40,52	20,22	243,20	443,95	206,19
M _s (emu/g)	0,27	0,32	14,52	21,37	0,55	0,81	0,01	0,14	0,13	0,14
M _r (emu/g)	0,011	0,007	1,15	0,16	0,004	0,003	3,3x10 ⁻⁴	0,002	0,007	0,004
Karelik (M _r /M _s)	0,04	0,02	0,08	0,007	0,007	0,003	0,002	0,02	0,06	0,03

3.5. DÖNÜŞÜMLÜ VOLTAMETRİ (CV) ANALİZİ

NiO NP'lerin ve nanokompozitlerin elektrokimyasal özellikleri 2 M NaOH sulu elektrolit içinde üç elektrotlu bir hücrede dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanılarak incelendi. Alkali bir çözeltideki metal oksit bazlı kapasitör, elektrot/elektrolit arayüzündeki elektrik çift katmanında ve yüzeylerdeki redoks reaksiyonları ile ana malzemedeki hidroksil iyonu (OH⁻) difüzyonu yoluyla yük depolanmasına dayanmaktadır [47]. CV ölçümleri PGE kullanılarak farklı tarama hızları (25, 50, 75, 100 mVs⁻¹) ile yapıldı. CV tekniği ile elde edilen voltamogramlar her numune için farklı voltaj aralıklarında alındı. NiO NP ve nanokompozitlerin spesifik kapasitans (C_s) değerleri Denklem 1.2'deki formül kullanılarak hesaplandı.



Şekil 3.19. NiO NP'lerin CV tekniğiyle elde edilen voltamogramları, (a) HT-I (b) HT-II (c) C_s değerleri.

HT-I ve HT-II ile sentezlenen NiO NP'lerin CV voltamogramları Şekil 3.19(a,b)'de verilmiştir. Taramalar sırasında, sulu çözeltiler NaOH elektrolitinde döngü sırasında nikel oksidin nikel oksihidrokside (NiO/NiOOH) oksitlendiği redoks pikleri elde edilmektedir. Dönüşümlü voltamogramlarda katodik ve anodik taramalarında hızlı ve tersinir Faradaik Ni²⁺/Ni³⁺ redoks piklerinin varlığı, elektrokimyasal süreçte psödokapasitans özelliğinin göstergesidir [174]. Pozitif potansiyel taraması sırasında, HT-I ve HT-II ile sentezlenen NiO NPLerin 25 mVs⁻¹'de oksidasyon (Ni²⁺↔Ni³⁺) pikleri sırasıyla +0,43V ve +0,34V'da gözlenmiştir. NaOH elektrolitinde, NiO için oksidasyon mekanizması (Denklem 3.11) aşağıdaki gibi tanımlanmıştır [175];

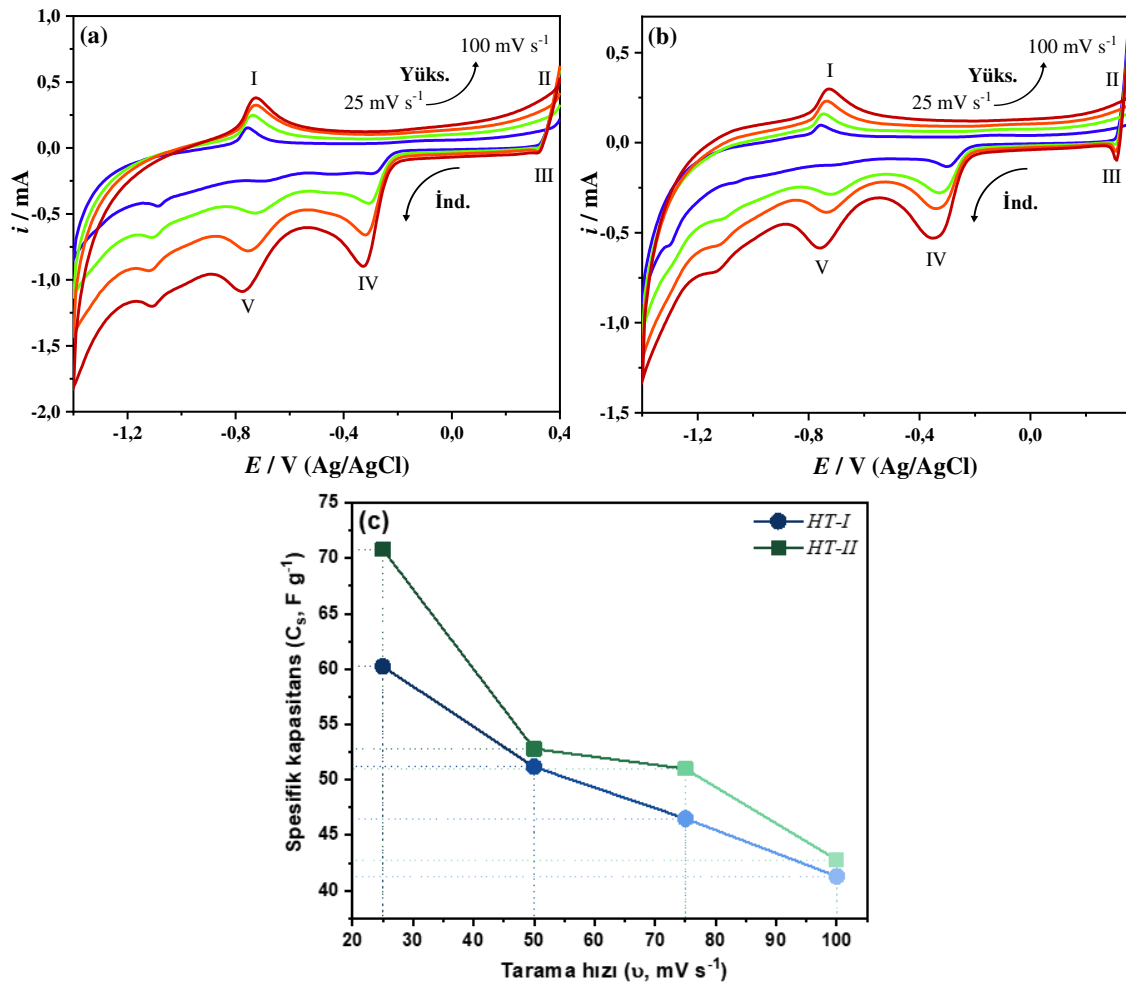


Geri dönüşümde, HT-I ve HT-II ile sentezlenen NiO NPLerin redüksiyon (Ni³⁺↔Ni²⁺) pikleri sırasıyla 25 mVs⁻¹'de +0,31V ve +0,33V'da gözlenmiştir. Denklem 3.12'de ilgili indirgenme reaksiyon mekanizması verilmiştir.



Şekil 3.19c’de gösterilen spesifik kapasitans grafiği incelendiğinde, 25, 50, 75 ve 100 mVs^{-1} tarama hızlarında hesaplanan spesifik kapasitans değerleri *HT-I* ile sentezlenen NiO NP 144,5, 96,2, 74,2 ve 62,1 Fg^{-1} iken *HT-II* ile sentezlenin ise 196,8, 105,3, 78,1 ve 62,0 Fg^{-1} ’dır.

Artan tarama hızları ile dönüşümlü voltamogramlar önemli bir değişikliğe uğramamaktadır, bu da kullanılan elektrodunun iyi bir kinetik tersinirliğine işaret etmektedir [176].



Şekil 3.20. NiO/Fe₃O₄ nanokompozitlerin CV tekniğiyle elde edilen voltamogramları, (a) *HT-I* (b) *HT-II* (c) C_s değerleri.

HT-I ve *HT-II* ile sentezlenen NiO/Fe₃O₄ nanokompozitlerin CV voltamogramları Şekil 3.20(a,b)’de verilmiştir. Pozitif potansiyel taraması sırasında, *HT-I* ve *HT-II* ile sentezlenen NiO/Fe₃O₄ nanokompozitlerin geniş oksidasyon pikleri 25 mVs^{-1} ’de (Şekil 3.13, I) sırasıyla -0,74V ve -0,75V’de gözlenmiştir. Bu, (Fe(OH)₂ veya FeO)

$\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ (FeOOH) elektrooksidasyonuna atfedilmiştir. İlgili redoks reaksiyonu (Denklem 3.13) aşağıdaki gibi tanımlanmıştır [177].



Daha zayıf elektrooksidasyon piki $\text{Ni}^{2+} \leftrightarrow \text{Ni}^{3+}$ atfedilen *HT-I* ve *HT-II* metoduna göre sırasıyla 25 mVs^{-1} 'de $+0,47\text{V}$ ve $+0,45\text{V}$ 'da civarında gözlenmiştir (Şekil 3.13, II) ve bunun için önerilen elektrot reaksiyon mekanizması aşağıda verilmiştir (Denklem 3.14) [178].



Geri dönüşümde, üç indirgenme piki gözlenmiştir. Bunlardan biri *HT-I* ve *HT-II* metoduna göre sırasıyla 25 mVs^{-1} 'de $+0,33\text{V}$ ve $+0,32\text{V}$ değerindedir (Şekil 3.20, III). Bu pik, oksitlenmiş nikel ($\text{Ni}^{3+} \leftrightarrow \text{Ni}^{2+}$) türlerinin indirgenmesiyle ilgilidir (Denklem 3.15) [179].

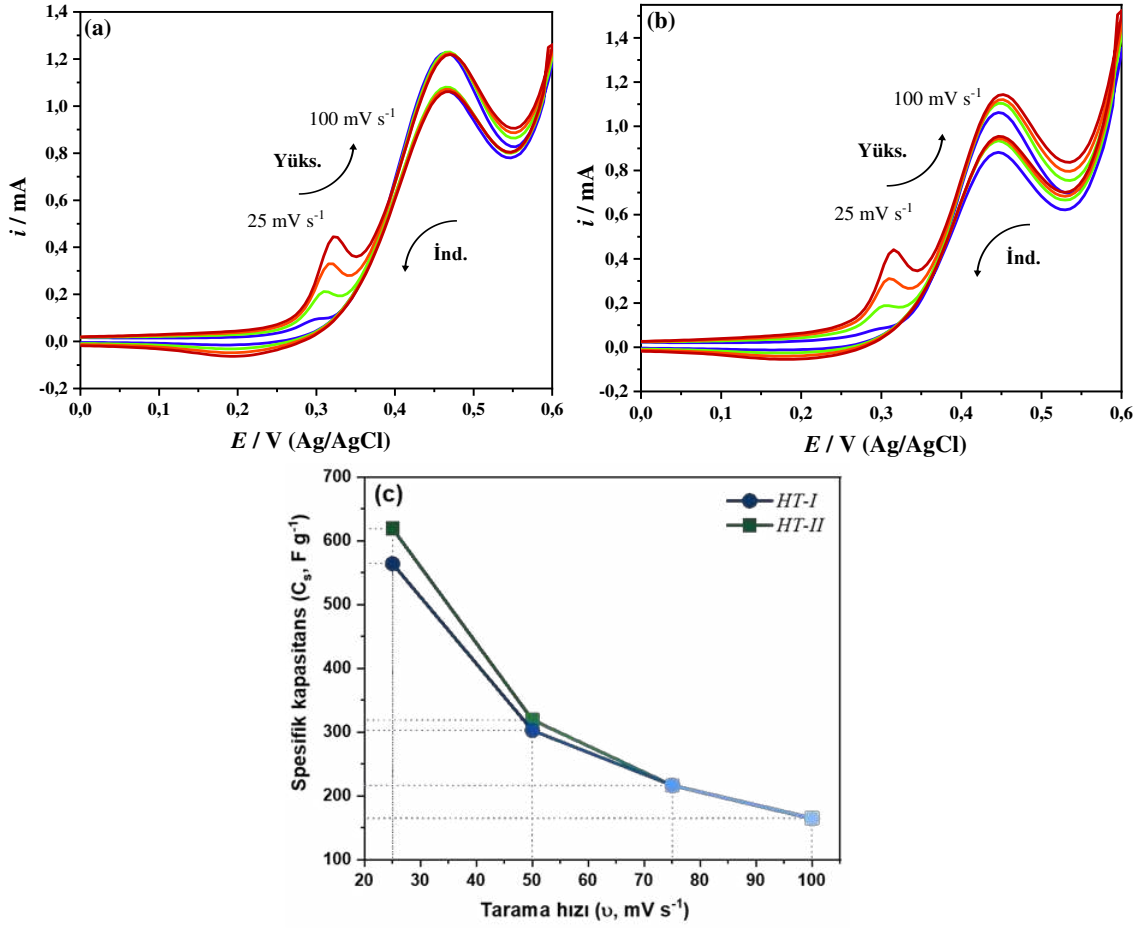


Diğerleri ise oksitlenmiş demir türlerinin (demir oksitlerden veya oksihidroksitlerden $\text{Fe}(\text{OH})_2$ veya FeO 'ya) indirgenmesi nedeniyle 25 mVs^{-1} 'de *HT-I* de $-0,28\text{V}$ ve $-0,68\text{V}$ 'de *HT-II*'de ise $-0,31\text{V}$ ve $-0,71\text{V}$ 'da indirgenme pikleri gözlenmiştir (Şekil 3.20, IV ve V). Denklem 3.16 ve 3.17 indirgeme mekanizmalarını açıklamaktadır [178].



Duschek ve ark. göre [177], $-0,28\text{V}$ ve $-0,31\text{V}$ 'da gözlenen pik FeOOH 'nin $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 'ye indirgenmesine atfedilirken daha düşük potansiyeldeki ($-0,68\text{V}$ ve $-0,71\text{V}$) diğer pik $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 'nin metalik demire dönüşümü olmaktadır.

Şekil 3.20c'de gösterilen spesifik kapasitans grafiği incelendiğinde, 25, 50, 75 ve 100 mVs^{-1} tarama hızlarında hesaplanan spesifik kapasitans değerleri *HT-I* ile sentezlenen $\text{NiO/Fe}_3\text{O}_4$ nanokompozit 60,2, 51,2, 46,5 ve $41,3 \text{ Fg}^{-1}$ iken *HT-II* ile sentezlendiğinde 70,8, 52,8, 51,0 ve $42,8 \text{ Fg}^{-1}$ 'dır [180, 181].



Şekil 3.21. NiO/Co₃O₄ nanokompozitlerin CV tekniğiyle elde edilen voltamogramları, (a) HT-I (b) HT-II (c) C_s değerleri.

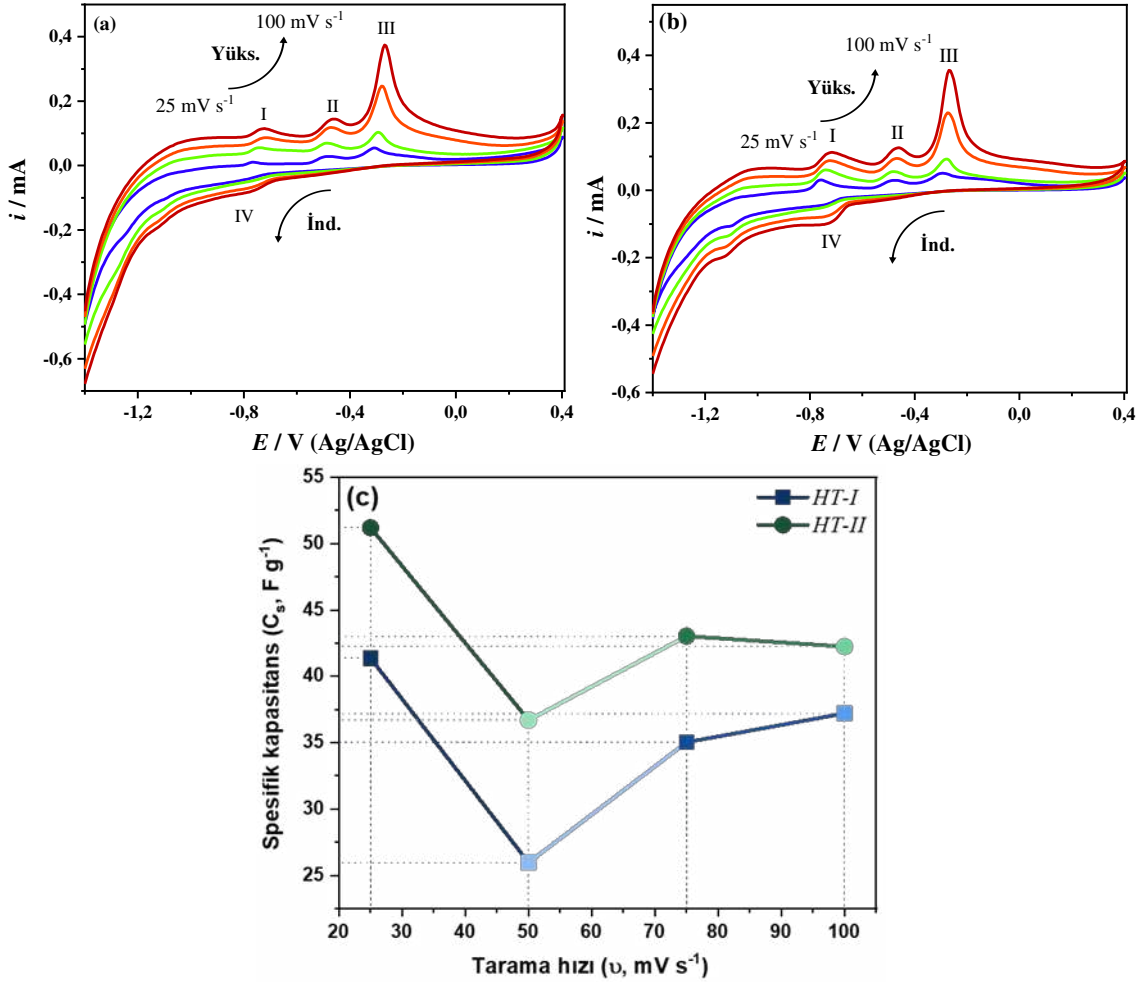
HT-I ve HT-II ile sentezlenen NiO/Co₃O₄ nanokompozitlerin CV voltamogramları Şekil 3.21(a,b)'de verilmiştir. Pozitif potansiyel taraması sırasında, HT-I ve HT-II ile sentezlenen NiO/Co₃O₄ nanokompozitlerin geniş oksidasyon pikleri 25 mV s^{-1} 'de +0,30V'da gözlenmiştir. Faradaik redoks reaksiyonu temel olarak $\text{Co}^{2+} \leftrightarrow \text{Co}^{3+}$ 'ye ve $\text{Ni}^{2+} \leftrightarrow \text{Ni}^{3+}$ elektrooksidasyonuna atfedilmiştir. Eş zamanlı olarak Ni-Co bimetallik türler olarak aynı potansiyelde (+0,30V) yükseltgenmiştir. İlgili redoks reaksiyonu (Denklem 3.17 ve 3.18) aşağıdaki gibi tanımlanmıştır [178, 182].



Geri dönüşümde, HT-I ve HT-II ile sentezlenen NiO/Co₃O₄ nanokompozitlerin daha zayıf indirgenme pikleri 25 mV s^{-1} 'de +0,30V'da gözlemlendi. Bu pik hem oksitlenmiş nikel hem de kobaltın ($\text{Ni}^{3+} \leftrightarrow \text{Ni}^{2+}$ 'ye ve $\text{Co}^{3+} \leftrightarrow \text{Co}^{2+}$) bimetallik (Ni-Co) türlerin indirgenmesiyle (Denklem 3.19 ve 3.20) ilişkilidir [178, 183].



Şekil 3.21c’de gösterilen sepesifik kapasitans grafiği incelendiğinde, 25, 50, 75 ve 100 mVs⁻¹ tarama hızlarında hesaplanan spesifik kapasitans değerleri *HT-I* ile sentezlenen NiO/Co₃O₄ nanokompozit 564,3, 302,8, 216,8 ve 164,5 Fg⁻¹ iken *HT-II* ile sentezlenenlerin 619,6, 319,5, 216,7 ve 165,4 Fg⁻¹’dır [184].



Şekil 3.22. NiO/CuO nanokompozitlerin CV tekniğiyle elde edilen voltamogramları, (a) *HT-I* (b) *HT-II* (c) C_s değerleri.

HT-I ve *HT-II* ile sentezlenen NiO/CuO nanokompozitlerin CV voltamogramları Şekil 3.22(a,b)’de verilmiştir. Pozitif potansiyel taraması sırasında *HT-I* ve *HT-II* ile sentezlenen NiO/CuO nanokompozitlerin I noktasındaki ve II noktasındaki iki oksidasyon pikleri 25 mVs⁻¹’de *HT-I* için -0,49V, -0,30V’da görülürken, *HT-II* için ise -0,48V ve -0,29V’da gözlemlendi. Bunlar sırasıyla Cu⁺↔Cu²⁺ ve Ni²⁺↔Ni³⁺ elektrooksidasyonuna atfedildi. İlgili redoks reaksiyonu (Denklem 3.21 ve 3.22)

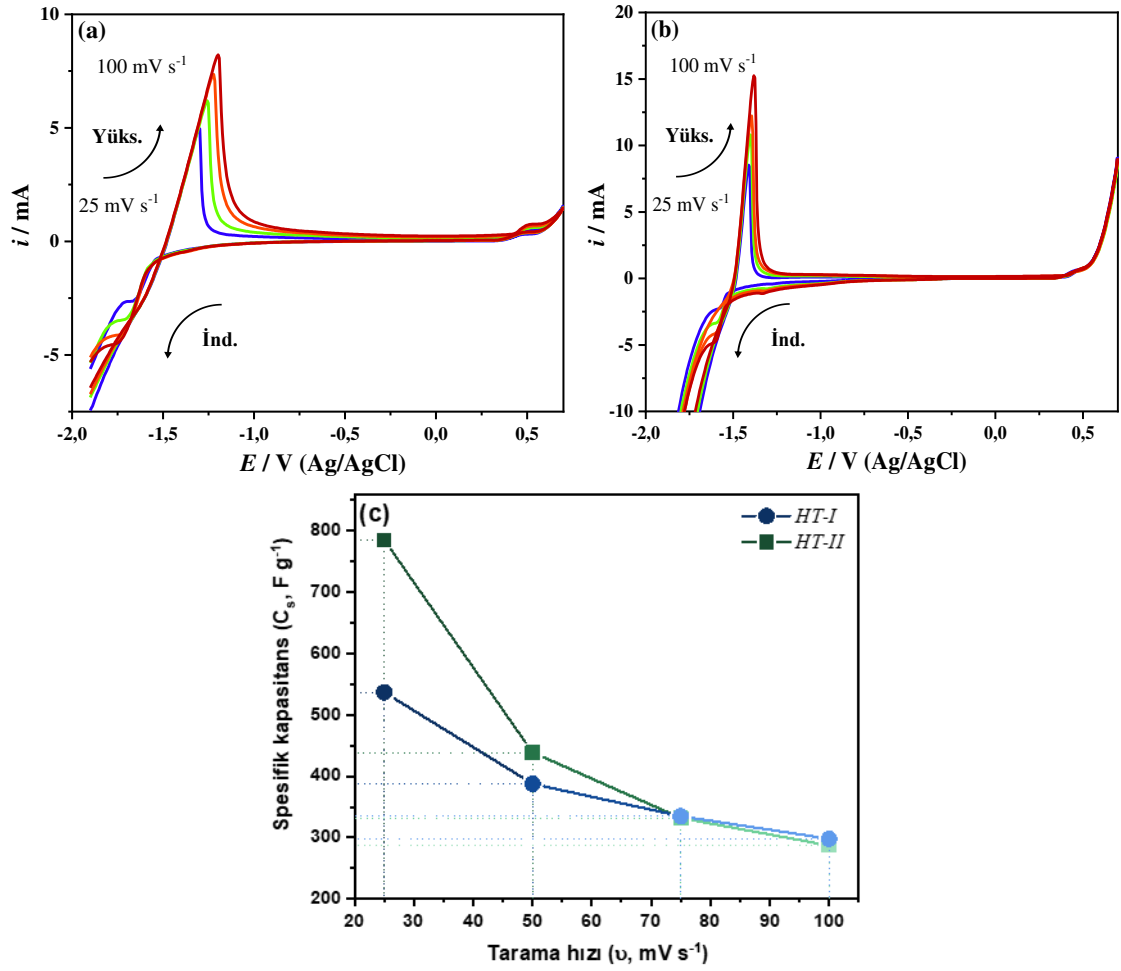
aşağıdaki gibi tanımlanmıştır [178].



Geri dönüşümde, *HT-I* ve *HT-II* ile sentezlenen NiO/CuO nanokompozitlerin çok daha zayıf indirgenme pikleri sırasıyla -1,10V ve -1,12V'da gözlenmiştir (Şekil 3.22, III). Bu pik, oksitlenmiş bakır ($\text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^+$) veya bakır-nikel ($\text{Ni}^{3+} \leftrightarrow \text{Ni}^{2+}$ ve $\text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^+$) bimetalik (Ni-Cu) türlerin indirgenmesiyle ilgili olmaktadır (Denklem 3.23 ve 3.24) [185].



Şekil 3.22c'de gösterilen spesifik kapasitans grafiği incelendiğinde, 25, 50, 75 ve 100 mVs^{-1} tarama hızlarında hesaplanan spesifik kapasitans değerleri *HT-I* ile sentezlenen NiO/CuO nanokompozit 41,4, 26,0, 35,0 ve 37,2 Fg^{-1} iken *HT-II* ile sentezlendiğinde 51,2, 36,7, 43,0 ve 42,2 Fg^{-1} 'dir.



Şekil 3.23. NiO/ZnO nanokompozitlerin CV tekniğiyle elde edilen voltamogramları, (a) HT-I (b) HT-II (c) C_s değerleri.

HT-I ve HT-II ile sentezlenen NiO/ZnO nanokompozitlerin CV voltamogramları Şekil 3.23(a,b)'de verilmiştir. Pozitif potansiyel taraması sırasında, sırasıyla HT-I ve HT-II ile sentezlenen NiO/ZnO nanokompozitlerin 25 mVs⁻¹'de sırasıyla -1,30V ve -1,41V'de keskin bir oksidasyon piki gözlemlendi. Bu, Ni-Zn bimetalik türleri olarak Ni²⁺↔Ni³⁺ ve Zn²⁺↔Zn³⁺ aynı anda yaklaşık aynı potansiyelde elektrooksidasyonuna atfedildi. İlgili redoks reaksiyonu (Denklem 3.25 ve 3.26) aşağıdaki gibi tanımlanmıştır [178, 186].



Geri dönüşümde, HT-I ve HT-II ile sentezlenen NiO/ZnO nanokompozitlerin sırasıyla -1,60V ve -1,57V'da daha zayıf bir indirgeme piki gözlemlendi. Bu pik, oksitlenmiş nikel ve çinkonun (Ni³⁺↔Ni²⁺ ve Zn³⁺↔Zn²⁺) bimetalik (Ni-Zn) türlerinin aynı potansiyelde eş

zamanlı olarak indirgenmesiyle ilgilidir. Bu indirgeme mekanizmalarını açıklamak için Denklem 3.27 ve 3.28 kullanılmıştır [178], [187].



Şekil 3.23c’de gösterilen spesifik kapasitans grafiği incelendiğinde, 25, 50, 75 ve 100 mVs⁻¹ tarama hızlarında hesaplanan spesifik kapasitans değerleri *HT-I* ile sentezlenen NiO/ZnO nanokompozit 536,7, 387,8, 335,0 ve 298,2 Fg⁻¹ iken *HT-II* ile sentezlendiğinde 785,0, 439,0, 332,0 ve 287,3 Fg⁻¹’dır [188].

4. SONUÇ

Bu tez çalışmasında, ıhlamur (*Tolia tomentosa*), adaçayı (*Salvia officinalis*), nane (*Mentha piperita*), ısırgan (*Urtica dioica*) ve kekik (*Thymus vulgaris*) ekstraktları kullanılarak optimizasyon çalışmaları yapıldı. İstenilen sonuca *S. officinalis* ekstraktı ile ulaşıldı.

S. officinalis bitkisi, flavonoid içeriği açısından oldukça zengindir ve bu nedenle yeşil sentez süreçlerinde önemli bir avantaja sahiptir. *S. officinalis*'in yapraklarında bulunan temel flavonoidler arasında luteolin, apigenin, kempferol ve quercetin gibi bileşikler yer almaktadır. Bu flavonoidler, bitkiye hem antioksidan özellikler kazandırır hem de yeşil sentez süreçlerinde indirgeme ve stabilizasyon ajanı olarak etkin bir rol oynamaktadır. Diğer bitkilerle kıyaslandığında, *S. officinalis*'in flavonoid içeriği oldukça yüksektir. Bu flavonoidlerin yüksek konsantrasyonu, *S. officinalis*'i yeşil sentezde özellikle etkili bir doğal kaynak haline getirmektedir. Bu zengin flavonoid içeriği sayesinde, *S. officinalis* sadece nanoparçacık sentezinde değil, aynı zamanda çevresel toksisiteyi azaltma ve biyoyumlu malzemeler üretme süreçlerinde de üstün performans sergilemektedir. Böylece, diğer bitkilerle karşılaştırıldığında *S. officinalis*'in yeşil sentezdeki kullanımı hem daha etkili hem de daha sürdürülebilir sonuçlar elde edilmesine katkıda bulunmaktadır.

Süperkapasitörler, tüketici elektroniği, tıbbi elektronik, elektrik hizmetleri, ulaşım ve askeri savunma sistemleri de dahil olmak üzere çok çeşitli uygulamalar için geliştirilen benzersiz, güçlü elektrokimyasal enerji depolama cihazları türüdür. Ancak, yukarıda bahsedilen ve diğer birçok uygulamada hızla artan performans taleplerini karşılamak için mevcut süperkapasitörlerin enerji ve güç yoğunluklarının, güvenliklerinin ve çevrim ömürlerinin önemli ölçüde iyileştirilmesi gerekmektedir. Bu nedenle, üstün özelliklere sahip yeni elektrotların ve elektrolitlerin geliştirilmesi şarttır.

Bu tez çalışmasının amacı iyi bir psödokapasitans özellik gösteren NiO maddesinin spesifik kapasitans değerini arttırmak için 1. sıra geçiş metal elementlerinden Fe, Co, Cu ve Zn oksitleri ile nanokompozit sentezlemektir. NiO NP ve NiO/Fe₃O₄, NiO/Co₃O₄, NiO/CuO, NiO/ZnO nanokompozitlerinin *S. officinalis* ekstrakt aracılı yeşil hidrotermal sentezi başarıyla gerçekleştirildi. Sentez 120°C, 12 s (*HT-I*) ve 180°C, 24 s (*HT-II*) olmak üzere iki farklı çalışma şartlarında başarıyla gerçekleştirildi. Sentezlenen NiO NP ve

nanokompozitlerin yapısal ve morfolojik karakterizasyonları, manyetik davranışları, süperkapasitör uygulamaları için elektrokimyasal karakteristikleri, spesifik kapasitans değerleri tespit edildi.

Yeşil hidrotermal sentezlenen NiO NP ve NiO/Fe₃O₄, NiO/Co₃O₄, NiO/CuO, NiO/ZnO nanokompozitlerinin üzerinde yapılan analiz bulguları aşağıdaki önemli sonuçlara ulaşılmasını sağlamıştır:

FT-IR analizi; *S. officinalis* L. ekstraktı ve yeşil hidrotermal sentezlenen nanobileşiklerin yapılarında fonksiyonel biyomolekül grupları ile birlikte metal-oksijen bağlarına ait titreşimlerin varlığı tespit edildi.

XRD faz analizi; nanobileşiklerin kristal yapı tayini ile karakterizasyonları literatür kapsamında sağlandı. Yapıların herhangi safsızlık içermediği tespit edildi. Her iki çalışma şartında sentezlenen nanobileşiklerin, Williamson-Hall analizi UDM, USDM ve UDEDM modelleri ile kristalit boyutu, mikro gerinim, gerilim ve enerji yoğunluğu hesaplandı. *HT-II* ile sentezlenen nanobileşiklerin *HT-I* ile sentezlenenlere kıyasla kristalit boyutunda önemli bir düşüş olduğu görüldü. Her iki çalışma şartlarında sentezlenen NiO NP ve NiO/ZnO nanokompozit USDM grafik eğiminin negatif sonuçlanması birim hücrelerinde basma geriliminin olduğu tespit edildi.

SEM analizi; çalışma şartlarının farklılığı SEM görüntülerinde açıkça görülmektedir. *HT-I* ile elde edilen NiO NP ve nanokompozitlerin partikül boyutları farklı büyütmelerde incelenmiştir. Aglomerasyon varlığında ortalama boyutları 18 - 65 nm aralığında olmaktadır. Ayrıca NiO/Fe₃O₄ nanokompozitinin belirgin partikül şekline sahip olmamasından dolayı boyut ölçülemedi. *HT-II* çalışma şartında sentezlenen nanobileşiklerin SEM görüntüleri farklı boyutlarda elde edildi. NiO NP ve NiO/Fe₃O₄ nanokompozitin yüzey morfolojisinde aglomerasyon oluşmadığı ve küresel yapıları olduğu görülmektedir. Diğer nanokompozitlerin yapısında düşük aglomerasyon ve küresel partikül şekilleri bulunmaktadır. Ek olarak *HT-II* ile sentezlenen tüm nanobileşikler homojen dağılımlı ve ortalama boyutları 9- 33 nm aralığında partiküllere sahiptir.

EDX analizine göre; her iki çalışma şartında elde edilen nanobileşiklerin metal, oksijen atomik yüzdeleri beklenen oranda olmasıyla birlikte yapısında herhangi bir safsızlık bulunmamaktadır.

VSM analizi; NiO NP, NiO/Co₃O₄ ve NiO/ZnO nanokompozitleri yumuşak ferromanyetik, NiO/Fe₃O₄ nanokompoziti ise diğer nanobileşiklerden farklı olarak

süperparamanyetik davranış sergiledi. VSM analizinde NiO/CuO nanokompozitinin manyetik davranışına yöntem farklılığının etkisi görülmektedir. *HT-I*'de paramanyetik özellik sergilerken *HT-II*'de bu davranış ferromanyetiğe dönüşerek mıknatıs özelliği göstermektedir. NiO NP doygunluk manyetizasyonu ile karşılaştırıldığında nanokompozit oluşturan metallerin manyetik momentine bağlı olarak artma ve azalma meydana geldi. Parçacık boyutu ile ters orantılı olan M_s değeri, *HT-II* çalışma şartı ile sentezlenen tüm bileşiklerde artmıştır.

CV analizi; *HT-I* çalışma şartının CV analiz parametreleri formülize edilerek elde edilen C_s değerleri incelendiğinde en düşükten en yükseğe olan sıralama NiO/CuO, NiO/Fe₃O₄, NiO NP, NiO/ZnO ve NiO/Co₃O₄'dir. *HT-II* çalışma şartında ise en yüksek NiO/ZnO nanokompozitidir. Ek olarak iki çalışma şartları arasındaki en yüksek C_s değer artışını göstermektedir. C_s değerini, akım yoğunluğu, tarama hızı, analit kütlesi ve voltaj penceresi etkileyen faktörlerdir. Karşılaştırma yapılması amacıyla bu tez çalışmasında analit kütlesi ve tarama hızları eşit tutulmuştur. NiO/CuO nanokompozitinin düşük C_s değeri düşük akım yoğunluğuna sahip olmasından kaynaklanmaktadır. NiO/Fe₃O₄'in NiO/CuO'e göre daha yüksek akım yoğunluğuna sahip olmasına rağmen voltaj penceresinin yüksek olması yani daha geniş bir voltaj aralığında redoks reaksiyonu göstermesi spesifik kapasitans değerini düşürmektedir. NiO/Fe₃O₄'e oldukça yakın akım yoğunluğuna sahip NiO NP'lerinin C_s değerinin iki katından fazla olmasının nedeni çok daha hızlı redoks reaksiyonu göstermiş olmasıdır. NiO NP'leri ile aynı voltaj penceresine sahip olan NiO/Co₃O₄ nanokompozitinin C_s değerleri arasındaki bu önemli farkın sebebi akım yoğunluğunun 3 kat daha yüksek olmasıdır. En geniş voltaj penceresinde redoks reaksiyonu göstermesine rağmen en yüksek C_s değeri olan NiO/ZnO nanokompozitinin akım yoğunluğu diğer nanobileşiklere göre yaklaşık 10 kat daha yüksek olması önemli bir fark yaratmaktadır. Yöntemler arasında karşılaştırma yapıldığında tüm nanobileşiklerin C_s değerlerinde artış olması *HT-II* çalışma şartının üstünlüğü açıkça görülmektedir.

Bu doktora tezi, kimya alanında önemli bir yenilik teşkil etmektedir. Tez kapsamında gerçekleştirilen süperkapasitör çalışması, bu alanda daha önce yapılmamış bir araştırma olup, literatürde kimya dalında bir ilki temsil etmektedir. Ayrıca, *S. officinalis* bitkisi kullanılarak hidrotermal sentez yöntemiyle elde edilen malzemelerin incelenmesi de yine bu çalışmayla birlikte literatüre kazandırılmış özgün bir katkıdır. Bu nedenle, bu tez hem süperkapasitör araştırmaları hem de hidrotermal sentez alanında kimya bilimine değerli

bir yenilik sunmaktadır.

Nanokompozitlerin süperkapasitör özelliklerini artırmak için, polimerler, grafen ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) katkıları değerlendirilebilir. Polimerler, yüksek dielektrik kapasitansları ve mekanik dayanıklılıkları ile süperkapasitans değerini artırabilir. Grafen, yüksek yüzey alanı ve mükemmel elektriksel iletkenlik özellikleri sayesinde enerji ve güç yoğunluğunu artırabilirken, indirgenmiş grafen oksit (rGO) de yüksek iletkenlik ve kapasitans sunarak performansı geliştirebilir. Bu materyaller, süperkapasitör performansını optimize etmek üzere çeşitli kombinasyonlar halinde kullanılabilir ve uygulama gereksinimlerine göre özelleştirilebilir.



5. KAYNAKLAR

- [1] N. Kumar, S. Bin Kim, S. Y. Lee, & S. J. Park, “Recent advanced supercapacitor: a review of storage mechanisms, electrode materials, modification, and perspectives”, *Nanomaterials*, 12, 3708, 2022.
- [2] T. Prasankumar, J. Jose, S. Jose, & S. P. Balakrishnan, Chapter 9 - *Pseudocapacitors*. IntechOpen, 2021.
- [3] M. Winter & R. J. Brodd, “What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?” *Chemical Reviews*, 104, 4245–4270, 2004.
- [4] J. Liu, J. Wang, C. Xu, H. Jiang, C. Li, L. Zhang, J. Lin, & Z. X. Shen, “Advanced energy storage devices: basic principles, analytical methods, and rational materials design”, *Advanced Science*, 5, 1700322, 2018.
- [5] S. Banerjee, P. Sinha, K. D. Verma, T. Pal, B. De, J. Cherusseri, P. K. Manna, and K. K. Kar, Capacitor to supercapacitor, K. K. Kar, (Editör) *Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials I*, Springer, 300, 2020, ss. 53-87.
- [6] H. Shi, M. Ma, P. Liu, X. Jia, F. Yang, B. Zhao, & Z. Lit, “Preparation of petal-particle cross-linking flowerlike NiO for supercapacitor application”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 876, 114481, 2020.
- [7] M. M. Ismail, S. Hemaanandhan, D. Mani, M. Arivanandhan, G. Anbalagan, & R. Jayavel, “Facile preparation of Mn₃O₄/rGO hybrid nanocomposite by sol–gel in situ reduction method with enhanced energy storage performance for supercapacitor applications,” *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 93, 703-713, 2020.
- [8] V.Z. Barsukov, V.G. Khomenko, S.V. Chivikov, I.V. Barsukov, & T.I. Motronyuk, “On the faradaic and non-faradaic mechanisms of electrochemical processes in conducting polymers and some other reversible systems with solid-phase reagents,” *Electrochimica Acta*, 46, 4083–4094, 2001.
- [9] B. E. Conway, “Transition from ‘supercapacitor’ to ‘battery’ behavior in electrochemical energy storage”, *Journal of the Electrochemical Society*, 138, 1539, 1991.

- [10] J.Wu, “Understanding the electric double-layer structure, capacitance, and charging dynamics”, *Chemical Reviews*, 122, 10821-10859, 2022.
- [11] C. Du & N. Pan, “High power density supercapacitor electrodes of carbon nanotube films by electrophoretic deposition”, *Nanotechnology*, 17, 5314–5318, 2006.
- [12] J. Cherusseri & K. K. Kar, “Self-standing carbon nanotube forest electrodes for flexible supercapacitors”, *RSC Advances*, 5, 34335–34341, 2015.
- [13] J. Cherusseri, R. Sharma, & K. K. Kar, “Helically coiled carbon nanotube electrodes for flexible supercapacitors”, *Carbon*, 105, 113–125, 2016.
- [14] J. Cherusseri & K. K. Kar, “Hierarchically mesoporous carbon nanopetals based electrodes for flexible supercapacitors with super-long cyclic stability”, *Journal of Materials Chemistry A*, 3, 21586–21598, 2015.
- [15] J. Chmiola, C. Largeot, P. L. Taberna, P. Simon, & Y. Gogotsi, “Monolithic carbide-derived carbon films for micro-supercapacitors”, *Science*, 328, 480–483, 2010.
- [16] C. Zhong, Y. Deng, W. Hu, J. Qiao, L. Zhang, & J. Zhang, “A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors”, *Chemical Society Reviews*, 44, 7484–7539, 2015.
- [17] Z. Fan, J. Yan, T. Wei, L. Zhi, G. Ning, T. Li, & F. Wei, “Asymmetric supercapacitors based on graphene/MnO₂ and activated carbon nanofiber electrodes with high power and energy density”, *Advanced Functional Materials*, 21, 2366–2375, 2011.
- [18] Q. Lu, J. G. Chen, & J. Q. Xiao, “Nanostructured electrodes for high-performance pseudocapacitors”, *Angewandte Chemie International Edition*, 52, 1882–1889, 2013.
- [19] J. Jose, S. P. Jose, T. Prasankumar, S. Shaji, S. Pillai, & S. P. Balakrishnan, “Emerging ternary nanocomposite of rGO draped palladium oxide/polypyrrole for high performance supercapacitors”, *Journal of Alloys and Compounds*, 855, 157481, 2021.
- [20] B. Senthilkumar, Z. Khan, S. Park, K. Kim, H. Ko, & Y. Kim, “Highly porous graphitic carbon and Ni₂P₂O₇ for a high performance aqueous hybrid supercapacitor”, *Journal of Materials Chemistry A*, 3, 21553–21561, 2015.

- [21] N. Xu, X. Sun, X. Zhang, K. Wang, & Y. Ma, “A two-step method for preparing $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -graphene as an anode material for lithium-ion hybrid capacitors”, *RSC Advances*, 5, 94361–94368, 2015.
- [22] C. Zhong, Y. Deng, W. Hu, D. Sun, X. Han, J. Qiao, & J. Zhang, Compatibility of electrolytes with inactive components of electrochemical supercapacitors, C. Zhong, Y. Deng, W. Hu and D. Sun (Editörler), *Electrolytes for Electrochemical Supercapacitors*. RCV Press, Taylor & Francis Group, 2016, ss. 255-274.
- [23] S. Yadav & A. Sharma, “Importance and challenges of hydrothermal technique for synthesis of transition metal oxides and composites as supercapacitor electrode materials”, *Journal of Energy Storage*, 44, 103295, 2021.
- [24] R. Liang, Y. Du, P. Xiao, J. Cheng, S. Yuan, Y. Chen, J. Yuan & J. Chen “Transition metal oxide electrode materials for supercapacitors: a review of recent developments”, *Nanomaterials*, 11, 1248, 2021.
- [25] V. Quispe-Garrido, G. A. Cerron-Calle, A. Bazan-Aguilar, J. G. Ruiz-Montoya, E. O. López, & A. M. Baena-Moncada, “Advances in the design and application of transition metal oxide-based supercapacitors”, *Open Chemistry*, 19, 709–725, 2021.
- [26] C. C. Hu, K. H. Chang, M. C. Lin, & Y. T. Wu, “Design and tailoring of the nanotubular arrayed architecture of hydrous RuO_2 for next generation supercapacitors”, *Nano Letters*, 6, 2690–2695, 2006.
- [27] P. Gaikwad, N. Tiwari, R. Kamat, S. M. Mane, & S. B. Kulkarni, “A comprehensive review on the progress of transition metal oxides materials as a supercapacitor electrode”, *Materials Science and Engineering: B*, 307, 117544, 2024.
- [28] F. Ahmad, A. Shahzad, M. Danish, M. Fatima, M. Adnan, S. Atiq, M. Asim, M. A. Khan, Q. U. Ain, & R. Perveen, “Recent developments in transition metal oxide-based electrode composites for supercapacitor applications”, *Journal of Energy Storage*, 81, 110430, 2024.
- [29] X. Xuan, J. Liu, Q. Li, W. Wang, N. Mitsuzaki, C. Liu, & Z. Chen “Novel hierarchical core-shell $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{NiWO}_4$ nanowire arrays for high performance pseudocapacitor”, *Journal of Energy Storage*, 80, 110366, 2024.

- [30] R. Huang & Y. Xie, “Matching faradaic reaction of multi-transition metal compounds as supercapacitor electrode materials: a review”, *Journal of Alloys and Compounds*, 1002, 175367, 2024.
- [31] M. M. Najafpour, M. Hołyńska, & S. Salimi, “Applications of the ‘nano to bulk’ Mn oxides: Mn oxide as a swiss army knife”, *Coordination Chemistry Reviews*, 285, 65–75, 2015.
- [32] S. Chatterjee, A. Ray, M. Mandal, S. Das, & S. K. Bhattacharya, “Synthesis and characterization of CuO-NiO nanocomposites for electrochemical supercapacitors”, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 29, 8036–8048, 2020.
- [33] F. Chen, Y. Chi, H. Zhang, F. Ma, & F. Qin, “Band-gap shrinked NiO@Co₃O₄ nanotubes as high-performance supercapacitor electrodes”, *Journal of Alloys and Compounds*, 888, 161463, 2021.
- [34] H. C. Wang, S. H. Chang, P. C. Hung, J. F. Hwang, M. B. Chang, “Synergistic effect of transition metal oxides and ozone on PCDD/F destruction”, *Journal of Hazardous Materials*, 164, 1452-1459, 2009.
- [35] E. S. Evstratova, V. G. Petin, & G. P. Zhurakovskaya, “Synergistic effects and their potential significance for the influence of natural intensities of environmental factors on cell growth”, *Synergy*, 6, 1-8, 2018.
- [36] M. Fan, B. Ren, L. Yu, D. Song, Q. Liu, J. Liu, J. Wang, X. Jing, & L. Liu, “Facile synthesis of Co₃O₄ nanowires grown on hollow NiO microspheres with superior electrochemical performance”, *Electrochimica Acta*, 166, 168–173, 2015.
- [37] H. Wang, X. Xu, C. Wang, A. Neville, & Y. Hua, “Fundamental insight into the degradation mechanism of an rGO-Fe₃O₄ supercapacitor and improving its capacity behavior via adding an electrolyte additive”, *Energy & Fuels*, 35, 8406–8416, 2021.
- [38] M. A. Albalawi, A. K. Hajri, B. Jamoussi, & O. A. Albalawi, “A novel recyclable magnetic nano-catalyst for fenton-photodegradation of methyl orange and imidazole derivatives catalytic synthesis”, *Polymers*, 16, 140, 2024.
- [39] M. Nawwar, R. Poon, R. Chen, R. P. Sahu, I. K. Puri, & I. Zhitomirsky, “High areal capacitance of Fe₃O₄-decorated carbon nanotubes for supercapacitor electrodes”, *Carbon Energy*, 1, 124–133, 2019.

- [40] X. Xia, J. Tu, Y. Mai, X. Wang, C. Gu, & X. Zhao, “Self-supported hydrothermal synthesized hollow Co_3O_4 nanowire arrays with high supercapacitor capacitance”, *Journal of Material Chemistry*, 21, 9319–9325, 2011.
- [41] R. N. Abed, A. R. N. Abed, and E. Yousif, “Carbon surfaces doped with (Co_3O_4 - Cr_2O_3) nanocomposite for high-temperature photo thermal solar energy conversion via spectrally selective surfaces”, *Progress in Color, Colorants and Coatings*, 14, 301–315, 2021.
- [42] Y. Lu, B. Deng, Y. Liu, J. Wang, Z. Tu, J. Lu, X. Xiao, & G. Xu “Nanostructured Co_3O_4 for achieving high-performance supercapacitor”, *Materials Letters*, 285, 129101, 2021.
- [43] K. Wang, Z. Zhang, X. Shi, H. Wang, Y. Lu, and X. Ma, “Temperature-dependent self-assembly of $\text{NiO}/\text{Co}_3\text{O}_4$ composites for supercapacitor electrodes with good cycling performance: from nanoparticles to nanorod arrays”, *RSC Advances*, vol. 5, no. 3, 1943–1948, 2015.
- [44] S. D. Dhas, P. S. Maldar, M. D. Patil, A. B. Nagare, M. R. Waikar, R. G. Sonkawade, & A. V. Moholkar, “Synthesis of NiO nanoparticles for supercapacitor application as an efficient electrode material”, *Vacuum*, 181, 109646, 2020.
- [45] G. Meng, Q. Yang, X. Wu, P. Wan, Y. Li, X. Lei, X. Sun, & J. Liu, “Hierarchical mesoporous NiO nanoarrays with ultrahigh capacitance for aqueous hybrid supercapacitor”, *Nano Energy*, 30, 831–839, 2016.
- [46] W. Sun, L. Xiao, & X. Wu, “Facile synthesis of NiO nanocubes for photocatalysts and supercapacitor electrodes”, *Journal of Alloys Compound*, 772, 465–471, 2019.
- [47] S. Xiong, C. Yuan, X. Zhang, & Y. Qian, “Mesoporous NiO with various hierarchical nanostructures by quasi-nanotubes/nanowires/nanorods self-assembly: controllable preparation and application in supercapacitors”, *CrystEngComm*, 13, 626–632, 2011.
- [48] L. Kunhikrishnan & R. Shanmugam, “A facile route to synthesize CuO sphere-like nanostructures for supercapacitor electrode application”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31, 21528–21539, 2020.
- [49] A. H. Gharbi, H. Hemmami, S. E. Laouini, A. Bouafia, I. B. Amor, S. Zeghoud, M. T. Gherbi, A. B. Amor, F. Alharthi, J. Amin, & A. Abdullah, “Novel $\text{CuO}-\text{SiO}_2$ nanocomposites: synthesis, kinetics, recyclability, high stability and

- photocatalytic efficiency for rose bengal dye removal”, *Transition Metal Chemistry*, 49, 195-213, 2024.
- [50] F. Wang, H. Li, Z. Yuan, Y. Sun, F. Chang, H. Deng, L. Xie, & H. Li, “A highly sensitive gas sensor based on CuO nanoparticles synthesized: via a sol-gel method”, *RSC Advances*, 6, 79343–79349, 2016.
- [51] Y. N. Sudhakar, H. Hemant, S. S. Nitinkumar, P. Poornesh, & M. Selvakumar, “Green synthesis and electrochemical characterization of rGO–CuO nanocomposites for supercapacitor applications”, *Ionics*, 23, 1267–1276, 2017.
- [52] Z. L. Wang, “Progress in piezotronics and piezo-phototronics”, *Advanced Materials*, 24, 4632–4646, 2012.
- [53] K. Davis, R. Yarbrough, M. Froeschle, J. White, & H. Rathnayake, “Band gap engineered zinc oxide nanostructures via a sol–gel synthesis of solvent driven shape- controlled crystal growth”, *RSC Advances*, 9, 14638–14648, 2019.
- [54] J. C. Lee, J. D. Chai, & S. T. Lin, “Assessment of density functional methods for exciton binding energies and related optoelectronic properties”, *RSC Advances*, 5, 101370–101376, 2015.
- [55] X. He, J. E. Yoo, M. H. Lee, & J. Bae, “Morphology engineering of ZnO nanostructures for high performance supercapacitors: enhanced electrochemistry of ZnO nanocones compared to ZnO nanowires”, *Nanotechnology*, 28, 245402, 2017.
- [56] S. R. Yekkaluri, S. Konda, D. Velpula, R. K. Thida, S. C. Chidurala, B. N. Tumma, N. R. Nama, & R. Deshmukh, “Comparative analysis of ZnO nanoparticle’s specific capacitance in supercapacitors: the role of surfactant and stabilizing agent”, *Applied Surface Science Advances*, 12, 100326, 2022.
- [57] K. Zenkin, “Nano-nikel oksit katkılı perovskit NdFeO₃ bileşiminin yapısal, manyetik ve dielektrik özelliklerinin incelenmesi”, Yüksek lisans tezi, Kimya Bölümü, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Düzce Üniversitesi, Düzce, Türkiye, 2019.
- [58] W. Moffitt & W. Thorson, “Vibronic states of octahedral complexes”, *Physical Review*, 108, 1251–1255, 1957.
- [59] J. Krzystek, A. Ozarowski, & J. Telser, “Multi-frequency, high-field EPR as a powerful tool to accurately determine zero-field splitting in high-spin transition metal coordination complexes”, *Coordination chemistry reviews*, 250, 2308–2324,

2006.

- [60] M. T. Vala, C. J. Ballhausen, R. Dingle, & S. L. Holt, “Tetrahedral transition-metal complex spectra optical spectra of tetrahalomanganates (II)”, *Molecular Physics*, 23, 235–248, 1972.
- [61] I. F. Cruz, C. Freire, J. P. Araújo, C. Pereira, & A. M. Pereira, Multifunctional ferrite nanoparticles: from current trends toward the future. A. A. El-Gendy, J. M. Barandiarán ve R. L. Hadimani (Editörler), *Magnetic Nanostructured Materials*. Elsevier, 2018, ss.59–116.
- [62] P. W. Voorhees, “The Theory of Ostwald Ripening”, *Journal of Statistical Physics*, 38, 231–252, 1985.
- [63] H. Khalid, & A. A. Chaudhry, Basics of hydroxyapatite—structure, synthesis, properties, and clinical application, A. S. Khan ve A. A. Chaudhry (Editörler), *Handbook of Ionic Substituted Hydroxyapatites*. Woodhead Publishing, Elsevier, 2020, ss. 85–115.
- [64] T. Witoon, T. Permsirivanich, W. Donphai, A. Jaree, & M. Chareonpanich, “CO₂ hydrogenation to methanol over Cu/ZnO nanocatalysts prepared via a chitosan-assisted co-precipitation method”, *Fuel processing technology*, 116, 72–78, 2013.
- [65] T. Jan, S. Azmat, Q. Mansoor, H. M. Waqas, M. Adil, S. Z. Ilyas, I. Ahmad, & M. Ismai, “Superior antibacterial activity of ZnO-CuO nanocomposite synthesized by a chemical co-precipitation approach”, *Microbial pathogenesis*, 134, 103579, 2019.
- [66] S. Das & V. C. Srivasatava, “Synthesis and characterization of ZnO-MgO nanocomposite by co-precipitation method,” *Smart Science*, 4, 190–195, 2016.
- [67] F. Sedighi, M. Esmaeili-Zare, A. Sobhani-Nasab, & M. Behpour, “Synthesis and characterization of CuWO₄ nanoparticle and CuWO₄/NiO nanocomposite using co-precipitation method; application in photodegradation of organic dye in water”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29, 13737–13745, 2018.
- [68] S. Thambidurai, P. Gowthaman, M. Venkatachalam, & S. Suresh, “Enhanced bactericidal performance of nickel oxide-zinc oxide nanocomposites synthesized by facile chemical co-precipitation method”, *Journal of Alloys and Compounds*, 830, 154642, 2020.

- [69] M. A. Subhan, N. Uddin, P. Sarker, A. K. Azad, & K. Begum, "Photoluminescence, photocatalytic and antibacterial activities of CeO₂·CuO·ZnO nanocomposite fabricated by co-precipitation method", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 149, 839–850, 2015.
- [70] W. Somraksa, S. Suwanboon, P. Amornpitoksuk, & C. Random, "Physical and photocatalytic properties of CeO₂/ZnO/ZnAl₂O₄ ternary nanocomposite", *Materials Research*, 23, 1–10, 2020.
- [71] F. S. Jazi, N. Parvin, M. Rabiei, M. Tahriri, Z. M. Shabestari, & A. R. Azadmehr, "Effect of the synthesis route on the grain size and morphology of ZnO/Ag nanocomposite", *Journal of Ceramic Processing Research*, 13, 523–526, 2012.
- [72] S. Gupta and M. Tripathi, "A review on the synthesis of TiO₂ nanoparticles by solution route," *Central European Journal of Chemistry*, 10, 279–294, 2012.
- [73] B. E. Yoldas, "Monolithic glass formation by chemical polymerization", *Journal of materials science*, 14, 1843–1849.
- [74] C. D. C. Escobar & J. H. Z. Dos Santos, "Effect of the sol-gel route on the textural characteristics of silica imprinted with rhodamine B", *Journal of separation science*, 37, 868–875, 2014.
- [75] K. Kajihara, "Recent advances in sol-gel synthesis of monolithic silica and silica-based glasses", *Journal of Asian Ceramic Societies*, 1, 121–133, 2013.
- [76] L. L. Hench & J. K. West, "The Sol-Gel Process", *Chemical reviews*, 90, 33–72, 1990.
- [77] M. Parashar, V. K. Shukla, & R. Singh, "Metal oxides nanoparticles via sol-gel method: a review on synthesis, characterization and applications", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31, 3729–3749, 2020.
- [78] A. Taufik, A. Albert, & R. Saleh, "Sol-gel synthesis of ternary CuO/TiO₂/ZnO nanocomposites for enhanced photocatalytic performance under UV and visible light irradiation", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 344, 149–162, 2017.
- [79] M. A. Ahmed, "Synthesis and structural features of mesoporous NiO/TiO₂ nanocomposites prepared by sol-gel method for photodegradation of methylene blue dye", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 238, 63–70, 2012.

- [80] S. A. Amin, M. Pazouki, & A. Hosseinnia, "Synthesis of TiO₂-Ag nanocomposite with sol-gel method and investigation of its antibacterial activity against E. coli", *Powder Technology*, 196, 241–245, 2009.
- [81] H. Yang, R. Shi, K. Zhang, Y. Hu, A. Tang, & X. Li, "Synthesis of WO₃/TiO₂ nanocomposites via sol-gel method", *Journal of Alloys and Compounds*, 398, 200–202, 2005.
- [82] A. C. Grigorie, C. Muntean, T. Vlase, C. Locovei, & M. Stefanescu, "ZnO-SiO₂ based nanocomposites prepared by a modified sol-gel method", *Materials Chemistry and Physics*, 186, 399–406, 2017.
- [83] E. Mosquera, I. Del Pozo, & M. Morel, "Structure and red shift of optical band gap in CdO-ZnO nanocomposite synthesized by the sol gel method", *Journal of Solid State Chemistry*, 206, 265–271, 2013.
- [84] F. Ansari, A. Sobhani, & M. Salavati-Niasari, "Simple sol-gel synthesis and characterization of new CoTiO₃/CoFe₂O₄ nanocomposite by using liquid glucose, maltose and starch as fuel, capping and reducing agents", *Journal of Colloid and Interface Science*, 514, 723–732, 2018.
- [85] H. Yang, K. Zhang, R. Shi, & A. Tang, "Sol-gel synthesis and photocatalytic activity of CeO₂/TiO₂ nanocomposites", *Journal of the American Ceramic Society*, 90, 1370–1374, 2007.
- [86] X. She, X. Zhang, J. Liu, L. Li, X. Yu, Z. Huang, & S. Shang, "Microwave-assisted synthesis of Mn₃O₄ nanoparticles@reduced graphene oxide nanocomposites for high performance supercapacitors", *Mater. Res. Bull. Materials Research Bulletin*, 70, 945–950, 2015.
- [87] K. Karthikeyan, D. Kalpana, S. Amaresh, & Y. S. Lee, "Microwave synthesis of graphene/magnetite composite electrode material for symmetric supercapacitor with superior rate performance", *RSC Advances*, 2, 12322–12328, 2012.
- [88] J. Yan, T. Wei, W. Qiao, B. Shao, Q. Zhao, L. Zhang, & Z. Fan, "Rapid microwave-assisted synthesis of graphene nanosheet/Co₃O₄ composite for supercapacitors", *Electrochimica Acta*, 55, 6973–6978, 2010.
- [89] X. Liu, L. Pan, T. Lv, T. Lu, G. Zhu, Z. Sun, & C. Sun, "Microwave-assisted synthesis of ZnO-graphene composite for photocatalytic reduction of Cr(VI)", *Catalysis Science & Technology*, 1, 1189–1193, 2011.

- [90] W. Pudkona, S. Kaowphonga, S. Pattissond, P. J. Miedziak, H. Bahrujid, T. E. Davies, D. J. Morgan, & G. J. Hutchings, "Microwave synthesis of ZnIn₂S₄/WS₂ composites for photocatalytic hydrogen production and hexavalent chromium reduction", *Catalysis Science & Technology*, 9, 5698-5711, 2022.
- [91] J. Li, Q. Wu, & J. Wu, Synthesis of nanoparticles via solvothermal and hydrothermal methods. M. Aliofkhazraei (Editör), *Handbook of nanoparticles*, Springer, 2015, ss. 1-28.
- [92] S. Yuvaraj, A. C. Fernandez, M. Sundararajan, C. S. Dash, & P. Sakthivel, "Hydrothermal synthesis of ZnO–CdS nanocomposites: Structural, optical and electrical behavior", *Ceramics International*, 46, 391–402, 2020.
- [93] H. Yu, J. Yu, S. Liu, & S. Mann, "Template-free hydrothermal synthesis of CuO/Cu₂O composite hollow microspheres", *Chemistry of materials*, 19, 4327–4334, 2007.
- [94] P. Sun, Y. Cai, S. Du, X. Xu, L. You, J. Ma, F. Liu, X. Liang, Y. Sun, & G. Lu, "Hierarchical α -Fe₂O₃/SnO₂ semiconductor composites: hydrothermal synthesis and gas sensing properties", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 182, 336–343, 2013.
- [95] J. P. Zhou, L. Lv, Q. Liu, Y. X. Zhang, & P. Liu, "Hydrothermal synthesis and properties of NiFe₂O₄@BaTiO₃ composites with well-matched interface", *Science and Technology of Advanced Materials*, 13, 045001, 2012.
- [96] S. J. Kim, C. W. Na, I. S. Hwang, & J. H. Lee, "One-pot hydrothermal synthesis of CuO-ZnO composite hollow spheres for selective H₂S detection," *Sensors and Actuators B: Chemical*, 168, 83–89, 2012.
- [97] C. Wu, L. Shen, Y. C. Zhang, & Q. Huang, "Solvothermal synthesis of Ag/ZnO nanocomposite with enhanced photocatalytic activity", *Materials Letters*, 106, 104–106, 2013.
- [98] A. K. N. Somashekar, & P. Malingappa, "Solvothermal synthesis of reduced graphene oxide and zinc ferrite containing composite and its application as an electrochemical sensor in simultaneous measurement of lead, cadmium and mercury ions", *Journal of the Iranian Chemical Society*, 19, 3481–3490, 2022.

- [99] H. Teymourinia, M. Salavati-niasari, O. Amiri, & F. Yazdian, "Application of green synthesized $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{GQDs}$ nanocomposite as high efficient antibacterial agent against *E. coli* and *Staphylococcus aureus*," *Materials Science and Engineering: C*, 99, 296–303, 2019.
- [100] H. Özcan, A. Dalmaz, M. Özdiğer, K. Zenkin, & S. Durmuş, "Biosynthesis and characterization of $\alpha\text{-FeOOH}$ nanoparticles using Isabella grape (*Vitis Labrusca* L. extract", *Turkish Journal of Analytical Chemistry*, 5, 43-49, 2023.
- [101] R. Bekem, S. Durmuş, A. Dalmaz, & G. Dulger, "Agaricus bisporus ekstraktı kullanılarak ZnO nanopartiküllerinin yeşil sentezi: yapısal karakterizasyonu ve biyolojik aktivitelerinin incelenmesi", *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 11, 551–562, 2023.
- [102] S. N. Gençay, S. Durmuş, A. Dalmaz, & G. Dulger, "Ticari bal kullanılarak ZnO nanopartiküllerinin yeşil sentezi, yapısal karakterizasyonu ve biyolojik aktivitelerinin incelenmesi", *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 11, 1437-1445, 2022.
- [103] R. Sankar, P. Manikandan, V. Malarvizhi, T. Fathima, K. S. Shivashangari, & V. Ravikumar, "Green synthesis of colloidal copper oxide nanoparticles using Carica papaya and its application in photocatalytic dye degradation", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 121, 746–750, 2014.
- [104] O. A. Zelekew, P. A. Fufa, F. K. Sabir, & A. D. Duma, "Water hyacinth plant extract mediated green synthesis of $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ composite photocatalyst for the degradation of organic dye", *Heliyon*, 7, e07652, 2021.
- [105] Q. Liu, P. Ma, P. Liu, H. Li, X. Han, L. Liu, & W. Zou, "Green synthesis of stable Fe, Cu oxide nanocomposites from loquat leaf extracts for removal of Norfloxacin and Ciprofloxacin", 81, 694–708, 2020.
- [106] R. Mohammadi-Aloucheh, A. Habibi-Yangjeh, A. Bayrami, S. Latifi-Navid, & A. Asadi, "Green synthesis of ZnO and ZnO/CuO nanocomposites in *Mentha longifolia* leaf extract: characterization and their application as anti-bacterial agents", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29, 13596-13605, 2018.
- [107] E. E. Elemike, D. C. Onwudiwe, & M. Singh, "Eco-friendly synthesis of copper oxide, zinc oxide and copper oxide–zinc oxide nanocomposites, and their anticancer applications", *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 30, 400-409, 2019.

- [108] Z. Noohpisheh, H. Amiri, S. Farhadi, & A. Mohammadi-Gholami, “Green synthesis of Ag-ZnO nanocomposites using *Trigonella foenum-graecum* leaf extract and their antibacterial, antifungal, antioxidant and photocatalytic properties”, *Spectrochim. Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 240, 118595, 2020.
- [109] S. K. Biswal, G. K. Panigrahi, and S. K. Sahoo, “Green synthesis of Fe₂O₃-Ag nanocomposite using *Psidium guajava* leaf extract: an eco-friendly and recyclable adsorbent for remediation of Cr (VI) from aqueous media”, *Biophysical Chemistry*, 263, 106392, 2020.
- [110] M. Hessien, E. Dana, & A. Taha, “Phytoextract assisted hydrothermal synthesis of ZnO–NiO nanocomposites using neem leaves extract”, *Ceramics International*, 47, 811-816, 2020.
- [111] Y. Yulizar, R. Bakri, D. O. B. Apriandanu, & T. Hidayat, “ZnO/CuO nanocomposite prepared in one-pot green synthesis using seed bark extract of *Theobroma cacao*,” *Nano-Structures and Nano-Objects*, 16, 300–305, 2018.
- [112] G. S. Keleşoğlu, M. Özdiñçer, A. Dalmaz, and K. Zenkin, “Green synthesis and structural characterization of ZnO nanoparticles and ZnO@TiO₂ nanocomposites by *Cinnamomum verum* bark extract”, *Turkish Journal of Analytical Chemistry*, 5, 118-123, 2023.
- [113] K. H. An, K. K. Jeon, J. K. Heo, S. C. Lim, D. J. Bae, & Y. H. Lee, “High-capacitance supercapacitor using a nanocomposite electrode of single-walled carbon nanotube and polypyrrole”, *Journal of the Electrochemical Society*, 149, 1–6, 2002.
- [114] R. Sharma & K. K. Kar, “Hierarchically structured catalyst layer for oxygen reduction reaction fabricated by electrodeposition of platinum on carbon nanotube coated carbon fiber”, *RSC Advances*, 5, 66518–66527, 2015.
- [115] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, & J. L. Dempsey, “A practical beginner’s guide to cyclic voltammetry”, *Journal of Chemical Education*, 95, 197-206, 2017.
- [116] S. Yılmaz, (Editör). *Uygulama örnekleriyle elektroanalitik kimya*, Ankara: Gazi Kitabevi, 2016, ss. 153-167.
- [117] S. Abdullah, S. Tonello, M. Borghetti, M. Serpelloni & E. Sardini, “Potentiostats for protein biosensing: design considerations and analysis on measurement

characteristics”, *Journal of Sensors*, 2019, 1-20, 2019.

- [118] J. Lee, “Electrochemical sensing of oxygen gas in ionic liquids on screen printed electrodes”, Doktora tezi, Kimya Bölümü, Curtin Üniversitesi, Avusturalya, 2014.
- [119] K. Zenkin, A. Dalmaz, M. Ozdincer, & S. Durmus, “Anion effect on magnetic and structural properties of green synthesized NiO nanoparticles via Ni-salt precursors in *Salvia officinalis* extract,” *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 40, 451–462, 2024.
- [120] I. R. S. Vieira, A. A. Silva, B. D. Silva, L. T. Neto, L. Tessaro, C. R. G. Furtado, A. M. F. Sousa, N. M. F. Carvalho & C. A. Conte-Junior, “Eco-friendly synthesis of ZnO nanomaterial from green tea extract: photocatalytic, antibacterial and antioxidant potential”, *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2023.
- [121] A. Mohamed, R.R. Atta, A.A. Kotp, F. I. A. El-Ela, H. A. El-Raheem, A. Farghali, D. H. M. Alkhalifah, W. N. Hozzein & R. Mahmoud, “Green synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles for the removal of heavy metals (Cd^{2+} and Ni^{2+}) from aqueous solutions with antimicrobial investigation”, *Scientific Reports*, 13, 7227, 2023.
- [122] A. Skumiel, A. Józefczak, M. Timko, P. Kopčanský, F. Herchl, M. Koneracká & N. Tomašovičová, “Heating effect in biocompatible magnetic fluid”, *International Journal of Thermophysics*, 28, 1461–1469, 2007.
- [123] M. A. Subhan, A. M. M. Fahim, P. C. Saha, M. M. Rahman, K. Begum, and A. K. Azad, “Structural study, photoluminescence and photocatalytic properties of $\text{La}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_3\text{O}_4\cdot\text{ZnO}$, $\text{AgO}\cdot\text{NiO}\cdot\text{ZnO}$ and $\text{La}_2\text{O}_3\cdot\text{AgO}\cdot\text{ZnO}$ nanocomposites”, *Nano-Structures and Nano-Objects*, 10, 30–41, 2017.
- [124] H. Ahmad, K. Venugopal, K. Rajagopal, S. De Britto, B. Nandini, H. G. Pushpalatha, N. Konappa, A. C. Udayashankar, N. Geetha, & S. Jogaiah, “Green synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles using eucalyptus globules and their fungicidal ability against pathogenic fungi of apple orchards,” *Biomolecules*, 10, 1–13, 2020.
- [125] P. Dwivedi, H. Satiya, & S. K. Sharma, “Novel green approach for the synthesis of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ nanocomposite, characterization and antimicrobial activity”, *Materials Today: Proceedings*, 79, 80–86, 2023.

- [126] S. Saif, A. Tahir, T. Asim, & Y. Chen, “Plant mediated green synthesis of CuO nanoparticles: comparison of toxicity of engineered and plant mediated CuO nanoparticles towards *Daphnia magna*,” *Nanomaterials*, 6, 1–15, 2016.
- [127] M. S. Raghu, K. Y. Kumar, M. K. Prashanth, B. P. Prasanna, R. Vinuth, & C. B. P. Kumar, “Adsorption and antimicrobial studies of chemically bonded magnetic graphene oxide-Fe₃O₄ nanocomposite for water purification”, *Journal of Water Process Engineering*, 17, 22–31, 2017.
- [128] C. I. Priyadharsini, G. Marimuthu, T. Pazhanivel, P. M. Anbarasan, V. Aroulmoji, V. Siva, & L. Mohana, “Sol–gel synthesis of Co₃O₄ nanoparticles as an electrode material for supercapacitor applications”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 96, 416–422, 2020.
- [129] S. Xia, H. Zhu, H. Cai, J. Zhang, J. Yu, & Z. Tang, “Hydrothermally synthesized CuO based volatile organic compound gas sensor”, *RSC Advances*, 4, 57975–57982, 2014.
- [130] K. Zenkin, S. Durmus, & A. Demir, “Investigating magnetic, dielectric, optic and morphologic properties of nano-nickel oxide-doped NdFeO₃”, *Surface Review and Letters*, 31, 1-16, 2023.
- [131] H. Kim & B. L. Yang, “A polyaniline-coated ZnS/ZnO/FTO photoelectrode for improving photocorrosion prevention and visible light absorption”, *New Journal of Chemistry*, 43, 16699–16705, 2019.
- [132] H. Chen, C. Li, N. Li, K. Xiang, & Z. Hu, “Facile synthesis of CuO–NiO nanocomposites with high surface areas and their application for lithium-ion batteries”, *Micro & Nano Letters*, 8, 544–548, 2013.
- [133] S. İlyas, B. Abdullah, & D. Tahir, “X-ray diffraction analysis of nanocomposite Fe₃O₄/activated carbon by Williamson–Hall and size-strain plot methods”, *Nano-Structures & Nano-Objects*, 20, 100396, 2019.
- [134] S. Devesa, A. P. Rooney, M. P. Graça, D. Cooper, & L. C. Costa, “Williamson-hall analysis in estimation of crystallite size and lattice strain in Bi_{1.34}Fe_{0.66}Nb_{1.34}O_{6.35} prepared by the sol-gel method”, *Materials Science and Engineering: B*, 263, 114830, 2021.
- [135] M. Augustin & T. Balu, “Estimation of lattice stress and strain in zinc and manganese ferrite nanoparticles by Williamson-Hall and size-strain plot methods”, *International Journal of Nanoscience*, 16, 1650035, 2017.

- [136] V. Mote, Y. Purushotham, & B. Dole, “Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles”, *Journal of Theoretical and Applied Physics*, 6, 1–8, 2012.
- [137] S. A. Hassanzadeh-Tabrizi, “Precise calculation of crystallite size of nanomaterials: a review”, *Journal of Alloys and Compounds*, 968, 171914, 2023.
- [138] N. N. Erdoğan and A. B. Başığit, “An approach on determining micro-strain and crystallite size values of thermal spray barrier coated Inconel 601 super alloy”, *The International Journal of Materials and Engineering Technology*, 6, 21–25, 2023.
- [139] M. Rabiei, A. Palevicius, A. Dashti, S. Nasiri, A. Monshi, A. Vilkauskas, & G. Janusas, “Measurement modulus of elasticity related to the atomic density of planes in unit cell of crystal lattices”, *Materials*, 13, 1–17, 2020.
- [140] B. K. Mandal, R. Mandal, S. Sikdar, S. Sarma, A. Srinivasan, S. R. Chowdhury, B. Das, & R. Das, “Green synthesis of NiO nanoparticle using Punica granatum peel extract and its characterization for methyl orange degradation,” *Materials Today Communications*, 34, p. 105302, 2023.
- [141] A. Gholizadeh, “A comparative study of physical properties in Fe₃O₄ nanoparticles prepared by coprecipitation and citrate methods”, *Journal of the American Ceramic Society*, 100, 3577–3588, 2017.
- [142] M. Riazian, “Photocatalytic activity and nano structural investigation on Co₃O₄ nanoparticles”, *Nanochemistry Research*, 5, 46–58, 2020.
- [143] P. Bindu & S. Thomas, “Estimation of lattice strain in ZnO nanoparticles: X-ray peak profile analysis”, *Journal of Theoretical and Applied Physics*, 8, 123–134, 2014.
- [144] S. J. Singh, Y. Y. Lim, J. J. L. Hmar, & P. Chinnamuthu, “Temperature dependency on Ce-doped CuO nanoparticles: a comparative study via XRD line broadening analysis”, *Applied Physics A*, 128, 1–14, 2022.
- [145] M. Taunk & N. Singh, “A comparative analysis of X-ray diffraction, morphology, and optical properties of sonochemically synthesized cupric oxide nanostructures”, *Journal of Electronic Materials*, 52, 6888–6901, 2023.
- [146] G. Madhu, V. C. Bose, K. Maniammal, A. S. A. Raj, & V. Biju, “Microstrain in nanostructured nickel oxide studied using isotropic and anisotropic models,” *Physica B: Condensed Matter*, 421, 87–91, 2013.

- [147] A. Al-yunus, W. Al-arjan, H. Traboulsi, & M. Hessien, “The effect of composition on the properties and application of CuO-NiO nanocomposites synthesized using a saponin-green/microwave-assisted hydrothermal method”, *International Journal of Molecular Sciences*, 25, 4119, 2024.
- [148] A. Sundaresan & C. N. R. Rao, “Ferromagnetism as a universal feature of inorganic nanoparticles”, *Nano Today*, 4, 96–106, 2009.
- [149] S. A. Makhlof, F. T. Parker, F. E. Spada, & A. E. Berkowitz, “Magnetic anomalies in NiO nanoparticles”, *Journal of Applied Physics*, 81, 5561–5563, 1997.
- [150] S. M. Yakout, “Remarkable magnetic properties of undoped NiO-based nanocomposites : size and surface/interface effects”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28, 14348-14361, 2017.
- [151] M. Venkatesan, C. B. Fitzgerald, J. M. D. Coey, “Unexpected magnetism in a dielectric oxide”, *Nature*, 430, 174117, 2004.
- [152] N. K. Yetim, “Catalytic properties of hydrothermally synthesized flower-like NiO@Fe₃O₄,” *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 8, 1964–1974, 2020.
- [153] S. Tajyani & A. Babaei, “A new sensing platform based on magnetic Fe₃O₄@NiO core/shell nanoparticles modified carbon paste electrode for simultaneous voltammetric determination of Quercetin and Tryptophan”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 808, 50–58, 2018.
- [154] M. Raghasudha, D. Ravinder, & P. Veerasomaiah, “Investigation of superparamagnetism in pure and chromium substituted cobalt nanoferrite”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 420, 45–50, 2016.
- [155] J. Al Boukhari, A. A. Azab, Z. Bitar, & R. Awad, “Influence of (Mg, Cu) codoping on the structural, optical and magnetic properties of NiO nanoparticles synthesized by coprecipitation method”, *Physica B: Condensed Matter*, 663, 415004, 2023.
- [156] W. Chen, C. Chen, & L. Guo, “Field-dependent low-field enhancement in effective paramagnetic moment with nanoscaled Co₃O₄”, *Journal of Applied Physics*, 108, 073907, 2010.

- [157] L. Zhang, D. Xue, & C. Gao, “Anomalous magnetic properties of antiferromagnetic CoO nanoparticles”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 267, 111–114, 2003.
- [158] A. Diallo, T. B. Doyle, B. M. Mothudi, E. Manikandan, V. Rajendran, & M. Maaza, “Magnetic behavior of biosynthesized Co₃O₄ nanoparticles”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 424, 251–255, 2017.
- [159] N. K. Yetim, “Hydrothermal synthesis of Co₃O₄ with different morphology: investigation of magnetic and electrochemical properties”, *Journal of Molecular Structure*, 1226, 129414, 2021.
- [160] J. Gupta & A. S. Ahmed, “Interfacial exchange coupling and defects driven magnetic and optical properties of Co₃O₄-NiO nanocomposites”, *Physica B: Condensed Matter*, 599, 412383, 2020.
- [161] M. A. Willard & M. Daniil, Nanocrystalline soft magnetic alloys two decades of progress, E. Brück, (Editor), *Handbook of Magnetic Materials*, 21. Elsevier, 2013, ss. 173-342.
- [162] P. Lu, W. Zhou, Y. Li, J. Wang, & P. Wu, “Abnormal room temperature ferromagnetism in CuO/ZnO nanocomposites via hydrothermal method”, *Applied Surface Science*, 399, 396–402, 2017.
- [163] M. Hassanpour, H. Safardoust, D. Ghanbari, & M Salavati-Niasari, “Microwave synthesis of CuO/NiO magnetic nanocomposites and its application in photo-degradation of methyl orange”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27, 718–727, 2016.
- [164] L. Arun, C. Karthikeyan, D. Philip, & C. Unni, “Optical, magnetic, electrical, and chemo-catalytic properties of bio-synthesized CuO/NiO nanocomposites”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 136, 109155, 2020.
- [165] S. Yadav, A. Singh, & A. K. Choubey, “Composition dependent variation in structural, morphological, optical and magnetic properties of biogenic CuO/NiO mixed oxides nanoparticles”, *Journal of Alloys and Compounds*, 979, 173422, 2024.
- [166] G. V. R. Murugan & T. M. G. Ravi, “Comparative study of structural and magnetic properties of transition metal (Co, Ni) doped ZnO nanoparticles”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26, 7205–7213, 2015.

- [167] H. Kaur, A. Singh, V. Kumar, & D. S. Ahlawat, “Structural, thermal and magnetic investigations of cobalt ferrite doped with Zn^{2+} and Cd^{2+} synthesized by auto combustion method”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 474, 505–511, 2019.
- [168] K. Praveena, H. Chen, H. Liu, K. Sadhana, & S. R. Murthy, “Enhanced magnetic domain relaxation frequency and low power losses in Zn^{2+} substituted manganese ferrites potential for high frequency applications”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 420, 129–142, 2016.
- [169] H. Xu, W. Sun, X. Qiu, L. Wang, M. Yu, & Q. Zhang, “Structural, magnetic and microwave absorption properties of Ni-doped ZnO nanofibers”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28, 2803–2811, 2017.
- [170] G. Vijayaprasath, R. Murugan, S. Asaithambi, G. A. Babu, P. Sakthivel, T. Mahalingam, Y. Hayakawa & G. Ravi, “Structural characterization and magnetic properties of Co co-doped Ni/ZnO nanoparticles”, *Applied Physics A*, 122, 1–11, 2016.
- [171] K. Sathishkumar, N. Shanmugam, N. Kannadasan, S. Cholan, & G. Viruthagiri, “Synthesis and characterization of Cu^{2+} doped NiO electrode for supercapacitor application”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 74, 621–630, 2015.
- [172] N. P. Kumar, K. A. Chary, B. Sumana, K. S. Rao, M. B. Suresh, M. M. Raja, & A. Srinivas, “Investigation of sintering methodologies and its influence on magnetic and electric properties of NiFe_2O_4 : a comparative study”, *Materials Research Express*, 6, 086112, 2019.
- [173] M. Hadi, K. M. Batoo, A. Chauhan, O. M. Aldossary, R. Verma, & Yujie Yang, “Tuning of structural, dielectric, and electronic properties of Cu doped Co–Zn ferrite nanoparticles for multilayer inductor chip applications”, *Magnetochemistry*, 7, 53, 2021.
- [174] J. Wang, F. Zheng, Y. Yu, P. Hu, M. Li, J. Wang, J. Fu, Q. Zhen, S. Bashir, & J. L. Liu, “Symmetric supercapacitors composed of ternary metal oxides ($\text{NiO}/\text{V}_2\text{O}_5/\text{MnO}_2$) nanoribbon electrodes with high energy storage performance”, *Chemical Engineering Journal*, 426, 131804, 2021.
- [175] R. Vinodh, R. S. Babu, R. Atchudan, H. Kim, M. Yi, L. M. Samyn & A. L. F. Barros, “Fabrication of high-performance asymmetric supercapacitor consists of nickel oxide and activated carbon (NiO/AC)”, *Catalysts*, 12, 375, 2022.

- [176] J. Min, J. Liu, M. Lei, W. Wang, Y. Lu, L. Yang, Q. Yang, G. Liu, & N. Su, “Self-assembly of parallelly aligned NiO Hierarchical nanostructures with ultrathin nanosheet subunits for electrochemical supercapacitor applications”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8, 780–791, 2016.
- [177] K. Duschek, M. Uhlemann, H. Schlörb, K. Nielsch, & K. Leistner, “Electrochemical and in situ magnetic study of iron/iron oxide films oxidized and reduced in KOH solution for magneto-ionic switching”, *Electrochemistry Communications*, 72, 153–156, 2016.
- [178] N. K. Yetim, N. Aslan, A. Sarioğlu, N. Sari, & M. M. Koç, “Structural, electrochemical and optical properties of hydrothermally synthesized transition metal oxide (Co₃O₄, NiO, CuO) nanoflowers,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31, 12238–12248, 2020.
- [179] J. Cao, S. He, Y. Wu, X. Zhao, X. Wei, & T. Takarada, “Synthesis of NiO/activated carbon composites and their application as electrode materials for capacitors,” *Journal of Electrochemical Science*, 12, 2704–2718, 2017.
- [180] M. Fracchia, A. Visibile, E. Ahlberg, A. Vertova, A. Minguzzi, P. Ghigna, & S. Rondinini, “ α - and γ -FeOOH: stability, reversibility, and nature of the active phase under hydrogen evolution”, *ACS Applied Energy Materials*, 1, 1716–1725, 2018.
- [181] P. Tipsawat, U. Wongpratrat, S. Phumying, N. Chanlek, K. Chokprasombat, & S. Maensiri, “Magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles: synthesis, characterization and electrochemical properties”, *Applied Surface Science*, 446, 287–292, 2018.
- [182] H. Wang, Y. Shi, Z. Li, W. Zhang, & S. Yao, “Synthesis and electrochemical performance of Co₃O₄/graphene”, *Chemical Research in Chinese Universities*, 30, 650–655, 2014.
- [183] H. Chen & D. Zhan, “Preparation and electrochemical characterization of La doping Co₃O₄ super capacitor electrode materials,” *International Conference on Chemical, Material and Food Engineering*, 22, 233–236, 2015.
- [184] K. Xu, R. Zou, W. Li, Y. Xue, G. Song, Q. Liu, X. Liua, & J. Hu, “Self-assembling hybrid NiO/Co₃O₄ ultrathin and mesoporous nanosheets into flower-like architectures for pseudocapacitance,” *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 9107–9113, 2013.

- [185] Y. Li, S. Chang, X. Liu, J. Huang, J. Yin, G. Wang, & D. Cao, “Nanostructured CuO directly grown on copper foam and their supercapacitance performance”, *Electrochimica Acta*, 85, 393–398, 2012.
- [186] R. Appiah-Ntiamoah & H. Kim, “Electrochemically engineered zinc(iron)oxyhydroxide/zinc ferrite heterostructure with interfacial microstructure and hydrophilicity ideal for supercapacitors”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 606, 607–617, 2022.
- [187] H. Liu, H. Gu, G. Li, & N. Li, “Fabrication of PAN/Ag/ZnO microporous membrane and examination of visible light photocatalytic performance”, *Fibers and Polymers*, 22, 306–313, 2021.
- [188] K. Zenkin, S. Durmuş, D. Emre, A. Bilici, & S. Yilmaz, “*Salvia officinalis* leaf extract-stabilized NiO NPs, ZnO NPs, and NiO@ZnO nanocomposite: Green hydrothermal synthesis, characterization and supercapacitor application”, *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2024.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı :Kübra ZENKİN

Yabancı Dili : İngilizce

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Doktora	Kimya	Düzce Üniversitesi	2024
Y. Lisans	Kimya	Düzce Üniversitesi	2019
Lisans	Kimya	Sakarya Üniversitesi	2010
Lise		Fatih Kız Lisesi	2006

YAYINLAR

Tezden Çıkan Yayınlar

Zenkin K, Dalmaz A, Ozdincer M, Durmus S., “Anion effect on magnetic and structural properties of green synthesized NiO nanoparticles via Ni-salt precursors in *Salvia officinalis* extract”. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry* 40 (2), 451-462, (2024). <https://doi.org/10.11862/CJIC.20230090>

Zenkin, K., Durmuş, S., Emre, D. et al. “*Salvia officinalis* leaf extract-stabilized NiO NPs, ZnO NPs, and NiO@ZnO nanocomposite: Green hydrothermal synthesis, characterization and supercapacitor application”, *Biomass Conv. Bioref.* 1-16, (2024). <https://doi.org/10.1007/s13399-024-05808-7>

Diğer Yayınlar

Tunca, H., Berber, A. A., Çanakçı, K., Tuna, M., Yıldız, S. Z., Aksoy, H. “Synthesis, characterization, and determination of genotoxic effect of a novel dimeric 8-hydroxyquinoline Cd(II) SCN complex”, *Drug and Chemical Toxicology*, 40:3, 300-308, (2016).

- Zenkin K., Durmuş S., Demir A., “Investigating magnetic, dielectric, optic and morphologic properties of nano-nickel oxide-doped NdFeO₃”, *Surface Review and Letters* 31.06, (2024). <https://doi.org/10.1142/S0218625X24500458>
- Durmuş S., Zenkin K., Aksu M., Dalmaz A., “Üçlü Nd-Fe-B Tipi Miknatısların Çeşitli Yöntemlerde Üretim Aşamalarına Oksidasyonun Etkisi” International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences (EurasianBioChem), Ankara, 2018.
- Zenkin K., Durmuş S., Demir A., Dalmaz A., “Dielectric Behaviour of Nano-Nickel Oxide Doped NdFeO₃ Perovskite Compound” International Turkic World Conference On Chemical Sciences And Technologies (ITWCCST), Sakarya Üniversitesi, 2019.
- Zenkin K., Dalmaz A., Özdiğer M., Durmuş S., “Magnetic Metal Oxide (Fe₂O₃, Co₃O₄, NiO) Nanoparticles: Chemical Synthesis, Characterizations and Magnetic Behaviors” International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences (EurasianBioChem), Ankara, 2020.
- Zenkin K., Durmuş S., “NdFeO₃ Doped by Nano-Nickel Oxide: Structure, Morphology and Magnetic Features” International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences (EurasianBioChem), Ankara, 2020.
- Ozcan H., Dalmaz A., Özdiğer M., Zenkin K., Durmuş S., “Biosynthesis and characterization of α -FeOOH nanoparticles using İsabella grape (*Vitis Labrusca* L.) extract” *Turkish Journal of Analytical Chemistry*, 5:1, 43-49, (2023). <https://doi.org/10.51435/turkjac.1306657>
- G. S. Keleşoğlu, M. Özdiğer, A. Dalmaz, K. Zenkin, and S. Durmuş, “Green synthesis and structural characterization of ZnO nanoparticles and ZnO@TiO₂ nanocomposites by *Cinnamomum verum* bark extract,” *Turkish Journal of Analytical Chemistry*, vol. 5, no. 2, pp. 118-123, 2023. <https://doi.org/10.51435/turkjac.1395817>
- Zenkin K., Durmuş S., “Isırgan otu (*Urtica dioica*) yaprağı özütü kullanılarak yeşil sentezlenen nano-Fe₂O₃ bileşiğinin yapısı ve morfolojisinin incelenmesi” VIII. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, 2021.
- Bütün A., Emre D., Zenkin K., Durmuş S., Yılmaz S., Aksu M., “Cennet hurması ekstraktı destekli indirgenmiş grafen oksit sentezi, yapısal ve elektrokimyasal karakterizasyonu” 35. Ulusal Kimya Kongresi, Dicle Üniversitesi, 2024.