



**T.C.
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**W₁₈O₄₉ BİLEŞİMİNDE TUNGSTEN SUBOKSİT SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE SÜPERKAPASİTÖRLER İÇİN ELEKTRİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Aslı DÖRTLER KESİCİ

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Doktora Programı

TEMMUZ 2025

**T.C.
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**W₁₈O₄₉ BİLEŞİMİNDE TUNGSTEN SUBOKSİT SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE SÜPERKAPASİTÖRLER İÇİN
ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Aslı DÖRTLER KESİCİ

(19297058004)

ORCID: 0009-0008-9579-2966

**İleri Teknolojiler Anabilim Dalı
Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Doktora Programı**

Danışman: Prof. Dr. Cem KAHRUMAN

ORCID: 0000-0002-3413-0968

TEMMUZ 2025



20.04.2016 tarihli ResmiGazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, Bursa Teknik Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, Bursa Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğünün 220D004 ve 221N028 numaralı projeleri ile desteklenmiştir.

Bu tez, 124M306 numaralı TÜBİTAK projesi ile desteklenmiştir.

İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı SOYADI: Aslı DÖRTLER KESİCİ

İmzası:

[Handwritten signature in grey ink]



Sevgili Eşime ve Aileme,

ÖNSÖZ

Doktora çalışmamda değerli fikir ve önerileriyle beni destekleyen, tecrübeleriyle ilerlememi sağlayan, bana her zaman güvenen, desteklerini benden esirgemeyen ve hayatım boyunca örnek alacağım kıymetli danışman hocam sayın Prof. Dr. Cem KAHRUMAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Doktora tez çalışmam boyunca fikir ve görüşleriyle tezimin gelişimine katkı sağlayan tez izleme komitesindeki sayın hocalarıma Dr. Öğr. Üyesi Mustafa Yunus KAYA'ya ve Doç. Dr. Ahmet Orkun KALPAKLI'ya teşekkür ederim.

Doktora çalışmalarım sırasında bilgi ve tecrübeleriyle bana destek olan değerli arkadaşım Dr. Öğr. Üyesi İnal Kaan DUYGUN'a teşekkür ederim.

Bursa Teknik Üniversitesi (BTÜ) Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde bulunan değerli hocalarıma doktora çalışmam boyunca gösterdikleri samimiyet, içtenlik, anlayış ve destekleri için teşekkür ederim.

Doktora tez çalışmam sırasında araştırmacı olarak görev aldığım 220D004 ve 221N028 numaralı BTÜ Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinatörlüğü'ne, yürütücülüğünü yaptığım 124M306 numaralı 1002A-hızlı destek projesi için Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK), doktora eğitimim sırasında 100/2000 doktora programı kapsamında burs aldığım Yüksek Öğretim Kurulu'na (YÖK) ve TÜBİTAK-Bilim İnsanı Destek Programları Başkanlığı (BİDEB) 2211C Yurtiçi Lisansüstü Burs Programı kapsamında 1649B032309981 başvuru numarası ile öncelikli alanlar doktora programı için burs aldığım TÜBİTAK'a ve BİDEB'e destekleri için teşekkürlerimi sunarım.

Doktora eğitimim boyunca maddi ve manevi olarak hep yanımda olan, bu yolda benimle birlikte mücadele eden, bana olan inancı ve desteği hiç tükenmeyen sevgili eşim Erdem KESİCİ'ye yürekten teşekkür ederim.

Eğitim hayatımın tamamında gösterdikleri inanç ve sabırla, maddi ve manevi olarak her daim yanımda olan ve beni desteklemekten asla vazgeçmeyen sevgili anne ve babama teşekkürü bir borç bilirim.

Temmuz 2025

Aslı DÖRTLER KESİCİ

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	viii
KISALTMALAR	xii
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xix
ÖZET.....	xviii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
1.1 Tez Çalışmasının Amacı	2
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ.....	4
2.1 Enerji Depolamada Kullanılan Cihazlar	5
2.1.1 Yakıt hücreleri	5
2.1.2 Bataryalar (Piller)	7
2.1.3 Geleneksel kapasitörler.....	10
2.1.4 Süperkapasitörler	11
2.1.4.1 Elektrikli çift katmanlı süperkapasitörler (EDLC)	14
2.1.4.2 Pseudokapasitörler	15
2.1.4.3 Hibrit kapasitörler	17
2.2 Süperkapasitörlerde Kullanılan Elektrot Malzemeleri	18
2.2.1 Karbon esaslı malzemeler.....	19
2.2.2 İletken polimerler.....	21
2.2.3 Geçiş metal oksit malzemeler	23
2.2.3.1 Tungsten trioksit (WO_3).....	25
2.2.3.2 Tungsten suboksitler ve $W_{18}O_{49}$	28
2.3 $W_{18}O_{49}$ Sentez Yöntemleri	31
2.3.1 Solvotermal sentez.....	32
2.3.1.1 Solvotermal yöntem ile iyon katkılama	36
2.4 Süperkapasitörlere Uygulanan Elektrokimyasal Karakterizasyonlar	41
2.4.1 Döngüsel voltametri (CV) yöntemi	41
2.4.2 Galvanostatik şarj-deşarj (GCD) yöntemi	43
2.4.3 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS).....	45
3. MALZEME VE YÖNTEM	48
3.1 Malzemeler.....	48
3.2 Yöntem	48
3.2.1 Solvotermal yöntemde optimizasyon koşullarının belirlenmesi	49
3.2.2 $W_{18}O_{49}$ esaslı toz ve elektrotların sentezi	51
3.2.3 Fe^{+3} katkılı $W_{18}O_{49}$ toz ve elektrotlarının sentezi.....	54
3.2.4 Sm^{+3} katkılı $W_{18}O_{49}$ toz ve elektrotlarının sentezi	56
3.2.5 Malzeme karakterizasyonları.....	57
3.2.6 Elektrokimyasal karakterizasyonlar.....	58

4. BULGULAR VE TARTIŞMA	60
4.1 W ₁₈ O ₄₉ 'un Konsantrasyona Bağlı Optimizasyonu	60
4.1.1 Farklı konsantrasyon oranlarında sentezlenen W ₁₈ O ₄₉ numunelerinin karakterizasyonu.....	60
4.1.1.1 SEM karakterizasyonları.....	60
4.1.1.2 XRD karakterizasyonları	62
4.1.1.3 FTIR karakterizasyonları	63
4.1.1.4 BET karakterizasyonları	65
4.1.2 Farklı konsantrasyon oranlarında sentezlenen W ₁₈ O ₄₉ numunelerinin elektrokimyasal karakterizasyonları.....	68
4.1.2.1 CV testleri	68
4.1.2.2 GCD testleri	70
4.1.2.3 EIS testleri.....	74
4.2 W ₁₈ O ₄₉ 'un Sıcaklığa Bağlı Optimizasyonu	76
4.2.1 Farklı sıcaklıklarda sentezlenen W ₁₈ O ₄₉ numunelerinin karakterizasyonu.....	76
4.2.1.1 SEM karakterizasyonları.....	76
4.2.1.2 XRD karakterizasyonları	78
4.2.1.3 FTIR karakterizasyonları	79
4.2.1.4 BET karakterizasyonları	80
4.2.2 Farklı sıcaklıklarda sentezlenen W ₁₈ O ₄₉ numunelerinin elektrokimyasal karakterizasyonları.....	83
4.2.2.1 CV testleri	83
4.2.2.2 GCD testleri	84
4.2.2.3 EIS testleri.....	87
4.3 W ₁₈ O ₄₉ 'un Süreye Bağlı Optimizasyonu	88
4.3.1 Farklı sürelerde sentezlenen W ₁₈ O ₄₉ numunelerinin karakterizasyonu... ..	89
4.3.1.1 SEM karakterizasyonları.....	89
4.3.1.2 XRD karakterizasyonları	91
4.3.1.3 FTIR karakterizasyonları	92
4.3.1.4 BET karakterizasyonları	93
4.3.2 Farklı sürelerde sentezlenen W ₁₈ O ₄₉ numunelerinin elektrokimyasal karakterizasyonları	97
4.3.2.1 CV testleri	97
4.3.2.2 GCD testleri	99
4.3.2.3 EIS testleri.....	101
4.4 Fe ⁺³ Katkılı W ₁₈ O ₄₉ Elektrotlarının Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi.....	103
4.4.1 Fe ⁺³ katkılı W ₁₈ O ₄₉ 'un karakterizasyonu	104
4.4.1.1 SEM ve EDS karakterizasyonları	104
4.4.1.2 XRD karakterizasyonları	107
4.4.1.3 FTIR karakterizasyonları	108
4.4.1.4 BET karakterizasyonları	110
4.4.2 Fe ⁺³ katkılı W ₁₈ O ₄₉ 'un elektrokimyasal karakterizasyonları	114
4.4.2.1 CV testleri	114
4.4.2.2 GCD testleri	117
4.4.2.3 EIS testleri.....	120
4.5 Sm ⁺³ Katkılı W ₁₈ O ₄₉ Elektrotlarının Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi.....	123
4.5.1 Sm ⁺³ katkılı W ₁₈ O ₄₉ 'un karakterizasyonu	123

4.5.1.1 SEM ve EDS karakterizasyonları	123
4.5.1.2 XRD karakterizasyonları	126
4.5.1.3 FTIR karakterizasyonları	128
4.5.1.4 BET karakterizasyonları	130
4.5.2 Sm ⁺³ katkılı W ₁₈ O ₄₉ 'un elektrokimyasal karakterizasyonları	134
4.5.2.1 CV testleri	134
4.5.2.2 GCD testleri	137
4.5.2.3 EIS testleri.....	140
5. SONUÇLAR	143
KAYNAKLAR	150
ÖZGEÇMİŞ.....	174



KISALTMALAR

AC	: Aktif Karbon
BET	: Brunauer Emmett Teller
CV	: Döngüsel Voltametri
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
CQD	: Karbon Kuantum Noktacık
EDL	: Elektrikli Çift Katman
EDLC	: Elektrikli Çift Katmanlı Kapasitör
EDS	: Enerji Dağılımlı Spektrometri
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi
GCD	: Galvanostatik Şarj-Deşarj
GMO	: Geçiş Metal Oksit
GO	: Grafen Oksit
Li⁺/TFSI	: Bis(triflorometan) Sülfonimid Lityum Tuzu
NASA	: National Aeronautics and Spaces Administration
NEC	: Nippon Electric Company
PANI	: Polianilin
PEDOT	: Poli(3,4-etilendioksitiyofen)
PEMFC	: Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücresi
PVA	: Polivinil alkol
PVD	: Fiziksel Buhar Biriktirme
PVP	: Polivinil pirolidon
R_{ct}	: Yük Transfer Direnci
R_s	: Çözelti direnci
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	: X-Işını Kırınımı

SEMBOLLER

Ag^{-1}	: Asal gerilme doğrultusundan sapma açısı
$^{\circ}$	: Derece
Fg^{-1}	: Farad/gram
Hz	: Hertz
M	: Molar
mVs^{-1}	: Milivolt/saniye
nm	: Nanometre
Ω	: Ohm
pm	: Pikometre
$^{\circ}\text{C}$	: Santigrad Derece
θ	: Teta
W	: Warburg Empedansı
Z'	: Gerçek Empedans
Z''	: Sanal Empedans

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: Süperkapasitör uygulamalarında GMO kullanılarak gerçekleştirilen bazı örnek çalışmalar.....	24
Çizelge 3.1: $W_{18}O_{49}$ 'ün sentezi ile ilgili incelenen literatür çalışmaları ve çalışmalarda deneysel koşullara bağlı olarak elde edilen sentez ürünleri	50
Çizelge 3.2: $W_{18}O_{49}$ esaslı numuneler, çalışıldığı ilgili bölüm, öncü madde miktarları ve solvotermal koşullar.....	51
Çizelge 3.3: Fe^{+3} katkılı $W_{18}O_{49}$ numunelerinin sentezinde kullanılan öncü maddeler, madde miktarları ve üretilen numunelere ait bilgiler.	54
Çizelge 3.4: Sm^{+3} katkılı $W_{18}O_{49}$ toz ve elektrot numunelerinin solvotermal sentezinde kullanılan öncü maddeler, miktarlar ve koşullar	56
Çizelge 4.1: $W_{18}O_{49}$ esaslı çalışma elektrotunun altı farklı potansiyel aralıkta gösterdiği CV alanları.	70
Çizelge 4.2: Numune-1, Numune-2 ve Numune-3'ün CV testlerinden ölçülen spesifik kapasitansları	71
Çizelge 4.3: Numune-1, Numune-2 ve Numune-3 için GCD testlerinden elde edilen spesifik kapasitans değerleri.....	74
Çizelge 4.4: Numune-2 ve Numune-4'ün CV eğrilen ölçülen spesifik kapasitans değerleri.....	84
Çizelge 4.5: GCD testlerinde, uygulanan tüm akım yoğunlukları için Numune-2 ve Numune-4'ün spesifik kapasitans değerleri.	86
Çizelge 4.6: Numune-6, Numune-5 ve Numune-2'nin CV eğrilerinden ölçülen spesifik kapasitans değerleri.....	99
Çizelge 4.7: Numune-2, Numune-5 ve Numune-6'nın farklı akım yoğunlukları altında GCD testlerinden elde edilen spesifik kapasitans değerleri. ...	101
Çizelge 4.8: Numune-2, Numune-7, Numune-8, Numune-9, Numune-10 ve Numune-11'in CV testlerinden ölçülen spesifik kapasitans değerleri.....	116
Çizelge 4.9: Numune-2, Numune-7, Numune-8, Numune-9, Numune-10 ve Numune-11'in GCD eğrilerinden ölçülen spesifik kapasitans değerleri.....	119
Çizelge 4.10: Numune-2, Numune-12, Numune-13, Numune-14, Numune-15 ve Numune-16'nın CV testlerinden ölçülen spesifik kapasitans değerleri.....	136
Çizelge 4.11: Numune-2, Numune-12, Numune-13, Numune-14, Numune-15 ve Numune-16'nın GCD testlerinden ölçülen spesifik kapasitans değerleri.....	139

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Ragone diyagramı üzerinde farklı enerji depolama cihazlarının elektrokimyasal performans aralıklarının enerji ve güç yoğunlukları açısından bir karşılaştırması (Sinan, 2016)	5
Şekil 2.2: Li-iyon batarya tasarımı ve çalışma prensibini açıklayan şematik bir gösterim (Ali ve diğ., 2023)	9
Şekil 2.3: Geleneksel kapasitör tiplerinden olan elektrostatik ve elektrolitik kapasitörlere ait şematik çizimler (Usui ve diğ., 2022).	11
Şekil 2.4: Google Scholar'da 2000-2018 yılları arasında süperkapasitör anahtar kelimesi kullanılarak yayınlanan makale, patent, kitap ve raporları içeren bilimsel yayın sayısı ve yıllara göre dağılımı (Raza ve diğ., 2018).....	13
Şekil 2.5: Süperkapasitör özelliklerinin ve yük depolama mekanizmalarının sınıflandırılması (Zhao ve Burke, 2021).	14
Şekil 2.6: EDLC tasarımı ve çalışma prensibinin şematik bir gösterimi (Ali ve diğ., 2023)	15
Şekil 2.7: Pseudokapasitörlerin tasarımı ve çalışma mekanizmaları. a) Yüzey redoks mekanizması, b) İnterkalasyon mekanizması, c) pseudokapasitör hücresi (Ali ve diğ., 2023; Huang ve Niederberger, 2019).....	16
Şekil 2.8: Hibrit kapasitör tasarımı ve çalışma prensibinin şematik bir gösterimi (Zhao ve Burke, 2021).	18
Şekil 2.9: WO ₃ kübik kristali ve WO ₆ oktahedron paketlerinin kristal yapı içerisindeki dağılımı (Lin ve diğ., 2014).....	27
Şekil 2.10: WO ₃ , WO ₂ ve Magnéli fazlarına ait bazı tungsten suboksit yapılarının kristal ağ dizilimleri (Pirker ve Višić, 2022).....	28
Şekil 2.11: W ₁₈ O ₄₉ (WO _{2.72}) ve WO ₃ oluşumu sırasında kimyasal bağ konfigürasyonundaki farklılıklar (Zhang ve diğ., 2020).....	29
Şekil 2.12: W ₁₈ O ₄₉ 'un kristal ağında beşgen bipiramit blokların oluşum adımları (Bandi ve Srivastav, 2021).....	30
Şekil 2.13: W ₁₈ O ₄₉ 'un kristal ağı üzerinde oluşan beşgen bipiramit bloklar ve heksagonal boşluk kanalları (Bandi ve Srivastav, 2021).....	31
Şekil 2.14: Solvotermal sentez yönteminde takip edilen deneysel akış (Bugalia ve Gupta, 2023).....	33
Şekil 2.15: W ₁₈ O ₄₉ esaslı 3D kürelerin solvotermal yöntemdeki morfolojik oluşum şeması (Sinha ve Shirage, 2019)	34
Şekil 2.16: Farklı iletkenlik mekanizmalarına sahip süperkapasitör tiplerinin CV voltamogramları (Chodankar ve diğ., 2020).....	42
Şekil 2.17: Süperkapasitör tiplerine göre oluşan karakteristik GCD eğrileri (Chodankar ve diğ., 2020).....	44
Şekil 2.18: Süperkapasitörlerde görülen karakteristik Nyquist ve Bode eğrileri. a) Nyquist eğrisi, b) Bode eğrisi (Muslu ve diğ., 2024).....	45

Şekil 3.1: $W_{18}O_{49}$ esaslı toz ve elektrot numunelerinin sentezinde kullanılan deneysel akış	52
Şekil 3.2: $W_{18}O_{49}$ esaslı numunelerin solvotermal yöntemle sentezi sırasında kaydedilen deneysel görüntüler, a) Öncü çözelti, b) Çözeltinin aktarıldığı teflon kap, c) Çözeltinin teflon kap içerisindeki görüntüsü, d) Teflon kap içerisinde tamamen çözelti içerisine batırılmış karbon keçe, e) Çelik otoklav, f) Süzme ve saflaştırma işlemi, g) Filtre üzerinde biriken $W_{18}O_{49}$ partikülleri, h) Vakum altında kurutma, i) Sentez sonucu $W_{18}O_{49}$ partikülleri taşıyan ıslak karbon keçe, j) Vakum altında kurutulmuş $W_{18}O_{49}$ yüklü karbon keçe	53
Şekil 3.3: Fe^{+3} katkılı $W_{18}O_{49}$ toz numunelerinin sentezinde izlenen deneysel akış	55
Şekil 3.4: Sm^{+3} katkılı $W_{18}O_{49}$ elektrot numunelerin solvotermal sentezinde izlenen deneysel prosedür	57
Şekil 3.5: Elektrokimyasal testler için kullanılan üç elektrotlu düzenek	58
Şekil 4.1: Numune-1, Numune-2 ve Numune-3'e ait farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri, a) Numune-1, 10.00 KX, b) Numune-1, 100.00 KX, c) Numune-2, 10.00 KX, d) Numune-2, 20.00 KX, e) Numune-3, 10.00 KX, f) Numune-3, 100.00 KX	61
Şekil 4.2: Numune-1, Numune-2 ve Numune-3'e ait X-ışını kırınım desenleri	63
Şekil 4.3: Numune-1, Numune-2 ve Numune-3'ün FTIR spektrumları	64
Şekil 4.4: Farklı konsantrasyon oranlarında sentezlenen $W_{18}O_{49}$ numunelerinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri ve gözenek boyutu dağılımları, a) Numune-1'e ait izoterm, b) Numune-2'ye ait izoterm, c) Numune-3'e ait izoterm, d) Numune-1 için gözenek dağılımı, e) Numune-2 için gözenek dağılımı, f) Numune-3 için gözenek dağılımı	66
Şekil 4.5: Çalışma elektrotunun, 100 mVs^{-1} tarama hızında iken altı farklı potansiyel aralıkta elde edilen CV eğrileri	69
Şekil 4.6: Numune-1, Numune-2 ve Numune-3'e ait CV voltamogramları ve farklı tarama hızlarındaki spesifik kapasitansları, a) Numune-1, b) Numune-2, c) Numune-3, d) Numunelerin farklı tarama hızlarındaki spesifik kapasitansları	70
Şekil 4.7: Numune-1, Numune-2 ve Numune-3'ün GCD eğrileri ve numunelerin farklı akım yoğunluklarındaki spesifik kapasitansları, a) Numune-1, b) Numune-2, c) Numune-3, d) Farklı akım yoğunluklarında ölçülen spesifik kapasitanslar	72
Şekil 4.8: Numune-1, Numune-2 ve Numune-3'ün Nyquist ve Bode grafikleri, a) Nyquist grafiği, b) Bode grafiği	74
Şekil 4.9: Numune-2 ve Numune-4'ün SEM analizlerinden elde edilen farklı büyütme oranlarındaki görüntüler, a) Numune-4, 5.00 KX, b) Numune-4, 10.00 KX, c) Numune-4, 25.00 KX, d) Numune-2, 20.00 KX	77
Şekil 4.10: Numune-2 ve Numune-4'e ait X-ışını kırınım desenleri	78
Şekil 4.11: Numune-2 ve Numune-4'ün FTIR spektrumları	79
Şekil 4.12: Farklı sıcaklıklarda sentezlenen $W_{18}O_{49}$ numunelerinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri ve gözenek boyutu dağılımları, a) Numune-2'ye ait izoterm, b) Numune-4'e ait izoterm, c) Numune-2 için gözenek dağılımı, d) Numune-4 için gözenek dağılımı	81
Şekil 4.13: Numune-2 ve Numune-4'ün CV voltamogramları ve farklı tarama hızlarında ölçülen spesifik kapasitansları, a) Numune-4, b) Numune-2, c) Numunelerin farklı tarama hızlarındaki spesifik kapasitansları	83

Şekil 4.14: Numune-4 ve Numune-2'nin GCD eğrileri ve akım yoğunluğuna bağlı olarak değişen spesifik kapasitans değerleri, a) Numune-4, b) Numune-2, c) Farklı akım yoğunluklarında ölçülen spesifik kapasitanslar.....	85
Şekil 4.15: EIS testleri sonucunda Numune-2 ve Numune-4'ten elde edilen Nyquist ve Bode diyagramları a) Nyquist diyagramı, b) Bode diyagramı	87
Şekil 4.16: Numune-2, Numune-5 ve Numune-6'nın SEM analizlerinden elde edilen farklı büyütme oranlarındaki görüntüler, a) Numune-2, 10.00 KX, b) Numune-2, 20.00 KX, c) Numune-5, 10.00 KX, d) Numune-5, 50.00 KX, e) Numune-6, 10.00 KX, f) Numune-6, 50.00 KX	90
Şekil 4.17: Numune-2, Numune-5 ve Numune-6'ya ait X-ışını kırınım desenleri	91
Şekil 4.18: Numune-2, Numune-5 ve Numune-6'nın FTIR spektrumları	92
Şekil 4.19: Farklı sürelerde sentezlenen $W_{18}O_{49}$ numunelerinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyutu dağılımları, a) Numune-2'ye ait izotermi, b) Numune-5'e ait izotermi, c) Numune-6'ya ait izotermi, d) Numune-2 için gözenek dağılımı, e) Numune-5 için gözenek dağılımı, f) Numune-6 için gözenek dağılımı.....	95
Şekil 4.20: Numune-2, Numune-5 ve Numune-6'nın CV testleri sonucu elde edilen voltamogramlar ve farklı tarama hızlarında ulaşılan spesifik kapasitansları a) Numune-6, b) Numune-5, c) Numune-2, d) Farklı tarama hızlarında ulaşılan spesifik kapasitanslar	97
Şekil 4.21: Numune-2, Numune-5 ve Numune-6'nın GCD eğrileri ve akım yoğunluğuna bağlı olarak değişen spesifik kapasitans değerleri, a) Numune-2, b) Numune-5, c) Numune-6, d) Farklı akım yoğunluklarında ölçülen spesifik kapasitanslar.....	100
Şekil 4.22: EIS testleri sonucunda Numune-2, Numune-5 ve Numune-6'dan elde edilen Nyquist ve Bode diyagramları, a) Nyquist diyagramı, b) Bode diyagramı	102
Şekil 4.23: Numune-2, Numune-7, Numune-8, Numune-9, Numune-10 ve Numune-11'in SEM analizlerinden elde edilen farklı büyütme oranlarındaki görüntüler, a) Numune-2, 50.00 KX, b) Numune-7, 50.00 KX, c) Numune-8, 50.00 KX, d) Numune-9, 50.00 KX, e) Numune-10, 25.00 KX, f) Numune-11, 25.00 KX	104
Şekil 4.24: Numune-7, Numune-8, Numune-9, Numune-10 ve Numune-11'e ait EDS spektrumları, a) Numune-7, b) Numune-8, c) Numune-9, d) Numune-10, e) Numune-11, f) Numune-9'a ait elementel haritalama görüntüsü.....	106
Şekil 4.25: a) Numune-2, Numune-7, Numune-8, Numune-9, Numune-10 ve Numune-11'in X-ışını kırınım desenleri, b) Numunelerin X-ışını kırınım desenlerinde $20-30^\circ$ bölgesinin genişletilmiş görüntüsü.....	107
Şekil 4.26: Numune-2, Numune-7, Numune-8, Numune-9, Numune-10 ve Numune-11'in FTIR spektrumları.....	108
Şekil 4.27: Farklı Fe^{+3} katkı oranları kullanılarak hazırlanan $W_{18}O_{49}$ numunelerinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, a) Numune-2, b) Numune-7, c) Numune-8, d) Numune-9, e) Numune-10, f) Numune-11.....	111
Şekil 4.28: Farklı Fe^{+3} katkı oranları kullanılarak hazırlanan $W_{18}O_{49}$ numunelerinin gözenek boyutu dağılım grafikleri, a) Numune-2, b) Numune-7, c) Numune-8, d) Numune-9, e) Numune-10, f) Numune-11	113

Şekil 4.29: Numune-2, Numune-7, Numune-8, Numune-9, Numune-10, ve Numune-11'e ait CV voltamogramları, a) Numune-2, b) Numune-7, c) Numune-8, d) Numune-9, e) Numune-10, f) Numune-11	115
Şekil 4.30: Numune-2, Numune-7, Numune-8, Numune-9, Numune-10, ve Numune-11'in GCD eğrileri, a) Numune-2, b) Numune-7, c) Numune-8, d) Numune-9, e) Numune-10, f) Numune-11	118
Şekil 4.31: EIS testleri sonucunda Numune-2, Numune-7, Numune-8, Numune-9, Numune-10, ve Numune-11'den elde edilen Nyquist ve Bode diyagramları, a) Nyquist diyagramı, b) Bode diyagramı	120
Şekil 4.32: SEM analizi sonucunda Numune-2, Numune-12, Numune-13, Numune-14, Numune-15 ve Numune-16'dan elde edilen farklı büyütme oranlarındaki görüntüler, a) Numune-2, 50.00 KX, b) Numune-12, 100.00 KX, c) Numune-13, 25.00 KX, d) Numune-14, 25.00 KX, e) Numune-15, 50.00 KX, f) Numune-16, 50.00 KX	124
Şekil 4.33: Numune-12, Numune-13, Numune-14, Numune-15 ve Numune-16'nın EDS spektrumları, a) Numune-12, b) Numune-13, c) Numune-14, d) Numune-15, e) Numune-16, f) Numune-16'ya ait elementel haritalama görüntüsü.....	125
Şekil 4.34: Numune-2, Numune-12, Numune-13, Numune-14, Numune-15 ve Numune-16'nın X-ışını kırınım desenleri	127
Şekil 4.35: Numune-2, Numune-12, Numune-13, Numune-14, Numune-15 ve Numune-16'nın FTIR spektrumları.....	129
Şekil 4.36: Farklı Sm^{+3} katkı oranları kullanılarak hazırlanan $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ numunelerinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, a) Numune-2, b) Numune-12, c) Numune-13, d) Numune-14, e) Numune-15, f) Numune-16.....	131
Şekil 4.37: Farklı Sm^{+3} katkı oranları kullanılarak hazırlanan $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ numunelerinin gözenek boyutu dağılım grafikleri, a) Numune-2, b) Numune-12, c) Numune-13, d) Numune-14, e) Numune-15, f) Numune-16.....	133
Şekil 4.38: Numune-2, Numune-12, Numune-13, Numune-14, Numune-15, ve Numune-16'ya ait CV voltamogramları, a) Numune-2, b) Numune-12, c) Numune-13, d) Numune-14, e) Numune-15, f) Numune-16.....	135
Şekil 4.39: Numune-2, Numune-12, Numune-13, Numune-14, Numune-15 ve Numune-16'nın GCD eğrileri, a) Numune-2, b) Numune-12, c) Numune-13, d) Numune-14, e) Numune-15, f) Numune-16	138
Şekil 4.40: Numune-2, Numune-12, Numune-13, Numune-14, Numune-15 ve Numune-16'nın EIS testlerinden elde edilen Nyquist ve Bode diyagramları, a) Nyquist diyagramı, b) Bode diyagramı	140

W₁₈O₄₉ BİLEŞİMİNDE TUNGSTEN SUBOKSİT SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE SÜPERKAPASİTÖRLER İÇİN ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Dünya üzerindeki enerji kaynaklarının giderek azalması ve bununla birlikte gün geçtikçe artan küresel boyuttaki enerji ihtiyacı, araştırmacıları enerji depolama teknolojilerinin geliştirilmesine yönelik yoğun çalışmalara sevk etmektedir. Enerji depolama cihazları arasından süperkapasitörler, gösterdikleri yüksek enerji yoğunluğu ve yüksek güç yoğunluğu sayesinde günümüzde kullanımı artan elektrikli otomobiller, insansız hava araçları, dron ve robot teknolojileri gibi alanlara yönelik önemli bir enerji depolama kaynağı olarak görülmektedir.

W₁₈O₄₉, tungstenin oksijenli bileşikleri arasında W⁺⁵ oksidasyon seviyesinde oluşan suboksit formlarından biridir ve yapısal özellikleri nedeniyle elektriksel iletim gücü henüz son on yıldır keşfedilen yeni nesil bir malzemedir. Diğer tungsten suboksitlere kıyasla yapısında en fazla oksijen eksikliği barındıran bileşiktir ve kristal ağı trigonal, tetragonal ve hekzagonal kanallarla örülmüştür. Bu kanallar elektron iletimini önemli derecede geliştirerek n-tipi geçişlerde elektriksel iletkenliğin ve depolanan enerji miktarının artırılmasında büyük rol oynamaktadır. Ancak, W₁₈O₄₉'un optimizasyonu, karakterizasyonları ve kimyasal özelliklerinin elektrokimyasal özellikler üzerindeki belirleyiciliği süperkapasitör elektrotlar için literatürde büyük bir boşluk oluşturmaktadır.

Tez çalışmasında, süperkapasitörlerde kullanılmak üzere W₁₈O₄₉ bileşiminde elektrot malzemeleri solvotermal yöntem ile sentezlenmiştir. Öncü madde konsantrasyonu, sentez sıcaklığı ve sentez süresi gibi solvotermal parametreler ile optimize edilmiştir. SEM, EDS, XRD, FTIR ve BET analizleri ile yapısal özellikleri açıklığa kavuşturulmuştur. Bu özelliklerin elektrokimyasal davranış üzerindeki etkileri üç elektrotlu bir kurulumda 1M H₂SO₄'de, Ag/AgCl - Pt ve W₁₈O₄₉ esaslı çalışma elektrotları kullanılarak CV, GCD ve EIS testlerinin yürütülmesi ile detaylı şekilde incelenmiştir. Ayrıca, optimize edilmiş W₁₈O₄₉ bileşiğine samaryum (Sm⁺³) ve demir (Fe⁺³) katkısı yapılarak, yapısal ve elektrokimyasal özelliklerdeki değişim detaylı şekilde araştırılmıştır. Sonuçlara göre, optimize edilmiş W₁₈O₄₉ elektrotu 1 mVs⁻¹ tarama hızında 605,6 Fg⁻¹ ve 1,75 Ag⁻¹ akım yoğunluğunda 198,9 Fg⁻¹ ile oldukça yüksek spesifik kapasitans değerleri göstermiştir. Ayrıca, ağırlıkça %5 Fe⁺³ katkısı ile optimize elektrotun spesifik kapasitansı 1 mVs⁻¹'de %50,17 oranında artırılırken 2,00 Ag⁻¹'de %70,12 oranında artırılmış, ağırlıkça %1 Sm⁺³ katkısı ile ise 1 mVs⁻¹'de %57,7 oranında artırılırken, 1,25 Ag⁻¹'de %99,6 oranında artırılmıştır.

Anahtar kelimeler: Süperkapasitör, Tungsten suboksit, W₁₈O₄₉, İyon katkılama.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF TUNGSTEN SUBOXIDE IN $W_{18}O_{49}$ COMPOSITION AND INVESTIGATION OF THEIR ELECTRICAL PROPERTIES FOR SUPERCAPACITORS

SUMMARY

The decreasing energy resources in the world and the increasing global energy demand are driving researchers to work intensively on the development of energy storage technologies. Among energy storage devices, supercapacitors are seen as an important energy storage source for areas such as electric cars, unmanned aerial vehicles, drones and robot technologies, which are increasingly used today, thanks to their high energy density and high power density.

$W_{18}O_{49}$ is one of the suboxide forms formed at the W^{+5} oxidation level among the oxygenated compounds of tungsten and is a new generation material whose electrical conductivity has only been discovered in the last decade due to its structural properties. It is the compound with the most oxygen deficiency in its structure compared to other tungsten suboxides and its crystal network is woven with trigonal, tetragonal and hexagonal channels. These channels play a major role in increasing the electrical conductivity and the amount of stored energy in n-type transitions by significantly improving electron conductivity. However, the optimization, characterization and chemical properties of $W_{18}O_{49}$ are missing in the literature for supercapacitor electrodes.

In this thesis, electrode materials in $W_{18}O_{49}$ were synthesized by solvothermal method for supercapacitors. Solvothermal parameters such as precursor concentration, synthesis temperature and synthesis time were optimized. Structural properties were elucidated by SEM, EDS, XRD, FTIR and BET analyses. The effects of these properties on electrochemical behavior were investigated in detail by conducting CV, GCD and EIS tests using Ag/AgCl - Pt and $W_{18}O_{49}$ based working electrodes in 1M H_2SO_4 in a three-electrode setup. In addition, changes in structural and electrochemical properties were investigated in detail by adding samarium (Sm^{+3}) and iron (Fe^{+3}) to the optimized $W_{18}O_{49}$ compound. According to the results, the optimized $W_{18}O_{49}$ electrode showed quite high specific capacitance values of 605.6 Fg^{-1} at 1 mVs^{-1} scan rate and 198.9 Fg^{-1} at 1.75 Ag^{-1} current density. In addition, with 5 wt% Fe^{+3} addition, the specific capacitance of the optimized electrode was increased by 50.17% at 1 mVs^{-1} and 70.12% at 2.00 Ag^{-1} , and with 1 wt% Sm^{+3} addition, it was increased by 57.7% at 1 mVs^{-1} and 99.6% at 1.25 Ag^{-1} .

Keywords: Supercapacitor, Tungsten suboxide, $W_{18}O_{49}$, Ion doping.

1. GİRİŞ

Bilim ve teknolojiadaki ilerlemeler, 21. yüzyılın medeni dünyasında var olmamızı sağlarken, aynı zamanda tüm dünyanın enerjiye ne denli ihtiyaç duyduğunu gözler önüne sermektedir. Dünya üzerindeki doğal enerji kaynaklarının azalması, bilim insanlarını yenilenebilir ve depolanabilir enerji arayışına itmiştir. Bunun için yüksek verimli enerji depolama teknolojileri ve bu teknolojiler için geliştirilmiş yeni nesil malzeme arayışları yoğun şekilde devam etmektedir. Bugüne dek nano boyutlu tasarım ve hibrit yaklaşımlarla geleneksel kapasitörler, bataryalar, yakıt hücreleri ve süperkapasitörler gibi elektrokimyasal enerji depolama cihazlarının geliştirilmesine büyük emek harcanmıştır (Liu ve diğ., 2017). Elektrokimyasal enerji depolama cihazlarının genel itibariyle geliştirilmeye açık yönleri ise enerji depolama miktarları, güç yoğunlukları, enerji yoğunlukları, şarj-deşarj hızları ve şarj-deşarj kararlılıklarıdır. Enerji depolama cihazları arasında süperkapasitörler, aynı anda sağladıkları yüksek güç yoğunluğu ve yüksek enerji yoğunluğu ile öne çıkarak, daha gelişmiş elektrokimyasal enerji depolama performansı sağlarlar. Bununla birlikte hızlı şarj-deşarj yeteneklerine, uzun çevrim ömürlerine ve yüksek kapasitans özelliklerine sahiptirler (Wickramaarachchi ve Minakshi, 2022). Bu özellikleri sayesinde şarjlı mobil cihazlar, elektrikli otomobiller, büyük ölçekli endüstriyel güç sistemleri, medikal cihazlar, askeri savunma teknolojileri, insansız hava araçları, dron ve robot teknolojileri de dahil olmak üzere geniş bir uygulama alanı için ilgi odağı haline gelmişlerdir.

Süperkapasitörlerin enerji depolama özelliklerinin artırılması, cihazda kullanılan elektrot malzemesi ile doğrudan ilişkilidir. Süperkapasitörlerin geliştirilmesi için geçiş metal oksit bazlı, iletken polimer bazlı, karbon ya da grafen oksit bazlı üretilen elektrot malzemeleri ile ilgili bilim insanları tarafından yürütülen çeşitli araştırmalar devam etmektedir. Bu konular arasındaki en son keşif, süperkapasitörler için üretilen elektrot malzemelerinde sıklıkla tercih edilen bir geçiş metal oksiti olan tungsten trioksitin (WO_3),

stokiyometrik olmayan şekilde düzenlenmiş suboksit formları arasından izole olarak elde edilebilen $W_{18}O_{49}$ bileşiğidir (Ma ve diğ., 2023). $W_{18}O_{49}$, stokiyometrik WO_3 ve diğer tungsten suboksitlere kıyasla kristal ağ yapısında en fazla oksijen boşluğu barındıran bileşiktir (Sun ve diğ., 2016). Kristal ağ yapısındaki trigonal, tetragonal ve hekzagonal boşluk tünelleri n-tipi iletkenlik mekanizması ile çok hızlı elektron/iyon geçişleri meydana getirebilmektedir ve bu da daha yüksek elektriksel iletkenlik, daha hızlı şarj-deşarj ve daha yüksek spesifik kapasitansa ulaşılmasına imkan sağlar (Yang ve diğ., 2024). Bununla birlikte, elektronlar/iyonlar kristal yapı içerisinde yol alırken boşluklar sayesinde daha fazla dirence maruz kalmadığından, sistem içerisindeki toplam iç direnç düşer ve güç yoğunluğu artar. Bu nedenle $W_{18}O_{49}$ bileşiği, nadir görülen yapısal özellikleri ve sahip olduğu elektrokimyasal özellikler sebebiyle süperkapasitörler için umut vadeden yeni nesil bir elektrot malzemesi olarak görülmektedir. Ancak, neredeyse son on yıldır araştırılmakta olan oldukça yeni bir konu olduğundan literatür çalışmalarında $W_{18}O_{49}$ 'un optimizasyonu, yapısal karakterizasyonları ve kimyasal özelliklerinin elektrokimyasal özellikler üzerindeki etkileri neredeyse hiç araştırılmamıştır.

1.1 Tez Çalışmasının Amacı

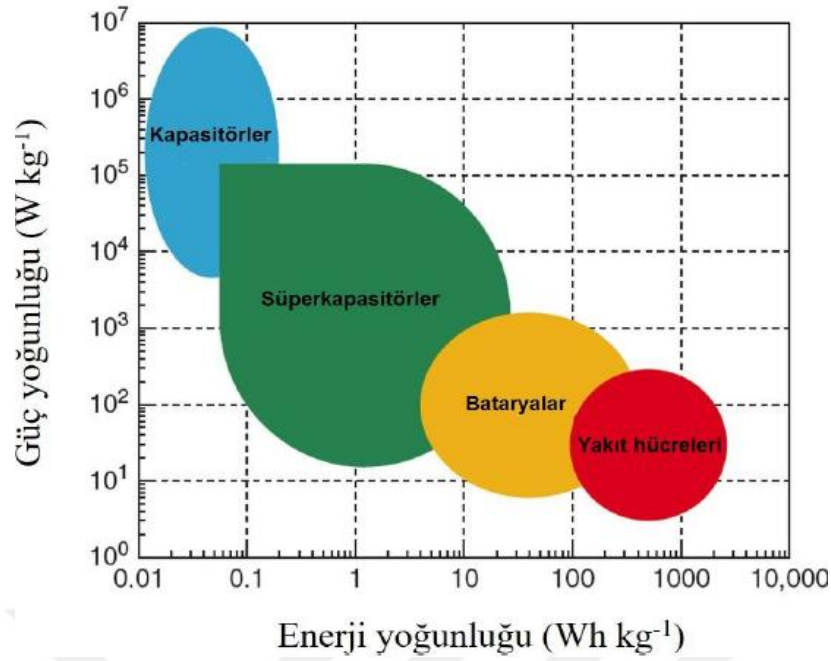
Elektrot yüzeyinde geri dönüşümlü elektrokimyasal süreçlerin üretilmesi, enerji ve güç yoğunluğu açısından yüksek performanslı enerji depolama cihazlarının geliştirilmesini desteklemektedir. Süperkapasitör elektrotlar için yeni nesil bir malzeme olan $W_{18}O_{49}$, gösterdiği pseudokapasitif etkiyle elektrot-elektrolit arayüzünde faradik reaksiyonlara dayalı şarj-deşarj gerçekleştirerek elektrokimyasal enerjinin depolanmasını sağlamaktadır. Doktora tez çalışmasının temel amacı, $W_{18}O_{49}$ bileşiğinin solvotermal yöntemle sentezlenmesi ve sentez parametrelerine (öncü madde konsantrasyonu, sentez sıcaklığı ve sentez süresi) bağlı olarak yapısal optimizasyonunun sağlanmasıdır. Çalışmada optimizasyon sürecinin, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), X-Işını Kırınımı (XRD), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FTIR) ve Brunauer Emmett Teller (BET) karakterizasyonları ile desteklenerek morfolojik özellikler, kristal faz özellikleri, kimyasal bağ özellikleri ve spesifik yüzey alanı ile gözenek özelliklerinin kapsamlı şekilde analiz edilmesi hedeflenmiştir. Aynı

zamanda, Döngüsel Voltametri (CV), Galvanostatik Şarj-Deşarj (GCD) ve Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi ile elektrokimyasal testleri gerçekleştirilerek, kimyasal özelliklerin elektrokimyasal özellikler üzerindeki etkisinin açıklığa kavuşturulması amaçlanmıştır. Kimyasal ve elektrokimyasal özellikleri optimize edilmiş olan $W_{18}O_{49}$ elektrot malzemesi için elektrot-elektrolit arayüzünde daha etkili bir örtüşmenin sağlanması ve daha yüksek bir spesifik kapasitans değerine ulaşılması hedeflenmiştir.

Süperkapasitörlerde elektrokimyasal özellikleri arttırmanın diğer bir yolu ise iyon katkılanması yapılarak yüzey özelliklerinin geliştirilmesidir. Bu sebeple, doktora tez çalışmasının amaçlarından biri, kendi başına bile üstün elektrokimyasal özellikler gösteren $W_{18}O_{49}$ bileşiğinin Sm^{+3} ve Fe^{+3} iyonları ile ağırlıkça %1-10 arasında değişen oranlarda katkılanarak enerji depolama özelliklerinin geliştirilmesidir. Bu çalışma ile, konak hücredeki merkez atom olan tungstenin ve katkı iyonlarının yarıçap büyüklükleri dikkate alınarak kristal kafeste küçük ve büyük çapta çarpılmalar meydana getirilmesi ve kristal ağırlık kontrollü şekilde düzensizleştirilmesi hedeflenmiştir (İyon yarıçapları, W^{+5} : 62 pm, Fe^{+3} : 63 pm ve Sm^{+3} : 107,9 pm'dir.). Ayrıca, bu çalışmada ilk kez süperkapasitörler için Sm^{+3} katkılı $W_{18}O_{49}$ ve Fe^{+3} katkılı $W_{18}O_{49}$ bileşimlerinden oluşan elektrot malzemeleri sentezlenerek, katkı türüne ve miktarına bağlı olarak değişen elektrokimyasal özellikleri detaylı şekilde araştırılmıştır. Katkılama sürecinde, sentezlenen numunelerde bulunan iyon türlerinin tanımlanması için Enerji Dağılımlı Spektrometri (EDS) kullanılmıştır. Bununla birlikte, elektrot malzemelerinin yüzeylerinde daha fazla enerji depolanmasına imkan tanıyan yeni aktif alanların oluşturulması ve nano boyutta açığa çıkan karakteristik değişimlerin elektrot yüzeyinde ve elektrolit arayüzünde meydana getirdiği etkileşimlerin aydınlatılması, doktora tez çalışması kapsamında hedeflenen araştırma konularıdır.

2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

Dünya genelinde artan nüfusla doğru orantılı olarak, kişisel alanlarda, çalışma alanlarında, endüstriyel alanlarda ve savunma alanlarında elektronik cihazlara olan talep giderek artmış ve depolanabilir enerji kullanımı önemli bir ihtiyaç haline gelmiştir. Akıllı telefonlar, laptop ve tabletler gibi şarjlı mobil cihazlarda, elektrikli otomobillerde, çeşitli dron ve robot teknolojilerinde yüksek performanslı ve uzun ömürlü enerji depolama sağlayan cihazların geliştirilmesi için bilim insanları yoğun araştırmalar gerçekleştirmektedir. Avrupa Birliği, 2035 yılı itibariyle elektrikli araç kullanımını yasal olarak teşvik edeceğini açıklayarak otomotiv endüstrisinde bir dönüm noktası yaratmış ve dünyanın önemli otomotiv firmalarını elektrikli otomobillerin manevra kabiliyetini yükseltebilecek güçte depolanmış enerjiyi sağlamaya itmiştir (Omonov ve Dehqonov, 2022). Şimdiye dek elektrikli otomobillerde kullanılan Li-iyon bataryalar uzun süreli güvenli kullanım sağlasa da ani hızlanma ve yavaşlama gerektiren koşullarda yeterli güç yoğunluğuna ulaşamadığından, destekleyici başka bir enerji depolama cihazının daha sistem içerisinde yer alması gerektiği düşünülmektedir (Shukla ve diğ, 2001). Yüksek güç yoğunluğu ve yüksek enerji yoğunluğu özelliklerini aynı anda sağlayabilen süperkapasitörler aynı zamanda uzun ömürlü olmaları nedeniyle hem mobil elektronik cihazlarda hem de elektrikli otomobillerde yüksek performans sağlayıcı enerji depolama cihazları olarak tercih edilmeye başlamıştır (Kouchachvili ve diğ, 2018; Xing ve diğ, 2020). Bu sebeple, Şekil 2.1'de Ragone diyagramı üzerinde farklı enerji depolama cihazlarının elektrokimyasal performans aralıklarının enerji ve güç yoğunlukları açısından bir karşılaştırması sunulmuştur.



Şekil 2.1 : Ragone diyagramı üzerinde farklı enerji depolama cihazlarının elektrokimyasal performans aralıklarının enerji ve güç yoğunlukları açısından bir karşılaştırması (Sinan, 2016).

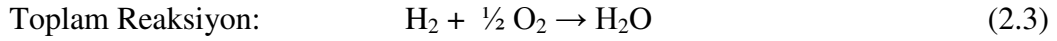
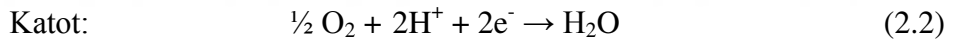
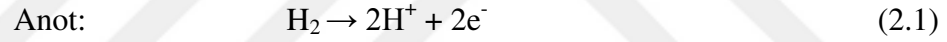
Şekil 2.1. incelendiğinde, süperkapsitörlerin enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu ölçeğinde diğer cihazlardan daha geniş bir alan kapladığı görülmektedir. Yakıt hücreleri ve bataryalar enerji yoğunluğu açısından daha verimli olmasına rağmen güç yoğunluğu temin etmede zayıf kalmaktadır. Öte yandan, geleneksel kapasitörler oldukça yüksek bir güç yoğunluğu sağlasa da enerji yoğunluğu açısından bir o kadar eksiktir. Süperkapsitörler ise diğer enerji depolama cihazlarına kıyasla oldukça geniş bir performans aralığında hem yüksek enerji hem de yüksek güç yoğunluğu temin edebilmektedir. Bu nedenle yüksek performans gerektiren uygulamalarda kullanılmak üzere geliştirilmeye açık cihazlar olarak görülmektedir.

2.1 Enerji Depolamada Kullanılan Cihazlar

2.1.1 Yakıt hücreleri

Yakıt hücreleri, kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal cihazlardır (Lucia, 2014). Cihazda doğrudan bir dönüşüm meydana geldiğinden yüksek verimlilik elde edilmektedir. Dizayn olarak, hidrojen, doğal gaz, metanol, benzin, formik asit vb. maddeleri kaynak alan

yakıt elektrotu (anot) ile oksijen elektrotunun (katot) bir elektrolit içerisinde birbirine bağlanması ve aynı zamanda hücre dışındaki bir elektrik üreticisine (örneğin, elektrik motoru vb.) bağlanması ile oluşturulur (Yoon ve diğ., 2009). Ticari olarak geliştirilen yakıt hücrelerinin çok büyük bir kısmında yakıt kaynağı olarak sadece hidrojen kullanılırken, bazı üreticilerin düşük bir oranda da olsa hidrojen yerine metanol kullandığı görülmektedir (Breeze, 2017). Genel olarak bir yakıt hücresinde, anot-elektrolit ve katot-elektrolit arayüzeylerinde redoks reaksiyonları meydana gelir ve bu reaksiyonlar sonucunda elektrik akımı hücre dışına elektronlar tarafından iletilirken, elektrolit içerisinde ise iyonlar tarafından aktarılır (Yoon ve diğ., 2009). Bahsedilen elektrokimyasal yarı hücre reaksiyonları hem anot hem de katotta aynı anda gerçekleşen temel reaksiyonlardır (Barbir, 2013). Bu reaksiyonlar, kullanılan yakıt kaynağı, kirlilik durumu veya kurulan üniteye bağlı olarak bazı istenmeyen yan reaksiyonlarla birlikte açığa çıkabilmekte ya da birkaç ara adımdan oluşabilmektedir (Burheim, 2017). Hidrojen kaynaklı yakıt hücreleri için kullanılan temel reaksiyonlar Eşitlik 2.1-2.3'te gösterilmektedir (Barbir, 2013).



Yakıt hücreleri ile ilgili bilinen ilk çalışma 1838 yılına dayanır ve William Robert Grove tarafından her birinin bir ucu sülfürik asit kabına, diğer uçları ise oksijen ve hidrojen kaplarına batırılmış iki platin elektrottan oluşan gaz pilinin düzenlenmesiyle gerçekleştirilmiştir (Ortiz-Rivera ve diğ., 2007). Yakıt hücresinin mucidi olarak bilinen Grove, bu çalışma ile suyun elektrolizinin ters reaksiyonlarının meydana geldiğini fark etmiş ve bu koşullarda sabit bir akım elde etmiştir. Bu çalışmaya ithafen, literatürde yakıt hücresi reaksiyonları, kimi zaman suyun ters elektroliz reaksiyonları olarak da isimlendirilmektedir (Eşitlik 2.1-2.3'te gösterildiği gibi).

Yakıt hücrelerinin 200 yıla yaklaşan gelişim süreci boyunca, gerçekleştirilmiş en önemli çalışmalardan biri de NASA'ya aittir. 1950'lerin sonunda insanlı uzay uçuşları için yakıt hücresi jeneratörlerine yönelik araştırmalar başlatılmış, 1960'lı yılların başında ise ilk kez Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücresi (PEMFC)

üretilmiştir (Qasem ve Abdulrahman, 2024). Üretilen PEMFC, General Electrics firmasının çalışmaları ile birlikte NASA'nın "Gemini" uzay aracında kullanılmıştır (Brey Sanchez ve diğ., 2017). Günümüze kadar devam eden süreçte ise yakıt hücrelerinin pek çok türü için önemli ilerlemeler kaydedilmiştir.

2.1.2 Bataryalar (Piller)

1800'lü yıllarda Alessandro Volta, tuzlu suyla nemlendirilmiş bir bezle ayrılan bir çift gümüş ve çinko malzemeyi seri şekilde bağlayarak elektrik elde etmeyi başarmış, daha sonra ürettiği elektriği artırma ümidiyle bakır ve çinko kullanarak aynı deneyi tekrarlamıştır (Mills, 2003). Volta'nın o günkü deneyinden günümüze kadar "voltaik piller" olarak bilinen temel pil hücresi dizaynı daima bakır ve çinko elektrotlarla gösterilmekte ancak seyreltik inorganik asitlerin tuzlu sudan daha iletken olduğunun farkedilmesiyle seyreltik sülfürik aside daldırılmış şekilde kurgulanmaktadır (Mills, 2003). Bu sebeple, iki asrı aşkın süredir tarihsel gelişimine rağmen pillerdeki enerji üretim mekanizması her zaman bir elektrolit içerisine yerleştirilmiş olan anot ve katot arasındaki indirgenme ve yükseltgenme (redoks) reaksiyonlarına dayanmaktadır (Efe ve Güngör, 2021).

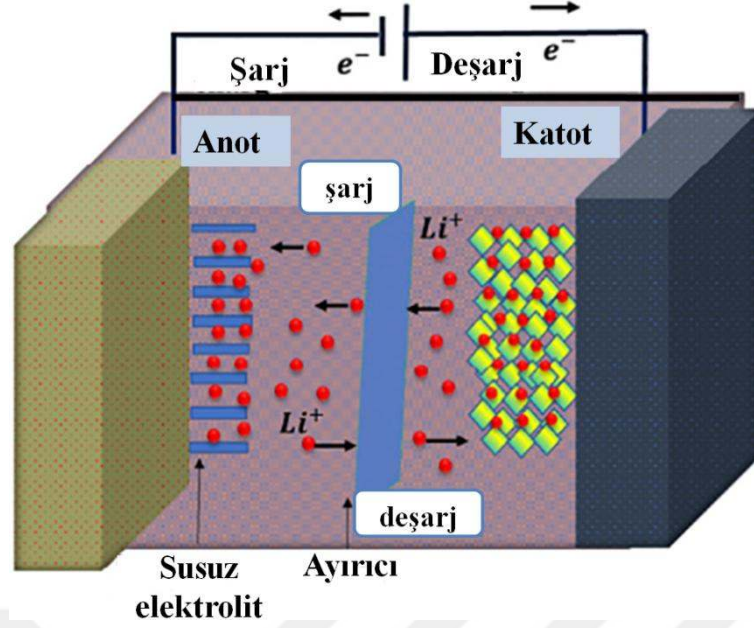
Bataryalar, anot ve katottaki redoks reaksiyonlarını kullanarak kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren enerji depolama cihazlarıdır (Zhang ve Phan, 2015). Diğer bir deyişle bataryalar, enerjinin kimyasal olarak depolanmasını sağlayan pil grupları tarafından oluşturulan cihazlardır (Efe ve Güngör, 2021). Ticari olarak üretilen bataryalarda, birinci yarı bölümdeki (katot) türler elektrotlarına elektron verirken, ikinci yarı bölümdeki (anot) türler elektrotlarından elektron alır (Nguyen ve diğ., 2014). Ayrıca, düzenek içerisinde yer alan tuz köprüsü veya bir iyon değişim membranı, iyonik temasın sağlanması için kullanılır.

Bataryalar, kimyasal yapıları, kullanım alanları ve çalışma şekilleri açısından şarj edilebilir ve şarj edilemez olmak üzere iki gruba ayrılır (Zhang ve Phan, 2015). Şarj edilebilir bataryalar enerji depolamada kullanılan depo bataryalar ya da akümülatörler olarak da adlandırılırken, şarj edilemez bataryalar tek kullanımlık geri dönüştürülemez bataryalardır (Efe ve Güngör, 2021). Şarj edilemez bataryalar genel olarak düşük maliyetleri, kolay kullanımları, uzun raf

ömürleri ve taşınabilir küçük boyutları ile radyo, uzaktan kumanda, dijital fotoğraf makineleri, el fenerleri, saatler, medikal cihazlar vb. gibi günlük hayatta yaygın bulunabilen pek çok elektronik üründe kullanılmaktadır (Blomgren, 2014). Buna karşılık şarj edilebilir bataryalar, akıllı telefon, tablet, laptop, powerbank gibi tüm şarjlı elektroniklerde, elektrikli araçlarda, dronlarda ve endüstriyel robotlarda kullanılmaktadır.

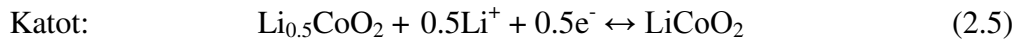
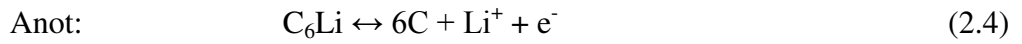
Şarj edilemez bataryalar "Birincil bataryalar" olarak da bilinir ve alkali bataryalar, çinko-karbon bataryalar ve lityum bataryalar bunlara örnektir. Alkali ve çinko-karbon bataryalarda anot olarak çinko (Zn), katot olarak mangan dioksit (MnO_2) kullanılır ancak elektrolit olarak alkalilerde potasyum hidroksit (KOH), çinko-karbonlarda amonyum klorür (NH_4Cl) kullanılır (Pearman, 1975). Şarj edilemez lityum bataryalarda ise anot olarak lityum (Li), katot olarak MnO_2 ve elektrolit olarak organik çözücüler içinde çözünmüş lityum perklorat ($LiClO_4$) gibi lityum tuzları kullanılır (Hosseiny ve Wessling, 2011). Tüm şarj edilemez bataryalarda reaksiyonlar tek yönlü olarak ilerler.

Şarj edilebilir bataryalar ise "İkincil bataryalar" olarak bilinir ve enerjiyi her iki elektrotta çift yönlü (geri dönüşümlü) kimyasal reaksiyonlar ile depolar. Kurşun-asit bataryalar, Nikel- Kadmiyum (Ni-Cd) bataryalar, Nikel-Metalhidrür (Ni-MH) ve Li-iyon bataryalar ikincil bataryalara örnektir (Doğan, 2025). Aralarından Li-iyon bataryalar yüksek enerji yoğunluğu, yüksek coulomb verimliliği, geniş çalışma sıcaklığı aralığı, düşük toksisite ve bakım gerektirmeyen özellikleri nedeniyle ön plana çıkmış ve 1990'lı yılların başında Sony firması tarafından ticarileştirilmiştir (Lin ve diğ., 2019; Wang ve diğ., 2020). Li-iyon batarya tasarımı ve çalışma prensibini açıklayan şematik bir gösterim Şekil 2.2'de sunulmuştur.



Şekil 2.2 : Li-iyon batarya tasarımı ve çalışma prensibini açıklayan şematik bir gösterim (Ali ve diğ., 2023).

Şekil 2.2'de gösterildiği gibi Li-iyon bataryalar, elektronik olarak yalıtkan olan fakat iyon iletkenliğine izin verebilecek özellikte bir elektrolit varlığında Li^+ iyonlarının anot ve katot arasında hareket etmesiyle çalışırlar (Nguyen ve diğ., 2014). Katot malzemesi olarak genellikle lityum kobalt oksit (LiCoO_2), lityum demir fosfat (LiFePO_4), lityum mangan oksit (LiMn_2O_4) ve lityum nikel mangan kobalt oksit (LiNiMnCoO_2) kullanılırken, anot malzemesi olarak ise yaygın olarak grafit veya gözenekli karbon malzemeler kullanılır (Uğur, 2022). Elektrolit olarak ise çoğunlukla Li^+ iyonlarını içeren organik çözücüler kullanılır. LiCoO_2 ve C kullanılarak oluşturulmuş örnek bir Li-iyon bataryada gerçekleşen anot-katot reaksiyonları Eşitlik 2.4-2.5'te gösterilmektedir (Yamaki, 2009).



Eşitlik 2.4'te, şarj sırasında Li^+ iyonları karbon anota doğru ilerlerken, Eşitlik 2.5'te gösterildiği gibi, deşarj anında LiCoO_2 katota doğru ilerlemektedir (Yamaki, 2009).

Li-iyon piller kısa sürede vazgeçilmez batarya teknolojilerinden biri haline gelse de kullanım alanlarının taşınabilir elektronik cihazlardan uzun menzilli elektrikli

otomobillere genişletilmesi daha yüksek enerji ve güç yoğunlukları açısından iyileştirilmesini gerekli kılmıştır (Kim ve diğ., 2019). Ayrıca son yıllarda, Li kaynaklarının artan maliyeti Li-iyon ötesindeki teknolojilere de ihtiyaç olduğunu göstermektedir (Lin ve diğ., 2019).

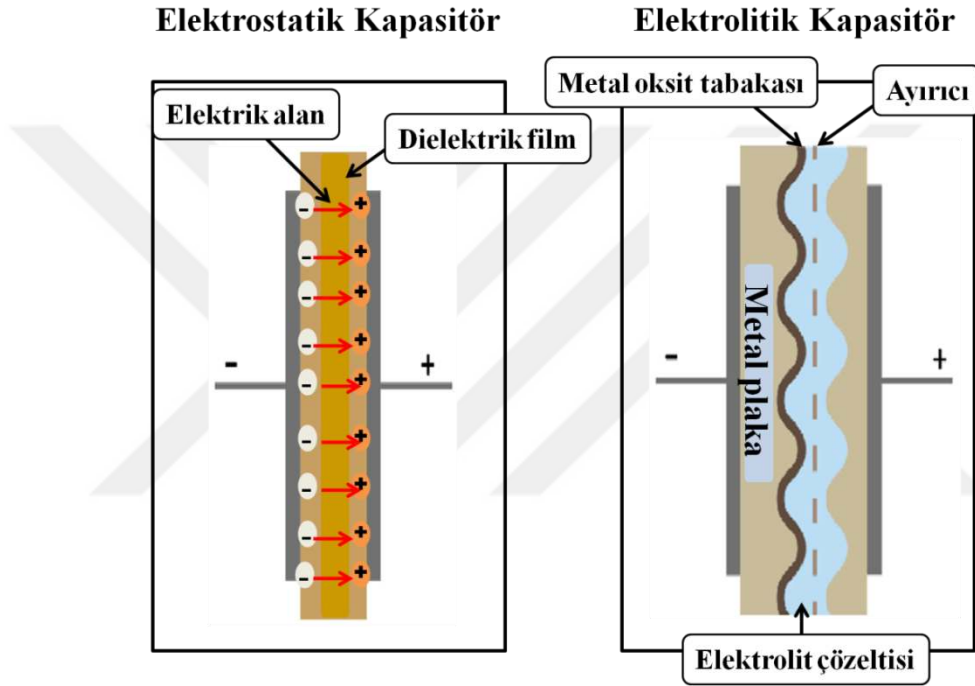
2.1.3 Geleneksel kapasitörler

Geleneksel kapasitörler, yalıtkan özellikteki seramik malzemeler ya da jel formlarla birbirinden ayrılmış iki veya daha fazla iletken plakanın paralel şekilde düzenlenmesiyle oluşturulan kontrollü bir ortamda, enerjinin uzun aralıklarla depolandığı cihazlardır (Shabbir ve diğ., 2023). Çeşitli elektronik aletlerin elektrik devrelerinde kullanılabilirler ve bataryaların aksine büyük elektrik güç cihazlarını anında şarj ya da deşarj edebilirler (Ono, 2018). Kullanılan malzemeye göre kendi içerisinde elektrostatik kapasitörler ve elektrolitik kapasitörler olmak üzere iki ana grupta sınıflandırılırlar (Jayalakshmi ve Balasubramanian, 2008).

Elektrostatik kapasitörler, dielektrik kapasitörler olarak da bilinir ve genellikle elektrot görevi gören iki iletken plaka arasında ince bir dielektrik tabaka yerleştirilerek tasarlanır (Sun ve diğ., 2022). Elektrot ile dielektrik arayüz etrafında dipol polarizasyonuna dayanan bir prensiple çalıştığından, kullanılan dielektrik malzemenin dielektrik sabiti, dielektrik kaybı ve bozulma voltajı kapasitans miktarı üzerinde etkilidir. (Garg ve diğ., 2022). Bu sebeple, dielektrik malzemeler seramik esaslı (rutil fazlı titanyum dioksit (TiO_2), alüminyum oksit (Al_2O_3), baryum titanat (BaTiO_3), diğer perovskit titanatlar vb.), film esaslı (propilen, propilen sülfür, poliester, polietilen teraftalat, vb.) ve ayrıca mika ya da emprenye edilmiş kağıt olarak farklı alt grup malzemelerden kullanılabilir (Gudavalli ve Dhakal, 2018).

Elektrolitik kapasitörler, alüminyum (Al), tantalum (Ta) veya niyobyumdan (Nb) yapılmış bir anot ile sıvı ya da katı halde olabilen ve katot işlevi gören bir elektrolitten oluşmakta olup frekans ayırıcılar, voltaj yumuşatma ve tamponlama gibi çeşitli uygulamalar için kullanılmaktadır (Grothe, 2021). Gerilim anında, seçilen anot metalinin yüzeyinde çok ince ve yüksek yalıtkanlık gösteren bir oksit katmanı oluşur ve bu katman dielektrik özellik gösterir (Gudavalli ve Dhakal, 2018). Elektrolit ise katodun negatif potansiyelini iyonik iletimle

dielektriğe yaklaştırır (Torki ve diğ., 2023). Dielektrik tabakanın ince olması, birim hacim başına daha yüksek yük depolama sağlar. Özellikle alüminyum esaslı elektrolitik kapasitörler, aşındırılmış pürüzlü bir metal yüzey üzerine büyütülmüş ince ve yüksek dielektrik sabitli bir yalıtıkana sahip olduklarında yüksek kapasitans üretilir ve elektrostatik kapasitörlere kıyasla 10 kat daha fazla enerji yoğunluğuna sahip olabilirler (Miller, 2009). Geleneksel kapasitör tiplerinden olan elektrostatik ve elektrolitik kapasitörlere ait örnek şematik çizimler Şekil 2.3'te sunulmaktadır.



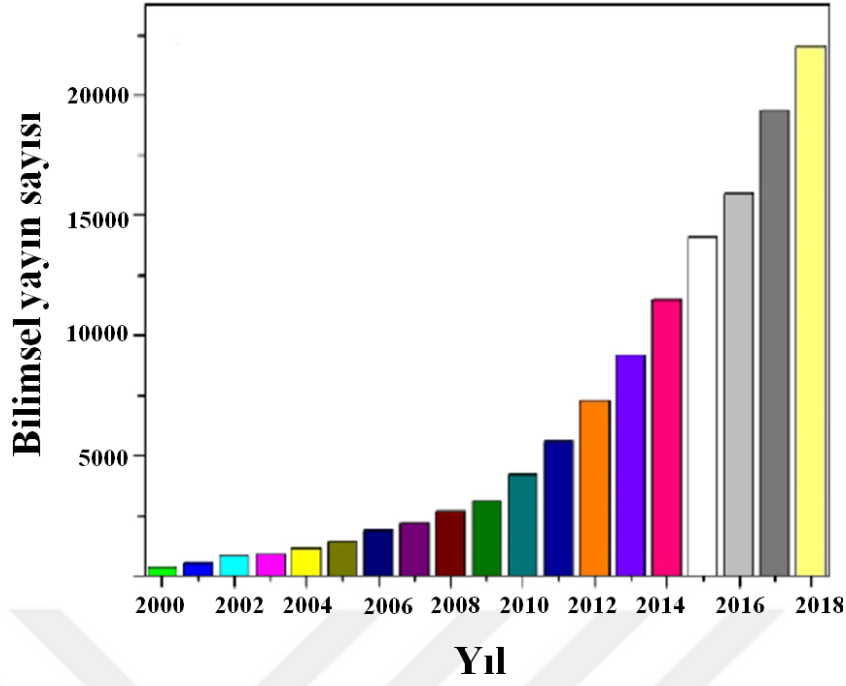
Şekil 2.3 : Geleneksel kapasitör tiplerinden olan elektrostatik ve elektrolitik kapasitörlere ait şematik çizimler (Usui ve diğ., 2022).

2.1.4 Süperkapasitörler

Süperkapasitörler, elektrokimyasal kapasitörler veya ultra kapasitörler olarak bilinen ve yüksek güç iletimi ihtiyacına karşılık olarak geliştirilen enerji depolama cihazlarıdır (Zhao ve Burke, 2021). Farklı üreticiler tarafından icat edildikleri için çeşitli isimler verilmiştir, ancak temel olarak, katı bir elektrot ve bir elektrolit arasındaki arayüzde enerji depolayan bir kapasitörü ifade ederler ve yük transferinden kaynaklanan bir akım kaynağı gibi işlev görürler (Sharma ve Bhatti, 2010; Kurc ve diğ., 2024). Bu nedenle, yüksek oranda elektrik enerjisi toplama, depolama ve iletmede önemli rol oynarlar (Simon ve Gogotsi, 2020). Geleneksel kapasitörler ile bataryalar arasında kalan özellikleri vardır ve bu

sayede hem yüksek enerji yoğunluğu hem de yüksek güç yoğunluğu sağlamada etkilidirler (Ghosh ve Lee, 2012).

Süperkapasitörlerin yakın tarihi, 1957 yılında General Electric firmasının geleneksel kapasitörlerin enerji depolama özelliklerini geliştirebilmek için ilk kez düşük voltajlı elektrolitik kapasitör patentini almasıyla başlamaktadır (Goikolea ve Mysyk, 2017). Buradan alınan ilhamla, 1966 yılında Ohio'daki Standart Oil firması, ilk kez elektrikli çift katmanlı kapasitör (EDLC) üretmeyi başarmıştır ve sonrasında cihazın lisansını Nippon Electric Company (NEC) firmasına devretmiştir (Oyedotun ve diğ., 2023). Dolayısıyla süperkapasitörler, ilk kez 1978 yılında Japon menşeli NEC firması tarafından piyasa sürülmüştür (Miller ve Burke, 2008). Bu tarihlerdeki üretimler, kesintisiz güç kaynaklarının yedeklenmesi ve bilgisayardaki bellekler için yardımcı cihazlar geliştirme amacıyla yapılmıştır (Burke, 2007). Bu nedenle 1990'lı yıllara kadar süperkapasitörlere olan ilgi ne yazık ki düşüktür. Ancak, yük depolama mekanizmalarının anlaşılması ve nanoyapılı malzemelerin artan gelişimi, bu malzemeleri özellikle ani hızlanma ve yavaşlama koşullarında elektrikli araçların manevra kabiliyetini artırma, fren enerjisini geri kazanma ve pilleri destekleme konusunda umut verici hale getirmiştir (Kötz ve Carlen, 2000). Raza ve arkadaşları (2018) tarafından yapılan bir araştırmada, Google Scholar'da 2000-2018 yılları arasında süperkapasitör anahtar kelimesi kullanılarak yayınlanan makale, patent, kitap ve raporları içeren bilimsel yayın sayısı ve yıllara göre dağılımı Şekil 2.4'te gösterilmiştir.



Şekil 2.4 : Google Scholar'da 2000-2018 yılları arasında süperkapasitör anahtar kelimesi kullanılarak yayınlanan makale, patent, kitap ve raporları içeren bilimsel yayın sayısı ve yıllara göre dağılımı (Raza ve diğ., 2018).

Süperkapasitörler tasarım açısından genel olarak bir elektrolit içerisine daldırılıp sabitlenmiş bir anot, bir katot ve bu elektrotların doğrudan temasını engelleyen bir ayırıcıdan oluşmaktadır ve sisteme gerilim uygulandığında elektrot yüzeyinde bulunan elektroaktif alanlarda yük birikimi sağlanır (Muzaffar ve diğ., 2019). Tasarım itibarıyla aynı olsa da kullanılan elektrot malzemesi ve elektrolit özelliklerine bağlı olarak elektrokimyasal süreçteki işleyişleri farklılaşır ve buna bağlı olarak yük depolama mekanizmaları da değişiklik gösterir. Bu nedenle süperkapasitörler kendi içerisinde farklı alt gruplara ayrılmıştır (Karthikeyan ve diğ., 2021). Elektrikli Çift Katmanlı Kapasitörler (EDLC), Pseudokapasitörler ve Hibrit Kapasitörler olmak üzere üç ana grupta incelenen süperkapasitör özelliklerinin ve yük depolama mekanizmalarının sınıflandırılması Şekil 2.5 'te gösterilmiştir.

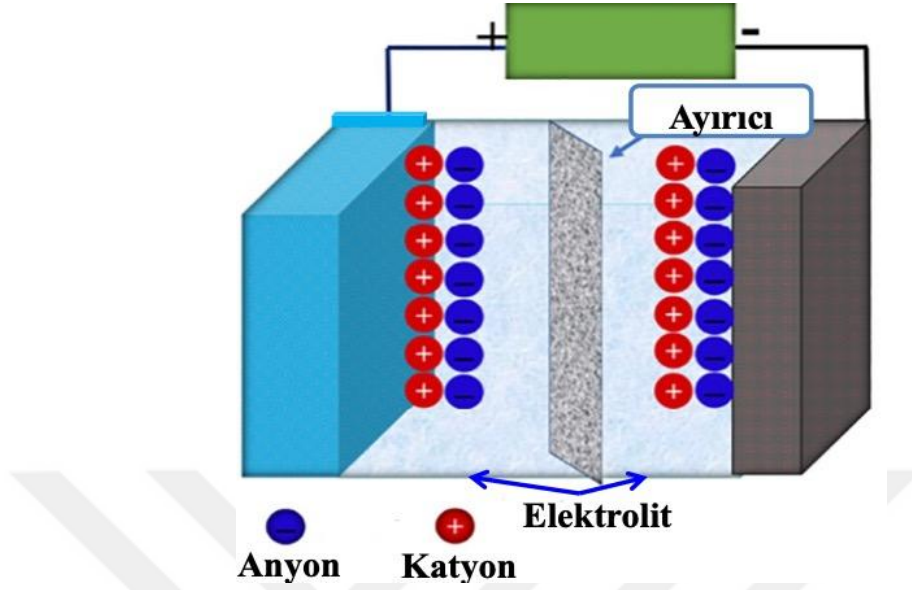
Sınıflandırma	Süperkapasitörler		
Terminoloji	EDLC	Pseudokapasitör	Hibrit
Özellik	Kapasitif	Kapasitif + Faradaik	Kapasitif + Faradaik
Mekanizma	Elektrostatik adsorpsiyon	• Redoks • İnterkalasyon	Elektrostatik + Elektrokimyasal

Şekil 2.5 : Süperkapasitör özelliklerinin ve yük depolama mekanizmalarının sınıflandırılması (Zhao ve Burke, 2021).

2.1.4.1 Elektrikli çift katmanlı kapasitörler (EDLC)

Elektrostatik etkileşimler neticesinde elektrot ve elektrolit arayüzeyinde bulunan elektronların, elektroda doğru çekilmesi prensibiyle yük birikimi gerçekleştiren cihazlara "Elektrikli Çift Katmanlı Kapasitörler" (EDLC) denir. Terminolojik açıdan, içerisinde bulunan elektrot-elektrolit arayüzlerindeki iki yük katmanını ifade ederler (Zhang ve Phan, 2015). Öncelikle, sadece elektrikli çift katman (EDL) olarak tasarlanmış, bu haliyle Helmholtz modeline benzetilmiş ve bir dönem Helmholtz çift katmanları olarak da anılmıştır (Lewerenz, 2013). Ancak zaman içerisinde çift katmanlı yapı ayrıntılı şekilde incelenip metal elektrot ile elektrolit yapısı geliştirilerek bugünkü enerji depolayabilen EDLC'ler üretilmiştir. Dolayısıyla bir EDLC cihazındaki yük depolama miktarı, Helmholtz katmanları olarak bilinen ince iç katman ile solvatlanmış iyonlar tarafından oluşturulmuş olan daha kalın dış katman (Gouy-Chapman difüz katmanı) arasındaki potansiyel farka yani zeta potansiyeline bağlıdır. (Forouzandeh ve diğ., 2020). Voltaj uygulandığında, potansiyel fark sebebiyle zıt yükler çekilir ve elektrot yüzeylerinde yük birikimi olur. Bu sırada iyonların yeniden birleşmesini önleyen çift katman, elektrotlar arası mesafe ve spesifik yüzey alanı özelliklerine

bağlı olarak işlev görür (Iro ve diğ, 2016). EDLC tasarımı ve çalışma prensibinin şematik bir gösterimi Şekil 2.6'da sunulmuştur.



Şekil 2.6 : EDLC tasarımı ve çalışma prensibinin şematik bir gösterimi (Ali ve diğ., 2023).

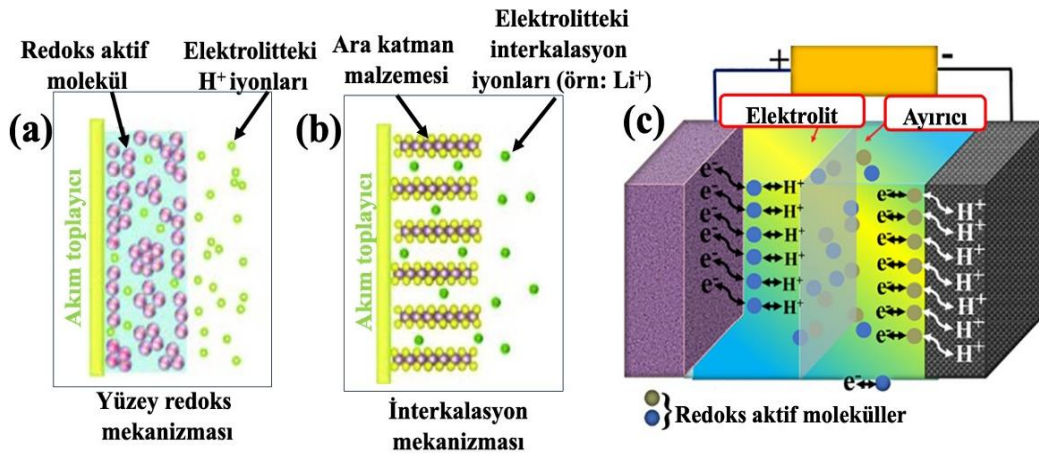
Şekil 2.6'da gösterildiği üzere, elektrostatik etkileşimlerle elektrolitteki elektronlar çok hızlı bir şekilde elektroda doğru çekilirler. Elektrostatik etkileşimlerin hızlı olması sebebiyle EDLC'lerin enerji depolama mekanizması oldukça hızlı işler ve neredeyse 1 ila 10 sn arasında tamamlanır (Raza ve diğ., 2018). Pseudokapasitörlerde faradaik reaksiyonların zaman alması sebebiyle şarj-deşarj döngüleri 1-10 dk aralığında gerçekleşmektedir ve yük depolama süreci çoğunlukla EDLC'lerden daha yavaştır (Shinde ve Jun, 2020). Hibrit kapasitörler de pseudokapasitörlere benzer şekilde genellikle birkaç dakika içerisinde yük depolama gerçekleştirirler Bataryalar ise tüm süperkapasitör tiplerine kıyasla oldukça yavaştır ve 10-60 dk süre zarfında yük depolama gerçekleştirirler (Raza ve diğ., 2018).

2.1.4.2 Pseudokapasitörler

Pseudokapasitörler, yük dengeleyici iyonların tersinir yüzey adsorpsiyonu veya interkalasyonu yoluyla yüzeydeki metal merkez atomlarının Faradaik (redoks) reaksiyonunu kullanarak çalışmaktadır (Jiang ve Liu, 2019). Elektrot ve elektrolit arayüzeyinde Faradaik reaksiyonlarının gerçekleşmesi ile açığa çıkan serbest elektronlar ve onların hareketleri vasıtasıyla yük birikimi gerçekleştirilir.

Yüzey ve yüzeye yakın yük transferi, pseudokapasitörlerin yüzey faradaik reaksiyonuna ve aynı zamanda EDLC'ye benzer hızda reaksiyon kinetiğine yol açar (Jiang ve Liu, 2019). Bu sebeple pseudokapasitif malzemeler ne tamamen kapasitiftir ne de tamamıyla faradaik bir işlemi temsil eder.

Pseudokapasitif enerji depolama mekanizmalarında yaygın süreçlerden ilki yüzey redoks reaksiyonlarıdır. Yüzey redoks reaksiyonlarında elektrolit içerisindeki serbest iyonlar elektrot yüzeyine adsorbe olur ve burada gerçekleşen elektron transferi ile yük depolar (Wang ve diğ., 2016). Bu tür yük depolama sıklıkla 1D ve 3D geçiş metal oksit malzemelerde görülmektedir. Bir diğer pseudokapasitif mekanizma olan interkalasyon ise daha çok 2D, katmanlı veya katmanlar arası boşluklar bulunan polimer ya da kompozit esaslı malzemelerde görülmektedir. Bu mekanizmada elektrolit iyonları katmanlar arasına geçici olarak girip çıkar ve bu hareketin tekrarıyla elektron alış verişi gerçekleşerek enerji depolanır (Conway, 1999). Pseudokapasitörlerin tasarımı ve çalışma mekanizmaları Şekil 2.7'de sunulmuştur.



Şekil 2.7 : Pseudokapasitörlerin tasarımı ve çalışma mekanizmaları. **a)** Yüzey redoks mekanizması, **b)** İnterkalasyon mekanizması, **c)** Pseudokapasitör hücresi (Ali ve diğ., 2023; Huang ve Niederberger, 2019).

Elektrot-elektrolit arayüzündeki redoks kinetiği ve işleyen enerji depolama mekanizmaları, yük depolama performansını etkileyen kritik unsurlardır. Bu anlamda pseudokapasitörler, hızlı ve tersinir redoks reaksiyonlarını kullanarak EDLC'ler ile bataryalar arasında bir köprü görevi görürler. Enerji depolama yetenekleri EDLC'lerden daha gelişmiştir ve bu sebeple EDLC'lerden 10 ila 100 kat daha yüksek bir oranda enerji depolarlar (Lichchhavi ve diğ., 2021).

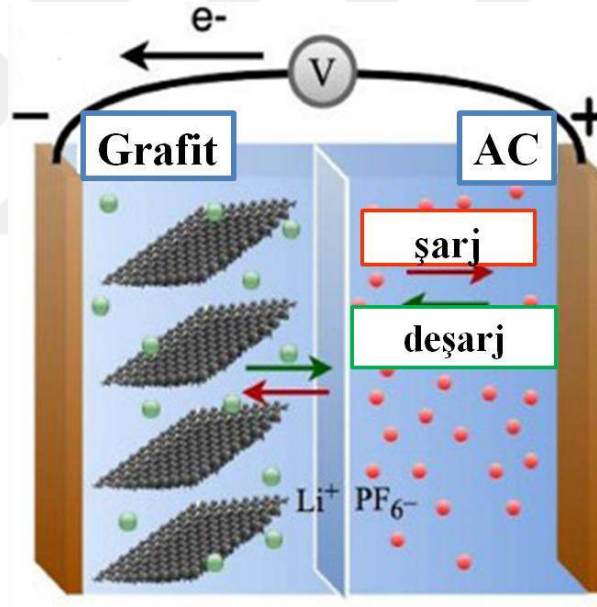
Bataryalara kıyasla ise sadece enerji depolamada değil aynı zamanda güç yoğunlukları, şarj-deşarj hızları ve çevrim ömürleri gibi diğer performans parametrelerinde de üstünlük gösterirler (Sung ve Shin, 2020). Bataryalar yaklaşık olarak 100-1000 döngü aralığında bir çevrim ömrüne sahipken, pseudokapasitörlerin çevrim ömrü 100 ila 1000 kat daha yüksek bir aralıkta değişmektedir (Conway, 1999; Miller ve Simon, 2008). Faradaik reaksiyonlar sebebiyle pseudokapasitörler bataryalara benzetilse de aralarında temel karakteristik farklar vardır. Bataryalardaki kimyasal redoks reaksiyonları, hacimsel faz dönüşümleri ve yavaş iyon difüzyonuyla tamamlanırken, pseudokapasitörlerde yüzeyle sınırlıdır (Trasatti ve Buzzanca, 1971). Bu nedenle piller, şarj-deşarj süreçlerini neredeyse saatler içinde gerçekleştirirken pseudokapasitörler dakika mertebesinde şarj-deşarj olurlar. Bununla birlikte, şarj-deşarj eğrilerindeki karakteristik şekiller bir elektrokimyasal imza olarak kabul edilir ve birbirinden farklıdır (Jiang ve Liu, 2019).

2.1.4.3 Hibrit kapasitörler

Hibrit kapasitörler, EDLC ve pseudokapasitör mekanizmalarının aynı hücre içinde bir kombinasyonunu sunan cihazlardır (Iro ve diğ., 2016). Anot ve katodun sinerjik etkisine dayanarak hem yüksek enerji yoğunluğu hem de yüksek güç yoğunluğu sağlarlar (Wu ve diğ., 2019). Bununla birlikte uzun çevrim ömrü, yüksek hızda şarj kapasitesi, yüksek işlenebilirlik ile bakım ihtiyacı gerektirmeyen özelliklere sahiptirler (Najib ve Erdem, 2019). Cihaz performansı büyük ölçüde bileşenlerin seçimine bağlıdır. Bu nedenle cihazla ilgili en önemli dezavantaj redoks reaksiyon bölgesi ile iletkenlik bölgesi arasındaki olası uyumsuzluklardır (Siddiki ve diğ., 2024).

Henüz geliştirilme aşamasında olan hibrit kapasitörler genel olarak üç farklı tipte tasarlanmaktadır. Bir elektrot EDLC tipi karbon esaslı bir materyalden diğer elektrot ise metal oksit ya da iletken polimer bir malzemeden oluşuyorsa bu kombinasyona "asimetrik hibrit kapasitör" denir. Burada aynı hücre içerisinde bir bölmede elektrostatik yük depolama sağlanırken diğer bölmede faradaik yük depolama meydana gelmektedir. Böylece daha yüksek spesifik kapasitans ve daha yüksek enerji yoğunluğu elde edilmektedir (Najib ve Erdem, 2019).

Hibrit kapasitörlerde mutlaka elektrotlardan biri EDLC tipi kapasitif özellikler göstermek zorundadır, diğer elektrot türü ise değişiklik gösterebilir. Bir hibrit kapasitör tasarımında elektrot malzemelerinden birinde hem faradik hem de elektrostatik özellikler gösteren kompozit esaslı yapılar kullanılıyorsa buna "kompozit hibrit kapasitör" denir (Siddiki ve diğ., 2024). Öte yandan elektrotlardan biri Li iyon tuzları gibi batarya tipi özellik gösteren bir malzemeden oluşuyorsa bu cihazlara "batarya tipi hibrit kapasitör" adı verilir. Özellikle batarya tipi hibrit kapasitörlerde hücre voltajını artırma yöntemiyle cihazın enerji ve güç yoğunlukları yükseltilmektedir (Burke, 2007). Sulu elektrolit içerisinde, kompozit grafit bir elektrot ile aktif karbondan (AC) yapılmış bir diğer elektrotu birleştiren bir konfigürasyondaki hibrit kapasitör tasarımı ve çalışma prensibinin şematik bir gösterimi Şekil 2.8'de gösterilmektedir.



Şekil 2.8 : Hibrit kapasitör tasarımı ve çalışma prensibinin şematik bir gösterimi (Zhao ve Burke, 2021).

2.2 Süperkapasitörlerde Kullanılan Elektrot Malzemeleri

Süperkapasitörlerde kullanılan elektrot malzemelerinin kimyasal bileşimi, tasarımı, yük depolama mekanizması ve yapısal özellikleri elektrokimyasal performans üzerinde belirleyici etkiye sahiptir ve tüm özellikler oluşturulan cihaza uygun şekilde dizayn edilmelidir. Bu sebeple, literatürde süperkapasitörler için kullanılan elektrot malzemeleri karbon esaslı malzemeler,

iletken polimerler ve metal oksitler olmak üç gruba ayrılarak, alt başlıklar halinde sınıflandırılmaktadır (Wang ve diğ., 2021).

2.2.1 Karbon esaslı malzemeler

Karbon aerogel, grafen, aktif karbon, karbon nanotüp, karbon kumaş ve kompozitler gibi karbon içeren malzemeler yüksek yüzey alanı, düşük maliyet, çevre dostu ve kolay sentezlenebilirlik gibi avantajlara sahip olan ve büyük oranda EDLC tipteki süperkapasitörlerde kullanılan elektrot malzemeleridir (Forouzandeh ve diğ., 2020). Pseudokapasitif uygulamalar için ise daha çok grafen oksit (GO) ve polianilin (PANI) filmlerinin üretilmesi gibi iletken polimer yapılar içeren malzemelerde veya azot (N), bor (B), sülfür (S), flor (F), klor (Cl), silisyum (Si), titanyum (Ti) vb. atomların katkılanması durumunda kullanılır (Dubey ve Guruviah, 2019; Wang ve diğ., 2021). EDLC mekanizmaları için kullanılan karbon malzemeler genellikle kimyasal buhar biriktirme (CVD), hidrotermal yöntem, şablon yöntemi, metal köpük veya polimer substrat üzerinde büyütme gibi yöntemler kullanılarak sentezlenirken, pseudokapasitörlerde kullanılan karbon malzemeler heteroöncül ile piroliz ya da kendi kendine kakılama gibi yöntemlerle sentezlenmektedir. (Wang ve diğ., 2021).

Karbon esaslı elektrotlar geniş pH aralığında kararlı olup elektrokimyasal reaksiyonlara dayanıklıdır, bu sebeple çevrim ömürleri oldukça yüksektir. Elektrokimyasal performansları ise spesifik yüzey alanı, gözenek boyutları, gözenek örgüsü, ıslanabilirlik ve karbon sistemlerinin mikro yapılarına yüksek derecede bağlılık gösterir (Sharma ve Shafi, 2022). Bu özelliklerin geliştirilebilmesi için son yıllarda kimyasal aktivasyon, plazma aktivasyonu, mikrodalga destekli aktivasyon veya asidik aktivasyon gibi yüzey fonksiyonelleştirme işlemleri uygulanmaktadır. Kimyasal aktivasyon, karbon esaslı malzemelerin potasyum hidroksit (KOH), sodyum hidroksit (NaOH), kalsiyum klorür (CaCl_2) ve potasyum karbonat (K_2CO_3) gibi farklı türlerde yapısal gözeneklilik sağlayıcı alkali ajanlarla birleştirilerek gözenek özellikleri, iletkenlik ve spesifik yüzey alanı gibi özelliklerinin artırılmasına imkan tanıyan fonksiyonelleştirme türlerinden biridir (Heidarinejad ve diğ., 2020). Bu işlem, yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi etkisiyle spesifik kapasitansın yükseltilmesini

amaçlamaktadır. Uygulama alanı gereksinimlerine bağlı olarak kimyasal aktivasyon sonrası heteroatom katkılama da uygulanabilmektedir. Karbon iskeletine N, O, B, S, P gibi elementlerin katkılanmasıyla yüzeyde yeni aktif depolama alanları açılması sağlanarak iletkenlik özelliği ve elektrot-elektrolit etkileşimi artırılır (Miao ve diğ., 2020). Yaygın kullanılan diğer bir fonksiyonelleştirme türü de asidik aktivasyondur. Asidik aktivasyon da diğerleri gibi yapısal gözenekliliği düzenleyen bir işlemdir ancak kimyasal aktivasyondan farklı olarak karboksilik asit (-COOH) ya da hidroksit (-OH) gibi oksijenli grupların yüzeye bağlanmasını ve pseudokapasitansa katkıda bulunmasını sağlar. Asidik aktivasyon uygulamaları için sülfürik asit (H₂SO₄) veya çinko klorür (ZnCl₂) ya da fosforik asit (H₃PO₄) sık kullanılan fonksiyonelleştirme ajanlarıdır (Gao ve diğ., 2020). Diğer bir yöntem olan plazma aktivasyonu O₂, Ar, N₂ ve NH₃ gazlarının kullanıldığı bir iyonize gaz ortamında, düşük sıcaklıkta yüzeyin fonksiyonelleşmesini sağlar (Ortiz-Ortega ve diğ., 2021). Mikrodalga aktivasyonu ise yüksek homojen ısıtma ile yüzey özelliklerini geliştirir (He ve diğ., 2010). Son yıllarda karbon esaslı malzemeler kullanılarak süperkapasitör alanında gerçekleştirilen çalışmalar şu şekildedir: Selveraj ve arkadaşları (2021), odun külünden elde ettikleri karbon atıklara KOH ile kimyasal bir aktivasyon uygulayarak mikro, mezo ve makro gözeneklerden oluşan, 2943 m²g⁻¹ spesifik yüzey alanına sahip AC nanolevhaları sentezlemişlerdir. Üç elektrotlu bir sistemde 6M KOH elektroliti kullanarak 0,5 Ag⁻¹ akım yoğunluğunda ve -1,0V ile 0,0V potansiyel aralıkta 588 Fg⁻¹ spesifik kapasitans elde etmişlerdir. Deke ve arkadaşları (2021), indol bazlı kopolimer nanoküreler sentezleyerek azot katkılı karbon elektrot malzemesi üretmişlerdir. KOH ile kimyasal aktivasyona ve ardından karbonizasyona maruz bırakılan malzeme 1255 m²g⁻¹ spesifik yüzey alanı ve mikro gözenek özellikleri göstermiştir. Sulu asidik (1M H₂SO₄) ve alkali (6M KOH) elektrolitlerde test edilen karbon malzeme 1 Ag⁻¹ akım yoğunluğunda ve -0,2V ile 0,8V potansiyel aralığında sırasıyla 420 Fg⁻¹ ve 375 Fg⁻¹ spesifik kapasitans değerleri göstermiştir. Barzegar ve arkadaşları (2021), polivinil alkol (PVA) ve polivinil pirolidon (PVP) öncü maddeleri ile mikrodalga destekli aktivasyon ve karbonizasyon kullanarak polimerik yapıda hidrojel sentezi gerçekleştirmişlerdir. Ardından, polimerik hidrojele grafen takviye ederek 3107 m²g⁻¹ spesifik yüzey alanı ve mikro, mezo, makro seviyede düzenli bir gözenek dağılımı elde etmişlerdir. 5M sulu sodyum nitrat (NaNO₃)

elektrolit çözeltisinde ve 0,0V ile 1,6V potansiyel penceresinde gerçekleştirilen elektrokimyasal testler sonucunda 0,2 Ag⁻¹ akım yoğunluğu altında 163 Fg⁻¹ spesifik kapasitans değerine ulaşmışlardır. Fu ve arkadaşları (2020), endüstriyel bir atık olan lignosülfat ve çinko nitrat (Zn(NO₃)₂) öncü maddelerinden yola çıkarak lignosülfonat/çinko okzalat (LS/ZnC₂O₄) kompozitleri sentezlemişlerdir. Ardından, LS/ZnC₂O₄ kompozitinin yüzey özelliklerini geliştirmek için N₂ gazı altında gaz eksfoliasyonu ve 650°C'de karbonizasyon gerçekleştirmişlerdir. Karbon esaslı kompozit malzemenin elektrokimyasal testleri 6M KOH içerisinde -1,0V ile 0,0V potansiyel penceresinde gerçekleştirilmiş ve 1 Ag⁻¹ akım yoğunluğu altında 320 Fg⁻¹ spesifik kapasitans elde edilmiştir. Yan ve arkadaşları (2020), süperkapasitör uygulamaları için, tereftal aldehit (TPA) ve m-fenilendiamin öncü maddelerinden yola çıkarak, organik kimyada sıkça kullanılan Schiff bazı yöntemiyle N/O kodolu ve çekirdek-kabuk morfolojisine sahip karbon küreleri sentezlemişlerdir. Elektrokimyasal çalışmalarını, 0,0V ile 2,25V potansiyel aralık ve 6M KOH ile bis(triflorometan) sülfonimid lityum tuzunun (Li⁺/TFSI) karışımından oluşan bir elektrolit kullanarak gerçekleştirmişler ve 0,5 Ag⁻¹ akım yoğunluğunda 158,8 Fg⁻¹lik spesifik kapasitans elde etmişlerdir.

2.2.2 İletken polimer malzemeler

İletken polimerler, 1979 yılında pirolün polipirole yükseltilmesiyle popülerlik kazanan ve diğer polimerlerden farklı olarak konjuge bağ yapılarına sahip olan polimerlerdir (Wharton, 2003). Konjuge zincir yapılarındaki π bağları üzerinden gerçekleşen elektron delokalizasyonu ile elektronların zincir boyunca taşınabilmesini sağlarlar (Kim ve diğ., 2016). Polianilin (PANI), polipirol, politiyofen ve türevleri başlıca iletken polimerlerdir ve redoks aktif özellikleri nedeniyle pseudokapasitans üretebildiklerinden genellikle pseudokapasitörler için kullanılırlar (Snook ve diğ., 2010). EDLC elektrotlardaki kullanımı ise yardımcı malzeme, kompozit elemanı veya hibrit malzeme olmak ile sınırlıdır.

İletken polimerler karbon esaslı malzemelere kıyasla daha yüksek spesifik kapasitansa ulaşabilmektedirler. Enerji yoğunluğu açısından da karbon malzemelerden daha üstün bir performans gösterirler. Ancak şarj/deşarj hızları karbon malzemeler kadar yüksek değildir ve şarj/deşarj sırasında şişme veya

büzölmeye uğrayabilirler (Abdah ve diğ., 2020). Bu sebeple, polimer doğasından gelen yapısal bozulmalar, iletken polimerlerin çevrim kararlılıklarını kısa sürede yitirmesine yol açabilmektedir. Ayrıca erime ya da yapısal çözümler sebebiyle işlenebilirlik gösteremezler (Shi ve diğ., 2015). Yine de yüksek iletkenlikleri, hafiflikleri, sentez kolaylığı, düşük maliyeti ve yüksek içsel esneklikleri nedeniyle son dönemde esnek ve giyilebilir özellikli süperkapasitörlerin üretimi için umut vermektedir (Han ve Dai, 2019). Bu nedenle araştırmacılar, çeşitli dopantlar ve kimyasal çapraz bağlama yöntemi kullanarak iletken polimerlerle ilgili dezavantajları iyileştirmeye yönelik çalışmalar gerçekleştirmektedir. Süperkapasitör uygulamalarında iletken polimerler kullanılarak gerçekleştirilen bazı örnek çalışmalar şu şekildedir: Kotp ve Kuo (2025), Friedel Crafts Açılasyonu kullanarak PANI, sülfonildianilin ve siyanürik bloklarından oluşan çapraz bağlı ve gözenekli bir polimer kompozit yapısı üretmişlerdir. Polimer kompozitin üç elektrotlu bir düzenekte 0,5M H₂SO₄ elektrolitinde ve -0,3V ile 0,5V potansiyel aralığında gerçekleştirilen elektrokimyasal testleri sonucunda 1 Ag⁻¹ akım yoğunluğu altında 678 Fg⁻¹ spesifik kapasitans elde edilmiştir. Chaluvachar ve arkadaşları (2025), karbon kuantum noktacık (CQD) ve 2D grafitli karbonitrür (g-C₃N₄) birleşiminden oluşan g-C₃N₄/CQD kompozitine, elektrodpozisyon yöntemiyle poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) kaplayarak süperkapasitör uygulamalarında kullanılmak üzere elektrot malzemesi sentezlemişlerdir. Geliştirdikleri kompozit malzeme ile iki elektrotlu simetrik bir hücre tasarlayarak 1M H₂SO₄ içerisinde elektrokimyasal testler yürütmüşlerdir. Bunun sonucunda, -0,2V ile 0,8V potansiyel penceresinde ve 0,2 Ag⁻¹ akım yoğunluğunda iken 109,5 Fg⁻¹lik spesifik kapasitans elde etmişlerdir. Li ve arkadaşları (2025), elektrokromik süperkapasitör cihazlar için çapraz bağlanma ve ardından elektrokimyasal polimerizasyon yoluyla PEDOT ve PANI konjuge polimer bileşiminden oluşan iletken polimer bir malzeme sentezlemişlerdir. Yapısında çoklu kanallar ve aktif bölgeler barındıran esnek malzeme, etoksi anilin etilen jel elektroliti emdirilerek elektrokimyasal olarak test edilmiş ve 0,5V ile 0,95V potansiyel aralıkta ve 1 Ag⁻¹ akım yoğunluğunda 357 Fg⁻¹ spesifik kapasitans değeri elde edilmiştir. Yang ve arkadaşları (2025), bir çeşit metal-organik iskelet yapısı olan kobalt-nikel katmanlı çift hidroksit (CoNi-LDH) yapısını polipropilen esaslı fiber membran üzerinde büyütürük esnek elektrot malzemeleri hazırlamışlardır. Üç elektrotlu bir düzenekte 2M KOH sulu

çözeltisi ve PVA karışımıyla elde ettikleri PVA/KOH jel elektrolitini kullanarak 0,0 V ile 0,5V potansiyel aralıkta ve 1 Ag^{-1} akım yoğunluğunda 588 Fg^{-1} spesifik kapasitans elde etmişlerdir. Muhiuddin ve arkadaşları (2025), süperkapasitör uygulamalarında kullanılmak üzere mikrodalga destekli hidrotermal yöntem kullanarak neodmiyum katkılı grafen kuantum parçacıklı Nd-GQDs/PANI kompozitlerini üretmişlerdir. İki elektrotlu simetrik bir hücrede 0,5M H_2SO_4 elektrolitinde -1,0 V ile 1,0 V potansiyel aralıkta elektrokimyasal testleri gerçekleştirilen Nd-GQDs/PANI kompoziti 1 Ag^{-1} akım yoğunluğunda 354 Fg^{-1} spesifik kapasitans göstermiştir.

2.2.3 Geçiş metal oksit malzemeler

Geçiş metal oksitleri (GMO), geniş spesifik yüzey alanları ve düzenli gözenek boyutu dağılımı sayesinde hızlı elektron geçişlerine imkan vererek yüksek performans sağlayan ve daha çok pseudokapasitörler için tercih edilen elektrot malzemeleridir (Wang ve diğ., 2015). GMO'lardaki iletkenlik mekanizması, kristal kafes yapısındaki atomsal dizilime bağlı olarak gelişen yapısal boşluklar üzerinden ilerler. Bu yapısal boşluklar oksijen eksikliğinden ya da katyon eksikliğinden kaynaklı olabildiği gibi katyon-oksijen pozisyonlarındaki hatalar sebebiyle de meydana gelebilmektedir (Li ve diğ., 2020). GMO'lardan üretilen elektrot malzemeleri, iletken polimerlerden üretilenlere kıyasla daha yüksek spesifik enerji ve spesifik kapasitans göstermektedir. Sentez sırasında geçiş metal oksitlerinin bileşim oranları istenilen şekilde ayarlanabilir ve yüzey alanları arttırılabilir. GMO'ların elektrokimyasal kararlılıkları yüksektir, şarj-deşarj sırasında yapısal bozulma göstermezler (Abdah ve diğ., 2020). Bunun yanı sıra metal bir malzeme oldukları için işlenebilirlikleri kolaydır (Shi ve diğ., 2015). Nikel oksit (NiO), rutenyum dioksit (RuO_2), kobalt oksit (Co_3O_4), mangan dioksit (MnO_2) ve tungsten trioksit (WO_3) bileşikleri bugüne dek yaygın olarak kullanılan GMO grubu malzemelerdir (Huang ve diğ., 2019; Vijayakumar ve diğ., 2013). Kullanım alanı ve uygulama tiplerine bağlı olarak her biri kendi içerisinde bazı avantajlara ve dezavantajlara sahiptir. Aralarından RuO_2 , 700 Fg^{-1} gibi yüksek spesifik kapasitans değerine sahiptir ancak maliyeti göz önüne alındığında sürdürülebilir uygulamalarda kullanılması zordur. Bunun yanı sıra RuO_2 ve Co_3O_4 çevresel toksisite gösteren metal oksitlerdir. Co_3O_4 , RuO_2 'ya kıyasla daha düşük bir maliyet gerektirir ancak teorik spesifik kapasitansı ile

deneysel spesifik kapasitansı arasında çok büyük değer farkı vardır. NiO ve MnO₂ de düşük maliyet gerektiren malzemelerdir ancak gerek morfolojik özellikler gerekse oksidasyon durumları sebebiyle deneysel olarak ulaşılan spesifik kapasitans değerleri, teorik olarak hesaplanan spesifik kapasitans değerlerinin epey altında kalmaktadır. Özellikle NiO'nin karmaşık oksidasyon durumları sebebiyle NiO oluşumu sırasında meydana gelen reaksiyonlar henüz tam anlamıyla aydınlatılmış değildir (Wang ve diğ., 2015). WO₃ ise düşük maliyetli ve çevresel toksisite göstermeyen bir bileşiktir. Oksidasyon mekanizması anlaşılabilir ve araştırmacıların paylaştığı çeşitli raporlara göre deneysel olarak elde edilen spesifik kapasitans değeri ile teorik değer birbirine yakındır (Di ve diğ., 2022). Ayrıca malzeme morfolojisi, kristal yapı, polimorfik etkiler, parçacık boyutu ve spesifik yüzey alanı gibi parametrelere bağlı olarak spesifik kapasitans değeri arttırılabilmektedir. Süperkapasitör uygulamalarında GMO kullanılarak gerçekleştirilen bazı örnek çalışmalar Çizelge 2.1'de sunulmuştur.

Çizelge 2.1 : Süperkapasitör uygulamalarında GMO kullanılarak gerçekleştirilen bazı örnek çalışmalar.

Elektrot malzemesi	Potansiyel pencere (V)	Elektrolit	Spesifik kapasitans (Fg ⁻¹)	Akım yoğunluğu (Ag ⁻¹)	Ref.
Pt-WO ₃	0,0 ile 1,0	1M Na ₂ SO ₄	559,0	0,02	(Rani ve diğ., 2025).
Sn-WO ₃	-0,6 ile 0,0	0,1M H ₂ SO ₄	138,0	1,0	(Nishad ve diğ., 2024).
WO ₃ /NiWO ₄	0,0 ile 0,5	3M KOH	535,55	1,0	(Saghaei ve diğ., 2024).
CuO/Co ₃ O ₄	0,0 ile 0,6	2M KOH	196,7	1,0	(Ju ve diğ., 2021).
RuO ₂ /rGO	0,0 ile 1,0	3M H ₂ SO ₄	321,5	0,5	(Korkmaz ve diğ., 2021).
WO ₃ /Mxene	-0,4 ile 0,6	0,5M H ₂ SO ₄	297,0	1,0	(Peng ve diğ., 2021).
ZnO/MnO _x	0,0 ile 0,9	1M KOH	556,0	1,0	(Samuel ve diğ., 2020).
MnO ₂ /CuO	0,0 ile 0,4	1M KOH	279,12	0,5	(Racik ve diğ., 2020).

Çizelge 2.1 (devamı) : Süperkapasitör uygulamalarında GMO kullanılarak gerçekleştirilen bazı örnek çalışmalar.

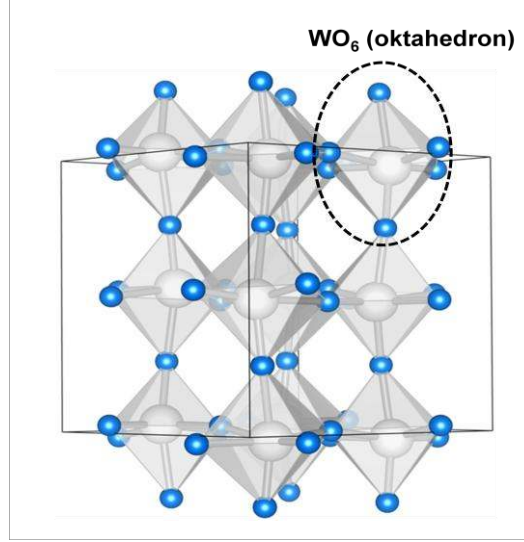
Elektrot malzemesi	Potansiyel pencere (V)	Elektrolit	Spesifik kapasitans (Fg^{-1})	Akım yoğunluğu (Ag^{-1})	Ref.
CoO/C	0,0 ile 0,5	6M KOH	187,0	1,0	(Liu ve diğ., 2020).
MnO ₂	0,0 ile 0,8	1M Na ₂ SO ₄	247,9	0,5	(Cai ve diğ., 2020).
3D-G/MnO ₂	0,0 ile 1,0	1M Na ₂ SO ₄	333,4	0,2	(Bai ve diğ., 2020).
MnO ₂ /Mn ₃ O ₄	0,0 ile 0,95	1M Na ₂ SO ₄	396,2	2,0	(Kang ve diğ., 2019).
MnO ₂	-1,0 ile -0,25	1M Na ₂ SO ₄	255,8	1,0	(Sun ve diğ., 2019).
G/WO ₃	0,8 ile 2,0	0,1M H ₂ SO ₄	465,0	1,0	(Nayak ve diğ., 2017).
WO ₃	0,0 ile -0,4	0,5M H ₂ SO ₄	319,26	0,7	(Yao ve diğ., 2017).
WO ₃	0,0 ile 0,8	0,1M H ₂ SO ₄	650,3	1,5	(Hai ve diğ., 2017).
RuO ₂ /G	-0,0 ile 0,8	1M H ₂ SO ₄	551,0	1,0	(Lin ve diğ., 2013).

2.2.3.1 Tungsten trioksit (WO₃)

Tungsten (W), yer kabuğunda ortalama 1.2 ppm seviyesinde bulunan ve reaktif yapısı nedeniyle cevherlerden wolframit ((Fe,Mn)WO₄), şelit (CaWO₄), hubnerit (MnWO₄) ve stoltz (PbWO₄) mineralleri halinde elde edilen önemli bir geçiş metalidir (Eroğlu ve Şahiner, 2019). Çevresel olarak zararsız kabul edilen tungsten yüksek yoğunluk, yüksek termal-elektriksel iletkenlik, yüksek sıkıştırma, yüksek elastiklik modülü, düşük buhar basıncı, düşük genleşme katsayısı ve karbon hariç diğer tüm elementler arasındaki en yüksek erime noktası ve en yüksek kaynama noktası ile olağanüstü özellikler gösterir (Koutsospyros ve diğ., 2006). Katı hal sentezleri, kuantum uygulamaları, nükleer teknolojiler, optik-elektronik ve enerji depolama gibi geniş uygulama alanlarına hitap edebilmekte ve bu nedenle Avrupa Birliği ve ABD'de küresel ekonomi için kritik bir unsur ve stratejik bir kaynak olarak nitelendirilmektedir (Han ve diğ., 2021).

Tungsten, oksitli bileşiklerinde W^{+6} , W^{+5} , W^{+4} , W^{+3} , W^{+2} değerleri arasında farklı oksidasyon seviyeleri gösterebilmekte ve koordinasyon sayıları açısından çeşitli bileşikler oluşturabilmektedir (Lunk ve Hartl, 2019). Oksitli bileşikleri arasında yaygın şekilde bilinen kararlı fazları W^{+6} seviyesindeki WO_3 ve W^{+4} seviyesindeki tungsten dioksit (WO_2)'tir (Warren ve diğ., 1995). WO_3 , elektrokimyasal açıdan n-tipi elektron geçişlerine izin veren yarı iletken bir malzemedir. Stokiyometrik özelliği ve kararlı bir metal oksit oluşunun yanı sıra sahip olduğu redoks yeteneği sebebiyle pseudokapasitörlerde yaygın şekilde kullanılmaktadır (Lokhande ve diğ., 2019). Nanoboyutta sentezlenebilmesi, gözenekli yapısı ve yapı içerisinde elektronların ilerleyebileceği düzenli boşluk alanları hızlı elektriksel iletkenlik ve yüksek spesifik kapasitans elde etmek için avantaj sağlar. WO_3 'ün elektrokimyasal performansına etki eden özellikler sentez yöntemi ve öncü maddelere bağlı olarak değişiklik gösterir (Jamil, 2021). Uygulanan sentez koşullarına göre monoklinik, ortorombik ve hekzagonal olmak üzere üç farklı kristal fazda elde edilebildiği gibi nanoçubuk, nanoküre, nanoplaka ya da nanoçubuk ve nanoplakaların iç içe olduğu karışık morfolojilerde elde edilmesi mümkündür (Rodriguez-perez ve diğ., 2014).

Kristal kafes yapısında, W^{+6} değerlik seviyesinde merkezde konumlanan tungsten atomunun altı oksijen atomuyla kovalent olarak bağlanması sonucu WO_6 oktahedron paketleri oluşturur (Wang ve diğ., 2018). Oktahedronlar köşe paylaşımlı olarak bir araya gelir ve dörtgen şeklindeki düzenli boşluklardan oluşan kristal ağı meydana getirirler (Cong ve diğ., 2015). Bu bağlanma modeli ReO_3 tipi perovskit oluşumuna benzetilmektedir. Bu şekilde oluşmuş bir WO_3 kübik kristali ve WO_6 oktahedron paketlerinin kristal yapı içerisindeki dizilimi Şekil 2.9'da gösterilmektedir.

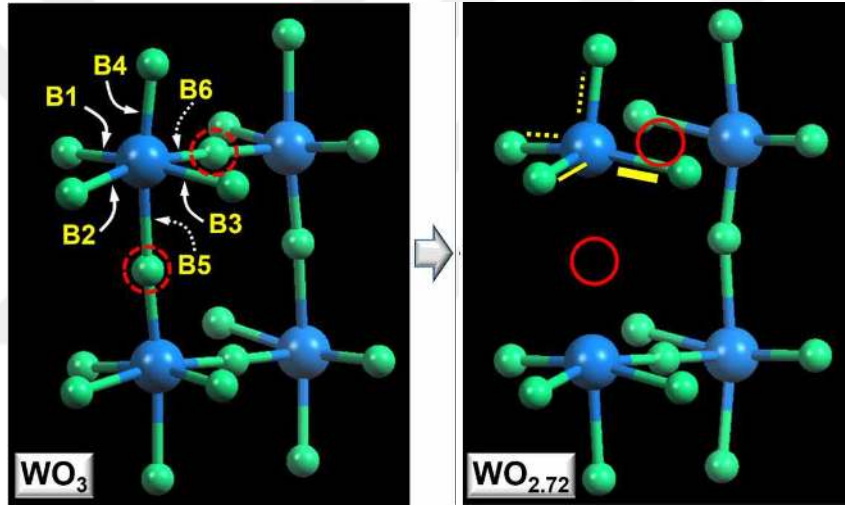


Şekil 2.9 : WO_3 kübik kristali ve WO_6 oktahedron paketlerinin kristal yapı içerisindeki dizilimi (Lin ve diğ., 2014).

1800'lü yılların başında keşfedilen tungsten oksitler, başta renkler üzerinden tanımlanmış ve WO_3 sarı oksit olarak isimlendirilirken, WO_2 kahverengi oksit olarak adlandırılmıştır (Weil ve Schubert, 2013). O dönemde tungsten oksit sentezleri için klasikleşmiş bir yol olarak yüksek sıcaklık kullanıldığında, 700-1000°C aralığında iken iki farklı oksit tabakası olduğu görülmüş ve malzemenin dış kısımda sarı renkli oksit tabakası görülürken, iç kısımda koyu mavi sıkıca yapışmış bilinmeyen bir oksit tabakası görülmüştür (Webb ve diğ., 1956). O dönemde reaksiyon yan ürünü olarak ortaya çıktığı düşünülen ve istenmeyen bir madde olan koyu mavi oksit tabakası daha sonraları tungstenin suboksit fazları olarak bilinecektir. Bu fazlar ilk kez İsveçli kristalograf Arne Magnéli tarafından (1914-1996) deneysel olarak incelenmiş ve keşfettiği $\text{W}_{32}\text{O}_{84}$, W_3O_8 , $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$, $\text{W}_{17}\text{O}_{47}$, W_5O_{14} , $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ ve $\text{W}_{25}\text{O}_{73}$ tungsten suboksit bileşimlerine Magnéli fazları ismi verilmiştir (Lunk ve Hartl, 2019).

WO_3 , 1800'lü yılların ikinci yarısından itibaren bilinmeye başlanması sebebiyle uzun yıllar boyunca hakkında detaylı araştırmalar yürütülmüş ve pek çok alanda çeşitli çalışmalara konu olmuştur (Rao, 2013). Bu sebeple WO_3 sentezlerinde istenmeyen yan ürün olarak ortaya çıkan tungsten suboksitler uzun yıllar araştırmacıların dikkatinden kaçmıştır. Ancak bu çalışmanın temel konusu olan $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$, gösterdiği üstün yapısal ve elektriksel özellikleriyle henüz son on yıldır göze çarpan önemli bir tungsten suboksit bileşiğidir. Son yıllarda gaz sensörleri, fotokataliz, elektrokromik cihazlar ve enerji depolama gibi uygulama alanları

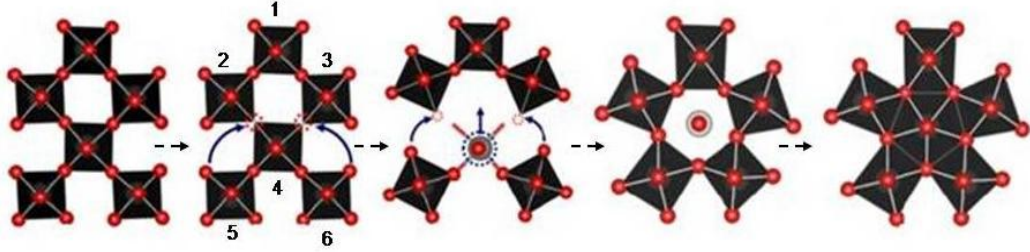
karakteristik boşluklardır. Ayrıca, $W_{18}O_{49}$, diğer tungsten suboksitlere kıyasla yapısında en fazla oksijen boşluğu bulunduran türdür (Chen ve diğ., 2021; Sun ve diğ., 2016). Başka bir önemli özelliği ise tungsten suboksitler arasından izole bir form olarak tek başına sentezlenebilen ve oda koşullarında uzun süre kararlılık gösterebilen tek tungsten suboksit türü olmasıdır (Hai ve diğ., 2017; Zhao ve diğ., 2019). Diğer tungsten suboksit türleri kararlılık gösteremezler, sentezler sırasında karışık bileşimler halinde toplu şekilde ortaya çıkarlar ve bu nedenle tek bir formda kolayca sentezlenemezler (Bandi ve Srivastav, 2021). $W_{18}O_{49}$ 'un yapısal oluşumunu ana bileşik olan WO_3 ile karşılaştıracak olursak, $W_{18}O_{49}$ ve WO_3 oluşumu sırasında kimyasal bağ konfigürasyonundaki farklılıklar Şekil 2.11'de gösterilmektedir.



Şekil 2.11 : $W_{18}O_{49}$ ($WO_{2.72}$) ve WO_3 oluşumu sırasında kimyasal bağ konfigürasyonundaki farklılıklar (Zhang ve diğ., 2020).

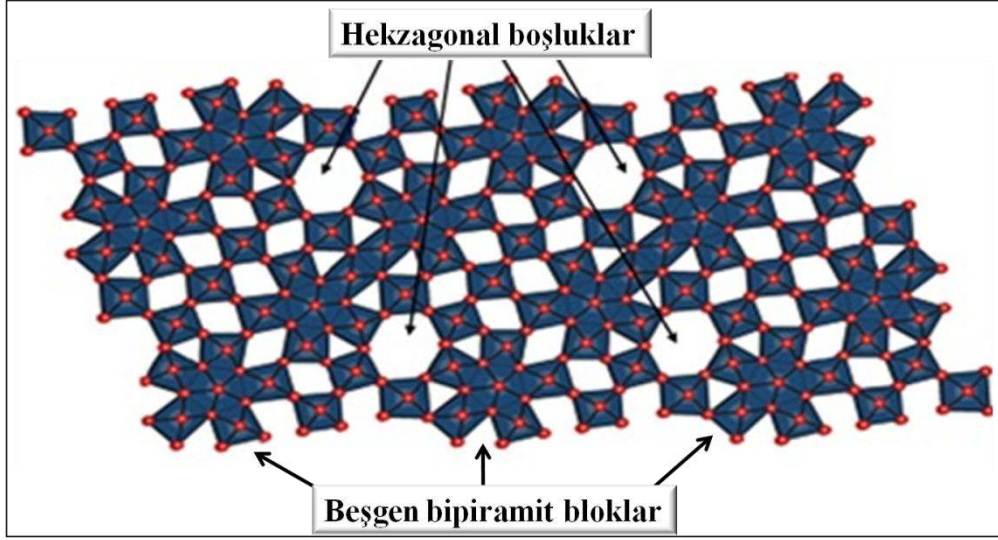
Şekil 2.11'de, WO_3 yapısı üzerinde B1'den B6'ya kadar işaretlenen kısımlar merkez W atomunun etrafını çeviren oksijenlerle kurduğu W-O bağlarını göstermektedir. Kesik kırmızı çizgilerle gösterilen B5 ve B6 bağlarının bağ enerjisi düşüktür, bu nedenle yapı içerisindeki en zayıf bağlanmalardır. $W_{18}O_{49}$ oluşumu sırasında öncelikle bu kısımlardan iki adet oksijen atomu kaybedilir ve bu bağlar koparak yerini oksijen boşlukları alır. $WO_{2.72}$ görseli üzerindeki kalın sarı renkli çizgiyle gösterilen kısımlarda iki adet oksijen eksikliği sebebiyle B2 ve B3 bağlarının kararlılığının arttığı ifade edilirken, sarı renkli kesikli çizgilerle gösterilen kısımlarda ise B1 ve B4 bağlarının zayıfladığı vurgulanmaktadır (Zhang ve diğ., 2020). Kimyasal bağ konfigürasyonlarındaki bu değişimin

$W_{18}O_{49}$ kristal ağında yol açtığı değişimler ilk olarak beşgen bipiramit blokların oluşumuyla başlar ve ardından hegzagonal şekilli boşluk kanalları meydana gelir (Cong ve diğ., 2015). $W_{18}O_{49}$ 'un kristal ağında beşgen bipiramit blokların oluşum adımları Şekil 2.12'de gösterilmektedir.



Şekil 2.12 : $W_{18}O_{49}$ 'un kristal ağında beşgen bipiramit blokların oluşum adımları (Bandi ve Srivastav, 2021).

Şekil 2.12'de gösterildiği gibi, kristal ağ üzerinde 1'den 6'ya kadar numaralandırılan oktahedronlar başlangıçta düzenli dizilime sahiptir. Oksijen eksikliği anında 2. ve 4. oktahedronlar arasındaki bağlar ile 3. ve 4. oktahedronlar arasındaki bağlar kopar, oksijen atomları yapıdan ayrılır ve bununla birlikte iki adet boş oksijen konumu açığa çıkar. Boş konumları yeniden doldurmak üzere en yakın oksijen atomları bu yöne doğru hareket ederler. Bu hareketle beraber 5. ve 6. oktahedronların içe doğru eğildiği görülür. Eğilme gerçekleşirken bir yandan da 4. ve 5. oktahedron ile 5. ve 6. oktahedronlar arasındaki oksijen bağları kopar. Tamamıyla serbest kalan 4. oktahedron, yapının merkezine doğru göçer ve burada yeniden oksijen atomları üzerinden bağlanır. Bu sayede beşgen bipiramit bloğu meydana gelir. $W_{18}O_{49}$ ağı üzerinde, bir taraftan bu şekilde beşgen bipiramit blokları oluşurken diğer taraftan da oktahedronlardaki bu hareketlilik hegzagonal boşluk kanallarının açılmasına sebep olur. $W_{18}O_{49}$ 'un kristal ağı üzerinde oluşan beşgen bipiramit bloklar ve hegzagonal boşluk kanalları Şekil 2.13'te gösterilmektedir.



Şekil 2.13 : $W_{18}O_{49}$ 'un kristal ağı üzerinde oluşan beşgen bipiramit bloklar ve hekzagonal boşluk kanalları (Bandi ve Srivastav, 2021).

Şekil 2.13.'te görüldüğü üzere, $W_{18}O_{49}$ kristal ağı üzerinde oluşan hekzagonal kanallar, elektriksel iletim anında elektronların/iyonların ilerleyebileceği oldukça büyük boşluk alanları sağlar. Elektronların/iyonların herhangi bir engelle maruz kalmadan ve çoklu halde hızlıca ilerleyebileceği boşluk kanalları, spesifik kapasitansın artması, şarj-deşarj süresinin kısalması ve şarj-deşarj kararlılığının artması gibi elektrokimyasal avantajlar sağlamaktadır. Bu nedenle, $W_{18}O_{49}$ 'un doğasından gelen yapısal ve elektriksel özellikleri onu enerji depolama ve süperkapasitör uygulamaları başta olmak üzere, fotokatalitik teknolojilerde, sensör uygulamalarında, optoelektronikte vb. uygulamalarda benzersiz kılmaktadır (Zheng ve diğ., 2011).

2.3 $W_{18}O_{49}$ Sentez Yöntemleri

$W_{18}O_{49}$ 'un elektrokimyasal özellikleri, hem fiziksel hem de kimyasal özelliklerinin bir yansımasıdır ve sentez koşulları doğrudan fiziksel ve kimyasal özellikleri belirler. Farklı sentez yöntemleri kendilerine özgü öncül maddeler ve koşullar gerektirdiğinden, $W_{18}O_{49}$ bileşiği farklı reaksiyonlar sonucu oluşabilmektedir. Ayrıca, sentez yöntemine bağlı olarak deneysel koşullar ve parametrelerdeki farklılıklar, son ürünün morfolojik, boyutsal ve kristalografik özelliklerinde önemli değişimlere neden olmaktadır. Literatürde, $W_{18}O_{49}$ sentezi için en yaygın kullanılan yöntemler arasında hidrotermal yöntem, solvotermal yöntem, kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi, sol-jel yöntemi ve

elektrospinning yöntemi öne çıkmaktadır (Jeon ve Yong, 2008; Lu ve diğ., 2015; Ma ve diğ., 2021). Hidrotermal yöntem ve CVD yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilen $W_{18}O_{49}$ sentezlerinde, iç içe geçmiş çok fazlı yapılar ve çeşitli polimorfik oluşumların görülmesi olasılığı oldukça yüksektir (Kharisov ve diğ., 2012; Mansouri ve Mahmoodi, 2016). Metal öncülerini içeren bir çözelti kullanılan hidrotermal yöntemde çözücü olarak su kullanılması, oksijen eksikliğine dayalı bir yapı oluşturmak için avantajlı değildir ve genellikle indirgeme basamağı olarak yüksek sıcaklık uygulamaları gerektirir. CVD yöntemi ise tungsten suboksit esaslı ince film oluşturmak için kullanışlı bir sentez yöntemi oluştursa da $W_{18}O_{49}$ bileşimini izole halde oluşturmayı garanti etmemektedir. Bu yöntemde genellikle $W_{18}O_{49}$ diğer tungsten suboksitlerle bir arada bulunmaktadır. Sol-jel yöntemi, $W_{18}O_{49}$ bileşimini tek başına sentezine olanak tanısa da, morfolojik çeşitlilik açısından sınırlı kalmaktadır. Bu nedenle, özellikle mikron altı boyutta 0D veya 1D malzemelerin üretimi için daha uygun bir yöntem olarak öne çıkmaktadır (Jittirarnporn ve diğ., 2017; Li ve diğ., 2010). Elektrospinning yöntemi, $W_{18}O_{49}$ bileşimine sahip 1D liflerin elde edilmesine ve polimer katkılı kompozit malzemelerin geliştirilmesine yönelik uygulamalarla uyumluluk gösteren bir sentez tekniğidir (Ma ve diğ., 2021). Bu yöntemler arasından solvotermal yöntem, özellikle tek fazlı homojen $W_{18}O_{49}$ yapıları elde etmek için son derece etkili ve uygun bir tekniktir. Deneysel açıdan kapalı bir sistemde çözelti içerisinde bulunan öncü maddelerin düşük sıcaklık ve basınç koşullarında reaksiyona girmesi prensibine dayanması sebebiyle hidrotermal yöntemle benzetilse de solvotermal yöntemde susuz çözücü formları kullanılır ve bu da $W_{18}O_{49}$ gibi yapısal oksijen eksikliği barındıran malzemelerin oluşumunu kolaylaştırır, ayrıca deneysel süreç içerisinde fazladan işlem basamağı gerektirmez. Solvotermal yöntem, istenilen morfolojik ve boyutsal özelliklere sahip nanomalzemelerin üretimi için yüksek tekrarlanabilirlik sağlayan, az sayıda ekipman gerektiren, maliyeti düşük, hızlı, pratik ve güvenli bir seçenek sunmaktadır (Anastasescu ve diğ., 2016; Zhao ve diğ., 2019). Bu sebeple doktora tez çalışmasında solvotermal sentez yöntemi kullanılmıştır.

2.3.1 Solvotermal sentez

Solvotermal yöntem, metal öncüllerinden yola çıkarak susuz bir çözücü varlığında hazırlanan öncül çözeltinin otoklav içerisinde, düşük sıcaklık (≤ 250 °C) ve basınç ($\leq$

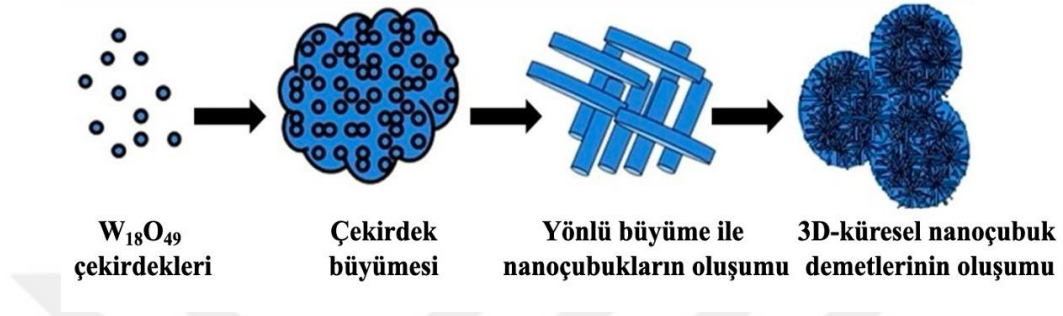
3MPa) koşulları altında reaksiyona girmesini ve yeni bir faz olarak katı halde elde edilmesini sağlayan kimyasal bir sentez yöntemidir. Çözünmesi zor olan geçiş metal oksitlerinin sentezinde ve susuz ortamda gerçekleştirilen kimyasal sentezlerde yaygın şekilde kullanılır. Yöntemin sunduğu önemli avantajlardan biri, 1D, 2D ve 3D malzemelerin üretimine imkan tanınması ve bu sayede sentez ürününü nanoçubuk, nanotel, nanotabaka, nanoçiçek, nanoküre gibi geniş bir morfolojik çeşitlilikte elde edebilmesidir (Anastasescu ve diğ., 2016; Zhao ve diğ., 2019). Ayrıca yüksek tekrar edilebilirlik, düşük maliyet ve az ekipman gereksinimi gibi avantajlara ve bununla birlikte hızlı, pratik ve güvenli bir deneysel süreçle sahiptir. Solvothermal sentez yönteminde takip edilen deneysel akış, Şekil 2.14'te şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.14 : Solvothermal sentez yönteminde takip edilen deneysel akış (Bugalia ve Gupta, 2023).

Şekil 2.14'te gösterildiği üzere, metal öncüsü kullanılarak hazırlanan çözelti otoklav içerisine aktarılıp sıkıca kapatılır. Artan sıcaklık etkisiyle, çözücü buharıyla dengeye gelen çözeltide basınç ve sıcaklığın etkisi sentez ürününü meydana getirir. Bu aşamada, reaksiyon boyunca devam eden süreçte iki temel oluşum mekanizması görülür. İlk adımda, öncü madde olarak kullanılan metal tuzları indirgenir ve metal atomları çözelti içinde serbestçe dağılır. İkinci adımda ise metal atomları, çözelti içerisinde yeni bir faz olarak çekirdeklenir ve büyüme

gösterir (Lai ve diğ., 2015). Süperkapasitörler için üretilen $W_{18}O_{49}$ esaslı malzemeler, genellikle 3D küresel morfolojide sentezlenir, çünkü bu sayede yüksek spesifik yüzey alanı ve yüksek gözenekliliğe sahip olurlar (Park ve diğ., 2016). $W_{18}O_{49}$ esaslı 3D kürelerin solvotermal yöntemdeki morfolojik oluşum şeması Şekil 2.15'te gösterilmektedir.



Şekil 2.15 : $W_{18}O_{49}$ esaslı 3D kürelerin solvotermal yöntemdeki morfolojik oluşum şeması (Sinha ve Shirage, 2019).

Şekil 2.15'te görüldüğü üzere, metal öncüllerinin reaksiyona girmesiyle ilk olarak $W_{18}O_{49}$ çekirdekleri yeni bir faz olarak kristallenirler. Daha sonra çekirdekler, büyüme ve biraraya toplanma eğilimi gösterirler. Toplanan kısımlar, yüzey enerjilerini düşürmek amacıyla belli bir yöne doğru büyür ve böylece nanoçubukların oluşumu tetiklenir. Büyüyen nanoçubukların uç kısımları kutupsal etkilerle biraraya gelir ve nanoçubuk demetlerinden oluşan, içi boş, 3D küreler elde edilir (Ma ve diğ., 2022).

Solvotermal yöntem, sentezlenen ürünün morfolojik, boyutsal ve kristal özelliklerinin kontrollü bir şekilde elde edilmesine olanak tanır. Kontrollü üretim, solvotermal parametrelerin hassas bir biçimde ayarlanmasıyla sağlanır (Jensen ve diğ., 2014). Kontrol edilebilir solvotermal parametreler konsantrasyon parametresi, sıcaklık parametresi ve süre parametresi olmak üzere üç başlıkta incelenir:

- *Konsantrasyon parametresi:* Öncü maddeleri içeren başlangıç çözeltisindeki konsantrasyon oranına bağlı olarak, sentez ürününün yüzey özellikleri, morfolojik özellikleri ve boyutsal özellikleri değişiklik gösterir. Yüksek konsantrasyonlarda iken ortamda daha fazla metal öncüsü bulunması sebebiyle çekirdekleşme hızı ve kristal büyüme artma

eğilimindedir (Dantelle ve diğ., 2018). Bu durum, daha büyük partikül boyutlarına ve daha dar yüzey alanlarına yol açabilir (Dehsari ve diğ., 2017). Bununla birlikte, artan konsantrasyon etkisi, öncü çözeltideki çözücünün metal atomları üzerindeki işlevini sınırlayabilir ve düzensiz morfolojilerle karşılaşılabilir. Düşük konsantrasyonlarda ise tam tersi şekilde çekirdekleşme hızı yavaşlarken, daha küçük partikül boyutlarında ve seyrek morfolojilerde sentez ürünü elde edilebilir. Ayrıca, daha yüksek yüzey alanına sahip ve daha homojen malzemeler üretilir.

- *Sıcaklık parametresi:* Solvothermal yöntemde sıcaklık, kristal büyümesini teşvik eden temel unsurlardan biri olduğu için, malzemenin yapısal oluşumu açısından ideal sentez sıcaklığının belirlenmesi gerekir. Sentez anında yeterli sıcaklık uygulanmadığı takdirde, numunenin bazı bölgelerinde kristal büyüme aşamaları tamamlanmamış olabilir ve bu da heterojen dağılan bir morfolojik yapı veya morfolojik şekil değişimi yaratabilir (Zhang ve diğ., 2014). Numune ve koşullara göre idealize edilmiş bir sıcaklık değerinden daha yüksek sıcaklıklara çıkıldığında ise sentez reaksiyonu kontrol dışı bir hal alabilir ve sentez ürünü farklı kristal fazlarda ortaya çıkabilir (Seal ve diğ., 2021). Bu sebeple, solvothermal yöntemde doğru sıcaklık değeri kristal büyüme aşamaları takip edilerek sentez ürününün morfolojisi ve boyutsal özelliklerine göre belirlenmelidir.
- *Süre parametresi:* Reaksiyon süresi, boyut ve morfolojiyi doğrudan etkileyen diğer bir kritik parametredir. Sentez anında ilk olarak çözeltideki metal atomu konsantrasyonu, ilerleyen reaksiyon süresi etkisiyle çekirdek oluşumu için gerekli yoğunluğa ulaşır. Çekirdek oluşumu başladığında ortamdaki metal atomu sayısı azalarak çekirdek sayısı artar. Bu sebeple reaksiyon süresi, reaksiyonun sonlandırıldığı adıma bağlı olarak gelişen son ürün üzerinde direkt olarak etki sahibidir (Kashyap ve diğ., 2021; Lai ve diğ., 2015). Solvothermal sentez için uygun bir reaksiyon süresi belirlendiğinde, çekirdek büyümesi için yeterince zaman tanınmış olur ve bunun sonucunda istenilen boyutsal dağılımlarda homojen yapılar elde etmek mümkündür. Ancak, aşırı uzun reaksiyon süreleri, yapının gözenekliliğini yitirmesine ve yüzey alanının

küçülmesine yol açabilir (Collazzo ve diğ., 2021). Buna karşılık aşırı kısa reaksiyon süreleri sentez ürününün morfolojik açıdan eksik, yarım ya da düzensiz oluşumuna sebep olabilir (Huo ve diğ., 2023).

2.3.1.1 Solvothermal yöntem ile iyon katkılama

Süperkapasitörlerde kullanılan elektrot malzemelerinin yüzey özellikleri iyon katkılama yöntemi ile geliştirilebilmektedir. Konak malzemenin kristal kafes alanına metal iyonları katkılanması, elektrokimyasal özelliklerde değişiklik elde etmenin önemli bir yoludur (Dharmalingam ve diğ., 2022). İyon katkılama işlemi, katkı iyonu eklendikten sonra kristal kafeste çarpılma yaratarak birim hücre hacminde ve kafes parametrelerinde büyüme ya da küçülme meydana getirilmesi ve bu sayede kristal örgüdeki oluşumun değiştirilmesi prensibine dayanır. Bu prensiple elektrot malzemesinin yüzeyinde kontrollü şekilde ilave boşluklar oluşturulabilir, malzemenin spesifik yüzey alanı arttırılabilir ve elektrot-elektrolit arasındaki arayüz etkileşimi iyileştirilebilir. Elektron/iyon transfer kinetiğinin geliştirilmesinde aktif rol oynayan iyon katkılama işlemi, malzeme yüzeyinde yeni aktif depolama alanları üreterek elektrot malzemesinin elektrokimyasal özelliklerini geliştirmekte ve spesifik kapasitans değerlerini yükseltmektedir (Malavekar ve diğ., 2023). Bu sayede, yüksek kristallığe sahip, yüksek spesifik yüzey alanlı ve kararlı elektrotlar üretilebilmektedir (Thalji ve diğ., 2023; Ma ve diğ., 2020).

İyon katkılama, yarı iletkenlerde, seramik malzemelerde, ince film kaplamalarda, elektrokromik cihazlarda, süperkapasitör ve batarya çalışmalarında sıkça rastlanan bir işlemdir. Kullanım alanına bağlı olarak solvothermal yöntemle, sol-jel yöntemiyle, CVD yöntemiyle, fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemiyle, mikrodalga ve laser destekli yöntemlerle uygulanabilmektedir. (Chemin ve diğ., 2019; Dhandole ve diğ., 2022; Hu ve diğ., 2014; Majid ve Ahmad, 2019; Nedelec ve diğ., 2008; Xu ve diğ., 2015). Farklı iyon katkılama yöntemleri arasından solvothermal yöntem, çözelti temelli olduğundan iyon dağılımı ve homojenite açısından diğerlerinden daha iyi sonuçlar verir (Walton, 2011). CVD ve PVD yöntemleriyle gaz fazında yapılan iyon katkılama işlemleri, iyon katkı miktarının kontrolü açısından hassasiyet gerektiren ve kolay olmayan süreçler içerir (Panjan ve diğ., 2020). Mikrodalga

veya laser destekli yöntemler enerji gereksinimleri sebebiyle pahalı ilave ekipman gerektirmelerinin yanı sıra, iyon katkılama anında kimyasal bileşene bağlı olarak seçici davranış ortaya koyabilir (Díaz-Ortiz ve diğ., 2019). Bu gibi durumlarda malzeme yüzeyindeki bazı kimyasal bileşimler üzerinde daha fazla etki sağlanırken bazıları üzerinde daha az sağlanabilir ve bunun sonucunda yüzeyde yapısal hasarlar meydana gelebilir (Gu ve diğ., 2024). Sol-jel yöntemi ise katkı iyon çeşidi ve sayısı açısından sınırlıdır ve zaman zaman katkıların ana malzeme içerisine karışmadan ayrı bir faz olarak çökmesi nedeniyle, amaçlanan ve elde edilen katkı miktarları arasında tutarsızlıklar meydana gelebilmektedir (Sutthavas ve diğ., 2023). Solvothermal yöntemde ise ana maddenin hasar görmesi söz konusu değildir. Ayrıca, iyon katkılarında, katkı miktarı çözeltiden kolayca ayarlanabilir. Deneysel akışta ilk olarak öncül metal kaynaklarını içeren çözeltiye katkı iyon kaynağı eklenir ve ardından belirlenen koşullar altında solvothermal sentez gerçekleştirilir. Bu özellik, solvothermal yöntemi hem pratik hem de verimli bir seçenek haline getirir.

Süperkapasitör elektrot malzemelerinin yüzey özelliklerini geliştirmek için solvothermal yöntemle yapılan iyon katkılama işlemlerinde, katkı iyonu eklendikten sonra morfolojik yapı, faz özellikleri ve hatta çekirdekten büyüme-olgunlaşma süreçleri büyük oranda değişiklik gösterir. Düşük katkı seviyelerinde çekirdek üzerinden kristal büyümesi önemli ölçüde etkilenmese de yüksek miktarlarda kristal kafeste c-ekseni uzaması ve ab-ekseni kısalması nanoboyutlu kristallerde sık görülen etkilerdir ve yapının anizotropik bir şekle dönüşmesi ile sonuçlanmaktadır (Guria ve Pradhan, 2016). Malzemenin sahip olduğu spesifik yüzey alanı ve kristal kafes içerisindeki boşluklar, katkı iyonu eklendikten sonra yüzey morfolojisi ile beraber değişim gösterir ve bu özelliklerin değişimi elektrokimyasal özellikleri doğrudan etkilemektedir (Ma ve diğ., 2020). Bu sebeple iyon katkılama işlemi yapılırken göz önünde bulundurulması gereken bazı koşullar vardır. Öncelikle süperkapasitörlerde kullanılan geçiş metal oksit bazlı elektrotlarda iyon katkı maddesi olarak geçiş metalleri ya da nadir toprak elementleri kullanılmaktadır. Geçiş metalleri, topraktaki bolluğu, düşük maliyetli olması ve doğası gereği ana malzeme ile uyumlu sinerjik etkiler göstermesi sayesinde yaygın kullanılan katkı malzemeleridir (Meyer ve diğ., 2012). Elektriksel açıdan incelendiğinde, geçiş metal oksitlerinde enerji dış

kabuğundaki d-orbitali elektronları iletkenlik bandını, yapıdaki oksijenlere ait 2p-orbitalleri ise değerlik bandını yönetmektedir. Yapıya geçiş metal iyonu eklendikten sonra, bantlar arası mesafe azalarak fermi enerji seviyesine çok yakın bir seviyede elektron yoğunluğu oluşturmakta ve iletkenliği hızlandırmaktadır (Mansouri ve Mahmoodi, 2016). Nadir toprak elementleri ise 4f-orbitallerindeki elektron dağılımları ve yedi farklı elektron yörüngesi arasında gerçekleşen enerji geçişleri sebebiyle tercih edilmektedir. Elementler arasında yalnızca nadir toprak grubunda görülen çok güçlü spin-yörünge bağlantılarına sahiptirler. Bu benzersiz özellik onlara yüksek redoks potansiyeli, yüksek elektriksel iletkenlik ve doğal olarak belirgin bir pseudokapasitif davranış kazandırır (Huang ve Zhu., 2019). Bu sebeple nadir toprak elementleri özellikle pseudokapasitör uygulamaları için ideal adaylar olarak görülmektedir.

Solvotermal yöntemle iyon katkısı yapılırken katkı maddesi olarak seçilen iyonlar konak hücrelerdeki merkez iyonla yarıçap büyüklükleri, iyon yükleri ve katkı oranları açısından uyumlu özellikler göstermelidir. Bu koşullar gözetilmeden gerçekleştirilen iyon katkılama, elektrokimyasal aktiviteyi yükseltmeyebilir ya da boşluk oluşumuyla sonuçlanmayabilir (Guria ve Pradhan, 2016) Bu sebeple dikkat edilmesi gereken bazı hususlar şu şekildedir:

- Katkılama işleminde katkı oranı en fazla ağırlıkça %25 olabilmektedir. Aksi halde kristal ağda homojen dağılmış oksijen boşlukları üretilemez ve bileşim, kompozit bir yapıya dönüşür (Yu ve diğ., 2020).
- Katkı maddesinin kristal kafes içerisinde konumlanacağı yer merkez atom ile katkı maddesi arasındaki yarıçap farkına göre belirlenmelidir (Xie ve diğ., 2020).
- Katkı iyonlarının merkez atom ile benzer yarıçaplara sahip olması yapı içerisinde yeni boşluklar oluşturulması açısından faydalıdır (Quan ve diğ., 2020; Xie ve diğ., 2021).
- Merkez atom yarıçapının katkı iyonunun yarıçapından çok büyük olduğu durumlarda yeni boşluk oluşturulamaz, aksine, katkı iyonları yapı içerisinde mevcut olan boş konumlara yerleşebilir veya interkalasyona sebep olabilir (Thalji ve diğ., 2019).
- Katkı iyonunun merkez atomdan daha büyük bir yarıçapa sahip olması, kafes çarpılması yaratarak kristal ağı kontrolle şekilde bozulmasına ve

yeni boşlukların ortaya çıkmasına katkı sağlamaktadır (Quan ve diğ., 2020).

- Merkez atomun yükünden daha küçük iyon yüküne sahip olan katkılar, merkez atomun yerine konumlanarak oksijen boşluğu yaratabilirler (Yu ve diğ., 2020).
- Katkı ve merkez atomun yükü eşit olan koşullarda, katkı maddesinin iyon yarıçapı merkez atomun iyon yarıçapından daha küçükse boşluk oluşumu görülebilir (Islam ve Davies, 2004).
- Katkı iyon yükünün merkez atomun iyon yükünden daha büyük olması halinde boşluk sayısını azaldığı negatif bir etki görülebilmektedir (Guria ve Pradhan, 2016).

Bu çalışmada, yukarıda belirtilen koşullar dikkate alınarak ve $W_{18}O_{49}$ ana bileşiğinin merkez atomu olan W^{+5} ile uyumlu olacağı tahmin edilerek, geçiş metalleri arasından demir (Fe^{+3}) ile nadir toprak elementleri arasından samaryum (Sm^{+3}), katkı iyonları olarak seçilmiştir. Fe^{+3} ve Sm^{+3} katkı maddeleri, W^{+5} 'ten daha düşük bir iyon yüküne ve daha yüksek iyon yarıçaplarına sahiptirler. W^{+5} 'in iyon yarıçapı yaklaşık 62 pm iken Fe^{+3} 'ün yaklaşık 63 pm'dir (Sagayaraj ve diğ., 2019; Thalji ve diğ., 2023). Sm^{+3} 'ün iyon yarıçapı ise 107,9 pm'dir (Hartmanova ve diğ., 2009). W^{+5} ve Fe^{+3} 'ün iyon yarıçaplarının benzer büyüklüklerde olması, katkı iyonunun merkez atom bölgesine daha kolay konumlanabilmesi ihtimalini artırırken, Sm^{+3} 'ün W^{+5} 'ten neredeyse iki kat büyük olması, kristal kafeste çarpılma meydana getirmesini ihtimalini güçlendirmektedir (He ve diğ., 2022; Murillo-Sierra ve diğ., 2021). Literatürde Fe^{+3} ve Sm^{+3} katkı maddeleri kullanılarak gerçekleştirilen bazı örnek çalışmalar şu şekildedir: Koo ve arkadaşları (2018), elektrokromik cihazlarda kullanılmak üzere Fe^{+3} katkılı WO_3 filmleri üretmişlerdir. Çalışmada, Fe^{+3} katkısının yapıdaki mezogözenek oluşumunu arttırdığı, yeni oksijen boşlukları ürettiği ve böylelikle daha etkili bir elektroaktif yüzey oluşturarak elektriksel iletkenliği yükselttiği ifade edilmiştir. Song ve arkadaşları (2015), hidrotermal yöntem ve şablon yöntemi kullanarak fotokatalitik uygulama alanları için $Fe-WO_3$ nanoyapıları üretmişlerdir. $Fe-WO_3$ nanoyapıları %5,25 Fe^{+3} katkı oranında sentezlendiğinde $225 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ spesifik yüzey alanı gösterirken, katkısız WO_3 nanoyapısı için bu değer $201 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ olarak rapor edilmiştir. Parveen ve arkadaşları (2023), süperkapasitör uygulamalarında

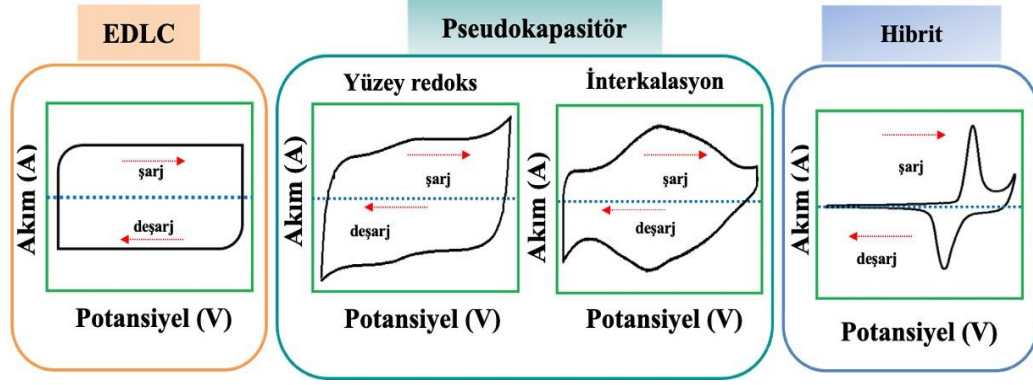
kullanılmak üzere Fe/V katkılı WO_3 nanoyapılarını geliştirerek grafit karbonitür levha üzerine sabitlemiş ve 1M Na_2SO_4 sulu elektroliti içinde elektrokimyasal özelliklerini incelemişlerdir. CV testlerinde -0,8 ile +0,25V potansiyel aralıkta ve 5 mVs^{-1} tarama hızında WO_3 , Fe/V- WO_3 ve karbonitür levha üzerinde Fe/V- WO_3 için ulaşılan spesifik kapasitans değerlerinin sırasıyla $422,76 \text{ Fg}^{-1}$, $669,76 \text{ Fg}^{-1}$ ve $1033,68 \text{ Fg}^{-1}$ olduğunu rapor etmişlerdir. Kapasitans tutma oranları 10 mVs^{-1} tarama hızında sırasıyla %94,7, %96,31 ve %97,35 olarak ve yük transfer dirençleri $1,53\Omega$, $1,28\Omega$ ve $0,65\Omega$ olarak ölçülmüştür. Tong ve arkadaşları (2020), elektrokimyasal azot indirgeme reaksiyonunda kullanmak üzere Fe^{+3} katkılı $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ nanoreaktörlerini üretmişler ve Fe^{+3} katkılamanın boşluk oluşumuna yol açtığını ifade etmişlerdir. Bu sebeple, Fe^{+3} katkılanma oranının bir fonksiyonu olarak $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ üzerindeki boşlukların ayarlanabileceğini rapor etmişlerdir. Kaur ve arkadaşları (2021), Sm^{+3} katkılı WO_3 nanopartikülleri sentezlemiş ve yapısal özelliklerdeki değişimi incelemişlerdir. Çalışmalarında, katkısız WO_3 'e kıyasla Sm^{+3} katkı edilen numunelerde kristal kafes parametrelerinin değiştiğini ve kristalit boyutunun 55 nm 'den 45 nm 'ye küçülerek oksijen boşluğu kusurlarının arttığını bildirmişlerdir. Liu ve arkadaşları (2017), Sm^{+3} katkılı WO_3 nanoplaklardan oluşan fotoelektrot üretmişler ve arayüzey yük transferi özelliklerini incelemişlerdir. Sm^{+3} katkılı WO_3 'ün Nyquist eğrilerinde görülen yarıçapın katkısız WO_3 'ünkünden daha küçük olduğunu ve yük transfer direncinin neredeyse yarı yarıya düştüğünü rapor etmişlerdir. Wang ve arkadaşları (2022), elektrokromizim ve enerji depolama alanları için gözenekli WO_3 nanofilmlerine çeşitli nadir toprak metalleri katkılایarak elektrokimyasal özelliklerini incelemişlerdir. -0,6 ile +0,6V potansiyel aralıkta ve 0,3M HCl sulu elektrolitinde $10-90 \text{ mVs}^{-1}$ tarama hızları arasında gerçekleştirilen CV ölçümlerinde tek başına WO_3 'ün gösterdiği CV alanına kıyasla Sm^{+3} katkılı WO_3 daha yüksek bir CV alanı ve daha yüksek spesifik kapasitans değeri sergilemiştir. Aynı zamanda seryum (Ce) ve europiyum (Eu) gibi WO_3 'e katkı edilen diğer nadir toprak metallerine kıyasla daha yüksek CV alanı ve spesifik kapasitans elde edilmiştir. WO_3 'e Sm^{+3} iyon katkısının alan kapasitansını %351 oranında arttırdığı ve 1000 çevrimde %99,1 oranında kapasitans tutma özelliği sağladığı ifade edilmiştir.

2.4 Süperkapasitörlere Uygulanan Elektrokimyasal Karakterizasyonlar

2.4.1 Döngüsel voltametri (CV) yöntemi

Elektroaktif maddelerin akım, voltaj ve derişim değerleri arasındaki ilişkilerin elektrokimyasal temelde incelendiğı analiz tekniklerine voltametrik yöntemler denir. Voltametrik yöntemler, gereksinim duyulan analitik amaçlar doğrultusunda kendi içerisinde farklı alt dallara ayrılmıştır. Elektrokimya alanında yaygın olarak kullanılan voltametrik yöntemler doğrusal taramalı voltametri, kare dalga voltametrisi, normal puls voltametrisi, diferansiyel puls voltametrisi, anodik sıyırma voltametrisi, katodik sıyırma voltametrisi, adsorptif sıyırma voltametrisi ve döngüsel voltametridir (Arslan, 2016; Karabudak, 2013).

Voltametrik yöntemler arasında döngüsel voltametri (CV), süperkapasitör ve batarya uygulamalarında elektrot malzemeleri ile elektrolit arasındaki etkileşimlerin incelenmesinde sıklıkla kullanılan geleneksel bir analiz yöntemidir. Özellikle redoksaktif malzemelerde meydana gelen yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları ve bu malzemelere ait yük depolama mekanizmaları döngüsel voltametri kullanılarak aydınlatılabilmektedir. Bu yöntemde öncelikle, seçilen malzemenin elektrokimyasal özelliklerine uygun bir potansiyel aralık belirlenir ve bu aralıkta gerçekleşen akım değişimleri kaydedilir. Uygulanan potansiyelin zamana bağılı olarak değişim hızı, akım değişimine sebep olur (Gosser, 1993). Bu hız, tarama hızı (mV/s) olarak ifade edilirken, belirlenen potansiyel aralık ise potansiyel pencere veya elektrokimyasal çalışma aralığı olarak isimlendirilir. Test sonucunda elde edilen döngüsel eğriler bir akım-potansiyel (I/V) grafiğinde sunulur, bu grafiğe ise voltamogram denir. Voltamogramlar, analiz sırasında elde edilen CV eğrileri üzerinden malzemenin tersinirliği, yük depolama özelliğı, redoks adımları ve redoks kinetiğı hakkında bilgi verir (Karabudak, 2013). Bu sebeple hem nicel hem de nitel incelemeler voltamogramlar üzerinden yapılabilmektedir. Farklı iletkenlik mekanizmalarına sahip süperkapasitör tiplerinin CV voltamogramları Şekil 2.16'da gösterilmektedir.



Şekil 2.16 : Farklı iletkenlik mekanizmalarına sahip süperkapasitör tiplerinin CV voltamogramları (Chodankar ve diğ., 2020).

Voltamogramlarda görülen CV eğrileri analiz edilen malzemeler için karakteristik bir imza gibidir, bu sebeple Şekil 2.16'da farklı iletkenlik mekanizmasına sahip süperkapasitör türlerinin CV analizi sonucu farklı döngüsel eğriler elde edildiği görülmektedir. EDLC'de elektrostatik depolama meydana geldiğinden akım değeri potansiyelden bağımsız hareket eder ve bunun sonucunda CV eğrisi sabit bir dikdörtgen meydana getirir (Achilleos ve Hatton, 2015). Pseudokapasitörlerde faradaik reaksiyonlar nedeniyle voltamogram eğrileri sabit dikdörtgen şeklinden sapma gösterir (Chodankar ve diğ., 2020). Yüzey redoks pseudokapasitörlerinde yük depolanması doğrudan elektrot yüzeyinde gerçekleştiğinden, anodik ve katodik bölgelerdeki indirgenme ve yükseltgenmeler, eğrilerde küçük dalgalanmalar şeklinde gözlemlenebilir. İnterkalasyon pseudokapasitörlerinde, anodik ve katodik bölgelerde elde edilen eğriler birbirinin neredeyse tam simetriği olup, ayna görüntüsü şeklinde bir yansıma sergiler (Fleischmann ve diğ., 2020). Hibrit kapasitörlerde batarya benzeri faradaik bir süreç gerçekleştiğinden, CV eğrisindeki anodik ve katodik bölgelerde keskin redoks pikleri görülmektedir (Mohamad, 2024).

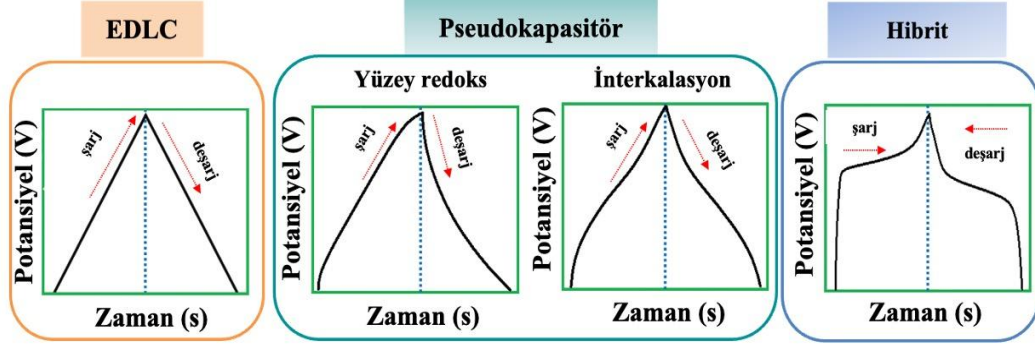
Öte yandan, süperkapasitörlerde analiz sırasında kaydedilen veriler kullanılarak spesifik kapasitans değeri Eşitlik 2.6'da verilen matematiksel formülasyon uygulanarak hesaplanabilmektedir (Ranjan ve Kaur, 2024).

$$C_{sp} = \frac{\int IxdV}{v \times m \times \Delta V} \quad (2.6)$$

Burada: C_{sp} , spesifik kapasitansdır (Fg^{-1}). I voltametrik akımdır (A). v , tarama hızıdır (Vs^{-1}). m , elektrotta biriktirilmiş malzeme kütlesidir (g). ΔV potansiyel aralıktır (V). CV eğrisinin döngü alanı " $\int I \times dV$ " hesaplaması üzerinden bulunur ve tarama hızı değiştikçe, hem elde edilen döngü alanı hem de spesifik kapasitans miktarı değişir. Süperkapasitörler için daha düşük tarama hızlarında daha yüksek spesifik kapasitans değerleri elde edilir çünkü yüksek tarama hızları uygulandığında malzeme yapısına bağlı olarak iyon/elektron geçiş hızı daha yavaş kalabilmektedir (Sinha ve Shirage, 2019).

2.4.2 Galvanostatik şarj-deşarj (GCD) yöntemi

Kontrollü akım koşulları altında, elektroaktif bir maddenin kapasitans gücü ve şarj-deşarj süresi (çevrim ömrü) galvanostatik şarj-deşarj testi (GCD) kullanılarak ölçülmektedir. GCD testinin yaygın olarak kullanılan diğer bir adı da kronopotansiyometridir. Bu yöntemde, elektrot malzemesi sabit pozitif ve negatif akımlar uygulanarak birden çok defa şarj vedeşarj edilir. Her bir şarj-deşarj süresi bir döngüyü (çevrimi) ifade eder. Döngü sayısı arttıkça elektrot malzemesinin kapasitif performansı azalmaya başlar. Son döngü ve ilk döngü arasındaki spesifik kapasitans değişimi ölçülerek şarj-deşarj süresi yani diğer bir deyişle döngü ömrü elde edilir. Bir elektrot malzemesinin döngü ömrü, o malzemenin dayanımı ve kullanım ömrü hakkında bilgi verir (Kosukoğlu, 2021). Bununla birlikte GCD testinden elde edilen verilerle potansiyel-zaman, spesifik kapasitans-döngü sayısı ve spesifik kapasitans-akım yoğunluğu grafikleri oluşturmak mümkündür. Bu sayede elektrot malzemelerinde zamana bağlı olarak değişen voltaj değerleri, döngü sayısına bağlı olarak değişen spesifik kapasitans değerleri ve farklı akım yoğunluklarında ulaşılan spesifik kapasitans değerleri arasında ilişki kurularak, elektrokimyasal performans özellikleri yorumlanmaktadır. CV yönteminde olduğu gibi GCD yönteminde de oluşan eğriler süperkapasitör tipine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Şekil 2.17.'de süperkapasitör tiplerine göre oluşan karakteristik GCD eğrileri gösterilmektedir.



Şekil 2.17 : Süperkapasitör tiplerine göre oluşan karakteristik GCD eğrileri (Chodankar ve diğ., 2020).

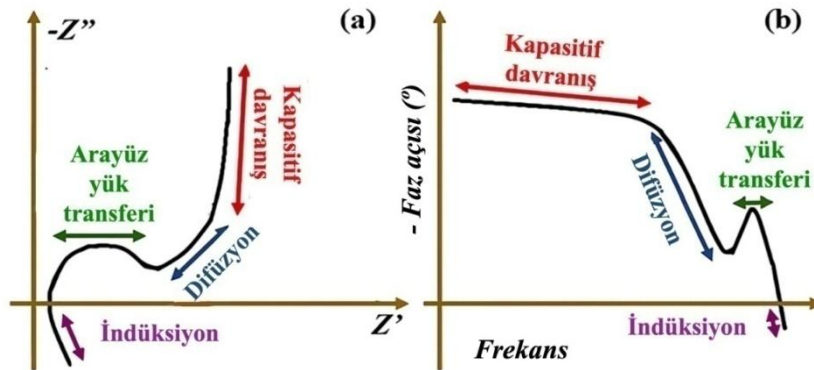
Şekil 2.17'de gösterildiği gibi, süperkapasitörler tipleri için, çeşitli akım yoğunluklarında zamana karşı potansiyel değişim grafikleri incelendiğinde ilk olarak EDLC'lerde tam bir üçgen şeklinin oluştuğu görülür (Bhojane, 2022). Pseudokapasitör tiplerinde ise eğriler üçgensellikten sapmış şekilde ortaya çıkar. Yüzey redoks pseudokapasitörlerde şarj eğrisi nispeten daha eğridir vedeşarj eğrisi nispeten daha doğrusaldır, interkalasyon pseudokapasitörlerinde ise şarj-deşarj eğrileri neredeyse simetrik görünür (Liu ve diğ., 2020). Hibrit kapasitörlerde ise şarj-deşarj eğrileri üçgenlikten giderek uzaklaşır, ve her iki yönde genişleme gösterir (Chen, 2013). Şekil 2.17'de görüldüğü üzere tüm tiplerde, üçgensel eğrinin x-ekseniyle kesiştiği ilk nokta potansiyel çalışma aralığındaki en düşük voltaj değeridir. Elektrot malzemesinin şarj süresi boyunca voltaj değeri yükselir ve üçgen eğrinin tepe noktasında potansiyel değer en yüksek değere ulaşır. Bu aşamadan sonradeşarj süreci başlar ve üçgensel eğrinin tepe noktasında aşağıya dik bir şekilde inen voltaj kaybı meydana gelir. Bu durum ohmik kayıp olarak da isimlendirilir ve sistem içindeki eşdeğer seri direncin (ESR) bir göstergesidir. Ohmik kayıp ne denli düşük ise eşdeğer seri direnç de o denli düşük, iyonik iletkenlik ise yüksektir (Pandit ve diğ., 2017). Ohmik kaybın ardından, voltaj değeri düşmeye devam ederek üçgensel şekli tamamlayacak şekilde x-ekseni ile ikinci bir noktada kesişir ve böylecedeşarj süreci tamamlanmış olur. Voltaj düşüşünün meydana geldiği ilk an ile eğrinin x-ekseni ile ikinci kez buluşması arasında geçen süredeşarj süresi olarak isimlendirilmektedir. Deşarj süresi, GCD testlerinde elektrokimyasal performansı doğrudan etkileyen bir veridir. Daha iyi açıklamak için süperkapasitörlerin GCD testlerinde spesifik kapasitans değerleri hesaplanırken kullanılan matematiksel formül Eşitlik 2.7'de gösterilmiştir (Wei ve diğ., 2022).

$$C_{sp} = \frac{I\Delta t}{m\Delta V} \quad (2.7)$$

Burada; C_{sp} spesifik kapasitans (Fg^{-1}), I uygulanan akım (A), m elektrot kütlesi (g), Δt deşarj süresi (s) ve ΔV potansiyel aralığıdır. I/m uygulanan akım yoğunluğunu (Ag^{-1}) verir. Uygulanan formül dikkate alınarak, sabit bir voltaj aralığında ve sabit bir akım yoğunluğu altında deşarj süresi, malzemenin spesifik kapasitansı ile doğru orantılıdır.

2.4.3 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), süperkapasitörlerde ve bataryalarda elektrot malzemelerinin sahip olduğu statik ve dinamik özellikler hakkında bilgi veren ve diğer elektrokimyasal yöntemleri destekleyen bir elektrokimyasal analiz yöntemidir. EIS testlerinde bir süperkapasitörün sergilediği elektrokimyasal performans empedans ölçeği üzerinden ifade edilir. Elektrot malzemesinin belirli sürelerde uygulanan alternatif akım karşısında gösterdiği tepki empedans değerini verir. Elde edilen veriler Nyquist ve Bode grafiği olarak iki farklı şekilde değerlendirilir. Nyquist grafiği sanal empedans ($Z''(\Omega)$) ve gerçek empedans ($Z'(\Omega)$) verileri arasında, Bode grafiği ise frekansa karşılık (Hz) elde edilen faz açısı ($^\circ$) verileri kullanılarak çizilir (Zhang ve diğ, 2017). Süperkapasitörlerde görülen karakteristik Nyquist ve Bode eğrileri Şekil 2.18'de sunulmuştur.



Şekil 2.18 : Süperkapasitörlerde görülen karakteristik Nyquist ve Bode eğrileri, a) Nyquist eğrisi, b) Bode eğrisi (Muslu ve diğ, 2024).

Şekil 2.18a'daki Nyquist grafiğinde, yüksek frekans bölgesinde oluşan yarı dairenin çapı, elektrot-elektrolit ara yüzündeki yük transferi hakkında bilgi verir. Elektrot malzemesinin sahip olduğu iletkenlik yüksek ise arayüz yük transferi de yüksektir ve buna bağlı olarak yük transfer direnci (R_{ct}) düşük olmaktadır (Makgopa ve diğ., 2015). Yarı daireyi oluşturan eğrinin x-ekseni ile kesiştiği ilk nokta ise çözelti direnci (R_s) hakkında bilgi verir (Jung ve Kim, 2018). R_s , elektrolit direncini, elektrot malzemesinin iç direncini ve elektrot ile elektrolit arasındaki temas anında oluşan tüm iç dirençleri temsil eder (Sinha ve Shirage, 2019). Yarım dairenin ucuna bitişik uzanan düşük frekans bölgesindeki çizgi (kuyruk), süperkapasitörlerin Nyquist grafiklerinde yaygın karşılaşılan bir şekildir ve elektrot malzemesinin kapasitif davranışını gösterir (Quek ve diğ., 2022). -y ekseninden x-eksenine kadar ulaşan eğri indüksiyon bölgesini tanımlar ve elektrottaki metal atomlarının elektrolit içindeyken gösterdiği manyetik etkiler nedeniyle bu bölgede akımda az miktarda dalgalanmalar meydana gelebilmektedir (Rawlins, 1999). Bu nedenle bu bölgede oluşan indüktif reaktans veya indüktans süperkapasitörler için anlamlı değildir ve Nyquist ya da Bode grafiği üzerinden oluşturulan elektrokimyasal devrelere genellikle dahil edilmez. Şekil 2.18a'da yarı daireden sonra orta frekans alanında difüzyon bölgesi görülmektedir. Süperkapasitörlerde yük transferi anında faradaik ve faradaik olmayan süreçlerin tetiklenmesiyle Warburg yarı sonsuz difüzyon empedansı meydana gelebilmektedir ve bu durum Nyquist'teki difüzyon bölgesinde çizginin x-eksenine 45°'lik açı oluşturmasıyla ortaya çıkar (Sun ve diğ., 2022). Düşük bir Warburg etkisi, Nyquist çizimindeki kuyruğun daha dikey bir konuma yaklaşmasına neden olur ve bu aslında daha ideal bir kapasitif davranışa işarettir (Dhillon ve Kant, 2017). Bataryalarda ise süperkapasitörlerden farklı olarak difüzyon etkisi daha baskındır ve yük depolama performansı, kullanılan redoksaktif malzemenin elektrolit içerisindeki difüzyon yeteneğine bağlıdır. Bu yetenek difüzyon hızı, difüzyon katsayısı ve difüzyon tabakası kalınlığı gibi unsurlarla belirlenir (Retter ve Lohse, 2009). Kısaca özetleyecek olursak, R_s , R_{ct} ve W gibi yukarıda açıklanan özellikler, EIS analizi ile belirlenen elektrokimyasal devre elemanlarıdır ve elektrot yüzeyi ile elektrolit arasında meydana gelen süreci tahmini bir elektrokimyasal devre mekanizması üzerinden tanımlamak için kullanılır.

Şekil 2.18b'de sunulmuş olan Bode grafiğinde Nyquist üzerinden açıklanan tüm alanlar tanımlıdır. Burada ek olarak frekans değişiminin faz açısına karşı izlenmesi ile elektrot malzemesinin kapasitif davranışı hakkında bilgi sahibi olunur. Süperkapasitörlerde elektrot malzemeleri yüksek frekansta iken genellikle yüksek direnç gösterdiğinden düşük frekansta Bode eğrisinin gösterdiği faz açısı değeri dikkate alınır. Açılar pozitif bir eksenle tanımlamak adına "-" faz açısı olarak gösterilen y-ekseni maksimum 90° 'de tutulur, çünkü 90° teorik olarak bir elektrot malzemesinin herhangi bir dirence uğramayan ideal (saf) kapasitif davranışını ifade eder. Bu değer, elektrot malzemeleri için belirlenen bir üst sınır gibidir. Gerçek elektrotlar 90° 'ye genellikle ulaşamaz ancak ne denli yaklaşırlarsa kapasitif davranışları o denli gelişmiş olarak görülür (Sidhu ve Rastogi, 2016).

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1 Malzemeler

Öncü çözeltilerin hazırlanması için tungsten kaynağı olarak kullanılan tungsten heksaklorür (WCl_6 , $\geq 99,9\%$) Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir. Çözücü olarak Supelco'dan satın alınan yüksek saflıktaki susuz etanol (C_2H_5OH , $\geq 99,9\%$) kullanılmıştır. İyon katkılı $W_{18}O_{49}$ toz ve elektrot numunelerinin sentezi için Fe^{+3} kaynağı olarak Merk'ten temin edilen Fe (III) klorür heksahidrat ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$), Sm^{+3} kaynağı olarak ise Sigma Aldrich'ten satın alınan Sm (III) klorür heksahidrat ($SmCl_3 \cdot 6H_2O$) kullanılmıştır. Elektrot sentezlerinde aktif malzemenin büyütüleceği yüzey işlevi gören karbon keçe LFYGY-ZION Industry Material Store'dan satın alınmıştır. Sentez ürünlerinin yıkama ve saflaştırma aşamasında ve elektrolit çözeltileri hazırlanırken çözücü madde olarak deiyonize su kullanılmıştır. Malzemenin saflaştırma işlemleri beyaz renkli, orta akış hızında, kalitatif analizler için üretilen filtre kağıdında süzme ve yıkama yapılarak gerçekleştirilmiştir. Elektrolit çözeltileri, Sigma Aldrich'ten temin edilen yüksek saflıktaki sülfürik asit (H_2SO_4 , 95-97%) kullanılarak hazırlanmıştır. Solvotermal sentez, teflon kaplı paslanmaz çelik bir otoklavda (100 ml, ≤ 3 MPa) gerçekleştirilmiştir. Numunelerin solvotermal sentezi ve vakum altında kurutma uygulamaları için Bursa Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Ecowell marka etüv ve Binder DV 115 model vakum etüvü kullanılmıştır.

3.2 Yöntem

$W_{18}O_{49}$, Fe- $W_{18}O_{49}$ ve Sm- $W_{18}O_{49}$ esaslı toz ve elektrot numunelerinin tamamı solvotermal yöntem kullanılarak sentezlenmiştir. Her bir bileşim için kullanılan öncü maddeler, madde miktarları, solvotermal parametreler ve deneysel akış, alt başlıklarda ayrıntılı olarak açıklanmaktadır.

3.2.1 Solvothermal yöntemde optimizasyon koşullarının belirlenmesi

Doktora tez çalışmasında, $W_{18}O_{49}$ 'un optimizasyonu için solvothermal yöntemin kontrol parametreleri olan öncü madde konsantrasyonu, sentez sıcaklığı ve sentez süresi üzerinden sentez koşulları belirlenmiştir. Sentez koşullarının belirlenmesi için ilk olarak, literatürdeki örnek çalışmalar detaylı şekilde araştırılmış ve elde edilen veriler derlenmiştir. $W_{18}O_{49}$ 'un sentezi ile ilgili incelenen literatür çalışmaları ve çalışmalarda deneysel koşullara bağlı olarak elde edilen sentez ürünleri Çizelge 3.1'de ayrıntılı olarak sunulmuştur. Çizelge 3.1'de sunulan $W_{18}O_{49}$ ile ilgili literatürdeki çalışmalara ait solvothermal koşullar ve morfolojiler incelendiğinde ilk olarak çalışmaların tamamında oldukça düşük konsantrasyon oranlarında çalışıldığı dikkat çekmekte olup, 0,01-0,05 mol/L konsantrasyon aralığında nanoküre morfolojisinde yapılar elde edildiği, 0,001-0,008 mol/L konsantrasyon aralığında nanoteller elde edildiği ve 0,001-0,005 mol/L konsantrasyon aralığında ise nanoçubuklar elde edildiği fark edilmiştir. Sıcaklık ve morfoloji arasındaki ilişki incelendiğinde 160-200 °C sıcaklık aralığında nanoküreler, 180-200 °C sıcaklık aralığında nanoteller ve 150-180 °C sıcaklık aralığında nanoçubuklar elde edildiği görülmüştür. Süre ve morfoloji arasındaki ilişkide ise 10-24 saat arası sentez sürelerinde nanokürelerin, 4-24 saat arası sürelerde nanotellerin ve 16-24 saat arasında nanoçubukların oluştuğu görülmüştür. Nanoküre morfolojisinde yapıların elde edildiği çalışma parametreleri baz alınarak bir değerlendirme yapıldığında, nanoküre yapılar için bahsedilen değerlerden daha düşük konsantrasyon ve sentez sürelerinde nanotel elde edilebildiğini, daha düşük konsantrasyon ve sıcaklık değerlerinde ise nanoçubuk elde edilebildiği anlaşılmaktadır. Ayrıca morfolojik geçişlerde parametrelerden herhangi birinin sabit tutulup diğer iki parametrenin aynı anda değiştirildiği söylenebilir.

Çizelge 3.1 : $W_{18}O_{49}$ 'un sentezi ile ilgili incelenen literatür çalışmaları ve çalışmalarda deneysel koşullara bağlı olarak elde edilen sentez ürünleri.

Öncü madde miktarları	Kons. (mol/L)	Sıc. (°C)	Süre (saat)	Morfoloji	Ref.
WCl ₆ : 0,175 g Etanol: 30 ml	0,01470	200	10	Nanoküre	(Thalj ve diğ., 2019).
W(CO) ₆ : 0,264 g Etanol: 50 ml	0,01500	200	24	Nanoküre	(Guo ve diğ., 2012).
WCl ₆ : 0,8 g Oksalik asit: 0,09 g Etanol: 40 ml	0,04250	160	24	Nanoküre	(Hai ve diğ., 2021).
WCl ₆ : 0,396 g Etanol: 60 ml	0,01660	180	12	Nanoküre	(Shang ve diğ., 2020).
WCl ₆ : 0,396 g Etanol: 35 ml	0,02857	180	24	Nanoküre	(Ying ve diğ., 2019)
WCl ₆ : 0,297 g Etanol: 60 ml	0,01248	180	24	Nanoküre	(Zeb ve diğ., 2023).
WCl ₆ : 0,4 g Etanol: 90 ml	0,01120	180	24	Nanoküre	(Zhang ve diğ., 2019).
WCl ₆ : 0,05 g Etanol: 100 ml	0,00126	200	4	Nanotel	(Jung ve Kim, 2018).
WCl ₆ : 0,0793 g Etanol: 30 ml	0,00666	200	12	Nanotel	(Zhang ve diğ., 2020).
WCl ₆ : 0,2 g Etanol: 60 ml	0,00840	200	12	Nanotel	(Xie ve diğ., 2022).
WCl ₆ : 0,1 g Etanol: 50 ml	0,00504	180	24	Nanotel	(Xu ve diğ., 2014).
WCl ₆ : 0,072 g Sikloheksanol: 60 ml	0,00300	200	5	Nanotel	(Sun ve diğ., 2008).
WCl ₆ : 0,0595 g Sikloheksanol: 50 ml	0,00300	200	6	Nanotel	(Kunyapat ve diğ., 2018).
WCl ₆ : 0,02 g Etanol: 20 ml	0,00252	180	24	Nanotel	(Hassan ve diğ., 2017)
WCl ₆ : 0,1 g Etanol: 60 ml	0,00420	180	16	Nanoçubuk	(Sinha ve Shirage, 2019).
WCl ₆ : 0,1 g Etanol: 50 ml	0,00500	180	16	Nanoçubuk	(Lichchhavi ve diğ., 2021).
WCl ₆ : 0,2 g Etanol: 100 ml	0,00500	150	24	Nanoçubuk	(Sun ve diğ., 2020).
Asetilaseton: 0,8 ml	0,00126	180	18	Nanoçubuk	(Zhao ve diğ., 2018).

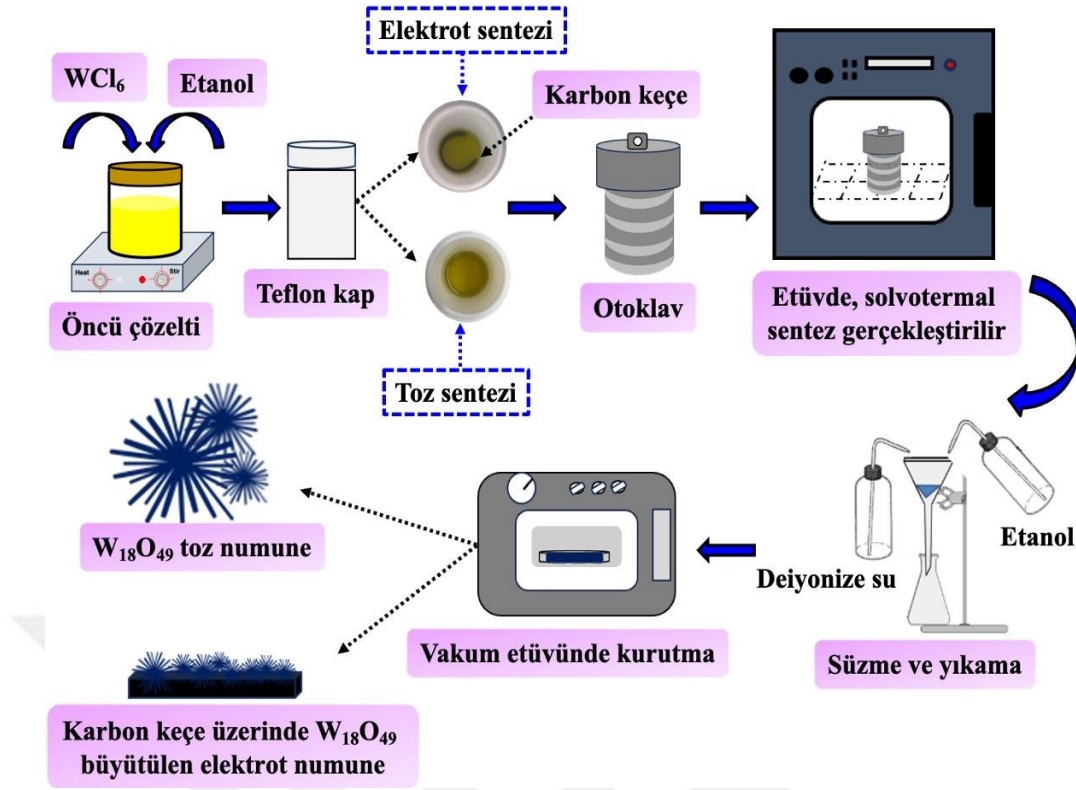
Çizelge 3.1'de sunulan literatür çalışmalarından alınan ilhamla, doktora tez çalışmasında $W_{18}O_{49}$ bileşiminde nanoküre elde edebilecek sentez koşullarının optimizasyonu için parametrik değerlerden herhangi ikisi sabit tutularak tek parametre değişiminin yarattığı etkiler incelenmiştir. Bu doğrultuda sentez koşulları ve parametrik değişimlerin etkisinin kıyaslanabileceği 6 deney sistemi oluşturulmuş ve Çizelge 3.2' de sunulmuştur.

Çizelge 3.2 : $W_{18}O_{49}$ esaslı numuneler, çalışıldığı ilgili bölüm, öncü madde miktarları ve solvotermal koşullar.

Çalışılan Konu	Sentez Ürünleri	Öncü madde miktarları		Solvotermal parametreler		
		WCl_6 (g)	C_2H_5OH (ml)	Kons. (mol/L)	Sıc. ($^{\circ}C$)	Süre (h)
Konsantras-yona bağlı optimizasyon	Numune-1	0,1	30	0,0084	200	24
	Numune-2	0,2	30	0,0168	200	24
	Numune-3	0,4	30	0,0336	200	24
Sıcaklığa bağlı optimizasyon	Numune-2	0,2	30	0,0168	200	24
	Numune-4	0,2	30	0,0168	150	24
Süreye bağlı optimizasyon	Numune-2	0,2	30	0,0168	200	24
	Numune-5	0,2	30	0,0168	200	18
	Numune-6	0,2	30	0,0168	200	12

3.2.2 $W_{18}O_{49}$ esaslı toz ve elektrot numunelerinin sentezi

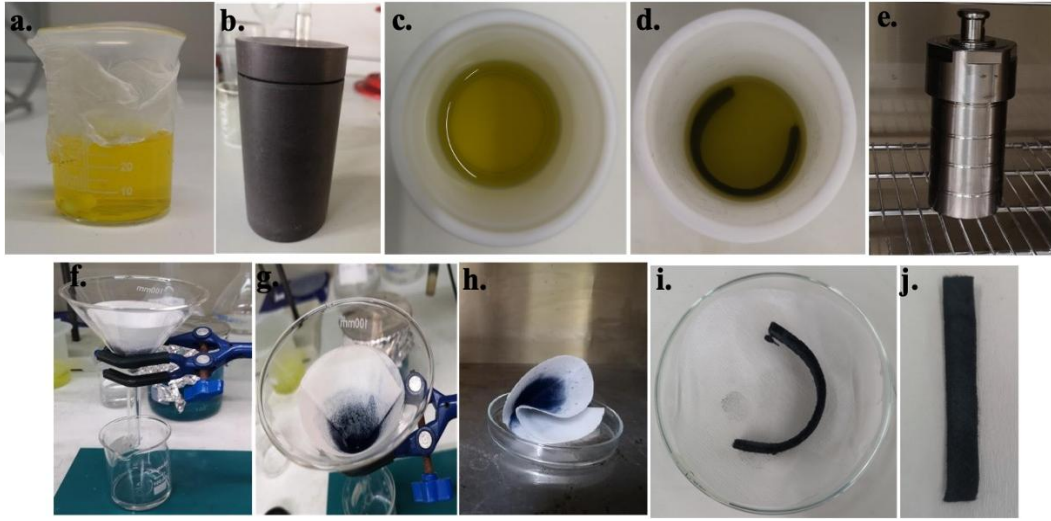
$W_{18}O_{49}$ esaslı toz ve elektrot numunelerinin sentezi için Çizelge 3.2'de verilen madde miktarları ile öncü çözeltiler hazırlanmış ve belirtilen sentez parametreleri takip edilerek solvotermal sentez gerçekleştirilmiştir. $W_{18}O_{49}$ esaslı toz ve elektrot numunelerinin sentezinde kullanılan deneysel akış Şekil 3.1.'de gösterilmektedir.



Şekil 3.1 : $W_{18}O_{49}$ esaslı toz ve elektrot numunelerinin sentezinde kullanılan deneysel akış.

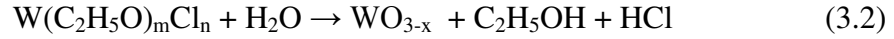
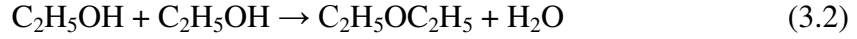
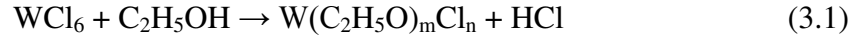
Şekil 3.1'de gösterilen deneysel akış takip edilerek Numune-1'i sentezlemek için gerçekleştirilen adımlar şu şekildedir: Öncü çözelti için 0,1 g WCl_6 , kapalı bir kaptaki ve 30 ml etanol içerisinde, oda sıcaklığında, 3 dakika ultrasonik banyo uygulanarak ve ardından 3 dakika manyetik karıştırıcıda 200 rpm hızla karıştırılarak çözülür. Çözülme tamamen sağlandığında homojen sarı renkli bir çözelti elde edilir. Çözeltinin havayla teması minimumda tutularak hızlıca teflon kaplı otoklava aktarılır. Otoklav sıkıca kapatıldıktan sonra etüve yerleştirilir ve 200 °C'de 24h boyunca solvotermal sentez gerçekleştirilir. Otoklav oda sıcaklığına soğutulduktan sonra çözelti süzülür, etanol ve deiyonize su ile birkaç kez yıkanır ve ardından 85 °C'de 3 saat boyunca vakum altında kurutulur. Elde edilen sentez ürünü toz halde ve koyu mavi-lacivert renkte görülür. Numune-1 bileşiminde elektrot malzemesi sentezlemek için ise öncelikle karbon keçe $1,0 \times 9,0 \text{ cm}^2$ ölçülerinde dikdörtgen biçimde kesilir. Karbon keçenin kalınlığı 0,2 cm'dir. Kesilen karbon keçe, sentez işlemi öncesinde deiyonize su ve etanol ile ultrasonik banyoda 1 saat temizlenir. Ardından 85 °C'de 3 saat vakum altında kurutulur. Daha sonra teflon kaplı otoklava yerleştirilir ve yukarıda anlatıldığı gibi hazırlanan sarı renkli öncü çözelti karbon keçe yerleştirilmiş otoklava

aktarılır. Sonrasında, otoklav etüve alınarak solvotermal sentez gerçekleştirilir ve toz numune üretiminde kullanılan deneysel akış aynen uygulanır. Buradaki tek farklılık, $W_{18}O_{49}$ bileşiğinin dağılmış bir toz olarak elde edilmesi yerine karbon keçe yüzeyinde büyütülmesidir. Çizelge 3.2'de gösterilen tüm numuneler, ilgili madde miktarları ve koşullar gözetilerek, Numune-1 örneğinde anlatılan standart deneysel akış ile sentezlenmiştir. $W_{18}O_{49}$ esaslı numunelerin solvotermal yöntemle sentezi sırasında kaydedilen deneysel görüntüler Şekil 3.2'de gösterilmektedir.



Şekil 3.2 : $W_{18}O_{49}$ esaslı numunelerin solvotermal yöntemle sentezi sırasında kaydedilen deneysel görüntüler, **a)** Öncü çözelti, **b)** Çözeltinin aktarıldığı teflon kap, **c)** Çözeltinin teflon kap içerisindeki görüntüsü, **d)** Teflon kap içerisinde tamamen çözelti içerisine batırılmış karbon keçe, **e)** Çelik otoklav, **f)** Süzme ve saflaştırma işlemi, **g)** Filtre üzerinde biriken $W_{18}O_{49}$ partikülleri, **h)** Vakum altında kurutma, **i)** Sentez sonucu $W_{18}O_{49}$ partikülleri taşıyan ıslak karbon keçe, **j)** Vakum altında kurutulmuş $W_{18}O_{49}$ yüklü karbon keçe.

Şekil 3.2'de gösterildiği üzere, başlangıçta sarı renkli olan öncü çözelti tungsten atomlarının W^{+6} seviyesinden W^{+5} 'e indirgenmesi ile birlikte kimyasal olarak renk değiştirir ve sentez sonucu lacivert partiküller olarak ortaya çıkar. $W_{18}O_{49}$ nanoyapılarının solvotermal sentezi sırasında sıcaklık ve basınç koşulları altında WCl_6 ve etanol arasında gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar Eşitlik 3.1-3.3'te gösterilmektedir (Thalji ve diğ., 2023).



Eşitlik 3.1'de, solvotermal koşullar altında WCl_6 ve etanol reaksiyona girerek $[\text{W}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_m\text{Cl}_n]$ metal alkoksit kompleksini oluşturur, bunun sonucunda bir miktar hidroklorik asit (HCl) açığa çıkar (Zhao ve diğ., 2019). Ortamda bulunan etanolün bir kısmının metal alkoksit oluşturmak üzere reaksiyona girerken, diğer kısmı ise eterleşme reaksiyonu meydana getirmektedir (Guo ve diğ., 2012). Eşitlik 3.2'de ise geçiş metali ile reaksiyona girmeyen diğer etanol moleküllerinin kendi aralarında reaksiyon vererek eterleşme meydana getirmesini bunu desteklemektedir. Aynı zamanda bu reaksiyon sonucunda bir miktar su (H_2O) açığa çıkar. Eşitlik 3.3'te metal alkoksit kompleksi açığa çıkan H_2O ile tepkimeye girer ve oksijence eksik WO_{3-x} yani $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ bileşiğini meydana getirir (Thalji ve diğ., 2023).

3.2.3 Fe^{+3} katkılı $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ toz ve elektrot numunelerinin sentezi

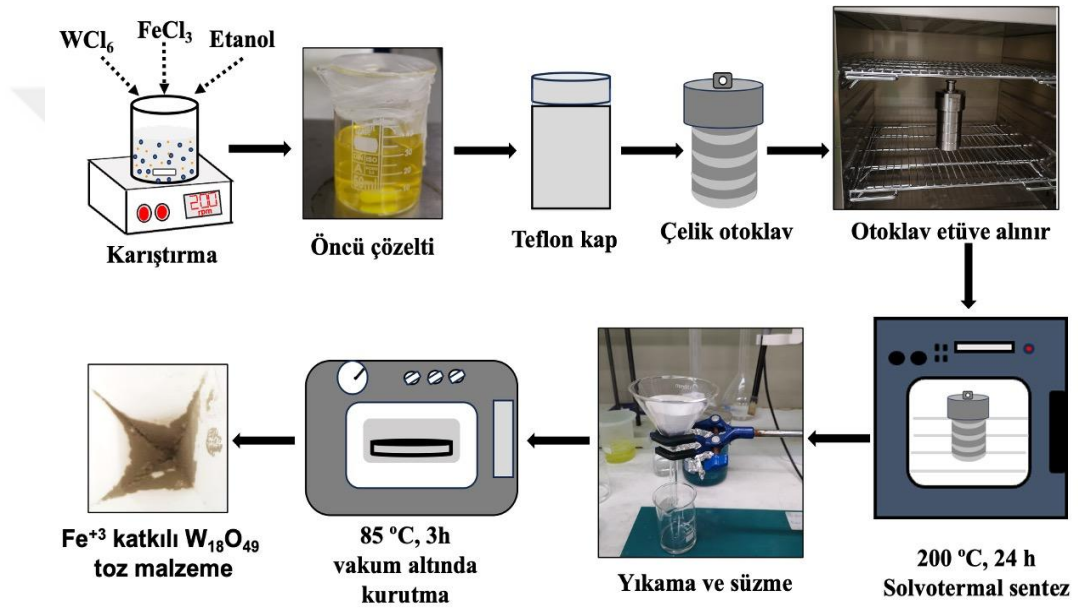
Fe^{+3} katkılı $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ numunelerinin sentezinde kullanılan öncü maddeler, madde miktarları ve üretilen numunelere ait bilgiler Çizelge 3.3'te sunulmuştur.

Çizelge 3.3 : Fe^{+3} katkılı $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ numunelerinin sentezinde kullanılan öncü maddeler, madde miktarları ve üretilen numunelere ait bilgiler.

Numune Adı	Fe^{+3} oranı (%Ağ.)	Öncü madde			Solvotermal parametre		
		WCl_6 (g)	FeCl_3 (g)	Etanol (ml)	Kons. (mol/L)	Sıc. (°C)	Süre (h)
Numune-2	0	0,200	0,000	30	0,0168	200	24
Numune-7	1	0,198	0,002	30	0,0168	200	24
Numune-8	3	0,194	0,006	30	0,0168	200	24
Numune-9	5	0,190	0,010	30	0,0168	200	24
Numune-10	7	0,186	0,014	30	0,0168	200	24
Numune-11	10	0,180	0,020	30	0,0168	200	24

$\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ bileşimine Fe^{+3} iyonları katkılar için Çizelge 3.3'te belirtilen miktarlar kullanılarak WCl_6 , etanol ve $\text{FeCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$ öncülleri kullanılmıştır. Hazırlanan öncü çözeltilerin konsantrasyon oranı 0.0168 mol/L'de sabit tutulmuştur. Numune-7'yi toz halde sentezlemek için izlenilen örnek bir deneysel akış şu şekildedir: Öncü çözelti için 0,198 g WCl_6 ve 0,002 g FeCl_3 oda sıcaklığında 30 ml etanol içerisine eklenerek kapalı bir kaptaki 3 dakika ultrasonik

banyo ve 3 dakika manyetik karıştırıcı (200 rpm) kullanılarak çözülür. Öncü çözelti, iyon katkısı olmayan $W_{18}O_{49}$ sentezlerindeki gibi sarı renkli olarak elde edilir. Daha sonra öncü çözelti teflon kaplı çelik otoklava aktarılır ve 200°C'de 24 saat boyunca etüvde solvotermal sentez gerçekleştirilir. Sentez sonunda otoklav oda sıcaklığına soğutulur, süzülür ve etanol ve deiyonize su ile birkaç kez yıkanır. Ardından vakum etüvünde 85 °C'de 3 saat kurutulur. Elde edilen toz numuneler lacivertten kahverengiye dönen bir renkte elde edilir. Fe^{+3} katkılı $W_{18}O_{49}$ toz numunelerinin sentezinde izlenen deneysel akış, Şekil 3.3'de sunulmuştur.



Şekil 3.3 : Fe^{+3} katkılı $W_{18}O_{49}$ toz numunelerinin sentezinde izlenen deneysel akış.

Fe^{+3} katkılı $W_{18}O_{49}$ bileşiminde elektrot malzemelerinin sentezini Numune-7 üzerinden aktaracak olursak; 1 adet karbon keçe $1,0 \times 9,0 \text{ cm}^2$ ebatlarında kesilir ve deiyonize ve etanol ile 1 saat boyunca ultrasonik banyoda temizlenir. Ardından 85 °C'de 3 saat vakum etüvünde kurutulur. Kuru karbon keçe numaralandırılır ve kütlesi ölçülüp teflon kaba yerleştirilir. Devamında, Numune-7'yi toz halde sentezlemek için deneysel prosedür Şekil 3.3'de gösterildiği gibi uygulanır.

3.2.4 Sm⁺³ katkılı W₁₈O₄₉ toz ve elektrot numunelerinin sentezi

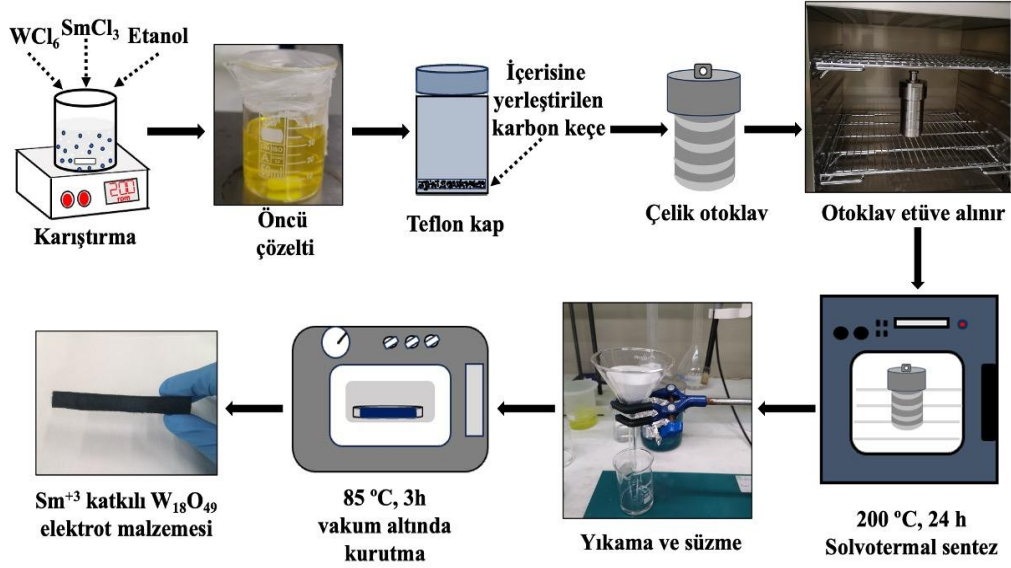
Sm⁺³ katkılı W₁₈O₄₉ toz ve elektrot numunelerinin solvotermal sentezinde kullanılan öncü maddeler, miktarlar ve koşullar Çizelge 3.4'te detaylı şekilde sunulmuştur.

Çizelge 3.4 : Sm⁺³ katkılı W₁₈O₄₉ toz ve elektrot numunelerinin solvotermal sentezinde kullanılan öncü maddeler, miktarlar ve koşullar.

Numune Adı	Sm ⁺³ oranı (%Ağ.)	Öncü madde			Solvotermal parametre		
		WCl ₆ (g)	SmCl ₃ (g)	Etanol (ml)	Kons. (mol/L)	Sıc. (°C)	Süre (h)
Numune-2	0	0,200	0,000	30	0,0168	200	24
Numune-12	1	0,198	0,002	30	0,0168	200	24
Numune-13	3	0,194	0,006	30	0,0168	200	24
Numune-14	5	0,190	0,010	30	0,0168	200	24
Numune-15	7	0,186	0,014	30	0,0168	200	24
Numune-16	10	0,180	0,020	30	0,0168	200	24

Sm⁺³ katkılı W₁₈O₄₉ toz ve elektrot numuneleri, Fe⁺³ katkılı W₁₈O₄₉ numunelerinin üretiminde kullanılan benzer bir deneysel akış takip edilerek sentezlenir. Sm⁺³ katkılı W₁₈O₄₉ elektrot numunelerinin sentezini Numune-13 üzerinden takip ettiğimizde; ilk olarak, 1 adet 1,0 × 9,0 cm² ebatlarında ve 0,2 cm kalığında karbon keçe kesilir. Karbon keçe, deiyonize su ve etanol ile 1 saat boyunca ultrasonik banyoda temizlenir. Daha sonra, 85 °C'de 3 saat vakum altında kurutulur ve elektrokimyasal testlerde kullanılmak üzere kütlesi ölçülüp kaydedilir. Ardından teflon kaba yerleştirilir. Diğer taraftan Çizelge 3.4'te verilen miktarlara göre 0,194 g WCl₆, 0,006 g SmCl₃.6H₂O ve 30 ml etanol kapalı bir kapta biraraya getirilerek 3 dakika ultrasonik banyo ve 3 dakika manyetik karıştırıcıda 200 rpm hızda çözülür. Öncü çözelti, sarı renkli homojen bir görüntüde elde edilir. Devamında, öncü çözelti karbon keçe yerleştirilen teflon kaba aktarılır. Otoklav kapatıldıktan sonra etüve yerleştirilerek 200°C'de 24 saat solvotermal sentez gerçekleştirilir. Daha sonra otoklav oda sıcaklığına soğutulur ve karışım süzülür, etanol ve deiyonize su ile birkaç kez yıkanır. Son olarak, 85 °C'de 3 saat vakum ortamında kurutulur. Tüm Sm⁺³ katkılı W₁₈O₄₉ numunelerinde öncü çözelti konsantrasyonu 0,0168 mol/L'de sabit tutulmuştur. Bu şekilde, hazırlanan elektrot numuneleri, elektrokimyasal testlerde kullanılmak üzere hazır hale gelir. Sm⁺³ katkılı W₁₈O₄₉ toz numuneleri sentezlemek için de Çizelge 3.4'te verilen miktarlar takip edilerek, elektrot numuneleri hazırlanırken uygulanan deneysel akış karbon keçe dahil edilmeden

devam ettirilir. Sm^{+3} katkılı $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ elektrot numunelerin solvotermal sentezinde izlenen deneysel prosedür Şekil 3.4'te gösterilmiştir.



Şekil 3.4 : Sm^{+3} katkılı $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ elektrot numunelerin solvotermal sentezinde izlenen deneysel prosedür.

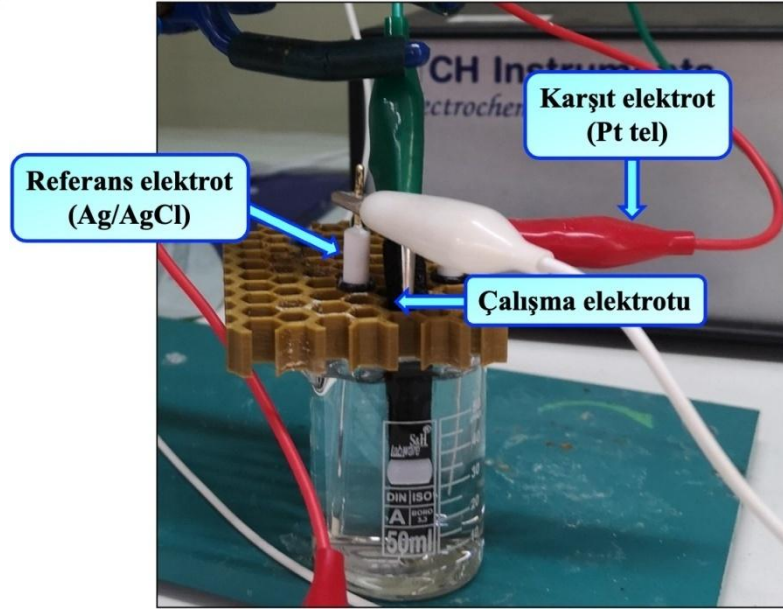
3.2.5 Malzeme karakterizasyonları

Çizelge 3.2'de gösterilen $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ esaslı numuneler, Çizelge 3.3'te gösterilen Fe^{+3} katkılı $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ numuneleri ve Çizelge 3.4'te gösterilen Sm^{+3} katkılı $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ numuneleri detaylı fiziksel ve kimyasal karakterizasyonlara tabi tutulmuştur. Tüm numunelerin morfolojik özellikleri, Bursa Teknik Üniversitesi (BTÜ)-Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda (MERLAB) bulunan Zeiss Gemini 300 model taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (DAYTAM) bünyesinde bulunan Zeiss Sigma 300 model SEM cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Fe^{+3} katkılı ve Sm^{+3} katkılı numunelerde kimyasal bileşim ve katkı oranlarının incelenmesi için BTÜ-MERLAB bünyesinde bulunan Enerji Dağılımlı Spektrometri (EDS) kullanılmıştır. Tüm numunelerin kristallografik özelliklerinin incelenmesi için BTÜ-MERLAB'da bulunan Bruker AXS/Discovery-D8 model cihaz ile X-Işını Kırınımı (XRD) analizi gerçekleştirilmiştir. Tüm numunelerin spesifik yüzey alanı ve gözenek özelliklerinin incelenmesi için DAYTAM'daki Micromeritics 3Flex markalı ve BTÜ-Kimya Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Micromeritics-Tristar II markalı gaz adsorpsiyon cihazlarından faydalanarak Bruauner Emmett Teller (BET) analizleri gerçekleştirilmiştir. Tüm numunelerde kimyasal

bağlanma özelliklerinin analiz edilmesi için BTÜ-Kimya Bölümü'nde bulunan Perkin Elmer-Spectrum Two model Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FTIR) kullanılmıştır.

3.2.6 Elektrokimyasal karakterizasyonlar

Tüm numuneler için elektrokimyasal karakterizasyonlar, üç elektrotlu bir elektrokimyasal düzenekte döngüsel voltametri (CV), galvanostatik şarj-deşarj (GCD) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) testleri uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Testlerde potansiyostat/galvanostat olarak BTÜ-Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde bulunan CH Instruments-CHI 608E markalı elektrokimyasal analiz cihazı kullanılmıştır. Referans elektrot olarak gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl) ve karşıt elektrot olarak platin (Pt) tel kullanılmıştır. Çalışmada sentezlenen $W_{18}O_{49}$ esaslı, Fe^{+3} katkılı $W_{18}O_{49}$ ve Sm^{+3} katkılı $W_{18}O_{49}$ elektrot numuneleri çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır. Elektrokimyasal testler, oda sıcaklığında ve 1M H_2SO_4 elektroliti varlığında gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal testler için kullanılan üç elektrotlu düzeneğe Şekil 3.5'te gösterilmiştir.



Şekil 3.5 : Elektrokimyasal testler için kullanılan üç elektrotlu düzeneğin fotoğrafı.

Şekil 3.5'te gösterilen üç elektrotlu düzeneğin üzerinde, CV, GCD ve EIS testleri yürütülmüştür. Elektrokimyasal testler için çalışma elektrodunun kütlesi şu

şekilde hesaplanmıştır: Solvothermal sentezden önce, saf karbon keçenin kütlesi ve sentez sonrasında kuru karbon keçenin kütlesi hassas bir terazide ölçülerek not edilmiştir. Kütleler arasındaki farktan, karbon keçe yüzeyinde biriken $W_{18}O_{49}$ miktarı belirlenmiştir.

$W_{18}O_{49}$ esaslı elektrot malzemeleri CV, GCD ve EIS testleri ile karakterize edilmeden önce, potansiyel çalışma aralığının belirlenmesi için ön denemeler gerçekleştirilmiştir. Ön denemelerde, $1,0 \times 2,0 \text{ cm}^2$ ölçülerinde $W_{18}O_{49}$ esaslı bir çalışma elektrotu kullanılmıştır. CV yönteminde potansiyel fark $1,0 \text{ V}$ 'ta sabit tutularak $(0,0 \approx 1,0)$, $(-0,1 \approx 0,9)$, $(-0,2 \approx 0,8)$, $(-0,3 \approx 0,7)$, $(-0,4 \approx 0,6)$, $(-0,5 \approx 0,5)$ olmak üzere altı farklı potansiyel aralık üzerinde çalışılmıştır. Ön denemeler sonucunda, CV testlerinin potansiyel aralığı $-0,4$ ila $0,6 \text{ V}$ olarak belirlenmiş ve tüm numuneler için belirlenen standart potansiyel aralık kullanılmıştır. Tüm numunelerin CV testlerinde $1, 5, 10, 30, 50, 80, 100, 130$ ve 150 mVs^{-1} tarama hızlarında çalışılmıştır. Tüm numunelerde, farklı tarama hızlarında ulaşılan spesifik kapasitans değerleri, daha önce Eşitlik 2.6'da verilen matematiksel formülasyon kullanılarak hesaplanmıştır.

GCD ölçümleri için potansiyel aralık değeri, CV testlerinde olduğu gibi tüm numuneler için $-0,4$ ila $0,6 \text{ V}$ arasında tutulmuştur. Akım yoğunlukları malzeme doğasına uygun olarak farklı değerler arasında incelenmiştir. $W_{18}O_{49}$ esaslı elektrot numuneleri için $1,75; 2,00; 2,25; 2,50$ ve $2,75 \text{ Ag}^{-1}$ akım yoğunlukları kullanılırken, Fe^{+3} katkılı $W_{18}O_{49}$ elektrot numuneleri için $2,00; 2,25; 2,50; 2,75$ ve $3,00 \text{ Ag}^{-1}$ ve Sm^{+3} katkılı $W_{18}O_{49}$ elektrot numuneleri için $1,25; 1,50; 1,75; 2,00$ ve $2,25 \text{ Ag}^{-1}$ akım yoğunluklarında çalışılmıştır. Farklı akım yoğunluklarında elde edilen spesifik kapasitans değerleri, tüm numuneler için daha önce Eşitlik 2.7'de verilen matematiksel formülasyona göre hesaplanmıştır.

EIS testlerinde tüm numuneler için frekans aralığı 10^{-2} - 10^5 Hz olarak, genlik değeri ise 5 mV olarak kullanılmıştır. Başlangıç voltajı açık devre potansiyel değeri olarak kabul edilmiştir. EIS testleri ile birlikte umunelere ait çözelti direnci (R_s), yük transfer direnci (R_{ct}) ve faz açısı ($^\circ$) değerleri Nyquist ve Bode grafikleri üzerinden belirlenmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 W₁₈O₄₉'un Konsantrasyona Bağlı Optimizasyonu

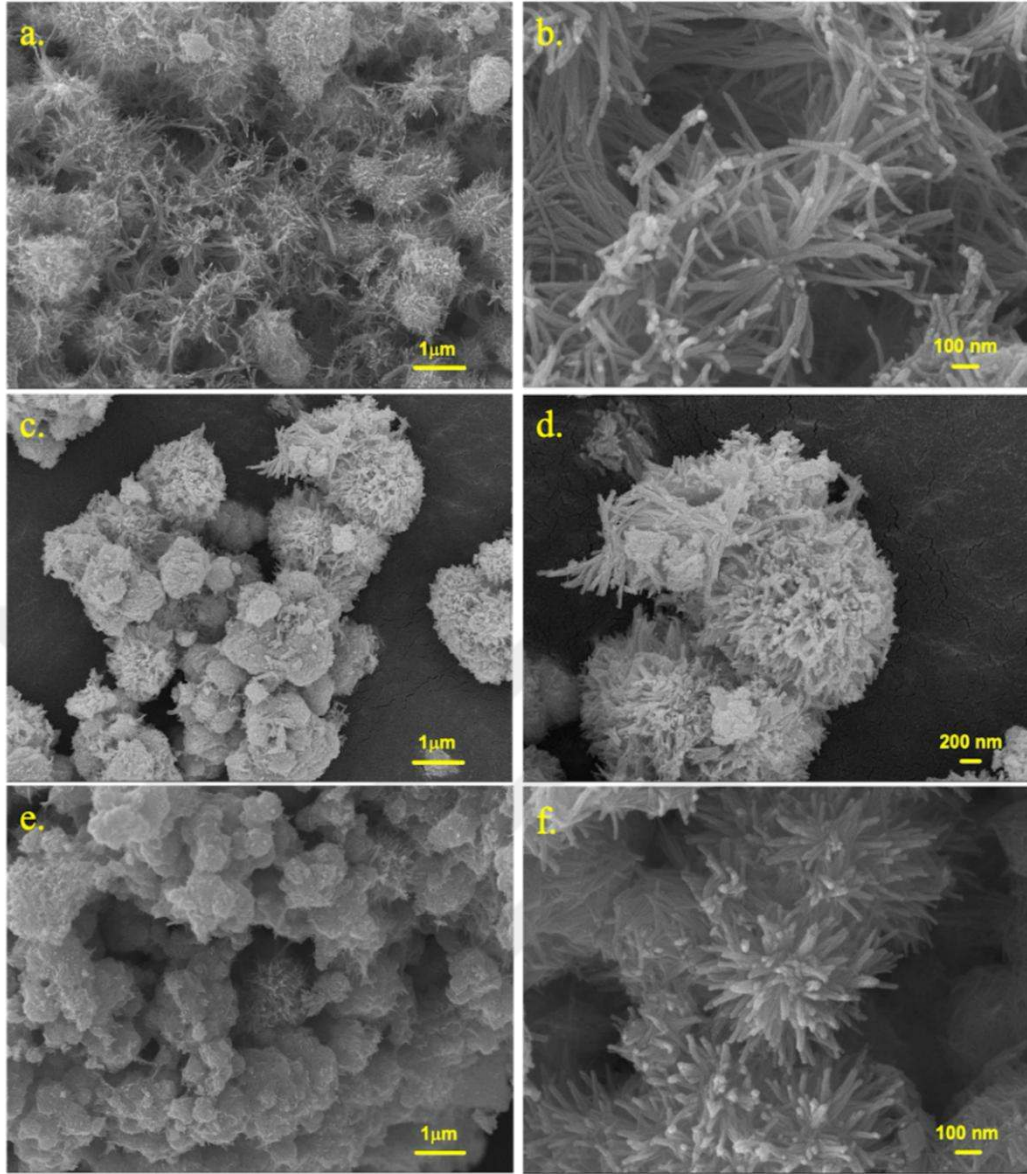
W₁₈O₄₉ bileşiminde sentezlenen toz ve elektrot numunelerinin konsantrasyona bağlı optimizasyonunda, Çizelge 3.2'de sunulmuş olan madde miktarları ve solvotermal koşullara uygun olarak Numune-1, Numune-2 ve Numune-3 üretilmiştir. Numuneler, SEM, XRD, FTIR ve BET analizlerinden faydalanılarak karakterize edilmiş olup devamında, CV, GCD ve EIS testleri kullanılarak elektrokimyasal performansları belirlenmiştir.

4.1.1 Farklı konsantrasyon oranlarında sentezlenen W₁₈O₄₉ numunelerinin karakterizasyonu

4.1.1.1 SEM karakterizasyonu

Konsantrasyona bağlı optimizasyon çalışmalarında Numune-1, Numune-2 ve Numune-3'e ait morfolojik özelliklerin konsantrasyona bağlı değişimini incelemek için SEM analizleri gerçekleştirilmiş olup, farklı büyütme oranlarında elde edilen görüntüler Şekil 4.1'de sunulmuştur.

Şekil 4.1'de sunulan Numune-1, Numune-2 ve Numune-3'e ait farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntülerinde, 3D W₁₈O₄₉'a ait tipik bir morfolojik yapı olan nanokürelerin elde edildiği görülmektedir. Bu oluşum sırasında, öncelikle çözelti içinde yeni bir katı fazın oluşumu, bir arayüzle sıvıdan ayrılmış çok sayıda küçük çekirdeğin büyümesiyle mümkündür (Raimo, 2007). Solvotermal sentezde başlangıçta çözeltide çekirdekler halinde bulunan yapılar, sıcaklık ve basıncın etkisi altında önce nanoçubukları oluşturur ve ardından nanoçubukların demetler halinde kendiliğinden birleşmesiyle küresel yapıları oluşturur (Sinha ve Shirage, 2019). Bununla birlikte, büyüme aşamasında oluşan nanoçubukların şekil ve uzunlukları, solvotermal parametrelere bağlı olarak değişiklik gösterir (Ma ve diğ. 2021).



Şekil 4.1 : Numune-1, Numune-2 ve Numune-3'e ait farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri, **a)** Numune-1, 10.00 KX, **b)** Numune-1, 100.00 KX, **c)** Numune-2, 10.00 KX, **d)** Numune-2, 20.00 KX, **e)** Numune-3, 10.00 KX, **f)** Numune-3, 100.00 KX.

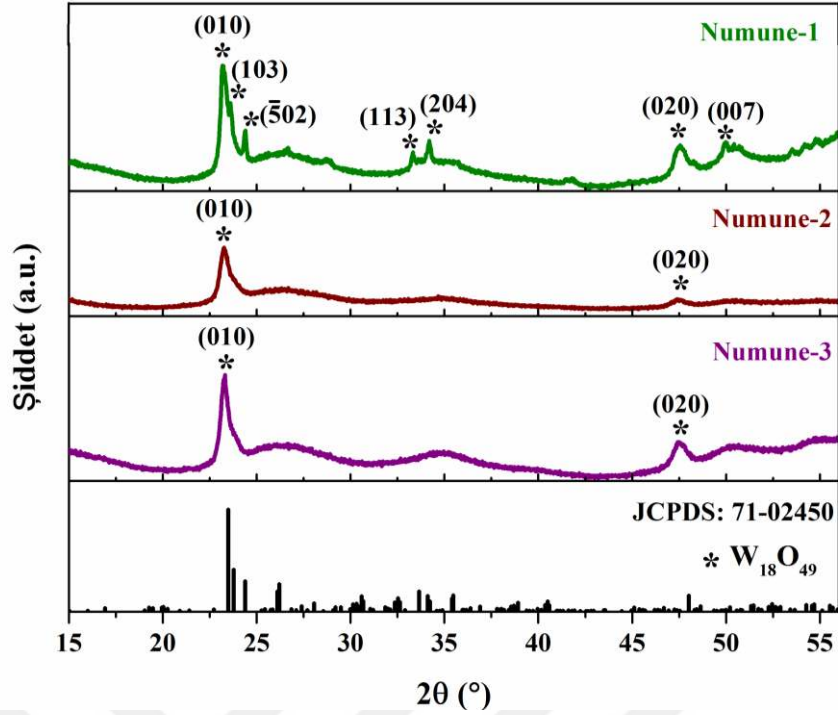
Şekil 4.1ab'deki, öncül konsantrasyonunun en düşük seviyede olduğu Numune-1'in SEM görüntülerinde, nanoküreleri oluşturan nanoçubukların ince ve seyrek olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, düşük öncül konsantrasyonlarında nispeten uzun kümeleşme süreci ve çekirdeklerin çözeltide yayılacak geniş alanlar bulabilmeleri nedeniyle küresel kristal kümeleri oluşturmak üzere bir araya gelmelerinin zorluğudur (Zeng ve Xia, 2012). Daha yavaş bir oranda gerçekleşen kümeleşme sürecinde ağırlıklı olarak ince, seyrek dağılmış ve rastgele dallanmış yapılar oluşur (Qui, 2015; Zeng ve Xia, 2012). Şekil

4.1cd'deki Numune-2'nin SEM görüntülerinde, öncül konsantrasyon oranındaki artışa bağlı olarak daha sıkı nanoçubuk demetlerinin elde edildiği ve literatürde "urchin-like" olarak bilinen deniz kestanesi benzeri motifin net bir şekilde olduğu görülmektedir (Zhong ve diğ., 2016). Bu yapı, küresel morfolojiler içerisinde spesifik bir oluşum göstererek, büyüme anında daha dengeli bir yüzey enerjisi dağılımı olduğunu ifade etmektedir (Ma ve diğ. 2021). Bunun etkisiyle daha homojen dağılan bir gözeneklilik sunarak malzemenin etkinliğini artırma potansiyeline sahiptir. Numuneler arasında en yüksek konsantrasyona sahip olan Numune-3 için, büyüme sırasında öncül çözeltide diğerlerinden daha fazla çekirdek bulunduğundan kümelenme süreci kısalmıştır. Çünkü, nanoçubuklar radyal uzama ile çekirdekler tarafından oluşturulan küresel kristal kümelerinden büyür ve büyüme süresi çarpışma anına kadar devam eder (Raimo, 2007). Dar alanda yüksek bir itici güç ile sağlanan çarpışma, daha kompakt yapıların oluşumu teşvik eder (Qui, 2015). Bu nedenle, Şekil 4.1ef'de görüldüğü gibi Numune-3, daha kısa ve daha kalın nanoçubuk demetlerine sahip nanokürelerin oluşumuyla sonuçlanmıştır.

4.1.1.2 XRD karakterizasyonu

$W_{18}O_{49}$ numunelerinin konsantrasyonuna bağlı optimizasyonunda, kristal faz özelliklerinin incelenmesi için XRD analizleri gerçekleştirilmiş olup, Numune-1, Numune-2 ve Numune-3'e ait X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.2'de sunulmuştur.

Şekil 4.2'deki Numune-1, Numune-2 ve Numune-3'e ait X-ışını kırınım desenleri #JCPDS 71-02450 data kartıyla uyumludur ve sentezlenen üç numunenin de monoklinik fazda ve $W_{18}O_{49}$ bileşiminde olduğunu gösterir. Numune-1, Numune-2 ve Numune-3'te sırasıyla $23,34^\circ$ 'de oluşum gösteren yüksek şiddetli pikler, monoklinik fazdaki $W_{18}O_{49}$ 'un (010) yansıma düzleminde oluşan ana pikine karşılık gelir (Fang ve diğ., 2017). Her üç numune için $47,54^\circ$ 'de görülen düşük yoğunluklu ikincil pikler, monoklinik fazdaki $W_{18}O_{49}$ 'un (020) yansıma düzlemine ait karakteristik küçük piki temsil eder (Chen ve diğ., 2015; Zhu ve diğ., 2018).

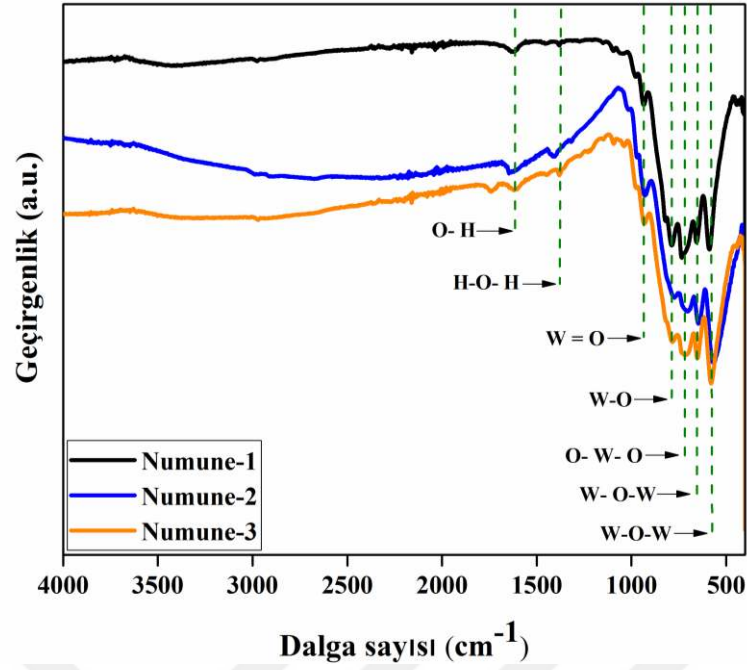


Şekil 4.2 : Numune-1, Numune-2 ve Numune-3'e ait X-ışını kırınım desenleri.

Şekil 4.2'de görüldüğü üzere sadece Numune-1'de 23.62° , 24.38° , 33.24° , 34.14° ve 50.05° 'lerde ortaya çıkan küçük pikler sırasıyla monoklinik $W_{18}O_{49}$ 'un az bilinen (103), ($\bar{5}02$), (113), (204) ve (007) yansıma düzlemleriyle eşleşir. Monoklinik $W_{18}O_{49}$ bileşiminde kafes özellikleri (010) düzlemi tarafından domine edildiğinden, Numune-1'deki küçük pikler oldukça düşük şiddetli olarak oraya çıkmış olması sebebiyle belirleyici kabul edilmemektedir (Ge ve diğ., 2018; Ying ve diğ., 2019). Ancak, Numune-1'in daha yüksek bir kristallikte olduğu düşünülmektedir (Aliannezhadi ve diğ., 2024). Bunun aksine, zayıf kristallik daha boşluklu bir yapıya işaretler ve Numune-2'nin, diğer numunelerden daha düşük yoğunluklu piklere sahip olması, daha kusurlu bir yapıda meydana gelmiş olabileceğinin bir göstergesidir (Hai ve diğ., 2016).

4.1.1.3 FTIR karakterizasyonu

Konsantrasyona bağlı optimizasyon çalışmalarında $W_{18}O_{49}$ numunelerinin, kimyasal bağ özelliklerinin incelenmesi için FTIR analizleri gerçekleştirilmiş olup, Numune-1, Numune-2 ve Numune-3'in FTIR spektrumları Şekil 4.3'te gösterilmiştir.



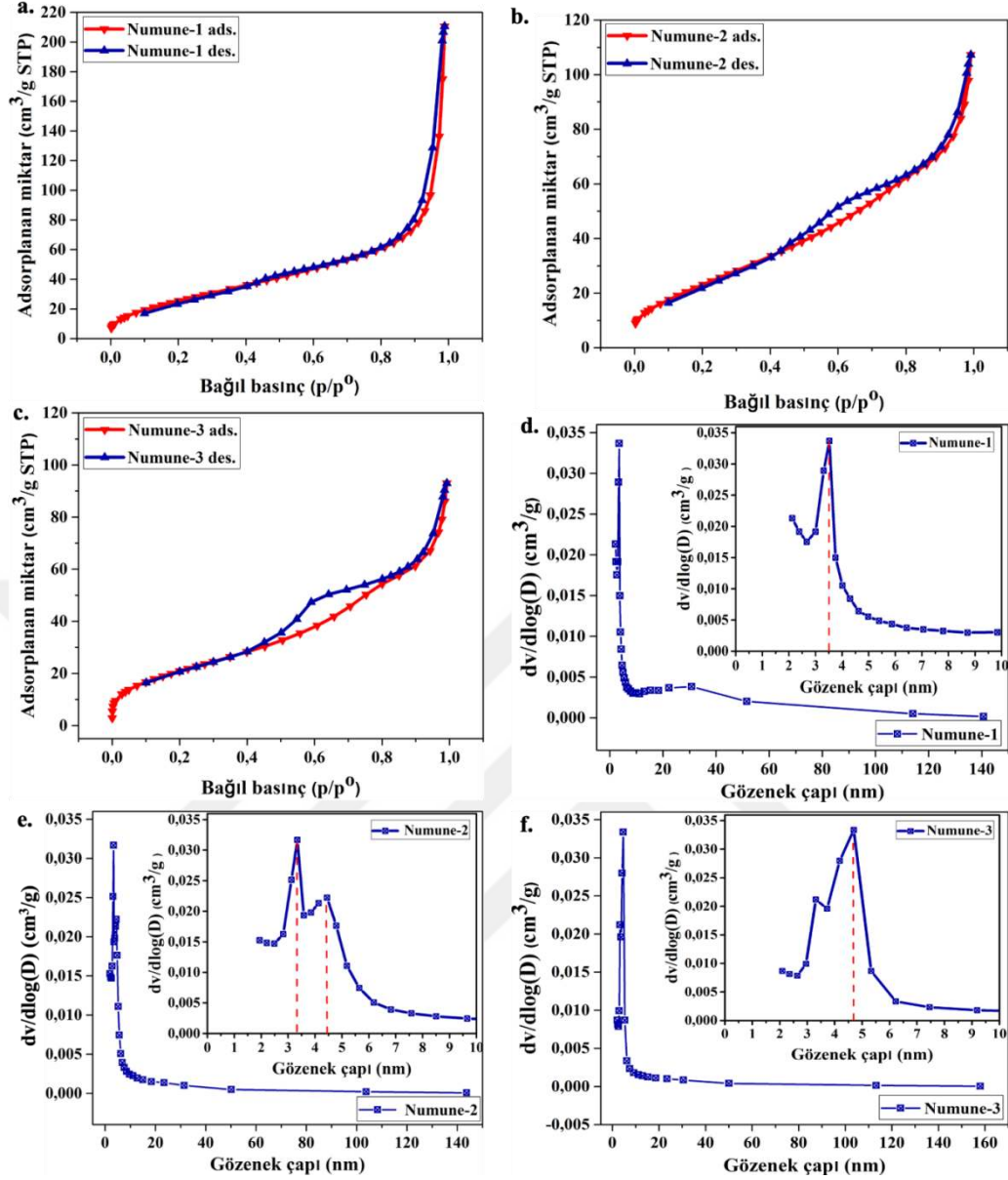
Şekil 4.3 : Numune-1, Numune-2 ve Numune-3'ün FTIR spektrumları.

Şekil 4.3'te verilen Numune-1, Numune-2 ve Numune-3'ün FTIR spektrumlarında $W_{18}O_{49}$ bileşimini oluşturan tungsten ve oksijen atomlarının kimyasal bağ yapılarına ait pikler, yoğun olarak $1000-500\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki dalga boylarında görülmektedir. 1634 cm^{-1} 'de görülen düşük yoğunluklu pikler, hidroksi (O-H) grubunun düzlem içi eğilme titreşimine atfedilmektedir (Kumar ve Mohanta, 2011). 1380 cm^{-1} civarındaki düşük yoğunluklu pikler, bileşiğin neme duyarlılığından dolayı ortaya çıkmıştır ve su moleküllerinin eğilme titreşimlerini göstermektedir (Famili ve diğ., 2020). W=O çift bağının gerilme titreşimi yaklaşık 929 cm^{-1} 'de görülmektedir (Lu ve diğ., 2018; Zhao ve diğ., 2023). Yaklaşık 785 cm^{-1} 'deki pikler, W-O tekli bağının gerilme titreşimini göstermektedir (Zhao ve diğ., 2019). 730 cm^{-1} civarındaki pikler, karakteristik O-W-O bağlanma şeklinin gerilme titreşimlerini temsil ederken, 645 cm^{-1} ve 577 cm^{-1} karakteristik W-O-W bağlanma tipinin gerilme titreşimlerini temsil eder (Shang ve diğ., 2020). Numune-1, Numune-2 ve Numune-3'ün FTIR spektrumlarında karakteristik $W_{18}O_{49}$ bağları ve az miktarda nem dışında, indirgenmemiş tungsten atomlarına dair öncü kalıntılara veya herhangi diğer safsızlıklara rastlanmamaktadır.

4.1.1.4 BET karakterizasyonu

Konsantrasyona bağılı optimizasyon çalışmalarında Numune-1, Numune-2 ve Numune-3'ün spesifik yüzey alanları, gözenek tipleri ve gözenek dağılımlarının incelenmesi için BET analizleri gerçekleştirilmiştir. İlk olarak, BET analizinden elde edilen veriler doğrultusunda Numune-1, Numune-2 ve Numune-3'ün spesifik yüzey alanları sırasıyla 101,02 m²/g, 91,79 m²/g ve 79,02 m²/g olarak bulunmuştur. Elde edilen verilere göre, öncü madde konsantrasyonu ile spesifik yüzey alanı arasında ters yönlü bir ilişki vardır. Öncü madde konsantrasyonu arttıkça spesifik yüzey alanı azalmıştır. Bu doğrultuda, en yüksek spesifik yüzey alanı 0,0084 mol/L ile en düşük öncül konsantrasyonuna sahip Numune-1'de görülürken, en düşük spesifik yüzey alanı ise 0,0336 mol/L ile en yüksek öncül konsantrasyonuna sahip Numune-3'te görülmüştür. Bununla birlikte, BET analizlerinde numunelerin ortalama partikül boyutları da ölçülmüş ve Numune-1, Numune-2 ve Numune-3 için sırasıyla 59,39 nm, 65,36 nm ve 75,93 nm büyüklüklerinde elde edilmiştir. Sonuçlar, numunelerdeki ortalama partikül boyutunun da öncü madde konsantrasyonu ve spesifik yüzey alanı ile ilişkili olarak değiştiğini göstermiştir. Öncü madde konsantrasyonu arttıkça, nanopartikül boyutu düzenli olarak artmış ve spesifik yüzey alanı düzenli olarak düşmüştür. Bu nedenle, düşük bir öncü konsantrasyonu kullanmanın, daha küçük ortalama partikül boyutu ve daha yüksek bir spesifik yüzey alanı elde etmek için elverişli bir yol olduğu düşünülmektedir.

Numunelerin gözenek özelliklerini belirlemek amacıyla, azot gazı (N₂) adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm verileri kullanılmıştır. Bağlı basınç (p/p^0) altında numunelerin adsorbe ve desorbe ettikleri gaz miktarlarına bağılı olarak oluşan izoterm eğrileri üzerinden gözenek tipleri ve özellikleri araştırılmıştır. Numunelerin gözenek boyutu dağılımları ise Barret-Joyner-Halenda (BJH) modeline göre desorpsiyon verileri kullanılarak incelenmiştir. Farklı konsantrasyon oranlarında sentezlenen W₁₈O₄₉ numunelerinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyutu dağılımları Şekil 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.4 : Farklı konsantrasyon oranlarında sentezlenen $W_{18}O_{49}$ numunelerinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyutu dağılımları, **a)** Numune-1'e ait izoterm, **b)** Numune-2'ye ait izoterm, **c)** Numune-3'e ait izoterm, **d)** Numune-1 için gözenek dağılımı, **e)** Numune-2 için gözenek dağılımı, **f)** Numune-3 için gözenek dağılımı.

Şekil 4.4'te, farklı konsantrasyon oranlarında sentezlenen $W_{18}O_{49}$ numunelerinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyutu dağılımları gösterilmektedir. Şekil 4.4abc'deki izoterm incelenildiğinde, izoterm şekillerinin tip IV'e göre oluştuğu görülmektedir. Tip IV izotermi genellikle mikro ve mezogözenekli yapılarda görülür (Bardestani ve diğ., 2019). Mezogözenekli yapıların gözenek boyutu dağılımı 2 ila 50 nm iken, mikrogözenekli yapıların gözenek boyutu ≥ 2 nm ve makrogözenekli yapıların

gözenek boyutu ≥ 50 nm'dir (Thananukul ve diğ., 2021). Ancak gözenekli malzemeler sadece mezo, mikro veya makro boyutlardan oluşmayabilir, aynı zamanda mikro/mezo, mezo/makro veya üçlü oluşumlar da görülebilir (Mendoza ve diğ., 2022). Ayrıca, histerezis döngülerinin H3 ve H4 döngülerine benzer bir oluşum sergilediği fark edilmiştir. H4 döngülerindeki histerezisler "wedge-like pores" olarak bilinen kama benzeri gözenek şekillerine atfedilirken, H3 döngülerindeki histerezisler "slit-like pores" olarak bilinen yarık benzeri gözeneklerin varlığına atfedilmektedir (Bhuyan ve diğ., 2017; Aliannezhadi ve diğ., 2024). Burada Numune-1'de H4 histerezisi görülürken, Numune-2 ve Numune-3'te H4 ve H3 histerezisi bir arada görülmektedir. Öte yandan, tip IV izotermmlerinde H3 ve H4 histerezis döngülerinin görülmesinin en önemli çıkarımı, yapıda asla mezogözenekliliği bastıran bir mikrogözenekliliğin olmamasıdır (Fan ve diğ., 2015). Aksi durumlarda H3 ve H4 histerezisleri asla oluşmamaktadır.

Şekil 4.4def'de Numune-1, Numune-2 ve Numune-3'e ait gözenek boyutu dağılımları ve grafikler içerisinde bu dağılımın 1-10 nm gözenek çapları arasındaki büyütülmüş hali gösterilmektedir. Burada, $dV/d\log(D)$ olarak matematiksel formülasyon ile ifade edilen eksen, BJH desorpsiyon verilerinden elde edilen kümülatif gözenek hacmini ifade etmektedir. Literatürdeki yaygın kullanımına uygun olması açısından grafiklerde $dV/d\log(D)$ formülü ile gösterilmiştir. İlk olarak Şekil 4.4d'deki Numune-1'in gözenek dağılımı incelendiğinde, gözenek çapının yaklaşık olarak 3,5 nm'de yoğunlaştığı görülmektedir. Ayrıca, diğer numunelerden farklı olarak Numune-1'de 10-50 nm arasındaki çaplarda daha fazla hacim kaplayan gözeneklerin olduğu görülmektedir ki, bu da diğer numunelere kıyasla bu bölgede sayıca daha fazla gözenek olduğu anlamına gelir. Ayrıca, Numune-1'in, Numune-2 ve Numune-3'e kıyasla nispeten daha yüksek bir spesifik yüzey alanında elde edilmiş olmasının bununla ilişkili olabileceği düşünülmektedir. Şekil 4.4e'deki Numune-2'nin gözenek boyutu dağılımı incelendiğinde, gözenek büyüklüklerinin 3,35 nm ve 4,5 nm olmak üzere iki farklı bölgede yoğunlaştığı görülmektedir. Bunun, Numune-2'nin yapısında H4 ve H3 histerezisin bir arada bulunması sebebiyle iki farklı geometrik şekilde oluşmuş gözeneklerin varlığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca Numune-1'in aksine, 10 nm'den sonraki bölgelerde

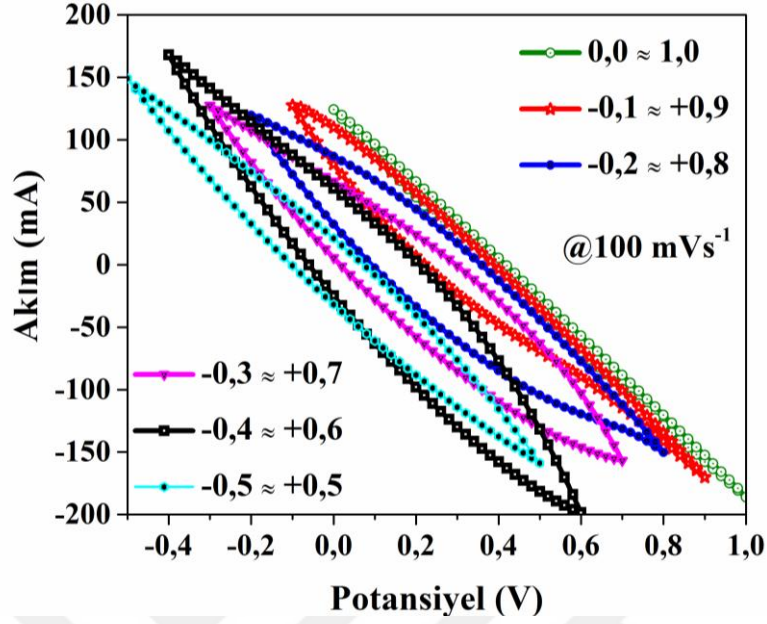
hacimsel bir yoğunlaşma görülmemektedir. Bu durum, Numune-2'nin Numune-1'den neden daha düşük bir spesifik yüzey alanında elde edildiğini kısmen açıklamakta ve bununla birlikte aslında Numune-2'nin daha iyi örülmüş bir gözenek ağına sahip olduğunu göstermektedir. Şekil 4.4f'de Numune-3'e ait gözenek boyutu dağılımı gösterilmektedir. Numune-3'te de Numune-2'de olduğu gibi H3 ve H4 tipi histerezisin bir arada görülmesi sebebiyle farklı geometrik şekillerde oluşan iki farklı gözenek yapısının 3,35 nm ve 4,65 nm gözenek çaplarında yoğunlaştığı görülmektedir. Burada 3,35 nm civarında ortaya çıkan gözeneklerin kapladığı hacim, yaklaşık olarak 4,65 nm'de ortaya çıkan gözeneklerin kapladığı hacme kıyasla daha düşüktür. Bu da, yapı içerisindeki daha küçük boyutlu gözeneklerin giderek azaldığı ve daha büyük boyutlu gözeneklerin sayıca üstün olduğu anlamına gelebilir. Yine de toplam hacim göz önüne alındığında, Numune-3'ün daha düşük bir hacmi adsorbe etmesi, diğer numunelere kıyasla yapısındaki daha az gözenekliliğe işaretir.

4.1.2 Farklı konsantrasyon oranlarında sentezlenen $W_{18}O_{49}$ numunelerinin elektrokimyasal karakterizasyonu

4.1.2.1 Potansiyel çalışma aralığının belirlenmesi

$W_{18}O_{49}$ esaslı elektrot malzemelerinin elektrokimyasal performansları CV, GCD ve EIS testleri ile karakterize edilmeden önce, numunelerin potansiyel çalışma aralığının belirlenmesi için ön denemeler gerçekleştirilmiştir. Ön denemelerde, Çizelge 3.2 'de gösterilen Numune-2'nin solvotermal koşulları uygulanarak ve Şekil 3.1'deki standart deney akışı izlenerek $1,0 \times 2,0 \text{ cm}^2$ ölçülerindeki karbon keçe üzerinde $W_{18}O_{49}$ biriktirilmesi ile sentezlenen çalışma elektrotu kullanılmıştır. Elektrokimyasal ön çalışmalar, Şekil 3.5'te gösterilen ve Ag/AgCl referans elektrot, Pt karşıt elektrot ve çalışma elektrotundan oluşan üç elektrotlu elektrokimyasal test düzeneğinde yürütülmüştür. Ön çalışmalar dahil tüm elektrokimyasal testler 1M H_2SO_4 sulu elektrolitinde ve oda koşullarında gerçekleştirilmiştir. Ön denemelerde, potansiyel fark 1,0 V'ta sabit tutularak (0,0 $\approx$ 1,0), (-0,1 $\approx$ 0,9), (-0,2 $\approx$ 0,8), (-0,3 $\approx$ 0,7), (-0,4 $\approx$ 0,6), (-0,5 $\approx$ 0,5) olmak üzere altı farklı potansiyel aralık belirlenmiştir. Çalışma elektrotu, belirlenen potansiyel aralıklarda ve tarama hızı 100 mVs^{-1} 'de sabit tutularak CV yöntemi ile

test edilmiştir. Çalışma elektrotunun, 100 mVs^{-1} tarama hızında iken altı farklı potansiyel aralıkta elde edilen CV eğrileri Şekil 4.5'te sunulmuştur.



Şekil 4.5 : Çalışma elektrotunun, 100 mVs^{-1} tarama hızında iken altı farklı potansiyel aralıkta elde edilen CV eğrileri.

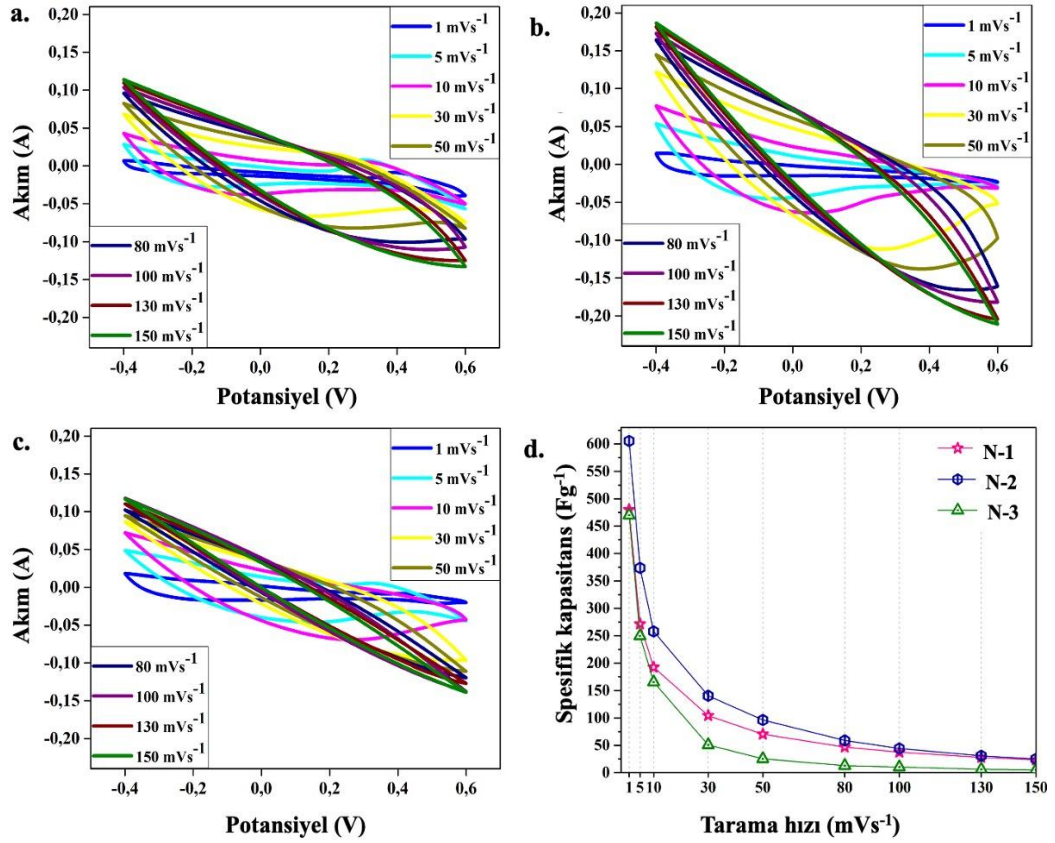
$\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ esaslı çalışma elektrotu ile gerçekleştirilen ön çalışmada, uygun potansiyel aralığın belirlenmesi için, sabit tarama hızında altı farklı potansiyel aralığının uygulanması sonucu Şekil 4.5'te gösterildiği gibi farklı genişliklerde CV eğrileri elde edilmiştir. CV alanının geniş olması, elektrokimyasal performansının daha iyi olduğuna işaret eder ve burada, $(-0,4 \approx 0,6)$ potansiyel aralığının diğerlerinden daha geniş bir CV alanı sergilediği görülmektedir. Bununla ilgili olarak CV eğrilerinden, farklı potansiyel aralıklarda elde edilen döngüsel alanları ölçmek için Origin yazılımı kullanılmış ve elde edilen veriler Çizelge 4.1'de sunulmuştur. $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ esaslı çalışma elektrotunun altı farklı potansiyel aralıkta gösterdiği CV alanlarını gösteren Çizelge 4.1'de, başlangıç potansiyeli negatif değere kaydıkcı CV alanlarında ilk olarak düzenli bir artış görülmüştür. $(-0,4 \approx 0,6)$ potansiyel aralığına kadar bu artış devam etmiş ve bu aralıkta en yüksek CV alanına ulaşılmıştır. Ancak, negatif değere doğru kayma devam ettiğinde, $(-0,5 \approx 0,5)$ potansiyel aralığında CV alanı azalma göstermiştir. Bu sebeple, bu ön çalışma neticesinde en uygun potansiyel aralık olarak $(-0,4 \approx 0,6)$ potansiyel aralığı belirlenmiş ve bundan sonraki çalışmaların tamamında $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ esaslı elektrot numuneleri için aynı potansiyel aralık kullanılmıştır.

Çizelge 4.1: $W_{18}O_{49}$ esaslı çalışma elektrotunun altı farklı potansiyel aralıkta gösterdiği CV alanları.

Ölçülen CV alanları	Uygulanan Potansiyel Aralıklar					
	(0,0 ≈ 1,0)	(-0,1 ≈ 0,9)	(-0,2 ≈ 0,8)	(-0,3 ≈ 0,7)	(-0,4 ≈ 0,6)	(-0,5 ≈ 0,5)
	10,51	30,03	51,14	56,87	67,06	35,53

4.1.2.2 CV testleri

Konsantrasyona bağlı optimizasyon çalışmalarında, $W_{18}O_{49}$ esaslı elektrotların CV testleri, 1 ila 150 mVs^{-1} arasındaki farklı tarama hızlarında ve (-0,4 ≈ 0,6) potansiyel penceresinde gerçekleştirilmiştir. Numune-1, Numune-2 ve Numune-3'e ait CV voltamogramları ve numunelerin farklı tarama hızlarındaki spesifik kapasitansları Şekil 4.6'da sunulmuştur.



Şekil 4.6 : Numune-1, Numune-2 ve Numune-3'e ait CV voltamogramları ve farklı tarama hızlarındaki spesifik kapasitansları, a) Numune-1, b) Numune-2, c) Numune-3, d) Numunelerin farklı tarama hızlarındaki spesifik kapasitansları.

Şekil 4.6abc'de görülen sırasıyla Numune-1, Numune-2 ve Numune-3'e ait CV voltamogramlarında elde edilen eğrilerin pseudokapasitif elektrot malzemelerinde tipik olarak görülen bozulmuş dikdörtgen biçiminde bir şekle sahip olduğu ve tarama hızlarındaki artışa bağlı olarak senkronize bir şekilde oluştuğu görülmektedir (Schötz ve diğ., 2022). Ayrıca, numuneler arasından, Numune-2'nin diğerlerinden daha geniş bir CV alanına sahip olduğu fark edilmektedir. Şekil 4.6d ise her üç numunenin farklı tarama hızları altında gösterdikleri spesifik kapasitans değerlerini göstermektedir. Burada Numune-2, neredeyse tüm tarama hızlarında diğerlerinden daha yüksek spesifik kapasitans değerleri göstermekte iken, Numune-1'in Numune-2'den daha düşük ve Numune-3'ün en düşük spesifik kapasitans değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Numune-1, Numune-2 ve Numune-3'ün CV testlerinden ölçülen spesifik kapasitansları, Eşitlik 2.6 kullanılarak hesaplanmıştır ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2'de sunulmuştur.

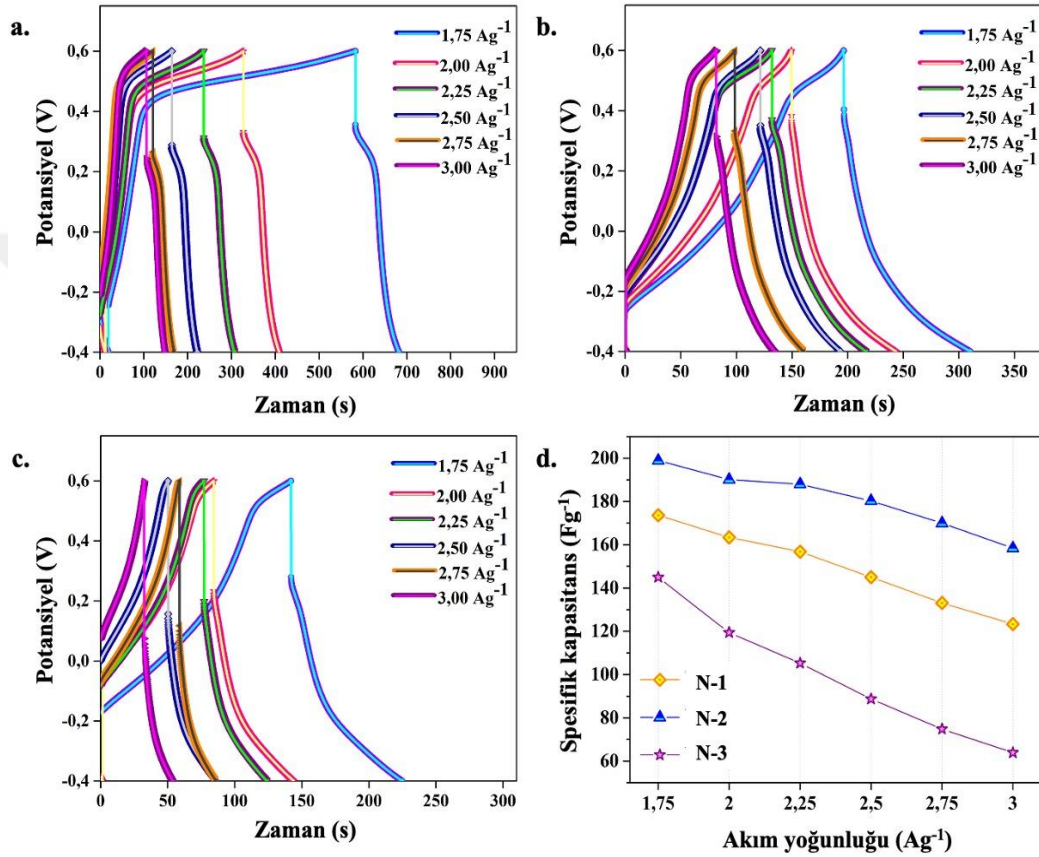
Çizelge 4.2: Numune-1, Numune-2 ve Numune-3'ün CV testlerinden ölçülen spesifik kapasitansları.

Tarama hızı (mVs^{-1})	Spesifik Kapasitanslar (Fg^{-1})		
	Numune-1	Numune-2	Numune-3
1	480,0	605,6	469,9
5	271,5	373,6	249,5
10	192,5	257,8	165,5
30	104,2	140,4	50,7
50	70,4	96,2	25,5
80	46,8	58,8	12,8
100	37,4	44,2	10,6
130	27,8	30,8	6,1
150	23,3	25,1	5,1

Çizelge 4.2'de görüldüğü gibi, en yüksek spesifik kapasitans değerlerine 1 mVs^{-1} 'de yani en düşük tarama hızında ulaşılmıştır. Numune-1, Numune-2 ve Numune-3 elektrotlarının 1 mVs^{-1} 'deki spesifik kapasitansları sırasıyla 480,0, 605,6 ve 469,9 Fg^{-1} olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlara göre, Numune-2, Numune-1 ve Numune-3'ten daha yüksek CV performansı sergilemiştir. Öte yandan, tüm numuneler için tarama hızındaki artış nedeniyle spesifik kapasitanslarda genel bir azalma olduğu gözlemlenmiştir. Bu süperkapasitörlerde tipik olarak görülen bir davranıştır ve elektronların/iyonların hareket etmek için sınırlı bir zamana sahip olduğunu ve hareketlerinin yüksek tarama hızlarında kısıtlandığını göstermektedir (Le Luu ve diğ., 2017).

4.1.2.3 GCD testleri

$W_{18}O_{49}$ esaslı elektrotların GCD testleri, konsantrasyona bağlı optimizasyon çalışmaları kapsamında (-0,4 $\approx$ 0,6) potansiyel aralığında ve 1,75 ila 3,00 Ag^{-1} arasında değişen farklı akım yoğunluklarında gerçekleştirilmiştir. GCD testleri sonucunda Numune-1, Numune-2 ve Numune-3'ün GCD eğrileri ve numunelerin farklı akım yoğunluklarındaki spesifik kapasitansları Şekil 4.7'de gösterilmiştir.



Şekil 4.7 : Numune-1, Numune-2 ve Numune-3'ün GCD eğrileri ve numunelerin farklı akım yoğunluklarındaki spesifik kapasitansları, **a)** Numune-1, **b)** Numune-2, **c)** Numune-3, **d)** Farklı akım yoğunluklarında ölçülen spesifik kapasitanslar.

Şekil 4.7abc'de görülen GCD eğrilerinde, düzgün bir üçgen yerine voltaj platolarının oluşması, numunelerin pseudokapasitif özellik taşıdığını ve şarj-deşarj sırasında faradaik redoks reaksiyonlarının meydana geldiğini göstermektedir (Bhojane, 2022). Ayrıca, şarj-deşarj eğrileri vedeşarj süreleri GCD performansları hakkında öncü bilgiler verir. Deşarj eğrilerinde ilk anda oluşan belirgin potansiyel düşüş, ohmik bir kaybı gösterir (Pandit ve diğ., 2017). Ohmik kayıp, bir iç direnç nedeniyle meydana geldiğinden, Ohm yasasına atıfta bulunarak IR düşüşü olarak adlandırılır. IR düşüşü, GCD testlerinde spesifik

kapasitans hesaplamalarında ihmal edilmesine rağmen, deşarj süresindeki değişiklik nedeniyle spesifik kapasitansı etkileyen bir faktördür. Bu sebeple, IR düşüşü en az olan numunenin, diğerlerinden daha iyi bir GCD performansı sergilediği düşünülür. Bununla birlikte, elektrokimyasal hücredeki akım yoğunluğunun artması ile IR düşüşü doğal olarak artmaktadır (Asfaw ve diğ., 2014; Moçoteguy ve diğ., 2013). Bu nedenle GCD performansları yorumlanırken, en düşük akım yoğunluğundaki eğriler dikkate alınır. En düşük akım yoğunluğu olan $1,75 \text{ Ag}^{-1}$ 'de Numune-1, Numune-2 ve Numune-3 için ölçülen IR düşüşleri sırasıyla 0,25 V, 0,20 V ve 0,32 V'tur. Şekil 4.7abc'de görülen GCD eğrilerinde, Numune-2'nin diğerlerinden daha düşük bir IR düşüşü gösterdiği fark edilmektedir. Numune1'in düşük akım yoğunluğunda uzun sürelerde şarj olması ve hızlı bir deşarj gerçekleştirmesi, daha düşük bir spesifik kapasitansa işarettir. Numune-3'ün ise düşük akım yoğunluğundaki yüksek ohmik kaybı, deşarj süresinin kısaldığını gösterir. Şekil 4.7d'de ise her üç numune için farklı akım yoğunluklarında ölçülen spesifik kapasitans değerleri gösterilmektedir. Burada Numune-2'nin uygulanan tüm akım yoğunluklarında diğer elektrot numunelerinden daha yüksek spesifik kapasitans gösterdiği görülmektedir. Spesifik kapasitans büyüklükleri açısından Numune-2'yi sırasıyla Numune-1 ve ardından Numune-3 takip eder. Numune-3, neredeyse tüm akım yoğunluklarında diğer iki numuneden daha düşük bir performans sergilemiştir. Numune-1, Numune-2 ve Numune-3'ün GCD testlerinde ulaşılan spesifik kapasitans değerleri, Eşitlik 2.7'deki matematiksel formülasyon kullanılarak hesaplanmıştır. Numune-1, Numune-2 ve Numune-3 için GCD testlerinden elde edilen spesifik kapasitans değerleri Çizelge 4.3'te sunulmuştur.

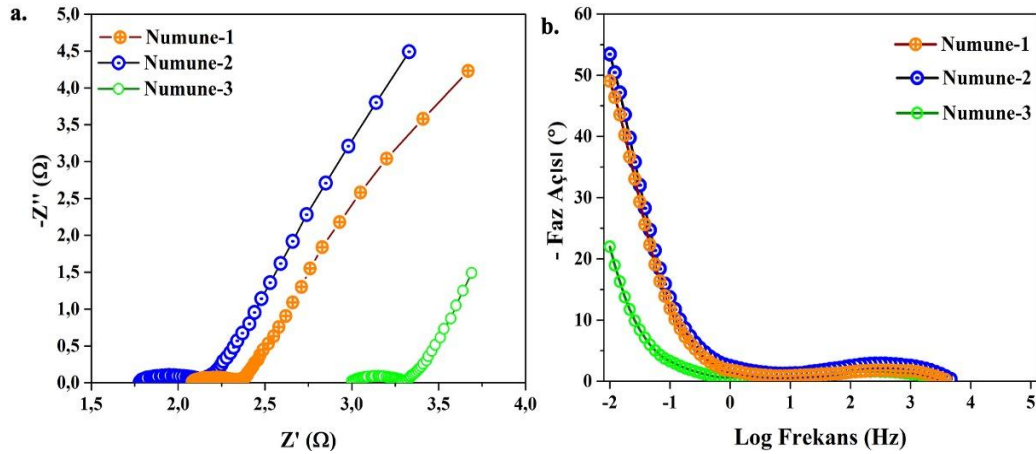
Çizelge 4.3'te gösterildiği üzere en düşük akım yoğunluğu olan $1,75 \text{ Ag}^{-1}$ 'de Numune-1, Numune-2 ve Numune-3'ün spesifik kapasitans değerleri sırasıyla $173,6 \text{ Fg}^{-1}$, $198,9 \text{ Fg}^{-1}$ ve $144,9 \text{ Fg}^{-1}$ olarak ölçülmüştür. GCD testi sonuçlarına göre Numune-2'nin diğer numunelerden daha yüksek spesifik kapasitans değerleri ve daha yüksek GCD performansı sergilediği anlaşılmıştır. Ayrıca elektrokimyasal performans açısından CV sonuçları da GCD sonuçlarını desteklemektedir.

Çizelge 4.3: Numune-1, Numune-2 ve Numune-3 için GCD testlerinden elde edilen spesifik kapasitans değerleri.

Akım yoğunluğu (Ag^{-1})	Spesifik Kapasitanslar (Fg^{-1})		
	Numune-1	Numune-2	Numune-3
1,75	173,6	198,9	144,9
2,00	163,4	190,1	119,4
2,25	156,8	188,0	105,3
2,50	145,0	180,3	88,7
2,75	133,1	169,9	74,8
3,00	123,3	158,4	63,9

4.1.2.4 EIS testleri

Konsantrasyona bağlı optimizasyon çalışmalarında, numunelerin yük transfer özelliklerini incelemek için 10^{-2} ila 10^5 Hz frekans aralığında ve 0,005 V genlik değerinde EIS testleri gerçekleştirilmiştir. EIS testleri sonucu elde edilen Numune-1, Numune-2 ve Numune-3'ün Nyquist ve Bode grafikleri Şekil 4.8'de gösterilmektedir.



Şekil 4.8 : Numune-1, Numune-2 ve Numune-3'ün Nyquist ve Bode grafikleri, a) Nyquist grafiği, b) Bode grafiği.

Şekil 4.8a'da, yüksek frekans bölgesinde görülen yarım daire şeklindeki bir yay ve düşük frekans bölgesinde yarım dairenin ucuna bitişik çizgi, süper kapasitörlerin Nyquist eğrilerinde görülen tipik bir şekildir ve kapasitif davranışı gösterir (Quek ve diğ., 2022). Yüksek frekansta Z' eksenindeki ilk kesişim noktası, çözelti direncine (R_s) karşılık gelir. R_s , elektrolit direncini, aktif malzemenin iç direncini ve aktif malzeme ile elektrolit arasındaki temas sırasında oluşan dirençleri temsil eder (Sinha ve Shirage, 2019). Yarım dairenin çapı, elektrot malzemesinin yük transfer direnci (R_{ct}) hakkında bilgi verir (Lou

ve Chen, 2015). Nyquist grafiği üzerinden Numune-1, Numune-2 ve Numune-3'ün R_s değerleri sırasıyla 2,08 Ω , 1,76 Ω ve 2,99 Ω olarak ölçölmüştür. Burada en Numune-2'nin diğerlerinden daha düşük bir R_s 'ye sahip olduğu görölmektedir. Numune-3 ise diğerlerinden daha yüksek bir R_s 'ye sahiptir. İç direncin düşük olması, gözenekliliğin bir göstergesi olarak kabul edilir. Numune-2 elektrotunun yüzeyindeki gözenek dağılımının elektrolit ile temas anında daha etkili bir ıslanabilirlik meydana getirdiği düşünölmektedir. Öte yandan Numune-1, Numune-2 ve Numune-3 için R_{ct} değerleri sırasıyla 0,27 Ω , 0,36 Ω ve 0,29 Ω olarak ölçölmüştür. Burada, en düşük R_{ct} değerini Numune-1 gösterirken, Numune-2 ise daha yüksek bir R_{ct} değerine sahiptir. Numune-2'nin daha düşük bir R_s ve daha yüksek bir R_{ct} 'ye sahip olmasının büyük oranda gözenek özelliklerinden kaynaklandığı düşünölmektedir, çünkü elektrot malzemesi içindeki gözeneklilik ile R_s ve R_{ct} arasında güçlü bir ilişki vardır. R_s değerinin azalması süperkapasitörler için tasarlanmış gözenekli elektrotlarda gözenekliliğin artan bir fonksiyonu olarak tanımlamıştır (Celzard ve diğ., 2002). Ayrıca, gözenekli elektrotlarda elektrolit iyonlarının dış yüzeyden elektrodun iç kısmına doğru hareket ettiği yol, elektrolit direncini ve dolayısıyla R_s 'yi etkilemektedir (Zhang, 2009). Bir diğer konu ise gözeneklerden akan iyonların temas anında bir iç dirence neden olmasıdır. Bu gözenek içi direnç (veya içsel gözenek direnci), yük transferi anında gözenek duvarlarında birikir ve doğrudan R_{ct} 'yi etkiler (Mendoza ve diğ., 2022). Buna dayanarak, Numune-2'de elde edilen daha yüksek R_{ct} , elektrolit ile etkileşim sağlayan daha yüksek gözeneklilik, daha fazla temas noktası ve bu geçirgenlik sırasında açığa çıkan daha yüksek gözenek içi direnç ile açıklanabilir. Şekil 4.8b, Numune-1, Numune-2 ve Numune-3'ün frekansa bağlı olarak faz açısı değişimlerini açıklayan Bode grafiğini göstermektedir. Bode grafiklerinde genellikle, düşük frekanslardaki faz açıları izlenir çünkü elektrot malzemeleri yüksek frekanslarda yüksek dirence sahiptir. Şekil 4.8b'deki Bode grafiğinde, Numune-1, Numune-2 ve Numune-3 için ölçölen (-) faz açısı değerleri sırasıyla 49,0°, 53,4° ve 22,0°'dir. Bu sonuca göre, Numune-2 diğerlerinden daha kapasitiftir ve onu Numune-1 takip etmektedir. Numune-3 ise diğerlerinden çok daha düşük bir kapasitif davranış göstermiştir.

4.2 W₁₈O₄₉'un Sıcaklıkla Bağlı Optimizasyonu

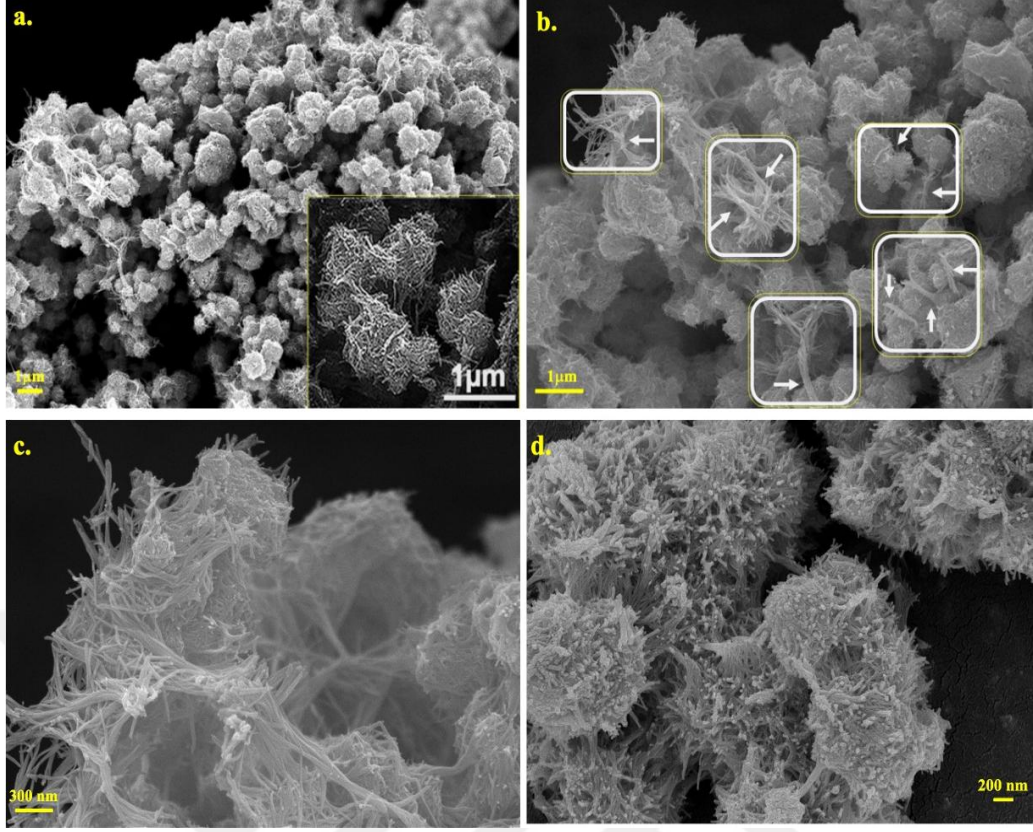
W₁₈O₄₉ bileşiminde sentezlenen numunelerin sıcaklığa bağlı optimizasyonunun gerçekleştirilmesi için Çizelge 3.2'de sunulmuş olan madde miktarları ve solvotermal koşullar kullanılarak hazırlanan Numune-2 ve Numune-4 üzerinde SEM, XRD, FTIR ve BET karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Numunelerin elektrokimyasal özellikleri ise Numune-2 ve Numune-4 elektrotları kullanılarak yürütülen CV, GCD ve EIS testleri ile ölçülmüştür.

4.2.1 Farklı sıcaklıklarda sentezlenen W₁₈O₄₉ numunelerinin karakterizasyonu

4.2.1.1 SEM karakterizasyonları

Numune-2 ve Numune-4'ün sıcaklığa bağlı optimizasyon çalışmalarında, uygulanan sentez sıcaklığındaki değişimin etkileri ilk olarak morfolojik yapı üzerinden analiz edilmiştir. Numune-2 ve Numune-4'ün SEM analizlerinden elde edilen farklı büyütme oranlarındaki görüntüler Şekil 4.9'da sunulmuştur.

Şekil 4.9'da Numune-2 ve Numune-4'ün farklı büyütme oranlarında elde edilen SEM görüntüleri görülmektedir. İlk olarak Şekil 4.9a incelendiğinde, Numune-4'ün Numune-2'ye kıyasla sentez sıcaklığı 40°C daha düşük tutulmasına rağmen, 3D morfolojide içi boş küreler oluşturabildiği görülmektedir. W₁₈O₁₉'un morfolojik oluşumu bir faz dönüşümü ve indirgeme süreci içerdiğinden, büyüme mekanizması ilk aşamada öncül çözeltideki çekirdeklerden nanoçubukların oluşumunu, ikinci aşamada nanoçubuklardan küresel demetlerin oluşumunu takip eder (Sinha ve Shirage, 2019). Şekil 4.9a'da küresel morfolojinin baskın olduğu görülse de, Şekil 4.9b incelendiğinde yapıda farklı morfolojik tiplerin varlığı dikkat çekmektedir. Şekil 4.9b'de oklarla işaretlenmiş kısımlarda bazı nanoçubukların küresel oluşuma katılmadığı ve daha kalın 1D nanoçubuklar oluşturduğu görülmektedir. Bu durum, düşük sıcaklığın etkisiyle bazı kısımlarda morfolojik gelişimin eksik ya da yarım kaldığını ve devam eden bir indirgeme süreci olduğunu ifade eder.

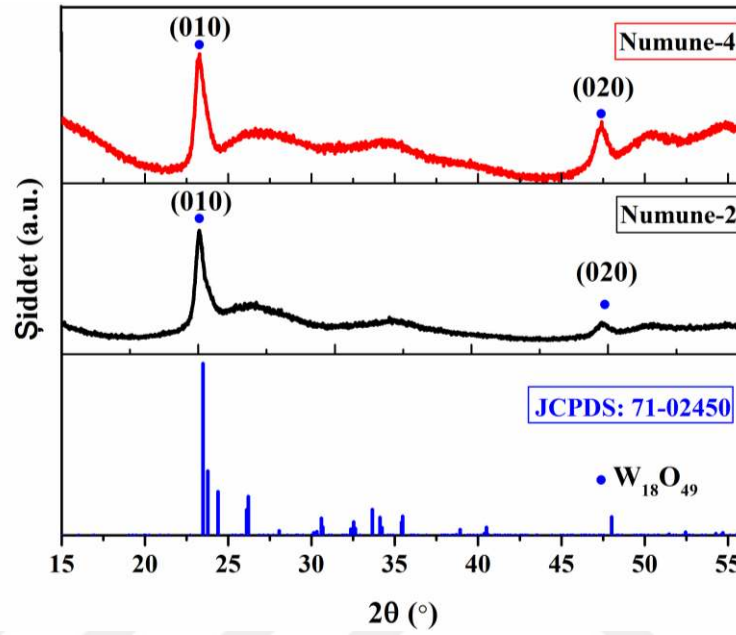


Şekil 4.9 : Numune-2 ve Numune-4'ün SEM analizlerinden elde edilen farklı büyütme oranlarındaki görüntüler, **a)** Numune-4, 5.00 KX, **b)** Numune-4, 10.00 KX, **c)** Numune-4, 25.00 KX, **d)** Numune-2, 20.00 KX.

Bununla birlikte, Şekil 4.9c'de verilen 25.00 KX oranında büyütülmüş götüntüde, daha ince ve seyrek nanoçubukların nanofiberleri andıran kesitler oluşturduğu görülmektedir. $W_{18}O_{19}$ 'un morfolojik oluşumu anizotropik olarak meydana geldiğinden, düşük bir sentez sıcaklığının etkisiyle erken aşamalarda kalmış bir indirgeme durumu, yapıda 1D nanoçubuklar veya nanofiber benzeri yapılar oluşturabilirken, daha sonraki aşamalarda tam bir indirgeme olmasa bile küresel yapıları oluşturma eğiliminin devam ettiği bilinmektedir (Frey ve diğ., 2001). Şekil 4.9d'de ise, Şekil 4.9c'deki görüntü ile benzer bir büyütme oranına sahip Numune-2 görüntüsü sunulmuştur. Burada, Numune-2'nin "urchin like" olarak bilinen deniz kestanesi motifinde oluştuğu görülmektedir. Ayrıca, Şekil 4.9c'de ve Şekil 4.9d kıyaslandığında, benzer büyütme oranında elde edilen iki görüntünün sentez sıcaklıklarındaki farklılığa bağlı olarak morfolojik açıdan ne denli değişebileceği açık şekilde ayırt edilebilmektedir.

4.2.1.2 XRD karakterizasyonları

$W_{18}O_{49}$ esaslı numunelerin sıcaklığa bağlı optimizasyon çalışmalarında, sentez sıcaklığının kristallografik özellikler üzerindeki etkisinin incelenmesi için XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Numune-2 ve Numune-4'e ait X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.10'da gösterilmektedir.



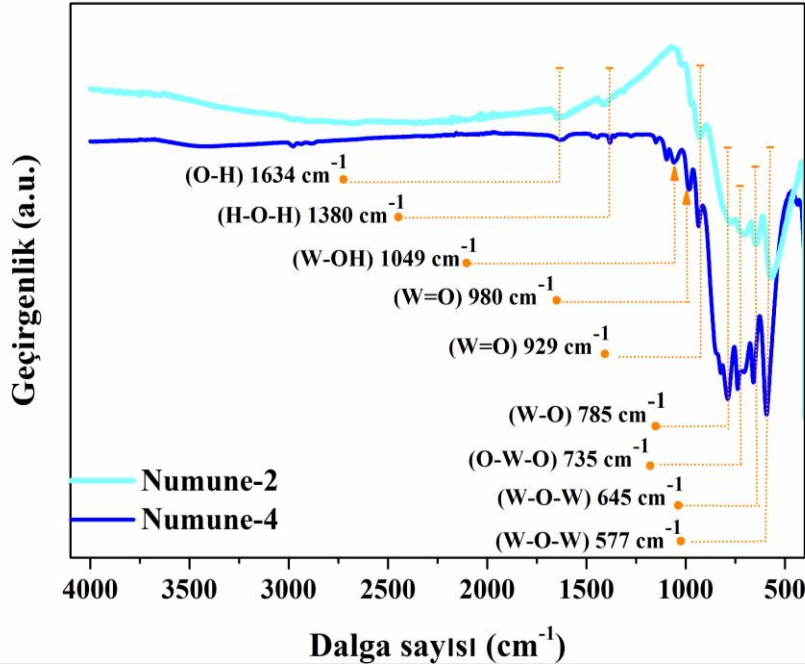
Şekil 4.10 : Numune-2 ve Numune-4'e ait X-ışını kırınım desenleri.

Şekil 4.10 'da Numune-2 ve Numune-4'e ait X-ışını kırınım desenleri görülmektedir. Her iki numunenin kırınım desenleri #JCPDS 71-02450 verileriyle tutarlıdır ve literatürdeki $W_{18}O_{49}$ 'un monoklinik fazına ait X-ışını kırınım desenleri ile örtüşmektedir (Li ve diğ., 2024; Ying ve diğ., 2019; Fang ve diğ., 2017). Kırınım desenlerinde monoklinik $W_{18}O_{49}$ bileşimlerinde ortaya yüksek ve düşük yoğunluklu iki karakteristik pik görülmektedir. Her iki numunede de 23,34°'de keskinleşen yüksek yoğunluklu pik (010) düzlemine atfedilirken, Numune-2 için 47,54°'de ve Numune-4 için ise 47,38°'de ortaya çıkan düşük yoğunluklu pikler monoklinik $W_{18}O_{49}$ 'un (020) düzlemine atfedilmiştir (Liu ve diğ., 2022; Shang ve diğ., 2020; Zhao ve diğ., 2019). Numune-4'e ait X-ışını kırınım deseninde sentez sıcaklık değişime bağlı olarak faz değişimi gerçekleşmesi muhtemel görünse de, bu etki sadece morfolojik değişimle sınırlı kalmış ve numunenin kristal faz özellikleri monoklinik $W_{18}O_{49}$ yapısını doğrulamıştır. Bununla birlikte, Numune-4'ün (020) düzlemine atfedilen küçük pikindeki kayma sebebinin, Numune-4'ün nispeten karışık bir morfolojide

ortaya çıkmasından ve boyutsal özelliklerinde meydana gelen farklılaşmadan kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.2.1.3 FTIR karakterizasyonları

$W_{18}O_{49}$ 'un sıcaklığa bağlı optimizasyon çalışmalarında kimyasal bağ özelliklerinin incelenmesi için FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Numune-2 ve Numune-4'ün FTIR spektrumları Şekil 4.11'de gösterilmektedir.



Şekil 4.11 : Numune-2 ve Numune-4'ün FTIR spektrumları.

Şekil 4.11'de Numune-2 ve Numune-4'ün 4000-500 cm^{-1} dalga boyları arasındaki FTIR spektrumları görülmektedir. İlk olarak her iki numunede 1634 ve 1380 cm^{-1} 'de görülen düşük yoğunluklu pikler, bileşiğin ihtiva ettiği nemden kaynaklanan O-H ve H-O-H bağlarının düzlem içi eğilme titreşimine atfedilmektedir (Kumar ve Mohanta, 2011). 1049 cm^{-1} dalga boyunda görülen ve Numune-4'te daha belirgin şekilde ortaya çıkan düşük yoğunluklu pik, tungstenin hidroksi grupları ile kurduğu W-OH bağlanmasına atfedilmiştir (Famili ve diğ., 2020). W=O çift bağının gerilme titreşiminden kaynaklanan 929 cm^{-1} 'deki pikler her iki numunede de ortak olarak görülürken, Numune-4'te 980 cm^{-1} 'de bir pik daha vermiştir (Zhao ve diğ., 2023; Lu ve diğ., 2018; Patra ve diğ., 2004). Her iki numune için 785 cm^{-1} 'de gözlemlenen pikler W-O bağının gerilme titreşimine atfedilmiştir (Zhao ve diğ., 2019). 735 cm^{-1} 'de ortaya çıkan

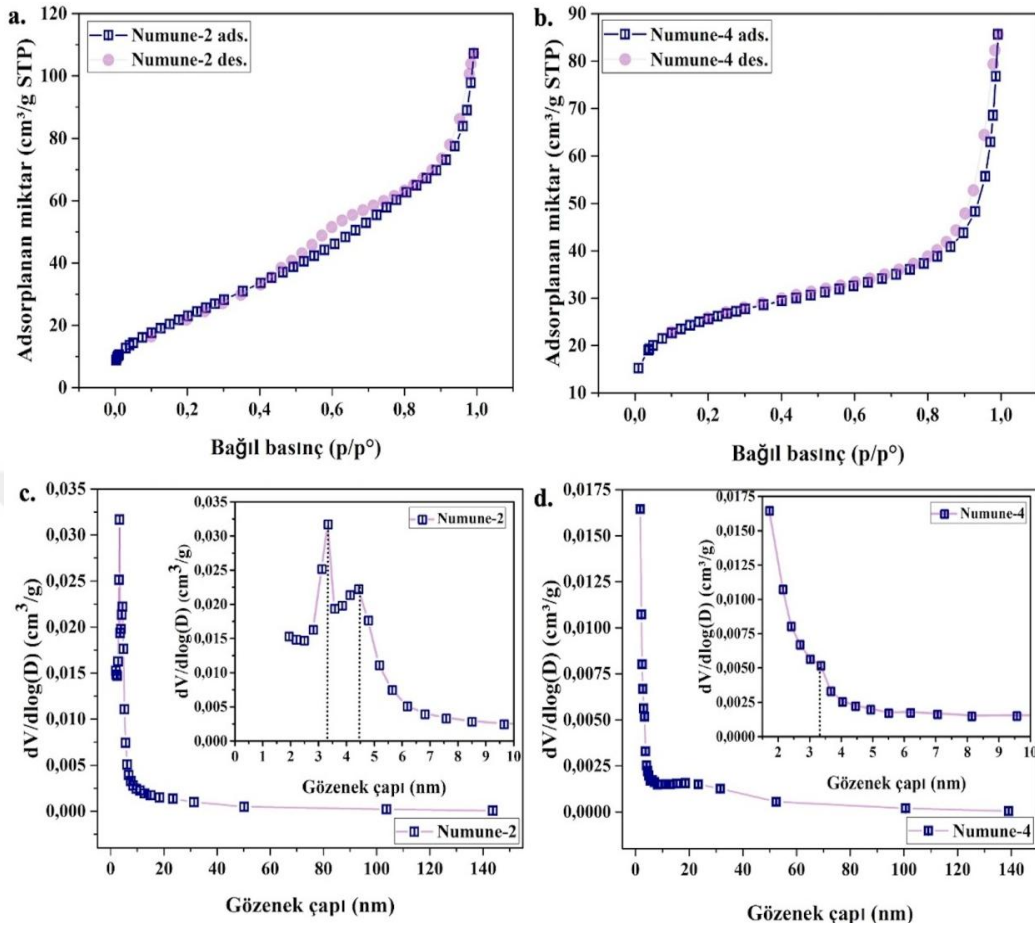
pikler, O-W-O bağının gerilme titreşimlerini temsil ederken, 645 cm^{-1} ve 577 cm^{-1} 'de görülen pikler, W-O-W bağlanmasının gerilme titreşimlerini temsil etmektedir (Shang ve diğ., 2020). Her iki numunede de öncü kalıntılara veya safsızlıklara rastlanmamıştır.

4.2.1.4 BET karakterizasyonları

Sıcaklığa bağlı optimizasyon çalışmalarında Numune-2 ve Numune-4'ün spesifik yüzey alanlarının ölçülmesi ve gözenek özelliklerinin araştırılması amacıyla BET analizleri gerçekleştirilmiştir. BET analizinden elde edilen veriler doğrultusunda öncelikle Numune-2 ve Numune-4'ün spesifik yüzey alanları sırasıyla $91,79\text{ m}^2/\text{g}$ ve $58,03\text{ m}^2/\text{g}$ olarak ölçülmüştür. Buna göre, sentez sıcaklığının $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ düşürülmesi ile daha düşük sıcaklıkta sentezlenen Numune-4'ün, Numune-2'ye kıyasla daha düşük bir spesifik yüzey alanına sahip olduğu anlaşılmaktadır. Bu sonuç, sentez sırasında uygun bir sıcaklık kullanmanın numunelerin spesifik yüzey alanını etkilediğini doğrulamaktadır. Bununla birlikte, Numune-2 ve Numune-4'ün BET analizi sonuçlarından ulaşılan ortalama partikül boyutu değerlerinde de önemli bir boyutsal farklılık ortaya çıkmış, ve bu değerler sırasıyla $65,36\text{ nm}$ ve $103,39\text{ nm}$ olarak elde edilmiştir. Sonuçlara göre, düşük sıcaklıkta sentezlenen Numune-4, Numune-2'ye kıyasla oldukça büyük bir partikül boyutu sergilemiştir. Bu durum, düşük sentez sıcaklığında yavaşlayan reaksiyon kinetiği nedeniyle çekirdeklenme anında çözeltide daha yavaş büyüyen kısımların daha erken büyümüş parçalara tutunması ve bunun sonucunda hem karışık bir morfolojiye hem de daha büyük partikül boyutlarına yol açması durumu ile açıklanabilmektedir (Wu ve diğ., 2022).

Sıcaklığa bağlı optimizasyon çalışmalarında sentezlenen Numune-2 ve Numune-4'ün gözenek özelliklerinin belirlenmesi amacıyla, BET analizi sonucuna göre N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi elde edilmiştir. Çalışmada, bağıl basınç (p/p^0) altında numune yüzeyinde adsorbe olan ve desorbe edilen gaz miktarları üzerinden gözenek tipleri ve özellikleri değerlendirilmiştir. Bununla birlikte oluşturulan gözenek boyutu dağılımları, BJH metodu üzerinden desorpsiyon verileri aracılığıyla analiz edilmiştir. Farklı sıcaklıklarda sentezlenen $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$

numunelerinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyutu dağılım grafikleri Şekil 4.12'de sunulmuştur.



Şekil 4.12 : Farklı sıcaklıklarda sentezlenen $W_{18}O_{49}$ numunelerinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyutu dağılımları, **a)** Numune-2'ye ait izoterm, **b)** Numune-4'e ait izoterm, **c)** Numune-2 için gözenek dağılımı, **d)** Numune-4 için gözenek dağılımı.

Şekil 4.12'de, farklı sıcaklıklarda sentezlenen $W_{18}O_{49}$ numunelerinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyutu dağılımları gösterilmektedir. Şekil 4.12ab'deki izoterm incelenildiğinde, izoterm şekillerinin tip IV'e göre oluştuğu görülmektedir. Tip IV izotermi genellikle mikro ve mezogözenekli yapılar için karakteristiktir (Bardestani ve diğ., 2019). Mezogözenekli yapılarda gözenek boyutu dağılımı 2 ila 50 nm arasında görülürken, mikrogözenekli yapılarda ≥ 2 nm ve makrogözenekli yapıların ≥ 50 nm olarak görülür (Thananukul ve diğ., 2021). Gözenekli katılar mikro, mezo makro büyüklüklerde oluşabildiği gibi, mikro/mezo, mezo/makro veya üçlü oluşumlar gibi karışık boyutlarda da oluşabilir (Mendoza ve diğ., 2022).

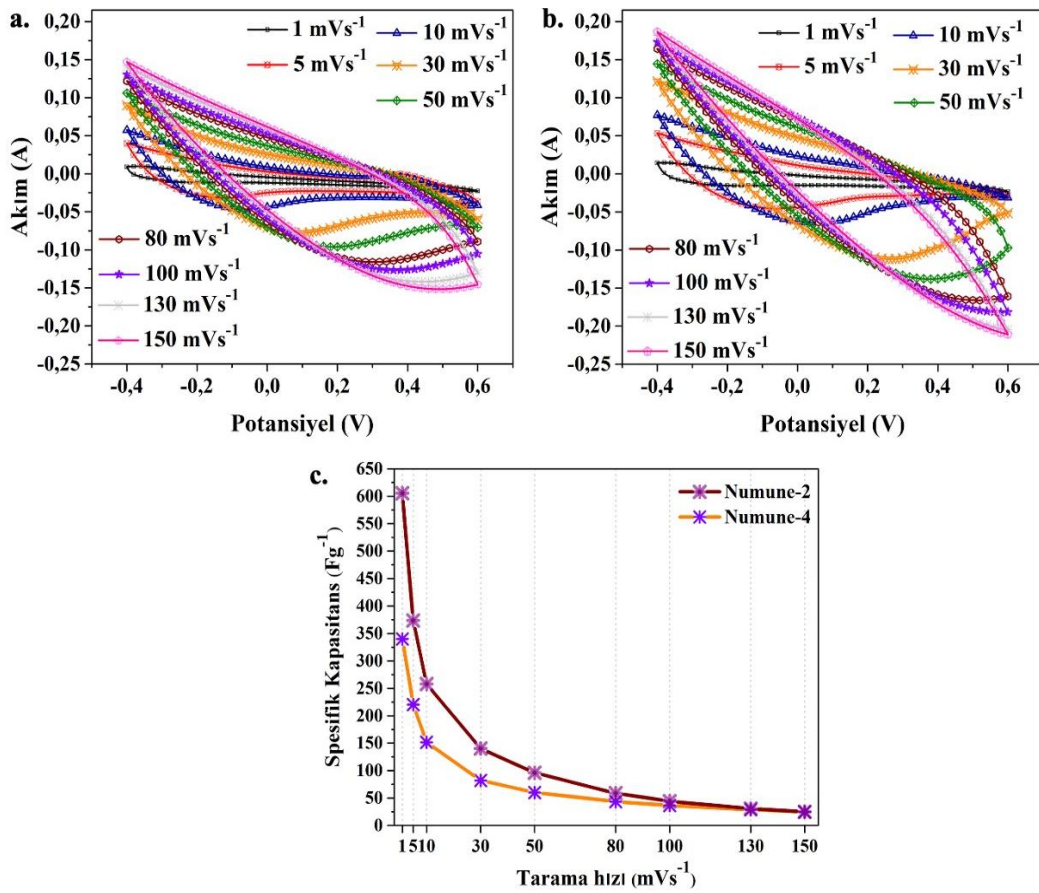
N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, adsorpsiyon ve desorpsiyon sırasında belirgin bir histerezis döngüsü göstermektedir. Bu histerezis, adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrileri arasında bir fark oluşmasıyla ortaya çıkar. Bu fark, H1, H2, H3 ve H4 tipi olmak üzere IUPAC tarafından sınıflandırılmıştır. Şekil 4.12a'da verilen Numune-2'nin izotermi H3 ve H4 tipi histerezisler bir arada görülürken, Şekil 4.12b'de verilen Numune-4'ün izotermi daha az belirgin şekilde H4 histerezis döngüsünün olduğu fark edilmiştir.

Şekil 4.12cd'de sırasıyla Numune-2 ve Numune-4'e ait gözenek boyutu dağılımları ve grafikler içerisinde 1-10 nm gözenek çapları arasında bu dağılımın büyütülmüş bir versiyonu gösterilmektedir. Gözenek boyutu dağılımı grafiklerinde, $dV/d\log(D)$ olarak ifade edilen eksen, literatüre uygun formatta bir gösterim şekli olarak matematiksel bir ifade üzerinden gösterilmiştir ve BJH desorpsiyon verilerinden elde edilen kümülatif gözenek hacmine karşılık gelmektedir. Şekil 4.12c'deki Numune-2'ye ait gözenek boyutu dağılımı incelendiğinde, gözenek büyüklüklerinin 3,35 nm ve 4,5 nm olmak üzere iki farklı bölgede yoğunlaştığı ve bu yoğunlaşmanın H4 ve H3 histerezisin bir arada bulunması sebebiyle iki farklı geometrik şekilde oluşmuş gözeneklerin varlığı ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Şekil 4.12d'deki Numune-4'e ait gözenek dağılımı incelendiğinde ise, gözenek çapının yaklaşık olarak 3,35 nm'de yoğunlaştığı ve bu yoğunlaşmanın Numune-4'e ait izotermde görülen H4 tipi histerezis döngüsü ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Öte yandan Numune-4'te, 3,35 nm gözenek boyutunda yoğunlaşan gözeneklerin, Numune-2'ye kıyasla oldukça düşük bir hacim kapladığı ve Numune-2'nin aksine Numune-4'te 10 nm ile 50 nm aralığındaki boyutlarda hacim artışı meydana geldiği görülmektedir. Bu da Numune-4'ün daha geniş fakat sayıca az bir gözeneklilik gösterdiğini, Numune-2'nin ise daha küçük ve çok sayıda bağlantılı gözenekten oluşan bir gözenek özelliği sergilediğini ortaya koymaktadır. Ayrıca bu sonuçlar, Numune-2 ve Numune-4'ten elde edilen spesifik yüzey alanı değerleri ile tutarlıdır.

4.2.2 Farklı sıcaklıklarda sentezlenen $W_{18}O_{49}$ numunelerinin elektrokimyasal karakterizasyonları

4.2.2.1 CV Testleri

Sıcaklığa bağlı optimizasyon çalışmalarında, $W_{18}O_{49}$ numunelerinin CV performanslarının belirlenmesi için 1 ile 150 mVs^{-1} arasındaki farklı tarama hızları ve (-0,4 $\approx$ 0,6) potansiyel penceresi kullanılarak CV testleri gerçekleştirilmiştir. Numune-2 ve Numune-4'ün CV voltamogramları ve farklı tarama hızlarında ölçülen spesifik kapasitansları Şekil 4.13'te sunulmuştur.



Şekil 4.13 : Numune-2 ve Numune-4'ün CV voltamogramları ve farklı tarama hızlarında ölçülen spesifik kapasitansları, **a)** Numune-4, **b)** Numune-2, **c)** Numunelerin farklı tarama hızlarındaki spesifik kapasitansları.

Şekil 4.13ab'de görülen Numune-4 ve Numune-2'ye ait CV voltamogramları incelendiğinde pseudokapasitif elektrot malzemelerinin karakteristik eğrileri olan dikdörtgenden sapmış şekiller görülmektedir (Schötz ve diğ., 2022). Bununla birlikte tarama hızı arttıkça, CV eğrilerinin bozuk dikdörtgen şekli, neredeyse eliptik hale gelme eğilimindedir. Bu sebeple düşük tarama

hızlarındaki CV eğrilerinin alanları gözetilerek, Numune-2'nin Numune-4'ten daha geniş döngüsel alanlara sahip olduğu rahatlıkla söylenebilir. Öte yandan Şekil 4.13c'de ise Numune-2 ve Numune-4'ün farklı tarama hızlarında ölçülen spesifik kapasitans değerleri görülmektedir. Burada özellikle düşük tarama hızlarında Numune-2'nin Numune-4'ten daha yüksek, spesifik kapasitanslara sahip olduğu görülmektedir. Numune-2 ve Numune-4'ün CV eğrilerinden ölçülen spesifik kapasitanslar değerleri, Eşitlik 2.6 kullanılarak hesaplanmıştır ve tüm tarama hızları için elde edilen sonuçlar ayrıntılı olarak Çizelge 4.4'te sunulmuştur.

Çizelge 4.4: Numune-2 ve Numune-4'ün CV eğrilen ölçülen spesifik kapasitans değerleri.

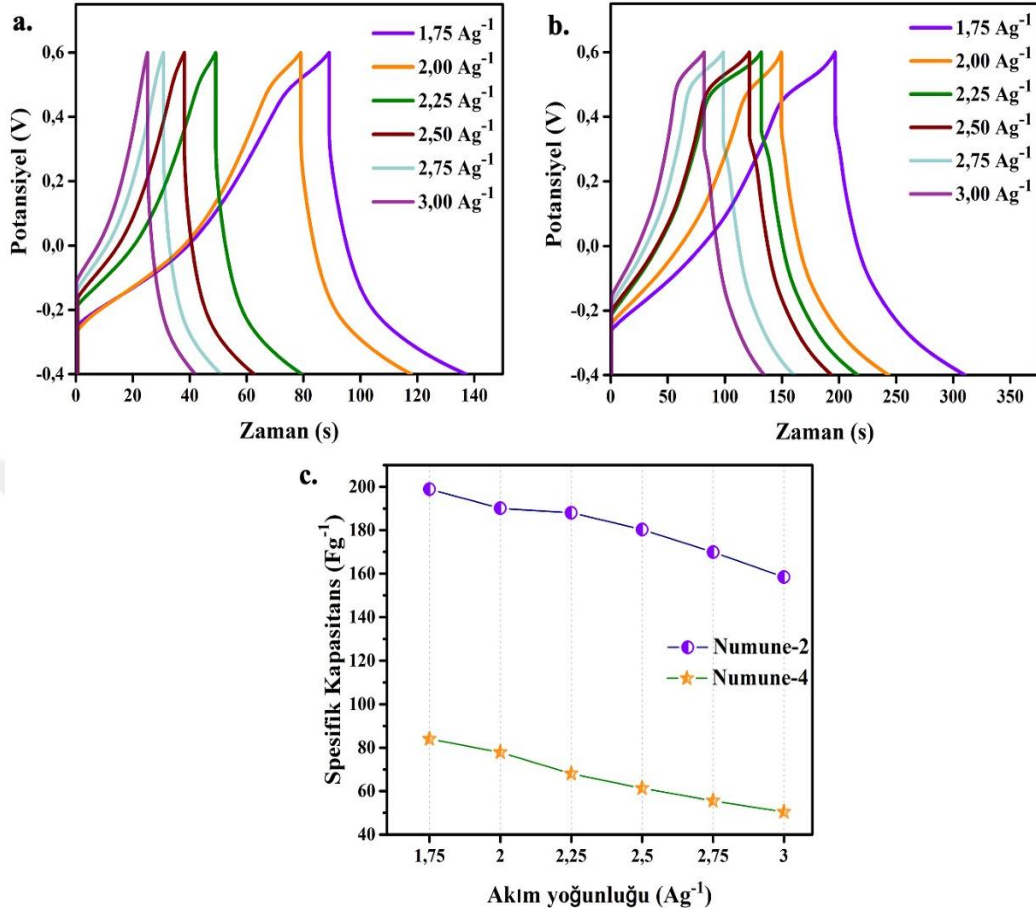
Tarama hızı (mVs^{-1})	Spesifik Kapasitanslar (Fg^{-1})	
	Numune-2	Numune-4
1	605,6	339,9
5	373,6	220,5
10	257,8	151,8
30	140,4	82,3
50	96,2	60,1
80	58,8	43,5
100	44,2	36,5
130	30,8	28,8
150	25,1	24,9

Çizelge 4.4'te incelendiğinde, en yüksek spesifik kapasitans değerlerinin en düşük tarama hızında yani 1 mVs^{-1} 'de kaydedildiği görülmektedir. Numune-2 ve Numune-4'ün 1 mVs^{-1} 'deki spesifik kapasitansları sırasıyla $605,6 \text{ Fg}^{-1}$ ve $339,9 \text{ Fg}^{-1}$ 'dir. Buna göre Numune-2, Numune-4'ün neredeyse iki katı kadar daha yüksek bir performans göstermiştir. Diğer taraftan, tarama hızındaki artışa bağlı olarak hesaplanan spesifik kapasitans değerlerinde düzenli bir azalma olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, yüksek tarama hızlarının elektrolit iyonları ile elektrot yüzeyi arasındaki etkileşimi sınırlandırmasıdır (Le Luu ve diğ., 2017).

4.2.2.2 GCD Testleri

Sıcaklığa bağlı optimizasyon çalışmaları kapsamında $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ esaslı elektrotların şarj-deşarj özelliklerini incelemek için GCD testleri yürütülmüştür. Testler sırasında potansiyel aralık $(-0,4 \approx 0,6)$ değerleri arasında kullanılmış, akım yoğunluğu ise $1,75$ ila $3,00 \text{ Ag}^{-1}$ arasında değişen farklı değerlerde

uygulanmıştır. Numune-4 ve Numune-2'nin GCD eğrileri ve akım yoğunluğuna bağlı olarak değişen spesifik kapasitans değerleri Şekil 4.14'te sunulmuştur.



Şekil 4.14 : Numune-4 ve Numune-2'nin GCD eğrileri ve akım yoğunluğuna bağlı olarak değişen spesifik kapasitans değerleri, **a)** Numune-4, **b)** Numune-2, **c)** Farklı akım yoğunluklarında ölçülen spesifik kapasitanslar.

Numune-4 ve Numune-2'nin Şekil 4.14ab'de görülen GCD eğrileri, voltaj platolarını andıran bir görüntüde ve üçgensellikten sapmış şekilde oluşmuştur. Bu tip eğriler, pseudokapasitörlerde yüzey redoks reaksiyonları sırasında ortaya çıkan karakteristik görüntülerdir (Chodankar ve diğ., 2020). Numune-4 ve Numune-2'nin GCD eğrileri karşılaştırıldığında, Numune-4'ün, uygulanan tüm akım yoğunluklarında şarj-deşarj döngülerini daha kısadeşarj sürelerinde tamamlamış olduğu görülmektedir. Daha önce Eşitlik 2.7'de verilen matematiksel formülde de belirtildiği üzere,deşarj süreleri ile şarj-deşarj kapasitansları arasında doğrusal bir ilişki vardır. Bu sebeple, GCD eğrileri üzerinden yapılan yorumlamalarda, sabit akım yoğunluklarında daha uzun birdeşarj süresi daha yüksek bir spesifik kapasitans anlamına gelmektedir. Ayrıca,

Numune-4'te fark edilen yüksek ohmik kayıplar da, Numune-4'ün Numune-2'ye kıyasla daha az bir spesifik kapasitansa sahip olduğunu göstermektedir (Asfaw ve diğ., 2014). Şekil 4.14ab'de verilen grafikler üzerinden, Numune-4 ve Numune-2'nin ohmik kayıpları $1,75 \text{ Ag}^{-1}$ akım yoğunluğunda sırasıyla 0,26 V ve 0,20 V olarak ölçülmüştür. Ohmik kayıplar, elektrokimyasal etkileşim anında sistemdeki iç direnç nedeniyle meydana geldiğinden, daha yüksek bir Ohmik kayıp daha yüksek bir iç direnci, daha düşük bir Ohmik kayıp ise daha düşük bir iç direnci göstermektedir. Bu sebeple, Numune-4'ün Numune-2'ye kıyasla daha yüksek bir iç dirence sahip olduğunu söylemek mümkündür. Şekil 4.14c'de ise Numune-2 ve Numune-4'ün $1,75 \text{ Ag}^{-1}$ ile $3,00 \text{ Ag}^{-1}$ arasında değişen çeşitli akım yoğunlukları altında ölçülen spesifik kapasitans değerleri gösterilmiştir. Grafikte görüldüğü üzere, Numune-2'de ölçülen spesifik kapasitans değerleri tüm akım yoğunluklarında Numune-4'ten daha yüksektir. GCD testlerinde, uygulanan tüm akım yoğunlukları için Numune-2 ve Numune-4'ün spesifik kapasitans değerleri, Eşitlik 2.7'de verilmiş olan matematiksel formülasyon kullanılarak hesaplanmıştır ve elde edilen sonuçlar detaylı şekilde Çizelge 4.5'te sunulmuştur.

Çizelge 4.5: GCD testlerinde uygulanan tüm akım yoğunlukları için Numune-2 ve Numune-4'ün spesifik kapasitans değerleri.

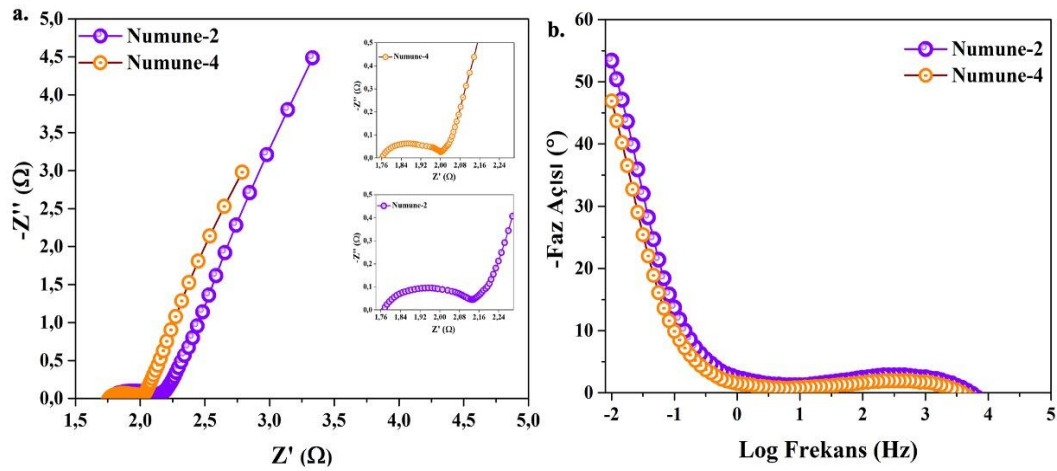
Akım yoğunluğu (Ag^{-1})	Spesifik Kapasitanslar (Fg^{-1})	
	Numune-2	Numune-4
1,75	198,9	84,0
2,00	190,1	77,8
2,25	188,0	68,0
2,50	180,3	61,3
2,75	169,9	55,5
3,00	158,4	50,4

Çizelge 4.5'te sunulduğu üzere, en düşük akım yoğunluğu olan $1,75 \text{ Ag}^{-1}$ 'de Numune-2 ve Numune-4'ün spesifik kapasitansları sırasıyla $198,9 \text{ Fg}^{-1}$ ve $84,0 \text{ Fg}^{-1}$ olarak ölçülmüştür. Sentez sıcaklığının etkisiyle değişen morfolojik yapı ve boyutsal özellikler spesifik kapasitanslar üzerinde bariz bir etkiye sahiptir. Tüm koşullar eşit tutularak 150°C sıcaklıkta sentezlenen Numune-4, 200°C sıcaklıkta sentezlenen Numune-2'ye kıyasla $1,75 \text{ Ag}^{-1}$ akım yoğunluğunda neredeyse iki buçuk kat daha düşük bir şarj-deşarj kapasitansı göstermiştir. Üstelik, diğer akım yoğunluklarındaki spesifik kapasitans değerleri karşılaştırıldığında da Numune-4'ün yaklaşık iki buçuk veya üç kat daha düşük

performans sergilediği ortaya çıkmıştır. Ayrıca, elde edilen spesifik kapasitanslar açısından CV sonuçları da GCD sonuçlarını desteklemektedir.

4.2.2.3 EIS Testleri

Sıcaklığa bağlı optimizasyon çalışmalarında, Numune-2 ve Numune-4'ün yük transfer özelliklerinin araştırılması için EIS testleri gerçekleştirilmiştir. Testlerde frekans aralığı 10^{-2} ila 10^5 Hz arasında uygulanmış ve genlik değeri 0,005 V'ta tutulmuştur. EIS testleri sonucunda Numune-2 ve Numune-4'ten elde edilen Nyquist ve Bode diyagramları Şekil 4.15'te verilmiştir.



Şekil 4.15 : EIS testleri sonucunda Numune-2 ve Numune-4'ten elde edilen Nyquist ve Bode diyagramları, **a)** Nyquist diyagramı, **b)** Bode diyagramı.

Şekil 4.15a'da, Numune-4 ve Numune-2'nin Nyquist diyagramları görülmektedir, grafiğin iç kısmında ise Nyquist eğrilerinde başlangıçta oluşan yarım dairenin numunelerde ortaya çıkan görüntüleri büyütülerek gösterilmiştir. Yüksek frekans bölgesinde oluşan yarım daireler, numunelerin R_s ve R_{ct} değerleri hakkında bilgi vermektedir. R_s , elektrot ile elektrolit etkileşimi sırasında ortaya çıkan toplam iç dirençtir ve Z' eksenindeki ilk kesişim noktası üzerinden değerlendirilir (Sinha ve Shirage, 2019). R_{ct} , bu etkileşimde ortaya çıkan yük transfer direncidir ve Nyquist diyagramında görülen yarım dairenin çapı ölçülerek belirlenir (Lou ve Chen, 2015). Yarım dairenin ucuna bitişik dikey çizgi ise süperkapasitörlerin Nyquist diyagramlarında ortaya çıkan karakteristik bir şekildir ve elektrot malzemesinin kapasitif davranışını göstermektedir (Quek ve diğ., 2022). Şekil 4.15a'da sunulan Nyquist diyagramı üzerinden Numune-2 ve Numune-4'ün R_s değerleri sırasıyla 1,76 Ω büyüklükte

eşit olarak ölçülmüştür. Yük transfer dirençlerinin ise sırasıyla 0,24 Ω ve 0,36 Ω olduğu görülmüştür. Numunelerin R_s değerlerinin eş olması, benzer bir çözelti direnciyle karşılaştıklarını gösterir ve bu nedenle yük transfer özelliklerinin R_{ct} değerleri üzerinden değerlendirmesi, aralarındaki farkı daha iyi açıklayacaktır. Numunelerin neredeyse eş R_s değerleri göstermelerine rağmen Numune-4'ün yük transfer direncinin daha düşük olması, yüzeyde daha az yük transferi olduğu anlamı taşır. Bu da yük transferi anında iyonların temas ettiği daha az sayıda gözenekten kaynaklanır. Çünkü, mezogözenekli malzemelerde, temas anında gözenek duvarlarında direnç birikir ve daha fazla sayıda gözenekle temas edildiğinde bir tarafta daha yüksek oranda yük depolama meydana gelirken, bir tarafta yük transfer direncinin arttığı görülür (Mendoza ve diğ., 2022). Şekil 4.15b'de ise Numune-2 ve Numune-4'ün Bode diyagramları görülmektedir. Burada frekansa bağlı olarak faz açısı değişimleri incelendiğinde, Numune-2'in 53,4°'lik (-) faz açısı değeri ile Numune-4'ten daha kapasitif davrandığı görülürken, Numune-4'ün ise 46,9°'lik faz açısıyla daha az kapasitif özellik taşıdığı belirlenmiştir. Pseudokapasitif malzemeler tek başına sadece kapasitif ya da sadece faradaik olmadığından, elektrot malzemelerinin her iki özellikteki davranışı analiz edilerek hem kapasitif hem de faradaik alanda iyi özellikler göstermesi beklenir. Numune-2'nin R_{ct} sonucu, daha faradaik bir davranışın etkisini gösterirken, (-) faz açısı değeri ise aynı anda sağladığı daha kapasitif bir karakteri ortaya koymaktadır.

4.3 $W_{18}O_{49}$ 'un Süreye Bağlı Optimizasyonu

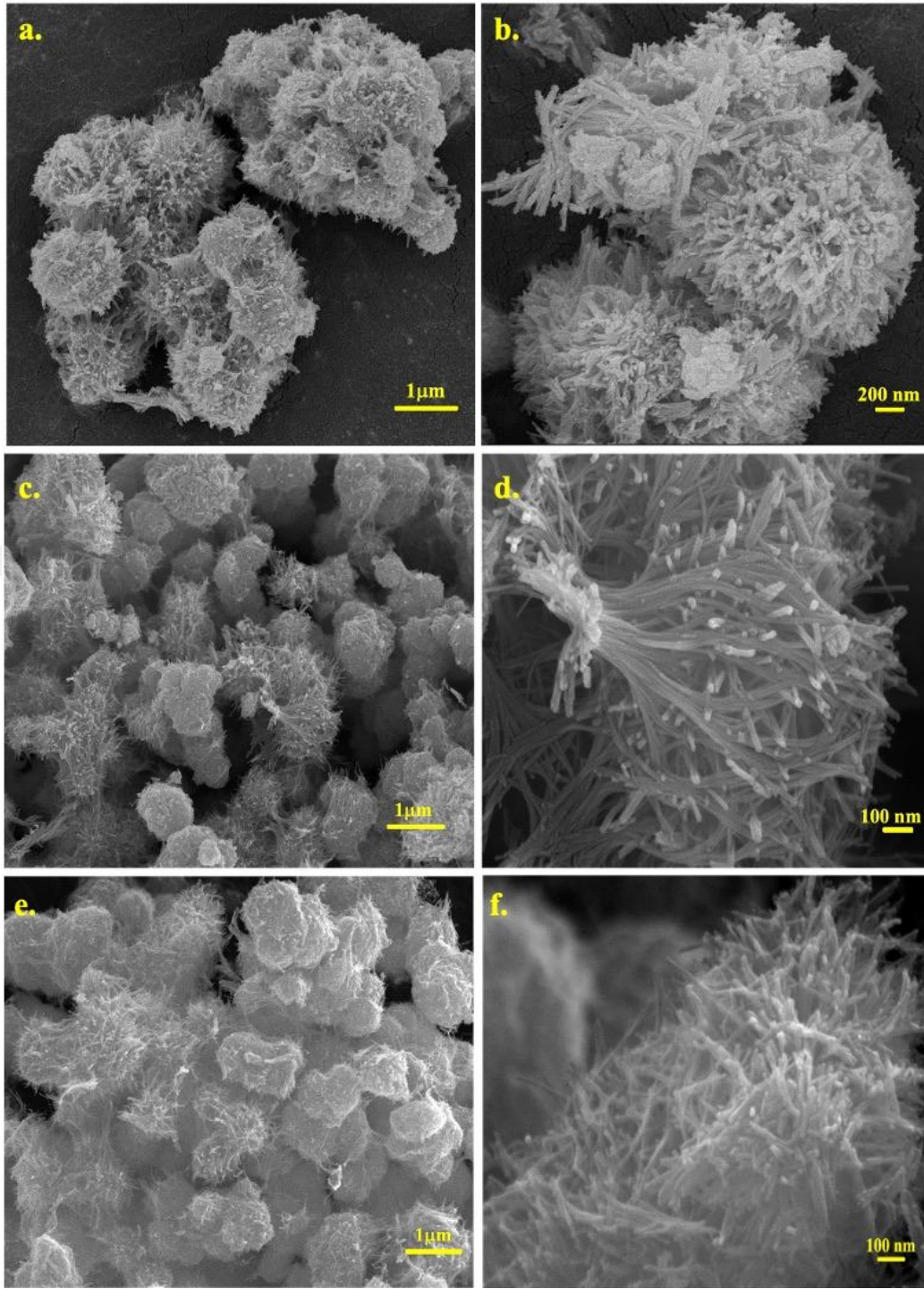
$W_{18}O_{49}$ bileşiminde ve Çizelge 3.2'de verilen madde miktarları ve solvotermal koşullara uygun olarak hazırlanan Numune-2, Numune-5 ve Numune-6'nın sentez süresi parametresine bağlı optimizasyonu için gerçekleştirilen çalışmalarda, numunelerin sentez sırasında meydana gelen karakteristik özellikleri SEM, XRD, FTIR ve BET yöntemleri ile analiz edilmiştir. Numune-2, Numune-5 ve Numune-6 elektrotlarının elektrokimyasal performanslarının belirlenmesi için ise CV, GCD ve EIS testlerinden yararlanılmıştır.

4.3.1 Farklı sürelerde sentezlenen $W_{18}O_{49}$ numunelerinin karakterizasyonu

4.3.1.1 SEM karakterizasyonları

Numune-2, Numune-5 ve Numune-6'nın sentez süresine bağlı optimizasyonlarında, farklı sentez sürelerinde sentezlenen numunelerin morfolojik yapıda meydana getirdiği değişimler SEM analizleri kullanılarak karakterize edilmiştir. larında ortaya çıkan sinin ayarlanmasıyla ortaya çıkan değişimin, morfolojik yapı üzerindeki etkileri SEM analizleri ile karakterize edilmiştir. Numune-2, Numune-5 ve Numune-6'nın SEM analizlerinden elde edilen farklı büyütme oranlarındaki görüntüler Şekil 4.16'da gösterilmiştir.

Şekil 4.16ab'de, 24 saatlik sentez süresi boyunca sentezlenen Numune-2'nin, sırasıyla 10.00KX ve 20.00KX büyütmelerdeki SEM görüntüleri gösterilmektedir. Numune-2, diğer numunelere kıyasla daha uzun bir sentez süresine maruz bırakıldığından, çekirdeklenme, büyüme, nanoçubuk oluşturma ve kendi kendine birleşme süreçleri boyunca daha sağlıklı bir gelişim göstermiştir. Uzun sentez süresi, daha çok nanorodun bir araya gelerek ve daha sıkı paketler halinde oluşturduğu bir küresel morfolojinin ürünü olarak, Numune-2'de "urchin like" olarak isimlendirilen deniz kestanesi yapısının ortaya çıkmasını sağlamıştır. Sentez süresi 6 saat azaltılıp 18 saat uygulandığında, (Şekil 4.16cd), Numune-5'in morfolojik yapısında, nanoküreleri oluşturan nanoçubuklardaki boyutsal değişim açıkça görülmektedir. Ayrıca, düşük büyütme oranlarında nanorodların düzenli dağılan küçük nanoküreler ile birlikte yer yer küresel oluşumu tamamlanmamış "nanoflower" olarak tabir edilen nanoçiçek benzeri yapılar meydana getirdiği görülmektedir. Numune-2'de görülen kompakt yapılar, 6 saatlik sentez süresi farkının etkisiyle Numune-5'te yerini uzun fakat nispeten daha seyrek nanoçubukların oluşumuna bırakmıştır. Bu sebeple, Çizelge 3.2'de belirtilen koşullar dahilinde sentezlenen numuneler için, $W_{18}O_{49}$ 3D küresel morfolojilerinin oluşumunda 18 saatlik sentez süresinin parçacık büyüme periyodu için yeterli fakat kendi kendine birleşmenin aşaması için yetersiz bir süre olduğu düşünülmektedir (Ma ve diğ., 2022).



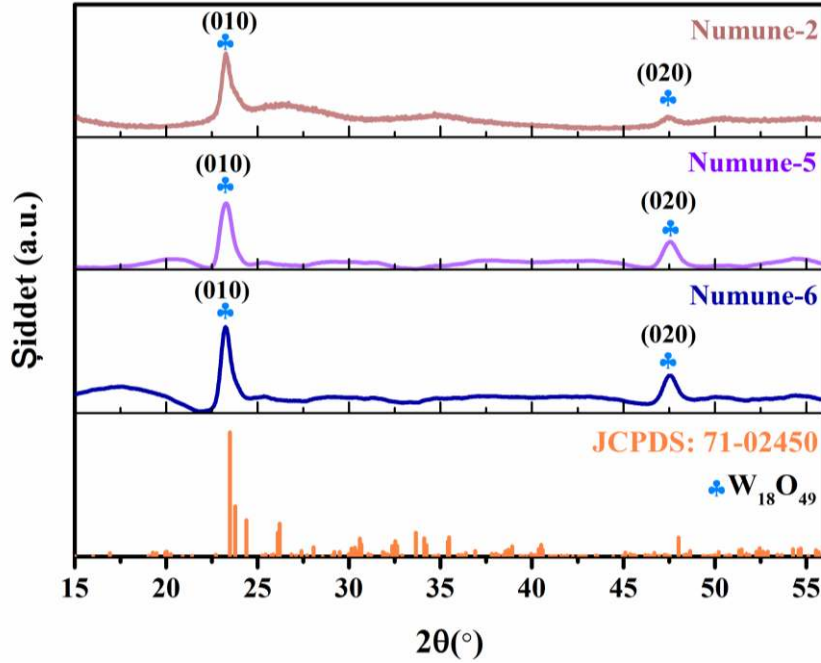
Şekil 4.16 : Numune-2, Numune-5 ve Numune-6'nın SEM analizlerinden elde edilen farklı büyütme oranlarındaki görüntüler, **a)** Numune-2, 10.00 KX, **b)** Numune-2, 20.00 KX, **c)** Numune-5, 10.00 KX, **d)** Numune-5, 50.00 KX, **e)** Numune-6, 10.00 KX, **f)** Numune-6, 50.00 KX.

Devamında, Şekil 4.16ef'de, 12 saatlik sentez süresine maruz bırakılan Numune-6'nın sırasıyla 10.00KX ve 50.00KX büyütmelerde elde edilen SEM görüntüleri verilmiştir. Burada, çok ince, kısa ve düzensiz paketlenmiş nanoçubukların küresel benzeri ancak daha şekilsiz ve kaba bir yayılım gösterdiği görülmektedir.

Çözeltide serbestçe dağılmış öncül parçacıkların kendi kendine bir araya gelmesi ve daha sonra sıcaklık ve basıncın etkisi altında yüzey enerjisinin azaltılmasıyla nanoçubukların oluşma süreci, nispeten kısa bir sentez süresine maruz kalması nedeniyle bastırılmıştır (Yang ve diğ., 2016). Dolayısıyla, Numune-5'te görülen uzun ve kalın nanoçubuklar, Numune-6'da çok kısa ve ince bir oluşum sergilemiştir.

4.3.1.2 XRD karakterizasyonları

$W_{18}O_{49}$ esaslı numunelerin sentez süresine bağlı optimizasyon çalışmalarında, kristal faz özelliklerinin incelenmesi için XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Numune-2, Numune-5 ve Numune-6'ya ait X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.17'de sunulmuştur.



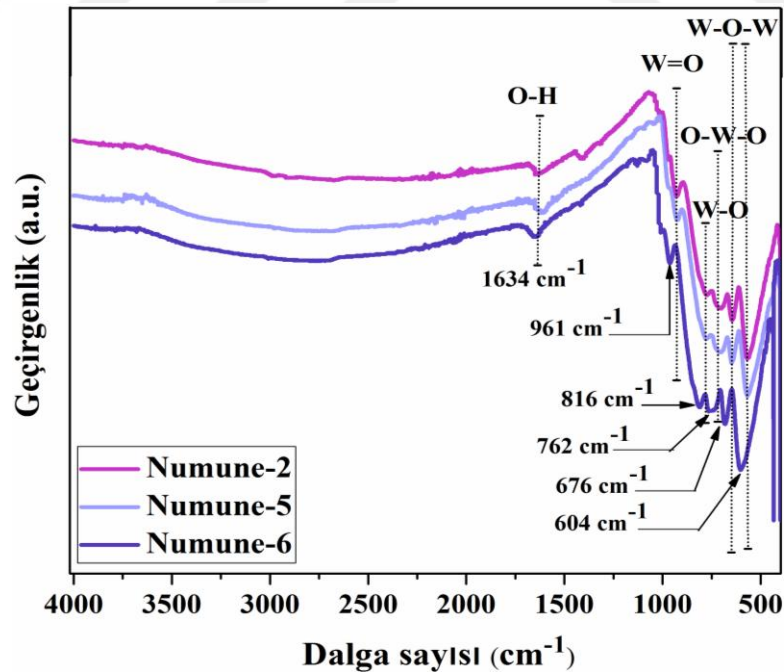
Şekil 4.17 : Numune-2, Numune-5 ve Numune-6'ya ait X-ışını kırınım desenleri.

Şekil 4.17'de Numune-2, Numune-5 ve Numune-6'ya ait X-ışını kırınım desenleri verilmiştir. Solvotermal sentez süresindeki değişikliğe rağmen tüm numunelerde (010) ve (020) düzlemlerinde büyüme meydana gelmiş olması, numunelerin sabit bir faz yapısına sahip olduğunu göstermektedir (Ge ve diğ., 2018). Numunelerin tamamında 23,34°'de ortaya çıkan ana pikler, monoklinik fazdaki $W_{18}O_{49}$ 'un ana pikiyle eşleşen (010) düzlemine atfedilmiştir (Fang ve diğ., 2017). Tüm numunelerde 47,54°'de beliren düşük yoğunluklu pikler,

monoklinik $W_{18}O_{49}$ 'un (020) düzlemiyle eşleşen düşük yoğunluklu karakteristik pikine atfedilmiştir (Chen ve diğ., 2015; Zhu ve diğ., 2018). Numune-2, Numune-5 ve Numune-6, #JCPDS-71-02450 kırınım verileriyle kristalografik açıdan uyumlu olarak düzenlenmiştir ve monoklinik $W_{18}O_{49}$ 'un literatürdeki örnekleriyle benzer sonuçlar göstermektedir. Sentez süresindeki artışa bağlı olarak Numune-2'nin (020) yansıma düzleminde görülen pik genişlemesinin, kristalit boyutundaki azalma sebebiyle ortaya çıktığı düşünülmektedir. Çünkü yapı içerisinde ortalama kristalit boyutu düştüğünde, buna bağlı olarak elde edilen pik yoğunluklarında azalma ve piklerde genişleme görülmesi muhtemeldir (Bunaciu ve diğ., 2015). Ayrıca, geçiş metal oksitlerinde görülen kristal kusurlardaki artışın, X-ışını kırınım spektrumlarında pik genişlemesine yol açtığı bilinmektedir (Bueno-Ferrer ve diğ., 2010).

4.3.1.3 FTIR karakterizasyonları

$W_{18}O_{49}$ 'un süreye bağlı optimizasyon çalışmalarında, numunelerin kimyasal bağ yapılarının incelenmesi için FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Numune-2, Numune-5 ve Numune-6'nın FTIR spektrumları Şekil 4.18'de gösterilmektedir.



Şekil 4.18 : Numune-2, Numune-5 ve Numune-6'nın FTIR spektrumları.

Şekil 4.18'de Numune-2, Numune-5 ve Numune-6'nın 4000-500 cm^{-1} dalga sayıları arasındaki FTIR spektrumları görülmektedir. Spektrumlarda, 500-1000

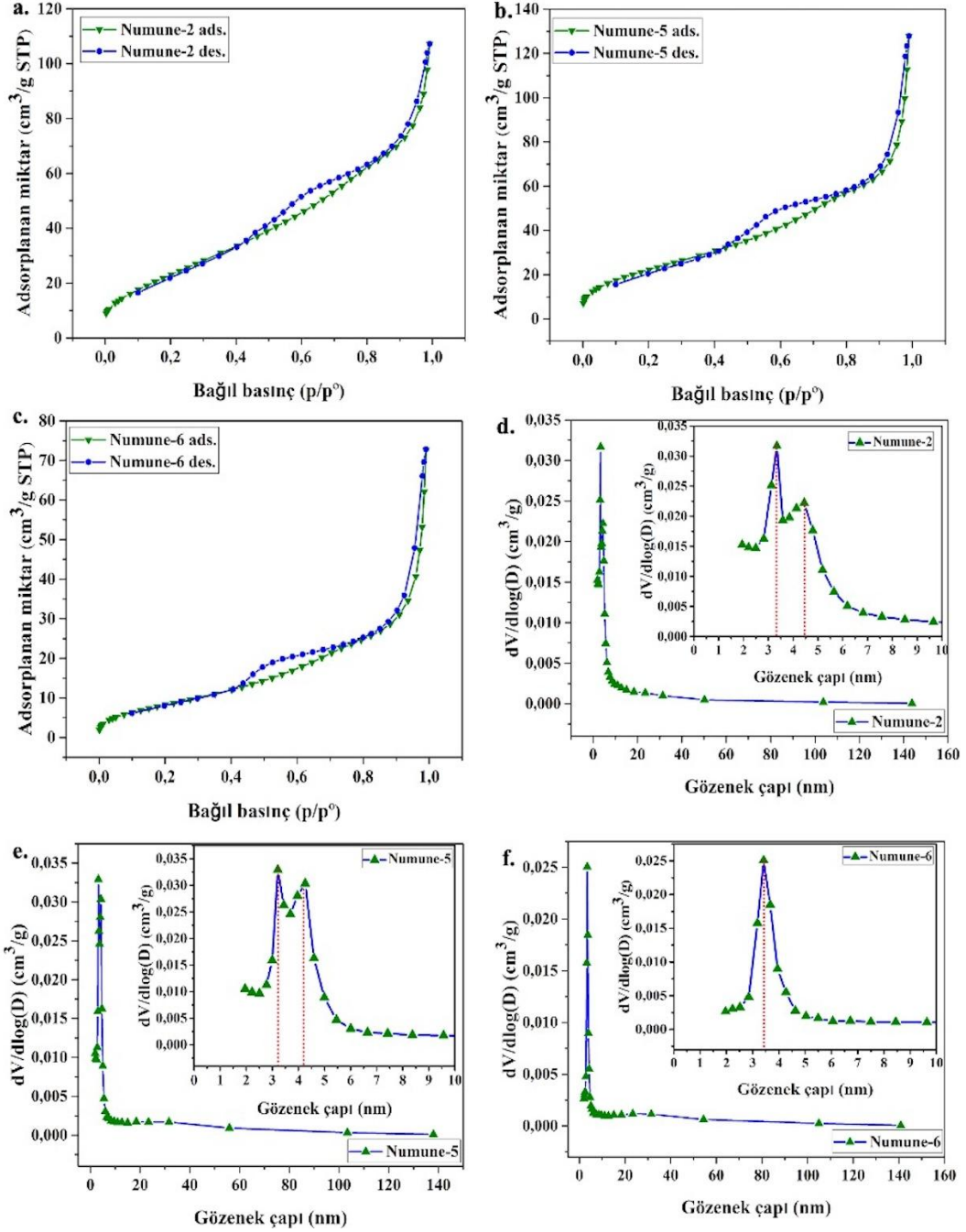
cm^{-1} dalga sayısı arasındaki kısım, tungsten ve oksijen atomlarının bağlanma tiplerinin yoğun olduğu alandır. Başlangıçta 1634 cm^{-1} 'de görülen düşük yoğunluklu pikler ise, numunelerde az miktarda ihtiva eden nem sebebiyle görülen hidroksi (O-H) grubunun düzlem içi eğilme titreşimini ifade etmektedir (Kumar ve Mohanta, 2011). $500\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ arasında $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ yapısını tanımlayan tüm pikler, her üç numune için de eksiksiz oluşmuş olmasına karşın, Numune-2 ve Numune-5'te aynı dalga boylarında ortaya çıkan karakteristik $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ bağları, Numune-6'da genişlemeye uğramış ve yaklaşık 30 cm^{-1} kadar kayma göstermiştir. Numune-2 ve Numune-5 için 929 cm^{-1} 'de tanımlanan $\text{W}=\text{O}$ çift bağı, Numune-6'da 961 cm^{-1} 'de tanımlanmıştır (Lu ve diğ., 2018; Zhao ve diğ., 2023). Numune-2 ve Numune-5'te 785 cm^{-1} 'de görülen $\text{W}-\text{O}$ tekli bağı, Numune-6'da 816 cm^{-1} 'de görülmüştür (Zhao ve diğ., 2019). Numune-2 ve Numune-5'te 730 cm^{-1} 'de oluşum gösteren $\text{O}-\text{W}-\text{O}$ bağı, Numune-6'da 762 cm^{-1} 'de oluşum göstermiştir (Shang ve diğ., 2020). Numune-2 ve Numune-5 için 645 cm^{-1} ve 577 cm^{-1} 'de ortaya çıkan $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ bağları, Numune-6'da sırasıyla 676 cm^{-1} ve 604 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır (Bhuyan ve diğ., 2017; Shang ve diğ., 2020). Numune-6'da tüm tungsten-oksijen bağlanmalarında görülen spektrum kaymasının, düşük sentez sıcaklığının bir etkisi olarak diğerlerinden yaklaşık üç kat daha fazla partikül büyüklüğüne sahip olması sebebiyle meydana geldiği tahmin edilmektedir. Numune-2 ve Numune-5 ise daha yakın ortalama partikül büyüklüklerine sahip olduklarından, FTIR spektrumundaki pikleri aynı dalga boylarında ortaya çıkmıştır.

4.3.1.4 BET karakterizasyonları

Sentez süresine bağlı optimizasyon çalışmalarında Numune-2, Numune-5 ve Numune-6'nın spesifik yüzey alanları, gözenek tipleri ve gözenek dağılımlarının incelenmesi doğrultusunda BET analizleri gerçekleştirilmiştir. BET analizlerinde elde edilen ilk sonuç olarak, Numune-2, Numune-5 ve Numune-6'ya ait spesifik yüzey alanları sırasıyla $91,79 \text{ m}^2/\text{g}$, $85,41 \text{ m}^2/\text{g}$ ve $32,64 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak ölçülmüştür. Burada Numune-2'den Numune-6'ya doğru sentez süresinin kontrollü olarak azaltılmasının spesifik yüzey alanlarında düşüşe sebep olduğu anlaşılmaktadır. 24 saatlik ve 18 saatlik sürelerde sentezlenen, sırasıyla Numune-2 ve Numune-5'in nispeten daha yakın spesifik yüzey alanlarına sahip olması, öte yandan 12 saatlik sürede sentezlenen Numune-6'nın diğer iki

numuneye kıyasla neredeyse üçte bir oranında daha düşük bir spesifik yüzey alanı sergilemesinin, numunelerin sahip oldukları morfolojilerle yakından ilişkili olduğu düşünülmektedir. Diğer taraftan, numunelerin ortalama partikül boyutları ise Numune-2, Numune-5 ve Numune-6 için sırasıyla 65,36 nm, 70,25 nm ve 183,82 nm olarak bulunmuştur. Burada, spesifik yüzey alanları için karşılan benzer bir sonuç, ortalama partikül boyutu değerleri için de ortaya çıkmıştır. Partikül boyutu büyüklüklerine göre, Numune-2 ve Numune-5 yakın değerler gösterirken, Numune-6 diğerlerinden oldukça farklı bir partikül boyutuna sahiptir. Bu sebeple, bu çalışmada elde edilen sonuçlar doğrultusunda, sentez süresini kontrollü olarak arttırmanın, numunelerin spesifik yüzey alanlarını genişletmede ve ortalama partikül boyutlarını küçültmede etkili olduğu söylenebilmektedir. Bu durumun başlıca nedenlerinden biri, 3D küresel morfolojilerinin oluşum sürecinin sentez süresine bağlı olarak farklı evrelere karşılık gelmesidir (Xia ve diğ., 2008). Bu denk geliş, hem partikül boyutu hem de spesifik yüzey alanını değiştirmektedir. Büyüme sürecinin ilk aşamalarında zayıf, dağınık ve düzensiz görülen morfolojiler sentez süresinin uzatılması ile daha düzenli şekillere evrilmektedir. Nispeten uzun sentez süreleri, büyüme sürecinin son adımı olan Ostwald olgunlaşmasına yol açmaktadır ki, bu aşama da yüksek spesifik yüzey alanlı ve düşük boyutlu "urchin-like" yani deniz kestanesi şekillerinin oluşmasını desteklemektedir (Lai ve diğ., 2015). Bu nedenle, numunelerde yeterli süreler kullanılarak gerçekleştirilen sentezler sonucunda morfolojik yapı, spesifik yüzey alanı ve ortalama partikül boyutu özelliklerinin geliştiği düşünülmektedir.

Sentez süresine bağlı optimizasyon çalışmalarında, numune gözenekliliği ve gözenek özellikleri BET analizinden elde edilen N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve BJH desorpsiyon verilerinden ulaşılan gözenek boyutu dağılımları kullanılarak incelenmiştir. Farklı sürelerde sentezlenen $W_{18}O_{49}$ numunelerinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyutu dağılımları Şekil 4.19'da gösterilmektedir.



Şekil 4.19 : Farklı sürelerde sentezlenen $W_{18}O_{49}$ numunelerinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyutu dağılımları, **a)** Numune-2'ye ait izoterm, **b)** Numune-5'e ait izoterm, **c)** Numune-6'ya ait izoterm, **d)** Numune-2 için gözenek dağılımı, **e)** Numune-5 için gözenek dağılımı, **f)** Numune-6 için gözenek dağılımı.

Şekil 4.19'da, farklı sürelerde sentezlenen $W_{18}O_{49}$ numunelerinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyutu dağılımları gösterilmektedir. Şekil 4.19abc'deki Numune-2, Numune-5 ve Numune-6'ya ait izoterm, incelendiğinde, tip IV oluşumu açıkça görülmektedir. Tip IV izoterm, numunelerin tamamının mezogözenekli olarak oluştuğuna

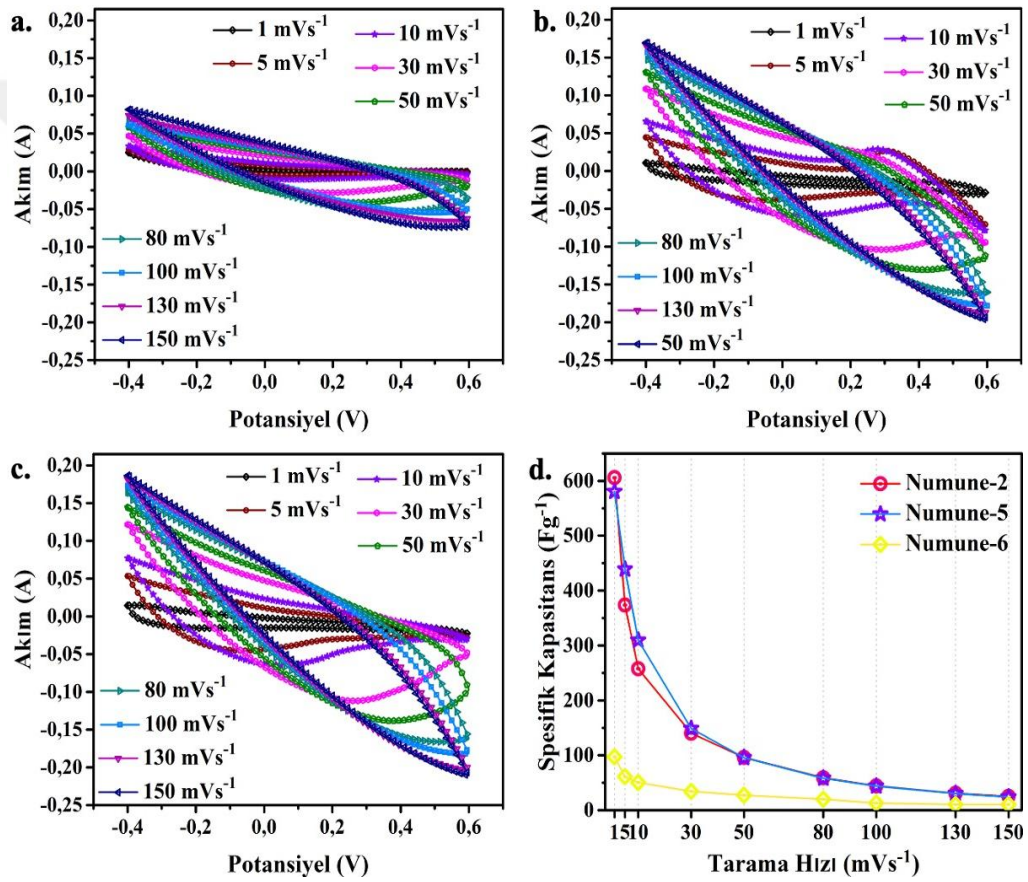
işaret etmektedir (Bardestani ve diğ., 2019). Numunelerdeki mezogözenekli oluşum, gözenek boyutu dağılımlarının baskın şekilde 2 ila 50 nm arasındaki büyüklüklerde değiştiğini doğrulamaktadır (Thananukul ve diğ., 2021). İzotermelerde adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrileri arasında oluşan karakteristik açıklıklar, tüm numunelerde H3 ve H4 tipi histerezis döngülerinin oluştuğunu kanıtlamaktadır. Bu da, numunelerin tamamında, H4 tipi histerezislerdeki gözenek geometrisi olan "wedge-like pores" yani kama benzeri gözeneklerin ve H3 tipi histerezislerdeki gözenek geometrisi olan "slit-like pores" yani yarık benzeri gözeneklerin birarada bulunduğunu göstermektedir (Bhuyan ve diğ., 2017; Aliannezhadi ve diğ., 2024).

Şekil 4.19def'de Numune-2, Numune-5 ve Numune-6'ya ait gözenek boyutu dağılımları verilmiştir. Grafikler içinde ayrıca daha küçük gözenek çapları için büyütülmüş bir dağılım daha sunulmuştur. Şekil 4.19d'deki Numune-2'ye ait gözenek boyutu dağılımında, gözenek büyüklüklerinin 3,35 nm ve 4,5 nm olmak üzere iki farklı bölgede yoğunlaştığı görülmektedir. 10 nm ile 50 nm arasındaki diğer mezogözenek boyutlarında ise hacimsel bir artış göze çarpmamaktadır. Şekil 4.19e'deki Numune-5'te de, Numune-2'ye benzer şekilde gözeneklerin iki farklı büyüklükte yoğunlaştığı görülmektedir. Ancak, Numune-5'te gözenek oluşumları kısmen küçüklere 3,25 nm ve 4,20 nm boyutlara kaymış, ve bu boyutlarda neredeyse eş bir hacim kaplamıştır. Bu durum, Numune-5'te iki farklı boyut aralığında, neredeyse eşit oranlarda dağılan gözeneklerin varlığına işaret etmektedir. 4.19f'deki Numune-6'da, diğer iki numuneden farklı olarak 3,5 nm'de yoğunlaşan tek bir boyutsal dağılım ortaya çıkmıştır. Buradan, numune yapısındaki farklı geometrik şekillere sahip gözeneklerin aynı boyutsal aralıkta yoğunlaştığı anlaşılmaktadır. Ancak yine de, 10 nm ile 50 nm arasındaki boyutlarda az miktarda hacimsel artış dikkat çekmektedir. Ayrıca, diğer numunelere kıyasla Numune-6'da daha düşük bir hacimde adsorbsiyon meydana gelmiş olması, daha düşük bir gözenekliliğin sinyalini vermektedir.

4.3.2 Farklı sürelerde sentezlenen $W_{18}O_{49}$ numunelerinin elektrokimyasal karakterizasyonları

4.3.2.1 CV testleri

Sentez süresine bağlı optimizasyon çalışmalarında, $W_{18}O_{49}$ numunelerinin CV performansları 1 ile 150 mVs^{-1} arasındaki farklı tarama hızlarında ve (-0,4 $\approx$ 0,6) potansiyel penceresi kullanılarak belirlenmiştir. Numune-2, Numune-5 ve Numune-6'nın CV testleri sonucu elde edilen voltamogramlar ve farklı tarama hızlarında ulaşılan spesifik kapasitansları Şekil 4.20'de gösterilmektedir.



Şekil 4.20 : Numune-2, Numune-5 ve Numune-6'nın CV testleri sonucu elde edilen voltamogramlar ve farklı tarama hızlarında ulaşılan spesifik kapasitansları, **a)** Numune-6, **b)** Numune-5, **c)** Numune-2, **d)** Farklı tarama hızlarında ulaşılan spesifik kapasitanslar.

Şekil 4.20'de Numune-6, Numune-5 ve Numune-2'nin CV testleri sonucu elde edilen voltamogramlar ve farklı tarama hızlarında ulaşılan spesifik kapasitans değerleri görülmektedir. İlk olarak numunelerin tamamında sabit bir dikdörtgenden sapmış şekiller oluşması, numunelerin karakteristik olarak pseudokapasitif özellikte olduğunu göstermektedir (Schötz ve diğ., 2022). Şekil

4.20a'da, en düşük sentez süresi olan 12 saatlik süre kullanılarak sentezlenen Numune-6'ya ait olan voltamogram incelendiğinde, yüksek tarama hızlarında tipik olarak eliptik şekiller sunsa da düşük tarama hızlarında oldukça dar bir alanda CV döngüsü gerçekleştirdiği görülmektedir. Bu numune pseudokapasitif özellik taşı da, faradaik redoks reaksiyonlarının çok düşük bir oranda meydana geldiğini ve bu sebeple redoks yeteneğinin diğer numunelere kıyasla oldukça zayıf olduğunu göstermektedir. Şekil 4.20b'da, 18 saatlik süre kullanılarak sentezlenen Numune-5'e ait olan voltamogramda, CV alanların tüm tarama hızlarında daha belirgin olduğu ve daha geniş dönüsel alanlar meydana getirdiği görülmektedir. Bu eğriler, Numune-5'in Numune-6'ya kıyasla daha yüksek bir redoks yeteneğine sahip olduğunu göstermektedir. 4.20c'de, 24 saatlik süre kullanılarak sentezlenen Numune-2'ye ait olan voltamogram incelendiğinde, özellikle düşük tarama hızlarında belirgin şekilde Numune-6 ve Numune-5'ten çok daha geniş CV alanlarına sahip olduğu görülmektedir. Bu, Numune-2'nin diğer iki numuneye kıyasla çok daha iyi bir redoks performansı sergilediğini ifade etmektedir. Şekil 4.20d'de ise Numune-6, Numune-5 ve Numune-2'nin farklı tarama hızlarında ölçülen spesifik kapasitansları grafik üzerinde gösterilmiştir. Burada da, tüm Numune-6'nın tüm tarama hızlarından diğer iki numuneden oldukça düşük spesifik kapasitanslar ortaya çıkardığı görülmektedir. Numune-5 ve Numune-2 ise birbirine yakın spesifik kapasitans değerleri ortaya koymuş, ancak Numune-2, en düşük tarama hızında daha üstün bir spesifik kapasitansa ulaşmıştır. Numune-6, Numune-5 ve Numune-2'nin CV eğrilerinden ölçülen spesifik kapasitanslar değerleri, Eşitlik 2.6 kullanılarak hesaplanmış olup, uygulanan tarama hızlarında elde edilen spesifik kapasitans değerleri Çizelge 4.6'da sunulmuştur.

Çizelge 4.6 incelendiğinde, en yüksek spesifik kapasitans değerinin yani 1 mVs^{-1} tarama hızında $605,6 \text{ Fg}^{-1}$ ile Numune-2'ye ait olduğu görülmektedir. Numune-5 ve Numune-6'nın 1 mVs^{-1} 'deki spesifik kapasitansları ise sırasıyla $580,5 \text{ Fg}^{-1}$ ve $97,3 \text{ Fg}^{-1}$ olarak ölçülmüştür. Uygulanan tüm tarama hızlarındaki sonuçlar ortak olarak karşılaştırıldığında Numune-6'nın diğer iki numuneden oldukça düşük spesifik kapasitans değerleri ortaya koyduğu görülmektedir. Numune-5 ise kayda değer bir CV performansı gösterse de Numune-2, 1 mVs^{-1} tarama hızında aralarındaki en yüksek spesifik kapasitans değerine ulaşmıştır.

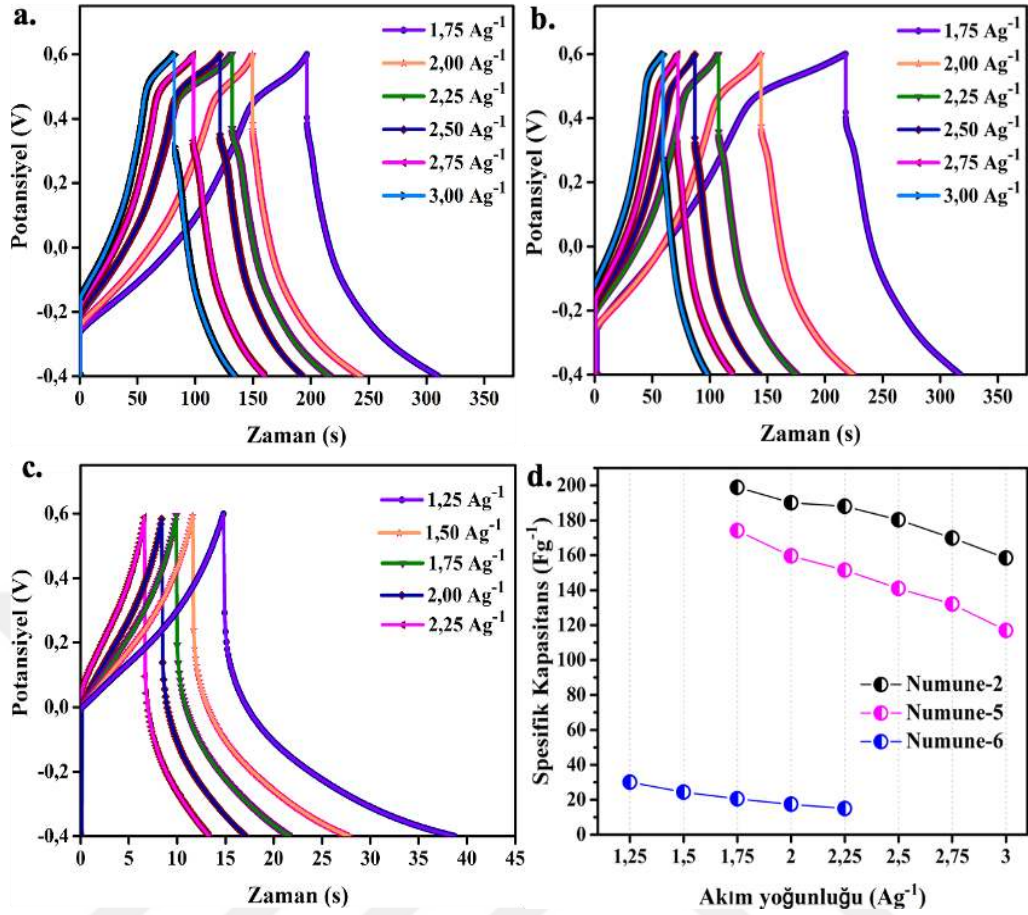
Çizelge 4.6 : Numune-6, Numune-5 ve Numune-2'nin CV eğrilerinden ölçülen spesifik kapasitans değerleri.

Tarama hızı (mVs ⁻¹)	Spesifik Kapasitanslar (Fg ⁻¹)		
	Numune-6	Numune-5	Numune-2
1	97,3	580,5	605,6
5	61,3	438,9	373,6
10	50,7	309,7	257,8
30	34,4	148,6	140,4
50	27,4	95,6	96,2
80	19,8	58,2	58,8
100	13,1	43,8	44,2
130	10,5	30,2	30,8
150	10,5	24,1	25,1

4.3.2.2 GCD testleri

Sentez süresine bağlı optimizasyon çalışmalarında W₁₈O₄₉ elektrotların şarj-deşarj özelliklerini incelemek için GCD testleri gerçekleştirilmiştir. Testler sırasında potansiyel aralık (-0,4 ≈ 0,6) değerleri arasında kullanılmış, akım yoğunluğu ise Numune-2 ve Numune-5 için 1,75 ila 3,00 Ag⁻¹ arasında uygulanırken, Numune-6 için 1,25 ila 2,25 Ag⁻¹ arasında uygulanmıştır. Numune-2, Numune-5 ve Numune-6'nın GCD eğrileri ve akım yoğunluğuna bağlı olarak değişen spesifik kapasitans değerleri Şekil 4.21'de gösterilmiştir.

Şekil 4.21'de Numune-2, Numune-5 ve Numune-6'nın GCD eğrileri ve akım yoğunluğuna bağlı olarak değişen spesifik kapasitans değerleri görülmektedir. GCD eğrileri Numune-2 ve Numune-5 için düzgün bir üçgenden sapan voltaj platoları şeklinde oluşmuştur, bu da faradaik redoks reaksiyonlarının meydana geldiğini göstermektedir (Bhojane, 2022). Numune-6'da görülen şarj-deşarj eğrileri ise dik bir üçgeni andıracak şekilde ve daha üçgensel oluşum göstermiştir. Bu, numunede şarjdeşarj anında elektrostatik etkileşimlerin daha baskın bir mekanizma olarak ortaya çıktığını göstermektedir. Bu nedenle Şekil 4.21a ve Şekil 4.21b'de görülen şarj-deşarj eğrileri daha benzer ve redoks anında verdikleri tepkiler daha benzerdir. Numune-6'nın bu davranışı ise, en düşük sentez süresi uygulanması sebebiyle zayıf gelişen morfolojik ve boyutsal özelliklerine atfedilmiştir (Ma ve diğ., 2022).



Şekil 4.21 : Numune-2, Numune-5 ve Numune-6'nın GCD eğrileri ve akım yoğunluğuna bağlı olarak değişen spesifik kapasitans değerleri, **a)** Numune-2, **b)** Numune-5, **c)** Numune-6, **d)** Farklı akım yoğunluklarında ölçülen spesifik kapasitanslar.

Şekil 4.21d'de ise numunelerin farklı akım yoğunluklarında ölçülen spesifik kapasitans değerleri gösterilmektedir. Burada, Numune-2 ve Numune-5'ten daha yakın spesifik kapasitans değerleri elde edildiği görülürken Numune-6, diğer iki numuneye kıyasla oldukça düşük sonuçlar göstermiştir. Ayrıca, numunelerde ölçülen spesifik kapasitans değerlerine farklı akım yoğunluklarında ulaşıldığı görülmektedir. Numune-2 ve Numune-5, bahsedildiği üzere yakın bir redoks mekanizması izlediğinden, 1,75 ile 3,00 Ag^{-1} arasında değişen akım yoğunluklarına cevap vermişlerdir. Ancak, Numune-6, şarj-deşarj anında diğerlerinden daha farklı davrandığından 1,75 ile 3,00 Ag^{-1} arasında yeterli sonuç alınamamış ve bunun yerine akım yoğunluğu aralığı olarak 1,25 ile 2,25 Ag^{-1} arası kullanılmıştır. Çalışmada, Numune-2, Numune-5 ve Numune-6'nın GCD testlerinden elde edilen spesifik kapasitans değerleri, Eşitlik 2.7 kullanılarak hesaplanmıştır. Numune-2, Numune-5 ve Numune-6'nın farklı akım

yoğunlukları altında GCD testlerinden elde edilen spesifik kapasitans değerleri Çizelge 4.7'de sunulmuştur.

Çizelge 4.7: Numune-2, Numune-5 ve Numune-6'nın farklı akım yoğunlukları altında GCD testlerinden elde edilen spesifik kapasitans değerleri

Akım yoğunluğu (Ag^{-1})	Spesifik Kapasitanslar (Fg^{-1})		
	Numune-2	Numune-5	Numune-6
1,25	-	-	30,0
1,50	-	-	24,3
1,75	198,9	174,1	20,5
2,00	190,1	159,6	17,4
2,25	188,0	151,4	15,1
2,50	180,3	141,0	-
2,75	169,9	132,0	-
3,00	158,4	117,0	-

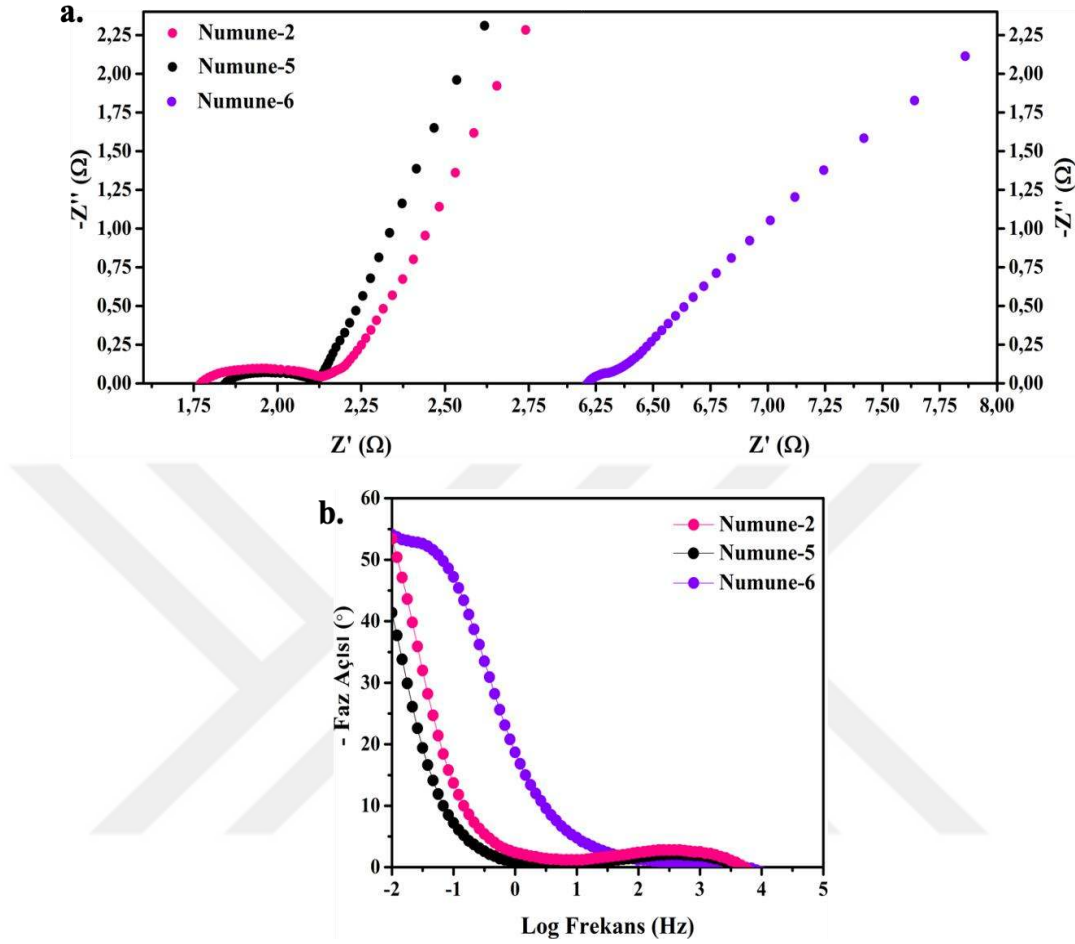
Çizelge 4.7'de gösterildiği üzere, Numune-2 ve Numune-5 için en düşük akım yoğunluğu olan $1,75 \text{ Ag}^{-1}$ 'de sırasıyla $198,9 \text{ Fg}^{-1}$ ve $174,1 \text{ Fg}^{-1}$ olmak üzere en yüksek spesifik kapasitans değerlerine ulaşılmıştır. Bununla birlikte, Numune-2, Numune-5'ten daha yüksek spesifik kapasitans değerleri göstermiştir. Numune-6 ise $1,25 \text{ Ag}^{-1}$ 'de $30,0 \text{ Fg}^{-1}$ 'lik oldukça düşük bir performans sergilemiştir. Sentez süresine bağlı çalışmalarda numunelerin GCD performansında görülen sıralama, CV performanslarında da aynı şekilde ortaya çıkmıştır. Bu anlamda CV ve GCD sonuçları birbirini desteklemektedir.

4.3.2.3 EIS testleri

Sentez süresine bağlı optimizasyon çalışmaları doğrultusunda Numune-2 ve Numune-5 ve Numune-6'nın yün yük transfer özelliklerinin incelenmesi için EIS testleri yürütülmüştür. Numunelerin EIS testleri 10^{-2} ila 10^5 Hz frekans aralığında ve $0,005 \text{ V}$ genlik değerinde gerçekleştirilmiştir. EIS testleri sonucunda Numune-2, Numune-5 ve Numune-6'dan elde edilen Nyquist ve Bode diyagramları Şekil 4.22'de sunulmuştur.

Şekil 4.22a'da, yüksek frekans bölgesinde görülen yarım daire şeklindeki yaylar ve düşük frekans bölgesinde yarım dairenin ucuna bitişik çizgiler karakteristiktir ve malzemelerin süperkapasitör özelliği gösterdiğine atfedilir (Quek ve diğ., 2022). Yüksek frekans bölgesinde x eksenindeki ilk kesişim noktası R_s 'ye karşılık gelir ve numunelerin R_s değerleri birbirinden uzak noktalarda elde edildiğinden, Numune-2 ve Numune-5'e ait Nyquist diyagramı ile Numune-

6'nın Nyquist diyagramı, karşılaştırılabilir olması açısından birleştirilmiş bir görüntüde sunulmuştur.



Şekil 4.22 : EIS testleri sonucunda Numune-2, Numune-5 ve Numune-6'dan elde edilen Nyquist ve Bode diyagramları, **a)** Nyquist diyagramı, **b)** Bode diyagramı.

Şekil 4.22a'daki Nyquist eğrileri incelendiğinde, numunelerin giderek artan R_s değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Numune-2, 1,76 Ω R_s değeri gösterirken, Numune-5 1,85 Ω 'luk bir değer göstermiştir. Birbirlerine yakın iç dirençlere sahip Numune-2 ve Numune-5'e kıyasla Numune-6'da 6,21 Ω ile oldukça yüksek bir iç direnç meydana geldiği görülmektedir. Numune-6'nın CV ve GCD bulgularına benzer şekilde yansıyan bu farklılık, numunenin sahip olduğu morfoloji ve diğer numunelere kıyasla neredeyse üç kat daha büyük olan ortalama partikül boyutunun etkisiyle ortaya çıktığı düşünülmektedir. Devamında, düşük frekans bölgesinde oluşan yarı dairenin çapından numunelerin R_{ct} değerlerinin ölçümleri gerçekleştirilmiştir. (Lou ve Chen,

2015). Numune-2, Numune-5 ve Numune-6'nın Rct değerleri sırasıyla 0,36 Ω , 0,32 Ω ve 0,11 Ω olarak ölçölmüştür. Burada, sentez süresindeki azalışla doğrusal olarak numunelerdeki Rct değerlerinin azaldığı görölmektedir. Sonuçlar bir bütün olarak ele alındığında ise, Numune-2 ve Numune-5'in yakın yük transfer özellikleri gerçekleştirdiğı görölmüş, Numune-2, diğer iki numuneye kıyasla daha üstün özellikler göstermiştir. Bu iki numuneden farklı olarak Numune-2 ise yüksek iç direnç sebebiyle daha kapasitif bir karakter sergilemiştir. Şekil 4.22b'deki Bode diyagramı incelendiğinde, Numune-6'nın diğer iki numuneden daha kapasitif olduğunu söylemek mümkündür. Numune-5 ise daha düşük bir kapasitif davranış göstermiştir. Numune-2, Numune-5 ve Numune-6 için ölçölen (-) faz açısı değerleri sırasıyla 53,4°, 41,° ve 54,1°'dir.

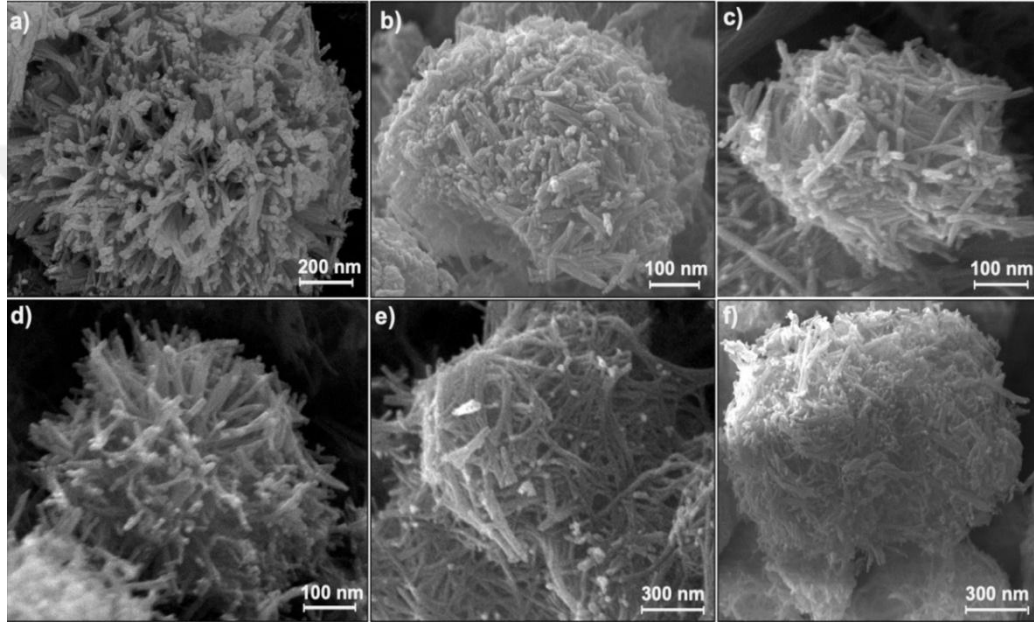
4.4 Fe⁺³ Katkılı W₁₈O₄₉ Elektrotlarının Karakterizasyonları ve Elektrokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi

W₁₈O₄₉'un öncü madde konsantrasyonu, sentez sıcaklığı ve sentez süresi parametrelerine bağlı olarak gerçekleştirilen optimizasyon çalışmaları sonucunda, altı farklı numune arasından Numune-2, gösterdiği karakteristik özellikler ve elektrokimyasal performans açısından en iyi özellikleri taşıyan optimize edilmiş bir elektrot numunesi olarak belirlenmiştir. Bu sebeple, Fe⁺³ katkılı elektrot malzemelerinin hazırlanmasında, gerçekleştirilen karakterizasyon çalışmaları ve elektrokimyasal çalışmalarda, Numune-2 referans numunesi olarak kabul edilmiş ve gerçekleştirilen tüm katkılamlarda bu numune bileşimi ve solvotermal koşulları kullanılmıştır. Çizelge 3.3'te verilen madde miktarları ve solvotermal koşullar kullanılarak ağırlıkça % 0, 1, 3, 5, 7 ve 10 olmak üzere altı farklı katkılama oranında hazırlanan Fe⁺³ katkılı W₁₈O₄₉ numunelerinin karakterizasyonları SEM, EDS, XRD, FTIR ve BET yöntemleri ile analiz edilmiştir. Çalışmada Numune-2, Numune-7, Numune-8, Numune-9, Numune-10 ve Numune-11 olarak isimlendirilen elektrot numunelerinin elektrokimyasal özellikleri CV, GCD ve EIS testleri kullanılarak belirlenmiştir.

4.4.1 Fe⁺³ katkılı W₁₈O₄₉'un karakterizasyonları

4.4.1.1 SEM ve EDS karakterizasyonları

Fe⁺³ katkılı W₁₈O₄₉'un katkı oranına bağlı olarak morfolojik özelliklerinin incelenmesi için SEM ve EDS analizleri gerçekleştirilmiştir. Numune-2, Numune-7, Numune-8, Numune-9, Numune-10 ve Numune-11'in SEM analizlerinden elde edilen farklı büyütme oranlarındaki görüntüler Şekil 4.23'te sunulmuştur.

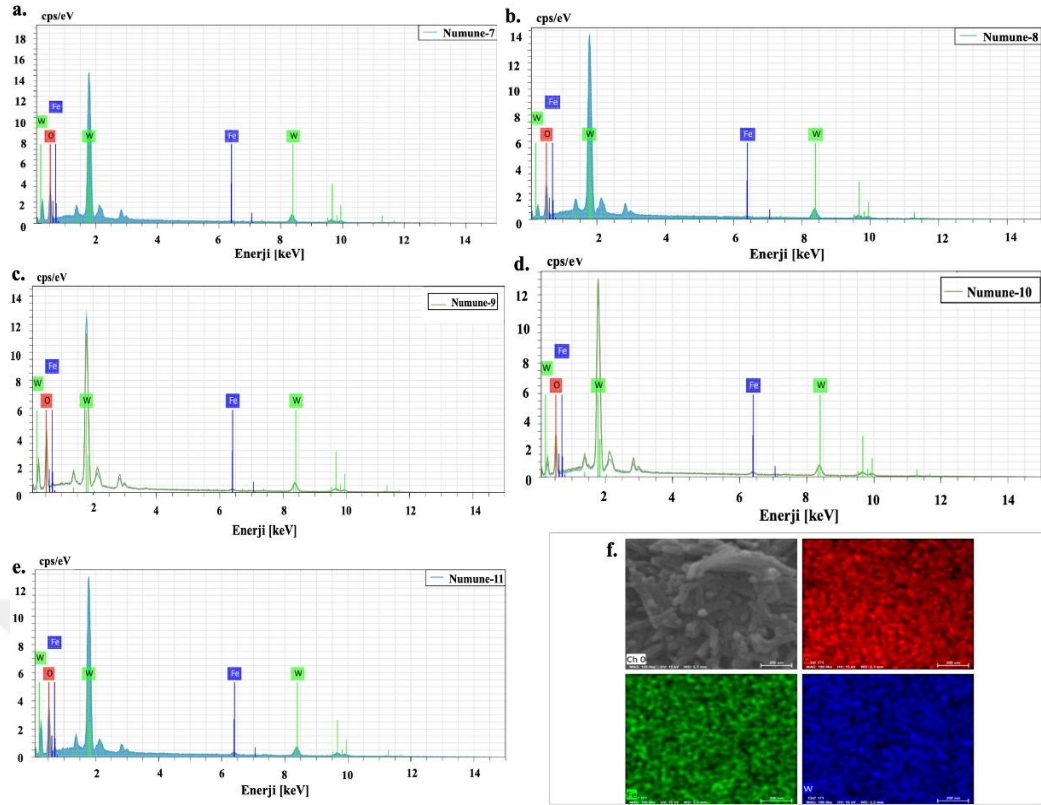


Şekil 4.23 : Numune-2, Numune-7, Numune-8, Numune-9, Numune-10 ve Numune-11'in SEM analizlerinden elde edilen farklı büyütme oranlarındaki görüntüler, **a)** Numune-2, 50.00 KX, **b)** Numune-7, 50.00 KX, **c)** Numune-8, 50.00 KX, **d)** Numune-9, 50.00 KX, **e)** Numune-10, 25.00 KX, **f)** Numune-11, 25.00 KX.

Şekil 4.23'te ağırlıkça %0, 1, 3, 5, 7 ve 10 oranında Fe⁺³ katkılanan sırasıyla Numune-2, Numune-7, Numune-8, Numune-9, Numune 10 ve Numune-11'e ait SEM görüntüleri görülmektedir. Tüm numunelerde, nanoçubukların biraraya gelerek oluşturduğu 3D W₁₈O₄₉ küresel morfolojisi görülmeye devam ederken, yapı içerisinde giderek artan Fe⁺³ katkı oranına bağlı olarak küresel oluşumlarda farklılaşma meydana geldiği dikkat çekmektedir. Şekil 4.23a'da görülen yapı, "urchin-like" olarak bilinen deniz kestanesi benzeri oluşum, küresel oluşumlar arasında spesifik bir morfoloji olarak ortaya çıkmaktadır ve W₁₈O₄₉ esaslı olarak optimize edilmiş bir elektrot malzemesi olan Numune-2'ye aittir. Şekil 4.23b'de

yapı içerisine ağırlıkça %1 oranında Fe^{+3} katkılanması, ilk bakışta hem nanoçubukların uzunluğunu kısaltmış hem de küresel boyutu küçültmüş görülmektedir. Şekil 4.23c ve Şekil 4.23d'de de benzer şekilde artan Fe^{+3} katkı oranları sebebiyle daha kısa nanoçubuklar ve daha küçük nanoküreler oluşmaya devam etmiştir. Şekil 4.23e'de katkı oranının %7'ye ulaşmasıyla birlikte küçük nanokürelerin diğer küçük nanokürelerle bir arada ve daha kompakt yapılar oluşturma eğilimine olduğu görülmektedir. Ayrıca bu oran itibarıyla, nanoçubuklar arasındaki yapısal boşlukların azaldığı farkedilmektedir. Şekil 4.23f'de ise katkı oranının ağırlıkça %10'u bulması, nanokürelerde bulunan nanoçubuklar arası boşlukları büyük oranda kapattığı ve daha büyük ve daha kompakt nanoküre oluşumlarının meydana geldiği görülmektedir. Büyüme anında ortamda az miktarda katkı maddesi olması, katkı maddesinin yüzey enerjisini değiştirerek büyüme reaksiyonunu hızlandıran bir ajan işlevi görebilmektedir (Li ve diğ., 2021). Bu sebeple, geçiş metal oksitlerine Fe^{+3} katkılanması, daha erken tamamlanan bir büyüme aşaması, daha kısa nanoçubuklar ve daha küçük nanoküreler ile sonuçlanabilmektedir (Shalaby ve diğ., 2024). Yüksek katkı oranlarında görülen morfolojik değişim ise, ortamda yüzey enerjisini düşürücü ve büyüme sürecini hızlandırıcı daha fazla etken madde bulunması sebebiyle daha hızlı bir çekirdekleşme sürecinin ardından daha sıkı paketlenmiş ancak daha az boşluklu yapıların oluşması ile sonuçlanmış olabilmektedir (Alfredsson ve diğ., 2007).

Şekil 4.23'te SEM görüntüleri verilen Fe^{+3} katkılı $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ numunelerinin kimyasal yapılarındaki elementel bileşim ve katkı maddesinin dağılımını incelemek için EDS spektrum analizi ve EDS elementel haritalama teknikleri kullanılmıştır. Numune-7, Numune-8, Numune-9, Numune-10 ve Numune-11 için EDS spektrumları ve elementel haritalama sonuçları Şekil 4.24'te gösterilmektedir.

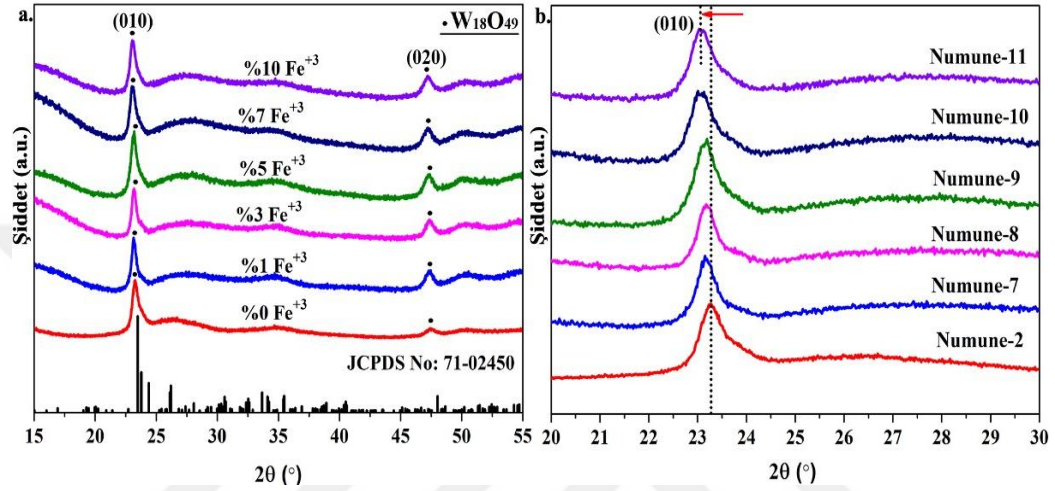


Şekil 4.24 : Numune-7, Numune-8, Numune-9, Numune-10 ve Numune-11'e ait EDS spektrumları, **a)** Numune-7, **b)** Numune-8, **c)** Numune-9, **d)** Numune-10, **e)** Numune-11, **f)** Numune-9'a ait elementel haritalama görüntüsü.

Şekil 4.24'te Numune-7, Numune-8, Numune-9, Numune-10 ve Numune-11 için EDS spektrumları ve Numune 9'dan elde edilen elementel haritalama sonuçları verilmiştir. Katkı oranları oldukça düşük olmasına karşın, Şekil 4.24a'dan Şekil 4.24e'ye kadar numunelerinin tamamında Fe pikinin görülmesi ve artan katkı oranına bağlı olarak Fe pikinin giderek belirginleşmesi, numunelerin Fe^{+3} ihtiva ettiğini ve katkılama işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini doğrulamaktadır. Şekil 4.24f'te Numune-9'dan elde edilen elementel harita üzerinde O sinyalinin yoğunlaştığı yerler kırmızı renk ile, Fe elementinin bulunduğu bölgeler yeşil renk ile ve W atomlarının bulunduğu bölgeler mavi renk ile işaretlenmiştir. Fe^{+3} katkılı $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ numunelerinin kimyasal yapısına örnek teşkil etmesi için sadece Numune-9 üzerinde gerçekleştirilen elementel haritalamada W, Fe ve O elementlerinin yapı içerisinde homojen bir dağılım oluşturduğu görülmektedir.

4.4.1.2 XRD karakterizasyonları

Fe^{+3} katkılı $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ numunelerinde katkı oranına bağlı olarak değişen kristal faz özelliklerinin belirlenmesi için XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Numune-2, Numune-7, Numune-8, Numune-9, Numune-10 ve Numune-11'in X-ışını kırınım desenleri ve $20\text{--}30^\circ$ bölgesinin genişletilmiş görüntüsü Şekil 4.24'te sunulmuştur.



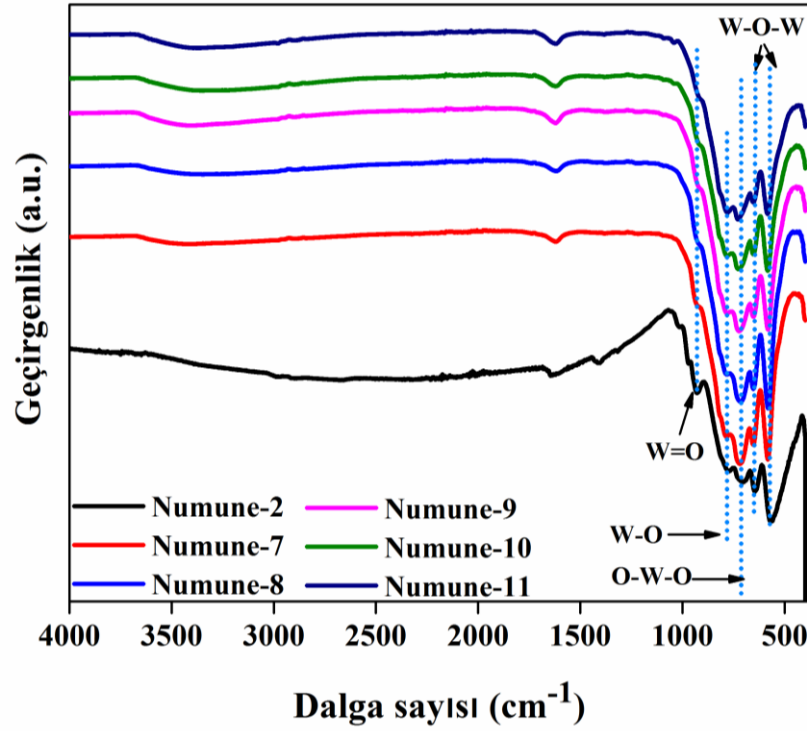
Şekil 4.25 : a) Numune-2, Numune-7, Numune-8, Numune-9, Numune-10 ve Numune-11'in X-ışını kırınım desenleri, b) Numunelerin X-ışını kırınım desenlerinde $20\text{--}30^\circ$ bölgesinin genişletilmiş görüntüsü.

Şekil 4.25'te Numune-2, Numune-7, Numune-8, Numune-9, Numune-10 ve Numune-11'in X-ışını kırınım desenleri gösterilmektedir. İlk olarak Şekil 4.25a'da, numunelerin tamamında monoklinik $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 'un karakteristik düzlemleri olan (010) ve (020) düzlemleriyle eşleşen kırınım pikleri olduğu görülmektedir (Fang ve diğ., 2017; Chen ve diğ., 2015; Zhu ve diğ., 2018). Kırınım pikleri tüm numuneler için #JCPDS-71-02450 kırınım verileriyle uyum göstermekte olup, monoklinik $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 'un sabit bir faz yapısını koruduğunu göstermektedir (Ge ve diğ., 2018). Numuneler Fe^{+3} katkı oranlarının düşük miktarlarda olması, X-ışını kırınım deseninde belirgin bir Fe pikinin görülmesini zorlaştırmıştır. Bu sebeple Şekil 4.25b'de numunelerin $20\text{--}30^\circ$ aralığında genişletilmiş X-ışını kırınım desenleri sunulmuştur. Burada, monoklinik $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ bileşimi için (010) kırınım düzleminde oluşan ana pikler, Fe^{+3} katkı oranı arttıkça giderek daha fazla sol yöne doğru kayma göstermiştir. Fe^{+3} katkılı $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ numunelerinin (010) kırınım düzlemi için ölçülen 2θ açı değerleri sırasıyla şu şekildedir: $\%0 \text{ Fe}^{+3} = 23,34^\circ$, $\%1 \text{ Fe}^{+3} = 23,17^\circ$, $\%3 \text{ Fe}^{+3} = 23,15^\circ$, $\%5$

$\text{Fe}^{+3} = 23,14^\circ$, $\%7 \text{ Fe}^{+3} = 23,07^\circ$, $\%10 \text{ Fe}^{+3} = 23,05^\circ$ dir. Bu değerler göz önüne alınarak ağırlıkça $\%10 \text{ Fe}^{+3}$ katkılı numunenin ana piki, $\%0 \text{ Fe}^{+3}$ katkılı numunenin ana pikine kıyasla $0,29^\circ$ lık bir kayma göstermiştir. Literatürde de Fe^{+3} katkılı $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ yapılarında benzer sonuçlar elde edilen çalışmalar bulunmaktadır. Dong ve arkadaşları (2022), sentezledikleri $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ nanotellerinde başlangıçta (010) düzleminde $2\theta=23,4^\circ$ 'de kırınım gösteren ana pikin Fe atomları ile katkılandıktan sonra negatif yöne doğru az miktarda kayma meydana getirdiğini ve bunun, bazı Fe atomlarının artan konsantrasyonu sebebiyle kristal kafesteki merkez atomun yerine geçmeden arayer atomu gibi davranarak boşluklara konumlanması sebebiyle meydana geldiğini rapor etmişlerdir. Tong ve arkadaşları (2020), Fe^{+3} katkılanmasının $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 'un kafes parametreleri üzerinde belirgin bir değişiklik yaratmadan (010) düzleminde kırınım gösteren ana pikin daha düşük bir dereceye kaydığını ifade etmişlerdir. Wang ve arkadaşları (2021), Fe^{+3} katkılanmasından sonra $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 'un (010) ve (020) düzlemlerinin değişmemesini $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 'un monoklinik yapısını korumasıyla ilişkilendirmişlerdir. Ayrıca, Fe^{+3} katkısıyla (010) karakteristik pikinin daha küçük bir dereceye kaydığını ve benzer iyon yarıçapları nedeniyle kristal kafeste W yerine geçen Fe atomlarının neden olduğu kafes çarpılmaları sonucu böyle bir etkiyle karşılaştıklarını belirtmişlerdir.

4.4.1.3 FTIR karakterizasyonları

Fe^{+3} katkılı $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ numunelerinin kimyasal bağ yapılarının incelenmesi için FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Numune-2, Numune-7, Numune-8, Numune-9, Numune-10 ve Numune-11'in FTIR spektrumları Şekil 4.26'da gösterilmektedir.



Şekil 4.26 : Numune-2, Numune-7, Numune-8, Numune-9, Numune-10 ve Numune-11'in FTIR spektrumları.

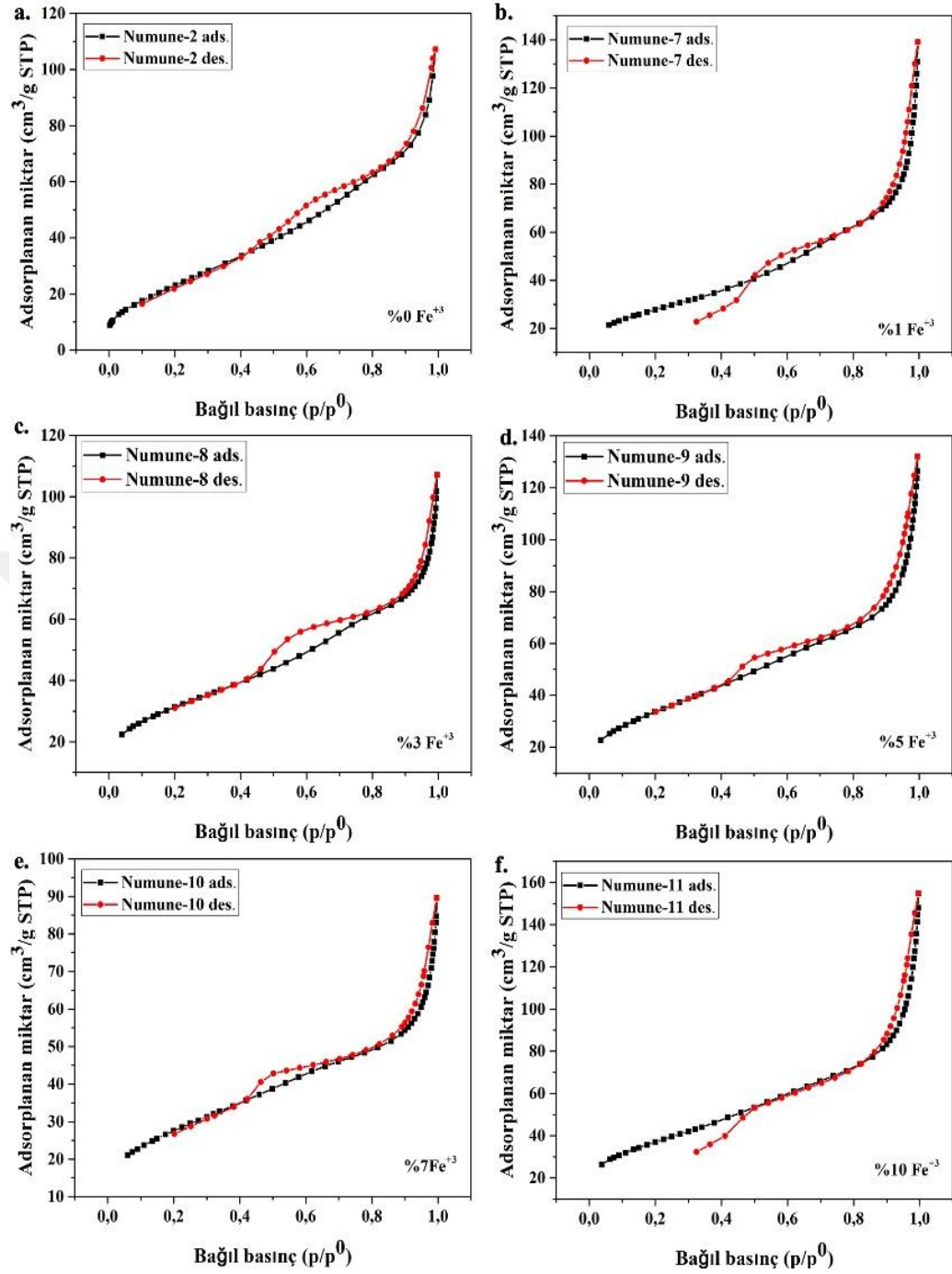
Şekil 4.26'da Numune-2, Numune-7, Numune-8, Numune-9, Numune-10 ve Numune-11'in 4000-500 cm^{-1} dalga sayıları arasındaki FTIR spektrumları sunulmuştur. Spektrumlarda $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 'un karakteristik kimyasal bağları, 500-1000 cm^{-1} dalga sayısı arasındaki bölgede yoğunlaşmıştır. Tüm numunelerde 645 cm^{-1} ve 577 cm^{-1} dalga sayılarında görülen pikler W-O-W bağlarının gerilme titreşimine atfedilirken, 730 cm^{-1} 'de görülen pikler O-W-O bağlanma şeklinin gerilme titreşimine atfedilmiştir (Shang ve diğ., 2020). 785 cm^{-1} 'de görülen pikler $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ yapısındaki diğer bir karakteristik bağ olan W-O tekli bağının gerilme titreşimini ifade etmektedir (Zhao ve diğ., 2019). Bununla birlikte, 929 cm^{-1} 'de görülen ve Numune-2'de daha belirgin şekilde oluşmuş olan pik, W=O çift bağının gerilme titreşimini göstermektedir (Lu ve diğ., 2018; Zhao ve diğ., 2023). Numunelerdeki Fe^{+3} katkısı, FTIR spektrumunda yeni bir pik oluşturmamış, bunun yerine bazı bağlarda değişiklik meydana getirerek varlığını doğrulamıştır. O-W-O bağlanmasındaki piklerin, %0 Fe^{+3} katkısı içeren Numune-2'ye kıyasla diğer numunelerde daha sivri ve belirgin şekilde oluşmuş olması ve W=O çift bağını gösteren pikin genişleyip giderek daha az belirgin hale gelmesi, kimyasal bileşim içerisinde etkileşim gösteren farklı bir yapının olduğunu ve bağ karakterini etkilediğini göstermektedir. Bağlardaki gerilme

titreşim frekansı, bağ kuvvetiyle doğru orantılı olduğundan, Fe^{+3} katkılı numunelerde O-W-O bağlanmasındaki gerilme titreşiminden kaynaklanan piklerin belirginleşmesi bağ kuvvetinin arttığına, W=O bağlanmasındaki gerilme titreşiminden kaynaklanan piklerin genişmesi ise bu bağlardaki bağlanma kuvvetinin azaldığına işaret eder (Guerrero-Pérez ve Patience, 2019).

4.4.1.4 BET karakterizasyonları

Fe^{+3} katkılı $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ numunelerinin spesifik yüzey alanları, gözenek tipleri ve gözenek dağılımlarının incelenmesi için BET analizleri gerçekleştirilmiştir. BET analizinden elde edilen veriler doğrultusunda Numune-2, Numune-7, Numune-8, Numune-9, Numune-10, ve Numune-11'in spesifik yüzey alanları sırasıyla $91,79 \text{ m}^2/\text{g}$, $98,56 \text{ m}^2/\text{g}$, $110,85 \text{ m}^2/\text{g}$, $121,48 \text{ m}^2/\text{g}$, $98,01 \text{ m}^2/\text{g}$ ve $131,46 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur. Numunelerdeki Fe^{+3} katkı miktarına bağlı olarak Numune-9'a (%5 Fe^{+3} katkılı) kadar spesifik yüzey alanlarında sürekli bir artış görülmüştür. Fe^{+3} katkı miktarının daha da artmasıyla birlikte, Numune-10 ve Numune-11'de başlangıçta düşük, sonrasında ise yüksek spesifik yüzey alanı değerleri gözlemlenmiş ve bu durum belirgin bir düzensizlik ortaya koymuştur. Yüksek katkı oranlarında ortaya çıkan bu davranışın, numunelerin gözenek yapısı ve özelliklerindeki değişimle doğrudan ilişkili olduğu düşünülmektedir. Gözlemlenen düzensizliğin gözenek özellikleriyle ilişkisini detaylı şekilde incelemek için numunelerin BET analizi gerçekleştirilmiş olup, N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi üzerinden yapılarında bulunan gözenek tipleri araştırılmıştır. Farklı Fe^{+3} katkı oranları kullanılarak hazırlanan $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ numunelerinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 4.27'de sunulmuştur.

Şekil 4.27'de sunulan, farklı Fe^{+3} katkı oranlarında sentezlenen $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ numunelerinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm grafiklerinin tamamında Tip-IV izotermi oluştuğu görülmektedir. Bu da numunelerin tamamının mezogözenekli bir yapıda oluştuğunu ispatlamaktadır (Bardestani ve diğ., 2019). İzotermiğinde görülen döngü açıklıkları incelendiğinde Numune-2, Numune-7, Numune-8, Numune-9 ve Numune-10'da karakteristik H3 ve H4 histerezislerinin bir arada oluştuğu görülürken, Numune-11'de sadece H4 histerezis döngüsünün oluştuğu anlaşılmaktadır.

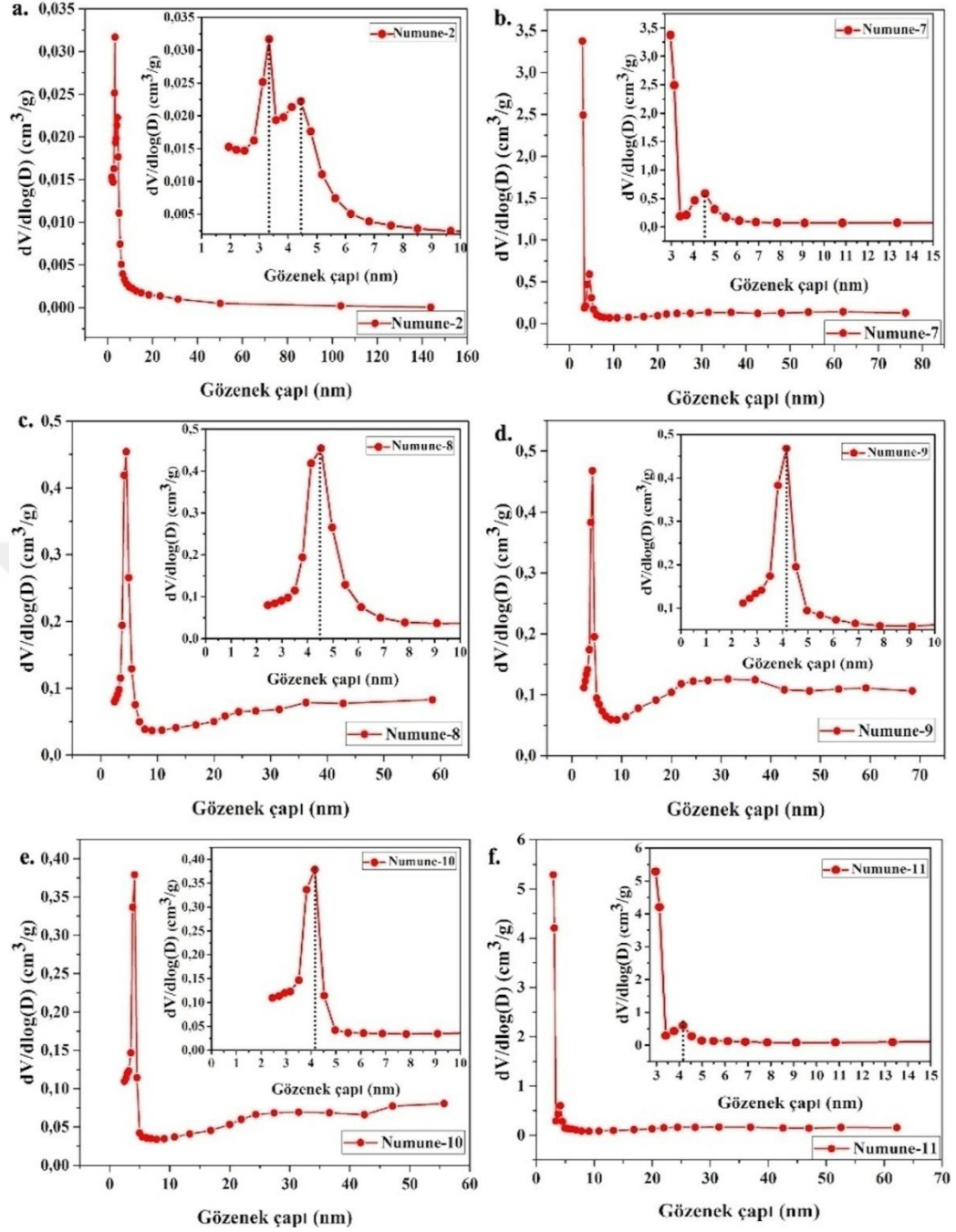


Şekil 4.27 : Farklı Fe^{+3} katkı oranları kullanılarak hazırlanan $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ numunelerinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, **a)** Numune-2, **b)** Numune-7, **c)** Numune-8, **d)** Numune-9, **e)** Numune-10, **f)** Numune-11.

H3 döngülerindeki histerezisler "slit-like pores" olarak bilinen yarık şekilli gözeneklere atfedilirken, H4 döngülerindeki histerezisler "wedge-like pores" olarak bilinen kama benzeri gözenek geometrilerine atfedilmektedir (Bhuyan ve diğ., 2017; Aliannezhadi ve diğ., 2024). Bu bilgiye göre, Numune-2'den Numune-10'a kadar yapısal gözeneklilik baskın olarak iki farklı gözenek

geometrisinde var olmuş olup, Numune-11'de ise baskın olarak yalnızca kama şeklindeki gözenek tiplerinden oluşmuştur. Ayrıca, H3 histerezisi, numuneler arasında Numune-8'de oldukça büyük bir döngüsel açıklıkla ve net bir şekilde ortaya çıkarken, H4 histerezisi ise Numune-9'da daha belirgin görülmektedir. Bu durum, Numune-8'de yarık benzeri gözeneklerin daha baskın olduğuna, Numune-9'da ise kama benzeri gözeneklerin daha yaygın olduğuna işaret etmektedir. Bununla birlikte, Şekil 4.27b'deki Numune-7'nin ve Şekil 4.27e'deki Numune-11'in desorpsiyon izotermelerinde bariz bir düzensizlik olduğu fark edilmektedir. Bu durum, Şekil 4.28'deki gözenek dağılımı grafikleri üzerinden detaylı şekilde açıklanmıştır. Farklı Fe^{+3} katkı oranları kullanılarak hazırlanan $W_{18}O_{49}$ numunelerinin gözenek boyutu dağılım grafikleri Şekil 4.28'de detaylı olarak sunulmuştur.

Şekil 4.28'de, farklı Fe^{+3} katkı oranlarında sentezlenen $W_{18}O_{49}$ numunelerinin gözenek boyutu dağılım grafikleri gösterilmektedir. Burada, gözenek dağılımının daha küçük gözenek çaplarındaki net görüntüsü büyütülerek, grafikler içerisinde ek bir gösterimle sunulmuştur. Şekil 4.28a'da verilen Numune-2'deki gözenek dağılımında, diğer numunelerden farklı olarak iki ayrı noktada gözenek yoğunluğu olduğu görülmektedir. Bu yoğunluğun dışında, daha yüksek mezogözenek boyutlarında herhangi bir hacimsel artışın görülmemesi sebebiyle, 3,35 nm ve 4,5 nm olmak üzere yakın çaplarda yoğunlaşmış olan gözeneklerin, numunede düzenli bir gözenek ağı oluşturduğu düşünülmektedir. Şekil 4.28b'deki Numune-7'de görülen ve 4,5 nm civarındaki düşük hacimsel yoğunlukta meydana gelen dağılım, yapısal gözeneklilikteki artan bir düzensizliğe işaretir. Şekil 4.28c'de verilen Numune-8, Numune-2'nin aksine gözenek çapı 4,5 nm'ye karşılık gelen tek bir noktada yoğunluk göstermiştir. Burada Fe^{+3} oranının artan etkisiyle, başlangıçta gözeneklerde düzensizlik yaratarak 4,5 nm büyüklükte ancak düşük bir hacimde oluşan Numune-7'deki dağılımın, benzer bir şekilde fakat belli bir düzende ilerlemiş ve daha fazla hacim kaplamış halde ortaya çıktığı görülmektedir.



Şekil 4.28 : Farklı Fe^{+3} katkı oranları kullanılarak hazırlanan $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ numunelerinin gözenek boyutu dağılım grafikleri, **a)** Numune-2, **b)** Numune-7, **c)** Numune-8, **d)** Numune-9, **e)** Numune-10, **f)** Numune-11.

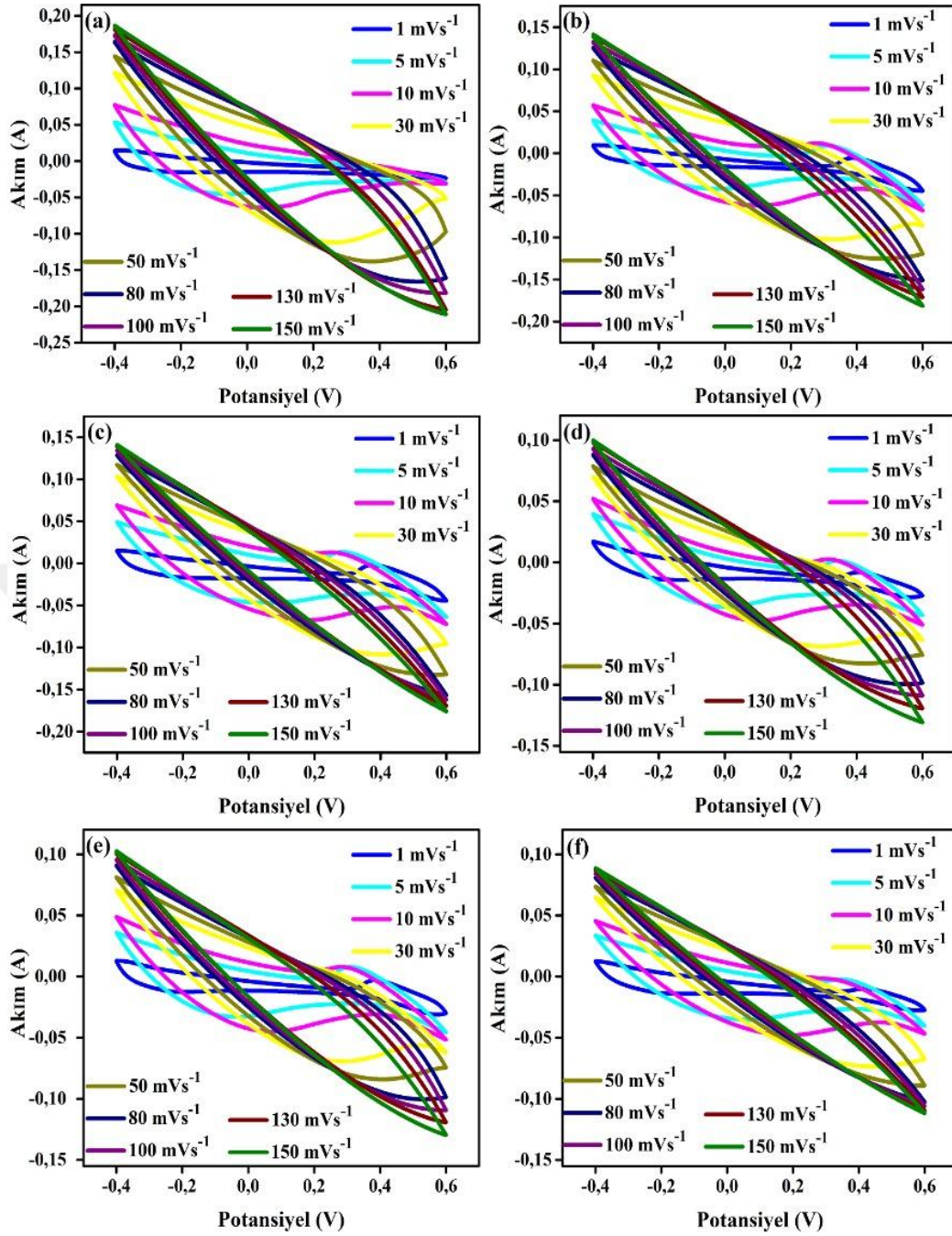
Şekil 4.28d'deki Numune-9'da sunulan gözenek dağılımında, yapıda yoğunlaşan gözenek çaplarının 4,20 nm'ye doğru kısmen küçülmeye gittiğini, fakat yine tek noktada yoğunlaşan bir boyutsal dağılım göstererek, gözeneklerin bu büyüklükte yoğun bir hacim kaplamaya devam ettiğini göstermektedir. Ayrıca Numune-9'da diğerlerinden farklı olarak 10 ila 50 nm arasında artan bariz bir hacimsel yoğunluk olduğu görülmektedir. Bu durum, Numune-9'un gözenekliliğinde, 10

ila 50 nm mezogözenek aralığında da kaydedeğer bir gözenek yoğunluğu olduğunu kanıtlamaktadır. Bu sonuç, başka bir deyişle, Numune-9'da 4,5 nm'de yoğunlaşan küçük boyutlardaki gözenekliliğin yanı sıra azımsanmayacak miktarda daha geniş çaplı gözeneklerin bulunduğunu göstermektedir. Şimdiye kadar ki sonuçlar, numunelerde %0'dan %5'e kadar olan Fe^{+3} katkı oranlarında (Numune-2'den Numune-9'a kadar) düzenli spesifik yüzey alanı artışını anlaşılır kılmaktadır. Şekil 4.28e'deki Numune-10'a ait gözenek dağılımında Numune-9'un aksine 10 nm ile 50 nm arasında oluşan büyük gözenekler daha düşük bir hacim kaplamakta olup, bununla birlikte düşük boyutlarda yoğunlaşan gözenek çapları 4 nm'ye kadar gerilemiştir. İlâveten, 4 nm çapında oluşan gözeneklerin, Numune-8 ve Numune-9'a kıyasla daha düşük bir oranda hacim kapladığı görülmektedir. Bu sonuç, giderek artan Fe^{+3} katkısının %7 oranında iken negatif bir etki yaratarak gözenekliliği olumsuz etkilediğini açıkça göstermektedir. Ayrıca, Numune-2'den Numune-9'a kadar görülen düzenli spesifik yüzey alanı artışının Numune-10'a gelindiğinde azalmasının nedenini açıklamaktadır. Şekil 4.28f'de gösterilen Numune-11'e ait boyutsal gözenek dağılımı incelendiğinde, %10 Fe^{+3} katkı oranı itibariyle yapıda yeniden bir düzensizlik meydana geldiği anlaşılmıştır. Yapı içerisinde giderek artan katkı miktarları, Numune-11'de de bozucu etki yaratmaya devam etmiştir. Burada 4,20 nm gözenek boyutunda çok düşük bir hacimsel yoğunlaşma görülmekle birlikte, 60 nm gözenek çapına kadar herhangi bir yoğunluk göstermeyen oldukça düzensiz ve büyük gözeneklerden oluşan bir yapı ortaya çıkmıştır. Bu sebeple, Numune-11'in spesifik yüzey alanında beklenmeyen bir artış görülmesinin, düzenli şekilde artan bir gözeneklilik sebebiyle değil, aksine büyük oranda düzensizleşmiş bir yapının barındırdığı rastgele büyük gözeneklerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.4.2 Elektrokimyasal karakterizasyonlar

4.4.2.1 CV testleri

Farklı oranlarda Fe^{+3} katkılı $W_{18}O_{49}$ elektrotlarının CV testleri, 1 ila 150 mVs^{-1} arasında değişen tarama hızlarında ve (-0,4 $\approx$ 0,6) potansiyel penceresinde gerçekleştirilmiştir. Numune-2, Numune-7, Numune-8, Numune-9, Numune-10, ve Numune-11'e ait CV voltamogramları Şekil 4.29'da sunulmuştur.



Şekil 4.29 : Numune-2, Numune-7, Numune-8, Numune-9, Numune-10, ve Numune-11'e ait CV voltamogramları, **a)** Numune-2, **b)** Numune-7, **c)** Numune-8, **d)** Numune-9, **e)** Numune-10, **f)** Numune-11.

Şekil 4.29'da verilen Fe^{+3} katkılı $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ elektrotlarının CV voltamogramlarında ortaya çıkan döngüsel eğriler pseudokapasitif elektrot malzemelerinde karakteristik olarak görülen bozulmuş dikdörtgen biçiminde bir şekle sahiptir ve tarama hızlarındaki artışa bağlı olarak senkronize bir şekilde eliptik olma eğilimi gösterir (Schötz ve diğ., 2022). Oluşan CV eğrileri, elektrot malzemelerinin elektrolitle etkileşimi sırasında yüzeyde redoks reaksiyonlarının meydana

geldiğini göstermektedir. Numunelerde, artan Fe^{+3} oranına bağlı olarak başlangıçta CV eğrilerinde genişleme meydana gelmiştir. CV eğrilerindeki genişleme, daha yüksek bir CV alanına işaret etmektedir ve Şekil 4.29d’de gösterilen Numune-9’a kadar devam etmiştir. Şekil 4.29e’de gösterilen Numune-10 itibarıyla CV alanlarındaki artışta bir duraksama meydana gelmiş ve ardından Şekil 4.29f’deki Numune-11’de görüldüğü gibi gerileme ortaya çıkmıştır. Bu durumun, ağırlıkça %5’ten daha yüksek katkı oranlarında iken numune bileşiminde bulunan Fe^{+3} ’ün redoks performansı üzerinde bozucu bir etki yaratması sebebiyle meydana gelmiş olabileceği düşünülmektedir. Fe^{+3} katkılı $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ elektrotlarının CV testlerinden elde edilen veriler kullanılarak farklı tarama hızlarında ulaşılan spesifik kapasitans değerleri Eşitlik 2.6 kullanılarak hesaplanmıştır. Numune-2, Numune-7, Numune-8, Numune-9, Numune-10, ve Numune-11’in CV testlerinden ölçülen spesifik kapasitans değerleri Çizelge 4.8’de sunulmuştur.

Çizelge 4.8: Numune-2, Numune-7, Numune-8, Numune-9, Numune-10, ve Numune-11’in CV testlerinden ölçülen spesifik kapasitans değerleri.

Tarama hızı (mVs^{-1})	Fe^{+3} Katkılı $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ Elektrotlarının Spesifik Kapasitansları (Fg^{-1})					
	Numune-2	Numune-7	Numune-8	Numune-9	Numune-10	Numune-11
1	605,6	742,2	830,3	909,4	760,2	638,6
5	373,6	428,4	435,8	479,9	385,4	338,2
10	257,8	308,3	283,0	303,9	254,6	221,4
30	140,4	149,3	116,5	129,0	112,9	90,6
50	96,2	92,3	66,7	84,4	72,9	50,9
80	58,8	51,9	35,4	53,7	44,6	26,8
100	44,2	37,8	25,4	41,5	33,7	19,3
130	30,8	25,2	16,7	29,4	23,4	12,8
150	25,1	19,5	12,9	23,5	18,8	10,1

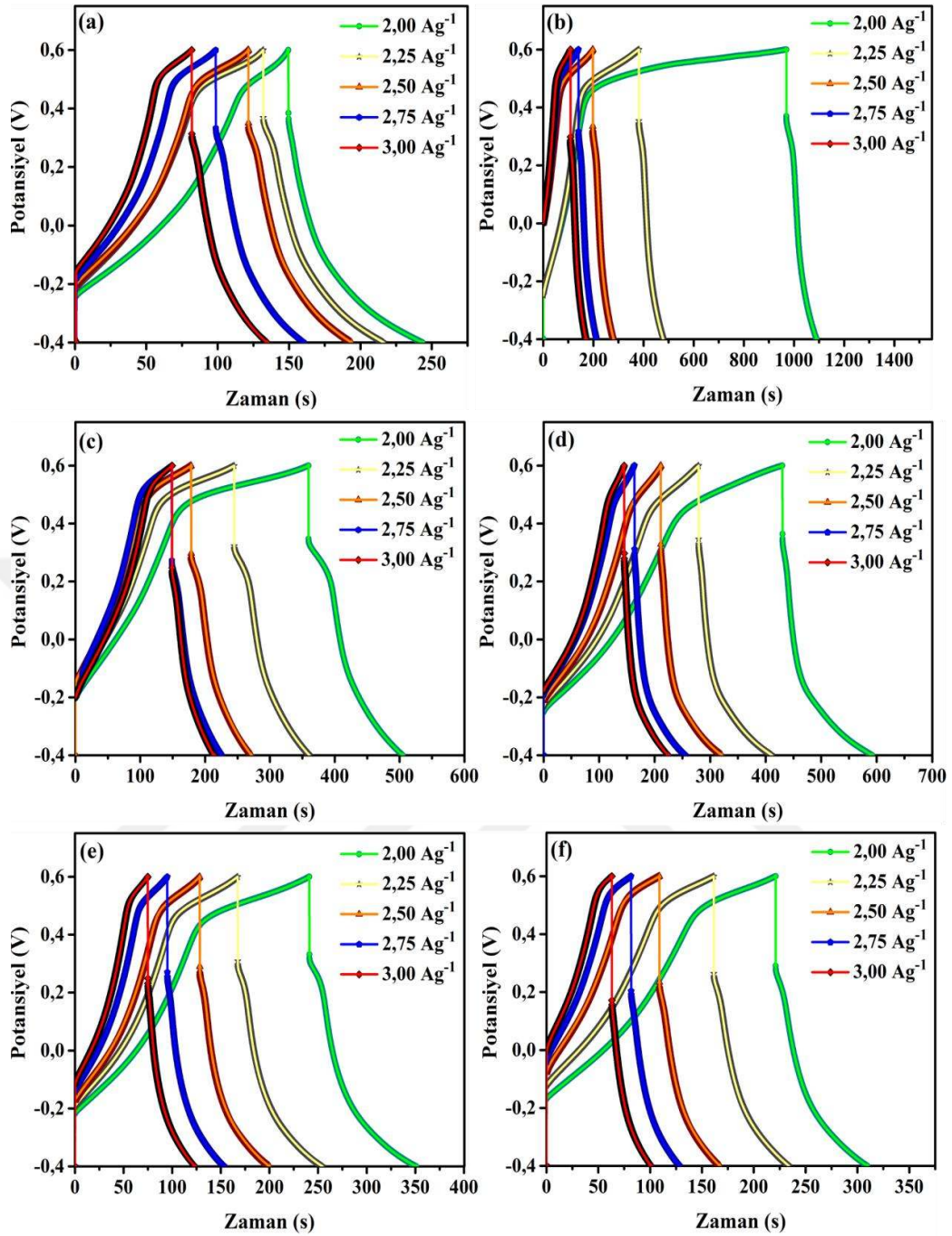
Çizelge 4.8’de görüldüğü üzere, en yüksek spesifik kapasitans değerlerine 1 mVs^{-1} ’de yani en düşük tarama hızında ulaşılmıştır. Numune-2, Numune-7, Numune-8, Numune-9, Numune-10 ve Numune-11’in 1 mVs^{-1} ’de ölçülen spesifik kapasitans değerleri sırasıyla $605,6 \text{ Fg}^{-1}$, $742,2 \text{ Fg}^{-1}$, $830,3 \text{ Fg}^{-1}$, $909,4 \text{ Fg}^{-1}$, $760,2 \text{ Fg}^{-1}$ ve $638,6 \text{ Fg}^{-1}$ ’dir. Numunelerdeki Fe^{+3} katkısı spesifik kapasitanslar üzerinde olağanüstü düzeyde geliştirici bir etki yaratmıştır. Çizelge 4.8’de verilen sonuçlar genel olarak incelendiğinde, Numune-2’den Numune-9’a kadar spesifik kapasitans değerlerinde görülen düzenli artış, Numune-9’da maksimum değere ulaşarak bir nevi pik yapmış gibi görülebilir. Bu maksimum

değerden sonra Numue-10 ve numune-11'de görülen düzenli azalma, adeta Gauss eğrisindeki bir dağılıma benzemektedir. Burada, ağırlıkça %0'dan %5'e kadar (Numune-2'den Numune-9'a kadar) Fe^{+3} katkısının iyileştirici gücü görülmektedir. Numune-2 ile Numune-9 kıyaslandığında, CV testlerinden ölçülen spesifik kapasitans değeri %50,17 oranında oldukça yüksek bir performans artışı sergilemiştir. Ağırlıkça %5'ten sonraki Fe^{+3} katkı oranlarında ise ortamda aşırı miktarda Fe^{+3} iyonu bulunması sebebiyle, Fe^{+3} iyonlarının kristal kafesteki merkez atom olan W'nin yerine geçmek yerine arayer atomu gibi davranması ve numune yüzeyindeki boşluklara konumlanması sebebiyle, ağırlıkça %7 ve %10 oranlarındaki Fe^{+3} katkısının spesifik kapasitanslar üzerinde bozucu bir etki yarattığı düşünülmektedir (Dong ve diğ., 2022).

4.4.2.2 GCD testleri

Farklı oranlarda Fe^{+3} katkılanarak hazırlanan $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ elektrotlarının GCD testleri, $2,00 \text{ Ag}^{-1}$ ila $3,00 \text{ Ag}^{-1}$ arasında değişen akım yoğunluklarında ve $(-0,4 \approx 0,6)$ potansiyel penceresinde gerçekleştirilmiştir. Numune-2, Numune-7, Numune-8, Numune-9, Numune-10, ve Numune-11'in GCD eğrileri Şekil 4.30'da sunulmuştur.

Şekil 4.30'da farklı Fe^{+3} katkı oranlarında hazırlanan $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ elektrotlarının GCD eğrileri gösterilmektedir. Numunelerin tamamında, GCD eğrilerinin düzgün bir üçgen yerine voltaj platosu şeklinde oluşması pseudokapasitif özelliğe atfedilir ve şarj-deşarj anında faradaik redoks reaksiyonlarının meydana geldiğine işaret etmektedir (Bhojane, 2022). İlk olarak, ağırlıkça %1 Fe^{+3} katkılanması ile %0 Fe^{+3} katkı oranındaki (Şekil 4.30a) numuneye kıyasla şarj-deşarj eğrilerinde bariz bir değişiklik meydana gelmiştir. Bu çalışmada, en düşük akım yoğunluğu olan $2,00 \text{ Ag}^{-1}$ 'de Numune-7'nin şarj eğrisindeki genişleme, numunenin mevcut bir iç direnç sebebiyle daha zor şarj olduğunu gösterir. Ancak, bir yandan dadeşarj eğrilerindeki genişleme, numunenin elektrokimyasal performansının artmasına işaret eder. Bu şekilde, numunelerin şarj-deşarj eğrilerinde vedeşarj sürelerinde meydana gelen değişiklikler, GCD performansları hakkında öncü bilgiler verir ve ölçülen spesifik kapasitanslar üzerinde etkilidir.



Şekil 4.30 : Numune-2, Numune-7, Numune-8, Numune-9, Numune-10, ve Numune-11'in GCD eğrileri, **a)** Numune-2, **b)** Numune-7, **c)** Numune-8, **d)** Numune-9, **e)** Numune-10, **f)** Numune-11.

Şekil 4.30'da farklı oranlarda Fe^{+3} katkılanarak hazırlanan $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ numunelerin tümünde $2,00 \text{ Ag}^{-1}$ 'de meydana gelen GCD eğrilerinin, Fe^{+3} katkısı bulunmayan Numune-2'nin $2,00 \text{ Ag}^{-1}$ 'deki GCD eğrilerine kıyasla hem şarj hem de deşarj süresinde bir artış ve eğrilerin genelinde genişleme görülmüştür. Öte yandan, kimyasal bileşime bağlı olarak seçilen akım yoğunluğu aralığı genellikle değişiklik gösterir. Bu sebeple, $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 'un optimizasyon çalışmalarından akım

yoğunluğu aralığı olarak $1,75 \text{ Ag}^{-1}$ ile $3,00 \text{ Ag}^{-1}$ arasındaki değerler kullanılırken, farklı oranlardaki Fe^{+3} katkılı numuneler için $2,00 \text{ Ag}^{-1}$ ile $3,00 \text{ Ag}^{-1}$ arasındaki değerler kullanılmıştır. Fe^{+3} katkısının getirdiği ilave direnç sebebiyle numunelerde $1,75 \text{ Ag}^{-1}$ akım yoğunluğu değerine inilememiştir. Farklı oranlarda Fe^{+3} katkılanarak hazırlanan $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ elektrotlarının spesifik kapasitansları Eşitlik 2.7'de gösterilen matematiksel formül kullanılarak hesaplanmıştır. Numune-2, Numune-7, Numune-8, Numune-9 Numune-10 ve Numune-11'in GCD eğrilenden ölçülen spesifik kapasitans değerleri, Çizelge 4.9'da tüm akım yoğunluğu değerleri için detaylı şekilde sunulmuştur.

Çizelge 4.9: Numune-2, Numune-7, Numune-8, Numune-9, Numune-10 ve Numune-11'in GCD eğrilerinden ölçülen spesifik kapasitans değerleri.

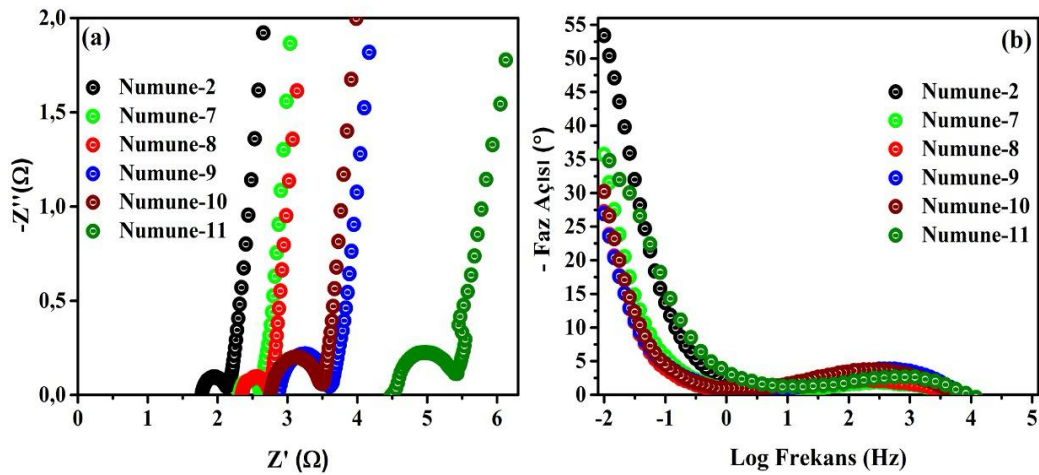
Akım yoğunluğu (Ag^{-1})	Fe^{+3} Katkılı $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ Elektrotlarının Spesifik Kapasitansları (Fg^{-1})					
	Numune-2	Numune-7	Numune-8	Numune-9	Numune-10	Numune-11
2,00	190,1	240,8	290,8	323,4	220,0	177,0
2,25	188,0	218,5	261,4	297,7	196,4	163,3
2,50	180,3	207,7	233,2	274,7	179,5	146,0
2,75	169,9	195,8	211,2	252,7	161,1	128,7
3,00	158,4	184,8	192,9	239,1	144,9	113,1

Çizelge 4.9'da Numune-2, Numune-7, Numune-8, Numune-9, Numune-10 ve Numune-11'in $2,00 \text{ Ag}^{-1}$ ile $3,00 \text{ Ag}^{-1}$ arasında değişen akım yoğunlukları altında GCD eğrilerinden elde edilen spesifik kapasitans değerleri gösterilmektedir. Numune-2, Numune-7, Numune-8, Numune-9, Numune-10 ve Numune-11 için ölçülen en yüksek spesifik kapasitans değerleri $2,00 \text{ Ag}^{-1}$ 'de sırasıyla $190,1 \text{ Fg}^{-1}$, $240,8 \text{ Fg}^{-1}$, $290,8 \text{ Fg}^{-1}$, $323,4 \text{ Fg}^{-1}$, $220,0 \text{ Fg}^{-1}$ ve $177,0 \text{ Fg}^{-1}$ 'dir. Numuneler arasında en yüksek spesifik kapasitans değeri Numune-9'da (ağırlıkça %5 Fe^{+3} katkılı) elde edilmiştir. Bu değer, %0 Fe^{+3} katkılı Numune-2'ye kıyasla $133,3 \text{ Fg}^{-1}$ daha yüksektir. % Fe^{+3} katkı oranına bağlı olarak gelişen spesifik kapasitans değerlerinin % artışları tüm numuneler için ise şu şekilde sonuçlar göstermiştir: %1 Fe^{+3} katkılı Numune-7'de spesifik kapasitans %26,7 oranında artmıştır. %3 Fe^{+3} katkılı Numune-8'de spesifik kapasitans %53,0 oranında artmıştır. %5 Fe^{+3} katkılı Numune-9'da spesifik kapasitans %70,12 oranında artmıştır. %7 Fe^{+3} katkılı Numune-10'da spesifik kapasitans %15,73 oranında artmıştır. %10 Fe^{+3} katkılı Numune-11'de ise yüksek katkı oranı sebebiyle negatif bir etki meydana gelmiş ve katkısız olarak hazırlanan Numune-2'ye kıyasla Numune-11, $2,00 \text{ Ag}^{-1}$ 'de $13,1 \text{ Fg}^{-1}$ daha düşük spesifik kapasitans

değeri göstermiştir. Sonuçlara göre, en yüksek spesifik kapasitans artışı Numune-9'da meydana gelmiş ve Fe^{+3} katkısı ağırlıkça %5 oranında iken katkısız numuneye kıyasla spesifik kapasitans değerini %70,12 oranında arttırmıştır. Bununla birlikte, çalışmada GCD testinden elde edilen sonuçlar, CV testlerinden elde edilen sonuçlarla da oldukça uyumlu olarak ortaya çıkmıştır. Tıpkı CV testlerinde olduğu gibi GCD testlerinde de Numune-2'den Numune-9'a kadar düzenli bir spesifik kapasitans artışı görülmüş, Numune-9'un spesifik kapasitansı bir maksimum değer olarak ortaya çıkmış ve ardından Numune-10 ve Numune-11'de düzenli bir azalma meydana gelmiştir. Bu haliyle GCD testlerinden elde edilen spesifik kapasitans değerlerinde de bir nevi Gauss eğrisi dağılımı elde edilmiştir.

4.4.2.3 EIS testi

Farklı oranlarda Fe^{+3} katkılanarak hazırlanan $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ elektrotlarının yük transfer özelliklerinin araştırılması için EIS testleri gerçekleştirilmiştir. Testlerde frekans aralığı 10^{-2} ila 10^5 Hz arasında kullanılmıştır ve genlik değeri 0,005 V'ta tutulmuştur. EIS testleri sonucunda Numune-2, Numune-7, Numune-8, Numune-9, Numune-10 ve Numune-11'den elde edilen Nyquist ve Bode diyagramları Şekil 4.31'de gösterilmektedir.



Şekil 4.31 : EIS testleri sonucunda Numune-2, Numune-7, Numune-8, Numune-9, Numune-10, ve Numune-11'den elde edilen Nyquist ve Bode diyagramları, **a)** Nyquist diyagramı, **b)** Bode diyagramı.

Şekil 4.31a'da, Numune-2, Numune-7, Numune-8, Numune-9, Numune-10 ve Numune-11'in Nyquist eğrileri görülmektedir. Yüksek frekans bölgesinde oluşan

yarım daireler, numunelerin R_s ve R_{ct} değerleri hakkında bilgi vermektedir. R_s , elektrot ile elektrolit etkileşimi sırasında ortaya çıkan toplam iç dirençtir ve Şekil 4.31a'daki grafik üzerinden, eğrilerin Z' eksenindeki ilk kesişim noktası kullanılarak ölçülmüştür (Sinha ve Shirage, 2019). Buna göre, Numune-2, Numune-7, Numune-8, Numune-9, Numune-10 ve Numune-11 için ölçülen R_s 'ler sırasıyla 1,76 Ω , 2,31 Ω , 2,35 Ω , 2,82 Ω , 2,79 Ω ve 4,52 Ω 'dur. Numune-9 ve Numune-10 arasında küçük bir duraksama meydana gelmiş olmasına rağmen, Fe^{+3} katkı oranındaki artışa bağlı olarak R_s değerinin sürekli bir artış eğiliminde olduğunu söylemek mümkündür. Bu, numunelerin ihtiva ettiği Fe^{+3} iyonlarından kaynaklanan bir iç direnç artışıdır ve en yüksek katkı miktarı olan ağırlıkça %10 Fe^{+3} katkı oranında iken belirgin bir artış göstermiştir. R_{ct} , elektrot-elektrolit etkileşiminde ortaya çıkan yük transfer direncidir ve Nyquist diyagramında görülen yarım dairenin çapı ölçülerek belirlenmiştir (Lou ve Chen, 2015). Çalışmada Numune-2, Numune-7, Numune-8, Numune-9, Numune-10 ve Numune-11 için ölçülen R_{ct} değerleri sırasıyla 0,36 Ω , 0,29 Ω , 0,39 Ω , 0,71 Ω , 0,73 Ω ve 0,90 Ω 'dur. Burada, katkı içermeyen Numune-2 ile %1 Fe^{+3} katkı oranı içeren Numune-7 kıyaslandığında, artan bir R_s 'ye rağmen R_{ct} 'de görülen düşüş, Fe^{+3} katkısının ilk anda yük transfer direncini azaltarak yük transferi açısından olumlu bir etkiye sebep olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, katkı oranının giderek yükseltilmesi yük transfer direnci değerlerinde Numune-8'den Numune-11'e kadar devam eden makul bir artışa sebep olmuştur. Sonuçlara göre, numuneler arasında en yüksek spesifik kapasitansın elde edildiği Numune-9'un 2,35 Ω R_s değerine ve 0,39 Ω R_{ct} değerine sahip olduğu görülmektedir. Burada, katkı içermeyen Numune-2 ile kıyaslandığında Numune-9'un yapısında Fe^{+3} bulunması sebebiyle daha yüksek bir R_s 'ye sahip olduğu ancak buna rağmen Numune-2'ye çok yakın bir R_{ct} gösterdiği ortaya çıkmaktadır. Numune-9'daki mevcut iç dirence rağmen Numune-2'ye benzer bir seviyede yük transfer direncinin oluşması, Numune-9'un yüzeyinde daha iyi bir elektrokimyasal etkileşim olduğuna ve dolayısıyla yük transferi anında daha az direncin oluşmasını sağlayan daha fazla yapısal boşluk ve daha iyi bir gözenekliliğe işaret etmektedir (Mendoza ve diğ., 2022).

Şekil 4.31b'de ise Numune-2, Numune-7, Numune-8, Numune-9, Numune-10 ve Numune-11'in Bode eğrileri görülmektedir. Burada frekansa bağlı olarak faz

açısı değişimleri incelendiğinde, Numune-2, Numune-7, Numune-8, Numune-9, Numune-10 ve Numune-11 için elde edilen - faz açısı değerleri sırasıyla şu şekildedir: 53,4°, 35,7°, 27,2°, 26,9°, 30,2° ve 37,0°. Daha önce, Fe^{+3} katkılı numunelerin CV ve GCD testlerinde en yüksek spesifik kapasitans değerlerini gösteren Numune-9'un EIS testinde en düşük -faz açısı değerine sahip olduğu görülmektedir. Bunun sebebinin, spesifik kapasitans değerini oluşturan redoks işleyişindeki artış sebebiyle kapasitif davranışın azalması olduğu düşünülmektedir. Çünkü iyon difüzyonu yoluya meydana gelen redoks mekanizması ve elektrostatik olarak meydana gelen kapasitif davranış, pseudokapasitörlerde birbirini tamamlayan iki ayrı mekanizmadır ve bir arada işlemektedir. Pseudokapasitif malzemeler tek başına sadece kapasitif ya da faradaik olmadığından, elektrot malzemelerinin her iki özellikteki davranışı analiz edilir. Bu iki özellik birarada ve farklı % oranlarda etki ederek malzemenin spesifik kapasitans değerini oluşturur (Pholaupphon ve diğ., 2024). Bu da, Numune-9'un yüksek bir spesifik kapasitansa rağmen düşük bir kapasitif davranış gösteriyor olmasını açıklamaktadır. Diğer bir deyişle burada, yoğun işleyen redoks mekanizması daha düşük bir elektriksel iletkenliğe ve dolayısıyla daha düşük bir -faz açısı değerine yol açmıştır. Öte yandan, farklı oranlarda Fe^{+3} katkılanarak hazırlanan numunelerin Bode eğrilerindeki faz açısı değerlerinden, ağırlıkça %0, %1, %3 ve %5 katkı oranındaki sırasıyla Numune-2, Numune-7, Numune-8 ve Numune-9'da kapasitif özellikte sürekli bir azalış meydana geldiği görülmektedir. Kapasitif özellikteki bu azalış, Numune-9'a kadar devam etmekte ve ardından Numune-10 ve Numune-11'de yeniden yükselerek devam etmektedir. Bu, Fe^{+3} 'ün yüksek katkı oranlarında iken yapı içerisinde arayer atomu gibi davranmasından kaynaklanıyor olabilir (Dong ve diğ., 2022). Kullanılan malzeme özelliklerine bağlı olarak, ideal bir katkı oranından daha yüksek katkı oranlarına çıkıldığında Fe^{+3} iyonu kristal kafesteki W metalinin yerine geçmek yerine arayer atomu gibi mevcut boşluklara konumlanabilmektedir. Arayer boşluklarını dolduran Fe^{+3} , iletkenliği arttırarak malzemenin kapasitif özelliğini yükseltebilmektedir. Buna karşılık, yine arayer konumuna yerleşen Fe^{+3} sebebiyle yapısal boşluklar azalmakta ve spesifik kapasitans olumsuz etkilenebilmektedir. Numune-10 ve Numune-11'de, -faz açısı değerinin yeniden giderek yükselmesinin ancak spesifik kapasitans değerlerinin düşmesinin bu özelliklerle ilişkili olduğu öngörülmektedir.

4.5 Sm^{+3} Katkılı $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ Elektrotlarının Karakterizasyonları ve Elektrokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi

$\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ optimizasyonuna yönelik gerçekleştirilen öncü madde konsantrasyonu, sentez sıcaklığı ve sentez süresi parametre değişimlerini içeren çalışmalar sonucunda, numuneler arasından Numune-2, gösterdiği yüksek karakteristik ve elektrokimyasal özellikler sebebiyle optimize edilmiş bir elektrot malzemesi olarak seçilmiştir. Bu sebeple, Sm^{+3} katkı $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ elektrot malzemeleriyle ilgili yürütülen çalışmalarda Numune-2 bir referans ve başlangıç numunesi olarak kabul edilmiştir. Daha önce, Çizelge 3.4'te verilen madde miktarları ve solvotermal koşullar kullanılarak ağırlıkça % 0, 1, 3, 5, 7 ve 10 olmak üzere altı farklı katkılama oranında hazırlanan Sm^{+3} katkı $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ numuneleri SEM, EDS, XRD, FTIR ve BET yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Çalışmada Numune-2, Numune-12, Numune-13, Numune-14, Numune-15 ve Numune-16 olarak isimlendirilen Sm^{+3} katkı elektrotların elektrokimyasal özellikleri CV, GCD ve EIS testleri kullanılarak belirlenmiştir.

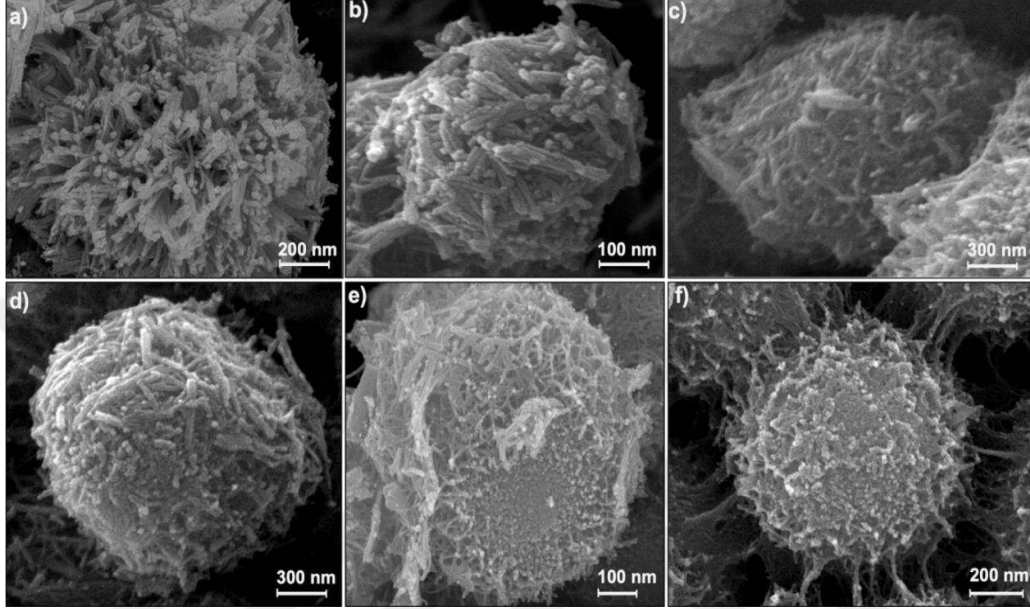
4.5.1 Sm^{+3} katkı $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 'un karakterizasyonları

4.5.1.1 SEM ve EDS karakterizasyonları

Sm^{+3} katkı $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ numunelerinde katkı oranına bağlı olarak değişen morfolojik özelliklerin incelenmesi amacıyla SEM ve EDS analizleri gerçekleştirilmiştir. SEM analizi sonucunda Numune-2, Numune-12, Numune-13, Numune-14, Numune-15 ve Numune-16'dan elde edilen farklı büyütme oranlarındaki görüntüler Şekil 4.32'de sunulmuştur.

Şekil 4.32'de, ağırlıkça %0, 1, 3, 5, 7 ve 10 oranında Sm^{+3} katkılanarak hazırlanmış olan sırasıyla Numune-2, Numune-12, Numune-13, Numune-14, Numune 15 ve Numune-16'ya ait SEM görüntülerinde $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 3D küresel morfolojilerinin ortaya çıktığı görülmektedir. Başlangıçta ağırlıkça %0 Sm^{+3} katkı oranındaki Numune-2'de görülen deniz kestanesi benzeri oluşum, ağırlıkça %1 Sm^{+3} katkısı ile daha küçük nanoçubuk oluşumu görülen küresel bir morfolojiye evrilmiştir. Devamında ağırlıkça %3 ve ağırlıkça %5 Sm^{+3} katkısı ile yüzeyde hala görünür halde olan nanoçubuklar giderek daha sıkı paketlenmiş bir görünüm sergilemektedir. Ayrıca, küresel motifler üzerindeki nanoçubukların

varlığı, Şekil 4.32d'deki Numune-14'e kadar devam ederken, Numune-15 ve Numune-16'daki küresel yapıların tamamen başkalaşım geçirdiği fark edilmiştir. Artan Sm^{+3} katkısı ile, nanokürelerin boşluklu yapıları giderek daha kompakt bir halde ortaya çıkmış ve Şekil 4.32e'deki Numune-16'da olduğu gibi neredeyse üst üste katmanlar halinde küreselleşen bir yapıya benzemiştir.

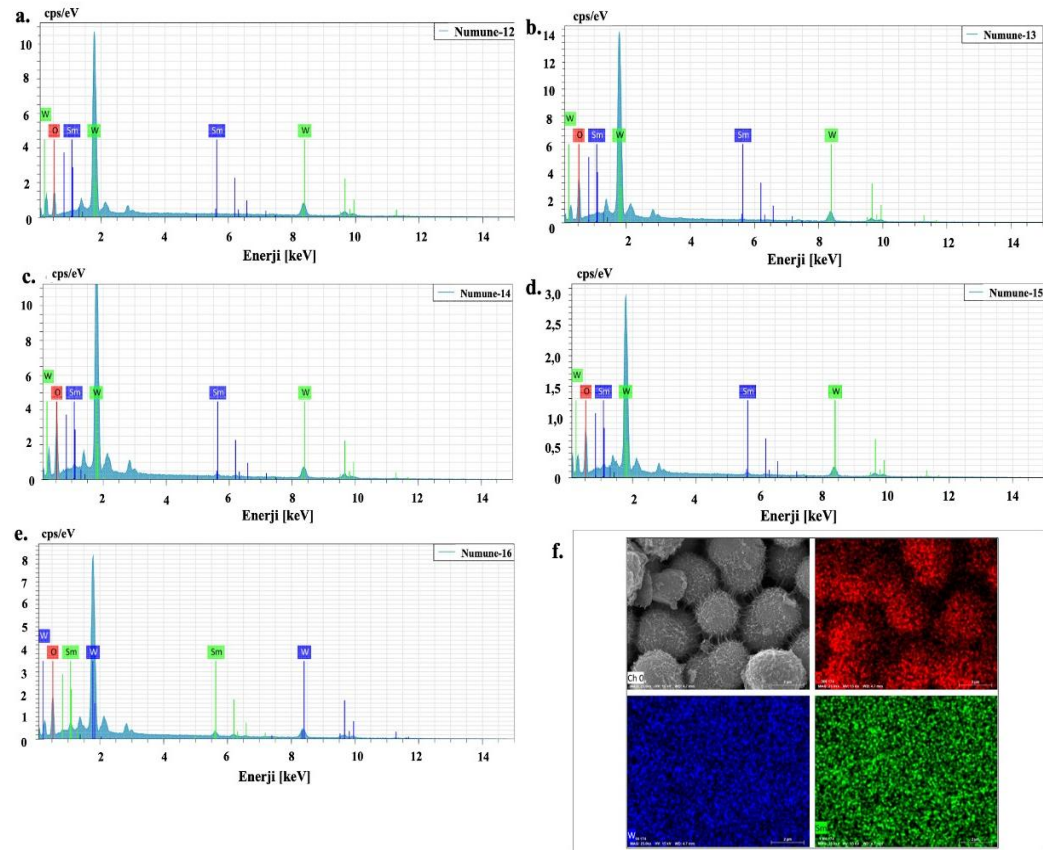


Şekil 4.32 : SEM analizi sonucunda Numune-2, Numune-12, Numune-13, Numune-14, Numune-15 ve Numune-16'dan elde edilen farklı büyütme oranlarındaki görüntüler, **a)** Numune-2, 50.00 KX, **b)** Numune-12, 100.00 KX, **c)** Numune-13, 25.00 KX, **d)** Numune-14, 25.00 KX, **e)** Numune-15, 50.00 KX, **f)** Numune-16, 50.00 KX.

Şekil 4.32'de verilen numunelerin SEM görüntülerinde, artan Sm^{+3} katkısına bağlı olarak görülen morfolojik değişimin nedeni şu şekilde açıklanabilir: Geçiş metal oksitlerine yapılan iyon katkılamaalarında, kristal kafes atomu yerine geçmeye çalışan katkı iyonu kristal kafeste çarpılma meydana getirerek yüzey enerjisini artırır (Orudzhev ve diğ., 2022). Morfolojik oluşum sürecinde oluşan nanoyapılar, artan yüzey enerjisini minimuma indirecek şekilde şekil oluştururlar. Bu etki sebebiyle nanoçubuklardaki büyüme özellikleri değişebileceği gibi, mevcut yüzeyi azaltmaya yönelik daha küçük küresel morfolojiler oluşturabilirler (Shalaby ve diğ., 2024). Bu durumda, katkılanan iyon türü ve miktarı, açığa çıkan yüzey enerjisi ve morfolojiler üzerinde değişiklik yaratabilmektedir (Alfredsson ve diğ., 2007). Sm^{+3} iyonunun büyük iyon yarıçapı kristal kafesteki çarpılmalarda büyük bir enerji açığa çıkarır. Bu

enerjiyi tolere edebilmek için başlangıçta daha küçük ve gözenekli yapılar oluşurken, katkı miktarı arttıkça daha kompakt yapılar elde edilebilmektedir (Orudzhev ve diğ., 2022). Ayrıca, küresel morfolojilerin giderek daha yuvarlak şekilde oluşması, Sm^{+3} iyonu katkılarında ortaya çıkan tipik bir morfolojik davranış olarak görülebilmektedir (Charrada ve diğ., 2025).

Şekil 4.32'te verilmiş olan SEM görüntüleri üzerinden Sm^{+3} katkılı $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ numunelerinde Sm varlığını doğrulamak ve kimyasal yapılarındaki elementel bileşim ile katkı dağılımını incelemek için EDS spektrum analizi ve EDS elementel haritalama analizleri gerçekleştirilmiştir. Numune-12, Numune-13, Numune-14, Numune-15 ve Numune-16'nın EDS spektrumları ve elementel haritalama sonuçları Şekil 4.33'te gösterilmektedir.



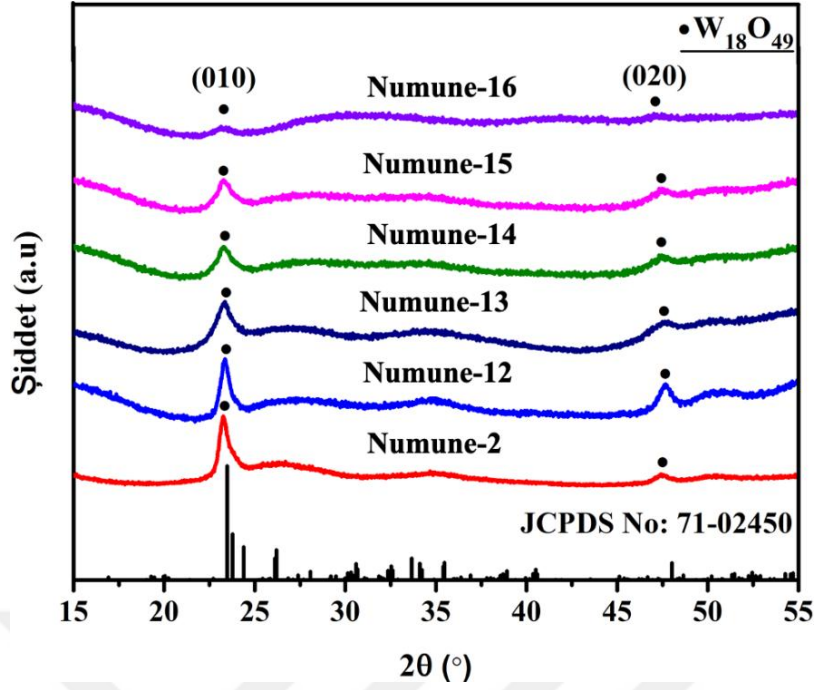
Şekil 4.33 : Numune-12, Numune-13, Numune-14, Numune-15 ve Numune-16'nın EDS spektrumları, **a)** Numune-12, **b)** Numune-13, **c)** Numune-14, **d)** Numune-15, **e)** Numune-16, **f)** Numune-16'ya ait elementel haritalama görüntüsü.

Şekil 4.33'te Numune-12, Numune-13, Numune-14, Numune-15 ve Numune-16 için EDS spektrumları ve Numune-16'dan elde edilen elementel haritalama

sonuçları verilmiştir. Tüm numunelerde, Sm pikinin varlığı ve numune bileşimine bağlı olarak görülen W ve O atomları hariç herhangi bir safsızlığa dair piklerin görülmemesi, Sm^{+3} katkılı $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ numunelerinin başarılı şekilde sentezlendiğini ortaya koymaktadır. Bununla birlikte, katkı oranındaki artışa bağlı olarak Şekil 4.33a'dan Şekil 4.33e'ye doğru gidildikçe Sm pikinin daha belirgin hale geldiğinin görülmesi de başarılı bir sentez sürecinin gerçekleştiğini kanıtlamaktadır. 4.34f'de Numune-16'dan elde edilen elementel harita üzerinde O sinyalinin yoğunlaştığı yerler kırmızı renk ile, Sm sinyalinin yoğunlaştığı yerler yeşil renk ile ve W atomlarının bulunduğu bölgeler mavi renk ile işaretlenmiştir. Sm^{+3} katkılı $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ numunelerinin kimyasal yapısına bir örnek oluşturacak şekilde en yüksek katkı oranına sahip olan Numune-16 seçilmiştir. Şekil 4.33f'de gösterilen elementel haritalama ile yüksek katkılama oranında dahi aglomerasyon olmaksızın homojen bir elementel dağılım meydana geldiği ve W, Sm ve O elementlerinin yapı içerisinde homojen şekilde dağıldığı ıspatlanmıştır.

4.5.1.2 XRD karakterizasyonları

Farklı oranlarda Sm^{+3} katkılanarak hazırlanan $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ numunelerinde, katkı oranına bağlı olarak değişen kristal faz özelliklerinin belirlenmesi için XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. XRD analizleri sonucunda elde edilen, Numune-2, Numune-12, Numune-13, Numune-14, Numune-15 ve Numune-16'nın X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.34'te sunulmuştur.



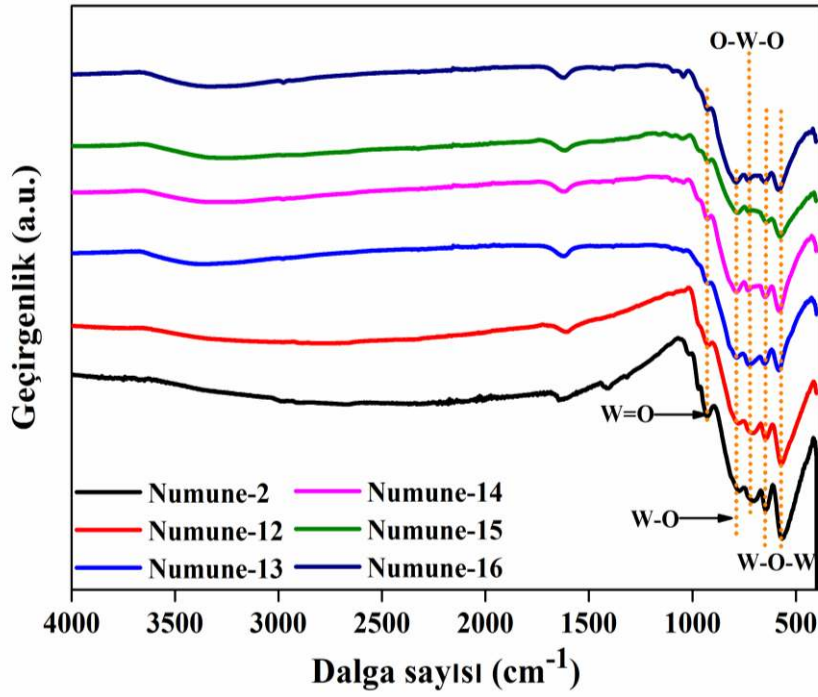
Şekil 4.34 : Numune-2, Numune-12, Numune-13, Numune-14, Numune-15 ve Numune-16'nın X-ışını kırınım desenleri.

Şekil 4.34'te Numune-2, Numune-12, Numune-13, Numune-14, Numune-15 ve Numune-16'nın X-ışını kırınım desenleri gösterilmiştir. Sm^{+3} katkılı numunelerin X-ışını kırınım desenleri incelendiğinde, numunelerin tamamında #JCPDS-71-02450 datalarına göre tanımlanan ve monoklinik $W_{18}O_{49}$ 'un (010) ana düzlemi ve düşük yoğunluklu (020) düzlemleriyle eşleşen kırınım pikleri olduğu görülmektedir (Fang ve diğ., 2017; Chen ve diğ., 2015; Zhu ve diğ., 2018). Burada, Sm^{+3} katkılı numuneler bir iyon katkılama işlemi kullanılarak oluşturulduğundan ve ana malzemeye kıyasla oldukça düşük miktarlarda Sm^{+3} bulunduğundan X-ışını kırınım desenlerinde belirgin bir Sm pikine rastlanmamıştır. Ancak kristal kafesteki değişiklikler üzerinden katkı iyonunun etkileri anlaşılabilmektedir. Şekil 4.34'teki XRD desenleri incelendiğinde, ilk olarak Numune-2 ve Numune-12'de benzer şiddette ortaya çıkan kırınım pikleri göze çaparken katkı oranındaki artış devam ettiğinde Numune-13'ten Numune-16'ya doğru gidildikçe pik şiddetlerinde belirgin bir azalma meydana geldiği görülmektedir. Bu durum, mevcut kristal fazın yapısal düzende uğradığı bozulmalarla ilişkilendirilmektedir. Ayrıca, kristal yapı içerisine konak kafesin merkez iyonu olan W^{+5} 'in sahip olduğu iyon yarıçapına kıyasla neredeyse iki katından daha büyük iyon yarıçapına sahip olan Sm^{+3} katkı iyonu eklendiğinde, kristal kafes yapısında belirgin bir deformasyon görülmesi beklenen bir

durumdur. Katkı iyonunun boyutsal büyüklüğü, kristal kafeste yer almasını zorlaştırdığı gibi yerel çarpılmalarda da büyük bir enerji açığa çıkmasına sebep olur ve bu da daha büyük deformasyonlara yol açmaktadır (Orudzhev ve diğ., 2022). Kristal yapıda görülen büyük deformasyonlar, Şekil 3.34'te görüldüğü gibi pik şiddetlerindeki düşüşlerden anlaşılabilmektedir. Diğer taraftan, katkısız numune (Numune-2) ve %1 Sm^{+3} katkılı numunenin (Numune-12) yakın kristal özellikler göstermesi ele alınırsa, burada katkı oranındaki uygunluğun ve buna bağlı olarak gelişen gözenek özelliklerinin etkisi olduğu düşünülmektedir. Bu çıkarım, Şekil 4.36 ve Şekil 4.37'de gösterilen N_2 adsorpsiyon desorpsiyon eğrileri ve gözenek boyutu dağılımları ile desteklenmektedir. Ağırlıkça %1 Sm^{+3} katkı oranından daha yüksek katkı oranlarında mezogözenekliliğin zayıflayarak daha geniş gözenek boyutlarına kaydığını söylemek mümkündür. Bu durum XRD desenlerinde, ağırlıkça %1 katkı oranından daha yüksek katkı oranına sahip numunelerde görülen pik şiddetlerindeki azalmayı açıklamaktadır. Bu nedenle, katkısız numune ve %1 Sm^{+3} katkılı numunenin kristal özelliklerinde bir bozulma görülmezken, ağırlıkça %1'den daha yüksek Sm^{+3} katkı oranlarında kristal kafeste bozulmalar ve kristal özellikte zayıflamalar meydana geldiğini söylemek mümkündür. Bunun yanı sıra, pik şiddetlerinin giderek zayıflamasına rağmen XRD desenlerinde yeni bir faz oluşumu tespit edilememiştir. Bu sebeple, $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ kristal kafesinde artan deformasyona rağmen tüm numunelerde monoklinik $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 'un sabit faz yapısını koruduğu söylenebilir (Ge ve diğ., 2018).

4.5.1.3 FTIR karakterizasyonu

Sm^{+3} katkılı $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ numunelerinin kimyasal bağ yapılarının incelenmesi için FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Numune-2, Numune-12, Numune-13, Numune-14, Numune-15 ve Numune-16'nın FTIR spektrumları Şekil 4.35'da gösterilmektedir.



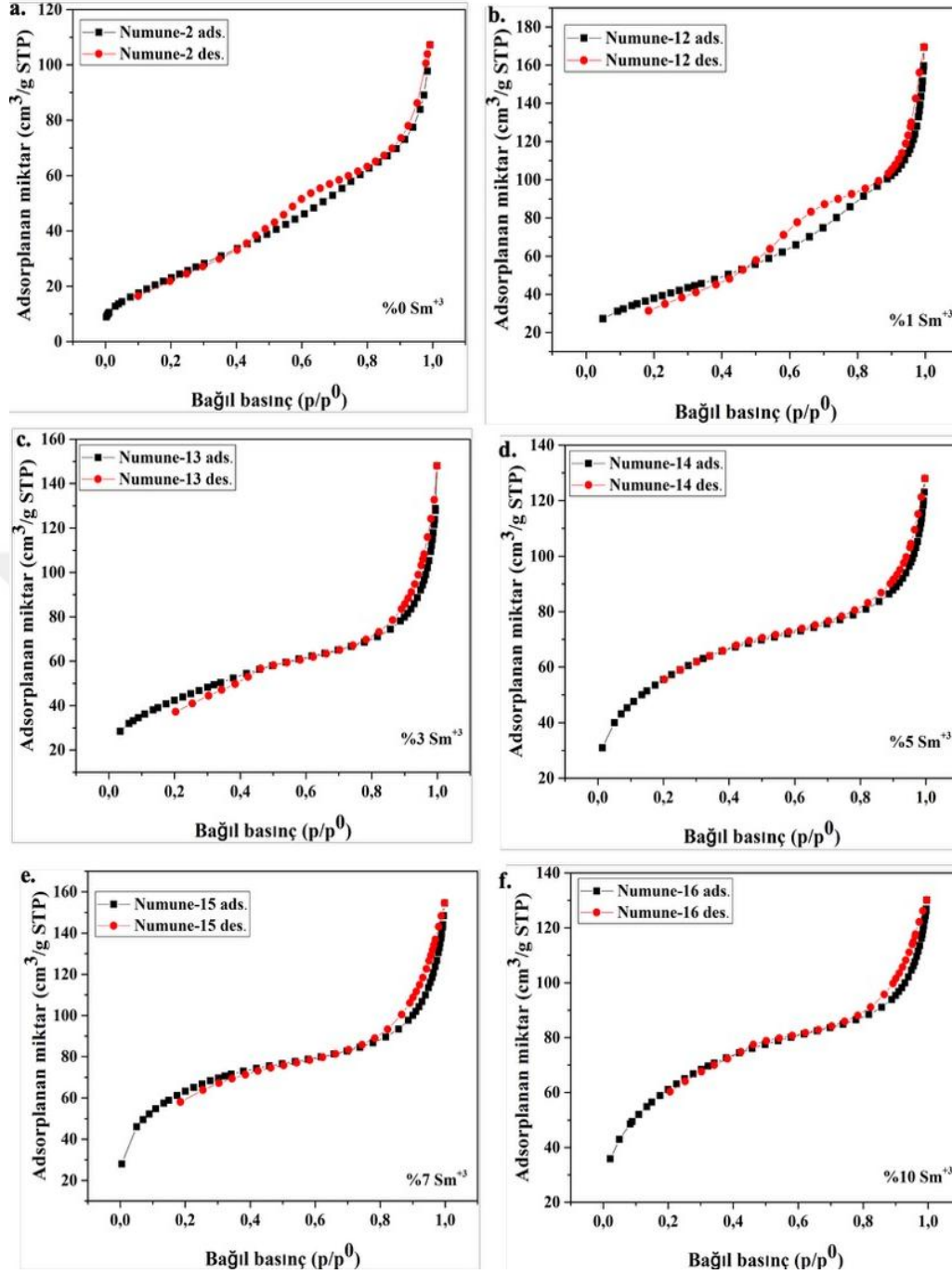
Şekil 4.35 : Numune-2, Numune-12, Numune-13, Numune-14, Numune-15 ve Numune-16'nın FTIR spektrumları.

Şekil 4.35'te Numune-2, Numune-12, Numune-13, Numune-14, Numune-15 ve Numune-16'nın 4000-500 cm^{-1} dalga sayıları arasındaki FTIR spektrumları gösterilmektedir. Spektrumlar üzerinden bağlanma tipleri incelendiğinde $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 'a ait karakteristik bağlanmaların tamamı baskın şekilde Sm^{+3} katkılı numunelerde de görülmektedir. Numunelerin tamamında tungsten-oksijen bağları, 500-1000 cm^{-1} dalga sayısı arasındaki bölgede titreşim frekansı göstermiştir. Tüm numunelerde 645 cm^{-1} ve 577 cm^{-1} dalga sayılarında W-O-W bağlarının gerilme titreşimini ifade eden ikili pikler görülmektedir (Bhuyan ve diğ., 2017; Shang ve diğ., 2020). Tüm numunelerde 730 cm^{-1} civarında görülen pikler O-W-O bağlanma şeklinin gerilme titreşimine atfedilmiştir (Shang ve diğ., 2020). Öte yandan, tüm numunelerde 785 cm^{-1} 'de görülen pikler W-O tekli bağının gerilme titreşimine atfedilmiştir (Zhao ve diğ., 2019). Yine tüm numunelerde 929 cm^{-1} 'de görülen pikler, W=O çift bağının gerilme titreşimine atfedilmiştir (Lu ve diğ., 2018; Zhao ve diğ., 2023). Spektrumlarda, Sm^{+3} katkılı numunelerin, Fe^{+3} katkılı numunelerde de görüldüğü gibi, yeni bir kimyasal bağlanmayı gösteren pikler oluşturmayıp, bunun yerine bazı piklerde değişiklik meydana getirdikleri görülmektedir. Ancak Fe^{+3} katkılı numunelerden farklı olarak bu kez O-W-O bağının etkilendiği görülmüştür. Numunelerde katkı türüne bağlı olarak görülen etkileşimler farklılık göstermektedir. Katkı iyon türü

ve yarıçapı, bağ uzunluklarını, bağ kuvvetlerini ve bağların titreşim frekansını spesifik olarak etkilemektedir (Guerrero-Pérez ve Patience, 2019). Bu sebeple, spektrumlarda Numune-2'den Numune-16'ya kadar O-W-O bağının gerilme titreşimine ait piklerin giderek küçülmesi, Sm^{+3} ilavesiyle atomlar arası mesafelerin değişmesi ve bağ kuvvetlerinin giderek zayıflaması ile ilgili olarak açıklanabilir. Ayrıca, Şekil 4.34'te gösterilen X-ışını kırınım desenleri de bu açıklamayı destekleyici sonuçlar içermektedir.

4.5.1.4 BET karakterizasyonu

Farklı oranlarda Sm^{+3} katkılanarak hazırlanan $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ numunelerinin spesifik yüzey alanı ve gözenek özelliklerinin araştırılması için BET analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu doğrultuda Numune-2, Numune-12, Numune-13, Numune-14, Numune-15 ve Numune-16'dan elde edilen spesifik yüzey alanları sırasıyla şunlardır: 91,79 m²/g, 136,54 m²/g, 151,82 m²/g, 195,30 m²/g, 218,77 m²/g ve 216,43 m²/g. Sonuçlara göre, Numune-2'den Numune-15'e kadar numunelerdeki Sm^{+3} katkı miktarı arttıkça, spesifik yüzey alanları da düzenli olarak artış göstermiştir. Numune-15 ve Numune-16'nın spesifik yüzey alanı değerleri ise birbirine çok yakındır. Sm^{+3} katkılı numunelerin tamamında ortaya çıkan yüksek spesifik yüzey alanları düşünüldüğünde, nadir toprak elementlerinden olan Sm'un büyük iyon yarıçapı nedeniyle numunelerin yüzeylerinde büyük boşluklar yarattığı aşıkardır. Sm^{+3} katkılı $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ numunelerinin daha detaylı incelenmesi için öncelikle N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi elde edilerek izoterm eğrileri üzerinden yapılarında barındırdıkları gözenek tipleri hakkında bilgi sahibi olunmuştur. Farklı Sm^{+3} katkı oranları kullanılarak hazırlanan $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ numunelerinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 4.36'da sunulmuştur.

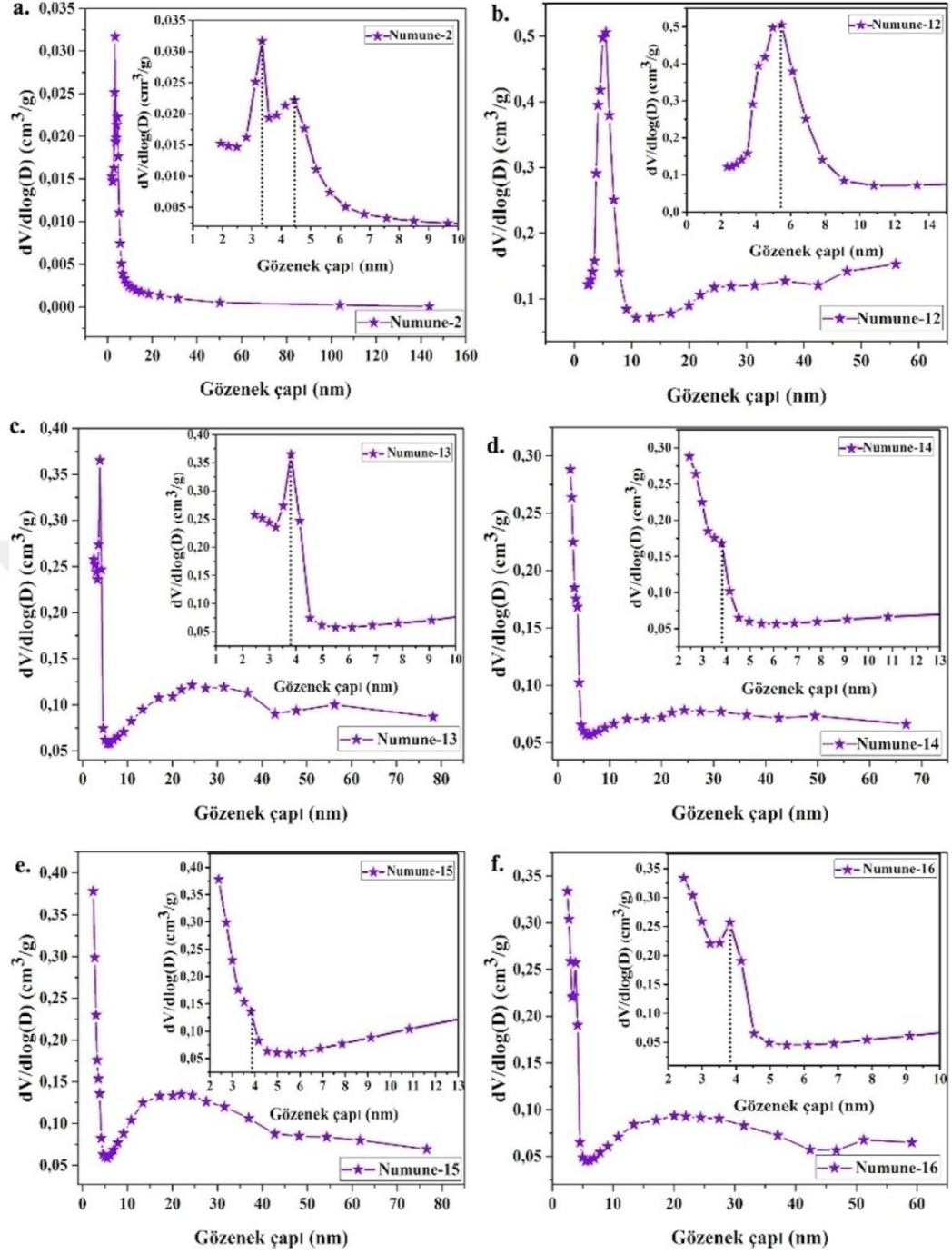


Şekil 4.36 : Farklı Sm^{+3} katkı oranları kullanılarak hazırlanan $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ numunelerinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, **a)** Numune-2, **b)** Numune-12, **c)** Numune-13, **d)** Numune-14, **e)** Numune-15, **f)** Numune-16.

Şekil 4.36'da, ağırlıkça farklı oranlarda Sm^{+3} katkılanarak sentezlenen $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ numunelerinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi gösterilmektedir. Burada ilk olarak, numunelerin tamamında izoterm eğrilerinin Tip-IV'e göre oluşum gösterdiği görülmektedir. Numunelerdeki Tip-IV izotermlerinin varlığı, yapılarındaki gözenek özelliklerinin mezogözenek dağılımına göre oluştuğunu

ispatlamaktadır (Bardestani ve diğ., 2019). Mezogözenek dağılımına sahip numunelerde N_2 adsorpsiyon desorpsiyon izotermelerinde görülen döngüsel açıklıklar, karakteristik histerezis döngülerini göstermekte olup, bu döngüler numunelerdeki gözenek geometrilerini belirlemektedir. Numunelerin tamamı incelendiğinde, Şekil 4.36a'da verilen Numune-2'de ve Şekil 4.36b'de sunulan Numune-12'de diğer numunelerden farklı olarak H3 ve H4 histerezisleri bir arada gözlemlenmiştir. Burada özellikle Numune-12'deki H3 histerezisi oldukça büyük bir açıklıkta ortaya çıkmıştır. Bu durum, Numune-12'de yarık şeklindeki gözeneklerin daha yaygın şekilde oluştuğunu göstermektedir (Fan ve diğ., 2015). Bununla birlikte, Numune-13, Numune-14, Numune-15 ve Numune-16'da H3 tipi histerezis görülmezken, H4 histerezislerinin varlığı öne çıkmıştır. Bu durum, Numune-13'ten Numune-16'ya kadar gözenek yapılarının kama şeklindeki tek tip bir geometriden oluştuğunu göstermektedir (Bhuyan ve diğ., 2017; Aliannezhadi ve diğ., 2024). Bu da, Sm^{+3} iyonunun katkı oranındaki artışa bağlı olarak ağırlıkça %1'den daha yüksek katkı oranlarında sadece kama şekilli geometriler oluştuğunu doğrulamaktadır. %1'den daha yüksek katkı oranlarındaki numunelerde, mevcut gözenek şekillerinde açığa çıkan bu değişimin, Sm^{+3} iyonunun büyük iyon yarıçapı ile de ilişkili olabileceği düşünülmektedir. Bu sebeple, çalışmanın devamında daha detaylı bir inceleme olarak, farklı Sm^{+3} katkı oranları kullanılarak hazırlanan $W_{18}O_{49}$ numunelerinin gözenek boyutu dağılım grafikleri Şekil 4.37'de sunulmuştur.

Şekil 4.37'de gösterilen grafikler içerisinde, düşük gözenek çaplarındaki dağılımı daha net ortaya çıkaran büyütülmüş görüntüler ek olarak sunulmuştur. Şekil 4.37a'da verilen Numune-2'ye ait dağılımda 3,35 nm ve 4,5 nm çaplarındaki gözeneklerin iki farklı noktada yoğunlaştığı görülmektedir. Şekil 4.37b'deki Numune-12'ye ait dağılım grafiğinde yaklaşık olarak 5,5 nm'de büyük bir hacim kaplayarak tek noktada yoğunlaşmış gözenekler ile birlikte 20 nm büyüklüğünden sonra bariz şekilde artan büyük gözeneklerin de yapı içerisinde yer aldıkları görülmektedir. Şekil 4.37c'de, Numune-13'e ait dağılım grafiğinde, küçük boyutlu gözenek çaplarının yaklaşık 3,8 nm'ye gerileyerek bu noktada yoğunlaşan bir gözeneklilik gösterdiği, bunun yanı sıra Numune-2 ve Numune-12'ye kıyasla 10 nm-45 nm arasındaki gözeneklerde büyük bir hacimsel yoğunluk meydana geldiği görülmektedir.



Şekil 4.37 : Farklı Sm^{+3} katkı oranları kullanılarak hazırlanan $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ numunelerinin gözenek boyutu dağılım grafikleri, **a)** Numune-2, **b)** Numune-12, **c)** Numune-13, **d)** Numune-14, **e)** Numune-15, **f)** Numune-16.

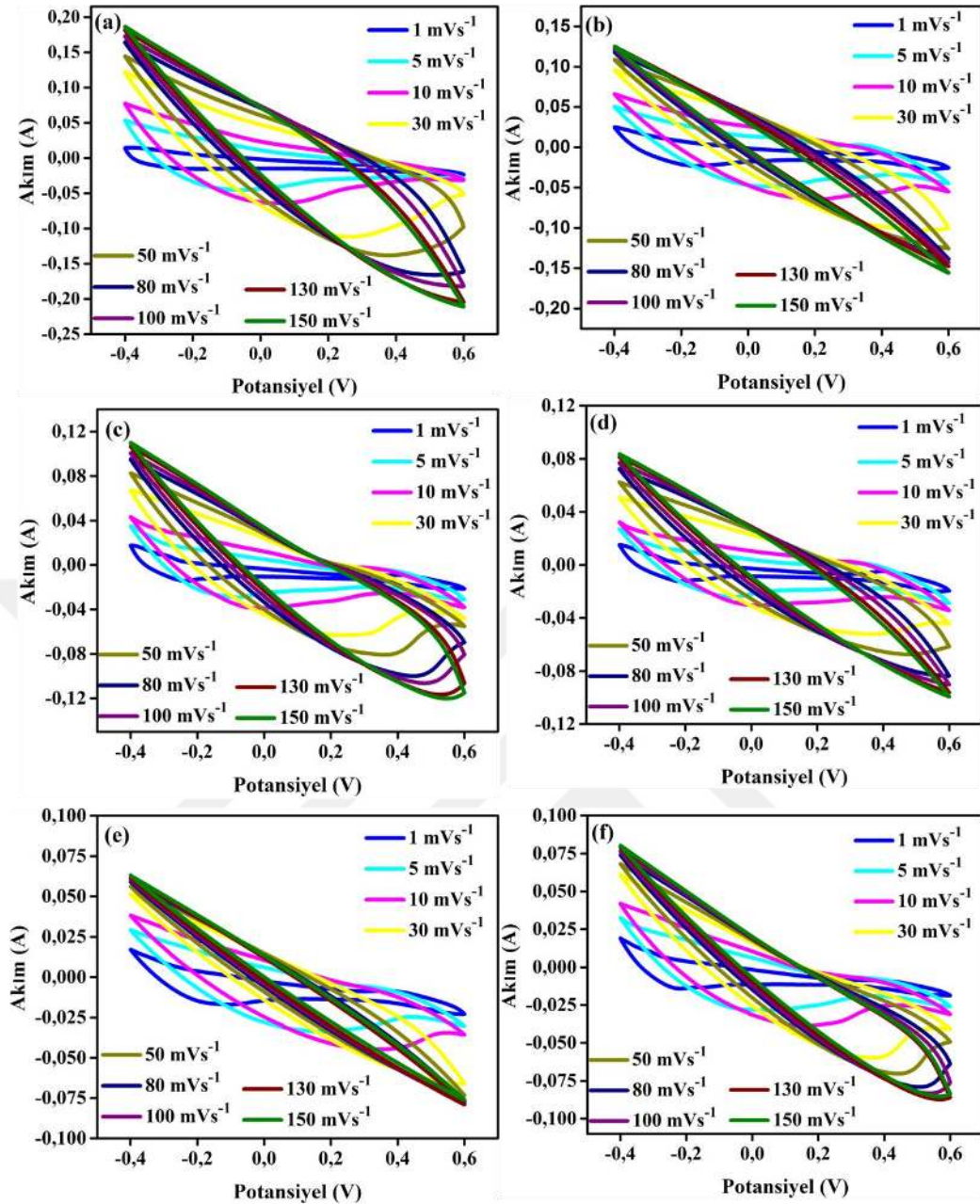
Şekil 4.37d'deki Numune-14'e ait gözenek dağılımında, Numune-13'tekine benzer şekilde yaklaşık 3,8 nm gözenek çaplarında düşük hacimli bir yoğunluk meydana geldiği görülmektedir. Ancak burada %5'i bulan Sm^{+3} katkısı bariz bir düzensizliğe yol açarak geniş bir dağılımda rastgele dağılan gözeneklerin oluşumunu tetiklemiştir. Şekil 4.37e'de Numune-15'e ait gözenek dağılımı

incelendiğinde, Numune-14'te görülen düzensizliğin burada da devam etmekte olduğu, Numune-14'te görüldüğü gibi burada da 3,8 nm'de tek noktada bir yoğunluk olduğu, ancak Numune-14'e kıyasla buradaki yoğunluğun daha düşük bir hacimsel büyüklükte meydana geldiği görülmektedir. Ayrıca Numune-15'te 5 nm - 50 nm arasındaki boyutlarda rastgele dağılmış gözeneklerin kaydadeğer bir gözenek hacmi kapladığı görülmektedir. Şekil 4.37'deki Numune-16'ya ait gözenek boyutu dağılım grafiği görülmektedir. Burada da, Numune-14 ve Numune-15'e benzer şekilde, 3,8 nm'de düşük hacimsel büyüklükte tek noktada bir yoğunluk meydana geldiği ancak genel olarak gözenek çaplarının 5 nm ile 50 nm arasında rastgele dağılım gösterdiği ortaya çıkmıştır. Şimdiye dek elde edilen sonuçlarda, numunelerdeki gözenek boyutlarının artan katkı oranlarına bağlı olarak 10 nm ve sonrasındaki mezogözenek bölgesine kayma eğiliminde olduğu farkedilmiştir. Bu durum, katkı miktarı arttıkça giderek artan spesifik yüzey alanını açıklamaktadır. Bu artış, Numune 12'den (%1 Sm^{+3} katkılı) sonraki numuneler için daha iyi bir gözenekliliğin aksine daha büyük boşluklarla çevrili düzensiz bir gözenekliliğin var olmasıyla ortaya çıkmıştır. Bunda Sm^{+3} 'ün büyük iyon yarıçapı nedeniyle yüksek katkı oranlarında iken gözenek örgüsünde büyük bozulmalara ve düzensizliklere yol açtığı ve negatif bir etkiye sebep olduğu düşünülmektedir.

4.5.2 Elektrokimyasal karakterizasyonlar

4.5.2.1 CV testleri

Farklı oranlarda Sm^{+3} iyonu katkılanarak hazırlanan $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ elektrotlarının CV testleri, 1 ila 150 mVs^{-1} arasında değişen tarama hızlarında ve (-0,4 $\approx$ 0,6) potansiyel penceresinde gerçekleştirilmiştir. Numune-2, Numune-12, Numune-13, Numune-14, Numune-15 ve Numune-16'ya ait CV voltamogramları Şekil 4.38'de gösterilmektedir.



Şekil 4.38 : Numune-2, Numune-12, Numune-13, Numune-14, Numune-15, ve Numune-16'ya ait CV voltamogramları, **a)** Numune-2, **b)** Numune-12, **c)** Numune-13, **d)** Numune-14, **e)** Numune-15, **f)** Numune-16.

Şekil 4.38'de verilen Sm^{+3} katkılı $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ elektrotlarının CV voltamogramları ve voltamogramda görülen eğri şekilleri, pseudokapasitörlerde kullanılan elektrot malzemeleri için karakteristik olarak görülen bozulmuş dikdörtgen biçimindeki eğrilerdir ve pseudokapasitif bir malzemenin varlığını gösterir (Fleischmann ve diğ., 2020). İlk olarak, katkı içermeyen Numune-2 ve ağırlıkça %1 Sm^{+3} katkısı içeren Numune-12 kıyaslandığında 1 mVs^{-1} ve 5 mVs^{-1} gibi düşük tarama hızlarından elde edilen CV alanlarında bir miktar genişleme meydana geldiği

görülmektedir. CV alanlarındaki genişlemeler, genellikle daha iyi bir redoks etkileşimi ve daha yüksek bir spesifik kapasitansa işaret etmektedir (Ragoisha ve Aniskevich, 2016). Öte yandan, Şekil 4.38c itibariyle (ağırlıkça %3 Sm^{+3} katkılı numune), özellikle düşük tarama hızlarındaki eğrilerde redoks merkezlerinin giderek keskinleştiği görülebilmektedir. Ancak, artan redokaktif özelliklere rağmen, akım ekseninde görülen daralma, malzemelerin spesifik kapasitans değerlerinin olumsuz etkilendiğini ifade etmektedir. Sm^{+3} katkılı $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ elektrotlarının CV voltamogramları üzerinden farklı tarama hızlarındaki eğriler kullanılarak ve Eşitlik 2.6'da verilmiş olan formül uygulanarak spesifik kapasitans değerleri hesaplanmıştır. Numune-2, Numune-12, Numune-13, Numune-14, Numune-15 ve Numune-16'nın CV testlerinden ölçülen spesifik kapasitans değerleri Çizelge 4.10'da sunulmuştur.

Çizelge 4.10: Numune-2, Numune-12, Numune-13, Numune-14, Numune-15 ve Numune-16'nın CV testlerinden ölçülen spesifik kapasitans değerleri.

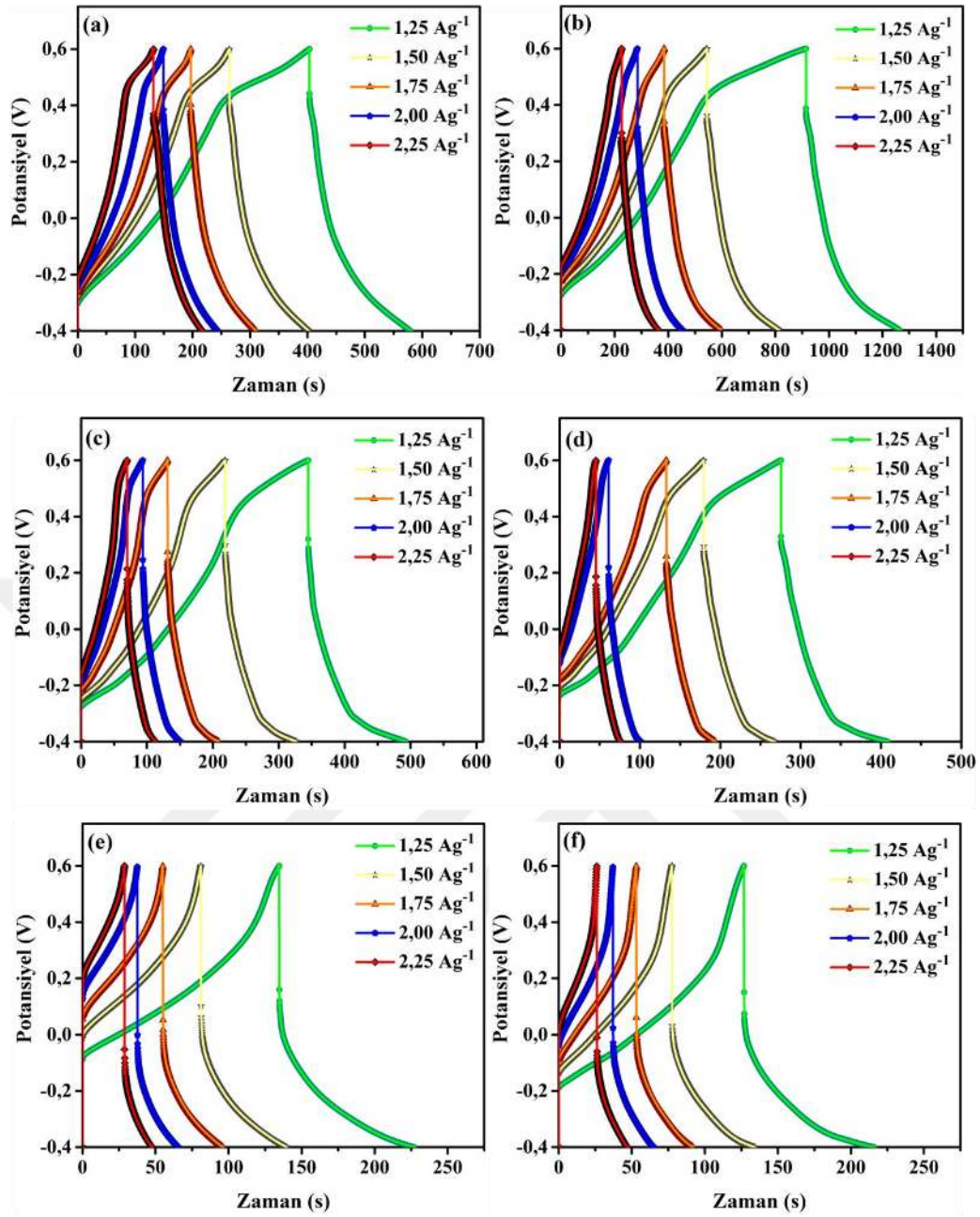
Tarama hızı (mVs^{-1})	Sm^{+3} Katkılı $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ Elektrotlarının Spesifik Kapasitansları (Fg^{-1})					
	Numune-2	Numune-12	Numune-13	Numune-14	Numune-15	Numune-16
1	605,6	955,1	492,8	492,6	488,8	430,3
5	373,6	479,3	260,1	242,6	217,2	202,1
10	257,8	307,1	180,5	169,5	131,7	130,5
30	140,4	118,5	91,9	85,2	40,5	53,3
50	96,2	61,3	61,5	54,5	18,9	32,5
80	58,8	30,4	41,0	31,5	9,1	19,6
100	44,2	21,1	32,3	22,9	6,3	14,9
130	30,8	15,5	23,9	15,3	4,2	10,5
150	25,1	10,4	19,8	12,1	3,3	8,7

Çizelge 4.10'da gösterildiği üzere, CV testleri sonucunda numunelerdeki en yüksek spesifik kapasitans değerlerine 1 mVs^{-1} 'de yani en düşük tarama hızında ulaşılmıştır. Numune-2, Numune-12, Numune-13, Numune-14, Numune-15 ve Numune-16'nın 1 mVs^{-1} 'de ölçülen spesifik kapasitans değerleri sırasıyla $605,6 \text{ Fg}^{-1}$, $955,1 \text{ Fg}^{-1}$, $492,8 \text{ Fg}^{-1}$, $492,6 \text{ Fg}^{-1}$, $488,8 \text{ Fg}^{-1}$ ve $430,3 \text{ Fg}^{-1}$ 'dir. Numuneler arasında en yüksek kapasitans değeri, 1 mVs^{-1} 'de görülen $955,1 \text{ Fg}^{-1}$ değeriyle ağırlıkça %1 Sm^{+3} katkı oranına sahip Numune-12'de elde edilmiştir. Bu değer, katkı içermeyen Numune-2'ye kıyasla sadece %1 Sm^{+3} katkısıyla spesifik kapasitansta %57,7 oranındaki büyük bir artışı göstermektedir. Bu artış, yüzey özelliklerindeki gelişime ve artan mezogözenekliliğe bağlı olarak Şekil 4.36 ve Şekil 4.37'deki verilerle ve son derece uyumludur. Ayrıca bu değer, ağırlıkça

%5 Fe^{+3} oranına sahip olan Numune-9'un spesifik kapasitansından $45,7 \text{ Fg}^{-1}$ daha yüksektir. Aynı zamanda, Numune-12'den elde edilen $955,1 \text{ Fg}^{-1}$ değeri, doktora çalışması kapsamında 16 farklı test numunesi arasından elde edilmiş en yüksek spesifik kapasitans değeridir. Daha da önemlisi, CV testleri sonucunda Numune-12'nin spesifik kapasitans değerinde görülen bu olağanüstü artış, katkılama işleminin elektrokimyasal özellikler üzerindeki etkisini de net şekilde ortaya koymaktadır. İncelemeye devam edildiğinde, Numune-13'ten Numune-16'ya kadar süren katkı oranlarındaki yükselişin, spesifik kapasitanslar üzerinde negatif bir etki yarattığı görülmektedir. Burada, Sm^{+3} iyonunun geniş iyon yarıçapı nedeniyle yüzey özelliklerinde bozucu bir değişim meydana getirdiği ve elektrot ile elektrolit arasında daha az temas neden olduğu düşünülmektedir. Sm^{+3} miktarındaki artıştan kaynaklanan bu engelleyici etki, katkı iyonu içermeyen Numune-2 ile karşılaştırıldığında, Numune-13, Numune-14, Numune-15 ve Numune-16'da daha düşük spesifik kapasitans değerlerinin elde edilmesiyle de ortaya çıkmaktadır. Dahası, Şekil 4.37'deki gözenek dağılımları incelendiğinde de Numune-13 itibarıyla gözenek özelliklerindeki yoğun değişim ve mezogözenekliliğin azalmış olması, CV testlerinden elde edilen bulgu ve yorumları destekler niteliktedir.

4.5.2.2 GCD testleri

Farklı oranlarda Sm^{+3} katkılanarak hazırlanan $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ elektrotlarının GCD testleri, $1,25 \text{ Ag}^{-1}$ ile $2,25 \text{ Ag}^{-1}$ arasında değişen akım yoğunluklarında ve $(-0,4 \approx 0,6)$ potansiyel penceresinde gerçekleştirilmiştir. Daha önce $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 'un optimizasyon çalışmalarında $1,75 \text{ Ag}^{-1}$ ile $3,00 \text{ Ag}^{-1}$ arasındaki akım yoğunluğu değerleri kullanılmasına rağmen, Sm^{+3} katkılı $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ elektrotları için bu aralık, deneysel çalışmalarda yüksek bir akıma karşılık gelmiştir. Bu sebeple, Sm^{+3} katkılı $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ elektrotlarının GCD testlerinde $1,25 \text{ Ag}^{-1}$ ile $2,25 \text{ Ag}^{-1}$ arasındaki daha düşük akım değerleri kullanılmıştır. Numune-2, Numune-12, Numune-13, Numune-14, Numune-15 ve Numune-16'nın GCD eğrileri Şekil 4.39'da gösterilmektedir.



Şekil 4.39 : Numune-2, Numune-12, Numune-13, Numune-14, Numune-15 ve Numune-16'nın GCD eğrileri, **a)** Numune-2, **b)** Numune-12, **c)** Numune-13, **d)** Numune-14, **e)** Numune-15, **f)** Numune-16.

İlk olarak, Şekil 4.39a'daki Numune-2 ve Şekil 4.39b'deki Numune-12 incelendiğinde katkısız numuneye kıyasla ağırlıkça %1 Sm^{+3} katkılı numunede deşarj sürelerindeki artış dikkat çekmektedir. Numune-12'nin Numune-2'ye kıyasla daha uzun bir deşarj gerçekleştirmesi, daha gelişmiş bir spesifik kapasitansa işaret etmektedir (Wei ve diğ., 2022). Şekil 4.39c'den Şekil 4.39f'ye kadar ise deşarj eğrilerinde giderek artan bir gerileme görülmektedir. Bu gerileme, kısa deşarj süreleri sağlayarak daha düşük spesifik kapasitanslar elde

edilmesine neden olmaktadır. Çeşitli oranlarda Sm^{+3} katkısı içeren $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ elektrotlarının spesifik kapasitansları Eşitlik 2.7'de gösterilen formül kullanılarak hesaplanmıştır. Numune-2, Numune-12, Numune-13, Numune-14 Numune-15 ve Numune-16'nın GCD testlerinden ölçülen spesifik kapasitans değerleri, Çizelge 4.11'de detaylı olarak sunulmuştur.

Çizelge 4.11: Numune-2, Numune-12, Numune-13, Numune-14, Numune-15 ve Numune-16'nın GCD testlerinden ölçülen spesifik kapasitans değerleri.

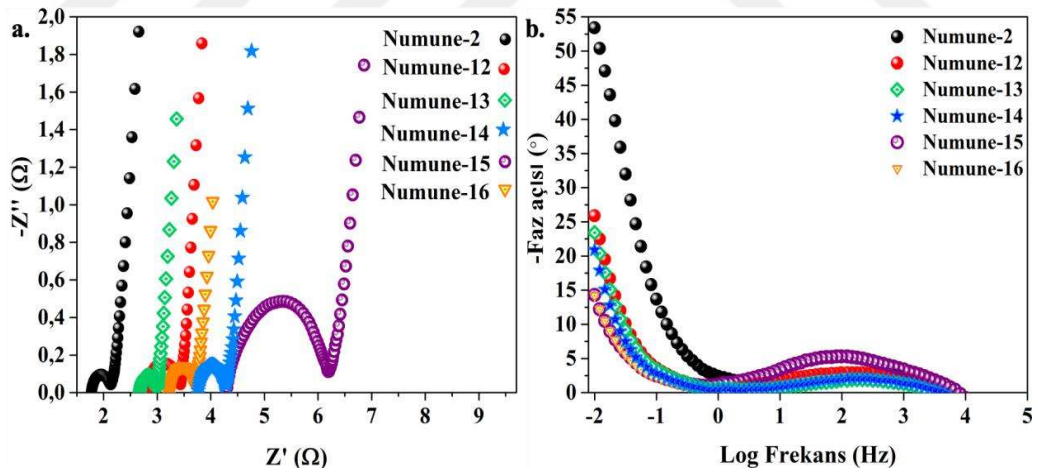
Akım yoğunluğu (Ag^{-1})	Sm^{+3} Katkılı $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ Elektrotlarının Spesifik Kapasitansları (Fg^{-1})					
	Numune-2	Numune-12	Numune-13	Numune-14	Numune-15	Numune-16
1,25	219,4	437,9	185,1	165,9	115,5	111,6
1,50	207,2	405,8	162,5	133,2	88,4	85,2
1,75	199,0	374,0	135,6	106,6	71,9	67,7
2,00	190,1	337,8	115,2	80,2	56,2	55,8
2,25	188,0	311,0	96,5	68,4	42,5	46,8

Çizelge 4.11'de Numune-2, Numune-12, Numune-13, Numune-14, Numune-15 ve Numune-16'nın $1,25 \text{ Ag}^{-1}$ ile $2,25 \text{ Ag}^{-1}$ arasındaki akım yoğunluklarında elde edilen spesifik kapasitans değerleri gösterilmektedir. Burada, numunelerden elde edilen en yüksek spesifik kapasitans değerlerinin $1,25 \text{ Ag}^{-1}$ akım yoğunluğunda kaydedildiği görülmektedir. En düşük akım yoğunluğunda Numune-2, Numune-12, Numune-13, Numune-14, Numune-15 ve Numune-16 için ulaşılan en yüksek spesifik kapasitans değerleri sırasıyla $219,4 \text{ Fg}^{-1}$, $437,9 \text{ Fg}^{-1}$, $185,1 \text{ Fg}^{-1}$, $165,9 \text{ Fg}^{-1}$, $115,5 \text{ Fg}^{-1}$ ve $111,6 \text{ Fg}^{-1}$. Test edilen numuneler arasında, en yüksek spesifik kapasitans değeri CV sonuçlarıyla da uyumlu olarak Numune-12'de (ağırlıkça %1 Sm^{+3} katkılı) elde edilmiştir. Bu değer, katkı içermeyen Numune-2'ye kıyasla $218,5 \text{ Fg}^{-1}$ daha yüksek olarak elde edilmiştir. %1 Sm^{+3} katkılı numunede ortaya çıkan bu üstün performans, Sm^{+3} iyonunun ideal bir orandaki ilavesi ile $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ ana malzemesinin şarj-deşarj performansının %99,6 gibi inanılmaz yüksek bir oranda arttırılabileceğini ortaya koymuştur. Ancak, Numune-12'den sonra devam eden katkı ilavesiyle birlikte spesifik kapasitanslarda artış görülmemiş, bunun yerine Numune-13'ten Numune-16'ya kadar devam eden bir düşüş ortaya çıkmıştır. GCD testlerinden elde edilen bu sonuç, benzer bir şekilde CV testlerinde de görülmüştür. Sm^{+3} iyonunun büyük iyon yarıçapına sahip olması nedeniyle katkı miktarındaki artışın olumsuz etkisi CV testlerinde olduğu gibi GCD testlerinde de %1'den daha yüksek katkı oranlarındaki numunelerde ortaya çıkmıştır. Daha önce, Çizelge 4.10'da detaylı

şekilde verilen spesifik kapasitans değerlerinde olduğu gibi ve Çizelge 4.11.'de de gösterildiği şekilde Numune-13, Numune-14, Numune-15 ve Numune-16'nın spesifik kapasitans değerleri, katkı içermeyen Numune-2'nin spesifik kapasitans değerlerinden daha düşük seyretmiştir. Bu durumun, Sm^{+3} iyonunun yüksek katkı oranlarında iken yüzey özelliklerinde bozucu etki meydana getirmesi sebebiyle meydana geldiği öngörülmektedir. Bu sebeple, daha önce Şekil 4.37'de gösterildiği üzere Numune-13'ten Numune-16'ya kadar meydana gelen düşük gözeneklilik, aynı numunelerin GCD sonuçlarına yansıyan bu durumu açıklamaktadır.

4.5.2.3 EIS testleri

Çeşitli oranlarda Sm^{+3} katkılanarak hazırlanan $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ elektrotlarının yük transfer özelliklerinin araştırılması için EIS ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ölçümler sırasında frekans aralığı 10^{-2} ila 10^5 Hz arasında kullanılmıştır ve genlik değeri 0,005 V'ta tutulmuştur. Numune-2, Numune-12, Numune-13, Numune-14, Numune-15 ve Numune-16'nın EIS testlerinden elde edilen Nyquist ve Bode diyagramları Şekil 4.40'ta gösterilmektedir.



Şekil 4.40 : Numune-2, Numune-12, Numune-13, Numune-14, Numune-15 ve Numune-16'nın EIS testlerinden elde edilen Nyquist ve Bode diyagramları, **a)** Nyquist diyagramı, **b)** Bode diyagramı.

Şekil 4.40'ta, Numune-2, Numune-12, Numune-13, Numune-14, Numune-15 ve Numune-16'nın Nyquist ve Bode eğrileri görülmektedir. Burada yoğun şekilde değişen yüzey özelliklerinin, diğer çalışmalardan farklı olarak, daha baskın şekilde Sm^{+3} katkılı numunelerin EIS sonuçlarını etkilediği fark edilmiştir. Bu sebeple, sonuçları incelemeye Şekil 4.40b'deki Bode diyagramından başlamak

daha uygun görülmüştür. Öncelikle, Şekil 4.40b'deki Bode diyagramında, artan Sm^{+3} katkı oranına bağlı olarak numunelerdeki kapasitif etkinin giderek düştüğü farkedilmiştir. Bu durumun, katkı oranı yükseldikçe, yapıdaki Sm^{+3} iyonlarının yüzeyde konumlanması, yüzey boşluklarını azaltarak daha kompakt yapıların oluşumuna yol açması nedeniyle ortaya çıktığı düşünülmektedir (Charrada ve diğ., 2025). Bu doğrultuda, nanokürelerin yüzeyinde kapanan boşluklar, malzemenin iletkenliğini giderek daha fazla zayıflatmıştır. Şekil 4.40a'deki Nyquist diyagramı ise, numunelerin Nyquist eğrilerinde ortaya çıkan özellikleri dikkatli şekilde analiz edebilmek için %katkı oranındaki sıraya bağlı olarak adım adım değerlendirilmiştir. Öncelikle Numune-2'de $1,76 \Omega$ olarak görülen R_s değeri, %1 Sm^{+3} katkısıyla birlikte Numune-12'de $2,80 \Omega$ olarak elde edilmiştir. Ayrıca R_{ct} değerleri de Numune-2'den Numune-12'ye $0,36 \Omega$ 'dan $0,63 \Omega$ 'a yükselmiştir. Bu durumun, Numune-12'de artış gösteren mezogözeneklilik sebebiyle yük transfer özelliklerinin artması, gözeneklerdeki iyon geçişlerinin yoğunlaşması ve bu sebeple gözenek çeperlerinde oluşan ilave bir iç direncin R_{ct} 'yi yükseltmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu sebeple, Numune-12'nin $25,9^\circ (-)$ faz açısında görülmesinin yük transferinde difüzyon etkisinin artış gösterdiği ve kapasitif özelliğin etkisinin azaldığı bir işleyişten kaynaklandığı düşünülmektedir. Numuneler arasında Numune-12'nin oldukça yüksek bir spesifik kapasitans değerine sahip olması da bu yorumu doğrulamaktadır. Numune-12'den Numune-13'e, Sm^{+3} katkı miktarındaki artışa bağlı olarak gözenek özellikleri değiştiğinden R_s miktarın da $2,67 \Omega$ 'a doğru hafif bir gerileme ve R_{ct} değerinde de düşüş meydana gelmiştir. Gözenek özelliklerindeki zayıflama, Numune-15'e kadar artan R_s direnciyle kendini göstermiştir. Numune-13, Numune-14 ve Numune-1 için ölçülen R_s değerleri sırasıyla $2,67 \Omega$, $3,76 \Omega$ ve $4,31 \Omega$ 'dur. Buna bağlı olarak R_{ct} değerlerinin de devamlı arttığı görülmüştür. Numune-13, Numune-14 ve Numune-1 için ölçülen R_{ct} değerleri sırasıyla $0,33 \Omega$, $0,53 \Omega$ ve $1,9 \Omega$ 'dur. Şekil 4.38'de bahsedildiği üzere Numune-15'te maksimum seviyeye ulaşan düzensizlik nedeniyle oldukça yüksek iç direnç ve oldukça yüksek bir yük transfer direnci meydana gelmiştir. Numune-16'da gözenekliliğin yeniden düzenlenmesiyle nispeten azalan bir iç direnç ($3,23 \Omega$) ve düşen bir R_{ct} ($0,53 \Omega$) ile karşılaşmış ancak zayıf gözenekliliğin etkisi devam etmiştir. Sm^{+3} katkılı numunelerin EIS testlerinden elde bulgular genel olarak değerlendirildiğinde, Numune-12'den sonraki katkı

oranlarında zayıflayan gözenek özellikleri nedeniyle Numune-13'ten Numune-16'ya kadar elektrokimyasal özellikler olumsuz yönde etkilenmiştir. Yük transfer özellikleri ve spesifik kapasitans sonuçları birlikte değerlendirildiğinde ise $W_{18}O_{49}$ nanoyapısının sadece %1 Sm^{+3} katkı oranında iken üstün özellikler ve gelişmiş bir elektrokimyasal performans sergilediği ortaya çıkmıştır.



5. SONUÇLAR

Doktora tez çalışmasında, solvotermal sentez yöntemi kullanılarak $W_{18}O_{49}$ bileşiminde tungsten suboksit bileşikleri sentezlenmiş, kimyasal ve elektrokimyasal yollarla detaylı şekilde karakterize edilerek optimize edilmiş ve süperkapasitörlerde kullanılmak üzere $W_{18}O_{49}$ esaslı, Fe^{+3} katkılı $W_{18}O_{49}$ bileşiminde ve Sm^{+3} katkılı $W_{18}O_{49}$ bileşiminde hazırlanan elektrot malzemelerinde kimyasal özelliklerin elektrokimyasal özellikler üzerindeki etkileri kapsamlı şekilde incelenmiştir.

İlk olarak, konsantrasyon değişimine bağlı olarak gerçekleştirilen optimizasyon çalışmalarında, sentez koşulları sabit tutularak 0,0084 mol/L, 0,0168 mol/L, 0,0336 mol/L konsantrasyon oranlarında hazırlanan sırasıyla Numune-1, Numune-2 ve Numune-3'ün XRD analizleri sonucunda üç numune için de monoklinik fazda $W_{18}O_{49}$ bileşimi elde edilmiştir. SEM analizleri kullanılarak gerçekleştirilen morfolojik incelemelerde, konsantrasyon değişimine bağlı olarak nanoçubuk özelliklerinde değişim görülmüş ve nanoküreleri oluşturan nanoçubukların artan konsantrasyon etkisine bağlı olarak daha kısa ve daha kalın şekillerde olduğu görülmüştür. Numunelerin FTIR analizleri sonucunda, monoklinik $W_{18}O_{49}$ 'a ait W-O, W=O, O-W-O ve W-O-W bağlanma tiplerine karşılık karakteristik FTIR pikleri görülmüştür. Numunelerin BET analizlerinde düşük konsantrasyon oranlarında daha yüksek spesifik yüzey alanları elde edilmiştir. N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi üzerinden üç numune için de tip IV izoterm eğrilerinin varlığı tespit edilmiştir. Numune-1'de H4 histerezisi görülürken, Numune-2 ve Numune-3'te H3 ve H4 histerezisleri bir arada görülmüştür. Numunelerin BJH desorpsiyon verileri kullanılarak elde edilen gözenek boyutu dağılımlarından Numune-1 için ortalama gözenek çapı 3,5 nm'de yoğunlaşırken 10-50 nm arasındaki çaplarda da diğer numunelere kıyasla daha fazla hacim kaplayan gözeneklerin olduğu görülmüştür. Numune-2'de ortalama gözenek çapları 3,35 nm ve 4,5 nm olmak üzere iki farklı bölgede yoğunlaşarak daha yakın gözenek çaplarına sahip bir dağılım meydana

getirmiştir. Numune-3'te ise ortalama gözenek çapları büyüme eğilimi göstermiş 4,65 nm'ye kaymıştır. Numune-1, Numune-2 ve Numune-3'ün CV testleri sonucunda 1 mVs⁻¹ tarama hızında sırasıyla 480,0 Fg⁻¹, 605,6 Fg⁻¹ ve 469,9 Fg⁻¹ spesifik kapasitans değerleri elde edilmiştir. GCD test sonuçlarına göre 1,75 Ag⁻¹ akım yoğunluğunda Numune-1, Numune-2 ve Numune-3 için sırasıyla 173,6 Fg⁻¹, 198,9 Fg⁻¹ ve 144,9 Fg⁻¹ spesifik kapasitans değerleri elde edilmiştir. EIS testleri sonucunda en düşük Rs değeri 1,76 Ω ile Numune-2'de elde edilirken, 0,36 Ω ile Numune-1 ve Numune-3'ten daha yüksek bir Rct değeri elde edilmiştir. Numune-1, Numune-2 ve Numune-3 için elde edilen - faz açısı değerleri ise sırasıyla 49,0°, 53,4° ve 22,0°'dir. Konsantrasyona bağlı optimizasyon çalışmaları sonucunda Numune-2'nin, Numune-1 ve Numune-3'e kıyasla daha üstün kimyasal özellikler ve daha yüksek bir elektrokimyasal performans ortaya koyduğu görülmüştür.

Sentez sıcaklığına bağlı olarak gerçekleştirilen optimizasyon çalışmalarında, sentez koşulları sabit tutularak 200 °C ve 150 °C sıcaklıklarda sentezlenen Numune-2 ve Numune-4'ün XRD sonuçlarına göre monoklinik faz yapısına sahip W₁₈O₄₉ bileşikleri elde edilmiştir. SEM analizlerinden elde edilen görüntülerde, sentez sıcaklığındaki değişimin Numune-4'te nanoküre, nanoçubuk ve nanotellerden örülmüş ağ benzeri yapıların bir arada gözüktüğü karışık bir morfolojiye yol açtığı anlaşılmıştır. FTIR analizleri sonucunda, her iki numunede de monoklinik W₁₈O₄₉'a ait W-O, W=O, O-W-O ve W-O-W bağlanma tipleri görülürken, düşük sıcaklık sentezinin etkisiyle Numune-4'te ayrıca W-OH bağlanmasına rastlanmıştır. BET analizlerinde Numune-2'den 91,79 m²/g spesifik yüzey alanı elde edilirken, Numune-4'ten 58,03 m²/g olmak üzere daha düşük bir spesifik yüzey alanı elde edilmiştir. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinde iki numune için de tip IV eğrileri meydana gelmiş, Numune-4 için daha belirgin olarak H4 histerezisinin olduğu görülmüş, Numune-2 için ise H3 ve H4 histerezis tipleri görülmüştür. BJH- gözenek boyutu dağılımlarında, Numune-4'te 3,35 nm boyutlarında yoğunlaşmış olan gözeneklerin Numune-2'deki gözenek dağılımına kıyasla çok daha düşük bir hacim kapladığı dikkat çekmiştir. Elektrokimyasal çalışmalarda, Numune-2 ve Numune-4'ün CV testlerinde 1 mVs⁻¹ tarama hızında sırasıyla 605,6 Fg⁻¹ ve 339,9 Fg⁻¹ spesifik kapasitans değerleri elde edilirken, GCD testlerinde 1,75 Ag⁻¹

akım yoğunluğunda sırasıyla $198,9 \text{ Fg}^{-1}$ ve $84,0 \text{ Fg}^{-1}$ spesifik kapasitans değerleri elde edilmiştir. EIS testleri sonucunda Numune-2 ve Numune-4'ten eşit büyüklükte R_s değerleri elde edilirken, Numune-2'nin daha yüksek bir R_{ct} değerine ve daha yüksek bir - faz açısı değerine sahip olduğu görülmüştür. Sıcaklığa bağlı optimizasyon çalışmalarında, eşit sentez koşulları fakat farklı sentez sıcaklıkları kullanılarak sentezlenen numuneler için, daha düşük bir sentez sıcaklığı kullanılan Numune-4'ün kimyasal özelliklerinde gerileme ve elektrokimyasal performansında düşüşler olduğu görülmüştür. Bu sebeple, çalışmada kullanılan solvothermal koşullar ve üretilen numune özellikleri dikkate alındığında, 200°C 'nin daha ideal bir sentez sıcaklığı olduğu ortaya çıkmıştır.

Sentez süresine bağlı olarak gerçekleştirilen optimizasyon çalışmalarında, sentez koşulları sabit tutularak 24 saat, 18 saat ve 12 saat sentez süreleri uygulanan sırasıyla Numune-2, Numune-5 ve Numune-6'nın XRD analizlerinde, monoklinik $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 'un sabit bir faz yapısını koruduğu görülmüştür. Numunelerin SEM analizlerinde, sentez süresindeki azalmaya bağlı olarak morfolojik yapılarda değişimler meydana gelmiştir. Numune-2, deniz kestanesi benzeri bir morfoloji sergilerken, Numune-5 nanoçiçek benzeri bir morfolojide ortaya çıkmış, Numune-6 ise oldukça kaba ve şekilsiz yapıların üzerinde yayılan ince nanoçubuklar oluşturmuştur. Numunelerin FTIR analizleri sonucunda, monoklinik $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 'a ait karakteristik bağlanmalar görülürken, herhangi bir öncü madde kalıntısı ya da safsızlığa rastlanmaması, numunelerin başarılı bir şekilde sentezlendiğini ortaya koymuştur. Sentez sürelerindeki azalış numunelerin spesifik yüzey alanlarında daralmaya sebep olmuş ve Numune-2, Numune-5 ve Numune-6'nın BET analizlerinden elde edilen spesifik yüzey alanı değerleri sırasıyla sırasıyla $91,79 \text{ m}^2/\text{g}$, $85,41 \text{ m}^2/\text{g}$ ve $32,64 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak ölçülmüştür. Numunelerin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinde ortak bir özellik olarak tip IV eğrileri ortaya çıkarken, eğrilerde bir arada olduğu görülen H_3 ve H_4 histerezisleri yine tüm numunelerde ortak bir şekilde ortaya çıkmıştır. BJH gözenek boyutu dağılımlarında Numune-2 ve Numune-5'in yakın gözenek özellikleri gösterdiği görülürken, Numune-6'da diğer numunelere kıyasla daha düşük bir hacimde adsorbsiyon meydana gelmiş olması, daha düşük bir gözenekliliğe sahip olduğunu düşündürmüştür. Numunelerin CV testlerinde Numune-2, Numune-5 ve Numune-6 için spesifik kapasitans değerleri 1 mVs^{-1}

tarama hızında sırasıyla $605,6 \text{ Fg}^{-1}$, $580,5 \text{ Fg}^{-1}$ ve $97,3 \text{ Fg}^{-1}$ olarak elde edilmiştir. GCD testlerinde de Numune-2, Numune-5 ve Numune-6 için $1,75 \text{ Ag}^{-1}$ akım yoğunluğunda $198,9 \text{ Fg}^{-1}$, $174,1 \text{ Fg}^{-1}$ ve $30,0 \text{ Fg}^{-1}$ değerlerinden anlaşılabileceği üzere numunelerin elektrokimyasal performansları benzer bir sıralamada ortaya çıkmıştır. Bu durumun, Numune-2 ve Numune-5'in gösterdiği yakın karakteristik özelliklerden kaynaklı olduğu düşünülmüştür. Bununla birlikte, EIS testlerinde de Numune-2 ve Numune-5, Numune-6'ya kıyasla oldukça yakın sonuçlar göstermiş olup, aralarından Numune-2'nin daha üstün R_s , R_{ct} ve faz açısı özelliklerine sahip olduğu görülmüştür. Sentez süresine bağlı optimizasyon çalışmalarından elde edilen bulgular doğrultusunda, sentez süresini arttırmanın numunelerdeki kimyasal özelliklerin gelişimine katkı sağladığı ve elektrokimyasal özellikleri arttırdığı tespit edilmiştir. Optimizasyon çalışmalarının tamamı ele alındığında, $0,0168 \text{ mol/L}$ konsantrasyon oranında, $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ sentez sıcaklığında ve 24 saat sentez süresinde daha etkili sonuçlar elde edildiği açıkça görülmektedir. Bu sebeple, optimize edilen sentez koşullarının bir arada kullanılması ile hazırlanan Numune-2, optimizasyonu tamamlanmış ideal bir elektrot malzemesi olarak seçilmiştir. Çeşitli oranlarda Fe^{+3} katkılı ve Sm^{+3} katkılı $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ elektrotları ile ilgili gerçekleştirilen çalışmalarda da, optimize edilmiş olan Numune-2 üzerinden devam edilmiş ve bu çalışmalarda Numune-2, katkı içermeyen bir referans malzeme olarak kullanılmıştır.

Devam eden çalışmalarda, ağırlıkça %0, 1, 3, 5, 7 ve 10 oranlarında Fe^{+3} katkılanarak oluşturulan Fe^{+3} katkılı $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ elektrot malzemeleri, katkı oranlarındaki sıraya göre Numune-2, Numune-7, Numune-8, Numune-9, Numune-10 ve Numune-11 olarak isimlendirilmiştir. Fe^{+3} katkılı numunelerin XRD analizlerinde monoklinik $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ fazı baskın şekilde ortaya çıkarken, düşük katkı oranları sebebiyle belirgin bir Fe pikine rastlanmamıştır. Bunun yerine, katkı miktarındaki artışa bağlı olarak, (010) düzlemine karşılık gelen ana pikte giderek artan bir kayma, kristal kafesteki Fe^{+3} varlığına atfedilmiştir. SEM analizi sonuçlarına göre, numunelerde $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ küresel morfolojisi görülmeye devam etmiş, ancak katkı oranındaki artışa bağlı olarak giderek daha kompakt yapılı nanoküreler elde edilmiştir. EDS analizlerinden elde edilen spektrumlarında, katkılı numunelerin tamamında Fe piki görülmüş ve bununla birlikte Numune-9 üzerinde gerçekleştirilen elementel haritalamada W, Fe ve O elementlerinin yapı

içerisinde homojen bir şekilde dağıldığı ortaya çıkmıştır. FTIR analizlerinde, numunelerdeki Fe^{+3} katkısı yeni bir pik oluşumuyla ortaya çıkmak yerine bazı bağlarda gerilme titreşimlerindeki değişiklikler üzerinden varlığını doğrulamıştır. BET analizleri sonucunda, artan katkı miktarlarına bağlı olarak numunelerin spesifik yüzey alanlarında Numune-9'a kadar devam eden bir genişleme görülmüş, Numune-10 ve Numune-11'de ise başlangıçta düşük, sonrasında ise yüksek spesifik yüzey alanı değerleri ortaya çıkmıştır. Numunelerin tamamı, tip IV izotermelerinin görüldüğü mezogözenekli yapılar oluştururken, Numune-11'e kadar tüm numuneler H3 ve H4 histerezislerinin bir arada bulunduğu döngüler oluşturmuştur. En yüksek katkı oranına sahip Numune-11'de ise sadece H4 tipi histerezis görülmüştür. Numunelerin gözenek dağılımları, ilk anda %1'lik katkı etkisiyle değişikliğe uğramış ve ardından katkı oranlarındaki devam eden artış nedeniyle ortalama gözenek çapları genişleme eğilimi göstermiştir. CV testlerinde, 1 mVs^{-1} tarama hızında gösterdiği $909,4 \text{ Fg}^{-1}$ 'lik üstün performans ile Numune-9, Fe^{+3} katkılı $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ numuneleri arasında ölçülen en yüksek spesifik kapasitans değerine ulaşmıştır. Ağırlıkça %5 Fe^{+3} katkı oranında ulaşılan bu değer, katkı içermeyen Numune-2 ile kıyaslandığında, spesifik kapasitansın %50,17 oranında arttırıldığını göstermektedir. Aynı durum GCD test sonuçlarına da yansımıştır. Numune-9, GCD testlerinde $2,00 \text{ Ag}^{-1}$ akım yoğunluğu altında $323,4 \text{ Fg}^{-1}$ ile Fe^{+3} katkılı numuneler arasındaki en yüksek spesifik kapasitans değerini göstermiştir. Bu değer, katkı içermeyen Numune-2'ye kıyasla $133,3 \text{ Fg}^{-1}$ daha yüksektir ve ağırlıkça %5 oranındaki Fe^{+3} katkısıyla spesifik kapasitans değerini %70,12 oranında arttırmıştır. EIS testlerinde, Fe^{+3} oranındaki artışa bağlı olarak numunelerin R_s ve R_{ct} değerlerinde düzenli bir artış meydana gelmiştir. Numunelerin - faz açısı değerleri ise Numune-9'a kadar sürekli bir azalma göstermiş, Numune-10 ve Numune-11 için ise kapasitif özellik yeniden artışa geçmiştir. - Faz açısı değerlerindeki azalmanın, Numune-9'a süregelen iyon difüzyonu artışıyla ilişkili olduğu düşünülmüştür.

Ağırlıkça %0, 1, 3, 5, 7 ve 10 oranlarında Sm^{+3} katkılanarak hazırlanan $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ elektrot malzemeleri, % katkı miktarlarındaki sıralamaya uygun şekilde Numune-2, Numune-12, Numune-13, Numune-14, Numune-15 ve Numune-16 olarak adlandırılmıştır. XRD analizleri sonucunda, Sm^{+3} katkı oranlardaki artışa

bağlı olarak Numune-13 itibariyle Numune-16'ya kadar monoklinik $W_{18}O_{49}$ 'un (010) ana düzlemindeki pik şiddetlerinde belirgin bir düşüş ve piklerde genişleme görülmüştür. Bu sebeple ağırlıkça %1'den daha yüksek katkı oranlarında iken Sm^{+3} 'ün tungsten kafesini deformasyona uğratmaya başladığı düşünülmektedir. SEM görüntülerinde, Sm^{+3} katkılı numunelerin küresel morfolojisinde başlangıçta küçülme, Numune-13 itibariyle giderek yuvarlaklaşma ve yüzeysel boşlukların daha az görünür olduğu kompakt yapılar oluşturma eğilimi görülmüştür. EDS analizlerindeki spektrumlarda, katkılı numunelerin tümünde Sm piki belirgin şekilde görülürken, Numune-16 üzerinde gerçekleştirilen elementel haritalama ile en yüksek Sm^{+3} katkı oranında bile W, Sm ve O elementlerinin homojen dağılımı açıkça görülmüştür. FTIR analizlerinde, Sm^{+3} katkısı yeni bir pik oluşumu görülmemiş, bunun yerine bazı piklerde değişiklik meydana geldiği görülmüştür. BET analizlerinden elde edilen bulgulara, artan katkı miktarı etkisiyle spesifik yüzey alanlarında Numune-15'e sürekli bir artış meydana geldiği ve Numune-16'da küçük bir gerileme yaşandığı görülmüştür. Numunelerin tamamı, tip IV izotermeline sahip mezogözenekli yapılarda oluşmuştur. Numune-12'de H3 histerezisindeki artış ile daha yüksek bir mezogözeneklilik ortaya çıkarken Numune-13'ten Numune-16'ya kadar ise artan gözenek boyutu ve düzensiz dağılımlar sebebiyle mezogözeneklilikte düşüş yaşanmıştır. Sm^{+3} katkılı $W_{18}O_{49}$ numunelerinin CV testlerinde, Numune-12, 1 mVs^{-1} tarama hızında gösterdiği $955,1 \text{ Fg}^{-1}$ 'lik oldukça yüksek spesifik kapasitans değeriyle, ağırlıkça %1 Sm^{+3} katkısında iken spesifik kapasitans değerini %57,7 oranında arttırmıştır. Numune-13'ten Numune-16'ya kadar devam eden katkı oranları ise spesifik kapasitans değerlerinde devam eden bir azalma meydana gelmiştir. GCD testlerinde Sm^{+3} katkılı numuneler arasında Numune-12, $1,25 \text{ Ag}^{-1}$ akım yoğunluğu altında $437,9 \text{ Fg}^{-1}$ ile olağanüstü bir performans göstererek, Numune-2'ye kıyasla spesifik kapasitansı %99,6 oranında arttırmıştır. EIS testlerinde, Sm^{+3} katkılı numunelerde yük transfer özelliklerinin baskın şekilde gözenek özellikleri tarafından yönetildiği anlaşılmıştır. Numune-12'de artış gösterdiği belirlenen mezogözeneklilik sebebiyle daha gelişmiş yük transfer özellikleri sergilemiş, bununla birlikte gözeneklerdeki iyon geçişlerinin yoğunlaşması sonucu gözenek çeperlerinde oluşan ilave bir iç direnç R_{ct} 'nin kısmen yükselmesine sebep olmuştur. Numune-13'ten ve Numune-16'ya diğer numuneler, zayıf

gözenekliliğin etkisiyle daha düşük yük transfer performansı sergilemiştir. Bu sebeple, çalışmada sentezlenen $W_{18}O_{49}$ nanoyapısının sadece %1 Sm^{+3} katkı oranında iken üstün özellikler ve gelişmiş bir elektrokimyasal performans sergilediği ortaya çıkmıştır.

Doktora tez çalışması kapsamında edinilen bulgular, elektrot malzemelerindeki kimyasal özelliklerin elektrokimyasal özellikler üzerindeki etkisini açıkça ortaya çıkarmıştır. Bununla birlikte, yeni nesil bir malzeme olan $W_{18}O_{49}$ 'un nadir rastlanan özellikleri ve kendiliğinden boşluklu yapısı üstün bir elektrokimyasal performans sağlamış ve aynı zamanda optimize edilmiş bir elektrot numunesindeki gelişimi gözler önüne sermiştir. Dahası, $W_{18}O_{49}$ bileşiğine yapılan iyon katkılarları ile elektrokimyasal performansın iki katına kadar yükseltilebileceği görülmüştür. Küresel açıdan giderek artan enerji ihtiyacı, çevresel etkiler ve sürdürülebilirlik göz önüne alındığında yüksek performanslı yeni nesil elektrot malzemelerinin geliştirilmesi, enerji depolama teknolojilerinin geleceğini şekillendiren temel unsurlardan biri olarak görülmektedir. Bu teknolojiler arasında süperkapasitörlerin gelecekte sürdürülebilir ve yüksek verimli sistemlerin tasarımında kritik roller üstleneceği tahmin edilmektedir.

KAYNAKLAR

- Abdah, M. A. A. M., Azman, N. H. N., Kulandaivalu, S. & Sulaiman, Y. (2020). Review of the use of transition-metal-oxide and conducting polymer-based fibres for high-performance supercapacitors. *Materials & Design*, 186, 108199.
- Achilleos, D. S., & Hatton, T. A. (2015). Surface design and engineering of hierarchical hybrid nanostructures for asymmetric supercapacitors with improved electrochemical performance. *Journal of colloid and interface science*, 447, 282-301.
- Ali, Z., Iqbal, M. Z., & Hegazy, H. H. (2023). Recent advancements in redox-active transition metal sulfides as battery-grade electrode materials for hybrid supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, 73, 108857.
- Aliannezhadi, M., Doostmohamadi, F., Jamali, M., & Tehrani, F. S. (2024). The interaction of light with oxygen-vacancy-rich $W_{18}O_{49}$ nanoparticles synthesized using different acid molarities for acidic and neutral water treatments. *Optical Materials*, 155, 115909.
- Alfredsson, M., Cora, F., Dobson, D. P., Davy, J., Brodholt, J. P., Parker, S. C., & Price, G. D. (2007). Dopant control over the crystal morphology of ceramic materials. *Surface Science*, 601(21), 4793-4800.
- Anastasescu, C., Mihaie, S., Preda, S., & Zaharescu, M. (2016). *1D oxide nanostructures obtained by sol-gel and hydrothermal methods*. Switzerland: Springer.
- Arslan, E. (2016). *Elektrokimyasal Yöntemler İle Monometalik Paladyum ve Bimetalik Paladyum-Altın Nanopartikül Modifiye Polipirolin Film Elektrotların Geliştirilmesi ve Analitik Uygulamaları* (Doktora Tezi). Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Bai, X. L., Gao, Y. L., Gao, Z. Y., Ma, J. Y., Tong, X. L., Sun, H. B., & Wang, J. A. (2020). Supercapacitor performance of 3D-graphene/ MnO_2 foam synthesized via the combination of chemical vapor deposition with hydrothermal method. *Applied Physics Letters*, 117(18).
- Barbir, F. (2013). Fuel cell basic chemistry and thermodynamics. *PEM fuel cells*, 17-32.
- Bardestani, R., Patience, G. S., & Kaliaguine, S. (2019). Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, and DFT. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 97(11), 2781-2791.

- Bandi, S., & Srivastav, A. K.** (2021). Oxygen-deficient tungsten oxides. *Journal of Materials Science*, 56, 6615-6644.
- Barzegar, F., Pavlenko, V., Zahid, M., Bello, A., Xia, X., Manyala, N., & Abbas, Q.** (2021). Tuning the nanoporous structure of carbons derived from the composite of cross-linked polymers for charge storage applications. *ACS Applied Energy Materials*, 4(2), 1763-1773.
- Bhojane, P.** (2022). Recent advances and fundamentals of Pseudocapacitors: Materials, mechanism, and its understanding. *Journal of Energy Storage*, 45, 103654.
- Bhuyan, B., Paul, B., Dhar, S. S., & Vadivel, S.** (2017). Facile hydrothermal synthesis of ultrasmall $W_{18}O_{49}$ nanoparticles and studies of their photocatalytic activity towards degradation of methylene blue. *Materials chemistry and physics*, 188, 1-7.
- Blomgren, G.** (2014). Primary Batteries, Comparative Performance Characteristics. In: *Kreysa, G., Ota, Ki., Savinell, R.F. (eds) Encyclopedia of Applied Electrochemistry*. Springer, New York, NY.
- Bueno-Ferrer, C., Parres-Esclapez, S., Lozano-Castelló, D., & Bueno-López, A.** (2010). Relationship between surface area and crystal size of pure and doped cerium oxides. *Journal of Rare Earths*, 28(5), 647-653.
- Burke, A.** (2007). R&D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, 53(3), 1083-1091.
- Bunaciu, A. A., UdrişTioiu, E. G., & Aboul-Enein, H. Y.** (2015). X-ray diffraction: instrumentation and applications. *Critical reviews in analytical chemistry*, 45(4), 289-299.
- Bugalia, A., & Gupta, V.** (2023). Structural, morphological and spectroscopic studies of Bi–Ca co-doped SnTe. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 34(33), 2190.
- Burheim, O. S.** (2017). *Engineering energy storage*. London: Academic press.
- Breeze, P.** (2017). *Combined heat and power*. London: Academic Press.
- Brey Sánchez, J. J., Muñoz, D., Mesa, V., & Guerrero, T.** (2017). Use of fuel cells and electrolyzers in space applications: From energy storage to propulsion/deorbitation. In *E3S web of conferences* (Vol. 16).
- Cai, W., Kankala, R. K., Xiao, M., Zhang, N., & Zhang, X.** (2020). Three-dimensional hollow N-doped ZIF-8-derived carbon@ MnO_2 composites for supercapacitors. *Applied Surface Science*, 528, 146921.
- Celzard, A., Collas, F., Marêché, J. F., Furdin, G., & Rey, I.** (2002). Porous electrodes-based double-layer supercapacitors: pore structure versus series resistance. *Journal of power sources*, 108(1-2), 153-162.

- Chaluvachar, P., Mahesha, G. T., Nair, V. G., Pai, D. K., & Sudhakar, Y. N.** (2025). Graphitic carbon nitride supported metal-free heterostructure embedded with carbon quantum dots and PEDOT as electrodes for supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 513, 145605.
- Charrada, G., Yahmadi, B., Alhalaili, B., Hajji, M., Derouich, S. G., Vidu, R., & Kamoun, N. T.** (2025). Synthesis of Sm-Doped CuO–SnO₂:F Sprayed Thin Film: An Eco-Friendly Dual-Function Solution for the Buffer Layer and an Effective Photocatalyst for Ampicillin Degradation. *Technologies*, 13(5), 197.
- Chemin, A., Lam, J., Laurens, G., Trichard, F., Motto-Ros, V., Ledoux, G., & Amans, D.** (2019). Doping nanoparticles using pulsed laser ablation in a liquid containing the doping agent. *Nanoscale Advances*, 1(10), 3963-3972.
- Chen, G. Z.** (2013). Understanding supercapacitors based on nano-hybrid materials with interfacial conjugation. *Progress in Natural Science: Materials International*, 23(3), 245-255.
- Chen, P., Qin, M., Zhang, D., Chen, Z., Jia, B., Wan, Q., & Qu, X.** (2015). Combustion synthesis and excellent photocatalytic degradation properties of W₁₈O₄₉. *CrystEngComm*, 17(31), 5889-5894.
- Chen, Z., Ye, K., Li, M., Zhao, S., Luo, J., & Wu, B.** (2021). Lithiation mechanism of W₁₈O₄₉ anode material for lithium-ion batteries: Experiment and first-principles calculations. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 880, 114885.
- Chodankar, N. R., Pham, H. D., Nanjundan, A. K., Fernando, J. F., Jayaramulu, K., Golberg, D., & Dubal, D. P.** (2020). True meaning of pseudocapacitors and their performance metrics: asymmetric versus hybrid supercapacitors. *Small*, 16(37), 2002806.
- Collazzo, G. C., Jahn, S. L., Carreño, N. L. V., & Foletto, E. L.** (2011). Temperature and reaction time effects on the structural properties of titanium dioxide nanopowders obtained via the hydrothermal method. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 28, 265-272.
- Cong, S., Yuan, Y., Chen, Z., Hou, J., Yang, M., Su, Y., Zhang, Y., Li, L., Li, Q., Geng, F. & Zhao, Z.** (2015). Noble metal-comparable SERS enhancement from semiconducting metal oxides by making oxygen vacancies. *Nature communications*, 6(1), 7800.
- Conway, B. E.** (1999). Similarities and differences between supercapacitors and batteries for storing electrical energy. In *Electrochemical supercapacitors: Scientific fundamentals and technological applications* (pp. 11-31). Boston, MA: Springer US.

- Dantelle, G., Testemale, D., Homeyer, E., Cantarano, A., Kodjikian, S., Dujardin, C., Hazemann, L., & Ibanez, A.** (2018). A new solvothermal method for the synthesis of size-controlled YAG:Ce single-nanocrystals. *RSC Advances*, 8(47), 26857.
- Dehsari, H. S., Ribeiro, A. H., Ersöz, B., Tremel, W., Jakob, G., & Asadi, K.** (2017). Effect of precursor concentration on size evolution of iron oxide nanoparticles. *CrystEngComm*, 19(44), 6694-6702.
- Deka, N., Barman, J., Gawas, P., Parse, H. B., Kakade, B., Nutalapati, V., & Dutta, G. K.** (2021). Nitrogen-doped microporous carbons synthesized from indole-based copolymer spheres for supercapacitors and metal-free electrocatalysis. *Energy & Fuels*, 35(3), 2785-2794.
- Dhandole, L. K., Anushkaran, P., Hwang, J. B., Chae, W. S., Kumar, M., Lee, H. H., & Lee, J. S.** (2022). Microwave-assisted metal-ion attachment for ex-situ zirconium doping into hematite for enhanced photoelectrochemical water splitting. *Renewable Energy*, 189, 694-703.
- Dharmalingam, N., Rajagopal, S., Veluswamy, P., Paulraj, S., & Kathirvel, V.** (2022). Facile microwave synthesis of Sn-doped WO₃ for pseudocapacitor applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 1-10.
- Dhillon, S., & Kant, R.** (2017). Theory for electrochemical impedance spectroscopy of heterogeneous electrode with distributed capacitance and charge transfer resistance. *Journal of Chemical Science* 129, 1277-1292.
- Di, J., Gai, X., Jamakanga, R., Lou, J., Zhu, M., Li, Y., Yang, R., & Ma, Q.** (2022). Synthesis of 1D WO₃ nanostructures using different capping agents for pseudocapacitor applications. *Journal of Nanoparticle Research*, 24(11), 218.
- Díaz-Ortiz, Á., Prieto, P., & De La Hoz, A.** (2019). A critical overview on the effect of microwave irradiation in organic synthesis. *The Chemical Record*, 19(1), 85-97.
- Dong, G., Huang, X., & Bi, Y.** (2022). Anchoring Black Phosphorus Quantum Dots on Fe-Doped W₁₈O₄₉ Nanowires for Efficient Photocatalytic Nitrogen Fixation. *Angewandte Chemie*, 134(30), e202204271.
- Dubey, R., & Guruviah, V.** (2019). Review of carbon-based electrode materials for supercapacitor energy storage. *Ionics*, 25, 1419-1445.
- Efe, Ş., & Güngör, Z. A.** (2021). Geçmişten günümüze batarya teknolojisi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (32), 947-955.
- Eroğlu, G., Şahiner, M.** (2019). Dünyada ve Türkiye'de Tungsten (Volfram) Ankara: Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü (MTA), Fizibilite Etütleri Daire Başkanlığı.
<https://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/bilgi-merkezi/maden-serisi/img/11Tungsten.pdf>

- Famili, Z., Dorrnian, D., & Sari, A. H.** (2020). Laser ablation-assisted synthesis of tungsten sub-oxide ($W_{17}O_{47}$) nanoparticles in water: effect of laser fluence. *Optical and Quantum Electronics*, 52, 1-16.
- Fan, C., Nguyen, V., Zeng, Y., Phadungbut, P., Horikawa, T., Do, D. D., & Nicholson, D.** (2015). Novel approach to the characterization of the pore structure and surface chemistry of porous carbon with Ar, N_2 , H_2O and CH_3OH adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials*, 209, 79-89.
- Fang, Z., Jiao, S., Kang, Y., Pang, G., & Feng, S.** (2017). Photothermal conversion of $W_{18}O_{49}$ with a tunable oxidation state. *ChemistryOpen*, 6(2), 261-265.
- Fleischmann, S., Mitchell, J. B., Wang, R., Zhan, C., Jiang, D. E., Presser, V., & Augustyn, V.** (2020). Pseudocapacitance: from fundamental understanding to high power energy storage materials. *Chemical Reviews*, 120(14), 6738-6782.
- Frey, G. L., Rothschild, A., Sloan, J., Rosentsveig, R., Popovitz-Biro, R., & Tenne, R.** (2001). Investigations of nonstoichiometric tungsten oxide nanoparticles. *Journal of Solid State Chemistry*, 162(2), 300-314.
- Forouzandeh, P., Kumaravel, V., & Pillai, S. C.** (2020). Electrode Materials for Supercapacitors: A Review of Recent Advances. *Catalysts*, 10(9), 969.
- Fu, F., Yang, D., Zhang, W., Wang, H., & Qiu, X.** (2020). Green self-assembly synthesis of porous lignin-derived carbon quasi-nanosheets for high-performance supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*, 392, 123721.
- Garg, T., Dabra, N., & Hundal, J. S.** (2022). Ferroelectric Ceramic-Polymer Nanocomposites for Applications in Dielectric Energy Storage Capacitors. *Encyclopedia of Materials: Electronics*, 463-498.
- Gao, Y., Yue, Q., Gao, B., & Li, A.** (2020). Insight into activated carbon from different kinds of chemical activating agents: A review. *Science of the Total Environment*, 746, 141094.
- Ge, S., Wong, K. W., Tam, S. K., Mak, C. H., & Ng, K. M.** (2018). Facile synthesis of WO_{3-x} nanorods with controlled dimensions and tunable near-infrared absorption. *Journal of Nanoparticle Research*, 20, 1-9.
- Ghosh, A., & Lee, Y. H.** (2012). Carbon-based electrochemical capacitors. *ChemSusChem*, 5(3), 480-499.
- Goikolea, E., & Mysyk, R.** (2017). Nanotechnology in electrochemical capacitors. In *Emerging Nanotechnologies in Rechargeable Energy Storage Systems* (pp. 131-169). Elsevier.
- Gosser, D. K.** (1993). *Cyclic voltammetry: simulation and analysis of reaction mechanisms* (Vol. 43). New York: VCH.

- Grothe, T.** (2021). Chapter 12 - Soft capacitor fibers using conductive polymers for electronic textiles. *Nanosensors and Nanodevices for Smart Multifunctional Textiles* (pp.189-202). Amsterdam: Elsevier.
- Gu, S., Yuan, L., Guo, K., Huang, W., Li, L., Yang, Y., & Ding, J.** (2024). Laser damage and post oxidation repair performance of n-TOPCon solar cells with laser assisted doping boron selective emitter. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 274, 112988.
- Guerrero-Pérez, M. O., & Patience, G. S.** (2019). Experimental methods in chemical engineering: Fourier transform infrared spectroscopy—FTIR. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 98(1), 25-33.
- Guo, C., Yin, S., Yan, M., Kobayashi, M., Kakihana, M., & Sato, T.** (2012). Morphology-controlled synthesis of $W_{18}O_{49}$ nanostructures and their near-infrared absorption properties. *Inorganic chemistry*, 51(8), 4763-4771.
- Guo, C., Yin, S., Dong, Q., & Sato, T.** (2012). The near infrared absorption properties of $W_{18}O_{49}$. *RSC Advances*, 2(12), 5041-5043.
- Gudavalli, G. S., Dhakal, T. P.** (2018). Chapter 8 - Simple Parallel-Plate Capacitors to High-Energy Density Future Supercapacitors: A Materials Review. *Emerging Materials for Energy Conversion and Storage* (pp.247-301). Amsterdam: Elsevier.
- Guria, A. K., & Pradhan, N.** (2016). Doped or not doped: Ionic impurities for influencing the phase and growth of semiconductor nanocrystals. *Chemistry of Materials*, 28(15), 5224-5237.
- Hai, G., Huang, J., Cao, L., Jie, Y., Li, J., Wang, X., & Zhang, G.** (2017). Influence of oxygen deficiency on the synthesis of tungsten oxide and the photocatalytic activity for the removal of organic dye. *Journal of Alloys and Compounds*, 690, 239-248.
- Hai, G., Huang, J., Cao, L., Jie, Y., Li, J., & Wang, X.** (2016). Shape evolution of hierarchical $W_{18}O_{49}$ nanostructures: a systematic investigation of the growth mechanism, properties and morphology-dependent photocatalytic activities. *Nanomaterials*, 6(12), 240.
- Hai, Z., Akbari, M. K., Wei, Z., Xue, C., Xu, H., Hu, J., & Zhuiykov, S.** (2017). Nano-thickness dependence of supercapacitor performance of the ALD-fabricated two-dimensional WO_3 . *Electrochimica Acta*, 246, 625-633.
- Hai, G., Huang, J., Cao, L., Kajiyoshi, K., Wang, L., Feng, L., & Chen, J.** (2021). Activation of urchin-like Ni-doped $W_{18}O_{49}$ /NF by electrochemical tuning for efficient water splitting. *Journal of Energy Chemistry*, 63, 642-650.
- Han, Y., & Dai, L.** (2019). Conducting Polymers for Flexible Supercapacitors. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 220(3), 1800355.
- Han, Z., Golev, A., & Edraki, M.** (2021). A Review of Tungsten Resources and Potential Extraction from Mine Waste. *Minerals*, 11(7), 701.

- Hartmanová, M., Lomonova, E. E., Kubel, F., Schneider, J., Buršíková, V., Jergel, M., & Kundracik, F.** (2009). Relationship between effective ionic radii, structure and electro-mechanical properties of zirconia stabilized with rare earth oxides M_2O_3 (M= Yb, Y, Sm). *Journal of materials science*, 44, 234-243.
- Hassan, M., Wang, Z. H., Huang, W. R., Li, M. Q., Liu, J. W., & Chen, J. F.** (2017). Ultrathin tungsten oxide nanowires/reduced graphene oxide composites for toluene sensing. *Sensors*, 17(10), 2245.
- He, X., Geng, Y., Qiu, J., Zheng, M., Long, S., & Zhang, X.** (2010). Effect of activation time on the properties of activated carbons prepared by microwave-assisted activation for electric double layer capacitors. *Carbon*, 48(5), 1662-1669.
- He, Y., Zhou, W., & Xu, J.** (2022). Rare Earth-Based Nanomaterials for Supercapacitors: Preparation, Structure Engineering and Application. *ChemSusChem*, 15(12), e202200469.
- Heidarinejad, Z., Dehghani, M. H., Heidari, M., Javedan, G., Ali, I., & Sillanpää, M.** (2020). Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 18, 393-415.
- Hosseiny, S. S., Wessling, M.** (2011). Advanced Membrane Science and Technology for Sustainable Energy and Environmental Applications. *13-Ion Exchange Membranes for Vanadium Redox Flow Batteries* (pp.413-434). Amsterdam: Woodhead Publishing Series in Energy, Elsevier.
- Hu, L., Qiu, B., Xia, Y., Qin, Z., Qin, L., Zhou, X., & Liu, Z.** (2014). Solvothermal synthesis of Fe-doping $LiMnPO_4$ nanomaterials for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 248, 246-252.
- Huang, H., & Niederberger, M.** (2019). Towards fast-charging technologies in Li^+/Na^+ storage: from the perspectives of pseudocapacitive materials and non-aqueous hybrid capacitors. *Nanoscale*, 11(41), 19225-19240.
- Huang, H., & Zhu, J. J.** (2019). The electrochemical applications of rare earth-based nanomaterials. *Analyst*, 144(23), 6789-6811.
- Huang, Y., Li, Y., Zhang, G., Liu, W., Li, D., Chen, R., Feng, Z., & Ni, H.** (2019). Simple synthesis of 1D, 2D and 3D WO_3 nanostructures on stainless steel substrate for high-performance supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 778, 603-611.
- Huo, Y., Xiu, S., Meng, L. Y., & Quan, B.** (2023). Solvothermal synthesis and applications of micro/nano carbons: A review. *Chemical Engineering Journal*, 451, 138572.
- Iro, Z. S., Subramani, C., & Dash, S.** (2016). A Brief Review on Electrode Materials for Supercapacitor. *International Journal of Electrochemical Science*, 11(12), 10628-10643.

- Islam, M. S., & Davies, R. A.** (2004). Atomistic study of dopant site-selectivity and defect association in the lanthanum gallate perovskite. *Journal of Materials Chemistry*, 14(1), 86-93.
- Jamil, A.** (2021). A novel study of tungsten oxide nanocrystallites as fuel additive for diesel oil. *Journal of TAIBAH university for science*, 15(1), 248-256.
- Jayalakshmi, M., & Balasubramanian, K.** (2008). Simple Capacitors to Supercapacitors - An Overview. *International Journal of Electrochemical Science*, 3(11), 1196-1217.
- Jensen, K. M., Tyrsted, C., Bremholm, M., & Iversen, B. B.** (2014). In situ studies of solvothermal synthesis of energy materials. *ChemSusChem*, 7(6), 1594-1611.
- Jeon, S., & Yong, K.** (2008). Synthesis and characterization of tungsten oxide nanorods from chemical vapor deposition-grown tungsten film by low-temperature thermal annealing. *Journal of Materials Research*, 23(5), 1320-1326.
- Jiang, Y., & Liu, J.** (2019). Definitions of Pseudocapacitive Materials: A Brief Review. *Energy & Environmental Materials*, 2(1), 30-37.
- Jittiarporn, P., Badilescu, S., Al Sawafta, M. N., Sikong, L., & Truong, V. V.** (2017). Electrochromic properties of sol-gel prepared hybrid transition metal oxides—A short review. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 2(3), 286-300.
- Ju, H., Liu, X. D., Tao, C. Y., Yang, F., Liu, X. L., Luo, X., & Zhang, L.** (2021). A novel edge-rich structure of CuO/Co₃O₄ derived from Prussian blue analogue as a high-rate and ultra-stable electrode for efficient capacitive storage. *Electrochimica Acta*, 366, 137410.
- Jung, J., & Kim, D. H.** (2018). W₁₈O₄₉ nanowires assembled on carbon felt for application to supercapacitors. *Applied Surface Science*, 433, 750-755.
- Kang, L., Huang, C., Zhang, J., Zhang, M., Zhang, N., He, Y., & Wu, X.** (2019). A new strategy for synthesis of hierarchical MnO₂–Mn₃O₄ nanocomposite via reduction-induced exfoliation of MnO₂ nanowires and its application in high-performance asymmetric supercapacitor. *Composites Part B: Engineering*, 178, 107501.
- Karthikeyan, S., Narenthiran, B., Sivanantham, A., Bhatlu, L. D., & Maridurai, T.** (2021). Supercapacitor: Evolution and review. *Materials Today: Proceedings*, 46, 3984-3988.
- Kashyap, A., Singh, N. K., Soni, M., and Soni, A.** (2021). Deposition of thin films by chemical solution-assisted techniques. *Chemical Solution Synthesis for Materials Design and Thin Film Device Applications*, 79-117.

- Kaur, P., Kaur, S., Arora, D., Chalotra, S., Vashishtha, P., Kaur, H., & Singh, D. P.** (2021). Optical excitations and ferromagnetic ordering in Sm doped WO₃ at dilute concentrations. *Materials Today Communications*, 26, 101721.
- Kharisov, B. I., Kharissova, O. V., & Mendez, U. O.** (2012). Microwave hydrothermal and solvothermal processing of materials and compounds. *The Development and Application of Microwave Heating*, 5, 107-140.
- Kim, J., Lee, J., You, J., Park, M. S., Al Hossain, M. S., Yamauchi, Y. & Kim, J. H.** (2016). Conductive polymers for next-generation energy storage systems: recent progress and new functions. *Materials Horizons*, 3(6), 517-535.
- Kim, T., Song, W., Son, D. Y., Ono, L. K., & Qi, Y.** (2019). Lithium-ion batteries: outlook on present, future, and hybridized technologies. *Journal of materials chemistry A*, 7(7), 2942-2964.
- Koo, B. R., Kim, K. H., & Ahn, H. J.** (2018). Switching electrochromic performance improvement enabled by highly developed mesopores and oxygen vacancy defects of Fe-doped WO₃ films. *Applied Surface Science*, 453, 238-244.
- Korkmaz, S., Kariper, İ. A., Karaman, O., & Karaman, C.** (2021). The production of rGO/RuO₂ aerogel supercapacitor and analysis of its electrochemical performances. *Ceramics International*, 47(24), 34514-34520.
- Kosukoğlu T.** (2021). *İndirgenmiş Grafen Oksit/Polipirol Elektrodunun Elektrokimyasal Enerji Depolama Özelliklerinin İncelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Bursa.
- Kotp, M. G., & Kuo, S. W.** (2025). Enhanced Electrochemical Performance of Polyaniline and Hyper-Crosslinked Porous Polymer Composite for Advanced Supercapacitor Applications. *Electrochimica Acta*, 146440.
- Kouchachvili, L., Yaïci, W. & Entchev, E.** (2018). Hybrid battery/supercapacitor energy storage system for the electric vehicles. *Journal of Power Sources*, 374, 237-248.
- Koutsospyros, A., Braida, W., Christodoulatos, C., Dermatas, D., & Strigul, N.** (2006). A review of tungsten: From environmental obscurity to scrutiny. *Journal of Hazardous Materials*, 136(1), 1-19.
- Kötz, R., & Carlen, M.** (2000). Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, 45(15-16), 2483-2498.
- Kumar, V. B., & Mohanta, D.** (2011). Formation of nanoscale tungsten oxide structures and colouration characteristics. *Bulletin of Materials Science*, 34, 435-442.

- Kunyapat, T., Xu, F., Neate, N., Wang, N., De Sanctis, A., Russo, S., & Zhu, Y.** (2018). Ce-Doped bundled ultrafine diameter tungsten oxide nanowires with enhanced electrochromic performance. *Nanoscale*, 10(10), 4718-4726.
- Kurc, B., Pigłowska, M., Fuć, P., Szymlet, N., Gross, X., & Piasecki, A.** (2024). Utilizing kraft lignin-derived hard carbon as an innovative bio-electrode in electrochemical capacitors. *Ionics*, 1-21.
- Karabudak, F.** (2013). *Voltametrik Yöntemler ve Uygulamaları* (Bitirme Tezi). Erciyes Üniversitesi, Analitik Kimya Anabilim Dalı, , Kayseri.
- Lai, J., Niu, W., Luque, R., and Xu, G.** (2015). Solvothermal synthesis of metal nanocrystals and their applications. *Nano Today*, 10(2), 240-267.
- Le Luu, T., soo Kim, C., & Yoon, J.** (2017). Development of templated RuO₂ nanorod and nanosheet electrodes to improve the electrocatalytic activities for chlorine evolution. *Journal of Korean Sociecity of Water and Wastewater* 31(5), 373-381.
- Lewerenz, H. J.** (2013). On the structure of the Helmholtz layer and its implications on electrode kinetics. *ECS Transactions*, 50(52), 3.
- Li, H., Liu, F., Zhang, G., Wang, W., Zhou, W., Xu, J., & Zhang, L.** (2025). Merging PEDOT and polyaniline for cost-effective yet high performance flexible electrochromic-supercapacitor dual device. *Journal of Power Sources*, 633, 236435.
- Li, N., Gao, X., Qiu, Y., Gao, Y., & Ge, L.** (2024). Construction of plasmonic WO_{2.72}/Cd_{0.5}Zn_{0.5}S Z-scheme heterojunction for broadening the photoresponse and photocatalytic performance to near-infrared light. *Materials Research Bulletin*, 180, 113005.
- Li, X., Zhou, L., Wang, H., Meng, D., Qian, G., Wang, Y., & Li, L.** (2021). Dopants modulate crystal growth in molten salts enabled by surface energy tuning. *Journal of Materials Chemistry A*, 9(35), 19675-19680.
- Li, W., Shi, J., Zhang, K. H., & MacManus-Driscoll, J. L.** (2020). Defects in complex oxide thin films for electronics and energy applications: challenges and opportunities. *Materials Horizons*, 7(11), 2832-2859.
- Li, J., Zhao, Q. L., Zhang, G. Y., Chen, J. Z., Zhong, L., Li, L., & Ma, Z.** (2010). Synthesis of monoclinic WO₃ nanosphere hydrogen gasochromic film via a sol-gel approach using PS-b-PAA diblock copolymer as template. *Solid state sciences*, 12(8), 1393-1398.
- Lichchhavi, Lee, H., Ohshita, Y., Singh, A. K. & Shirage, P. M.** (2021). Transformation of Battery to High Performance Pseudocapacitor by the hybridization of W₁₈O₄₉ with RuO₂ Nanostructures. *Langmuir*, 37(3), 1141-1151.

- Lin, L., Lei, W., Zhang, S., Liu, Y., Wallace, G. G., & Chen, J.** (2019). Two-dimensional transition metal dichalcogenides in supercapacitors and secondary batteries. *Energy Storage Materials*, 19, 408-423.
- Lin, H., Zhou, F., Liu, C. P., & Ozoliņš, V.** (2014). Non-Grotthuss proton diffusion mechanism in tungsten oxide dihydrate from first-principles calculations. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(31), 12280-12288.
- Lin, N., Tian, J., Shan, Z., Chen, K., & Liao, W.** (2013). Hydrothermal synthesis of hydrous ruthenium oxide/graphene sheets for high-performance supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 99, 219-224.
- Liu, J., Wang, J., Xu, C., Jiang, H., Li, C., Zhang, L., Lin, J., Shen, Z. X.** (2017). Advanced Energy Storage Devices: Basic Principles, Analytical Methods, and Rational Materials Design. *Advanced Science*, 5(1), 1700322.
- Liu, Q., Liu, Y., Li, C., Li, J., He, H., Li, Y., & Li, W.** (2017). Hydrothermal Sm-doped tungsten oxide vertically plate-like array photoelectrode and its enhanced photoelectrocatalytic efficiency for degradation of organic dyes. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28, 4004-4013.
- Liu, Y., Jiang, S. P., & Shao, Z.** (2020). Intercalation pseudocapacitance in electrochemical energy storage: recent advances in fundamental understanding and materials development. *Materials Today Advances*, 7, 100072.
- Liu, M., Cui, F., Ma, Q., Xu, L., Zhang, J., Chai, Z., & Cui, T.** (2020). Metal coordination polymers derived CoO/C nanowires with “brick and cement” hybrid structures as high performance supercapacitor materials. *Materials Letters*, 267, 127524.
- Liu, T., Wang, C., Ding, C., Wang, W., Wang, B., Wang, M., & Zhang, J.** (2022). The improved photocatalytic antibiotic removal performance achieved on Ir/WO_{2.72} photocatalysts. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 645, 128891.
- Lokhande, V., Lokhande, A., Namkoong, G., Kim, J. H., & Ji, T.** (2019). Charge storage in WO₃ polymorphs and their application as supercapacitor electrode material. *Results in Physics*, 12, 2012-2020.
- Lou, F., & Chen, D.** (2015). Aligned carbon nanostructures based 3D electrodes for energy storage. *Journal of Energy Chemistry*, 24(5), 559-586.
- Lu, N., Zhang, Z., Wang, Y., Liu, B., Guo, L., Wang, L., & Dong, B.** (2018). Direct evidence of IR-driven hot electron transfer in metal-free plasmonic W₁₈O₄₉/Carbon heterostructures for enhanced catalytic H₂ production. *Applied Catalysis B: Environmental*, 233, 19-25.

- Lu, C. H., Hon, M. H., Kuan, C. Y., & Leu, I. C.** (2015). Controllable synthesis of $W_{18}O_{49}$ nanowire arrays and their application in electrochromic devices. *Journal of Materials Science*, 50, 5739-5745.
- Lucia, U.** (2014). Overview on fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 30, 164-169.
- Lunk, H. J., & Hartl, H.** (2019). Discovery, properties and applications of tungsten and its inorganic compounds. *ChemTexts*, 5(3), 15.
- Ma, T., Li, B., Tian, S., Qian, J., Zhou, L., Liu, Q., & Sankar, G.** (2023). Reversible photochromic $W_{18}O_{49}$: Mechanism revealing and performance improvement for smart windows. *Chemical Engineering Journal*, 468, 143587.
- Ma, R., Xiang, L., Zhao, X., & Yin, J.** (2022). Progress in Preparation of Sea Urchin-like Micro-/Nanoparticles. *Materials*, 15(8), 2846.
- Ma, Y., He, D., Liu, J., Wang, Y., Yang, M., Wang, H., & Wang, C.** (2021). Adsorption and Visible Light Photocatalytic Degradation of Electrospun PAN@ $W_{18}O_{49}$ Nanofibers. *Chemical Research in Chinese Universities*, 37, 428-435.
- Ma, R., Xiang, L., Zhao, X., & Yin, J.** (2021). Progress in Preparation of Sea Urchin-like Micro-/Nanoparticles. *Materials*, 15(8), 2846.
- Ma, J., Guo, X., Xue, H., Pan, K., Liu, C., & Pang, H.** (2020). Niobium/tantalum-based materials: Synthesis and applications in electrochemical energy storage. *Chemical Engineering Journal*, 380, 122428.
- Majid, S., & Ahmad, K. S.** (2019). Analysis of dopant concentration effect on optical and morphological properties of PVD coated Cu-doped Ni_3S_2 thin films. *Optik*, 187, 152-163.
- Makgopa, K., Ejikeme, P. M., Jafta, C. J., Raju, K., Zeiger, M., Presser, V., & Ozoemena, K. I.** (2015). A high-rate aqueous symmetric pseudocapacitor based on highly graphitized onion-like carbon/birnessite-type manganese oxide nanohybrids. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(7), 3480-3490.
- Malavekar, D. B., Magdum, V. V., Khot, S. D., Kim, J. H., & Lokhande, C. D.** (2023). Doping of rare earth elements: towards enhancing the electrochemical performance of pseudocapacitive materials. *Journal of Alloys and Compounds*, 960, 170601.
- Mansouri, M., & Mahmoodi, T.** (2016). Ab Initio Investigation on the Effect of Transition Metals Doping and Vacancies in WO_3 . *Acta Physica Polonica A*, 129(1), 8-14.
- Mendoza, R., Oliva, J., & Rodriguez-Gonzalez, V.** (2022). Effect of the micro-, meso-and macropores on the electrochemical performance of supercapacitors: A review. *International Journal of Energy Research*, 46(6), 6989-7020.

- Meyer, J., Hamwi, S., Kröger, M., Kowalsky, W., Riedl, T., & Kahn, A.** (2012). Transition metal oxides for organic electronics: energetics, device physics and applications. *Advanced materials*, 24(40), 5408-5427.
- Miao, S., Liang, K., Zhu, J., Yang, B., Zhao, D., & Kong, B.** (2020). Heteroatom-doped carbon dots: Doping strategies, properties and applications. *Nano Today*, 33, 100879.
- Miller, J. R.** (2009). Capacitors Overview. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* (pp.587-599). Amsterdam: Elsevier.
- Miller, J. R., & Burke, A.** (2008). Electrochemical capacitors: challenges and opportunities for real-world applications. *The electrochemical society interface*, 17(1), 53.
- Miller, J. R., & Simon, P.** (2008). Electrochemical capacitors for energy management. *science*, 321(5889), 651-652.
- Mills, A. A.** (2003). Early voltaic batteries: An evaluation in modern units and application to the work of Davy and Faraday. *Annals of science*, 60(4), 373-398.
- Mohamad, A. A.** (2024). Cyclic voltammetry of hybrid supercapacitors: A characterization review. *Inorganic Chemistry Communications*, 113677.
- Muhiuddin, M., Bharadishettar, N., Devi, N. A., Gautam, A., Chauhan, S. S., Siddique, A. B., & Rahman, M. R.** (2025). Neodymium doped graphene quantum dots/PANI composite for supercapacitor application. *Journal of Alloys and Compounds*, 1012, 178516.
- Murillo-Sierra, J. C., Hernández-Ramírez, A., Hinojosa-Reyes, L., & Guzmán-Mar, J. L.** (2021). A review on the development of visible light-responsive WO₃-based photocatalysts for environmental applications. *Chemical engineering journal advances*, 5, 100070.
- Muslu, E., Eren, E., & Oksuz, A.U.** (2024). Research progress on flexible WO₃ based thin film electrodes for supercapacitor applications: a comprehensive review. *Emergent Materials*, 7, 2205–2236.
- Muzaffar, A., Ahamed, M. B., Deshmukh, K. & Thirumalai, J.** (2019). A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 101, 123-145.
- Najib, S., & Erdem, E.** (2019). Current progress achieved in novel materials for supercapacitor electrodes: mini review. *Nanoscale Advances*, 1(8), 2817-2827.
- Nayak, A. K., Das, A. K., & Pradhan, D.** (2017). High performance solid-state asymmetric supercapacitor using green synthesized graphene–WO₃ nanowires nanocomposite. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(11), 10128-10138.

- Nedelec, J. M., Courthéoux, L., Jallot, E., Kinowski, C., Lao, J., Laquerriere, P., & Turrell, S. (2008). Materials doping through sol-gel chemistry: a little something can make a big difference. *Journal of sol-gel science and technology*, 46, 259-271.
- Nguyen, T. H., Fraiwan, A., & Choi, S. (2014). based batteries: A review. *Biosensors and Bioelectronics*, 54, 640-649.
- Nishad, H. S., Tejam, S. D., Mane, S. M., Patole, S. P., Biradar, A. V., Lee, J., & Walke, P. S. (2024). Temperature-driven enhancement in pseudocapacitive charge storage of Sn-doped WO₃ nanoflowers and its high-performance quasi-solid-state asymmetric supercapacitor. *Journal of Energy Storage*, 77, 109842.
- Omonov, F. A. & Dehqonov, Q. M. (2022). Electric Cars as the Cars of the Future. *Eurasian Journal of Engineering and Technology*, 4, 128-133.
- Ono, S. (2018). Passive Films for Electrolytic Capacitors. In *Encyclopedia of Interfacial Chemistry* (pp.376-395.) Amsterdam: Elsevier.
- Ortiz-Ortega, E., Hosseini, S., Martinez-Chapa, S. O., & Madou, M. J. (2021). Aging of plasma-activated carbon surfaces: Challenges and opportunities. *Applied Surface Science*, 565, 150362.
- Ortiz-Rivera, E. I., Reyes-Hernandez, A. L., & Febo, R. A. (2007, August). Understanding the history of fuel cells. In *2007 IEEE conference on the history of electric power* (pp. 117-122). IEEE.
- Orudzhev, F. F., Alikhanov, N. M. R., Ramazanov, S. M., Sobola, D. S., Murtazali, R. K., Ismailov, E. H., & Țălu, Ș. (2022). Morphotropic phase boundary enhanced photocatalysis in Sm doped BiFeO₃. *Molecules*, 27(20), 7029.
- Oyedotun, K. O., Ighalo, J. O., Amaku, J. F., Olisah, C., Adeola, A. O., Iwuozor, K. O., & Adegoke, K. A. (2023). Advances in supercapacitor development: materials, processes, and applications. *Journal of Electronic Materials*, 52(1), 96-129.
- Pandit, B., Dubal, D. P., & Sankapal, B. R. (2017). Large scale flexible solid state symmetric supercapacitor through inexpensive solution processed V₂O₅ complex surface architecture. *Electrochimica Acta*, 242, 382-389.
- Panjan, P., Drnovšek, A., Gselman, P., Čekada, M., & Panjan, M. (2020). Review of Growth Defects in Thin Films Prepared by PVD Techniques. *Coatings*, 10(5), 447.
- Park, S., Shim, H. W., Lee, C. W., Song, H. J., Kim, J. C., & Kim, D. W. (2016). High-power and long-life supercapacitive performance of hierarchical, 3-D urchin-like W₁₈O₄₉ nanostructure electrodes. *Nano Research*, 9, 633-643.

- Parveen, S., Cochran, E. W., Zulfiqar, S., Amin, M. A., Warsi, M. F., & Chaudhary, K.** (2023). Iron/vanadium co-doped tungsten oxide nanostructures anchored on graphitic carbon nitride sheets (FeV-WO₃@ gC₃N₄) as a cost-effective novel electrode material for advanced supercapacitor applications. *RSC advances*, 13(38), 26822-26838.
- Patra, A., Auddy, K., Ganguli, D., Livage, J., & Biswas, P. K.** (2004). Sol-gel electrochromic WO₃ coatings on glass. *Materials Letters*, 58(6), 1059-1063.
- Pearman, G.** (1975). Solar Energy. *Batteries*. (1st ed., pp.185-194). Amsterdam: Pergamon press., Elsevier.
- Peng, C., Kuai, Z., Zeng, T., Yu, Y., Li, Z., Zuo, J., & Li, L.** (2019). WO₃ Nanorods/MXene composite as high performance electrode for supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 810, 151928.
- Pholauyphon, W., Charoen-Amornkitt, P., Suzuki, T., & Tsushima, S.** (2024). Perspectives on accurately analyzing cyclic voltammograms for surface-and diffusion-controlled contributions. *Electrochemistry Communications*, 159, 107654.
- Pirker, L., & Višić, B.** (2022). Recent progress in the synthesis and potential applications of two-dimensional tungsten (Sub) oxides. *Israel Journal of Chemistry*, 62(3-4), e202100074.
- Qasem, N. A., & Abdulrahman, G. A.** (2024). A recent comprehensive review of fuel cells: history, types, and applications. *International Journal of Energy Research*, 2024(1), 7271748.
- Quan, H., Gao, Y., & Wang, W.** (2020). Tungsten oxide-based visible light-driven photocatalysts: crystal and electronic structures and strategies for photocatalytic efficiency enhancement. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 7(4), 817-838.
- Quek, G., Roehrich, B., Su, Y., Sepunaru, L., Bazan, G. C.** (2022). Conjugated Polyelectrolytes: Underexplored Materials for Pseudocapacitive Energy Storage. *Advance Materials* 34(22), 2104206.
- Qiu, Q.** (2015). Review on Chalcogenide 3D Nano-structured Crystals: Synthesis and Growth Mechanism. *Recent Patents on Nanotechnology*, 9(1), 3-16.
- Racik, K. M., Manikandan, A., Mahendiran, M., Prabakaran, P., Madhavan, J., & Raj, M. V. A.** (2020). Fabrication of manganese oxide decorated copper oxide (MnO₂/CuO) nanocomposite electrodes for energy storage supercapacitor devices. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 119, 114033.
- Ragoisha, G. A., & Aniskvich, Y. M.** (2016). False capacitance of supercapacitors. *arXiv preprint arXiv:1604.08154*.

- Raimo, M.** (2007). “Kinematic” analysis of growth and coalescence of spherulites for predictions on spherulitic morphology and on the crystallization mechanism. *Progress in polymer science*, 32(6), 597-622.
- Rani, R., Kumar, A., Sharma, M., Mohan, B., Kumar, R., Chandra, R., & Malik, V. K.** (2025). Investigation of electrochemical properties of Pt-WO₃ nanocomposite thin films for supercapacitor applications. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 197, 112428.
- Ranjan, B., & Kaur, D.** (2024). Pseudocapacitive storage in molybdenum oxynitride nanostructures reactively sputtered on stainless-steel mesh towards an all-solid-state flexible supercapacitor. *Small*, 20(20), 2307723.
- Rao, M. C.** (2013). Structure and properties of WO₃ thin films for electrochromic device application. *J. Non-Oxide Glasses*, 5, 1-8.
- Rawlins, J. C.** (1999). Inductance and Transformers. *Basic AC Circuits* (2nd ed., pp. 257-302) Amsterdam: Elsevier.
- Raza, W., Ali, F., Raza, N., Luo, Y., Kim, K. H., Yang, J., & Kwon, E. E.** (2018). Recent advancements in supercapacitor technology. *Nano Energy*, 52, 441-473.
- Retter, U., & Lohse, H.** (2009). Electrochemical impedance spectroscopy. In *Electroanalytical Methods: Guide to experiments and applications* (pp. 159-177). Berlin, Heidelberg: Springer.
- Rodríguez-Pérez, M., Chacón, C., Palacios-González, E., Rodríguez-Gattorno, G., & Oskam, G.** (2014). Photoelectrochemical water oxidation at electrophoretically deposited WO₃ films as a function of crystal structure and morphology. *Electrochimica Acta*, 140, 320-331.
- Sagayaraj, R., Hilary, H. J. L., Xavier, S., Praveen, P., Elayakumar, K., Yogambal, C.** (2019). Structural, vibrational, morphological and magnetic properties of copper ferrite nano particles (Cu_{0.4}MFe_{2.96}MO₄) by Co-precipitation Method, *St. Joseph's Journal of Humanities and Science*, 6, 58-62.
- Saghaei, M., Shabani-Nooshabadi, M., & Ansarinejad, H.** (2024). Boosting electrochemical efficiency of WO₃@ NiWO₄ nanocomposite with carbon-based substrates to employ in high-performance supercapacitor application. *Journal of Energy Storage*, 97, 112895.
- Samuel, E., Joshi, B., Kim, Y. I., Aldalbahi, A., Rahaman, M., & Yoon, S. S.** (2020). ZnO/MnO_x nanoflowers for high-performance supercapacitor electrodes. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(9), 3697-3708.

- Schötz, T., Gordon, L. W., Ivanov, S., Bund, A., Mandler, D., & Messinger, R. J.** (2022). Disentangling faradaic, pseudocapacitive, and capacitive charge storage: a tutorial for the characterization of batteries, supercapacitors, and hybrid systems. *Electrochimica Acta*, 412, 140072.
- Selvaraj, A. R., Muthusamy, A., Kim, H. J., Senthil, K., & Prabakar, K.** (2021). Ultrahigh surface area biomass derived 3D hierarchical porous carbon nanosheet electrodes for high energy density supercapacitors. *Carbon*, 174, 463-474.
- Seal, K., Chaudhuri, H., Basu, S., Mandal, M. K., & Pal, S.** (2021). Study on effect of the solvothermal temperature on synthesis of 3D hierarchical TiO₂ nanoflower and its application as photocatalyst in degradation of organic pollutants in wastewater. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 46, 6315-6331.
- Shabbir, M. K., Syed, A. S., Akhtar, J.** (2023). Chapter 17 - Smart multifunctional polymeric inks for supercapacitor applications. *Smart Multifunctional Nano-inks* (pp.429-449). Amsterdam: Elsevier.
- Shalaby, M. S., Yousif, N. M., Gamal, H., & Alziyadi, M. O.** (2024). Fe dopant controlled the ferromagnetic, structural, thermal, optical, and electrical characteristics of CdO nanoparticles. *Results in Chemistry*, 7, 101260.
- Shang, Y., Cheng, X., Shi, R., Ma, Q., Wang, Y., & Yang, P.** (2020). Synthesis and comparative investigation of adsorption capability and photocatalytic activities of WO₃ and W₁₈O₄₉. *Materials Science and Engineering: B*, 262, 114724.
- Shang, Y., Shi, R., Cui, Y., Che, Q., Wang, J., & Yang, P.** (2020). Urchin-like WO_{2.72} microspheres decorated with Au and PdO nanoparticles for the selective detection of trimethylamine. *ACS Applied Nano Materials*, 3(6), 5554-5564.
- Sharma, K., & Shafi, P. M.** (2022). An overview, methods of synthesis and modification of carbon-based electrodes for supercapacitor. *Journal of energy storage*, 55, 105727.
- Sharma, P., & Bhatti, T.** (2010). A review on electrochemical double-layer capacitors. *Energy Conversion and Management*, 51(12), 2901-2912.
- Shi, Y., Peng, L., Ding, Y., Zhao, Y. & Yu, G.** (2015). Nanostructured conductive polymers for advanced energy storage. *Chemical Society Reviews*, 44(19), 6684-6696.
- Shinde, P. A. & Jun, S. C.** (2020). Review on recent progress in the development of tungsten oxide based electrodes for electrochemical energy storage. *ChemSusChem*, 13(1), 11-38.

- Shukla, A. K., Arico, A. S. & Antonucci, V.** (2001). An appraisal of electric automobile power sources. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 5(2), 137-155.
- Sidhu, N. K., & Rastogi, A. C.** (2016). Bifacial carbon nanofoam-fibrous PEDOT composite supercapacitor in the 3-electrode configuration for electrical energy storage. *Synthetic Metals*, 219, 1-10.
- Siddiki, M. R., Abtahee, S. A., & Zubair, M. A.** (2024). Review on $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Mn}_x\text{O}_y$ nanocomposite based electrodes for supercapacitors: Principles, properties and processing. In *Comprehensive Materials Processing 2nd Ed.* (Vol. 7, pp.340-379). Amsterdam: Elsevier.
- Simon, P., & Gogotsi, Y.** (2020). Perspectives for electrochemical capacitors and related devices. *Nature Materials*, 19(11), 1151-1163.
- Sinan, N.** (2016). *Yüksek Performanslı Karbon/Metal Oksit Nanokompozit Süperkapasitörlerin Üretim ve Karakterizasyonu*. (Yüksek Lisans Tezi). Bursa Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Sinha, L., & Shirage, P. M.** (2019). Surface oxygen vacancy formulated energy storage application: pseudocapacitor-battery trait of $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ nanorods, *Journal of The Electrochemical Society*, 166 (14), A3496.
- Snook, G. A., Kao, P., & Best, A. S.** (2010). Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. *Journal of Power Sources*, 196(1), 1-12.
- Song, H., Li, Y., Lou, Z., Xiao, M., Hu, L., Ye, Z., & Zhu, L.** (2015). Synthesis of Fe-doped WO_3 nanostructures with high visible-light-driven photocatalytic activities. *Applied Catalysis B: Environmental*, 166, 112-120.
- Sun, J., Luo, B., & Li, H.** (2022). A Review on the Conventional Capacitors, Supercapacitors, and Emerging Hybrid Ion Capacitors: Past, Present, and Future. *Advanced Energy and Sustainability Research*, 3(6), 2100191.
- Sun, W., Liu, H., Xu, G., Li, C., Bai, J., & Liu, J.** (2020). Enhanced capacitive performance of $\text{WO}_3@\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ -CNFs-based flexible electrode as a high performance supercapacitor. *Ionics* 26, 2021-2029.
- Sun, S., Wang, M., Chang, X., Jiang, Y., Zhang, D., Wang, D., and Lei, Y.** (2020). $\text{W}_{18}\text{O}_{49}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ Mxene nanocomposites for highly sensitive acetone gas sensor with low detection limit. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 304, 127274.
- Sun, H., Pan, J., Yan, X., Shen, W., Zhong, W., & Cheng, X.** (2019). MnO_2 nanoneedles loaded on silicon oxycarbide-derived hierarchically porous carbon for supercapacitor electrodes with enhanced electrochemical performance. *Ceramics International*, 45(18), 24802-24810.
- Sun, Y., Wang, W., Qin, J., Zhao, D., Mao, B., Xiao, Y., & Cao, M.** (2016). Oxygen vacancy-rich mesoporous $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ nanobelts with

ultrahigh initial Coulombic efficiency toward high-performance lithium storage. *Electrochimica Acta*, 187, 329-339.

- Sun, S., Zhao, Y., Xia, Y., Zou, Z., Min, G., & Zhu, Y. (2008). Bundled tungsten oxide nanowires under thermal processing. *Nanotechnology*, 19(30), 305709.
- Sung, J., & Shin, C. (2020). Recent studies on supercapacitors with next-generation structures. *Micromachines*, 11(12), 1125.
- Sutthavas, P., Schumacher, M., Nikody, M., Ramesh, V., Jakobi, J., Balmayor, E. R., & van Rijt, S. (2023). Laser-based ion doping is a suitable alternative to dope biologically active ions into colloidal bioglass nanoparticles. *Materials Advances*, 4(16), 3482-3490.
- Thalji, M. R., Ali, G. A., Shim, J. J., & Chong, K. F. (2023). Cobalt-doped tungsten suboxides for supercapacitor applications. *Chemical Engineering Journal*, 473, 145341.
- Thalji, M. R., Ali, G. A., Algarni, H., & Chong, K. F. (2019). Al³⁺ ion intercalation pseudocapacitance study of W₁₈O₄₉ nanostructure. *Journal of Power Sources*, 438, 227028.
- Thananukul, K., Kaewsaneha, C., Opaprakasit, P., Lebaz, N., Errachid, A., & Elaissari, A. (2021). Smart gating porous particles as new carriers for drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 174, 425-446.
- Trasatti, S., & Buzzanca, G. (1971). Ruthenium dioxide: A new interesting electrode material. Solid state structure and electrochemical behaviour. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 29(2), A1-A5.
- Tong, Y., Guo, H., Liu, D., Yan, X., Su, P., Liang, J., & Dou, S. X. (2020). Vacancy engineering of iron-doped W₁₈O₄₉ nanoreactors for low-barrier electrochemical nitrogen reduction. *Angewandte Chemie*, 132(19), 7426-7431.
- Torki, J., Joubert, C., & Sari, A. (2023). Electrolytic capacitor: Properties and operation. *Journal of Energy Storage*, 58, 106330.
- Uğur, T. (2022). Synthesis and Characterization of High Nickel Content Cathode Materials For High Performance and Capacity Reach in Li-ion Batteries. (Master's Thesis). The Graduate School of Engineering and Science of İzmir Institute of Technology, Department of Chemistry, İzmir.
- Usui, H., Chiku, M., Yamazaki, S. I., Kuratani, K., Fukami, K., & Tsuchiya, H. (2022). Electrochemical polarization part 2: electrochemical devices. *Electrochemistry*, 90(10), 102004-102004.
- Vijayakumar, S., Nagamuthu, S., & Muralidharan, G. (2013). Supercapacitor studies on NiO nanoflakes synthesized through a microwave route. *ACS applied materials & interfaces*, 5(6), 2188-2196.

- Walton, R. I.** (2011). Solvothermal synthesis of cerium oxides. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 57(4), 93-108.
- Wang, K., Wan, J., Xiang, Y., Zhu, J., Leng, Q., Wang, M., & Yang, Y.** (2020). Recent advances and historical developments of high voltage lithium cobalt oxide materials for rechargeable Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 460, 228062.
- Wang, S., Fan, W., Liu, Z., Yu, A., and Jiang, X.** (2018). Advances on tungsten oxide based photochromic materials: strategies to improve their photochromic properties. *Journal of Materials Chemistry C*, 6(2), 191-212.
- Wang, Y., Song, Y., & Xia, Y.** (2016). Electrochemical capacitors: mechanism, materials, systems, characterization and applications. *Chemical Society Reviews*, 45(21), 5925–5950.
- Wang, Y., Guo, J., Wang, T., Shao, J., Wang, D., & Yang, Y. W.** (2015). Mesoporous transition metal oxides for supercapacitors. *Nanomaterials*, 5(4), 1667-1689.
- Wang, L., Li, M., Zhang, Q., Li, F., & Xu, L.** (2021). Constructing electron transfer pathways and active centers over $W_{18}O_{49}$ nanowires by doping Fe^{3+} and incorporating gC_3N_5 for enhanced photocatalytic nitrogen fixation. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 8(14), 3566-3575.
- Wang, Y., Zhang, L., Hou, H., Xu, W., Duan, G., He, S., & Jiang, S.** (2021). Recent progress in carbon-based materials for supercapacitor electrodes: a review. *Journal of Materials Science*, 56, 173-200.
- Wang, Y., Shen, G., Tang, T., Zeng, J., Sagar, R. U. R., Qi, X., & Liang, T.** (2022). Construction of doped-rare earth (Ce, Eu, Sm, Gd) WO_3 porous nanofilm for superior electrochromic and energy storage windows. *Electrochimica Acta*, 412, 140099.
- Warren, A., Nylund, A., & Olefjord, I.** (1995). Oxidation of tungsten and tungsten carbide in dry and humid atmospheres. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 14(5-6), 345-353.
- Wharton, J. E.** (2003). *Electrical Communication Between Solid State Electronics and Biochemical Systems Using a Nanomaterial and Nanoelectrochemical Strategy*. (Doctoral dissertation). University of Florida, Chemistry Department, Florida.
- Webb, W. W., Norton, J. T., & Wagner, C.** (1956). Oxidation of tungsten. *Journal of The Electrochemical Society*, 103(2), 107.
- Wei, L., Deng, W., Li, S., Wu, Z., Cai, J., & Luo, J.** (2022). Sandwich-like chitosan porous carbon Spheres/MXene composite with high specific capacitance and rate performance for supercapacitors. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 7(1), 63-72.
- Weil, M., & Schubert, W. D.** (2013). The beautiful colours of tungsten oxides. *International tungsten Industry Association*, 4, 1-12.

- Wickramaarachchi, K., & Minakshi, M.** (2022). Status on electrodeposited manganese dioxide and biowaste carbon for hybrid capacitors: The case of high-quality oxide composites, mechanisms, and prospects. *Journal of Energy Storage*, 56, 106099.
- Wu, K. J., Edmund, C. M., Shang, C., & Guo, Z.** (2022). Nucleation and growth in solution synthesis of nanostructures—from fundamentals to advanced applications. *Progress in Materials Science*, 123, 100821.
- Wu, Y., Zhu, J., & Huang, L.** (2019). A review of three-dimensional graphene-based materials: Synthesis and applications to energy conversion/storage and environment. *Carbon*, 143, 610-640.
- Xia, Y., Xiong, Y., Lim, B., & Skrabalak, S. E.** (2008). Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics? *Angewandte Chemie International Edition*, 48(1), 60-103.
- Xie, L., Hai, L., Meng, Y., Zheng, W., Hu, H., Shang, D., & Li, Y.** (2023). Metal-atom-doped $W_{18}O_{49}$ nanowires for electrocatalytic oxygen evolution reaction in alkaline medium. *ChemPhysMater*, 2(2), 141-147.
- Xie, L., Su, F., Xie, L., Guo, X., Wang, Z., Kong, Q., & Chen, C.** (2020). Effect of pore structure and doping species on charge storage mechanisms in porous carbon-based supercapacitors. *Materials Chemistry Frontiers*, 4(9), 2610-2634.
- Xing, T., Ouyang, Y., Chen, Y., Zheng, L., Wu, C. & Wang, X.** (2020). P-doped ternary transition metal oxide as electrode material of asymmetric supercapacitor. *Journal of Energy Storage*, 28, 101248.
- Xu, W., Wang, L., Liu, Y., Thomas, S., Seo, K., Kim, I., Kim, K. S., & Lee, W.** (2015). Controllable n-Type Doping on CVD-Grown Single- and Double-Layer Graphene Mixture. *Advanced Materials*, 27(9), 1619-1623.
- Xu, W., Tian, Q., Chen, Z., Xia, M., Macharia, D. K., Sun, B., & Zhu, M.** (2014). Optimization of photothermal performance of hydrophilic $W_{18}O_{49}$ nanowires for the ablation of cancer cells in vivo. *Journal of Materials Chemistry B*, 2(34), 5594-5601.
- Yan, J., Miao, L., Duan, H., Zhu, D., Lv, Y., Xiong, W., & Liu, M.** (2020). Core-shell hierarchical porous carbon spheres with N/O doping for efficient energy storage. *Electrochimica Acta*, 358, 136899.
- Yang, M., Liu, Q., Zhang, M., Deng, Y., Liu, C., Hu, F., Jian, X., & Chen, Y.** (2025). Preparation of CoNi-LDH-Modified Polypropylene-Based Carbon Fiber Membranes for Flexible Supercapacitors. *Journal of Applied Polymer Science*, 142(15), e56716.

- Yang, Y., Li, F., Fu, B., Song, Y., Shi, H., Yu, X., & Qu, X.** (2024). Simultaneous visualization and quantification of real-time charge in a smart electrochromic supercapacitor based on a wisteria-like polyoxometalate/W₁₈O₄₉ nanowire composite. *Ceramics International*, 50(12), 21601-21610.
- Yang, Y., Liang, Y., Zhang, Z., Zhang, Y., Wu, H., & Hu, Z.** (2016). Morphology well-controlled synthesis of NiO by solvothermal reaction time and their morphology-dependent pseudocapacitive performances. *Journal of Alloys and Compounds*, 658, 621-628.
- Yamaki, J.** (2009). Secondary Batteries- Lithium Rechargeable systems- Lithium-Ion-Overview. In *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* (pp.183-191). Amsterdam: Elsevier.
- Yao, S., Qu, F., Wang, G., & Wu, X.** (2017). Facile hydrothermal synthesis of WO₃ nanorods for photocatalysts and supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 724, 695-702.
- Ying, Z., Chen, S., Zhang, S., Peng, T., & Li, R.** (2019). Efficiently enhanced N₂ photofixation performance of sea-urchin-like W₁₈O₄₉ microspheres with Mn-doping. *Applied Catalysis B: Environmental*, 254, 351-359.
- Yoon, S. B., Fang, B., Kim, M., Kim, J. H., & Yu, J. S.** (2009). Nanostructured Supported Catalysts for Low-Temperature Fuel Cells. In *Frontiers of Nanoscience* (Vol. 1, pp. 173-231). Amsterdam: Elsevier.
- Yu, K., Lou, L. L., Liu, S., & Zhou, W.** (2020). Asymmetric oxygen vacancies: the intrinsic redox active sites in metal oxide catalysts. *Advanced Science*, 7(2), 1901970.
- Zeb, S., Yang, Z., Hu, R., Umair, M., Naz, S., Cui, Y., & Jiang, X.** (2023). Electronic structure and oxygen vacancy tuning of Co & Ni co-doped W₁₈O₄₉ nanourchins for efficient TEA gas sensing. *Chemical Engineering Journal*, 465, 142815.
- Zeng, J., & Xia, Y.** (2012). Not just a pretty flower. *Nature nanotechnology*, 7(7), 415-416.
- Zhang, M., Cheng, G., Wei, Y., Wen, Z., Chen, R., Xiong, J., & Li, Z.** (2020). Cuprous ion (Cu⁺) doping induced surface/interface engineering for enhancing the CO₂ photoreduction capability of W₁₈O₄₉ nanowires. *Journal of colloid and interface science*, 572, 306-317.
- Zhang, W., Fan, Y., Yuan, T., Lu, B., Liu, Y., Li, Z., & Xu, J.** (2019). Ultrafine tungsten oxide nanowires: synthesis and highly selective acetone sensing and mechanism analysis. *ACS applied materials & interfaces*, 12(3), 3755-3763.

- Zhang, J., Dong, L., Xu, C., Hao, J., Kang, F., & Li, J.** (2017). Comprehensive approaches to three-dimensional flexible supercapacitor electrodes based on MnO₂/carbon nanotube/activated carbon fiber felt. *Journal of Materials Science*, 52(10), 5788-5798.
- Zhang, S., & Pan, N.** (2015). Supercapacitors performance evaluation. *Advanced Energy Materials*, 5(6), 1401401.
- Zhang, Y. Q., Zhang, B. P., Ge, Z. H., Zhu, L. F., & Li, Y.** (2014). Preparation by solvothermal synthesis, growth mechanism, and photocatalytic performance of CuS nanopowders. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2014(14), 2368-2375.
- Zhang, X. G.** (2009). Secondary batteries–zinc systems| zinc electrodes: overview. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, (pp.454-468). Amsterdam: Elsevier.
- Zhao, B., Li, F., Wang, J., Li, Y., Wei, Z., Li, W., & Wu, X.** (2023). W₁₈O₄₉/MnWO₄ heterojunction for highly efficient photocatalytic reduction of CO₂ under full spectrum light. *Journal of Colloid and Interface Science*, 643, 393-402.
- Zhao, J., & Burke, A. F.** (2021). Electrochemical capacitors: Materials, technologies and performance. *Energy Storage Materials*, 36, 31-55.
- Zhao, X., Xu, H., Huang, S., You, Y., Li, H., Xu, X., & Zhang, Y.** (2019). The design of a polyaniline-decorated three dimensional W₁₈O₄₉ composite for full solar spectrum light driven photocatalytic removal of aqueous nitrite with high N₂ selectivity. *Science of The Total Environment*, 660, 366-374.
- Zhao, Z., Bai, Y., Ning, W., Fan, J., Gu, Z., Chang, H., & Yin, S.** (2019). Effect of surfactants on the performance of 3D morphology W₁₈O₄₉ by solvothermal synthesis. *Applied Surface Science*, 471, 537-544.
- Zhao, X., You, Y., Huang, S., Cheng, F., Chen, P., Li, H., & Zhang, Y.** (2019). Facile construction of reduced graphene oxide supported three-dimensional polyaniline/WO_{2.72} nanobelt-flower as a full solar spectrum light response catalyst for efficient photocatalytic conversion of bromate. *Chemosphere*, 222, 781-788.
- Zhao, X., Huang, S., Liu, Y., Liu, Q., & Zhang, Y.** (2018). In situ preparation of highly stable polyaniline/W₁₈O₄₉ hybrid nanocomposite as efficient visible light photocatalyst for aqueous Cr (VI) reduction. *Journal of hazardous materials*, 353, 466-475.
- Zheng, H., Ou, J. Z., Strano, M. S., Kaner, R. B., Mitchell, A., & Kalantar-zadeh, K.** (2011). Nanostructured tungsten oxide–properties, synthesis, and applications. *Advanced Functional Materials*, 21(12), 2175-2196.

- Zhong, X., Sun, Y., Chen, X., Zhuang, G., Li, X., & Wang, J. G.** (2016). Mo doping induced more active sites in urchin-like $W_{18}O_{49}$ nanostructure with remarkably enhanced performance for hydrogen evolution reaction. *Advanced Functional Materials*, 26(32), 5778-5786.
- Zhu, C., Zheng, S., Cao, T., Lin, C., & Xie, Z.** (2018). Surface oxygen vacancies induced peroxidase-like activity for $W_{18}O_{49}$ nanospheres and their application in degradation of methylene blue. *Journal of Nanoparticle Research*, 20, 1-10.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-SOYAD : Aslı DÖRTLER KESİCİ

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2014, Akdeniz Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü
- **Yüksek Lisans** : 2018, Akdeniz Üniversitesi, Anorganik Kimya Anabilim Dalı.

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

Projeler:

- $W_{18}O_{49}$ Bileşiminde Tungsten Suboksit Sentezi ve Karakterizasyonu, 220D004, BTÜ-BAP, (2023).
- Pseudokapasitif Uygulamalarda $W_{18}O_{49}$ Bazlı Elektrot Malzemesinin Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, 221N028, BTÜ-BAP, (2023).
- Süperkapasitörler İçin Sm- $W_{18}O_{49}$ ve Fe- $W_{18}O_{49}$ Esaslı Elektrot Malzemelerinin Geliştirilmesi, 124M306, TÜBİTAK, (2025).

Bildiriler:

- **Dörtler Kesici, A., & Kahraman, C.** (2024). The Solvothermal Synthesis of Tungsten Suboxide Based Nanomaterials and Investigation of Their Electrochemical Properties for Supercapacitors, IMMC-2024. (Genişletilmiş Özet/Sözlü Sunum).

DİĞER ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

Makaleler:

- **Dörtler-Kesici, A., & Kiraz, N.** (2025). Synthesis and characterization of boron oxide nanofibers reinforced methacrylate composites and their flexural strength evaluations. *Chemical Papers*, 1-13.

- **Dörtler Kesici, A., & Kiraz, N.** (2021). Low-temperature synthesis of boron carbide nanofibers via electrospinning to reinforce composites. *Chemical Papers*, 75(11), 5839-5848.

Projeler

- Antibakteriyel ve Hidrofob Özellikli Nanohibrit-Kompozit Restoratif Diş Malzemelerinin Geliştirilmesi, 5140004, TÜBİTAK, (2016).

Bildiriler

- **Dörtler, A., Okay, Ş., Kiraz, N. and Asiltürk, M.** (2016). The effect of different hydrophobic agents on staining and color change of dental composites. 46th Iupac World Polymer Congress (Özet Bildiri).