

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

İlmenit yapısına sahip NiMnO_3 -metal oksit kompozitlerinin
süperkapasitörlerde pozitif elektrot olarak incelenmesi

Derya KOCA

Kimya Anabilim Dalı

Ocak, 2025

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZ ONAYI

**İlmenit yapısına sahip NiMnO₃-metal oksit kompozitlerinin
süperkapasitörlerde pozitif elektrot olarak incelenmesi**

Derya KOCA

Kimya Anabilim Dalı

Bu Doktora Tezi 20/01/2025 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Değerlendirilmiş ve Oy Birliği / Oy Çokluğu ile Kabul Edilmiştir.

Jüri : Prof. Dr. Tunç TÜKEN (Danışman)
: Prof. Dr. Güray KILINÇÇEKER
: Prof. Dr. Başak DOĞRU MERT
: Prof. Dr. Ahmet Murat GİZİR
: Doç. Dr. Doğan KAYA

Bu Tez Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalında Hazırlanmıştır.

Tez No:

Prof. Dr. Sadık DİNÇER
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Ç.Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: FDK-2021-13332

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

ÖZ	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
ÇİZELGELER DİZİNİ	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ	V
SİMGELER VE KISALTMALAR	VIII
1. GİRİŞ	1
1.1. Süperkapasitörlerin Sınıflandırması	3
1.1.1. Elektriksel Çift Tabakalı Süperkapasitörler (EDLC)	4
1.1.2. Psödokapasitörler	5
1.1.3. Hibrit Süperkapasitörler	5
1.2. Süperkapasitörlerin Kullanımının Yaygınlaşmasında Önemli Unsurlar	6
1.2.1. Avantajları	6
1.2.2. Süperkapasitörlerin Geliştirilmesi Gereken Özellikler	7
1.3. Süperkapasitörlerin Uygulama Alanları	7
1.4. Süperkapasitörlerin Özelliklerini Etkileyen Parametreler	8
1.4.1. Akım Toplayıcı	8
1.4.2. Elektrolit Cinsi	8
1.4.3. Separatör Cinsi	10
1.4.4. Elektrot Seçimi	10
1.5. Metal Oksitlerin Sentez Yöntemleri	15
1.5.1. Hidrotermal Sentez / Solvotermal Sentez	15
1.5.2. Mikrodalga Destekli Hidrotermal Sentez	15
1.5.3. Kimyasal Çöktürmeye Dayalı Sentez	15
1.5.4. Elektrokimyasal Metot ile Sentez	16
1.6. Karakterizasyon Çalışmaları	16
1.6.1. Yapısal Karakterizasyon Analizleri	16
1.6.2. Elektrokimyasal Karakterizasyon Analizleri	20
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	24
2.1. NiMnO ₃ çalışmaları	24
2.2. Metal Oksitlerin Birlikte Kullanımı	25
3. MATERYAL ve METOT	26
3.1. Materyal	26
3.2. Sentez Metotları	26
3.2.1. NiMnO ₃ (NMO)'nun Hidrotermal Sentezi	27

3.2.2. α -MnO ₂ (MO)'nun Sentezi	28
3.2.3. MnCo ₂ O ₄ (MCO)'nun Hidrotermal Sentezi	29
3.2.4. NiCo ₂ O ₄ (NCO)'nun Hidrotermal Sentezi	29
3.3. Karakterizasyon Çalışmaları	30
3.4. Elektrot Hazırlama Metodu.....	31
3.4.1. Nikel Köpük Temizleme Prosesi	31
3.4.2. Pozitif Elektrot Materyali Hazırlama Metodu.....	31
3.5. Elektrokimyasal Ölçümler	31
3.5.1. Döngüsel Voltametri Analizi	32
3.5.2. Elektrokimyasal İmpedans Analizi	32
3.5.3. Kronopotansiyometri (CP) Analizi	32
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	33
4.1. Metal Oksitlerin Sentezi ve Karakterizasyonu.....	33
4.1.1. NMO'nun Sentezi Optimizasyonu ve Karakterizasyonu	34
4.1.2. MO'nun Sentezi Optimizasyonu ve Karakterizasyonu	42
4.1.3. NCO'nun Sentez Optimizasyonu ve Karakterizasyonu	44
4.1.4. MCO'nun Sentez Optimizasyonu ve Karakterizasyonu	50
4.2. Metal Oksitlerin Elektrokimyasal Özellikleri	54
4.2.1. NMO'nun Elektrokimyasal Karakterizasyon Sonuçları	55
4.2.3. NCO'nun Elektrokimyasal Karakterizasyon Sonuçları	59
4.2.4. MCO'nun Elektrokimyasal Karakterizasyon Sonuçları.....	63
4.3. NMO-Metal Oksit Elektrotlarının Elektrokimyasal Özellikleri.....	66
4.3.1. NMO-MO 'nun Farklı Oranlarda Hazırlanan Elektrotlarının Elektrokimyasal Sonuçları EIS Analizi.....	67
4.3.2. NMO-NCO'nun Farklı Oranlarda Hazırlanan Elektrotlarının Elektrokimyasal Sonuçları.....	70
4.3.3. NMO-MCO'nun Farklı Oranlarda Hazırlanan Elektrotlarının Elektrokimyasal Sonuçları.....	73
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	76
KAYNAKLAR	78
ÖZGEÇMİŞ	85

**İlmenit yapısına sahip NiMnO_3 -metal oksit kompozitlerinin
süperkapasitörlerde pozitif elektrot olarak incelenmesi**

Derya KOCA

Danışman: Prof. Dr. Tunç TÜKEN

Kimya Anabilim Dalı

ÖZ

Bu çalışmada NiMnO_3 (NMO), NiCo_2O_4 (NCO) ve MnCo_2O_4 (MCO) metal oksitleri optimizasyon çalışmalarıyla birlikte hidrotermal yöntem ile başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. $\alpha\text{-MnO}_2$ (MO)'nun sentezinde ise birlikte çöktürme yöntemi kullanılmıştır. Sentezlenen her bir metal oksitin, süperkapasitörlerde pozitif elektrot olarak kullanılması durumunda sergileyeceği performans incelenmiştir. Bununla birlikte temel metal oksit olarak seçilen ilmenit yapısına benzer özellik gösteren NMO'nun, diğer metal oksitler ile 1:0, 0:1, 1:1, 1:3 ve 1:7 oranında fiziksel olarak karıştırılması ile hazırlanan elektrotların performansları incelenerek, NMO'nun süperkapasitör elektrodu olarak kullanımını daha da avantajlı hale getirmesine çalışılmıştır. Bu karışımlardan NMO:3MO elektrodu için spesifik kapasitans değerinin, NMO ile kıyaslandığında, 10 mV/s tarama hızında alınan döngüsel voltametri eğrilerinden 120 F/g'dan 189 F/g'a arttırdığı belirlenmiştir. NMO: NCO oranında birlikte kullanımı ile NMO'nun spesifik kapasitans değerini 120 F/g 'dan 285 F/g'a arttırdığı ve NMO:3MCO oranında birlikte kullanılan elektrodun NMO'nun spesifik kapasitans değerini 120 F/g'dan 241 F/g'a arttırdığı görülmüştür. Bu katkılamanın, spesifik kapasitans artışlarına etkisi ile şarj-deşarj olma hızı üzerindeki etkileri farklıdır ve bu elektrot materyalleri, bir süperkapasitörde arzu edilen özelliğe göre kullanıcı tarafından amaca uygun seçilebilecektir. Hızlı şarjdeşarj uygulamasının ön planda olduğu bir sistem için NMO-3MO elektrot materyali avantajlı iken yüksek yük kapasitesi istenildiğinde ise NMO-NCO elektrodunun kullanımı önerilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Süperkapasitör, NiMnO_3 , $\alpha\text{-MnO}_2$, NiCo_2O_4 , MnCo_2O_4

Investigation of ilmenite structured NiMnO_3 -metal oxide composites as positive electrodes in supercapacitors

Derya KOCA

Advisor: Prof. Dr. Tunç TÜKEN

Department of Chemistry

ABSTRACT

In this study, NiMnO_3 (NMO), NiCo_2O_4 (NCO), and MnCo_2O_4 (MCO) metal oxides were successfully synthesized by hydrothermal method with optimization studies. Co-precipitation method was used for the synthesis of $\alpha\text{-MnO}_2$ (MO). The performance of each synthesized metal oxide has been investigated in case it is used as a positive electrode in supercapacitors. Furthermore, the performance of electrodes fabricated by physically mixing NMO, which possesses properties similar to the ilmenite structure selected as the primary metal oxide, with other metal oxides in ratios of 1:0, 0:1, 1:1, 1:3, and 1:7 was examined to enhance the use of NMO as a supercapacitor electrode. The cyclic voltammetry curves obtained at a scan rate of 10 mV/s revealed that the specific capacitance value for the NMO:3MO electrode increased from 120 F/g to 189 F/g compared to NMO. It was observed that the combination of NMO with an NMO:NCO ratio increased the specific capacitance value of NMO from 120 F/g to 285 F/g, and the combination of the electrode with an NMO:3MCO ratio increased the specific capacitance value of NMO from 120 F/g to 241 F/g. The effects of this doping on the specific capacitance and the effects on the charge-discharge rate are different, and these electrode materials can be purposefully selected by the user according to the desired property in a supercapacitor. The NMO-3MO electrode material is advantageous for a system where fast charge-discharge application is at the forefront, while the use of NMO-NCO electrode is recommended when high load capacity is desired.

Keywords: Supercapacitor, NiMnO_3 , $\alpha\text{-MnO}_2$, NiCo_2O_4 , MnCo_2O_4

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmam süresince, ders ve tez çalışmamın her aşamasında desteğini gördüğüm, bilgi, öneri ve yardımlarıyla bana yol gösteren değerli danışmanım Prof. Dr. Tunç TÜKEN'e teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Değerli hocam Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL'e bu süreçte benim için açtığı her yol için teşekkürlerimi sunarım.

Sakinliğiyle yaşanan sorunların aslında sorun olmadığını bana anlatan, saygıdeğer canım hocam Prof. Dr. Ahmet EKİCİBİL'e çok teşekkür ederim.

Doktora tez sürecimin neredeyse başlangıcından itibaren desteğini hep hissettiğim aynı zamanda çok şey öğrendiğim saygıdeğer hocam Doç. Dr. Doğan KAYA'ya göstermiş olduğu ilgi için teşekkür ederim.

Kimya bölümü saygıdeğer hocalarıma öğrettikleri her şey için teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında olduğu gibi bu zorlu süreçte de bana destek olan, bu günlere gelmem için emek harcayan, her koşulda yanımda olup bana güç veren sevgili annem Selma AKIN'a, babam Adnan AKIN'a ve ablam Deniz SOYDAN'a minnettarım, iyi ki varlar.

Yanımda olduğu için hep şanslı hissettiğim, sevgili eşim Mehmet Burak KOCA'ya göstermiş olduğu destek ve anlayış için teşekkür ederim.

Desteğini benden asla esirgemeyen, motivasyon kaybı yaşadığım her an olayın pozitif tarafından bakarak, beni karanlıktan çıkaran sevgili arkadaşım Nazan DEMİRYÜREK PAKSOY'a çok teşekkür ederim.

Ani bir şekilde yakın zamanda aramızdan ayrılmasıyla, kaybı beni derinden üzen canım arkadaşım Mustafa ERGİNKOC'a enerjisi ve sevecenliği ile her zaman yanımda olduğu için çok teşekkür ederim.

Özellikle tez döneminin son dönem stresini yaşarken, desteğini ve yardımını esirgemeyen saygıdeğer müdürüm Hasan SARIOĞLU'na ve ERGİL GRUP ailesine çok teşekkür ederim.

Doktora tez çalışmalarım sırasında maddi destek veren Ç.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (Proje No: FDK-2021-13332) ve Proje No: FBA-2021-13809) ayrıca Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Personeline teşekkürlerimi sunarım.

Doktora tez çalışmalarım sırasında 100/2000 doktora burs programı kapsamında maddi destek veren Yüksek Öğretim Kurulu (YÖK)'na teşekkürlerimi sunarım.

Deprem dönemi çıkarmış oldukları BİÇABA programı sayesinde doktora çalışmam yanı sıra (Proje No: 123Z058) çalışmama vesile olan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TUBİTAK) ve Doç. Dr. Fatma ULUSAL'a teşekkür ederim.

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. NMO için Hidrotermal Sentez Koşulları	27
Çizelge 3.2. MCO için Hidrotermal Sentez Koşulları	29
Çizelge 3.3. NCO için Hidrotermal Sentez Koşulları	30
Çizelge 4.1. MCO denemeleri BET sonuçlarının karşılaştırması	54



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Ragone Eğrisi	2
Şekil 1.2.	Süperkapasitörlerin şematik olarak sınıflandırılması	3
Şekil 1.3.	Süperkapasitör tipleri için şematik mekanizma gösterimi	4
Şekil 1.4.	NiMnO ₃ kristal örgü gösterimi	12
Şekil 1.5.	α -MnO ₂ kristal örgü gösterimi	13
Şekil 1.6.	NiCo ₂ O ₄ kristal örgü gösterimi	14
Şekil 1.7.	MnCo ₂ O ₄ kristal örgü gösterimi	14
Şekil 1.8.	Bragg Yasası	17
Şekil 1.9.	Enerji seviyesi diyagramı, x-ışınları kaynak enerjisini ($h\nu$), elektronun bağlanma enerjisini (BE), elektronun ölçülen kinetik enerjisini (ölçülen KE) ve spektrometrenin çalışma fonksiyonunu (Φ spektrometre)	18
Şekil 1.10.	IUPAC'a göre sınıflandırılmış BET histerezis eğrileri	19
Şekil 1.11.	Döngüsel voltametri eğrisinden spesifik kapasitans elde edilmesi için alan hesaplaması	22
Şekil 1.12.	EDLC, psödokapasitif tip ve pil tipi malzemelerin elektrokimyasal yanıt özellikleri	23
Şekil 3.1.	NMO, NCO, MCO için sentez yöntemi şematik gösterimi	26
Şekil 3.2.	MO için sentez yöntemi şematik gösterimi	26
Şekil 3.3.	Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılmak üzere hazırlanan üç elektrotlu sistemin şematik gösterimi	31
Şekil 4.1.	Tavlamasız NMO metal oksidinin TGA-DTG analiz diyagramı	34
Şekil 4.2.	a) NMO U1-U2-U3 b) U4-U5-U6-U7 denemelerine ait XRD pikleri	35
Şekil 4.3.	NMO U8, U9, U10, U11, U12 XRD dataları	36
Şekil 4.4.	NMO-U11 (sırasıyla x2000 ve x10000 büyütme) SEM görüntüleri ile Mapping görüntüleri	37
Şekil 4.5.	NMO-U13, U14, U15, U16, U17, U18 XRD dataları	37
Şekil 4.6.	NMO-U19, U20, U21, U22 XRD dataları	38
Şekil 4.7.	NMO-U22'nin NiMnO ₃ ve NiO formu için JCPDS kartı ile kıyaslamalı XRD datası	38
Şekil 4.8.	NMO-U19'a ait farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri a1) (x2000), a2) (x5000), a3)(x20000), NMO-U20'ye ait farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri	39
Şekil 4.9.	NMO-U21'e a1)(x 2.000), a2) (x 5.000), a3) (x 20.000) SEM görüntüleri NMO-U22'ye ait b1) (x 2.000), b2) (x 5.000), b3)(x 20.000) SEM görüntüleri	40
Şekil 4.10.	NMO-U22 Adsorpsiyon- Desorpsiyon izotermi	40
Şekil 4.11.	NMO-U22 XPS analizi a) Araştırma spektrumu, b) Mn 2p, c) Ni 2p ve d) O 1s	41
Şekil 4.12.	Tavlamasız MO için TGA-DTA eğrileri	42
Şekil 4.13.	MO için tavlamasız, 400 °C ve 500 °C'de tavlama sonrası XRD datası	42

Şekil 4.14.	MO-400 °C'ye ait a) (x5.000), b) (x20.000), c) (x200.000) SEM görüntüleri	43
Şekil 4.15.	MO-400 °C Adsorpsiyon- desorpsiyon izotermi	43
Şekil 4.16.	MO-400°C XPS spektrumları a) araştırma çizgileri, b) Mn 2p, (c) O 1s.	44
Şekil 4.17.	Tavlamasız NCO numunesi TGA-DTA eğrisi	45
Şekil 4.18.	NCO-U1(a1-a2), NCO-U2 (b1-b2) NCO-U3 (c1-c2), NCO-U4 (d1-d2), NCO-U5 (e1-e2), NCO-U6 (f1-f2) (x 5000, x 50000) SEM görüntüleri	46
Şekil 4.19.	NCO-U7 (a1-a2), NCO-U8 (b1-b2), NCO-U9 (c1-c2), NCO-U10 (d1-d2), NCO-U11 (e1-e2) (x 5000, x 50000) büyütmede SEM görüntüleri	48
Şekil 4.20.	NCO-U4 ve 98-002-4211 referans kodlu NiCo ₂ O ₄ XRD datası	49
Şekil 4.21.	NCO-U4 BET analizi	50
Şekil 4.22.	MCO-U3'ün TGA-DTG analizi	50
Şekil 4.23.	a1), a2), a3) MCO-U1 için sırasıyla (x5000, x20000, x50000) b1), b2), b3) MCO-UA1 için sırasıyla (x5000, x20000, x50000) SEM görüntüleri	51
Şekil 4.24.	a1), a2), a3) MCO-U2 için sırasıyla (x5000, x20000, x50000) b1), b2), b3) MCO-UA2 için sırasıyla (x5000, x20000, x50000) SEM görüntüleri	51
Şekil 4.25.	a1), a2) MCO-U3 için sırasıyla (x2000, x5000) b1), b2) MCO-UA3 için sırasıyla (x2000, x5000) SEM görüntüleri.....	52
Şekil 4.26.	MCO denemelerinin karşılaştırılmalı XRD dataları.....	52
Şekil 4.27.	MCO serileri BET analizi a) MCO-U1, b) MCO-U2, c) MCO-U3 adsorpsiyon desorpsiyon izotermi d) MCO-U1-U2 ve U3 için gözenek genişliği grafiği.....	53
Şekil 4.28.	NMO-U22 için EIS analizi	55
Şekil 4.29.	a) Farklı tarama hızlarında NMO-U22 elektrodunun CV eğrisi b) 10 mV/s tarama hızında eğrinin integrali.....	56
Şekil 4.30.	NMO-U22'nin farklı akım yoğunluklarında şarj-deşarj döngüleri b) Akım yoğunluğuna bağlı spesifik kapasitans değişimi	56
Şekil 4.31.	MO-400 için EIS analizi.....	57
Şekil 4.32.	a) Farklı tarama hızlarında MO elektrodunun CV eğrisi ve b) 10 mV/s tarama hızında eğrinin integrali	58
Şekil 4.33.	MO-400'ün farklı akım yoğunluklarında şarj-deşarj döngüleri b) Akım yoğunluğuna bağlı spesifik kapasitans değişimi	58
Şekil 4.34.	a-b) 6 mmol serisi EIS analizi ve c-d) 15 mmol serisi EIS analizi	59
Şekil 4.35.	NCO-U4 EIS analizi.....	60
Şekil 4.36.	a) NCO 6 mmol serisi 10 mV/s tarama hızındaki CV eğrisi b) NCO 15 mmol serisi 10 mV/s tarama hızındaki CV eğrileri c) NCO-U4 10 mV/s tarama hızında eğrinin integrali.....	61
Şekil 4.37.	a) NCO 6 mmol serisi 1 A/g CP eğrileri b) NCO 15 mmol serisi 1 A/g CP eğrileri...	62
Şekil 4.38.	MCO-U1, MCO-U2, MCO-U3 EIS analizi.....	63

Şekil 4.39.	MCO-U3 şarj potansiyelinde EIS analizi	63
Şekil 4.40.	a) MCO-U1, MCO-U2 ve MCO-U3 10 mV/s tarama hızındaki CV eğrisi ve b) MCO-U3'ün farklı tarama hızında elde edilen CV eğrisi c) MCO-U3'ün 10 mV/s tarama hızında eğrinin integrali.....	64
Şekil 4.41.	a) 1 A/g akım yoğunluğunda MCO-U1, MCO-U2 ve MCO-U3 CP eğrileri b) MCO-U3'ün farklı akım yoğunluğundaki CP eğrileri.....	65
Şekil 4.42.	NMO-MO serisi elektrotları EIS analizi.....	67
Şekil 4.43.	a) Farklı oranlarda NMO-MO elektrotlarının 10 mV/s tarama hızındaki CV eğrileri b) NMO-3MO elektrodunun farklı tarama hızlarındaki CV eğrileri	68
Şekil 4.44.	a) 1 A/g 'da NMO-MO serisi CP eğrileri b) NMO-3MO'nun farklı akım yoğunluklarında ki CP eğrileri c) NMO-3MO'nun 3 A/g 'da 1000 döngü şarj-deşarj eğrisi çevrim kararlılığı d) NMO-3MO farklı akım yoğunluğu spesifik kapasitans değerleri.....	69
Şekil 4.45.	NMO-NCO serisi EIS analizi	70
Şekil 4.46.	a) NMO-NCO serisi 10 mV/s 'de ki CV analizi b) NMO-3NCO'nun farklı tarama hızlarındaki CV analizi.....	71
Şekil 4.47.	a) NMO-NCO serisi 1 A/g' da ki CP analizi b) NMO-NCO elektrodunun farklı akım yoğunluklarındaki CP analizi c) NMO-NCO 3 A/g 'da 1000 döngü analizi ve d) NMO-NCO için farklı akım yoğunluklarında spesifik kapasitans değişimi	72
Şekil 4.48.	NMO-MCO serisi EIS analizi	73
Şekil 4.49.	NMO-MCO serisi 10 mV/s 'de ki CV analizi b) NMO-3MCO'nun farklı tarama hızlarındaki CV analizi.....	74
Şekil 4.50.	NMO-MCO serisinin 1 A/g' da ki CP analizi b) NMO-3MCO'nun farklı akım yoğunluklarındaki CP analizi c) NMO-3MCO elektrodunun 3 A/g 'da 1000 döngü şarjdeşarj eğrisi d) NMO-3MCO'nun farklı akım yoğunluklarında spesifik kapasitans değişimi	75

SİMGELER VE KISALTMALAR

ACN	: Asetonitril
BE	: Bağlanma Enerjisi
BET	: Brunauer-Emmett-Teller
BJH	: Barette Joynere Halenda
C	: Kapasitans
CNT	: Karbon Nanotüp
CP	: Kronopotansiyometri
CV	: Döngüsel Voltametri
DTG	: Diferansiyel Termogravimetrik Analiz (Metinde Düzelt)
ECDL	: Elektriksel Çift Tabakalı Süperkapasitör
EDS	: Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi
EIS	: Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi
eV	: Elektron Volt
ICP-MS	: İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi
KE	: Kinetik Enerji
LIB	: Lityum İyon Batarya
MO	: MnO_2
MCO	: $MnCo_2O_4$
mV	: Milivolt
N_2	: Azot Gazı
NCO	: $NiCo_2O_4$
nm	: nanometre
NMP	: N-Metil-2-Pirolidon
NMO	: $NiMnO_3$
OCP	: Açık Devre Potansiyeli
PANI	: Polianilin
PC	: Propilen Karbonat
PEDOT	: Poli 3,4-etilendioksitiyofen
PPy	: Polipirol
PTh	: Politiyofen
PVDF	: Polivinildiflorür
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TEABF ₄	: Tetraetilamonyum tetrafloroborat
TGA	: Termogravimetrik Analiz
UPS	: Kesintisiz Güç Kaynağı (1.3. başlığı altına aç)

XPS : X-ışını fotoelektron Spektroskopisi

XRD : X-ışını Kırınımı

Z(w) : Elektrokimyasal Empedans



1. GİRİŞ

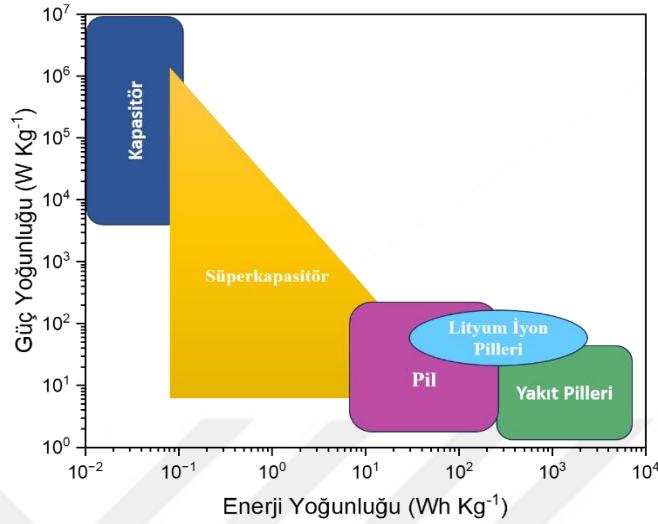
Mevcut teknolojiler, yenilenebilir enerji kaynaklarını elektrik enerjisine dönüştürmek için yeterli kapasiteye sahip olsa da bunların kesintili olması ve gerekli altyapı değişikliklerinin yapılmaması, aşılması gereken büyük sorunlar teşkil etmektedir (Ratha ve Samantara, 2018). Enerji depolama sistemleri, yoğun ve yoğun olmayan zamanlarda öngörülemeyen olayları sürdürmek için tasarlandığından, diğer enerji üretim kaynaklarına entegre edilmesiyle gereksiz elektrik üretimini önemli ölçüde azaltır böylece güç üretimi sırasında atmosfere karbon emisyonları da azalır. Üretilen elektriğin tamamı kullanılmadığından, yoğun olmayan zamanlarda fazla enerjinin depolanması sayesinde sistem verimliliğini önemli ölçüde artırarak, günün farklı saatlerinde değişen güç talepleri karşılanabilmektedir (Olabi vd., 2021).

Kimyasal, termokimyasal, mekanik, elektriksel ve elektrokimyasal depolama sistemleri de dahil olmak üzere çok çeşitli enerji depolama ve dönüştürme teknolojileri mevcuttur. Bunlar arasında, elektrokimyasal kapasitörler/piller ve yakıt hücreleri gibi elektrokimyasal enerji depolama ve dönüştürme sistemleri en yoğun ilgiyi görmüş ve yüksek kolumbik verimlilikleri nedeniyle günlük uygulamalarda benimsenmiştir.

(a) Bataryalar + yakıt hücreleri ile toplu enerjinin yenilenebilir enerji üretiminden enerji talebi olduğunda kullanılmasını sağlarken

(b) Süperkapasitörler ve yüksek güçlü bataryalar, voltaj yükselmelerinden kaçınarak dijital ekonomi için önemli olan temiz, istikrarlı güç ve frekans üretimi sağlamaktadır (Abbas vd., 2020). Ayrıca, lityum iyon batarya (LIB) teknolojisi de, lityumun hafif yapısı nedeniyle tüketici elektroniğinde, özellikle de taşınabilir elektronik cihazlara önemli bir yere sahiptir. Son dönemlerde önemli sayıda otomobil üreticisi, yüksek gaz emisyonunu azaltmanın yanı sıra verimliliği ve kullanım ömrünü artırmak amacıyla hibrit elektrikli araçlarda kullanılmak üzere lityum iyon batarya teknolojisini kullanmaktadır (Ahsan vd., 2022). Baskın enerji depolama sistemleri olmalarına rağmen, ticari LIB'ler düşük güç yoğunluğu, zayıf çevrim ömrü, uzun şarj süreleri ve zayıf güvenlik gibi dezavantajlara sahiptir. Bu nedenle, LIB'lere potansiyel alternatifler bulmak için birçok araştırma yapılmaktadır ve elektrokimyasal kapasitörler veya ultrakapasitörler olarak da adlandırılan süperkapasitörler, hızlı şarj-deşarj özelliği, yüksek güç yoğunluğu ve uzun çevrim ömrü (>10.000 çevrim) gibi çok yönlü avantajları sayesinde LIB'lere alternatif ya da birlikte kullanım olanakları ile önerilmektedir (Xu ve Shen, 2021).

Enerji depolama sistemleri ve enerji üreten sistemlerin, enerji yoğunluğunun ve güç yoğunluğu karşılaştırılması en iyi Ragone grafiği ile açıklanmaktadır (Kulandaivalu ve Sulaiman, 2019). Şekil 1.1’de Ragone grafiği verilmiştir.

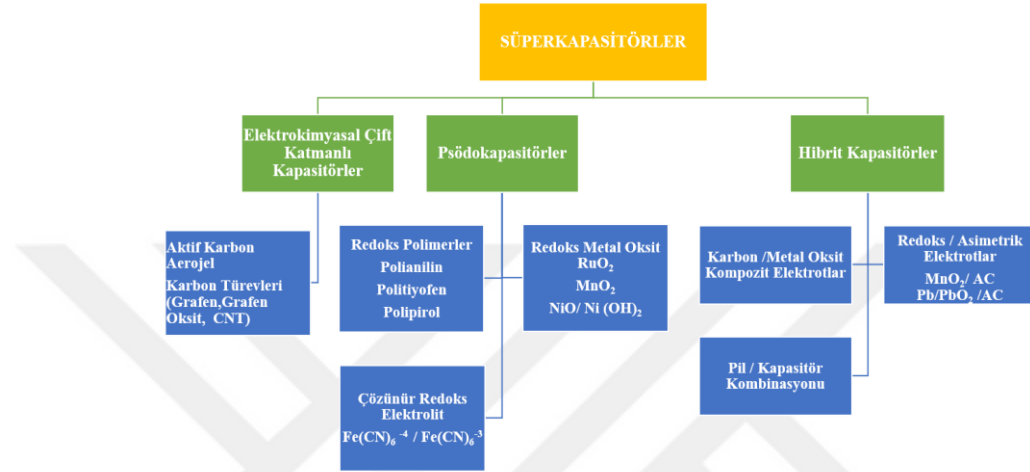


Şekil 1.1. Ragone Eğrisi

Şekil 1.1’de ki Ragone eğrisinden yakıt hücreleri ve bataryaların yüksek enerji yoğunluklarına, süperkapasitörlerin ise yüksek güç yoğunluklarına sahip olduğu açıkça görülmektedir. Enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu arasında bir denge sağlayacak hibrit bir sistem elde etme olasılığını artırmak için hem batarya hem de süperkapasitör teknolojilerini bir araya getirmeye yönelik yeni kavramlar ortaya atılmaktadır (Guan ve Wang, 2016). Basitçe söylemek gerekirse, güç yoğunluğu bir sistemin nasıl hızlı enerji sağlayabileceğini, enerji yoğunluğu ise sistem tarafından depolanan enerjiyi ortaya koymaktadır. Enerji yoğunluğunu iyileştirilmesi, farklı tip geniş yüzey alanına sahip karbon türevleri kullanılarak veya elektrolit seçimine bağlı olarak daha yüksek potansiyel çalışma aralığına ulaşarak sağlanabilir. Bunun yanısıra güç yoğunluğunun arttırılması için düşük iç dirence sahip bir elektrot kullanılması ve iyonların hareketini hızlandıracak uygun gözenek boyutuna sahip nanomateriyallerin tasarlanması önemlidir. Bu kapsamda farklı tiplerde süperkapasitörler hazırlanarak bu özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır.

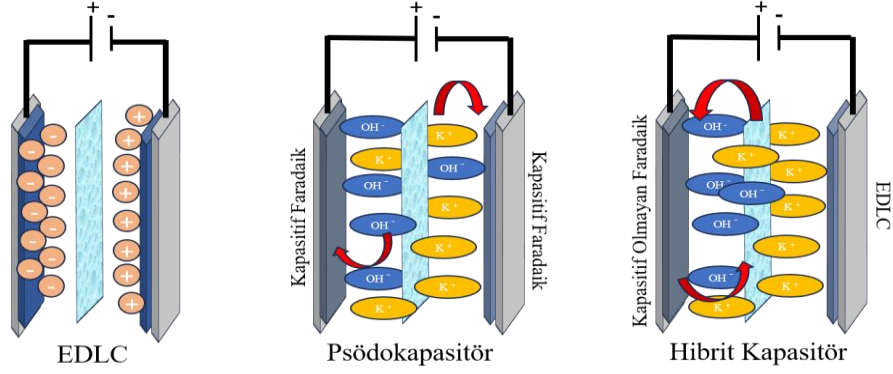
1.1. Süperkapasitörlerin Sınıflandırması

Süperkapasitörler, elektrotlar için kullanılan malzemeye bağlı olarak çift tabakalı süperkapasitörler (ECDL), psödokapasitörler ve hibrit süperkapasitörler olarak sınıflandırılır (Yasami vd., 2023). Süperkapasitörler pillerde benimsenen kimyasal reaksiyonlardan farklı olarak elektrostatik ve elektrokimyasal mekanizmalar yoluyla depolama yapmaktadır. Şekil 1.2’ de bu sınıflandırma şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.2. Süperkapasitörlerin şematik olarak sınıflandırılması

Şekil 1.2’de verilen sınıflandırmaya göre elektrokimyasal çift tabakalı kapasitörler genellikle aktif karbon, grafen, grafen oksit, karbon nanotüp (CNT) gibi karbon türevlerinden oluşmaktadır. Psödokapasitörler de ise genel olarak redoks aktif malzemeler tercih edilmektedir. Bunlar redoks polimerleri, genellikle geçiş metali içeren redoks metal oksitleri, hidroksitleri ve çözünür redoks elektrolitlerini içermektedir. Hibrit kapasitörler ise, elektrokimyasal çift tabakalı kapasitörler ile psödokapasitörlerin bir arada kullanılması esasına dayanır. Sınıflandırılan süperkapasitörler için şematik mekanizma gösterimi ise Şekil 1.3’te verilmiştir.



Şekil 1.3. Süperkapasitör tipleri için şematik mekanizma gösterimi

Elektriksel çift tabakalı süperkapasitörler, psödokapasitörlerin ve hibrit kapasitörlerin genel çalışma prensibi ve genel olarak kullanılan elektrot tipleri ile ilgili bilgiler detaylı olarak açıklanmıştır.

1.1.1. Elektriksel Çift Tabakalı Süperkapasitörler (EDLC)

EDLC'lerin ana bileşenleri, pozitif ve negatif gözenekli iki elektrot, bu elektrotları birbirinden ayıran bir separatör ve bu separatör üzerine emdirilmiş bir elektrolittir. EDLC'lerde, adından da anlaşılacağı gibi, elektriksel çift tabakalı kapasitans, elektrot malzemesi ile elektrolit arasındaki ara yüzde iyonların ve elektronların yönlenmiş karşılıklı dağılımının neden olduğu elektrik yüklerinin ayrılmasından kaynaklanır (Şahin vd., 2022).

Çift tabaka, kompakt iç Helmholtz düzlemi ve dış Helmholtz düzlemi ve difüz tabaka olmak üzere iki iyon dağılımı bölgesi gösterir. Elektrolit ve kristal kafes kusurlarının yüzey ayrışması ve iyon adsorpsiyonu, yüzey elektrot yükü oluşumuna katkıda bulunur. Bu sayede şarj işlemi sırasında, elektrolitteki pozitif yüklü iyonlar negatif elektrotta ve negatif yüklü iyonlar pozitif elektrotta doğru göç ederken, elektronlar harici bir akım kaynağı aracılığıyla negatif elektrottan pozitif elektrotta aktarılır. Deşarj işlemi sırasında ise tersi bir süreç gerçekleşir. Bu sürecin net sonucu ise çift tabakalı ara yüzde enerji birikimi gerçekleşmektedir (G. Wang vd., 2012).

Elektrot malzemeleri arasında elektrokimyasal reaksiyon olmaması, şarj ve deşarj işlemleri sırasında katı/elektrolit ara yüzünde yalnızca fiziksel yük birikimi gerçekleştiğinden, EDLC'ler yüksek enerji yoğunluğuyla milyonlar mertebesinde çok sayıda döngüyü sürdürebilir (Paravannoor ve Baiju, 2023). Böylece pillerin şarj-deşarj işlemleri sırasında elektrot materyalinin şişmesi ile ortaya çıkan problemler önlenmektedir (Scibioh ve Viswanathan, 2020).

Bu tür kapasitörlerin kapasitansı elektrot malzemelerinin yüzey özelliklerinden etkilendiği için bu mekanizmaya göre, elektrot malzemesi EDLC'lerin performansında önemli bir rol oynamaktadır. Bu nedenle, EDLC'ler için uygun elektrot malzemesinin seçilmesi oldukça önemlidir. Toz, fiber, gözenekli karbon, CNT ve grafen vb. gibi farklı karbon malzeme formları EDLC'lerde elektrot malzemesi olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Genel olarak kolay bulunabilirliği ve çeşitli

allotropik formlarda bulunması sayesinde, karbon malzemeler kapasitör uygulamaları için oldukça cazip materyallerdir.

1.1.2. Psödokapasitörler

Psödokapasitörler, akım toplayıcı üzerine redoks aktif materyallerden oluşan elektrotları ile birlikte elektrolit emdirilmiş bir separatörden oluşur. Enerjiyi hızlı ve geri dönüşümlü faradaik redoks reaksiyonları ile depolayan bu sistemlerde (Dissanayake ve Kularatna-Abeywardana, 2024), gerçekleşen faradaik süreçler sayesinde daha fazla yük iletebilir ve depolayabilirler. Bir psödokapasitöre harici bir voltaj uygulandığında, akım toplayıcı ve elektrolit ara yüzeyinde hızlı indirgeme-yükseltgenme işlemleri gerçekleşir, böylece yüksek enerji yoğunluğu elde edilir (Gaikwad vd., 2024).

Psödokapasitörlerin elektrokimyasal performansı piller ve EDLC'ler arasında yer alır. EDLC'lere göre yüksek kapasitansa ve düşük güç yoğunluğuna sahiptirler. İletken polimerler ve metal oksitler yüksek elektrik iletkenliğine, uzun çevrim ömrüne, düşük akım yoğunluğuna, yüksek güç yoğunluğuna ve yüksek kapasitans değerine sahiptirler (Sharma ve Chand, 2023).

1.1.3. Hibrit Süperkapasitörler

Hibrit süperkapasitör kavramı ise, enerji yoğunluğunu 20-30 Wh/kg aralığına yükseltme çabası sonucu ortaya çıkmıştır (Burke, 2007). Bu yaklaşım sayesinde, geleneksel EDLC'ler ve psödokapasitörlerin enerji yoğunluğu faktörünü geliştirmek amaçlanmaktadır. Hibrit süperkapasitörlerin oluşumu, aktif karbon, grafen, grafen oksit veya grafit gibi karbon türevleri gibi EDLC malzemeleriyle, metal oksitler, iletken polimerler gibi farklı redoks aktif malzemelerin birleştirilmesiyle elde edilmektedir. Hibrit süperkapasitör için, bir elektrot, aktif karbon yüzeyinde tersinir olarak faradaik olmayan reaksiyonda adsorpsiyon / desorpsiyon yoluyla şarj olur ve diğer elektrot, geçiş metal oksidi tersinir redoks faradaik reaksiyonunu kullanır. Kombinasyon daha yüksek çalışma potansiyeline sahip olmakla birlikte geleneksel kapasitörlerin yanı sıra EDLC ve psödokapasitörlerden iki-üç kat daha yüksek spesifik kapasitans sağlamaktadır (Muzaffar vd., 2019). Hem çalışma voltajının artması hem de batarya elektrot malzemesinin yüksek enerji yoğunluğu, hibrit süperkapasitörlerin genel enerji yoğunluğunun EDLC'lere kıyasla önemli ölçüde artmasını sağlar. Buna göre, enerji yoğunluğu kritik olarak EDLC elektrot malzemesinin enerji yoğunluğuna ve çalışma voltajına bağlı iken güç yoğunluğu diğer elektrodun enerji kapasitesine bağlıdır. Hibrit süperkapasitörler, düzeneğin konfigürasyonuna bağlı olarak simetrik ya da asimetrik olarak tasarlanabilir. İki benzer süperkapasitör elektrodunun bir araya getirilmesi ile benzer EDLC ve psödokapasitif bileşenleri içeren simetrik hibrit süperkapasitör elde edilirken iki farklı elektrotun bir araya getirilmesi asimetrik hibrit süperkapasitörü oluşturulmaktadır ve en yaygın kullanılan asimetrik hibrit süperkapasitörler AC-Ni(OH)₂ ile birlikte AC ve MnO₂'dir (Wang vd., 2006).

İki elektrodun da ayrı ayrı termodinamik kararlılığa sahip olduğu potansiyel çalışma aralığına sahip olması sayesinde asimetrik bir yapılandırmanın kullanıldığı sistemlerde çalışma voltaj aralığının etkin bir şekilde genişletilebilmesi mümkündür (Wu vd., 2021).

Ticari olarak mevcut simetrik hibrit düzenek, 2,7 V'a kadar çalışma potansiyeline sahip organik elektrolit içeren aktif karbonun ikili elektrotlarından oluşur (Zhong vd., 2015). Polimer bazlı hibrit sistemlerde de, polimerler yük depolanması ve serbest bırakması için redoks reaksiyonlarından yararlanır. Böylece polimerlerin kullanımı daha yüksek özgül kapasitans elde etmek için bir fırsat sağlamaktadır. Spesifik kapasitans, elektrot malzemesinin, elektrolitlerin türüne ve üretim tekniğine bağlı olarak değişim göstermektedir (Kulandaivalu ve Sulaiman, 2019).

1.2. Süperkapasitörlerin Kullanımının Yaygınlaşmasında Önemli Unsurlar

1.2.1. Avantajları

- **Geliştirilebilir Güç Yoğunluğu**
Düşük iç direnci ve yüksek yüzey alanına sahip olması gibi faktörler sayesinde yüksek güç yoğunluğu sağlayabilmektedir.
- **Çevreye Duyarlılık**
Genel olarak karbon bileşenleri ve doğaya zarar vermeyecek bileşenlerden tasarlandığı için çevre üzerindeki olumsuz etkileri diğer depolama araçlarıyla kıyaslandığında daha azdır.
- **Şarj-Deşarj Döngü Sayısı**
Diğer depolama sistemleri ile kıyaslandığında polimer içerik barındıran sistemler haricinde milyonlarca kez şarj deşarj döngüsüne dayanma kapasiteleri vardır. Bunun sebebi ise döngüleri boyunca kimyasal yük transfer reaksiyonları çok az gerçekleşmesi ve psödokapasitörler de hızlı redoks reaksiyonları söz konusu olmasıdır.
- **Enerji Verimliliği**
Yenilenebilir enerji üretimi öncelikle enerji verimliliğiyle ilgilidir. Akülerle karşılaştırıldığında, süperkapasitörler de %90-95'e kadar veya daha fazla enerji dönüşüm oranları sergiler.
- **Çalışma Sıcaklığı**
-40 °C ile 70 °C arasında geniş bir çalışma sıcaklık aralığına sahiptir. Lityum iyon pillerde sıcaklık oldukça önemli bir dezavantajdır. Yüksek sıcaklıklar pillerin patlamasına sebep olmaktadır.

1.2.2. Süperkapasitörlerin Geliştirilmesi Gereken Özellikler

- **Düşük Enerji Yoğunluğu**

Elektrot malzemelerinin özgül kapasitansını artırmak ve çalışma potansiyeli penceresini genişletmek düşük enerji yoğunluğu sorununu geliştirmek için önemlidir.

- **Düşük Çalışma Potansiyeli**

Süperkapasitörlerin çalışma potansiyeli tipik olarak 1 ila 2,5 V aralığındadır. Organik elektrolit için 2 ve 3 V aralığında iken iyonik sıvı elektrolit için potansiyel yaklaşık 6 V'a kadar çıkabilir. Ancak gerçekte, güçlü uygulamaların çoğu çok daha yüksek potansiyel pencereleri gerektirebilir. Gerekli uygulama potansiyellerini sağlamak için süperkapasitörlerin seri olarak bağlanması gereklidir.

- **Sızdırma Sorunları**

Kendi kendine deşarjı tetikleyen elektrolitik sıvı varlığı sebebiyle meydana gelen sızma sorunu aynı zamanda, güvenlik ile ilgili de sorun yaratabilir (Oyedotun ve Mamba, 2024).

1.3. Süperkapasitörlerin Uygulama Alanları

Araçlarda, hızlı bir şekilde şarj ve deşarj olabildikleri için sürüş sırasında kısa ama güçlü bir elektrik desteği sağlamanın çok etkili bir yolu olarak tercih edilmektedir. Örneğin, hibrit motor veya elektrikli motor, frenleme sırasında doldurulan ve hızlanma sırasında boşaltılan süperkapasitör sayesinde sürüş sırasında asla güç kaybetmez. Süperkapasitörler, aküyle çalışan bir motor start-stop sistemine dahil edildiğinde, motoru yeniden çalıştıran kısa bir enerji artışı sağlayarak aracın akü ömrünü kısaltabilecek sık ve yüksek akımlı döngüleri önler (Rizoug vd., 2018).

Yenilenebilir enerji depolama sistem uygulamalarında, örneğin güneş enerjisi uygulamalarında pillerle birlikte kullanılarak, fotovoltaiik pillerin ömürlerini, düzensiz boşalmasına müdahale ederek uzatır ayrıca düşük işletme ve bakım maliyeti gibi olanaklar sağlar.

Ayrıca, rüzgar enerjisinde, rüzgar hızına bağlı olarak değişen türbin çıkış gücünde meydana gelen değişiklikleri azaltmak ve stabilize etmek için süperkapasitörler kullanılmaktadır. Çalışma prensibi olarak rüzgâr gücü yüksek olduğunda enerji süperkapasitörde depolanır, sistem verimliliği ve rüzgâr hızı değişimlerine bir yanıt olarak da deşarj olur (Chakraborty ve Mary, 2022).

Ayrıca savunma sanayinde, telekomünikasyon uygulamalarında, bellek yedekleme sistemlerinde, UPS sistemlerinde, tıbbi amaçlı birçok uygulamaya entegre edilebilen sistemlerdir (Şahin vd., 2022)

1.4. Süperkapasitörlerin Özelliklerini Etkileyen Parametreler

Süperkapasitörlerin verimliliği aktif elektrot malzemesi, elektrolit, ayırıcı ve akım toplayıcı seçimi ile belirlenir. Her bileşen bir rol oynar ve büyük ölçüde süperkapasitörün özelliklerini belirler.

1.4.1. Akım Toplayıcı

Bir süperkapasitörün iç direnci, elektrot malzemesinin ve akım toplayıcının iletkenliğinin yanı sıra elektrolitin direncinden ve ayırıcının kalınlığından etkilenmektedir.

İdeal akım toplayıcı;

- Yüksek elektrik iletkenliğine,
- Aktif elektrot malzemesiyle düşük temas direncine,
- Yüksek özgül yüzey alanına,
- Yüksek mekanik dayanım,
- Düşük ağırlığa,
- Yüksek termal kararlılığa ve elektrokimyasal kararlılığa sahip olmalıdır.

Ayrıca çevreye etkisi ve maliyet yönleri de dikkate alınmalıdır. Bugüne kadar, metal akım toplayıcılar (folyo, gözenekli metal) ve karbon malzemelere dayalı akım toplayıcılar süperkapasitörler de yaygın olarak kullanılmıştır (Abdisattar vd., 2022).

1.4.2. Elektrolit Cinsi

Elektrolit, süperkapasitörlerin temel bileşenlerinden birisidir, iyonik iletkenlik sağlayarak elektrodun ara yüzeyde yüklenerek, elektriksel çift tabakanın oluşturması için şarttır. Bir süperkapasitör içindeki elektrolit sadece EDLC'lerde ve yük depolama için tersinir redoks sürecinde temel bir rol oynamakla kalmaz, aynı zamanda süperkapasitörün performansını da belirlemeye yardımcı olur.

- İyon tipi ve boyutu
- İyon konsantrasyonu ve çözücü
- İyon ve çözücü arasındaki etkileşim
- Elektrolit ve elektrot malzemeleri arasındaki etkileşim
- Çalışma potansiyel aralığı

dahil olmak üzere elektrolit yapısının tümü elektriksel çift tabaka kapasitansı ve psödokapasitans, enerji/güç yoğunlukları ve çevrim ömrü üzerinde de oldukça önemli bir etkiye sahiptir. Süperkapasitörlerde kullanılan elektrolit çözeltileri üç farklı sınıfta toplayabiliriz. Bunlar, organik elektrolitler, iyonik sıvılar, sulu çözeltilerdir.

- *Organik Elektrolitler*

Akademik araştırmalarda kapsamlı çalışmalar genel olarak sulu elektrolit bazlı süperkapasitörlere odaklanmış olsa da organik elektrolit bazlı süperkapasitörler tipik olarak 2,5 ila 2,8 V aralığındaki yüksek çalışma potansiyeli pencereleri nedeniyle şu anda ticari pazarda daha çok tercih edilmektedir. Ayrıca, organik elektrolitlerin kullanılması, akım toplayıcılar ve paketler için daha ucuz malzemelerin örneğin alüminyumun kullanılmasına olanak sağlar. Ticari EDLC'ler için tipik organik elektrolitler asetonitril (ACN) veya propilen karbonat (PC) özücüsünde çözünmüş iletken tuzlardan (örneğin tetraetilamonyum tetrafloroborat (TEABF₄)) oluşmaktadır (Zhong vd., 2015). Ancak, süperkapasitörler için organik elektrolitler kullanılırken göz önünde bulundurulması gereken bazı durumlar vardır. Sulu elektrolit kullanan süperkapasitörlerle karşılaştırıldığında, organik elektrolit içeren süperkapasitörler genellikle daha yüksek bir maliyete, daha düşük bir özgül kapasitansa, daha düşük bir iletkenliğe sahiptir ayrıca yanıcılığa, yüksek uçuculuk ve toksisite nedeniyle de güvenlik endişelerine sebep olmaktadır. Ayrıca, organik bir elektrolit, büyük performans düşüşüne ve ciddi kendi kendine deşarj sorunlarına yol açabilecek herhangi bir kalıntı safsızlığı (örneğin su) gidermek için sıkı bir şekilde kontrol edilen bir ortamda karmaşık saflaştırma işlemleri gerektirir (Conway, 2013).

- *İyonik Sıvılar*

İyonik sıvılar, düşük sıcaklık veya oda sıcaklığında erimiş tuzlar olarak da bilinir genellikle erime noktaları 100°C'nin altında olan ve yalnızca iyonlardan (katyonlar ve anyonlar) oluşan tuzlar olarak tanımlanmaktadır. Bir iyonik sıvı genellikle büyük bir organik katyon ve bir inorganik veya organik anyondan oluşur belirli katyon ve anyonların bu özel kombinasyonu düşük bir erime noktasına katkı sağlar (Armand vd., 2009). Benzersiz yapıları ve özellikleri nedeniyle, iyonik sıvılar son zamanlarda süperkapasitörler için alternatif elektrolitler olarak büyük ilgi görmektedir. Normalde, yüksek termal, kimyasal ve elektrokimyasal kararlılık, ihmal edilebilir uçuculuk ve yanmazlık gibi çeşitli potansiyel avantajları vardır (Ray ve Saruhan, 2021). Bu bağlamda, çözücü içermeyen iyonik sıvılar, bu organik çözücülerle ilişkili güvenlik sorunlarını çözmede bir avantaja sahip olabilir ve iyonik sıvı bazlı süperkapasitörlerin yüksek sıcaklık uygulamaları için uygun hale getirebilir. Ancak, çoğu iyonik sıvının yüksek viskozite, düşük iyonik iletkenlik ve yüksek maliyet gibi süperkapasitörlerde pratik kullanımlarını sınırlayabilecek birkaç ana dezavantajı vardır.

- *Sulu özeltiler*

Genel olarak, enerji yoğunluğu göz önüne alındığında, sulu elektrolitler dar potansiyel aralığı nedeniyle ticari süperkapasitörlerde organik solventlere göre daha az tercih edilmektedir. Literatürde yer alan laboratuvar ölçekli çalışmalarda ise genel olarak sulu çözeltiler üzerinden çalışmalar yer almaktadır. Bunun başlıca nedeni ise, sulu elektrolitlerin ucuz olması ve özel koşullara ihtiyaç duymadan laboratuvarla kolayca işlenebilmesidir. Ayrıca organik elektrolitler ve iyonik sıvılar, nem

girişini önlemek için genellikle sıkı bir şekilde kontrol edilen bir atmosfer altında karmaşık saflaştırma prosedürleri gerektirmektedirler. Genel olarak, sulu elektrolitler asit, alkali ve nötr çözeltiler olarak gruplandırılabilir; bunlardan H_2SO_4 , KOH ve Na_2SO_4 en sık kullanılan elektrolitlerdir. Daha önce de belirtildiği gibi, sulu elektrolitlerin ana dezavantajı, suyun ayrışması ile kısıtlanan nispeten dar çalışma potansiyel aralığıdır. Örneğin, hidrojen üretimi standart hidrojen elektroda karşı yaklaşık 0 V negatif elektrot potansiyelinde ve oksijen üretimi yaklaşık 1,23 V pozitif elektrot potansiyelinde meydana gelirse, süperkapasitör yaklaşık 1,23 V'luk bir hücre voltajına sahip olur. Gaz oluşumu, potansiyel olarak süperkapasitör hücrelerinin kırılmasına neden olarak güvenliklerini tehdit eder ve performanslarını düşürür. Gaz oluşumunu önlemek için sulu elektrolit içeren süperkapasitörlerin hücre voltajı genellikle yaklaşık 1,0 V ile sınırlandırılır (Kim vd., 2015). Asit ve alkali elektrolitler için, hangi elektrot malzemesi kullanılırsa kullanılsın, hücre voltajlarının 1,3 V ile sınırlı olduğu bildirilmiştir. Nötr elektrolitler için ise bildirilen en yüksek hücre voltajı 2,2 V'tur (Zhong vd., 2015).

Sonuç olarak, süperkapasitörde sulu elektrolitler kullanılırsa güç yoğunluğu, yüksek direnç gösteren organik elektrolitlerden yüksek olacaktır. Dolayısıyla, elektrolit seçiminin süperkapasitörün güç yoğunluğunu belirlemede oldukça önemli olduğu söylenebilir.

1.4.3. Separatör Cinsi

Bir süperkapasitörün tasarımında, bariyer olarak temel kullanım amacı cihazın kısa devre yapmasını önlemek olan iki elektrodu birbirinden ayırmak için kullanılan bir ayırıcı kullanılır. Ayrıca bu ayırıcı yani separatör iyonların herhangi bir kimyasal değişikliğe uğramadan sorunsuz bir şekilde taşınmasını da sağlar. Bu nedenle, separatörlerin seçimi cihazın düzgün çalışması için temel bir gerekliliktir. Separatörün temel özelliklerinden bazıları ise aşağıdaki gibidir.

- İletken olmayan
- Elektrolit iyon geçirgenliği ile düşük iyonik direnç sahip olan
- Elektrolit tarafından kolayca ıslatılabilen
- Hücreye mekanik destek sağlayan

Cam, kâğıt, polimer gibi malzemeler ayırıcı olarak kullanılabilir (Kar, 2021).

1.4.4. Elektrot Seçimi

Bir süperkapasitörün aktif kısmı elektrottur, çünkü süperkapasitör içindeki depolanan yük, içinde kullanılan elektrot aktif malzemelerin türüne bağlı olarak değişir. Elektrotlar iyi elektrik iletkenliği, geniş yüzey alanı, gözenekli yapı ve iyi redoks aktivitesi gibi özelliklere sahip olmalıdır. Elektrot aktif malzemelerin seçimi, en iyi performansın elde edilmesi için bir ön koşuldur. Bir süperkapasitör cihazının elektrot aktif malzeme türleri, karbon türevleri, iletken polimerler, geçiş metalleri veya bunların belirli oranlarda karışımlarından elde edilebilir.

- *Karbon Türevleri*

Aktif karbon, karbon nanotüpler, karbon nanolifler, karbon aerogeller ve grafen kimyasal olarak kararlı, elektriksel olarak iletken, geniş yüzey alanına sahip, düşük üretim maliyetleri olan, çevre dostu ve yüksek sıcaklıklara dayanabilen malzemelerdir. Bu malzemeler kolayca modifiye edilebilirler (Iro vd., 2016).

- *İletken Polimerler*

Polianilin (PANI), polipirol (PPy), politiyofen (PTh) ve poli 3,4-etilendioksitiyofen (PEDOT) gibi iletken polimerler, büyük spesifik kapasitansları ve birçok aktif bölgeye sahip olmaları nedeniyle umut verici psödokapasitif malzemeler olarak kabul edilmektedir. İletken polimerler, süperkapasitör uygulamalarında aktif malzeme olarak kullanıldığında daha yüksek enerji yoğunluğu sağlar ancak daha kısa çevrim ömrü sergiler. Bu nedenle süperkapasitör uygulamaları için iletken polimer-karbon bazlı kompozit malzemelerin bir arada kullanılmasıyla meydana gelen sinerjik etki süperkapasitör özelliklerini iyileştirebilir (Himadri Reddy vd., 2023).

- *Metal Oksitler*

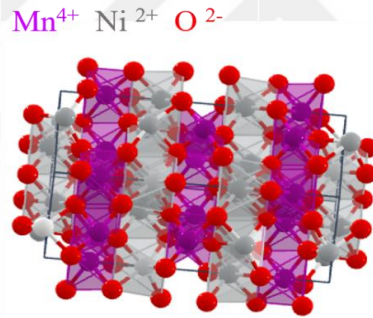
Geçiş metal oksitleri, redoks tipi yük depolamaları sayesinde yüksek kapasiteli süperkapasitörlerin üretiminde tercih edilmektedir. Nano boyutta ve gözenekli yapıları sayesinde elektrolitin iç gözeneklere doğru difüzyonu fazla olacağından tercih edilmektedirler. Böylece gelişmiş performans özellikleri gösterirler. Ayrıca düşük maliyetli ve çevre dostu olması sebebiyle süperkapasitör uygulamalarında tercih edilmektedir (Gaikwad vd., 2024). RuO_2 en çok tercih edilen metal oksit olmasına rağmen pahalı olması sebebiyle alternatif metal oksit sentezlerinin de araştırılmasına olanak sağlamıştır (Shi vd., 2014a). Literatürde yer alan ve süperkapasitör uygulamalarında kullanılan metal oksitler MnO_2 (Zhang vd., 2020), NiO (B. Wang vd., 2012), Co_3O_4 (Wang vd., 2020), MoO_3 (Niu vd., 2022), V_2O_5 (Mary ve Bose, 2019) gibi yapılarıdır. Aynı zamanda ikili ve üçlü geçiş metal oksitleri de monometalik oksitlerden daha üstün elektrokimyasal özellikler sergileyebilen tipik pil tipi malzemelerdir. İkili metal oksitler, iki monometalik oksit karışımı yerine kobaltatlar, molibdatlar, ferratlar ve manganatlar gibi iki farklı metal katyonu içeren metal oksitleri ifade etmektedir. Çok sayıda kimyasal değeriğe sahip daha fazla elektro aktif katyonun varlığı ve elektron transferi için azaltılmış aktivasyon enerjisi nedeniyle, monometalik oksitlere kıyasla daha iyi kapasitif performans ve elektrik iletkenliği sergilemektedir (Li vd., 2023).

Yüksek enerji ve güç yoğunluklarına ulaşmak, süperkapasitörler söz konusu olduğunda büyük bir zorluk oluşturduğu için özellikle nikel ve mangan geçiş metallerini içermesiyle iki farklı redoks aktif yapıya sahip NiMnO_3 son zamanlarda literatürde süperkapasitör elektrotu olarak dikkat çekmektedir. Farklı metal oksitler ile bir arada kullanıldığında ise süperkapasitör özelliklerinin nasıl gelişeceğine dair çalışmalar kısıtlıdır. NiMnO_3 'e ek olarak aktiviteye etkisini incelemek adına bu tez kapsamında

α -MnO₂, MnCo₂O₄ ve NiCo₂O₄ gibi tekli ve ikili metal oksitler farklı oranlarda karıştırılarak NiMnO₃'ün spesifik kapasitansında meydana gelen değişim incelenecektir.

- **NiMnO₃**

Nikel mangan oksit (NiMnO₃), oksijen atomlarının yoğun bir altıgen paket oluşturduğu ilmenit tipi bir yapıya (uzamsal simetri grubu $R-3$, eşkenar dörtgen birim hücre) sahiptir. Oktahedral bölgelerin üçte ikisi metal atomları (Ni ve Mn) tarafından işgal edilirken, kalan boşluklar (üçte bir) boştur (Saikova vd., 2024). Şekil 1.4'te NiMnO₃ kristal örgü gösterimi verilmiştir. Farklı geçiş metalleri ile kıyaslandığında NiMnO₃ (NMO), elektrokimyasal enerji depolama uygulamaları için elektrot malzemesi olarak uygun bir seçimdir. Ucuz olması, yüksek iletkenlik, yüksek kimyasal kararlılık, geniş çalışma potansiyeli aralığı ve doğadaki bolluğu gibi belirli avantajlar sunar (Dhas vd., 2021). Süperkapasitör için elektrot malzemesi olarak, elektrot malzemesi yüzeyinde daha fazla redoks reaksiyonu meydana gelmesi nedeniyle NiO ve MnO₂'den daha yüksek elektrokimyasal aktivite sunar. Mn⁴⁺/Mn³⁺ ve Ni³⁺/Ni²⁺ redoks reaksiyonları daha fazla elektron sağlayabilir ve elektrokimyasal performansı artırabilir. Ni/Mn bazlı oksitler basit sentez sürecine, toksik olmayan ve zengin rezervlere sahiptir (Qiao, Huang, Zhang, Zhang, Gao, vd., 2019).



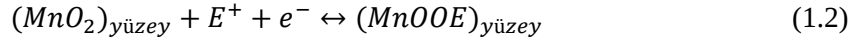
Şekil 1.4. NiMnO₃ kristal örgü gösterimi

- **α -MnO₂**

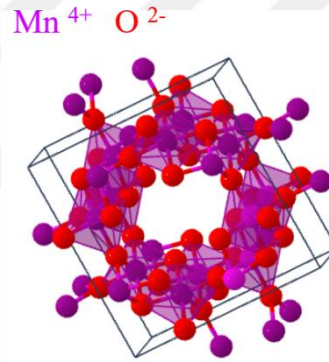
Süperkapasitör uygulaması için ucuz, çevre dostu olmasının yanısıra geniş voltaj penceresi sayesinde yeni nesil bir malzeme olarak kabul edilmiştir (Chang vd., 2004). Mangan oksitlerin kapasitansı esas olarak psödokapasitanstan kaynaklanmaktadır. MnO₂ yük depolama davranışını açıklamak için önerilen iki mekanizma vardır. Bunlardan ilki elektrolit katyonlarının ($E^+ = H^+, Li^+, Na^+$ ve K^+) elektrodun büyük kısmına yerleştirilmesi anlamına gelmektedir.



İkincisi, elektrolit katyonlarının MnO_2 elektrot üzerindeki yüzey adsorpsiyonuna dayanmaktadır:



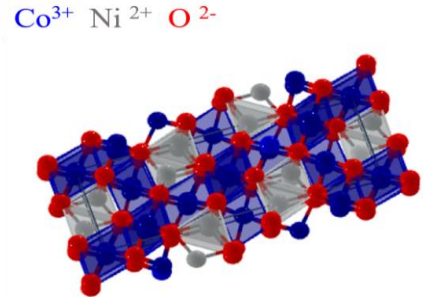
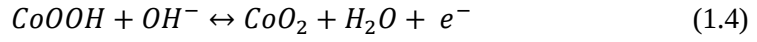
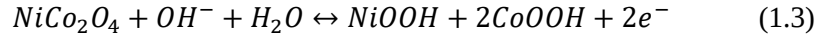
Her iki mekanizma da Mn^{+3}/Mn^{+4} değerlikleri arasında bir redoks reaksiyonu içermektedir (Shi vd., 2014b). Kristal yapısı ve yapısal su içeriğinin MnO_2 'nin elektrokimyasal performansını etkileyen iki önemli faktör olduğu değerlendirilmektedir. Yüksek kristallenebilirlikte yapı daha yüksek iletkenlik sağlar, ancak spesifik yüzey alanının azalmasına sebep olur. Bu nedenle, tavlama sıcaklığı MnO_2 'nin kristallığe bağlı iletkenliği için etkili bir çözüm olarak önerilmektedir. MnO_2 uygun sıcaklıklarda tavlendiğinde iyi elektrokimyasal davranışlar gözlenmiştir. MnO_2 'nin α -, β - ve δ - MnO_2 gibi çeşitli tipik kristal yapıları sahip olduğunu ortaya çıkarmıştır. Bu kristal yapıların süperkapasitörlerde kullanımı için elektrokimyasal özellikleri incelendiğinde α - MnO_2 yapısı yüksek spesifik kapasitans sergilemektedir (Devi vd., 2023), (Yewale vd., 2022). Bu durum 2x2 tünel yapısı sayesinde iyonların hareketini kolaylaştırması ile de ilişkilidir. Bu nedenle çalışmamızda α - MnO_2 tercih edilmiştir. Şekil 1.5'te α - MnO_2 kristal örgü gösterimi verilmiştir.



Şekil 1.5. α - MnO_2 kristal örgü gösterimi

• $NiCo_2O_4$

Spinel kobaltitler (MC_2O_4 ; Mn, Ni, Zn, Cu, vb.), elektrokimyasal uygulamalar için umut verici malzemelerdir çünkü basit geçiş metallerinin özelliklerini birleştiren ultra yüksek özgül kapasitans ve hız kabiliyetlerine sahiptirler. Ayrıca, her iki metal iyonunun avantajlarını birleştirirler. Bunlar arasında NCO, geleneksel geçiş metal oksitlerinden en az 2 kat daha yüksek iletkenliğe ve daha yüksek elektrokimyasal aktiviteye sahip olduğu için büyük ilgi görmektedir. Ayrıca yüksek elektrokimyasal aktivite, düşük maliyet, bol kaynak ve çevre dostu olma gibi birçok ilgi çekici avantaj sunduğu bildirilmiştir. Şekil 1.6'da gösterildiği gibi, $NiCo_2O_4$ spinel bir yapıya sahiptir. Yapılar arasında Ni oktahedral bölgeleri işgal eder ve Co hem oktahedral hem de tetrahedral bölgelere dağılmıştır. Alkali elektrolit içeren ortamdaki, Ni ve Co türlerinin iki redoks reaksiyonu Eşitlik 1.3 ve 1.4'de verilen denklemlere dayanmaktadır (Zhang vd., 2015).

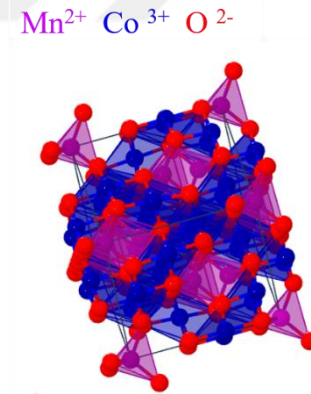


Şekil 1.6. NiCo₂O₄ kristal örgü gösterimi

- **MnCo₂O₄**

MnCo₂O₄ (MCO), düşük maliyeti, yaygın bulunabilirliği ve yüksek teorik kapasitans değerine sahip Mn, Co metallerini içermesinin yanı sıra elektrokimyasal özellikleri ve toksik olmayan doğası sayesinde dikkat çeken diğer bir ikili metal oksittir (Rendale vd., 2023).

MCO'da hem Co hem de Mn, elektrokimyasal enerji depolama için yararlı olan Mn²⁺ ve Mn³⁺ ve Co²⁺ ve Co³⁺ gibi çoklu oksidasyon durumlarına sahiptir (Li vd., 2022).



Şekil 1.7. MnCo₂O₄ kristal örgü gösterimi

Son zamanlarda, çok bileşenli bileşenli sistemlerin sinerjik etkilerine dayanarak, kompozit mikro yapıları tasarlamak için yüksek performanslı malzemeleri birleştirmek veya katkılanmak süperkapasitörlerin performanslarını iyileştirmek için umut vericidir.

1.5. Metal Oksitlerin Sentez Yöntemleri

Metal oksitler sentezlenirken hidro/solvotermal sentez, mikrodalga destekli sentez, kimyasal birlikte çöktürme gibi birçok farklı yöntem kullanılmaktadır.

1.5.1. Hidrotermal Sentez / Solvotermal Sentez

Hidrotermal sentez yönteminde kontrollü fiziksel ve kimyasal özellik kapsamında yüksek homojenlik ve saflığa sahip elektrot malzemelerinin hazırlanmasını içerdiğinden yaygın olarak kullanılmaktadır. 100 °C'nin üzerindeki sıcaklıkta ve 1 bar'ın üzerindeki basınçlarda kapalı bir kapta çözücü olarak su kullanılmaktadır. Solvotermal yöntem de ise, suyun yerini organik çözücü (örneğin etanol, metanol, aminler) veya karbon içeren inorganik çözücüler (örneğin karbürler, karbondioksit) kullanılır. Morfolojinin kontrol edilebilmesi nedeniyle bu yöntemler süperkapasitör elektrodu üretiminde yaygın olarak kullanılırlar. Morfolojinin değişmesinde sıcaklık, pH ve çözücü konsantrasyonunun gibi parametreler etkilidir bu nedenle optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmelidir (Sharma ve Chand, 2023).

1.5.2. Mikrodalga Destekli Hidrotermal Sentez

Mikrodalga destekli Hidrotermal sentez yöntemi, inorganik nanopartikülleri sentezlemek için hızlı, basit ve enerji tasarruflu bir tekniktir. İşlem sırasında, oluşturulan mikrodalga enerjisi reaktanlar tarafından emilir ve öncülleri kolayca ayrıştıran ısıya dönüştürülür. Daha yüksek ayrışma, istenen nano kristal ürünleri üretmek için çekirdeklenme ve büyümenin meydana geldiği oldukça aşırı doymuş bir çözelti ile sonuçlanır (Rao vd., 2012). Mikrodalga sentezinin başlıca avantajları, ev tipi bir mikrodalga fırının kullanılması, kısa süre, küçük parçacık boyutu, dar parçacık boyutu dağılımı ve yüksek saflıktır. Mikrodalga ve reaksiyona giren moleküller arasındaki gerçek etkileşim henüz net bir şekilde aydınlatılmamıştır. Temel olarak metod, moleküllerin kalıcı dipol momentinin yüksek frekanslı (2.45 GHz) elektromanyetik radyasyon ile etkileşimi daha sonra ısı etkisi yaratmasına dayanır. Bu nedenle, ısıнын dışarıdan aktarıldığı geleneksel ısıtma yöntemlerinin aksine, mikrodalga radyasyonunun adsorpsiyonu üzerine malzemenin içinden ısı üretilir. Ayrıca, malzemelerin içinden hızlı ısıtma, işlem maliyetini önemli ölçüde azalttığı gibi reaksiyon hızını açıkça artırır. Mikrodalga ile üretilen malzemelerin nihai kalitesi, reaktiflerin türüne, uygulanan güce, reaksiyon süresine ve sıcaklığa bağlıdır (Ashik vd., 2018).

1.5.3. Kimyasal Çöktürmeye Dayalı Sentez

Birlikte çöktürme olarak da isimlendirilen temel bir metal oksit nanopartikül sentez yöntemidir. Bir çöktürücü madde olarak sodyum hidroksit, üre ve sulu amonyak kullanılarak alkali bir ortamda metal hidroksitler formundaki bir metal öncüsünden metal oksit çöktürmesini içerir. Çözeltideki anyon ve katyonların kontrollü salınımı yoluyla kontrollü çekirdeklenme ve partikül büyümesi bu teknikle kolayca elde edilebilir. Yüksek ürün verimi, monodispers ve nispeten yeşil bir yöntem gibi avantajlara sahiptir (R. Althomali ve W. Adeosun, 2023).

1.5.4. Elektrokimyasal Metot ile Sentez

Metal oksit biriktirme için voltametri ve amperometri yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Döngüsel voltametri, doğrusal tarama voltametrisi ve kare dalga voltametrisi gibi voltametrik yöntemler metal oksit nanopartiküllerinin biriktirilmesi için yaygın olarak tercih edilmektedir. Elektrokimyasal yöntem, düşük maliyet, düşük sıcaklık ve basınçta reaksiyon, metal oksit nanopartiküllerinin morfolojisi ve boyutunun iyi kontrolü ve nispeten çevre dostu olması gibi avantajlara sahiptir (R. H. Althomali ve W. A. J. S. M. Adeosun, 2023).

1.6. Karakterizasyon Çalışmaları

Bu çalışma kapsamında, karakterizasyon çalışmaları yapısal karakterizasyon ve elektrokimyasal karakterizasyon analizleri olarak 2'ye ayrılmıştır.

- Sentezlenen metal oksitlerin karakterize edilmesi için taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-Işını kırınım analizi (XRD), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), yüzey alanı ölçümü ve gözeneklilik dağılımı analizi (BET-BJH), termogravimetrik analizler (TGA-DTG) uygulanırken,
- Elektrokimyasal karakterizasyon için elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), döngüsel voltametri (CV) ve kronopotansiyometri (CP) teknikleri kullanılmıştır.

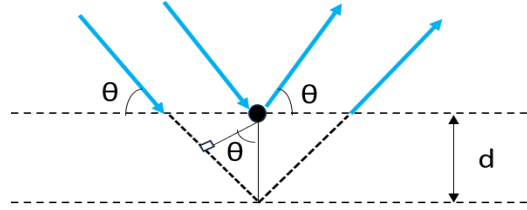
1.6.1. Yapısal Karakterizasyon Analizleri

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Metal oksit nanopartiküllerinin şekli, yönelimi ve boyutu gibi morfolojik özellikleri SEM gibi morfolojik teknikler kullanılarak araştırılabilir. SEM, 0,5 µm derinliğe kadar yüzey morfolojisini sunar. SEM'in çalışma prensibi, malzemelerin nanometre ölçeğine kadar büyütülmüş bir görüntüsünü üretmek için elektron ışınlarını kullanmasına dayanır. SEM görüntülerinden kristal veya parçacık boyutu tahmin edilebilir.

X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi

XRD analizi nanomalzemelerin (1-100) nm aralığındaki malzemelerin incelenmesi için güçlü dalga boyuna sahip atomik ölçekli bir yöntemdir. Bu nedenle XRD nanomalzemelerin yapısını araştırmak için öncelikli bir analiz yöntemidir. Metal oksit nanopartiküllerinin yapısal özelliği XRD tekniği ile araştırılabilir. Malzemenin gelen ışınlarla uyarılması ve malzemeleri terk eden X-ışınlarının yoğunluklarının ve saçılma açılarının ölçülmesine prensibine dayanır. Şekil 1.8’de Bragg yasası görseli verilmiştir. XRD’den kristal yapı, kristal boyutu vb. gibi çeşitli bilgiler elde edilebilir.



Şekil 1.8. Bragg Yasası

Bragg yasası Eşitlik 1.11’da verilen yansıyan X-ışınının dalga boyunu (λ), atomik düzlemler arasındaki mesafeyi (d) ve kırınım açısını (θ) aşağıdaki gibi ilişkilendirir.

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (1.5)$$

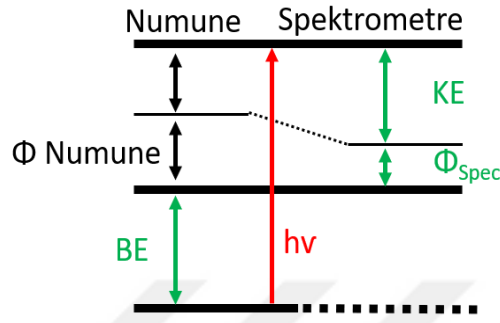
İletilen ve kırılan ışınlar arasındaki açı her zaman 2θ 'ya eşit olacaktır. Bu açı deneysel durumlarda kolayca elde edilebilir ve bu nedenle X-ışını kırınımının sonuçları 2θ cinsinden verilir. Birinci dereceden kırınım için, $n=1$ ve θ ve λ bilindiğinde, belirli bir düzlem için düzlemler arası boşluk d -değeri hesaplanabilir (Sharma vd., 2012).

X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) Analizi

XPS analizi, X-ışınlarının bir malzemenin yüzeyini bombardıman ettiği ve yayılan elektronların kinetik enerjisinin ölçüldüğü, yüzeye duyarlı bir analitik tekniktir. Bu tekniği analitik bir yöntem olarak güçlü kılan iki önemli özelliği ise, yüzey hassasiyeti ve numunedeki elementlerin kimyasal durum bilgilerini ortaya çıkarma yeteneğidir. Her malzeme bir yüzeye sahiptir ve diğer malzemelerle etkileşime giren de bu yüzeylerdir bu nedenle yüzey ıslanabilirliği, yapışma, korozyon, yük transferi ve kataliz gibi faktörlerin tümü yüzeyler ve yüzey kirliliği tarafından belirlenir ve bu nedenle yüzeyleri incelemek ve anlamak önemlidir. Hidrojen ve helyum dışındaki tüm elementler tespit edilebilir olması ve plastikten tekstile, topraktan yarı iletkenlere kadar hemen hemen her malzemenin yüzeyini incelemek için kullanılabilir. XPS'te numune X-ışınları ~ 6 keV'dan daha düşük enerjiler ile ışınlanır ve yayılan elektronların kinetik enerjisi analiz edilir. Yayılan fotoelektron, X-ışını enerjisinin çekirdek seviye elektronuna tam transferinin sonucudur. Bu, matematiksel olarak Eşitlik 1.12'de verildiği gibidir.

$$h\nu = BE + KE + \phi_{spec} \quad (1.6)$$

X-ışınının enerjisinin ($h\nu$), elektronun bağlanma enerjisi (BE) (bağlı olduğu atoma veya orbitaline ne kadar sıkı bağlandığı), yayılan elektronun kinetik enerjisi (KE), spektrometre çalışma fonksiyonu (Φ_{spec}) olarak verilmiştir. Şekil 1.9’da enerji seviyesi diyagramı verilmiştir.



Şekil 1.9. XPS Enerji seviyesi diyagramı

XPS analizi sadece malzemelerin element bileşimi hakkında bilgi vermekle kalmaz, aynı zamanda elementlerin oksidasyon durumlarını da verir ve elementin farklı kimyasal bileşiklerine yönelik bağ hakkında da ipucu sağlar (Stevie vd., 2020).

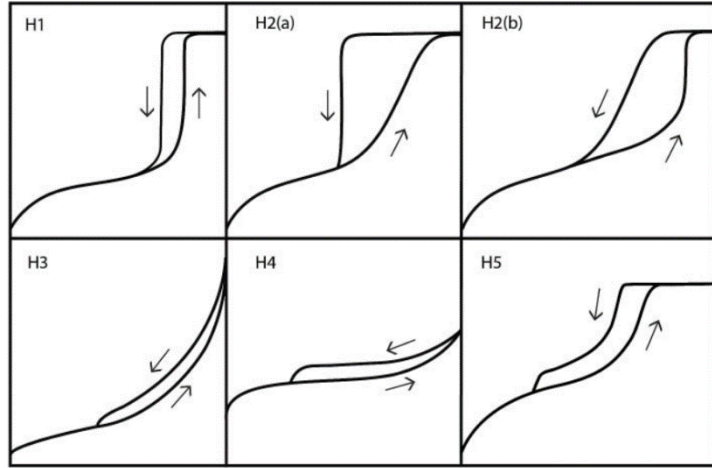
Yüzey Alanı Ölçümü Brunauer-Emmett-Teller (BET) Analizi

BET, katı bir malzemenin yüzey alanının belirlenmesi için yüksek saflıkta bulunan ve genellikle katılarla güçlü yüzey etkileşimi sağlayan N₂ gibi inert gazının düşük sıcaklıkta malzeme yüzeyine adsorpsiyonu temeline dayanmaktadır. Bununla birlikte,

- Adsorbe edilen gazın miktarı
- Maruz kalan yüzey
- Sıcaklık
- Gaz basıncı ve
- Gaz ile katı arasındaki etkileşim de önemlidir.

Belirli bir miktarda N₂ gazı daha sonra numunenin olduğu hücreye kademeli olarak gönderilir. Kısmi vakum koşulları oluşturularak atmosferik basınçtan daha düşük bağıl basınçlar elde edilen ortamda doygunluk basıncından sonra, basınçtaki herhangi bir artıştan bağımsız olarak daha fazla adsorpsiyon meydana gelmez. Adsorpsiyon katmanları oluşuktan sonra, numune N₂ atmosferinden çıkarılır ve adsorbe edilen gazın malzemeden salınması ve miktarının ölçülmesi için ısıtılır. Toplanan veriler, bağıl basıncın bir fonksiyonu olarak adsorbe edilen gaz miktarını çizen bir BET izotermi şeklinde görüntülenir (Hwang ve Barron, 2011). Histerezis olarak adlandırılan eğriler,

bir adsorpsiyon-desorpsiyon izoterminde, adsorbe edilen gaz miktarının, basınç değişimleri sonucu aynı olmaması durumudur. Genellikle, bu durum gözenekli malzemelerde, özellikle 2-50 nm arasında mezogözenekli yapılarda görülür. Histerezis eğrileri, malzemenin gözenek yapısını ve N₂ gazı ile malzeme etkileşimlerini anlamada kritik bilgiler sağlamaktadır. IUPAC Sınıflandırmasına göre altı farklı histerezis eğrisi bulunmaktadır (Sotomayor vd., 2018).



Şekil 1.10. IUPAC'a göre sınıflandırılmış BET histerezis eğrileri

Tip H1 döngüsü, örneğin modifiye edilmiş silikalarda ve düzenli, mezogözenekli karbonlarda olduğu gibi sınırlı sayıda tek tip mezogözenek sergileyen malzemelerde görülür. Tip H2 histerezis döngüleri, ağ etkilerinin önemli olduğu daha karmaşık gözenek yapıları tarafından verilir. Tip H3 gözeneklerden ziyade boşluklar (tanecikler arası boşluk) oluşturan plaka benzeri parçaların rijit olmayan kümeleri ile birlikte mikro gözenekler gibi küçük gözeneklerle bağlantılı büyük mezo gözenekler ve/veya makro gözenekleri içerebilmektedir. Tip H4 histerezis döngüsü genellikle dar yarık benzeri gözeneklerle ve mikro gözenekli malzemelerle ilişkilidir. Tip H5 histerezis döngüsü nadirdir ancak tıkalı altıgen şeklindeki gözeneklerle ilişkilidir (Thommes vd., 2015).

Elektrot malzemelerinin yüzey reaksiyonları, elektrotlar ve elektrolit arasındaki arayüzeyde yüklerin adsorpsiyonunu/desorpsiyonunu ve EDLC davranışı veya psödokapasitif davranış sergileyen redoks reaksiyonlarını içerir. Süperkapasitörlerin kapasitansı büyük ölçüde aktif elektrot malzemelerinin yüzey alanına bağlıdır. Bununla birlikte, elektrolitler elektrot malzemelerinin tüm gözeneklerine yayılamaz. Elektrot malzemesinin gözenek boyutu, elektrokimyasal olarak aktif yüzey alanını açıkça etkilemektedir (Baig vd., 2021).

Termogravimetrik Analiz (TGA) Analizi

TGA eğrisi veya termogram, numune kütlesinin sıcaklık veya zamana karşı değişiminin grafiksel bir gösterimidir. Termogramlar her bileşik için benzersizdir ve malzeme termal kararlılığını, oksidatif kararlılığı, çok bileşenli yapıyı, ürün ömrünü, bozunma kinetiklerini, nemi ve uçucu içeriği hakkında bilgi sağlar. Genel olarak termogramların birden fazla bölümü vardır.

- 150 °C'nin altında, fiziksel olarak emilen su, düşük molekül ağırlıklı uçucu bileşikler, çözücüler ve sıkışmış gazlar meydana gelir.
- 150 °C-250 °C arasında, kütle kaybı, madde içinde var olan su, uçucu katkı maddeleri ve uçucu bozunma ürünleri gibi düşük molekül ağırlıklı bileşiklerden kaynaklanır.
- 250 °C'nin üzerinde, bileşikler başlangıç ve bitiş sıcaklığı arasında bozunmaya başlar. Çok bileşenli sistemler ve ara basamaklı reaksiyonlar için birden fazla başlangıç ve bitiş sıcaklığı mümkündür.
- Bitiş sıcaklığının üzerinde kalan malzeme uçucu olmayan inorganik külleri ve metalleri içerir (Saadatkhan vd., 2020).

1.6.2. Elektrokimyasal Karakterizasyon Analizleri

Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), düşük genlikli bir sinüzoidal alternatif (ac) voltajın uygulanmasında frekansın bir fonksiyonu olarak bir şarj depolama cihazının impedansını hesaplamak için kullanılan yaygın olarak kabul görmüş bir yöntemdir. Sonuçlar Bode kutupsal gösterim ya da sanal ve gerçek impedans bileşenlerin (vektörel) kartezyen düzlemde gösterildiği Nyquist grafiğidir (Taberna vd., 2003). Nyquist grafiklerinden, x eksenindeki eğrilerin kesişimi süperkapasitör elektrotlarının yığın elektrolit direncini (R_b) temsil eder. Bu değer kullanılarak süperkapasitör elektrotlarının iletkenliği (σ) aşağıdaki gibi belirlenir:

$$\sigma = \frac{T}{R_b \cdot A_{ele}} \quad (1.7)$$

Burada T süperkapasitörün toplam kalınlığı (cm cinsinden), R_b yığın elektrolit direnci (Ω) ve A_{ele} süperkapasitör elektrotlarının geometrik alanıdır (cm^2 cinsinden). Nyquist grafiğinin gerçek eksen üzerindeki yarım dairenin ilk kesişme noktası R_b olarak kabul edilir (Lim vd., 2014). Yine, elektrokimyasal empedans $Z(w)$ şu şekilde tanımlanır.

$$Z(w) = Z^l + iZ^u \quad (1.8)$$

Burada Z^I ve Z^{II} sırasıyla impedansın gerçekte ve hayali kısımlarıdır. Bir süperkapasitörün frekansa bağlı davranışı, Eşitlik 1.9'da gösterildiği gibi bir seri direnç R_s ve bir kapasitans C ilişkilendirilerek tanımlanabilir.

$$Z = R_s + \frac{1}{j\omega C} = \frac{1+j\omega CR_s}{j\omega C} \quad (1.9)$$

Döngüsel Voltametri (CV)

Döngüsel voltametri (CV), en yaygın kullanılan elektrokimyasal yöntemlerden biridir ve bir elektrokimyasal hücrede gelişen akımı izlerken elektroda üçgen bir potansiyel-zaman dalga formu uygulanmasına dayanır. Elektrotların (üç elektrotlu hücre kurulumunda) ve cihazların (iki elektrotlu hücre kurulumunda) enerji depolama performansını değerlendirmek için en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Potansiyelin zamanla değişim oranı tarama hızı olarak adlandırılır. CV'de, bir elektrokimyasal hücreden geçen akım, voltaj veya zamana karşı çizilir ve elektrot reaksiyonlarının tersinirliği ve enerji depolama sistemlerinde yer alan süreçlerin mekanik çalışmalarının yanı sıra sistemlerin diğer birçok karmaşık özelliği CV ile kolayca incelenebilir (Bhojane, 2022).

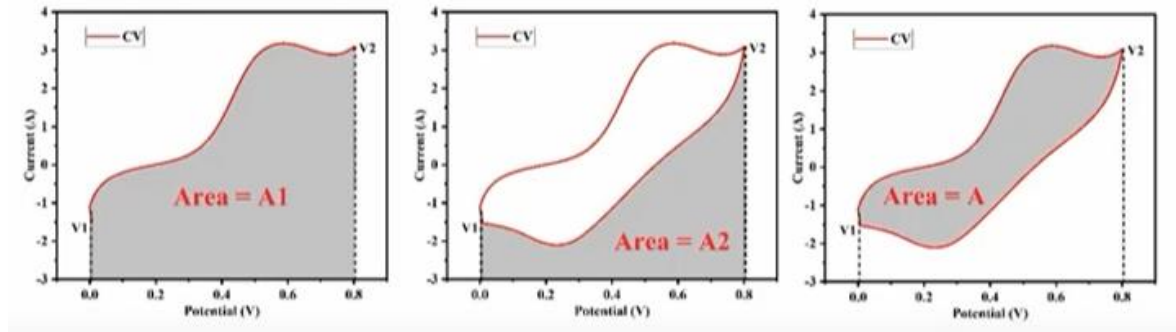
CV'de, uygulanan bir potansiyele verilen akım yanıtı, redoks reaksiyonunun difüzyon kontrollü veya adsorpsiyon kontrollü bir süreç olmasına bağlı olarak değişir.

- Pillerin aktif malzemeleri, CV'de yer alan farklı tepe noktaları ile karakterize edilir. Neredeyse dikdörtgen bir CV eğrisi ideal kapasitif davranışın göstergesidir.
- Psödokapasitif malzemeler ya dikdörtgen CV'ler ya da yüksek oranda tersinir ve önemli ölçüde genişlemiş tepe noktalarına sahip CV'ler ile karakterize edilir.
- Hibrit sistemler de üç elektrotlu hücre kurulumunda pillerin veya süperkapasitörlerin karakteristik CV eğrilerini sergilemektedirler.

Ancak, pillerin veya süperkapasitörlerin keskin redoks tepelerinin aksine üç elektrotlu hücre kurulumundaki süperkapasitörlerin dikdörtgen CV'leri, hibrit enerji depolama sistemleri ve bazı psödokapasitörler, pil benzeri ve süper kapasitif davranışların bir kombinasyonunu gösteren redoks tepeleri için bir kambur ile nispeten yarı dikdörtgen bir görünüm sergiler.

Bu nedenle, yalnızca voltamogramların şekline dayanarak batarya benzeri ve süper kapasitif davranışlar arasında ayırım yapmak imkansızdır. CV, referans ve çalışma elektrodu arasında doğrusal kontrollü bir voltaj sinyali uygulanarak gerçekleştirilir ve bu doğrusal voltaj, tanımlanmış bir tarama hızı ile kontrol edilir. Sonuç olarak, akım karşı elektrottan, çalışma elektroduna doğru ilerler. Pratikte, ölçüm özelliklerine (yani voltaj sınırları ve tarama hızı) ve eğri altındaki alanın (yani voltamogramın alanı) grafiksel integrale dayanarak kapasitansı hesaplamak mümkündür.

Hesaplama denklemi Eşitlik 1.6'da verilmiştir (Noori vd., 2019). Şekil 1.4'te döngüsel voltametri eğrisinden spesifik kapasitans elde edilmesi için alan hesaplaması verilmiştir.



Şekil 1.11. Döngüsel voltametri eğrisinden spesifik kapasitans elde edilmesi için alan hesaplaması

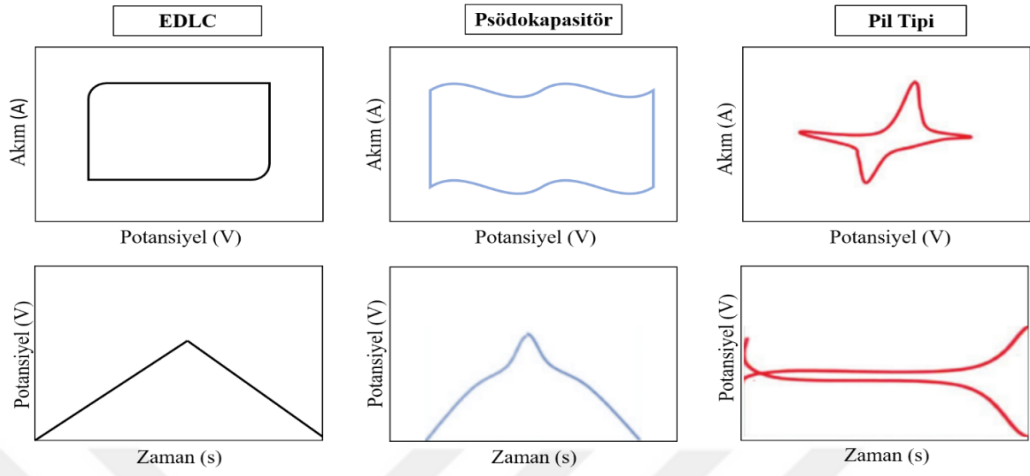
$$C_p = \frac{A}{m.k (V2-V1)} \quad (1.10)$$

Eşitlik 1.10'da yer alan C_p , spesifik kapasitans (F/g), A döngüsel voltamogramın altında kalan alan, m elektrot aktif materyalin kütlesi, k tarama hızı, $V2-V1$ ise potansiyel çalışma aralığıdır. Tarama hızı yüksek olduğunda, redoks süreçleri ihmal edilir, sadece kapasitif yük depolama süreci kalır çünkü faradaik reaksiyonlar yavaş tarama hızlarında engellenebilir. Düşük tarama hızlarında genel elektrokimyasal sürecin hem faradaik hem de kapasitif süreçlerini gözlemlemek mümkündür (Noori vd., 2019). Elektrolit iyonlarının elektrot yüzeyinde adsorpsiyon / desorpsiyon dönüşümünde daha fazla zaman elde edilebilmesinden dolayı düşük tarama hızında kapasitans daha yüksektir.

Kronopotansiyometri (CP)

Elektro-aktif malzemelerinin enerji depolama performansının analizi ve tahmini için en yaygın kullanılan yöntemdir. Bir galvanostatik şarj-deşarj testinde, elektroda sabit bir akım uygulanır ve elektrot iki potansiyel sınır arasında şarj-deşarj edilirken zamana karşı voltajdaki değişim kaydedilir. CV grafiklerine benzer şekilde, süperkapasitörler, hibrit sistemler ve bataryalar CP grafiğinde farklı tepkiler gösterir. EDLC ve bazı psödokapasitif malzemelerin voltaj çıkışı, akım arttıkça doğrusal olarak artıp ve azalırken, diğer bazı psödokapasitif malzemeler ve hibrit sistemler, bir veya daha fazla küçük eğimli voltaj bölgesi ile doğrusal olmayan şarj vedeşarj eğrileri gösterir. Yüksek akım yoğunluklarında, aktif malzemelerin yalnızca dış yüzeyleri şarj vedeşarj işlemlerine katkıda bulunurken düşük akım yoğunluğunda, aktif malzemelerin hem dış hem de iç bölgeleri elektrolit iyonları için daha erişilebilir olduğu için spesifik kapasitansı arttıracaktır. Bu nedenle aşırı düşük akım yoğunluğundan kaçınılması gerektiği unutulmamalıdır çünkü bu durum kendi kendinedeşarjı tetikleyebilmektedir (Bhojane, 2022). Şekil 1.11'de EDLC, psödokapasitör ve pil tipi

malzemeleri elektrokimyasal yanıtları akım-potansiyel eğrisi ve potansiyel-zaman eğrisi olarak verilmiştir.



Şekil 1.12. EDLC, psödokapasitif tip ve pil tipi malzemelerin elektrokimyasal yanıt özellikleri

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Literatür incelemesi iki aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. Öncelikli olarak NiMnO_3 'ün sentez yöntemleri ve süperkapasitör elektrodu olarak sergilediği davranışlar incelenmiştir. İkinci aşamada ise ikili metal oksitlerin farklı metal oksitler ile bir arada kullanımıyla süperkapasitör elektrot performanslarının nasıl değiştiği incelenmiştir.

2.1. NiMnO_3 çalışmaları

(Qiao, Huang, Sun, vd., 2019) Süperkapasitörlerin elektrokimyasal performansını artırmak için, yeni bir 3D çiçek benzeri NiMnO_3 nanotop şeklinde elektrot malzemesini, farklı biriktirme sıcaklıklarında mikrodalga destekli hidrotermal yöntemlerle hazırlamışlardır. Elektrokimyasal performansı, 6 mol/L KOH çözeltisi içinde geleneksel üç elektrotlu bir sistemle değerlendirilmiş olan yapıya ait sonuçlar, NiMnO_3 elektrot malzemesinin morfolojisinin sıcaklık arttıkça nano yığın formundan çiçek benzeri nanotop şeklinde değiştiğini bildirmişlerdir. Optimum çalışma sıcaklığı 160 °C olarak belirlendiğinde özgül kapasitans değeri 1 A/g 'de 345,8 F/g olarak ölçülmüş olup, sadece yüzey alanını artırmakla kalmayıp aynı zamanda elektrolit iyon transfer kanallarını da ekleyen çiçek benzeri yapı sayesinde, bu elektrokimyasal özelliklerin artmasına katkıda bulunduğu belirtilmiştir. (Dhas vd., 2021) Mezogözenekli NiMnO_3 nanoyapılarını hidrotermal yöntemle hazırlamış olup, NMO-Nikel köpük (NF) elektrodunun elektrokimyasal performansını 1 M KOH, 1 M NaOH ve 1 M Na_2SO_4 elektrolitlerinde incelediklerinde NMO-NF çalışma elektrodunun, 1 M KOH elektrolitinde 5 mV/s tarama hızında 435 F/g değerinde yüksek bir özgül kapasitans ve 2000 döngü boyunca %100 döngüsel kararlılık sergilediği bildirilmiştir. (Qiao, Huang, Zhang, Zhang, Sun, vd., 2019) Fe katkılı NiMnO_3 nano tabakalı elektrot malzemesini, mikrodalga destekli hidrotermal yöntemle sentezlemişlerdir. Fe katkısının NiMnO_3 nano tabakalı elektrot malzemesinin sadece kristal yapısını değil aynı zamanda morfolojisini de değiştirdiğini ayrıca, elektrot malzemesinin yüksek bir spesifik yüzey alanı ve olağanüstü iletkenlik sergilediğini de bildirmişlerdir. Fe katkılı NiMnO_3 elektrot malzemesinin kütle oranı ağırlıkça %15 olduğunda optimum elektrokimyasal performans sergilediğini görülmüş olup, spesifik kapasitans 1 A/g akım yoğunluğunda 732,7 F/g' a ulaşmış ve kapasitansın korunması 3 A/g' de 10.000 döngüden sonra yaklaşık %78,3 bulunmuştur. (Kim vd., 2020) Düşük sıcaklıklarda hidrotermal sentez yoluyla yüksek özgül yüzey alanına ve elektrokimyasal özelliklere sahip bir NiMnO_3 perovskit tipindeki oksiti hidrotermal sentez ile elde etmişlerdir, hazırlanan NiMnO_3 perovskit oksit, 99,03 F/g gibi bir özgül kapasitans ve 7000 döngüden sonra bile %77'lik bir kulombik verimlilikte bir döngü kararlılığı göstermiştir.

2.2. Metal Oksitlerin Birlikte Kullanımı

(Chandel vd., 2019) $\text{NiMnO}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ nanokompozitini, kolay bir üre destekli otomatik yanma sentezi yöntemi ile sentezlemiş ve ardından lityum iyon piller için bir anot malzemesi olarak havada 5 saat boyunca $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'de tavlansak hazırlamışlardır. NiMnO_3 ve Mn_2O_3 nanopartikülleri arasındaki etkileşimin, nanokompozit elektrodun mükemmel bir elektrokimyasal performansı için uygun olan yük transfer verimliliğini artırdığına inanılmaktadır. Elektrokimyasal özellikler döngüsel voltametri ve galvanostatik döngü çalışmaları ile değerlendirilmiş olup NiMnO_3 ve Mn_2O_3 arasındaki yüksek yapısal bütünlük ve sinerjik etki sayesinde, yüksek tersinir kapasite (200 döngü için 200 döngüden sonra %98 kapasite tutma sergilediğini bildirmişlerdir. (Chen vd., 2020), karbon fiber kâğıt üzerinde desteklenen $\text{NiMnO}_3@\text{NiO}$ nanotabakalı hibrit malzeme ile bağlayıcı içermeyen elektroları iki aşamalı bir solvotermal yöntem ve ardından tavlama içeren yöntem ile sentezlenmiştir. $\text{NiMnO}_3@\text{NiO}$ elektrodunun 1 A/g akım yoğunluğunda 1090 F/g kapasitans gösterdiğini bildirmişlerdir. (Qiao, Zhou, vd., 2019) 3D hiyerarşik bir yapı oluşturmak için gözenekli kürelerle kaplanmış gözenekli kübik formlardan oluşan bir $\text{Ni}_6\text{MnO}_8/\text{NiMnO}_3$ kompoziti, tek adımlı bir solvotermal yöntem kullanılarak üretmişlerdir. Bir elektrot malzemesi olarak bu kompozit, yüksek spesifik kapasitansa (1 A/g 'de $291,9\text{ F/g}$) ve mükemmel hız kapasitesine (10 A/g 'de korunan özgül kapasitansın %77,2'si) sahip olduğu ayrıca spesifik kapasitansın korunmasının 3 A/g akım yoğunluğunda 5000 şarj/deşarj döngüsünden sonra %83,4 olduğunu bildirmişlerdir. Artan performans esas olarak redoks reaksiyonları için daha fazla aktif bölge sağlayabilen ve elektrolit iyon taşınmasına katkıda bulunan Ni_6MnO_8 ve NiMnO_3 'ün sinerjik etkisine bağlanmaktadır. (Zhu vd., 2019) Süperkapasitör elektrot malzemesi $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiCo}_2\text{O}_4$ mikroküreleri, ultrasonik destekli bir işlemin ardından hidrotermal bir yolla tasarlanmış olup Co_3O_4 ile birlikte NiCo_2O_4 eklenmesi yük transfer direncini azaltıp ve elektron ve iyon transferini artırabileceği düşünülmüştür. Bu sayede, $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiCo}_2\text{O}_4$ (4:1) oranında, 10 A/g 'de $879,4\text{ F/g}$ 'lık spesifik kapasitans gösterir ve kapasitans tutma, 3000 döngüden sonra ilk kapasitansının %81,2'sini korumuş, bu da yüksek bir döngü dayanıklılığı ve olağanüstü hızlı şarj-deşarj performansı göstermiştir. Yapılan literatür incelemelerinde $\text{NiMnO}_3\text{-MnO}_2$, $\text{NiMnO}_3\text{-NiCo}_2\text{O}_4$ ve $\text{NiMnO}_3\text{-MnCo}_2\text{O}_4$ kompozit yapılarının süperkapasitör performansına etkisi ile ilgili çalışma yer almamaktadır. Farklı redoks basamaklarına sahip metal oksitlerin NiMnO_3 üzerindeki etkisi bu tez kapsamında incelenmiştir.

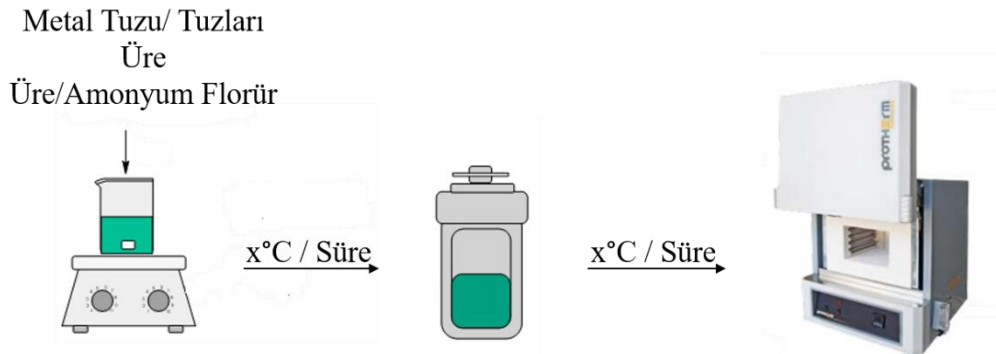
3. MATERYAL ve METOT

3.1. Materyal

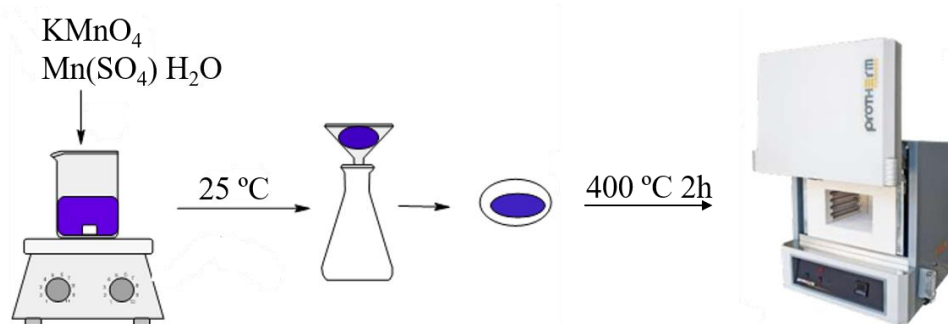
Analitik saflıkta olan, Nikel (II) sülfat heksahidrat, ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, %98, Sigma Aldrich), Mangan (II) sülfat monohidrat ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, %98, Sigma Aldrich), Mangan (II) Nitrat tetrahidrat ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich) Kobalt (II) nitrat heksahidrat ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich), Nikel (II) nitrat heksahidrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich), 1-Metil-2-pirolidinon (NMP, Sigma Aldrich), Poli (vinilidendiflorür), PVDF, Nanografi ve Üre (NH_2CONH_2 , %98, Merck), Super C-65 (karbon siyahı), mevcut araştırma çalışmasında kullanılan kimyasallara ek olarak saflaştırma işlemi yapılmamıştır. Nikel köpük, akım toplayıcı olarak 1,6 mm kalınlığında ve 350 g/m^2 yüzey yoğunluğunda olup MTI Corporation'dan satın alınmıştır. Hidrotermal sentez için 304 paslanmaz çelik teflonlu 50 mL reaktör kullanılmıştır.

3.2. Sentez Metotları

Şekil 3.1'de verilen şematik gösterimde NiMnO_3 (NMO), NiCo_2O_4 (NCO), MnCo_2O_4 (MCO) bu tez kapsamında hidrotermal yöntemle sentezlenirken Şekil 3.2'de MnO_2 'nin (MO) kimyasal birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenme yöntemi şematik olarak gösterilmiştir. Hidrotermal sentez optimizasyon parametreleri olarak, metal tuzlarının cinsi, üre miktarı, üre amonyum klorür miktarı, hidrotermal sentez sıcaklık ve süresi ile birlikte tavlama sıcaklığı ve süresi incelenmiştir.



Şekil 3.1. NMO, NCO, MCO için sentez yöntemi şematik gösterimi



Şekil 3.2. MO için sentez yöntemi şematik gösterimi

3.2.1. NiMnO₃ (NMO)'nun Hidrotermal Sentezi

Nikel (II) sülfat heksahidrat - Mangan (II) sülfat monohidrat çifti ve Nikel (II) nitrat heksahidrat -Mangan (II) Nitrat tetrahidrat çifti 1:1 oranda kullanılarak hazırlanan NMO için üre miktarı, hidrotermal reaksiyon süresi ve tavlama sıcaklığı - süresi parametreleri değiştirilerek sentezler gerçekleştirilmiştir. NMO için hidrotermal sentez optimizasyon prosedürü Nikel ve mangan Çizelge 3.1'de verilmiştir. Karakterizasyon sonuçlarına göre, literatür ile uyumlu proses, nikel (II) sülfat heksahidrat, mangan sülfat monohidrat ve üre sırasıyla 1:1:6 mol oranında saf su içinde çözülmüştür. Sonrasında hazırlanan çözelti 50 ml'lik Teflon kaplı bir reaktöre aktarılmış ve 160 °C'de 6 saat boyunca etüvde tutulmuştur. Hidrotermal reaktördeki çözelti oda sıcaklığına soğutulup, süzildikten sonra elde edilen yeşil renkli katı sırasıyla saf su, etanol ve tekrar saf su ile yıkanmıştır. 100 °C'de 4 saat kurutulduktan sonra 450 °C'de 4 saat tavlannmıştır.

Çizelge 3.1. NMO için Hidrotermal Sentez Koşulları

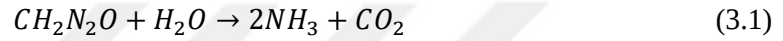
Deneme Kodu NiMnO ₃	Ni: Mn Oran ı	Ni:Mn Tuz Çeşidi	Üre	NH ₃ ile pH ayarı	Hidrotermal Sıcaklık	Hidrotermal Süre	Tavlama Sıcaklık	Tavlama Süre
NMO-U1	1:1	Sülfat	6 mmol	-	160°C	3 saat	400°C	4 saat
NMO-U2	1:1	Sülfat	10 mmol	-	160°C	3 saat	400°C	4 saat
NMO-U3	1:1	Sülfat	12 mmol	-	160°C	3 saat	400°C	4 saat
NMO-U4	1:1	Sülfat	1 mmol	-	160°C	6 saat	400°C	4 saat
NMO-U5	1:1	Sülfat	6 mmol	-	160°C	6 saat	400°C	4 saat
NMO-U6	1:1	Sülfat	10 mmol	-	160°C	6 saat	400°C	4 saat
NMO-U7	1:1	Sülfat	12 mmol	-	160°C	6 saat	400°C	4 saat
NMO-U8	1:1	Sülfat	1 mmol	pH=8	160°C	6 saat	400°C	4 saat
NMO-U9	1:1	Sülfat	6 mmol	pH=8	160°C	6 saat	400°C	4 saat
NMO-U10	1:1	Sülfat	6 mmol	pH=8	160°C	10 saat	400°C	4 saat
NMO-U11	1:1	Sülfat	6 mmol	pH=8	160°C	10 saat	400°C	2 saat
NMO-U12	1:1	Sülfat	6 mmol	pH=8	120°C	10 saat	400°C	2 saat
NMO-U13	1:1	Nitrat	2 mmol	-	160°C	6 saat	400°C	2 saat
NMO-U14	1:1	Nitrat	2.5 mmol	-	160°C	6 saat	400°C	2 saat
NMO-U15	1:1	Nitrat	3 mmol	-	160°C	6 saat	400°C	2 saat
NMO-U16	1:1	Nitrat	4.5 mmol	-	160°C	6 saat	400°C	2 saat
NMO-U17	1:1	Nitrat	6 mmol	-	160°C	6 saat	400°C	2 saat

Çizelge 3.2. NMO için Hidrotermal Sentez Koşulları (Devamı)

NMO-U18	1:1	Nitrat	6 mmol	-	160°C	6 saat	400°C	4 saat
NMO-U19	1:1	Nitrat	6 mmol	-	160°C	6 saat	450°C	2 saat
NMO-U20	1:1	Nitrat	6 mmol	-	160°C	6 saat	450°C	4 saat
NMO-U21	1:1	Sülfat	6 mmol	-	160°C	6 saat	450°C	2 saat
NMO-U22	1:1	Sülfat	6 mmol	-	160°C	6 saat	450°C	4 saat

Gerçekleştirilen denemeler sonucunda en uygun SEM, XRD, BET ve XPS sonucu NMO-U22 numaralı sentez koşullarında elde edilmiştir.

Hidroksil sağlayıcısı olarak kullanılan üre ile birlikte nikel mangan oksit oluşum mekanizması Eşitlik 3.1- 3.4'te verilmiştir.



Üre ve metal tuzlarının 25 °C oda sıcaklığındaki pH değeri yaklaşık olarak 5 civarındadır. Ancak hidrotermal sentez sonrası pH değeri yaklaşık olarak 10 olarak ölçülmüştür. Eşitlik 3.1' de reaksiyon sırasında reaktör içindeki gazın kısmi basıncı kendiliğinden artar ve gaz reaksiyon ortamında çözünür. Üre, hidrotermal reaksiyon ortamına CO_3^{2-} iyonları sağlar ve bu da reaktörün içinde indirgeyici bir atmosfer oluşmasına neden olabilir (Vasquez-Elizondo vd., 2017). Eşitlik 3.2 ve 3.3'te karbondioksit ve amonyak karbonat ve hidroksil formuna dönüşmektedir. Eşitlik 3.4'te de sulu çözelti içerisinde bulunan nikel ve mangan iyonları karbonat ve hidroksil ile önce zayıf bağ içeren bir yapıya dönüşürken yüksek sıcaklıkta tavlama sonrası yapı oksit formuna dönüşür. Bu mekanizma hidrotermal sentez ile sentezlenen diğer metal oksitler için de geçerlidir.

3.2.2. α -MnO₂ (MO)'nun Sentezi

MO için sentezi birlikte çöktürme yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Potasyum permanganat ve mangan (II) nitrat tetrahidrat sırasıyla 1:1.5 mol oranında 50 mL su içinde ayrı ayrı çözülmüştür. Potasyum permanganat çözeltisi manganaz nitrat çözeltisine yaklaşık 10 dakika içinde karıştırılarak ilave edilmiştir. Mor siyah katı süzildükten sonra, 60 °C'de kurutulmuş daha sonra ise gerçekleştirilen TGA sonucuna göre 400 °C, 500 °C tavlama sıcaklıklarında 2 saat boyunca tavlansmıştır. XRD sonucuna göre elde edildiği doğrulanan α -MnO₂ formu 400 °C'de 2 saat tavlama

sonucunda elde edilmiştir. Gerçekleştirilen sentez Eşitlik 3.5'te yer alan reaksiyon ile gerçekleşmektedir.



3.2.3. MnCo_2O_4 (MCO)'nun Hidrotermal Sentezi

MCO'nun hidrotermal sentez yöntemiyle Mangan (II) Nitrat Tetrahidrat ve Kobalt (II) Nitrat Hekzahidrat ve ürenin 1:2:2 oranında saf su içerisinde çözülmesiyle gerçekleştirilmiştir. Sadece üre ile gerçekleştirilen denemelere MCO-U kodu verilirken, ortama hidroksil dengeleyicisi olarak amonyum florür eklendiğinde denemeler MCO-UA olarak kodlanmıştır. Deneylerde kullanılan mol oranları Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Metal tuzlarının ve diğer katkıların, karışım çözeltisi 50 ml'lik Teflon kaplı bir reaktöre aktarılmış ve 100, 120, 140 °C'de 12 saat boyunca etüvde tutulmuştur. Hidrotermal reaktördeki çözelti oda sıcaklığına soğutulup, süzildükten sonra elde edilen mor renkli katı sırasıyla saf su, etanol ve saf su ile yıkanmıştır. 100 °C'de 4 saat kurutulduktan sonra 400 °C'de 2 saat tavlannmıştır.

Çizelge 3.3. MCO için Hidrotermal Sentez Koşulları

Deneme Kodu MnCo_2O_4	Üre Miktarı	Amonyum Florür Miktarı	Hidrotermal Reaksiyon Sıcaklığı
MCO-U1	2 mmol	-	100°C
MCO-UA1	2 mmol	2 mmol	100 °C
MCO-U2	2 mmol	-	120°C
MCO-UA2	2 mmol	2 mmol	120°C
MCO-U3	2 mmol	-	140°C
MCO-UA3	2 mmol	2 mmol	140°C

Optimizasyon çalışmaları sonucunda, SEM ve XRD dataları incelendiğinde ortama amonyum florür eklendiğinde belirgin bir kristal form oluşumu gerçekleşmemiştir. Bu nedenle çalışmalara üreli olan denemeler üzerinden devam edilmiştir.

3.2.4. NiCo_2O_4 (NCO)'nun Hidrotermal Sentezi

NiCo_2O_4 (NCO) 'nun hidrotermal sentez prosedürü: Nikel (II) Nitrat Hekzahidrat ve Kobalt (II) Nitrat Hekzahidrat ile üre sırasıyla 1:2:6 ve 1:2:15 oralarında saf su içinde çözülmüştür. Karışım çözeltisi 50 mL'lik Teflon kaplı bir reaktöre aktarılmış ve 100, 120, 140 °C'de 3, 6 saat boyunca etüvde tutulmuştur. Hidrotermal reaktördeki çözelti oda sıcaklığına soğutulup, süzildükten sonra elde edilen mor renkli katı sırasıyla saf su, etanol ve saf su ile yıkanmıştır. 100 °C'de 4 saat

kurutulduktan sonra 350 °C'de 2 saat tavlannmıştır. NCO için hidrotermal sentez optimizasyon prosedürü Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.4. NCO için Hidrotermal Sentez Koşulları

Deneme Kodu NiCo ₂ O ₄	Üre	Hidrotermal Sıcaklık	Hidrotermal Süre
NCO-U1	6 mmol	120°C	3 saat
NCO-U2	6 mmol	120°C	6 saat
NCO-U3	6 mmol	150°C	3 saat
NCO-U4	6 mmol	150°C	6 saat
NCO-U5	6 mmol	180°C	3 saat
NCO-U6	6 mmol	180°C	6 saat
NCO-U7	15 mmol	120°C	3 saat
NCO-U8	15 mmol	150°C	3 saat
NCO-U9	15 mmol	150°C	6 saat
NCO-U10	15 mmol	180°C	3 saat
NCO-U11	15 mmol	180°C	6 saat

3.3. Karakterizasyon Çalışmaları

Sentezlenen tüm metal oksit numunelerinin bileşimleri Cu-K α radyasyonu kullanan voltaj çalışma aralığı: 20-50 kV, akım çalışma aralığı: 5-60 mA ve dalga boyu 1.54 Å olan bir X-ışını difraktometresi (XRD) (PANalytical EMPYREAN) ile ölçülmüştür. Numunelerinin yüzey morfolojisi ve homojenliği FEI Quanta 650SEM ile SEM cihazı ile incelenmiştir. Metal oksitlerin termal davranışları termogravimetrik ve diferansiyel termal analiz (TGA /DTG) verileri bir Termal Analiz cihazı (Mettler Toledo TGA 3+) ile 15 °C/dk ısıtma hızı ile kaydedilmiştir. Metal oksitlerde ki metallerin değerlik durumları, Al K α radyasyonu ile X-ışını fotoelektron spektrofotometresi (XPS, Specs-Flex) ile incelenmiştir. N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi, Brunauer-Emmett-Teller (BET) analizi ve BJH metoduyla (Model-NOVATouch, Quantachrome) cihazı kullanılarak 77 K'de örneklerin spesifik yüzey alanını ve gözenek boyutu dağılımını belirlenmiştir.

3.4. Elektrot Hazırlama Metodu

3.4.1. Nikel Köpük Temizleme Prosesi

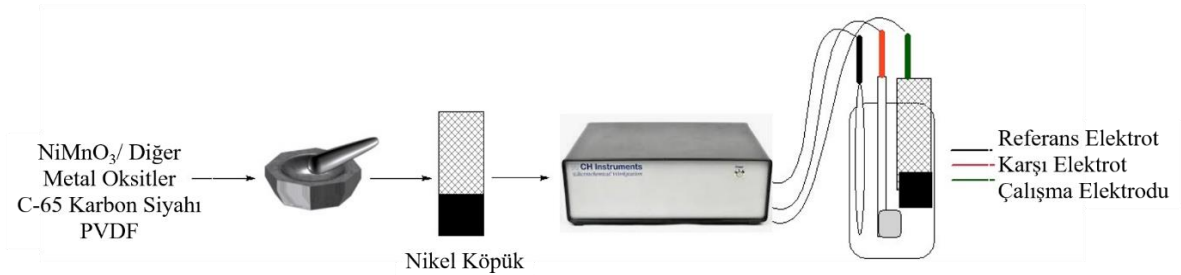
1x3 cm² kesilen nikel köpükler, üzerindeki oksit tabakasının temizlenmesi için sırasıyla 3M HCl, saf su, etanol, saf sudan geçirilir daha sonra 80 °C’de 6 saat kurutulmuştur (Yan vd., 2014).

3.4.2. Pozitif Elektrot Materyali Hazırlama Metodu

0:1, 1:0, 1:1, 1:3 ve 1:7 oranında hazırlanan NiMnO₃ ve diğer metal oksit karışımlarının oranı, toplam kütlede %80 aktif madde, %10 karbon siyahı ve bir miktar NMP içerisinde çözülmüş %10 PVDF, homojen hale getirilerek hazırlanmıştır. Elektrot hazırlanırken, toz numuneler öncelikle agat havanda yaklaşık 5 dakika karıştırılmıştır daha sonra PVDF- NMP çözeltisinden üzerine %10 olacak şekilde ilave edilmiştir. Elde edilen karışım 15 dakika ultrasonik banyoda daha sonra ise 2 dakika vorteks ile karıştırılmış homojen bir karışım elde edilmiştir. Hazırlanan karışımlar, 1x1 cm²’lik alanda nikel köpük üzerine otomatik pipet yardımıyla eklenmiş sonra 80 °C’de 6 saat kurutulmuştur. Elektrotlar hazırlanırken nikel köpük üzerine yaklaşık 3.5 ile 5 mg arasında yüklenmiş olup, hesaplamalar %80 aktif materyal üzerinden gerçekleştirilmiştir.

3.5. Elektrokimyasal Ölçümler

Örneklerin elektrokimyasal performansı, 6 M KOH çözeltisi içinde üç elektrot kullanılarak CHI660D potansiyostat üzerinde Döngüsel voltametri (CV), Kronopotansiyometri (CP) ve Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) ile ölçülmüştür. Ag/AgCl referans elektrot ve platin elektrot karşı elektrot olarak kullanılmıştır. Şekil 3.3’te elektrokimyasal ölçümlerde kullanılmak üzere hazırlanan üç elektrotlu sistemin şematik gösterimi verilmiştir.



3.5.1. Döngüsel Voltametri Analizi

Üç elektrotlu bir sistemde elektrotlarının elektrokimyasal özellikleri 6 M KOH elektroliti içinde incelenmiştir. CV analizi, 5-100 mV/s arasında çeşitli tarama hızlarında 0,0 ile 0,45 V (Ag/AgCl'ye karşı) potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir. Alınan tüm örneklerle ait grafikler kütle düzeltmesi yapılarak akım yoğunluğuna göre düzenlenmiştir. Elektrotların CV ölçümlerine göre 10 mV/s tarama hızında alınan spesifik kapasitans değerleri (F/g) cinsinden Eşitlik 3.6 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$Cp = \frac{A}{m.k.(V2-V1)} \quad (3.6)$$

A: CV eğrisinin integrali

m: Aktif maddenin kütlesi (g)

k: Tarama hızı V/s

V2-V1 (ΔV): Çalışma potansiyel aralığı (V)

3.5.2. Elektrokimyasal İmpedans Analizi

Elektrokimyasal empedans spektroskopisinin (EIS) Nyquist grafiği, hazırlanan NiMnO₃ ve diğer metal oksitler ile karışımdan hazırlanan elektrotunun ara yüzey yük taşıma dinamiklerini incelemek için üç elektrot konfigürasyonunda gerçekleştirilmiştir. Analiz, oda sıcaklığında 10⁻¹-10⁴ Hz frekans aralığında 5mV genlikli bir AC sinyali uygulanan şarj potansiyelinde ölçümler alınmıştır.

3.5.3. Kronopotansiyometri (CP) Analizi

0,5, 1, 2, 5, 10 A/g gibi akım yoğunlukları kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalarda elektrotların şarj- deşarj eğrileri elde edilmiştir. Analiz yönteminde zamanla potansiyel değişimi kontrol edilir. Elde edilen eğrilerden elektrotların spesifik kapasitans değerleri Eşitlik 3.7'de verilen denklem üzerinden hesaplanmıştır.

$$Cs = \frac{I.\Delta t}{m.\Delta V} \quad (3.7)$$

Eşitlik 3.7'de verilen;

Cs: Spesifik kapasitans,

I/m: Akım yoğunluğu,

Δt: Deşarj süresi,

ΔV: Çalışma potansiyel aralığını ifade etmektedir.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu tez kapsamında elde edilen NMO, NCO, MCO ikili metal oksitleri, hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenirken sadece MO tekli metal oksit olarak kimyasal birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenmiştir. Gerçekleştirilen çalışmalar 3 ana başlık altında açıklanacaktır.

- 1) Sentezlenen metal oksitlerin, morfoloji ve kristal yapı analizleri ile karakterizasyonu
- 2) Sentezlenen metal oksitlerin, elektrokimyasal analizler ile performansı
- 3) En iyi elektrokimyasal sonuçlara sahip olan metal oksit denemesinin NMO ile birlikte farklı oranlarda hazırlanan elektrotlarının elektrokimyasal analizleri

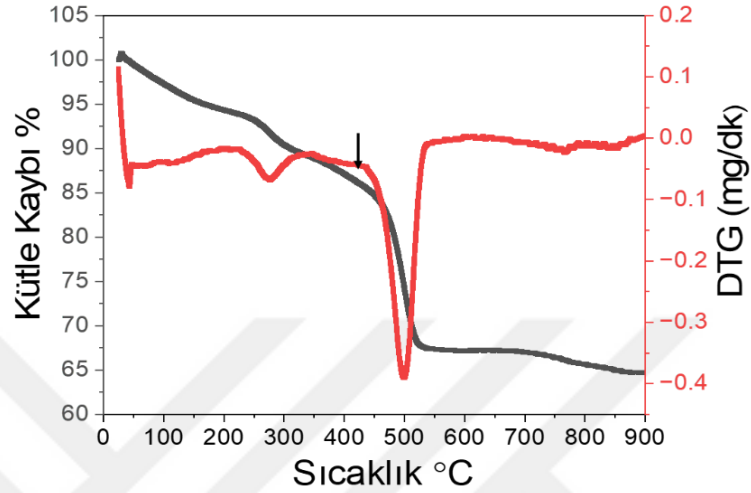
Elde edilen tüm metal oksitler için optimizasyon çalışmaları için SEM, XRD, BET-BJH, XPS, TGA-DTG analizlerinden yararlanılmıştır. Tekli ve ikili metal oksitler için elektrokimyasal analizler gerçekleştirilmiştir. Ana aktif metal oksit NMO olarak seçilmiş olup, diğer metal oksitler, aktif metal oksite 0:1, 1:0, 1:1, 1:3 ve 1:7 oranında karıştırılarak nikel köpük akım toplayıcısı üzerinde süperkapasitörün pozitif elektrodu olarak hazırlanmıştır. Üç elektrotlu elektrokimyasal sistem kurularak ölçümler alınıp uygun oranda hazırlanan elektrodun seçimi yapılmıştır.

4.1. Metal Oksitlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

NMO, MO, NCO, MCO metal oksitlerinin sentez optimizasyonu ve karakterizasyon sonuçları bu bölümde incelenecektir. TGA-DTG analizi ile metal oksitlerin, oksidasyon sıcaklıkları belirlendikten sonra metal oksitlerin tavlama sıcaklıkları belirlenmiştir. Kristal yapının değişimi SEM analizi ve XRD analiziyle incelenmiştir. Sentez koşullarına bağlı olarak değişen gözenek boyutu, BET-BJH analizi ile incelenmiştir. Metal oksitlerin, element bileşimi ve elementlerin oksidasyon durumlarını anlamak için XPS analizi gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar sırasıyla TGA-DTG, SEM, XRD, BET ve XPS grafikleriyle açıklanacaktır.

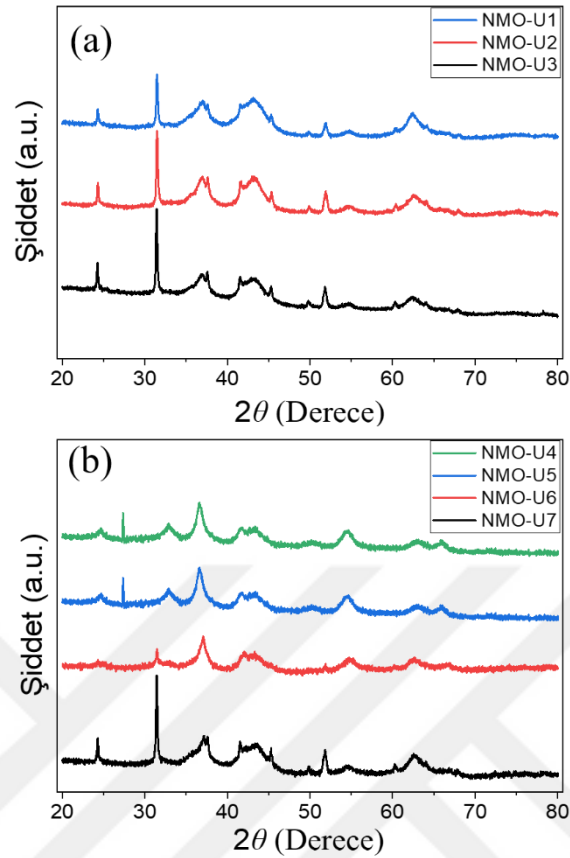
4.1.1. NMO'nun Sentezi Optimizasyonu ve Karakterizasyonu

NMO-U1, U2, U3 denemeleri farklı üre mol oranlarında 160 °C'de 3 saat, aynı mol oranında gerçekleştirilen NMO-U4, U5, U6, U7 denemelerinde sadece hidrotermal sentez süresinde değişiklik yapılmıştır. 160 °C 6 saat olarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.1'de NMO numunesinin tavlamasız haline yapılan TGA-DTG analizi verilmiştir.



Şekil 4.1. Tavlamasız NMO metal oksidinin TGA-DTG analiz diyagramı

TGA- DTG analizi, malzemenin termal kararlılığı, yapıda meydana gelen ayrışma mekanizmaları ve bileşenlerin bozulma sıcaklıklarını anlamak için yapılmaktadır. Şekil 4.1'de verilen TGA-DTG analizine göre ok ile gösterilen sıcaklık yaklaşık olarak 420 °C civarındadır. En yüksek kütle kaybı ise 500 °C'de gerçekleşmiştir. Daha sonra NMO metal oksidi direk nikel köpük veya karbon fiber kağıt üzerinde biriktirilmek istenirse yüksek sıcaklıkların bu altlıklara zarar verme olasılığı da göz önüne alınarak sıcaklık Aralığı 400-450 °C olacak şekilde tercih edilmiştir. Yaklaşık 200 °C'ye kadar yüzeyde tutulan suyun uzaklaşması sebebiyle meydana gelen kütle kaybı görülmektedir. 200-500 °C arasında reaksiyon ile oluşan hidroksil ve karbonat iyonlarının uzaklaşması ile en yüksek kütle kaybı meydana gelmiştir. 500 °C sonrasında ise metal oksit yapısı kararlı oksitleri olan NiO ve MnO₂ ye dönüşerek kütle kaybının sabit olduğu termal olarak kararlı yapıları oluşturmaktadır. NMO-U1-U7 denemeleri için XRD dataları Şekil 4.2 'de verilmiştir.



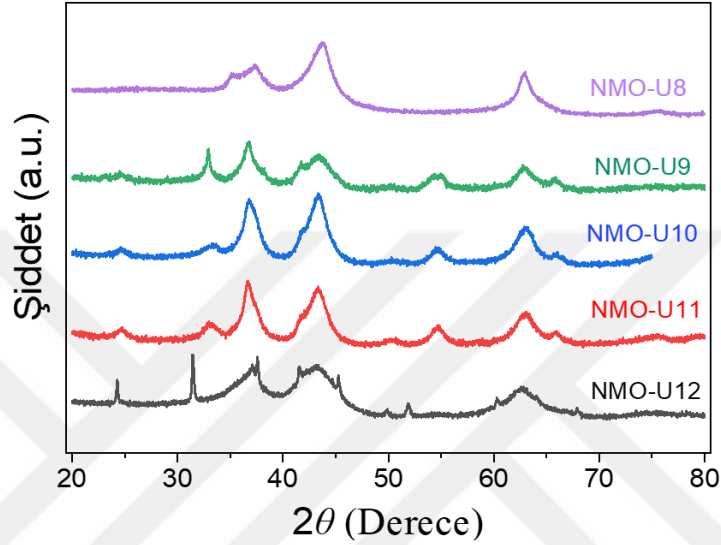
Şekil 4.2. a) NMO U1-U2-U3 b) U4-U5-U6-U7 denemelerine ait XRD pikleri

Üre miktarı arttıkça farklı oksit yapılarının da oluştuğu görülmüştür. Şekil 4.2 a) ve b) grafiklerini kıyasladığımızda sürenin etkisiyle kristal formunda değişiklikler oluştuğu görülmektedir. NMO-U4 ve NMO-U5'te yer alan 28° civarındaki pik mangan karbonata aittir, tam olarak oksit formuna dönüşüm gerçekleşmemiştir. Bu nedenle, oda sıcaklığında hazırlanan çözelti pH'ı 5 iken ortama dışardan ek olarak hidroksil sağlayıcısı olarak amonyak ilavesi ile pH 8'e çekilmiştir. Bu pH değeri, Eşitlik 4.1'deki $Mn(OH)_2$ ve $Ni(OH)_2$ çözünürlük sabitleri ve kullanılan derişimler dikkate alınarak tersine hesaplama yapılmıştır.



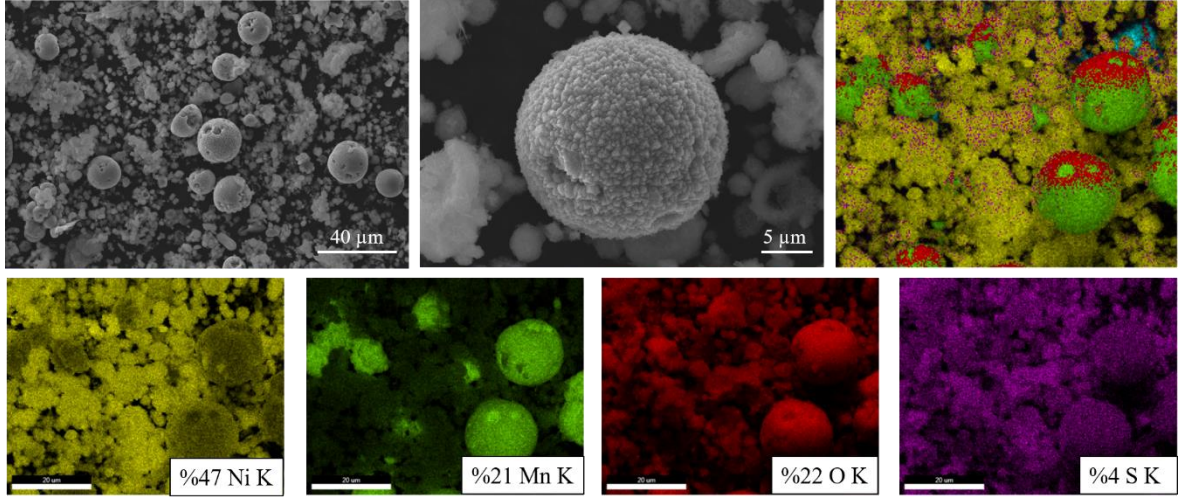
Eşitlik 4.1 ve 4.2'den pH hesaplaması yapıldığında, Mn için pH değeri 8,38 olmalıyken, Ni için bu değer 7,12 olarak hesaplanmıştır. Ortamda yarışmalı bir reaksiyon olması ve pH'ların birbirine çok yakın olması dikkate alındığında ikinci faz olarak nikel hidroksit oluşumu kaçınılmazdır.

Böylece nikel ve mangan oksitin oluşması için gerekli olan pH değerine, yüksek sıcaklık öncesi ulaşılacak amaçlanmıştır, başka bir deyişle ortama amonyağın fazlası ilave edilmiştir.



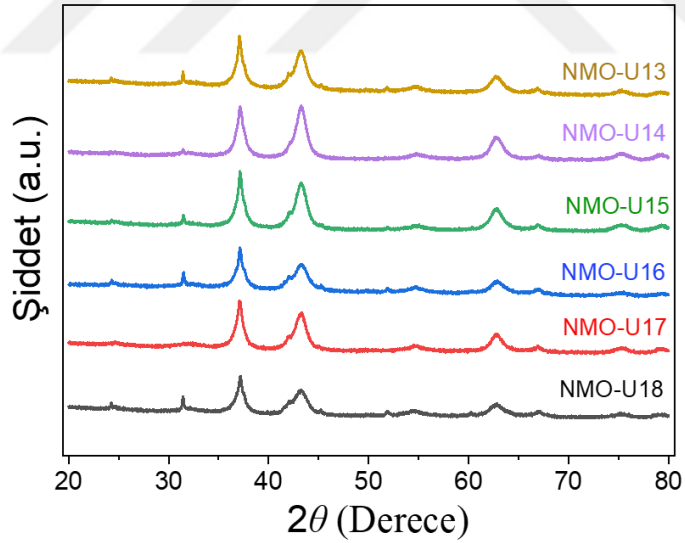
Şekil 4.3. NMO U8, U9, U10, U11, U12 XRD dataları

Şekil 4.3'te verilen çalışma serisinde 1 mmol üre kullanılan NMO-U8'de NiMnO_3 'ün 100'lük pik olan 33° civarında ayrılma görülmemiştir. Bu nedenle pH ayarı yapılmadan ya da yapılarak 1 mmol ile çalışmak uygun olmayacağı değerlendirilmiş ve çalışmalar bu yönde sürdürülmüştür. NMO-U12 de ise diğerlerinden farklı olarak daha düşük sıcaklık olan 120°C çalışılmıştır ancak bu proseste de piklerde tam ayrım gözlenememiştir. Bu nedenle bundan sonraki çalışmalarda, hidrotermal sentez sıcaklığı 160°C olarak belirlenmiştir. NMO U9 ile U10 arasındaki fark ise hidrotermal sentezin süresi farklılığıdır, sırasıyla 6 saat ve 10 olarak gerçekleştirilen bu prosesler karşılaştırıldığında 10 saat sonunda, NMO-U10'un XRD datalarında piklerin üst üste bindiği görülmektedir. **Bu nedenle çalışmanın devamında hidrotermal sıcaklık olarak 160°C , süre olarak ise 6 saat optimum parametreler olarak belirlenmiştir.** NMO-U11 prosesi literatürde yer alan NiMnO_3 piki ile benzerlik göstermektedir. Bu nedenle SEM ve Mapping yüzey karakterizasyonu yapılmıştır yüzey görüntüleri Şekil 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.4. NMO-U11 (sırasıyla x2000 ve x10000 büyütme) SEM görüntüleri ile Mapping görüntüleri

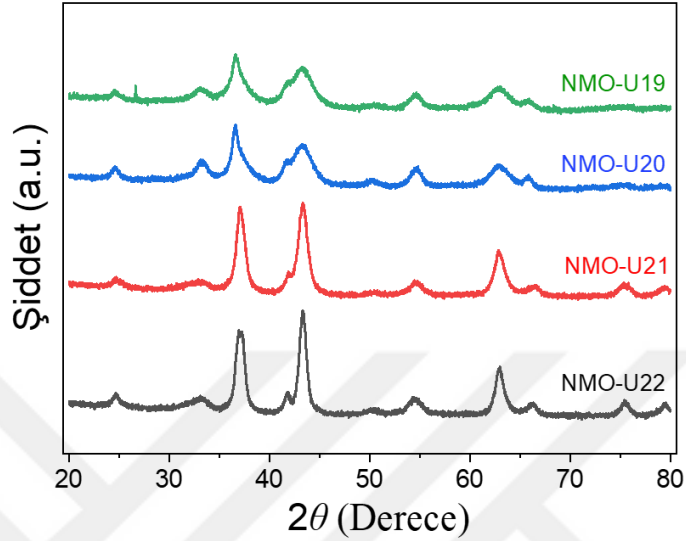
Şekil 4.4'te yer alan SEM görüntülerinde küresel NiMnO_3 formunun yanı sıra NiO formunun da oluştuğu görülmüştür. Mapping sonucunda ise, hidrotermal sentez için metallerin sülfat tuzları kullanılmasından kaynaklı kükürt kalıntısı tespit edilmiştir. Bu nedenle yapılacak olan çalışmalara metallerin nitrat tuzları ile devam edilmiştir. Şekil 4.5'te sırasıyla NMO-U13, U14, U15, U16, U17 için yapılan XRD analiz sonuçları yer almaktadır.



Şekil 4.5. NMO-U13, U14, U15, U16, U17, U18 XRD dataları

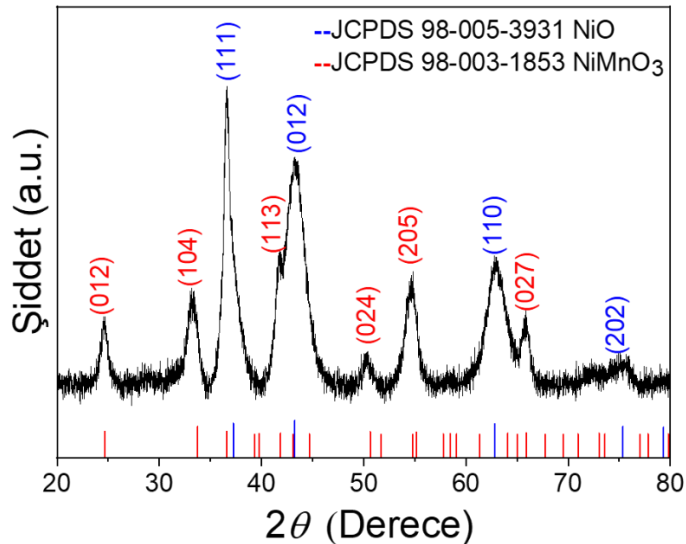
Nikel ve manganın nitrat tuzları ile yapılan çalışmalarda, sülfat tuzları için belirlenen üre miktarlarının yanı sıra sırasıyla 2, 2.5, 3, 4.5, 6 mmol olacak şekilde üre miktarı optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.5'te sırasıyla NMO-U13, U14, U15, U16, U17 için yapılan XRD dataları yer almaktadır. NMO-U17 ve U18 de sülfatlı olan çalışmada tavlama süresinin kıyaslanması için denenmiştir. Şekil 4.5'te yer alan XRD dataları incelendiğinde NiMnO_3 için literatürde 33° civarında çıkması beklenen 100° lük ana pik NMO-U17 haricinde görülmemiştir. Bu nedenle denenmiş olan

üre miktarları uygun değildir. Nitrat tuzu ile yapılan çalışmalarda da optimum üre miktarı 6 mmol olarak belirlenmiştir. NMO-U19 ve U20 denemelerinde tavlama sıcaklığı 450 °C olarak belirlenirken tavlama süresi sırasıyla 2 ve 4 saat olarak ayarlanmıştır. Aynı parametreler sülfat tuzu ile yapılan çalışma için NMO-U21 ve NMO-U22 olarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.6. NMO-U19, U20, U21, U22 XRD dataları

Nitrat tuzları ile üretilen NMO- U19 ve U20 numuneleri ve sülfat tuzları ile üretilen NMO- U21, U22 için XRD dataları kendi içerisinde kıyaslanırsa tavlama süresi arttırıldığında piklerin şiddetinin belirgin bir şekilde bir artış sergilemediği görülmüştür.

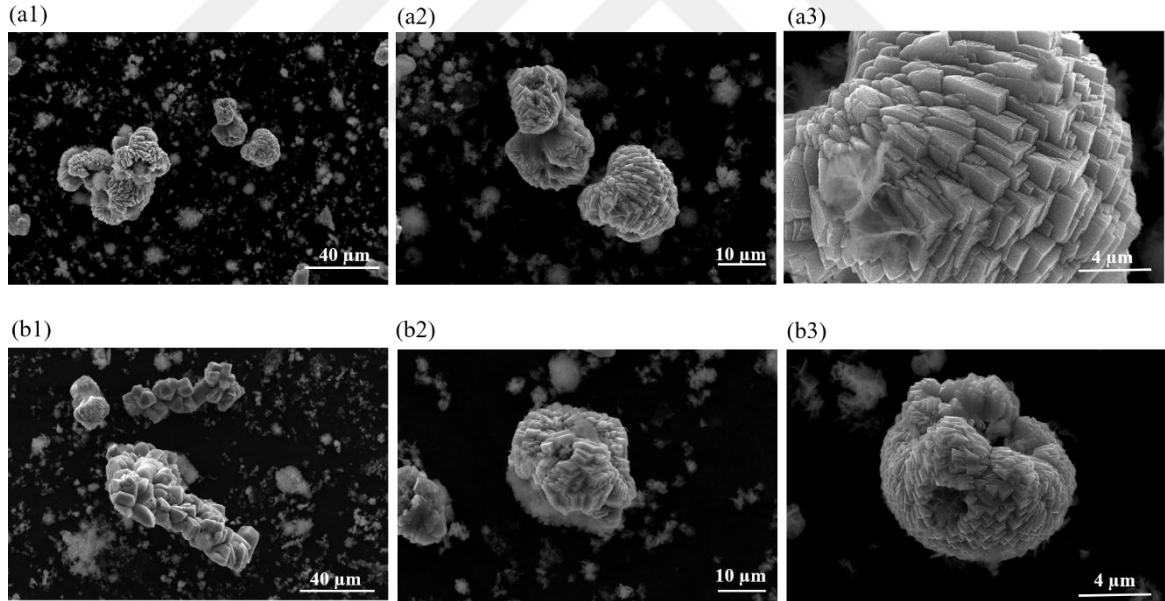


Şekil 4.7. NMO-U22'nin NiMnO_3 ve NiO formu için JCPDS kartı ile kıyaslamalı XRD datası

NMO-U22 için 24,6°, 33,12°, 36,6°, 41,6°, 43,3°, 50,2°, 54,6°, 62,9°, 65,8° ve 75,5° de elde edilen piklerde sırasıyla (012), (104), (2-10), (113), (024), (205), (110), (027), (021) ve (202) ile indekslenmiştir. XRD çalışmaları hidrotermal olarak sentezlenen NMO-U22' nin (JCDD No. 98-003-1853) R-3 uzay grubuna benzer hekzagonal kristal yapısını desteklemektedir. Verilen kart dikkate alındığında NMO'nun ilmenit yapısına benzer yapıda olduğu görülmüştür. Ayrıca, yapıda sadece NMO (JCPDS No. 75-2089) fazı değil ayrıca NiO (JCPDS No. 98-005-3931) fazı da bulunmaktadır. NMO-U20 için ortalama kristal boyutu ise Scherrer denkleminde Eşitlik 4.3 ile hesaplanmıştır.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.3)$$

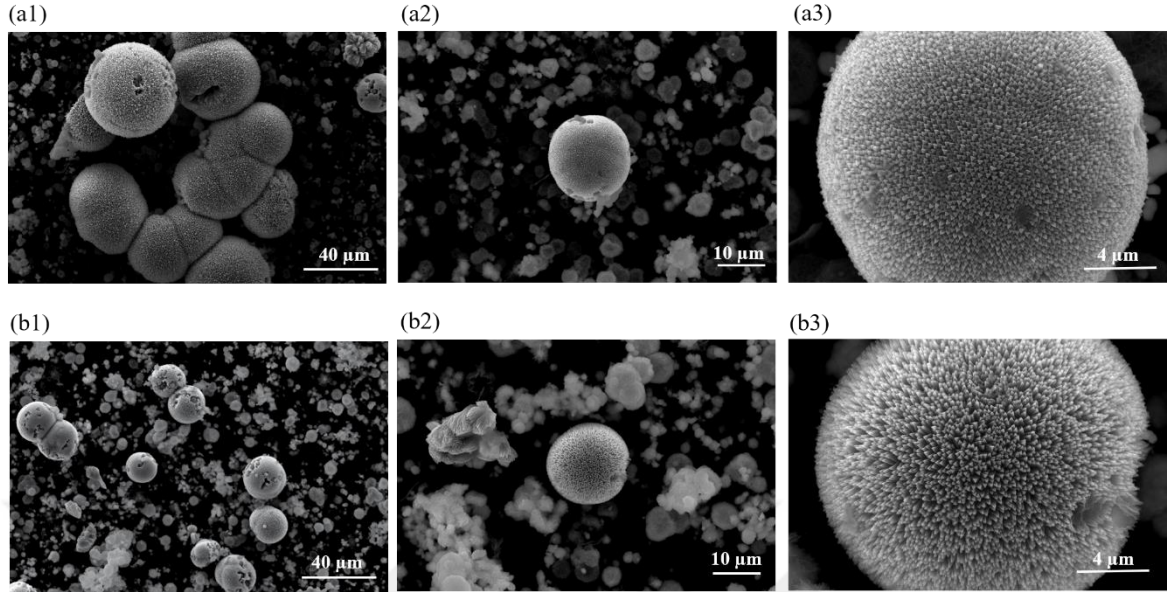
Burada D nanometre cinsinden kristalin boyutu ve K tipik değeri 0,9 olan Scherrer sabitidir. λ Cu-K α radyasyonunun dalga boyu (0.15406 nm), θ her pik için mevcut kırınım açısı ve β radyan cinsinden her pikin ortaya çıkan yarı genişliğidir. Eşitlik 4.3'te verilen Scherrer denklemine göre, NiMnO₃'ün ortalama kristalin boyutu yaklaşık 7,15 nm olarak hesaplanmıştır. NMO-U19, U20 için SEM görüntüleri Şekil 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.8. NMO-U19'a ait farklı büyütme ölçeklerindeki SEM görüntüleri a1) (x2000), a2) (x5000), a3)(x20000), NMO-U20'ye ait farklı büyütme ölçeklerindeki SEM görüntüleri

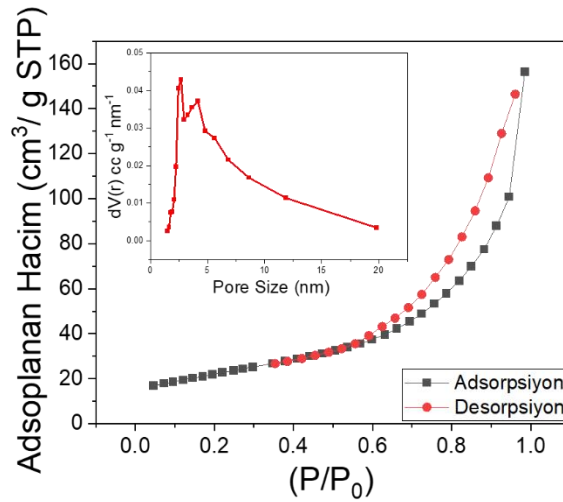
Nitrat tuzu ile gerçekleştirilen sentezlerde, böğürtlene benzeyen şekilde tam yuvarlak form oluşturmeyen yapıların oluştuğu görülmektedir. Şekil 4.8'de NMO-U19 ve NMO-U20 numunesi arasında ki tek fark tavlama süresidir, tavlama süresi arttıkça, daha küçük kristal boyuta sahip metal oksitler üretildiği tespit edilmiştir. Şekil 4.9'da ise farklı büyütme ölçeklerinde sülfat tuzu ile gerçekleştirilmiş NMO-U21 ve NMO-U22 denemelerine ait SEM görüntüleri verilmiştir. Sentez koşulları aynı, tavlama süresi farklı olan NiMnO₃ formu için, a1, a2, a3' te yer alan şekillerde yapısal

olarak küresel formlu üçgen prizma içerikli yapı öbek halinde görülmektedir. Tavlama süresi 4 saat olduğunda öbeklerin ayrıldığı ancak küresel formun değişmediği görülmektedir.



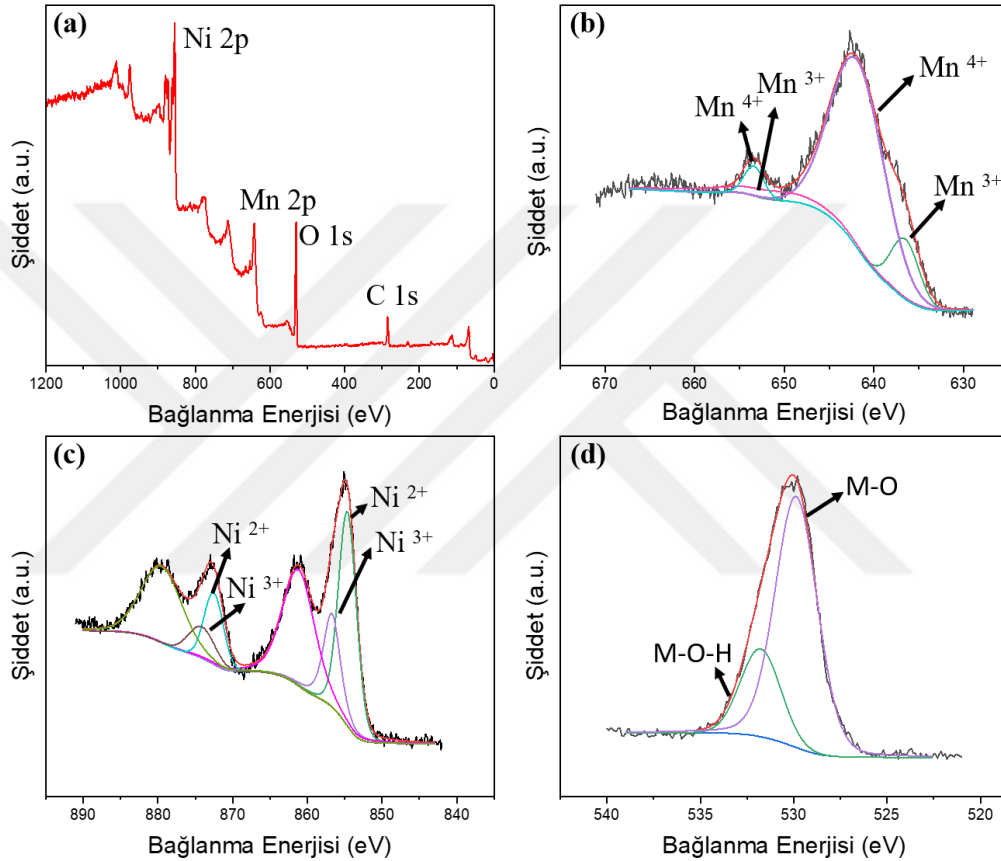
Şekil 4.9. NMO-U21'e a1)(x 2.000), a2) (x 5.000), a3) (x 20.000) SEM görüntüleri NMO-U22'ye ait b1) (x 2.000), b2) (x 5.000), b3)(x 20.000) SEM görüntüleri

Süperkapasitör elektrot malzemeleri çalışmalarına, metallerin sülfat tuzlarıyla birlikte 6 mmol üre kullanılarak 160 °C'de 6 saat hidrotermal sentez sonrası ve 450 °C'de 4 saat tutularak hazırlanan NMO-U22 ile devam edilmesine karar verilmiştir. Diğer karakterizasyon analizlerinden BET ve XPS analizi NMO-U22 için yapılmıştır. Şekil 4.10'da NMO-U22'ye ait BET analizi yer almaktadır.



Şekil 4.10. NMO-U22 Adsorpsiyon- Desorpsiyon izotermi

BET ve BJH analizi, fiziksel adsorpsiyon izoterm verilerinden yüzey alan belirlenmesi amacıyla kullanılmaktadır. NMO-U22 için adsorpsiyon değerinin tüm bağıl basınç aralığı boyunca sürekli olarak yükseldiği H3 tipi bir histeresis döngüsü sergilemiştir ve bu da büyük partiküller arası boşlukların yoğunlaşması sebebiyle ortaya çıkmaktadır. BET analizi sonucu elde edilen adsorpsiyon desorpsiyon izotermi elde edilen yüzey alanı $103.491 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dır. Gözenek yarıçapı ise 2.67 nm olarak tespit edilmiştir. NMO-U22'nin elementel bileşimini ve kimyasal değerliğini belirlemek için XPS analizi kullanılmıştır. NMO'nun C 1s, O 1s, Ni 2p ve Mn 2p pikleri Şekil 4.11'de gösterilmiştir

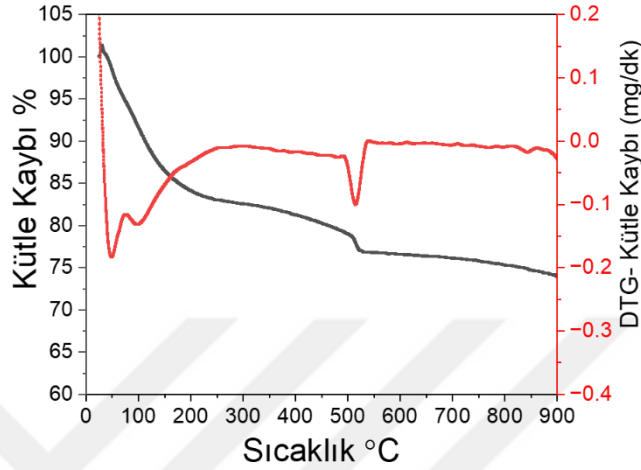


Şekil 4.11. NMO-U22 XPS analizi a) Araştırma spektrumu, b) Mn 2p, c) Ni 2p ve d) O 1s

Ni 2p_{3/2} ve Ni 2p_{1/2} spin-yörünge çiftleri sırasıyla 854,9 eV ve 872,7 eV'da gözlenen pikler ile uyumludur. Mn 2p_{3/2} ve Mn 2p_{1/2} spin-yörünge çiftleri için pikler sırasıyla 642,5 eV ve 653,6 eV'da gözlenmiştir. O1 spektrumunda, metal-oksijen bağlarına ve su moleküllerindeki hidroksil gruplarına atfedilen pikler sırasıyla 530,2 eV ve 531,8 eV'da gözlenmiştir.

4.1.2. MO'nun Sentezi Optimizasyonu ve Karakterizasyonu

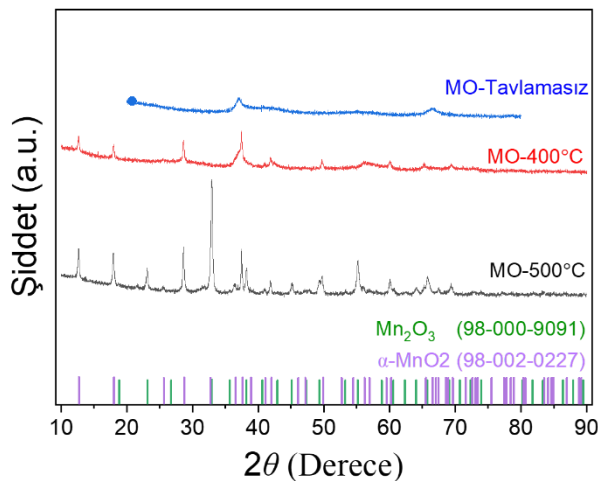
MO, tekli metal oksit olduğu için kolay bir yöntem olan birlikte çöktürme yöntemi ile elde edilmiştir. Uygun tavlama sıcaklığının belirlenmesi için, tavlama sonrası halinin TGA-DTG analizi gerçekleştirilmiştir ve elde edilen sonuç Şekil 4.12'de verilmiştir. Tavlama öncesi ve sonrasında alınan XRD dataları JCPDS kartları ile birlikte Şekil 4.12'de verilmiştir



Şekil 4.12. Tavlama sonrası MO için TGA-DTG eğrileri

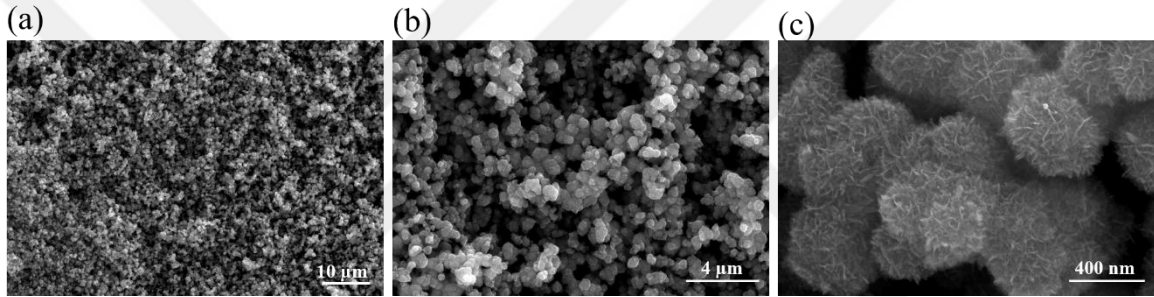
Bu analiz sonrasında, tavlama sonrası olan MO'nun 400°C ve 500 °C'de tavlama karar verilmiştir.

MnO₂ için elde edilen TGA ve DTG eğrilerine göre 200 °C'nin altında ortamda bulunan nemin uzaklaştırılmasına karşılık gelen bir pikin oluştuğu ve 500 °C'den sonra ortamda MnO₂ formunun yanı sıra Mn₂O₃ formunun da oluştuğu ifade edilebilir. Bu durum Şekil 4.13'te verilen XRD dataları ile de desteklenmiştir.

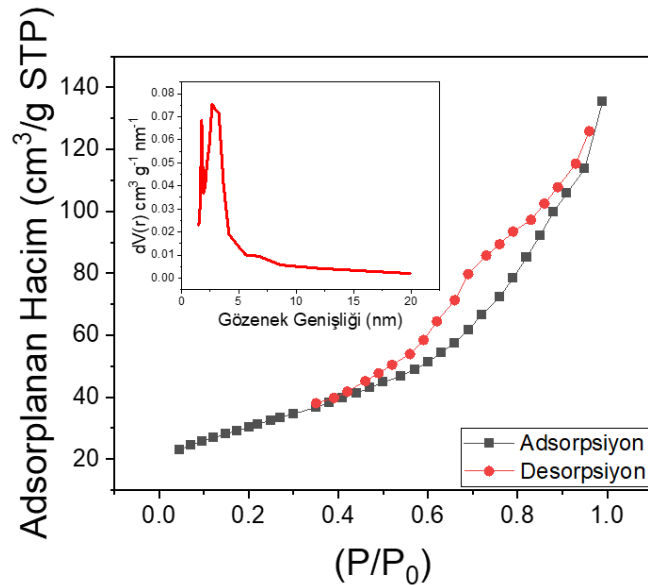


Şekil 4.13. MO için tavlama sonrası, 400 °C ve 500 °C'de tavlama sonrası XRD datası

Şekil 4.13'e göre tavlamasız MO amorf bir yapıdadır. 400 °C'de tavlama sonrası ise mangan oksitin α -MnO₂ formundaki kristal yapısının oluştuğu (JCPDS 98-002-0227) ile karşılaştırıldığında görülmektedir. 500 °C'de ise α -MnO₂ formunun yanında ikinci bir faz olarak Mn₂O₃ formu oluştuğu (JCPDS 98-000-9091) ile karşılaştırıldığında görülmektedir. MO-400 °C için 12,64°, 17,96°, 28,60°, 37,38°, 41,93°, 49,69°, 56,55°, 60,01°, 65,21°, 69,33°, 72,90° ve 80,09°'de gözlenen yansımalar sırasıyla (110), (020), (130), (211), (240), (031), (141), (051), (620), (251) ve (541) ile indekslenmiştir. XRD çalışmaları, birlikte çökeltme yöntemi ile sentezlenen MO'nun I 4/m' ye benzer bir tetragonal kristal yapı (JCPDS No. 98-002-0227) ortaya koyduğunu göstermektedir. Eşitlik 4.1'e göre, MO-400 °C ortalama kristal boyutu yaklaşık 176,1 nm olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.14'te MO-400 °C'ye ait SEM görüntüleri yer almaktadır. SEM görüntülerinde homojen yığın halinde çiçek formu α -MnO₂ görülmektedir.

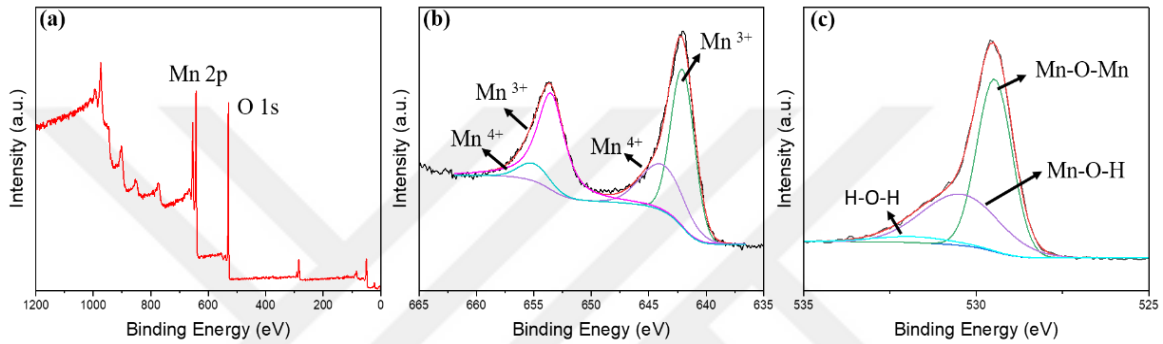


Şekil 4.14. MO-400 °C'ye ait a) (x5.000), b) (x20.000), c) (x200.000) SEM görüntüleri



Şekil 4.15. MO-400 °C Adsorpsiyon- desorpsiyon izotermi

Şekil 4.15'te MO nano tabakaları için N₂ adsorpsiyon izotermi ve gözenek boyutu dağılımı verilmiştir. İzoterm, 0,5-1,0 bağıl basınç (P/P₀) aralığında bir histerezis döngüsünün profiline göre tip IV olarak sınıflandırılabilir. Bu, MnO₂ nano tabakasının tipik bir mezogözenekli yapıya sahip olduğunu ortaya koymaktadır ki bu da BJH gözenek boyutu dağılımı verilerinden de doğrulanmaktadır. Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ile elde edilen yüzey alanı 128,709 m²/g'dır. Gözenek yarıçapı ise 2,67 nm olarak tespit edilmiştir. Mezogözenekli MO nanotabaka dizileri, yığılma sorununu etkili bir şekilde çözebilen böylece etkili yüzey alanını artıran ve ayrıca elektrolitin mevcut her yüzeye ulaşması için kolay yollar sunarak yüksek elektrokimyasal kapasite sağlayan çok sayıda açık yapıya sahiptir. Şekil 4.16'da MO-400°C için XPS dataları yer almaktadır.



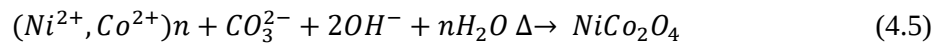
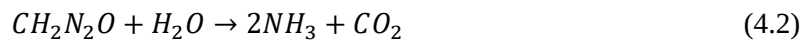
Şekil 4.16. MO-400°C XPS spektrumları a) araştırma çizgileri, b) Mn 2p, (c) O 1s.

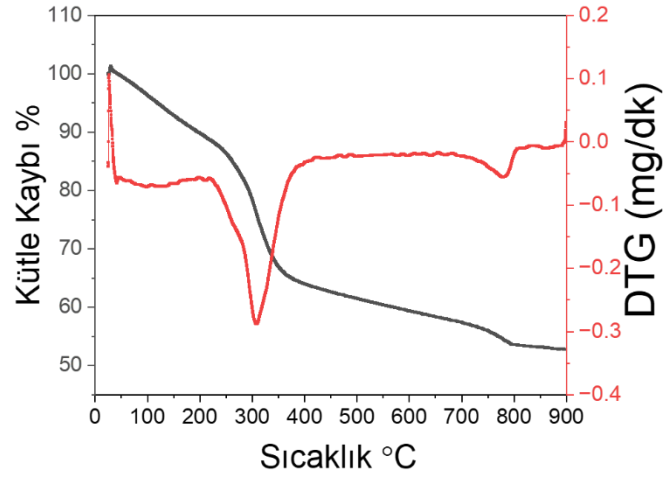
Şekil 4.16'da gösterildiği gibi, sırasıyla Mn 2p_{3/2} ve Mn 2p_{1/2} spin-yörünge çiftlerine karşılık gelen 653,7 eV ve 642,2 eV'da yer alan pikler tanımlanmıştır. Ek olarak, O 1s spektrumunda 529,5 eV, 530,8 eV ve 531,7 eV'da üç pik gözlenmiştir, bu pikler literatür ile uyumludur (Briggs, 2005).

4.1.3. NCO'nun Sentez Optimizasyonu ve Karakterizasyonu

NCO'nun optimizasyon çalışmasında öncelikle üre miktarı 6 mmol olarak sabit tutularak hidrotermal reaksiyon sıcaklığı 120 °C, 150 °C ve 180 °C'de hidrotermal sentez süresi ise 3 ve 6 saat olacak şekilde denenmiştir. Daha sonra aynı parametreler üre miktarı 15 mmol'a artırılarak denemeler gerçekleştirilmiştir.

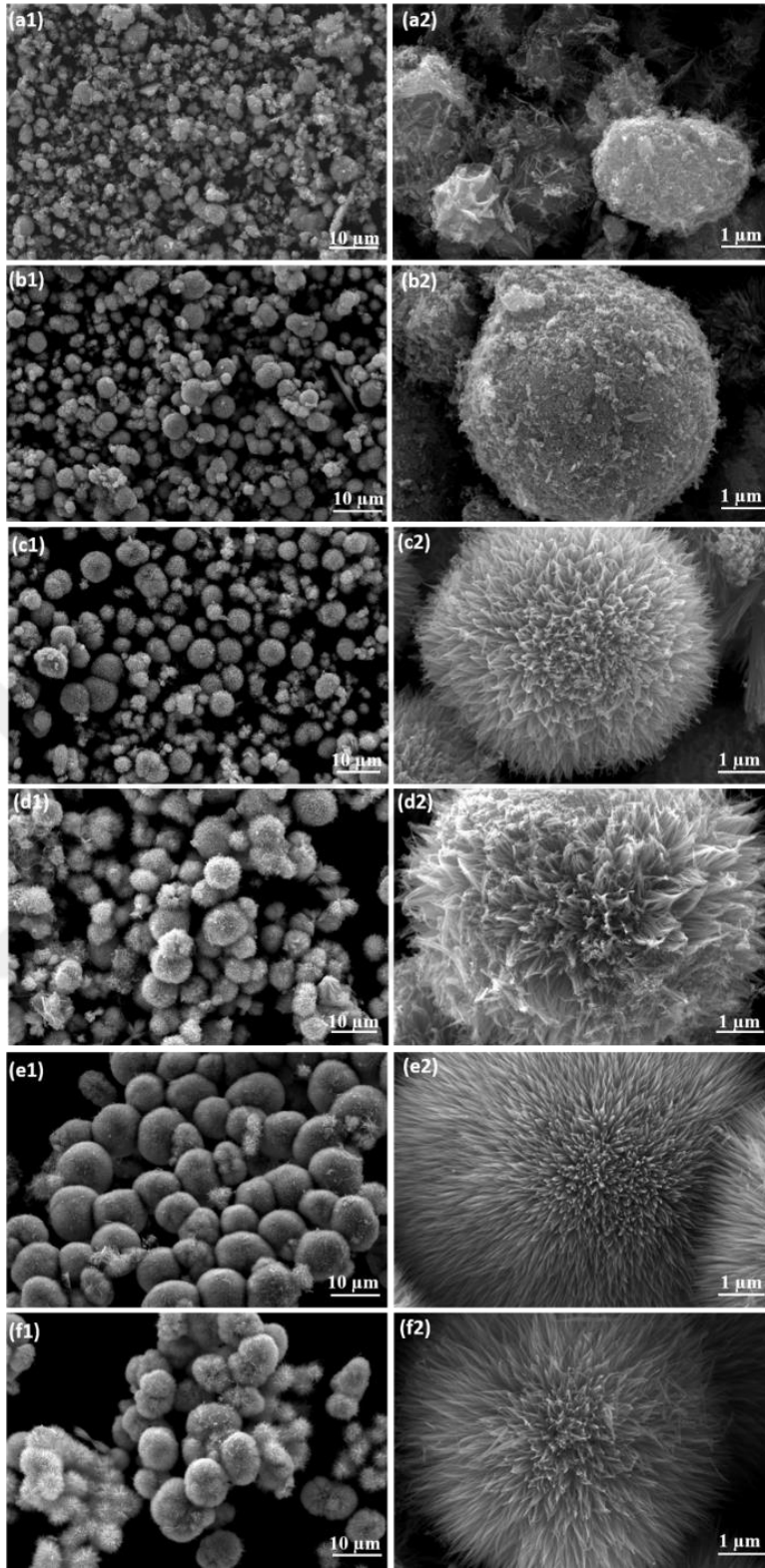
Gerçekleştirilen hidrotermal sentez sırasında gerçekleşen reaksiyonlar Eşitlik 4.2 – 4.5'te verilmiştir.





Şekil 4.17. Tavlamasız NCO numunesi TGA-DTA eğrisi

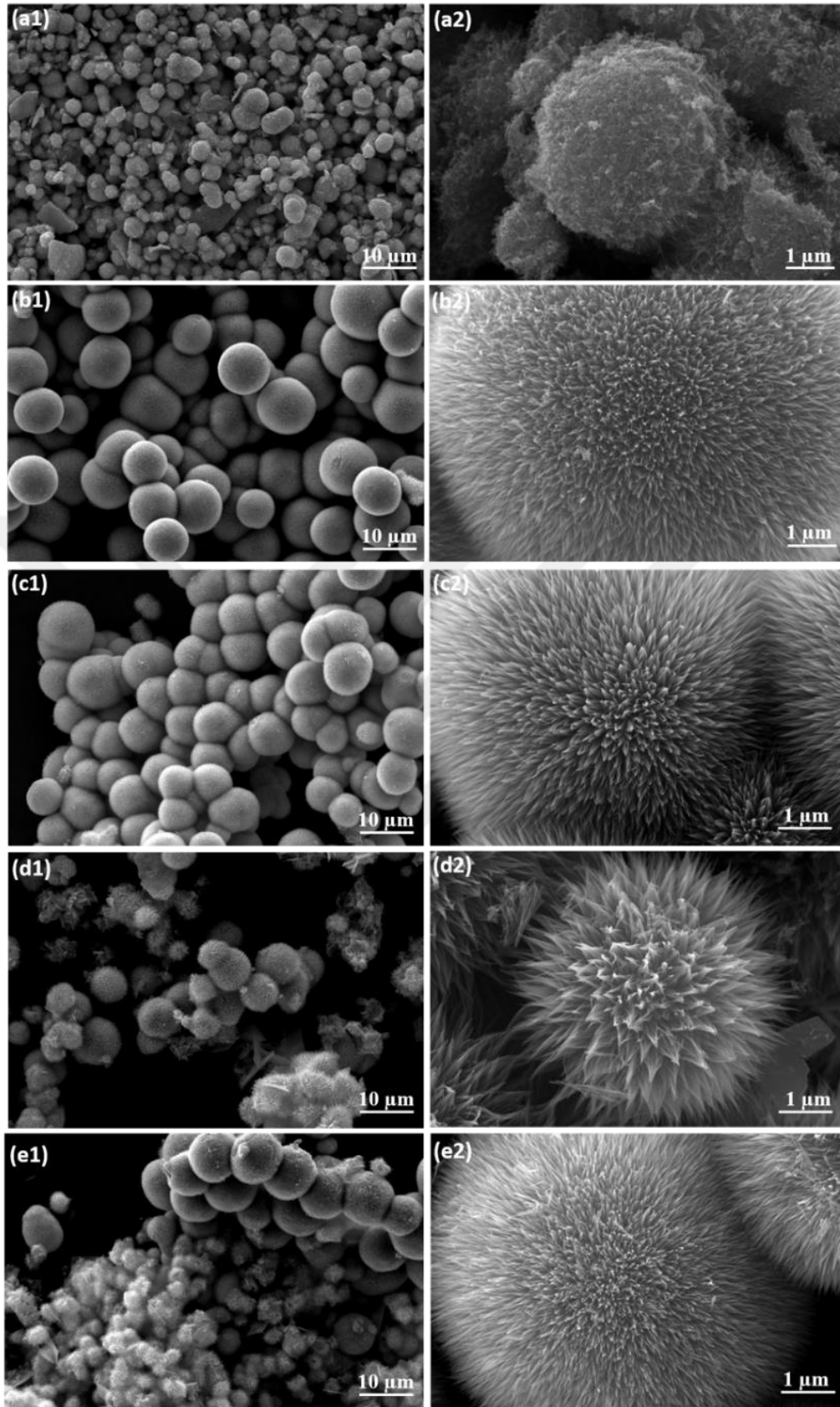
Hazırlanan NCO elektro aktif malzemesinin 900 °C'ye kadar kaydedilen TGA/DTG eğrisinde reaksiyon sırasında iki farklı ağırlık kaybı bölgesini göstermektedir. 200-400°C sıcaklıktaki ilk büyük ağırlık kaybı, NCO malzemesini oluşturmak için karışık öncüllerin ayrışmasından kaynaklanmaktadır. Bu analiz ile hidroksil sağlayıcısı olarak kullanılan ürenin önce nikel ve kobalt hidroksitten hidroksil gruplarının uzaklaştırılmasının ve ardından nikel ve kobalt iyonlarının oksidasyonunun NCO'nun oluşumunu sağladığını göstermektedir. İkinci ağırlık kaybı NiO'nun ortaya çıkmasıyla sonuçlanan NCO malzemesinin kısmi ayrışma nedeniyle 700 °C ila 780 °C sıcaklık aralığında gözlenmiştir. DTG eğrisi de TGA eğrisi ile uyumludur ve 200 °C ile 400 °C sıcaklıkları arasındaki pik, oksidasyon süreci ve NCO spinel yapısının oluşumu ile ilgili olabilir (Venkatachalam vd., 2017). Elde edilen bu TGA-DTG sonucuna göre üretilen NCO'ların 350 °C'de tavlanmasına karar verilmiştir. Şekil 4.18'de NCO U1-U2-U3-U4-U5-U6 6 mmol üre için farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen sentezlerin SEM görüntüleri yer almaktadır. Şekil 4.19'da ise NCO U7-U8-U9-U10-U11 15 mmol üre için farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen sentezlerin SEM görüntüleri yer almaktadır.



Şekil 4.18. NCO-U1(a1-a2), NCO-U2 (b1-b2) NCO-U3 (c1-c2), NCO-U4 (d1-d2), NCO-U5 (e1-e2), NCO-U6 (f1-f2) (x 5000, x 50000) SEM görüntüleri

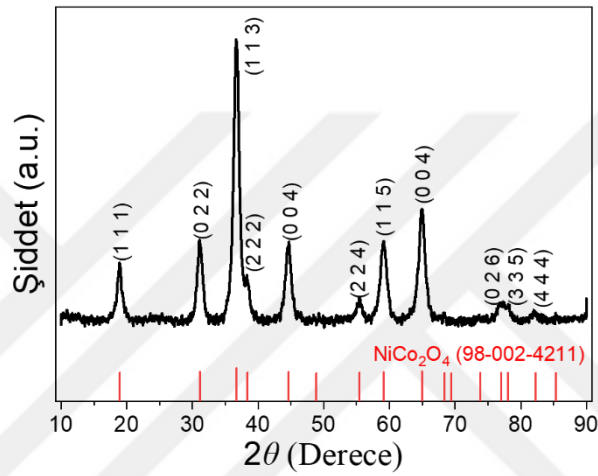
Şekil 4.18’de farklı sıcaklık ve sürelerde 6 mmol üre ile gerçekleştirilen hidrotermal sentez sonucunda elde edilen SEM görüntüleri verilmiştir. 120 °C’de farklı sürelerde 6 mmol üre (a1-a2, b1-b2) ile gerçekleştirilen hidrotermal sentez sonucu belirgin bir morfolojinin oluşmaması sebebiyle sıcaklık artırılarak 150 °C ve 180 °C olacak şekilde aynı oranlarda üre ile reaksiyon tekrarlanmıştır. 150 °C’de farklı sürelerde gerçekleştirilen 6 mmol üre (c1-c2, d1-d2) sentezi sonucunda belirgin NiCo_2O_4 yanı sıra denizkeşanesi formunda elde edilirken, ortamda NiO çiçek formunda oluşmuştur. 180 °C’de 6 mmol üre ile 3 saatlik reaksiyon sonucu (e1-e2) yapı belirginleşmeye başlamış olsa da 6 saatlik (f1-f2) reaksiyon sonucunda ise yapıda NiO formunun arttığı görülmektedir. Bu nedenle 15 mmol üre kullanılarak sentezler tekrarlanmıştır. Aynı çalışma sadece üre miktarı 15 mmol olacak şekilde değiştirilmiş, diğer tüm parametreler sabit tutularak tekrarlanmıştır. Bu kapsamda ise 6 mmol üreli olan çalışmalara benzer şekilde 120 °C’de gerçekleştirilen sentezlerde belirgin morfolojik yapıya sahip ürünler oluşmamıştır. Çalışmaya ait SEM görüntüleri Şekil 4.19’da verilmiştir.





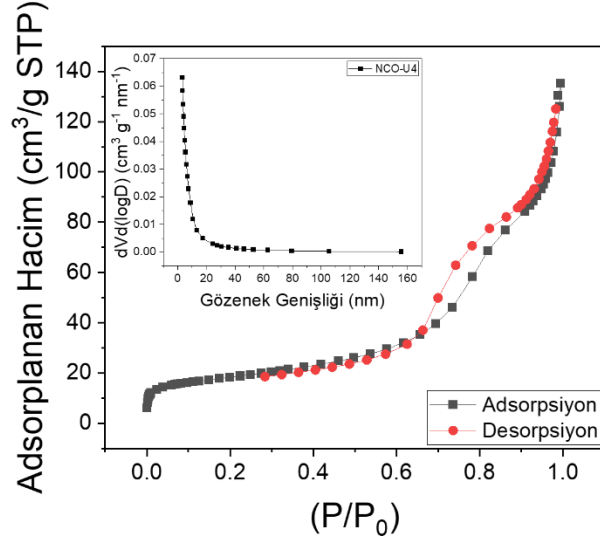
Şekil 4.19. NCO-U7 (a1-a2), NCO-U8 (b1-b2), NCO-U9 (c1-c2), NCO-U10 (d1-d2), NCO-U11 (e1-e2) (x 5000, x 50000) büyütmede SEM görüntüleri

Şekil 4.19’da 15 mmol üre kullanılarak 120 °C 3 saat, 150 °C ve 180 °C’de 3 ve 6 saat olacak şekilde gerçekleştirilen hidrotermal sentezlerin SEM görüntüleri yer almaktadır. 120 °C’ de 6 mmol üre kullanıldığında gerçekleşen, kristal yapının belirgin olmayan oluşum durumu 15 mmol üre (a1-a2), kullanıldığında da aynı şekilde gerçekleşmiştir. En uygun homojen görüntü 15 mmol 150 °C 3 ve 6 saat olarak gerçekleştirilen (b1-b2, c1-c2) de elde edilmiştir. 15 mmol 180 °C de gerçekleştirilen çalışmalarda ise ikinci bir metal oksit olan NiO oluşumu yine gözlenmiştir. Mevcut tüm malzemelerin elektrokimyasal analizleri gerçekleştirildiğinde en yüksek spesifik kapasitans değerini veren malzeme NCO-U4 olarak belirlenmiş ve detaylı inceleme başlık 4.2.3’te açıklanmıştır. Şekil 4.20’de NCO-U4 ve 98-002-4211 referans kodlu NiCo_2O_4 XRD datası verilmiştir.



Şekil 4.20. NCO-U4 ve 98-002-4211 referans kodlu NiCo_2O_4 XRD datası

NCO için 18.92°, 31.15°, 36.70°, 38.4°, 44.63°, 48.88°, 55.43°, 59.11°, 64.96° ve 73.80°, 77.02° ve 78.06° de elde edilen piklerde sırasıyla (111), (022), (113), (222), (004), (133), (224), (115), (026), (335) ve (226) ile indekslenmiştir. XRD çalışmaları hidrotermal olarak sentezlenen NCO’ nun (JCDD No. 98-002-4211) $F d -3 m$ uzay grubuna benzer kübik kristal yapısını desteklemektedir. NCO için ortalama kristal boyutu ise Eşitlik 4.3’te yer alan Scherrer denkleminde yararlanılarak 6,71 nm olarak hesaplanmıştır.

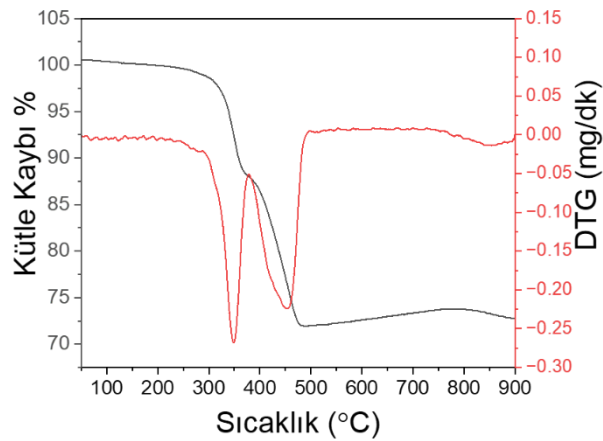


Şekil 4.21. NCO-U4 BET analizi

Şekil 4.21’de NCO-U4 malzemesi için adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ile birlikte gözenek genişliği eğrisi verilmiştir. NCO-U4’e ait gözenek yapısı ve spesifik yüzey alanı, BET analizi yoluyla N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon yöntemi kullanılarak 77 K’de araştırılmıştır. P/P₀ 0-1 arasında elde edilen histerezis izotermi IUPAC sınıflandırma sistemine göre IV-tip olarak sınıflandırılmıştır. Bu bulgular malzemenin mezogözenekli yapıda olduğunu göstermektedir. Spesifik BET yüzey alanı ise 65,32 m²/g gözenek genişliği ise ortalama 12,49 nm olarak belirlenmiştir.

4.1.4. MCO’nun Sentez Optimizasyonu ve Karakterizasyonu

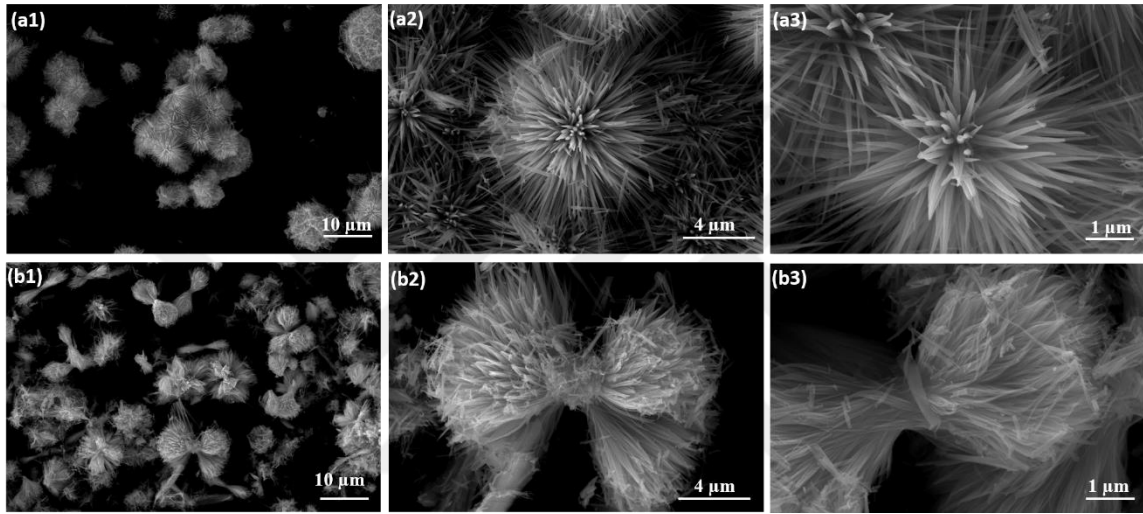
MCO ikili metal oksidinin en uygun şekle sokma çalışmasında öncelikle denemeler üre kullanıldığında (MCO-U) olarak, 2 mmol üre ve 2 mmol amonyum klorür bir arada kullanıldığında ise MCO-UA olarak adlandırılmıştır. Hidrotermal reaksiyon sıcaklığı 100 °C, 120 °C ve 140 °C’de 12 saat olacak şekilde denenmiştir. Tavlama sıcaklığını belirlemek için yapılan TGA-DTG analizine ait sonuçlar Şekil 4.22’de verilmiştir.



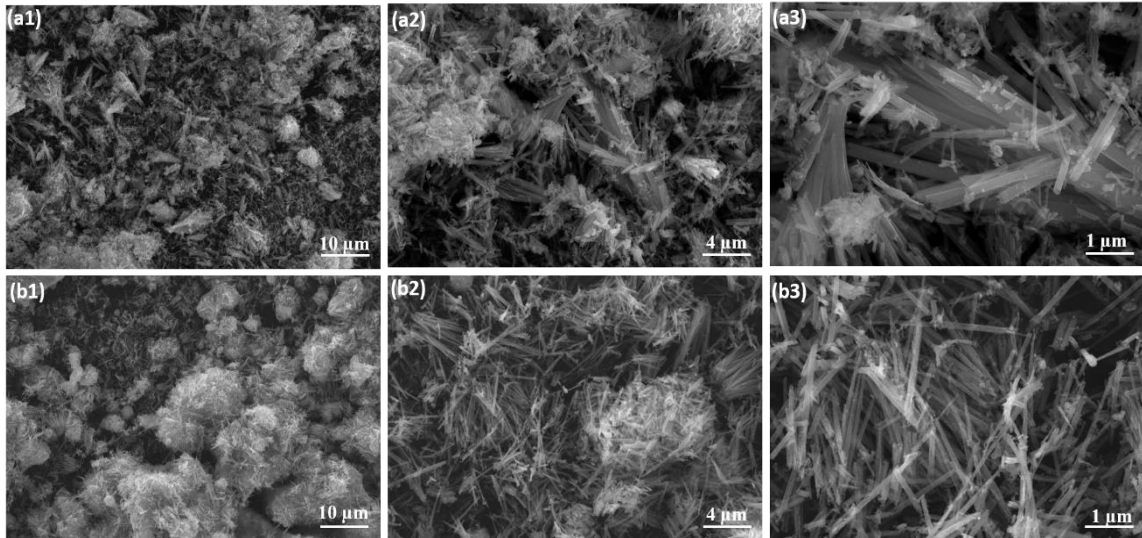
Şekil 4.22. MCO-U3’ün TGA-DTG analizi

Şekil 4.22’de verilen TGA-DTG analizi incelendiğinde belirgin iki kütle kaybı görülmektedir. 350 C’ye kadar gerçekleşen kütle kaybı malzeme içindeki suyun buharlaşmasından kaynaklanırken, 400 °C civarında meydana gelen kayıp hidrotermal reaksiyon sırasında oluşan karbonat iyonu ve hidroksil iyonlarının ortamdaki uzaklaşarak termal olarak kararlı metal oksit formu oluşturmaya atfedilebilir (Haripriya vd., 2021).

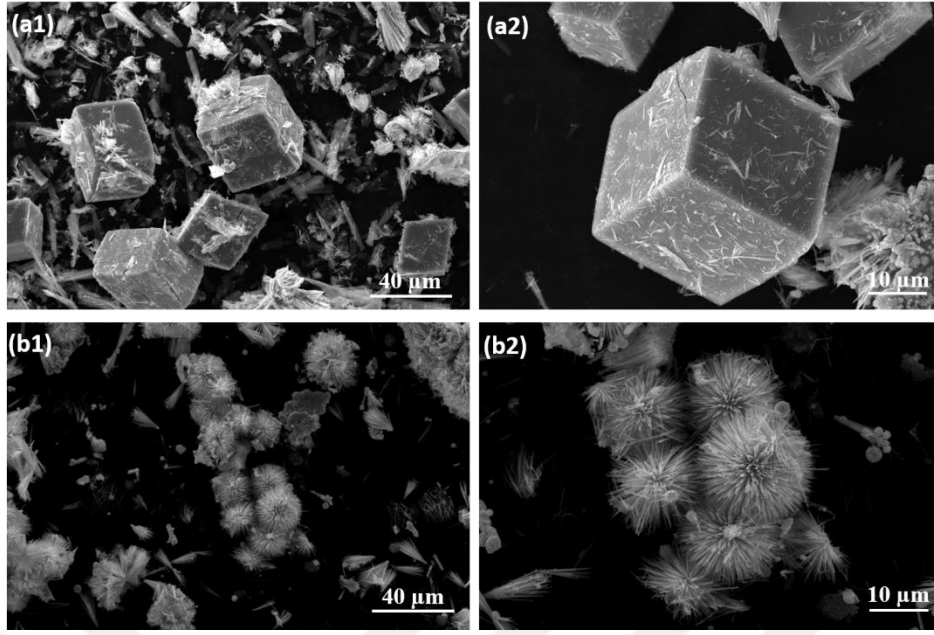
Şekil 4.23’te MCO U1 (a serisi)-UA1(b serisi) sentezlerinin yani 100 °C’ de gerçekleştirilen sentezlerin SEM görüntüleri yer alırken, Şekil 4.24’te ise MCO U2 (a serisi)-UA2(b serisi) 120°C sentezlerin SEM görüntüleri yer almaktadır. Şekil 4.25’te ise MCO U3 (a serisi)-UA3 (b serisi) 140°C gerçekleşen sentezlerin SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.23. a1), a2), a3) MCO-U1 için sırasıyla (x5000, x20000, x50000) b1), b2), b3) MCO-UA1 için sırasıyla (x5000, x20000, x50000) SEM görüntüleri

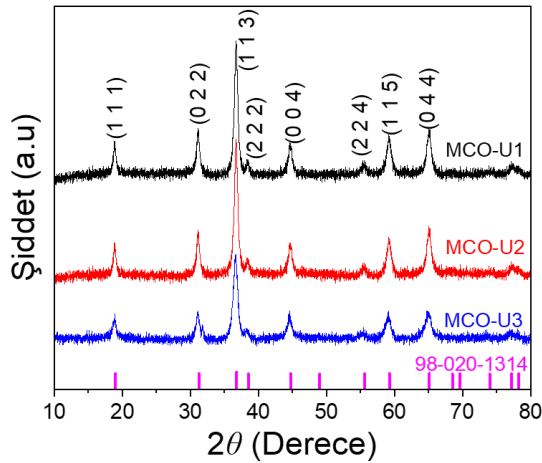


Şekil 4.24. a1), a2), a3) MCO-U2 için sırasıyla (x5000, x20000, x50000) b1), b2), b3) MCO-UA2 için sırasıyla (x5000, x20000, x50000) SEM görüntüleri



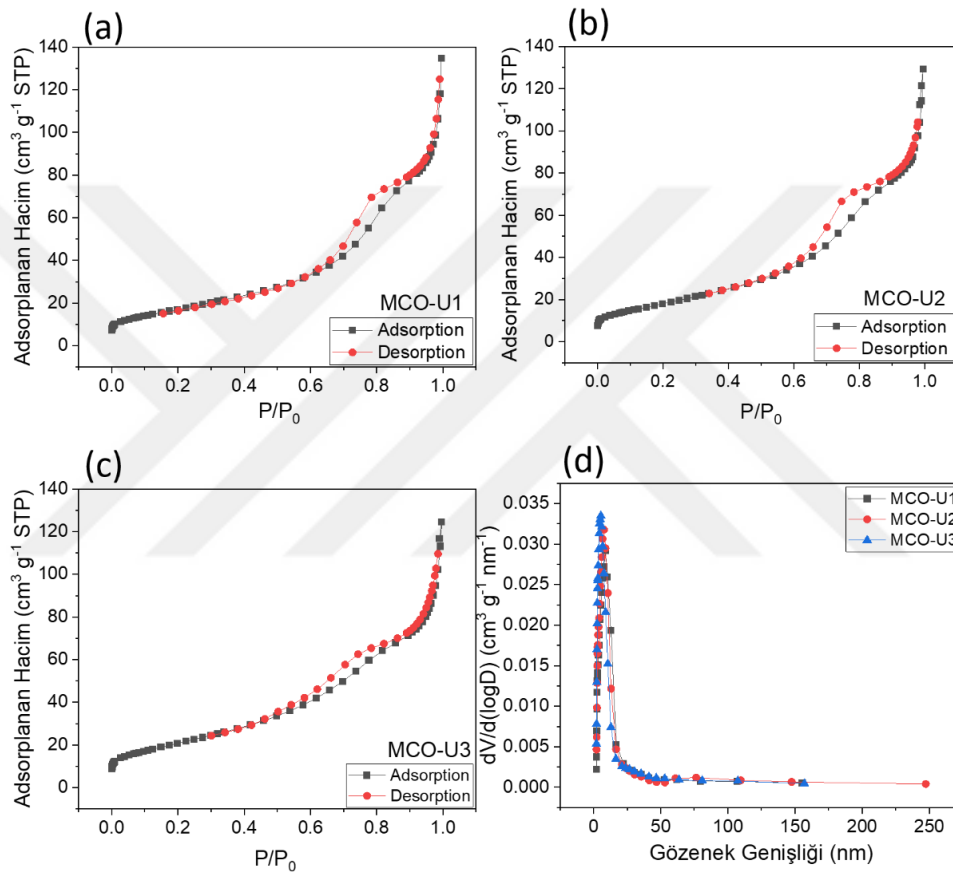
Şekil 4.25. a1), a2) MCO-U3 için sırasıyla (x2000, x5000) b1), b2) MCO-UA3 için sırasıyla (x2000, x5000) SEM görüntüleri

Elde edilen SEM görüntülerinde belirgin bir kristal formunun oluşmaması sebebiyle, çalışmalara MCO-U serisi ile devam edilmiştir. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen MCO-U1-U2-U3 serisinde sıcaklık 100 °C'den 140 °C'ye doğru arttıkça kristal yapıda farklılıklar oluşmuştur. MCO-U1'de nano boyutta çiçek formu elde edilirken sıcaklık 120 °C'ye artırıldığında bir ara faz oluşumu gerçekleşmiştir. Bu ara fazda belirgin olmayan nano çubuk formları meydana gelmiştir. Sıcaklık 140 °C'ye çıkarıldığında ise çubuk formdaki ara faz ürünlerinin yığılma sonucu bir kısmının kübik forma dönüştüğü diğerlerinin de yapıda aynen kaldığı Şekil 4.25 a1)'de görülmektedir. Elde edilen SEM sonuçları da dikkate alınarak MCO-U serisinin elektrokimyasal analizlerinin yapılmasına karar verilmiştir. Şekil 4.26'da MCO-U serisi denemelerinin MnCo_2O_4 'ün JCPDS kartı ile karşılaştırmalı XRD dataları verilmiştir.



Şekil 4.26. MCO denemelerinin karşılaştırmalı XRD dataları

XRD verileri, (JCPDS No. 98-020-1314) Fd-3m uzay grubuna benzerlik gösteren kübik bir kristal yapı ortaya koymuştur. 18,36°, 31,10°, 36,66°, 38,38°, 44,59°, 55,45°, 59,12° ve 64,99° sırasıyla (1 1 1), (0 2 2), (1 1 3), (2 2 2), (0 0 4), (2 2 4), (1 1 5) ve (0 0 4) pikleri ile uyumludur. MCO-U1, MCO-U2 ve MCO-U3 için ortalama kristal boyutu, Eşitlik 4.3'te yer alan Scherrer denklemi aracılığıyla 8,74 nm, 10,63 nm ve 9,15 nm olarak hesaplanmıştır. Hidrotermal sentez sıcaklığındaki artış kristal boyut üzerine önemli bir etki yapmamıştır. 8 ile 10 nm arasında değişen malzemeler sentezlenmiştir. Sıcaklık değişimiyle gözenek boyutunun değişimini incelemek için BET analizi yapılmıştır, elde edilen adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 4.27'de verilmiştir.



Şekil 4.27. MCO serileri BET analizi a) MCO-U1, b) MCO-U2, c) MCO-U3 adsorpsiyon desorpsiyon izotermi d) MCO-U1-U2 ve U3 için gözenek genişliği grafiği

Şekil 4.27'de a) MCO-U1, b) MCO-U2, c) MCO-U3 ve d) hepsinin bir arada verilen gözenek genişliği izotermi görülmektedir. Farklı morfolojilerde sentezlenen MCO'ların gözenekli yapısı ve spesifik yüzey alanı, BET analizi yöntemi ile N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon dengesi yüzey alanı ilişkisi üzerinden, 77 K'de araştırılmıştır. P/P_0 0-1 arasında elde edilen histerezis izotermi IUPAC sınıflandırma sistemine göre IV-tip olarak sınıflandırılmıştır. Bu bulgular malzemenin mezogözenekli yapıda olduğunu göstermektedir. Spesifik BET yüzey alanı MCO-U1, MCO-U2 ve MCO-U3 için sırasıyla $60,75 \text{ m}^2/\text{g}$, $64,15 \text{ m}^2/\text{g}$ ve $73,95 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlenmiştir. MCO denemeleri için BET spesifik yüzey alanı, gözenek boyutu ve gözenek hacmi Çizelge 4.1'de sunulmuştur.

Çizelge 4.1. MCO denemeleri BET sonuçlarının karşılaştırması

Deneme	BET Yüzey Alanı ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Gözenek Boyutu (nm)	Gözenek Genişliği $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
MCO U1	60,75	10,58	0,133
MCO U2	64,15	10,82	0,128
MCO U3	73,95	8,81	0,123

Diğer numunelerle karşılaştırıldığında, MCO-U3'ün daha yüksek yüzey alanı ve düşük gözenek boyutu elektrokimyasal testlerde iyonların difüzyonunu kolaylaştıran ve elektroda daha yüksek verimlilikle nüfuz etmelerini sağlayan daha geniş bir elektroaktif bölge oluşturacağı düşünülmüştür.

4.2. Metal Oksitlerin Elektrokimyasal Özellikleri

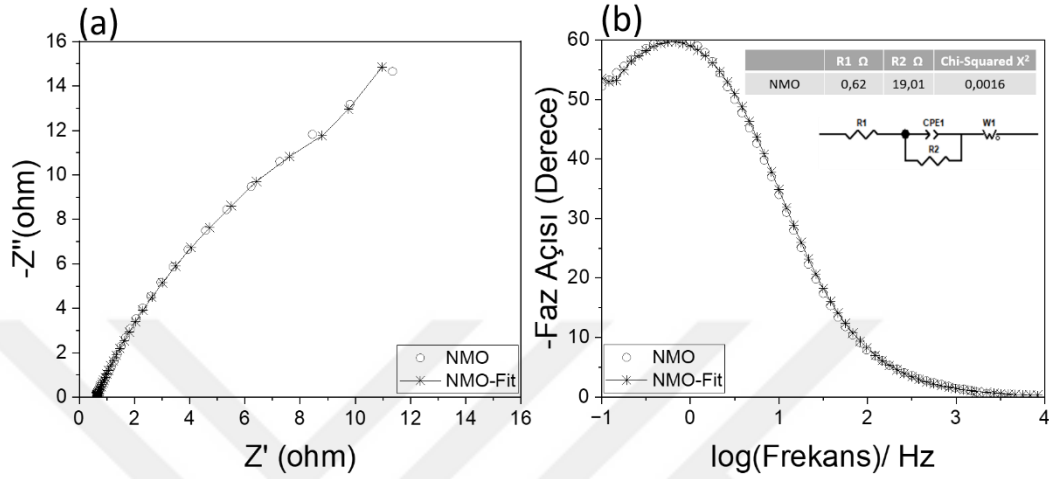
Bu bölümde NMO, MO, NCO ve MCO metal oksitlerinin süperkapasitör elektrot davranışları elektrokimyasal ölçümler ile araştırılmış olup, en yüksek spesifik kapasitans sergileyen metal oksit elektrodu belirlenmiştir. Elektrokimyasal optimizasyon çalışmaları öncelikle ayrı birer seri olarak EIS, CV ve CP ölçümleri ile değerlendirilmiştir.

- EIS analizi gerçekleştirilirken, şarj potansiyelinde ölçümler alınmış olup, Nyquist, Bode grafikleri yorumlanmıştır.
- CV analizinde, genel olarak benzer metalleri içeren farklı metal oksitler ile çalışıldığı için çalışma potansiyel aralığı 0,0V ile 0,45 V arasında gerçekleştirilmiştir. Farklı tarama hızlarındaki redoks eğrilerinin özellikleri ile birlikte 10 mV/s tarama hızında ki eğrinin integrali alınarak spesifik kapasitans değeri hesaplanmıştır.
- CP analizinde, akım yoğunluğu değerleri dikkate alınarak şarj-deşarj ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

4.2.1. NMO'nun Elektrokimyasal Karakterizasyon Sonuçları

NMO-U22 numunesinin elektrokimyasal özellikleri incelenirken, EIS, CV ve CP ölçümleri alınmıştır. Şekil 4.28'de EIS ölçümü en yüksek akımın gözlemlendiği potansiyel olan 0,26 V'da gerçekleştirilmiştir.

EIS Analizi

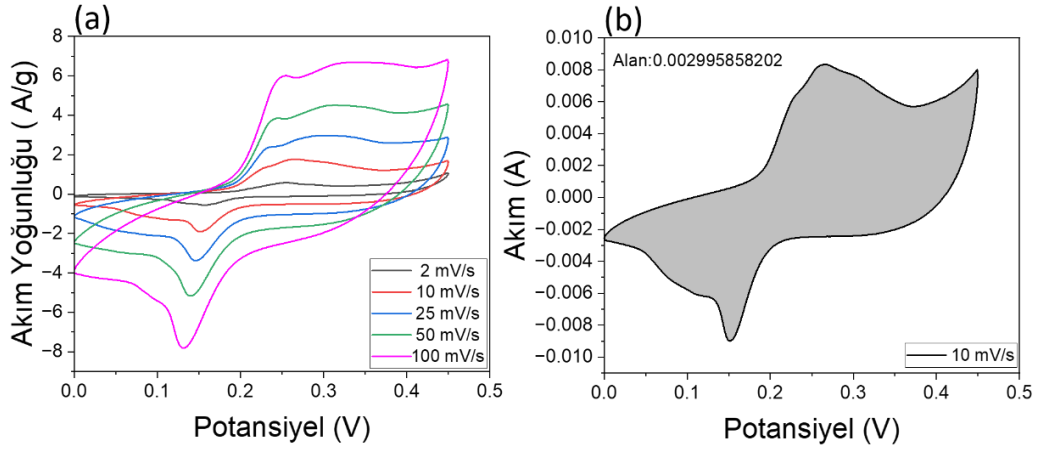


Şekil 4.28. NMO-U22 için EIS analizi

NMO- U22 elektrodunun elektrokimyasal performansını incelemek için şarj potansiyelinde alınan EIS ölçümlerine ait grafikler de a)'da Nyquist eğrisi b)'de Bode eğrisiyle birlikte fit için belirlenen devre verilmiştir. b) grafiğinde yer alan Bode eğrisinde ise faz açısı değeri 53° civarındadır. Bu da sistemde psödokapasitif özelliklerin ve kapasitif enerji depolama mekanizmalarının baskın olduğunu göstermektedir. Önerilen devre ile datanın uyumluluğu Chi-Squared değerinin 0,0016 olmasıyla doğrulanmıştır.

CV Analizi

NMO-U22'nin CV tekniği ile redoks reaksiyon dinamikleri incelenmiştir. NMO-U22 için 2, 10, 25, 50, 100 mV/s farklı tarama hızlarında 6M KOH içerisinde 0,0 ile 0,45 V potansiyel aralığında incelenen voltamogramlar Şekil 4.29 (a)'da verilmiştir. Şekil 4.29 (b)'de ise 10 mV/s tarama hızındaki voltamogramda eğrinin integrali grafiği verilmiştir.

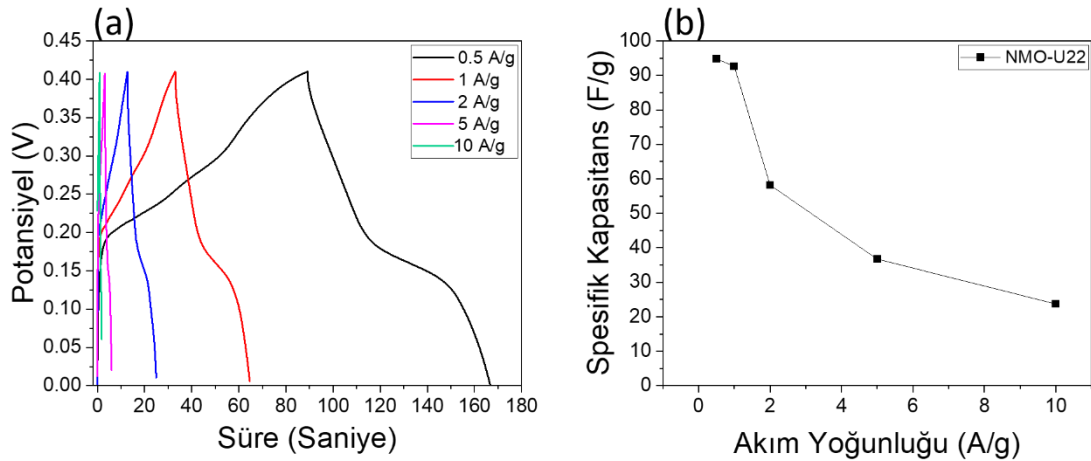


Şekil 4.29. a) Farklı tarama hızlarında NMO-U22 elektrodunun CV eğrisi b) 10 mV/s tarama hızında eğrinin integrali

Şekil 4.29 a) grafiğinde tarama hızı arttıkça akımda gerçekleşen artış görülmektedir. NMO'nun yapısında bulunan $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ ve $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ ait redoks pikleri 0,22-0,11 ve 0,36-0,15 V aralığında gerçekleşmektedir. Şekil 4.29 b) grafiğinde ise spesifik kapasitansın hesaplanması için, 10 mV/s tarama hızında alınan döngüsel voltamogramın altında kalan alan belirlenmiştir. Bu değer Eşitlik 3.6'da yerine konularak spesifik kapasitans değeri NMO-U22 için 166,43 F/g olarak hesaplanmıştır.

CP Analizi

CP ölçümü ile NMO-U22 için şarj-deşarj eğrileri 0,5, 1, 2, 5, 10 A/g akım yoğunluklarında Şekil 4.30'da incelenmiştir.



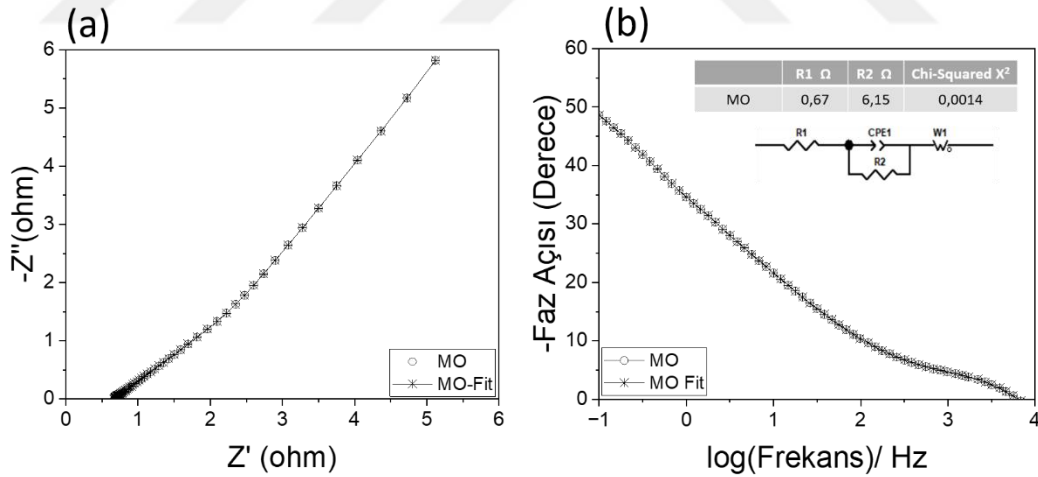
Şekil 4.30. NMO-U22'nin farklı akım yoğunluklarında şarj-deşarj döngüleri b) Akım yoğunluğuna bağlı spesifik kapasitans değişimi

Elde edilen eğrilerin CV eğrileri ile deşarj sırasında 0.15 V civarında dirsek oluşumundan uyumlu sonuçlar verdiği görülmektedir. NMO-U22'nin spesifik kapasitans değeri CV eğrisinden farklı olarak CP eğrileri kullanılarak da hesaplanabilmektedir. Şekil 4.30'da verilen eğrilerdeki veriler Eşitlik 3.7'de verilen denklem kullanılarak her bir akım yoğunluğu için sırasıyla 94,83 F/g, 92,67 F/g, 58,22 F/g, 36,72 F/g, 23,70 F/g olarak hesaplanmıştır. Akım yoğunluğu arttıkça spesifik kapasitans değeri azalırken, akım yoğunluğu azaldıkça spesifik kapasitans değeri artmaktadır. Çok düşük akım yoğunluklarında çalışmak genel olarak elektrolit, elektrodun hem iç hem de dış katmanlarına doğrudan etki edecek zamana sahip olduğu için kapasitans değerlerinde artış görülmektedir. Ancak bu durum elektrot yüzeyine yüklenen aktif maddenin kütlesi ile orantılı olduğu için, çok düşük kütlelerin kullanılması spesifik kapasitans hesaplamalarında yanıltıcı olabileceği unutulmamalıdır.

4.2.2. MO'nun Elektrokimyasal Karakterizasyon Sonuçları

MO malzemesinin elektrokimyasal karakterizasyon sırasında diğer isimlendirme olarak karışmaması için MO-400 olarak verilmiştir. Elektrokimyasal karakterizasyon için EIS, CV ve CP ölçümleri alınmıştır. EIS ölçümü şarj potansiyeli olan 0,24 V 'da gerçekleştirilmiştir ve Şekil 4.31'de Nyquist grafiği ile birlikte Bode eğrisi verilmiştir.

EIS Analizi

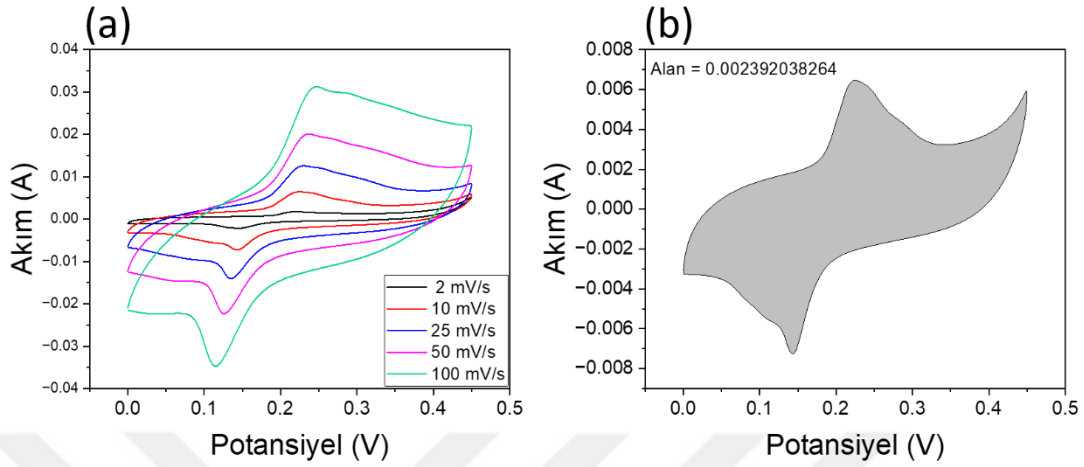


Şekil 4.31. MO-400 için EIS analizi

MO elektrotunun elektrokimyasal performansını incelemek için şarj potansiyelinde alınan EIS ölçümlerine ait grafikler de Şekil 4.31 a)'da Nyquist eğrisi b)'de Bode eğrisiyle birlikte fit için belirlenen devre verilmiştir. Nyquist eğrisinde 2 fazlı bir yapı gözlenmiştir. Önerilen devre ile datanın uyumluluğu Chi-Squared değerinin 0,0014 olmasıyla doğrulanmıştır. Şekil 4.31 b)'de Bode eğrisinde ise faz açısı değeri 50 ° civarındadır. Bu da sistemde psödokapasitif özelliklerin ve kapasitif enerji depolama davranışının baskın olduğunu göstermektedir.

CV Analizi

Şekil 4.32 a)'da farklı tarama hızlarında alınan CV eğrisi b) grafiğinde ise spesifik kapasitansın hesaplanması için 10 mV/s tarama hızındaki eğrinin integrali hesaplanmıştır.

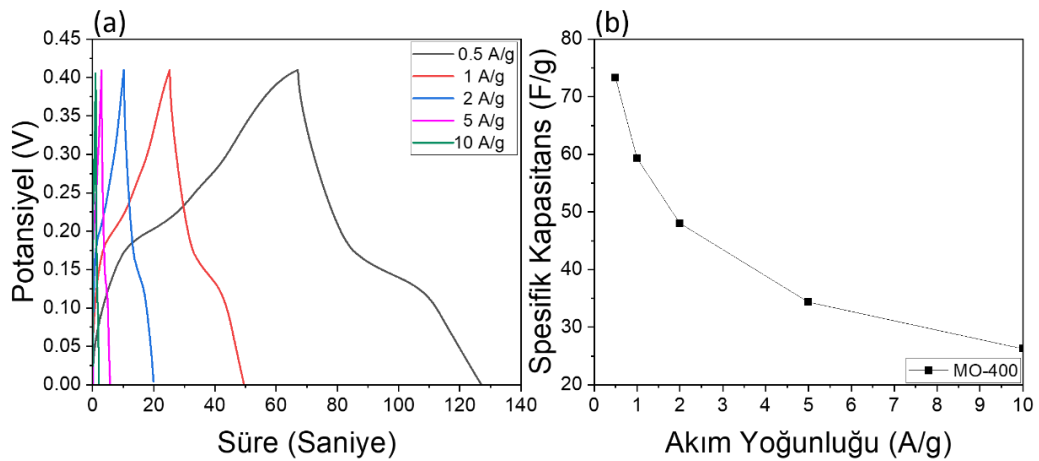


Şekil 4.32. a) Farklı tarama hızlarında MO elektrodunun CV eğrisi ve b) 10 mV/s tarama hızında eğrinin integrali

Şekil 4.32 a) grafiğinde CV eğrilerinin şekilleri psödokapasitif özellikleri açıkça doğrulamaktadır. Akımın tarama hızlarıyla arttığı, redoks piklerinin konumunun hafifçe kaydığı ve iyi elektrokimyasal tersinirliğini ima ettiği açıkça görülebilmektedir. Şekil 4.32 b) grafiğinde 10 mV/s tarama hızındaki CV eğrisinin altında kalan alan hesaplanarak Eşitlik 3.6'da verilen denklem ile spesifik kapasitans değeri 127,78 F/g olarak hesaplanmıştır.

CP Analizi

Şekil 4.33'te verilen farklı akım yoğunluklarında elde edilen şarj-deşarj eğrileri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 4.33. MO-400'ün farklı akım yoğunluklarında şarj-deşarj döngüleri b) Akım yoğunluğuna bağlı spesifik kapasitans değişimi

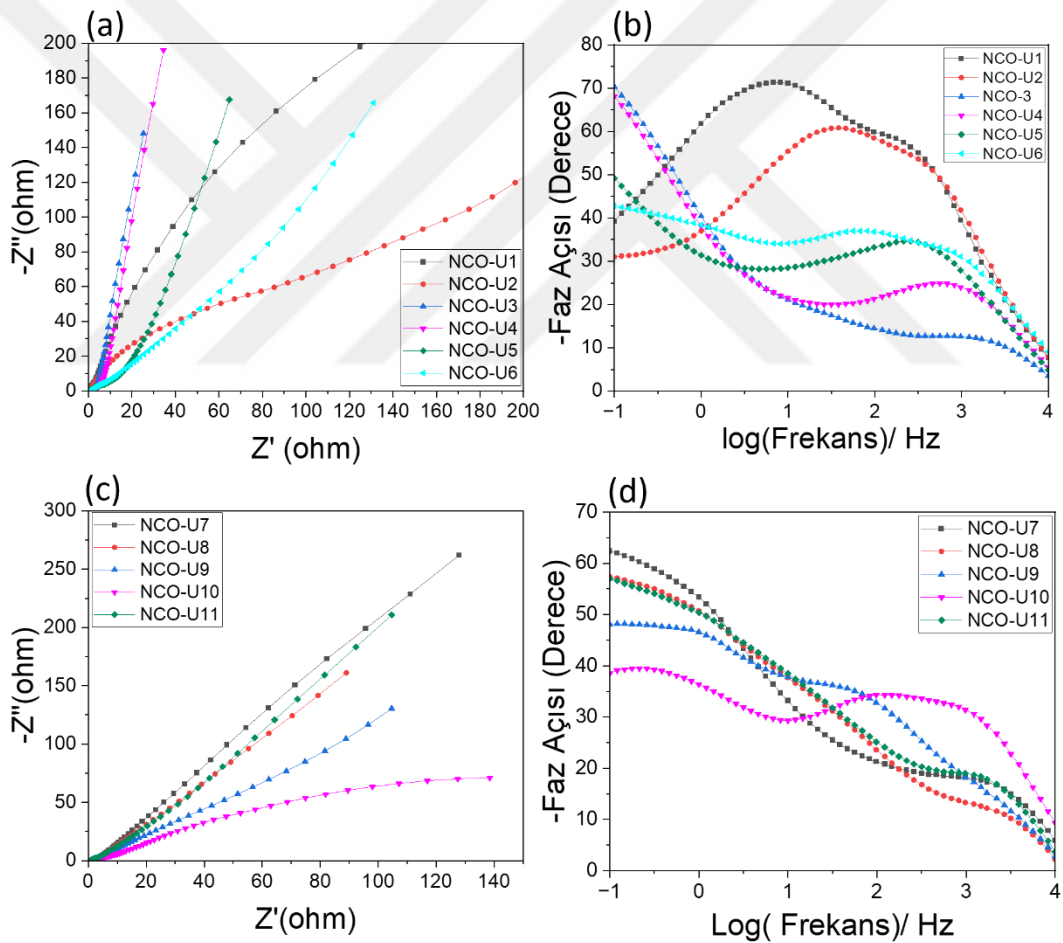
Elde edilen eğrilerin CV eğrileri ile deşarj sırasında 0,15 V civarında dirsek oluşumundan uyumlu sonuçlar verdiği görülmektedir. Akım yoğunluğu arttıkça şarj deşarj sürelerinin kısaldığı görülmektedir. Spesifik kapasitans değerleri farklı akım yoğunluklarında Eşitlik 3.7'den yararlanılarak 73,28 F/g, 59,31 F/g, 48,03 F/g, 34,35 F/g, 26,24 F/g olarak hesaplanmıştır.

4.2.3. NCO'nun Elektrokimyasal Karakterizasyon Sonuçları

NCO numunelerinin elektrokimyasal özellikleri incelenirken, EIS, CV ve CP ölçümleri alınmıştır. Şekil 4.34'te EIS analizinde, Nyquist grafiği ile birlikte Bode eğrisi verilmiştir.

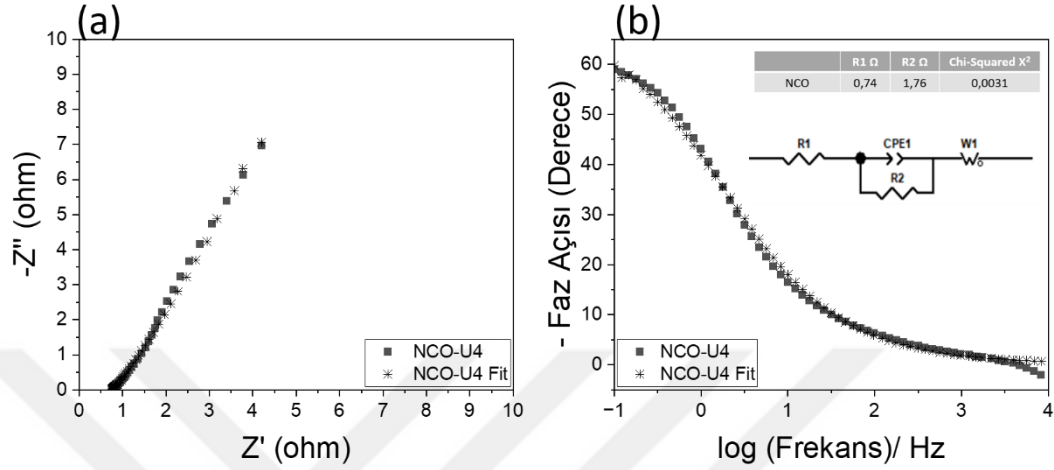
EIS Analizi

NCO numuneleri incelenirken öncelikli olarak açık devre potansiyelinde karşılaştırmalı ölçümler alınmıştır. En yüksek kapasitif özellik gösteren elektrodun, şarj potansiyelinde EIS ölçümü tekrarlanmıştır.



Şekil 4.34. a-b) 6 mmol serisi EIS analizi ve c-d) 15 mmol serisi EIS analizi

Şekil 4.34'te verilen karşılaştırmalı grafikler içerisinde öncelikle 6 mmol üre kullanılarak üretilen malzemelerden Nyquist ve Bode eğrileri karşılaştırıldığında yüksek frekans bölgesinde en düşük direnç gösteren ve faz açısı en yüksek olan elektrot, NCO-U4 elektrodu olarak belirlenmiştir. Daha sonra bu elektrot için şarj potansiyelinde EIS ölçümleri tekrarlanmıştır. Şekil 4.35'te NCO-U4 için şarj potansiyelinde alınan EIS ölçüm sonuçları verilmiştir.

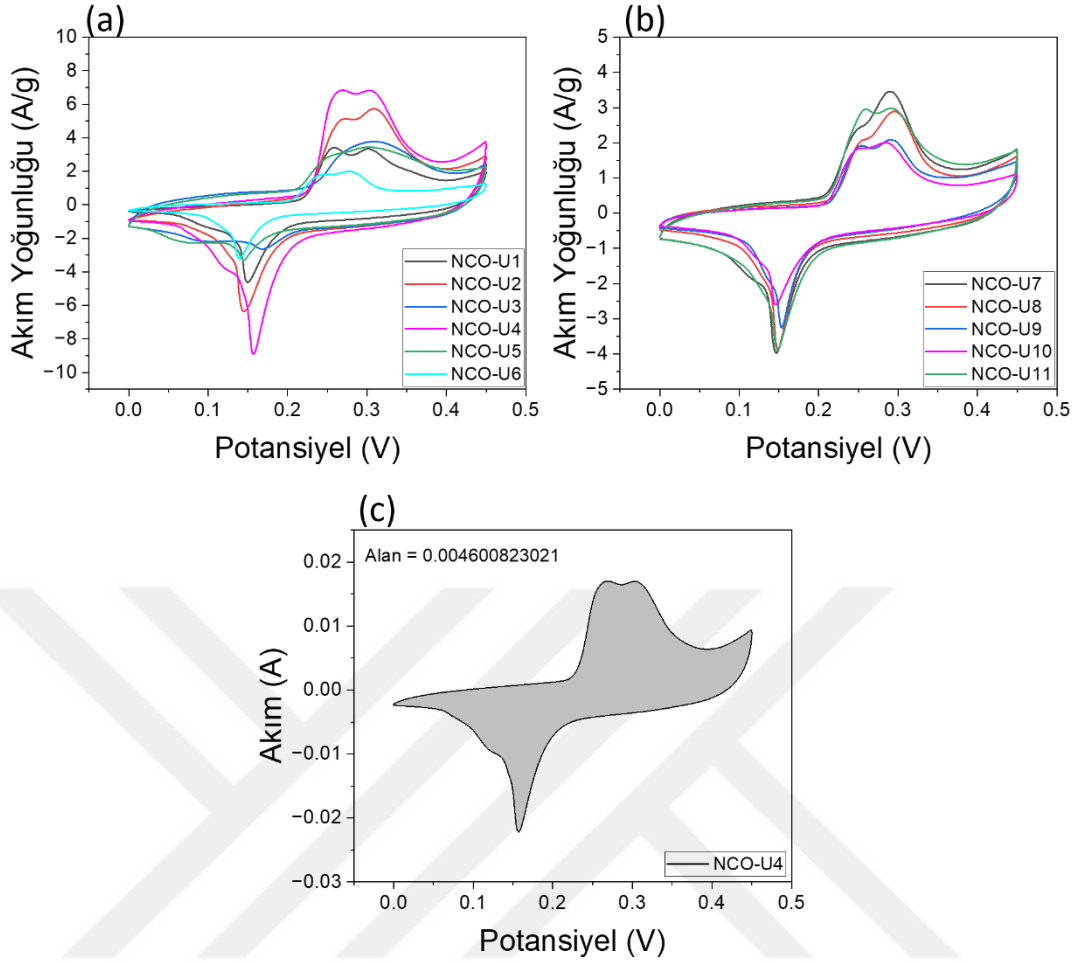


Şekil 4.35. NCO-U4 EIS analizi

NCO-U4 elektrotunun elektrokimyasal performansını incelemek için şarj potansiyelinde alınan EIS ölçümlerine ait grafikler de a)'da Nyquist eğrisi b)'de Bode eğrisiyle birlikte fit için belirlenen devre verilmiştir. Nyquist eğrisinde 2 fazlı bir yapı gözlenmiştir. Önerilen devre ile datanın uyumluluğu Chi-Squared değerinin 0,0031 olmasıyla doğrulanmıştır. Şekil 4.34 b) Bode eğrisinde ise faz açısı değeri 60° civarındadır. Bu da sistemde psödokapasitif özelliklerin ve kapasitif enerji depolama mekanizmalarının baskın olduğunu göstermektedir.

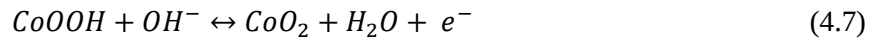
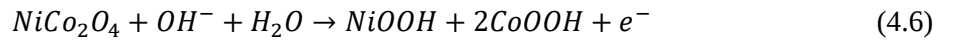
CV Analizi

Şekil 4.36'da a) NCO 6 mmol serisi 10 mV/s tarama hızındaki CV eğrileri b) NCO 15 mmol serisi 10 mV/s tarama hızındaki CV eğrileri verilmiştir. c)'de ise NCO-U4'e ait 10 mV/s tarama hızında integral alanı alınmış CV eğrisi verilmiştir. CV eğrileri genel olarak faradaik reaksiyonların neden olduğu psödokapasitif özellikleri sergilemektedir.



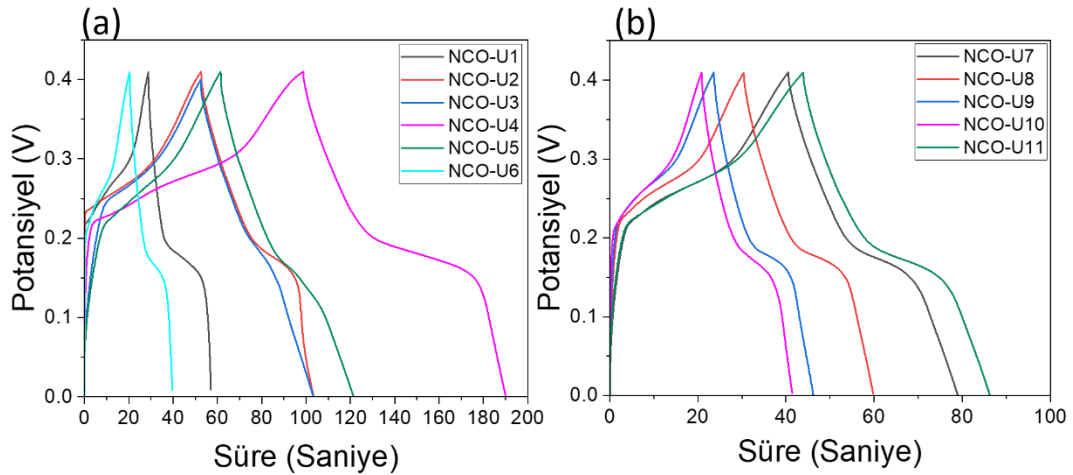
Şekil 4.36. a) NCO 6 mmol serisi 10 mV/s tarama hızındaki CV eğrisi b) NCO 15 mmol serisi 10 mV/s tarama hızındaki CV eğrileri c) NCO-U4 10 mV/s tarama hızında eğrinin integrali

Karşılaştırmalı olarak alınan 10 mV/s tarama hızındaki döngüsel voltametri eğrileri incelendiğinde Potansiyel penceresinde bir çift redoks piki gözlenmektedir. Redoks pikleri temel olarak aşağıdaki Faradaik redoks reaksiyonları gerçekleşmektedir.



Şekil 4.36. a) 6 mmol üre serisi olan NCO-U1, U2, U3, U4, U5, U6 için Eşitlik 3.6 'da yer alan denklemden yararlanılarak hesaplanan spesifik kapasitans değerleri sırasıyla 209,59 F/g, 323,09 F/g, 291,91 F/g, 412,26 F/g, 290,35 F/g ve 122,89 F/g 'dır. Şekil 4.34 b) 15 mmol serisi olan NCO-U7, NCO-U8, NCO-U9, NCO-U10 ve NCO-U11 için elde edilen sonuçlar ise sırasıyla 204,43 F/g, 166,21 F/g, 136,79 F/g, 126,05 F/g ve 206,35 F/g'dır. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde en yüksek spesifik kapasitans değerini NCO-U4 numunesi vermiştir. Aynı elektrotlar için galvanostatik şarj-deşarj analizleri de gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.37'de verilmiştir.

CP Analizi



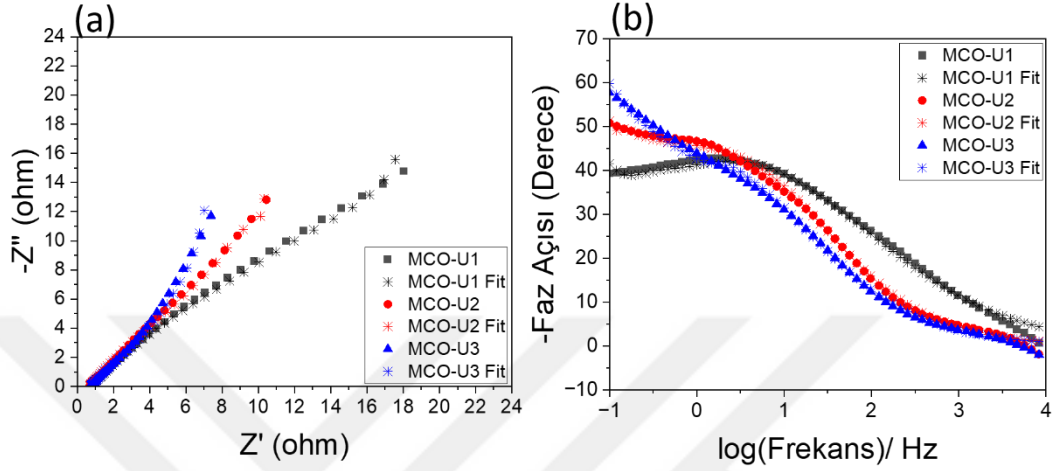
Şekil 4.37. a) NCO 6 mmol serisi 1 A/g CP eğrileri b) NCO 15 mmol serisi 1 A/g CP eğrileri

Şekil 4.37’de verilen farklı akım yoğunluklarında elde edilen şarj- deşarj eğrileri 6 mmol ve 15 mmol serileri için karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. CV eğrilerine benzer şekilde NCO-U4 serisi 6 mmol ve 15 mmol içerisinde 1 A/g akım yoğunluğunda en iyi şarj deşarj döngüsünü vermiştir. CP döngüsündeki potansiyeller CV eğrisinde elde edilen şarj- deşarj potansiyelleri ile uyumludur. NCO 6 mmol serisinde sırasıyla CP eğrilerinden hesaplanan spesifik kapasitans değerleri sırasıyla 71,94 F/g, 124,79 F/g, 128,91 F/g, 223,05 F/g, 147,60 F/g, 49,66 F/g’dır. NCO 15 mmol serisi için CP eğrilerinden hesaplanan spesifik kapasitans değerleri ise sırasıyla, 95,13 F/g, 73,71 F/g, 54,81 F/g, 51,89 F/g, 104,33 F/g’dır. Elde edilen bu değerler karşılaştırıldığında spesifik kapasitansı en yüksek olan 6 mmol serisi içerisinde yer alan NCO-U4 denemesine aittir.

4.2.4. MCO'nun Elektrokimyasal Karakterizasyon Sonuçları

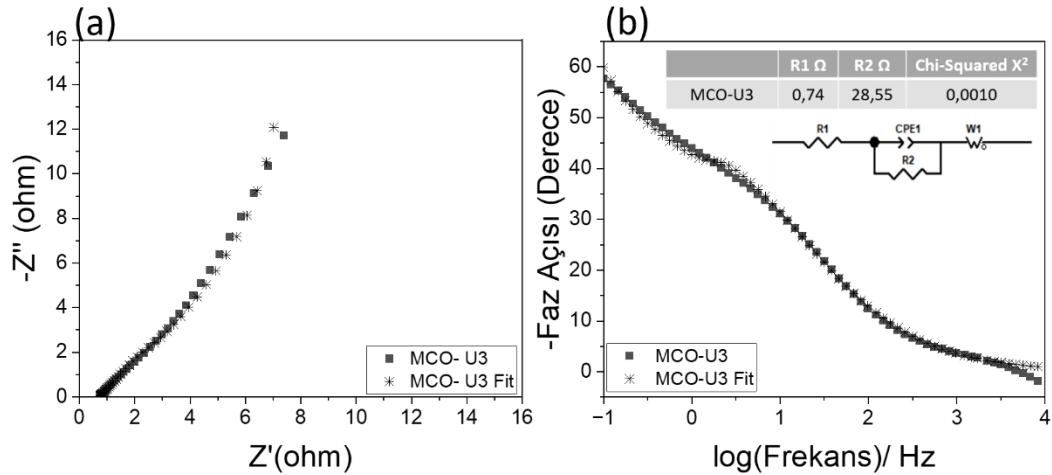
EIS Analizi

Şekil 4.38'de gösterildiği gibi, MCO elektrotları için EIS analizi en yüksek akımın gözlemlendiği potansiyel olan 0,25 V'da gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.38. MCO-U1, MCO-U2, MCO-U3 EIS analizi

Şekil 4.38 a)'da yer alan Nyquist eğrisi incelendiğinde yüksek frekans bölgesinde daha düşük direnç gösteren elektrot MCO-U3 aynı zamanda bode eğrisinde MCO-U3 için faz açısı değeri yaklaşık 60 °'dir bu da diğer elektrotlarla kıyaslandığında daha yüksek şarj depolama kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir. MCO-U3 için fit dataları Şekil 4.39'da verilmiştir.

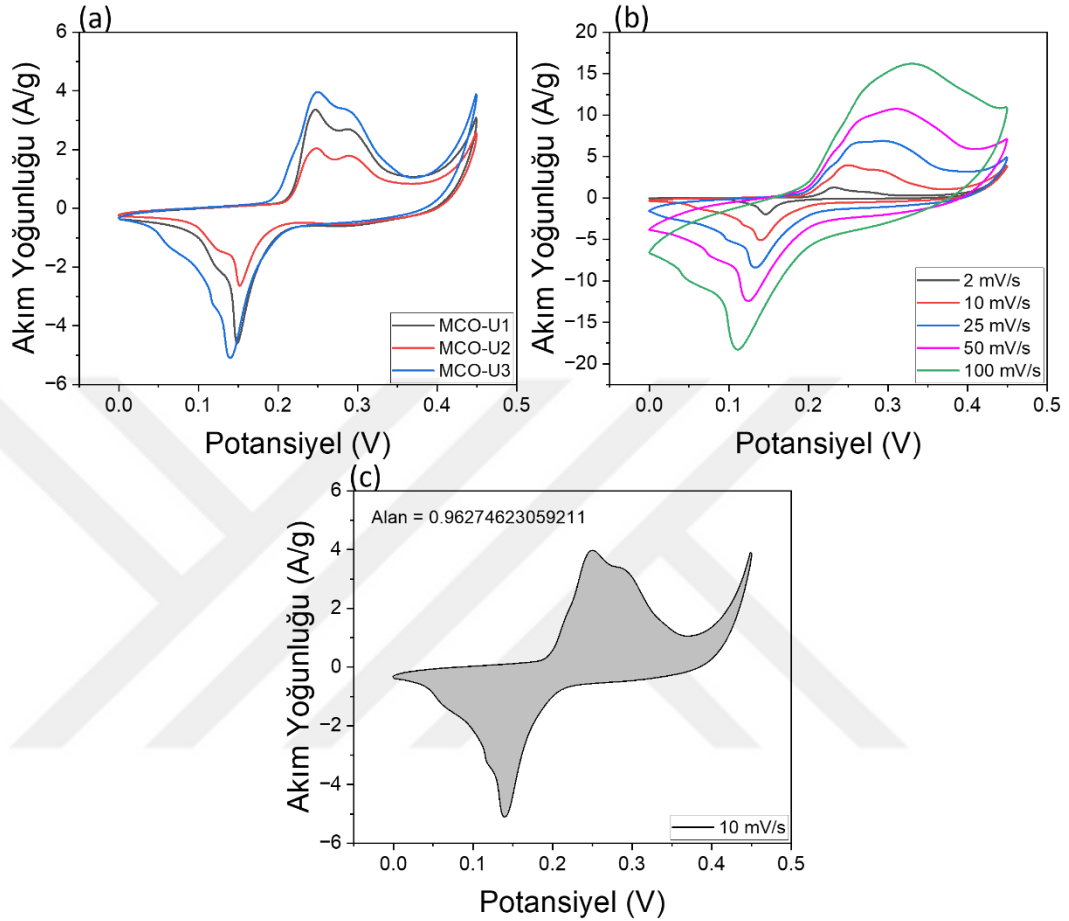


Şekil 4.39. MCO-U3 şarj potansiyelinde EIS analizi

EIS verilerinden, ara yüzeyde meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonların kinetiğinin difüzyon süreci tarafından kontrol edildiği anlaşılmıştır. Ayrıca, EIS verilerini modellemek için kullanılan eşdeğer devre bir Warburg elemanı içermektedir. Öte yandan, EIS ölçümleri sırasında tüm elektrot malzemelerinin benzer elektrokimyasal davranış sergilediği görülmüştür.

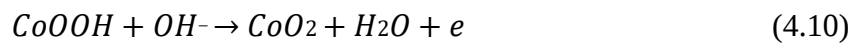
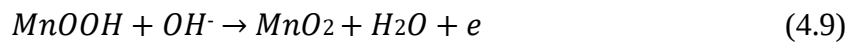
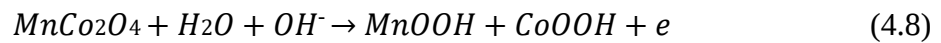
CV Analizi

Şekil 4.40 'da (a) sırasıyla 0 ila 0,45 V potansiyel aralığında 10 mV/s tarama hızında MCO-U1, MCO-U2 ve MCO-U3 metal oksitler için döngüsel voltametri çalışması sonuçlarını b) ise MCO-140 'ın farklı tarama hızlarında döngüsel voltametri eğrilerini göstermektedir.



Şekil 4.40. a) MCO-U1, MCO-U2 ve MCO-U3 10 mV/s tarama hızındaki CV eğrisi ve b) MCO-U3'ün farklı tarama hızında elde edilen CV eğrisi c) MCO-U3'ün 10 mV/s tarama hızında eğrinin integrali

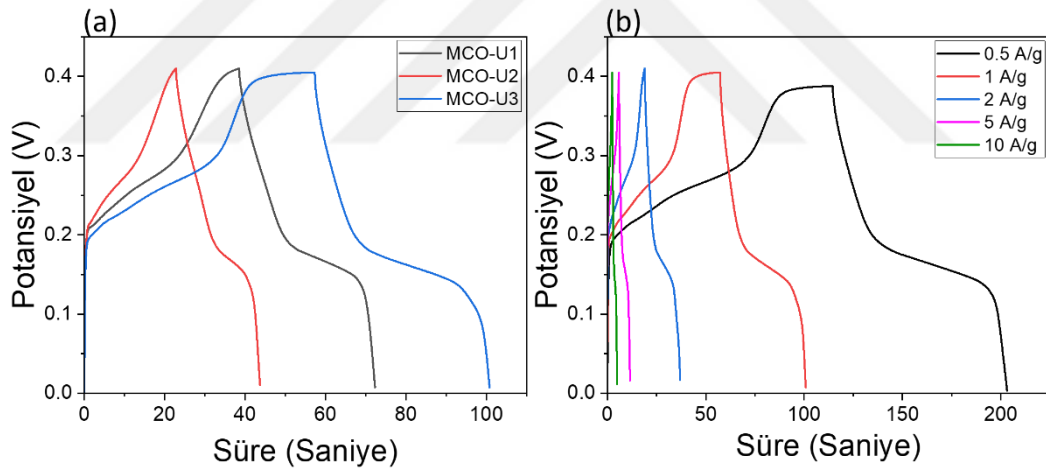
Yaklaşık 0,150 V'ta gözlemlenen redoks pikleri psödokapasitans özelliklerine işaret etmektedir. Oksidasyon işlemi sırasında, 0,20 ve 0,35 V arasında iki pik vardır, bu da oksidasyon işleminin Eşitlik 4.6 – 4.8'de açıklandığı gibi iki adımda gerçekleştiğini göstermiştir.



Bu üç elektrodun CV eğrilerinin sonuçlarına dayanarak, MCO-U3'ün oksidasyon-redüksiyon pikleri ile ilgili en büyük integral alanı sağlaması nedeniyle en yüksek şarj-deşarj kapasitesini sergilediği sonucuna varılmıştır, bu da bu kompozit malzemenin gelişmiş psödokapasitans davranışı sergilediğini göstermektedir (Bhojane, 2022). Eşitlik 3.6'dan yararlanılarak, 10 mV/s tarama hızında MCO-U1, MCO-U2 ve MCO-U3'ün özgül kapasitans değerleri sırasıyla 172,76 F/g, 119,86 F/g ve 213,94 F/g olarak hesaplanmıştır. MCO-U2'de ara faz oluşumu gerçekleştiği için belirgin bir kristal yapıya sahip değildir. Spesifik kapasitans da meydana gelen azalmanın sebebinin bu şekilde açıklamaktayız. MCO140'ın değişen tarama hızlarında döngüsel voltametri çalışması Şekil 4.40 b), 2, 10, 25, 50 ve 100 mV/s 'lik değişen tarama hızlarında döngüsel voltametri eğrilerini göstermektedir. Tarama hızı arttıkça, oksidasyon-redüksiyon piklerinin alanları da artmakta ve redoks pikleri, difüzyon kinetiğinin tarama hızıyla değişmesi nedeniyle karakteristik değişiklikler sergilemektedir.

CP Analizi

Şekil 4.41 a) 1 A/g akım yoğunluğunda MCO-U1, MCO-U2 ve MCO-U3 metal oksitlerin karşılık gelen galvanostatik şarj-deşarj eğrilerini b) MCO-U3'ün farklı akım yoğunluğundaki galvanostatik şarj-deşarj eğrilerini göstermektedir.



Şekil 4.41. a) 1 A/g akım yoğunluğunda MCO-U1, MCO-U2 ve MCO-U3 CP eğrileri b) MCO-U3'ün farklı akım yoğunluğundaki CP eğrileri

Eşitlik 3.7'ye göre hesaplanan spesifik kapasitans değerleri MCO-U1, MCO-U2 ve MCO-U3 için sırasıyla 83,17 F/g, 51,42 F/g ve 107,52 F/g' dır. Bu eğriler, ayırt edici şekillerinden de anlaşılacağı üzere spesifik psödokapasitans özellikleri göstermektedir (Liu vd., 2020). Şekil 4.41 b)'de, MCO140'ın değişen akım yoğunluklarında, özellikle 0,5, 1, 2, 5, 10 A/g CP eğrileri verilmiştir. Spesifik kapasitans değeri artan akım yoğunluğu ile azalmıştır. Bu durum, düşük akım yoğunluklarında elektrot aktif bölgelerinin çoğunlukla elektrolit iyonları tarafından işgal edildiği ve sürecin difüzyon kinetiği tarafından kontrol edildiği ile açıklanmıştır (Askari vd., 2021).

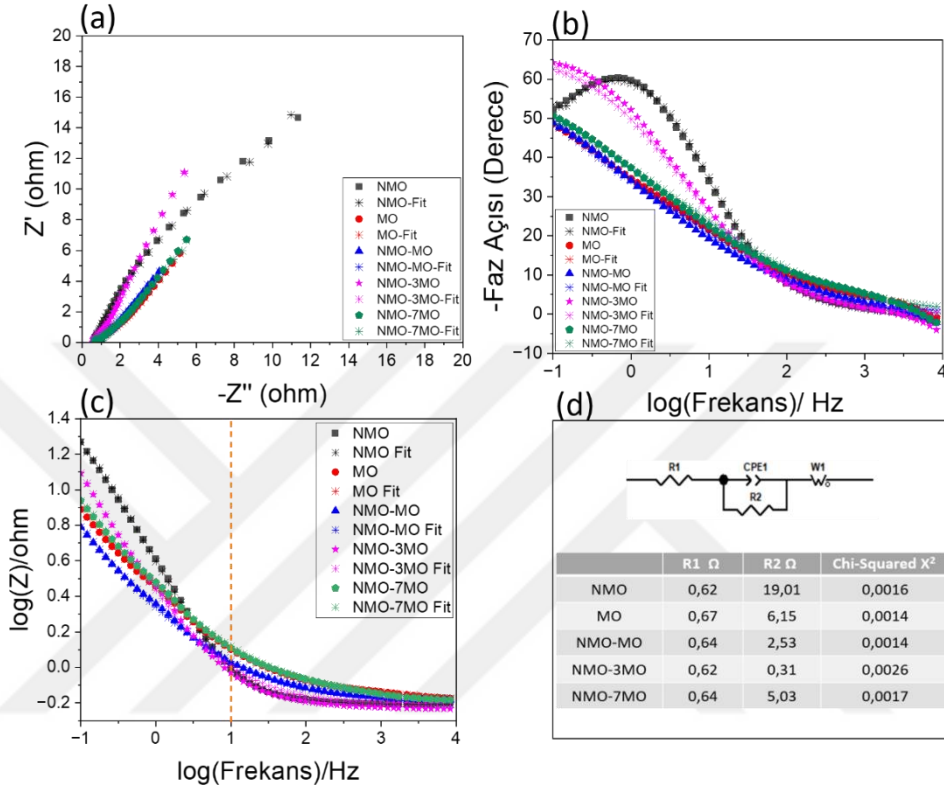
NMO, MO, NCO ve MCO 4 farklı tipteki metal oksit için NMO ve MO optimizasyon sonucu bir malzemeye karar verilip devam edildiği için NMO-U22 ve MO numunesi üzerinden çalışmalar sürdürülecek olup, NCO serisinde farklı proses süreçleri göz önüne alınarak 11 farklı malzeme sentezlenmiş bu malzemeler karşılaştırmalı olarak incelendiğinde NCO-U4 numunesi seri içerisindeki diğer numunelere göre daha yüksek spesifik kapasitans sergilemiştir. MCO serisinde ise 3 farklı malzeme sentezlenmiş olup MCO-U3 malzemesinin kendi serisi içerisinde en yüksek spesifik kapasitans sergilediği tespit edilmiştir. Bu veriler doğrultusunda her bir seriden seçilen malzemeler NMO ile farklı oranlarda fiziksel olarak karıştırılarak yeni elektrotlar hazırlanmış ve NMO'nun süperkapasitör elektrodu performansındaki etkileri incelenmiştir.

4.3. NMO-Metal Oksit Elektrotlarının Elektrokimyasal Özellikleri

NMO-MO, NMO-MCO ve NMO-NCO metal oksitleri 0:1, 1:0, 1:1, 1:3 ve 1:7 gibi farklı oranlarda fiziksel olarak karıştırılarak aktif elektrot malzemeleri hazırlanmıştır. Elde edilen elektrotların elektrokimyasal özellikleri EIS, CV ve CP yöntemleri ile incelenmiştir. Bir arada kullanılan tekli ya da ikili metal oksitlerin özellikle NMO'nun spesifik kapasitans değerlerine etkileri incelenmiştir.

4.3.1. NMO-MO ‘nun Farklı Oranlarda Hazırlanan Elektrotlarının Elektrokimyasal Sonuçları EIS Analizi

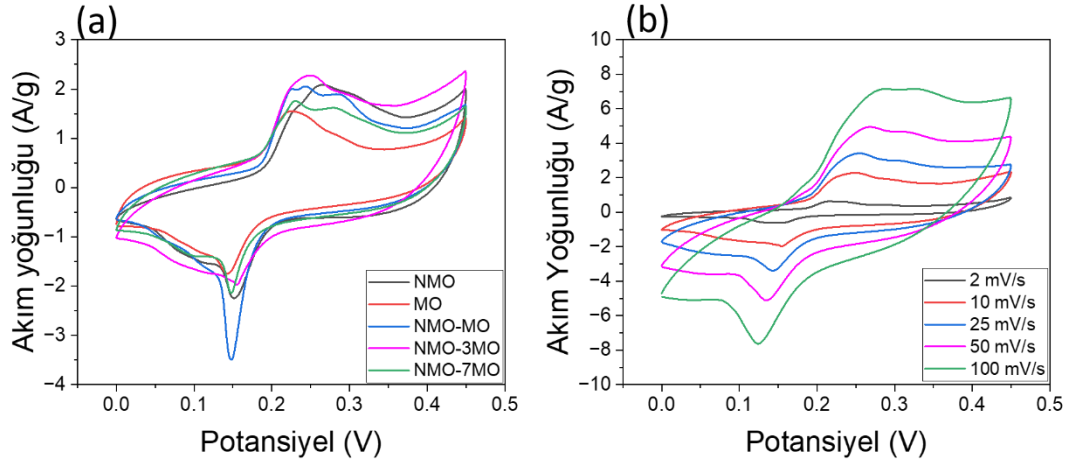
EIS analiz sonuçları, elektrot malzemelerinin kapasitör performansını ve elektrolit ile etkileşimlerini anlamak için önemli veriler sağlayan Nyquist, Bode grafikleri Şekil 4.42’de verilmiştir.



Şekil 4.42. NMO-MO serisi elektrotları EIS analizi

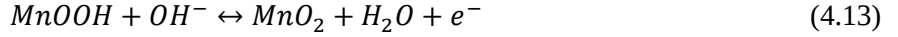
Şekil 4.42’de şarj potansiyelinde alınan EIS analizinde elde edilen verilerde a)’da verilen Nyquist grafiği incelendiğinde NMO-3MO elektrodu diğer elektrotlar ile kıyaslandığında yüksek frekans bölgesinde daha düşük direnç geçirmiştir. Bu yorum d)’de verilen fit datalarından elde edilen yük transfer direnci olan $R2$ değeri ile doğrulanmaktadır. Ayrıca b)’de yer alan Bode grafikleri incelendiğinde ise seri içerisinde en yüksek faz açısı sergileyen elektrot olarak yine NMO-3MO elektrodu görülmektedir. Düşük frekans bölgesinde elektrodun faz açısının artması, sistemin enerji depolama kapasitesini göstermektedir. Şekil 4.42 c)’de verilen grafikte sistemin farklı frekans değerlerine bağlı olarak impedans değişimi incelenmiştir. Bu grafikte sabit bir frekans değerindeki direnç değerli karşılaştırıldığında orta frekans bölgesinde d)’de verilen $R2$ değeriyle birbirini doğrulayacak şekilde NMO-3MO’nun $\log Z$ değerinin diğer elektrotlardan düşük olduğu görülmektedir düşük olduğu görülmektedir. Bu durum bu da elektrot malzemesi yüzeyinde ve gözeneklerinde, toplamda yük transferinin daha kolay gerçekleştiğini göstermektedir. Elde edilen Chi-Squared değerleri ile de önerilen devre ile impedans datalarının uyumlu olduğu görülmektedir.

CV Analizi



Şekil 4.43. a) Farklı oranlarda NMO-MO elektrotlarının 10 mV/s tarama hızındaki CV eğrileri b) NMO-3MO elektrodunun farklı tarama hızlarındaki CV eğrileri

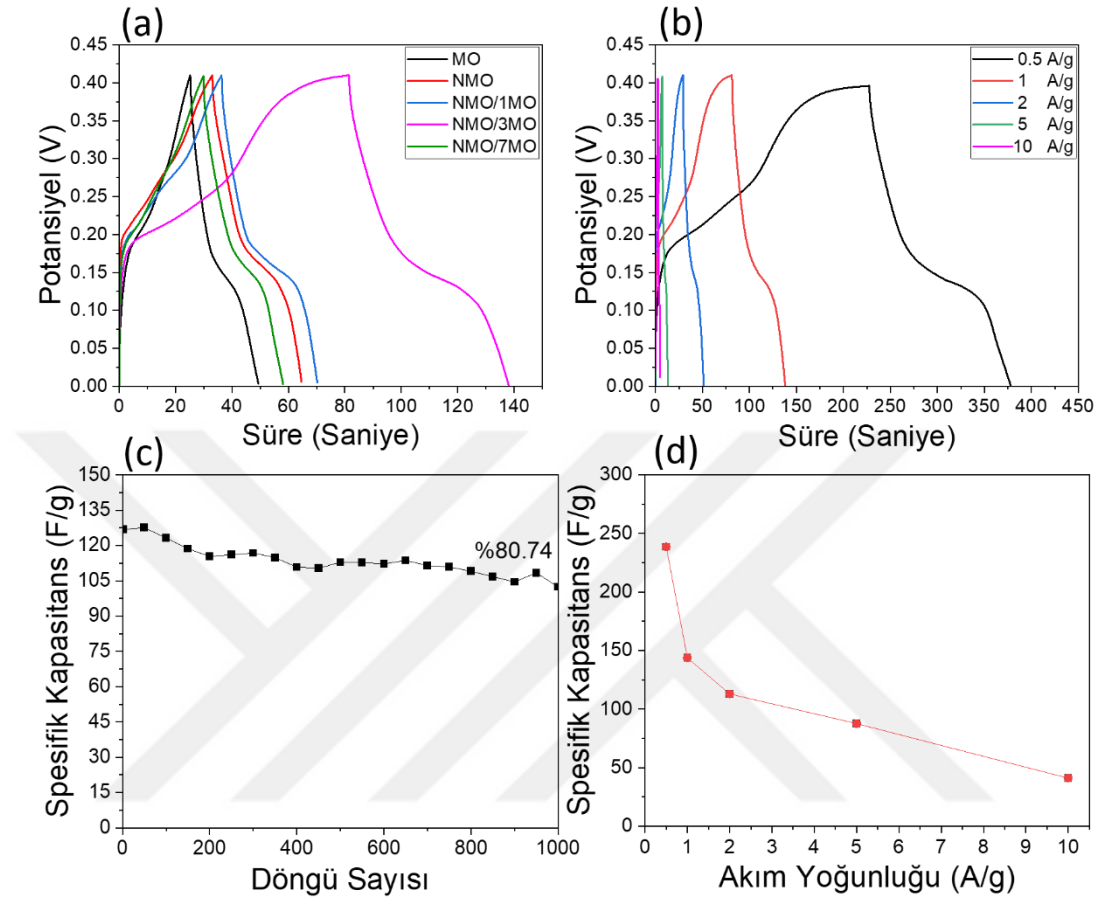
MO ile birlikte NMO'nun farklı oranlarda karıştırılarak hazırlanan elektrotlarının elektrokimyasal özellikleri ilk olarak 10 mV/s potansiyel tarama hızında üç elektrotlu bir sistem Şekil 4.43 a) kullanılarak elde edilen CV'nin karşılaştırılması yoluyla değerlendirilmiştir. CV desenleri, numunenin psödokapasitif doğasının göstergesi olan redoks pikleri sergilemiştir (Racik vd., 2019).



Farklı oranlarda karıştırılarak hazırlanan elektrotlar arasında Eşitlik 6'ya göre hesaplanan en yüksek spesifik kapasitans değerine sahip NMO-3MO elektrotun farklı tarama hızlarındaki CV ölçümleri Şekil 4.43 b)'de verilmiştir. Birden fazla redoks pikinin 0,26 V ve 0,12 V, 0,30 V ve 0,16 V'da oluşumu gözlenmiş ve M-O/M-O-OH ile ilgili bir reaksiyona atfedilmiştir, burada M nikel veya manganez iyonlarını temsil etmektedir (Yan vd., 2019). Döngüsel voltamogramların şekli ve geçen akım (dolayısıyla yük) tarama hızı ile önemli bir değişiklik göstermemiştir. Bu durum difüzyon kinetiğinin elektrokimyasal kinetik üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığını göstermektedir. MO, NMO, NMO-1MO, NMO-3MO ve NMO-7MO için spesifik kapasitans değerleri sırasıyla 127,78 F/g, 166,44 F/g, 167,72 F/g, 189,24 F/g, 155,88 F/g olarak hesaplanmıştır.

CP Analizi

Şekil 4.41 a) 1 A/g akım yoğunluğunda değişen oranlarda hazırlanan MO, NMO ve NMO/MO elektrotlarının karşılaştırmalı CP eğrilerini göstermektedir.



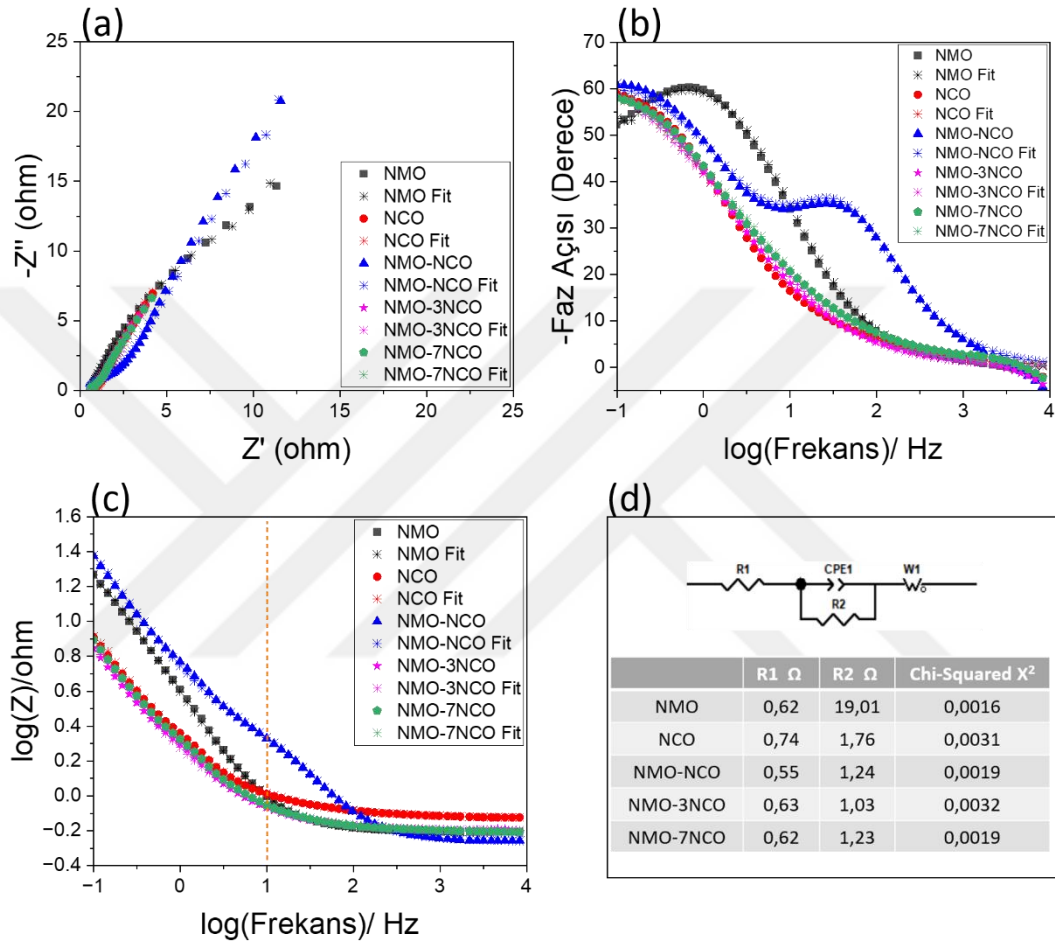
Şekil 4.44. a) 1 A/g 'da NMO-MO serisi CP eğrileri b) NMO-3MO'nun farklı akım yoğunluklarında ki CP eğrileri c) NMO-3MO'nun 3 A/g 'da 1000 döngü şarj-deşarj eğrisi çevrim kararlılığı d) NMO-3MO farklı akım yoğunluğu spesifik kapasitans değerleri

Şekil 4.44 a)'da diğer elektrotlarla karşılaştırıldığında, NMO-3MO elektrodu en uzundeşarj süresini sergilemiştir. Spesifik kapasitans değeri 1 A/g 'da 144,18 F/g olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.44 b) NMO-3MO'nun çeşitli akım yoğunluklarındaki CP eğrilerini görülmektedir. Çevrim ömrü süperkapasitörler için çok önemli bir parametredir ve Şekil 4.44 c)'deki veriler numunenin mükemmel bir çevrim kararlılığı sergilediğini göstermektedir. 1000 döngüden sonra, NMO-3MO elektrot %80,74'lük bir kapasitans tutma oranı sergilemiştir. NMO-3MO elektrot için farklı akım yoğunluklarında spesifik kapasitans değişimi gösteren Şekil 4.44 d)'de ise NMO-3MO elektrodun 0,5, 1, 2, 5 ve 10 A/g gibi farklı akım yoğunluklarındaki spesifik kapasitans değerlerinin sonuçları sırasıyla 238,48 F/g, 143,74 F/g, 112,92 F/g, 87,6 F/g ve 41,1 F/g olarak hesaplanmıştır.

4.3.2. NMO-NCO'nun Farklı Oranlarda Hazırlanan Elektrotlarının Elektrokimyasal Sonuçları

EIS Analizi

EIS analiz sonuçları, elektrot malzemelerinin kapasitör performansını ve elektrolit ile etkileşimlerini anlamak için önemli veriler sağlayan Nyquist, Bode grafikleri ile birlikte Şekil 4.45'te sunulmuştur

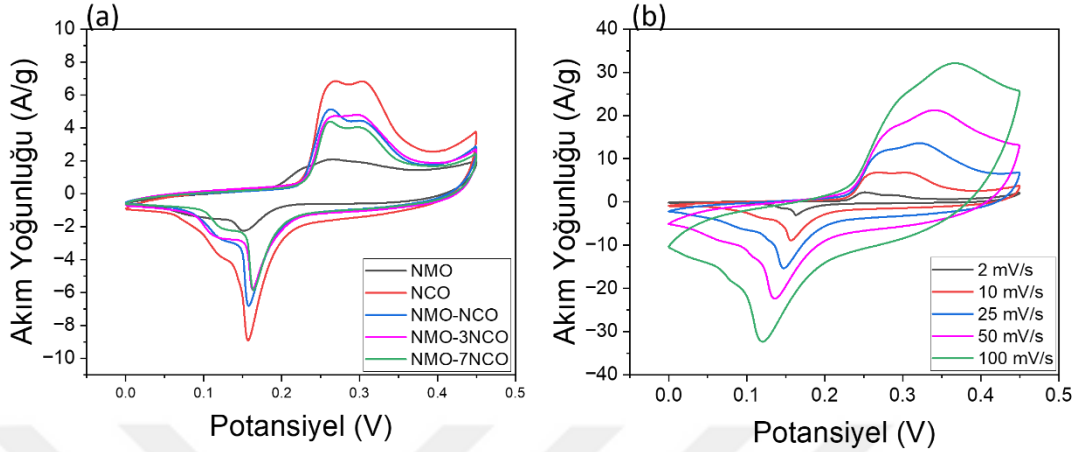


Şekil 4.45. NMO-NCO serisi EIS analizi

Farklı oranlarda fiziksel karışımlardan hazırlanan elektrotların EIS analizleri karşılaştırıldığında Şekil 4.45 a)'da yer alan Nyquist eğrisinde yüksek frekans bölgesinde açık yarım daire ile birlikte Şekil 4.45 b)'de yer alan bode açısı yaklaşık 60° 'yi bulan ve psödokapasitif özellik sergileyen NMO-3NCO elektrodunun Şekil 4.45 c)'de sabit bir frekans değerine karşılık gelen dirençleri karşılaştırılmıştır. Elde edilen $R2$ değerleri NCO karışımlarında birbirine çok yakın direnç değerleri elde edilmiştir ayrıca birlikte kullanım sayesinde NMO'ya ait $R2$ değerinde azalma olduğu da görülmektedir. Böylece daha hızlı şarj- deşarj yapabilecek özelliğe sahip olacak şekilde geliştirilmiştir. EIS analizi sonucu elde edilen verilerdeki bu yakınlık, CV ve CP analizleriyle de doğrulanmıştır.

Şekil 4.46'da NMO-NCO seriye ait 10 mV/s 'de ki karşılaştırmalı CV analizi b) NMO-3NCO'nun farklı tarama hızlarındaki CV eğrileri verilmiştir.

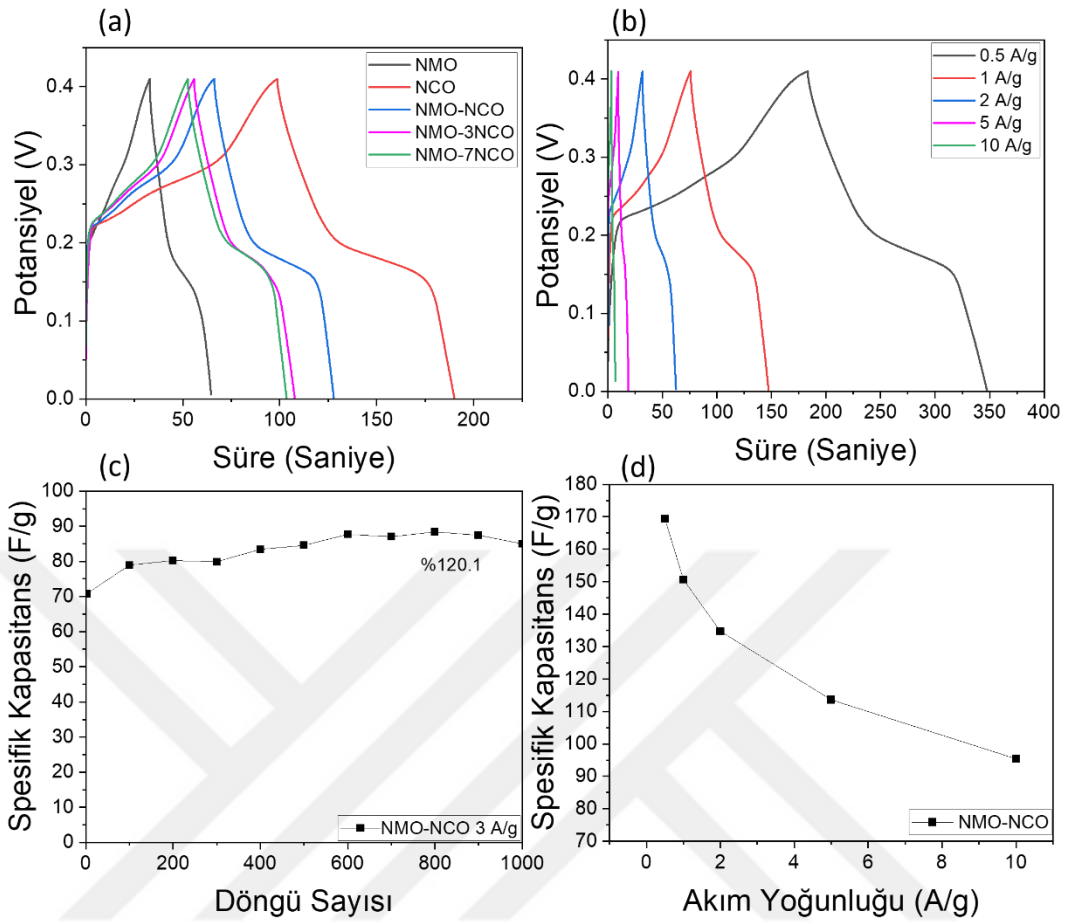
CV Analizi



Şekil 4.46. a) NMO-NCO serisi 10 mV/s 'de ki CV analizi b) NMO-3NCO'nun farklı tarama hızlarındaki CV analizi

Şekil 4.46 a)'da verilen CV eğrilerinde tarama hızı her bir elektrot için 10 mV/s olarak seçilmiştir. Elde edilen CV eğrilerinde NMO'nun yapısında bulunan $\text{Ni}^{+2}/\text{Ni}^{+3}$ dönüşümü ile $\text{Mn}^{+3}/\text{Mn}^{+4}$ sergilemektedir. NMO'da yüksek kapasite sağlayan $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ redoks dönüşümü nedeniyle redoks pikleri daha yayvandır bu da spesifik kapasitansın düşmesine neden olabilir. NCO'nun yapısında bulunan $\text{Co}^{+2}/\text{Co}^{+3}$ dönüşümünün etkisi ile elektrot- elektrolit ara yüzünde gerçekleşen iyon ve elektron transferinin hızlı gerçekleşmesi sayesinde pikler daha dar ve keskin bir hale gelmektedir. Böylece spesifik kapasitans değerlerinde belirgin bir artış söz konusudur. Eşitlik 4.6- 4.7'ye ek olarak Eşitlik 4.11-4.13 reaksiyonları eklenmiştir. Karşılaştırmalı CV eğrilerinin integral alanları dikkate alınarak hesaplanan spesifik kapasitans değerleri sırasıyla 166,43 F/g, 412,26 F/g, 285,05 F/g, 261,95 F/g, 250,90 F/g olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda karışım olarak hazırlanan 1:1, 1:3 ve 1:7 olan her üç oranda da NMO'nun spesifik kapasitansın da bir artış görülmektedir. Ancak ortama NMO'nun eklenmesi NCO'nun tek başına göstermiş olduğu kapasitans değerinde negatif etki yaratmıştır. Şekil 4.47'de NMO-NCO serisi 1 A/g 'da ki CP analizi b) NMO-NCO elektrodunun farklı akım yoğunluklarındaki CP analizi c) NMO-NCO 3 A/g 'da 1000 döngü analizi ve d) NMO-NCO için farklı akım yoğunluklarında spesifik kapasitans değişimi grafiği verilmiştir

CP Analizi

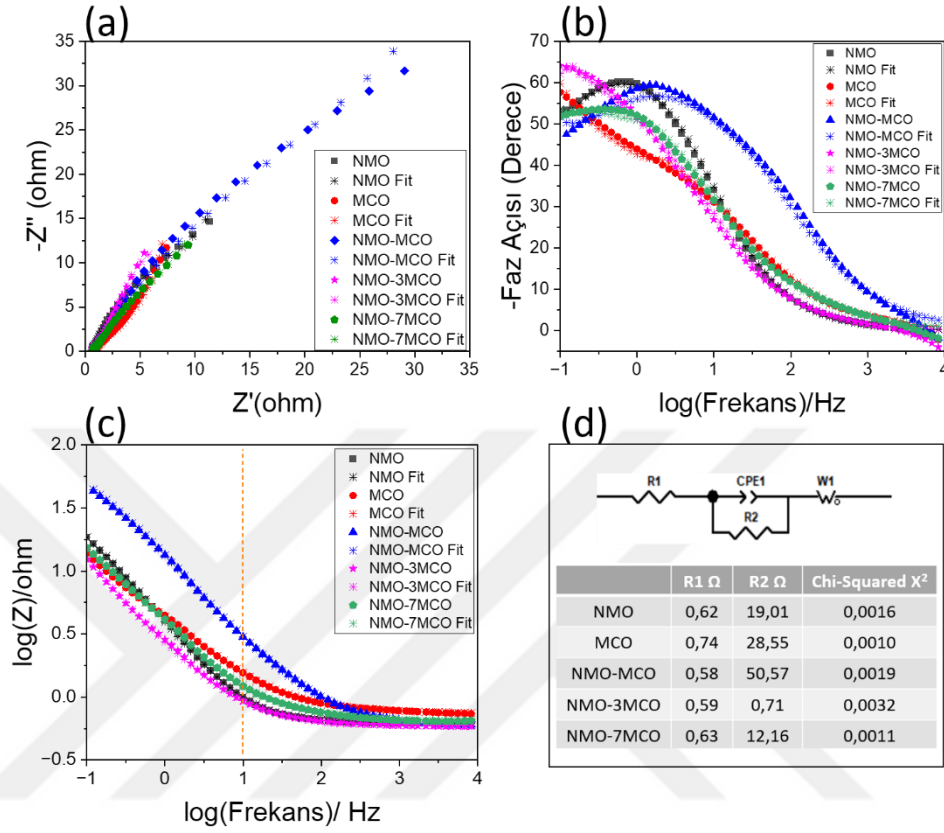


Şekil 4.47. a) NMO-NCO serisi 1 A/g' da ki CP analizi b) NMO-NCO elektrodunun farklı akım yoğunluklarındaki CP analizi c) NMO-NCO 3 A/g 'da 1000 döngü analizi ve d) NMO-NCO için farklı akım yoğunluklarında spesifik kapasitans değişimi

Şekil 4.47’de elde edilen şarjdeşarj analizi sonucunda EIS ve CV analizleri ile doğru orantılı olarak şarj –deşarj potansiyellerinde belirgin bir farklılık bulunmamaktadır. NMO, NCO, NMO-NCO, NMO-3NCO ve NMO-7NCO için sırasıyla spesifik kapasitans değerleri 143,73, F/g 223,04 F/g, 150,67 F/g, 126,87 F/g ve 124,45 F/g olarak hesaplanmıştır. NMO-NCO elektrodu için 0,5, 1, 2, 5 ve 10 A/g farklı akım yoğunluklarında ki spesifik kapasitans değerleri sırasıyla, 169,39 F/g, 150,67 F/g, 134,72 F/g, 113,60 F/g, 95,41 F/g olarak hesaplanmıştır. 3 A/g akım yoğunluğunda 1000 döngü olarak gerçekleştirilen stabilite çalışmasında NMO-NCO elektrodunun 1000 döngü sonucunda spesifik kapasitans tutma oranı %120 olarak hesaplanmıştır. Bu durum kapasitenin kullanım sırasında arttığını veya aktif malzemenin elektroaktif hale geldiğini gösterebildiği gibi nikel köpük altlığın 1000 döngü sırasında spesifik kapasitansa etki ettiği şeklinde de yorumlanabilir.

4.3.3. NMO-MCO'nun Farklı Oranlarda Hazırlanan Elektrotlarının Elektrokimyasal Sonuçları

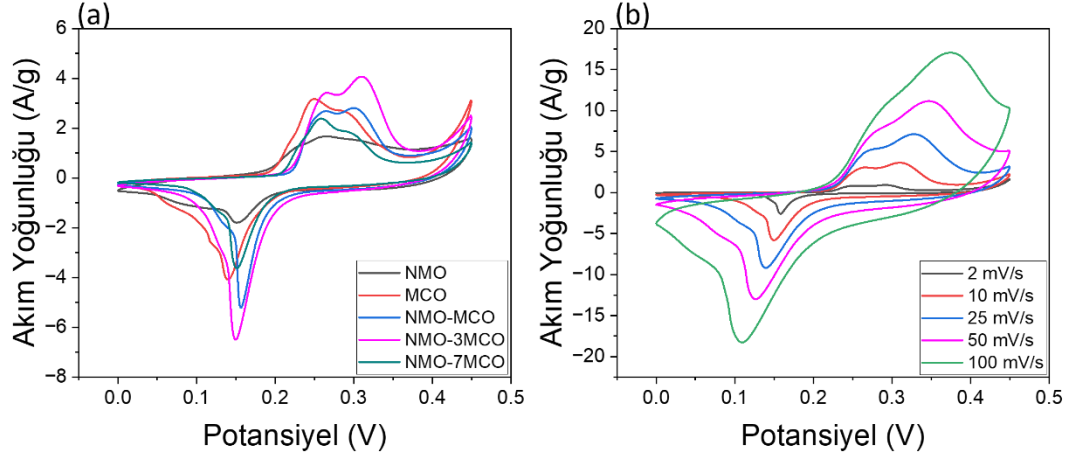
EIS Analizi



Şekil 4.48. NMO-MCO serisi EIS analizi

Şekil 4.48’de karşılaştırmalı olarak verilen EIS analizi sonuçları incelendiğinde Nyquist eğrilerinde yüksek frekans bölgesinde açık yarım daire ile birlikte 45° ‘ye yakın bir açıda eğri göstermişlerdir. b)’de yer alan Bode grafikleri ile kıyaslandığında MCO tek başına belirgin bir psödokapasitif özellik ile ilişkilendiren 45° üzerindeyken NMO ile bir arada kullanıldığında bu değer azalmıştır. c)’de yer alan grafik incelendiğinde sabit bir frekans değerine karşılık gelen direnç MCO’da en düşükken, bir arada kullanımda arttığı görülmektedir. Bu sonuçtan yola çıkılarak MCO’nun NMO ile bir aradayken daha düşük direnç sergilediği ve diğer grafikler ile uyumlu olan NMO-3MCO elektrodu belirlenmiştir. Şekil 4.49 a)’da farklı oranlarda karıştırılan NMO-3MCO serisine ait 10 mV/s tarama hızında CV eğrileri b)’de ise NMO-3MCO’nun farklı tarama hızlarındaki CP eğrileri verilmiştir.

CV Analizi

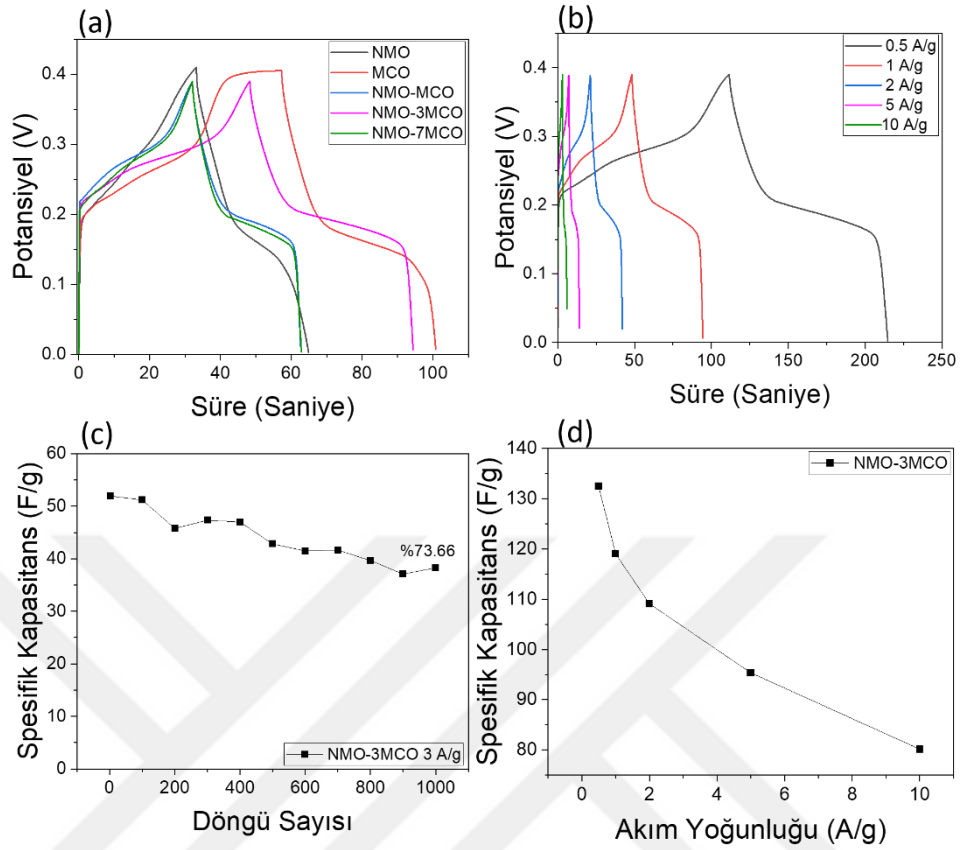


Şekil 4.49. NMO-MCO serisi 10 mV/s 'de ki CV analizi b) NMO-3MCO'nun farklı tarama hızlarındaki CV analizi

Şekil 4.49'da verilen karşılaştırmalı döngüsel voltametri eğrileri incelendiğinde, 1:1, 1:3 ve 1:7 karışım oranlarında hazırlanan elektrotlar için spesifik kapasitans değerleri sırasıyla 109,73 F/g, 241,57 F/g, 200,62 F/g olarak hesaplanmıştır.

NMO'nun yapısında yer alan $\text{Ni}^{+2}/\text{Ni}^{+3}$ psödokapasitif olarak yük depolama mekanizmasına katkıda bulunur bununla birlikte yapıda ki $\text{Mn}^{+4}/\text{Mn}^{+3}$ dönüşüm aktivitesinde bulunmaktadır. Ortama farklı oranlarda ilave edilen MCO metal oksidi içerisinde $\text{Mn}^{+3}/\text{Mn}^{+2}$ dönüşümü ile birlikte $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ dönüşümünü sağlayacak iyonlar yer almaktadır. Bu sayede Şekil 4.49 a)'da yer alan iki oksidasyon- redüksiyon pikinde yaklaşık olarak 0.25 V-0.12 V civarında ki pikler $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ ve üst üste çakıştığı düşünülen $\text{Mn}^{+2}/\text{Mn}^{+3}$ dönüşümüne atfedilirken, 0,30 V ile 0,15 V redoks pikleri de $\text{Mn}^{+4}/\text{Mn}^{+3}$ 'e atfedilmektedir (Liu vd., 2015), (Redekar vd., 2022). Böylece çoklu redoksun yaratmış olduğu sinerjik etkiyle birlikte enerji depolama kapasitesine bir katkı sağlanmış olduğu görülmektedir.

CP Analizi



Şekil 4.50. NMO-MCO serisinin 1 A/g' da ki CP analizi b) NMO-3MCO'nun farklı akım yoğunluklarındaki CP analizi c) NMO-3MCO elektrodunun 3 A/g 'da 1000 döngü şarjdeşarj eğrisi d) NMO-3MCO'nun farklı akım yoğunluklarında spesifik kapasitans değişimi

Şekil 4.50 a)'da karşılaştırmalı olarak verilen şarj-deşarj analizlerinden elde edilen spesifik kapasitans değerleri ise 1:1, 1:3 ve 1:7 için sırasıyla 79,95 F/g, 133,77 F/g ve 123,30 F/g olarak hesaplanmıştır. NMO-3MCO elektrodu diğerleriyle karşılaştırıldığında nispeten daha yüksek spesifik kapasitans sergilemiştir. Şekil 4.50 c)'de NMO-3MCO elektrodunun 3 A/g akım yoğunluğunda 1000 döngü olarak gerçekleştirilen şarjdeşarj eğrisinde spesifik kapasitans tutma oranı %73,66 olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.50 d)'de NMO-3MCO için 0,5, 1, 2, 5, 10 A/g gibi farklı akım yoğunluklarında elde edilen spesifik kapasitans değerleri sırasıyla 132,49 F/g, 119,06 F/g, 109,12 F/g, 95,38 F/g, 80,18 F/g olarak hesaplanmıştır.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

NiMnO₃ metal oksidinin hidrotermal sentez yöntemiyle farklı nikel ve mangan tuzları kullanılarak sentezlenmesi, farklı morfolojilerde ve elektronik özelliklere sahip süperkapasitör elektrot materyali üretimi başarı ile gerçekleştirilmiştir. Sülfat tuzu kullanılarak gerçekleştirilen sentezlerde, üçgen prizmalardan oluşan “nanoball” yapılarına literatürde daha önce rastlanmamıştır. Anyon türünün, kristal oluşumu sırasında tercihi olarak belirli yüzeylerde baskılayıcı (capping) etkisi (derişime de bağılı olarak) üç boyutlu gelişim sırasında önemli farklılıklara neden olmaktadır. Morfolojinin denetimli şekilde istenilen yönde değiştirilmesi için kullanılabilecek bir yöntem olarak değerlendirilmiştir. Bu metal oksitin süperkapasitör elektrodu olarak kullanılmasının incelenmesiyle birlikte daha önceden çalışılmış tekli metal oksitlerden olan α -MnO₂ ile birlikte ikili metal oksitlerden NiCo₂O₄ ve MnCo₂O₄ ile birlikte kullanımının NiMnO₃ ‘ün özelliklerini iyileştirme performansları ile ilgili çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Tekli metal oksit olan denizkeşanesi formundaki α -MnO₂ birlikte çöktürme yöntemi ile başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. NiMnO₃ ile elde edilen malzemenin 1:3 oranda ile karıştırılması ile hazırlanan elektrodun 10 mV/s tarama hızında CV eğrisinden elde edilen NiMnO₃’e ait spesifik kapasitans değerini 120 F/g’dan 189 F/g’a arttırdığı belirlenmiştir. 3 A/g akım yoğunluğunda 1000 döngü olarak gerçekleştirilen stabilite testinde ise %80,73 oranında spesifik kapasitansı koruduğu belirlenmiştir.

İkili metal oksitlerden NiCo₂O₄’nin denizkeşanesi formundaki yapısı hidrotermal yöntem ile başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. NiMnO₃ ile 1:1 oranında karıştırılarak hazırlanan elektrodun NiMnO₃’ün spesifik kapasitans değerini 10 mV/s tarama hızında CV eğrisinden elde edilen 120 F/g ‘dan 285.05 F/g’ a arttırdığı belirlenmiştir. 3 A/g akım yoğunluğunda 1000 döngü olarak gerçekleştirilen stabilite testinde ise %120,1 oranında spesifik kapasitansı koruduğu belirlenmiştir. Bu değerin %100 üzerinde olması, uzun süren döngü sırasında nikel köpüğün de sisteme ek olarak etki yarattığı ile ilişkilendirilmiştir.

İkili metal oksitlerden MnCo₂O₄ ise kübik formda hidrotermal yöntem ile başarılı bir şekilde gerçekleşmiş olup ve NiMnO₃ ile 1:3 oranında karıştırılarak hazırlanan elektrot için spesifik kapasitans değerinin 120 F/g’dan 241 F/g’a arttırdığı belirlenmiştir. 3 A/g akım yoğunluğunda 1000 döngü olarak gerçekleştirilen stabilite testinde ise %73,66 oranında spesifik kapasitansı koruduğu belirlenmiştir.

Üç metal oksit karşılaştırıldığında en yüksek spesifik kapasitans değerini sağlayan NiMnO₃’ün 1:1 oranında NiCo₂O₄ ile karışımı ile gerçekleştiği belirlenmiş olsa da süperkapasitör elektrodunun kullanım alanına göre hızlı şarj-deşarj özelliğinin mi yoksa yüksek kapasitans sergilemesinin istemesine göre alternatif olarak NiMnO₃’ün 1:3 oranında α -MnO₂ ile daha hızlı şarj-deşarj istenilen alanlarda kullanımı uygun bulunmuştur.

Bu bulgular ışığında, elde edilen tüm metal oksitlerin 2 aşamalı olarak hidrotermal sentez ile doğrudan destek materyali yüzeyinde büyütme gerçekleştirilerek üretiminin daha olumlu sonuçlar verebileceği değerlendirilmiştir. Elektronik özelliklerin iyileştirilmesi için, asetilen karbon siyahı yerine farklı karbon türevleri veya iletken polimerler ile birlikte kullanılarak hazırlanan elektrotlar için daha kapsamlı çalışmaların yapılmasına ihtiyaç olduğu değerlendirilmiştir.



KAYNAKLAR

- Abbas, Q., Mirzaeian, M., Hunt, M. R. C., Hall, P., & Raza, R. (2020). Current State and Future Prospects for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems. *13*(21), 5847. <https://www.mdpi.com/1996-1073/13/21/5847>
- Abdisattar, A., Yeleuov, M., Daulbayev, C., Askaruly, K., Tolynbekov, A., Taurbekov, A., & Prikhodko, N. J. E. C. (2022). Recent advances and challenges of current collectors for supercapacitors. *142*, 107373.
- Ahsan, M. B. F., Mekhilef, S., Soon, T. K., Mubin, M. B., Shrivastava, P., & Seyedmahmoudian, M. (2022). Lithium-ion battery and supercapacitor-based hybrid energy storage system for electric vehicle applications: A review. *46*(14), 19826-19854. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/er.8439>
- Althomali, R., & Adeosun, W. (2023). Wet chemically synthesized metal oxides nanoparticles, characterization and application in electrochemical energy storage: An updated review. *Synthetic Metals*, 298. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2023.117424>
- Althomali, R. H., & Adeosun, W. A. J. S. M. (2023). Wet chemically synthesized metal oxides nanoparticles, characterization and application in electrochemical energy storage: An updated review. *298*, 117424.
- Armand, M., Endres, F., MacFarlane, D. R., Ohno, H., & Scrosati, B. J. N. m. (2009). Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. *8*(8), 621-629.
- Ashik, U. P. M., Kudo, S., & Hayashi, J.-i. (2018). An Overview of Metal Oxide Nanostructures. In (pp. 19-57). <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101975-7.00002-6>
- Askari, M. B., Salarizadeh, P., Beheshti-Marnani, A., Azizi, S., Ramezan zadeh, M. H., Rohani, T.,...Saeidfirozeh, H. (2021). Construction of MnCo₂O₄/rGO hybrid nanostructures as promising electrode material for high-performance pseudocapacitors. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(11), 14863-14873. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-06039-6>
- Baig, M. M., Gul, I. H., Baig, S. M., & Shahzad, F. (2021). The complementary advanced characterization and electrochemical techniques for electrode materials for supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, 44, 103370. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103370>
- Bhojane, P. (2022). Recent advances and fundamentals of Pseudocapacitors: Materials, mechanism, and its understanding. *Journal of Energy Storage*, 45, 103654. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103654>
- Briggs, D. J. H. A. (2005). X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). 621-622. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/0470014229.ch22>

- Burke, A. J. E. A. (2007). R&D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors. 53(3), 1083-1091.
- Chakraborty, S., & Mary, N. (2022). An overview on supercapacitors and its applications. *Journal of The Electrochemical Society*, 169(2), 020552.
- Chandel, S., Lee, S., Kim, S., Singh, S. P., Gim, J., Kim, J., & Rai, A. K. J. N. J. o. C. (2019). Structural and electrochemical behavior of a NiMnO₃/Mn₂O₃ nanocomposite as an anode for high rate and long cycle lithium ion batteries. 43(33), 12916-12922.
- Chang, J.-K., Chen, Y.-L., & Tsai, W.-T. J. J. o. p. s. (2004). Effect of heat treatment on material characteristics and pseudo-capacitive properties of manganese oxide prepared by anodic deposition. 135(1-2), 344-353.
- Chen, Y., Cao, L.-T., Lian, P., Guan, J.-H., & Liu, Y. (2020). Preparation and electrochemical properties of NiMnO₃@NiO nanosheets for pseudocapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 832, 154936. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154936>
- Conway, B. E. (2013). *Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications*. Springer Science & Business Media.
- Devi, R., Kumar, V., Kumar, S., Bulla, M., Sharma, S., & Sharma, A. (2023). Electrochemical Analysis of MnO₂ (α , β , and γ)-Based Electrode for High-Performance Supercapacitor Application. 13(13), 7907. <https://www.mdpi.com/2076-3417/13/13/7907>
- Dhas, S., Maldar, P., Patil, M., Hubali, K., Shembade, U., Abitkar, S.,...Moholkar, A. J. J. o. E. S. (2021). Hydrothermal synthesis of mesoporous NiMnO₃ nanostructures for supercapacitor application: Effect of electrolyte. 35, 102277.
- Dissanayake, K., & Kularatna-Abeywardana, D. (2024). A review of supercapacitors: Materials, technology, challenges, and renewable energy applications. *Journal of Energy Storage*, 96, 112563. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.est.2024.112563>
- Gaikwad, P., Tiwari, N., Kamat, R., Mane, S. M., & Kulkarni, S. B. (2024). A comprehensive review on the progress of transition metal oxides materials as a supercapacitor electrode. *Materials Science and Engineering: B*, 307, 117544. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mseb.2024.117544>
- Guan, C., & Wang, J. J. A. S. (2016). Recent development of advanced electrode materials by atomic layer deposition for electrochemical energy storage. 3(10), 1500405.
- Haripriya, M., Ashok, A. M., Hussain, S., & Sivasubramanian, R. (2021). Nanostructured MnCo₂O₄ as a high-performance electrode for supercapacitor application. *Ionics*, 27(1), 325-337. <https://doi.org/10.1007/s11581-020-03788-y>
- Himadri Reddy, P. C., Amalraj, J., Ranganatha, S., Patil, S. S., & Chandrasekaran, S. (2023). A review on effect of conducting polymers on carbon-based electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Synthetic Metals*, 298, 117447. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2023.117447>

- Hwang, N., & Barron, A. R. (2011). BET surface area analysis of nanoparticles [The connexions project]. 1-11.
- Iro, Z. S., Subramani, C., & Dash, S. J. I. J. o. E. S. (2016). A brief review on electrode materials for supercapacitor. *11*(12), 10628-10643.
- Kar, K. K. (2021). *Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials III* (Vol. 313). Springer.
- Kim, B. K., Sy, S., Yu, A., & Zhang, J. J. H. o. c. e. s. (2015). Electrochemical supercapacitors for energy storage and conversion. 1-25.
- Kim, H.-Y., Shin, J., Jang, I.-C., & Ju, Y.-W. (2020). Hydrothermal Synthesis of Three-Dimensional Perovskite NiMnO₃ Oxide and Application in Supercapacitor Electrode. *13*(1), 36. <https://www.mdpi.com/1996-1073/13/1/36>
- Kulandaivalu, S., & Sulaiman, Y. J. E. (2019). Recent advances in layer-by-layer assembled conducting polymer based composites for supercapacitors. *12*(11), 2107.
- Li, S., Fan, J., Xiao, G., Gao, S., Cui, K., Wang, Z.,...Chao, Z. (2022). The synthesis of CoS/MnCo₂O₄-MnO₂ nanocomposites for supercapacitors and energy-saving H₂ production. *Journal of Colloid and Interface Science*, 628, 179-192. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.07.126>
- Li, S., Wu, W., & Yan, X. (2023). Structural and performance regulation of binary transition-metal oxides toward supercapacitors: advances and prospects. *1*(2), 142-168.
- Lim, Y. S., Lim, H. N., Lim, S. P., & Huang, N. M. J. R. A. (2014). Catalyst-assisted electrochemical deposition of graphene decorated polypyrrole nanoparticles film for high-performance supercapacitor. *4*(99), 56445-56454.
- Liu, S., Hui, K. S., & Hui, K. N. J. C. (2015). 1 D hierarchical MnCo₂O₄ nanowire@ MnO₂ sheet core-shell arrays on graphite paper as superior electrodes for asymmetric supercapacitors. *1*(8), 593-602.
- 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. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2020.100072>
- Mary, A. J. C., & Bose, A. C. J. C. (2019). Controllable synthesis of V₂O₅/Mn₃O₄ nanoflakes and rGO nanosheets: to investigate the performance of all solid-state asymmetric supercapacitor device. *4*(27), 7874-7882.
- Muzaffar, A., Ahamed, M. B., Deshmukh, K., Thirumalai, J. J. R., & reviews, s. e. (2019). A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications. *101*, 123-145.
- Niu, Y., Su, H., Li, X., Li, J., Qi, Y. J. J. o. A., & Compounds. (2022). Synthesis of porous α -MoO₃ microspheres as electrode materials for supercapacitors. *898*, 162863.

- Noori, A., El-Kady, M. F., Rahmanifar, M. S., Kaner, R. B., & Mousavi, M. F. J. C. S. R. (2019). Towards establishing standard performance metrics for batteries, supercapacitors and beyond. *48*(5), 1272-1341.
- Olabi, A. G., Onumaegbu, C., Wilberforce, T., Ramadan, M., Abdelkareem, M. A., & Al – Alami, A. H. (2021). Critical review of energy storage systems. *Energy*, *214*, 118987. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.118987>
- Oyedotun, K. O., & Mamba, B. B. (2024). New trends in supercapacitors applications. *Inorganic Chemistry Communications*, *170*, 113154. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.113154>
- Paravannoor, A., & Baiju, K. (2023). *Supercapacitors and Their Applications: Fundamentals, Current Trends, and Future Perspectives*. CRC Press.
- Qiao, S., Huang, N., Sun, Y., Zhang, J., Zhang, Y., & Gao, Z. (2019). Microwave-assisted synthesis of novel 3D flower-like NiMnO₃ nanoballs as electrode material for high-performance supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, *775*, 1109-1116. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.216>
- Qiao, S., Huang, N., Zhang, J., Zhang, Y., Sun, Y., & Gao, Z. (2019). Microwave-assisted synthesis of Fe-doped NiMnO₃ as electrode material for high-performance supercapacitors. *Journal of Solid State Electrochemistry*, *23*(1), 63-72. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s10008-018-4115-8>
- Qiao, S., Huang, N., Zhang, Y., Zhang, J., Gao, Z., & Zhou, S. J. I. J. o. H. E. (2019). One-step synthesis of nanoblocks@ nanoballs NiMnO₃/Ni₆MnO₈ nanocomposites as electrode material for supercapacitors. *44*(33), 18351-18359.
- Qiao, S., Zhou, S., Huang, N., Zhang, J., Sun, Y., Yang, L., & Du, X. (2019). Novel Ni₆MnO₈/NiMnO₃ composite as a highly stable electrode material for supercapacitors. *Materials Letters*, *255*, 126509. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.126509>
- Racik, K. M., Ayyar, D., Mani, M., Joseph, M., Antony Raj, V., Mohamed, M., & Maiyalagan, T. (2019). Hydrothermal synthesis and characterization studies of α -Fe₂O₃/MnO₂ nanocomposites for energy storage supercapacitor application. *Ceramics International*, *46*. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.091>
- Rao, C. N. R., Ramakrishna Matte, H. S. S., Voggu, R., & Govindaraj, A. (2012). Recent progress in the synthesis of inorganic nanoparticles [10.1039/C2DT12266A]. *Dalton Transactions*, *41*(17), 5089-5120. <https://doi.org/10.1039/C2DT12266A>
- Ratha, S., & Samantara, A. K. (2018). *Supercapacitor: instrumentation, measurement and performance evaluation techniques*. Springer.
- Ray, A., & Saruhan, B. J. M. (2021). Application of ionic liquids for batteries and supercapacitors. *14*(11), 2942.

- Redekar, R. S., Avatare, A. T., Chouhan, J. L., Patil, K. V., Pawar, O. Y., Patil, S. L.,...Tarwal, N. L. (2022). Review on recent advancements in chemically synthesized manganese cobalt oxide (MnCo_2O_4) and its composites for energy storage application. *Chemical Engineering Journal*, 450, 137425. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137425>
- Rendale, S., Beknalkar, S., Teli, A., Shin, J., & Bhat, T. J. J. o. E. C. (2023). Hydrothermally synthesized aster flowers of MnCo_2O_4 for development of high-performance asymmetric coin cell supercapacitor. 932, 117253.
- Rizoug, N., Mesbahi, T., Sadoun, R., Bartholomeüs, P., & Le Moigne, P. J. E. E. (2018). Development of new improved energy management strategies for electric vehicle battery/supercapacitor hybrid energy storage system. 11, 823-843.
- Saadatkah, N., Carillo Garcia, A., Ackermann, S., Leclerc, P., Latifi, M., Samih, S.,...Chaouki, J. (2020). Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—TGA. 98(1), 34-43. <https://doi.org/10.1002/cjce.23673>
- Saikova, S., Nemkova, D., Krolikov, A., Pavlikov, A., Volochaev, M., Samoilo, A.,...Kuklin, A. (2024). Tailoring of Ultrasmall NiMnO_3 Nanoparticles: Optimizing Synthesis Conditions and Solvent Effects. *Molecules*, 29(20). <https://doi.org/10.3390/molecules29204846>
- Scibioh, M. A., & Viswanathan, B. (2020). *Materials for supercapacitor applications*. Elsevier.
- Sharma, R., Bisen, D., Shukla, U., & Sharma, B. J. R. R. S. T. (2012). X-ray diffraction: a powerful method of characterizing nanomaterials. 4(8), 77-79.
- Sharma, S., & Chand, P. (2023). Supercapacitor and electrochemical techniques: A brief review. *Results in Chemistry*, 5, 100885. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2023.100885>
- Shi, F., Li, L., Wang, X.-l., Gu, C.-d., & Tu, J.-p. (2014a). Metal oxide/hydroxide-based materials for supercapacitors [10.1039/C4RA06136E]. *RSC Advances*, 4(79), 41910-41921. <https://doi.org/10.1039/C4RA06136E>
- Shi, F., Li, L., Wang, X.-l., Gu, C.-d., & Tu, J.-p. J. R. A. (2014b). Metal oxide/hydroxide-based materials for supercapacitors. 4(79), 41910-41921.
- Sotomayor, F., Cychosz, K., & Thommes, M. (2018). Characterization of Micro/Mesoporous Materials by Physisorption: Concepts and Case Studies.
- Stevie, F. A., Donley, C. L. J. J. o. V. S., & A, T. (2020). Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy. 38(6).
- Şahin, M. E., Blaabjerg, F., & Sangwongwanich, A. (2022). A Comprehensive Review on Supercapacitor Applications and Developments. 15(3), 674. <https://www.mdpi.com/1996-1073/15/3/674>
- Taberna, P., Simon, P., & Fauvarque, J.-F. J. J. o. t. E. S. (2003). Electrochemical characteristics and impedance spectroscopy studies of carbon-carbon supercapacitors. 150(3), A292.

- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). 87(9-10), 1051-1069. <https://doi.org/doi:10.1515/pac-2014-1117>
- Vasquez-Elizondo, L. J., Rendón-Ángeles, J. C., Matamoros-Veloza, Z., López-Cuevas, J., & Yanagisawa, K. (2017). Urea decomposition enhancing the hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate powders: Effect of the lithium precursor. *Advanced Powder Technology*, 28(6), 1593-1602. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.appt.2017.03.031>
- Venkatachalam, V., Alsalme, A., Alghamdi, A., & Jayavel, R. (2017). Hexagonal-like NiCo₂O₄ nanostructure based high-performance supercapacitor electrodes. *Ionics*, 23(4), 977-984. <https://doi.org/10.1007/s11581-016-1868-x>
- Wang, B., Chen, J. S., Lou, X. W., Wang, Z., & Madhavi, S. J. A. E. M. (2012). Green synthesis of NiO nanobelts with exceptional pseudo-capacitive properties. 2.
- Wang, G., Zhang, L., & Zhang, J. J. C. S. R. (2012). A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. 41(2), 797-828.
- Wang, X., Fu, J., Wang, Q., Dong, Z., Wang, X., Hu, A.,...Yang, S. J. C. (2020). Preparation and electrochemical properties of Co₃O₄ supercapacitor electrode materials. 10(9), 720.
- Wang, Y.-g., Yu, L., & Xia, Y.-y. J. J. o. t. E. S. (2006). Electrochemical capacitance performance of hybrid supercapacitors based on Ni (OH) ₂/ carbon nanotube composites and activated carbon. 153(4), A743.
- Wu, X., Yang, H., Yu, M., Liu, J., & Li, S. (2021). Design principles of high-voltage aqueous supercapacitors. *Materials Today Energy*, 21, 100739. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mtener.2021.100739>
- Xu, H., & Shen, M. (2021). The control of lithium-ion batteries and supercapacitors in hybrid energy storage systems for electric vehicles: A review. 45(15), 20524-20544. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/er.7150>
- Yan, A.-L., Wang, W.-D., Chen, W.-Q., Wang, X.-C., Liu, F., & Cheng, J.-P. (2019). The Synthesis of NiCo₂O₄-MnO₂ Core-Shell Nanowires by Electrodeposition and Its Supercapacitive Properties. 9(10), 1398. <https://www.mdpi.com/2079-4991/9/10/1398>
- Yan, H., Zhang, D., Xu, J., Lu, Y., Liu, Y., Qiu, K.,...Luo, Y. (2014). Solution growth of NiO nanosheets supported on Ni foam as high-performance electrodes for supercapacitors. *Nanoscale Research Letters*, 9(1), 424. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-424>
- Yasami, S., Mazinani, S., & Abdouss, M. J. J. o. E. S. (2023). Developed composites materials for flexible supercapacitors electrode: "Recent progress & future aspects". 72, 108807.

- Yewale, M. A., Jadhavar, A. A., Kadam, R. A., Velhal, N. B., Nakate, U. T., Teli, A. M.,...Kaushik, N. K. (2022). Hydrothermal synthesis of manganese oxide (Mn_3O_4) with granule-like morphology for supercapacitor application. *Ceramics International*, 48(19, Part B), 29429-29437. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.06.144>
- Zhang, M., Chen, Y., Yang, D., & Li, J. J. J. o. E. S. (2020). High performance MnO_2 supercapacitor material prepared by modified electrodeposition method with different electrodeposition voltages. 29, 101363.
- Zhang, Y., Li, L., Su, H., Huang, W., & Dong, X. J. J. o. M. C. A. (2015). Binary metal oxide: advanced energy storage materials in supercapacitors. 3(1), 43-59.
- Zhong, C., Deng, Y., Hu, W., Qiao, J., Zhang, L., & Zhang, J. J. C. S. R. (2015). A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. 44(21), 7484-7539.
- Zhu, Y.-R., Peng, P.-P., Wu, J.-Z., Yi, T.-F., Xie, Y., & Luo, S. (2019). $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiCo}_2\text{O}_4$ microsphere as electrode materials for high-performance supercapacitors. *Solid State Ionics*, 336, 110-119. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.03.022>

ÖZGEÇMİŞ

Derya KOCA 2008 yılında başladığı Çukurova Üniversitesi Kimya bölümünde Lisans eğitimini 2013 yılında tamamladı. 2014 yılında başladığı Yüksek Lisans eğitimini de Çukurova Üniversitesi Kimya Anabilim dalı Fizikokimya alanında gerçekleştirerek 2017 yılında mezun oldu. Hemen ardından 2017 yılında Çukurova Üniversitesi Kimya Anabilim dalında fizikokimya alanında Doktora eğitimine başladı ve 2025 yılında mezun oldu.

