

ZONGULDAK BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT KATKILI NİKEL ESASLI SÜPERKAPASİTÖR
ELEKTROT MALZEMELERİNİN ÜRETİLMESİ VE ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

NANOTEKNOLOJİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

EROL KAYA

OCAK 2023

ZONGULDAK BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT KATKILI NİKEL ESASLI SÜPERKAPASİTÖR
ELEKTROT MALZEMELERİNİN ÜRETİLMESİ VE ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

NANOTEKNOLOJİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Erol KAYA

DANIŞMAN: Doç. Dr. Barış AVAR

ZONGULDAK

Ocak 2023

KABUL:

Erol KAYA tarafından hazırlanan “İndirgenmiş Grafen Oksit Katkılı Nikel Esaslı SüperKapasitör Elektrot Malzemelerinin Üretilmesi ve Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nanoteknoloji Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir. 18/01/2023

Danışman: Doç. Dr. Barış AVAR

.....
Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü

Üye:

Doç. Dr. Muhammet Samet KILIÇ

.....
Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Biyomedikal Mühendisliği Bölümü

Üye:

Doç. Dr. Necati BAŞMAN

.....
İskenderun Teknik Üniversitesi, Havacılık ve Uzay Bilimleri Fakültesi, Havacılık Elektrik ve Elektronik Bölümü

ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

....../....../20....

Prof. Dr. Fikret GÖLGELEYEN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”

Erol KAYA

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT KATKILI NİKEL ESASLI SÜPERKAPASİTÖR ELEKTROT MALZEMELERİNİN ÜRETİLMESİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Erol KAYA

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Nanoteknoloji Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Barış AVAR

Ocak 2023, 71 sayfa

Mobil elektrikli araçların kullanımındaki artış, artan dünya nüfusu ve modern yaşam standartlarına bağlı yüksek enerji tüketimi nedeniyle alternatif enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesi, şüphesiz 21. yüzyılın en önemli zorunluluklarından biridir. Süperkapasitörler, enerji depolama sistemlerinin en hayati parçalarıdır, ancak üretimleri maliyetlidir. Uygun maliyetli ve yüksek kapasiteli süperkapasitörler üretilebilmesi daha verimli enerji depolama sistemlerinin tasarlanabilmesine olanak sağlayacaktır. Dolayısıyla bu tez çalışmasında, bilyeli öğütme işlemi ile tek basamakta, indirgenmiş grafen oksit (rGO) ve bor (B) katkılı Ni-esaslı nanokompozit malzemelerin ($\text{Ni/NiO/Ni}_3\text{S}_2$) üretilmesi ve süperkapasitör özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda öncelikle modifiye Hummer yöntemiyle rGO sentezlenerek daha sonra $\text{Ni/NiO/Ni}_3\text{S}_2$, $\text{Ni/NiO/Ni}_3\text{S}_2$ -rGO, $\text{Ni/NiO/Ni}_3\text{S}_2$ -B ve $\text{Ni/NiO/Ni}_3\text{S}_2$ -B-rGO nanokompozit tozları, 10:1 bilya:toz oranında 40 Hz titreşim frekansında 3 saat süresince bilyalı öğütme işlemiyle üretildi.

ÖZET (devam ediyor)

Elde edilen süperkapasitör elektrot malzemelerinin yapısal incelemeleri X-ışını difraksiyonu (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu/enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (SEM/EDX) ile gerçekleştirildi. Elektrokimyasal performansları, 1 M KOH çözeltisi kullanılarak üç elektrotlu bir sistemde döngüsel voltammetri (CV), galvanostatik şarj-deşarj (GCD) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile analiz edildi. Elde edilen sonuçlardan, B ve rGO katıkılamanın kompozitlerin süperkapasitör özelliklerini geliştirtirdiği anlaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Süperkapasitör, Ni-esaslı Nanokompozit, Grafen, Bor, Bilyalı öğütme.



ABSTRACT

M. Sc. Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NICKEL-BASED SUPERCAPACITOR ELECTRODE MATERIALS DOPED WITH REDUCED GRAPHENE OXIDE

Erol KAYA

**Zonguldak Bülent Ecevit University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Nanotechnology Engineering**

Thesis Advisor: Assoc. Prof. Dr. Barış AVAR

January 2023, 71 pages

The development of alternative energy storage systems is undoubtedly one of the most important imperatives of the 21st century due to the increase in the use of mobile electric vehicles, the growing world population and the high energy consumption associated with modern living standards. Supercapacitors are the most vital parts of energy storage systems, but their production is costly. The production of cost-effective and high capacity supercapacitors will enable the design of more efficient energy storage systems. Therefore, this thesis aims to produce reduced graphene oxide (rGO) and boron (B) doped Ni-based nanocomposite materials (Ni/NiO/Ni₃S₂) in a single step by ball milling process and to investigate their supercapacitor properties. In this respect, rGO was first synthesized by modified Hummer method and then Ni/NiO/Ni₃S₂, Ni/NiO/Ni₃S₂-rGO, Ni/NiO/Ni₃S₂-B and Ni/NiO/Ni₃S₂-B-rGO nanocomposite powders were produced by ball milling at 40 Hz vibration frequency for 3 hours at a ball:powder ratio of 10:1.

ABSTRACT (continued)

Structural investigations of the obtained supercapacitor electrode materials were carried out by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM/EDX). Their electrochemical performances were analyzed by cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge-discharge (GCD) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in a three-electrode system using 1 M KOH solution. From the results obtained, it was found that B and rGO doping improved the supercapacitor properties of the composites.

Keywords: Supercapacitor, Ni-based Nanocomposite, Graphene, Boron, Ball milling.



TEŞEKKÜR

Değerli danışmanım Doç. Dr. Barış AVAR'a, yüksek lisans eğitimim sırasında sonsuz bir nezaket ile verdiği destek ve özverili yardımlar için sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Onun içten ilgisi, alakası ve yüksek bilgi birikimi sayesinde, çalışmamın yapısını ve içeriğini doğru bir şekilde oluşturabildim. Karşılaştığım her sorunu çözmek için özverili bir şekilde çalışan danışmanıma ayrıca teşekkür ederim. Bunun yanı sıra, çalışmamın başarısında emeği geçen Arş. Gör. İlker Emin DAĞ hocama da teşekkür ederim.

Yüksek lisansımı tamamlamamda bana verdiği sürekli destek ve motivasyon için eşim Leyla'ya, oyun zamanlarından feragat edip bu süreçte gösterdiği büyük olgunluktan dolayı 4 yaşındaki oğlum M. İlber'e yürekten teşekkür etmek istiyorum.

Ayrıca çalışmam sırasında maddi açıdan büyük bir destek sağlayan Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Birimi'ne (Proje No: 2020-73338635-02) ayrıca teşekkür etmek isterim.



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL:	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xv
 BÖLÜM 1 GİRİŞ	 1
1.1 SÜPERKAPASİTÖRLERİN TARİHSEL GELİŞİMİ	1
1.2 SÜPERKAPASİTÖRLER.....	5
1.3 SÜPERKAPASİTÖR ÇEŞİTLERİ	8
1.3.1 Elektrokimyasal Çift Katmanlı Kapasitörler	8
1.3.2 Psödokapasitörler	9
1.3.3 Hibrit Kapasitörler.....	10
1.4 SÜPERKAPASİTÖR ÜRETİMİNDE KULLANILAN AKTİF MALZEMELER	11
1.4.1 Aktif Karbon	11
1.4.2 Karbon Nanotüpler	11
1.4.4 Metal Oksitler.....	13
1.4.5 İletken Polimerler	14
1.5 MEKANİK ALAŞIMLAMA/ ÖĞÜTME YÖNTEMİ	15
1.6 LİTERATÜR ÖZETİ VE ÇALIŞMANIN AMACI	16
 BÖLÜM 2 DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	 21
2.1 KULLANILAN KİMYASALLAR	21
2.2 İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİTİN (RGO) ELDE EDİLMESİ	21

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
2.3 NANOKOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI.....	23
2.3 ELEKTROTLARIN HAZIRLANMASI.....	24
2.4 FAZLARIN VE KRİSTALİT BOYUTLARIN BELİRLENMESİ	25
2.5 KOMPOZİTLERİN MORFOLOJİSİ VE KİMYASAL KARAKTERİZASYONU	27
2.6 ELEKTROKİMYASAL ÖLÇÜMLER.....	28
2.6.1 Döngüsel Voltammetri (CV).....	30
2.6.2 Galvanostatik Şarj-Deşarj (GCD)	31
2.6.3 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS).....	32
 BÖLÜM 3 BULGULAR VE TARTIŞMA.....	 33
3.1 XRD SONUÇLARI.....	33
3.2 SEM/EDX SONUÇLARI.....	38
3.3 ELEKTROKİMYASAL TEST SONUÇLARI.....	44
3.3.1 Elektrotların CV Analizleri	44
3.3.2 Elektrotların Galvanostik Şarj-Deşarj (GDC) Analizleri	47
3.3.3 Elektrotların Elektrokimyasal Empedans Spektroskopi (EIS) Analizleri	50
3.3.4 Elektrotların Kapasitans Retansiyon Analizleri	52
 BÖLÜM 4 SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	 55
 KAYNAKLAR.....	 59
 ÖZGEÇMİŞ	 71

ŞEKİLLER DİZİNİ

No	Sayfa
Şekil 1.1 SC'lerin enerji depolama teknolojileri arasındaki yeri	3
Şekil 1.2 Geleneksel kondansatörün şematik gösterimi	6
Şekil 1.3 Kapasitör çeşitleri.	8
Şekil 1.4 Elektrokimyasal çift katmanlı kondansatörün şematik görünümü.....	9
Şekil 1.5 Psödokapasitörlerin blok şeması.....	10
Şekil 1.6 Elektrokimyasal bir kapasitör için tipik kapasitans eğrisi	10
Şekil 1.7 EC elektrotları olarak kullanım için karbon malzemelerin karşılaştırılması: a) Aktif karbon, b) karbon nanotüp ve c) grafen.....	13
Şekil 1.8 Yüksek enerjili bilyalı öğütme yöntemi.....	15
Şekil 1.9 Mekanik alaşımlama sırasında bilye-toz çarpışması.....	15
Şekil 1.10 Mekanik alaşımlama sırasında metal tozlarının öğütme süresine bağlı olarak alaşım oluşturma miktarı	16
Şekil 2.1 Santrifüj işleminde a) GO ve b) rGO görüntüleri.	22
Şekil 2.2 Grafitin GO ve rGO'ya dönüşümü	22
Şekil 2.3 Yüksek enerjili öğütme işleminin deney süreci: a) malzemelerin tartılması, b) toz malzemelerin öğütme haznelerine yerleşimi, c) bilyelerin eklenmesi, d) haznelerin cihaza yerleştirilmesi ve e) öğütme cihazının programlanması.	24
Şekil 2.4 1x1 cm ² büyüklüğünde hazırlanmış elektrotun görüntüsü.....	25
Şekil 2.5 XRD ölçümlerinin yapıldığı cihazın görüntüsü.	26
Şekil 2.6 X-ışını kırınımı için Bragg yasasının gösterimi.	27
Şekil 2.7 Elektrokimyasal test için deney düzeneği.	29
Şekil 2.8 Farklı elektrokimyasal ölçüm tekniklerinin şematik gösterimleri: a) CV, b) GCD ve c) EIS.	29
Şekil 2.9 a) İdeal kondansatörün ve b) gerçek kondansatörün CV eğrileri.....	30
Şekil 3.1 GO sentezinde kullanılan grafitin XRD grafiği.	34
Şekil 3.2 Sentezlenen GO ve rGO'e ait XRD grafikleri.	35
Şekil 3.3 a) Ni/NiO/Ni ₃ S ₂ ve b) Ni/NiO/Ni ₃ S ₂ -rGO kompozitlerinin XRD sonuçları.	36
Şekil 3.4 Ni/NiO/Ni ₃ S ₂ kompozitine rGO eklendikten sonra 2θ açısındaki değişim.	37
Şekil 3.5 a) Saf bor elementinin ve b) Ni/NiO/Ni ₃ S ₂ -B, c) Ni/NiO/Ni ₃ S ₂ -B-rGO kompozitlerinin XRD sonuçları.	37

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

No	Sayfa
Şekil 3.6 Grafit, GO ve rGO malzemelerine ait SEM ve EDX haritalama görüntüleri.	39
Şekil 3.7 a,a') Ni/NiO/Ni ₃ S ₂ ve b,b') Ni/NiO/Ni ₃ S ₂ -rGO kompozitlerinin SEM görüntüleri.	40
Şekil 3.8 Ni/NiO/Ni ₃ S ₂ ve Ni/NiO/Ni ₃ S ₂ -rGO kompozitlerinin EDX haritalama görüntüleri.	41
Şekil 3.9 a,a') Saf B tozunun, b,b') Ni/NiO/Ni ₃ S ₂ -B ve c,c') Ni/NiO/Ni ₃ S ₂ -B-rGO kompozitlerinin SEM görüntüleri.	42
Şekil 3.10 Ni/NiO/Ni ₃ S ₂ -B ve Ni/NiO/Ni ₃ S ₂ -B-rGO kompozitlerinin EDX haritalama görüntüleri.	43
Şekil 3.11 Öğütme işlemi sonrası elde edilen Ni/NiO/Ni ₃ S ₂ elektrotunun 50-400 mV tarama aralığında 0-0,6 V potansiyel altında elde edilen CV eğrileri.	45
Şekil 3.12 Ni/NiO/Ni ₃ S ₂ -rGO elektrotunun 50-400 mV tarama aralığında 0-0,7 V potansiyel altında elde edilmiş CV eğrileri.	45
Şekil 3.13 Ni/NiO/Ni ₃ S ₂ -B elektrotunun 50-400 mV tarama aralığında 0-0,7 V potansiyel altında elde edilmiş CV eğrileri.	46
Şekil 3.14 Ni/NiO/Ni ₃ S ₂ -B-rGO elektrotunun 50-400 mV tarama aralığında 0-0,6 V potansiyel altında elde edilmiş CV eğrileri.	46
Şekil 3.15 Öğütme işlemi sonrası elde edilen Ni/NiO/Ni ₃ S ₂ elektrotunun 1, 2, 3, 4, 5 A/g akım yoğunluğu altında ve 0 V ile 0,5 V potansiyel aralığında galvanostik şarj-deşarj (GCD) eğrileri.	48
Şekil 3.16 Ni/NiO/Ni ₃ S ₂ -rGO elektrotun 1, 2, 3, 4, 5 A/g akım yoğunluğu altında ve 0 V ile 0,5 V potansiyel aralığında galvanostik şarj-deşarj (GCD) eğrileri.	48
Şekil 3.17 Ni/NiO/Ni ₃ S ₂ -B elektrotun 1, 2, 3, 4, 5 A/g akım yoğunluğu altında ve 0 V ile 0,65 V potansiyel aralığında galvanostik şarj-deşarj (GCD) eğrileri.	49
Şekil 3.18 Ni/NiO/Ni ₃ S ₂ -B-rGO elektrotun 1, 2, 3, 4, 5 A/g akım yoğunluğu altında ve 0 V ile 0,5 V potansiyel aralığında galvanostik şarj-deşarj (GCD) eğrileri.	49
Şekil 3.20 Üretilen nanokompozit elektrotların Nyquist empedansları.	51
Şekil 3.21 Gamry Echem Analyst programıyla oluşturulan Randles eşdeğer devresi.	51
Şekil 3.22 Çalışma elektrotlarının 5 A/g akım yoğunluğu altında ve 0 V ile 0,5 V potansiyel aralığında 1000 döngü sonucu kapasitans retansiyon miktarları.	53

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1 Karbon tabanlı malzemelerin özellikleri.....	13
Çizelge 3.1 Ni/NiO/Ni ₃ S ₂ , Ni/NiO/Ni ₃ S ₂ -rGO, Ni/NiO/Ni ₃ S ₂ -B ve Ni/NiO/Ni ₃ S ₂ -B-rGO elektrotları için eşdeğer devre üzerinden hesaplanan Rs, Rct ve C değerleri.	52
Çizelge 4.1 50, 75, 100, 150, 200, 300, 400 mV/s ve 0,5 V aralıkta elde edilmiş CV eğrileri üzerinden hesaplanan Ni/NiO/Ni ₃ S ₂ , Ni/NiO/Ni ₃ S ₂ -rGO, Ni/NiO/Ni ₃ S ₂ -B ve Ni/NiO/Ni ₃ S ₂ -B-rGO elektrotlarına ait Cs değerleri.	57
Çizelge 4.2 1, 2, 3, 4, 5 A/g akım yoğunluğunda ve 0,5 ve 0,65 V potansiyel altında GDC eğrileri üzerinden hesaplanan Ni/NiO/Ni ₃ S ₂ , Ni/NiO/Ni ₃ S ₂ -rGO, Ni/NiO/Ni ₃ S ₂ -B ve Ni/NiO/Ni ₃ S ₂ -B-rGO elektrotlarına ait Cs değerleri.	57
Çizelge 4.3 Literatürde NiO içeren süperkapasitör çalışmaları ile bu tez çalışmasında elde edilen sonuçların karşılaştırılması.	57



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

mm	: Milimetre
α	: Alfa
%	: Yüzde
nm	: Nanometre
kHz	: Kiloherertz
gr	: Gram
°	: Derece
C	: Santigrat
mL	: Mililitre
dk	: Dakika
μ g	: Mikrogram
μ m	: Mikrometre
μ l	: Mikrolitre
nM	: Nanomolar
cm ³	: Santimetreküp
cm	: Santimetre
ppm	: Milyonda bir
mV	: Milivolt
A	: Akım (amper)
c	: Derişim
C	: Kapasitans
E	: Enerji yoğunluğu
F	: Farad
f	: Frekans
g	: Gram
h	: Saat
A/g	: Akım yoğunluğu

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

J	: Joule
Kg	: Kilogram
mC	: Milicoulomb
n	: Faz
P	: Güç yoğunluğu
CD	: Şarj-deşarj
CV	: Dönüşümlü voltametri
Pt	: Platin
SS	: Paslanmaz çelik
TBAOH	: Tetrabütülamonyum hidroksi

BÖLÜM 1

GİRİŞ

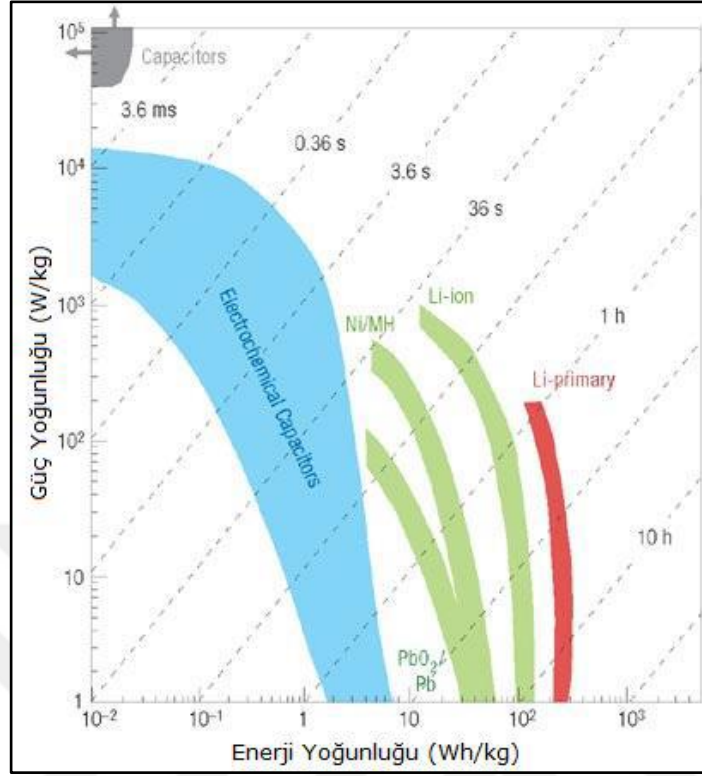
1.1 SÜPERKAPASİTÖRLERİN TARİHSEL GELİŞİMİ

Endüstriyel tarihimiz göz önünde bulundurulduğunda uzun bir yol kat etmiş bulunmaktayız. 1785 yılında başlayan sanayi devrimi öncesinde, temel olarak medeniyetimizin enerji kaynağı insan ve hayvan kas gücünden elde ediliyordu. Kas çağı olarakta görebileceğimiz bu dönemde, düşük dünya nüfusu, basit bir yaşam tarzı ve göreceli olarak düşük oranda çevre kirliliği vardı. Sanayi devrimiyle birlikte, buharlı makinelerin çağı başlamış, takiben elektrik enerjisinin ticari olarak yaygınlaşması ve kısmen indüksiyon motorunun keşfiyle birlikte 19. yüzyılın son çeyreğinde elektrik çağına girilmiştir. 1948 yılında transistörün keşfi ile elektronik çağı başlamış, bunu takiben 1958 yılında ticari transistörün tanıtılması, sıklıkla “İkinci Elektronik veya Güç Elektroniği Devrimi” olarak adlandırılan çağı başlatmıştır [1]. Söz konusu olan çağları sırasıyla, entegre devreler, bilgisayar, iletişim, robot ve son olarak şu an içinde olduğumuz internet çağı takip etmiştir. Mekanik, elektrik ve elektronik çağları süresince artan dünya nüfusu ve yükselen yaşam standartlarına bağlı olarak, enerji tüketiminde büyük bir artış gerçekleşmiştir. Enerji tüketimindeki daha önce de değinilen dramatik artışın sebep olduğu yan etkilerin ödediğimiz ağır bedeli, günümüzde yaşadığımız çevre kirliliği olmuştur [2]. Günümüzde yüzleşmek zorunda olduğumuz global ısınma ve fosil yakıtların tükenebilir enerji kaynakları olmaları, dünya ekonomisini ve ekolojik sistemi derinden etkilemektedir [3,4]. Ele alınan ekolojik ve ekonomik olumsuzlukların yanı sıra mobil elektrikli cihazların dünya pazarındaki hızlı artışı, elektrikle çalışan arabalar alanında sağlanan gelişmeler ve dünya nüfusunun hızla artışıyla beraber, yaşam standartlarının giderek artması, enerji ihtiyacında dramatik bir artışa sebep olmaktadır [3,4]. Tüm bu etkenler göz önüne alındığında rahatlıkla söylenebilir ki iklim değişikliği, çevre kirliliği ve enerji güvenliği çağımızın en büyük problemlerini oluşturmaktadır. Yüzleşmek zorunda olduğumuz bu problemler bizi enerji altyapısında köklü değişiklikler yapmaya mecbur bırakmaktadır [5]. Dünya enerji arzının %85’inin yenilenemeyen fosil yakıtlardan elde edildiği göz önünde bulundurulduğunda karşı

karşıya olduğumuz problemin büyüklüğü daha iyi anlaşılmaktadır [2]. Dolayısıyla konu edilen tüm bu olumsuzluklar çevre dostu ve sürdürülebilir enerji kaynakları olan yenilenebilir enerji kaynaklarının dünya genelinde önemini arttırmıştır. Stanford Üniversitesi'nde yürütülen bir çalışmanın sonuçları, yeterli enerji depolama sistemleri kullanıldığı takdirde dünya enerji ihtiyacının tamamının yenilenebilir enerji kaynaklarından sağlanabileceğini göstermiştir [2–6].

Yenilenebilir enerji kaynakları temel alınarak geliştirilecek enerji üretim altyapıları için çevre dostu, yüksek verimli ve düşük maliyetli enerji depolama aygıtları temel unsurdur [6]. Enerji depolama aygıtlarının yenilenebilir enerji sistemleri için hayati önem taşımasının başlıca sebebi, yenilenebilir enerji sistemlerinin hava ve iklim şartlarına bağlı olan üretim eğrilerinin tüketim eğrileriyle örtüşmüyor olmasıdır [2].

Bahsedilen bu problemlerin üstesinden gelinebilmesi için lityum iyon piller, elektrokimyasal süperkapasitörler ve Ni-H piller gibi çevre dostu ve yüksek verimli enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesi ileri sürülmüştür [7,8]. Özgül enerji, özgül güç, kullanım ömrü, güvenilirlik ve güvenlik, enerji depolama aygıtları seçiminde dikkate alınan ana kriterler arasındadır [9]. Şarj edilebilir piller, özellikle lityum iyon piller şu anda yüksek enerji yoğunlukları ve kabul edilebilir şarj-deşarj çevrim ömürleri nedeniyle popüler bir seçenektir [10]. Bununla birlikte, yüksek akım yüklemesi altında güç dağıtım kapasitelerini büyük ölçüde azaltabilecek göreceli düşük güç yoğunluğu ve göreceli yüksek iç direnç sınırları vardır. Ayrıca, pil ömrü yüksek akım hızı ve anlık güç yükleme koşullarına oldukça duyarlıdır [11]. Bu eksikliklerin üstesinden gelmek için kaçınılmaz olarak ek masrafa neden olan sistemler geliştirilmek zorundadır. Diğer taraftan, ultrakapasitörler (UC'ler) veya Elektrikli Çift Katmanlı Kapasitörler (EDLC'ler) olarak da bilinen süperkapasitörler (SC'ler), yüksek güç yoğunluğu da dahil olmak üzere arzu edilen enerji değerlerine sahip olması nedeniyle son yıllarda ilginin dramatik bir şekilde artmakta olduğu bir araştırma alanı olmuş ve umut verici bir enerji depolama teknolojisi olarak düşünülmektedir [12,13]. Tüm bu adaylar arasında süperkapasitörler, daha yüksek güç yoğunlukları, yüksek hızlı şarj-deşarj özellikleri, daha uzun şarj-deşarj çevrim ömrü (>1000000 döngü) ve geleneksel pillere kıyasla sahip olduğu basit çalışma ilkeleri nedeniyle ilgi görmektedir [8,9]. Dikkat çekici tüm avantajlarının yanı sıra nispeten düşük enerji yoğunluğuna sahip olmalarına rağmen düşük iç direnç, geniş çalışma sıcaklık aralığı ve yüksek verimlilik gibi ek avantajları sayesinde enerji depolama aygıt çözümleri alanında SC'ler umut vadetmektedir [14]. Şekil 1.1'de SC'lerin enerji depolama aygıtları arasındaki yeri görülmektedir.



Şekil 1.1 SC'lerin enerji depolama teknolojileri arasındaki yeri [4].

Süperkapasitörler, üstün özellikleri nedeniyle hibrit veya elektrikli araçlarda, tramvay ve elektrikli otobüslerde, giyilebilir mobil cihazlarda, büyük endüstriyel ekipmanlarda, bellek yedekleme cihazlarında ve yenilenebilir enerji santrallerinde vb. alanlarda geniş bir kullanım alanına sahip olmuştur [15,16]. Yüksek güç yoğunluğu, hızlı şarj-deşarj ve uzun servis ömrü gibi dikkat çekici özellikleri nedeniyle geçtiğimiz yıllar içinde özellikle savunma sanayinde çığır açan ve konvansiyonel savunma sistemlerini temelden değiştirecek “Rail-Gun” ve benzeri savunma sistemlerinin geliştirilmesine olanak sağlamıştır [17–19]. Belirtildiği üzere psödokapasitörler, EDLC’e kıyasla teorik olarak daha yüksek enerji yoğunluğu (10-100 kat daha yüksek kapasitans) sağlayabilir olması nedeniyle son yıllarda giderek artan ilgi ve uygulama alanına sahip olmaktadır [20]. Geri dönüşüm kolaylığı, yüksek akım değerleri altında çalışabilme ve toksik olmayan yapıları nedeniyle elektrot üretiminde sıklıkla tercih edilen metal oksit malzemeler, düşük iletkenlik değerlerine sahip olmaları nedeniyle arzu edilen kapasitans değerlerine ulaşamamaktadır. Bu eksikliği gidermek için karbon/metal-oksit esaslı kompozit malzemeler geliştirilmiş, yapılan çalışmalarda yüksek kapasitans değerlerine ulaşılmıştır [21,22].

Grafen, altıgen bir ağda düzenlenmiş karbon atomlarından oluşan üstün özelliklere sahip 2 boyutlu nanomalzemedir. Grafen levhalar; yüksek ısı iletkenliği, yüksek elektrik iletkenliği, geniş bir yüzey alanı, inert bir yapıya sahip oluşu gibi birçok üstün özelliğe sahiptir [23]. Bu özellikleri ile birlikte grafenin sahip olduğu ultra geniş spesifik yüzey alanı ($2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) ve son derece yüksek elektrik iletkenliği gibi benzersiz özellikleri nedeniyle enerji depolama teknolojileri alanında yapılan çalışmalar açısından ilgi odağı olmuştur [18,24,25].

Konu edilen ilginin sonucu olarak geçtiğimiz yıllarda grafen veya grafen esaslı malzemelerin uygulandığı SC'ler ile ilgili çalışmalar gerçekleştirilmiştir. $\text{MnO}_2/\text{grafen}$, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{grafen}$, $\text{TiO}_2/\text{grafen}$ ve $\text{SnO}_2/\text{grafen}$ gibi metal oksit/grafen kompozitler kullanılarak gerçekleştirilen çalışmaların sonuçları, grafen ilavesinin metal oksitlerin elektrokimyasal özelliklerinin gelişmesini sağladığı ve bazı kompozit malzemelerin spesifik kapasitans değerlerinin % 50'den fazla arttırılabildiğini göstermiştir [26,27].

Metal oksit elektrot malzemeleri arasında yüksek teorik özgül kapasitansı (2573 Fg^{-1}), düşük üretim maliyeti ve toksik olmayan çevre dostu bir malzeme olması nedeniyle nikel oksit (NiO), umut verici bir alternatif gibi görünmektedir [28]. İfade olunan tüm pozitif özellikleriyle, nispeten zayıf elektriksel iletkenliği ve düşük aktif yüzey alanı nedeniyle yapılan çalışmalar göstermiştir ki şarj-deşarj işlemi sırasında genellikle sınırlı kapasitans ve zayıf geri çevrilebilir değerler sergilemiştir. Kaydedilen bu soruna etkili bir çözüm, aktif yüzey alanlarını artırmak için malzemeleri dökme formlardan gözenekli veya içi boş yapılara dönüştürmek olabileceği öne sürülmüştür. Son yıllarda araştırmacılar NiO nanoparçacıklar, nanoflowerler, nanoplakalar ve mesoporous dahil olmak üzere farklı yapıları ve yüzey morfolojileri ile hazırlanmış malzemelerin SC elektrot malzemesi olarak araştırmışlardır [29,30]. Konu edilen araştırmaların yanı sıra, NiO partiküllerin grafen ve benzeri iletken katkı maddeleri ile birleştirilmesi sonucunda, aktif maddeler arasında elektron dönüşümünü hızlandırarak elektrokimyasal performanslarını artırmaya yardımcı olabileceği öne sürülmüştür. Yapılan araştırmalardan elde edilen veriler, NiO/rGO nanokompozitlerin dikkat çekici spesifik kapasitans değerleri sağlayabildiğini ve iyi bir elektrokimyasal stabiliteye sahip bir malzeme olduğunu göstermiştir [31]. Ayrıca yüksek kapasitans değerlerine sahip elektrot malzemeleri elde etmek için hidrotermal, elektrodpozisyon, solvotermal veya kimyasal buhar biriktirme teknikleri kullanılarak $\text{MnO}_2/\text{grafen}$, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{grafen}$, NiO/grafen (nanoyapıda kompozit malzemeler) sentezlenmiştir [32–35]. Bununla birlikte, belirtilen bu üretim metodları, toksik kimyasallar ve karmaşık sentetik işlem basamaklarını mecbur kılar. Bu olumsuzlukları ortadan kaldırarak

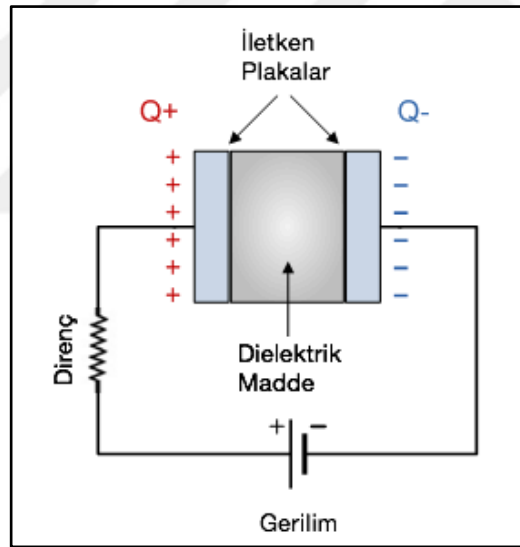
düşük maliyetle, elektrot malzemelerinin seri üretimi için araştırmacılar, bilyalı öğütme tekniğini kullanmıştır [36,37].

Yaşadığımız çağın yüzleşmek zorunda olduğumuz en önemli ve öncelikli problemi enerji üretim sistemlerimizi temelden değiştirecek, yenilebilir enerji sistemlerinde üretilen enerjiyi verimli bir şekilde depolama imkânı sağlayabilecek ve hayatımızda artan ve hızlanarak artmaya devam edeceği tahmin edilen mobil cihazların ihtiyaç duyduğu enerji ihtiyaçlarını karşılayabilecek enerji depolama aygıtlarının üretilmesidir. Öncelikli uluslararası problemlerin yanı sıra 21. yüzyılda kalkınmış ülkeler arasına girmeyi hedefleyen ülkemiz açısından bu amaca hizmet edecek bağımsız enerji kaynaklarının geliştirilmesi, yerli otomobil projemizin ve yenilikçi savunma sanayimizin ihtiyaç duyduğu yüksek verimlilikli enerji depolama araçlarının geliştirilmesi ve üretilmesi ihtiyacı, ülkemiz açısından öncelik kazanmış bulunmaktadır. Belirtilen bu üstün özellikleri nedeniyle SC'ler büyük umut vaat eden enerji depolama sistemleridir.

1.2 SÜPERKAPASİTÖRLER

Bir elektrik yükünün yüzeyde depolanma olasılığının keşfi, antik dönemlerden bu yana bilinen kehribarın ovulması sonucu meydana gelen fenomenlerin açıklanmasına yönelik çalışmalardan kaynaklanmıştır. Bahsedilen fenomenlerin nedenleri, sonraları “statik elektrik” fiziği olarak adlandırılacak olan alanda yapılan araştırmalar ve çeşitli “elektrikli makineler” in geliştirildiği 19. yüzyılın ortalarında anlaşıldı. 1957 yılında bir grup General Elektrik mühendisi, gözenekli karbon elektrot kullanan cihazları denedikleri esnada, elektrikli çift katmanlı bir kapasitör etkisi fark ettiler. Yaptıkları gözlem sonucu, enerjinin karbon gözeneklerinde depolandığını ve ürettikleri mekanizmanın olağanüstü yüksek bir kapasitans değerine sahip olduğunu ortaya koydular. Söz konusu gözlemden kısa bir süre sonra 1966 yılında Standard Oil of Ohio şirketine bir grup araştırmacı, yakıt hücresi tasarımları üzerinde çalışırken yanlışlıkla bu etkiyi yeniden keşfetti. Hücre tasarımı, ince bir gözenekli yalıtkan ile ayrılan iki aktif kömür katmanından oluşuyordu ve mekanik tasarım, bugüne kadar çoğu elektrikli çift katmanlı kapasitör için aynı şekilde kullanılmaktadır. İfade edilen etki ve mekanik tasarım birbirinden bağımsız olarak iki defa keşfedilmiş olmasına karşın, ticari olarak ancak 1978 yılında Nippon Electric Company (NEC) tarafından süperkapasitör terimi tanıtılmış ve tanıtılan mekanik tasarım bilgisayar belleğini korumak amacıyla yedek güç sağlamak için kullanımıştır [38,39].

Süperkapasitörü tanımlayacak olursak; bir süperkapasitör iki elektrot, bir elektrolit ve iki elektrotu elektriksel olarak izole eden bir ayırıcıdan oluşur (Şekil 1.2). Elektrot malzemesi bir süperkapasitörün en önemli bileşenidir [40,41]. Süperkapasitörlerin sınıflandırılması esas olarak enerji depolama ve elektrolitin içinde dağılmış olan iyonların elektrot yüzeyine taşınma mekanizmalarındaki farka dayanır. Değinilen enerji depolama mekanizmaları arasındaki farka dayanarak süperkapasitörler, üç bilinen sınıfa ayrılabilir. Bunlar; elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler, psödokapasitörler ve hibrid kapasitörlerdir. Belirtilen sınıflandırmada ana etken elektrotlar ve elektrolit arasındaki faradaik ve faradaik olmayan reaksiyonların varlığıdır. Faradaik olmayan yük depolama mekanizmaları, kimyasal redoks reaksiyonları içermez, kimyasal bağların oluşumu veya bozunumunun söz konusu olmadığı elektrostatik kuvvetler tarafından elektrot yüzeylerine yükler tahsis edilir (dağıtılır). Faradaik yük depolama mekanizmalarında ise, elektrot ve elektrolit arasında oksidasyon-indirgenme gibi yük transferinin gerçekleştiği tersinir redoks reaksiyonları meydana gelir [42].



Şekil 1.2 Geleneksel kondansatörün şematik gösterimi [39].

Kapasitans, bir kapasitörün depolayabileceği elektrik yükünün, kapasitörün uygulanan gerilime oranı olarak tanımlanır. Bu oran, aynı zamanda kapasitörün kapasitansı C ile gösterilir ve Coulomb/Volt (C/V) olarak birimlendirilir. Matematiksel olarak ifade edilirse:

$$C = \frac{Q}{V} \quad (1.1)$$

Burada Q, kapasitörde depolanan elektrik yükünü, V ise kapasitöre uygulanan gerilimi ifade eder.

Bir kapasitörün kapasitansı, kapasitörün iletken elektrot malzemesinin alanı (A) ve kapasitörün içindeki dielektrik malzemenin dielektrik sabiti (ϵ) ile doğru orantılıdır. Ayrıca iletken elektrotlar arasındaki mesafe (d) ile ters orantılıdır. Bu bağlamda, kapasitansın matematiksel ifadesi şu şekildedir:

$$C = \epsilon \frac{AV}{d} \quad (1.2)$$

Dielektrik sabiti ϵ , boşluğun geçirgenliği olan ϵ_0 ve dielektriğin malzemenin geçirgenliğinin çarpımı olan ϵ_r ile ifade edilir:

$$\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r \quad (1.3)$$

Kapasitörün gücünü hesaplamak istediğimizde, kapasitörün iç dirençleri dikkate alınmalıdır. Kapasitörün iç dirençleri ESR (eşdeğer seri direnç) olarak birleştirilerek dikkate alınır. Kapasitörün seri direnci, voltajın belirli bir miktarında düşüşe neden olacağından, bu durumda kullanılan formül şu şekildedir:

$$P_{\max} = \frac{V^2}{4ESR} \quad (1.4)$$

Kapasitörün içinde depoladığı enerji E, kapasitörün kapasitesi C ve voltajı V ile doğru orantılıdır ve şu şekilde ifade edilir:

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (1.5)$$

1.3 SÜPERKAPASİTÖR ÇEŞİTLERİ

Süperkapasitörler, Şekil 1.3'te gösterildiği gibi çalışma mekanizmasına bağlı olarak üç ana gruba ayrılabilir; elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler (EDLC'ler), psödokapasitörler ve hibrit kapasitörler. Psökapasitörler ve hibrit kapasitörler de elektrostatik depolama, faradaik redoks tersinir ve ikisinin birleşimi gibi belirli yük depolama mekanizmaları ile karakterize edilebilir. Psödokapasitörler için oksidasyon-redüksiyon reaksiyonlarından oluşan faradaik süreçler vardır. Enerji, geçiş metal oksit esaslı süperkapasitörlerde olduğu gibi psödokapasitörlerde de kimyasal bir süreçle depolanır. Buna karşılık EDLC'lerde, yüklerin elektrot/elektrolit arayüzünde kimyasal bağ oluşturma veya koparma süreçleri gerektirmeyen fiziksel süreçlerle ayrı ayrı tutulduğu faradaik olmayan bir mekanizma mevcuttur. Hibrit kapasitörlerde ise faradaik ve faradaik olmayan kompozit süperkapasitörlerin bir karışımıdır. Örneğin, karbon ve enerji depolama işlemi olan geçiş metal oksit malzemeler gibi.

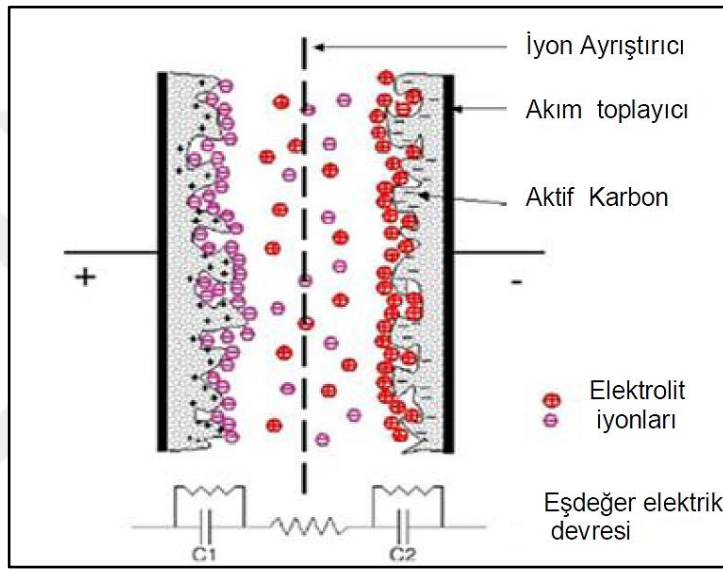


Şekil 1.3 Kapasitör çeşitleri.

1.3.1 Elektrokimyasal Çift Katmanlı Kapasitörler

Geleneksel kapasitörler gibi EDLC'ler de enerji, elektrostatik veya faradaik olmayan mekanizmlar sonucunda elektrot ile elektrolit arasında herhangi bir yük transferi olmaksızın depolanır [19,43,44]. Elektrolit, su gibi bir çözücü içinde çözündürülmüş pozitif ve negatif iyonların bir karışımıdır. Sistem üzerine bir voltaj uygulandığında elektrot yüzeyleri üzerinde yük birikmesi gerçekleşir (Şekil 1.4). Uygulanan potansiyel fark nedeniyle zıt yüklerin elektrotlara doğru hareket etmesi sağlanır. İyonların hareketi, elektrolit iyonlarının ayırıcı ve zıt yüklü elektrotların gözeneklerine tamamiyle nüfuz edinceye dek devam eder. İyon elektrot çiftleri arasında gerçekleşen bu dağılım birbirine seri olarak bağlanmış kondansatör çifti etkisi oluşturur. Oluşan çift yüzey, iyonların elektrotların gözeneklerine (nanobüyükölçekte gözenek

boyutları) nüfus edebilmeleri sonucu kazanılan spesifik yüzey alanındaki artış ve elektrotlar arasındaki mesafede gözlenen dramatik düşüş ile birleştiğinde, EDLC'lerin klasik kapasitörlerden daha yüksek enerji yoğunluğa ulaşmasını sağlar [44–46]. Elektrot ve elektrolit arasındaki sınırdaki hiçbir yük transferi gerçekleşmez, enerji depolama mekanizması faradaik değildir ve redoks reaksiyonu yoktur. Sadece fiziksel (elektrostatik) yük transferi gerçekleştiğinden elektrot malzemesinde neredeyse hiç hacim veya morfoloji değişikliği meydana gelmez, tasvir edilen bu durum, EDLC'nin uzun şarj-deşarj çevrim ömrü kazanmasını sağlar [47].

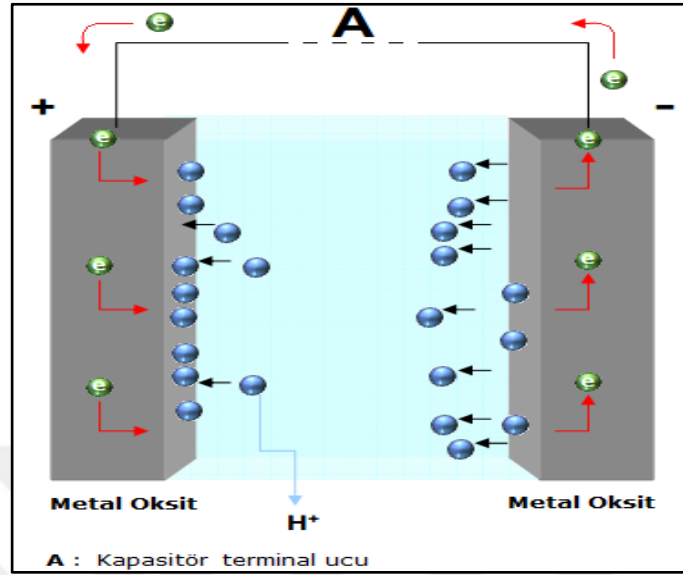


Şekil 1.4 Elektrokimyasal çift katmanlı kondansatörün şematik görünümü [38].

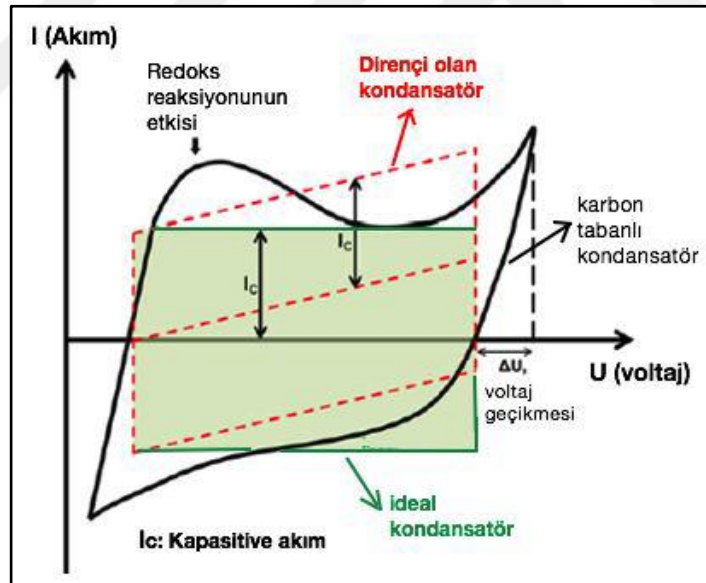
1.3.2 Psödokapasitörler

Psödokapasitörler, elektrik enerjisini iyonların elektrot yüzeyleri üzerindeki tersinir faradaik redoks reaksiyonları ile oluşturup elektrokimyasal çift katmanlı iyon çiftleri üzerinden depolar (Şekil 1.5) [38,39]. Bahsedilen faradaik reaksiyonlar, psödokapasitörlerin EDLC'lerden daha yüksek kapasitans ve enerji yoğunluğu değerleri elde etmesini sağlar [48,49]. İletken polimerler ve metal oksitler, yük depolamak için yaygın olarak kullanılan elektrot malzemeleridir. Psödokapasitör elektrot malzemesi olarak kullanılan iletken polimerler, göreceli olarak yüksek bir kapasitans ve iletkenliğe, karbon esaslı elektrotlar baz alındığında düşük bir özgül iç direnç ve maliyete sahiptirler [28]. Benzer şekilde metal oksit elektrotlar, karbon bazlı elektrotlar ile mukayese edildiğinde ticari uygulamalarda onları ilgi çekici kılan yüksek özgül güç, yüksek

iletkenliğe, yüksek özgül kapasitansa ve çok düşük özgül iç dirence sahiptirler [50,51]. Şekil 1.6’da bir elektrokimyasal kapasitörün şarj/deşarj voltametrisi yer almaktadır.



Şekil 1.5 Psödokapasitörlerin blok şeması [38].



Şekil 1.6 Elektrokimyasal bir kapasitör için tipik kapasitans eğrisi [39].

1.3.3 Hibrit Kapasitörler

Hibrit kapasitörler, genellikle bir süperkapasitör tipi elektrot ve pil tipi elektrottan oluşur. Anlaşılabacağı üzere elektrotlardan biri elektrostatik kuvvet etkisiyle çift katmanlı iyon yük çiftleri üzerinden enerji depolarken, ikinci elektrot faradaik tersinir redoks reaksiyonları

üzerinden enerji depolar [52–54]. Enerjiyi depolamak için hem faradaik hem de faradaik olmayan mekanizmaları uygulayan hibrit kapasitörler, döngüsel kararlılığı kaybetmeden EDLC’lerden daha yüksek enerji ve güç yoğunluklarına sahiptirler. Tanımlanan bu süperkapasitör sınıfı, farklı elektrot malzemelerin kompoziti olan çeşitli elektrot tiplerini kullanır. Dolayısıyla bu özellikleri sayesinde geniş bir aralıkta potansiyel uygulama alanına sahiptirler [55].

1.4 SÜPERKAPASİTÖR ÜRETİMİNDE KULLANILAN AKTİF MALZEMELER

1.4.1 Aktif Karbon

Aktif karbon, geniş yüzey alanına sahip bir malzeme olup bu özelliği nedeniyle elektrot malzemesi olarak mükemmel bir seçenektir. Ayrıca düşük direnç, yüksek mekanik dayanıklılık ve kolay ulaşılabilirlik gibi avantajları da aktif karbonu elektrot malzemesi olarak daha tercih edilir kılmaktadır.

Aktif karbonun ticari olarak en yaygın kaynağı çevre dostu hindistan cevizi kabuğundan elde edilmesidir. Hindistan cevizi kabuğu, odun kömürü ile işleme tabi tutulduğunda daha gözenekli bir aktif karbon malzemesi elde edilir. Bu işlem sonrasında elde edilen aktif karbon, süperkapasitörlerin elektrot malzemesi olarak kullanılmaktadır [36].

1.4.2 Karbon Nanotüpler

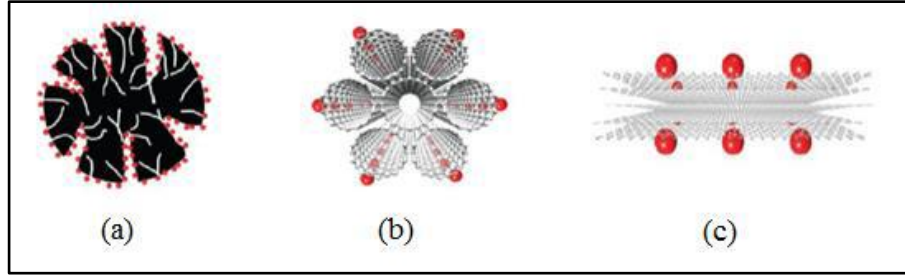
Karbon nanotüpler, son yılların en popüler nanoteknolojik malzemelerinden biridir. Bu malzemeler, geniş yüzey alanları sayesinde yüksek enerji depolama kapasitesine sahiptir. Elektrik enerjisini yüzeyinde tutma özelliği oldukça yüksek olan karbon nanotüpler, silindirik nanoyapılı karbon moleküllerinden oluşur. Sentez parametrelerine bağlı olarak hem tamamen erişilebilir dış yüzey alanı, hem de çok yüksek elektrik iletkenliği gibi özellikler birleştirilerek, tek duvarlı karbon nanotüplerin (SWCNT) yanı sıra çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT) hazırlanabilir. Süperkapasitörlerde karbon nanotüpler, yüksek akım değeri elde edilmesini sağlayarak elektriksel olarak çok kararlı bir malzeme türü olarak öne çıkar. Ayrıca, karbon nanotüplerin kimyasal stabilitesi ve düşük toksisitesi, biyomedikal uygulamalar için de önemli bir avantaj sağlamaktadır [56].

Karbon nanotüplerin yüksek mekanik dayanıklılığı ve termal iletkenliği, enerji depolama sistemlerinde kullanılan malzemelerde de önemli bir rol oynamaktadır. Yüksek yüzey alanları, yüksek depolama kapasitesine ek olarak, yüzey fonksiyonelleştirme işlemleri için de geniş bir alan sağlar. Ancak, karbon nanotüplerin üretim maliyetleri hala yüksek olup büyük ölçekte üretimi sınırlıdır. Ayrıca, karbon nanotüplerin sentezi ve işlenmesi sırasında çevre kirliliği gibi bazı çevresel sorunlar da ortaya çıkabilmektedir. Bu nedenle, karbon nanotüplerin ticari kullanımı için daha çevre dostu ve ekonomik üretim yöntemleri geliştirilmesi gerekmektedir [44,45,56].

1.4.3 Grafen

Grafen, karbonun bir allotropu olup iki boyutlu ve atomik ölçekli altıgen kafes şeklindedir. Bu yapı; fullerenler, karbon nanotüpler (CNT) ve grafit gibi tüm grafit karbonlarının temel yapı birimidir. Grafen, 2004 yılında keşfedilmesinden beri hızla artan ilgi görmüştür. Çünkü eşsiz yapısı sayesinde yüksek yüzey alanı, yüksek elektrik iletkenliği, mükemmel esneklik ve mükemmel mekanik özelliklere sahiptir. Bu özellikler, grafenin süperkapasitörlerde enerji depolaması için iyi bir malzeme olmasını sağlar. Grafen tabakaları; mekanik bölünme, grafenin kimyasal parçalanması, karbon nanotüplerin çözülmesi, SiC yüzeyinde epitaksiyal büyüme ve kimyasal buhar birikmesi gibi farklı yöntemlerle sentezlenebilir. Bu sentez yöntemleri arasında mekanik bölünme en yüksek kalitede grafen üretebilirken, kimyasal yöntem grafenin üretkenliğini arttırabilir[25,31,57].

Grafen, aktif karbon (AC) ve CNT'lerden daha avantajlı özelliklere sahiptir bu özelliklerin karşılaştırması Çizelge 1.1'de gösterilmiştir. Karbon atomlarının tek katmanlı bir 2 boyutlu kafes yapısı tarafından tarif edilen eşsiz bir morfolojiyle karakterize edilir. Bu nedenle grafenin erişilebilir yüzey alanı diğer karbon malzemelerinden daha yüksektir. Şekil 1.7'de bu karşılaştırma gösterilmiştir. Diğer malzemeler, elektrolit iyonlarının taşınması ve absorbe edilmesi için sabit bir gözenekli yapıya dayanırken, bir çözelti içinde iyi bir şekilde dağıtılmış bir grafen katmanı teorik olarak 2630 m²/g yüzey alanı sağlar. Bu yüksek belirgin yüzey alanı, elektrolit iyonları için tamamen erişilebilir kalır ve AC veya CNT'lerle ilişkili olandan çok daha büyüktür [24,25,32,58–60].



Şekil 1.7 EC elektrotları olarak kullanım için karbon malzemelerin karşılaştırılması: a) Aktif karbon, b) karbon nanotüp ve c) grafen [56].

Çizelge 1.1 Karbon tabanlı malzemelerin özellikleri [61].

Özellik	Fulleren	Karbon nanotüp	Aktif karbon	Grafit	Grafen
Özel yüzey alanı (m ² /g)	5	1315	1200	~10	2630
Termal iletkenlik (W/mK)	0,4	>300	0,15 – 0,5	~3 000 (düzlemdeki değeri)	~5 000
Taşıyıcı hareketliliği (cm ² /Vs)	0,56	~100 000	-	13 000 (düzlemdeki değeri)	~15 000 SiO ₂ yüzey üzerindeki değeri ~200 000 herhangi bir yüzey olmadan
Young modülü (TPa)	0,01	0,64	0,138	1,06	~1,0
Optik geçirgenlik (%)	-	-	-	-	97,7

1.4.4 Metal Oksitler

Geçiş metali oksit malzemeleri; zengin rezervleri, çevre dostu olmaları, kolay erişilebilirlikleri ve diğer çekici özellikleri nedeniyle enerji depolama cihazlarının elektrotları olarak kullanılmak için umut vadeden adaylar olarak görülmektedir. Bunlar arasında farklı bileşenleri ve morfolojileri, büyük yüzey alanı ve yüksek teorik özgül kapasitansları sayılabilir. Ayrıca, elektrokimyasal süperkapasitörlerin elektrotlarında önemli bir rol oynamakta ve belirli bir nanometre ölçeğindeki yüzey/ara yüzeylerinin kusurlarını ayarlayarak ve kontrol ederek belirgin bir kapasitans artışı sağlamaktadırlar. Ancak düşük elektriksel iletkenlikleri, kontrolsüz hacim genişlemeleri ve kitlesel fazda yavaş iyon difüzyonları nedeniyle enerji yoğunlukları belirli bir dereceye kadar artmış olsa da pratik uygulamalarını engellemektedir. Bu nedenle, geliştirilmiş elektrokimyasal özelliklere sahip fonksiyonel metal oksit malzemelerinin keşfedilmesi son derece önemli ve acil bir gerekliliktir [10,40,43,62].

Metal oksit malzemelerinin bileşimi, yeni nanoyapıların üretimi, elektriksel iletkenlikleri ve oksijen boşlukları açısından tasarımı, metal oksitlerin fiziksel ve kimyasal performanslarını artırmıştır. Bu sayede elektriksel iletkenlikleri, özgül yüzey alanları, elektro-aktif siteleri ve kimyasal stabiliteleri gibi özellikleri de geliştirilmiştir [6,16,43,63–65].

1.4.5 İletken Polimerler

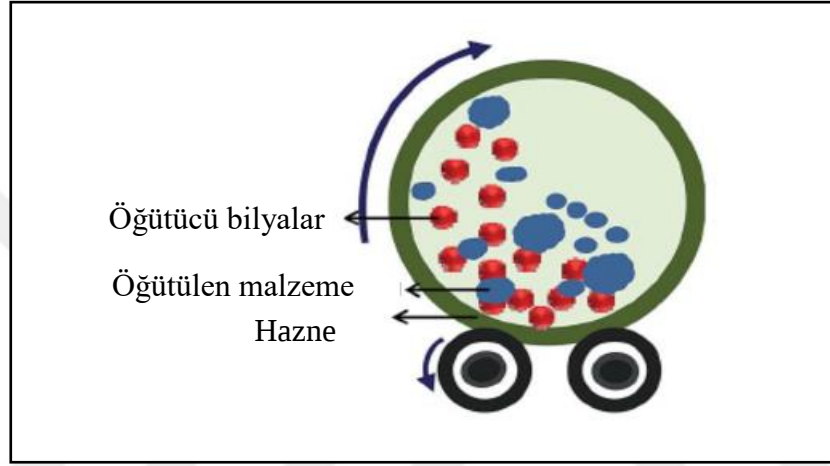
İletken polimerler, ilk çalışmalarına 1950’li yıllarda başlanan ve günümüzde oldukça önemli bir yere sahip olan bir konudur. Bu konu, 2000 yılında yapılan keşif ve geliştirme çalışmaları ile Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid ve Hideki Shirakawa’ya Nobel Kimya Ödülü’nü kazandırmıştır [62].

İletken polimerler, küçük moleküllü yapılar olarak bilinen monomerlerin bir araya gelerek polimerizasyon tepkimesi sonucu büyük molekül ağırlıklı ve uzun zincirli yapılar oluşturmasıyla elde edilir. Bu polimerler, metallere göre daha hafif, ucuz ve kolay şekil alabilen yapılara sahip olsalar da iletken olmayan maddeler arasında yer almaktadırlar. Metaller ise iyi iletkenlik özellikleri nedeniyle önemli bir yere sahip olmakla beraber işlenmeleri iletken polimerlere kıyasla oldukça zordur [55].

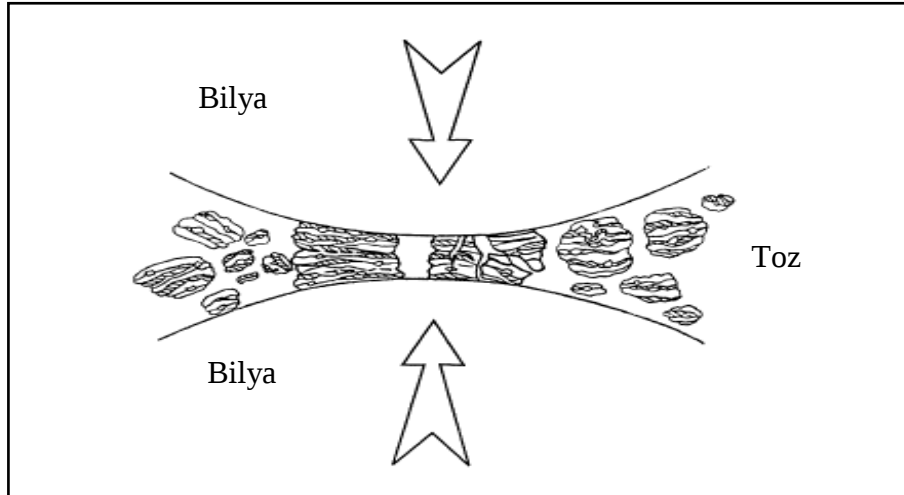
İletken polimerler, farklı özelliklere sahip malzemelerin bir araya gelmesiyle oluşur. Bu malzemelerin bir araya gelmesiyle iletken polimerlerin süperkapasitörler için uygun elektrot malzemesi olma avantajları da ortaya çıkmaktadır. Bu avantajlar arasında düşük maliyet, düşük çevresel etki, yüksek voltaj aralığı, yüksek depolama kapasitesi, gözenekli yapı ve yüksek iletkenlik sayılabilir [66]. Şarj işlemi, iletken polimerlerde karbon elektrotlarda olduğu gibi sadece yüzeyde değil, filmin hacmi boyunca gerçekleştiği için kapasitans değerleri de karbon malzemelere göre daha yüksek değerlere sahiptir. Bu özellikleri sayesinde iletken polimerler, süperkapasitörlerin elektrot malzemesi olarak kullanımında oldukça avantajlıdır [67,68]. Sonuç olarak, iletken polimerlerin keşfi ve geliştirilmesi, yeni nesil malzemeler arasında oldukça önemli bir yere sahiptir. Bu malzemelerin avantajları, birçok farklı alanda kullanım imkânı sunmaktadır ve gelecekte de daha da yaygın bir şekilde kullanılması beklenmektedir [45,55,62].

1.5 MEKANİK ALAŞIMLAMA/ ÖĞÜTME YÖNTEMİ

Yüksek enerjili bilyalı öğütme işleminde, Şekil 1.8’de görüldüğü gibi belirli bir dönme hareketiyle dönen hazneler içerisinde alaşımlanmak veya öğütülmek istenen tozlar, aşındırıcı bilyalar yardımıyla alaşımlanması veya öğütülmesi gerçekleştirilir. Bilyalı öğütme sırasında toz partikülleri birçok kez yassı hale gelir, soğuk kaynaklanır, kırılır ve tekrar soğuk kaynaklanır (Şekil 1.9). Bilyalar tarafından sıkıştırılmış partiküller, plastik şekil değiştirip sertleşir ve sert partiküller tekrar kırılır.



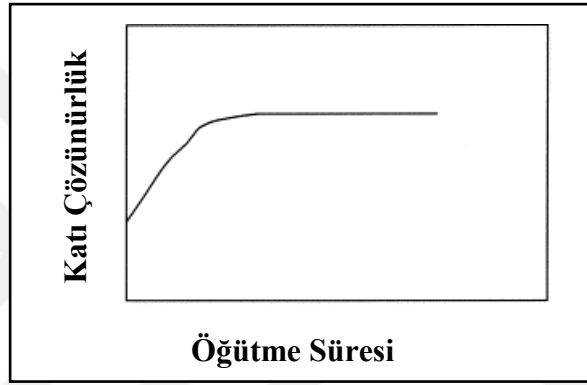
Şekil 1.8 Yüksek enerjili bilyalı öğütme yöntemi.



Şekil 1.9 Mekanik alaşımlama sırasında bilye-toz çarpışması [69].

Mekanik alaşımlama/ öğütme işlemi, temel olarak üç aşamada meydana gelir. İlk aşamada, yumuşak olan metal partiküller kaynaklanma ve yığılma eğilimindedir. Soğuk kaynaklanma malzemede topaklanmaya sebep olur. Partiküller birbirleriyle kaynaklanırken ara yüzeyde

düşük miktarda bir metalin diğerinde çözünmesi sonucu intermetalik fazlar katı çözelti şeklinde birikebilir. İkinci aşamada ise birinci kısmın aksine soğuk kaynaktan ziyade plastik şekil değişiminden dolayı topaklanan tozların kırılması baskındır. Tozlar kırıldıkça tane boyutları küçülür, bilyalar ve tozlar arasındaki sürtünme, ısı artışına sebep olur. Bu ısı artışıyla ve toz boyutunun küçülerek yüzey alanının artmasıyla atomlar arasındaki difüzyon mesafesi ve aktivasyon enerjisi düşerek yeni fazlar oluşur. Son aşamada ise kırılma ve soğuk kaynak arasında denge kurulur ve ilk aşamaya göre küçülen taneler kırılmaya karşı mukavemet kazanırlar. Bu aşamada partikül boyutu görece homojenleşir. Yani ilk aşamada artan katı çözünabilirlik ve alaşım miktarı son aşamada sabit hale gelip homojenleşir. Bu durum Şekil 1.10'da görülmektedir [70].



Şekil 1.10 Mekanik alaşımlama sırasında metal tozlarının öğütme süresine bağlı olarak alaşım oluşturma miktarı [140].

1.6 LİTERATÜR ÖZETİ VE ÇALIŞMANIN AMACI

Nikel oksit (NiO), yüksek teorik özgül kapasitansı (2584 Fg^{-1}), düşük maliyeti, yüksek kimyasal ve termal stabilitesi gibi birçok avantaja sahip olan elektrot malzemelerinden biridir ve psödokapasitans davranışı sergiler. Liu ve Anderson [71], yapmış oldukları çalışmada sol-jel yöntemiyle ürettikleri nikel hidroksitleri ısıtarak NiO filmleri elde etmişler ve NiO filmlerin psödokapasitans davranışını ilk kez rapor etmişlerdir. Bununla birlikte aynı dönemde Srinivasan ve Wiedner [72], NiO ince filmlerin süperkapasitör davranışını incelemişler ve NiO'in elektrokimyasal süperkapasitör performansı üzerinde uygulanan sıcaklığın ve elektrolit konsantrasyonunun etkisini araştırmışlardır. Liu ve Anderson [71], NiO elektrotun iyon transfer, yol uzunluğunu kısaltarak elektrokimyasal performansını araştırmışlardır. Meher vd. [73] bildirdiği çalışmada, sentez sırasında araya giren anyonların NiO'in psödokapasitansına olan etkisini incelemiştir. NiO'in yüzey morfolojisi ve porozitesi, psödokapasitans davranışını

etkilemiştir. Nitrat iyonu aracılığıyla sentezlenen numunenin, diğer numunelere göre daha yüksek özgül kapasitansa sahip olduğu bulunmuştur. Klorin ve asetat iyonu aracılığıyla sentezlenen numuneye kıyasla [73], Lee [74], NiO mikro-küresel yapıları sentezlemiş, farklı ısıtma işlem sıcaklıkları (300, 400 ve 500 °C) için NiO'in süperkapasitör davranışını incelemiştir. En yüksek özgül kapasitansın 300 °C'de ısıtma işlemi tabii tutulan numunede olduğu 718 Fg⁻¹ bildirilmiştir. Yüksek performanslı süperkapasitörler için gözenekli NiO nano levhalar Sun vd. [64] tarafından rapor edilmiştir. 300 °C'de 1 saatlik işlem süresine sahip örneğin, 3 A g⁻¹ akım yoğunluğunda 1025 Fg⁻¹ özgül kapasitansına sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

Bildirilen çalışmalar sonucunda NiO malzemesine olan ilgi artmış ve çeşitli sentez yöntemleriyle NiO nanomalzemeleri sentezlenmiştir. Lang [75], basit çöktürme yöntemiyle NiO nano-yongaların sentezini rapor etmiştir. NiO nano-yongaların, 5 mA deşarj akımında 942 Fg⁻¹ spesifik kapasitans değerine sahip olduğu bulunmuştur. Justi vd. [30], anyonik (sodyum dodesil sülfat), katyonik (setil trimetil amonyum bromür) ve noniyonik (Triton X-100) yüzey aktif maddeler kullanarak hidrotermal yöntemle sentezlenen NiO'in süperkapasitör davranışını incelemiştir. Sodyum dodesil sülfat yüzey aktif maddesi kullanan NiO nanoyapısında 411 Fg⁻¹ spesifik kapasitans değeri tespit edilmiştir. Yuan vd.[76], geri akış (reflux) yöntemi kullanarak gözenekli NiO nano/mikro küresel yapıları sentezlemişlerdir. Ürettikleri malzemenin elektrokimyasal analizi sonucunda 1 Ag⁻¹'da maksimum spesifik kapasitansı 710 Fg⁻¹ olarak tespit etmişlerdir. Cao vd. [77] ise, süperkapasitör uygulamalar için mikrodalga destekli gaz/sıvı arayüzey yoluyla çiçeksi yapıda NiO nanokürelerin sentezini gerçekleştirmişlerdir. Meher ve Rao [78], geleneksel geri akış yöntemi ve mikrodalga destekli yöntemle sentezlenen NiO'in süperkapasitör elektrot performanslarını karşılaştırdıkları bir çalışma sunmuşlardır. Mikrodalga destekli yöntem ile sentezlenen NiO'in daha yüksek elektrokimyasal performans sergilediği ve maksimum 598 Fg⁻¹ spesifik kapasite gösterdiği, buna karşılık geleneksel geri akış yöntemiyle sentezlenen NiO'in yalnızca 388 Fg⁻¹ değerinde çok daha düşük bir spesifik kapasiteye sahip olduğu bulunmuştur. Lu vd. [79], çevre dostu bir yaklaşımla sentezledikleri NiO nanopartiküllerin 10 mA'de 82 Fg⁻¹ spesifik kapasitansa sahip olduğunu bildirmişlerdir. Wang vd. [80], çevre dostu yöntemle nikel sülfat, gliserol ve su kullanarak NiO nanoyapılarını sentezlemişlerdir. Üretilen malzemelerin 2 Ag⁻¹'da maksimum 1126 Fg⁻¹ spesifik kapasitansa sahip olduğu bulunmuştur.

NiO nanoyapıların elektrokimyasal performansı, morfolojisinden önemli ölçüde etkilenmektedir. Zhen vd. [81], süperkapasitör uygulamalar için sentezledikleri NiO nanoflake yapının şarj-deşarj sırasında elektrolit iyonların taşınmasını kolaylaştırdığı bulunmuştur. Ayrıca Pang vd. [82], süperkapasitörler için NiO nano iğnelerin elektrot performansını araştırdıkları çalışmalarında maksimum spesifik kapasitans büyüklüğünü 1609 Fg^{-1} olarak elde etmişlerdir. Ayrıca iyonların sürüklenme/diffüzyon hızının artması sonucunda daha yüksek spesifik kapasitans elde edildiği ifade edilmiştir. Xiong vd. [83], süperkapasitör elektrot malzemesi olarak, kendiliğinden oluşan NiO nanopartiküllerin sentezi sonucunda elde ettikleri yapının 405 Fg^{-1} maksimum spesifik kapasitansa sahip olduğunu bildirmişlerdir. Zhang vd. [84], karbon nanofiberleri kullanarak nanoyapılı NiO malzemelerin 702 Fg^{-1} süperkapasitif performansa sahip olduğunu belirtilmişlerdir.

NiO'in süperkapasitör performansını artırmak için NiO'in iletkenliğini artırmaya ve morfolojisini düzenlemeye olanak veren çeşitli malzemelerin eklenmesi sonucu oluşturulan kompozit malzemelerin kullanılabileceği düşünülmüştür. Bu kapsamda NiO esaslı kompozit malzemelerin yer aldığı çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Feng vd. [85], karbon/nikel kompozit malzemesinin elektrokimyasal performansını incelemişler ve bu kompozit malzemenin 581 Fg^{-1} spesifik kapasitans değerine sahip olduğunu ve mükemmel döngüsel stabilite gösterdiğini rapor etmişlerdir. Fan vd. [86] tarafından, süperkapasitör elektrot malzemesi olarak sentezledikleri karbon kapsüllü NiO yapıların 988 Fg^{-1} değerinde spesifik kapasitansa sahip olduğu bildirilmiştir. Zhen vd. [87], çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT)/NiO kompozitlerde 206 Fg^{-1} spesifik kapasitans elde etmişlerdir. MWCNT'lerin NiO'e eklenmesiyle kapasite kaybının azaltılabileceği bildirilmiştir. Ayrıca bu çalışmada, NiO/MWCNT numunesinin (%89), saf NiO'e (%60) göre daha yüksek kapasite tutma oranına sahip olduğu görülmüştür. Su vd. [88], ürettikleri grafen/NiO kompozit malzemelerin 799 Fg^{-1} değerindeki spesifik kapasitansın 1000 çevrim sonrasında bile %90 oranında korunduğunu belirtmişlerdir.

Benzer amaçlar gözetilen bir başka çalışmada Maile vd. [89], düşük maliyetli bir pozitif elektrot için 3B Ni-foam malzemesini yapı kaynağı olarak kullanmışlardır. Hidrotermal sentez ile elde ettikleri nikel sülfür (Ni_3S_2) numunesinin $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ 'de 1286 mFcm^{-2} maksimum alan kapasitansı gösterdiğini ve 5000 şarj/deşarj döngüsü için %97 kapasite koruma oranına sahip olduğunu bulmuşlardır. Bir başka psödokapasitör elektrot malzemesi olarak Ni_3S_2 araştırmacıların ilgisini toplamıştır. Jia-Jia Li vd. [90] gerçekleştirdiği bir çalışmada, mekanik alaşımlama yöntemiyle Ni_3S_2 nanoparçacıklarını üretmişlerdir. Süperkapasitör elektrot

malzemesi olarak kullanılan Ni_3S_2 nanoparçacıkların 0.5 A g^{-1} 'de 911 Fg^{-1} spesifik kapasitans ve dikkate değer döngüsel stabilite gösterdiği bildirilmiştir. Son olarak, Ni_3S_2 'ün pozitif elektrotu ve aktif karbonun (AC) negatif elektrotu olarak kullanılan asimetrik bir süperkapasitör üretilmiş, 0.5 A g^{-1} 'de maksimum özgül kapasitans 102 Fg^{-1} değeri elde edilmiştir.

Geçtiğimiz yıllarda yapılan bir çalışmada GO ve Ni başlangıç tozundan doğrudan NiO/rGO nanokompozitleri üretmek için etkili bir metodun geliştirildiği rapor edilmiştir. Bu çalışmada, bilyalı öğütme ile Ni tozları nanoparçacıklar olarak elde edilmiş ve oksitlenmesi sağlanabilmiştir. Bu sayede, karbon yüzeylerinde NiO nanoparçacıklarının dekorasyonu mümkün olmuştur. Ayrıca GO, metalik Ni ile reaksiyona girerek aynı anda nanoflake yapıların ve indirgenmiş grafen oksitin (rGO) elde edilmesi sağlamıştır. Yapılan çalışmada, fazlaca miktarlarda NiO/rGO nanokompozit elektrot malzemesinin düşük maliyetli ve verimli bir şekilde tek basamakta sentezlenebileceği bildirilmiştir [91]. Bununla birlikte, $\text{MoS}_2/\text{grafen}$, $\text{NiMoO}_4/\text{grafen}$, $\text{NiWO}_4/\text{grafen}$ nanokompozitleri bilyalı öğütme tekniği ile de üretilerek süperkapasitör elektrot özellikleri incelenmiştir [52,55,91–94].

Bahsedilen tüm avantajlarıyla birlikte bilyalı öğütme tekniği kullanılarak süperkapasitör elektrot malzemesi üretimi ile ilgili literatürde sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu tez çalışmasında, rGO ve B katkılı Ni-esaslı nanokompozitlerin bilyalı öğütme tekniği kullanılarak süperkapasitör elektrot malzemesi olarak elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda, mekanik alaşımlama/öğütme tekniği ile $\text{Ni/NiO/Ni}_3\text{S}_2\text{-rGO}$, $\text{Ni/NiO/Ni}_3\text{S}_2\text{-B}$ ve $\text{Ni/NiO/Ni}_3\text{S}_2\text{-B-rGO}$ nanokompozitleri tozlar halinde elde edilmiştir. Bu yöntem düşük maliyetli, görece basit ve endüstriyel üretime uygun olması nedeniyle tercih edilmiştir. Üretilen nanokompozitlerin yapısal özellikleri X-ışını difraksiyonu (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) ile incelenmiştir. Nanokompozitlerin elektrokimyasal özelliklerini belirlemek için üç elektrotlu bir hücre kullanılarak elektrotların kapasitans, direnç ve şarj/deşarj davranışları ölçülmüş ve performansları karşılaştırılarak en uygun malzeme seçiminin yapılması sağlanmıştır.



BÖLÜM 2

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde, indirgenmiş grafen oksit (rGO) ve Bor (B) katkılı Ni-esaslı nanokompozitlerin elde edilmesine yönelik işlemlerin yanı sıra numuneleri karakterize etmek için kullanılan çeşitli deneysel teknikler hakkında bilgi verilmektedir. Üretilen nanomalzemelerin yapısal ve morfolojik özellikleri, X-ışını difraksiyonu (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu/enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (SEM/EDX) teknikleri ile incelenmiştir. Ayrıca, numunelerin kapasitif performanslarını değerlendirmek için döngüsel voltametri (CV), galvanostatik şarj-deşarj (GCD) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisini (EIS) içeren elektrokimyasal analizler yapılmıştır.

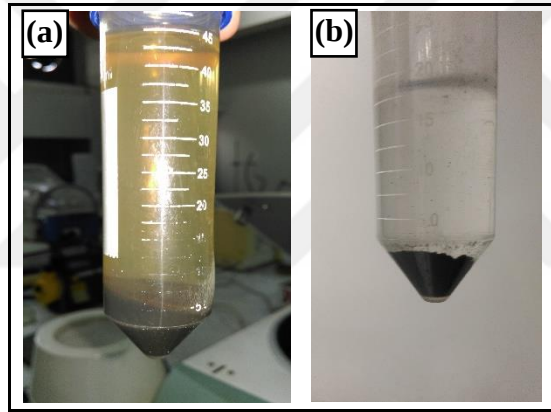
2.1 KULLANILAN KİMYASALLAR

Deneylerde kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır ve temin edildiği şekliyle kullanılmıştır. Grafit toz (%98), potasyum permanganat (KMnO_4 , %99), sülfürik asit (H_2SO_4 , %98), hidroklorik asit (HCl), hidrojen peroksit (H_2O_2 , ağırlık %30), nikel (Ni , %99,9) ve nikel sülfür (Ni_3S_2 , %99,7) tozları Sigma-Aldrich firmasından, askorbik asit (L-AA, %99) Carlo-Erbaa firmasından, nikel oksit (NiO , %99, 200 mesh), bor (B, %99, 325 mesh), nikel foam, politetrafloroetilen (PTFE) sıvı, iletken karbon tozu (C65) Nanografi firmasından temin edilmiştir. Numune hazırlama ve yıkama amacıyla deiyonize (DI) su kullanılmıştır.

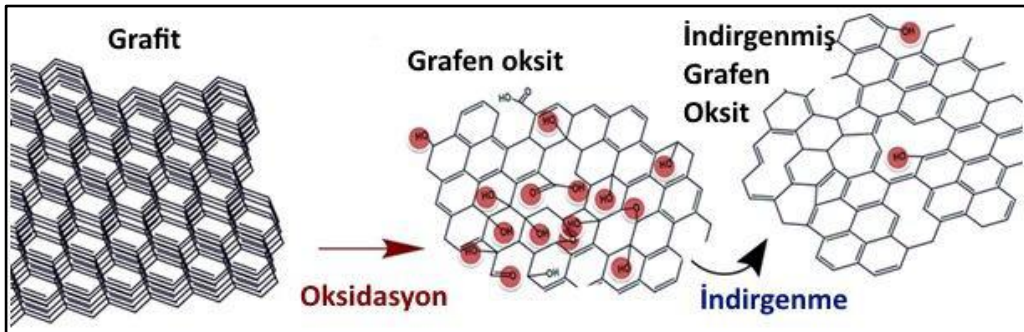
2.2 İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİTİN (rGO) ELDE EDİLMESİ

Grafen oksit (GO) hazırlamak için modifiye edilmiş Hummer's yöntemi [95] kullanılmıştır. Bu sentezde, 5 °C sıcaklıkta, 4,1 g grafit tozu ve 125 ml H_2SO_4 sürekli manyetik karıştırıcıda 30 dakika boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra 9,1 g KMnO_4 karışıma yavaş yavaş eklenmiş ve sıcaklık 10 °C'nin altında tutularak 3 saat boyunca karıştırılmıştır. Bu noktada çözelti koyu yeşilimsi bir renge dönüşmüştür ve erlende ki karışım, manyetik karıştırıcıda 0 °C'de 1 saat

boyunca karıştırılmaya devam etmiştir. Daha sonra, sıcaklık yükseltilecek 25 °C’de 2 saat ve 35 °C’de 3 saat karıştırma işlemi devam etmiştir. Bu süre zarfında karışım çok viskoz ve koyu kahverengimsi bir renge dönüşmüştür. Daha sonra aşamalı olarak 300 ml DI eklenerek karışım seyreltilmiş ve sıcaklık 98 °C’ye yükseltilecek 1 saat daha karıştırılmıştır. Karışımın oda sıcaklığında birkaç saat soğumasına izin verildikten sonra, reaksiyonu durdurmak için çözeltiye 10 ml H₂O₂ (%30) eklenmiştir. Elde edilen koyu kahverengi renkli çözelti santrifüjlenmiş ve birçok kez DI su ve HCl (%10) çözeltisi ile yıkanarak metal iyonlarından arındırılmıştır (Şekil 2.1a). Son olarak, çözelti 35 °C’deki vakumlu etüvde kurutulduktan sonra grafen oksit (GO) tozu elde edilmiştir. İndirgenmiş grafen oksiti (rGO) elde etmek için, önce 100 ml DI suya 0,3 g GO ve 1 g askorbik asit eklenerek 75 °C’de 2 saat karıştırılmıştır. Son olarak, elde edilen siyah malzeme DI su ve etanolle birçok kez yıkanmış ve santrifüjlenmiştir (Şekil 2.1b). Şekil 2.2’de GO ve rGO sentezinin reaksiyon aşaması yer almaktadır.



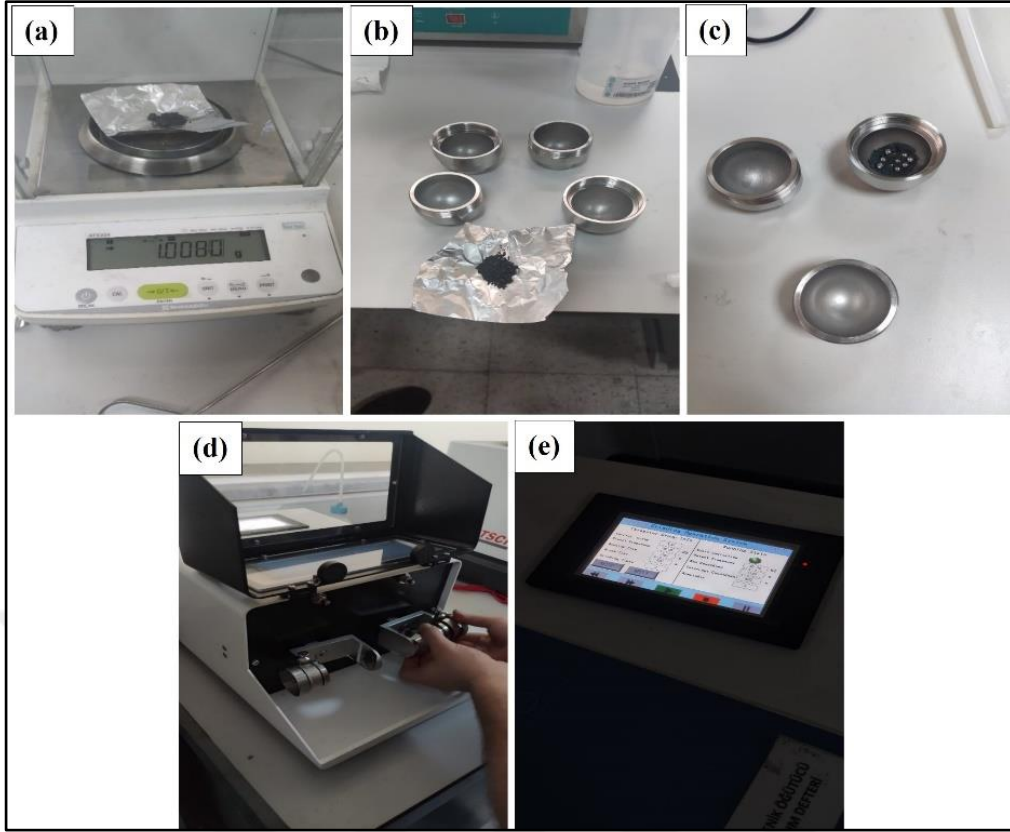
Şekil 2.1 Santrifüj işleminde a) GO ve b) rGO görüntüleri.



Şekil 2.2 Grafitin GO ve rGO'ya dönüşümü [6].

2.3 NANOKOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI

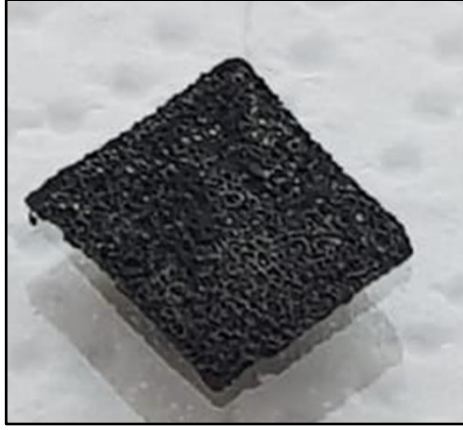
Ağırlıkça %50 Ni, %25 NiO, %25 Ni₃S₂ oranlarındaki toz malzemeleri, titreşimli bilyalı öğütme tekniği ile Ni/NiO/Ni₃S₂ nanokompozitleri olarak ve ağırlıkça %10 rGO ve %50 B malzemelerinin bu kompozite eklenmesiyle Ni/NiO/Ni₃S₂-rGO, Ni/NiO/Ni₃S₂-B ve Ni/NiO/Ni₃S₂-B-rGO nanokompozitlerinin elde edilmesi gerçekleştirilmiştir. Bilyalı öğütme yöntemi, nanoparçacık üretmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bilyalı öğütme cihazına yerleştirilen toz karışım, bilyalardan gelen yüksek enerjili çarpışmaya maruz kalmaktadır. Geleneksel olarak, malzeme üretiminde uygulanan yüksek sıcaklık sentezi yerine bu yöntemde oda sıcaklığında üretim yapmak mümkündür. Başlangıç tozlarından nanokristal veya amorf yapıda alaşımlar, nanokompozit yapılar, polimorfik bileşik dönüşümleri, düzenli alaşımların düzensizleşmesi vb. faz dönüşümleri bu yöntemle gerçekleştirilebilmektedir. Yüksek enerjili öğütme sırasında gerçekleşen hızlı çarpışma, başlangıç malzemelerinin yüzeyinde büyük bir sıkıştırma kuvveti uygular ve parçacıklarda çatlaklara, kırılmalara neden olur. Bu çatlaklar daha sonra büyüyerek parçalanmaya yol açar. Böylelikle, malzemelerin boyutu bazı kritik değerlere düşmektedir [96]. Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi Teknolab C Bloкта bulunan Şekil 2.3'teki öğütme cihazının titreşim frekansı 40 Hz olacak şekilde ayarlanıp, 20 dk çalışıp 20 dk durmak suretiyle toplamda 3 saat öğütme işlemi gerçekleştirilecek şekilde programlanmıştır. Toz-bilye oranı 1:10 olacak şekilde 10 mm çapındaki bilyalar kullanılmıştır.



Şekil 2.3 Yüksek enerjili öğütme işleminin deney süreci: a) malzemelerin tartılması, b) toz malzemelerin öğütme haznelerine yerleşimi, c) bilyelerin eklenmesi, d) haznelerin cihaza yerleştirilmesi ve e) öğütme cihazının programlanması.

2.3 ELEKTROTLARIN HAZIRLANMASI

Öğütme işlemi sonrası elde edilen $\text{Ni/NiO/Ni}_3\text{S}_2$, $\text{Ni/NiO/Ni}_3\text{S}_2\text{-B}$, $\text{Ni/NiO/Ni}_3\text{S}_2\text{-rGO}$ ve $\text{Ni/NiO/Ni}_3\text{S}_2\text{-B-rGO}$ toz malzemelerden süperkapasitör elektrotları üretmek için nanokompozit aktif toz malzeme, iletken karbon tozu (C65) ve politetrafloroetilen (PTFE) kullanılarak karışım hazırlanmıştır. Karışımın ağırlıkça %70 oranında nanokompozit aktif toz malzeme, %20 oranında C65 tozu, %10 oranında PTFE kullanılmıştır. Hazırlanan karışım, 2-bütanol damlatılarak macun kıvamına getirildi. Daha sonra elektrot olarak kullanılacak olan nikel köpükler (foam) $1 \times 1 \text{ cm}^2$ ebatında kesildi ve ağırlıkları ölçüldü. Elde edilen macun kıvamındaki karışım nikel foam üzerinde $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 'lik alana sürüldü (Şekil 2.4). Süperkapasitörlerde elektrot olarak kullanılmak üzere hazırlanan malzemeler, 16 saat boyunca 60°C sıcaklıkta kurumaya bırakıldı.



Şekil 2.4 1x1 cm² büyüklüğünde hazırlanmış elektrotun görüntüsü.

2.4 FAZLARIN VE KRİSTALİT BOYUTLARIN BELİRLENMESİ

Bu tez kapsamında üretilen toz numunelerin faz yapılarını belirlemek için X-ışını difraksiyonu (XRD) tekniği kullanılmıştır. X-ışınları, 1895 yılında Roentgen tarafından bir katot ışın tüpü kullanırken tesadüfen keşfedilmiştir. 1912 yılında Max von Laue, kristal malzemelerin, kristal kafes içindeki düzlem aralıklarıyla uyumlu X-ışını dalga boyları için üç boyutlu kırınım örgüleri olarak davrandığını gözlemlemiştir. XRD; kristal kafes, kristalit boyut, birim hücre boyutları, atomik aralık ve madde saflığının incelenmesi için mükemmel bir yöntemdir. XRD yöntemi, monokromatik X-ışınları ile kristal bir numunenin yapıcı girişimine dayanır. Bir katot ışın tüpü bu X-ışınlarını üretir, bunlar daha sonra monokromatik radyasyon oluşturmak için filtrelenir, ışını odaklamak için hizalanır ve numuneye doğru yönlendirilir. Bragg Yasası gerçekleştiğinde, ışınların numune ile etkileşimi yapıcı girişim (ve kırınımına uğramış bir ışın) oluşturur. Bir kristal numunede, elektromanyetik radyasyonun dalga boyu, bu yasa ile kırınım açısı ve kafes aralığı ile ilişkilidir. Daha sonra kırınımına uğrayan X-ışınları tespit edilir, işlenir ve kaydedilir. XRD cihazının ana bileşenleri numune, X-ışını tüpü, aparçur, yarıklar, gonyometre, monokromatör, numune tutucu ve dedektördür. İyonlaşma eğilimine sahip elektromanyetik radyasyonlardır ve dalga boyu aralığı 0,01-10 nm arasındadır [97].

Numunelerin XRD ölçümleri, Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi Bilim, Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde Şekil 2.5'te görülen Panalytical Empyrean marka XRD cihazında 45 kV ve 40 mA olarak ayarlı, 1,54056 nm dalga boyunda CuK α ışınması ile yapılmıştır. Ölçümler, 2 θ tarama açısı 10° ile 90° arasında, 0.013°'lik adım aralığında ve her adımda 97,92 s bekletilerek gerçekleştirilmiştir.

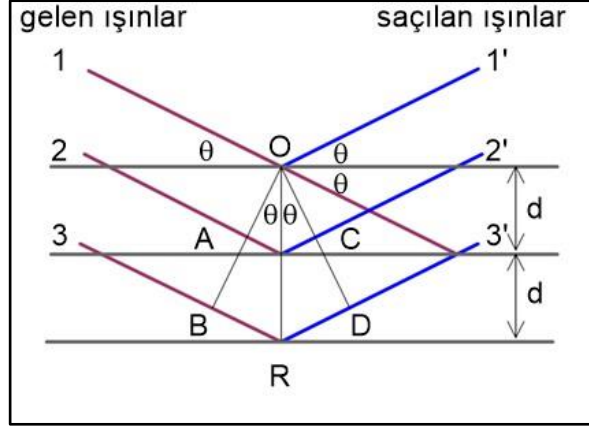


Şekil 2.5 XRD ölçümlerinin yapıldığı cihazın görüntüsü.

X-ışınları bir elektromanyetik ışıma biçimidir. XRD, öncelikle fazları tanımlamak ve kristal malzemelerin yapısal özelliklerini karakterize etmek için kullanılan tahribatsız bir analiz yöntemidir. Hazırlanan numunelerin iki kristal kafes düzlemi arasındaki düzlemler arası mesafe (hkl) d , Bragg Kanunu kullanılarak hesaplanır ve şu şekilde ifade edilir:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (2.1)$$

Burada geliş açısı θ , X-ışını dalga boyları λ ve iki kristal kafes düzlemi arasındaki mesafe (hkl) d_{hkl} ile gösterilir. XRD karakterizasyonundan sonra kırınım desenlerinde bir dizi pik bulunur. Bu desenlerin ilgili şiddetleri ve konumları, bunları tanımlamak için veri tabanında bilinen yapılarınkilerle karşılaştırılır. Numuneye ısıtılma işleminden uygulanması sonrası, safsızlık veya yapısal değişiklik nedeniyle yapıda ek pikler oluşabilir. Ayrıca piklerin şiddeti, genişliği ve konumu kristalit boyutu, miktarı, yapısı vb. ile ilgili bilgileri kapsamaktadır [98].



Şekil 2.6 X-ışını kırınımı için Bragg yasasının gösterimi.

2.5 KOMPOZİTLERİN MORFOLOJİSİ VE KİMYASAL KARAKTERİZASYONU

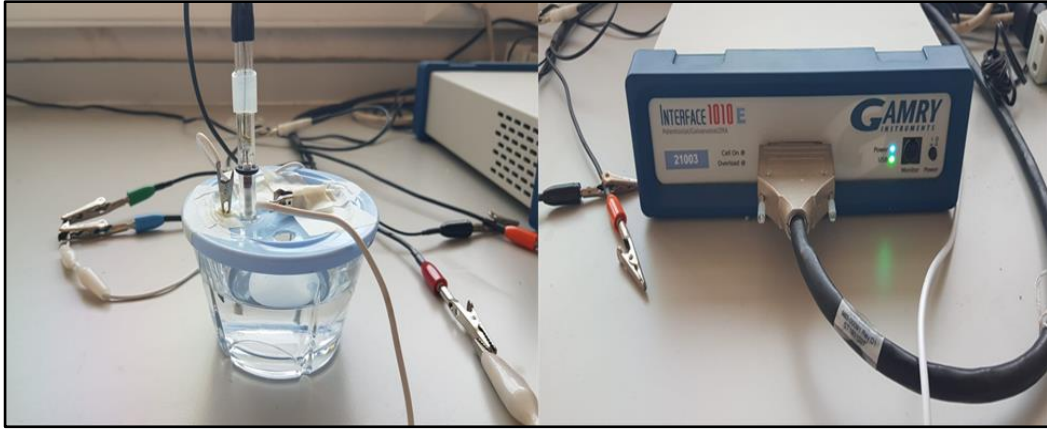
Tez çalışması kapsamında üretilen kompozit numunelerin yüzey morfolojisi ve elementel dağılımı, çeşitli büyütme oranlarında Bartın Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'ndaki Tescan MAIA3XMU model SEM ve Oxford X-MaxN 80 model EDX ile belirlenmiştir. Numuneler, çift taraflı karbon bant kullanılarak alüminyumdan yapılmış numune tutucu üzerine yapıştırılarak incelenmiştir. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), ilk olarak 19. yüzyılın ortalarında Max Knoll tarafından geliştirilmiştir. Bu mikroskopta malzemenin görüntüsünü elde etmek için ışık kaynağı yerine bir elektron demeti kullanılmaktadır. SEM cihazının kullanımı kolaydır ve yaklaşık 5 dakika içinde malzemenin topografyası, bileşenlerin yapısı ve morfolojisi hakkında bilgi elde edilmektedir. SEM, bir elektron tabancası ve elektron lensi ile donatılmış elektron kolonu, dedektörler, numune tablası, vakum ve tarama sistemi, elektronik kontrol ve görüntüleme sisteminden oluşmaktadır. Elektron tabancasının amacı, elektronları 1-40 keV aralığında çalışacak şekilde uyarmak ve harekete geçirmektir. Alan emisyonu ve termiyonik olarak iki ana elektron tabancası türü bulunmaktadır. Termiyonik, esas olarak bir elektron üretmek için yüksek bir sıcaklığa odaklanan bir malzemedir. Alan emisyonunda, sabit iki elektrot bulunur ve manyetik alan varlığında metalik bir uçtan bir elektron yayılır ve bu elektron diğer elektrota ve ardından 2 kV'luk bir voltaj uygulanarak elektrik alan varlığında mikroskoba doğru yönlendirilir. Bu anotlar tarafından odaklanan elektron ışını bir yoğunlaştırıcı lens tarafından daha da odaklanır ve bir prob oluşturmak üzere yoğunlaştırılır. Yoğunlaştırma işleminden sonra elektron ışını, bir apartçurdan geçirilir ve ışının sapmasını önlemek için numuneye tam olarak odaklanmak üzere bu ışının üzerine stigmatörler

uygulanır. Saptırıcı bobinler tarafından alınan ışın artık numuneye aktarılır ve numunenin her bölgesinden elde edilen bilgi, nihai görüntüyü elde etmek için monitöre gönderilir [99].

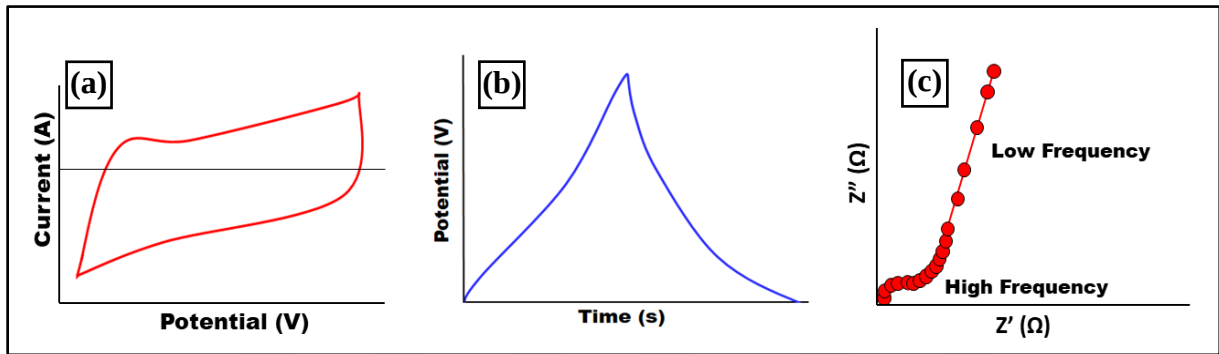
EDS olarak da adlandırılan enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX), malzemelerin kimyasal karakterizasyonunu ve elementel analizini sağlayan analitik bir yöntemdir. Yarı kantitatif sonuçlar da üretebilmesine rağmen, EDX tekniği öncelikle malzemelerin kalitatif olarak incelenmesi için kullanılır. Tipik olarak, EDX cihazları SEM analizinde elde edilen görüntülerin kimyasal analizini gerçekleştirmek için SEM cihazına entegre edilir. Morfolojik analiz için görüntülerin oluşturulmasında kullanılan ikincil ve geri saçılan elektronların yanı sıra belirli konsantrasyonlarda bulunan bileşiklerin tanımlanması ve miktarının belirlenmesi için kullanılan X-ışınları da bir SEM/EDX sistemi tarafından üretilen sinyaller arasındadır.

2.6 ELEKTROKİMYASAL ÖLÇÜMLER

Ni/NiO/Ni₃S₂, Ni/NiO/Ni₃S₂-rGO, Ni/NiO/Ni₃S₂-B ve Ni/NiO/Ni₃S₂-B-rGO nanokompozitlerinin elektrokimyasal testleri, Şekil 2.7’de görülen Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi Teknolab C Bloкта bulunan 3-elektrotlu GAMRY marka Interface 1010 model cihazda gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan bu elektrotların elektrokimyasal ölçümleri, 1 M potasyum hidroksit (KOH) çözeltisi içerisinde analizin yapılacağı malzeme elektrodu (çalışma elektrodu), karşıt elektrot olarak platin ve referans elektrotu (Ag vs AgCl) yerleştirilerek yapılmıştır. Tez çalışması kapsamında elde edilen nanokompozit numunelerin elektrokimyasal davranışları; döngüsel voltammetri (CV), galvanostatik şarj-deşarj (GCD) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) analizleri ile incelenmiştir (Şekil 2.8). CV’de akım yoğunluğu, sabit tarama hızı ve potansiyel ile belirlenirken, EIS’de empedans veya kapasitans ve akım yoğunluğu kullanılır, GCD’de ise sabit potansiyeller kullanılmaktadır. Bunlar arasında GCD, süperkapasitörlerdeki elektrokimyasal performansı değerlendirmek için en doğru yöntemdir.



Şekil 2.7 Elektrokimyasal test için deney düzeneği.



Şekil 2.8 Farklı elektrokimyasal ölçüm tekniklerinin şematik gösterimleri: a) CV, b) GCD ve c) EIS.

Bu çalışmada, elektrotlardaki elektroaktif malzemenin kütlesi (m) ve belirli bir potansiyel aralığındaki (V) döngüsel voltametri (CV) ve galvanostatik şarj-deşarj ölçümleri (GCD) farklı tarama hızlarında (mVs^{-1}) ve akım yoğunluklarında (Ag^{-1}) gerçekleştirilmiştir. Sabit birdeşarj akımı (I) vedeşarj süresi (t) kullanılarak hesaplanan spesifik kapasitans (C_s) aşağıdaki denklem ile belirlenmiştir:

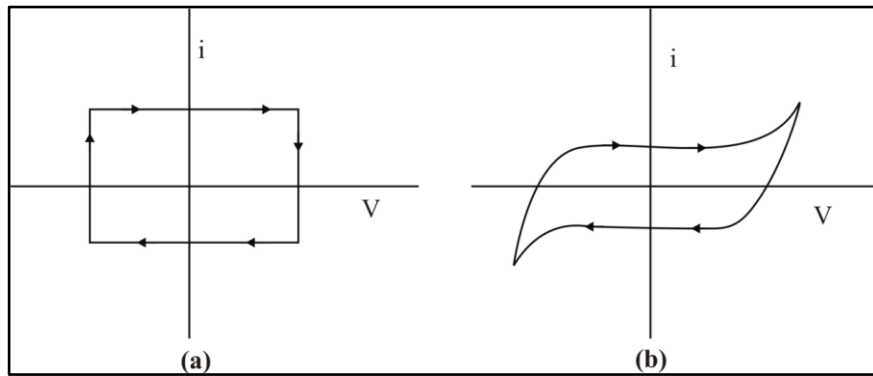
$$C_s = \frac{I \Delta t}{m \Delta v} \quad (2.2)$$

Burada C_s , spesifik kapasitans birimi olan Fg^{-1} 'dir. Elektrotta bulunan elektroaktif malzemenin kütlesi (m) gram olarak ifade edilirken, sabitdeşarj akımı (I) Amper vedeşarj süresi (t) saniye cinsinden verilmektedir. ΔV , potansiyel aralığını gösterirken, Δt isedeşarj süresindeki zaman değişimini ifade etmektedir.

2.6.1 Döngüsel Voltammetri (CV)

Döngüsel voltametri (CV), elektrokimya alanında çok önemli bir araçtır. Süperkapasitörler, yakıt hücreleri ve bataryalar gibi farklı elektrik enerjisi depolama cihazlarının performansını değerlendirmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. CV testinde, elektrotlara periyodik ve zamanla doğrusal olarak değişen elektrik potansiyeli uygulanır. Ortaya çıkan elektrik akımı ölçülür. Elektrot yüzeyinde üretilen toplam yük, elektrik akımının zamana göre integrali alınarak belirlenir. Sonuçta kapasitans, toplam yükün potansiyel aralığına bölünmesiyle hesaplanabilir [100].

Kapasitans, süperkapasitör performansını karakterize etmek için tipik olarak farklı tarama hızlarında ölçülür. Kapasitans değerleri, daha yüksek tarama seviyelerine kıyasla daha düşük tarama hızlarında daha yüksektir, yine de ideal şekle yakındır. Ayrıca, CV eğrilerinin şekli süperkapasitörlerin şarj ve deşarjında yer alan elektrokimyasal mekanizmaları belirlemek için yaygın olarak kullanılmaktadır [101]. Örneğin, süperkapasitörler sıfır potansiyelden şarj edilirken akım başlangıçta artar ve elektrik potansiyeli daha da artırıldığında azalır. Bu nedenle CV eğrilerinde normalde bir “tümsek” gözlenir. İhmal edilebilir dirençli ideal bir kapasitörün CV’si mükemmel bir dikdörtgen şekil gösterir ve aynı zamanda tarama hızına bağlı davranış sergiler (Şekil 2.9a). Dikdörtgen şekilden sapmalar gerçek bir kapasitör durumunda görülür ve iç direnç R ve toplam kapasitans C’nin seri kombinasyonu olarak temsil edilir (Şekil 2.9b).



Şekil 2.9 a) İdeal kondansatörün ve b) gerçek kondansatörün CV eğrileri.

Spesifik kapasitanslar, CV verilerinden aşağıdaki denklem kullanılarak belirlenebilir.

$$C_s = \frac{1}{mv(V_1 - V_2)} \int_{V_2}^{V_1} I(V) dV \quad (2.3)$$

Burada C spesifik kapasitans (Fg^{-1}), v tarama hızı (Vs^{-1}), m bir elektrotun kütlesi (g), V_1 - V_2 potansiyel aralığı (V cinsinden) ve I deşarj akımıdır (A).

2.6.2 Galvanostatik Şarj-Deşarj (GCD)

Galvanostatik şarj-deşarj (GCD), kontrollü akım koşulları altında elektrokimyasal kapasitansı değerlendirmek için etkili bir yöntemdir. Bu yöntem, akım kontrollü olduğundan ve volt süresini ölçtüğünden döngüsel voltametriden farklıdır. Bu yöntem, laboratuvar ölçeğinin endüstriyel düzeye genişletilmesi nedeniyle süperkapasitörlerde en yaygın kullanılan tekniklerden biridir. Bu teknik, kronopotansiyometri olarak da adlandırılır ve kapasitans, çevrim kararlılığı gibi bir dizi süperkapasitör parametresi verir.

Bu testte, çalışma elektroduna sabit bir akım uygulanır ve elde edilen potansiyel, referans elektroda karşı zamanın bir fonksiyonu olarak hesaplanır. Spesifik kapasitans (C_s) aşağıdaki denklem kullanılarak şarj-deşarj yöntemiyle belirlenir.

$$C_s = \frac{Q}{\Delta V \times M} = \frac{I \times \Delta t}{\Delta V \times M} \quad (2.4)$$

Burada, C_s spesifik kapasitans, I deşarj işlemi sırasındaki akım, Δt deşarj süresi, ΔV potansiyel aralığı ve M aktif malzemenin kütlesidir.

Ayrıca, süperkapasitör performansını belirlemek için alansal kapasitans ve hacimsel kapasitans da kullanılabilir. Hacimsel kapasitansı (Fcm^{-3}) elde etmek için gravimetrik özgül kapasitans elektrot yoğunluğu ile çarpılır [102]. Benzer şekilde, alansal kapasitans (Fcm^{-2}) elektrot kapasitansının çalışma elektrodu alanına bölünmesiyle hesaplanır [103]. Seri direnç, akım ters çevrildiğinde ortaya çıkan voltaj düşüşünden gözlemlenir. Akım ters çevrildiğinde voltaj düşüşü doğrudan hücrenin direnciyle bağlantılıdır. Daha sonra hem kapasitans parametresini hem de direnç ölçümünü çok sayıda döngü boyunca tekrarlayarak süperkapasitörün (EDLC'ler veya redoks kapasitörler) döngüsel kararlılığını tahmin etmek de mümkündür.

2.6.3 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

EIS testi, geniş bir frekans bandı (örn. 0,01 ile 100 kHz) için dar bir genlikte (örn. ± 5 ile ± 10 mV) değişen potansiyel uygulayarak açık devre potansiyelinde süperkapasitörün empedans verilerini verir. Kapasitans, EIS testinden $C=1/(2\pi f |Z|)$ kullanılarak belirlenir (Bode grafiğinde $\log f$ eğrisine karşı $\log |Z|$ eğrisinin doğrusal bir bölümü kullanılarak). Burada f frekanstır ve $|Z|$ empedansın hayali kısmıdır [104]. Bode grafiğinde kapasitansın frekans arttıkça azaldığı açıkça görülür. Süperkapasitörler, daha yüksek frekanslarda saf dirençtir. Bu durum, daha yüksek frekanslarda elektrolit iyonlarının elektrotun mikro gözeneklerine giremeyeceğini belirtir.

Nyquist grafiği, EIS testinden empedansı belirlemek için kullanılan başka bir yöntemdir. Eğri, empedansın gerçek bileşenine ($Z(f)'$) karşı empedansın imajiner bileşeni ($Z(f)''$) ile çizilir [105]. Yarım daire çapı ölçülerek Nyquist grafiğinden yük aktarım direnci de hesaplanabilir. Benzer şekilde, psödokapasitörün yük aktarım direnci yüksek ve düşük frekanslar arasında hesaplanır. Buna karşın, çok düşük frekanslardaki saf kapasitif performans, empedans grafiğinin ana bileşenidir. Geniş bir frekans bandı için, 10 mHz'den 100 kHz'e kadar, EIS testleri gerçekleştirilebilir.

BÖLÜM 3

BULGULAR VE TARTIŞMA

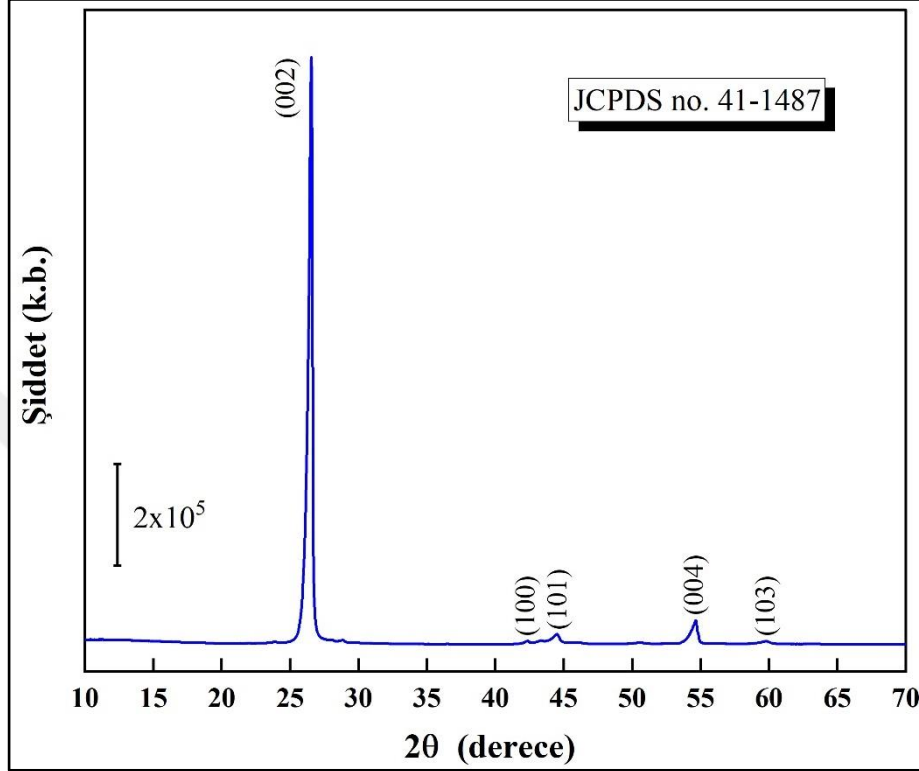
3.1 XRD SONUÇLARI

XRD analizi, deneysel çalışmalarda kullanılan malzemelerin faz ve yapısal özelliklerini incelemek amacıyla kullanılmıştır. Numunelerin XRD grafiklerindeki faz tanımlamaları, Highscore Plus yazılımı kullanılarak JCPDS verilerinin karşılaştırılması ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.1’de grafen oksit (GO) sentezinde kullanılan saf grafit tozuna ait XRD sonucu görülmektedir. Grafite ait XRD grafiğinden, kullanılan grafitin (002) hkl parametresine ve 0,33 nm d aralığına karşılık gelen $2\theta = 26.42^\circ$ ’de keskin karakteristik pikini içerdiği belirlenmiştir. Sentezlenen GO ve rGO malzemelerinin XRD sonuçları Şekil 3.2’de yer almaktadır. XRD analizinden elde edilen karakteristik pikler; GO için $2\theta = 11,68^\circ$ ve rGO için $2\theta = 23,74^\circ$ değerlerinde görülmektedir. Grafitin 26.42° ’de gözlenen kırınım piki GO’te artık tespit edilemezken, GO için XRD deseni (002) düzlemine karşılık gelen $11,68^\circ$ ’de güçlü ve keskin bir pik sergilemektedir. Bu durum, yüksek oranda oksitlenmiş GO malzemesinin oluşumunu göstermektedir. GO’in düzlemler arası mesafesi (0,76 nm) grafitten (0,33 nm) daha büyüktür. GO’in daha büyük düzlemler arası mesafesi, grafit düzlemlerinde hidroksil, epoksi ve karboksil gibi oksijen içeren fonksiyonel grupların oluşumundan kaynaklanıyor olabilir [61]. $2\theta = 11,68^\circ$ ’de GO’e karşılık gelen pik, rGO’in XRD grafiğinde tamamen kaybolmuştur. Bu da fonksiyonel grupların yapıdan ayrılmasından kaynaklanmaktadır ve GO’in tamamen deoksijenasyonunu ve böylece GO’in oksijen içeren fonksiyonel gruplarının askorbik asit yoluyla indirgenerek tamamen uzaklaştırılabileceğini göstermektedir.

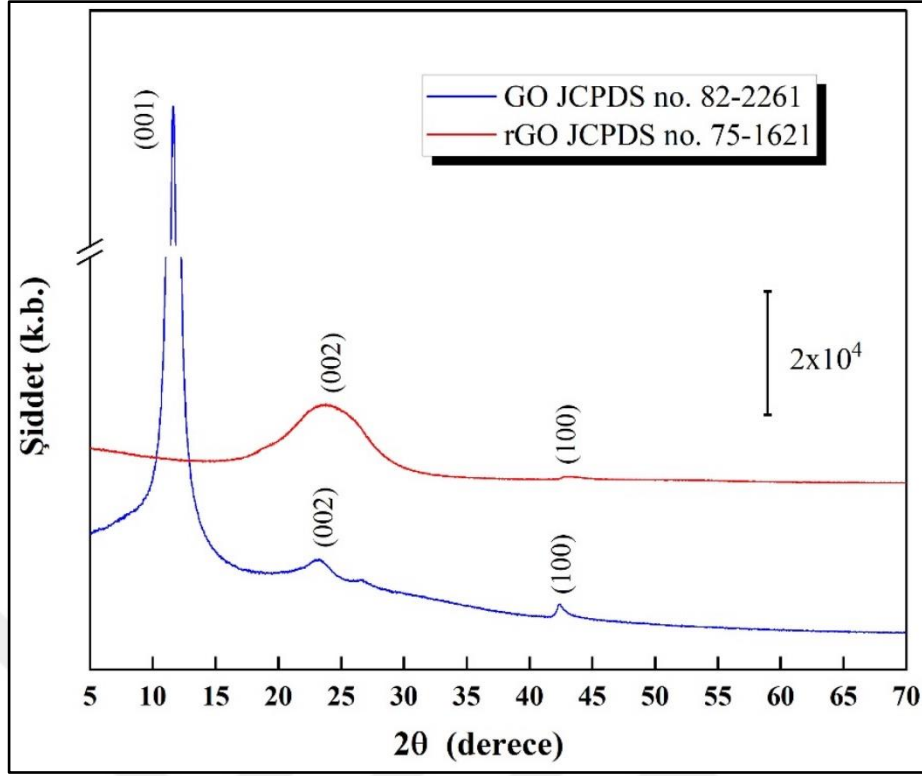
Debye-Scherrer denklemi kullanılarak elde edilen numunelerin kristalit boyutu aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.1)$$

Burada; D ortalama kristalit boyutu, β her bir pikin yarı maksimumdaki tam genişliği (FWHM), k şekil faktörü ve θ kırınım açısıdır. Scherrer denkleminde hesaplanan ortalama kristalit boyutun grafit için 78 nm'den GO için 8 nm'ye düştüğü bulunmuştur.



Şekil 3.1 GO sentezinde kullanılan grafitin XRD grafiği.



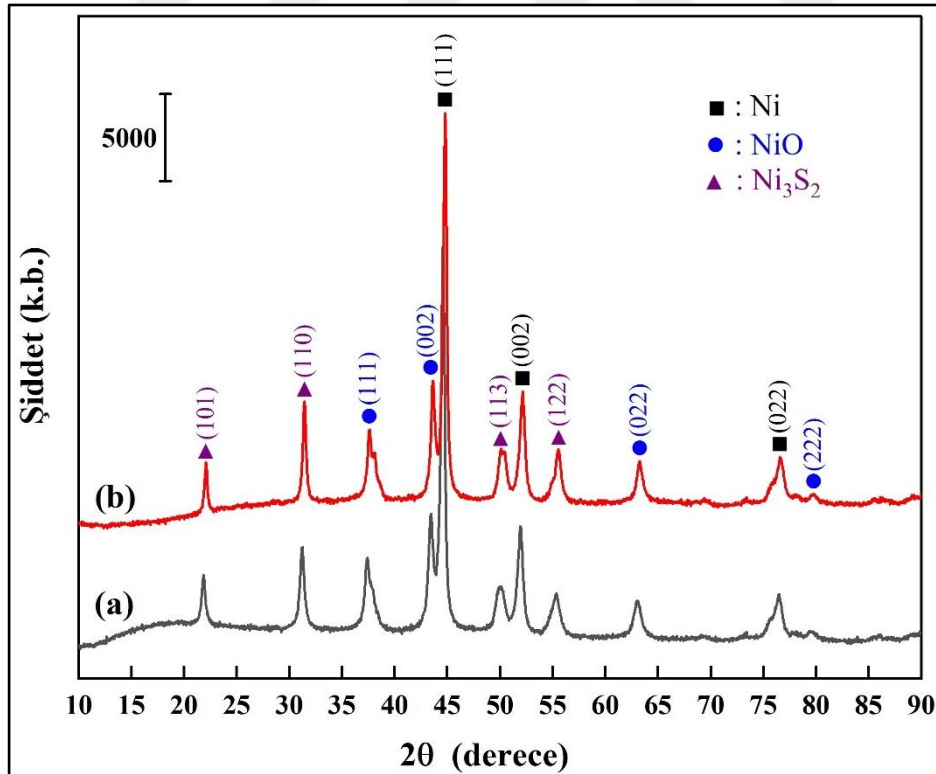
Şekil 3.2 Sentezlenen GO ve rGO'ye ait XRD grafikleri.

Bilyalı öğütme işlemi sonrası elde edilen Ni/NiO/Ni₃S₂ ve Ni/NiO/Ni₃S₂-rGO kompozitlerinin XRD grafikleri Şekil 3.3'te görülmektedir. Ni/NiO/Ni₃S₂ kompozitinin XRD sonucunda; $2\theta = 21.81^\circ, 31.18^\circ, 49.85^\circ, 55.31^\circ$ kırınım açılarında görülen piklerin (101), (110), (113), (122) düzlemlerine karşılık gelen hekzagonal yapıdaki Ni₃S₂ fazını (JCPDS no: 98-002-3114); $2\theta = 37.34^\circ, 43.38^\circ, 63.03^\circ, 79.61^\circ$ 'de (111), (002), (022), (222) düzlemlerine karşılık gelen kübik yapıdaki NiO fazını (JCPDS no: 98-002-4014) ve $2\theta = 44.59^\circ, 51.96^\circ, 76.55^\circ$ 'de (111), (002), (022) düzlemlerine karşılık gelen kübik yapıdaki Ni fazını (JCPDS no: 98-064-6090) içerdiği görülmektedir. rGO katıklı Ni/NiO/Ni₃S₂ kompozitinin XRD grafiğinde aynı karakteristik pikler bulunmaktadır. Ayrıca grafikte, rGO'yi temsil eden herhangi bir pik tespit edilememiştir. Bu durum esas olarak nanokompozitlerin hazırlanması sırasında yapıya az miktarda eklenen rGO'den dolayı ve Şekil 3.2'de görülen $2\theta = 20^\circ - 30^\circ$ aralığında rGO'yi temsil eden geniş pikin, Ni/NiO/Ni₃S₂'ye ait karakteristik piklerce baskılanması olarak yorumlanabilir.

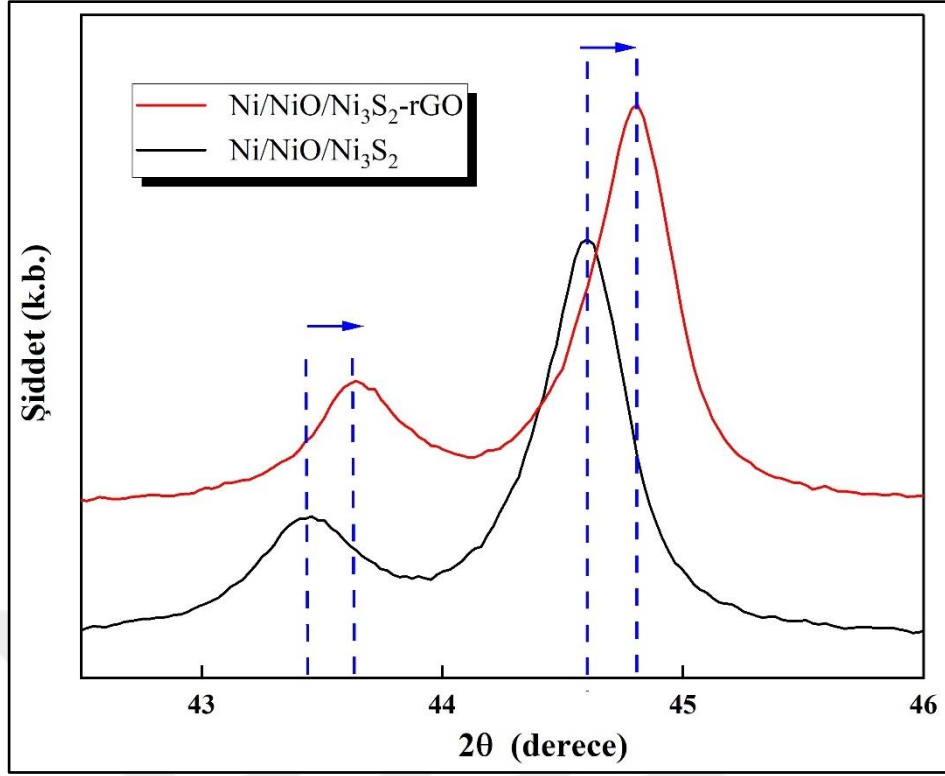
Ancak, Şekil 3.4'te bu kompozitlerin $2\theta = 42.5^\circ - 46^\circ$ aralığında görülen pikleri incelendiğinde, rGO katıklı kompozite ait piklerin daha büyük 2θ açılarna kaydığı görülmektedir. Matris malzemesinden daha küçük atom çapına sahip olan karbon atomunun eklenmesi, kafes yapısında değişikliğe yol açan arayer pozisyonunu işgal ederek ve atomlar arasındaki d

aralığının azalmasına yol açmıştır. Bu da daha yüksek açılarda (2θ) X-ışını kırınımının oluşmasını sağlamıştır. Bununla birlikte, XRD grafiklerinde hiçbir safsızlık piki görülmektedir. Debye-Scherrer formülü kullanılarak 3 saatlik öğütme sonunda elde edilen kompozitlerin belirgin kırınım piklerine göre yapılan hesaplardan Ni/NiO/Ni₃S₂ kompozitinin ortalama kristalit boyutu 61 nm ve %10 rGO katkılı kompozitin ortalama kristalit boyutu 32 nm olarak bulunmuştur.

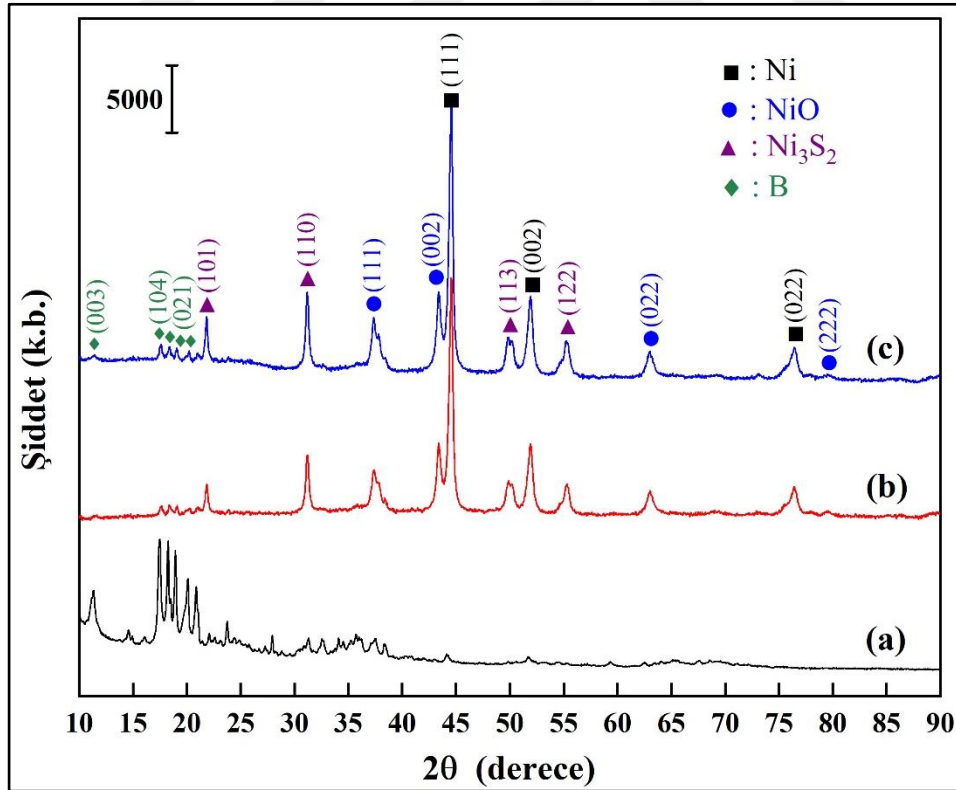
Şekil 3.5'te %50 B ve %10 rGO katkılı Ni/NiO/Ni₃S₂ kompozitlerin ve saf haldeki B tozunun XRD sonuçları yer almaktadır. Ni/NiO/Ni₃S₂-B ve Ni/NiO/Ni₃S₂-B-rGO kompozitlerine ait XRD grafikleri incelendiğinde daha önce açıklandığı üzere Ni, NiO ve Ni₃S₂'ü temsil eden karakteristik piklerin yanı sıra, $2\theta \approx 10^\circ - 23^\circ$ aralığında rombohedral yapıda olan B elementini temsil eden piklerin (JCPDS no: 00-031-0207) bulunduğu görülmektedir. Ni/NiO/Ni₃S₂-B ve Ni/NiO/Ni₃S₂-B-rGO kompozitlerinin XRD sonuçlarında herhangi bir safsızlık piki bulunmamakla birlikte malzemelerin ortalama kristalit boyutu, Debye-Scherrer formülüne göre yaklaşık olarak sırasıyla 33 nm ve 32 nm olarak bulunmuştur.



Şekil 3.3 a) Ni/NiO/Ni₃S₂ ve b) Ni/NiO/Ni₃S₂-rGO kompozitlerinin XRD sonuçları.



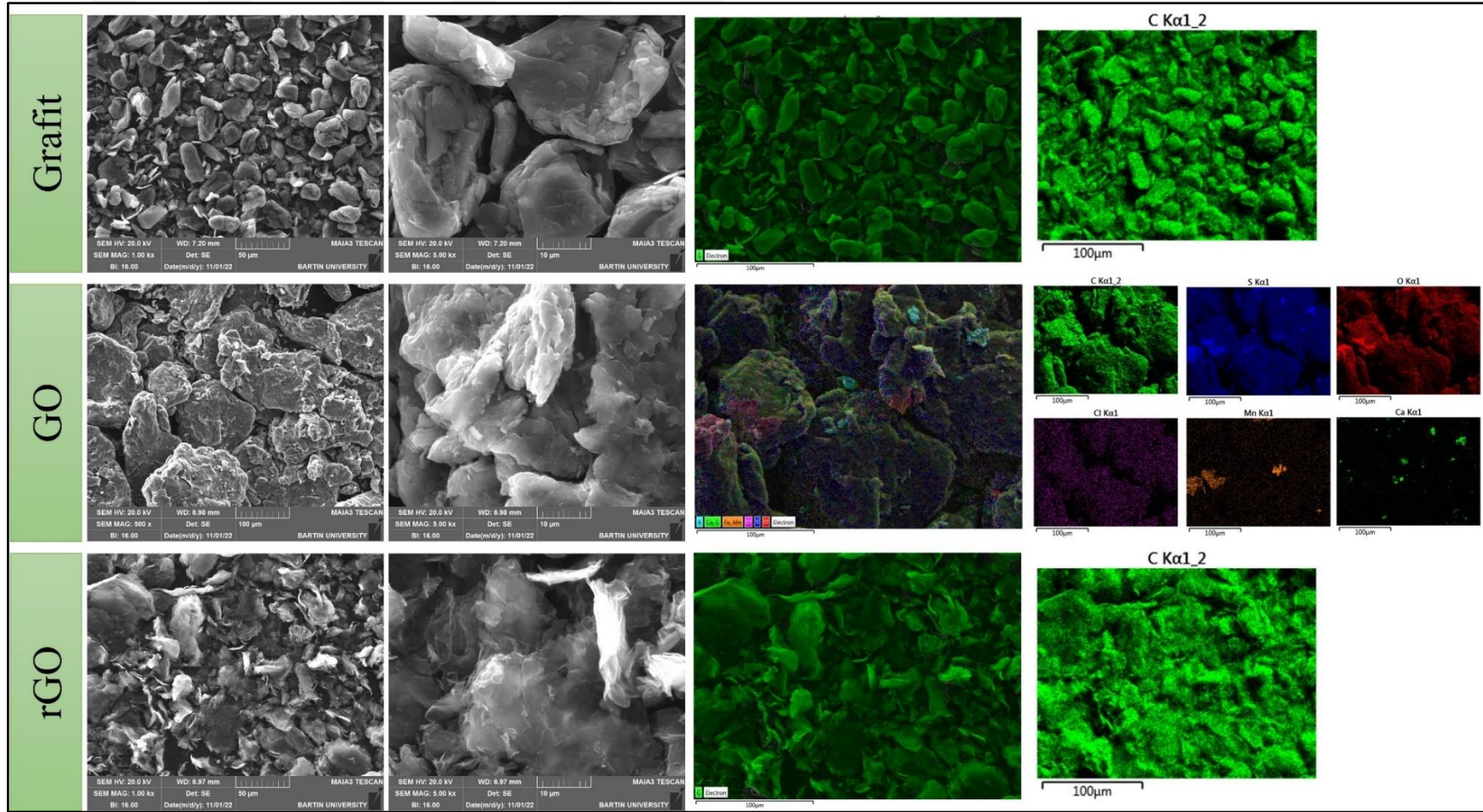
Şekil 3.4 Ni/NiO/Ni₃S₂ kompozitine rGO eklendikten sonra 2θ açısındaki değişim.



Şekil 3.5 a) Saf bor elementinin ve b) Ni/NiO/Ni₃S₂-B, c) Ni/NiO/Ni₃S₂-B-rGO kompozitlerinin XRD sonuçları.

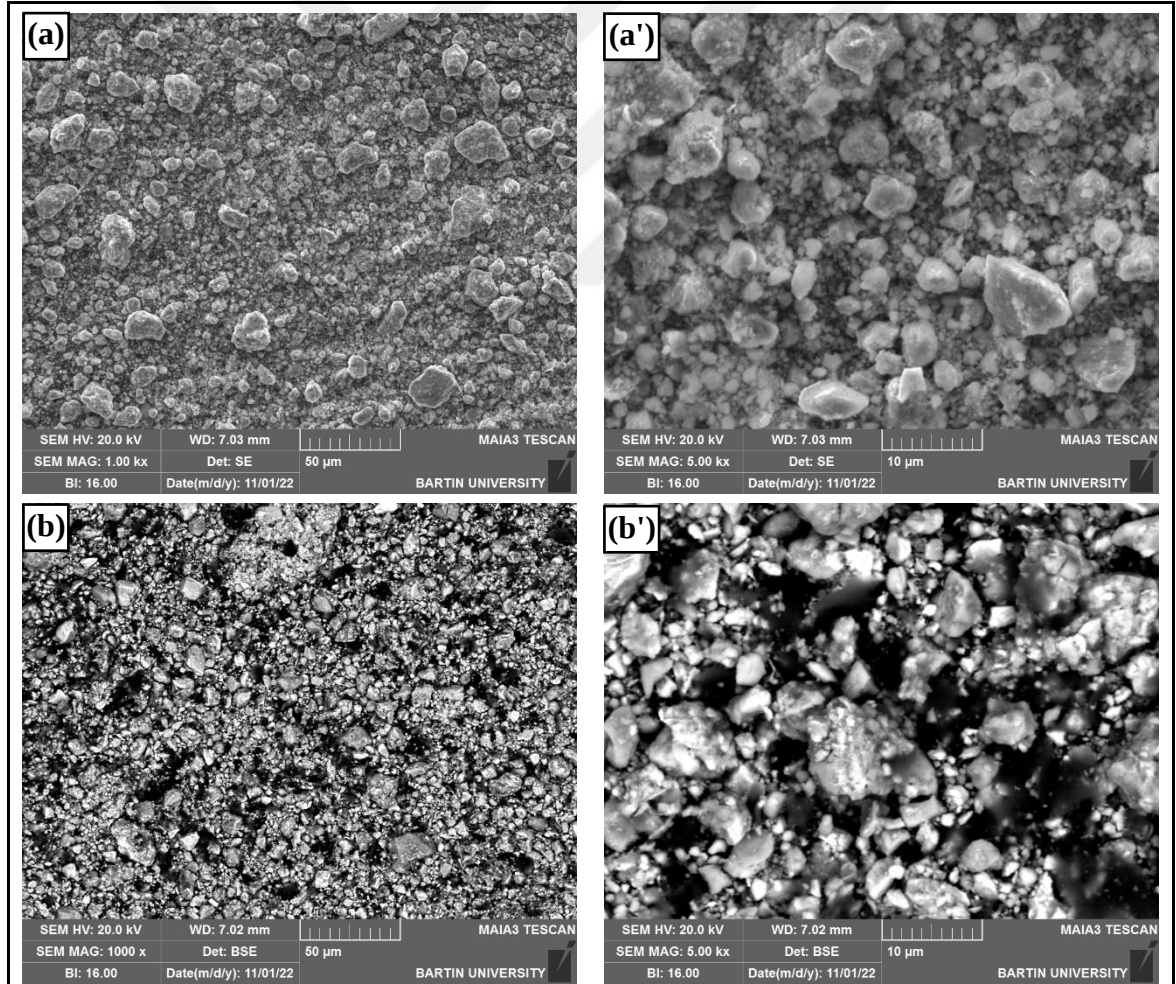
3.2 SEM/EDX SONUÇLARI

Tez kapsamında elde edilen tüm numunelerin yüzey morfolojisi SEM görüntüleri kullanılarak incelenmiştir. Bununla birlikte, numunelerdeki bileşenlerin dağılımını belirlemek için SEM cihazına bağlı olan EDX dedektörü ile renk haritalaması analizi yapılmıştır. Elektron mikroskobu ile yığın ve nanoparçacıkların yüzeylerinin yüksek çözünürlükte görüntülerini elde edilebilir. SEM görüntülerine dayanan ve iki ve üç boyutlu görünömlere sahip olan bu görüntüler, numunelerin yüzey yapılarını değerlendirmek için kullanılabilir. Işın boyutu, farklı SEM türlerine ve bunlara yönelik uygulamalara bağlı olarak 10 nm veya daha az olacak şekilde ayarlanabilir. Endüstriler ve bilimsel gruplar, numunelerin yüzey morfolojilerini incelemek için sıklıkla geri saçılımlı ve alan emisyonlu SEM'leri kullanmaktadır. Bu nedenle geri saçılımlı elektron dedektörü (BSE), atom çekirdeği ne kadar büyükse elektronlar o kadar fazla geri saçıldığından güçlü bir bileşimsel kontrast sunar. SEM'lerde ayrıca enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX veya EDS, EDAX) kullanılarak numunelerin yüzeylerinin elementel dağılımları belirlenebilir. Bu tez çalışmasında incelenen Ni-esaslı kompozitleri elde edebilmek için öncelikle grafen numuneleri sentezlenmiştir. Şekil 3.6'da grafit, GO ve rGO yapılarının düşük ve yüksek büyütmelelerdeki SEM fotoğrafları ve EDX elementel haritalama görüntüleri yer almaktadır. Grafit tozunun SEM görüntülerinde yoğun bir yapıya ve düzenli kenarlara sahip tipik bir partikül formunda olduğu anlaşılmaktadır. SEM fotoğraflarında görülen tabakalı haldeki GO yapılarının literatürle uyumlu olarak birkaç katman ile bazen de dağınık halde üst üste binmiş GO yapıları olduğu gözlenmektedir. Hummers metoduyla sentezlenen GO tozlarının kimyasal indirgenme reaksiyonu sonucunda parçalanarak ve ayrılarak daha küçük ve daha saydam olan rGO yapılarına dönüştüğü anlaşılmaktadır. rGO görüntülerinde kırışıklıklar, dalgalanmalar ile kabarık ve şeffaf katmanlar olarak farklı bir morfoloji görülmektedir. Grafen tabakalarında bulunan kırışıklıklar ve kıvrımlar, indirgeme işlemi sırasında 2 boyutlu yapısından dolayı bükülme yoluyla termodinamik olarak kararlı hale gelmesinden kaynaklanmaktadır. Bağımsız grafen tabakaları bazı bölgelerde birleşerek grafen nanotabaka kümeleri oluşturmuştur

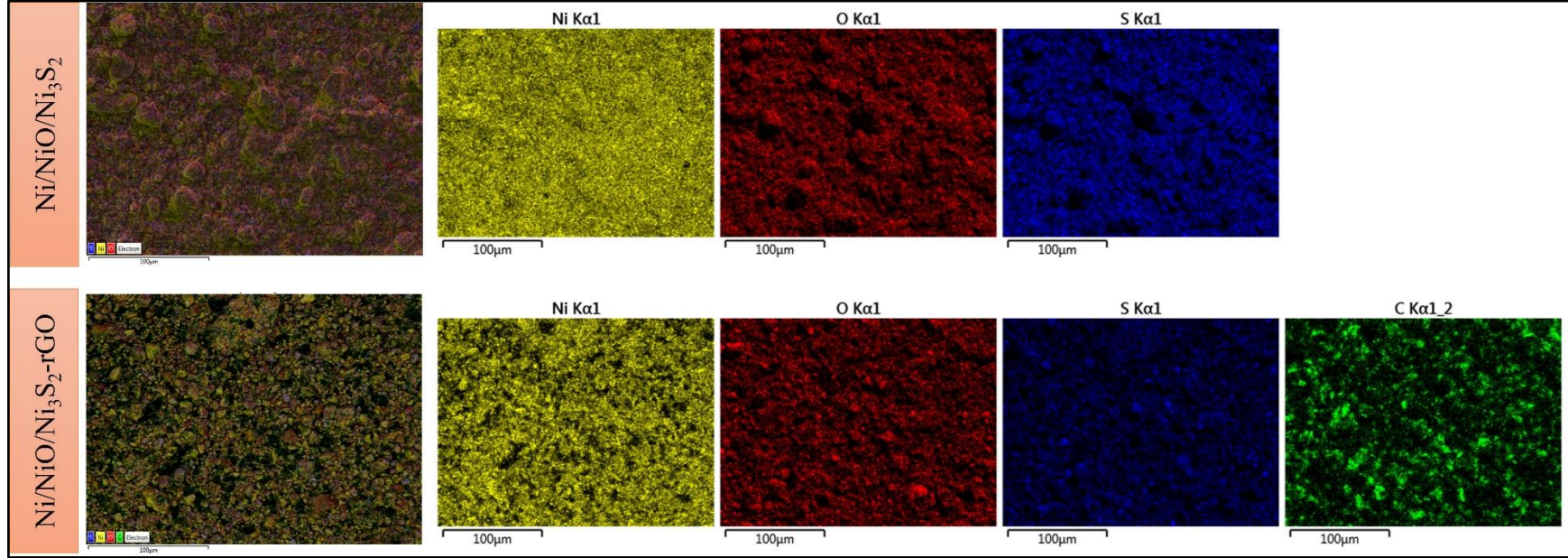


Şekil 3.6 Grafit, GO ve rGO malzemelerine ait SEM ve EDX haritalama görüntüleri.

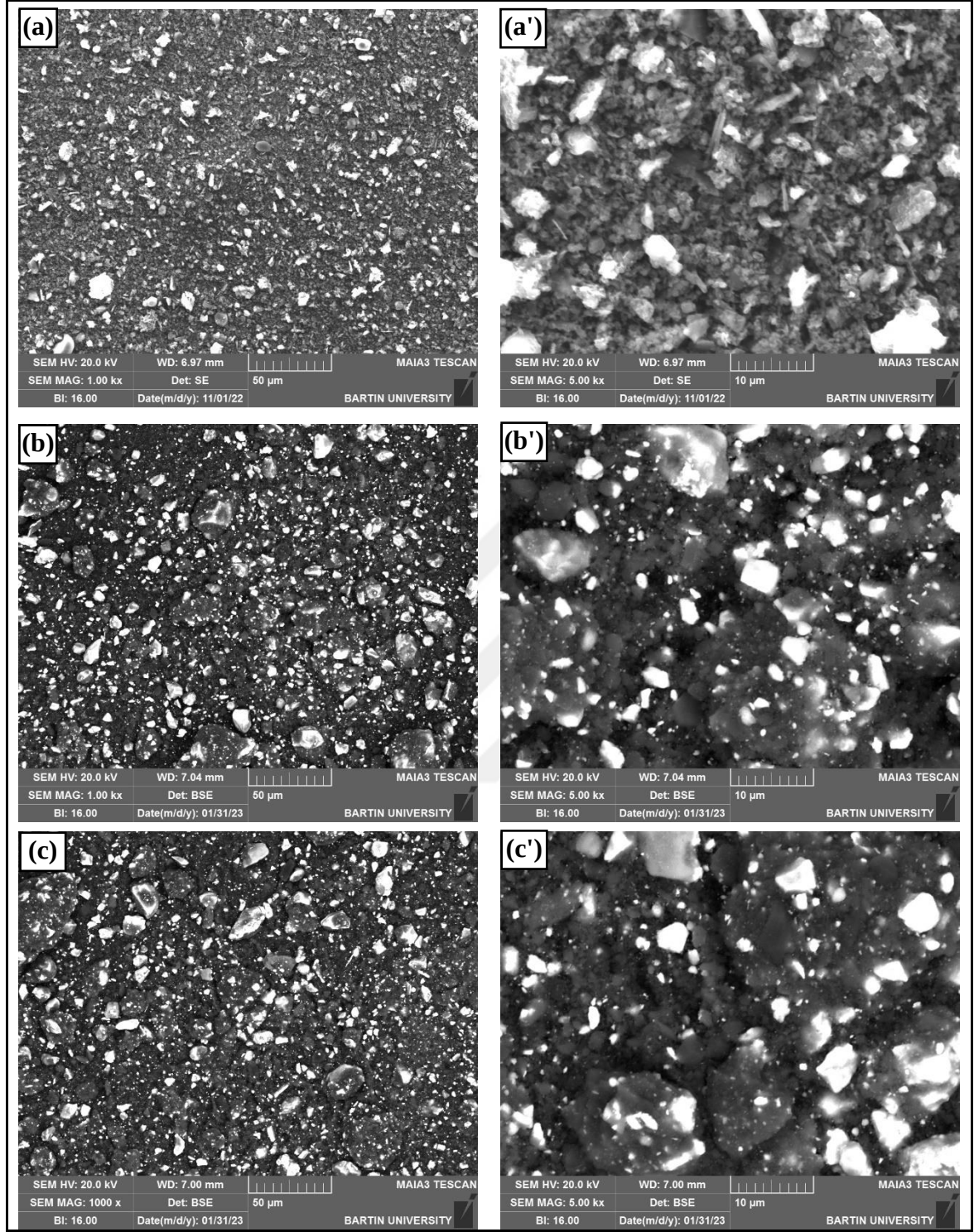
Şekil 3.7 ve 3.8’de Ni/NiO/Ni₃S₂ ve Ni/NiO/Ni₃S₂-rGO kompozitlerinin SEM fotoğrafları ve EDX haritalama görüntüleri yer almaktadır. SEM görüntüleri incelendiğinde, kompozit malzemenin yapısındaki grafen parçacıklarının dağılımı BSE dedektörüyle alınmış olan görüntülerde anlaşılmaktadır. Ayrıca görüntülerden, öğütme işlemi sonrası kompozit parçacıkların grafen yapılarıyla beraber bazı bölgelerde topaklandığı görülmektedir. Numunelerin EDX haritalama görüntülerinden kompozit bileşenleri olan Ni, O, S ve C, yapı içerisinde homojen bir dağılım göstermektedir. Benzer olarak, Ni/NiO/Ni₃S₂ kompozit yapı içerisinde B ve rGO parçacıklarının dağılımı Şekil 3.9 ve 3.10’daki SEM ve EDX fotoğraflarında görülmektedir. Kompozit yapıdaki katkı parçacıklarının homojen dağılımı ve daha az topaklanması elektrik iletkenliğini arttır ve böylece kompozitin elektrokimyasal özelliklerini geliştirmektedir.



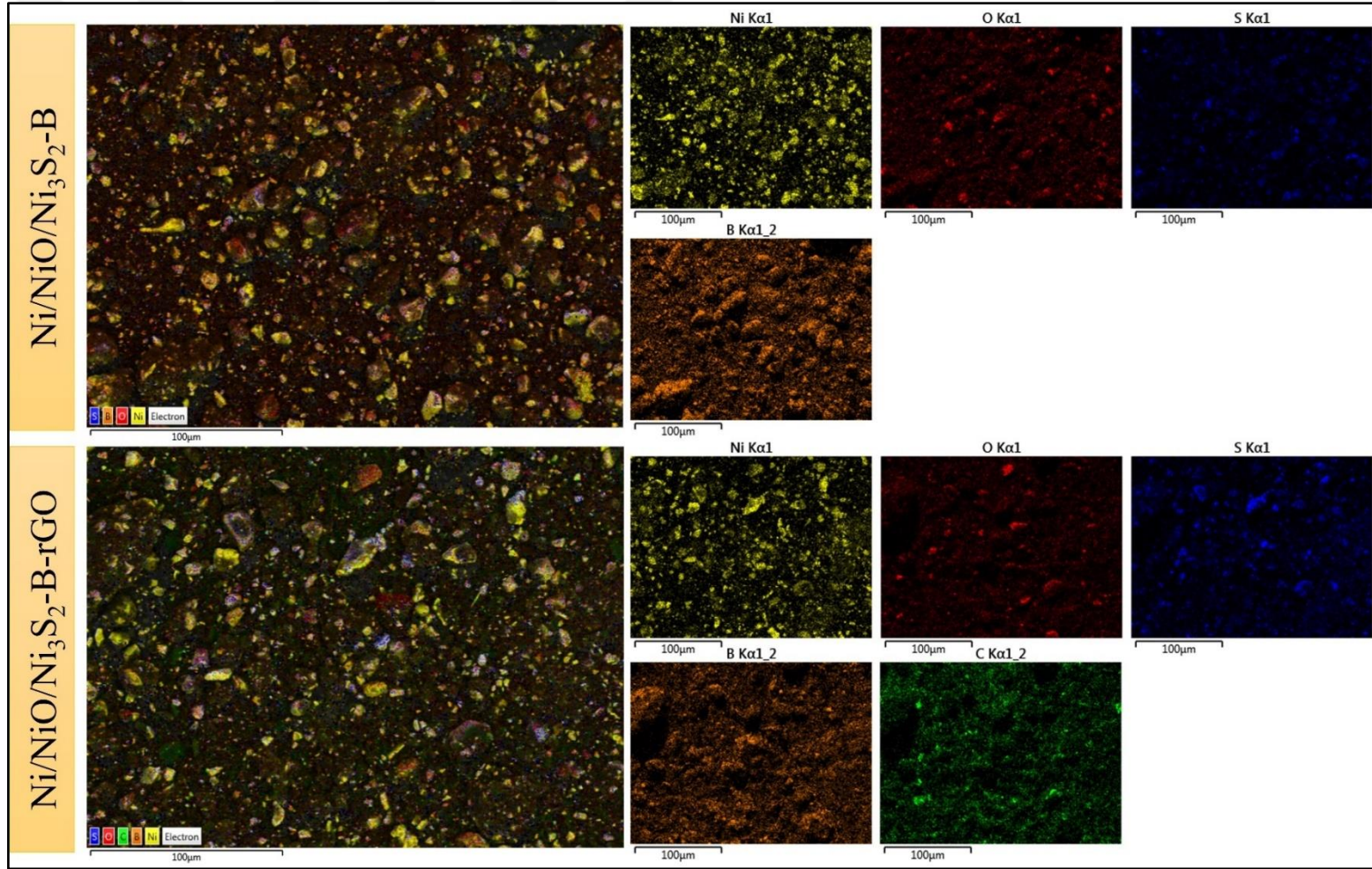
Şekil 3.7 a,a') Ni/NiO/Ni₃S₂ ve b,b') Ni/NiO/Ni₃S₂-rGO kompozitlerinin SEM görüntüleri.



Şekil 3.8 $\text{Ni/NiO/Ni}_3\text{S}_2$ ve $\text{Ni/NiO/Ni}_3\text{S}_2\text{-rGO}$ kompozitlerinin EDX haritalama görüntüleri.



Şekil 3.9 a,a') Saf B tozunun, b,b') Ni/NiO/Ni₃S₂-B ve c,c') Ni/NiO/Ni₃S₂-B-rGO kompozitlerinin SEM görüntüleri.



Şekil 3.10 Ni/NiO/Ni₃S₂-B ve Ni/NiO/Ni₃S₂-B-rGO kompozitlerinin EDX haritalama görüntüleri.

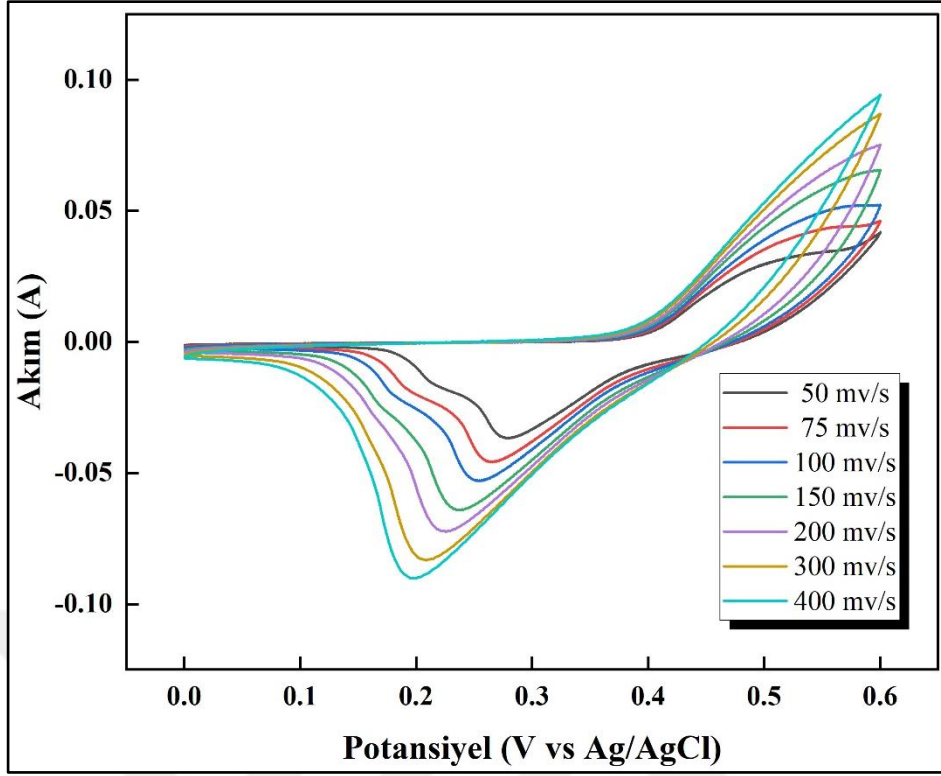
3.3 ELEKTROKİMYASAL TEST SONUÇLARI

3.3.1 Elektrotların CV Analizleri

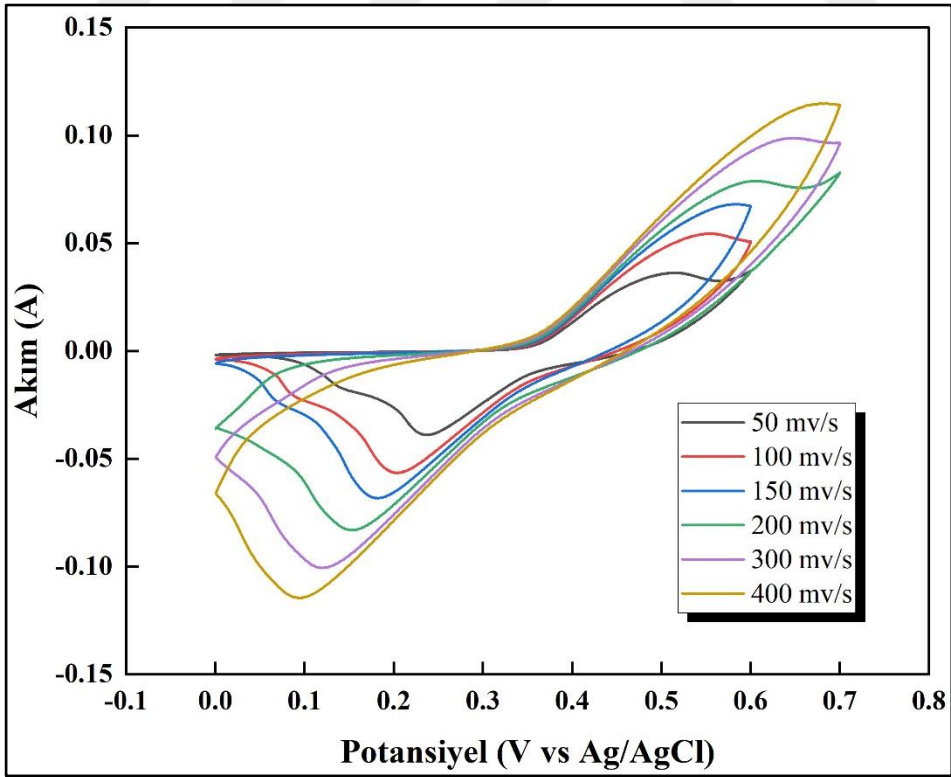
Ni/NiO/Ni₃S₂, Ni/NiO/Ni₃S₂-B, Ni/NiO/Ni₃S₂-rGO ve Ni/NiO/Ni₃S₂-B-rGO elektrotlar için üçlü elektrot düzeneği kurularak 50, 75, 100, 150, 200, 300, 400 mV/s tarama hızlarında ve 0 V ile 0,5 V potansiyel aralığında CV eğrileri sırasıyla, Şekil 3.11 ile Şekil 3.14 arasında yer almaktadır. Literatürde konuyla ilgili yapılan araştırmalarda [106], B malzemesi kristal yapıya eklendiğinde numunenin elektriksel iletkenliğini arttırdığı ve bu sayede elektron ve yüklü iyonların daha etkili bir şekilde transfer edildiği bildirilmiştir. Ayrıca oksijen içeren grupların varlığı, Ni/NiO/Ni₃S₂ parçacıklarının grafen yüzeyinde homojen bir şekilde dağılmasını sağlamaktadır. Bu etki metal oksit malzemenin topaklanmasını engelleyip spesifik yüzey alanını genişletip elektrokimyasal etkinin artmasına yol açmaktadır [107]. Elde edilen veriler incelendiğinde, kapasitif performansın artırılması için yapılan B ve rGO katkılamanın, CV eğrisi altında kalan alanı artırdığı tespit edilmiştir. Simetrik şekilde gözlemlenen CV eğrisi, yapılan katkılamanın etkisini de yansıtmaktadır. Özellikle Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'te gözlemlenen CV eğrileri, Şekil 1.6'da daha önce tanımlanan psödokapasitör CV eğrisi ile uyumlu olmakla birlikte redoks reaksiyonlarından kaynaklanan pikler açık bir şekilde görülmektedir. Tarama hızındaki artışa paralel olarak redoks piklerin ayrışması ve aralarındaki mesafenin artması CV analizleri yapılan elektrotların iç direnç miktarının küçük ve elektrot-elektrolit arasındaki temas bölgesinde düşük R_{ct} ile redoks reaksiyonlarının hızlı gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır [108,109]. Bununla birlikte, elektrot hazırlamada kullanılan Ni foam malzemenin tespit edilen C_s değerlerinin büyüklüğü dikkate değer bir katkı sağlamadığı için, Ni foama ait CV ölçümleri ve neticeleri bu çalışmada dikkate alınmamıştır. Üretilen elektrotların kapasitans değerleri aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen C_s değerleri, Çizelge 4.1'de sunulmuştur.

$$C_s = \frac{I}{m \left(\frac{dV}{dt} \right)} \quad (3.2)$$

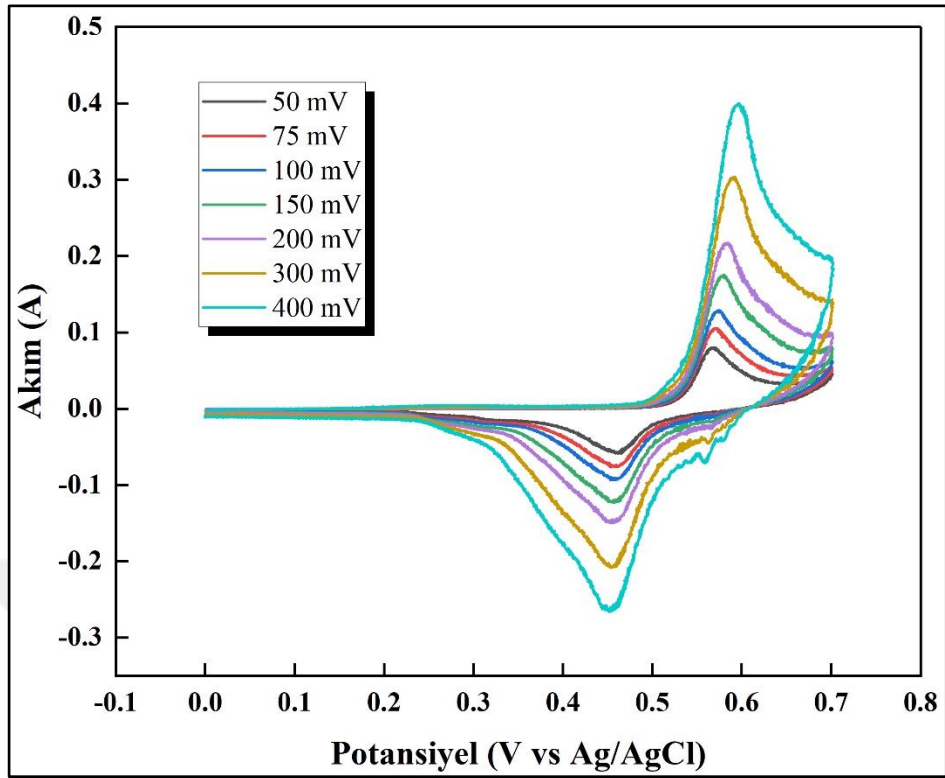
Burada C_s spesifik kapasitans (F/g), I ortalama akım (A), m kullanılan toz numunenin miktarı (g) ve dt/dV ise tarama hızı (mV/s)'dir.



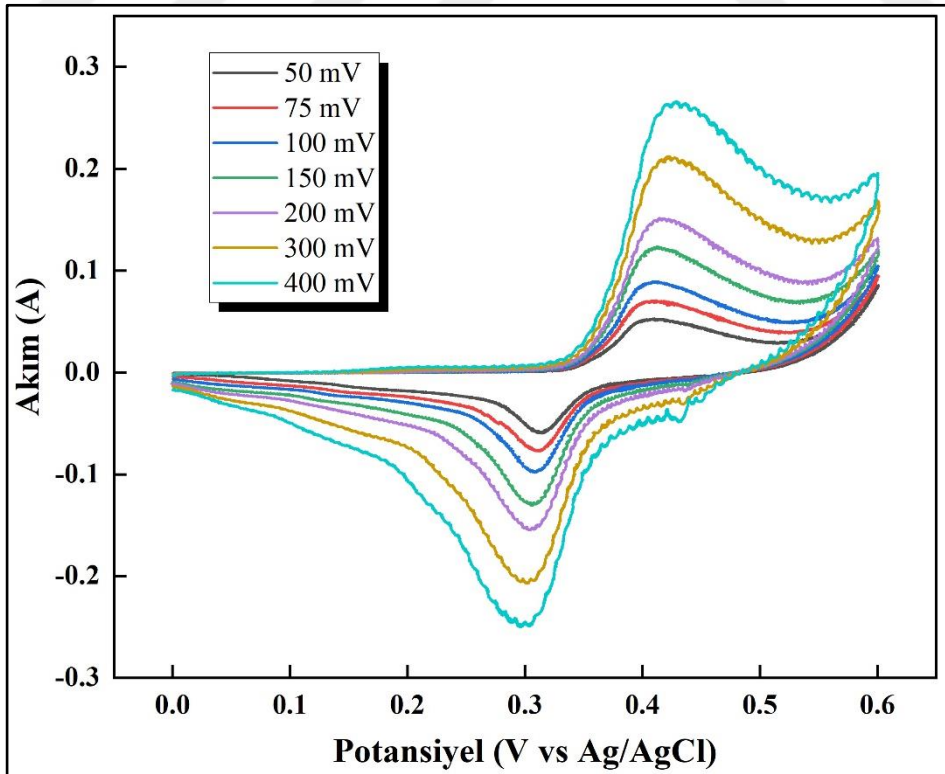
Şekil 3.11 Öğütme işlemi sonrası elde edilen Ni/NiO/Ni₃S₂ elektrotunun 50-400 mV tarama aralığında 0-0,6 V potansiyel altında elde edilen CV eğrileri.



Şekil 3.12 Ni/NiO/Ni₃S₂-rGO elektrotunun 50-400 mV tarama aralığında 0-0,7 V potansiyel altında elde edilmiş CV eğrileri.



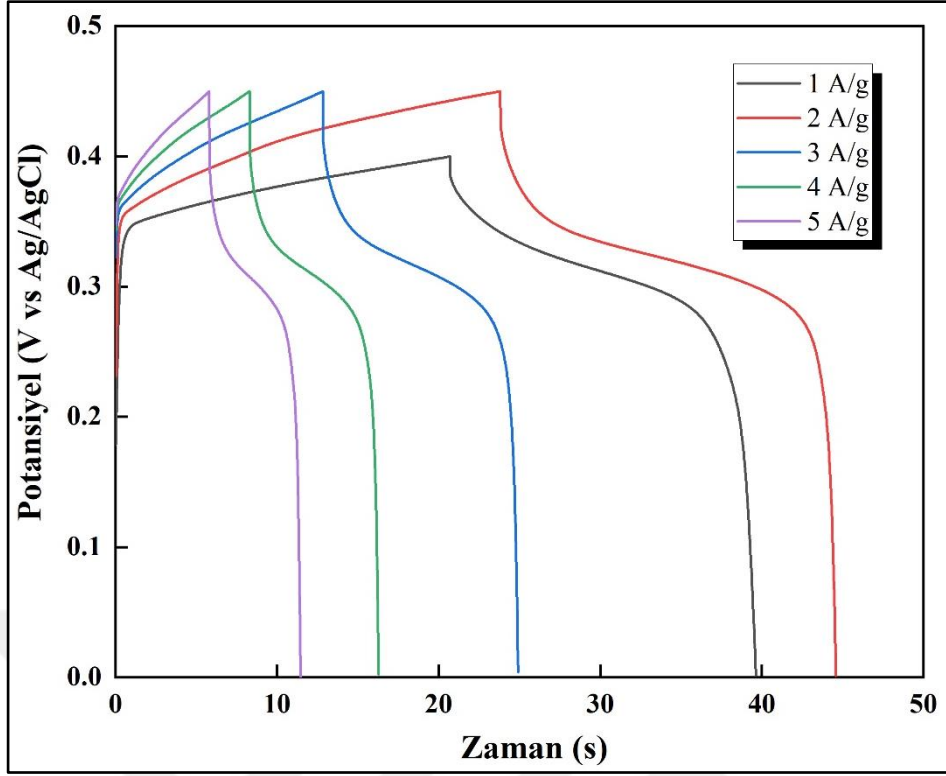
Şekil 3.13 Ni/NiO/Ni₃S₂-B elektrotunun 50-400 mV tarama aralığında 0-0,7 V potansiyel altında elde edilmiş CV eğrileri.



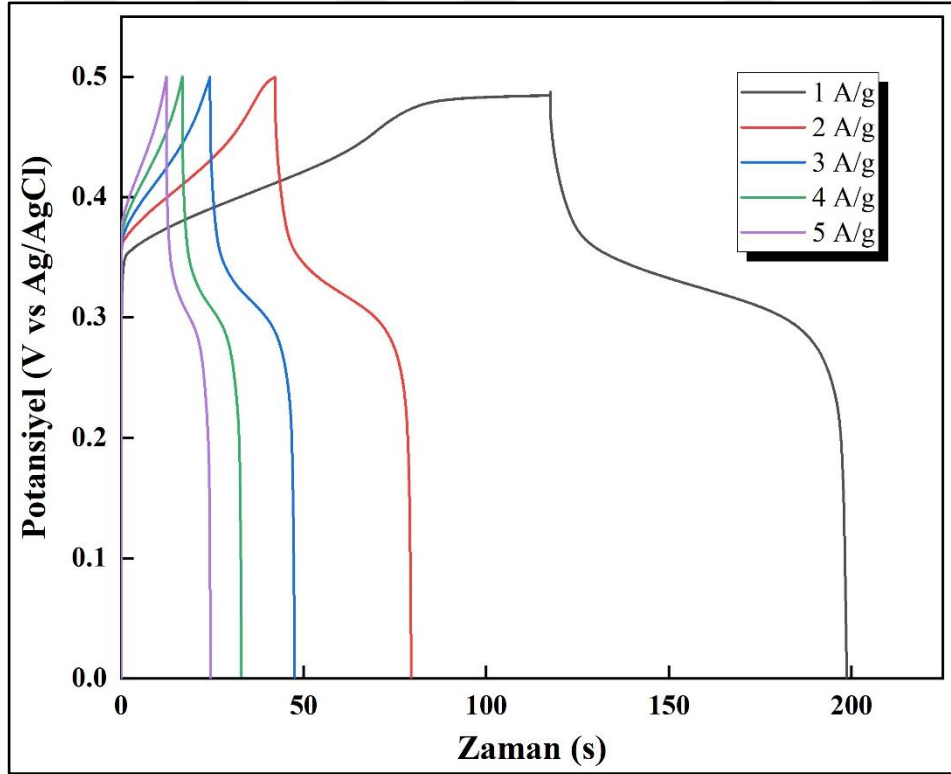
Şekil 3.14 Ni/NiO/Ni₃S₂-B-rGO elektrotunun 50-400 mV tarama aralığında 0-0,6 V potansiyel altında elde edilmiş CV eğrileri.

3.3.2 Elektrotların Galvanostik Şarj-Deşarj (GDC) Analizleri

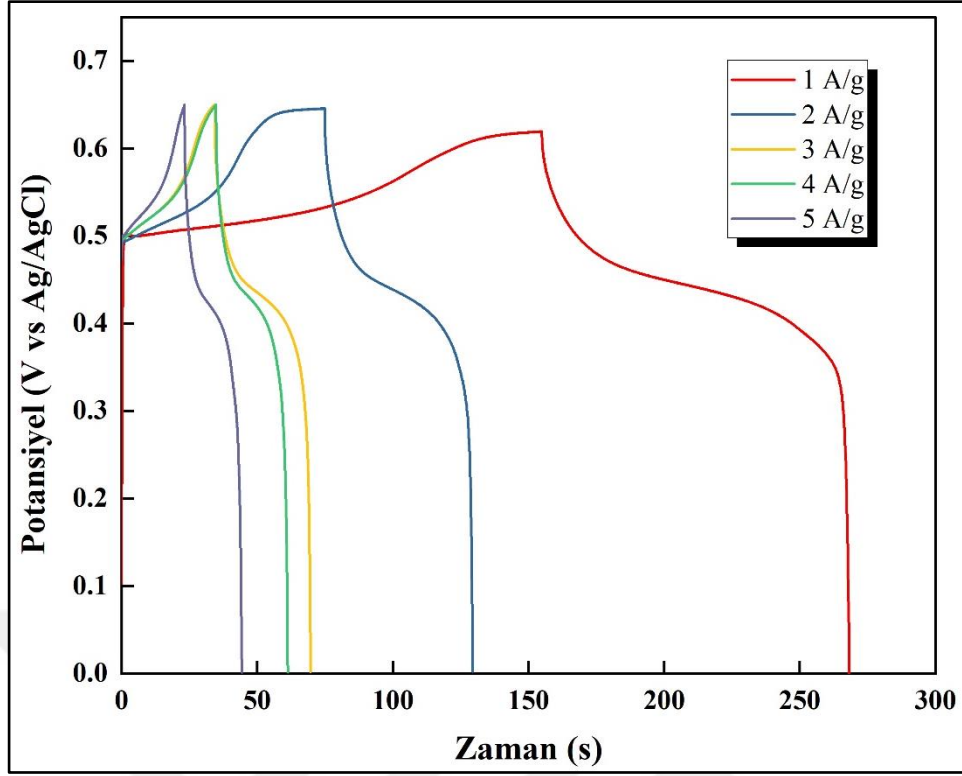
Bu tez kapsamında, tersinir reaksiyon kinetiklerinin analizi ve kapasitans tespitlerinin yapılması için sabit akım altında kronopotansiyometrik analizler gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan elektrotlar üçlü elektrot düzeneği kurularak 1, 2, 3, 4, 5 A/g akım yoğunlu altında ve 0 V ile 0,5 V potansiyel aralığında galvanostik şarj-deşarj (GCD) eğrileri elde edildi. Şekil 3.15 ile Şekil 3.18 arasındaki GCD eğrileri, iki potansiyel basamağına bölünebilir: 0 V ile 0,3 V aralığındaki dikey fark, EDLC etkisinden kaynaklanmaktadır. 0,3 V ile 0,5 V basamağındaki görece lineer değişim ise elektrot ve elektrot-elektrolit arasındaki temas yüzeyinde meydana gelen elektrokimyasal redoks reaksiyonlarından kaynaklanır. Kısacası, elektrostatik ve faradaik etkenlerin oluşturduğu kapasitans büyüklüğü, aktif malzemenin spesifik kapasitansını tanımlamaktadır. Bu çalışmada analizleri gerçekleştirilen elektrotlar için elde edilen GCD grafikleri 0,3 V ile 0,5 V aralığında lineer değişim sergilemektedir ve CV analizleri ile uyumlu karakteristik özellikler göstermektedir. Ni/NiO/Ni₃S₂-B, Ni/NiO/Ni₃S₂-rGO ve Ni/NiO/Ni₃S₂-B-rGO elektrotlarının deşarj sürelerindeki dikkat çekici artış, CV analizlerinde değinilen B ve rGO katkılarının spesifik kapasitansa olumlu etkisini göstermektedir. Elektrotların elektrostatik ve tersinir redoks reaksiyona sahip olduğunun bir başka belirtisi, GCD grafiklerinin simetrik olmasıdır. Bununla birlikte grafiklerin gösterdiği simetri, yüksek hızlarda elektrot kararlılığının korunduğunu gösterir [110,111]. Şekil 3.15-3.18’de görülen GCD eğrileri kullanılarak hesaplanan spesifik kapasitans değerleri (C_s), Çizelge 4.2’de verilmiştir. Elde edilen sonuçların literatür ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir [76,80,88,91,112].



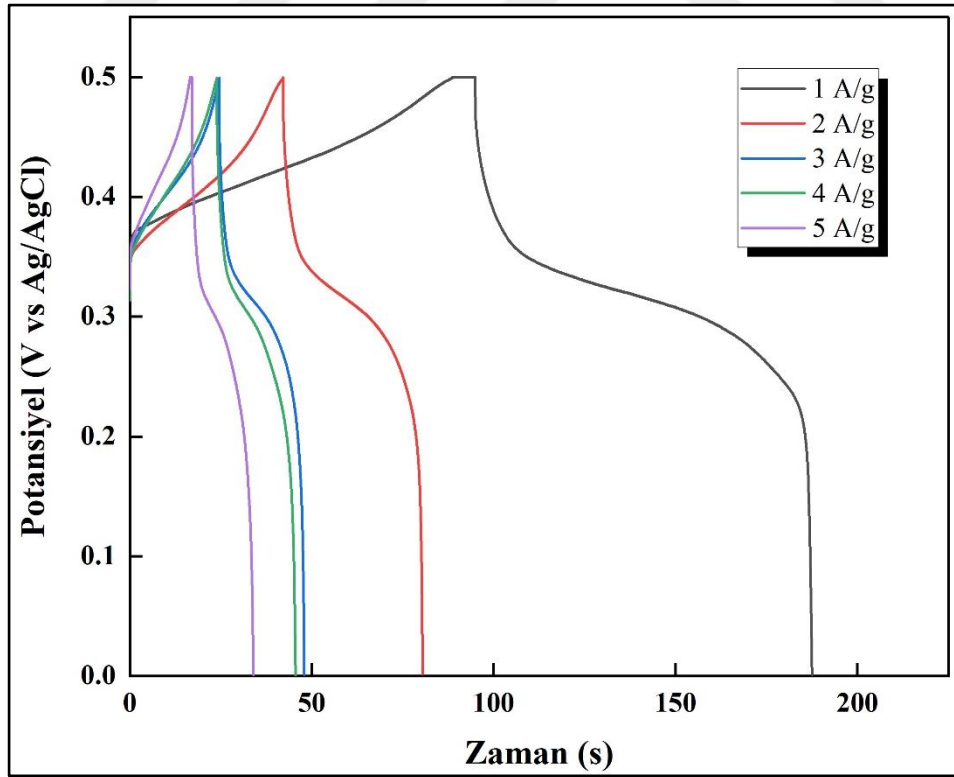
Şekil 3.15 Öğütme işlemi sonrası elde edilen Ni/NiO/Ni₃S₂ elektrotunun 1, 2, 3, 4, 5 A/g akım yoğunluğu altında ve 0 V ile 0,5 V potansiyel aralığında galvanostik şarj-deşarj (GCD) eğrileri.



Şekil 3.16 Ni/NiO/Ni₃S₂-rGO elektrotun 1, 2, 3, 4, 5 A/g akım yoğunluğu altında ve 0 V ile 0,5 V potansiyel aralığında galvanostik şarj-deşarj (GCD) eğrileri.



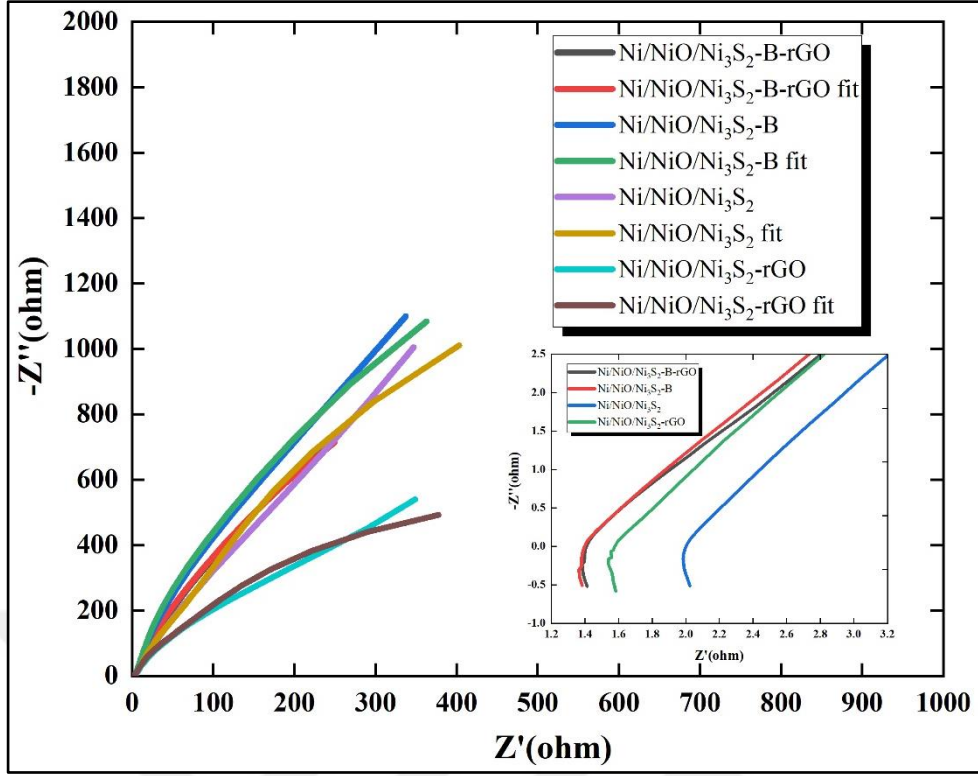
Şekil 3.17 Ni/NiO/Ni₃S₂-B elektrotun 1, 2, 3, 4, 5 A/g akım yoğunluğu altında ve 0 V ile 0,65 V potansiyel aralığında galvanostik şarj-deşarj (GCD) eğrileri.



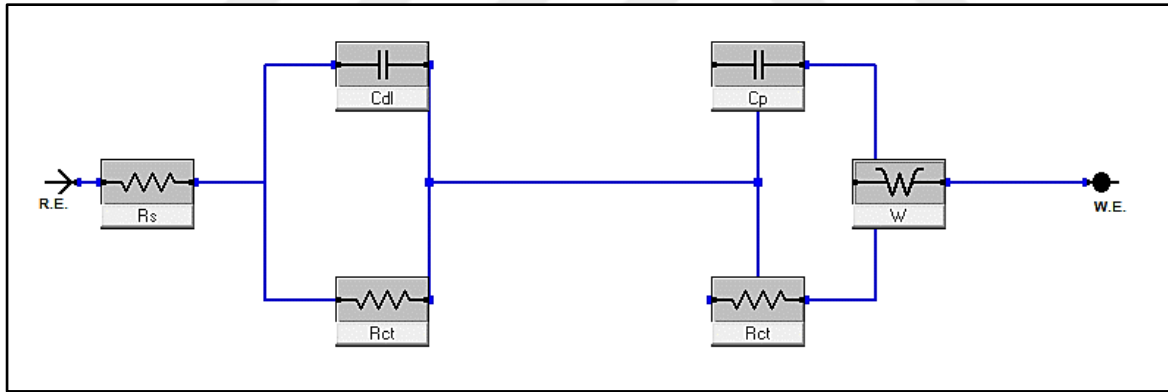
Şekil 3.18 Ni/NiO/Ni₃S₂-B-rGO elektrotun 1, 2, 3, 4, 5 A/g akım yoğunluğu altında ve 0 V ile 0,5 V potansiyel aralığında galvanostik şarj-deşarj (GCD) eğrileri.

3.3.3 Elektrotların Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Analizleri

EIS, süperkapasitör elektrot malzemelerin şarj transfer kinetiğini analiz etmek için etkili bir yöntemdir. Üretilen kompozit elektrotların elektrokimyasal empedans spektroskopisi analizleri diğer elektrokimyasal testlerdeki gibi 3 elektrotlu sistemle gerçekleştirilmiştir. 0,1 Hz ile 100 kHz arasında galvanostatik şarj deşarj deneylerinden sonra açık devre potansiyelinde 5 mV sinüzoidal dalga şiddetiyle deneyler yapıldı. Şekil 3.19’da bilyalı öğütme işlemi sonunda elde edilen Ni/NiO/Ni₃S₂, Ni/NiO/Ni₃S₂-rGO, Ni/NiO/Ni₃S₂-B ve Ni/NiO/Ni₃S₂-B-rGO kompozit elektrotların Nyquist empedansları yer almaktadır. Bu empedans eğrilerine göre oluşturulan Gamry Echem Analyst programıyla oluşturulan Randles eşdeğer devresi Şekil 3.20’de, ilgili devre formülasyonu Eşitlik 3.3’te gösterilmiştir. Bu formüle göre hesaplanan ve eşdeğer devreyle fit edilen devre elemanlarının sonuç değerleri Çizelge 3.1’de gösterilmiştir. Eşdeğer devre oluşturulurken kullanılan devre elemanları sırasıyla; R_s (çözelti direnci), çift tabaka kapasitans (Cdl), Faradaik kapasitans (Cp) ve Warburg elementi (W) olarak belirlenmiştir. Şekil 3.20’deki tez kapsamında incelenen kompozit elektrotların şarj deneyleri sonrası oluşturulan Nyquist empedansları incelendiğinde eğrilerin sol tarafındaki yüksek frekans bölgesinde yarım daire görülürken, eğrinin sağ kısmındaki düşük frekans bölgesinde lineer eğri oluşmuştur. Eğrinin x-ekseniyle kesişimi çözelti direncini (R_s) veya diğer adıyla eşdeğer seri direncini göstermektedir. Çözelti direnci elektrolitin iyonik direncinin, aktif elektrot malzemesinin iç direncinin ve akım ölçerle malzeme arasındaki temas direncinden kaynaklanmaktadır [61]. Ayrıca yarım daire çapı da elektrot ve elektrolit arasındaki şarj transfer direnci (R_{ct}) hakkında bilgi vermektedir. Şarj transfer direnci küçüldükçe yarım daire çapı da küçülmektedir. Düşük frekans bölgesindeki çizgisel kısım ise Warburg direnci (W) ile gösterilmiştir. Warburg direnci, frekansa bağlı elektrolitten elektrot yüzeyine doğru iyon difüzyonu/taşınımını göstermektedir [113,114]. Yüksek frekans bölgesindeki çizgisel kısım elektrotların iyi kapasitif davranış sergilediklerini belirtmektedir.



Şekil 3.20 Üretilen nanokompozit elektrotların Nyquist empedansları.



Şekil 3.21 Gamry Echem Analyst programıyla oluşturulan Randles eşdeğer devresi.

$$Z(f) = R_s + \frac{R_{ct1}}{1 + j2\pi f R_{ct1} C_{dl}} + \frac{R_{ct2}}{1 + j2\pi f R_{ct2} C_p} + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{j2\pi f}} \quad (3.3)$$

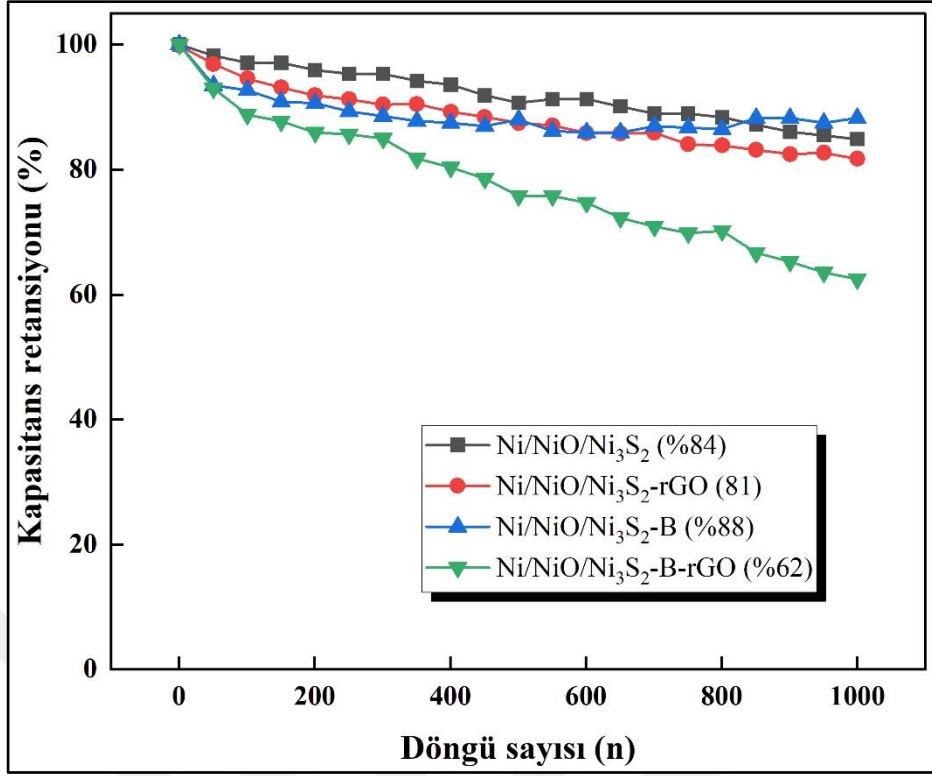
Çizelge 3.1 Ni/NiO/Ni₃S₂, Ni/NiO/Ni₃S₂-rGO, Ni/NiO/Ni₃S₂-B ve Ni/NiO/Ni₃S₂-B-rGO elektrotları için eşdeğer devre üzerinden hesaplanan Rs, Rct ve C değerleri.

Elektrot	Rs (Ω)	Rct toplam (Ω)	C toplam (F)
Ni/NiO/Ni ₃ S ₂	1,822	102,594	5,542 x10 ⁻³
Ni/NiO/Ni ₃ S ₂ -rGO	1,436	85,32	6,75x10 ⁻³
Ni/NiO/Ni ₃ S ₂ -B	1,27	60,34	8,02x10 ⁻³
Ni/NiO/Ni ₃ S ₂ -B-rGO	1,268	69,75	11,52x10 ⁻³

Ni/NiO/Ni₃S₂, Ni/NiO/Ni₃S₂-rGO, Ni/NiO/Ni₃S₂-B ve Ni/NiO/Ni₃S₂-B-rGO kompozit elektrotların çözelti dirençleri karşılaştırıldığında sırasıyla 1822, 1.436, 1.27 ve 1.268 Ω değerleri tespit edilmiştir. Özellikle Ni/NiO/Ni₃S₂-B ve Ni/NiO/Ni₃S₂-B-rGO elektrotlardaki düşük çözelti direnci değeri, iyi elektriksel iletkenlik ile ilgilidir. rGO katkısı Ni/NiO/Ni₃S₂-B nanokompozit elektrotun çözelti direncine önemli ölçüde etki etmemiştir. Yine bu iki elektrota ait düşük yarım daire düşük şarj transfer direnci (Rct) göstergesi olduğundan elektronik ve iyonik iletkenliklerinin yüksekliğini göstermektedir. EIS testlerinin sonucuna göre B ve rGO ilavesi elektrotların elektrokimyasal performanslarını önemli ölçüde artırmıştır [115].

3.3.4 Elektrotların Kapasitans Retansiyon Analizleri

Elektrokimyasal kapasitörlerin pratik uygulamaları için tespiti gereken önemli bir özellik, döngüsel stablitedir [116]. 1 M KOH elektroliti içindeki tez kapsamında incelenen kompozit elektrotlarının stabilitesi, daha yüksek bir yük stresi altında, kullanım performansını temsil etmek için 5 A akım yoğunluğunda şarj-deşarj sonucu meydana gelen C_s değişim miktarları 1000 döngü boyunca incelenmiştir. Şekil 3.22, döngü sayısı ile belirtilen spesifik kapasite retansiyonunu göstermektedir. Şarj-deşarj döngülerinin sayısı ile spesifik kapasitenin bozulması pillerde sıklıkla görülen radikal bir değişim değildir, bunun tam aksine yüksek bir retansiyon özelliği sergilemektedirler. 1000 sürekli şarj-deşarj döngüsünden sonra bile Ni/NiO/Ni₃S₂, Ni/NiO/Ni₃S₂-rGO, Ni/NiO/Ni₃S₂-B ve Ni/NiO/Ni₃S₂-B-rGO kompozit elektrotları başlangıç kapasitelerinin sırasıyla %84, %81, %88, %62'sinin korunduğu bulunmuştur.



Şekil 3.22 Çalışma elektrotlarının 5 A/g akım yoğunluğu altında ve 0 V ile 0,5 V potansiyel aralığında 1000 döngü sonucu kapasitans retansiyon miktarları.



BÖLÜM 4

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Ni/NiO/Ni₃S₂-rGO, Ni/NiO/Ni₃S₂-B, ve Ni/NiO/Ni₃S₂-B-rGO nanokompozit malzemelerden üretilen elektrotların C_s değerleri, Ni/NiO/Ni₃S₂ kompozitinden üretilen elektrotun C_s kapasitesi ile karşılaştırıldığında C_s 'da dramatik bir artış sağlandığı gözlenmiştir. Çizelge 4.1'de tez kapsamında incelenen elektrotların CV analizleri sonucu hesaplanan C_s değerleri verilmiştir. 50 mV tarama hızı ve 0,5 V potansiyel aralığında Ni/NiO/Ni₃S₂, Ni/NiO/Ni₃S₂-rGO, Ni/NiO/Ni₃S₂-B-rGO ve Ni/NiO/Ni₃S₂-B elektrotları için sırasıyla 70,1 F/g, 128 F/g, 674 F/g ve 676 F/g C_s değerleri elde edilmiştir. Özellikle Şekil 3.13 ve 3.14'te gözlemlenen CV eğrileri, Şekil 1.6'da daha önce tanımlanan psödokapasitör CV eğrisi ile uyumlu olmakla birlikte redoks reaksiyonlarından kaynaklanan pikler açık bir şekilde görülmektedir. Tarama hızındaki artışa paralel olarak redoks piklerin ayrışması ve aralarındaki mesafenin artması, CV analizleri yapılan elektrotların iç direnç miktarının düşük ve elektrot-elektrolit arasındaki temas bölgesinde düşük R_{ct} ile redoks reaksiyonlarının hızlı gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır [111,117]. Çizelge 4.2'de elektrotların GCD analizlerinden elde edilen verilerle hesaplanan C_s değerleri incelenecek olursa 1 A/g akım yoğunluğu altında ve 0,5 V potansiyel aralığında Ni/NiO/Ni₃S₂, Ni/NiO/Ni₃S₂-rGO, Ni/NiO/Ni₃S₂-B, Ni/NiO/Ni₃S₂-B-rGO elektrotları için sırasıyla sırasıyla 99,94 F/g, 173,4 F/g, 187 F/g ve 198,2 F/g C_s değerlerinin elde edilmiş olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar, bilyalı öğütme işlemi sonrası elde edilen Ni/NiO/Ni₃S₂ nanokompozit malzemesinin C_s büyüklüğünün Ni/NiO/Ni₃S₂-rGO, Ni/NiO/Ni₃S₂-B ve Ni/NiO/Ni₃S₂-B-rGO kompozit malzemelerin C_s 'ları ile kıyaslandığında C_s 'da dramatik bir artış olduğu görülmektedir. Literatürde, grafen ile metal oksitlerin birleşerek sinerjik etki gösterdiğini gösteren çalışmalar mevcuttur. GO ve rGO moleküllerinin kenarları ve yüzeyinde oksijen içeren fonksiyonel gruplar (epoksil, hidroksil, karbosil gruplar), metal oksit parçacıklarının grafene tutunma şekillerini, boyutlarını ve yapı içerisindeki dağılımlarını önemli ölçüde etkiler. Yapıdaki oksijen içeren grupların varlığının, küçük boyutlu parçacıkların grafen yüzeyine tutunmasına ve bu parçacıkların homojen şekilde dağılmasına büyük katkı sağladığı bildirilmiştir. Başka bir deyişle, oksijen içeren grupların varlığı, metal oksit

parçacıklarının grafen yüzeyinde homojen bir şekilde dağılmasını sağlamaktadır. Bu etki malzemenin topaklanmasını engelleyip spesifik yüzey alanını genişletip elektrokimyasal etkin artmasına olanak sağlamaktadır [107,116,118]. Bu sinerjik etki rGO katkılı Ni/NiO/Ni₃S₂-rGO ve Ni/NiO/Ni₃S₂-B-rGO nanokompozit malzemelerinin spesifik kapastanslarının Ni/NiO/Ni₃S₂ kompozitin spesifik kapasitandan daha yüksek bir değer kazanmasını sağlamıştır. Ayrıca kompozitlerde B malzemesinin eklenmesi, Ni/NiO/Ni₃S₂-B-rGO ve Ni/NiO/Ni₃S₂-B numunelerinde elektriksel direncinin azalmasına, yük taşıma kabiliyetinin artmasına ve yüksek kimyasal kararlılığa sahip olmasına neden olduğundan, bu kompozit elektrotlar yüksek kapasitans özelliği göstermiştir. Elde edilen sonuçların literatürde yapılmış olan çalışmalarla da uyumlu olduğu görülmüştür. Lityum-iyon pillerinde, B katkılı grafit elektrotun tersinir kapasitesinin arttığı ve yüklenme-boşalma profilinin değiştiği gözlemlenmiştir [106,119]. Ayrıca, %5 B katkılı elmas elektrotun camısı karbon elektrota kıyasla daha yüksek elektrokimyasal kapasitans değeri gösterdiği bildirilmiştir [120]. Şekil 3.8’de yer alan Ni/NiO/Ni₃S₂-rGO nanokompozit malzemesinin SEM ve EDX görüntülerinde, rGO parçacıklarının Ni/NiO/Ni₃S₂ matrisinde homojen bir dağılım sergilediği gözlenmektedir. Dolayısıyla ulaşılan spesifik kapasitans değerlerinden anlaşılabileceği üzere, malzemenin morfolojik yapısı kapasitör performansında etkili olmaktadır. Ayrıca üretilen Ni/NiO/Ni₃S₂-rGO, Ni/NiO/Ni₃S₂-B-rGO ve Ni/NiO/Ni₃S₂-B elektrotların 5A akım yoğunluğu altında 1000 döngü sonrasında spesifik kapasitanslarının retansiyon miktarları sırasıyla %81, %68, %88 olduğu tespit edilmiştir. Çizelge 4.3 incelencek olursa bu tez çalışmasında üretilen Ni/NiO/Ni₃S₂-B-rGO ve Ni/NiO/Ni₃S₂-B elektrotların literatürde daha önce çalışılmış görece karmaşık, toksik ve yüksek maliyetli üretim teknikleriyle üretilmiş NiO-esaslı elektrot malzemelerine kıyasla çok daha yüksek C_s değerleri sergilediği açıkça görülmektedir. Elde edilen sonuçlar ışığında bu tez çalışmasında amaçlanan karmaşık, toksik ve yüksek maliyetli üretim tekniklerine alternatif olarak düşük maliyetli, görece basit ve yüksek miktarda üretime olanak sağlayan bilyalı öğütme tekniği ile yüksek spesifik kapasitans ve elektrokimyasal özelliklere sahip, rGO ve B katkılı nanokompozit süperkapasitör elektrotlar üretilebileceği gösterilmiştir. Bununla birlikte, kompozitlerde B katkısının süperkapasitör elektrotların kapasitif özelliklerini arttırmak için kullanılabileceği de görülmüştür. Bu sonuçlar, süperkapasitör uygulamalarında B katkının daha ayrıntılı bir şekilde araştırmak için teşvik edici olabilir. Ayrıca, ülkemizin dünya bor rezervlerinin büyük bir bölümünü oluşturduğu düşünüldüğünde B malzemesini içeren süperkapasitörlerin ticarileştirilmesi, ekonomik ve bilimsel anlamda ülkemize önemli katkılar sağlayabileceği düşünülmektedir.

Çizelge 4.1 50, 75, 100, 150, 200, 300, 400 mV/s ve 0,5 V aralıkta elde edilmiş CV eğrileri üzerinden hesaplanan Ni/NiO/Ni₃S₂, Ni/NiO/Ni₃S₂-rGO, Ni/NiO/Ni₃S₂-B ve Ni/NiO/Ni₃S₂-B-rGO elektrotlarına ait Cs değerleri.

Tarama büyüklüğü (mV/s)	C _s (F/g) - Ni/NiO/Ni ₃ S ₂	C _s (F/g) - Ni/NiO/Ni ₃ S ₂ -rGO	C _s (F/g) - Ni/NiO/Ni ₃ S ₂ -B	C _s (F/g) - Ni/NiO/Ni ₃ S ₂ -B-rGO
50	70,1	128,3	676	674
75	61	Mevcut değil	606	544
100	46	70	559	489
150	46	55	505	432
200	46	52	520	386
300	27	48	476	350
400	22	37	504	344

Çizelge 4.2 1, 2, 3, 4, 5 A/g akım yoğunluğunda ve 0,5 ve 0,65 V potansiyel altında GDC eğrileri üzerinden hesaplanan Ni/NiO/Ni₃S₂, Ni/NiO/Ni₃S₂-rGO, Ni/NiO/Ni₃S₂-B ve Ni/NiO/Ni₃S₂-B-rGO elektrotlarına ait Cs değerleri.

Akım yoğunluğu (A/g)	C _s (F/g) - Ni/NiO/Ni ₃ S ₂	C _s (F/g) - Ni/NiO/Ni ₃ S ₂ -rGO	C _s (F/g) - Ni/NiO/Ni ₃ S ₂ -B	C _s (F/g) - Ni/NiO/Ni ₃ S ₂ -B-rGO
1	99,94	173,4	187	198,2
2	98,1	157,5	175,7	163,9
3	93,2	150,4	174,6	150,9
4	79,4	145,5	173,6	187,7
5	76,3	141,3	175,5	185,6

Çizelge 4.3 Literatürde NiO içeren süperkapasitör çalışmaları ile bu tez çalışmasında elde edilen sonuçların karşılaştırılması.

Üretim yöntemi	Malzeme	Spesifik kapasitans	Kapasitans retansiyon	Akım yoğunluğu	Döngü sayısı	Elektrolit	Referans
HT	NiO/grafen	346 F/g	-	0,5–3 A/g	500	2 M KOH	(Ge, Hou vd. 2012)
Co-çökeltme	NiO/grafen	525 F/g	%65	0,2–6 A/g	1000	6 M KOH	(Zhao, Song vd. 2011)
EPD	NiO/GO	569 F/g	%59,50	5–30 A/g	3000	0,5 M KOH	(Wu, Lin vd. 2012)
In situ sol-gel (3D)	NiO-Co ₃ O ₄ /CNT	569 F/g	%95,40		2000	1 M KOH	(Xia, Tu vd. 2011)
EPD ve CBD	NiO/rGO	400 F/g	%81	2–40 A/g	2000	1 M KOH	(Li, Bu vd. 2013)
Hidrojen gas redaksion	NiO/rGO	428 F/g	%90,1	0,3–20 A/g	5000	6 M KOH	(Chen, Huang vd. 2014)
HT ve MWI	NiO/rGO	617 F/g		1 A/g	5000	5 M KOH	(Wu, Deng vd. 2014)
Nano döküm ve CBD	NiO/UDG hibrit	425 F/g	%79	1–10 A/g	2000	5 M KOH	(Kate, Khalate vd. 2018)
Bilyalı öğütme	NiO/rGO	590 F/g	%88	1–15 A/g	1000	1M KOH	(Kahimbi, Hong vd. 2017)
Bilyalı öğütme	Ni/NiO/Ni ₃ S ₂ -B	676	%88	1–5 A/g	1000	1 M KOH	Bu tez çalışması
Bilyalı öğütme	Ni/NiO/Ni ₃ S ₂ -B-rGO	674	%67	1–5 A/g	1000	1 M KOH	Bu tez çalışması



KAYNAKLAR

- [1] **Vohra K, Vodonos A, Schwartz J, Marais E A, Sulprizio M P and Mickley L J** (2021), Global Mortality from Outdoor Fine Particle Pollution Generated by Fossil Fuel Combustion: Results from GEOS-Chem. *Environmental Research*, 195: 110754.
- [2] **Bose B K** (2012), Global Energy Scenario and Impact of Power Electronics in 21st Century. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 60: 2638–2651.
- [3] **Zhang L L and Zhao X S** (2009), Carbon-4) Ased Materials as Su [> Erca|> Acitor Electixxles^ Chan. Soc. Rev. r, 38: 2520–2531.
- [4] **Miller J R and Simon P** (2008), Electrochemical Capacitors for Energy Management. *Science*, 321: 651–652.
- [5] **Jacobson M Z and Delucchi M A** (2010), A Path to Sustainable Energy by 2030 (Vol 301, Pg 58, 2009). *Scientific American*, 302: 10.
- [6] **Winter M and Brodd R J** (2005), What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? (Chem. Rev. 2003, 104, 4245– 4269. Published on the Web 09/28/2004.). *Chemical Reviews*, 105: 1021.
- [7] **Wang H, Yang Y, Liang Y, Zheng G, Li Y, Cui Y and Dai H** (2012), Rechargeable Li–O 2 Batteries with a Covalently Coupled MnCo 2 O 4–Graphene Hybrid as an Oxygen Cathode Catalyst. *Energy & Environmental Science*, 5: 7931–7935.
- [8] **Yan J, Fan Z, Wei T, Cheng J, Shao B, Wang K, Song L and Zhang M** (2009), Carbon Nanotube/MnO2 Composites Synthesized by Microwave-Assisted Method for Supercapacitors with High Power and Energy Densities. *Journal of Power Sources*, 194: 1202–1207.
- [9] **Cao J and Emadi A** (2011), A New Battery/Ultracapacitor Hybrid Energy Storage System for Electric, Hybrid, and Plug-in Hybrid Electric Vehicles. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 27: 122–132.
- [10] **Tie S F and Tan C W** (2013), A Review of Energy Sources and Energy Management System in Electric Vehicles. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 20: 82–102.
- [11] **Wang J, Liu P, Hicks-Garner J, Sherman E, Soukiazian S, Verbrugge M, Tataria H, Musser J and Finamore P** (2011), Cycle-Life Model for Graphite-LiFePO4 Cells. *Journal of Power Sources*, 196: 3942–3948.
- [12] **Dixon J, Nakashima I, Arcos E F and Ortúzar M** (2009), Electric Vehicle Using a Combination of Ultracapacitors and ZEBRA Battery. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 57: 943–949.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [13]Thounthong P, Raël S and Davat B (2007), Control Strategy of Fuel Cell and Supercapacitors Association for a Distributed Generation System. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 54: 3225–3233.
- [14]Bullard G L, Sierra-Alcazar H B, Lee H L and Morris J L (1989), Operating Principles of the Ultracapacitor. *IEEE Transactions on Magnetics*, 25: 102–106.
- [15]Eberle U and Von Helmolt R (2010), Sustainable Transportation Based on Electric Vehicle Concepts: A Brief Overview. *Energy & Environmental Science*, 3: 689–699.
- [16]Simon P and Gogotsi Y (2010), Materials for electrochemical capacitors, in: Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals, World Scientific, : pp. 320–329.
- [17]Zhao X, Sánchez B M, Dobson P J and Grant P S (2011), The Role of Nanomaterials in Redox-Based Supercapacitors for next Generation Energy Storage Devices. *Nanoscale*, 3: 839–855.
- [18]Li B, Cao H, Yin G, Lu Y and Yin J (2011), Cu₂O@ Reduced Graphene Oxide Composite for Removal of Contaminants from Water and Supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry*, 21: 10645–10648.
- [19]Jayalakshmi M and Balasubramanian K (2008), Simple Capacitors to Supercapacitors-an Overview. *Int. J. Electrochem. Sci*, 3: 1196–1217.
- [20]He Y, Wang L, Jia D, Zhao Z and Qiu J (2016), NiWO₄/Ni/Carbon Composite Fibres for Supercapacitors with Excellent Cycling Performance. *Electrochimica Acta*, 222: 446–454.
- [21]Zhu T, Chen J S and Lou X W (2010), Shape-Controlled Synthesis of Porous Co₃O₄ Nanostructures for Application in Supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry*, 20: 7015–7020.
- [22]Deng S, Sun D, Wu C, Wang H, Liu J, Sun Y and Yan H (2013), Synthesis and Electrochemical Properties of MnO₂ Nanorods/Graphene Composites for Supercapacitor Applications. *Electrochimica Acta*, 111: 707–712.
- [23]Chen Y, Zhang X, Zhang H, Sun X, Zhang D and Ma Y (2012), High-Performance Supercapacitors Based on a Graphene–Activated Carbon Composite Prepared by Chemical Activation. *Rsc Advances*, 2: 7747–7753.
- [24]He Q, Wu S, Yin Z and Zhang H (2012), Graphene-Based Electronic Sensors. *Chemical Science*, 3: 1764–1772.
- [25]Chabot V, Higgins D, Yu A, Xiao X, Chen Z and Zhang J (2014), A Review of Graphene and Graphene Oxide Sponge: Material Synthesis and Applications to Energy and the Environment. *Energy & Environmental Science*, 7: 1564–1596.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [26] **Dong X-C, Xu H, Wang X-W, Huang Y-X, Chan-Park M B, Zhang H, Wang L-H, Huang W and Chen P** (2012), 3D Graphene–Cobalt Oxide Electrode for High-Performance Supercapacitor and Enzymeless Glucose Detection. *ACS Nano*, 6: 3206–3213.
- [27] **Peng L, Peng X, Liu B, Wu C, Xie Y and Yu G** (2013), Ultrathin Two-Dimensional MnO₂/Graphene Hybrid Nanostructures for High-Performance, Flexible Planar Supercapacitors. *Nano Letters*, 13: 2151–2157.
- [28] **Wang Y and Xia Y** (2006), Electrochemical Capacitance Characterization of NiO with Ordered Mesoporous Structure Synthesized by Template SBA-15. *Electrochimica Acta*, 51: 3223–3227.
- [29] **Lang J-W, Kong L-B, Wu W-J, Luo Y-C and Kang L** (2008), Facile Approach to Prepare Loose-Packed NiO Nano-Flakes Materials for Supercapacitors. *Chemical Communications*, 4213–4215.
- [30] **Justin P, Meher S K and Rao G R** (2010), Tuning of Capacitance Behavior of NiO Using Anionic, Cationic, and Nonionic Surfactants by Hydrothermal Synthesis. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114: 5203–5210.
- [31] **Xiang C, Li M, Zhi M, Manivannan A and Wu N** (2013), A Reduced Graphene Oxide/Co₃O₄ Composite for Supercapacitor Electrode. *Journal of Power Sources*, 226: 65–70.
- [32] **Choi B G, Yang M, Hong W H, Choi J W and Huh Y S** (2012), 3D Macroporous Graphene Frameworks for Supercapacitors with High Energy and Power Densities. *ACS Nano*, 6: 4020–4028.
- [33] **Liao Q, Li N, Jin S, Yang G and Wang C** (2015), All-Solid-State Symmetric Supercapacitor Based on Co₃O₄ Nanoparticles on Vertically Aligned Graphene. *ACS Nano*, 9: 5310–5317.
- [34] **Zhu X, Dai H, Hu J, Ding L and Jiang L** (2012), Reduced Graphene Oxide–Nickel Oxide Composite as High Performance Electrode Materials for Supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 203: 243–249.
- [35] **Cao X, Ma L, Tian A, Zhang H, Zheng M, Liu S, Li Q, You Y, Wang F and Ma L** (2020), One-Step Electrochemical Synthesis and Assembly of MnO₂/Graphene and Its Application for Supercapacitors. *Int. J. Electrochem. Sci*, 15: 1160–1168.
- [36] **He G, Ding J, Zhang J, Hao Q and Chen H** (2015), One-Step Ball-Milling Preparation of Highly Photocatalytic Active CoFe₂O₄–Reduced Graphene Oxide Heterojunctions for Organic Dye Removal. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54: 2862–2867.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [37]**Zhao B, Zheng Y, Ye F, Deng X, Xu X, Liu M and Shao Z** (2015), Multifunctional Iron Oxide Nanoflake/Graphene Composites Derived from Mechanochemical Synthesis for Enhanced Lithium Storage and Electrocatalysis. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7: 14446–14455.
- [38]**Conway B E** (2013), Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications, Springer Science & Business Media.
- [39]**Conway B E** (2003), Electrochemical Capacitors: Their Nature, Function, and Applications. *Electrochemistry Encyclopedia*.
- [40]**Iro Z S, Subramani C and Dash S S** (2016), A Brief Review on Electrode Materials for Supercapacitor. *Int. J. Electrochem. Sci*, 11: 10628–10643.
- [41]**Pope M A, Korkut S, Punckt C and Aksay I A** (2013), Supercapacitor Electrodes Produced through Evaporative Consolidation of Graphene Oxide-Water-Ionic Liquid Gels. *Journal of The Electrochemical Society*, 160: A1653–A1660.
- [42]**Augustyn V, Simon P and Dunn B** (2014), Pseudocapacitive Oxide Materials for High-Rate Electrochemical Energy Storage. *Energy & Environmental Science*, 7: 1597–1614.
- [43]**Wang G, Zhang L and Zhang J** (2012), A Review of Electrode Materials for Electrochemical Supercapacitors. *Chemical Society Reviews*, 41: 797–828.
- [44]**Kiamahalleh M V, Zein S H S, Najafpour G, Sata S A and Buniran S** (2012), Multiwalled Carbon Nanotubes Based Nanocomposites for Supercapacitors: A Review of Electrode Materials. *Nano*, 7: 1230002.
- [45]**Taczak M D** (2006), A Brief Review of Nanomaterials for Aerospace Applications: Carbon Nanotube-Reinforced Polymer Composites. *The MITRE Corporation, McLean Virginia*, AD1106876.
- [46]**Choi H and Yoon H** (2015), Nanostructured Electrode Materials for Electrochemical Capacitor Applications. *Nanomaterials*, 5: 906–936.
- [47]**Kate R S, Khalate S A and Deokate R J** (2018), Overview of Nanostructured Metal Oxides and Pure Nickel Oxide (NiO) Electrodes for Supercapacitors: A Review. *Journal of Alloys and Compounds*, 734: 89–111.
- [48]**Kim I-H and Kim K-B** (2001), Ruthenium Oxide Thin Film Electrodes for Supercapacitors. *Electrochemical and Solid State Letters*, 4: A62.
- [49]**Ryu K S, Kim K M, Park N-G, Park Y J and Chang S H** (2002), Symmetric Redox Supercapacitor with Conducting Polyaniline Electrodes. *Journal of Power Sources*, 103: 305–309.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [50] **Wu M-S, Huang Y-A, Yang C-H and Jow J-J** (2007), Electrodeposition of Nanoporous Nickel Oxide Film for Electrochemical Capacitors. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32: 4153–4159.
- [51] **Kötz R and Carlen M** (2000), Principles and Applications of Electrochemical Capacitors. *Electrochimica Acta*, 45: 2483–2498.
- [52] **Ma F-X, Yu L, Xu C-Y and Lou X W D** (2016), Self-Supported Formation of Hierarchical NiCo₂O₄ Tetragonal Microtubes with Enhanced Electrochemical Properties. *Energy & Environmental Science*, 9: 862–866.
- [53] **Yu L, Guan B, Xiao W and Lou X W** (2015), Formation of Yolk-shelled Ni–Co Mixed Oxide Nanoprisms with Enhanced Electrochemical Performance for Hybrid Supercapacitors and Lithium Ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, 5: 1500981.
- [54] **Gu J, Fan X, Liu X, Li S, Wang Z, Tang S and Yuan D** (2017), Mesoporous Manganese Oxide with Large Specific Surface Area for High-Performance Asymmetric Supercapacitor with Enhanced Cycling Stability. *Chemical Engineering Journal*, 324: 35–43.
- [55] **Lokhande V C, Lokhande A C, Lokhande C D, Kim J H and Ji T** (2016), Supercapacitive Composite Metal Oxide Electrodes Formed with Carbon, Metal Oxides and Conducting Polymers. *Journal of Alloys and Compounds*, 682: 381–403.
- [56] **Rathinavel S, Priyadharshini K and Panda D** (2021), A Review on Carbon Nanotube: An Overview of Synthesis, Properties, Functionalization, Characterization, and the Application. *Materials Science and Engineering: B*, 268: 115095.
- [57] **Choi H-J, Jung S-M, Seo J-M, Chang D W, Dai L and Baek J-B** (2012), Graphene for Energy Conversion and Storage in Fuel Cells and Supercapacitors. *Nano Energy*, 1: 534–551.
- [58] **Wu C, Deng S, Wang H, Sun Y, Liu J and Yan H** (2014), Preparation of Novel Three-Dimensional NiO/Ultrathin Derived Graphene Hybrid for Supercapacitor Applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6: 1106–1112.
- [59] **Lonkar S P, Pillai V and Abdala A** (2019), Solvent-Free Synthesis of ZnO-Graphene Nanocomposite with Superior Photocatalytic Activity. *Applied Surface Science*, 465: 1107–1113.
- [60] **Ge C, Hou Z, He B, Zeng F, Cao J, Liu Y and Kuang Y** (2012), Three-Dimensional Flower-like Nickel Oxide Supported on Graphene Sheets as Electrode Material for Supercapacitors. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 63: 146–152.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [61] **Tong X, Wang H, Wang G, Wan L, Ren Z and Bai J** (2011), Controllable Synthesis of Graphene Sheets with Different Numbers of Layers and Effect of the Number of Graphene Layers on the Specific Capacity of Anode Material in Lithium-Ion Batteries. *Journal of Solid State Chemistry*, 184: 982–989.
- [62] **Abdah M A A M, Azman N H N, Kulandaivalu S and Sulaiman Y** (2020), Review of the Use of Transition-Metal-Oxide and Conducting Polymer-Based Fibres for High-Performance Supercapacitors. *Materials & Design*, 186: 108199.
- [63] **Noori A, El-Kady M F, Rahmanifar M S, Kaner R B and Mousavi M F** (2019), Towards Establishing Standard Performance Metrics for Batteries, Supercapacitors and Beyond. *Chemical Society Reviews*, 48: 1272–1341.
- [64] **Šepelák V, Düvel A, Wilkening M, Becker K D and Heitjans P** (2013), Mechanochemical Reactions and Syntheses of Oxides. *Chemical Society Reviews*, 42: 7507–7520.
- [65] **Chabot V, Higgins D, Yu A, Xiao X, Chen Z and Zhang J** (2014), A Review of Graphene and Graphene Oxide Sponge: Material Synthesis and Applications to Energy and the Environment. *Energy & Environmental Science*, 7: 1564–1596.
- [66] **Mohd Abdah M A A, Azman N H N, Kulandaivalu S and Sulaiman Y** (2020), Review of the Use of Transition-Metal-Oxide and Conducting Polymer-Based Fibres for High-Performance Supercapacitors. *Materials & Design*, 186: 108199.
- [67] **Xu C, De S, Balu A M, Ojeda M and Luque R** (2015), Mechanochemical Synthesis of Advanced Nanomaterials for Catalytic Applications. *Chemical Communications*, 51: 6698–6713.
- [68] **Huang Y, Zhong M, Huang Y, Zhu M, Pei Z, Wang Z, Xue Q, Xie X and Zhi C** (2015), A Self-Healable and Highly Stretchable Supercapacitor Based on a Dual Crosslinked Polyelectrolyte. *Nature Communications*, 6: 10310.
- [69] **Gilman P S and Benjamin J S** (1983), Mechanical Alloying. 279–300.
- [70] **Tabandeh-Khorshid M, Ajay Kumar, Omrani E, Kim C and Rohatgi P** (2020), Synthesis, Characterization, and Properties of Graphene Reinforced Metal-Matrix Nanocomposites. *Composites Part B: Engineering*, 183: 107664.
- [71] **Liu K and Anderson M A** (1996), Porous Nickel Oxide/Nickel Films for Electrochemical Capacitors. *Journal of The Electrochemical Society*, 143: 124. <https://doi.org/10.1149/1.1836396>.
- [72] **Srinivasan V and Weidner J W** (2000), Studies on the Capacitance of Nickel Oxide Films: Effect of Heating Temperature and Electrolyte Concentration. *Journal of The Electrochemical Society*, 147: 880.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [73] **Meher S K, Justin P and Ranga Rao G** (2011), Nanoscale Morphology Dependent Pseudocapacitance of NiO: Influence of Intercalating Anions during Synthesis. *Nanoscale*, 3: 683–692.
- [74] **Lee J W, Ahn T, Kim J H, Ko J M and Kim J D** (2011), Nanosheets Based Mesoporous NiO Microspherical Structures via Facile and Template-Free Method for High Performance Supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 56: 4849–4857.
- [75] **Lang J W, Kong L Bin, Wu W J, Luo Y C and Kang L** (2008), Facile Approach to Prepare Loose-Packed NiO Nano-Flakes Materials for Supercapacitors. *Chemical Communications*, 4213–4215.
- [76] **Yuan C, Zhang X, Su L, Gao B and Shen L** (2009), Facile Synthesis and Self-Assembly of Hierarchical Porous NiO Nano/Micro Spherical Superstructures for High Performance Supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry*, 19: 5772–5777.
- [77] **Cao C Y, Guo W, Cui Z M, Song W G and Cai W** (2011), Microwave-Assisted Gas/Liquid Interfacial Synthesis of Flowerlike NiO Hollow Nanosphere Precursors and Their Application as Supercapacitor Electrodes. *Journal of Materials Chemistry*, 21: 3204–3209.
- [78] **Meher S K and Rao G R** (2011), Effect of Microwave on the Nanowire Morphology, Optical, Magnetic, and Pseudocapacitance Behavior of Co₃O₄. *Journal of Physical Chemistry C*, 115: 25543–25556.
- [79] **Lu H, Zheng M, Chen J, Li N, Xue L and Cao J** (2011), An Easy and Green Route for the Fabrication of NiO Nanoparticles by Starch Template, 127: 128–133.
- [80] **Wang B, Chen J S, Wang Z Y, Madhavi S, Lou X W, Wang B, Song Chen J, Wang Z, Madhavi S and Wen Lou X** (2012), Green Synthesis of NiO Nanobelts with Exceptional Pseudo-Capacitive Properties. *Advanced Energy Materials*, 2: 1188–1192.
- [81] **Zhang Y, Feng H, Wu X, Wang L, Zhang A, Xia T, Dong H, Li X and Zhang L** (2009), Progress of Electrochemical Capacitor Electrode Materials: A Review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34: 4889–4899.
- [82] **Li B, Zheng M, Xue H and Pang H** (2016), High Performance Electrochemical Capacitor Materials Focusing on Nickel Based Materials. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 3: 175–202.
- [83] **Xiong S, Yuan C, Zhang X and Qian Y** (2010), Mesoporous NiO with Various Hierarchical Nanostructures by Quasi-Nanotubes/Nanowires/Nanorods Self-Assembly: Controllable Preparation and Application in Supercapacitors. *CrystEngComm*, 13: 626–632.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [84]Zhang G, Yu L, Hoster H E and Lou X W (2013), Synthesis of One-Dimensional Hierarchical NiO Hollow Nanostructures with Enhanced Supercapacitive Performance. *Nanoscale*, 5: 877–881.
- [85]Feng J, Zhao J, Tang B, Liu P and Xu J (2010), The Electrochemical Performance of Ordered Mesoporous Carbon/Nickel Compounds Composite Material for Supercapacitor. *Journal of Solid State Chemistry*, 183: 2932–2936.
- [86]Fan L, Tang L, Gong H, Yao Z and Guo R (2012), Carbon-Nanoparticles Encapsulated in Hollow Nickel Oxides for Supercapacitor Application. *Journal of Materials Chemistry*, 22: 16376–16381.
- [87]Zhang M, P. Annamalai K, Liu L, Chen T and Tao Y, A Mini Review Over the Applications of Nano-Carbons and Their Composites in Supercapacitors. *Innovations in Chemical Engineering (Formerly Recent Patents on Chemical Engineering)*, 9(1), 4-19.
- [88]Su X, Chai H, Jia D, Bao S, Zhou W, and Zhou M (2013), Effective Microwave-Assisted Synthesis of Graphene Nanosheets/NiO Composite for High-Performance Supercapacitors. *New Journal of Chemistry*, 37: 439–443.
- [89]Maile N C, Ghani A A, Shinde S K, Kim B, Lim Y, Tahir K, Devarayapalli K C, Mohite S V., Jang J and Lee D S (2022), Electrochemical Studies of Ni(OH)₂, NiO, and Ni₃S₂ Nanostructures on Ni-Foam toward Binder-Free Positive Electrode for Hybrid Supercapacitor Application. *International Journal of Energy Research*, 46: 22501–22515.
- [90]Li J J, Hu Y X, Liu M C, Kong L Bin, Hu Y M, Han W, Luo Y C and Kang L (2016), Mechanical Alloying Synthesis of Ni₃S₂ Nanoparticles as Electrode Material for Pseudocapacitor with Excellent Performances. *Journal of Alloys and Compounds*, 656: 138–145.
- [91]Kahimbi H, Hong S B, Yang M and Choi B G (2017), Simultaneous Synthesis of NiO/Reduced Graphene Oxide Composites by Ball Milling Using Bulk Ni and Graphite Oxide for Supercapacitor Applications. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 786: 14–19.
- [92]Qian H, Jinlong L, Tongxiang L and Chen W (2017), In Situ Synthesis of Mesoporous NiMoO₄ on Ball Milled Graphene for High Performance Supercapacitors. *Journal of The Electrochemical Society*, 164: E173–E179.
- [93]Nallamuthu G, Thangavel S, Kirubakaran K, Vasudevan V, Sivalingam Y and Venugopal G (2018), Study of Structural and Electrochemical Properties of La₂SrV₂O₉ Perovskites Prepared Using Ball-Milling. *Applied Surface Science*, 449: 468–473.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [94] **Pazhamalai P, Krishnamoorthy K, Manoharan S and Kim S J** (2019), High Energy Symmetric Supercapacitor Based on Mechanically Delaminated Few-Layered MoS₂ Sheets in Organic Electrolyte. *Journal of Alloys and Compounds*, 771: 803–809.
- [95] **Sulu E, Biswas C S, Stadler F J and Hazer B** (2017), Synthesis, Characterization, and Drug Release Properties of Macroporous Dual Stimuli Responsive Stereo Regular Nanocomposites Gels of Poly(N-Isopropylacrylamide) and Graphene Oxide. *Journal of Porous Materials*, 24: 389–401.
- [96] **Suryanarayana C** (2001), Mechanical Alloying and Milling. *Progress in Materials Science*, 46: 1–184.
- [97] **Eckert M** (2012), Max von Laue and the Discovery of X-Ray Diffraction in 1912. *Ann. Phys. (Berlin)*, 524: 83–85.
- [98] **Cullity B D** (1956), Elements of X-ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing.
- [99] **Reimer L** (2013), Transmission electron microscopy: physics of image formation and microanalysis, Springer.
- [100] **Conway B E** (2013), Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications, Springer Science & Business Media.
- [101] **Salitra G, Soffer A, Eliad L, Cohen Y and Aurbach D** (2000), Carbon Electrodes for Double-layer Capacitors I. Relations between Ion and Pore Dimensions. *Journal of the Electrochemical Society*, 147: 2486.
- [102] **Zhou J, Lian J, Hou L, Zhang J, Gou H, Xia M, Zhao Y, Strobel T A, Tao L and Gao F** (2015), Ultrahigh Volumetric Capacitance and Cyclic Stability of Fluorine and Nitrogen Co-Doped Carbon Microspheres. *Nature Communications* 2015 6:1, 6: 1–8.
- [103] **Li W, Xin L, Xu X, Liu Q, Zhang M, Ding S, Zhao M and Lou X** (2015), Facile Synthesis of Three-Dimensional Structured Carbon Fiber-NiCo₂O₄-Ni(OH)₂ High-Performance Electrode for Pseudocapacitors. *Scientific Reports* 2015 5:1, 5: 1–6.
- [104] **Kampouris D K, Ji X, Randviir E P and Banks C E** (2015), A New Approach for the Improved Interpretation of Capacitance Measurements for Materials Utilised in Energy Storage. *RSC Advances*, 5: 12782–12791.
- [105] **Subramani K, Sudhan N, Divya R and Sathish M** (2017), All-Solid-State Asymmetric Supercapacitors Based on Cobalt Hexacyanoferrate-Derived CoS and Activated Carbon. *RSC Advances*, 7: 6648–6659.
- [106] **Tian J, Xu Z, Shen C, Liu F, Xu N and Gao H J** (2010), One-Dimensional Boron Nanostructures: Prediction, Synthesis, Characterizations, and Applications. *Nanoscale*, 2: 1375–1389.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [107] **Bu I Y Y and Huang R** (2015), One-Pot Synthesis of ZnO/Reduced Graphene Oxide Nanocomposite for Supercapacitor Applications. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 31: 131–138.
- [108] **Fu L, Qu Q, Holze R, Kondratiev V V and Wu Y** (2019), Composites of Metal Oxides and Intrinsically Conducting Polymers as Supercapacitor Electrode Materials: The Best of Both Worlds? *Journal of Materials Chemistry A*, 7: 14937–14970.
- [109] **Zhang Q, Wu X, Zhang Q, Yang F, Dong H, Sui J and Dong L** (2019), One-Step Hydrothermal Synthesis of MnO₂/Graphene Composite for Electrochemical Energy Storage. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 837: 108–115.
- [110] **Wang H, Fu Q and Pan C X** (2019), Green Mass Synthesis of Graphene Oxide and Its MnO₂ Composite for High Performance Supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 312: 11–21.
- [111] **Singhal R, Fagnoni J, Thorne D, LeMaire P K, Martinez X, Zhao C, Gupta R K, Uhl D, Scanley E and Broadbridge C C** (2019), Study of MnO₂-Graphene Oxide Nanocomposites for Supercapacitor Applications. *MRS Advances*, 4: 777–782.
- [112] **Chen Y, Huang Z, Zhang H, Chen Y, Cheng Z, Zhong Y, Ye Y and Lei X** (2014), Synthesis of the Graphene/Nickel Oxide Composite and Its Electrochemical Performance for Supercapacitors. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39: 16171–16178.
- [113] **Naveen A N and Selladurai S** (2015), Novel Low Temperature Synthesis and Electrochemical Characterization of Mesoporous Nickel Cobaltite-Reduced Graphene Oxide (RGO) Composite for Supercapacitor Application. *Electrochimica Acta*, 173: 290–301.
- [114] **Xu Y T, Guo Y, Song L X, Zhang K, Yuen M M F, Xu J Bin, Fu X Z, Sun R and Wong C P** (2015), Co-Reduction Self-Assembly of Reduced Graphene Oxide Nanosheets Coated Cu₂O Sub-Microspheres Core-Shell Composites as Lithium Ion Battery Anode Materials. *Electrochimica Acta*, 176: 434–441.
- [115] **D M G T N, S J M B, Basu P, Mahesh R, Harish S, Joseph S and Sagayaraj P** (2018), One-Pot Hydrothermal Preparation of Cu₂O-CuO/RGO Nanocomposites with Enhanced Electrochemical Performance for Supercapacitor Applications. *Applied Surface Science*, 449: 474–484.
- [116] **Kumar R and Thangappan R** (2022), Electrode Material Based on Reduced Graphene Oxide (RGO)/Transition Metal Oxide Composites for Supercapacitor Applications: A Review. *Emergent Materials* 2021 5:6, 5: 1881–1897.
- [117] **Saha S, Maji P, Pethsangave D A, Roy A, Ray A, Some S and Das S** (2019), Effect of Morphological Ordering on the Electrochemical Performance of MnO₂-Graphene Oxide Composite. *Electrochimica Acta*, 317: 199–210.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [118] **Jamjoum H A A, Umar K, Adnan R, Razali M R and Mohamad Ibrahim M N** (2021), Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activities of Graphene Oxide/Metal Oxides Nanocomposites: A Review. *Frontiers in Chemistry*, 9: 789.
- [119] **Tanaka U, Sogabe T, Sakagoshi H, Ito M and Tojo T** (2001), Anode Property of Boron-Doped Graphite Materials for Rechargeable Lithium-Ion Batteries. *Carbon*, 39: 931–936.
- [120] **Watanabe T, Shimizu T K, Tateyama Y, Kim Y, Kawai M and Einaga Y** (2010), Giant Electric Double-Layer Capacitance of Heavily Boron-Doped Diamond Electrode. *Diamond and Related Materials*, 19: 772–777.





ÖZGEÇMİŞ

Erol KAYA, orta ve lise öğrenimini Batman’da tamamladı. 2007 yılında Balıkesir Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü’de lisans eğitimini tamamladı. 2009-2018 yıllarında Avustralya’da WESFARMERS LIMITED şirketi bünyesinde Departman Müdürü olarak çalıştı.

