



**METAL OKSİT (MnO_2 , Co_3O_4 ve MnCo_2O_4)
SÜPERKAPASİTÖR ELEKTROT MALZEMELERİNİN
HİDROTHERMAL YÖNTEM İLE
ÜRETİMİ ve KARAKTERİZASYONU**

Yaşar Özkan YEŞİLBAĞ

Doktora Tezi
Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı
Nanomalzeme Bilim Dalı
Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL
2016
Her hakkı saklıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

**METAL OKSİT (MnO_2 , Co_3O_4 ve MnCo_2O_4) SÜPERKAPASİTÖR
ELEKTROT MALZEMELERİNİN HİDROTHERMAL YÖNTEM İLE
ÜRETİMİ ve KARAKTERİZASYONU**

Yaşar Özkan YEŞİLBAĞ

NANOBİLİM ve NANOMÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI
Nanomalzeme Bilim Dalı

ERZURUM
2016

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü



TEZ ONAY FORMU

METAL OKSİT (MnO_2 , Co_3O_4 ve $MnCo_2O_4$) SÜPERKAPASİTÖR ELEKTROT MALZEMELERİNİN HİDROTHERMAL YÖNTEM İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL danışmanlığında, Yaşar Özkan YEŞİLBAĞ tarafından hazırlanan bu çalışma, 30/09/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Nanobilim Nanomühendislik Anabilim Dalı Nanomalzeme Bilim Dalı'nda Doktora tezi olarak **oybirliği / oy çokluğu (.../...)** ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Oğuz DOĞAN

İmza :

Üye : Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL

İmza :

Üye : Prof. Dr. Elif ORHAN

İmza :

Üye : Doç. Dr. Tevhit KARACALI

İmza :

Üye : Doç. Dr. Bülent ÇAVUŞOĞLU

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu'nun **03/11/2016** tarih ve **...42.../...17...** nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Cavit KAZAZ
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildiriş, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Doktora Tezi

METAL OKSİT (MnO_2 , Co_3O_4 ve MnCo_2O_4) SÜPERKAPASİTÖR ELEKTROT MALZEMELERİNİN HİDROTERMAL YÖNTEM İLE ÜRETİMİ ve KARAKTERİZASYONU

Yaşar Özkan YEŞİLBAĞ

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı
Nanomalzeme Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL

Bu tez çalışmasında, hidrotermal yöntem ile metal oksit (MnO_2 , Co_3O_4 ve MnCo_2O_4) süperkapasitör elektrot malzemeler, süngerimsi nikel altlıklar üzerine sentezlenmiştir. Nanoyapraklar, nanoteller, mikro ve nanokristaller şeklinde büyüyen bu elektrot malzemeler, birbirlerine göre farklı karakteristik özellikler sergilemiştir. Bu durum, üre ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) ve amonyum florür (NH_4F) kullanılarak hazırlanan çözelti konsantrasyonları ile büyütme sıcaklığı ve süresinden kaynaklanmıştır. Çünkü üre, amonyum florürün daha aktif hale getirdiği altlık yüzeyleri üzerinde daha geniş yüzey alanına sahip nanoyapıların büyümesini sağlamıştır. Bu nanoyapıların morfolojileri, atomik konsantrasyonları ve kristal yapıları, sırasıyla taramalı elektron mikroskopisi (SEM), enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDS) ve x-ışını kırınımı (XRD) ile belirlenmiştir. Buna ek olarak bu nanoyapıların kapasitif özellikleri, döngüsel voltametri (CV) ve galvanostatik şarj/deşarj (GCD) testi ile incelenmiştir. Sonuç olarak elektrotu oluşturan daha geniş yüzey alanına sahip bu nanoyapılar, 1M'lık KOH elektrolit çözeltisi içerisinde süperkapasitör özelliği göstermiştir. 1 A g⁻¹ akım yoğunluğunda MnO_2 elektrotun spesifik kapasitans değeri 294 F g⁻¹ iken 0,5 A g⁻¹ akım yoğunluğunda Co_3O_4 ve MnCo_2O_4 elektrotlarının spesifik kapasitans değerleri sırasıyla 2083 F g⁻¹ ve 755 F g⁻¹ dir.

2016 , 92 sayfa

Anahtar kelimeler: Süperkapasitör, MnO_2 , Co_3O_4 , MnCo_2O_4 , Nanoyaprak, Nanotel, Mikrokristal, Nanokristal, Hidrotermal Yöntem, CV, GCD.

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

SYNTHESIS and CHARACTERIZATION OF METAL OXIDE (MnO₂, Co₃O₄ and MnCo₂O₄) SUPERCAPACITOR ELECTRODE MATERIALS BY HYDROTHERMAL METHOD

Yaşar Özkan YEŞİLBAĞ

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Nanoscience and Nanoengineering
Nanomaterials

Supervisor: Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL

In this thesis research, metal oxide (MnO₂, Co₃O₄ and MnCo₂O₄) supercapacitor electrode materials has been synthesized on nickel (nickel foam) substrate by hydrothermal method. Each growing electrode materials as nanosheets, nanowires, micro and nanocrystalline structures exhibit different properties and characteristics of each other. The source of these differences is the concentration of prepared urea (CO(NH₂)₂) and ammonium fluoride (NH₄F) surfactants along with growth temperature and growth time. Ammonium fluoride surfactants make the substrate surface more active and urea also lead the larger surface area nanostructures. The morphology, atomic concentration and crystallographic structures of the synthesized materials carried out by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS) and x-ray diffraction (XRD) techniques respectively. In addition, the capacitive properties of these nanostructures investigated by cyclic voltammetry (CV) and galvanostatic charge / discharge (GCD) test. As a result, in 1M of KOH as electrolyte solvent, nanostructures including large surface area which create the electrodes, display supercapacitors feature. While specific capacitance value of MnO₂ electrode is 294 F g⁻¹ at 1 A g⁻¹ current density, specific capacitance value of Co₃O₄ and MnCo₂O₄ electrodes are 2083 F g⁻¹ and 755 F g⁻¹ at 0,5 A g⁻¹ current density respectively.

2016, 92 pages

Keywords: Supercapacitor, MnO₂, Co₃O₄, MnCo₂O₄, Nanosheet, Nanowire, Microcrystal, Nanocrystal, Hydrothermal Method, CV, GCD.

TEŞEKKÜR

Akademik çalışma hayatıma vesile olan Sayın Prof. Dr. Erdoğan BÜYÜKKASAP hocama,

Tez çalışmamın tamamlanmasında sağladığı imkanlar, gösterdiği yoğun ilgi ve fedakarlığı ile hiçbir zaman desteğini ve yardımını esirgemeyen kıymetli hocam, Sayın Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL'a,

Deneysel çalışmalarında karşılaştığım sorunların üstesinden gelmemde desteğini ve şefkatini esirgemeyen saygıdeğer hocam Sayın Prof. Dr. Hasan EFEOĞLU'na,

Bu süreçte varlıkları ile huzur veren değerli hocalarım, Sayın Doç. Dr. Tevhit KARACALI'ya ve Sayın Doç. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN'a

Deneysel çalışmalarımın ölçümlerinde sağlamış olduğu katkılardan dolayı Dumlupınar Üniversitesi İleri Teknolojiler Araştırma Merkezinden Sayın Uzman Erhan KARACA'ya,

Desteğini esirgemeyen Sayın Yrd. Doç. Dr. Fatma Nur TUZLUCA'ya ve aileme teşekkür ederim.

Ayrıca bu tez çalışması FEN-A-270814-0114 no ile Erzincan Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (EÜBAP) tarafından desteklenmiştir. İlgili birime desteklerinden ötürü teşekkür ederim.

Yaşar Özkan YEŞİLBAG

Eylül 2016

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	4
2.1. Batarya, Kapasitör ve Süperkapsitör	4
2.2. Kapasitans, Güç ve Enerji	7
2.2.1. Döngüsel Voltametri (CV)	8
2.2.2. Galvanostatik Şarj/Deşarj (GCD).....	10
2.3. Süperkapsitörlerin Sınıflandırılması.....	11
2.3.1. Elektriksel çift tabaka kapsitör	12
2.3.2. Pseudokapsitör.....	14
2.3.3. Hibrit kapsitör.....	15
2.4. Süperkapsitör Malzemeleri.....	16
2.4.1. Elektrot	17
2.4.1.a. Karbon	20
2.4.1.b. Metal oksit/hidroksit.....	21
2.4.1.c. İletken polimer.....	26
2.4.2. Ayırıcı Malzeme (Separator).....	27
2.4.3. Elektrolit.....	28
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	31
3.1. Deneylerde Kullanılan Materyaller	31
3.2. Reaktör sistemi	31
3.3. Elektrot Materyallerinin Sentezlenmesinde Yapılan Ön Hazırlık İşlemleri.....	32
3.3.1. MnO ₂ Elektrot Malzemelerinin Sentezlenmesi	33
3.3.2. Co ₃ O ₄ Elektrot Malzemelerinin Sentezlenmesi	34

3.3.3. MnCo_2O_4 Elektrot Malzemelerinin Sentezlenmesi	36
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	38
4.1. Birinci Grup Çalışmaya (MnO_2) Ait Kristal Yapı, Morfoloji ve Elektrokimyasal Ölçüm Sonuçları.....	40
4.2. İkinci Grup Çalışmaya (Co_3O_4) Ait Kristal Yapı, Morfoloji ve Elektrokimyasal Ölçüm Sonuçları.....	45
4.3. Üçüncü Grup Çalışmaya (MnCo_2O_4) Ait Kristal Yapı, Morfoloji ve Elektrokimyasal Ölçüm Sonuçları	60
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	67
KAYNAKLAR	71
ÖZGEÇMİŞ	77

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Kisaltmalar

BET	Brunauer–Emmett–Teller
CV	Cyclic Voltammetry
DC	Direct Current
EDLC	Electrical Double Layer Capacitor
EDL	Electrical Double Layer
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy
ESR	Equivalent Serial Resistance
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
GCD	Galvanostatic Charge/ Discharge
GPS	Global Positioning System
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LIC	Lithium-Ion Capacitor
MXenes	Double Transition Metals Carbides
SCE	Saturated Calomel Electrode
SEM	Scanning Electron Microscopy
TEM	Transmission Electron Microscopy
HR-TEM	High Resolution- Transmission Electron Microscopy
TGA	Thermal Gravimetric Analysis
TMDs	Transition Metal Dichalcogenides
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	X-Ray Diffraction

Simgeler

<i>F</i>	Farad
<i>g</i>	Gram

W	Watt
L	Litre
m	Kütle
kg	Kilogram
cm	Santimetre
nm	Nanometre
h	Saat
mA	Miliamper
ml	Mililitre
$mmol$	Milimol
mg	Miligram
mV	Milivolt
ms	Milisaniye
μs	Mikrosaniye
m^2	Metrekare
M	Molar
$^{\circ}C$	Satigrat
θ	Theta
sn	Saniye
$t(s)$	Deşarj süresi
dk	Dakika
C	Kapasitans
$C_{eş}$	Eşdeğer kapasitans
$C_{çift\ tabaka}$	Çift tabaka kapasitans
C_i	Arayüzey kapasitans
S_c	Spesifik kapasitans
A	Paralel iki eşit plakanın yüzey alanı
E	Spesifik enerji
P	Spesifik güç
V	Voltaj

R	Eşdeğer seri iç direnç
I	Akım
dV/dt	Voltaj tarama oranı
d	Plakalar arası mesafe
ε_0	Boş uzayın elektriksel geçirgenliği
ε	Dielektrik sabiti
N	Newton
t	Elektriksel çift tabaka kalınlığı
Ω	Ohm
$\text{\AA}$	Ångström
0D	Sıfır boyut
1D	Bir boyut
2D	İki boyut
3D	Üç boyut
S	Siemens
e^-	Elektron
H^+	Proton
O_2^-	Oksijen
OH^-	Hidroksit
K^+	Potasyum
Na^+	Sodyum
M_A	Moleküler ağırlık
Co	Kobalt
Li	Lityum
Mn	Mangan
Ni	Nikel
Pt	Platin
H_2O	Su
H_2SO_4	Sülfürik asit

$NaCl$	Sodyum klorür
HCl	Hidroklorik asit
KOH	Potasyum hidroksit
$NaOH$	Sodyum hidroksit
Na_2SO_4	Sodyum sülfat
Al_2O_3	Alüminyum oksit
Co_3O_4	Kobalt oksit
$Co(OH)_2$	Kobalt hidroksit
NiO	Nikel oksit
$Ni(OH)_2$	Nikel hidroksit
MnO_2	Mangan oksit
RuO_2	Rutenyum oksit
$RuO_2 \cdot xH_2O$	Rutenyum dioksit hidrat
PbO_2	Kurşun oksit
SnO_2	Kalay oksit
V_2O_5	Vanadyum oksit
IrO_2	İridyum oksit
MoS_2	Molibden disülfid
$CaSi_2$	Kalsiyum silisit
AB_2O_4	Spinel yapı
$NiFe_2O_4$	Nikel demir oksit
$ZnCo_2O_4$	Çinko kobalt oksit
$NiCo_2O_4$	Nikel kobalt oksit
$MnCo_2O_4$	Mangan kobalt oksit
C_2H_6O	Etanol
$KMnO_4$	Potasyum permanganat
NH_4F	Amonyum florür

$CO(NH_2)_2$	Üre
$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Kobalt nitrat hekzahidrat
$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Mangan nitrat hekzahidrat
$Hg / HgCl$	Civa/civa klorür



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. 2014-2020 yılları arasında kullanım alanlarına göre dağılım gösteren süperkapasitörlerin pazar payı	2
Şekil 2.1. Yakıt hücresi, batarya, kapasitör ve süperkapasitörün enerji/güç yoğunluklarının karşılaştırılması	5
Şekil 2.2. Yüksek enerji yoğunluğu ve yüksek güç yoğunluğuna sahip bir enerji depolama aygıtı olan süperkapasitörün gösterimi	6
Şekil 2.3. Tersinir redoks reaksiyonları için tipik bir döngüsel voltametri $O + ne \leftrightarrow R$..	9
Şekil 2.4. Spesifik kapasitansın hesaplandığı galvanostatik şarj-deşarj eğrisi	11
Şekil 2.5. (a) Elektrostatik kapasitör, (b) Elektriksel çift tabaka kapasitör, (c) Pseudokapasitör ve (d) Hibrit kapasitör	12
Şekil 2.6. EDLC yapıdaki süperkapasitörde yüklerin depo edilmesi ve potasiyel değişim	13
Şekil 2.7. Pseudokapasitör yapıdaki RuO_2 elektrot malzemesindeki redoks reaksiyonu	14
Şekil 2.8. Süperkapasitörlerde enerji yoğunluğunu etkileyen parametreler	16
Şekil 2.9. Süperkapasitör aygıt ile iki elektrotlu test hücresinin gösterimi	17
Şekil 2.10. Süperkapasitörün performansını artırma yöntemleri	17
Şekil 2.11. 0D, 1D, 2D ve 3D boyutlu yapılardan elde edilen nanoyapılı elektrot malzemeleri	19
Şekil 2.12. Süperkapasitörlerin sınıflandırılması	20
Şekil 2.13. Süperkapasitör elektrot malzemelerinin spesifik kapasitansı ve çalışma voltajı	27
Şekil 2.14. Süperkapasitördeki şarj-deşarj durumu	29
Şekil 3.1. Teflon malzeme ile birlikte paslamaz çelik reaktörün gösterimi	32
Şekil 3.2. Birinci grup çalışmada sentezlenen numunelerin gösterimi	33
Şekil 3.3. İkinci grup çalışmada sentezlenen numunelerin gösterimi	35
Şekil 3.4. Üçüncü grup çalışmada sentezlenen numunelerin gösterimi	36
Şekil 4.1. Elektrot malzemelerinin kimyasal yöntemler ile üretimi ve bu malzemelerin fiziksel, morfolojik ve elektrokimyasal karakterizasyonları.	38

Şekil 4.2. (a) Gamry Reference 3000 potansiyostat cihazı ve (b) üç elektrotlu test hücresi.....	39
Şekil 4.3. 1A ve 1B numunelerinin XRD kırınım desenleri	40
Şekil 4.4. 1A numunesi için; (a-d) MnO ₂ nanoyaprakların SEM görüntüleri (e) Elementlerin kütlece ve atomik konsantrasyonlarını ifade eden EDS analizi (f) 0-0,6 V potansiyel aralığında 5, 10, 20, 50, 100 mV s ⁻¹ tarama hızlarındaki CV eğrisi (g) 0-0,5 V potansiyel aralığında 1, 2.5, 5, 10 A g ⁻¹ akım yoğunluklarındaki GCD eğrisi.....	42
Şekil 4.5. 1B numunesi için; (a-d) MnO ₂ nanoyaprakların SEM görüntüleri (e) Elementlerin kütlece ve atomik konsantrasyonlarını ifade eden EDS analizi (f) 0-0,6 V potansiyel aralığında 5, 10, 20, 50, 100 mV s ⁻¹ tarama hızlarındaki CV eğrisi (g) 0-0,5 V potansiyel aralığında 1, 2.5, 5, 10 A g ⁻¹ akım yoğunluklarındaki GCD eğrisi.....	43
Şekil 4.6. 1A ve 1B numunelerinin aynı büyütmedeki SEM görüntüleri ile 1, 2.5, 5, 10 A g ⁻¹ akım yoğunluklarındaki kapasitans değerleri	44
Şekil 4.7. 2A, 2B ve 2C numunelerinin XRD kırınım desenleri	45
Şekil 4.8. 2A numunesi için; (a-d) hekzagonal yapıda Co ₃ O ₄ mikro ve nanokristallerin SEM görüntüleri (e) Elementlerin kütlece ve atomik konsantrasyonlarını ifade eden EDS analizi (f) 0-0,6 V potansiyel aralığında 5, 10, 20, 50, 100 mV s ⁻¹ tarama hızlarındaki CV eğrisi (g) 0-0,4 V potansiyel aralığında 0.5, 1, 2, 5, 10 A g ⁻¹ akım yoğunluklarındaki GCD eğrisi	46
Şekil 4.9. 2B numunesi için; (a-d) Co ₃ O ₄ nanoyaprakların SEM görüntüleri (e) Elementlerin kütlece ve atomik konsantrasyonlarını ifade eden EDS analizi (f) 0-0,6 V potansiyel aralığında 5, 10, 20, 50, 100 mV s ⁻¹ tarama hızlarındaki CV eğrisi (g) 0-0,4 V potansiyel aralığında 0.5, 1, 2, 5, 10 A g ⁻¹ akım yoğunluklarındaki GCD eğrisi.....	47
Şekil 4.10. 2C numunesi için; (a-d) Co ₃ O ₄ nanotellerin SEM görüntüleri (e) Elementlerin kütlece ve atomik konsantrasyonlarını ifade eden EDS analizi (f) 0-0,6 V potansiyel aralığında 5, 10, 20, 50, 100 mV s ⁻¹ tarama hızlarındaki CV eğrisi (g) 0-0,4 V potansiyel aralığında 0.5, 1, 2, 5, 10 A g ⁻¹ akım yoğunluklarındaki GCD eğrisi.....	48

Şekil 4.11. 2A, 2B ve 2C numunelerinin aynı büyütmedeki SEM görüntüleri ile 0.5, 1, 2, 5, 10 A g ⁻¹ akım yoğunluklarındaki kapasitans değerleri.....	49
Şekil 4.12. 2D ve 2E numunelerinin XRD kırınım desenleri	50
Şekil 4.13. 2D numunesi için; (a-d) Co ₃ O ₄ nanotellerin SEM görüntüleri (e) Elementlerin kütlece ve atomik konsantrasyonlarını ifade eden EDS analizi (f) 0-0,6 V potansiyel aralığında 5, 10, 20, 50, 100 mV s ⁻¹ tarama hızlarındaki CV eğrisi (g) 0-0,4 V potansiyel aralığında 0.5, 1, 2, 5, 10 A g ⁻¹ akım yoğunluklarındaki GCD eğrisi.....	52
Şekil 4.14. 2E numunesi için; (a-d) Co ₃ O ₄ nanoyaprak ve nanotellerin SEM görüntüleri (e) Elementlerin kütlece ve atomik konsantrasyonlarını ifade eden EDS analizi (f) 0-0,6 V potansiyel aralığında 5, 10, 20, 50, 100 mV s ⁻¹ tarama hızlarındaki CV eğrisi (g) 0-0,4 V potansiyel aralığında 0.5, 1, 2, 5, 10 A g ⁻¹ akım yoğunluklarındaki GCD eğrisi.....	53
Şekil 4.15. 2D ve 2E numunelerinin aynı büyütmedeki SEM görüntüleri ile 0.5, 1, 2, 5, 10 A g ⁻¹ akım yoğunluklarındaki kapasitans değerleri.....	54
Şekil 4.16. 2F ve 2G numunelerinin XRD kırınım desenleri	55
Şekil 4.17. 2F numunesi için; (a-d) Co ₃ O ₄ nanoyaprak ve nanotellerin SEM görüntüleri (e) Elementlerin kütlece ve atomik konsantrasyonlarını ifade eden EDS analizi (f) 0-0,6 V potansiyel aralığında 5, 10, 20, 50, 100 mV s ⁻¹ tarama hızlarındaki CV eğrisi (g) 0-0,4 V potansiyel aralığında 0.5, 1, 2, 5, 10 A g ⁻¹ akım yoğunluklarındaki GCD eğrisi.....	57
Şekil 4.18. 2G numunesi için; (a-d) Co ₃ O ₄ nanoyaprak ve nanotellerin SEM görüntüleri (e) Elementlerin kütlece ve atomik konsantrasyonlarını ifade eden EDS analizi (f) 0-0,6 V potansiyel aralığında 5, 10, 20, 50, 100 mV s ⁻¹ tarama hızlarındaki CV eğrisi (g) 0-0,4 V potansiyel aralığında 0.5, 1, 2, 5, 10 A g ⁻¹ akım yoğunluklarındaki GCD eğrisi.....	58
Şekil 4.19. 2F ve 2G numunelerinin SEM görüntüleri ile 0.5, 1, 2, 5, 10 A g ⁻¹ akım yoğunluklarındaki kapasitans değerleri.....	59
Şekil 4.20. 3A, 3B ve 3C numunelerinin XRD kırınım deseni.....	60
Şekil 4.21. 3A numunesi için; (a-d) MnCo ₂ O ₄ nanoyaprak ve nanotellerin SEM görüntüleri (e) Elementlerin kütlece ve atomik konsantrasyonlarını ifade eden EDS analizi (f) 0-0,6 V potansiyel aralığında 5, 10, 20, 50, 100 mV s ⁻¹ tarama	

hızlarındaki CV eğrisi (g) 0-0,4 V potansiyel aralığında 0.5, 1, 2, 5, 10 A g ⁻¹ akım yoğunluklarındaki GCD eğrisi.....	61
Şekil 4.22. 3B numunesi için; (a-d) MnCo ₂ O ₄ nanoyaprak ve nanotellerin SEM görüntüleri (e) Elementlerin kütlece ve atomik konsantrasyonlarını ifade eden EDS analizi (f) 0-0,6 V potansiyel aralığında 5, 10, 20, 50, 100 mV s ⁻¹ tarama hızlarındaki CV eğrisi (g) 0-0,4 V potansiyel aralığında 0.5, 1, 2, 5, 10 A g ⁻¹ akım yoğunluklarındaki GCD eğrisi.....	62
Şekil 4.23. 3C numunesi için; (a-d) MnCo ₂ O ₄ nanotellerin SEM görüntüleri (e) Elementlerin kütlece ve atomik konsantrasyonlarını ifade eden EDS analizi (f) 0-0,6 V potansiyel aralığında 5, 10, 20, 50, 100 mV s ⁻¹ tarama hızlarındaki CV eğrisi (g) 0-0,4 V potansiyel aralığında 0.5, 1, 2, 5, 10 A g ⁻¹ akım yoğunluklarındaki GCD eğrisi.....	63
Şekil 4.24. 3D numunesi için; (a-d) MnCo ₂ O ₄ nanotellerin SEM görüntüleri (e) Elementlerin kütlece ve atomik konsantrasyonlarını ifade eden EDS analizi (f) 0-0,6 V potansiyel aralığında 5, 10, 20, 50, 100 mV s ⁻¹ tarama hızlarındaki CV eğrisi (g) 0-0,4 V potansiyel aralığında 0.5, 1, 2, 5, 10 A g ⁻¹ akım yoğunluklarındaki GCD eğrisi.....	64
Şekil 4.25. 3A, 3B, 3C ve 3D numunelerinin aynı büyütmedeki SEM görüntüleri ile 0.5, 1, 2, 5, 10 A g ⁻¹ akım yoğunluklarındaki kapasitans ölçüm sonuçları	65
Şekil 5.1. 1 A g ⁻¹ akım yoğunluğunda 1A ve 1B numunelerinin spesifik kapasitans değerleri.....	67
Şekil 5.2. 0,5 A g ⁻¹ akım yoğunluğunda 2A, 2B ve 2C numunelerinin spesifik kapasitans değerleri	68
Şekil 5.3. 0,5 A g ⁻¹ akım yoğunluğunda 2D ve 2E numunelerinin spesifik kapasitans değerleri.....	69
Şekil 5.4. 0,5 A g ⁻¹ akım yoğunluğunda 2F ve 2G numunelerinin spesifik kapasitans değerleri.....	69
Şekil 5.5. 0,5 A g ⁻¹ akım yoğunluğunda 3A, 3B, 3C ve 3D numunelerinin spesifik kapasitans değerleri	70

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Batarya, kapasitör ve süperkapasitörlerin efektif değerlerinin karşılaştırılması (Pandolfo and Hollenkamp 2006).	7
Çizelge 2.2. Hibrit kapasitör yapının elektrot materyali ve yük depolama mekanizması	15
Çizelge 2.3. Bazı metal oksit elektrot malzemelerinin; redoks reaksiyonları, teorik kapasitans ve iletkenlik değerleri.....	25
Çizelge 2.4. Sulu ve organik elektrolitlerin genel özellikleri (Ho <i>et al.</i> 2014).....	29
Çizelge 3.1. Deneylerde kullanılan malzemeler ve kullanım yerleri.....	31
Çizelge 3.2. Birinci grup çalışmaya ait deney parametreleri	33
Çizelge 3.3. İkinci grup (2A, 2B, 2C) çalışmaya ait deney parametreleri.....	34
Çizelge 3.4. İkinci grup (2D, 2E) çalışmaya ait deney parametreleri.....	34
Çizelge 3.5. İkinci grup (2F, 2G) çalışmaya ait deney parametreleri.....	35
Çizelge 3.6. Üçüncü grup çalışmaya ait deney parametreleri.....	37
Çizelge 4.1. Analiz cihazları ve kullanım gerekçeleri	39
Çizelge 4.2. 1A ve 1B numunelerinin farklı akım yoğunluğundaki spesifik kapasitansları.....	44
Çizelge 4.3. 2A, 2B ve 2C numunelerinin farklı akım yoğunluğundaki spesifik kapasitansları.....	50
Çizelge 4.4. 2D ve 2E numunelerinin farklı akım yoğunluğundaki spesifik kapasitansları.....	55
Çizelge 4.5 2F ve 2G numunelerinin farklı akım yoğunluğundaki spesifik kapasitansları.....	59
Çizelge 4.6. 3A, 3B, 3C ve 3D numunelerinin farklı akım yoğunluğundaki spesifik kapasitansları.....	66

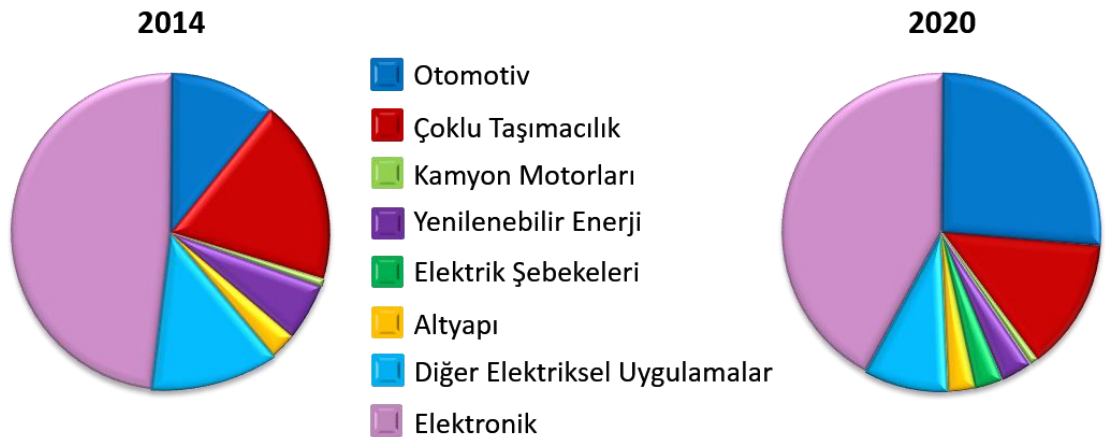
1. GİRİŞ

Dünya nüfusundaki artış ile doğru orantılı olan enerji gereksinimi, yalnızca kararlı büyüme sergileyen bir ekonomi ile karşılanabilir durumdadır. Enerji kullanımının halen fosil yakıtlardan sağlandığı günümüzde ise enerji maliyeti, ham petrol ve doğal gaz fiyatlarının günden güne artması, enerjiye bağımlı ülkelerde ekonomik açıdan problemler oluşturmaktadır. Bu duruma bir alternatif olarak güneş, rüzgar ve hidroelektrik gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı son yıllarda olumlu yönde artış gösterse de bu enerji kaynaklarından sağlanan elektrik üretimi ile ilgili olan teknolojilerin maliyeti halen oldukça yüksektir. Bununla birlikte enerji fiyatlarının hem yüksek olması hem de periyodik olarak artması, enerjinin verimli olarak kullanılmasına engel oluşturmaktadır (Yang *et al.* 2011). Örneğin, elektrik ihtiyacı gün içerisindeki kullanıma göre artma veya azalma göstermektedir. Buna karşın üretilen elektrik, genellikle sabit bir değerde olmakla birlikte ihtiyaç arttığında maksimum seviyelere çıkmaktadır. Enerji ihtiyacı azaldığında ise üretilen bu fazla enerji, depo edilemediği için bir kısım enerji boşa gitmektedir. Benzer şekilde, yenilenebilir enerji kaynaklarının da kullanımında bazı problemler ile karşı karşıya gelinmektedir. Örneğin, güneş enerjisinden gece boyunca elektrik üretimi mümkün olmamaktadır. Ayrıca gün boyunca üretilen elektriğin belli bir miktarı ihtiyaç fazlası olabilmektedir. Aslında elde edilen enerjinin verimli bir şekilde kullanılması ancak depolama yolu ile sağlanabilmektedir. Çünkü, küçük ölçekli elektrik enerjisi ile çalıştırılan cihazlar için de benzer durumlar geçerlidir. Örneğin cep telefonları, dizüstü bilgisayarlar, küresel konumlandırma sistemleri (GPS), dijital kameralar ve hatta elektrikli arabalar da dahil olmak üzere hepsi taşınabilir enerjiye ihtiyaç duymaktadır. Böylece ister taşınabilir ister yerleşik olsun enerjinin verimli bir şekilde depolanarak kullanılması adına enerji depolama aygıtlarının gerekliliği ve önemi kaçınılmaz bir hal almaktadır.

21. yüzyılın en önemli enerji depolama aygıtları arasında yer alan batarya, elektrokimyasal kapasitör ve yakıt hücresi gibi sistemlerin geliştirilmesi oldukça önem arz etmektedir (Rolison and Nazar 2011). Her üç sistemin ortak özelliği, elektrot ve elektrolit ara yüzeyinde meydana gelen reaksiyonlar aracılığıyla üretilen enerjinin depo

edilmesi esasına dayanmasıdır. Bu ara yüzeydeki elektrokimyasal süreçlerin daha iyi anlaşılması, elektrokimyasal enerji depolama aygıtlarının performansını artıracaktır. Elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinin performansı; enerji yoğunluğu (Wh kg^{-1} veya Wh L^{-1}), güç yoğunluğu (W kg^{-1} veya W L^{-1}), spesifik kapasitans (F g^{-1}), spesifik kapasite (mAh g^{-1}), döngü sayısı (şarj-deşarj) ve yaşam süresi gibi parametreler ile değerlendirilmektedir (Conway 1999; Burke 2000; Rolison and Nazar 2011).

Elektrokimyasal enerji depolama sistemleri arasında yer alan süperkapasitörler ise büyük miktardaki enerjiyi depolama, hızlı şarj-deşarj döngüsü, yüksek enerji ve yüksek güç yoğunluğu özelliğine sahiptir. Bu özellikleri sayesinde süperkapasitörler; elektrikli araçlar, elektrikli hibrit araçlar, çoklu taşımacılık, dijital iletişim cihazları, dijital kameralar, cep telefonları, dizüstü bilgisayarlar, elektrikli aletler, kesintisiz güç kaynakları, güneş ve rüzgar enerjilerinin depolanması gibi yaygın bir alanda kullanılmaktadır (Simon *et al.* 2014). Örneğin süperkapasitörler, birkaç yüz defa yükleme boşalma döngüsüne sahip olan ve bir iki yıl geçtikten sonra başlangıçtaki performanslarını yitiren lityum iyon dizüstü bilgisayar bataryalarına göre yüz binlerce kez yükleme boşalma döngüsüne ($> 500\ 000$) sahiptir. Böylece, Şekil 1.1'de verilen 2014-2020 yılları arasındaki dağılıma bakıldığında süperkapasitörün pazar payının yıllık % 10'luk bir büyüme ile 2020 yılında 3.5 milyar dolarlık bir seviyeye geleceği öngörülmektedir (URL 1).



Şekil 1.1. 2014-2020 yılları arasında kullanım alanlarına göre dağılım gösteren süperkapasitörlerin pazar payı (Gonzalez 2014)

Kuramsal temeller bölümünde ise süperkapasitörlerin batarya ve kapasitörlerden hangi yönleriyle farklı olduğu, kapasitans temelleri, güç ve enerjinin sağlanma şekli ve/veya kapasitörlerde depo edilmesi, süperkapasitör yapının içerisinde hangi tür malzemelerin kullanıldığı ve bunların birbirlerine göre avantaj ve dezavantajlarının öne çıktığı durumlar gibi konularda ilgili literatür taraması yapılarak daha detaylı bilgiler verilmiştir.



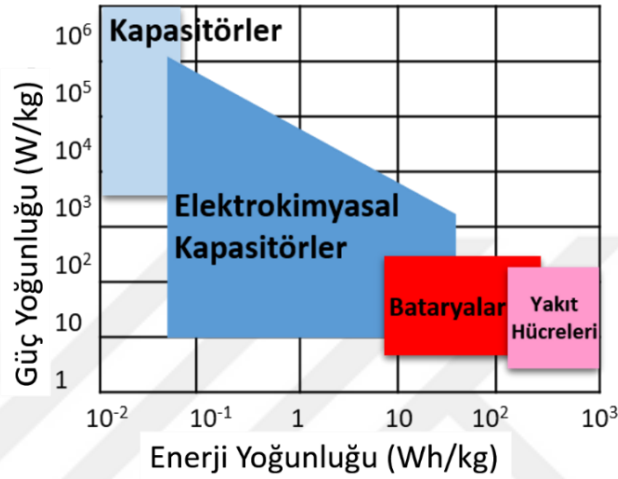
2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Batarya, Kapasitör ve Süperkapasitör

Piller, elektrik enerjisini elektrokimyasal enerjiye dönüştürerek depolayan ve istenildiği anda da depolanan enerjiyi elektrik enerjisine çevirebilen elektrokimyasal enerji depolama aygıtlarıdır. Birden fazla pilin birbirlerine bağlanmasıyla meydana gelen aygıtlara ise batarya denilmektedir. Böylelikle batarya, bir veya daha fazla elektrokimyasal hücre, yakıt ve/veya akış hücreleri gibi elektrokimyasal aygıtlardan oluşur. Bir pil hücresi; anot elektrot (negatif elektrot), katot elektrot (pozitif elektrot) ve iki elektrot arasındaki kimyasal reaksiyonu sağlayan elektrolitten meydana gelmektedir. Anot, elektroliz esnasında aşınırken katotta iyonik değişim reaksiyonu sonucu elektrik akımı oluşmaktadır. Bu elektrik akımı cep telefonu, radyo, dizüstü bilgisayar vb. elektronik cihazlardan, elektrikli araçlara, uydu ve uzay sistemlerinden, haberleşme sistemleri ve savunma sistemlerine kadar oldukça geniş bir kullanım alanının enerji ihtiyacını karşılamaktadır. Pil hücreleri içerisindeki voltajı sağlayan kimyasal reaksiyonlardan dolayı pillerin bitme süreleri akım büyüklüğü, akım süresi, sıcaklık ve diğer başka faktörler gibi çevresel etmenlere göre değişim gösterebilir. Elektrot ve elektrolit arasında meydana gelen fiziksel değişimlerden dolayı batarya teknolojisinde kısa döngü sayısı, az yaşam süresi ve yavaş şarj-deşarj gibi bazı dezavantajlar bulunmaktadır.

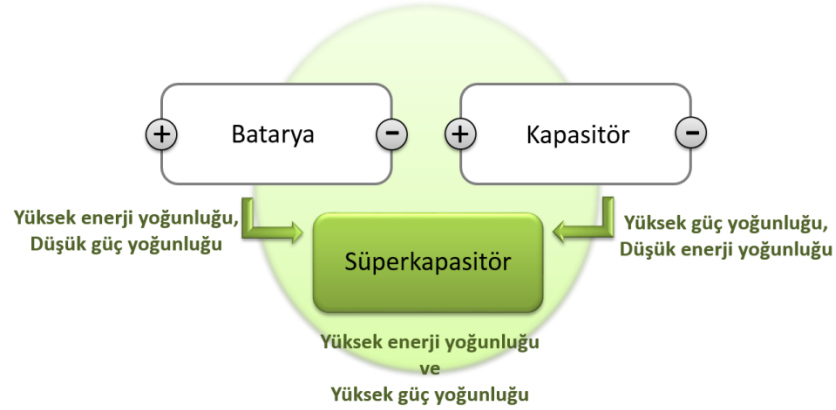
Kapasitörler ise mikrofara düzeyinde elektrik enerjisini depolayan ve filtreleme işleminde kullanılan temel elektrik devresi elemanıdır. Kapasitörlerin iki ana uygulama alanı vardır. Birincisi, elektriğin şarj veyadeşarj olayının gerçekleşmesini sağlamaktır. Bu olay sayesinde, güç kaynaklarının, mikrobilgisayarların geri besleme devrelerinin, elektriğin şarj veyadeşarj işlemi için zamanlayıcı devrelerin kontrolü sağlanabilmektedir. İkincisi ise doğru akım (DC) akışını engellemektir. Yani kapasitörler alternatif akımı geçirmekte, doğru akımı geçirmemektedir. Böylece belirli frekans değerleri elimine edilebilmekte veya çıkartılabilmektedir. Bu sayede devre için olmazsa olmaz bir fonksiyon olan ve ihtiyaç duyulan mükemmel frekans değerleri elde

edilebilmektedir (Jayalakshmi and Balasubramanian 2008). Kapasitörlerin şarj-deşarj işlemi çok kısa zamanda (ms-µs) meydana gelmektedir. Bu kısa zaman aralığında sağladığı güç yoğunluğu 10^5 W kg^{-1} iken enerji yoğunluğu $<0,1 \text{ Wh kg}^{-1}$ 'dan daha düşüktür (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Yakıt hücresi, batarya, kapasitör ve süperkapasitörün enerji/güç yoğunluklarının karşılaştırılması (Yu *et al.* 2013b)

Şekil 2.1'de görüldüğü üzere bataryalar ile kapasitörler karşılaştırıldığında; kapasitörler, daha fazla güç yoğunluğuna sahiptir. Kapasitörlerin güç değeri, yaklaşık 10^5 W kg^{-1} değerlerinde bulunurken bataryalarınki $10\text{-}200 \text{ W kg}^{-1}$ olup daha düşüktür. Bataryalar, kapasitörlere göre daha fazla enerji yoğunluğuna sahiptir. Yapılan çalışmalar sayesinde hem yüksek enerji yoğunluğu hem de yüksek güç yoğunluğuna sahip yeni yüzyılın enerji depolama araçları olarak bilinen süperkapasitörler elde edilebilmektedir. Şekil 2.2'de gösterildiği gibi hem batarya hem de bir kapasitörün özelliklerini bir arada bulunduran bu süperkapasitörler, *ultrakapasitörler*, *elektriksel çift tabakalı kapasitörler* veya *elektrokimyasal kapasitörler* olarak da adlandırılabilirler.



Şekil 2.2. Yüksek enerji yoğunluğu ve yüksek güç yoğunluğuna sahip bir enerji depolama aygıtı olan süperkapasitörün gösterimi

Süperkapasitörler, birçok uygulamada batarya ve kapasitörlere göre büyük avantajlara sahiptirler. Örneğin süperkapasitörlerin hızlı şarj/deşarj ve uzun döngü süresine sahip olmaları, özellikle tekrarlanan hareketler sonucunda (arabanın frenleme olayı ve yük kaldırma indirme durumlarında) enerjinin boşa gitmeksizin bir döngü içerisinde kalmasını sağlayarak enerji verimliliğinin geliştirilmesine öncülük etmektedir (Augustyn *et al.* 2014). Süperkapasitörün yüzbinler ile ifade edilen döngü süresine sahip olması, çalışma ömrünü 15-20 yıl gibi seviyelere çıkarmaktadır. Süperkapasitörlerde kimyasal reaksiyonların gerçekleşmemesi, bu kapasitörlerin daha uzun ömürlü olmasını sağlamaktadır. Bunun yanı sıra süperkapasitörler %95 ve daha fazlasına ulaşabilen yüksek verime sahiptirler. Süperkapasitörler, batarya performansını engelleyen yüksek-düşük sıcaklık durumlarında bile çalışabilmektedir. Ne ısıtmaya ne de soğutmaya ihtiyaç duymamaktadırlar. Ayrıca süperkapasitörler hemen hemen hiç bakım gerektirmezler (Burke 2000).

Süperkapasitörlerin kapasitörlere göre en büyük farkı, sıvı elektrolit yapısının ve gözenekli elektrotların sahip olduğu özel geniş yüzey alanıdır. Bu yüzey alanı yüzlerce $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ 'den oluşmaktadır (Conway 1999). Bundan dolayı elektrot ve elektrolit arasındaki ara yüzeyde 1 μm 'den daha kısa mesafede bile kapasitör özelliği sağlanmaktadır. Bu iki faktör, birim hacim başına birkaç bin *Farad* 'a kadar olan ($\sim 5000 \text{ F}$) çok yüksek kapasitans değerine sebep olmaktadır (Schindall 2007). Ancak safsızlıklardan dolayı

elektrotun ayrışma voltajı ile oluşan maksimum voltaj, birkaç volt değerine kadar sınırlıdır.

Çizelge 2.1'de batarya, kapasitör ve süperkapasitör aygıtların yükleme-boşalma, enerji-güç yoğunluğu, ömür ve şarj-deşarj verimi gibi parametreleri verilmiştir.

Çizelge 2.1. Batarya, kapasitör ve süperkapasitörlerin efektif değerlerinin karşılaştırılması (Pandolfo and Hollenkamp 2006).

Parametreler	Batarya	Kapasitör	Süperkapasitör
Şarj süresi	0,3~3 saat	$10^{-6} \sim 10^{-3}$	1 ~ 30 sn
Deşarj süresi	1 ~ 5 saat	$10^{-6} \sim 10^{-3}$	1 ~ 30 sn
Enerji yoğunluğu (Wh kg^{-1})	10 ~ 150	<0,1	1 ~ 10
Güç yoğunluğu (W kg^{-1})	10~200	>100.000	10~55.000
Döngü sayısı	~1.000	>500.000	>100.000
Şarj/deşarj verimi	0,7 ~ 0,85	~1	0,90~0,95
Çalışma ömrü (yıl)	0,5-5		5~20

2.2. Kapasitans, Güç ve Enerji

Bir süperkapasitörde standart kapasitördeki gibi aynı fizik kanunları geçerlidir. Yani kapasitans (C); elektrotların etkin yüzey alanı, elektrotlar arasındaki mesafe ve fiziksel olarak teması önleyen dielektrik sabitine göre belirlenmektedir.

Bir düzlem kapasitörde, paralel iki eşit plakanın yüzey alanı (A), plakalar arası mesafe (d), boş uzayın elektriksel geçirgenliği ($\epsilon_0 = 8,8542 \times 10^{-12} \text{ C}^2 / \text{Nm}^2$) olmak üzere vakum ortamındaki kapasitans C denklem (1) ile hesaplanmaktadır.

$$C = \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad (1)$$

Eğer plakaların arasına dielektrik sabiti (ϵ) olan bir malzeme konulursa, kapasitans C denklem (2) ile hesaplanmaktadır.

$$C = \frac{\varepsilon A}{d} \quad (2)$$

Her bir elektrotun ara yüzeyindeki çift tabaka kapasitans ($C_{\text{çift tabaka}}$) ise denklem (3) ile verilmektedir;

$$C_{\text{çt}} = \frac{\varepsilon A}{4\pi t} \quad (3)$$

Burada (ε); elektriksel çift tabaka bölgesinin dielektrik sabiti, (A); elektrotun yüzey alanı ve (t); elektriksel çift tabakanın kalınlığıdır.

Süperkapasitörlerin spesifik enerjisi (E) ve gücü (P) aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir;

$$E = \frac{1}{2}CV^2 ; P = \frac{V^2}{4R} \quad (4)$$

Denklem (4)'de yer alan (C); DC kapasitans (Farad), (V); voltaj, R (Ohm); eşdeğer seri dirençtir (ESR) (Scherson and Palencsár 2006).

Süperkapasitörün eşdeğer seri iç direnci (R); elektrot direnci, elektrot ile akım toplayıcı arasındaki ara yüzey direnci, küçük gözenekli yapıların içinde hareket eden iyonların (difüzyon) iyonik direnci, ayırıcı malzeme (separator) boyunca hareket eden iyonların iyonik direnci ve elektrolitin direncine göre değişmektedir.

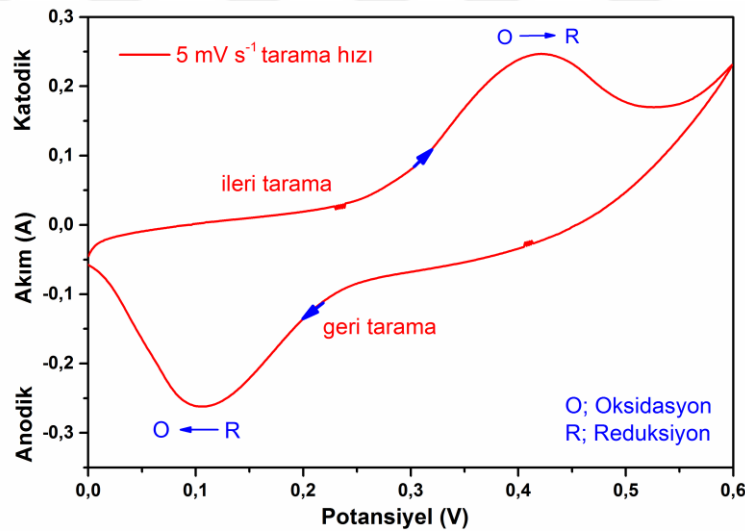
2.2.1. Döngüsel Voltametri (CV)

Ortalama kapasitans, döngüsel voltametri (CV) grafiği yardımıyla Denklem (5)'deki bağıntı ile hesaplanmaktadır. Burada (I); akım (Amper) ve (dV/dt); voltaj tarama oranıdır.

$$C = \frac{Idt}{dV} \quad (5)$$

Döngüsel voltametri çok sayıda fiziksel ve kimyasal parametrenin zamana bağlı karmaşık bir fonksiyonu olup elektrokimyasal reaksiyonlarda kalitatif (nitel) bilgi edinmek için yaygın olarak kullanılmaktadır (Wang 2006). Termodinamik redoks süreçleri, heterojen elektron-transfer reaksiyonları ve ardışık kimyasal reaksiyonları veya adsorpsiyon süreçleri üzerine pek çok bilgiyi hızlı bir şekilde sunmaktadır. CV, elektro aktif türlerin redoks potansiyellerinin yerlerini hızlı bir şekilde verebilmekte ve redoks süreçleri üzerine ortamın etkisini gösterebilmektedir.

Süperkapasitör ile ilgili çalışmalarda malzemelerin kapasitif davranışlarını elektrokimyasal olarak karakterize etmek için inert elektrot yüzeyine kaplanmış olan malzemenin CV'si alınmaktadır (Wang *et al.* 2012). Elektrot tabakası içerisine biriktirilen yük, belirli bir potansiyel aralığında CV eğrisinin altında kalan alan (anodik ve katodik) aracılığıyla belirlenmektedir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 Tersinir redoks reaksiyonları için tipik bir döngüsel voltametri $O + ne \leftrightarrow R$

Ara yüzey kapasitansı (C_i) Denklem (6)'daki bağıntı kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$C_i = \frac{C}{A} \quad (6)$$

Buradaki (A); elektrolite daldırılan aktif materyalin alanıdır. Süperkapasitörün spesifik kapasitansı S_c ($F\ g^{-1}$) ise denklem (7)'de verilmektedir. Buradaki m (g); altlık malzeme üzerindeki aktif materyalin kütlesidir.

$$S_c = \frac{C}{m} \quad (7)$$

Kısacası, yukarıdaki denklemlere göre kapasitans elektrot malzemesinin yüzey alanına, elektrot malzemesinin yüzeyindeki gözenekli yapının boyut dağılımına, eşdeğer seri iç dirence (R) ve elektriksel çift tabakalı bölgenin dielektrik sabitine (ε) büyük ölçüde bağlıdır (Nakamura *et al.* 1996; Simon and Gogotsi 2008).

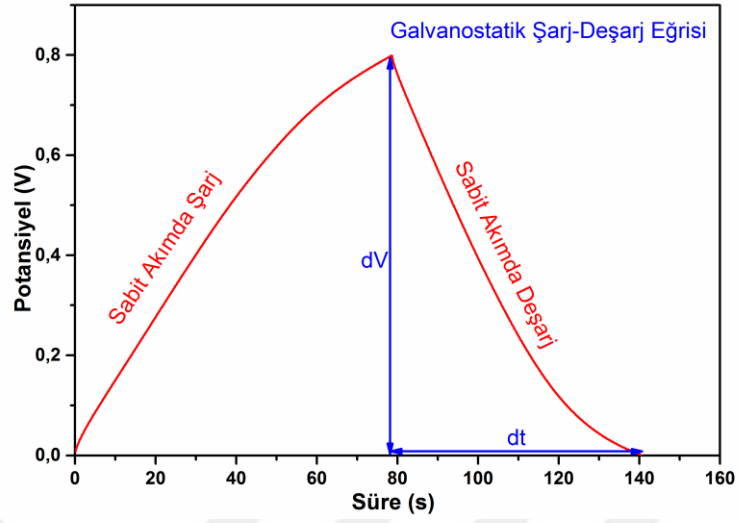
2.2.2. Galvanostatik Şarj/Deşarj (GCD)

Enerji depolama aygıtlarının kapasitanslarını, enerji ve güç yoğunluklarını, kulombik verimlerini ve döngü ömürlerini belirleyebilmek için belirli bir sabit akım ve potansiyel aralığında galvanostatik şarj-deşarj ölçümü yapılmaktadır. Bu ölçümde süreye bağlı olarak elde edilen potansiyel eğrisine galvanostatik şarj-deşarj eğrisi denir (Şekil 2.4). Buradan elde edilen sonuçlar, döngüsel voltametriden elde edilen sonuçlara göre endüstriyel uygulamalar için çok daha güvenilir ve daha fazla tercih edilmektedir (Yu *et al.* 2013a).

Spesifik kapasitans, galvanostatik şarj-deşarj eğrisinden Denklem (8) yardımıyla hesaplanmaktadır.

$$S_c = \frac{I dt}{m dV} \quad (8)$$

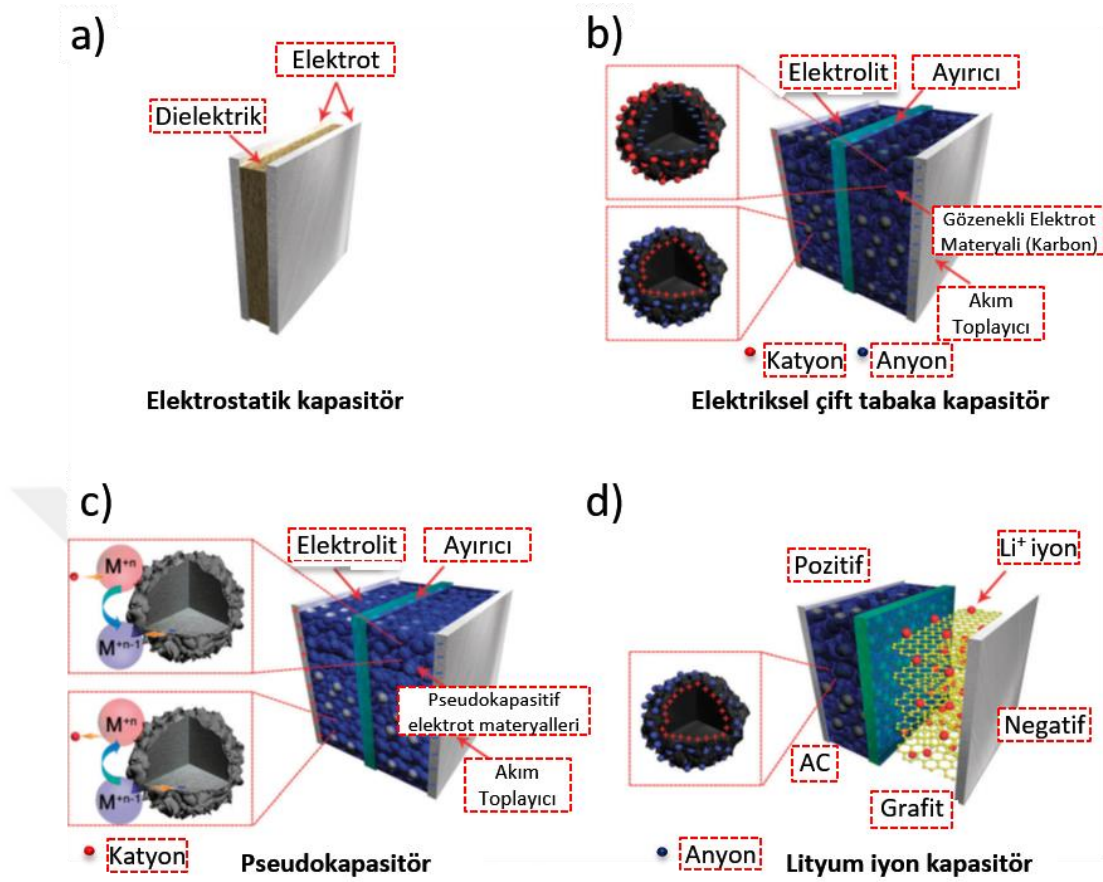
S_c ($F\ g^{-1}$); spesifik kapasitans, (I); akım (Amper), t (s);deşarj süresi, V (V); potansiyel, m (g); elektrotta bulunan elektroaktif malzemenin kütlesidir.



Şekil 2.4. Spesifik kapasitansın hesaplandığı galvanostatik şarj-deşarj eğrisi

2.3. Süperkapasitörlerin Sınıflandırılması

Esasında süperkapasitörler, elektrostatik kapasitörlerden (Şekil 2.5 (a)) farklı olmakla birlikte kapasitörlerin özel bir türüdür. Süperkapasitörler, yük depolama mekanizması, elektrolit, elektrot malzemesi ve hücre yapısı yönünden kapasitörlere göre birçok farklılık göstermektedir. Yük depolama mekanizmalarına bağlı olarak süperkapasitörler üç ana grupta toplanmaktadır (Şekil 2.5 (b-d)) (Zhong *et al.* 2015). Bunlar; elektriksel çift tabaka kapasitörler, pseudokapasitörler ve hibrit kapasitörlerdir.

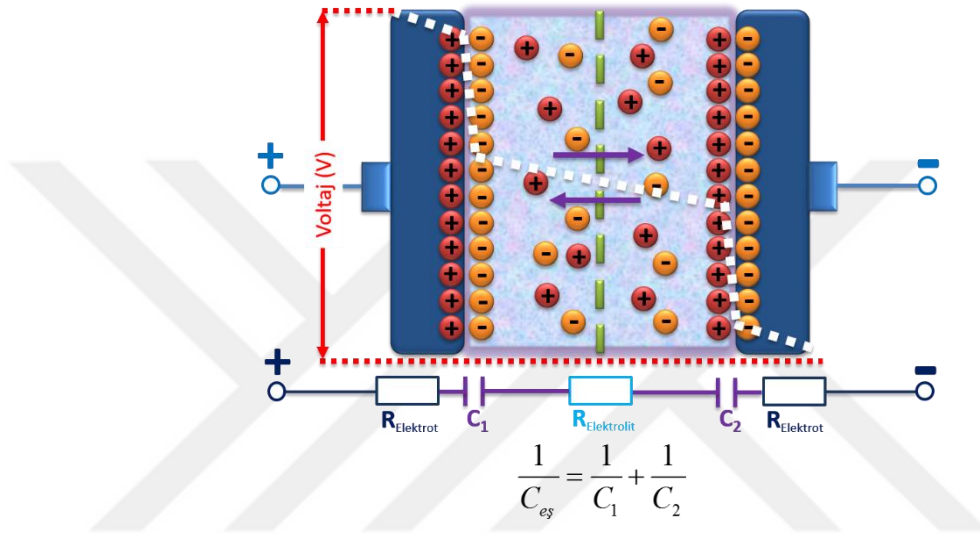


Şekil 2.5. (a) Elektrostatik kapasitör, (b) Elektriksel çift tabaka kapasitör, (c) Pseudokapasitör ve (d) Hibrit kapasitör

2.3.1. Elektriksel çift tabaka kapasitör

Elektriksel çift tabaka kapasitörler (EDLC-electrical double layer capacitor), Şekil 2.6'da gösterildiği gibi elektrot ile elektrolit arasındaki ara yüzeyde (Helmholtz çift tabaka) yüklerin elektrostatik olarak depolanması esasına dayanmaktadır. Burada yükler, elektrostatik olarak çok kısa bir mesafede ayrılarak bir kapasitans etkisi göstermektedir. Aslında bu yapı, elektrolit çözelti içerisine daldırılmış gözenekli aktif karbon yapısından meydana gelen ve birbiri ile seri olarak bağlanan iki eş kapasitördür. Birinci elektrot elektrolit çözeltisini ayrıştırırken ikinci elektrot oluşan akımı toplamaktadır. Elektrolit iyonları, sadece aktif malzeme ile kaplanmış olan elektrotun yüzeyi ile temas halinde olup, iç bölgeleri ile temas halinde bulunmamaktadır. Bu nedenle kapasitans, elektrolit iyonlarının ulaşarak temas edebildiği yüzey alanına bağlı

olmaktadır (Conway 1999). Böylelikle oldukça yüksek yüzey alanına sahip karbon kullanılarak elde edilen elektrot malzemesi içerisinde çok sayıda gözenekli yapılar oluşturulabildiğinden, yük miktarında ve depo edilen enerjide artış sağlanabilmektedir. EDLC yapıda meydana gelen elektrik enerjisi, iletken plakalara (elektrot) DC voltaj uygulanarak oluşan elektrik alan vasıtasıyla depo edilmektedir.

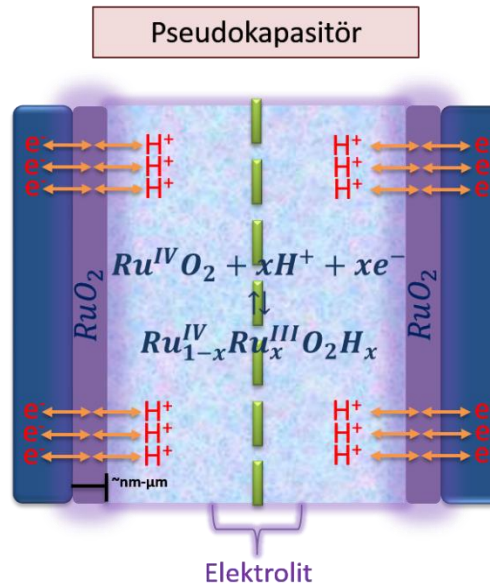


Şekil 2.6. EDLC yapıdaki süperkapasitörde yüklerin depo edilmesi ve potansiyel değişim

EDLC yapıda, bulk halindeki dielektrik bir tabakaya ihtiyaç duyulmamaktadır. Böylece bu yapılar, birim hacimde daha büyük yüzey alanına sahip plakaların paketlenmesine ve pratik boyutlardaki paketlemelerden daha yüksek kapasitans sonuçlarının alınmasına imkan sağlamaktadır. Elektriksel çift tabaka kapasitör yapısında her bir tabaka iletkenidir. Ancak, her ne kadar tabakalar ile her bir arayüzey fiziksel olarak temas halinde olsa da tabakalar arasında önemli bir akım meydana gelmemektedir. Bu durumda, EDLC yapıda üretilen süperkapasitörler düşük voltaj (1-3V) değerlerinde çalışabilmektedir. Daha yüksek voltaj elde edebilmek için her bir EDLC yapının birbirleri ile seri bir şekilde bağlanması gerekmektedir. Buna ek olarak, elektrotların fiziksel olarak temasını önlemek için ayırıcı malzeme (separator) kullanılmaktadır. Kapasitöre bir DC voltaj uygulandığında bu ayırıcı malzeme elektrotlar arasındaki iyon geçişini sağlamaktadır (Barker 2002).

2.3.2. Pseudokapasitör

Pseudokapasitörlerde yük depolama işlemi sadece elektrot yüzeyine kaplanmış olan redoks aktif malzemenin yüzeyinde değil, malzemenin tamamında meydana gelmektedir. Bu malzemeler, karbon malzemelerdeki gibi sadece elektrostatik olarak yük depo etmekle kalmayıp, aynı zamanda elektrot malzemesi ile elektrolit iyonları arasında redoks reaksiyonlarının da gerçekleşmesine imkan tanımaktadır. Böylece yükler, gerçekleşen bu redoks reaksiyonlarından dolayı oldukça hızlı hareket kabiliyetine sahip olmaktadır. Bu sayede, geçiş metallerinin oksitli ve hidroksitli bileşikleri sulu elektrolit çözeltisi içerisinde pseudokapasitif bir yük depolama davranışı sergilemektedir. Böylece, daha fazla enerji ve güç yoğunluğuna sahip olan süperkapasitörler yapılabilmektedir (Augustyn *et al.* 2014). Çünkü bu metal oksit malzemeler, elektrot malzemesi olarak kullanıldığında yüksek kapasitans ve düşük direnç özelliği göstermektedir. Bu duruma Şekil 2.7'deki RuO_2 elektrot malzemesi kullanılarak elde edilen pseudokapasitör yapısı örnek gösterilebilir.



Şekil 2.7. Pseudokapasitör yapısındaki RuO_2 elektrot malzemesindeki redoks reaksiyonu

2.3.3. Hibrit kapasitör

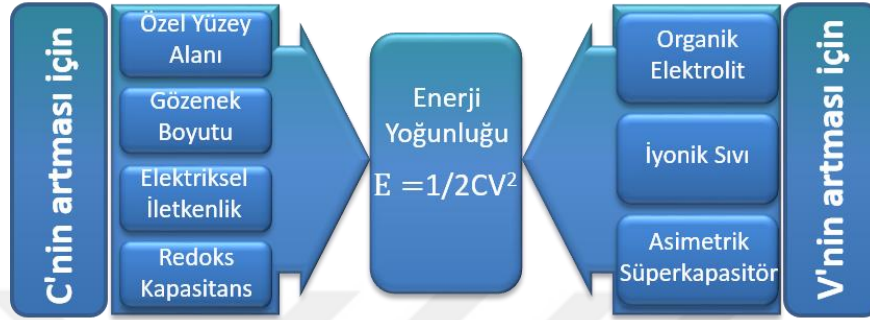
Hibrit kapasitörlerdeki elektrotlardan biri, elektriksel çift tabaka (EDL) diğeri ise pseudokapasitif mekanizma ile yük depolamaktadır. Böylelikle yükler, elektriksel çift tabaka durumunda elektrostatik olarak depolanırken pseudokapasitif durumda redoks aktif malzemenin tamamında depolanmaktadır. Günümüzde, lityum iyon kapasitör (LIC) (Şekil 2.5 (d)) ve karbon//PbO₂ gibi yapılar yeni batarya tipi hibrit kapasitörlere örnek gösterilmektedir. Kısacası Çizelge 2.2 'de ifade edildiği üzere, elektrotlardan biri elektriksel çift tabaka (EDL) veya pseudokapasitif malzeme, diğer elektrot ise yeniden şarj edilebilir batarya tipi bir elektrot malzemesinden meydana gelmektedir. Bu iki elektrotun bir araya getirilmesiyle oluşturulan yeni yapılar, hibrit aygıtlar olarak adlandırılmaktadırlar (Zhi *et al.* 2013) (Çizelge 2.2).

Çizelge 2.2. Hibrit kapasitör yapının elektrot materyali ve yük depolama mekanizması

Yapı	Elektrot materyali	Yük depolama mekanizması
Asimetrik hibrit	Anot: Pseudokapasitif materyal Katot: Karbon	Anot: Redoks Reaksiyonu Katot: EDL
Simetrik kompozit hibrit	Redoks metal oksit/karbon Redoks polimer/karbon	Redoks reaksiyonu ile EDL
Batarya tipi hibrit	Anot: Li materyali Katot: Karbon	Anot: Li reaksiyonu Katot: EDL

Süperkapasitörler, batarya ve yakıt hücreleri ile kıyaslandığında daha düşük enerji yoğunluğuna (hacim başına depolanan elektrik enerjisi miktarı) sahiptir. Örneğin, EDLC yapıya sahip kapasitörlerin enerji yoğunluğu yaklaşık 10 Wh kg⁻¹ iken pseudokapasitör ve hibritkapasitörlerin enerji yoğunluğu genellikle 50 Wh kg⁻¹ değerinden daha azdır. Bu durum, uygulama alanlarına bağlı olarak süperkapasitörlerin yüksek enerji ihtiyacının gerekli olduğu durumlarda yetersiz kalmasına neden olmaktadır. Bu problemin üstesinden gelmek ve süperkapasitörlerin uygulama alanlarını daha da genişletmek amacıyla bir çok çalışma yapılmaktadır (Naoi *et al.* 2012; Béguin and Frackowiak 2013). Aslında, Şekil 2.8'de belirtildiği üzere enerji yoğunluğunu arttırmak için kapasitans ile birlikte hücre voltajı da arttırılmalıdır. Bunun için, yüksek

kapasitans özelliği sergileyen elektrot malzemelerinin geliştirilmesi ve elektrolitin çalışma voltajının artırılması gerekmektedir. Ancak bu sayede enerji yoğunluğu artırılabilir.



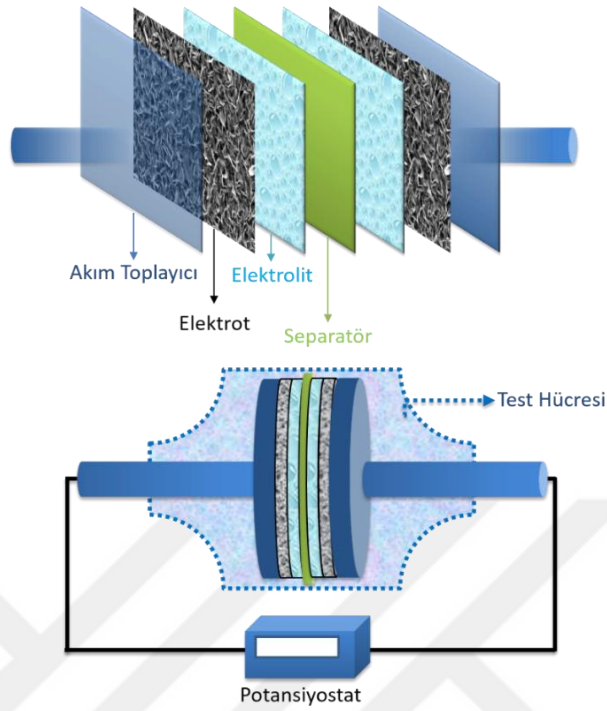
Şekil 2.8. Süperkapasitörlerde enerji yoğunluğunu etkileyen parametreler

2.4. Süperkapasitör Malzemeleri

Günümüzde yapılan çalışmalar sayesinde süperkapasitörlerin;

- Spesifik kapasitansları çok yüksektir.
- Enerji ve güç yoğunlukları oldukça yüksektir.
- Şarj-deşarjları hızlıdır.
- Kendiliğindendeşarj olma durumları çok düşüktür.
- Maliyet oranları düşük olup kullanımları oldukça güvenilirdir (Zhang and Zhao 2009).

Bu özelliklere sahip olan süperkapasitör aygıtların, Şekil 2.9'da görüldüğü üzere batarya yapısına benzeyen kısımları vardır. Bunlar; pozitif ve negatif elektrot, ayırıcı (separator) ve elektrolittir. Ancak bu yapılarda, özel yüzey alanı, elektroaktif malzemenin gözenek dağılımı, elektrolitin kendine has özellikleri, yapı, elektroaktif malzemenin elektriksel iletkenliği ve elektrot ile elektrolitin arayüzeyi değişkenlikler göstermektedir. Bu gibi değişkenlikler, süperkapasitörlerin performansını belirlemektedir (Pandolfo and Hollenkamp 2006; Shi *et al.* 2014). Buna ek olarak süperkapasitörlerin performansını arttırmaya yönelik stratejiler, Şekil 2.10'daki şemada verilmiştir.



Şekil 2.9. Süperkapasitör aygıt ile iki elektrotlu test hücresinin gösterimi



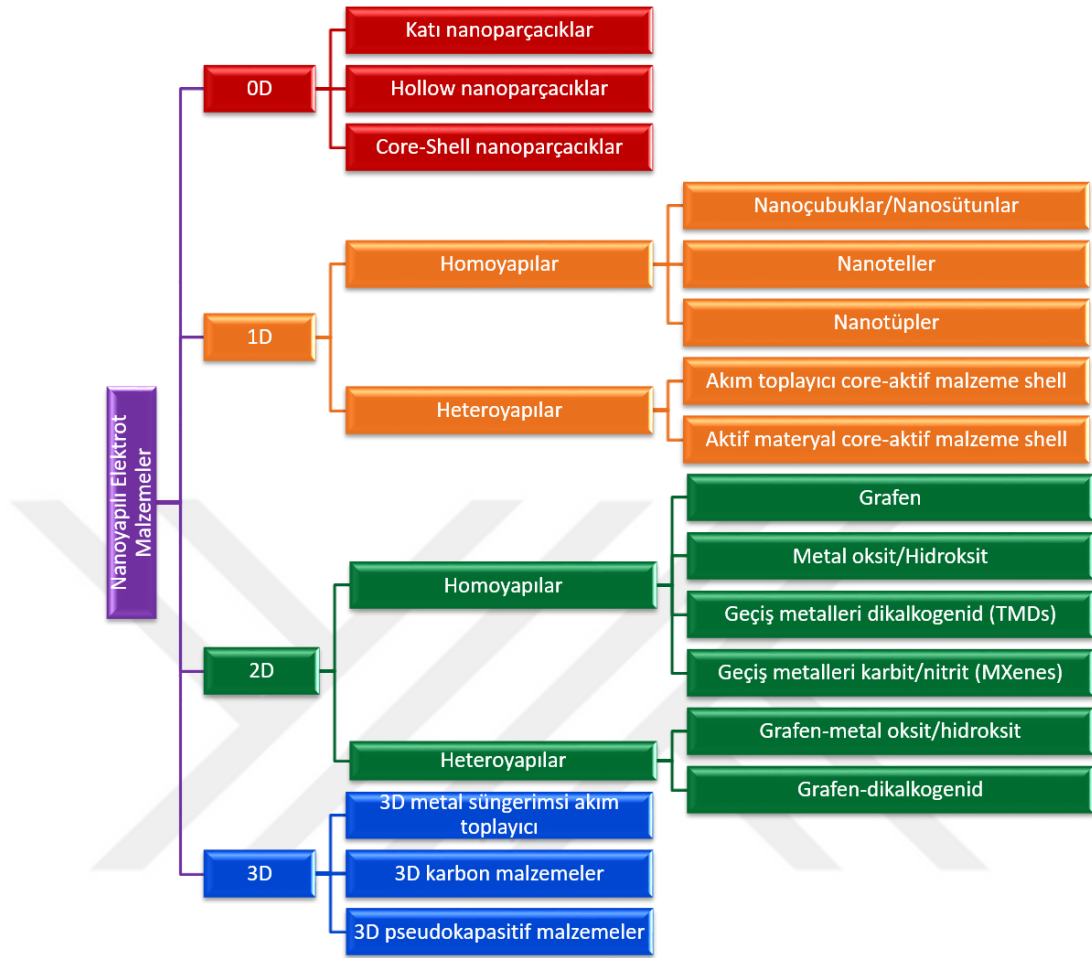
Şekil 2.10. Süperkapasitörün performansını artırma yöntemleri

2.4.1. Elektrot

Süperkapasitörlerdeki kapasitans ve yük depolama miktarı, kullanılan elektrot malzemesine bağlıdır. Elektrot malzemelerinde yapılan iyileştirmeler süperkapasitörlerin performansını olumlu yönde etkilemektedir. Şekil 2.10'daki şemada

belirtildiği üzere elektrot malzemeleri sentezlenme yönünden nanoboyut ve kompozit olmak üzere iki şekilde iyileştirilmektedir. Nanoboyut; elektrot malzemesinin yüzey alanını arttırmakla birlikte elektrot malzemesi ile elektrolit çözeltisi arasındaki aktif durumların artmasına da imkan sağlayıp reaksiyon esnasındaki iyonik difüzyon yollarını kısaltmaktadır. Ayrıca nanoboyut, kompozit durumda ise elektrot malzemelerinin iletkenliklerini iyileştirip yapı kararlılıklarını da artırmaktadır.

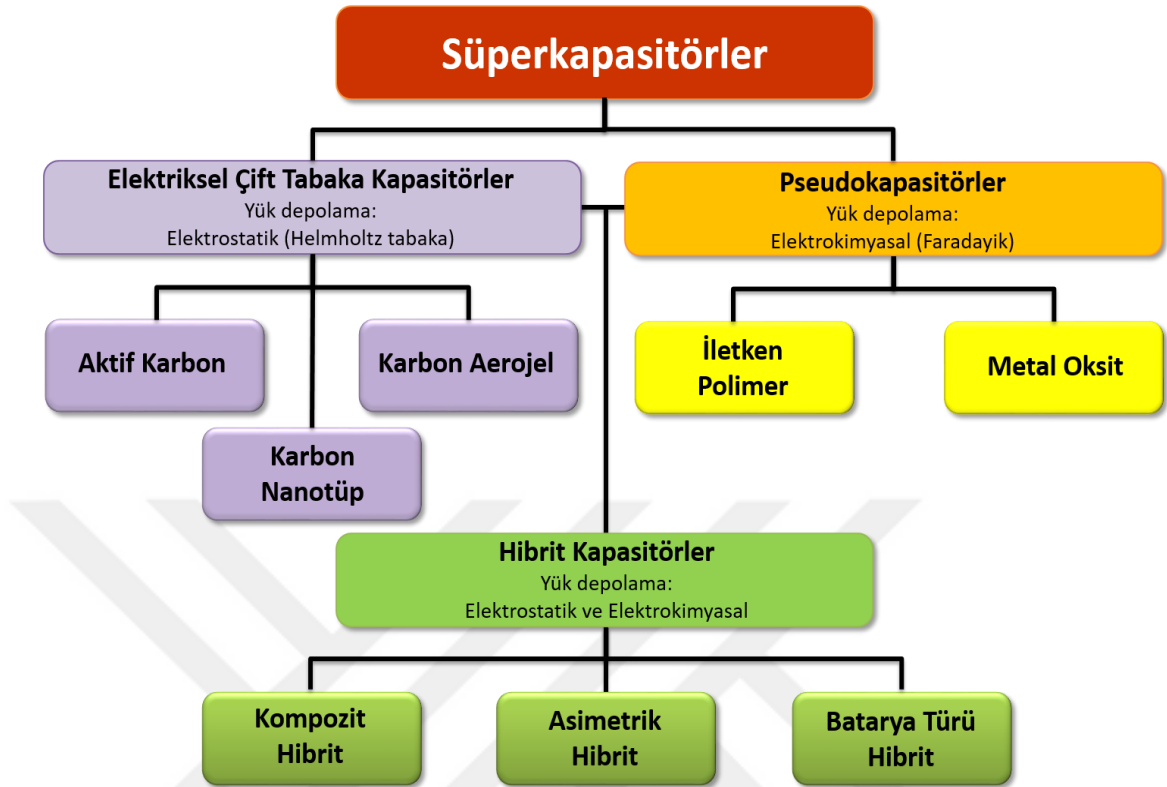
Gözenekli yapıdaki elektrot malzemeleri, yüksek yüzey alanına sahip olmaktadır. Ancak kapasitans, yüzey alanının artması ile doğru orantılı bir şekilde artmamaktadır. Çünkü elektrot malzemesinin gözenek boyutu önemli bir rol oynamaktadır. Makro gözenekli yapı (>50 nm) spesifik kapasitansa katkı sağlayamazken, mikro gözenekli yapı (<2 nm) iyonların reaksiyon esnasında hareket edebilmeleri için oldukça küçük kalmaktadır. Ancak elektrot malzemesinin gözenek boyutu iyonun boyutuna çok yakın olduğu zaman kapasitans değeri maksimuma ulaşmaktadır (Largeot *et al.* 2008). Bu nedenle Şekil 2.11'deki şemada gösterildiği üzere; sıfır boyutlu (0D), bir boyutlu (1D), iki boyutlu (2D) ve üç boyutlu (3D) nanoyapılar aracılığı ile elektrot malzemelerine yeni özellikler kazandırılmaktadır. Nanoparçacık, kuantum nokta ve fulleren şekilli küresel yapılar sıfır boyutlu olarak (0D) adlandırılırken, nanokemer, nanotüp, nanofiber, nanotel, nanoçubuk, nanokule ve nanosütun gibi yapılar ise bir boyutlu (1D) olarak adlandırılmaktadır. Bunun yanı sıra grafen, MoS_2 ve CaSi_2 gibi eni ve boyu nanometre ölçeğinde olan birkaç atom tabakası kalınlığındaki yapılar iki boyutlu (2D) olarak adlandırılırken, gözenekli karbon, grafen aerojel ve süngerimsi metal gibi üç boyutu da nanometre ölçeğinde olup halen nanoboyuttaki özelliklerinin avantajlarına sahip yapılar ise üç boyutlu (3D) olarak isimlendirilmektedir. 0D, 1D, 2D ve 3D nanoyapıların sahip olduğu özellikler sayesinde de yeni elektrotlar üretilerek yüksek performansa sahip süperkapasitörler elde edilmektedir (Yu *et al.* 2015).



Şekil 2.11. 0D, 1D, 2D ve 3D boyutlu yapılardan elde edilen nanoyapılı elektrot malzemeleri

Süperkapasitörler, elektrot malzemelerinin türüne göre Şekil 2.12'de gösterildiği gibi üç grupta toplanmaktadır. Bunlar;

- Karbon,
- İletken polimer,
- Metal oksit / Hidroksit (Kötz and Carlen 2000).



Şekil 2.12. Süperkapasitörlerin sınıflandırılması

2.4.1.a. Karbon

Maliyet olarak düşük, yeryüzü rezervi çok olan, kolay işlenebilen ve zehirsiz karbon ve karbon çeşitleri, elektriksel çift tabaka süperkapasitörlerde elektrot olarak en çok kullanılan malzemedir. Gözenek-boyut dağılımı ile gözenek şekli ve yapısından dolayı yüksek spesifik yüzey alanına sahip olan (~ 500 ile $>3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) karbon; elektrokimyasal performans yönünden iyi elektriksel iletkenlik, yüksek kimyasal kararlılık ve geniş aralıkta çalışma sıcaklığı gibi avantajlara sahiptir (Wu *et al.* 2012; Beguin *et al.* 2014). Kısacası, spesifik yüzey alanı ve gözenek-boyut dağılımı, karbon malzemenin performansını etkileyen en önemli iki faktördür. Yüksek spesifik yüzey alanına sahip karbon malzemeler genellikle; aktif karbon, karbon aerojel, karbon nanotüp, şablon kullanılarak elde edilen gözenekli karbon ve karbon nanofiberlerdir.

Elektrot malzemesi olarak kullanılan karbonun spesifik kapasitans değeri; sulu elektrolit çözeltide 75-175 F g⁻¹ aralığında iken organik çözeltide 40-100 F g⁻¹ aralığında değişmektedir (Wang *et al.* 2012).

2.4.1.b. Metal oksit/hidroksit

Metal oksit/hidroksitler (RuO₂, MnO₂, NiO, Co₃O₄, SnO₂, V₂O₅, IrO₂, Co(OH)₂, Ni(OH)₂ vb.), karbon temelli malzemelere göre daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip olup, polimer malzemelere göre daha iyi elektrokimyasal kararlılık göstermektedir (Wang *et al.* 2012). Metal oksit/hidroksit malzemeler, karbon malzemelerdeki gibi sadece elektrostatik olarak yük depo etmekle kalmayıp aynı zamanda elektrot malzemesi ile elektrolit iyonları arasında gerçekleşen elektrokimyasal faradayik reaksiyonlar ile de yük depo etmektedir. Metal oksit/hidroksitlerin, elektrot malzemesi olarak kullanılabilmesi için;

- Oksit malzeme, elektronik olarak iletken olmalıdır.
- Tersinir redoks tepkimeleri sonucunda, metalde iki veya daha fazla oksidasyon durumları gerçekleşmeli ve faz değişimleri olmamalıdır.
- Protonlar oksit tabaka içerisine kolayca girip çıkabilmeli ve O₂⁻ ↔ OH⁻ dönüşümü kolayca sağlanabilmelidir.

Yukarıda verilenlere göre geçiş metallerinin oksitli bileşiklerinin bu davranışı, elektrot malzemesinin yapısına, su tutma özelliğine ve elektrolite bağlı olmaktadır. Suyun yapısı, iyonların iç bölgeye difüzyonunu kolaylaştırmaktadır. Bu nedenle, geçiş metallerinin oksitli bileşikleri ile oluşturulan elektrot malzemelerinden elektrokimyasal ölçüm alınırken sulu elektrolitler tercih edilmektedir (Augustyn *et al.* 2014).

Örneğin, Mangan Oksit (MnO₂); yüksek aktivite, farklı kristal yapı ve fazlarına sahip olmasından dolayı pseudokapasitör elektrot malzemesi olarak kullanılmaktadır (Du *et al.* 2015; Li *et al.* 2015; Zhang *et al.* 2015a; Zhu *et al.* 2015). Mangan oksitin aktif

elektrot malzemesi, düşük moleküler ağırlık (M_A) ve çoklu elektron reaksiyonları ihtiva ettiği için enerji ve güç yoğunluğu oldukça iyidir. Bununla birlikte elektriksel iletkenliği, kristal yapıya bağlı olarak 10^{-3} ile 10^{-7} S cm⁻¹ aralığında değişmektedir (Wei *et al.* 2011). Yük depolama işlemi, bu elektrot malzemenin ince film yüzeyinin yanı sıra malzemenin tamamında gerçekleşmektedir. Mangan oksitin teorik kapasitans değeri 1370 F g⁻¹ dır (Zhang *et al.* 2015a). İnce film yüzeyin kalınlığı arttıkça bu kapasitans değeri 200-250 F g⁻¹ arasında değişmektedir. Yapılan araştırmalar neticesinde nanoyapılardan meydana gelen ince film yüzeylerde bu dezavantajın ortadan kalktığı da görülmektedir (Wei *et al.* 2011).

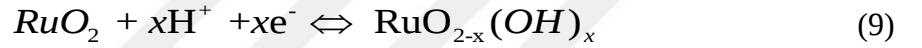
Bunun yanı sıra rutenyum oksit (RuO₂); geniş çalışma potansiyel aralığına, yüksek tersinir redoks reaksiyonlarına, üç farklı oksidasyon durumuna, yüksek proton iletkenliğine, oldukça yüksek kapasitansa ve termal kararlılığa, uzun döngü süresine, metalik tipi iletkenliğe (10^4 S cm⁻¹) ve yüksek hızda döngü süresine sahip olmasından dolayı pseudokapasitör elektrot malzemesi olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Patake and Lokhande 2008; Pico *et al.* 2009; Jha *et al.* 2013; Kim *et al.* 2014). Redoks reaksiyonları esnasında oluşan rutenyum oksit elektrot malzemesindeki yüklerin sadece %10'luk bir kısmı çift tabaka yük oluşumuna katkı sağlamaktadır.

Rutenyum oksitin elektrokimyasal davranışını etkileyen parametreler;

1) Spesifik yüzey alanı; Rutenyum oksit ile sağlanan pseudokapasitans değerinin büyük bir kısmı, yüzey reaksiyonları sonucu oluşmaktadır. Yüzey alanı ne kadar büyük olursa çoklu redoks reaksiyonları da o kadar fazla gerçekleşecek ve daha fazla kapasitans elde edilecektir. Bu yüzden RuO₂'in yüzey alanı artırılarak kapasitans değeri artırılmaktadır. Süperkapasitör uygulamalarında RuO₂ malzemesinin yüzey alanını arttırmak için gözenekli film, nanoçubuk, nanoyaprak ve nanotüp yapıların sentezlenmesi üzerine araştırmalar devam etmektedir (Zhang *et al.* 2010; Patil *et al.* 2011; Kim *et al.* 2014).

2) Rutenyum oksidin su ile bağlanması; Tersinir redoks reaksiyonları, Denklem (9)'da görüldüğü üzere proton/kasyon değişimine ve elektronun hareketine bağlı olmaktadır.

Elektronun, elektrot malzemesi içerisindeki hareketi ise rutenyum oksitinin metalik iletkenliği sayesinde kolaylaşmaktadır. Çünkü sulu elektrot içerisindeki katyonların difüzyonu, alkali ve hidrojen (H^+) iyonlarının, (H_2O) ve (OH^-) arasında atlaması (giriş-çıkış) ile meydana gelmektedir. Yani hidrojen (H^+) iyonları, sulu $RuO_2 \cdot xH_2O$ elektrot içerisinde kristalimsi katı RuO_2 'e göre daha kolay hareket etmektedir. Böylece sulu rutenyum oksit, elektrot tabakası katyonlarının difüzyonunu kolaylaştırmaktadır. Örneğin, paslanmaz çelik altlık malzemesi üzerine anodik depozisyon yöntemi ile sentezlenen amorf RuO_2 ince film, H_2SO_4 elektrolit çözeltisinde $1100 F g^{-1}$ 'lık bir spesifik kapasitans değeri sergilemiştir.



3) $RuO_2 \cdot xH_2O$ kristalinitesi; İyi bir kristal yapıya sahip bu elektrotun içerisindeki protonun (H^+) difüzyon mesafesi kısıtlıdır. Bu nedenle hızlı, sürekli ve tersinir redoks reaksiyonları sadece elektrot malzemenin yüzeyinde meydana gelmektedir. Ancak amorf yapıdaki redoks reaksiyonu, yalnızca elektrot yüzeyinde değil, aynı zamanda elektrot yapının içerisinde de gerçekleşmektedir.

4) $RuO_2 \cdot xH_2O$ boyutu; Küçük boyuttaki parçacıklar, hem difüzyon mesafesini kısaltmakta hem de rutenyum oksit içerisindeki proton hareketliliğini kolaylaştırarak spesifik yüzey alanını artırmaktadır. Böylece daha yüksek kapasitans değeri meydana getiren bu parçacıklar sayesinde daha fazla aktif malzemenin kullanılması verimi de artırmaktadır. Örneğin, redoks reaksiyonlarının parçacık yüzeyinden 2 nm'lik bir difüzyon mesafesinde gerçekleştiği bir durumda; parçacık boyutu 10 nm olanın kapasitans değerine olan katkısı %49 iken parçacık boyutu 3 nm olanın kapasitans değerine olan katkısı % 96 dır.

5) Kullanılan elektrolit; RuO_2 elektrot, bazı elektrolitlerde elektrot tabakasındaki rutenyum miktarına bağlı olmaksızın elektriksel çift tabaka kapasitör gibi davranırken, bazı elektrolitlerde ise rutenyum miktarına bağlı olan pseudokapasitör gibi davranmaktadır. Ayrıca elektrolit konsantrasyonu, RuO_2 elektrotun performansını

etkilemektedir. Bu sebeple elektrolitin iyonik konsantrasyonu, hem elektriksel çift tabaka hem de faradayik reaksiyonlar ile uyumlu olmalıdır.

Diğer bir pseudokapasitör elektrot malzemesi olarak kullanılan Nikel Oksit (NiO) ise; düşük maliyet, yüksek teorik kapasitans (3750 F g^{-1}) ve doğal çevreye verdiği zararın az olması gibi özelliklere sahiptir (Lu *et al.* 2011; Lu *et al.* 2015; Zhang *et al.* 2015b). P-tipi bir yarıiletken olan nikel oksit elektrot malzemesinin dezavantajları ise elektriksel iletkenliğinin ve döngü süresinin düşük olmasıdır. Bu dezavantajlar; genel olarak Şekil 2.10'daki şemada ifade edildiği gibi nikel oksit elektrot malzemesinin hem nanoyapılar hem de uygun malzemeler ile kompozit yapılar şeklinde sentezlenmesi ile giderilmektedir (Nam *et al.* 2008; Wang *et al.* 2010).

AB_2O_4 spinel yapıda kübik sisteme ait bir malzeme olan kobalt oksit (Co_3O_4) de pseudokapasitör elektrot malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bu elektrot malzemesinin teorik kapasitans değeri yaklaşık 3560 F g^{-1} olup, nikel oksit elektrot malzemesinden çok daha iyi bir döngü süresine ve oldukça yüksek korozyon direncine sahiptir (Xia *et al.* 2012). P-tipi bir yarıiletken olan kobalt oksit elektrot malzemesi, düşük elektrik ve iyonik iletkenlik sergilemektedir. Kobalt oksit elektrot malzemesinin nanoyapılar şeklinde sentezlenmiş olan hali, bulk yapıdaki halinden daha fazla döngü süresine sahip olmaktadır.

Son zamanlarda ise MnO_2 , RuO_2 , NiO , Co_3O_4 ve V_2O_5 metal oksitlerin yanı sıra NiFe_2O_4 (Venkatachalam and Jayavel 2015), (Vijayakumar *et al.* 2015), ZnCo_2O_4 (Wu *et al.* 2015), NiCo_2O_4 (Zhu *et al.* 2014; Wang *et al.* 2016) ve MnCo_2O_4 (Sahoo *et al.* 2015; Tholkappian *et al.* 2015) gibi spinel yapıya sahip ikili geçiş metal oksitler de süperkapasitör uygulamaları için elektrot malzemesi olarak sentezlenmektedir. Bu metal oksit gruplarının bazılarında elde edilen elektrot malzemelerine ait redoks reaksiyonları, teorik kapasitans ve iletkenlik değerleri Çizelge 2.3'de verilmektedir.

Çizelge 2.3. Bazı metal oksit elektrot malzemelerinin; redoks reaksiyonları, teorik kapasitans ve iletkenlik değerleri

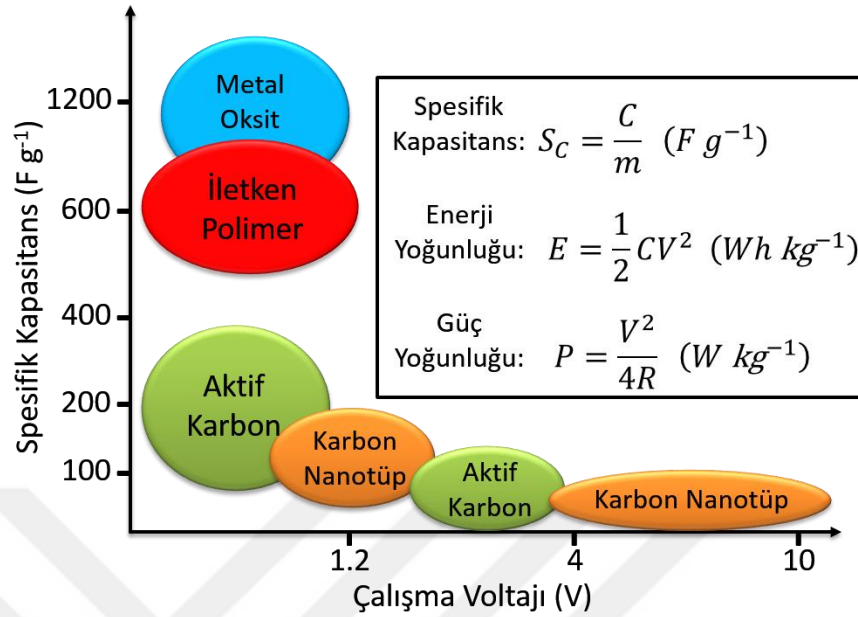
Metal oksit malzeme	Elektrolit	Redoks reaksiyonu	Teorik kapasitans (F g ⁻¹)	İletkenlik (S cm ⁻¹)
MnO₂	Na ₂ SO ₄	$\text{MnO}_2 + \text{M}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{MMnO}_2$ (M = H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺)	1370 (0,9 V) (Toupin <i>et al.</i> 2004)	10 ⁻⁵ - 10 ⁻⁶ (Bélanger <i>et al.</i> 2008)
NiO	KOH, NaOH	$\text{NiO} + \text{OH}^- \rightarrow \text{NiOOH} + \text{e}^-$	2584 (0,5 V) (Kong <i>et al.</i> 2011)	0,01 - 0,02 (Nandy <i>et al.</i> 2009)
Co₃O₄	KOH, NaOH	$\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CoOOH} + \text{e}^-$ $\text{CoOOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CoO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	3560 (0,45 V) (Yang <i>et al.</i> 2013)	10 ⁻⁴ - 10 ⁻² (Hamdani <i>et al.</i> 2010)
V₂O₅	Na ₂ SO ₄ NaCl	$\text{V}_2\text{O}_5 + 4\text{M}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{M}_2\text{V}_2\text{O}_5$ (M=H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺)	2120 (1V) (Zhi <i>et al.</i> 2013)	10 ⁻⁴ - 10 ⁻²
RuO₂.xH₂O	Na ₂ SO ₄ H ₂ SO ₄	$\text{RuO}_2 + x\text{H}^+ + x\text{e}^- \rightarrow \text{RuO}_{2-x}(\text{OH})_x$ (0 < x < 2)	1200-2200 (1,23 V) (Hu <i>et al.</i> 2004)	10 ⁴ polikristal ~1 amorf (Chang and Hu 2006)
MnCo₂O₄	KOH	$\text{MnCo}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{CoOOH} + \text{MnOOH} + \text{e}^-$ $\text{MnOOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$	-	-

2.4.1.c. İletken polimer

Düşük maliyet, yüksek voltajda çalışabilme imkanı, doğal çevreye verdiği zararın az olması ve yüksek kapasite/gözeneklilik/tersinirlik gibi özelliklere sahip olan iletken polimerler, süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanılmaktadır (Villers *et al.* 2003; Patra and Munichandraiah 2007; Gobal and Faraji 2013; Zhou *et al.* 2014; Shown *et al.* 2015; Qu *et al.* 2016).

İletken polimer malzemeler, pseudokapasitördeki redoks reaksiyonlarına benzer şekilde kapasitans özellikler göstermektedir. Redoks reaksiyonlarındaki oksidasyon durumlarında iyonlar iletken polimerin içerisine doğru hareket ederken yine bu reaksiyonlardaki indirgenme durumlarında ise iyonlar, iletken polimerden elektrolite doğru hareket ederler. Bu redoks reaksiyonları, iletken polimerin sadece yüzeyinde değil tamamında meydana gelmektedir (Sharma and Bhatti 2010). Şarj-deşarj işlemlerinde ortaya çıkan bu tür reaksiyonlar, faz değişimi gibi yapısal değişimler içermediğinden elde edilen kapasitans oldukça tersinir bir özellik sergilemektedir (Conway 1999).

Kısacası, elektrot malzemelerinin türlerine göre üç ana grupta sınıflandırılan karbon, metal oksit/hidroksit ve iletken polimer süperkapasitörlerin, spesifik kapasitans ve çalışma voltajı değerlerine göre karşılaştırılması Şekil 2.13.'de yer alan grafikte gösterilmektedir (Zheng *et al.* 2012). Bu grafikte görüldüğü üzere aktif karbon ve karbon nanotüplerin çalışma voltajı aralığı oldukça geniş olmakla birlikte spesifik kapasitans değerleri yaklaşık olarak $100 - 350 \text{ F g}^{-1}$ aralığında değişmektedir. Yine bu grafikte metal oksit/hidroksit ve iletken polimerin aynı çalışma voltajında farklı spesifik kapasitans değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Metal oksit/hidroksitin spesifik kapasitans değeri yaklaşık olarak $800 - 1500 \text{ F g}^{-1}$ aralığında değişirken, iletken polimerin spesifik kapasitans değeri yaklaşık olarak $500 - 800 \text{ F g}^{-1}$ aralığında değişmektedir.



Şekil 2.13. Süperkapasitör elektrot malzemelerinin spesifik kapasitansı ve çalışma voltajı

2.4.2. Ayırıcı Malzeme (Separator)

Ayırıcı malzeme, pozitif ve negatif elektrotlar arasındaki elektron transferi ile birlikte fiziksel teması da önlemek amacıyla kullanılmaktadır. Bu malzemeler;

- iyi bir elektriksel yalıtkanlığa sahip olmalı,
- elektrolit içerisindeki iyon transferi esnasında minimum direnç göstermeli,
- elektrolit içerisinde yüksek kimyasal kararlılık sergilemeli,
- elektrokimyasal hücre içerisinde, mekanik zorlanmalara karşı iyi bir mukavemet gösterebilmelidir.

Bu özellikleri bir arada bulunduran ayırıcı malzemeler, ince yapıda olmakla birlikte ya oldukça gözenekli filmlerden ya da membranlardan yapılmaktadır. Ayırıcı malzeme olarak genellikle selüloz, polimer membran ve camsı fiberler kullanılmaktadır. Esasen bu malzemeler, hücrenin çalışma voltajına ve elektrotun yapısına bağlı olarak seçilmektedir. Günümüzde en yaygın kullanılan ayırıcı malzemeler ise Nafion 115 ve Celgard 3501'dir (Zhong *et al.* 2015).

2.4.3. Elektrolit

Elektrolit, bir çözücü içerisinde pozitif katyon ve negatif anyonların çözünmesi sonucu oluşan kimyasallardan meydana gelmektedir. Elektrolit tuzları ve çözücüler, iyonik iletkenliği sağlamanın yanı sıra hücre içerisinde yer alan her bir elektrottaki yük dengesini de kolaylaştırmaktadır. Elektrolit, kapasitörün karakterini belirlemektedir. Bir süperkapasitörün performansı, yalnızca kullanılan elektrot malzemesine değil kullanılan elektrolite de büyük ölçüde bağlı olmaktadır. Çünkü çalışma voltajı, sıcaklık aralığı, eşdeğer seri direnç ve kapasitans gibi özellikler kullanılan elektrolite göre değişmektedir. İdeal elektrolitin;

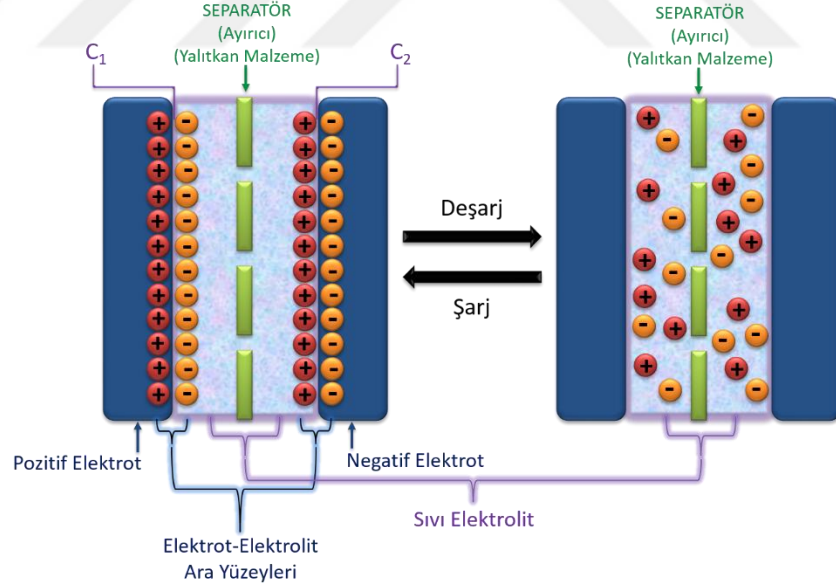
- çalışma voltajı aralığı geniş olmalı,
- elektrokimyasal kararlılığı mükemmel olmalı,
- iletkenliği yüksek olmalı,
- iyonik konsantrasyonu yüksek olmalı,
- çözünen iyonlarının çapı küçük olmalı,
- viskozitesi düşük olmalı,
- doğal çevreye zararı daha az olmalı,
- maliyeti düşük olmalı,
- saflık derecesi yüksek olmakla birlikte kolayca erşilebilir olmalıdır (Yan *et al.* 2014).

NaOH, KOH veya H_2SO_4 gibi sulu elektrolitler yüksek iyonik iletkenlik göstermektedir. Ancak, bu elektrolitlerin kullanıldığı süperkapasitörler maksimum $\sim 1,2$ V değerinde çalışabilmektedir. Daha yüksek çalışma voltajı değerlerinde (3,5 - 4V) çalışabilmek içinse organik elektrolitler (asetonitril, propilen karbonat, tetrahidrofuran, dietil karbonat vs.) kullanılmaktadır (Yu *et al.* 2013b). Çizelge 2.4'de görüldüğü üzere, sulu elektrolitler direnç, iyonik iletkenlik, kapasitans ve iyon boyutu yönünden organik elektrolitlere göre daha avantajlıdır. Bu durum, sulu elektrolitlerin günümüzdeki süperkapasitör uygulamalarında daha çok tercih edilmesine neden olmaktadır.

Çizelge 2.4. Sulu ve organik elektrolitlerin genel özellikleri (Ho *et al.* 2014)

	Sulu Elektrolit	Organik Elektrolit
	KOH H ₂ SO ₄ NaOH	Propilen karbonat Asetonitril Dietil karbonat
Direnç	Düşük (1-2 Ω)	Yüksek (20-60 Ω)
Çalışma voltajı	~1,2	2,5 V (maksimum 3,5 V 'a kadar)
İyonik iletkenlik	1 S cm ⁻¹	0,01-0,05 S cm ⁻¹
Kapasitans	Yüksek	Düşük
İyon boyutu	5-10 Å	15-20 Å

Şekil 2.14'de pozitif elektrot, negatif elektrot, ayırıcı (separator) malzeme ve sıvı elektrolitten meydana gelen bir süperkapasitör yapı gösterilmektedir. Bu yapıda görüldüğü üzere iyonların dağılımına bağlı pozisyonlar, süperkapasitörün şarj-deşarj durumlarını belirlemektedir.



Şekil 2.14. Süperkapasitördeki şarj-deşarj durumu

Şimdiye kadar yapılan çalışmalardan genel anlamda elde edilen sonuçlar aşağıdaki şekilde özetlenecek olursa;

- Karbon temelli elektrot malzemelerinin spesifik kapasitans değerinin artması, birim hacimlerinde daha fazla malzeme bulundurabilen oldukça yüksek etkin yüzey alanına sahip yeni karbon malzemelerin geliştirilmesiyle sağlanabilmektedir (Gogotsi and Simon 2011).
- Yüksek spesifik kapasitans değerine sahip metal oksit/hidroksit ve iletken polimer gibi pseudokapasitif elektrot malzemeleri kullanılarak performans düzeyi yüksek pseudokapasitörler retilenmektedir (Augustyn *et al.* 2014).
- Elektrot-elektrolit ara yüzeyindeki elektron-iyon transferi için iyonik boyutları nanometre lęine yakın ya da nanometre lęinin altında olan yeni elektrolitlerin geliştirilmesi sayesinde hücrelerin çalışma voltajlarının aralığı artırılabilir.
- Hibrit (veya asimetrik) kapasitörler gibi özel yapılar veya yeni tasarımlar araştırılmaktadır.
- İyonik iletkenliği yüksek olmakla beraber elektronik iletkenliği düşük olan ayırıcı (separator) malzemelerin geliştirilmesine önem verilmektedir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Deneylerde Kullanılan Materyaller

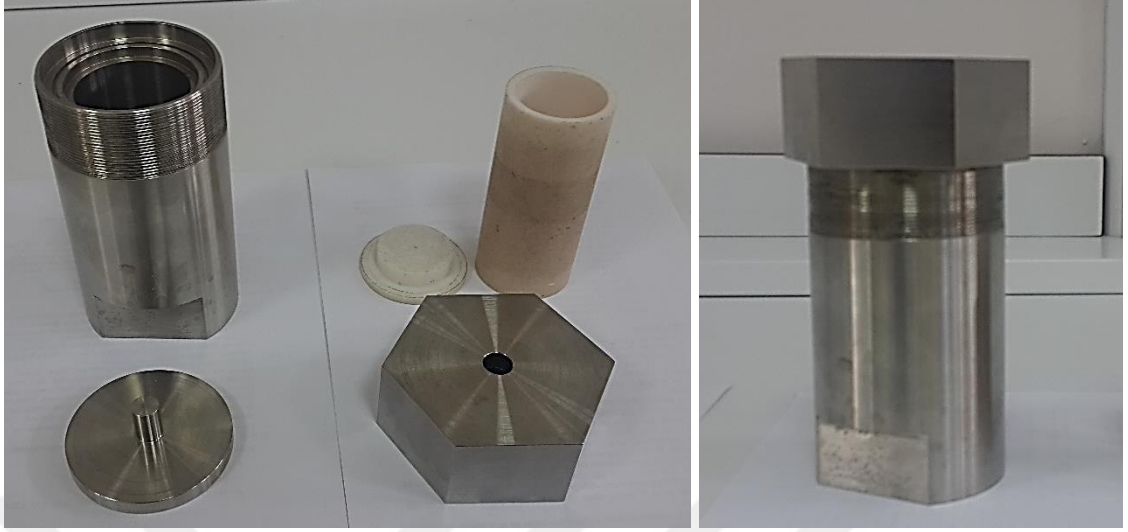
Bu çalışmada kullanılan bütün kimyasallar, herhangi bir saflaştırma yapılmadan, ticari kuruluşlardan (Alfa Aesar, Sigma-Aldrich, Merck) satın alındığı gibi kullanılmıştır. Kullanılan kimyasal materyaller Çizelge 3.1'de verilmektedir.

Çizelge 3.1. Deneylerde kullanılan malzemeler ve kullanım yerleri

Materyal		Kullanım Yerleri
Süngerimsi nikel	Ni	Altlık malzemesi (akım toplayıcı)
Hidroklorik asit	HCl	Altlık malzemesi temizleme işleminde
Etanol	C ₂ H ₆ O	Altlık malzemesi temizleme işleminde
Potasyum permanganat	KMnO ₄	MnO ₂ malzemesinin sentezlenme işleminde
Kobalt nitrat heksahidrat	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Co ₃ O ₄ malzemesinin sentezlenme işleminde
Mangan nitrat heksahidrat	Mn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	MnCo ₂ O ₄ malzemesinin sentezlenme işleminde
Amonyum Florür	NH ₄ F	Altlık malzemesi yüzeyinin aktivitesinin artırılması amacıyla
Üre	CO(NH ₂) ₂	Altlık malzemesi yüzeyinin aktivitesinin artırılması amacıyla
Alümina bot	Al ₂ O ₃	Numuneleri tavalama işleminde
Potasyum hidroksit	KOH	Elektrokimyasal ölçüm işleminde elektrolit olarak kullanılmıştır
Civa/Civa klorür (Kalomel elektrot)	Hg/HgCl	Elektrokimyasal ölçüm işleminde referans elektrot olarak kullanılmıştır
Platin	Pt	Elektrokimyasal ölçüm işleminde karşıt elektrot olarak kullanılmıştır

3.2. Reaktör sistemi

MnO₂, Co₃O₄ ve MnCo₂O₄ nanoyapıların hidrotermal sentezi için kullanılan reaktör sistemi Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Deneylerde kullanılan reaktör, paslanmaz çelikten yapılmış ve içerisinde teflondan imal edilmiş 120 ml hacminde kapalı bir hücreden oluşmaktadır.



Şekil 3.1. Teflon malzeme ile birlikte paslanmaz çelik reaktörün gösterimi

3.3. Elektrot Materyallerinin Sentezlenmesinde Yapılan Ön Hazırlık İşlemleri

Numunelerin adlandırılması, gerçekleştirilmiş üç grup çalışmaya göre kodlandırılarak yapılmıştır. Böylece numuneler, birinci grup çalışma için 1A, 1B, ikinci grup çalışma için 2A, 2B, 2C, 2D, 2E, 2F, 2G ve üçüncü grup çalışma için 3A, 3B, 3C, 3D olacak şekilde adlandırılmıştır.

Yapılan tüm deneylerde Çizelge 3.1'de belirtildiği üzere altlık malzemesi olarak süngerimsi nikel kullanılmıştır. Süngerimsi nikel altlıklar (5 cm x 1 cm) boyutunda kesilmiştir. Kesme işlemlerinden sonra altlık yüzeylerinde yer alan oksit tabakanın kaldırılması amacıyla bu altlıklar, cam beherler içerisinde sırasıyla 15 dk 3M hidroklorik asit (HCl), 15 dk ultra saf su ve 15 dk etanol işlem basamaklarından geçirilmek üzere ultrasonik banyo cihazına konulmuştur. Bu işlemler sonrasında altlıklar 80 °C'de etüv içerisinde 6 saat süreyle kurutulmuştur. Ayrıca bu numuneler deney öncesi ve sonrasında hassas terazide (0,0001 g) dikkatli bir şekilde tartılıp kütle artış değerleri Çizelge (3.2-3.6)'da ifade edilmiştir.

3.3.1. MnO₂ Elektrot Malzemelerinin Sentezlenmesi

Birinci grup çalışmada, 40 ml ultra saf su içerisine (Çizelge 3.2'de) 1A için 0,2 mmol KMnO₄ ve 0,2 mmol NH₄F, 1B için 0,2 mmol KMnO₄ ve 0,5 mmol CO(NH₂)₂'nin koyulmasıyla oluşturulan elektrot malzemesi çözeltileri, birer saat süreyle manyetik karıştırıcıda karıştırılarak hazırlanmıştır. Süngerimsi nikel altlık malzemeleri ve hazırlanan bu çözeltiler reaktörlerin teflon kapları içerisine koyulmuştur. Ağızları sıkıca kapatılan reaktörler, 16 saat süresince 120°C'ye ayarlanmış olan etüvde tutulmuştur. İşlem sonunda reaktörler kendiliğinden oda sıcaklığına kadar soğumaya bırakılmıştır. Sonrasında reaktörlerden çıkartılan numuneler, ultrasonik banyo cihazında sırasıyla 20 dk ultra saf su ve 20 dk ethanol işlem basamaklarından geçirilip 80 °C'ye ayarlanmış olan etüvde 6 saat süresince kurutulmuştur. Kurutma işlemleri tamamlanan bu numuneler, bir alümina bot içerisinde atmosferik ortamda 250°C'ye ayarlanmış olan tüp fırında 3 saat süreyle tavlama işlemi öncesinde ve sonrasında numunelerdeki renk değişimi Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Birinci grup çalışmada sentezlenen numunelerin gösterimi

Çizelge 3.2. Birinci grup çalışmaya ait deney parametreleri

Numune Adı	KMnO ₄ (mmol)	CO(NH ₂) ₂ (mmol)	NH ₄ F (mmol)	Süre (Saat)	Sıcaklık (C°)	Kütle Artışı (mg)
1A	0,2	yok	0,2	16	120	9
1B	0,2	0,5	yok	16	120	8

3.3.2. Co₃O₄ Elektrot Malzemelerinin Sentezlenmesi

İkinci grup çalışmada, 40 ml ultra saf su içerisine (Çizelge 3.3'de) 2A için 1 mmol Co(NO₃)₂.6H₂O, 2B için 1 mmol Co(NO₃)₂.6H₂O, 2 mmol CO(NH₂)₂ ve 2 mmol NH₄F, 2C için 1 mmol Co(NO₃)₂.6H₂O, 2 mmol CO(NH₂)₂ ve 2 mmol NH₄F'nin koyulmasıyla oluşturulan elektrot malzemesi çözeltileri birer saat süreyle manyetik karıştırıcıda karıştırılarak hazırlanmıştır. Süngerimsi nikel altlık malzemeleri ve hazırlanan bu çözeltiler reaktörlerin teflon kapları içerisine koyulmuştur. Ağzıları sıkıca kapatılan reaktörlerden, 2A 12 saat, 2B 6 saat ve 2C 9 saat süresince 120°C'ye ayarlanmış olan etüvde tutulmuştur.

Çizelge 3.3. İkinci grup (2A, 2B, 2C) çalışmaya ait deney parametreleri

Numune Adı	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O (mmol)	CO(NH ₂) ₂ (mmol)	NH ₄ F (mmol)	Süre (Saat)	Sıcaklık (C°)	Kütle Artışı (mg)
2A	1	yok	yok	12	120	6
2B	1	2	2	6	120	5,2
2C	1	2	2	9	120	4,8

Benzer şekilde 40 ml ultra saf su içerisine (Çizelge 3.4'de) 2D için 2 mmol Co(NO₃)₂.6H₂O, 4 mmol CO(NH₂)₂ ve 4 mmol NH₄F, 2E için 2 mmol Co(NO₃)₂.6H₂O, 4 mmol CO(NH₂)₂ ve 4 mmol NH₄F'nin koyulmasıyla oluşturulan elektrot malzemesi çözeltileri birer saat süreyle manyetik karıştırıcıda karıştırılarak hazırlanmıştır. Süngerimsi nikel altlık malzemeleri ve hazırlanan bu çözeltiler reaktörlerin teflon kapları içerisine koyulmuştur. Ağzıları sıkıca kapatılan reaktörlerden, 2D 6 saat ve 2E 9 saat süresince 120°C'ye ayarlanmış olan etüvde tutulmuştur.

Çizelge 3.4. İkinci grup (2D, 2E) çalışmaya ait deney parametreleri

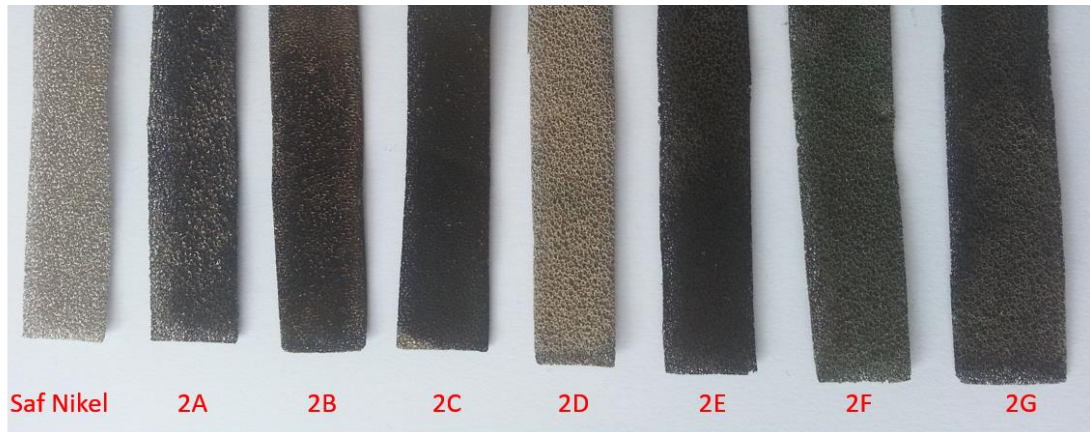
Numune Adı	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O (mmol)	CO(NH ₂) ₂ (mmol)	NH ₄ F (mmol)	Süre (Saat)	Sıcaklık (C°)	Kütle Artışı (mg)
2D	2	4	4	6	120	10
2E	2	4	4	9	120	12

Yine benzer şekilde 40 ml ultra saf su içerisinde (Çizelge 3.5'de) 2F için 2 mmol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 8 mmol $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ve 8 mmol NH_4F , 2G için 2 mmol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 8 mmol $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ve 8 mmol NH_4F 'nin koyulmasıyla oluşturulan elektrot malzemesi çözeltileri, birer saat süreyle manyetik karıştırıcıda karıştırılarak hazırlanmıştır. Süngerimsi nikel altlık malzemeleri ve hazırlanan bu çözeltiler reaktörlerin teflon kapları içerisinde koyulmuştur. Ağızları sıkıca kapatılan reaktörlerden, 2F 9 saat süresince 100°C 'ye ayarlanmış olan etüvde tutulurken 2G 9 saat süresince 150°C 'ye ayarlanmış olan etüvde tutulmuştur.

Çizelge 3.5. İkinci grup (2F, 2G) çalışmaya ait deney parametreleri

Numune Adı	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (mmol)	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (mmol)	NH_4F (mmol)	Süre (Saat)	Sıcaklık ($^\circ\text{C}$)	Kütle Artışı (mg)
2F	2	8	8	9	100	9,5
2G	2	8	8	9	150	12

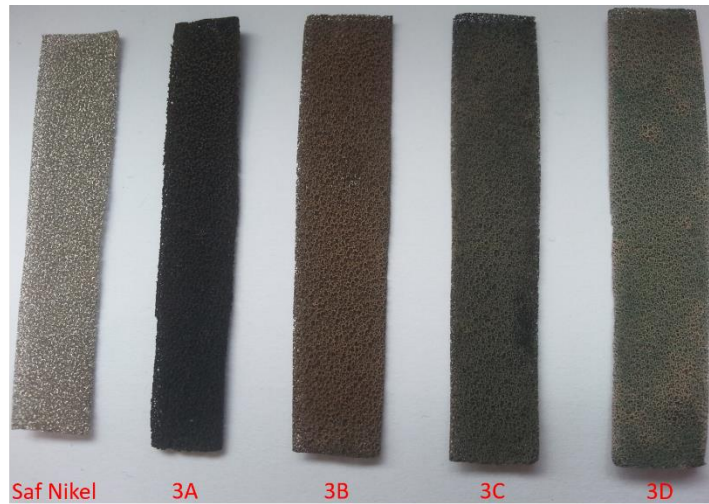
Yapılan tüm deneylerin sonunda reaktörler kendiliğinden oda sıcaklığına kadar soğumaya bırakılmıştır. Sonrasında reaktörlerden çıkartılan numuneler, ultrasonik banyo cihazında sırasıyla 20 dk ultra saf su ve 20 dk etanol işlem basamaklarından geçirilip 80°C 'ye ayarlanmış olan etüvde 6 saat süresince kurutulmuştur. Kurutma işlemleri tamamlanan bu numuneler, bir alümina bot içerisinde atmosferik ortamda 250°C 'ye ayarlanmış olan tüp fırında 3 saat süreyle tavlansmıştır. Tavlama işlemi öncesinde ve sonrasında numunelerdeki renk değişimi Şekil 3.3'de gösterilmiştir.



Şekil 3.3. İkinci grup çalışmada sentezlenen numunelerin gösterimi

3.3.3. MnCo₂O₄ Elektrot Malzemelerinin Sentezlenmesi

Üçüncü grup çalışmada, 40 ml ultra saf su içerisine (Çizelge 3.6'da) 3A için 1 mmol Mn(NO₃)₂.6H₂O, 2 mmol Co(NO₃)₂.6H₂O, 2mmol CO(NH₂)₂ ve 2 mmol NH₄F, 3B için 2 mmol Mn(NO₃)₂.6H₂O, 2 mmol Co(NO₃)₂.6H₂O, 2mmol CO(NH₂)₂ ve 2 mmol NH₄F, 3C için 0,5 mmol Mn(NO₃)₂.6H₂O, 2 mmol Co(NO₃)₂.6H₂O, 2mmol CO(NH₂)₂ ve 2 mmol NH₄F, 3D için 0,5 mmol Mn(NO₃)₂.6H₂O, 2 mmol Co(NO₃)₂.6H₂O, 8mmol CO(NH₂)₂ ve 8 mmol NH₄F 'nin koyulmasıyla oluşturulan elektrot malzemesi çözeltileri, birer saat süreyle manyetik karıştırıcıda karıştırılarak hazırlanmıştır. Süngerimsi nikel altlık malzemeleri ve hazırlanan bu çözeltiler, reaktörlerin teflon kapları içerisine koyulmuştur. Ağızları sıkıca kapatılan reaktörlerden, 3A, 3B ve 3C 12 saat 3D ise 6 saat süresince 120°C'ye ayarlanmış olan etüvde tutulmuştur. Yapılan tüm deneylerin sonunda reaktörler kendiliğinden oda sıcaklığına kadar soğumaya bırakılmıştır. Sonrasında reaktörlerden çıkartılan numuneler, ultrasonik banyo cihazında sırasıyla 20 dk ultra saf su ve 20 dk ethanol işlem basamaklarından geçirilip 80 °C'ye ayarlanmış olan etüvde 6 saat süresince kurutulmuştur. Kurutma işlemleri tamamlanan bu numuneler, bir alümina bot içerisinde atmosferik ortamda 250°C'ye ayarlanmış olan tüp fırında 3 saat süreyle tavlannmıştır. Tavlama işlemi öncesinde ve sonrasında numunelerdeki renk değişimi Şekil 3.4'de gösterilmiştir.

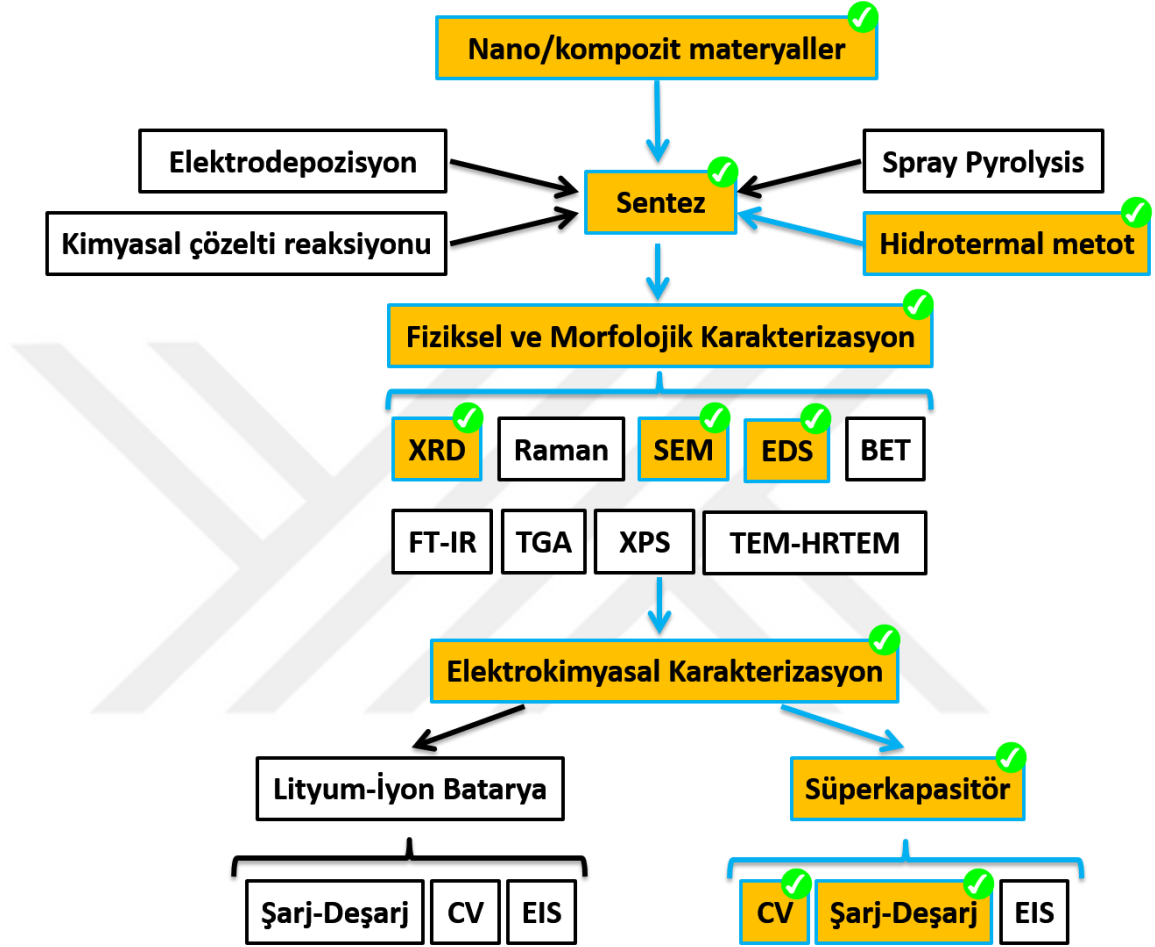


Şekil 3.4. Üçüncü grup çalışmada sentezlenen numunelerin gösterimi

Çizelge 3.6. Üçüncü grup çalışmaya ait deney parametreleri

Numune Adı	Mn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O (mmol)	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O (mmol)	CO(NH ₂) ₂ (mmol)	NH ₄ F (mmol)	Süre (Saat)	Sıcaklık (C°)	Kütle Artışı (mg)
3A	1	2	2	2	12	120	24
3B	2	2	2	2	12	120	22
3C	0,5	2	2	2	12	120	18
3D	0,5	2	8	8	6	120	18

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA



Şekil 4.1. Elektrot malzemelerinin kimyasal yöntemler ile üretimi ve bu malzemelerin fiziksel, morfolojik ve elektrokimyasal karakterizasyonları

Genel anlamda batarya ve süperkapasitör elektrot malzemeler, nano/kompozit materyallerin bilinen kimyasal yöntemlerle sentezlenmesinden elde edilmektedir. Bu yöntemler, Şekil 4.1'de gösterildiği gibi elektrodpozisyon (Cross *et al.* 2011; Yang *et al.* 2014; Sahoo *et al.* 2015), kimyasal çözelti reaksiyonu (Patil *et al.* 2009; Alhebshi *et al.* 2013), spray pyrolysis (Yadav 2016) ve hidrotermal metottur (Yu *et al.* 2014; Cao *et al.* 2015; Khaleed *et al.* 2016). Sentezlenen elektrot malzemelerinin hangi tür fiziksel, morfolojik ve elektrokimyasal karakterizasyonlarının gerçekleştirilebildiği de

Şekil 4.1'de ifade edilmiştir. Ayrıca bu tez çalışması, Şekil 4.1'deki şemada belirtilen metot ve karakterizasyonlar aracılığı ile oluşturulmuştur.

Herbir çalışmadan elde edilen elektrot malzemelerinin kristal yapı ve morfolojileri, x-ışını kırınımı, taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi ile tanımlanırken, elektrokimyasal (döngüsel voltametri ve galvonastatik şark-deşarj) ölçümleri ise Şekil 4.2'de gösterilen üç elektrotlu test hücresinin kullanıldığı potansiyostat cihazı ile yapılmıştır (Çizelge 4.1). Bu cihazda karşıt elektrot olarak 5 cm x 1 cm 'lik Platin levha, referans elektrot olarak Hg / HgCl ve çalışma elektrotu olarak da sentezlenmiş olan numuneler kullanılırken bütün ölçümler 1 M'lık KOH elektrolit çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.1. Analiz cihazları ve kullanım gerekçeleri

Cihaz-Model	Gerekçesi
Taramalı elektron mikroskobu (SEM)-FEI Quanta 450 FEG	Yüzey morfolojisi analizi
Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDS)-(EDAX)	Elemental analiz
X-ışını kırınımı (XRD)-PANalytical/Empyrean	Kristal yapı tayini
Potansiyostat-Gamry Reference 3000	Kapasitans ölçümü



Şekil 4.2. (a) Gamry Reference 3000 potansiyostat cihazı ve (b) üç elektrotlu test hücresi

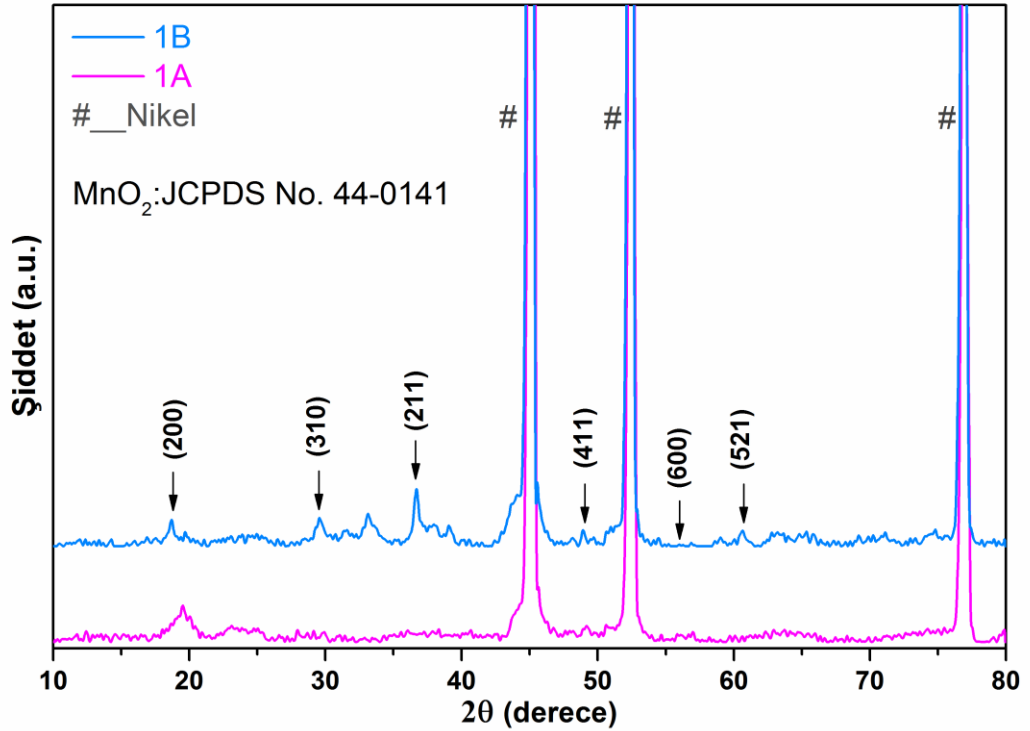
Tüm numunelerin x-ışını kırınım ölçümleri 10° - 80° (2θ) aralığında alınmıştır. Burada, MnO_2 , Co_3O_4 ve MnCo_2O_4 nanoyapıların kristal düzlemlerine ait başlıca kırınım

piklerinin şiddet dağılımları sırasıyla JCPDS 44-0141, JCPDS 42-1467 ve JCPDS 23-1237 kart no'ya göre belirlenmiştir.

Tüm numunelerden alınan taramalı elektron mikroskobu görüntüleri, sentezlenmiş olan nanoyapıların altlık malzemeleri üzerinde oldukça yoğun bir dağılıma sahip olduğunu göstermektedir. Ancak nanoyapıların herbiri morfoloji bakımından birbirinden oldukça farklıdır. Bu farklılığın nedeni, yapılan çalışmalardaki molarite, süre, sıcaklık ve katalizör (üre ve amonyum florür) gibi değişken parametrelerdir.

4.1. Birinci Grup Çalışmaya (MnO_2) Ait Kristal Yapı, Morfoloji ve Elektrokimyasal Ölçüm Sonuçları

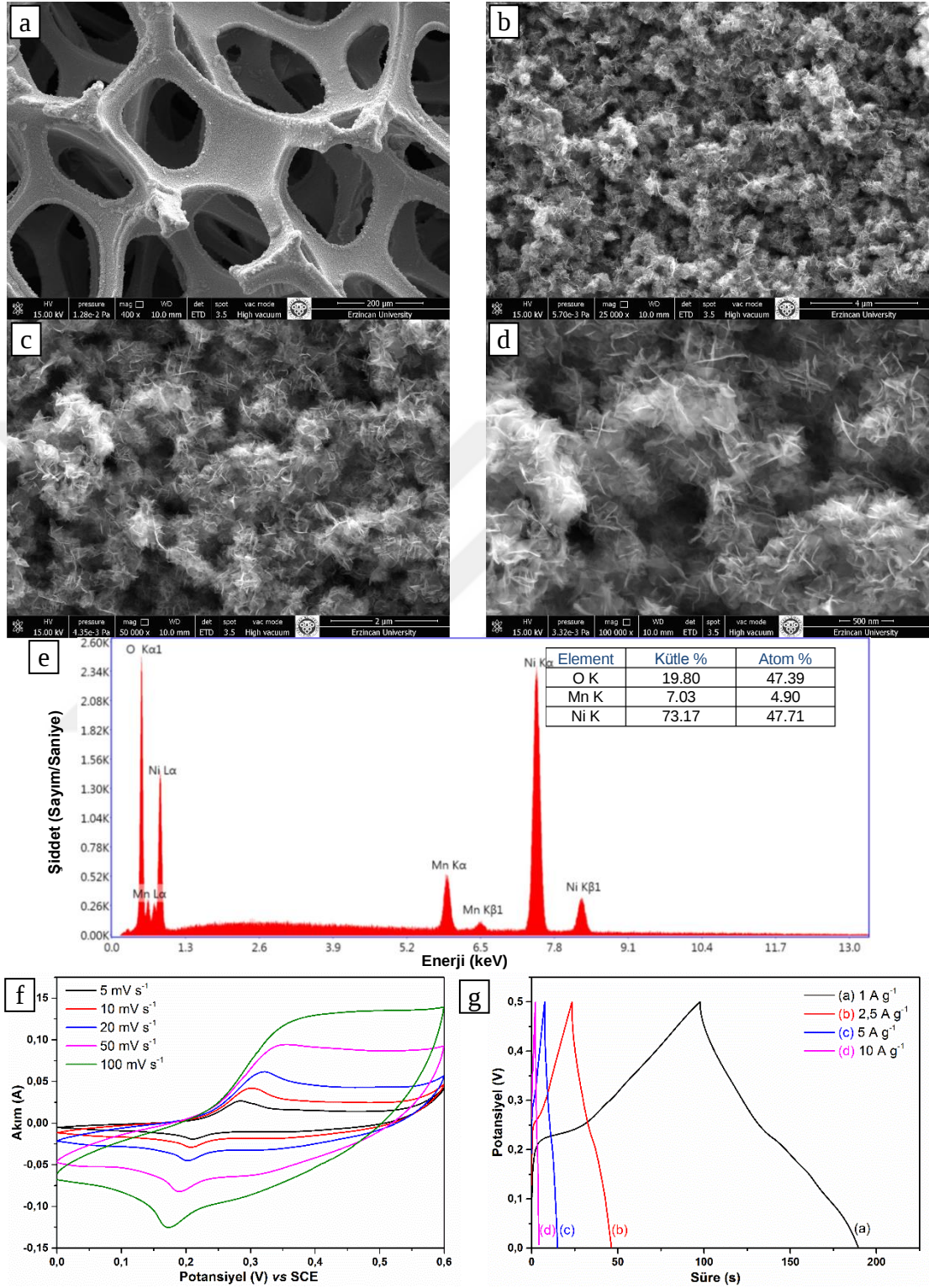
İki adet numunenin yer aldığı bu çalışmada (1A ve 1B) numunelerin x-ışını kırınım desenleri Şekil 4.3'de verilmektedir. Burada, $\alpha\text{-MnO}_2$ kristal yapısının (200), (310), (211), (411), (600) ve (521) kristal düzlemlerine ait başlıca kırınım piklerinin şiddet dağılımları gözlemlenmektedir.



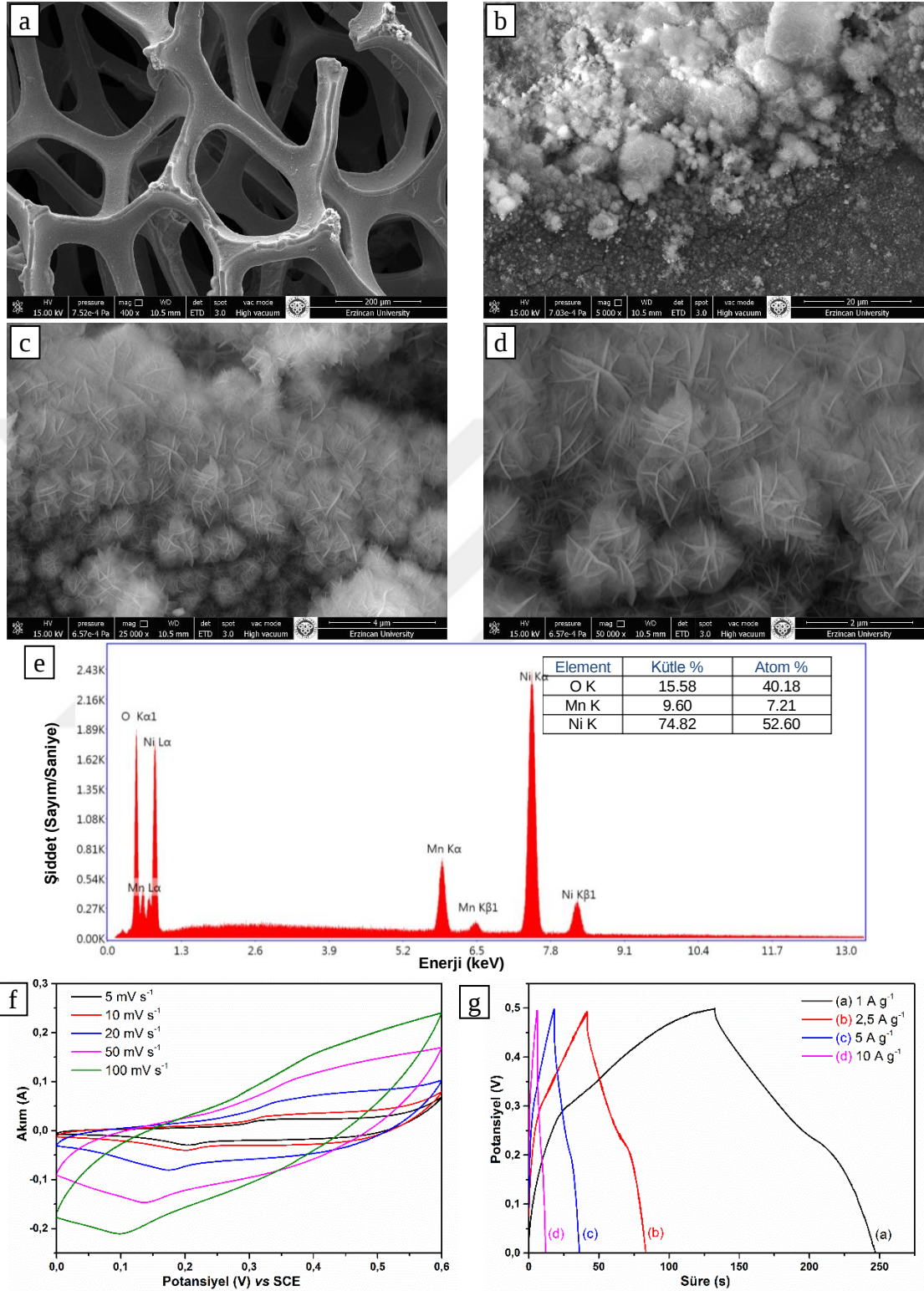
Şekil 4.3. 1A ve 1B numunelerinin XRD kırınım desenleri

1A ve 1B numunelerinin; MnO₂ nanoyaprak morfolojilerinin elde edildiği SEM görüntüleri, kompozisyonlarının belirlendiği EDS analizleri, CV ve GCD yöntemleri ile tespit edilen elektrokimyasal ölçüm sonuçları sırasıyla Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'de verilmektedir.

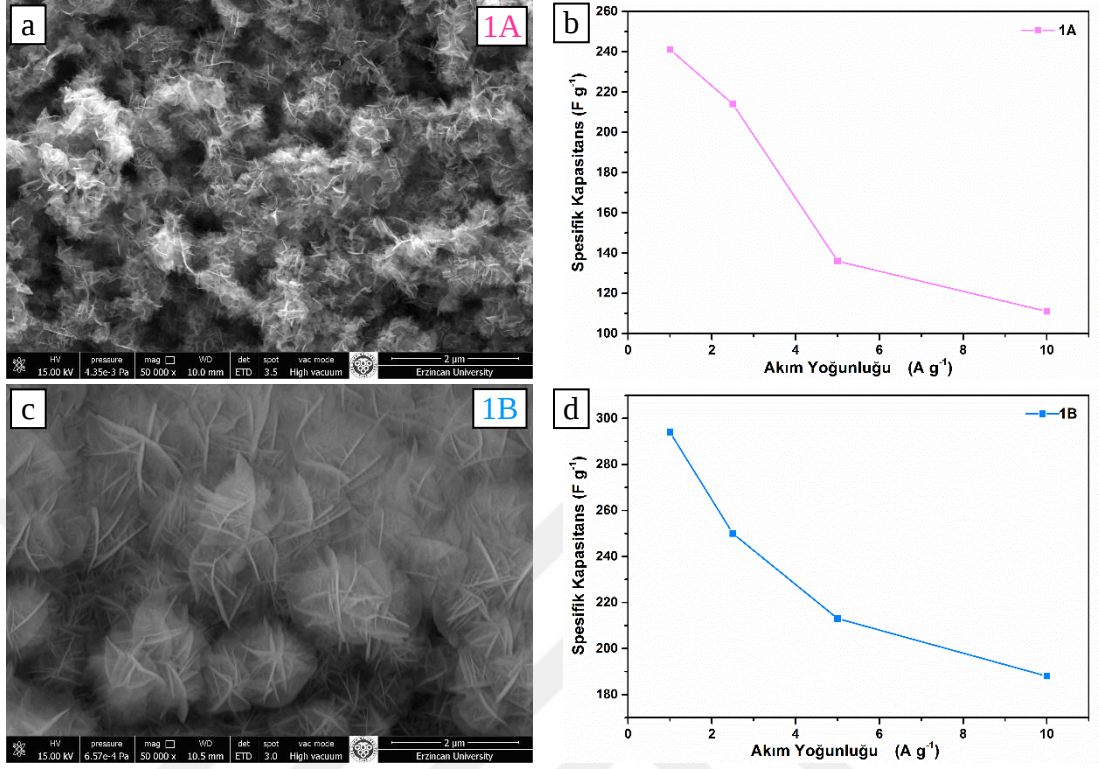




Şekil 4.4. 1A numunesi için; (a-d) MnO₂ nanoyaprakların SEM görüntüleri (e) Elementlerin kütlece ve atomik konsantrasyonlarını ifade eden EDS analizi (f) 0-0,6 V potansiyel aralığında 5, 10, 20, 50, 100 mV s⁻¹ tarama hızlarındaki CV eğrisi (g) 0-0,5 V potansiyel aralığında 1, 2.5, 5, 10 A g⁻¹ akım yoğunluklarındaki GCD eğrisi



Şekil 4.5. 1B numunesi için; (a-d) MnO₂ nanoyaprakların SEM görüntüleri (e) Elementlerin kütlece ve atomik konsantrasyonlarını ifade eden EDS analizi (f) 0-0,6 V potansiyel aralığında 5, 10, 20, 50, 100 mV s⁻¹ tarama hızlarındaki CV eğrisi (g) 0-0,5 V potansiyel aralığında 1, 2,5, 5, 10 A g⁻¹ akım yoğunluklarındaki GCD eğrisi



Şekil 4.6. 1A ve 1B numunelerinin aynı büyütmedeki SEM görüntüleri ile 1, 2.5, 5, 10 A g⁻¹ akım yoğunluklarındaki kapasitans değerleri

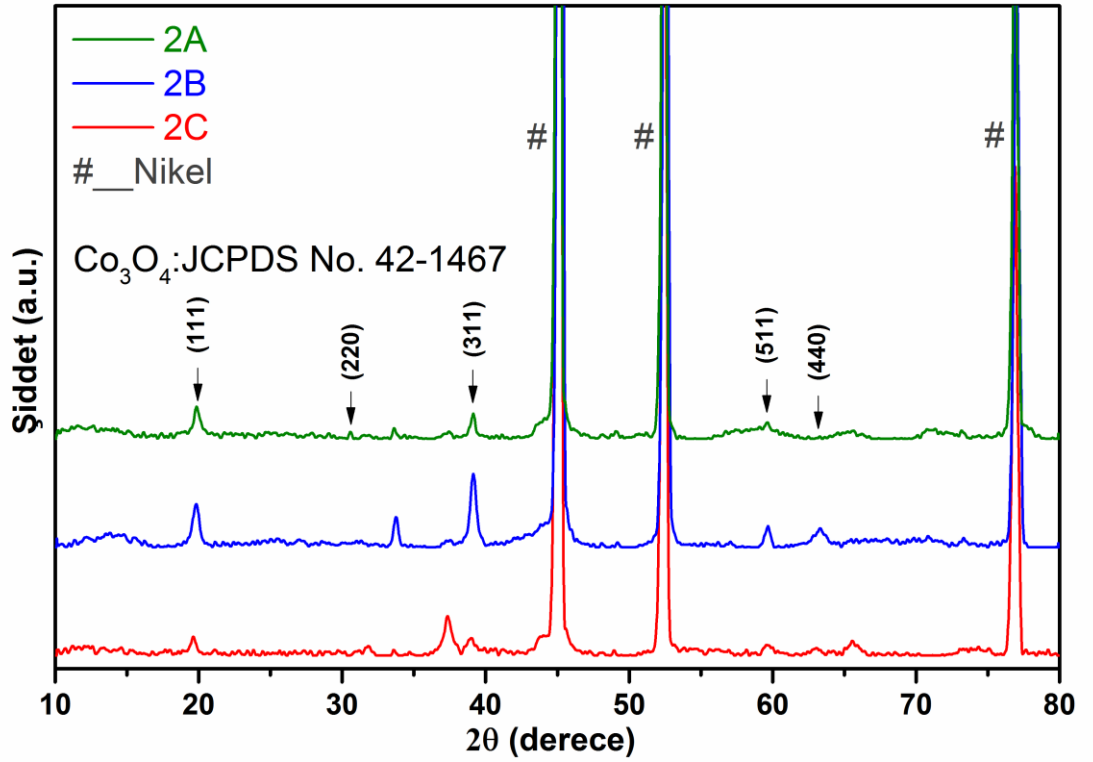
Şekil 4.6 (a) ve (c)'de yer alan aynı büyütmedeki SEM görüntülerinde, oldukça yoğun bir şekilde büyüyen MnO₂ nanoyaprakların 1A numunesine göre 1B numunesinde daha geniş bir yüzey alanına sahip olduğu görülmektedir. Bu durum, Şekil 4.6 (b) ve (d)'de verilen farklı akım yoğunluklarındaki kapasitans değerlerini etkilemektedir. Bu kapasitans değerlerine ait sayısal ifadeler ise Çizelge 4.2'de verilmektedir.

Çizelge 4.2. 1A ve 1B numunelerinin farklı akım yoğunluğundaki spesifik kapasitansları

Akım Yoğunluğu (A g ⁻¹)	Spesifik Kapasitans (F g ⁻¹)	
	1A	1B
1	241	294
2,5	214	283
5	136	250
10	111	195

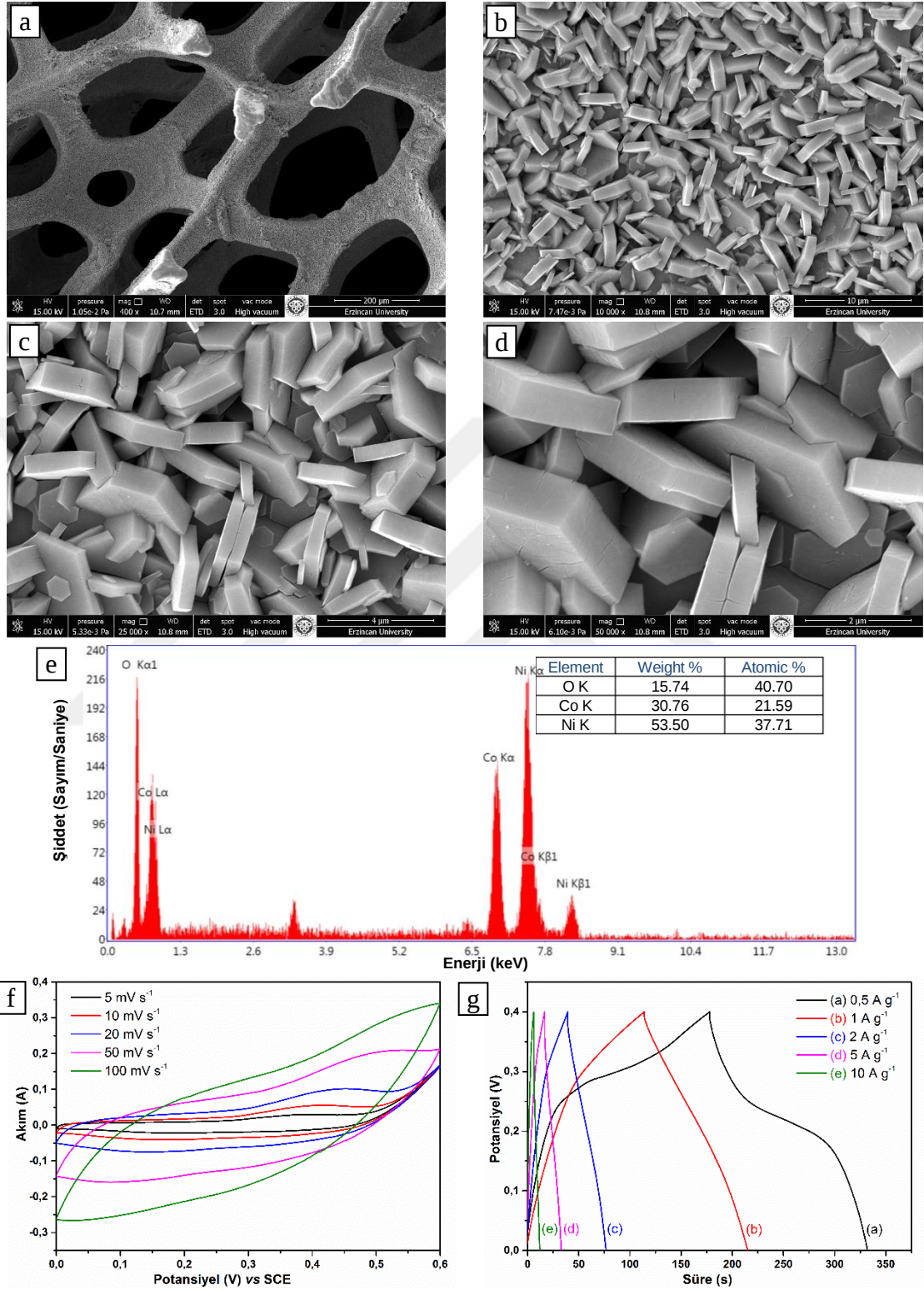
4.2. İkinci Grup Çalışmaya (Co_3O_4) Ait Kristal Yapı, Morfoloji ve Elektrokimyasal Ölçüm Sonuçları

Bu çalışmada yer alan numuneler üçerli ve ikişerli gruplar halinde sınıflandırılmıştır. İlk olarak üçerli şekilde sınıflandırılmış olan 2A, 2B ve 2C numunelerinin x-ışını kırınım desenlerinin verildiği Şekil 4.7'de, Co_3O_4 kristal yapısının (111), (220), (311), (511) ve (440) kristal düzlemlerine ait başlıca kırınım piklerinin şiddet dağılımları gözlemlenmektedir.

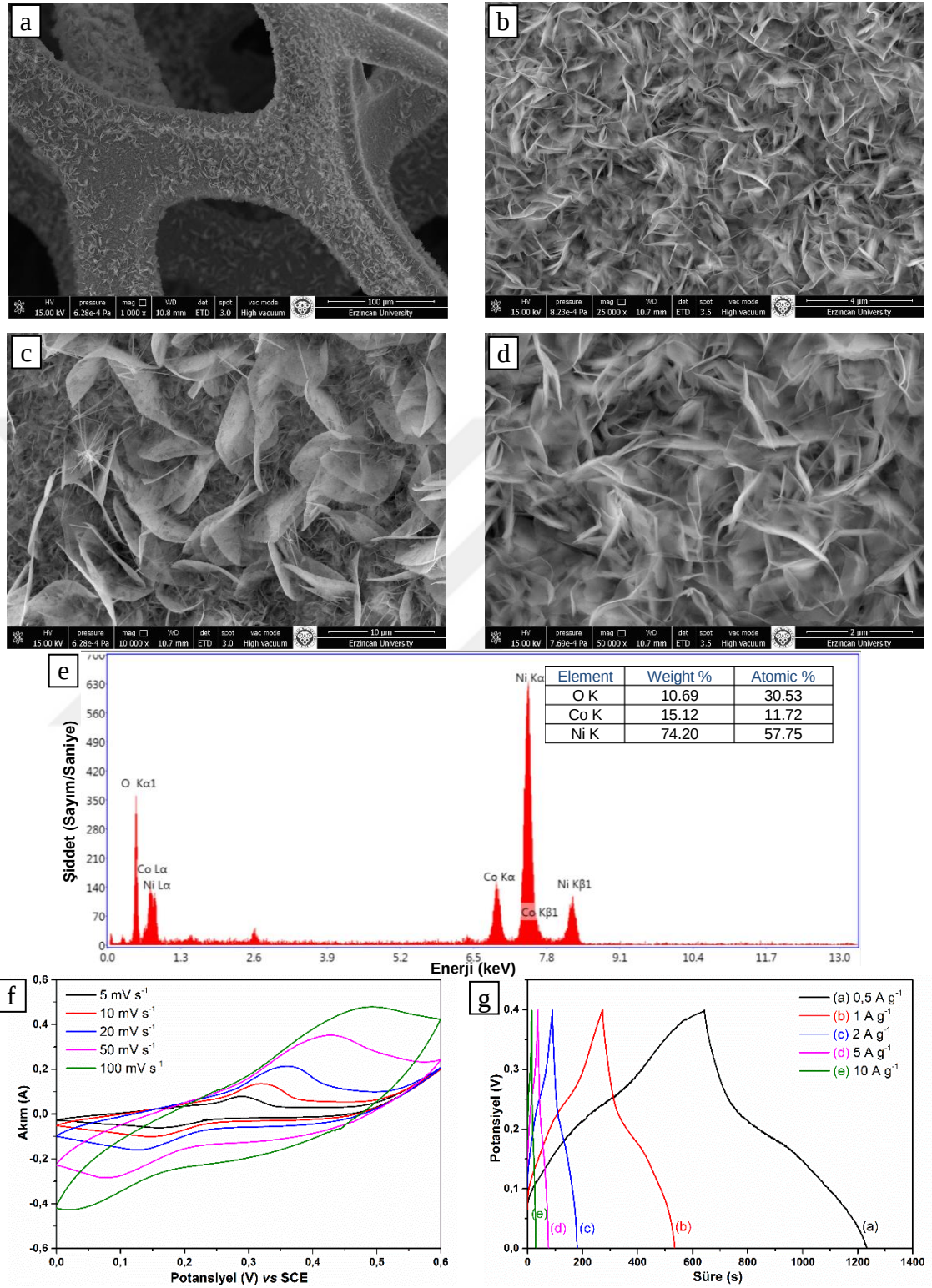


Şekil 4.7. 2A, 2B ve 2C numunelerinin XRD kırınım desenleri

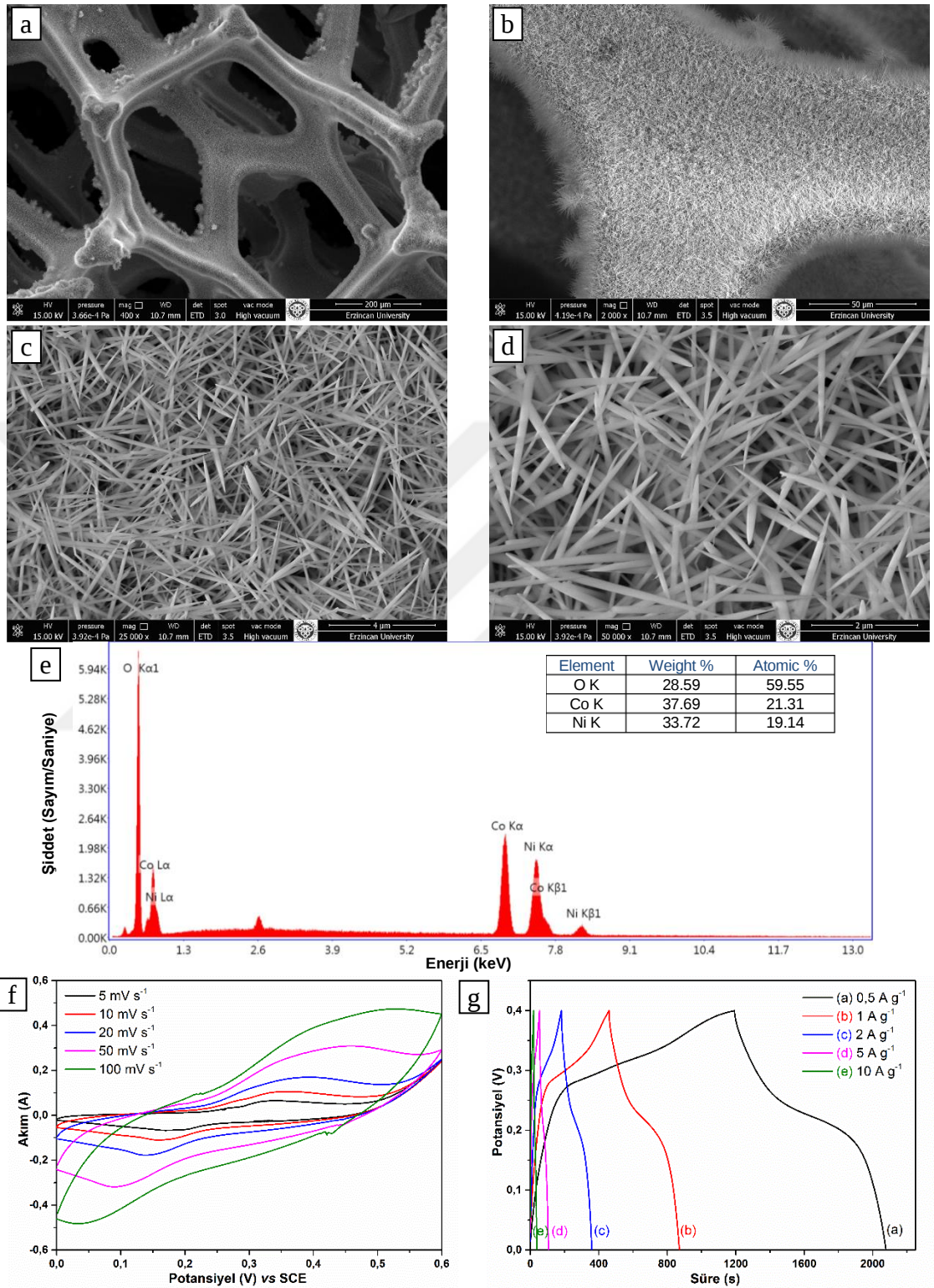
2A, 2B ve 2C numunelerinin; yüzey morfolojilerinin elde edildiği SEM görüntüleri, kompozisyonlarının belirlendiği EDS analizleri, CV ve GCD yöntemleri ile tespit edilen elektrokimyasal ölçüm sonuçları, sırasıyla Şekil 4.8, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da verilmektedir. Co_3O_4 nanoyapılarının farklı morfolojilerinin yer aldığı bu SEM görüntülerinde 2A numunesinin hekzagonal yapıda mikro ve nanokristallerden, 2B numunesinin nanoyapraklardan ve 2C numunesinin de nanotellerden meydana geldiği görülmektedir.



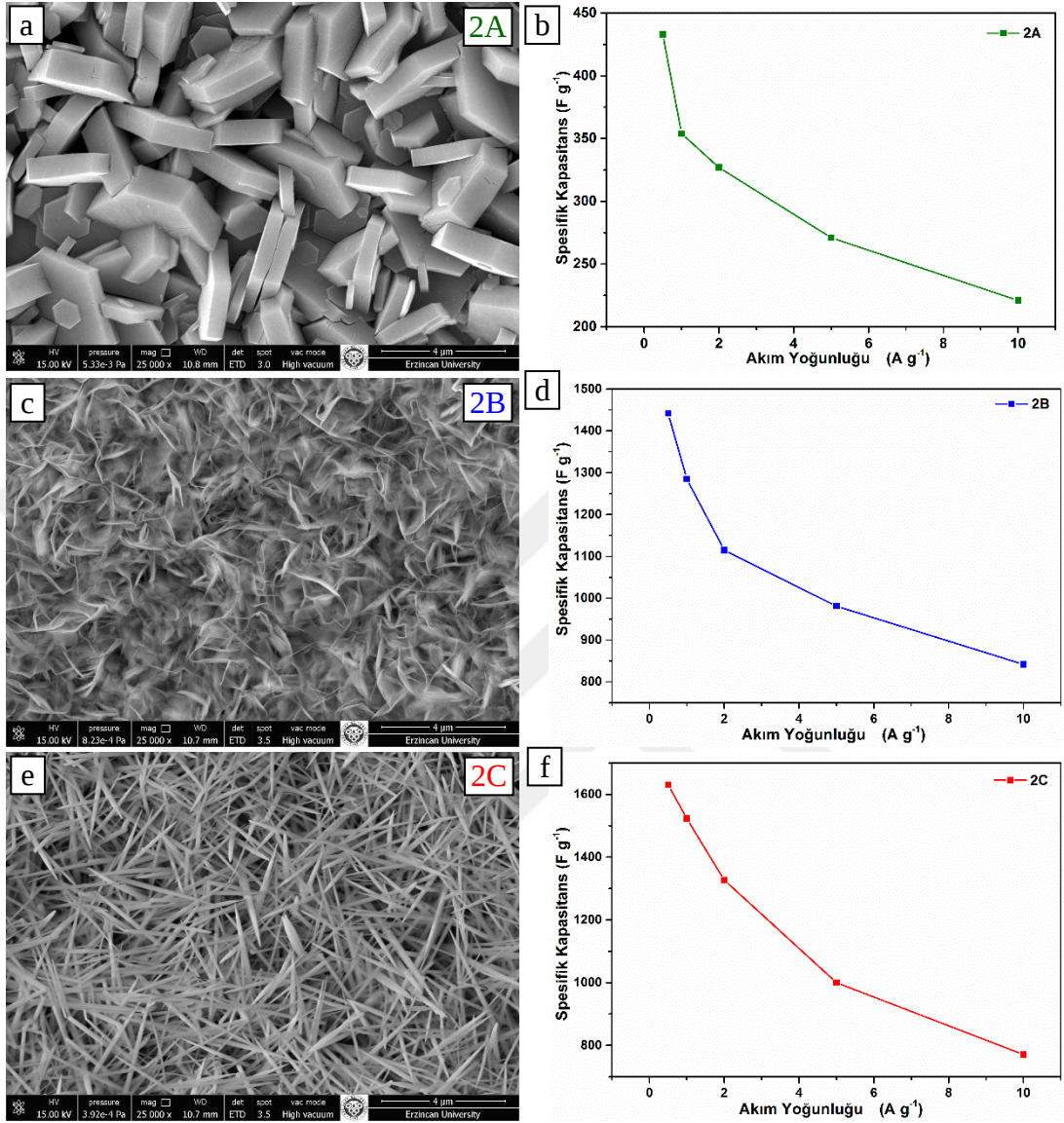
Şekil 4.8. 2A numunesi için; (a-d) hegzagonal yapıda Co_3O_4 mikro ve nanokristallerin SEM görüntüleri (e) Elementlerin kütlece ve atomik konsantrasyonlarını ifade eden EDS analizi (f) 0-0,6 V potansiyel aralığında 5, 10, 20, 50, 100 mV s^{-1} tarama hızlarındaki CV eğrisi (g) 0-0,4 V potansiyel aralığında 0,5, 1, 2, 5, 10 A g^{-1} akım yoğunluklarındaki GCD eğrisi



Şekil 4.9. 2B numunesi için; (a-d) Co₃O₄ nanoyaprakların SEM görüntüleri (e) Elementlerin kütlece ve atomik konsantrasyonlarını ifade eden EDS analizi (f) 0-0,6 V potansiyel aralığında 5, 10, 20, 50, 100 mV s⁻¹ tarama hızlarındaki CV eğrisi (g) 0-0,4 V potansiyel aralığında 0.5, 1, 2, 5, 10 A g⁻¹ akım yoğunluklarındaki GCD eğrisi



Şekil 4.10. 2C numunesi için; (a-d) Co_3O_4 nanotellerin SEM görüntüleri (e) Elementlerin kütlece ve atomik konsantrasyonlarını ifade eden EDS analizi (f) 0-0,6 V potansiyel aralığında 5, 10, 20, 50, 100 mV s^{-1} tarama hızlarındaki CV eğrisi (g) 0-0,4 V potansiyel aralığında 0.5, 1, 2, 5, 10 A g^{-1} akım yoğunluklarındaki GCD eğrisi



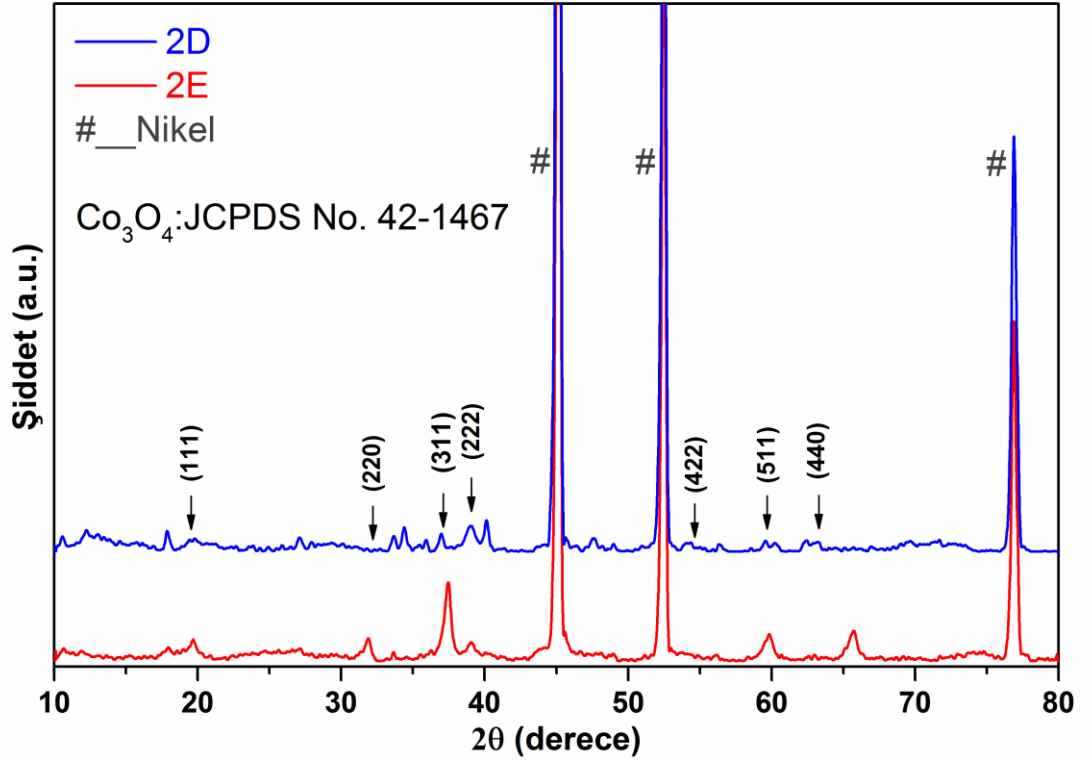
Şekil 4.11. 2A, 2B ve 2C numunelerinin aynı büyütmadaki SEM görüntüleri ile 0.5, 1, 2, 5, 10 $A\ g^{-1}$ akım yoğunluklarındaki kapasitans değerleri

Şekil 4.11 (a), (c) ve (e)'de yer alan aynı büyütmadaki SEM görüntülerinde oldukça yoğun bir şekilde büyüyen Co_3O_4 nanoyapıların birbirinden farklı morfolojilere sahip olması, Şekil 4.11 (b), (d) ve (f)'de verilen farklı akım yoğunluklarındaki kapasitans değerlerini de etkilemektedir. En yüksek kapasitans değerinin nanotellerden oluşan 2C numunesine, en düşük kapasitans değerinin ise hegzagonal yapıda mikro ve nanokristallerden oluşan 2A numunesine ait olduğu Çizelge 4.3'de görülmektedir.

Çizelge 4.3. 2A, 2B ve 2C numunelerinin farklı akım yoğunluğundaki spesifik kapasitansları

Akım Yoğunluğu ($A\ g^{-1}$)	Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)		
	2A	2B	2C
0,5	433	1442	1631
1	354	1285	1523
2	327	1115	1327
5	271	981	1000
10	221	842	771

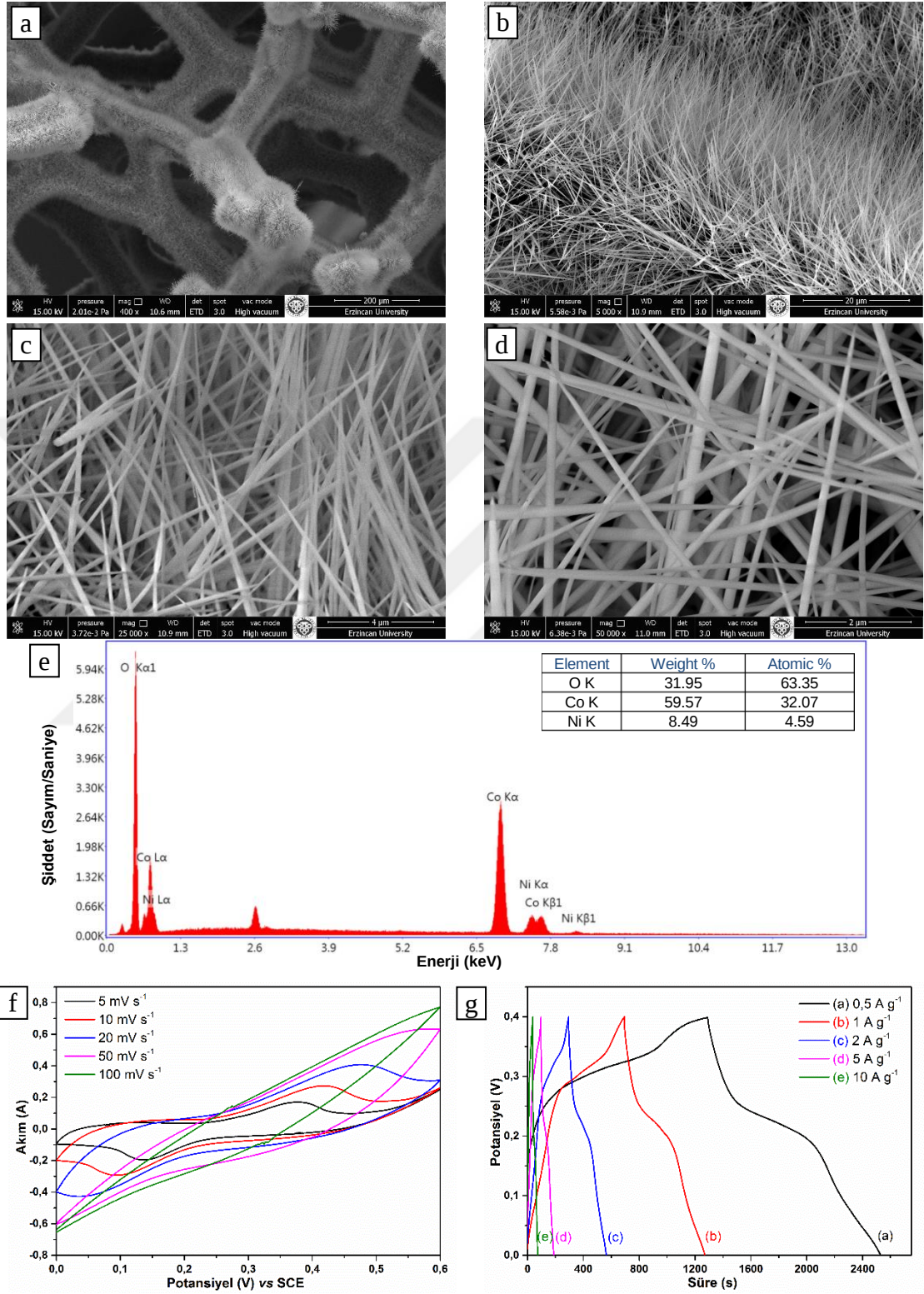
İkinci olarak ikişerli şekilde sınıflandırılmış olan 2D ve 2E numunelerinin x-ışını kırınım desenlerinin verildiği Şekil 4.12'de, Co_3O_4 kristal yapısının (111), (220), (311), (222), (422), (511) ve (440) kristal düzlemlerine ait başlıca kırınım piklerinin şiddet dağılımları gözlemlenmektedir.



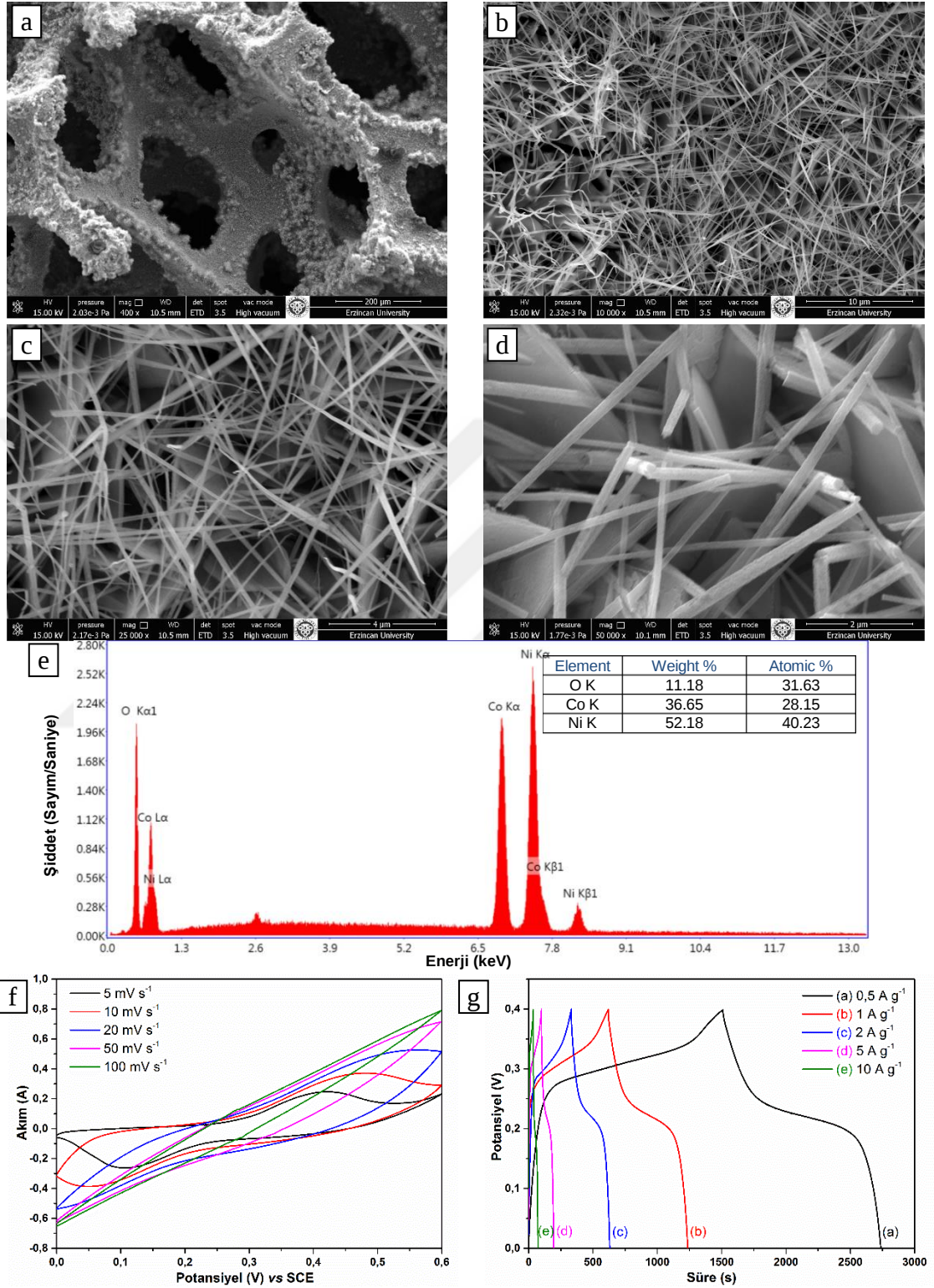
Şekil 4.12. 2D ve 2E numunelerinin XRD kırınım desenleri

2D ve 2E numunelerinin; oldukça uzun nanotel ve nanoyaprak morfolojilerinin bulunduğu SEM görüntüleri, kompozisyonlarının belirlendiği EDS analizleri, CV ve GCD yöntemleri ile tespit edilen elektrokimyasal ölçüm sonuçları sırasıyla Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'de verilmektedir.

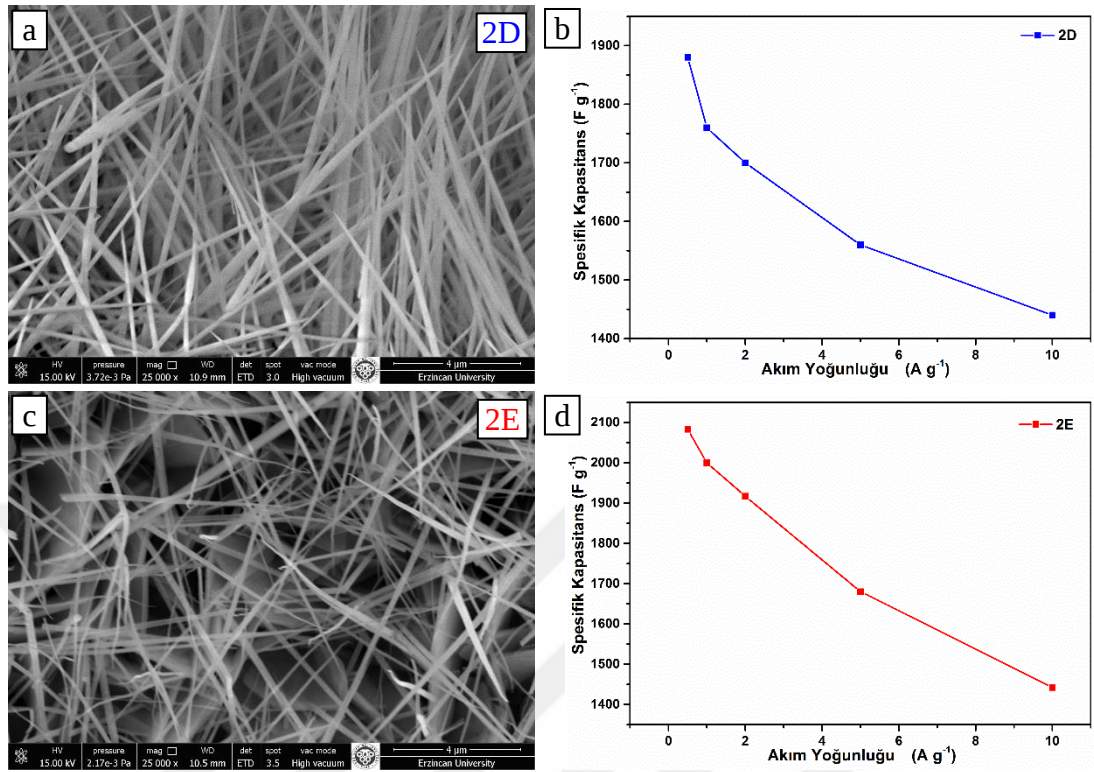




Şekil 4.13. 2D numunesi için; (a-d) Co₃O₄ nanotellerin SEM görüntüleri (e) Elementlerin kütlece ve atomik konsantrasyonlarını ifade eden EDS analizi (f) 0-0,6 V potansiyel aralığında 5, 10, 20, 50, 100 mV s⁻¹ tarama hızlarındaki CV eğrisi (g) 0-0,4 V potansiyel aralığında 0.5, 1, 2, 5, 10 A g⁻¹ akım yoğunluklarındaki GCD eğrisi



Şekil 4.14. 2E numunesi için; (a-d) Co₃O₄ nanoyaprak ve nanotellerin SEM görüntüleri (e) Elementlerin kütlece ve atomik konsantrasyonlarını ifade eden EDS analizi (f) 0-0,6 V potansiyel aralığında 5, 10, 20, 50, 100 mV s⁻¹ tarama hızlarındaki CV eğrisi (g) 0-0,4 V potansiyel aralığında 0.5, 1, 2, 5, 10 A g⁻¹ akım yoğunluklarındaki GCD eğrisi



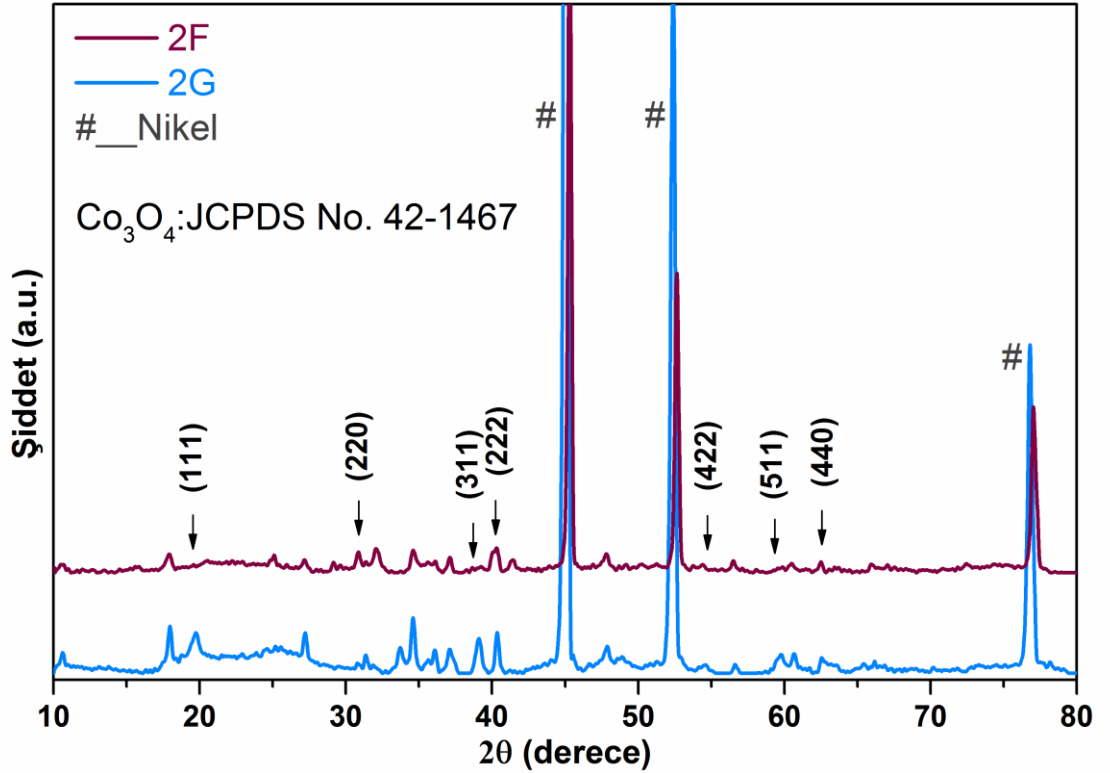
Şekil 4.15. 2D ve 2E numunelerinin aynı büyütmedeki SEM görüntüleri ile 0.5, 1, 2, 5, 10 A g⁻¹ akım yoğunluklarındaki kapasitans değerleri

Şekil 4.15 (a) ve (c)'de yer alan aynı büyütmedeki SEM görüntülerinde görüldüğü üzere oldukça yoğun bir şekilde büyüyen Co₃O₄ nanoyapılar birbirinden farklı morfolojilere sahiptir. 2D numunesinde sadece nanotel büyümeleri mevcutken 2E numunesinde nanoyapraklar ve bunların uç kısımlarından büyüyen nanoteller bulunmaktadır. Bu durum, Şekil 4.15 (b) ve (d)'de verilen farklı akım yoğunluklarındaki kapasitans değerlerini etkilemektedir. Çizelge 4.4'de, 2E numunesinin kapasitans değerinin 2D numunesinin kapasitans değerinden büyük olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.4. 2D ve 2E numunelerinin farklı akım yoğunluğundaki spesifik kapasitansları

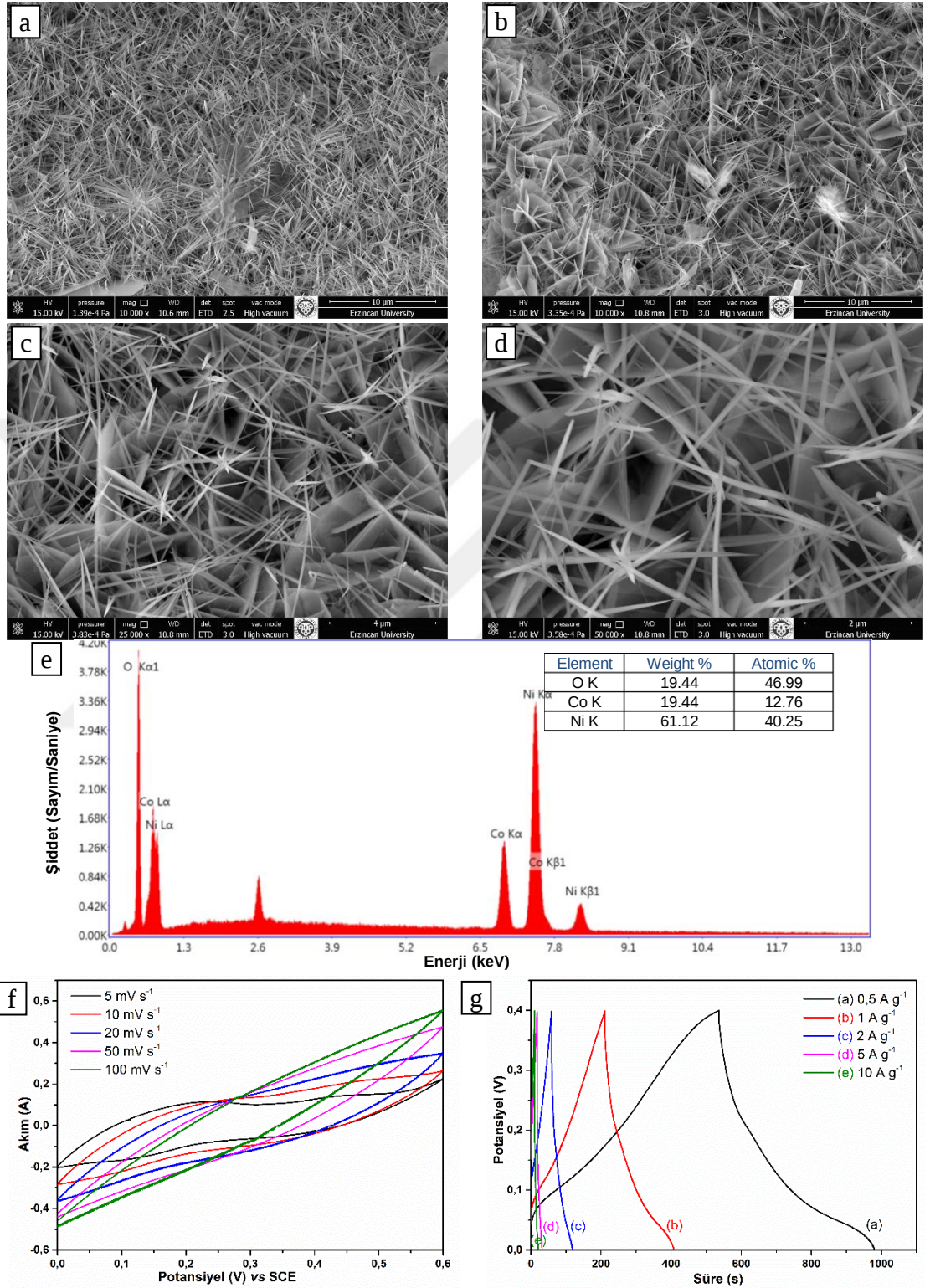
Akım Yoğunluğu ($A\ g^{-1}$)	Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)	
	2D	2E
0,5	1880	2083
1	1760	2000
2	1700	1917
5	1560	1680
10	1440	1442

Bu grup çalışmada üçüncü ve son olarak ikiyeşerli şekilde sınıflandırılmış olan 2F ve 2G numunelerinin x-ışını kırınım desenlerinin verildiği Şekil 4.16'da, Co_3O_4 kristal yapısının (111), (220), (311), (222), (422), (511) ve (440) kristal düzlemlerine ait başlıca kırınım piklerinin şiddet dağılımları gözlemlenmektedir.

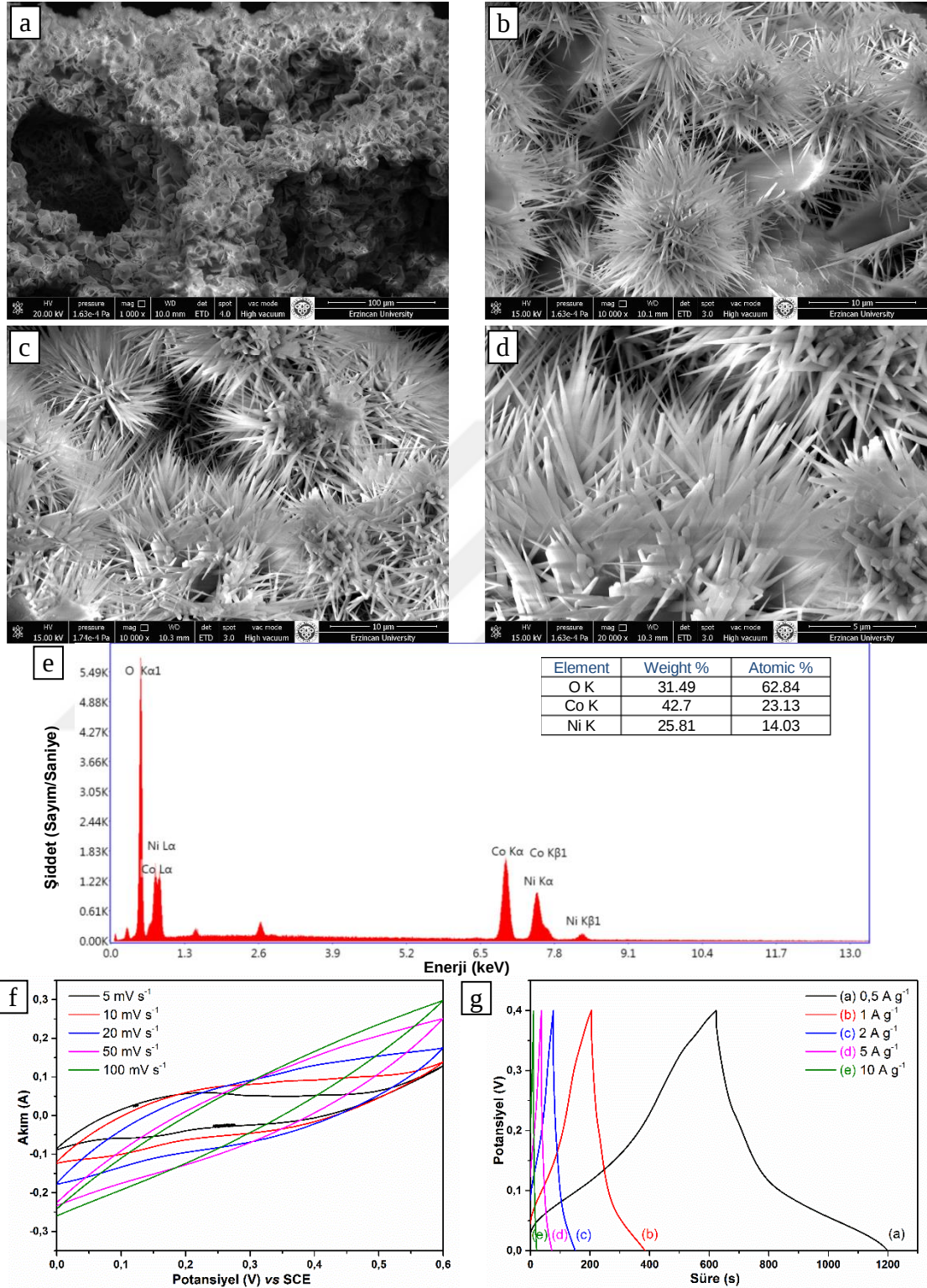


Şekil 4.16. 2F ve 2G numunelerinin XRD kırınım desenleri

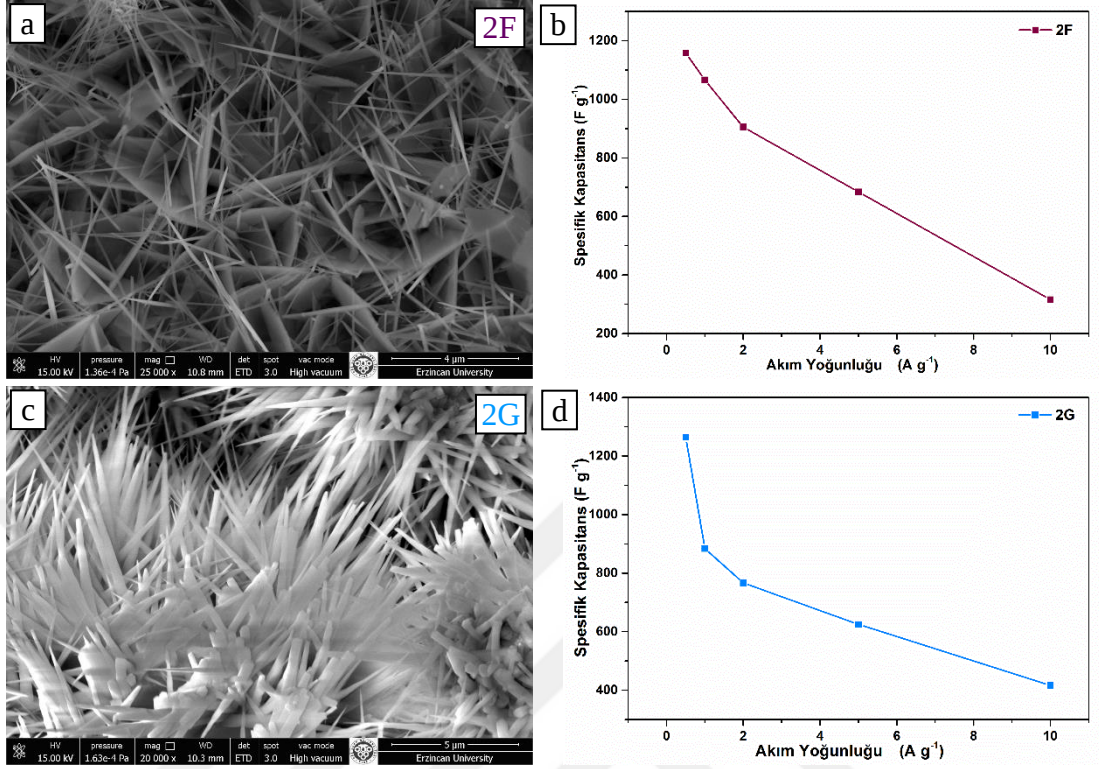
2F ve 2G numunelerinin; nanoyaprak ve nanotel morfolojilerinin yer aldığı SEM görüntüleri, kompozisyonlarının belirlendiği EDS analizleri, CV ve GCD yöntemleri ile tespit edilen elektrokimyasal ölçüm sonuçları sırasıyla Şekil 4.17 ve Şekil 4.18'de verilmektedir. SEM görüntülerinde, 2E numunesinde olduğu gibi meydana gelen nanotellerin nanoyaprakların uç kısımlarından büyümüş olduğu görülmektedir. Ancak bu numunelerde büyüyen nanoyaprak ve nanotellerin kalınlık ve uzunlukları, 2E numunesindekilere göre farklılık göstermektedir. Örneğin, 2G ve 2F numunelerinde nanoyaprakların uç kısımlarından büyüyen nanoteller, 2E numunesindekilere göre oldukça kısadır. Buna ek olarak, 2G numunesindeki nanoyaprak ve nanoteller 2F numunesindekilere oranla daha kalındır.



Şekil 4.17. 2F numunesi için; (a-d) Co_3O_4 nanoyaprak ve nanotellerin SEM görüntüleri (e) Elementlerin kütlece ve atomik konsantrasyonlarını ifade eden EDS analizi (f) 0-0,6 V potansiyel aralığında 5, 10, 20, 50, 100 mV s^{-1} tarama hızlarındaki CV eğrisi (g) 0-0,4 V potansiyel aralığında 0,5, 1, 2, 5, 10 A g^{-1} akım yoğunluklarındaki GCD eğrisi



Şekil 4.18. 2G numunesi için; (a-d) Co₃O₄ nanoyaprak ve nanotellerin SEM görüntüleri (e) Elementlerin kütlece ve atomik konsantrasyonlarını ifade eden EDS analizi (f) 0-0,6 V potansiyel aralığında 5, 10, 20, 50, 100 mV s⁻¹ tarama hızlarındaki CV eğrisi (g) 0-0,4 V potansiyel aralığında 0.5, 1, 2, 5, 10 A g⁻¹ akım yoğunluklarındaki GCD eğrisi



Şekil 4.19. 2F ve 2G numunelerinin SEM görüntüleri ile 0.5, 1, 2, 5, 10 A g⁻¹ akım yoğunluklarındaki kapasitans değerleri

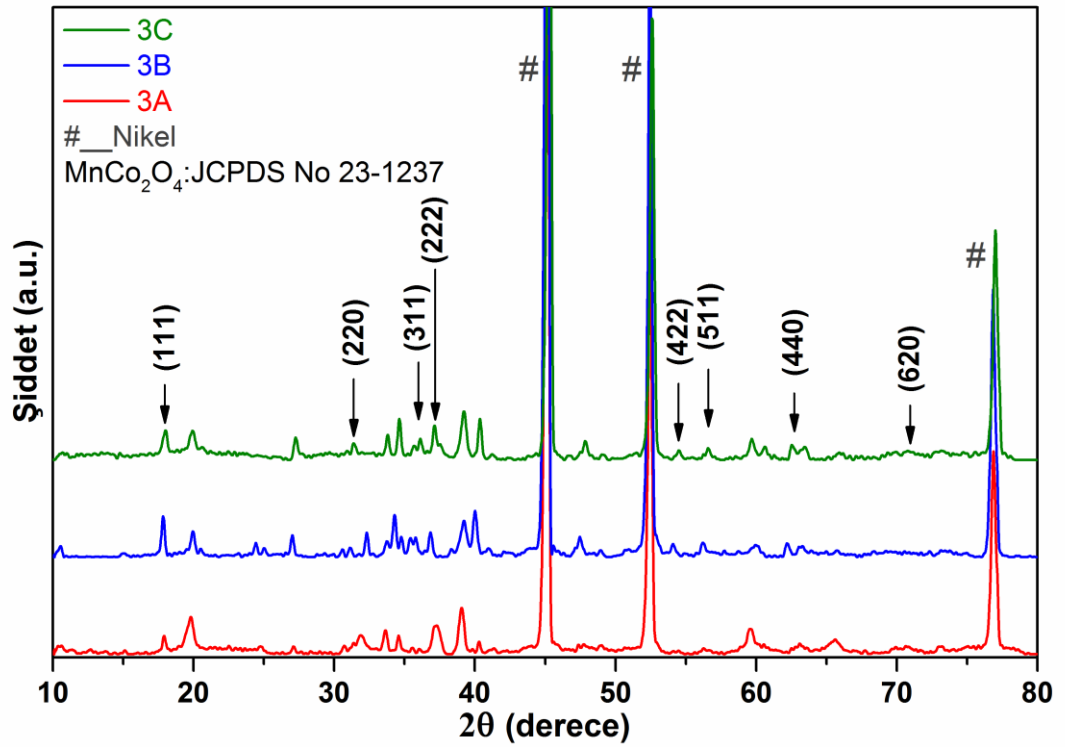
Şekil 4.19 (a) ve (c)'deki SEM görüntülerinde 2F ve 2G numunelerinin oldukça yoğun bir şekilde büyüyen nanoyapılara sahip olduğu gözlemlenip bu numunelerin farklı akım yoğunluklarındaki kapasitans değerleri de Şekil 4.19 (b) ve (d)'de verilmektedir. Nanoyapıların morfolojilerindeki farklılığın sebep olduğu kapasitans değerlerinin sayısal ifadeleri ise Çizelge 4.5'de verilmektedir. Bu değerlere bakıldığında, 2G numunesinin kapasitans değerinin 2F numunesinden büyük olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.5 2F ve 2G numunelerinin farklı akım yoğunluğundaki spesifik kapasitansları

Akım Yoğunluğu (A g ⁻¹)	Spesifik Kapasitans (F g ⁻¹)	
	2F	2G
0,5	1158	1264
1	1066	884
2	905	767
5	684	625
10	316	417

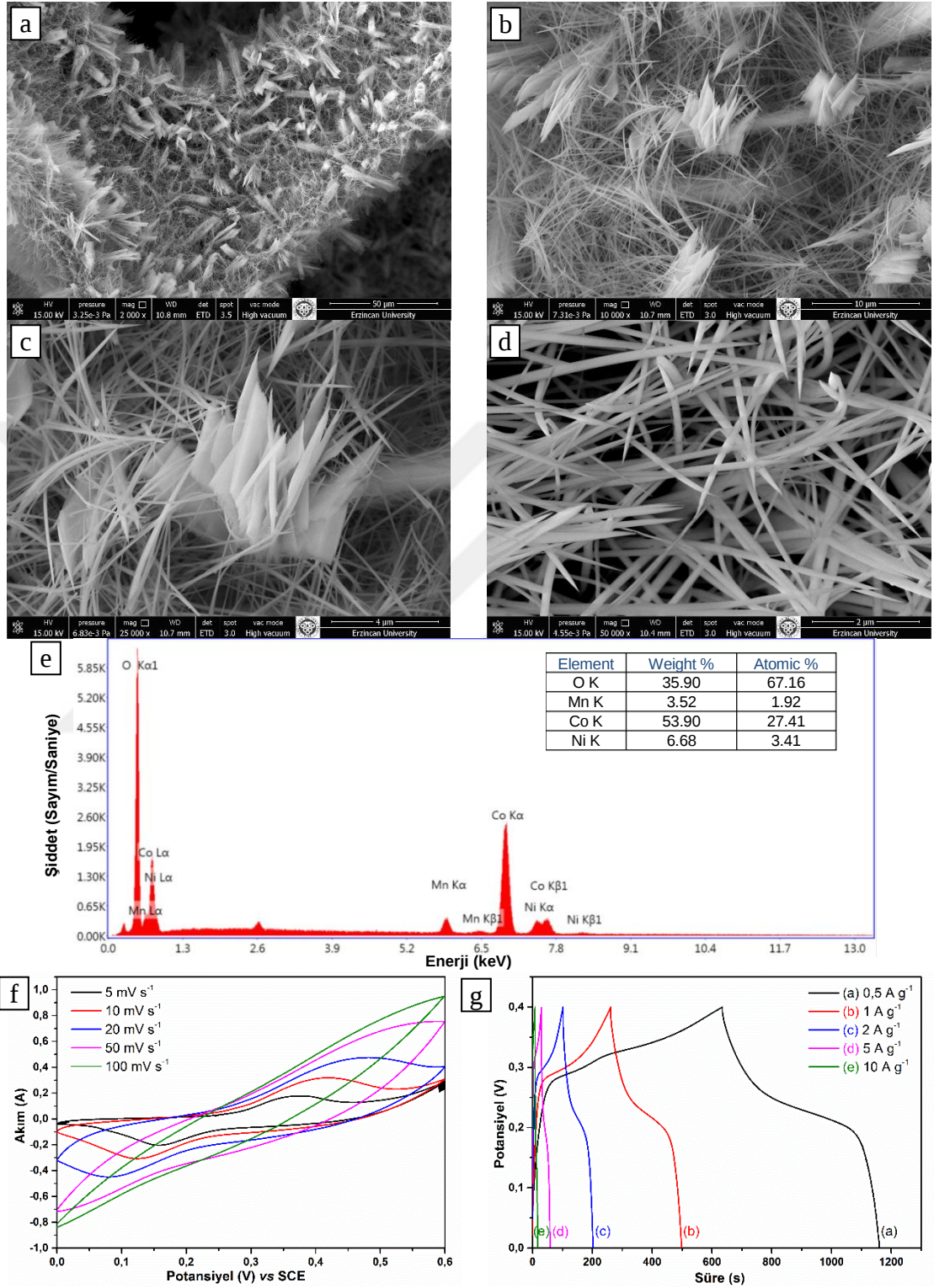
4.3. Üçüncü Grup Çalışmaya (MnCo_2O_4) Ait Kristal Yapı, Morfoloji ve Elektrokimyasal Ölçüm Sonuçları

Dört adet numunenin yer aldığı bu çalışmada 3A, 3B ve 3C numunelerinin x-ışını kırınım desenleri Şekil 4.20'de verilmektedir. Burada, MnCo_2O_4 kristal yapısının (111), (220), (311), (222), (422), (511), (440) ve (620) kristal düzlemlerine ait başlıca kırınım piklerinin şiddet dağılımları gözlemlenmektedir.

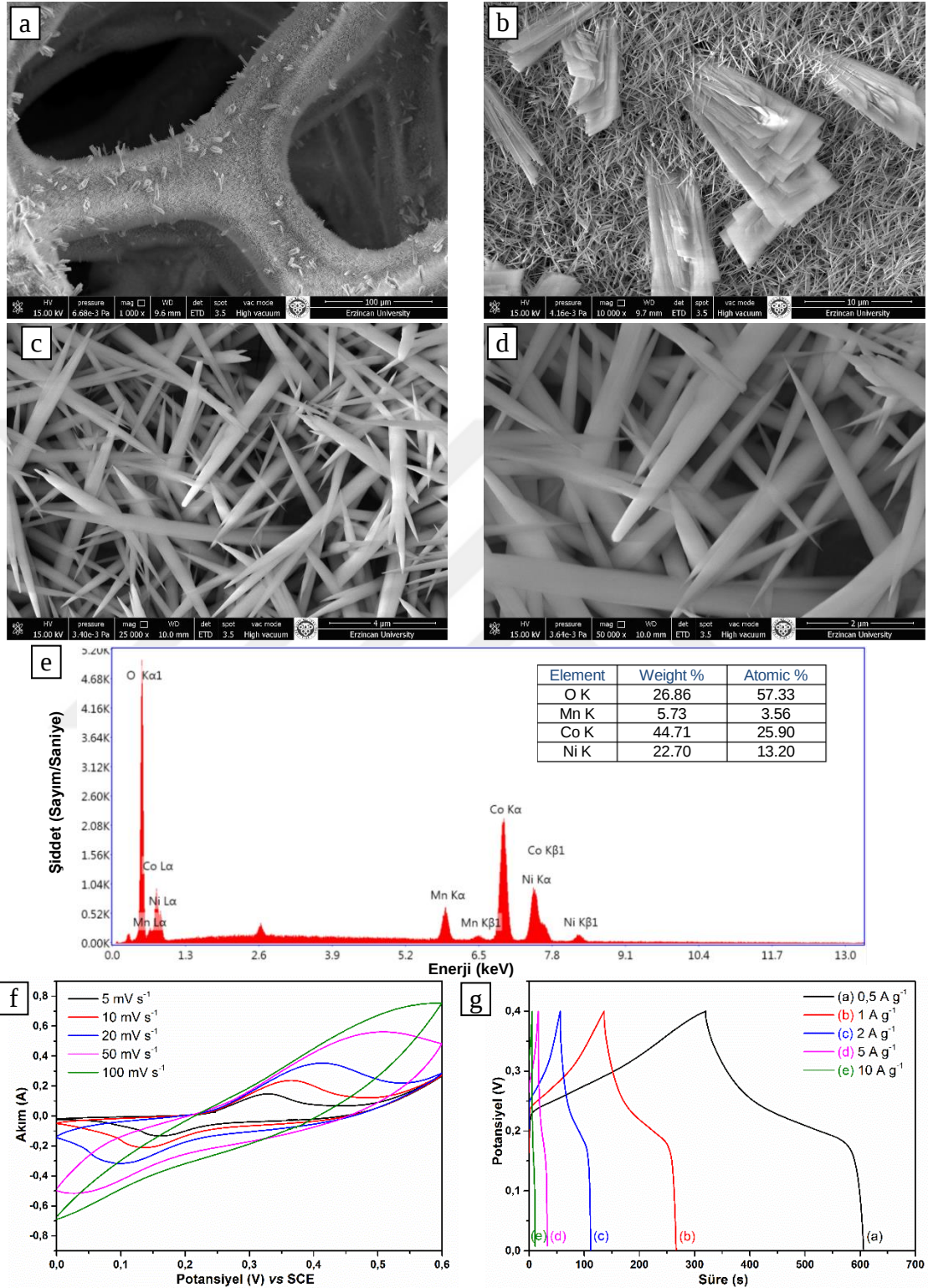


Şekil 4.20. 3A, 3B ve 3C numunelerinin XRD kırınım deseni

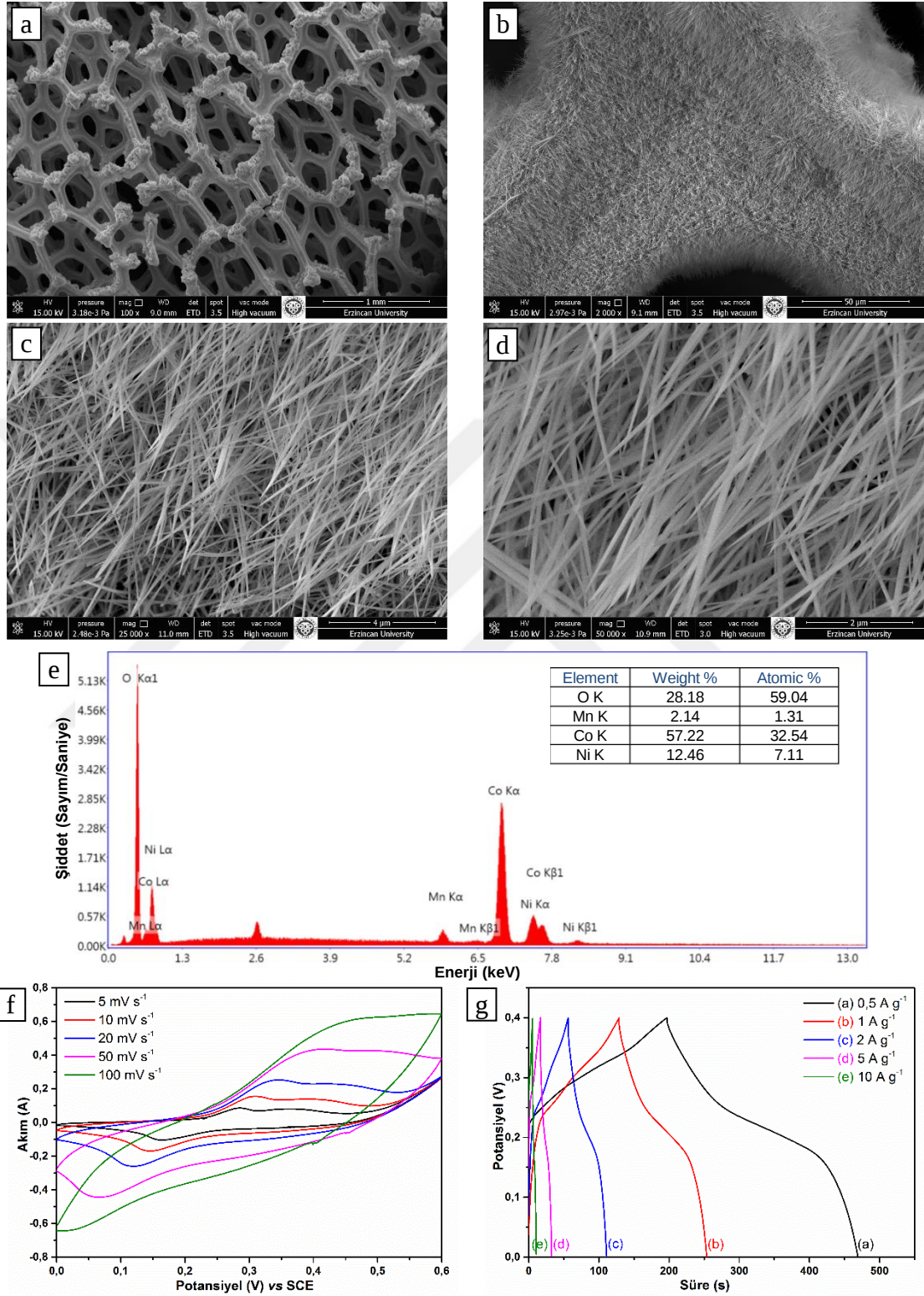
3A, 3B, 3C ve 3D numunelerinin yüzey morfolojilerinin ifade edildiği SEM görüntüleri, kompozisyonlarının belirlendiği EDS analizleri, CV ve GCD yöntemleri ile tespit edilen elektrokimyasal ölçüm sonuçları sırasıyla Şekil 4.21, Şekil 4.22, Şekil 4.23 ve Şekil 4.24'de verilmektedir. SEM görüntülerinde, tüm numunelerde MnCo_2O_4 nanotellerin büyüdüğü gözlemlenirken buna ek olarak 3A ve 3B numunelerinde ise geniş yüzey alanına sahip MnCo_2O_4 nanoyaprak demetlerinin de büyüdüğü görülmektedir. Büyüyen nanotellerin kalınlıkları en inceden en kalına doğru 3C, 3A, 3D ve 3B olarak sıralanmıştır.



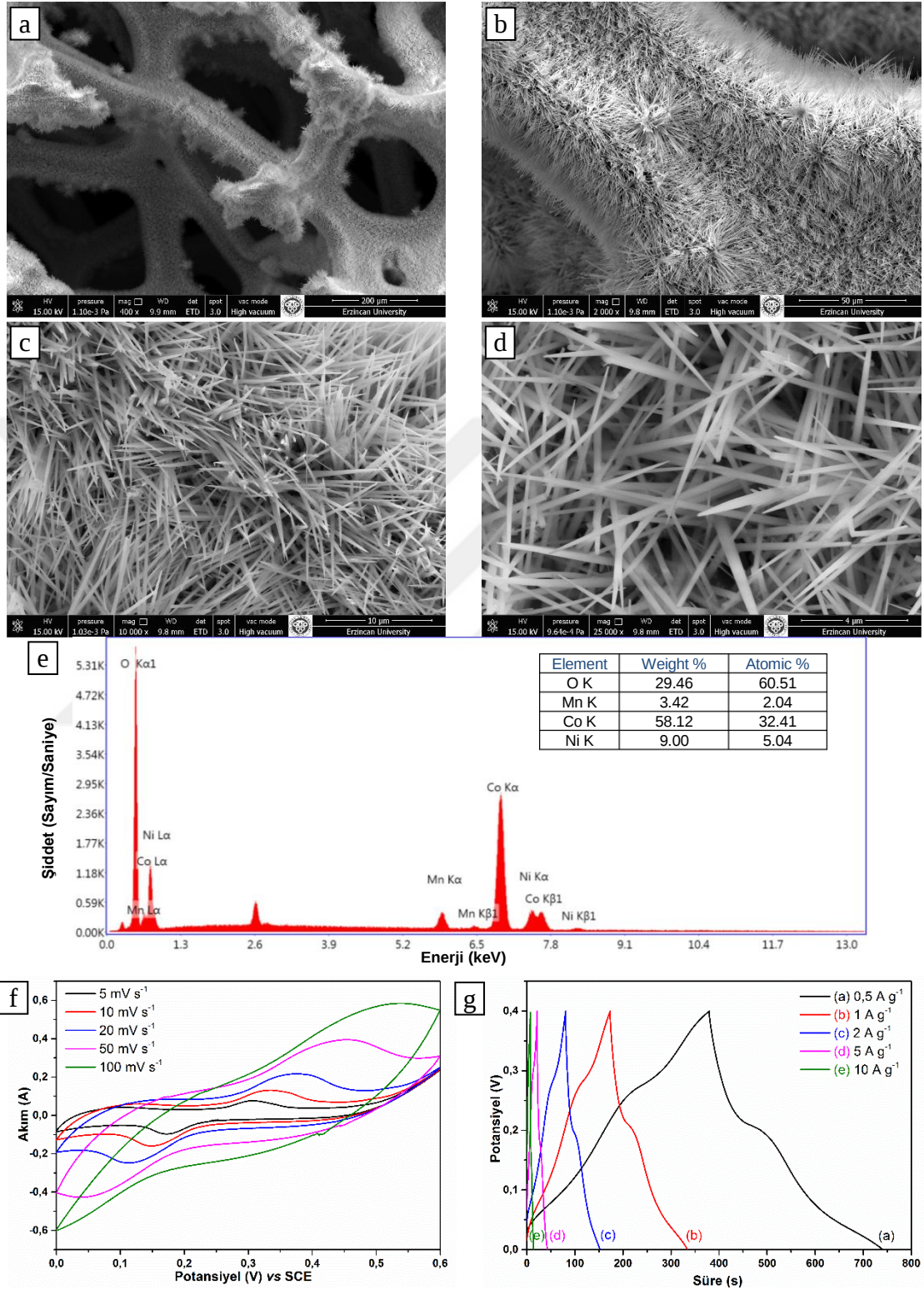
Şekil 4.21. 3A numunesi için; (a-d) MnCo_2O_4 nanoyaprak ve nanotellerin SEM görüntüleri (e) Elementlerin kütlece ve atomik konsantrasyonlarını ifade eden EDS analizi (f) 0-0,6 V potansiyel aralığında 5, 10, 20, 50, 100 mV s^{-1} tarama hızlarındaki CV eğrisi (g) 0-0,4 V potansiyel aralığında 0.5, 1, 2, 5, 10 A g^{-1} akım yoğunluklarındaki GCD eğrisi



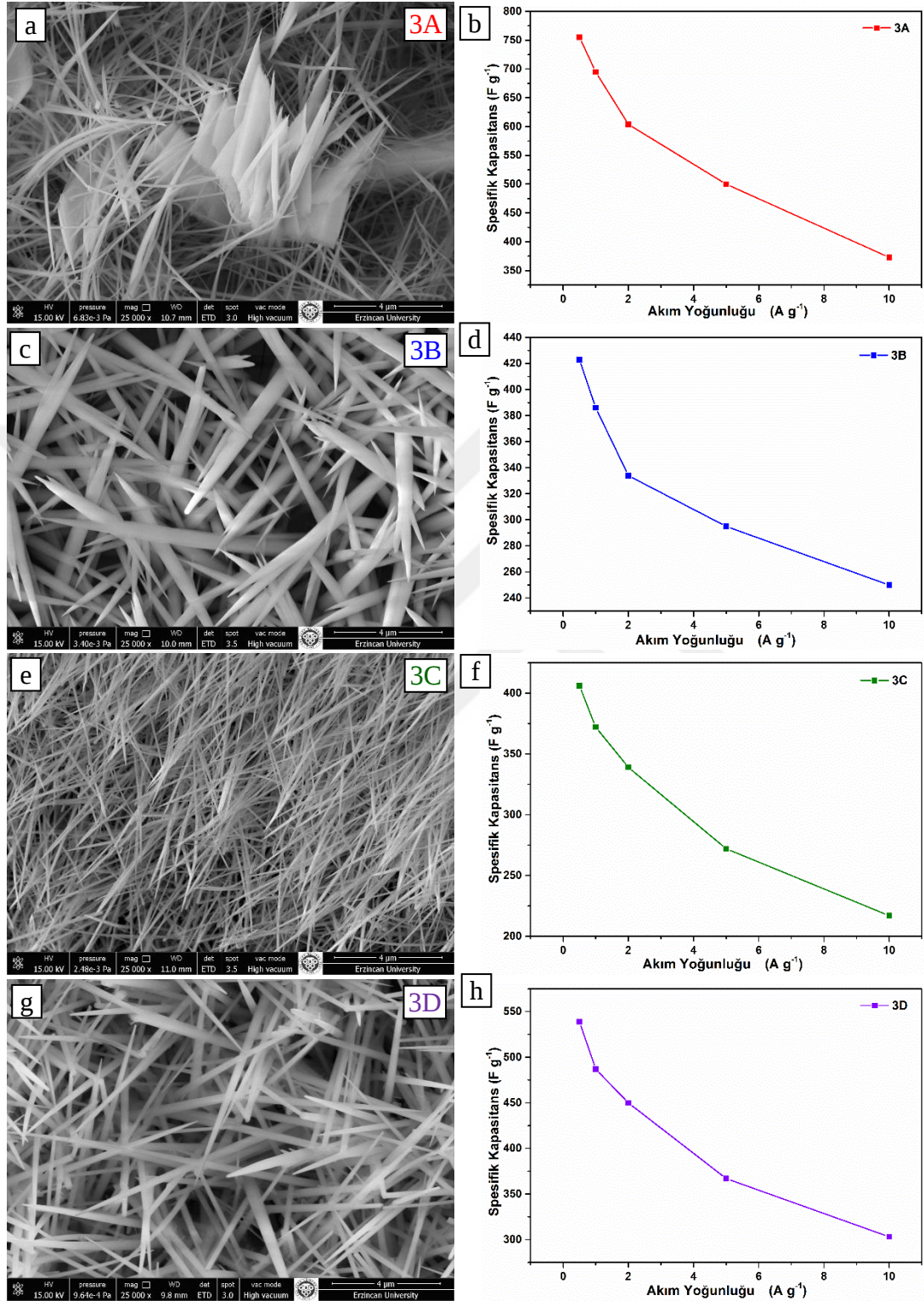
Şekil 4.22. 3B numunesi için; (a-d) MnCo_2O_4 nanoyaprak ve nanotellerin SEM görüntüleri (e) Elementlerin kütlece ve atomik konsantrasyonlarını ifade eden EDS analizi (f) 0-0,6 V potansiyel aralığında 5, 10, 20, 50, 100 mV s⁻¹ tarama hızlarındaki CV eğrisi (g) 0-0,4 V potansiyel aralığında 0.5, 1, 2, 5, 10 A g⁻¹ akım yoğunluklarındaki GCD eğrisi



Şekil 4.23. 3C numunesi için; (a-d) MnCo₂O₄ nanotellerin SEM görüntüleri (e) Elementlerin kütlece ve atomik konsantrasyonlarını ifade eden EDS analizi (f) 0-0,6 V potansiyel aralığında 5, 10, 20, 50, 100 mV s⁻¹ tarama hızlarındaki CV eğrisi (g) 0-0,4 V potansiyel aralığında 0.5, 1, 2, 5, 10 A g⁻¹ akım yoğunluklarındaki GCD eğrisi



Şekil 4.24. 3D numunesi için; (a-d) MnCo_2O_4 nanotellerin SEM görüntüleri (e) Elementlerin kütlece ve atomik konsantrasyonlarını ifade eden EDS analizi (f) 0-0,6 V potansiyel aralığında 5, 10, 20, 50, 100 mV s^{-1} tarama hızlarındaki CV eğrisi (g) 0-0,4 V potansiyel aralığında 0.5, 1, 2, 5, 10 A g^{-1} akım yoğunluklarındaki GCD eğrisi



Şekil 4.25. 3A, 3B, 3C ve 3D numunelerinin aynı büyütmadaki SEM görüntüleri ile 0.5, 1, 2, 5, 10 A g⁻¹ akım yoğunluklarındaki kapasitans ölçüm sonuçları

Şekil 4.25 (a), (c), (e) ve (g)'de numunelerin aynı büyütmedeki SEM görüntülerinde oldukça yoğun bir şekilde büyüyen MnCo_2O_4 nanoyapılar gözlemlenirken Şekil 4.25 (b), (d), (f) ve (h)'da ise bu nanoyapılardan elde edilen farklı akım yoğunluklarındaki kapasitans değerleri gösterilmektedir. Bu değerlerin sayısal ifadeleri Çizelge 4.6'da verilmektedir. Bu verilere göre kapasitans değeri büyükten küçüğe doğru 3A, 3D, 3B ve 3C olarak sıralanmıştır. Ama değerler arasında çok büyük farklılıklar görülmemektedir.

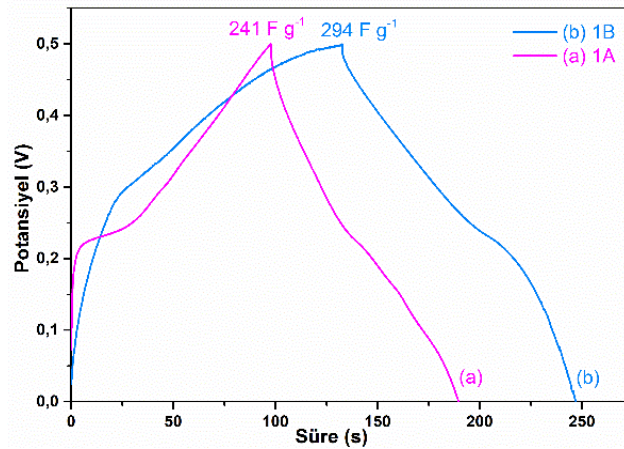
Çizelge 4.6. 3A, 3B, 3C ve 3D numunelerinin farklı akım yoğunluğundaki spesifik kapasitansları

Akım Yoğunluğu (A g^{-1})	Spesifik Kapasitans (F g^{-1})			
	<u>3A</u>	<u>3B</u>	<u>3C</u>	<u>3D</u>
0,5	755	423	406	539
1	695	386	372	487
2	604	334	339	450
5	500	295	272	367
10	373	250	217	303

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

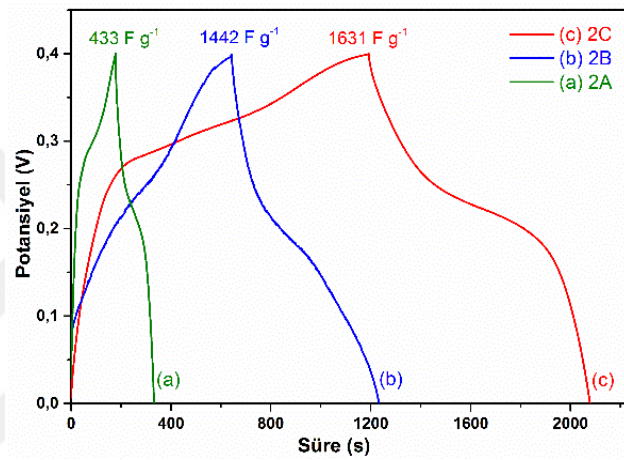
Bu tez çalışmasında hidrotermal yöntem ile MnO_2 , Co_3O_4 ve MnCo_2O_4 nanoyapraklar, nanoteller, mikro ve nanokristaller şeklinde büyüyen ve birbirlerine göre farklı karakteristik özellikler sergileyen süperkapasitör elektrot malzemeleri oldukça yüksek verimlilikle üretilmiştir. Yapılan tüm deneysel çalışmalarda verimliliği artıran esas nedenin üretim yönteminin yanı sıra amonyum florür (NH_4F) ile yüzeyi daha aktif hale getirilen süngerimsi Ni altlık malzemeler olduğu tespit edilmiştir. Buna ek olarak üretim esnasında çözeltilere eklenen üre ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) sayesinde de çok daha yoğun bir şekilde büyüyen nanoyapılar elde edilmiştir. Ayrıca, deney öncesi ve sonrasında yapılan tartma işlemlerinde elde edilen tüm numuneler için kütle artışı gözlemlenmiştir. Yapılan XRD analizleri, üretilen nanoyapıların oldukça yüksek kristaliniteye sahip olduğunu göstermektedir.

1A numunesine göre 1B numunesinde daha geniş bir yüzey alanına sahip olan MnO_2 nanoyapraklar büyümüştür. Bu sebeple Şekil 5.1'de görüldüğü üzere aynı akım yoğunluğunda (1 A g^{-1}) alınan galvanostatik şarj deşarj ölçümünde 1B numunesi 1A numunesine göre daha yüksek kapasitans değeri sergilemiştir.



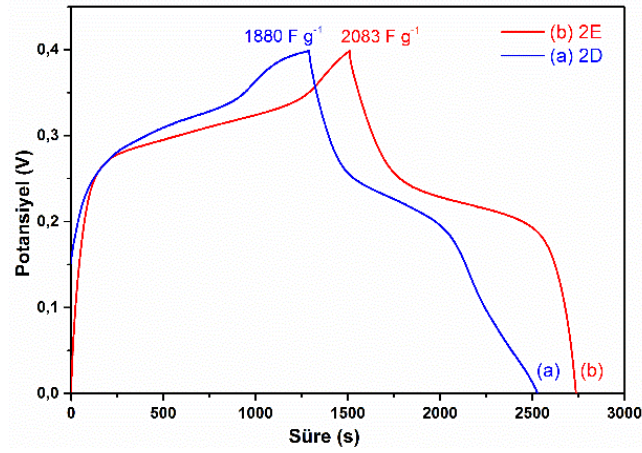
Şekil 5.1. 1 A g^{-1} akım yoğunluğunda 1A ve 1B numunelerinin spesifik kapasitans değerleri

Co_3O_4 nanoyapıların farklı morfolojilerinin yer aldığı 2A numunesinde hekzagonal yapıda mikro ve nanokristaller, 2B numunesinde nanoyapraklar ve 2C numunesinde nanoteller meydana gelmiştir. Şekil 5.2'de verildiği üzere aynı akım yoğunluğunda ($0,5 \text{ A g}^{-1}$) alınan galvanostatik şarj deşarj ölçümünde, en yüksek kapasitans değerinin nanotellerden meydana gelen 2C numunesine en düşük kapasitans değerinin ise hekzagonal yapıda mikro ve nanokristallerden oluşan 2A numunesine ait olduğu görülmektedir.



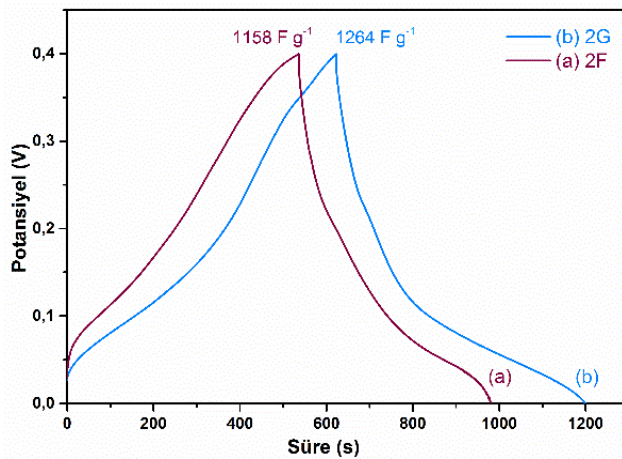
Şekil 5.2. $0,5 \text{ A g}^{-1}$ akım yoğunluğunda 2A, 2B ve 2C numunelerinin spesifik kapasitans değerleri

Oldukça yoğun bir şekilde büyüyen Co_3O_4 nanoyapıların yer aldığı; 2D numunesinde sadece nanotel büyümeleri mevcutken 2E numunesinde nanoyapraklar ve bunların uç kısımlarından büyüyen nanoteller bulunmaktadır. Şekil 5.3'de görüldüğü üzere aynı akım yoğunluğunda ($0,5 \text{ A g}^{-1}$) alınan galvanostatik şarj deşarj ölçümünde, 2E numunesinin kapasitans değerinin 2D numunesinin kapasitans değerinden büyük olduğu görülmektedir.



Şekil 5.3 $0,5 \text{ A g}^{-1}$ akım yoğunluğunda 2D ve 2E numunelerinin spesifik kapasitans değerleri.

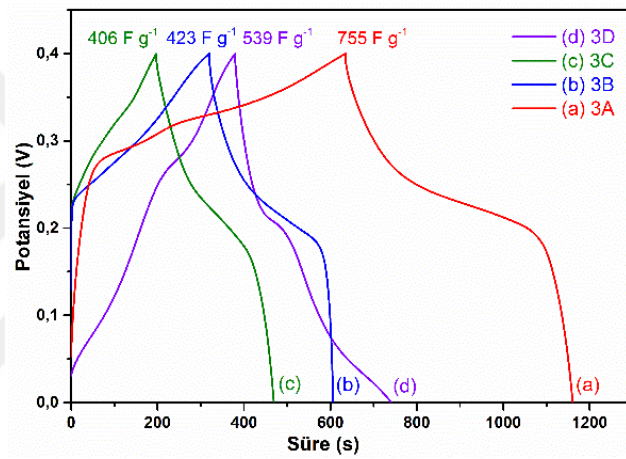
2F ve 2G numunelerinde Co_3O_4 nanoyaprakların uç kısımlarından büyüyen Co_3O_4 nanoteller yer almaktadır. Ancak bu numunelerde büyüyen nanoyaprak ve nanotellerin kalınlık ve uzunlukları 2E numunesindeki Co_3O_4 nanoyapılara göre farklılık göstermektedir. Bununla birlikte, 2G numunesindeki nanoyaprak ve nanoteller 2F numunesindekilere oranla daha kalındır. Şekil 5.4.'de aynı akım yoğunluğunda ($0,5 \text{ A g}^{-1}$) alınan galvanostatik şarjdeşarj ölçüm sonucunda 2G numunesinin kapasitans değerinin 2F numunesinden büyük olduğu görülmektedir.



Şekil 5.4. $0,5 \text{ A g}^{-1}$ akım yoğunluğunda 2F ve 2G numunelerinin spesifik kapasitans değerleri

3A, 3B, 3C ve 3D numunelerinde MnCo_2O_4 nanoteller meydana gelmiştir. Bununla birlikte 3A ve 3B numunelerinde geniş yüzey alanına sahip MnCo_2O_4 nanoyaprak demetlerinin de büyüdüğü gözlemlenmiştir. Büyüyen nanotellerin kalınlıkları en inceden en kalına doğru 3C, 3A, 3D ve 3B numune sıralamasına göre dir.

Şekil 5.5'de görüldüğü üzere aynı akım yoğunluğunda ($0,5 \text{ A g}^{-1}$) alınan galvanostatik şarj deşarj ölçümünde, kapasitans değeri büyükten küçüğe doğru 3A, 3D, 3B ve 3C numune sıralamasına göre dir.



Şekil 5.5. $0,5 \text{ A g}^{-1}$ akım yoğunluğunda 3A, 3B, 3C ve 3D numunelerinin spesifik kapasitans değerleri

Yapılan analizler neticesinde elde edilen tüm numunelerin süperkapasitör elektrot malzemesi özelliği sergilediği görülmüştür. Gösterdikleri pseudokapasitif özellik bakımından ise bu metal oksit elektrot malzemeler büyükten küçüğe doğru sırasıyla Co_3O_4 , MnCo_2O_4 ve MnO_2 olmaktadır.

KAYNAKLAR

- Alhebshi, N.A., Rakhi, R.B. and Alshareef, H.N., 2013. Conformal coating of Ni(OH)₂ nanoflakes on carbon fibers by chemical bath deposition for efficient supercapacitor electrodes. *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (47), 14897-14903.
- Augustyn, V., Simon, P. and Dunn, B., 2014. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage. *Energy & Environmental Science*, 7 (5), 1597.
- Barker, P.P., 2002. Ultracapacitors for use in power quality and distributed resource applications, Power Engineering Society Summer Meeting, 2002 IEEE. IEEE, pp. 316-320.
- Béguin, F. and Frackowiak, E., 2013. Supercapacitors materials, systems, and applications.
- Béguin, F., Presser, V., Balducci, A. and Frackowiak, E., 2014. Carbons and electrolytes for advanced supercapacitors. *Advanced Materials*, 26 (14), 2219-51, 2283.
- Bélanger, D., Brousse, L. and Long, J.W., 2008. Manganese oxides: battery materials make the leap to electrochemical capacitors. *The Electrochemical Society Interface*, 17 (1), 49.
- Burke, A., 2000. Ultracapacitors :why, how, and where is the technology. *Journal of Power Sources*, 91, 37-50.
- Cao, P.Q., Wang, L.C., Xu, Y.J., Fu, Y.B. and Ma, X.H., 2015. Facile hydrothermal synthesis of mesoporous nickel oxide/reduced graphene oxide composites for high performance electrochemical supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 157, 359-368.
- Chang, K.-H. and Hu, C.-C., 2006. Coalescence inhibition of hydrous RuO₂ crystallites prepared by a hydrothermal method. *Applied Physics Letters*, 88 (19), 193102.
- Conway, B.E., 1999. *Electrochemical supercapacitors : scientific fundamentals and technological applications*. Plenum Press, New York.
- Cross, A., Morel, A., Cormie, A., Hollenkamp, T. and Donne, S., 2011. Enhanced manganese dioxide supercapacitor electrodes produced by electrodeposition. *Journal of Power Sources*, 196 (18), 7847-7853.
- Du, W., Xu, X., Zhang, D., Lu, Q. and Gao, F., 2015. Green synthesis of MnO_x nanostructures and studies of their supercapacitor performance. *Science China Chemistry*, 58 (4), 627-633.
- Gobal, F. and Faraji, M., 2013. Electrodeposited polyaniline on Pd-loaded TiO₂ nanotubes as active material for electrochemical supercapacitor. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 691, 51-56.
- Gogotsi, Y. and Simon, P., 2011. True Performance Metrics in Electrochemical Energy Storage. *Science*, 334 (6058), 917-918.
- Gonzalez, F., 2014. Supercapacitors market to achieve 30% CAGR over the next decade Read more at: <http://www.idtechex.com/research/articles/supercapacitors-market-to-achieve-30-cagr-over-the-next-decade-00006502.asp>, 2016. IDTechEx, (15.06.2016).

- Hamdani, M., Singh, R.N. and Chartier, P., 2010. Co_3O_4 and Co- Based Spinel Oxides Bifunctional Oxygen Electrodes. *International Journal of Electrochemical Science*, 5 (4), 556-577.
- Ho, M.Y., Khiew, P.S., Isa, D., Tan, T.K., Chiu, W.S. and Chia, C.H., 2014. A Review of Metal Oxide Composite Electrode Materials for Electrochemical Capacitors. *Nano*, 09 (06), 1430002.
- Hu, C.-C., Chen, W.-C. and Chang, K.-H., 2004. How to Achieve Maximum Utilization of Hydrous Ruthenium Oxide for Supercapacitors. *Journal of the Electrochemical Society*, 151 (2), A281.
- Jayalakshmi, M. and Balasubramanian, K., 2008. Simple capacitors to supercapacitors: An Overview. *Int. J. Electrochem. Sci*, 3 (11), 1196-1217.
- Jha, N., Bekyarova, E., Ramesh, P., Itkis, M.E. and Haddon, R.C., 2013. Ruthenium Oxide - Single Walled Carbon Nanotube Composite Based High Energy Supercapacitor. 2013 International Conference on Advanced Nanomaterials and Emerging Engineering Technologies (Icanmeet), 436-439.
- Khaleed, A.A., Bello, A., Dangbegnon, J.K., Ugbo, F.U., Barzegar, F., Momodu, D.Y., Madito, M.J., Masikhwa, T.M., Olaniyan, O. and Manyala, N., 2016. A facile hydrothermal reflux synthesis of $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{GF}$ electrode for supercapacitor application. *Journal of Materials Science*, 51 (12), 6041-6050.
- Kim, J.Y., Kim, K.H., Kim, H.K., Park, S.H., Chung, K.Y. and Kim, K.B., 2014. Nanosheet-assembled 3D nanoflowers of ruthenium oxide with superior rate performance for supercapacitor applications dagger. *Rsc Advances*, 4 (31), 16115-16120.
- Kong, D.S., Wang, J.M., Shao, H.B., Zhang, J.Q. and Cao, C.N., 2011. Electrochemical fabrication of a porous nanostructured nickel hydroxide film electrode with superior pseudocapacitive performance. *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (18), 5611-5616.
- Kötz, R. and Carlen, M., 2000. Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, 45 (15-16), 2483-2498.
- Largeot, C., Portet, C., Chmiola, J., Taberna, P.L., Gogotsi, Y. and Simon, P., 2008. Relation between the ion size and pore size for an electric double-layer capacitor. *Journal of the American Chemical Society*, 130 (9), 2730-2731.
- Li, F., Xing, Y., Huang, M., Li, K.L., Yu, T.T., Zhang, Y.X. and Losic, D., 2015. MnO_2 nanostructures with three-dimensional (3D) morphology replicated from diatoms for high-performance supercapacitors. *J. Mater. Chem. A*, 3 (15), 7855-7861.
- Lu, Y., Zhu, T., Zhang, G., He, Z., Lin, C., Chen, Y. and Guo, H., 2015. Influence of magnetic fields on the morphology and pseudocapacitive properties of NiO on nickel foam. *RSC Adv.*, 5 (121), 99745-99753.
- Lu, Z., Chang, Z., Zhu, W. and Sun, X., 2011. Beta-phased $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanowall film with reversible capacitance higher than theoretical Faradic capacitance. *Chem Commun (Camb)*, 47 (34), 9651-3.
- Nakamura, M., Nakanishi, M. and Yamamoto, K., 1996. Influence of physical properties of activated carbons on characteristics of electric double-layer capacitors. *Journal of Power Sources*, 60 (2), 225-231.
- Nam, K.-W., Kim, K.-H., Lee, E.-S., Yoon, W.-S., Yang, X.-Q. and Kim, K.-B., 2008. Pseudocapacitive properties of electrochemically prepared nickel oxides on 3-

- dimensional carbon nanotube film substrates. *Journal of Power Sources*, 182 (2), 642-652.
- Nandy, S., Maiti, U.N., Ghosh, C.K. and Chattopadhyay, K.K., 2009. Enhanced p-type conductivity and band gap narrowing in heavily Al doped NiO thin films deposited by RF magnetron sputtering. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 21 (11).
- Naoi, K., Ishimoto, S., Miyamoto, J. and Naoi, W., 2012. Second generation 'nanohybrid supercapacitor': Evolution of capacitive energy storage devices. *Energy & Environmental Science*, 5 (11), 9363-9373.
- Pandolfo, A.G. and Hollenkamp, A.F., 2006. Carbon properties and their role in supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 157 (1), 11-27.
- Patake, V.D. and Lokhande, C.D., 2008. Chemical synthesis of nano-porous ruthenium oxide (RuO_2) thin films for supercapacitor application. *Applied Surface Science*, 254 (9), 2820-2824.
- Patil, U.M., Gurav, K.V., Fulari, V.J., Lokhande, C.D. and Joo, O.S., 2009. Characterization of honeycomb-like " $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ " thin films synthesized by chemical bath deposition method and their supercapacitor application. *Journal of Power Sources*, 188 (1), 338-342.
- Patil, U.M., Kulkarni, S.B., Jamadade, V.S. and Lokhande, C.D., 2011. Chemically synthesized hydrous RuO_2 thin films for supercapacitor application. *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (5), 1677-1682.
- Patra, S. and Munichandraiah, N., 2007. Supercapacitor studies of electrochemically deposited PEDOT on stainless steel substrate. *Journal of Applied Polymer Science*, 106 (2), 1160-1171.
- Pico, F., Morales, E., Fernandez, J.A., Centeno, T.A., Ibanez, J., Rojas, R.M., Amarilla, J.M. and Rojo, J.M., 2009. Ruthenium oxide/carbon composites with microporous or mesoporous carbon as support and prepared by two procedures. A comparative study as supercapacitor electrodes. *Electrochimica Acta*, 54 (8), 2239-2245.
- Qu, G.X., Cheng, J.L., Li, X.D., Yuan, D.M., Chen, P.N., Chen, X.L., Wang, B. and Peng, H.S., 2016. A Fiber Supercapacitor with High Energy Density Based on Hollow Graphene/Conducting Polymer Fiber Electrode. *Advanced Materials*, 28 (19), 3646-3652.
- Rolison, D.R. and Nazar, L.F., 2011. Electrochemical energy storage to power the 21st century. *MRS Bulletin*, 36 (07), 486-493.
- Sahoo, S., Naik, K.K. and Rout, C.S., 2015. Electrodeposition of spinel MnCo_2O_4 nanosheets for supercapacitor applications. *Nanotechnology*, 26 (45).
- Scherson, D.A. and Palencsár, A., 2006. Batteries and electrochemical capacitors. *Interface*, 15 (1), 17-22.
- Schindall, J., 2007. The charge of the ultracapacitors. *IEEE Spectrum*, 42-46.
- Sharma, P. and Bhatti, T.S., 2010. A review on electrochemical double-layer capacitors. *Energy Conversion and Management*, 51 (12), 2901-2912.
- Shi, F., Li, L., Wang, X.-l., Gu, C.-d. and Tu, J.-p., 2014. Metal oxide/hydroxide-based materials for supercapacitors. *RSC Adv.*, 4 (79), 41910-41921.
- Shown, I., Ganguly, A., Chen, L.C. and Chen, K.H., 2015. Conducting polymer-based flexible supercapacitor. *Energy Science & Engineering*, 3 (1), 2-26.

- Simon, P. and Gogotsi, Y., 2008. Materials for electrochemical capacitors. *Nature materials*, 7 (11), 845-854.
- Simon, P., Gogotsi, Y. and Dunn, B., 2014. Where do batteries end and supercapacitors begin? *Science*, 343 (6176), 1210-1.
- Tholkappiyan, R., Naveen, A.N., Sumithra, S. and Vishista, K., 2015. Investigation on spinel MnCo_2O_4 electrode material prepared via controlled and uncontrolled synthesis route for supercapacitor application. *Journal of Materials Science*, 50 (17), 5833-5843.
- Toupin, M., Brousse, T. and Belanger, D., 2004. Charge storage mechanism of MnO_2 electrode used in aqueous electrochemical capacitor. *Chemistry of Materials*, 16 (16), 3184-3190.
- URL 1, 2016. Ultracapacitor Market Forecast 2015-2020. Market Research Media, <http://www.marketresearchmedia.com/?p=912>, (15.06.2016).
- Venkatachalam, V. and Jayavel, R., 2015. Novel Synthesis of Ni-Ferrite (NiFe_2O_4) Electrode Material for Supercapacitor Applications. *Proceedings of the 59th Dae Solid State Physics Symposium 2014 (Solid State Physics)*, 1665.
- Vijayakumar, S., Lee, S.H. and Ryu, K.S., 2015. Hierarchical CuCo_2O_4 nanobelts as a supercapacitor electrode with high areal and specific capacitance. *Electrochimica Acta*, 182, 979-986.
- Villers, D., Jobin, D., Soucy, C., Cossement, D., Chahine, R., Breau, L. and Belanger, D., 2003. The influence of the range of electroactivity and capacitance of conducting polymers on the performance of carbon conducting polymer hybrid supercapacitor. *Journal of the Electrochemical Society*, 150 (6), A747-A752.
- Wang, C.G., Zhou, E., Deng, X.L., Shao, M.H., Huang, J.Z., Wei, X.Q. and Xu, X.J., 2016. Three-Dimensionally Porous NiCo_2O_4 Nanoneedle Arrays for High Performance Supercapacitor. *Science of Advanced Materials*, 8 (6), 1298-1304.
- Wang, G., Zhang, L. and Zhang, J., 2012. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chem Soc Rev*, 41 (2), 797-828.
- Wang, H., Casalongue, H.S., Liang, Y. and Dai, H., 2010. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanoplates grown on graphene as advanced electrochemical pseudocapacitor materials. *Journal of the American Chemical Society*, 132 (21), 7472-7477.
- Wang, J., 2006. *Analytical electrochemistry*. Wiley-VCH, Hoboken, N.J.
- Wei, W., Cui, X., Chen, W. and Ivey, D.G., 2011. Manganese oxide-based materials as electrochemical supercapacitor electrodes. *Chem Soc Rev*, 40 (3), 1697-721.
- Wu, H., Lou, Z., Yang, H. and Shen, G.Z., 2015. A flexible spiral-type supercapacitor based on ZnCo_2O_4 nanorod electrodes. *Nanoscale*, 7 (5), 1921-1926.
- Wu, Z.-S., Zhou, G., Yin, L.-C., Ren, W., Li, F. and Cheng, H.-M., 2012. Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage. *Nano Energy*, 1 (1), 107-131.
- Xia, X.H., Tu, J.P., Zhang, Y.Q., Mai, Y.J., Wang, X.L., Gu, C.D. and Zhao, X.B., 2012. Freestanding Co_3O_4 nanowire array for high performance supercapacitors. *Rsc Advances*, 2 (5), 1835-1841.
- Yadav, A.A., 2016. SnO_2 thin film electrodes deposited by spray pyrolysis for electrochemical supercapacitor applications. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 27 (2), 1866-1872.

- Yan, J., Wang, Q., Wei, T. and Fan, Z., 2014. Recent Advances in Design and Fabrication of Electrochemical Supercapacitors with High Energy Densities. *Advanced Energy Materials*, 4 (4), n/a-n/a.
- Yang, J., Lian, L.F., Ruan, H.C., Xie, F.Y. and Wei, M.D., 2014. Nanostructured porous MnO₂ on Ni foam substrate with a high mass loading via a CV electrodeposition route for supercapacitor application. *Electrochimica Acta*, 136, 189-194.
- Yang, Q., Lu, Z., Sun, X. and Liu, J., 2013. Ultrathin Co₃O₄ nanosheet arrays with high supercapacitive performance. *Sci Rep*, 3, 3537.
- Yang, Z., Zhang, J., Kintner-Meyer, M.C., Lu, X., Choi, D., Lemmon, J.P. and Liu, J., 2011. Electrochemical energy storage for green grid. *Chem Rev*, 111 (5), 3577-613.
- Yu, A., Chabot, V. and Zhang, J., 2013a. Electrochemical supercapacitors for energy storage and delivery fundamentals and applications.
- Yu, G., Xie, X., Pan, L., Bao, Z. and Cui, Y., 2013b. Hybrid nanostructured materials for high-performance electrochemical capacitors. *Nano Energy*, 2 (2), 213-234.
- Yu, M., Chen, J.P., Ma, Y.X., Zhang, J.D., Liu, J.H., Li, S.M. and An, J.W., 2014. Hydrothermal synthesis of NiCo₂O₄ nanowires/nitrogen-doped graphene for high-performance supercapacitor. *Applied Surface Science*, 314, 1000-1006.
- Yu, Z., Tetard, L., Zhai, L. and Thomas, J., 2015. Supercapacitor electrode materials: nanostructures from 0 to 3 dimensions. *Energy Environ. Sci.*, 8 (3), 702-730.
- Zhang, J.T., Ma, J.Z., Zhang, L.L., Guo, P.Z., Jiang, J.W. and Zhao, X.S., 2010. Template Synthesis of Tubular Ruthenium Oxides for Supercapacitor Applications. *Journal of Physical Chemistry C*, 114 (32), 13608-13613.
- Zhang, K., Han, X., Hu, Z., Zhang, X., Tao, Z. and Chen, J., 2015a. Nanostructured Mn-based oxides for electrochemical energy storage and conversion. *Chem Soc Rev*, 44 (3), 699-728.
- Zhang, L.L. and Zhao, X.S., 2009. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chem Soc Rev*, 38 (9), 2520-31.
- Zhang, X., Li, C., Miao, W., Sun, X., Wang, K. and Ma, Y., 2015b. Microwave-assisted synthesis of 3D flowerlike α -Ni(OH)₂ nanostructures for supercapacitor application. *Science China Technological Sciences*, 58 (11), 1871-1876.
- Zheng, C., Qian, W., Cui, C., Xu, G., Zhao, M., Tian, G. and Wei, F., 2012. Carbon nanotubes for supercapacitors: Consideration of cost and chemical vapor deposition techniques. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 21 (3), 233-240.
- Zhi, M., Xiang, C., Li, J., Li, M. and Wu, N., 2013. Nanostructured carbon-metal oxide composite electrodes for supercapacitors: a review. *Nanoscale*, 5 (1), 72-88.
- Zhong, C., Deng, Y.D., Hu, W.B., Qiao, J.L., Zhang, L. and Zhang, J.J., 2015. A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews*, 44 (21), 7484-7539.
- Zhou, Y., Xu, H.P., Lachman, N., Ghaffari, M., Wu, S., Liu, Y., Ugur, A., Gleason, K.K., Wardle, B.L. and Zhang, Q.M., 2014. Advanced asymmetric supercapacitor based on conducting polymer and aligned carbon nanotubes with controlled nanomorphology. *Nano Energy*, 9, 176-185.
- Zhu, T., He, Z., Zhang, G., Lu, Y., Lin, C., Chen, Y. and Guo, H., 2015. Effect of low magnetic fields on the morphology and electrochemical properties of MnO₂ films on nickel foams. *Journal of Alloys and Compounds*, 644, 186-192.

Zhu, Y.R., Pu, X.L., Song, W.X., Wu, Z.B., Zhou, Z., He, X., Lu, F., Jing, M.J., Tang, B. and Ji, X.B., 2014. High capacity NiCo_2O_4 nanorods as electrode materials for supercapacitor. *Journal of Alloys and Compounds*, 617, 988-993.



ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Giresun ili Şebinkarahisar ilçesinde doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Şebinkarahisar'da tamamladı. 2004 yılında Akdeniz Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Lisans programından mezun oldu. 2008 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümü Nükleer Fizik Anabilim dalından Yüksek Lisans derecesini aldı. 2009 yılında Erzincan Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. 2010 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü doktora programına kayıt yaptırdı. Halen Erzincan Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak görevini sürdürmektedir.