



**T.C.**  
**SELÇUK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



**NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/rGO TABANLI KOMPOZİTLERİN  
HİBRİT SÜPERKAPASİTÖRLERDEKİ  
PERFORMANSININ İNCELENMESİ**

**Erol ŞAHİN**

**YÜKSEK LİSANS**

**Fizik Anabilim Dalını**

**Ocak-2025**  
**KONYA**

**Her Hakkı Saklıdır**

**TEZ KABUL VE ONAYI**

Erol ŞAHİN tarafından hazırlanan “NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/rGO TABANLI KOMPOZİTLERİN HİBRİT SÜPERKAPASİTÖRLERDEKİ PERFORMANSININ İNCELENMESİ” adlı tez çalışması 31/01/2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

**Jüri Üyeleri**

**İmza**

**Başkan**

Prof. Dr. Şule ATEŞ

.....

**Danışman**

Prof. Dr. Gültekin ÇELİK

.....

**Üye**

Doç. Dr. Yasin Ramazan EKER

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Ömer Faruk YÜKSEL  
FBE Müdürü

Bu tez çalışması S.Ü. BAP Koordinatörlüğü tarafından 23201036 nolu proje ile desteklenmiştir.

## TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

## DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

İmza  
Erol ŞAHİN  
Tarih:31.01.2025

## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS TEZİ

## NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/rGO TABANLI KOMPOZİTLERİN HİBRİT SÜPERKAPASİTÖRLERDEKİ PERFORMANSININ İNCELENMESİ

Erol ŞAHİN

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Gültekin ÇELİK

Ocak 2025, 52 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Gültekin ÇELİK

Prof. Dr. Şule ATEŞ

Doç. Dr. Yasin Ramazan EKER

Bu çalışmada hibrit süperkapasitörlerde yüksek enerji depolayabilen ve iyi döngüsel kararlılığa sahip elektrot geliştirmek için nikel kobalt oksit (NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) sentezinde lityum iyon bataryalarda sıkça kullanılan kobalt sülfat heptahidrat (NiSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) ve nikel sülfat heksahidrat (NiSO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O) öncülleri kullanılmıştır. NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel geçiş metal oksit malzemesinin içerisinde bulunan Ni ve Co içeriğinden dolayı yüksek kapasitans değerleri sağlamaktadır. Ayrıca bileşikteki O elementi yüksek kimyasal kararlılık sağlayarak şarj-deşarj ömrünü yükseltmektedir. Hidrotermal yöntem ile kütlece (NiSO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O+NiSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) / üre = 0.8, 1.2, 1.6, 2 oranlarında sentezlenmiştir. Sentezlenen NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bileşiklerinin arasından en yüksek BET yüzey alanı 56.56 m<sup>2</sup>/g ile kütlece 2 oranında sentezlenen numunede görülmüştür. Sentezlenen bileşiklerin CV ölçümlerinde en yüksek spesifik kapasitans; 330 F/g ile kütlece 2 oranında sentezlenen NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> malzemesinde görülmüştür. Bu malzemenin yüzey alanını büyütmek ve spesifik kapasitansı arttırmak için (saf su/ etanol, metanol, propanol) 3:1, 2:2, 3:2 oranlarında çift çözümlü sistem ile tekrardan NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sentezlenmiştir. Yapılan CV ölçümlerinde en yüksek spesifik kapasitans değeri 531 F/g ile (saf su / propanol) 1:3 oranında gerçekleştirilmiştir. Kapasitans değeri 531 F/g bulunan NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bileşiğinin iletkenliğini arttırıp spesifik kapasitansı yükseltmek için rGO ile kompozit elektrot yapılmıştır. Oluşturulan NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/rGO kompozit malzeme 9:1 oranında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca iyon giriş çıkışını kolaylık sağması için oluşturulan NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/rGO kompozit yapısına alt tabaka olarak Nikel köpük kullanılmıştır. Yapılan hibrit süperkapasitörün CV ölçümlerinin sonucunda spesifik kapasitansın 9 F/g olduğu görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** Elektrot, Hidrotermal, Hibrit süperkapasitör, Metal oksit, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, rGO, Süperkapasitör

## ABSTRACT

MS/Ph.D THESIS

### INVESTIGATION OF THE PERFORMANCE OF NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/rGO-BASED COMPOSITES IN HYBRID SUPERCAPACITORS

Erol ŞAHİN

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF  
SELÇUK UNIVERSITY  
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE IN THE DEPARTMENT OF  
PHYSICS

Advisor: Prof. Dr. Gültekin ÇELİK

JANUARY-2025, 52 Pages

Jury

Prof. Dr. Gültekin ÇELİK

Prof. Dr. Şule ATEŞ

Doç. Dr. Yasin Ramazan EKER

In this study, cobalt sulfate heptahydrate (NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) and nickel sulfate hexahydrate (NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O) precursors, which are commonly used in lithium ion batteries, were used in the synthesis of nickel cobalt oxide (NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) to develop electrodes with high energy storage and good cyclic stability in hybrid supercapacitors. NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> provides high capacitance values due to the Ni and Co content in the spinel transition metal oxide material. In addition, the O element in the compound provides high chemical stability and increases the charge-discharge life. It was synthesized by hydrothermal method at ratios of (NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O+NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) / urea = 0.8, 1.2, 1.6, 2 by mass. Among the synthesized NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> compounds, the highest BET surface area of the synthesized NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> compounds was 56.56 m<sup>2</sup>/g at a ratio of 2 by mass. In CV measurements of the synthesized compounds, the highest specific capacitance was observed in the NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> material synthesized at 2 wt.% with 330 F/g. In order to increase the surface area of this material and to increase the specific capacitance (pure water/ethanol, methanol, propanol), NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> was synthesized again with a double solution system at ratios of 3:1, 2:2, 3:2. In the CV measurements, the highest specific capacitance value was 531 F/g (pure water / propanol) at a ratio of 1:3. In order to increase the conductivity of NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> compound with a capacitance value of 531 F/g and to increase the specific capacitance, a composite electrode was made with rGO. The NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/rGO composite material was realized at a ratio of 9:1. In addition, Nickel foam was used as a substrate for the NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/rGO composite structure to facilitate ion inlet and outlet. As a result of CV measurements of the hybrid supercapacitor, it was observed that the specific capacitance was 9 F/g.

**Keywords:** Electrode, Hydrothermal, Hybrid supercapacitor, Metal oxide, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, rGO, Supercapacitor

## ÖNSÖZ

Bu tez çalışması, TÜBİTAK 2210/C Yurt İçi Öncelikli Alanlar Yüksek Lisans Burs Programı tarafından desteklenmiştir.

Tez çalışmam süresince, her zaman manevi desteklerini esirgemeyen, moralimi ve motivasyonumu yüksek tutarak her konuda yanımda olan değerli danışmanım Sayın Prof. Dr. Gültekin Çelik'e en içten teşekkürlerimi sunarım. Onun rehberliği ve desteği olmadan bu çalışmayı bu seviyede tamamlamam mümkün olmazdı.

Laboratuvar çalışmalarım da her zaman yanımda olan, sürecin sorunsuz ilerlemesini sağlayan ve değerli katkılarıyla bu tezin başarıyla tamamlanmasında önemli bir rol oynayan Fatih ÖKSÜZOĞLU ve Hadi BAVEGHAR' a gönülden teşekkür ederim. Çalışmalarına gösterdikleri özen ve sabır, bu süreçte bana büyük bir güç verdi.

Tez sürecimde, bilgi ve deneyimleriyle yolumu aydınlatan, her adımda bana rehberlik eden Sayın Prof. Dr. Şule ATEŞ' e en içten şükranlarımı sunarım. Onun değerli katkıları, bu çalışmanın yönünü belirlemede ve hedeflerime ulaşmamda büyük bir etken olmuştur.

Çalışmalarım boyunca, laboratuvar bilgisi ve malzeme bilgisiyle bana destek olan, her soruma sabırla yanıt veren Sayın Doç. Dr. Yasin Ramazan EKER' e en derin teşekkürlerimi sunarım. Onun yardımları, bu çalışmanın başarısında büyük bir pay sahibidir.

Tez yazım sürecimde bana destek olan, moral ve motivasyonumu her zaman yüksek tutan Esra Durar, Marwah ALİ İBRAHİM, Miraç Tüysüz ve Emreca Yıldız'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Onların yardımları ve pozitif enerjisi, bu çalışmanın başarıyla tamamlanmasında büyük bir rol oynamıştır.

Son olarak, her zaman yanımda olan, bana inanan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen anneme ve babama sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Onların varlığı, bu süreçte bana güç verdi ve motivasyonumu yüksek tutmamı sağladı.

Erol ŞAHİN  
KONYA-2025

## İÇİNDEKİLER

<b>ÖZET</b> .....	<b>iv</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>v</b>
<b>ÖNSÖZ</b> .....	<b>vi</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>vii</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR</b> .....	<b>viii</b>
<b>TABLolar DİZİNİ</b> .....	<b>ix</b>
<b>ŞEKİLLER LİSTESİ</b> .....	<b>x</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1. Süperkapasitör .....	2
1.2. Süperkapasitörlerin Sınıflandırılması .....	4
1.2.1. Elektrokimyasal çift katmanlı kapasitör (EDLC) .....	4
1.2.2. Pseudokapasitör .....	6
1.2.3. Hibrit Kapasitörler .....	7
1.3. Elektrot.....	8
1.3.1. Karbon Bazlı Malzemeler .....	8
1.3.2. Metal Oksitler .....	9
1.3.3. İletken Polimerler .....	9
1.4. Elektrolit .....	10
1.5. Seperatör .....	11
1.6. Hidrotermal Yöntem .....	11
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMASI</b> .....	<b>14</b>
<b>3. METARYAL VE YÖNTEM</b> .....	<b>19</b>
3.1. Hidrotermal Yöntemle NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Sentezi .....	19
3.2. NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> U <sub>2</sub> Sentezinde Çözücü Olarak Saf Su / Etonol, Metanol, Proponolü 3:1, 2:2 ve 1:3 Oranlarının Kullanılması .....	19
3.3. Grafen Oksit Sentezi .....	20
3.4. İndirgenmiş Grafen Oksit Sentezi.....	20
3.5. Süperkasitör Hücre Oluşturulması.....	20
<b>4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA</b> .....	<b>22</b>
4.1. XRD Karakterizasyonu .....	22
4.2. SEM Karakterizasyonu .....	24
4.3. BET Karakterizasyonu.....	25
4.4.1. Döngüsel Voltametri (CV) Ölçümleri .....	39
<b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER</b> .....	<b>47</b>
<b>KAYNAKLAR</b> .....	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	<b>54</b>

## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

- A : Akım  
F : Farad  
T : Sıcaklık  
V : Volt  
C : Kapasitans  
Q : Elektriksel yük  
E : Enerji

### Kısaltmalar

- GO : Grafen oksit  
rGO : İndirgenmiş grafen oksit  
SK : Süperkapasitör  
EK : Elektrokimyasal kapasitör  
EDLC : Çift katmanlı kapasitör  
PA : Poliasetilen  
PTh : Politrifen  
PANI : Polianilin  
ESR : Eşdeğer direnç  
PVDF : Polivinilidin Florür  
AB : Karbon siyahı  
NMP : N-Metil-2-Pirrolidon  
SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu  
BET : Brunauer–Emmett–Teller  
XRD : X-Işını Difraksiyon  
CV : Döngüsel voltametri

## TABLolar DİZİNİ

<b>Tablo 1.1.</b> Polimerlerin iletkenlik değerleri (Snook ve ark., 2011) .....	10
<b>Tablo 1.2.</b> Russula Delica mantarının BET analizleri(Şahin ve ark., 2022).....	13
<b>Tablo 2.1.</b> kütlece $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / üre oranlarından sentezlenen $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ bileşiiği .....	17
<b>Tablo 2.2.</b> Kütlece $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / üre oranlarından sentezlenen $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ bileşiiğinin Bet analizleri .....	17



## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 4.1. a) NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> nanopartiküllerinin literatürde yer alan referans kodu: PDF#20-0761 olan XRD grafiği yer almaktadır. b) Sentezlenen NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> nanopartiküllerinin XRD grafiği gösterilmiştir. ....	22
Şekil 4.2. İndirgenmiş grafen oksit tabakalarının (XRD)ait spektrum. ....	23
Şekil 4.3. a-b) NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> U <sub>2</sub> partikülü c-d) NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> U <sub>2</sub> SE31 partikülü e-f) NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> U <sub>2</sub> SM31 partikülü g-h) NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> U <sub>2</sub> SP13 partikülü. ....	24
Şekil 4.4.İndirgenmiş grafen oksit tabakalarının (SEM) görüntüsü. ....	25
Şekil 4.5. (a) NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> U <sub>0.8</sub> Gözenek boyutu dağılım grafiği (b) NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> U <sub>0.8</sub> Nitrojen adsorpsiyon- desorpsiyon izotermi grafiği .....	26
Şekil 4.6. (a) NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> U <sub>1.2</sub> Gözenek boyutu dağılım grafiği (b) NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> U <sub>1.2</sub> Nitrojen adsorpsiyon- desorpsiyon izotermi grafiği .....	27
Şekil 4.7. (a) NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> U <sub>2</sub> Gözenek boyutu dağılım grafiği (b) NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> U <sub>2</sub> Nitrojen adsorpsiyon- desorpsiyon izotermi grafiği .....	28
Şekil 4.8. (a) NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> U <sub>1.6</sub> Gözenek boyutu dağılım grafiği (b) NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> U <sub>1.6</sub> Nitrojen adsorpsiyon- desorpsiyon izotermi grafiği .....	29
Şekil 4.9. (a) NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> U <sub>2</sub> SE13 Gözenek boyutu dağılım grafiği (b) NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> U <sub>2</sub> SE13 Nitrojen adsorpsiyon- desorpsiyon izotermi grafiği .....	30
Şekil 4.10. (a) NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> U <sub>2</sub> SE22 Gözenek boyutu dağılım grafiği (b) NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> U <sub>2</sub> SE22 Nitrojen adsorpsiyon- desorpsiyon izotermi grafiği .....	31
Şekil 4.11. (a) NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> U <sub>2</sub> SE31 Gözenek boyutu dağılım grafiği (b) NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> U <sub>2</sub> SE31 Nitrojen adsorpsiyon- desorpsiyon izotermi grafiği .....	32
Şekil 4.12. (a) NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> U <sub>2</sub> SM13 Gözenek boyutu dağılım grafiği (b) NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> U <sub>2</sub> SM13 Nitrojen adsorpsiyon- desorpsiyon izotermi grafiği .....	33
Şekil 4.13. (a) NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> U <sub>2</sub> SM22 Gözenek boyutu dağılım grafiği (b) NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> U <sub>2</sub> SM22 Nitrojen adsorpsiyon- desorpsiyon izotermi grafiği .....	34
Şekil 4.14. (a) NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> U <sub>2</sub> SM31 Gözenek boyutu dağılım grafiği (b) NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> U <sub>2</sub> SM31 Nitrojen adsorpsiyon- desorpsiyon izotermi grafiği .....	35
Şekil 4.15. (a) NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> U <sub>2</sub> SP13 Gözenek boyutu dağılım grafiği (b) NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> U <sub>2</sub> SP13 Nitrojen adsorpsiyon- desorpsiyon izotermi grafiği .....	36
Şekil 4.16. (a) NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> U <sub>2</sub> SP22 Gözenek boyutu dağılım grafiği (b) NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> U <sub>2</sub> SP22 Nitrojen adsorpsiyon- desorpsiyon izotermi grafiği .....	37
Şekil 4.17. (a) NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> U <sub>2</sub> SP31 Gözenek boyutu dağılım grafiği (b) NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> U <sub>2</sub> SP31 Nitrojen adsorpsiyon- desorpsiyon izotermi grafiği. ....	38
Şekil 4.18. NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> U <sub>0.8</sub> elektrotlu süperkapasitörün 0- 0,6 V potansiyel aralıkta 5 mV/s tarama hızında CV eğrisi. ....	39
Şekil 4.19. NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> U <sub>1.2</sub> elektrotlu süperkapasitörün 0- 0,6 V potansiyel aralıkta 5 mV/s tarama hızında CV eğrisi. ....	39
Şekil 4.20. NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> U <sub>1.6</sub> elektrotlu süperkapasitörün 0- 0,6 V potansiyel aralıkta 5 mV/s tarama hızında CV eğrisi. ....	40
Şekil 4.21. NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> U <sub>2</sub> elektrotlu süperkapasitörün 0- 0,6 V potansiyel aralıkta 5 mV/s tarama hızında CV eğrisi. ....	40
Şekil 4.22. NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> U <sub>2</sub> SE13 elektrotlu süperkapasitörün 0- 0,6 V potansiyel aralıkta 5 mV/s tarama hızında CV eğrisi. ....	41
Şekil 4.23. NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> U <sub>2</sub> SE22 elektrotlu süperkapasitörün 0- 0,6 V potansiyel aralıkta 5 mV/s tarama hızında CV eğrisi. ....	41
Şekil 4.24. NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> U <sub>2</sub> SE31 elektrotlu süperkapasitörün 0- 0,6 V potansiyel aralıkta 5 mV/s tarama hızında CV eğrisi. ....	42

<b>Şekil 4.25.</b> NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> U2SM13 elektrotlu süperkapasitörün 0- 0,6 V potansiyel aralıkta 5 mV/s tarama hızında CV eğrisi.....	42
<b>Şekil 4.26.</b> NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> U2SM22 elektrotlu süperkapasitörün 0- 0,6 V potansiyel aralıkta 5 mV/s tarama hızında CV eğrisi.....	43
<b>Şekil 4.27.</b> NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> U2SM31 elektrotlu süperkapasitörün 0- 0,6 V potansiyel aralıkta 5 mV/s tarama hızında CV eğrisi.....	43
<b>Şekil 4.28.</b> NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> U2SP13 elektrotlu süperkapasitörün 0 - 0,6 V potansiyel aralıkta 5 mV/s tarama hızında CV eğrisi.....	44
<b>Şekil 4.29.</b> NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> U2SP22 elektrotlu süperkapasitörün 0 - 0,6 V potansiyel aralıkta 5 mV/s tarama hızında CV eğrisi.....	44
<b>Şekil 4.30.</b> NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> U2SP31 elektrotlu süperkapasitörün 0- 0,6 V potansiyel aralıkta 5 mV/s tarama hızında CV eğrisi.....	45
<b>Şekil 4.31.</b> NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> U2SP13/rGO elektrotlu süperkapasitörün 0 - 0,6 V potansiyel aralıkta 5 mV/s tarama hızında CV eğrisi.....	45



## 1. GİRİŞ

Hızlı bir şekilde artan insan nüfusu ve buna paralel bir şekilde büyüyen sanayileşmeden dolayı dünyanın fosil enerji kaynakları azalmaktadır. Fosil yakıtlar dünya da hem sınırlı sayıda bulunup hem de çevreye büyük zararlara yol açmaktadır. Gelişmiş ülkeler fosil yakıtı bir alternatif olarak doğaya zarar vermeyen yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımını arttırmak için yoğun çaba göstermektedirler. Yenilenebilir enerji kaynakları her ne kadar alternatif olsa da üretilen enerjinin fazlasının depolanması problemi hala çözülmesi gereken önemi bir sorundur. Bu yüzden enerji depolama sistemleri üzerinde yoğun çalışmalar yapılmaktadır. En çok bilinen enerji depolama sistemleri kapasitörler, süperkapasitörler, bataryalar ve pillerdir. Süperkapasitörler kapasitörlere göre yüksek enerjilere, bataryalar ve pillere göre yüksek güç yoğunluklarına ayrıca hızlı şarj-deşarj özelliklerine sahiptir (Arslan, 2019). Süperkapasitörler döngüsel kararlılık olarak da bataryalardan daha iyidir. Bellek yedekleme, voltaj dalgalanmaları, elektrikli araçlar, hibrit elektrikli araçlar, yenilenebilir enerji depolama uygulamalarında, elektronik cihazların pil iyileştirmelerinde, taşınabilir yüksek güç, düşük enerji yoğunluğu ve hızlı şarj-deşarj gerektiren tüm elektronik sistemlerde kritik öneme sahiptir (Tekin, 2021). Özellikle elektrikli araba bataryalarının ömrünün arttırılması ve arabaların ani hızlanmalarında gerekli olan gücü sağlamak için bataryalar ve süperkapasitörler ile hibrit modellemeler geliştirilmektedir.

Bu tez çalışmasında, hibrit kompozit elektrotlu bir süperkapasitör yapılacaktır. Hibrit kompozit süperkapasitörler yüksek enerji depolayabilen, yüksek güç yoğunluğu ve iyi döngüsel kararlılığa sahip bir süperkapasitör türüdür. Geçiş metalleri ile oluşturulan oksit malzemeler süperkapasitörlerde yüksek enerji yoğunluğu sağlarken düşük döngüsel kararlılık özelliği gösterirler. Geçiş metalleri çeşitli yükseltgenme, elektronegatifliğe ve iletkenliğe sahiptirler. Geçiş metallerinin kullanılması ile sentezlenen elektrot yüksek enerji yoğunluğu kazanabilmektedir. Oluşturulan oksit elektrotların döngüsel kararlılığını ve iletkenliğini arttırmak için çeşitli karbon malzemeler ile kompozit elektrotlar yapılmaktadır.

Bu tez çalışmasında,  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  /üre = 0.8, 1.2, 1.6, 2, kütle oranlarında ve çözücü olarak saf su ile hidrotermal reaksiyonlarına sokulmuştur. Kullanılan nikel kobalt oksit ( $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ) ve kobalt sülfat heptahidrat ( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) genelde lityum iyon batarya üretiminde kullanılan  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  öncül malzemelerindedir. Sentezlenen  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  spinel geçiş metal oksit malzemeler grubu arasına girmektedir. Bu

grup, katmanlı malzemelere göre daha kararlı olduklarından döngüsel kararlılıkları daha iyidir. Molar oranları çok çeşitli olduğundan farklı kombinasyonlar ile sentezlenebilmektedir. Bileşiğin içerisinde bulunan Ni ve Co elementlerinden kaynaklı yüksek kapasitans değerlerine ulaşılabilir. Çeşitli katkı ve kusurlar oluşturularak redoks aktivite ve iletkenliklerinde oynamalar yapılabilir.

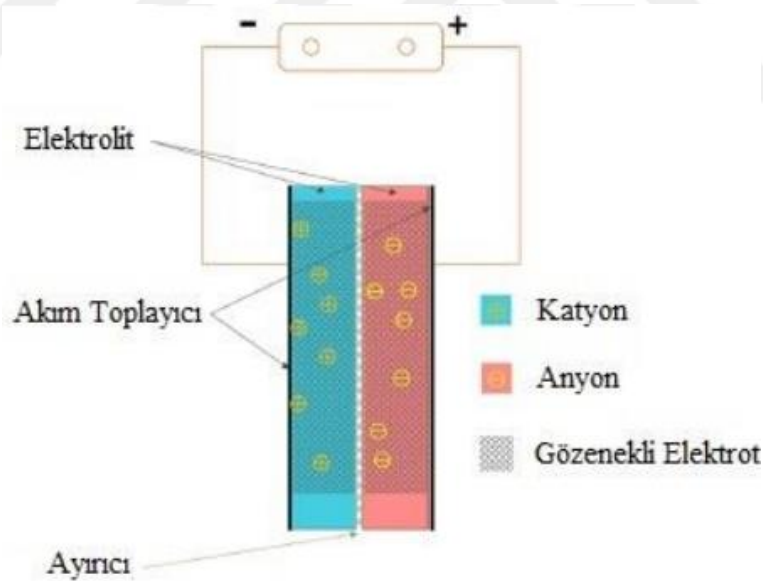
Hidrotermal reaksiyonun ardından malzeme hava ortamında tüp fırın ile kalsine edilip  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  oksit malzemelerinden en yüksek yüzey alanına sahip olanı, BET yardımıyla belirlenmiştir. Bu aşamalardan sonra, çözücü olarak kullanılan saf su / etanol, metanol, propanol ile 3:1, 2:2, 3:1, oranlarında karışımlar hazırlanarak tekrar bir önceki  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  sentez prosedürü uygulanıp,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  malzemesinin yüzey alanı büyütülmeye çalışılmıştır. En yüksek yüzey alanına sahip olan  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  malzeme hibrit süperkapasitör için oksit malzeme olarak seçilmiştir. Kapasitörün döngüsel kararlılığını ve iletkenliğini arttırmak için de Tour yöntemiyle grafitten grafen oksit sentezlenmiştir. Sentezlenen grafen oksit, termal işlem ile indirgenip indirgenmiş grafen oksit (rGO) oluşturulmuştur.

Sentezlenen  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  ve rGO'dan oluşan kompozit yapı, süperkapasitör için elektrot olarak hazırlanmıştır. Oluşturulan hibrit süperkapasitörün enerji yoğunluğu ve döngüsel kararlılığı incelenmiştir.

## 1.1.Süperkapasitör

Son yıllarda enerji teknolojisi küresel çapta büyük bir bilimsel ve teknolojik ilgi görmeye başlamıştır. Bu bağlamda enerji depolama konusunda daha etkili çözümler geliştirilmiştir. Bunlardan biri ultrakapasitörler veya elektrokimyasal kapasitörler olarak bilinen süperkapasitörlerdir. Süperkapasitörler (SK) diğer adlarıyla elektrokimyasal kapasitörler (EK) veya ultrakapasitörler enerji depolama ve depolayabilme yeteneğine sahip elektriksel bileşenlerdir ve 20. yüzyılın ortalarından itibaren geliştirilmektedirler. Bu bileşenler geleneksel kapasitörlerin ötesinde yüksek kapasitans değerleri sunarak büyük miktarda enerji depolayabilme ve bu enerjiyi hızlı bir şekilde verebilme yeteneğine sahiptirler. Süperkapasitörler gelişmiş teknolojileri sayesinde çeşitli uygulamalarda enerji depolama çözümleri sunmaktadır. Süperkapasitörler geleneksel kapasitörlerle kıyaslandığında çok daha yüksek enerji depolama kapasitesine sahiptir. Bataryalarla kıyaslandığında ise daha az enerji ile çok daha yüksek güç yoğunluğu sağlayabilmektedirler. Uzun ömürlü olmaları, hızlı şarj olabilmeleri, basit kullanım

özellikleri ve güvenli olmaları sebebiyle tercih edilmektedirler (İnal, 2016). Pillere kıyasla aynı hacimde yüz bin kat daha fazla güç sağlamalarına rağmen pillerin yaptığı gibi aynı miktarda yük depolama yeteneğine sahip değildirler. Bu yüksek enerji depolama kapasitesi gerekli olmayan ama güç ihtiyacının gerekli olduğu uygulamalar için uygun kılmaktadır (González ve ark., 2016). Süperkapasitörlerin yüksek çevrim ömürlerinin olmaları önemli avantajlarından biridir. Bu cihazlar, yükleri fiziksel olarak elektrotların yüzeyinde depolayarak milyonlarca kez şarj edilip boşaltılabilirler. Bu özellikleri genellikle düşük şarj-deşarj ömrü olan bataryalardan daha fazla uzun bir ömür sunar. Süperkapasitörlerin elektrostatik depolama yöntemi elektrotların hacminde değişmelere yol açmadığı için bataryalarda görülen aktif maddelerin şişmesi gibi problemleri engeller. Ayrıca süperkapasitörlerin elektrotları elektrostatik yük depolama süreçleri sırasında herhangi bir hız sınırlaması ile karşılaşmaz. Fakat süperkapasitörlerin bir dezavantajı; elektrolitlerin kimyasal bileşimini korumak için hücrelerin çalışma voltajının sınırlı olmasıdır. Bu süperkapasitörlerin performansını etkileyebilir ve bazı uygulamalarda sınırlamalar getirebilir (González ve ark., 2016).

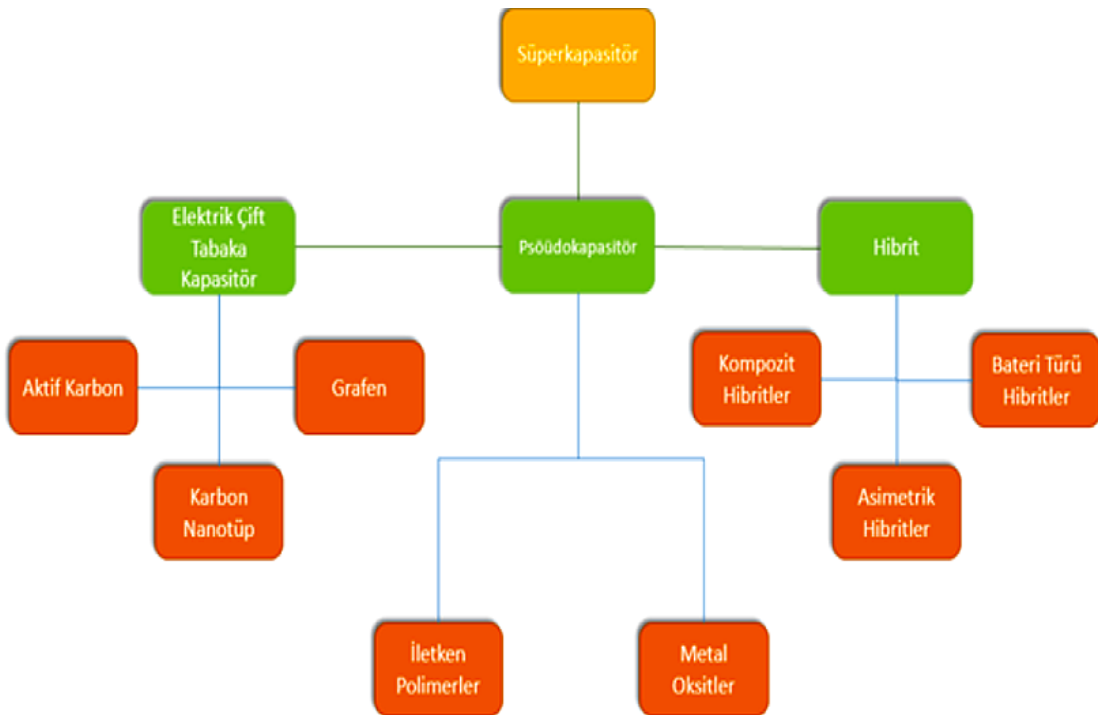


Şekil 1.1. Süperkapasitörün şematik gösterimi (Qi ve Koenig, 2017)

Şekil 1.1 de süperkapasitörün şematik gösterimi verilmiştir. Dielektrik separatör ile birbirinden ayrılmış ve elektrolit çözelti içine daldırılmış iki gözenekli elektrottan oluşmaktadır. Kapasitörlerde gerilim uygulandığında iki elektrot arasında anyon ve katyonların elektrotlara toplanması ile gerçekleşir (Bolat Maden, 2020).

## 1.2. Süperkapasitörlerin Sınıflandırılması

Sıklıkla elektrokimyasal kapasitörler olarak da bilinen süperkapasitörler, geleneksel elektrostatik kapasitörlerden farklılık göstermektedir. Süperkapasitörlerin farklılaşması yük depolama mekanizmaları, elektrolit, elektrot materyalleri ve hücre yapılarına bağlıdır. Yük depolama mekanizmalarına göre sınıflandırılan süperkapasitörler üç farklı sınıfa ayrılır. Bunlar; (1) çift katmanlı kapasitörler (EDLC), (2) psödokapasitörler ve (3) hibrit kapasitörler (Zhong ve ark., 2015). Şekil 1.2 de süperkapasitörün yük depolama mekanizmasına göre sınıflandırılması verilmiştir.



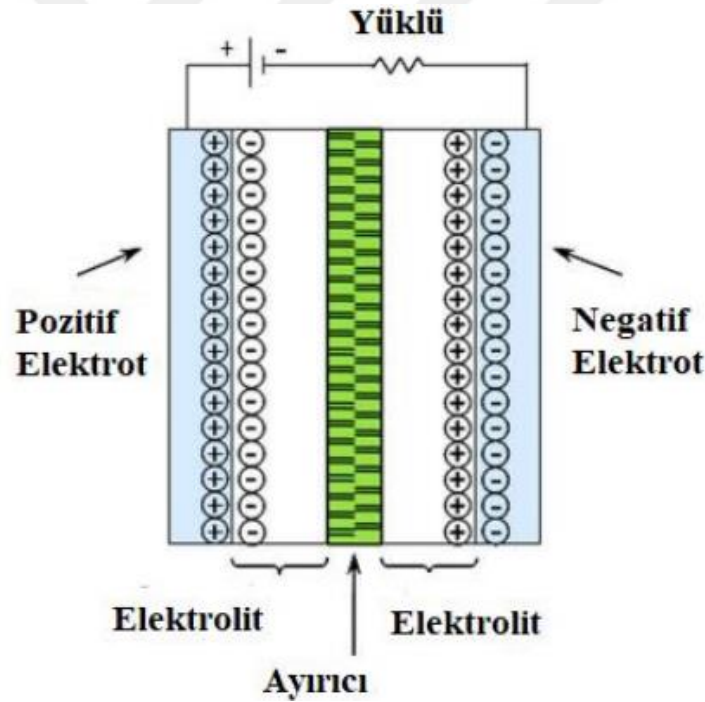
Şekil 1.2. Süperkapasitör Sınıflandırılması(Halper ve Ellenbogen, 2006)

### 1.2.1. Elektrokimyasal çift katmanlı kapasitör (EDLC)

Elektrokimyasal çift katmanlı kapasitör (EDLC) en yaygın olarak bilinen süperkapasitör türüdür. EDLC'nin ilk modeli 19. yüzyılda Helmholtz tarafından üretilmiştir. Helmholtz, atomik ölçekte birbirinden ayrılan elektrot ve elektrolitten oluşan karşı yüklü iki tabakaya sahip geleneksel kapasitöre benzeyen iki tabakayı incelemiştir. Bir sonraki model ise, elektrolit içindeki anyon ve katyonların dağılımlarını araştıran Gouy ve Chapman tarafından geliştirilmiştir (Staaaf ve ark., 2014). EDLC'lerde enerji, elektrotlar ile elektrolit arasındaki yüzeylerde yüklerin fiziksel olarak dolması yoluyla

depolanır. EDLC'lerde uygun bir elektrolit içinde yerleştirilmiş ve bir ayırıcı ile birbirinden ayrılmış iki elektrot mevcuttur. Ayırıcı iyonların geçişine izin verir. Bu nedenle elektrotlar elektrolit aracılığıyla elektriksel olarak birbirine bağlıdır (Mombeshora ve Nyamori, 2015). Böylelikle elektrotlara gerilim uygulandığında elektrolit içerisinde bulunan iyonlar elektrot yüzeyi ile etkileşim içerisinde olur. İyonlar ayırıcıyı geçerken, yükler elektrotların yüzeylerinde birikir. Bu birikim, elektrot yüzeylerinde zıt yüklü iyonların oluşturduğu ve elektriksel çift tabaka olarak adlandırılan bir çift tabaka katmanı oluşturur. İyonlar elektrotlara doğru hareket ederken, elektronlar bir dış akım kaynağı aracılığıyla pozitif elektrottan negatif elektrota iletilir (Arslan, 2019). Şekil 1.3'de EDLC'nin iç yapısı verilmiştir.

EDLC'ler yüksek güç kapasitesine sahip olmalarından dolayı, umut veren bir elektrokimyasal enerji depolama cihazlarıdır (Wei ve Yushin, 2012).

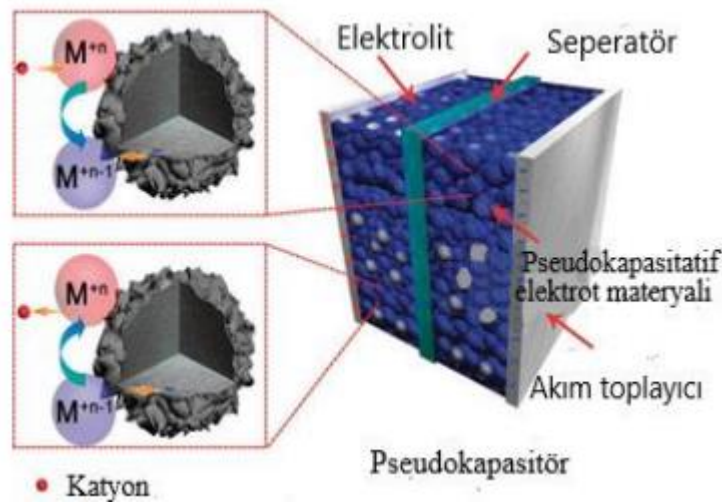


Şekil 1.3. Elektrokimyasal Çift Katmanlı Kapasitör Gösterimi (Vangari ve ark., 2013)

EDLC'lerin enerji depolama özelliklerini etkileyen birçok faktör vardır. Bu faktörler; yüzey alanı, elektrotun gözenekli yapısı, iyonik iletkenlik, elektrolitin voltaj kararlılığı ve enerji depolanmasıdır (Bhattacharjya ve Yu, 2014).

### 1.2.2. Pseudokapasitör

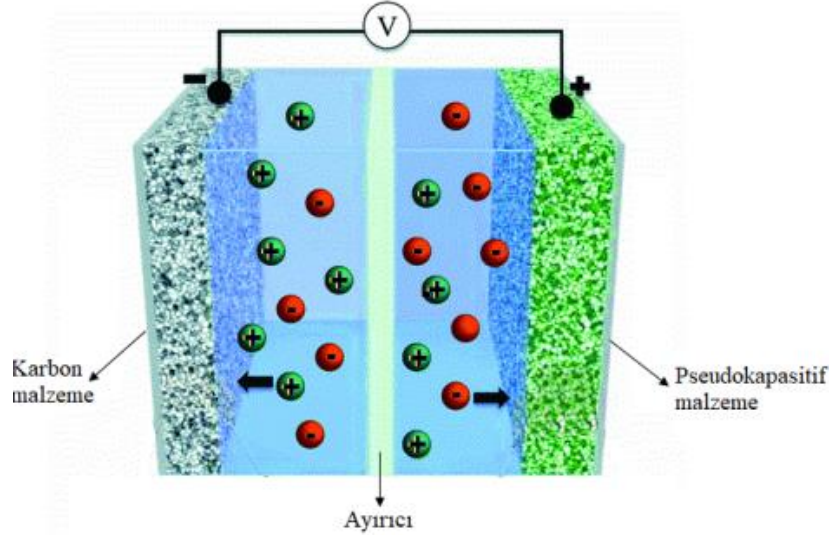
Pseudokapasitörlerde elektrik enerjisi, elektrotlar ile elektrolit arasında elektron aktarımı yoluyla depolanır. Bu tür kapasitörlerde indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları elektrotlarda daha fazla yük birikimine yol açarak kapasitans değerlerini Elektrik Çift Katman Kapasitörleri (EDLC) ile kıyaslandığında artırmaktadır. Ancak uzun süreli kullanımda bu kapasitörler genellikle yeterli kararlılığa sahip olmaz ve düşük elektriksel iletkenlikleri nedeniyle güç yoğunlukları sınırlıdır. Elektrot malzemesi olarak genellikle geçiş metallerinin oksitleri, karbon veya metal oksitleri ve polimer karışımlarından oluşan malzemeler kullanılmaktadır (Biber, 2019). Metal oksitler düşük dirençleri ve yüksek spesifik kapasitansları sayesinde yüksek güç ve enerji sağlayarak pseudokapasitörler için elektrot malzemeleri olarak ilgi görmektedir. Şekil 1.4 de pseudokapasitörün gösterimi verilmiştir. Elektrolitteki iyonların yüzey adsorpsiyonu, geçiş metal oksitlerinin redoks reaksiyonları ve iletken polimer temelli elektrotlarda meydana gelen elektrokimyasal doping (katkılama) ve undoping tersinir durumlar pseudokapasitörlerin elektrot malzemelerinde gerçekleşen üç tür Faradayik süreçlerdir. Elektrot malzemelerinde oluşan Faradayik süreçler pseudokapasitörlerin elektrik çift katman kapasitörlere kıyasla daha yüksek kapasitans ve enerji yoğunluğu sunmasını sağlar. Elektrot yüzeyinde oluşan kimyasal reaksiyonlar uzun süreli şarj ve deşarj döngülerinde düşük kararlılık ve kısa çevrim ömrüne sahiptirler (Choi ve Yoon, 2015).



Şekil 1.4. Pseudokapasitör Gösterimi (Zhong ve ark., 2015)

### 1.2.3. Hibrit Kapasitörler

Hibrit süperkapsitörler (HSK'ler) farklı çalışma prensiplerine sahip iki tür malzemeyi içerir. EDLC ve pseudokapsitörlerin birleşiminden oluşur. Hem Faradayik hem de Faradayik olmayan süreçleri kullanarak enerji depolayan bu hibrit kapsitörler, yüksek enerji ve güç yoğunluğuna ulaşabilmesinin yanında iyi bir çevrim kararlılığı sağlar (Arico ve ark., 2005; Zhi ve ark., 2013). Günümüzde hibrit kapsitörlerde genellikle iki ana elektrot tasarımı kullanılır: (i) Metal oksitler ve karbon malzemeleri ile yapılan tasarımlar ve (ii) Lityum iyon pil malzemeleri ile karbon malzemeleri kullanılan tasarımlar. Bu kapsitörlerde karbon malzemeleri anot olarak, pseudokapsitif malzemeler ise katot olarak görev yapar. Elektrotlara voltaj uygulandığında negatif yüklü iyonlar pozitif elektrot tarafından çekilir ve bu sırada oksidasyon gerçekleşir. Serbest kalan elektronlar katottan anoda doğru hareket eder ve anot pozitif yüklü iyonları çeker. Deşarj sürecinde ise bu işlem tersine çevrilir (Arslan, 2019). Şekil 1.5'te hibrit kapsitör verilmiştir. Hibrit kapsitörlerde iki farklı elektrodun kullanılması elektrik çift katman kapsitörleri ve pseudokapsitörlerin avantajlarını birleştirerek hem yüksek çevrim ömrü hem de yüksek güç ve enerji yoğunluğu elde edilmesine imkan sağlar (Chen ve ark., 2017).



Şekil 1.5. Hibrit kapsitörün gösterimi (Arslan, 2019)

### 1.3. Elektrot

Elektrot malzemesinin seçimi, süperkapasitörün elektriksel performansını direkt olarak etkiler. Çift tabaka şarj depolama yüzey işlemi ile bağlantılıdır ve elektrotun yüzey özellikleri, hücrenin sığasını büyük ölçüde etkiler. Elektrot malzemesi olarak karbon, metal oksitler, iletken polimerler, hibrit ve diğer iletken polimerler kullanılmaktadır. Özellikle yüksek yüzey alanına sahip karbon, elektrokimyasal kapasitörlerin geliştirilmesine başlandığından beri tercih edilmektedir. Günümüzde düşük maliyeti ve kolay erişilebilirliği nedeniyle hala yaygın olarak kullanılmaktadır. Aktif karbon malzemelerinin üretim süreci, elektrot yüzeyinin gözenek yapısını ve bu gözeneklerin elektrolite erişimini etkilediğinden oldukça kritiktir. Gözenek içindeki iyonların hareketi elektrolit çözeltilisindeki iyonlardan farklıdır ve gözenek boyutuna bağlı olarak değişir. Böylelikle gözenek boyutu elektrolitin özelliklerine uygun olarak seçilmeli ve gözenek boyutunun dağılımı iyon boyutlarına uygun olmalıdır (Frackowiak ve Beguin, 2001). Elektrotlar elektriksel iletkenlik özelliklere sahip olduklarından dolayı süperkapasitörü oluşturan en temel kısımdır. Farklı özelliklere sahip ve farklı tür yapılar içeren elektrot üretilir. Yapılan elektrotlar ile süperkapasitörler üretilir. Süperkapasitörlerin elektrot yapımında kullanılan elektro aktif materyaller iki ana kategoriye ayrılır. Bunlar ilk kategori olarak EDLC için tercih edilen karbon bazlı materyallerden oluşur. İkinci kategori olarak ise, pseudokapasitörlerde kullanılan ve pseudokapasitif özellik gösteren geçiş metal oksitleri ile iletken polimerlerden oluşan aktif materyalleri içerir (Mirzaeian ve ark., 2017).

#### 1.3.1. Karbon Bazlı Malzemeler

Süperkapasitörde karbon bazlı malzemeler diğer elektrotlara göre sahip oldukları avantajlarından dolayı genellikle tercih edilen malzemelerdir. Süperkapasitörlerde kullanılan elektrot malzemeler önemli özelliklere sahiptirler. İyi bir elektrik iletkenliğine, yüksek sıcaklıkta dayanıklılığa, uzun ömürlü kimyasal stabiliteye, yüksek korozyon direncine sahip olmalıdır ve ayrıca bu malzemelerin birim hacim- kütle başına yüksek yüzey alanına sahip olması da önemlidir. Çevre dostu ve ekonomik olmalarından, genellikle karbon bazlı malzemeler tercih edilmektedir. Kimyasal kararlılık olağanüstü elektriksel iletkenlik, geniş teorik yüzey alanı, düşük üretim, işleme maliyeti, çevre dostu olması ve yüksek sıcaklık toleransı gibi özelliklerinden dolayı, karbona dayılı malzemeler

EDLC tipi süperkapasitör üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır (Eikerling ve ark., 2004). Karbon esaslı malzemeler elektrot materyali olarak farklı bir öneme sahiptir (Zhang ve ark., 2009). Karbon esaslı malzemelerin şarj depolama performanslarını birçok araştırmacı incelemiştir (Samantara ve ark., 2018). Yapılan incelemeler sonucu sulu elektrolit ortamda 75-175 F/g ve organik elektrolitlerde 40-100 F/g kapasitans değerlerini gözlemlemiştir (Burke, 2000; Wang ve ark., 2012).

### 1.3.2. Metal Oksitler

Metal oksitler, yüksek özgül kapasitans ve düşük direnç gibi özellikleri ile elektrot malzemesi olarak kullanılan materyallerdir. Metal oksitler geleneksel karbon malzemelerden daha fazla yüksek enerji depolama kapasitesine sahip olup, iletken polimer bazlı elektrot malzemelere kıyasla daha uzun döngü ömrüne sahiptir. Bazı gerilim seviyelerinde birden fazla yükseltgenme reaksiyonu gerçekleştirebilen nikel, kobalt, rutenyum, manganez, vanadyum ve kalay gibi metal oksit/hidroksitler, yüksek özgül kapasitans değerleri sunarak süperkapasitör elektrot malzemeleri olarak kullanılmaktadır (Kim ve ark., 2015). Metal oksitler arasında,  $\text{RuO}_2$  en yüksek özgül kapasitansa sahip olmasından dolayı, süperkapasitör uygulamaları için en fazla araştırılan elektrot malzemesi özelliği taşımaktadır (Gurav ve ark., 2013).  $\text{RuO}_2$  süperkapasitörler için oldukça etkili bir malzeme olsa da ticarileşmelerini kısıtlayan bazı önemli faktörler vardır. Faktörlerin başında maliyetin yüksekliği ve çevresel açıdan toksik olması gelir (Fan ve ark., 2007). Bu sebeplerle, araştırmacılar son dönemde maliyet açısından daha uygun ve çevresel etkileri daha düşük olan alternatif metal oksitler üzerinde yoğunlaşmaktadırlar. Bu alternatifler arasında  $\text{MnO}_x$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$  ve  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  gibi malzemeler yer almakta ve bu malzemelerin süperkapasitörlerdeki potansiyelleri kapsamlı bir şekilde incelenmektedir (Wang ve ark., 2009; Babakhani ve Ivey, 2010; Kandalkar ve ark., 2011).

### 1.3.3. İletken Polimerler

Süperkapasitörlerde kullanılan bir diğer malzeme ise iletken polimerlerdir. İletken polimerler, düşük maliyetleri, katkı maddeleriyle iletkenlik özellikleri, çevresel etkilere karşı dirençleri, geniş çalışma potansiyel aralığı (organik elektrolitlerde 3.1 V'a kadar) ve kimyasal bileşenleri değiştirilerek ayarlanabilir redoks aktiviteleri gibi avantajlara

sahiptir. İletken polimerler bu avantajlarından dolayı, süperkapasitörlerin üretimi ve gelişimi için uygun malzeme olarak kullanılmaktadır (Fan ve Maier, 2006; Gupta ve Miura, 2006). Yüksek iletkenlik ve spesifik kapasitans değerleri karbon malzemelere göre daha yüksektir (Ryu ve ark., 2002; Iro ve ark., 2016). Süperkapasitör uygulamalarında iletken polimerler karbon malzemeler ile bir arada kullanılarak yüksek kapasitans ve uzun çevrim ömrüne sahip süperkapasitör elektrot aktif malzemeleri elde edilmesine imkan sağlar. İletken polimer tabanlı süperkapasitörlerde yük depolama işlemi, elektrot malzemesinin omurgasının hem yüzeyinde hem de iç kısımlarında oksitlenme ve indirgenmeyi kapsar (Sharma ve Bhatti, 2010). Oksidasyon sırasında (yükleme) iyonlar polimer yüzeye transfer edilir, indirgenme sırasında ise iyonlar tekrardan çözelti içerisinde serbest bırakılır. İletken polimerler, iletken poliasetilenin keşfiyle ortaya çıkmış ve son yıllarda büyük bir ilgi görmüştür. İletken polimerlere örnek olarak Poliasetilen (PA), Politrifen (PTh), Polianilin (PANI), Polipirol (PPy) ve PEDOT gösterilebilir. İletken polimerler, metal oksitlerle karşılaştırıldığında daha düşük maliyetli olup, düşük eşdeğer seri direnç (ESR), yüksek güç ve yüksek enerji kapasiteli cihazların geliştirilmesine imkân sağlar. Geleneksel polimerlerle (10 eV) kıyaslandığında ise, iletken polimerler daha düşük bir bant aralığına (1-3 eV) sahiptir. Ayrıca, bu polimerler hızlı şarj ve deşarj kinetiği, uygun morfoloji ve hızlı katkılanma ile katkısızlanma gibi özellikler sağlar (Ryu ve ark., 2004). Çizelge 1.1 de birkaç polimerin iletkenlik değerleri verilmiştir.

**Tablo 1.1.** Polimerlerin iletkenlik değerleri (Snook ve ark., 2011)

<b>Polimer</b>	<b>İletkenlik (S/cm)</b>
Polianilin	0.1-5
Polipirol	10-50
PEDOT	300-500
Politrifon	300-400

#### **1.4. Elektrolit**

Süperkapasitörlerde enerjinin depolanmasında elektrolitler önemli bir rol oynar. Elektrolitler, elektrotlar arasındaki iyonların hareketini sağlayarak elektriksel iletkenliği sağlar. Bu iyon hareketi, enerjinin etkili bir şekilde depolanmasını ve iletilmesini sağlar (Aktaş, 2020). Süperkapasitörlerde depolanan enerji miktarı ve bu enerjinin ne hızda aktarılacağı, kullanılan elektrolit malzemenin termodinamik kararlılığına bağlıdır. Bu

nedenle, uygun elektrolit malzemesinin seçilmesi önemlidir. Ayrıca, süperkapasitörlerin enerji yoğunluğu, çalışma potansiyel (V) aralığının karesi ile doğru orantılıdır.

$$E = 1 / 2CV^2$$

Elektrolitteki voltaj değeri elektrotların bünyesindeki potansiyel çalışma aralığından geçmektedir (Chen ve ark., 2019). Süperkapasitörlerde kullanılan elektrolitler protonlu ve protonsuz olarak iki kısma ayrılır. Her iki türün de kendine özgü avantajları ve kısıtlamaları vardır. Protonlu elektrolitler, su bazlı çözücüler kullanarak çevre dostu ve güvenli olmalarının yanı sıra yüksek iletkenlik sağlarlar. Protosuz elektrolitler ise daha geniş bir voltaj aralığında çalışabilme yetenekleri sayesinde daha yüksek enerji yoğunluğu sunarlar (Libich ve ark., 2018). Süperkapasitörlerde genellikle en çok tercih edilen sulu elektrolit materyallerdir (Xia ve ark., 2017). Organik ve sulu elektrolitler EDLC'lerde yaygın olarak kullanılan elektrolit türleridir. Ticari cihazlarda en çok kullanılan elektrolit organik elektrolittir bu tür elektrolitler kullanılarak üretilen hücreler 2-2.5 V'a kadar ulaşabilmektedir. Diğer yandan sulu elektrolitler genellikle 1 V'luk düşük kırılma voltajına sahiptir ancak iletkenlik özellikleri organik elektrolitlerden daha iyidir (Sharma ve Bhatti, 2010).

### 1.5. Separatör

Separatör iki elektrot arasındaki elektriksel bağlantı oluşumunu engelleyerek, sadece iyon geçirgenlik özelliği ile iyonik yüklerin yer değiştirmesine izin verir. Organik elektrolitlerle uyumlu olarak genellikle polimer veya kâğıt separatörler kullanılırken, sulu elektrolitlerle uyumlu olarak seramik veya cam lif separatörler tercih edilir. İyi bir EDLC performansı sağlamak için separatörler, yüksek elektrik direncine, yüksek iyonik iletkenliğe ve ince bir kalınlığa sahip olmalıdır (Schneuwly ve Gallay, 2000).

### 1.6. Hidrotermal Yöntem

Hidrotermal yöntem, yaygın olarak normal koşullarda çözünmeyen maddeleri çözmek ve kristalleştirmek amacıyla yüksek basınç ve sıcaklık altında gerçekleştirilen bir tür heterojen reaksiyondur ve su bazlı çözücüler veya mineralleştiriciler kullanılarak yapılır (Arığ, 2010; Ay, 2011). Çeşitli morfolojiye sahip nanomalzemeleri üretmek için en genel ve etkili sentez yöntemlerinden biridir (Rao ve ark., 2017). Hidrotermal yöntem, kullanılan reaksiyon sıcaklığının çözücünün kaynama noktasının üzerinde bir sıcaklıkta,

kapalı bir kaptaki gerçekleştirilen ıslak kimyasal sentez yöntemidir. Bu yöntemde sıcaklık, pH, reaktant konsantrasyonu ve katkı maddeleri gibi faktörleri etkileyen değişkenler kontrol edilerek, arzu edilen parçacık boyutunda ve morfolojisinde parçacıklar elde edilebilir (Gao ve ark., 2016). Hidrotermal yöntem, çözültiden doğrudan kristallendirme sürecidir. Hidrotermal yöntem ayrıca nanomalzemelerin özellikleri, morfolojisi, boyutu ve yapısı; reaksiyon zamanı, sıcaklık, reaksiyon ortamı, basınç, pH, doldurulmuş otoklav hacmi ve reaktant konsantrasyonu gibi birçok parametreler ile kontrol edilebilir. Bu yöntem diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında farklı şekillerde nanomalzemelerin hazırlanması için uygun olabilir ve uygulanabilir olması, karmaşık sistem içermemesi ve maliyetinin düşük olması gibi avantajları vardır (Rao ve ark., 2017). Hidrotermal yöntem özellikle homojen nano partiküllerin işlenmesinde değil aynı zamanda nano-hibrit ve nano-kompozit malzemelerin işlenmesinde de son derece önemlidir.

Hidrotermal yöntemin dezavantajları ise, sentezleme ortamının hacmi küçüktür; yüksek basınç tehlike oluşturabilir. Si ve P dışında diğer metal oksitlerin hidroliz reaksiyonu hızlıdır. Reaksiyon hızlanması için katalizör kullanılabilir ama bu durumda homojen yapı da bozulabilir. Kullanılan organik hammaddeler sağlığa zarar verebilir (Avcıata, 2009).

Şahin ve arkadaşları, Ressler Delica mantarların 12 saat hidrotermal reaksiyona koyup ön karbonizasyon işlemi yaptılar. Elde edilen karbon siyahını kütlece 1:1 oranla KOH ile kimyasal aktivite için agat havanla macun kıvamına gelene kadar ezdiler. Sonrasında tüp fırında argon gazı altında 900 °C'de 2 saat fırınlama işlemi yaptılar. Bu işlemler sonucunda elde edilen aktif karbonun elektrot yapımında uygunluğu için BET yüzey alanını incelediler. Tablo 1.2.'ye bakıldığında Ressler Delica mantarına hiçbir işlem uygulanmadığında yapılan BET analizlerinde, yüzey alanı çok düşük olduğundan gerekli hesaplamalar yapılamamıştır. Ön karbonizasyon işleminden sonra BET yüzey alanı 49.6 m<sup>2</sup>/g olarak hesaplanmıştır. İleri karbonizasyon sonrasında BET yüzey alanı 1500 m<sup>2</sup>/g olarak hesaplanmıştır (Şahin ve ark., 2022).

**Tablo 1.2.** Russula Delica mantarının BET analizleri(Şahin ve ark., 2022)

	BET SURFACE AREA	t-PLOT MİCROPORE AREA	t-PLOT MİCROPORE VOLUME
UNTREATED RUSSULA DELICA MUSHROOM	NEGATIVE	NEGATIVE	NEGATIVE
RUSSULA DELICA MUSHROOM AFTER PRE-CARBONIZATION	49.6m <sup>2</sup> /g	172.6m <sup>2</sup> /g	0.08cm <sup>3</sup> /g
RUSSULA DELICA MUSHROOM AFTER ADVANCED CARBONIZATION	1501m <sup>2</sup> /g	92m <sup>2</sup> /g	0.027cm <sup>3</sup> /g

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Saghafi ve arkadaşları, AlZnCo sentezlemek için  $(Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O)$ , (3.33) mmol  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ , (6.66) mmol,  $Co(NH_2)_2$  (50) mmol ve  $NH_4F$  (20) mmol 100 ml deiyonize su içerisinde konularak çözelti hazırlanmış. Oluşturulacak süperkapasitörün elektrodun alt tabakası olarak Ni köpük kullanılmış. Nikel köpük temizlemek amacıyla 3 M HCl çözeltisi içerisinde 30 dk bekletilmiştir. Sonrasında aseton ve deiyonize su ile yıkanmıştır. AlZnCo sentezlemek için hazırlanan çözelti ile temizlenen Ni köpük otoklava konularak  $150\text{ }^\circ\text{C}$  5 saat boyunca ısı işlem uygulanmıştır. Isıl işlem sonrasında malzeme saf su ile yıkanıp  $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 saat kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan malzeme 1 atm basınçta  $300\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kalsine edilmiştir. Kalsine sonucunda herhangi bir bağlayıcı olmadan Ni köpük üzerinde AlZnCo sentezi başarıyla gerçekleştirmiştir. Oluşan AlZnCo bileşiği Ni köpük üzerinde elektrot için üç boyutlu bir yapı oluşturmuştur. Bu yapı iyon adsorpsiyonu ve desorpsiyonu için daha uygun hale gelmiştir. AlZnCo malzemesinden yapılan elektrotlarda son derece nano gözenekli yapıya sahip ve iyon difüzyonu için etkili kanallar sağlanmıştır. Yapılan süperkapasitör ölçümlerinde en iyi sonuç; 0.256 V - 0.402 V potansiyel aralıkta 10 mV/s tarama hızında 1755 C/g spesifik kapasitans olarak elde edilmiştir. 5000 şarj-deşarjda %95 oranında spesifik kapasitans düşüş görülmüştür. (Saghafi ve ark., 2020).

Wang ve arkadaşları, NiS/rGO sentezlemek için 5.8 g  $(Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$  ve 5.7 g  $(NH_2CSNH_2)$  40 ml deiyonize suyun içerisinde karıştırılmıştır. Çözeltinin pH sını ayarlamak için KOH (20 M) damla damla eklenmiştir. Çözeltide homojenlik sağlanması için 3 saat karıştırılmıştır. Bu prosedür ile 4 tane çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilere 20 mg, 40 mg, 60 mg ve 80 mg olmak üzere GO eklenmiştir. Sonrasında çözeltiler mikrodalga fırına konularak 700 W ile 3 dk, 4 dk ve 5 dk olmak üzere 3 farklı prosedür ile GO ları indirgeme işlemi yapılmıştır. Mikrodalga işleminden sonra malzeme otoklava konularak  $130\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 6 saat hidrotermal işleme tabi tutularak NiS/rGO sentezlenmiştir. NiS/rGO ile elektrot yapım işlemi 8:1:1 oranıyla havanla öğütme işlemi yapılmıştır. 8 oranında NiS/rGO, Asetilen siyahı / Poli Tetra Fluoro Etilen (1:1) dan oluşmaktadır. Öğütülen malzemeler Nikel köpüğüne kaplanmış ve  $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 8 saat vakum altında kurutulmuştur. Süperkapasitör ölçümlerinde en iyi sonuç 60mg GO kullanılan ve mikrodalgada 4dk bekletilen NiS/rGO bileşiğinde 1 A/g de 1746 F/g spesifik kapasitans değeri elde edilmiştir (Wang ve ark., 2020).

Gao ve arkadaşları tarafından farklı oranlarda  $\text{CuCo}_{2-x}\text{Ni}_x\text{S}_4$  sentezlenmiştir. Bu sentez iki aşamadan oluşturulmuştur. İlk aşamada  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ile  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  Ni/Co farklı mol oranları ile 1.5 mmol  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ve 18 mmol üre 50 ml saf suyun içerisinde çözündürülmüştür. Daha sonra çözelti 100 ml otoklav içerisine konularak 150 °C’de 2 saat ısıtım işlemi uygulanmıştır. Isıtım işlemi sonrası katı öncüller saf su ve etanol ile yıkanıp 80 °C’de 12 saat kurumaya bırakılmıştır. Deneyin 2. aşamasında üretilen katı öncüller 0.2 g 50 ml saf su içerisinde karıştırılmıştır. Karıştırılan çözelti 20 ml  $\text{Na}_2\text{S}$  ile birlikte 100 ml otoklava aktarılmıştır. Otoklav 180 °C’de 4 saat hidrotermal reaksiyona sokularak farklı oranlarda  $\text{CuCo}_{2-x}\text{Ni}_x\text{S}_4$  sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerden elektrot yapımı için %80 aktif madde, %10 asitlen siyahı ve %10 polivinilidinden florür kullanılmıştır. Oluşturulan süperkapasitörde 2 M KOH kullanılmıştır. En yüksek spesifik kapasitans  $\text{CuCo}_{1.25}\text{Ni}_{0.75}\text{S}_4$  elektrodunda 1 A/g da 647 F/g elde edilmiş ve 10 A/g da 10000 şarj-deşarjda yüzde 98’lik bir kayıp olmuştur. (Gao ve ark., 2019).

Podili ve arkadaşları, Ni dopingli CuS sentezlediler. Deneyde 1 mol ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), 2 mmol (Tu,  $\text{Sc}(\text{NH}_2)_2$ ) ve 0.1 mmol CTAB 40 ml (EG) ile 50 dk karıştırılmıştır. Çözelti otoklava alınarak 130 °C’de 10 saat hidrotermal reaksiyona sokulmuştur. Hidrotermal sonrası oluşan CTAB-CuS bileşiği 70 °C’de 6 saat kurutulmuştur. Süperkapasitör için yapılan hücrelerde 2 mol KOH kullanılmıştır. Oluşturulan süperkapasitör 0 V - 0.50 V potansiyel aralığında en ideal davranışı sergilemiştir. Yapılan spesifik kapasitans ölçümlerinde en yüksek 753 F/g değeri elde edilmiştir (Podili ve ark., 2018).

He ve arkadaşları, süperkapasitörde elektrot olarak kullanılmak üzere GO hummer yöntemine göre  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{GO}$  sentezlediler. 60 mg GO 60 ml etanol içerisinde 30 dakika boyunca karıştırdılar. Daha sonra 0.1454 g  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ve 0.2911g  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  saf su içerisinde karıştırdılar. Çözeltiye 2 ml heksametilentetramin (HMTA) eklediler. Hazırlanan çözeltiler otoklava konularak 180 °C’de 12 saat boyunca hidrotermal reaksiyona sokuldu. Hidrotermal sonrası elde edilen öncüller 60 °C’de 12 saat boyunca vakum fırında kurutuldu. Son olarak hava ortamında 300 °C’de 4 saat boyunca kalsine edilerek  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{GO}$  sentezini başarılı bir şekilde gerçekleştirdiler. Sentezlenen  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  nanoteller şeklinde olmuştur ve grafen tabakasına üzerine eşit olarak dağılmıştır. Oluşturulan süperkapasitörde elektrolit olarak 2 mol KOH kullanılmıştır. Yapılan ölçümlerde 1 A/g 737 F/g spesifik kapasitans elde edilmiştir (He ve ark., 2013).

Sethi ve Bhat, hidrotermal yöntemle  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  nano çubuklar sentezleyip süperkapasitör üzerindeki spesifik kapasitans ölçümleri yaptılar. Bu çalışmadaki deney prosedürü şu şekildedir; 2 mmol  $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ve 1 mmol  $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  bileşikleri etilen glikol ile saf suya kütlece 1:1 oranlarda çözelti oluşturulmuştur. Çözelti otoklava konularak  $160\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 16 saat hidrotermal reaksiyona sokulmuştur. Hidrotermal sonucu elde edilen öncülleri saf su ve etanol ile yıkayıp  $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kurutulmuştur. Kurutulan öncülleri  $400\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2 saat boyunca kalsine ederek  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  nano çubuk sentezi elde etmişlerdir. Süperkapasitörün elektrotları  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ , elektroliti ise 2 mol KOH dan yapılmıştır. 1 A/g da 5 mV/s tarama hızında 440.223 F/g spesifik kapasitans elde edilmiştir. (Sethi ve Bhat, 2019).

Jia ve arkadaşları tarafından  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Ni}_2\text{P}$  elektrotlarından oluşan asimetric süperkapasitörün spesifik kapasitansı incelenmiştir. Öncelikle Nikel köpük 3 mol HCl ile ultrasonik banyoda yıkama işlemi yapılmıştır. Sonrasında etanol ve saf su ile yıkandı.  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.96 mmol),  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1.92 mmol),  $\text{NH}_4\text{F}$  (1.6 mmol) ve üre (4.8mmol) 20 ml saf su içerisinde bir çözelti şeklinde hazırlanıp 30 dakika karıştırılmıştır. Hazırlanan çözelti Nikel köpük ile otoklava konularak  $110\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 4 saat boyunca hidrotermal reaksiyona sokulmuştur. Elde edilen öncüler etanol ve saf su ile yıkayıp  $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kurutulmuştur. Kuruyan malzeme  $320\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2 saat boyunca kalsine edilerek  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  sentezini gerçekleştirmişler. Sentezlenen  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  ile  $\text{Ni}_2\text{P}$  karşıt elektrotlar oluşturulup süperkapasitör hücresi oluşturulmuştur. Ölçümlerde 30 mV/s tarama hızı 1 A/g da 0-0.6 V potansiyel aralıkta 2900 F/g spesifik kapasitans elde etmişler (Jia ve ark., 2018).

Du ve arkadaşları, karbon kumaş ve  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  ile kompozit bir yapı oluşturdular. Bu çalışmada karbon kumaş yardımıyla  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  bileşiğinin iletkenliğini arttırıp spesifik kapasitansı arttırılmak istenmiştir. Karbon kumaş (CF)  $\text{HNO}_3$  ile bir otoklava konulup  $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 saat ısı işlem uygulanmıştır. Sonrasında 15 dakika saf su ve etanol ile yıkandı. 5 mmol  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ve 10 mmol  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  20 ml saf su içerisinde bir çözelti hazırlanmıştır. Son olarak çözeltilerdeki öncülleri kullanılarak CF'nin üzerinde  $300\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2 saat boyunca argon gazı altında kalsine edilmiştir.  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{CF}$  kompozit yapısından oluşturulan süperkapasitörde 2 A/g da 2658 F/g spesifik kapasitans elde etmişlerdir (Du ve ark., 2013).

Hidrotermal yöntem ile  $\text{MoS}_2$  ve  $\text{NiSe}_2$  malzemeleri sentezlenmiştir. Sentezlenen malzemelerin BET yüzey alanları  $\text{MoS}_2$   $3.76\text{ m}^2/\text{g}$ ,  $\text{NiSe}_2$   $4.10\text{ m}^2/\text{g}$ ,  $\text{MoS}_2/\text{NiSe}_2$   $7.57\text{ m}^2/\text{g}$  ve  $\text{MoS}_2/\text{NiSe}_2/\text{CQD}$ 's  $8.36\text{ m}^2/\text{g}$  olarak ölçülmüştür. Oluşturulan süperkapasitör

hücrelerin spesifik kapasitansına bakıldığında  $\text{MoS}_2$  ile oluşturulan elektrotta 82.2 F/g,  $\text{NiSe}_2$  de 830.9 F.  $\text{g}^{-1}$ ,  $\text{MoS}_2/\text{NiSe}_2$  kompozit yapısında 1289.7 F/g ve  $\text{MoS}_2/\text{NiSe}_2/\text{CQD}$ 's kompozit yapısında 5 A. $\text{g}^{-1}$  akım yoğunluğunda 1540.7 F/g spesifik kapasitans 2000 döngüde %80 döngüsel kararlılık elde edilmiştir. Sentezlenen malzemelerin yüzey alanları arttıkça spesifik kapasitansta arttığı gözlemlenmiştir (Zheng ve ark., 2020).

**Tablo 2.1.** Kütlece  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  / üre oranlarından sentezlenen  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  bileşiği

Sample	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{gm})$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{gm})$	Urea(gm)	Molar mass ratio ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )/Urea	Weight ratio ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )/Urea
$\text{NiCo}_2\text{O}_4$ -U4.44	2.415	1.206	4.44	9.698	0.8
$\text{NiCo}_2\text{O}_4$ -U2.99	2.415	1.206	2.99	9.698	1.2
$\text{NiCo}_2\text{O}_4$ -U1.49	2.415	1.206	1.50	9.698	2.4
$\text{NiCo}_2\text{O}_4$ -U0.37	2.415	1.206	0.37	9.698	9.7
$\text{NiCo}_2\text{O}_4$ -U0.22	2.415	1.206	0.22	9.698	16

Başka bir çalışmada, hidrotermal yöntem ile (Guragain vd. 2020)  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  öncülleri ile çöktürücü olarak üre kullanarak farklı kütle oranlarıyla şekil 2.1 deki gibi  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  sentezlenmiştir.

**Tablo 2.2.** Kütlece  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  / üre oranlarından sentezlenen  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  bileşiğinin BET analizleri

Sample	BET surface area( $\text{m}^2/\text{g}$ )	BJH surface area( $\text{m}^2/\text{g}$ )	BJH avg. pore radius(nm)	BJH avg. pore volume (cc/g)	Crystallite size (nm)
$\text{NiCo}_2\text{O}_4$ -U4.44	83.9	111.32	3.236	0.214	13.65
$\text{NiCo}_2\text{O}_4$ -U2.99	108.6	135.67	2.658	0.291	13.75
$\text{NiCo}_2\text{O}_4$ -U1.49	56.4	079.21	1.593	0.140	13.83
$\text{NiCo}_2\text{O}_4$ -U0.37	67.8	141.80	0.524	0.178	13.15
$\text{NiCo}_2\text{O}_4$ -U0.22	89.9	142.20	2.024	0.232	10.45

Tablo 2.2 deki gibi sentezlenen  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  / üre =1.2 oranında en iyi yüzey alanı 108  $\text{m}^2/\text{g}$  olarak bulunmuştur.  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  oksit malzemesinden oluşturulan süperkapasitörün enerji yoğunluğunun BET yüzey alanıyla orantılı arttığı gözlemlenmiş ve en yüksek spesifik kapasitans yüzey alanı 108  $\text{m}^2/\text{g}$  olan  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  bileşikten 1 A. $\text{g}^{-1}$  da 1264 F/g olarak ölçülmüştür (Guragain ve ark., 2020).

Diğer bir çalışmada (Xin vd. 2017), hidrotermal yöntemle ile  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  sentezlemek için  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  öncülleri ile guanidine hydrochloride çöktürücü kullanılmıştır. Çözücü olarak saf su ve etanolün farklı oranlarda kullanılarak oluşturulan  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  oksit malzemesinin BET yüzey alanları incelenmiştir. Saf su /

etanol oranlarında 1:0, 3:1, 1:1 ,1:3 oranlarından 3:1 oranında en yüksek yüzey alana sahip olduğu tespit edilmiştir. Etanolla oluşturulan  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  malzemenin yüzey alanının büyümesine destek sağladığı gözlemlenmiştir. Yani hidrotermal yöntem ile sentezlen malzemenin çözücüsünün farklılık göstermesi BET yüzey alanına doğrudan etki ettiği gözlemlenmiştir (Xin ve ark., 2017).

Yapılan literatür taramasında, metal oksit malzemelerin yüksek spesifik kapasitans sağladığı ancak döngüsel kararlılıklarının düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle döngüsel kararlılığı artırmak amacıyla farklı karbon malzemeler kullanılarak kompozit elektrotlar oluşturulmaktadır.



### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışma kapsamında, süperkapasitör elektrot malzemesi olarak kullanılabilir kompozit yapıdaki malzemelerin araştırılması amacıyla, çift çözeltili sistem kullanılarak  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  sentezlenmiş; sentezlenen  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 'ün rGO ile birleştirilmesiyle oluşturulan kompozit yapılar üzerinden spesifik kapasitans ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

#### 3.1. Hidrotermal Yöntemle $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ Sentezi

2,415 g  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ve 1.206 g  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  hassas tartı ile tartılıp 35 ml saf su içeren beherin içerisine koyularak manyetik karıştırıcıda 600 rpm de 30 dakika boyunca karıştırıldı. Sonrasında  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  /üre oranı 0.8 olacak şekilde 4.44 g üre tartılıp, çözeltinin içerisine yavaşça eklenerek 1 saat boyunca karıştırılmaya bırakıldı. Hazırlanan çözelti 100 ml otoklav içerisine koyularak 180 °C'de 16 saat boyunca hidrotermal reaksiyona sokuldu. Elde edilen  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  partikülü saf su ve etanol ile yıkandı. Bu sayede pH değeri nötr duruma getirmeye ve safsızlıklardan uzaklaştırılmaya çalışıldı. Yıkama işleminden sonra malzeme vakumlu etüve konulup 100 °C'de 24 saat kurutuldu. Kurutulan malzeme son olarak tüp fırına konulup sıcaklık dakikada 2 °C artacak şekilde 400 °C'de 3 saat kalsine edilmiştir.

Aynı prosedürle  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  /üre oranı 1.2, 1.6, 1.8 ve 2 olacak şekilde  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  sentezlendi. Sentezlenen bu bileşikler  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{U}0.8$ ,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{U}1.2$ ,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{U}1.6$ ,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{U}1.8$  ve  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{U}2$  olarak adlandırıldı.

#### 3.2. $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{U}2$ Sentezinde Çözücü Olarak Saf Su / Etonol, Metanol, Propanol'un 3:1, 2:2 ve 1:3 Oranlarında Kullanılması

$\text{NiCo}_2\text{O}_4$  bileşiğinden sentezlenen ve süperkapasitör ölçümlerinde en yüksek spesifik kapasitansa sahip  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  /üre oranı ile  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{U}2$  malzemesinin olduğu tespit edildi.

Yukarıda anlatılan  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{U}2$  sentez aşamasında tek çözücülü sistemden, çift çözücülü sisteme (saf su / etanol, metanol, propanolü 3:1, 2:2 ve 1:3 oranları) geçilerek, toplam çözücü hacmi 35 ml olacak şekilde  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{U}2$  sentezi gerçekleştirildi. Sentezlenen malzemeler  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{U}2\text{SE}31$ ,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{U}2\text{SE}22$ ,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{U}2\text{SE}13$ ,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{U}2\text{ME}31$ ,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{U}2\text{ME}22$ ,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{U}2\text{ME}13$ ,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{U}2\text{SP}31$ ,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{U}2\text{SP}22$  ve  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{U}2\text{SP}31$  olarak adlandırıldı.

### 3.3. Grafen Oksit Sentezi

İlk olarak 9:1 oranında (360:40 ml) sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ) ve fosforik asit ( $H_3PO_4$ ) behere konularak 500 rpm'de 5 dk karıştırıldı. Sonrasında 3 gram grafit beherin içerisine konulup 500 rpm'de 5 dakika daha karıştırıldı. 18 gram Potasyum Permanganat ( $KMnO_4$ ) karışımı beherin içerisine yavaş yavaş eklenip yaklaşık 10 dakika karıştırıldı. Sonrasında beherin içerisindeki karışım balon joje içerisine aktarılıp altına yağ banyosu konulup ve reflux sistemi hazırlanılarak 500 rpm'de 50 °C'de 1 gün karıştırıldı. Sonrasında 400 ml buz üzerine bu karışım döküldü. Hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) karışımın üzerine eklenildi ve 10 dakika bekletildi. Sonrasında manyetik karıştırıcının üzerine konulup 500 rpm'de 30 dakika boyunca karıştırıldı. Karışım süzgeç kağıdından geçirilerek süzüldü. Süzülen malzeme 30 dakika 500 rpm de karışmaya bırakıldı. Daha sonra 600 rpm'de 10 dakika santrifüj edildi. Çöken malzeme alınarak 300 ml derişik hidroklorik asit ile beherin içine konulup 6000 rpm ile 10 dakika santrifüj edildi. Çöken malzemeye 300 ml etil alkol konulup tekrardan 6000 rpm'de 10 dakika santrifüjlendi. Ardından çöken malzeme saf su içerisine konulup 6000 rpm'de 10 dakika santrifüjlendi. Oluşan grafen oksit malzeme 25 °C'de vakumlu etüvde kurutuldu.

### 3.4. İndirgenmiş Grafen Oksit Sentezi

Sentezlenen grafen oksit malzemesi 3 gram alınarak tüp fırında argon gazı altında 30 dakika 800 °C'de bekletilip indirgenmiş grafen oksit malzemesi elde edildi.

### 3.5. Süperkapasitör Hücre Oluşturulması

Süperkapasitörün elektrotu %80 aktif malzeme ( $NiCo_2O_4$ ), %10 Polivinilidinden Florür (PVDF) ve %10 karbon siyahı (AB) ile oluşturulmuştur. 45 mg PVDF, 1.5 ml N-Metil-2-Pirrolidon (NMP) ile 30 dakika manyetik karıştırıcıda 400 rpm de karıştırıldı. 360 mg aktif malzeme 45 mg havanla ezildi. Ezilen malzeme PVDF-NMP çözeltisine eklenerek 24 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Hazırlanan malzeme ultrasonik banyoda 1 dakika bekletildi. Alüminyum folyo Dr. Blade bıçağı üzerine konularak etanol ile silindi. Hazırlanan malzeme Dr. Blade'nin üzerine dökülerek 300 mikron kalınlıkta olacak şekilde ayarlandı. Dr. Blade işleminden sonra malzeme 120 °C vakumlu etüvde kurutuldu. Kurutulan malzeme 10 mm'lik punch ile daire şeklinde kesilmiştir. Süperkapasitör için kullanılacak seperatörler de 12 mm'lik punch yardımı ile daire şeklinde kesilmiştir. Süperkapasitör hücresi oluşturmak için coin cell (Jeton pil

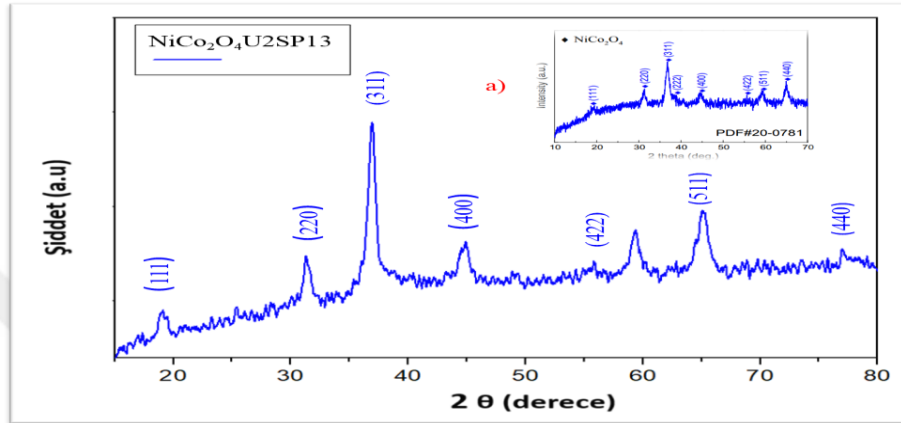
hücre)')in alt tapasının üstüne elektrot konuldu. Elektrotun üstüne separatör konularak 3 mol KOH damlatıldı. Son olarak coin cell'in üst tabası kapatılarak süperkapasitör hücresi oluşturuldu.

Ayrıca süperkapasitör için alt tabaka Nikel-köpük ve aktif malzeme 9:1 oranda olacak şekilde  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{rGO}$  kompozit elektrot üretildi. Öncelikle alt tabaka için 10mm'lik punch ile Nikel-köpük kesildi. Kesilen Nikel-köpükler ultrasonik banyoda etanol içerisinde temizlendi. Temizlenen Nikel-köpükler 100 °C'de etüv fırında kurutuldu. Elektrotu % 80 aktif malzeme %10 PVDF ve %10 AB'den oluşmaktadır. 45 mg PVDF, 1.5ml NMP ile 30 dakika manyetik karıştırıcıda 400 rpm de karıştırıldı. 360 mg aktif malzeme havanla ezildi. Ezilen malzeme PVDF-NMP çözeltisine eklenerek 24 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Hazırlanan malzeme ultrasonik banyoda 1 dakika bekletildi. Hazırlanan bulamaç Nikel-köpük üzerine eşit olacak şekilde damlatıldı. Hazırlanan elektrotlar vakumlu etüvde 100 °C'de kurutuldu. Sonrasında elektrotlar pres makinesinde sıkıştırıldı. Daha sonra süperkapasitör hücresi yukarıdaki aşamalar tekrarlanarak oluşturuldu.

## 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

### 4.1. XRD Karakterizasyonu

Hazırlanan numune Bruker D8 Advance X-Işını Difraktometresi cihazı ile Cu K $\alpha$  radyasyonu ( $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ) kullanılarak,  $2^\circ \text{ C/dk}$ 'da analiz edilmiştir.

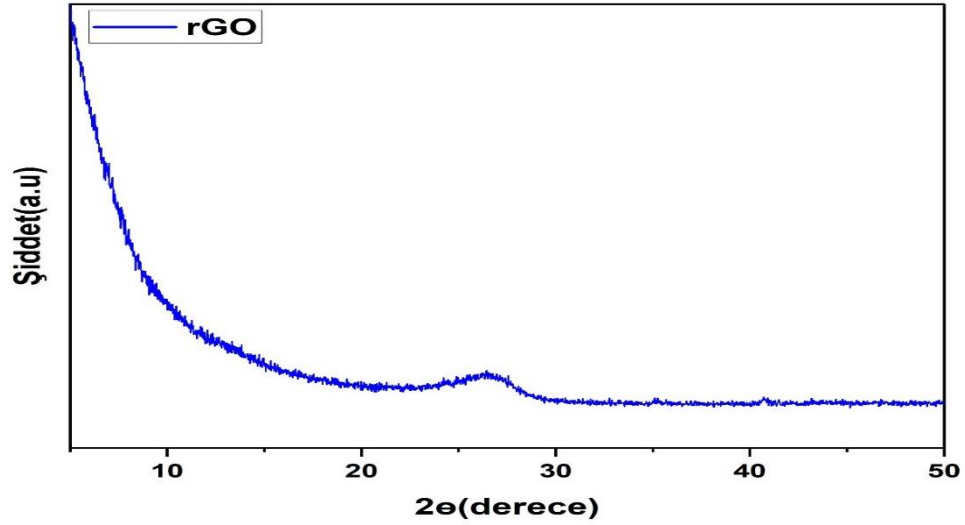


**Şekil 4.1.** a) NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanopartiküllerinin literatürde yer alan referans kodu: PDF#20-0761 olan XRD grafiği yer almaktadır. b) Sentezlenen NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanopartiküllerinin XRD grafiği.

Hazırlanan malzememizin kristal yapısını incelemek için, yukarıdaki XRD grafiğinin piklerini analiz ederek ve literatürden faydalanarak; referans kodu: PDF#20-0761 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanopartikülüne ait sonuçlar irdelendi. XRD grafiklerinin kıyaslaması sonucunda hidrotermal yöntem ile hazırlanan NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> partiküllerinin safsızlık piklerinin çok az olması, başarılı bir sentez olduğunu göstermektedir. İlk olarak pik noktalarını inceleyecek olursak referans partikülümüzde ki (111), (311), (400), (440) ve (511) pik noktalarının sentez partikülümüzde de aynı bölgelerde pik davranışı gösterdiği ve oldukça yüksek verimle NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanopartikülleri sentezlenmiştir (Wang ve ark., 2017; Ahmad ve ark., 2020).

Pik noktalarının grafikteki gibi davranış göstermesi Ni, Co ve O bileşiklerinin yüzeyde homojen bir dağılım gösterdiği hakkında ön bilgi vermektedir. Aynı zamanda şiddetli pikleri incelediğimizde Co bileşiğinin katkısı NiO ile katkıladığında kaymalara neden olmadığını spesifik bölgelerde piklerin gözlenmesini kolaylaştırmaktadır (Feng ve ark., 2019). XRD sonuçları ve SEM sonuçlarına baktığımızda tüm kırınım noktaları kolay spinel yapıya sahip kübik NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanopartikülüne uygun bir görünümü beraberinde getirmektedir. Spinel yapılar ile ilişkili köşeleri ve kenar komşuları alt birimlerinde

bağlanan tetrahedronlardan ve oktahedronlardan oluşmaktadır. Ni atomları oktahedral bölgelerde Co atomları ise her iki bölgede yerleşir (Wang ve ark., 2017).

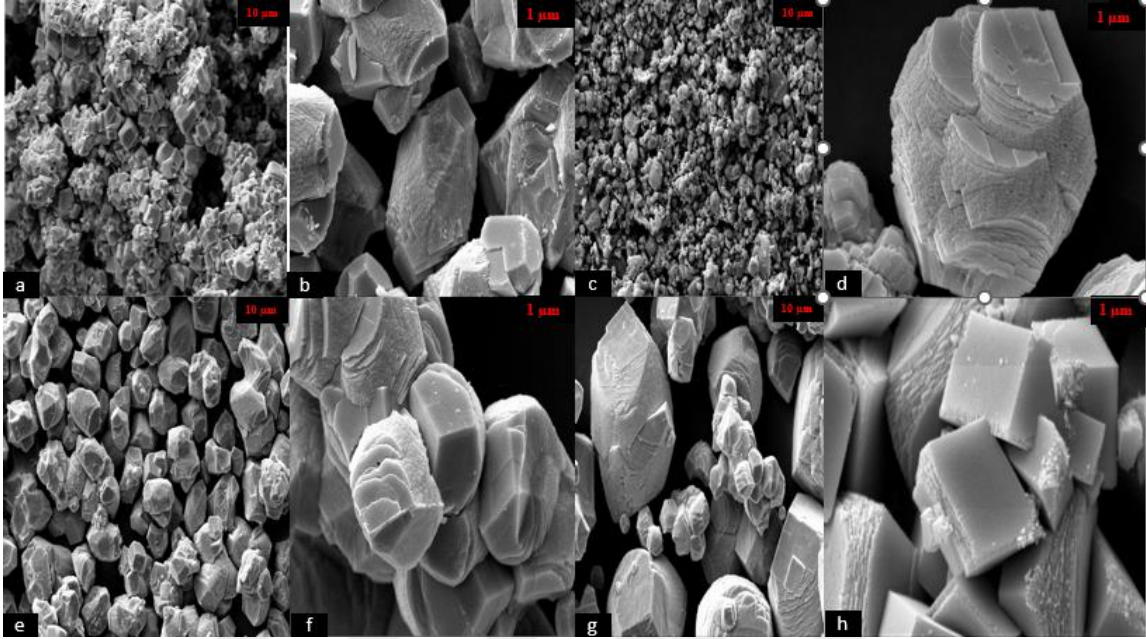


Şekil 4.2. İndirgenmiş grafen oksit tabakalarının (XRD) grafiği.

Termal indirgeme süreci, grafen oksidi (GO) indirgenmiş grafen oksite (rGO) dönüştürerek, GO'daki oksijenli karbon gruplarının azaltılmasına olanak tanır. Bu işlem, malzemenin doğal  $sp^2$  bağ yapısının önemli ölçüde geri kazanıldığını göstermektedir. Bu analizde, XRD pikinin geniş bir tepe noktası ile karakterize edildiği ve grafit ara katman aralığının belirgin bir şekilde ifade edildiği görülmektedir (Habte ve Ayele, 2019; Wang ve ark., 2021). Ayrıca, grafen oksidin termal indirgenmesi sonucunda rGO'nun kristal yapısındaki düzeninin yeni bir yapı kazanması açıklanmaktadır. Bu yapısal değişiklik, Şekil 4.2'deki XRD analizi sonuçlarına dayanarak net bir şekilde gösterilmektedir. Özellikle, XRD pikinin kırınım zirvesinin açılma derecesindeki değişiklikler dikkat çekmektedir; bu bağlamda,  $2\theta = 10.28$  derecesindeki pik kaybolmuş, bu da malzemenin kristal düzenindeki dönüşümleri ve yapısal stabilitesindeki değişiklikleri işaret etmektedir (Sadek ve ark., 2022). Bu bulgular, rGO'nun potansiyel uygulamaları açısından önemlidir ve malzemenin elektriksel, mekanik ve kimyasal özelliklerini etkileyen temel faktörler arasında yer almaktadır (Setiadji ve ark., 2018; Thirupathi ve ark., 2022).

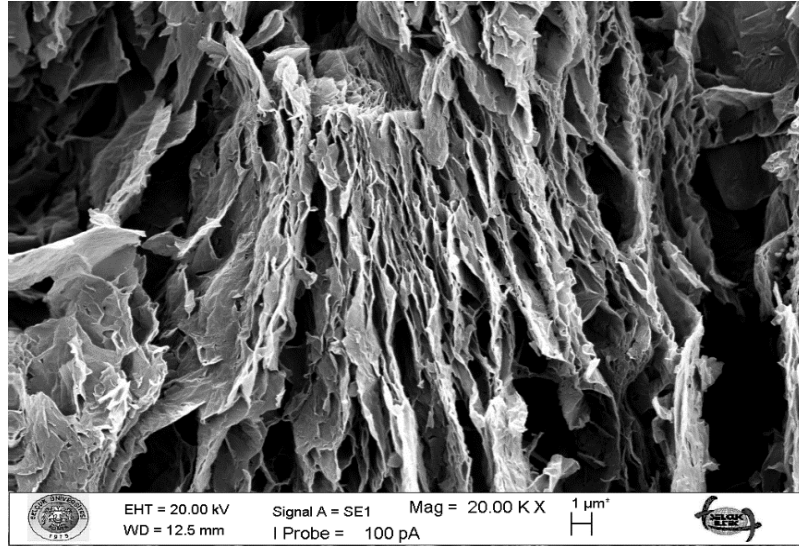
## 4.2 SEM Karakterizasyonu

SEM karakterizasyonu, Selçuk Üniversitesi İLTEK’de Zeiss Evo Ls10 marka model cihazla yapılmıştır.



**Şekil 4.3.** a-b)  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{U}_2$  partikülü c-d)  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{U}_2\text{SE}_{31}$  partikülü e-f)  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{U}_2\text{SM}_{31}$  partikülü g-h)  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{U}_2\text{SP}_{13}$  partikülü

Su ve çift çözücü (su/metanol, su/etanol, su/propanol) ortamında sentezlenen  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  partiküllerinin SEM görüntüleri şekil 4.3’de verilmiştir. Sentezlenen partiküllerin sonuçları farklı boyut ve açılarda incelediğimizde  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{U}_2$  ve  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{U}_2\text{SE}_{31}$  malzemelerinde agregasyon görülmektedir.  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{U}_2\text{SM}_{31}$  ve  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{U}_2\text{SP}_{13}$  malzemelerinde ise diğerlerine nazaran daha az agregasyon vardır. Sentezlenen malzemelerin tamamının partikül boyutlarında homojen değildir, Ayrıca SEM görüntülerinde az oranda safsızlıklar gözlemlenmektedir.  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{U}_2$ ,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{U}_2\text{SE}_{31}$ ,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{U}_2\text{SM}_{31}$  malzemelerin kübik formda istiflenmiştir. Ancak ortogonal ve tetragonal istiflenme formuna en uygun kübik yapı  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{U}_2\text{SP}_{13}$ ’de gözlenmiştir.



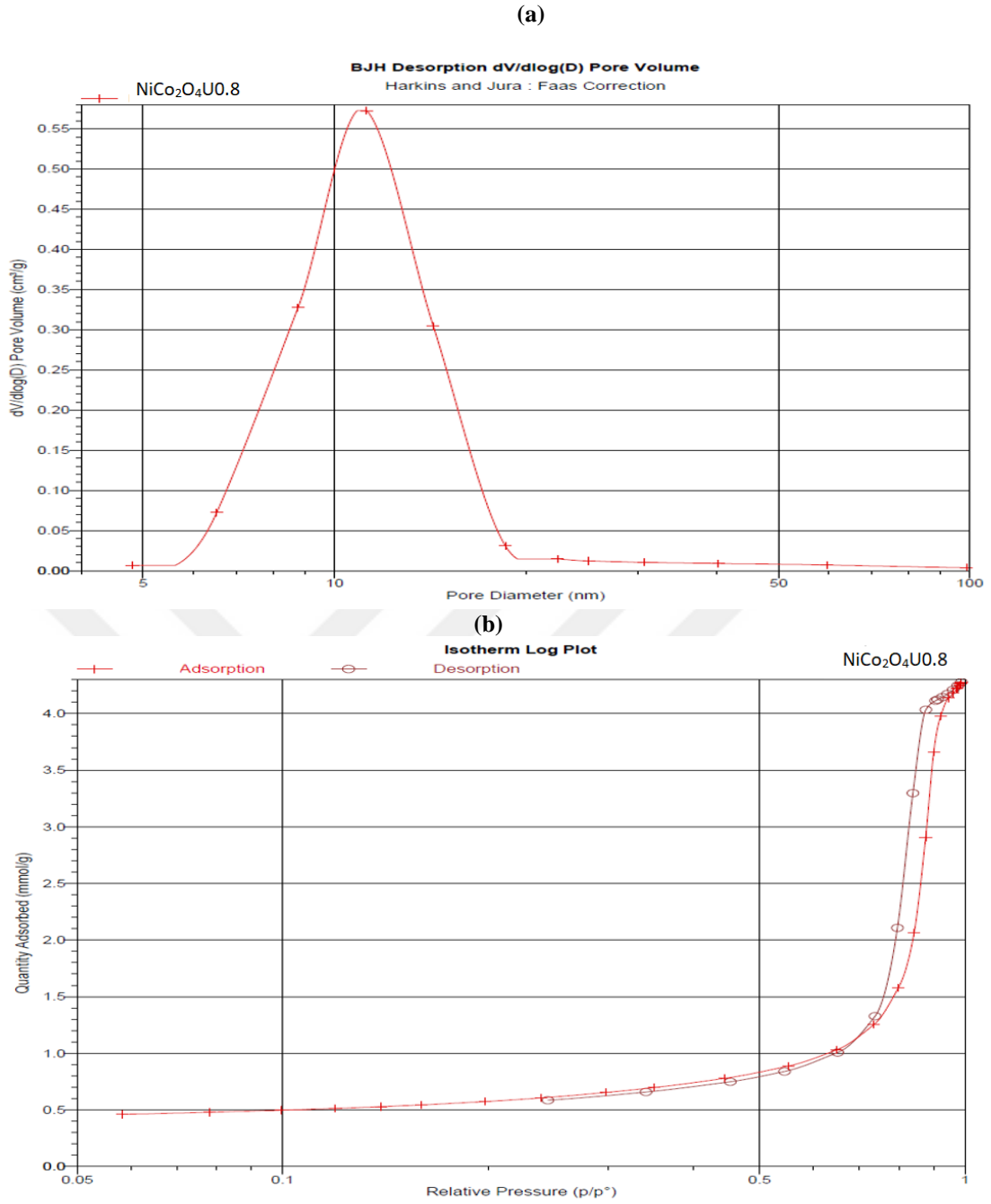
**Şekil 4.4.** İndirgenmiş grafen oksit tabakalarının (SEM) görüntüsü.

Termal yöntemle sentezlenen indirgenmiş grafen oksit (rGO) tabakalarının taramalı elektron mikroskobu görüntüleri, Şekil 4.4'te detaylı bir şekilde sunulmaktadır. Bu şekilde, rGO'nun mikro yapısının tabaka benzeri, bir araya toplanmış, buruşuk yüzeylerle karakterize edilen ve çok katmanlı bir yapı sergilediği açıkça görülmektedir. SEM görüntülerinde tespit edilen rGO'nun bozunma fenomeni, genellikle oksijen içeren fonksiyonel grupların ve karbon atomlarının görüntüden ayrıştırılması sürecinde meydana gelmektedir (Folorunso ve ark., 2022). Bu yapısal değişiklikler, karbon düzleminin ısı işlem (tavlama) aşaması esnasında gerçekleşmektedir ve bu durum, malzemenin kimyasal stabilitesini ve fiziksel özelliklerini etkileyen önemli bir faktördür.

### 4.3. BET Karakterizasyonu

Bet karakterizasyonu Micromeritics/Tristar Iı Plus marka model cihazla yapılmıştır. Karakterizasyon parametreleri Çok Noktalı BET Analizi+Mikro Gözenek Boyutu ve TG sıcaklığı 200 °C şeklinde gerçekleştirilmiştir.

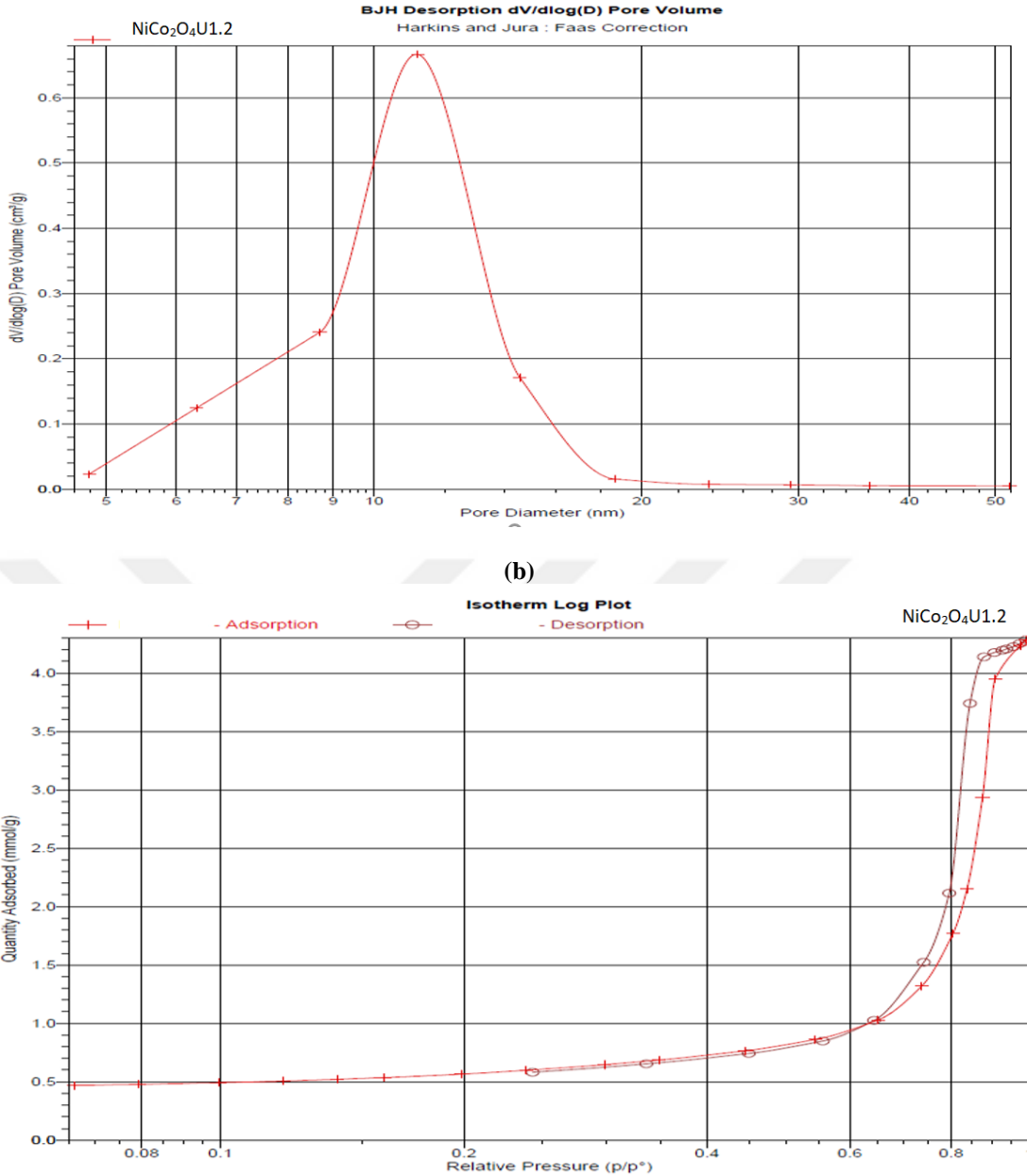
Şekil 4.5'de (a) ve (b) grafiklerine bakıldığında, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U<sub>0.8</sub> bileşiğinin BET'ini incelediğimizde BET yüzey alanı 45.83 m<sup>2</sup>/g olarak hesaplanmıştır. Bu yüzey alan NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> emsallerine göre orta seviye bir yüzey alanıdır. Tek nokta adsorpsiyon toplam gözenek hacmi 0.147 cm<sup>3</sup>/g, ortalama gözenek genişliği ise 12.86 nm olarak belirlenmiştir. Mikro gözenek alanı 5.33 m<sup>2</sup>/g dir. Bu sonuçlar sentezlenen NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U<sub>0.8</sub> bileşiğinin mezoporlu bir yapıya sahip olduğunu gösterir. Mezoporlar iyonların gözeneklere kolay bir şekilde girip çıkışını sağlar ve süperkapasitörün spesifik kapasitansını olumlu etkiler.



**Şekil 4.5.** (a) NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U<sub>0.8</sub> Gözenek boyutu dağılım grafiği (b) NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U<sub>0.8</sub> Nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi grafiği

Şekil 4.6’da (a) ve (b) grafiklerine bakıldığında, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U<sub>1.2</sub> bileşiğinin BET’ini incelediğimizde NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U<sub>0.8</sub> bileşiğine yakın sonuçlar çıkmıştır. BET yüzey alanı 44.82 m<sup>2</sup>/g olarak hesaplanmıştır. Mikrogözenek alanı 8.96 m<sup>2</sup>/g dir. Tek nokta adsorpsiyon toplam gözenek hacmi 0.148 cm<sup>3</sup>/g, ortalama gözenek genişliği ise 12.85 nm olarak hesaplanmıştır. Sentezlenen malzeme mezoporlu yapıya sahiptir.

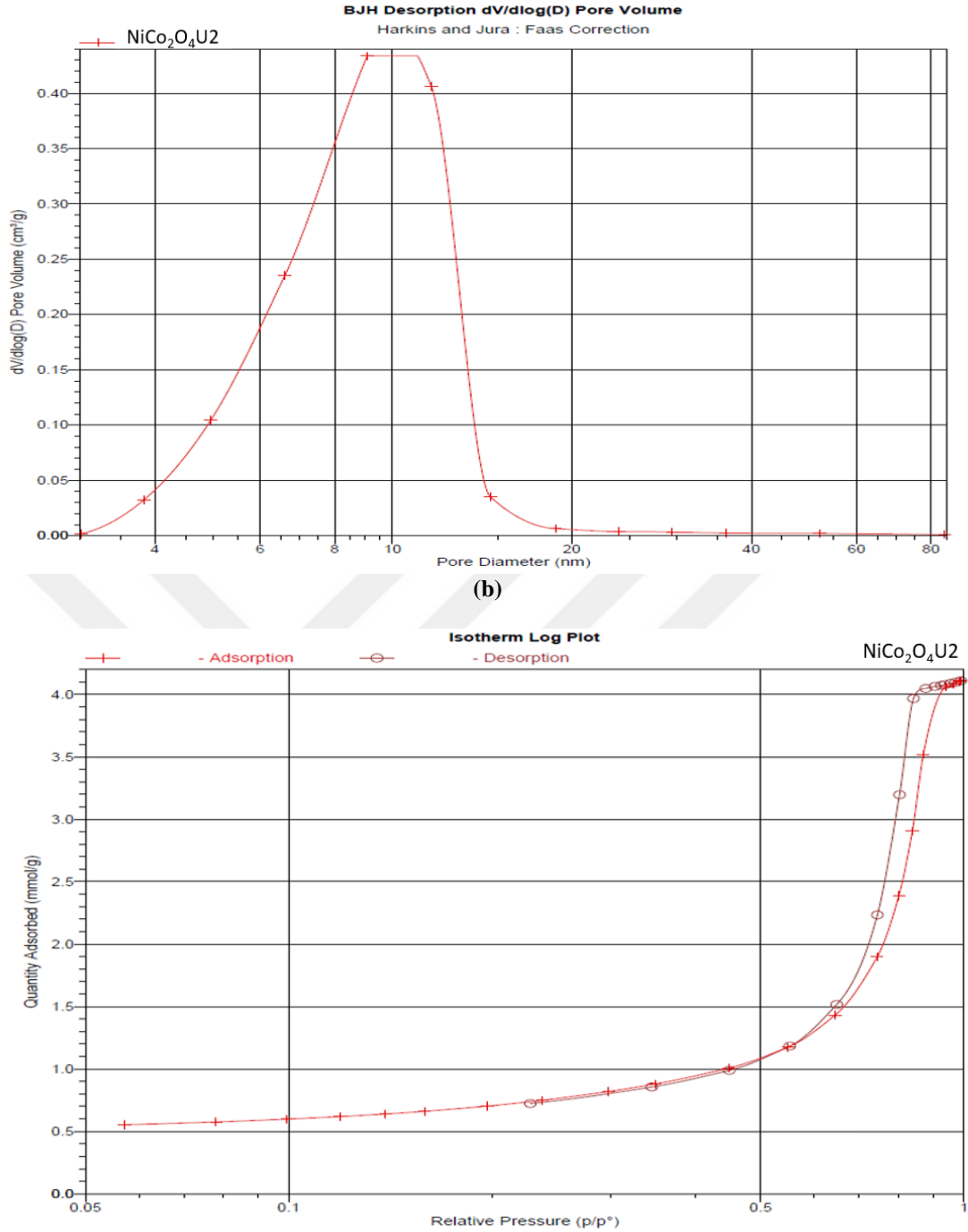
(a)



**Şekil 4.6.** (a) NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U1.2 Gözenek boyutu dağılım grafiği (b) NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U1.2 Nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi grafiği

Şekil 4.7’de (a) ve (b) grafiklerine bakıldığında, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U2 malzemesinin BET yüzey alanı 56.56 m<sup>2</sup>/g olarak hesaplanmıştır. Gözenek hacmi adsorpsiyonda 0.1446 cm<sup>3</sup>/g, desorpsiyon yöntemiyle ise 0.1441 cm<sup>3</sup>/g olarak bulunmuştur. Ortalama gözenek genişliği adsorpsiyon sırasında 9.14 nm, desorpsiyon sırasında 8.14 nm olarak belirlenmiştir. Malzeme mezoporludur.

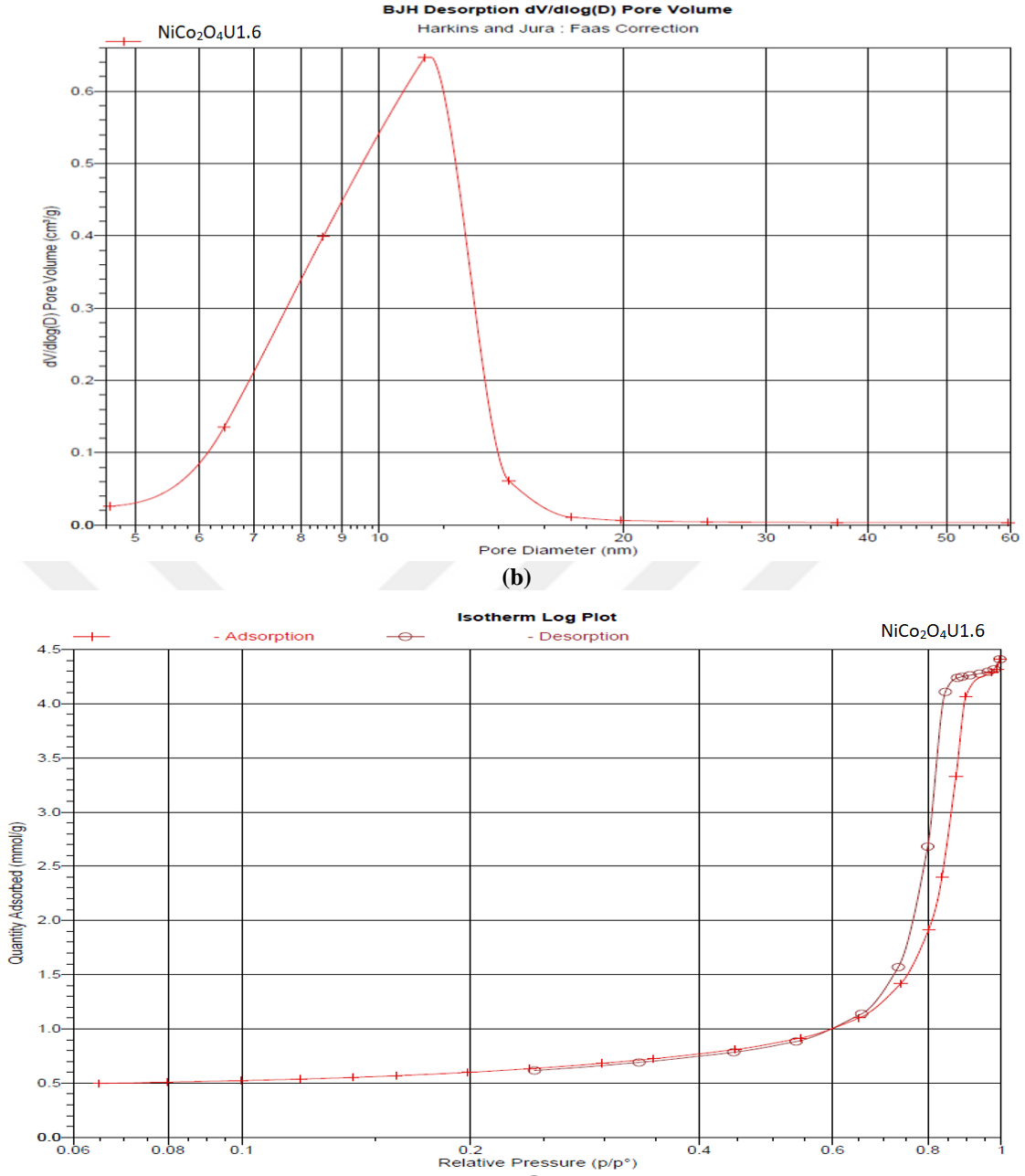
(a)



**Şekil 4.7.** (a) NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U<sub>2</sub> Gözenek boyutu dağılım grafiği (b) NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U<sub>2</sub> Nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi grafiği

Şekil 4.8’de (a) ve (b) grafiklerine bakıldığında, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U<sub>1.6</sub> malzemesi için BET yüzey alanı 56.56 m<sup>2</sup>/g olarak hesaplanmıştır. Mikro gözenek alanı 10.07 m<sup>2</sup>/g dır. Gözenek hacmi 0.154 cm<sup>3</sup>/g, ortalama gözenek çapı adsorpsiyon için 12.29 nm ve deporsiyon için 9.37 nm olarak belirlenmiştir.

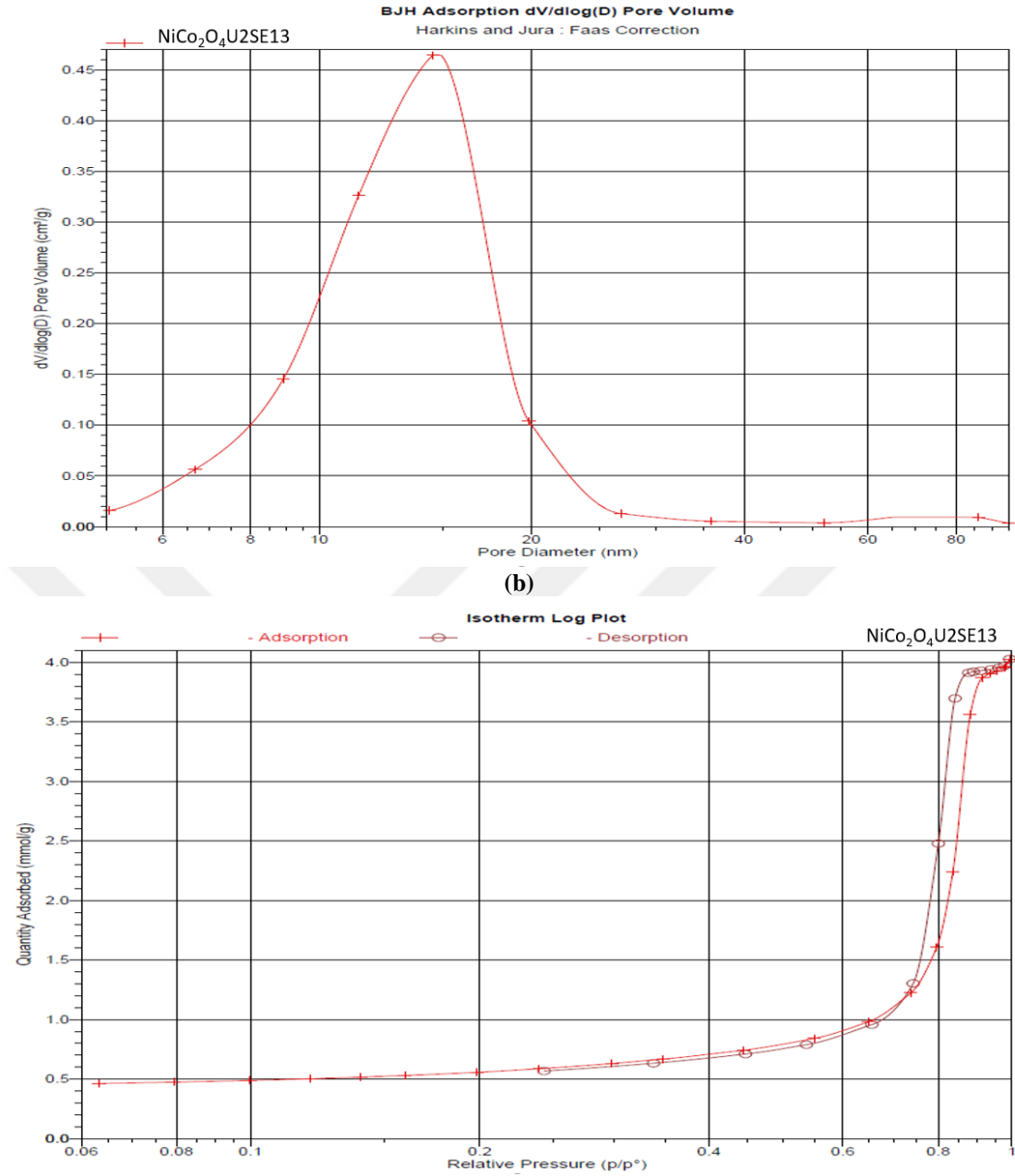
(a)



**Şekil 4.8. (a)** NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U1.6 Gözenek boyutu dağılım grafiği **(b)** NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U1.6 Nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi grafiği

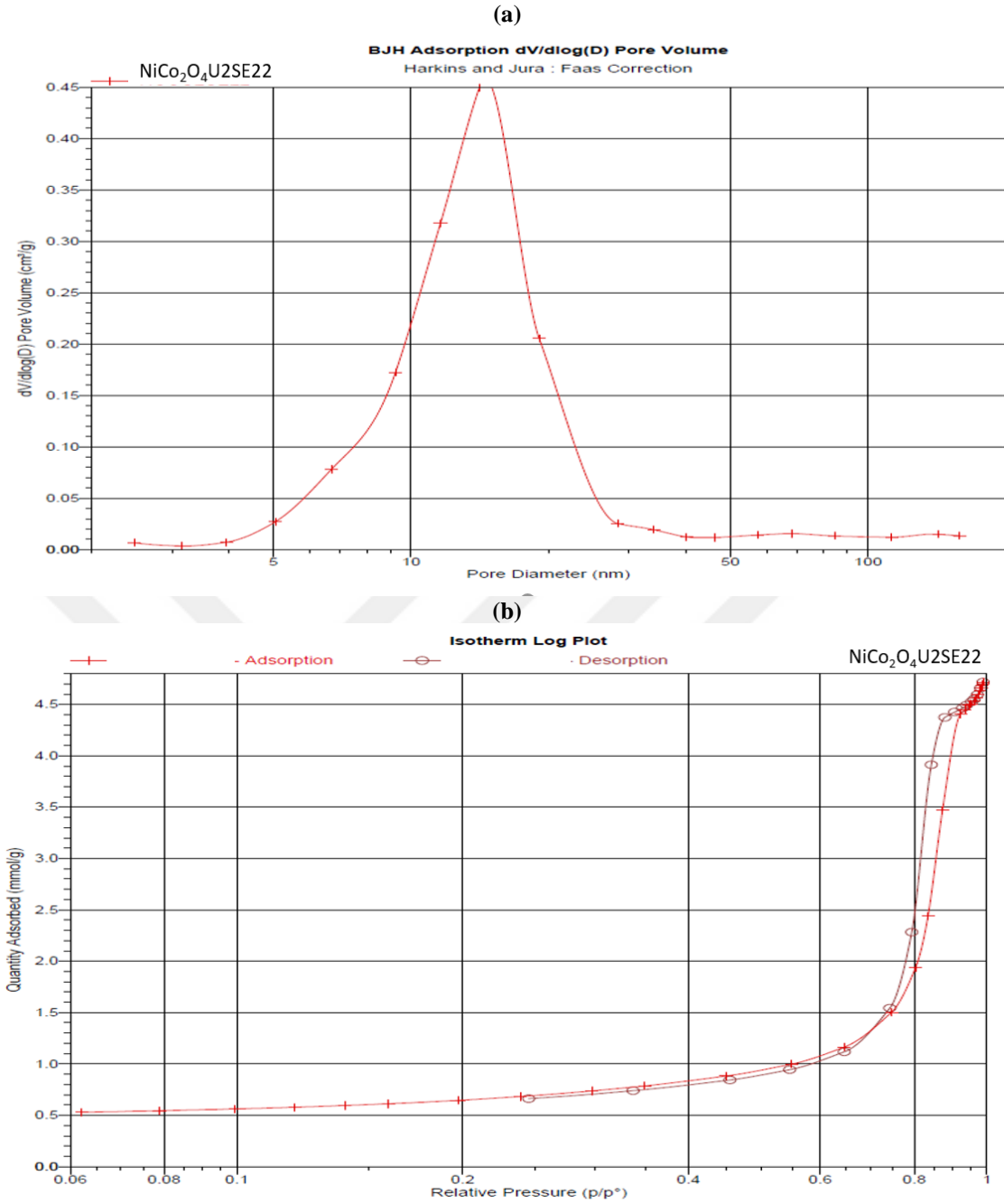
Şekil 4.9’da (a) ve (b) grafiklerine bakıldığında, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U2SE13 bileşiğinin BET yüzey alanı 44.10 m<sup>2</sup>/g olarak hesaplanmıştır. Mikro gözenek alanı 7.58 m<sup>2</sup>/g dır. BJH adsorpsiyon yöntemiyle hesaplanan gözenek hacmi 0.137 cm<sup>3</sup>/g ve ortalama gözenek çapı 12.29 nm olarak belirlenmiştir.

**(a)**



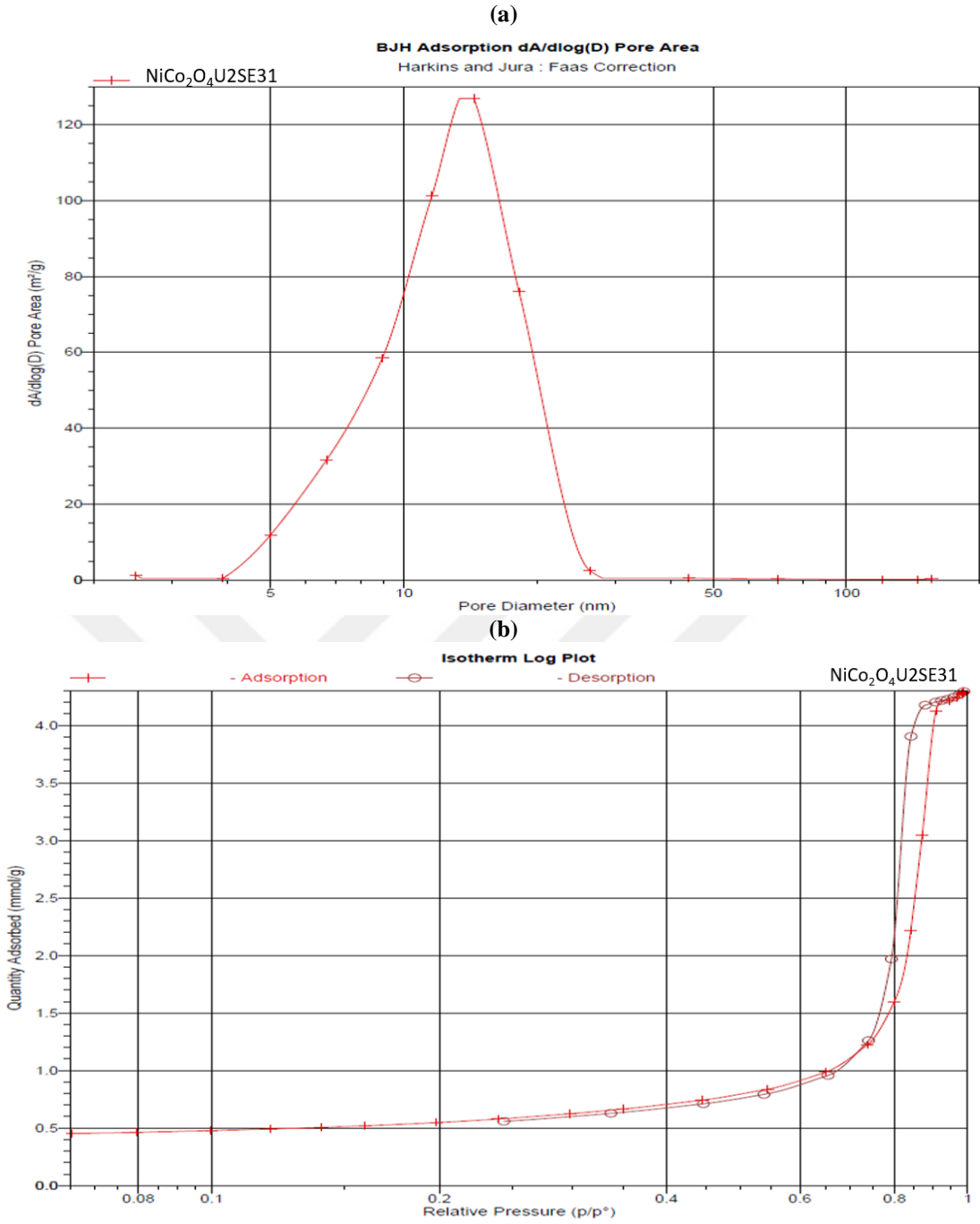
**Şekil 4.9.** (a) NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U2SE13 Gözenek boyutu dağılım grafiği (b) NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U2SE13 Nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi grafiği

Şekil 4.10'da (a) ve (b) grafiklerine bakıldığında, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U2SE22 malzemesinin BET yüzey alanı 51.33 m<sup>2</sup>/g olarak belirlenmiştir. Mikro gözenek alanı 6.17 m<sup>2</sup>/g dir. Ortalama gözenek hacmi 0.1626 cm<sup>3</sup>/g ve ortalama gözenek çapı BJT adsorpsiyon yöntemiyle 12.60 nm olarak belirlenmiştir.



**Şekil 4.10.** (a) NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U2SE22 Gözenek boyutu dağılım grafiği (b) NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U2SE22 Nitrojen adsorpsiyon- desorpsiyon izoterminin grafiği

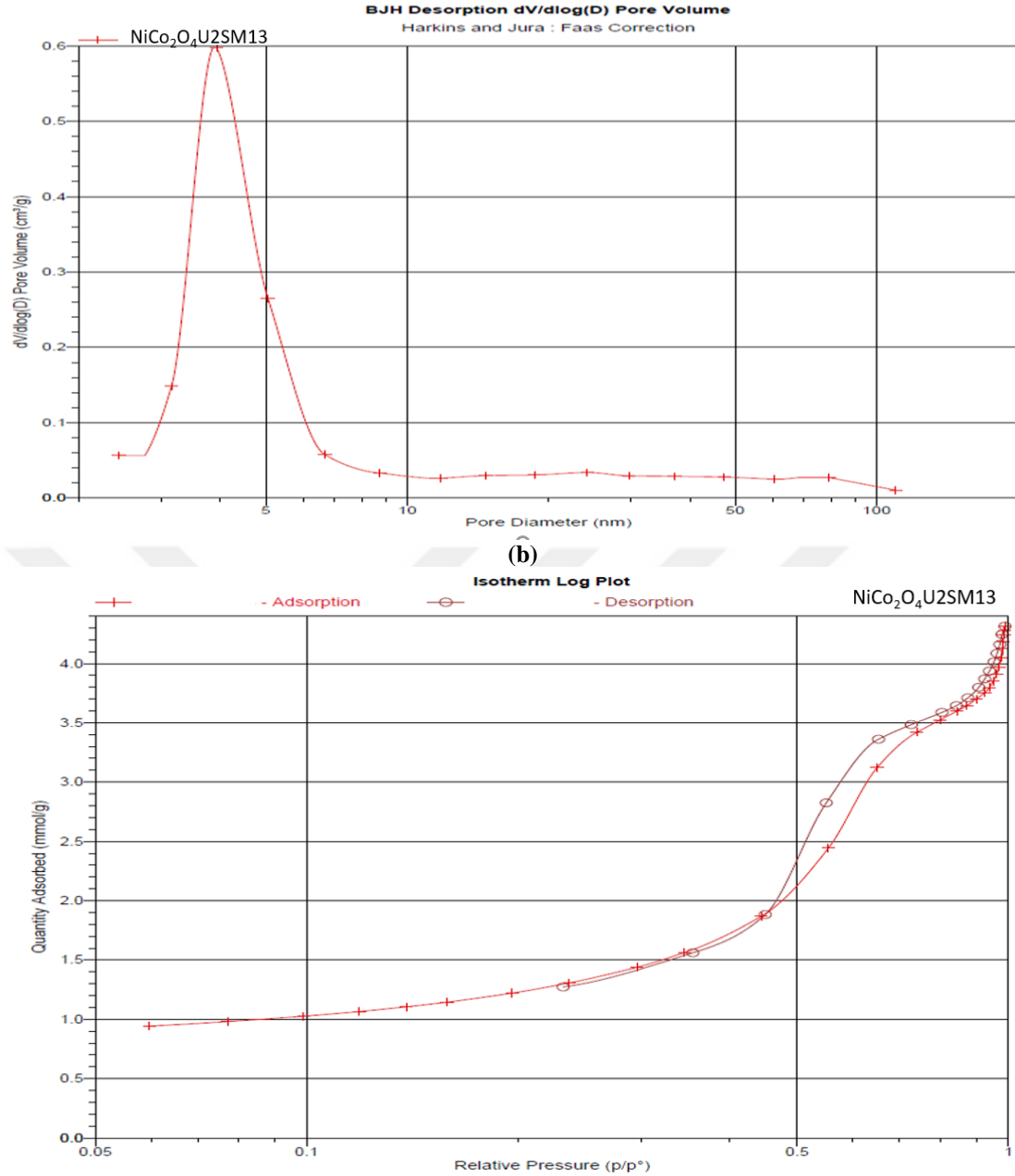
Şekil 4.11’de (a) ve (b) grafiklerine bakıldığında, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U2SE31 bileşiğinin BET yüzey alanı 43.51 m<sup>2</sup>/g olarak belirlenmiştir. Mikro gözenek alanı 5.75 m<sup>2</sup>/g dir. Gözenek hacmi 0.1484 cm<sup>3</sup>/g dir. Ortalama gözenek çapı adsorpsiyon için 13.15 nm ve desorpsiyon için 10.44 nm olarak belirlenmiştir.



**Şekil 4.11.** (a) NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U<sub>2</sub>SE<sub>31</sub> Gözenek boyutu dağılım grafiği (b) NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U<sub>2</sub>SE<sub>31</sub> Nitrojen adsorpsiyon- desorpsiyon izotermi grafiği

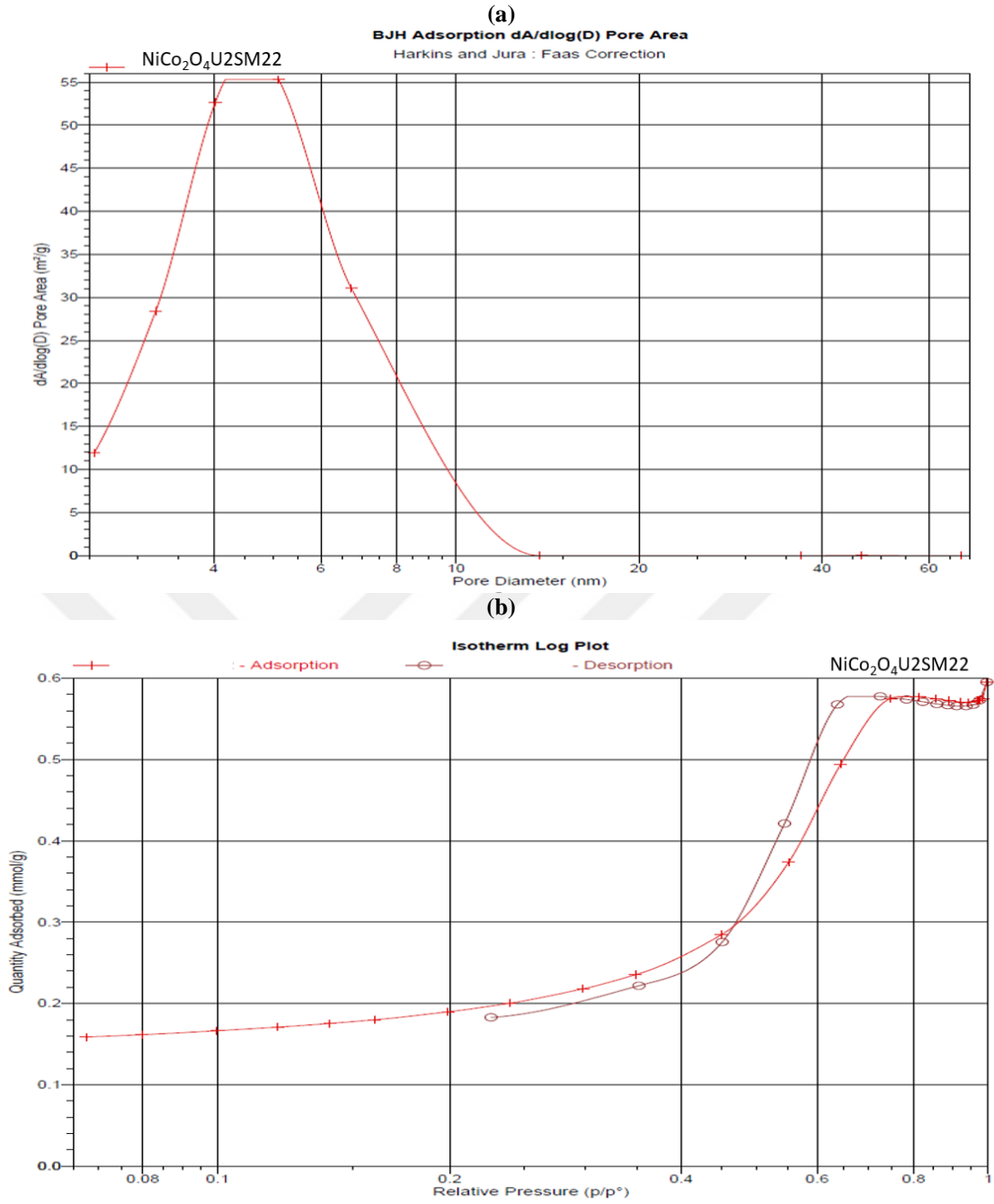
Şekil 4.12’de (a) ve (b) grafiklerine bakıldığında, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U<sub>2</sub>SM<sub>13</sub> için BET yüzey alanı 99.53 m<sup>2</sup>/g olarak hesaplanmıştır. Gözenek hacmi 0.144 cm<sup>3</sup>/g dir. Ortalama gözenek çapı ise BET yöntemiyle 5.82 nm olarak belirlenmiştir.

(a)



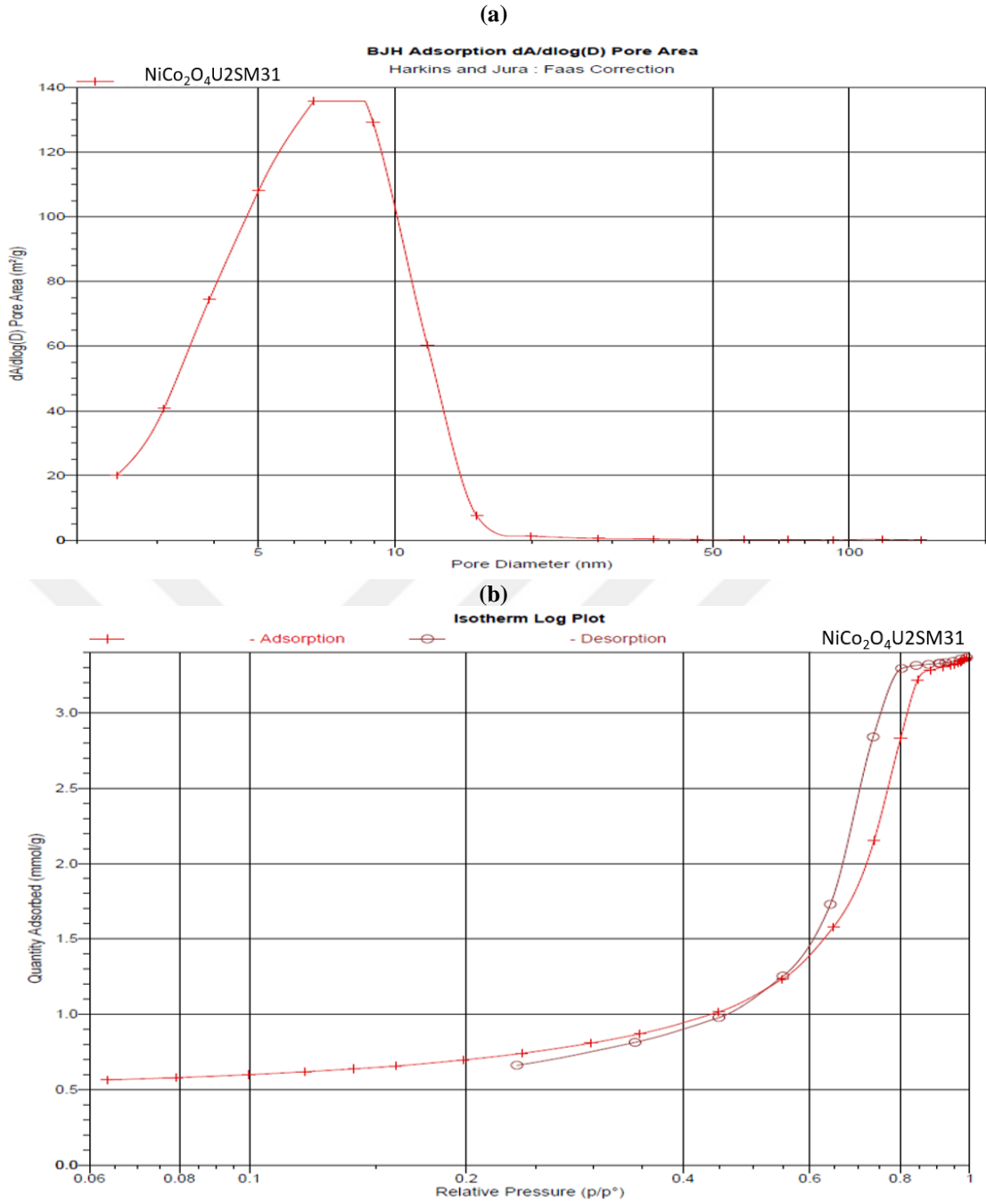
Şekil 4.12. (a) NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U2SM13 Gözenek boyutu dağılım grafiği (b) NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U2SM13 Nitrojen adsorpsiyon- desorpsiyon izotermi grafiği

Şekil 4.13'de (a) ve (b) grafiklerine bakıldığında, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U2SM22 bileşiğinin BET yüzey alanı 14.98 m<sup>2</sup>/g olarak hesaplanmıştır. Gözenek hacmi 0.020 cm<sup>3</sup>/g dir. Ortalama gözenek çapı BET yöntemiyle 5.51 nm olarak belirlenmiştir.



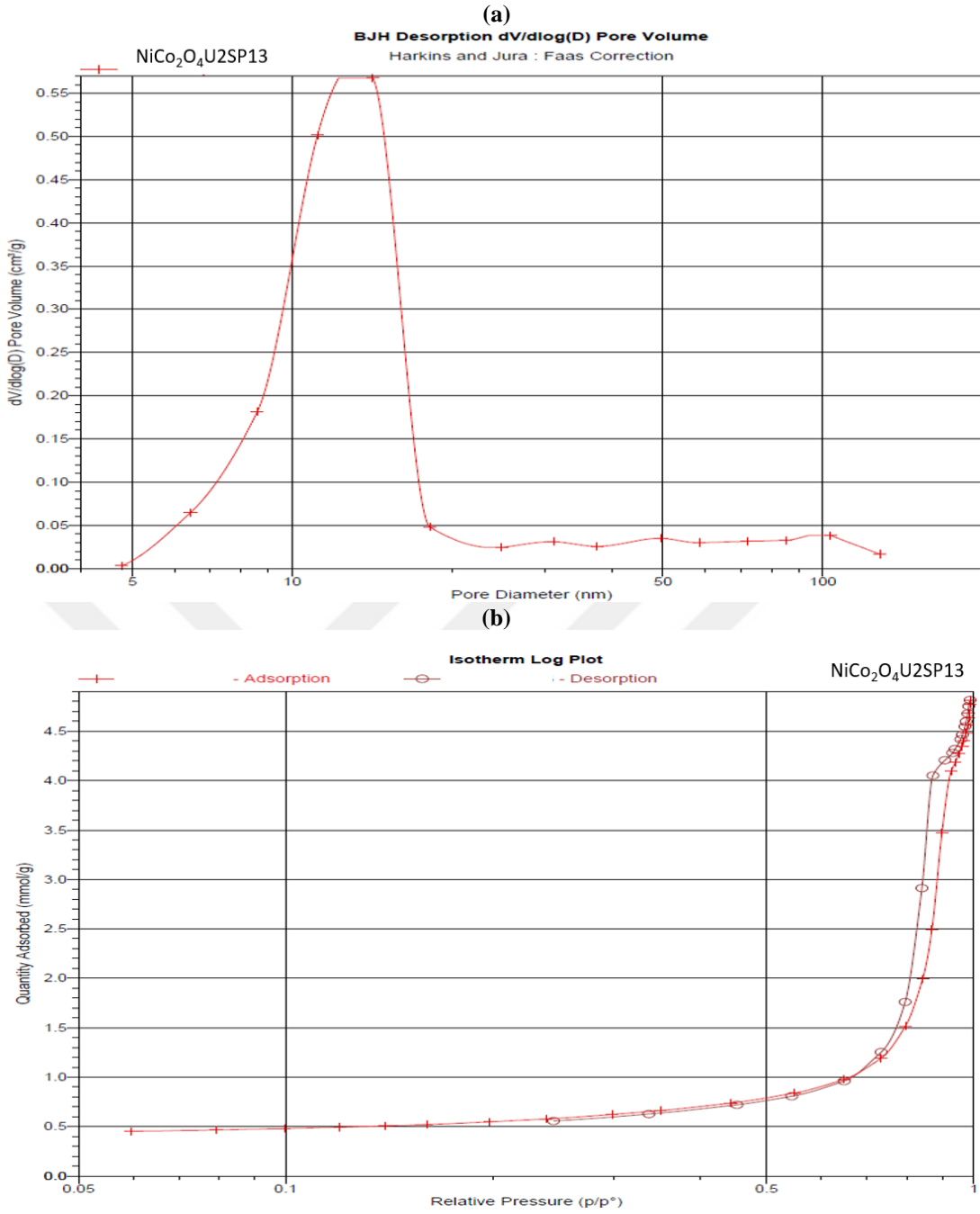
**Şekil 4.13.** (a) NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U2SM22 Gözenek boyutu dağılım grafiği (b) NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U2SM22 Nitrojen adsorpsiyon- desorpsiyon izotermi grafiği

Şekil 4.14'de (a) ve (b) grafiklerinden, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U2SM31 malzemesinin BET yüzey alanı 55.65 m<sup>2</sup>/g olarak belirlenmiştir. Mikro gözenek alanı 2.05 m<sup>2</sup>/g olarak hesaplanmıştır. Bet yöntemiyle ortalama gözenek çapı 8.36 nm olarak hesaplanmıştır.



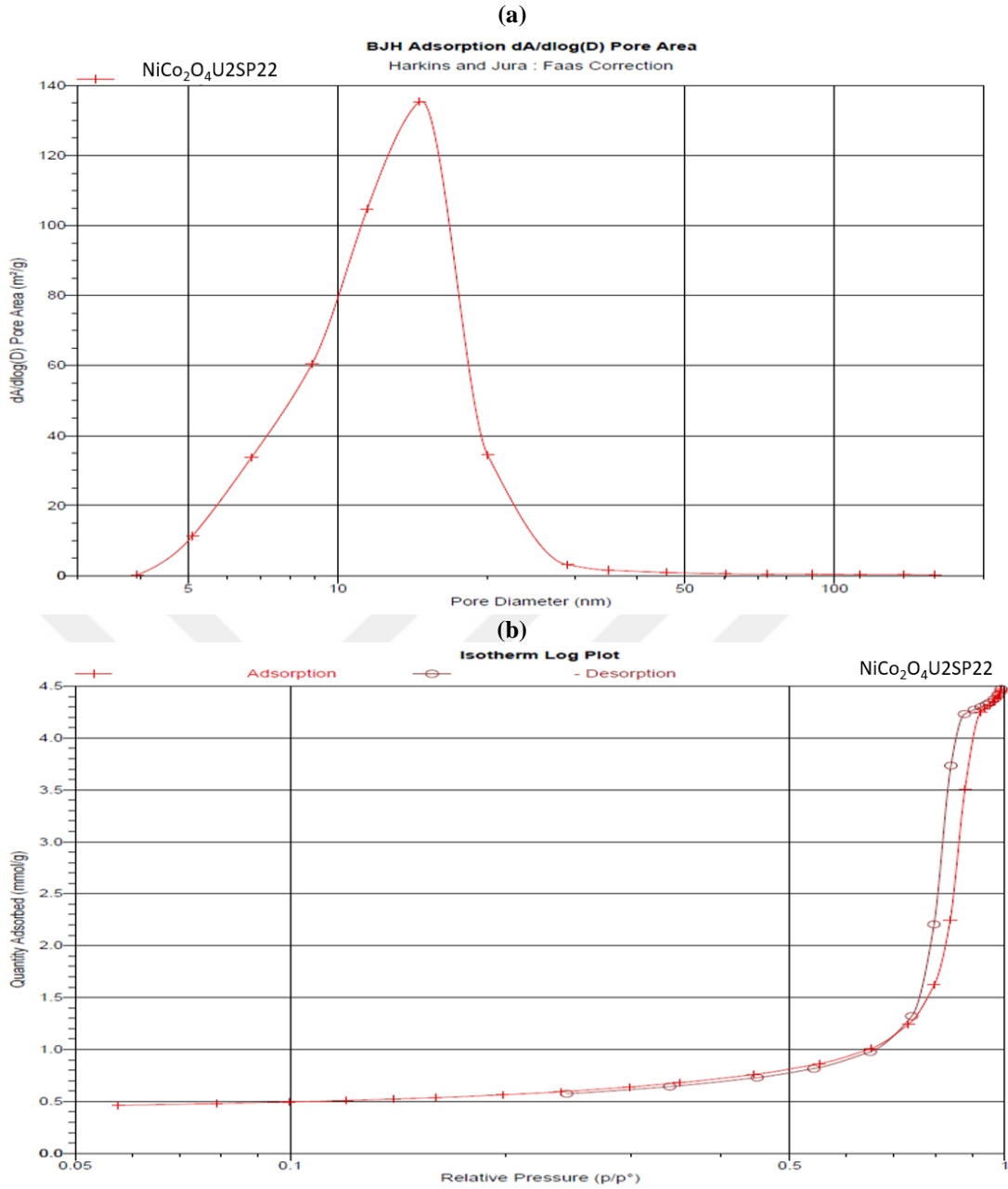
**Şekil 4.14.** (a) NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U2SM31 Gözenek boyutu dağılım grafiği (b) NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U2SM31 Nitrojen adsorpsiyon- desorpsiyon izotermi grafiği

Şekil 4.15’de (a) ve (b) grafiklerinden, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U2SP13 bileşiği BET yüzey alanı 43.38 m<sup>2</sup>/g olarak hesaplanmıştır. Gözenek hacmi 0.1607 cm<sup>3</sup>/g dir. Ortalama gözenek çapı BJH adsorpsiyon yöntemiyle 15.42 nm desorpsiyon yöntemiyle ise 12.60 nm olarak hesaplanmıştır.



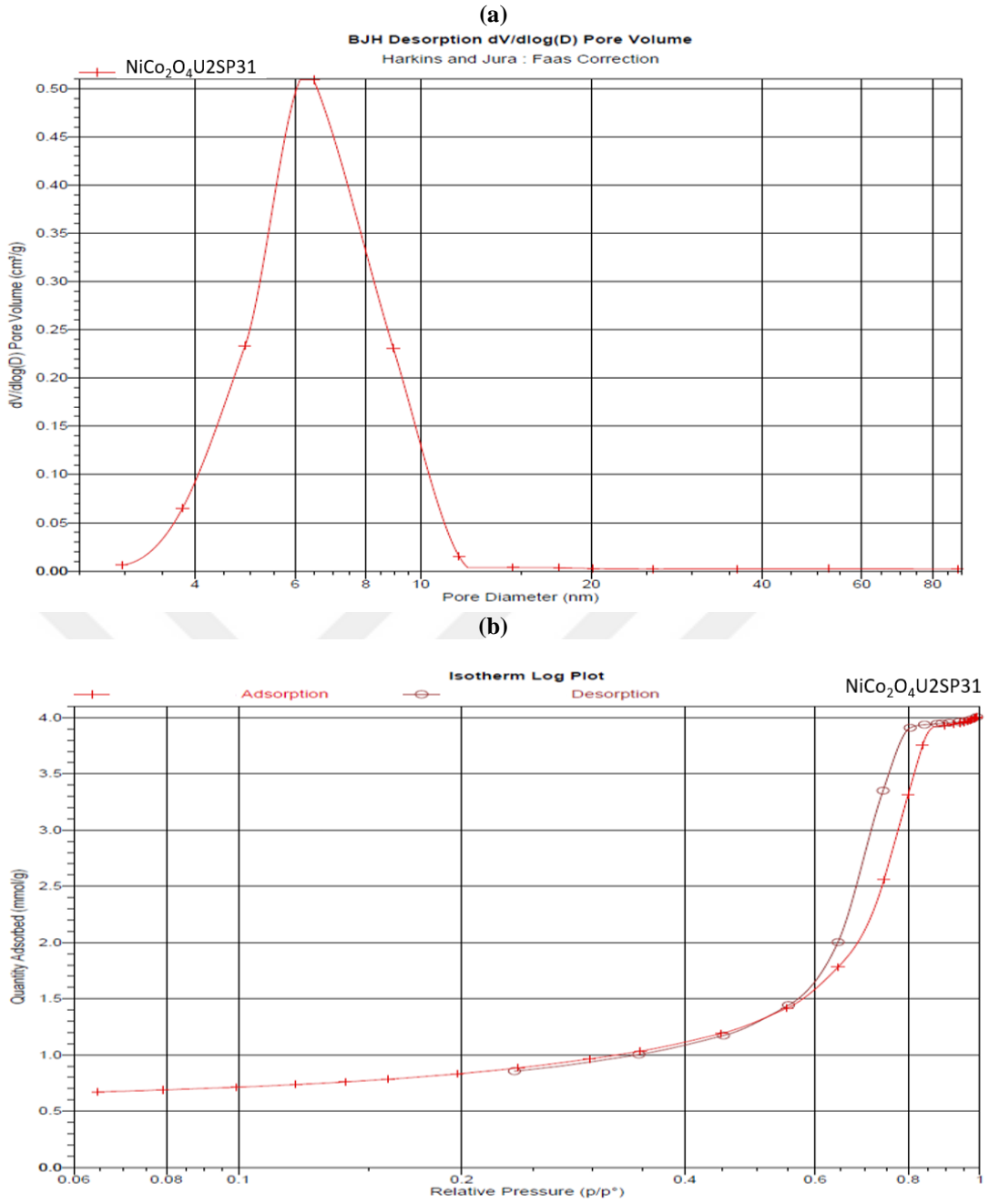
**Şekil 4.15. (a)** NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U2SP13 Gözenek boyutu dağılım grafiği **(b)** NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U2SP13 Nitrojen adsorpsiyon- desorpsiyon izotermi grafiği

Şekil 4.16'da (a) ve (b) grafiklerine bakıldığında, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U2SP22 bileşiğinin BET yüzey alanı 44.59 m<sup>2</sup>/g olarak hesaplanmıştır. Mikro gözenek alanı 7.53 m<sup>2</sup>/g dir. Ortalama gözenek çapı BET yöntemiyle 13.78 nm olarak hesaplanmıştır. Gözeneklerin büyük bir kısmı 10-15 nm arasında yoğunlaşmıştır.



**Şekil 4.16.** (a) NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U2SP22 Gözenek boyutu dağılım grafiği (b) NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U2SP22 Nitrojen adsorpsiyon- desorpsiyon izotermi grafiği

Şekil 4.17’de (a) ve (b) grafiklerine bakıldığında, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U2SP31 bileşiğinin BET yüzey alanı 66.76 m<sup>2</sup>/g olarak belirlenmiştir. Mikro gözenek alanı 2.14 m<sup>2</sup>/g dir. Gözenek hacmi 0.1385 cm<sup>3</sup>/g ve ortalama gözenek çapı BET yöntemiyle 8.30 nm olarak hesaplanmıştır. Gözeneklerin büyük bir kısmı 10-20 nm arasında yoğunlaşmıştır.

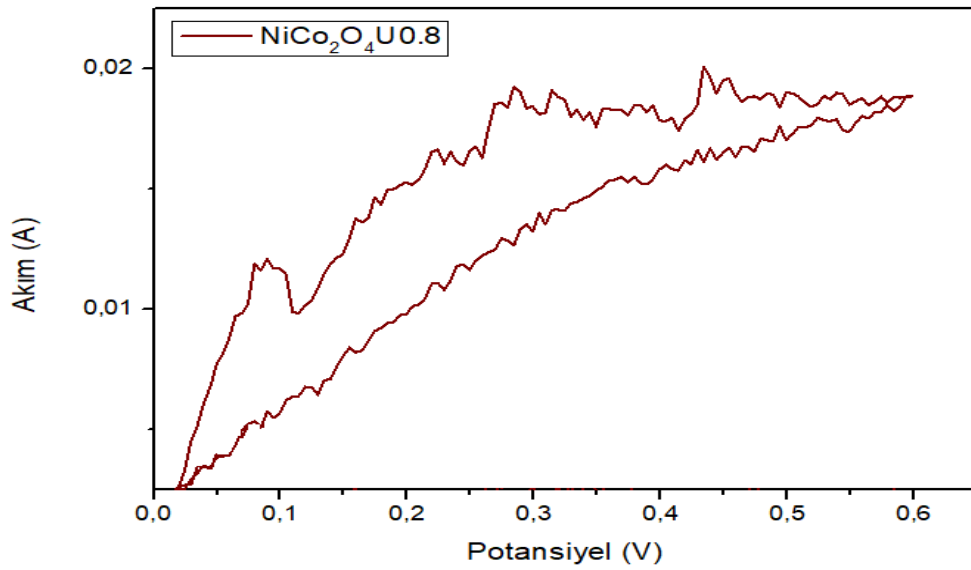


**Şekil 4.17. (a)**  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{U}_2\text{SP31}$  Gözenek boyutu dağılım grafiği **(b)**  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{U}_2\text{SP31}$  Nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi grafiği

Tek çözücülü sistemde sentezlenen malzemelerin BET yüzey alanları incelendiğinde, en yüksek değer  $44.10 \text{ m}^2/\text{g}$  ile  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{U}_2$  bileşiğinde gözlemlenmiştir. Çift çözümlü sistemde ise en yüksek BET yüzey alanı  $99.53 \text{ m}^2/\text{g}$  olup, bu değer  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{U}_2\text{SM13}$  bileşiğinde elde edilmiştir.

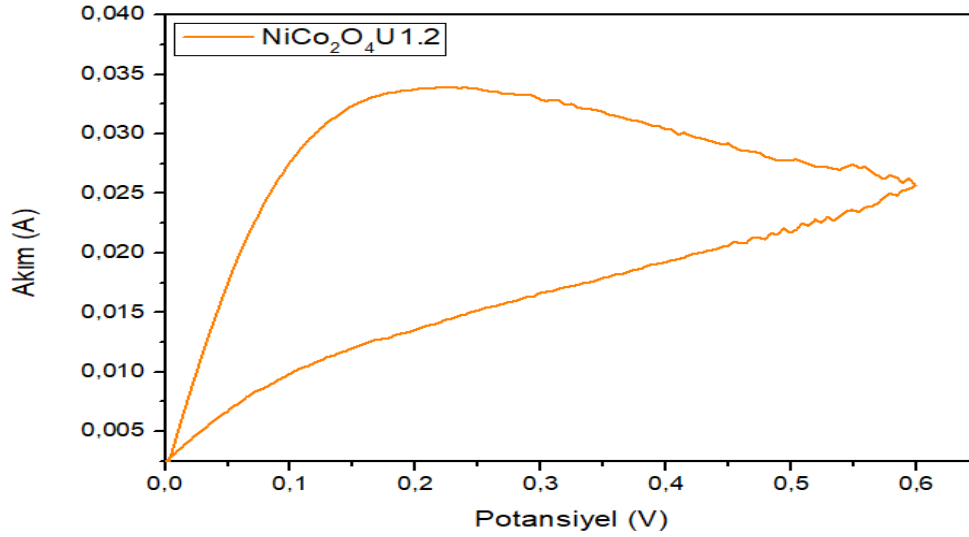
#### 4.4.1. Döngüsel Voltametri (CV) Ölçümleri

Sentezlenen  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{U}0.8$ ,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{U}1.2$ ,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{U}1.6$ ,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{U}2$ ,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{U}2\text{SE}13$ ,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{U}2\text{SE}22$ ,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{U}2\text{SE}31$ ,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{U}2\text{SM}13$ ,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{U}2\text{SM}22$ ,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{U}2\text{SM}31$ ,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{U}2\text{SP}13$ ,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{U}2\text{SP}22$ ,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{U}2\text{SP}31$  ve  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{U}2\text{SP}13/\text{rGO}$  kompozit elektrotlarından oluşturulan süperkapasitörlerin 5 mV/s tarama hızında CV eğrilerinin alanları bulunarak spesifik kapasitansları hesaplanmıştır.



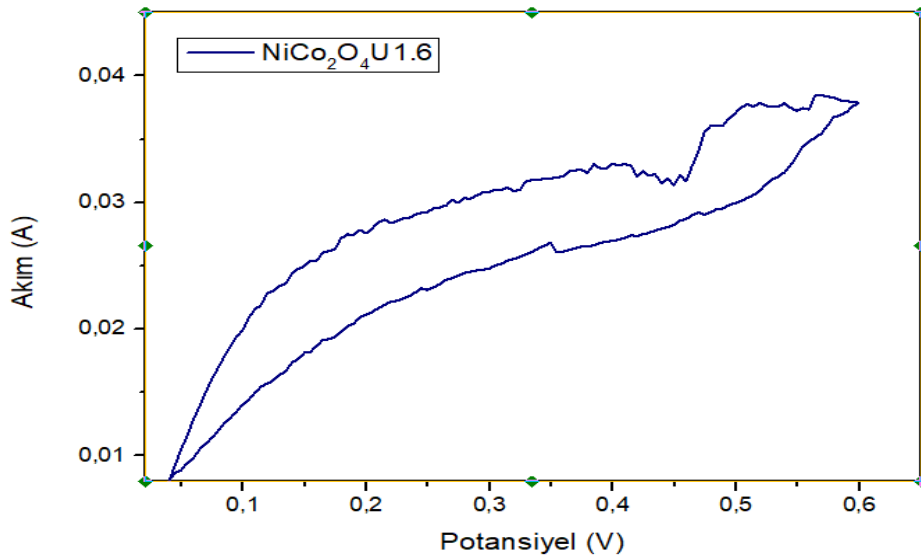
Şekil 4.18.  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{U}0.8$  elektrotlu süperkapasitörün 0- 0,6 V potansiyel aralığında 5 mV/s tarama hızında CV eğrisi.

Şekil 4.18’de  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  /üre oranı 0.8 olarak sentezlenen  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  malzemesinin 5 mV/s tarama hızında spesifik kapasitans değeri 153 F/g olarak hesaplanmıştır.



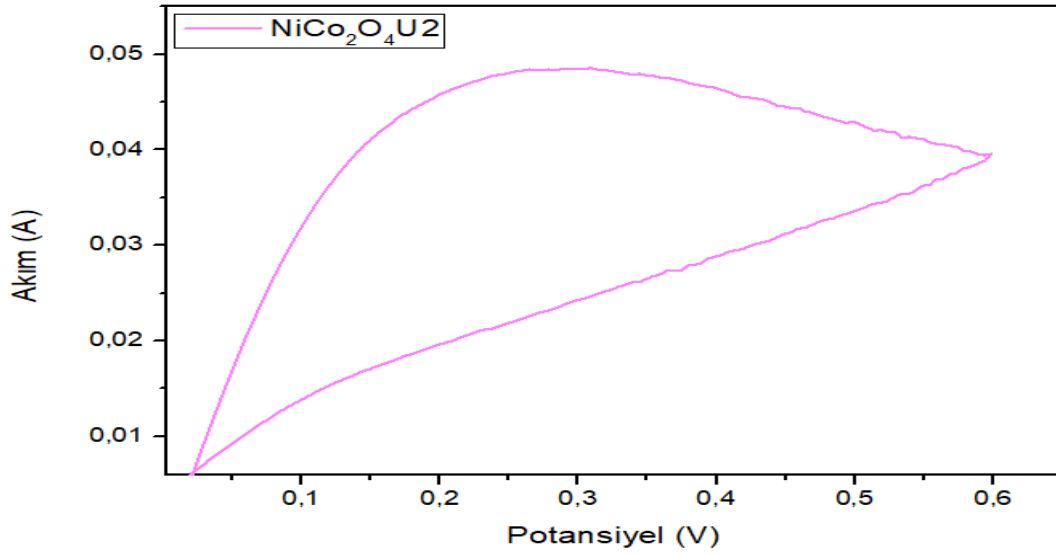
**Şekil 4.19.** NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U1.2 elektrotlu süperkapasitörün 0- 0,6 V potansiyel aralığında 5 mV/s tarama hızında CV eğrisi

Şekil 4.19’da CoSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O+NiSO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O/üre 1.2 oranı olarak sentezlenen NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> malzemesinin 5 mV/s tarama hızında spesifik kapasitans değeri 242 F/g olarak hesaplanmıştır.



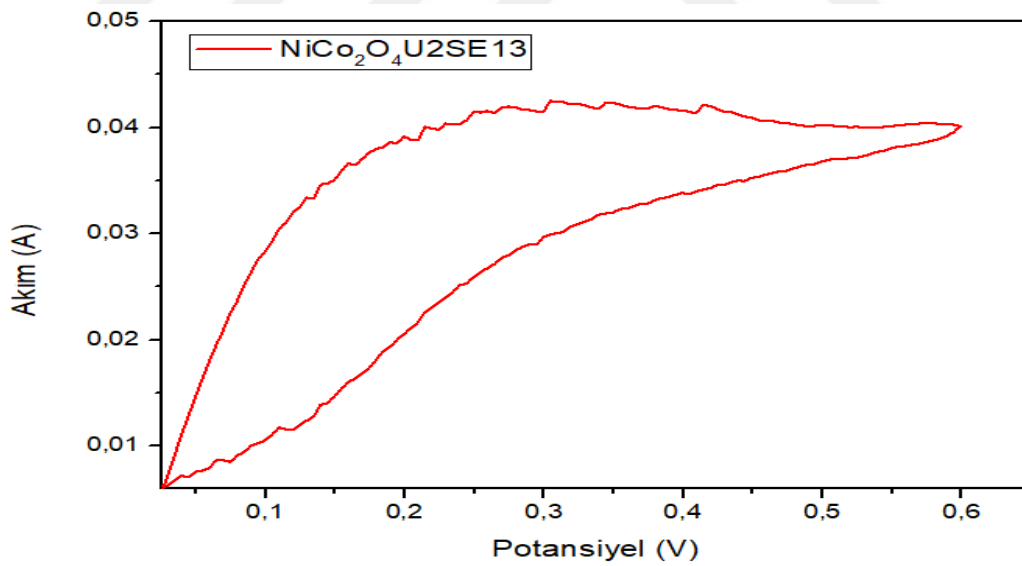
**Şekil 4.20.** NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U1.6 elektrotlu süperkapasitörün 0- 0,6 V potansiyel aralığında 5 mV/s tarama hızında CV eğrisi.

Şekil 4.20’de CoSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O+NiSO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O/üre oranı 1.6 olarak sentezlenen NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> malzemesinin 5 mV/s tarama hızında spesifik kapasitans değeri 116 F/g olarak hesaplanmıştır.



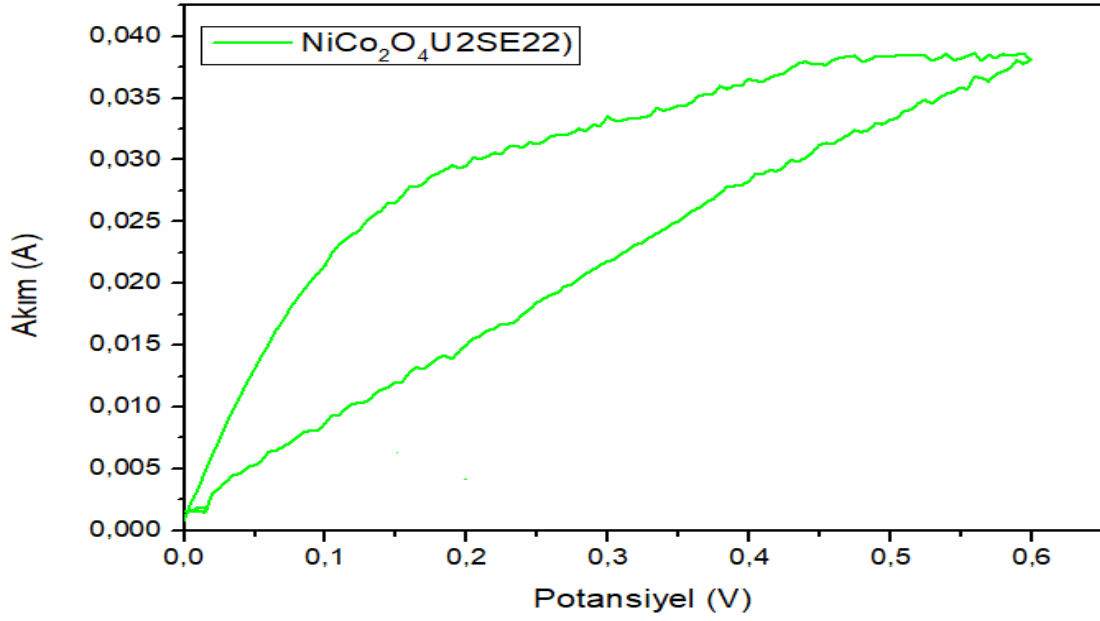
Şekil 4.21. NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U2 elektrotlu süperkapasitörün 0- 0,6 V potansiyel aralığında 5 mV/s tarama hızında CV eğrisi.

Şekil 4.21’de CoSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O+NiSO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O/üre oranı 2 olarak sentezlenen NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> malzemesinin 5 mV/s tarama hızında spesifik kapasitans değeri 330 F/g olarak hesaplanmıştır.



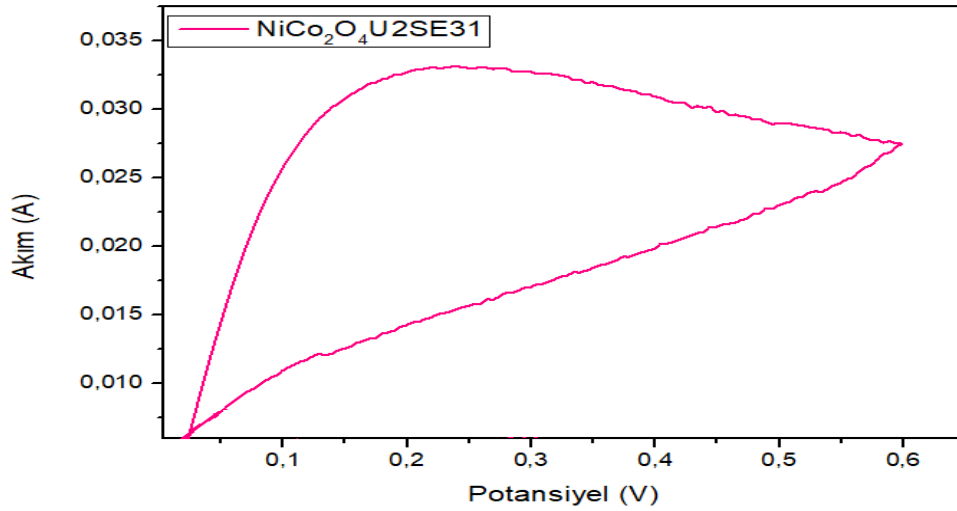
Şekil 4.22. NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U2SE13 elektrotlu süperkapasitörün 0- 0,6 V potansiyel aralığında 5 mV/s tarama hızında CV eğrisi.

Şekil 4.22’de çift çözücülü sistemde sentezlenen NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U2SE13 malzemesinin 5 mV/s tarama hızında spesifik kapasitans değeri 153 F/g olarak hesaplanmıştır.



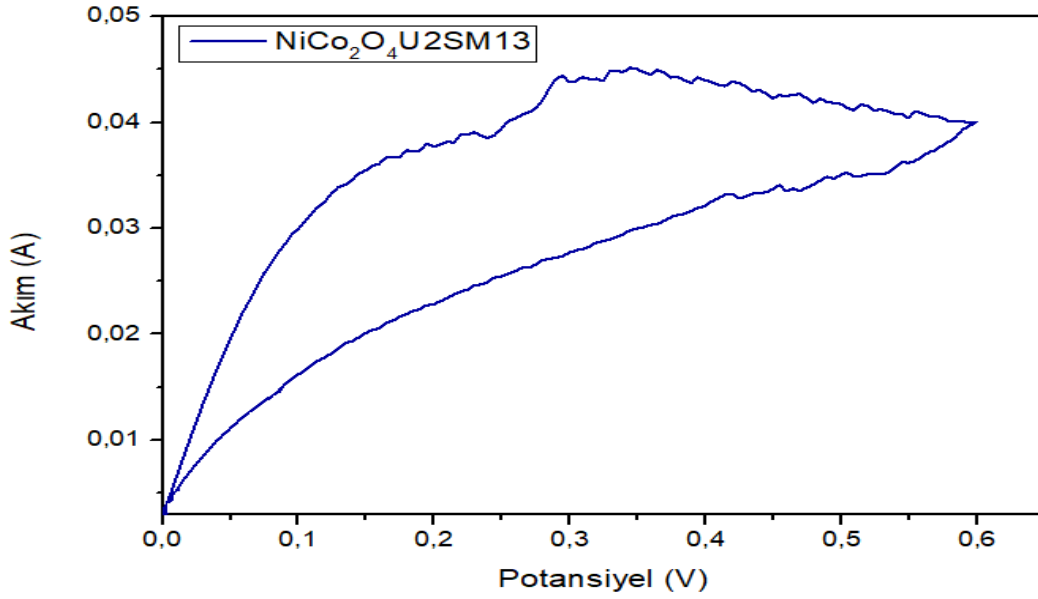
Şekil 4.23. NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U2SE22 elektrotlu süperkapasitörün 0- 0,6 V potansiyel aralıkta 5 mV/s tarama hızında CV eğrisi.

Şekil 4.23’de çift çözücülü sistemde sentezlenen NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U2SE22 malzemesinin 5 mV/s tarama hızında spesifik kapasitans değeri 233 F/g olarak hesaplanmıştır.



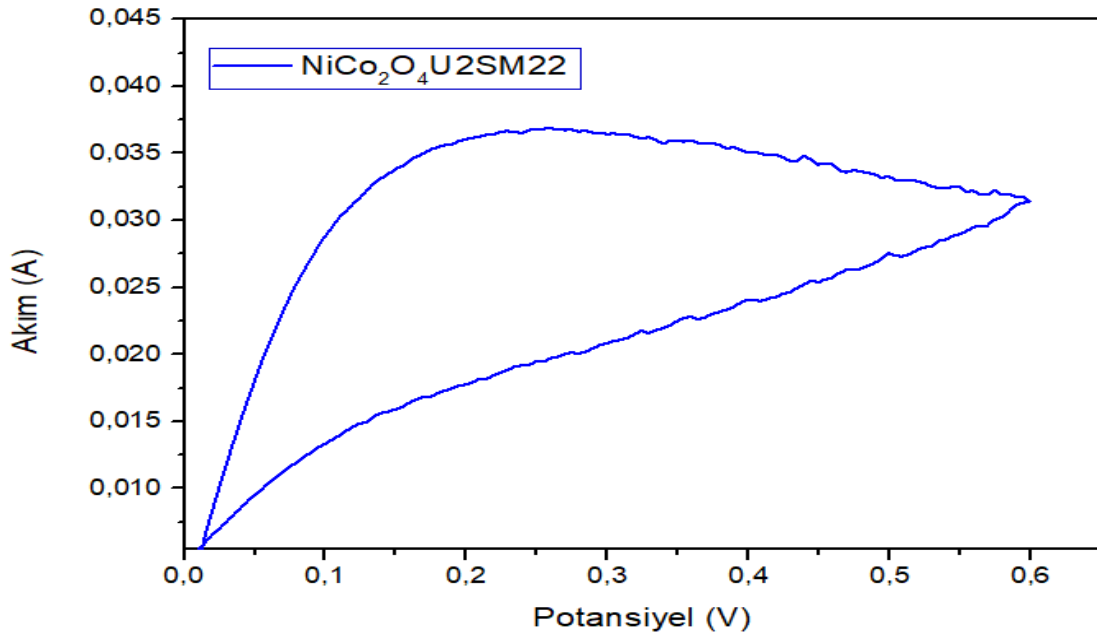
Şekil 4.24. NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U2SE31 elektrotlu süperkapasitörün 0- 0,6 V potansiyel aralıkta 5 mV/s tarama hızında CV eğrisi.

Şekil 4.24’de çift çözücülü sistemde sentezlenen NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U2SE31 malzemesinin 5 mV/s tarama hızında spesifik kapasitans değeri 252 F/g olarak hesaplanmıştır.



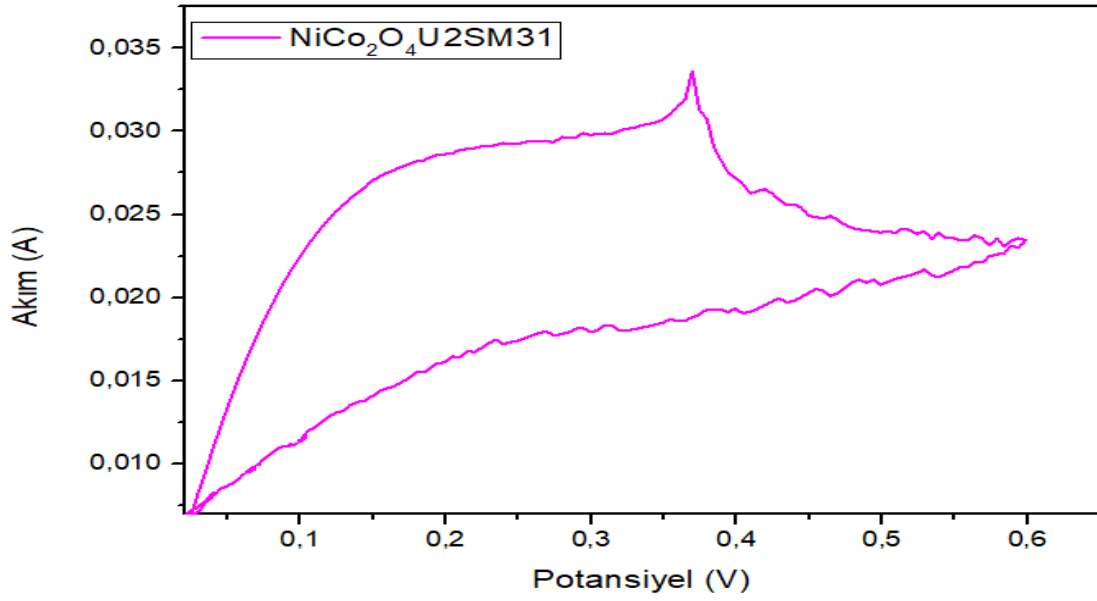
Şekil 4.25. NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U2SM13 elektrotlu süperkapasitörün 0- 0,6V potansiyel aralığında 5 mV/s tarama hızında CV eğrisi.

Şekil 4.25’de çift çözücülü sistemde sentezlenen NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U2SM13 malzemesinin 5 mV/s tarama hızında spesifik kapasitans değeri 317 F/g olarak hesaplanmıştır.



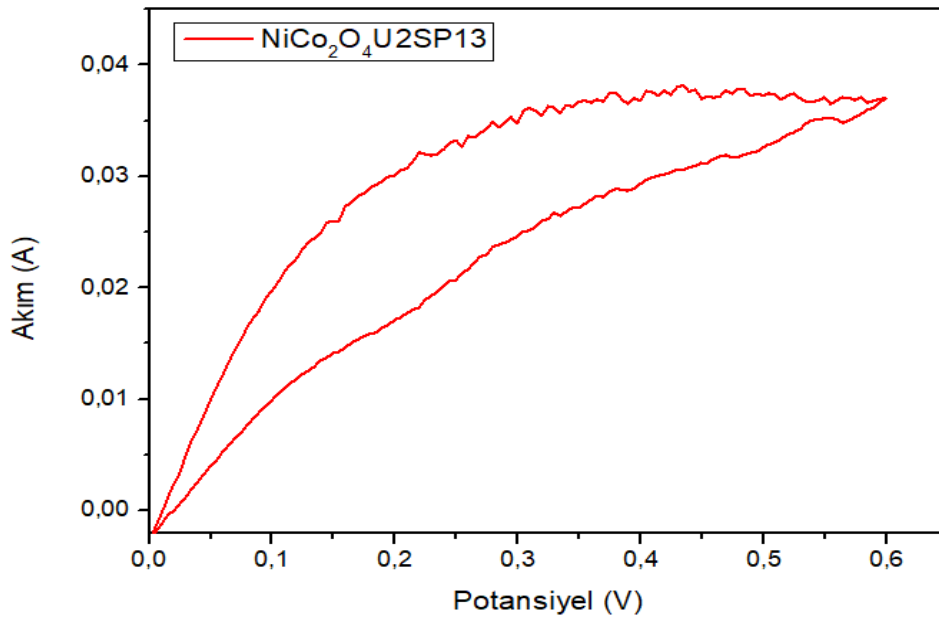
Şekil 4.26. NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U2SM22 elektrotlu süperkapasitörün 0- 0,6 V potansiyel aralığında 5 mV/s tarama hızında CV eğrisi.

Şekil 4.26’da çift çözücülü sistemde sentezlenen NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U2SM22 malzemesinin 5 mV/s tarama hızında spesifik kapasitans değeri 151 F/g olarak hesaplanmıştır.



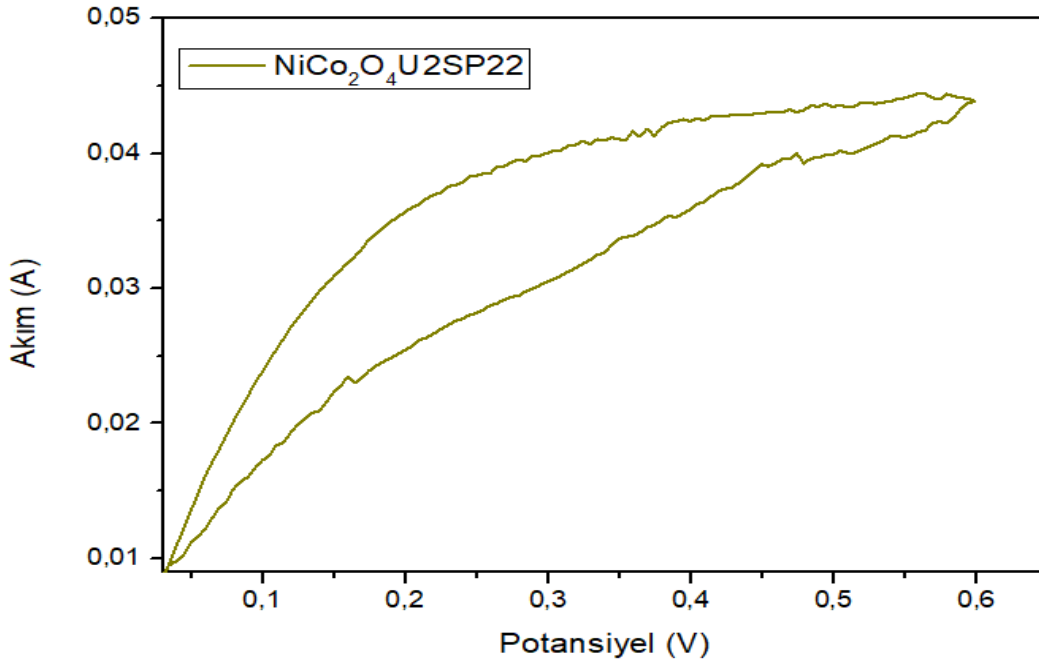
Şekil 4.27. NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U2SM31 elektrotlu süperkapasitörün 0- 0,6 V potansiyel aralıkta 5 mV/s tarama hızında CV eğrisi.

Şekil 4.27’de çift çözücülü sistemde sentezlenen NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U2SM31 malzemesinin 5 mV/s tarama hızında spesifik kapasitans değeri 333 F/g olarak hesaplanmıştır.



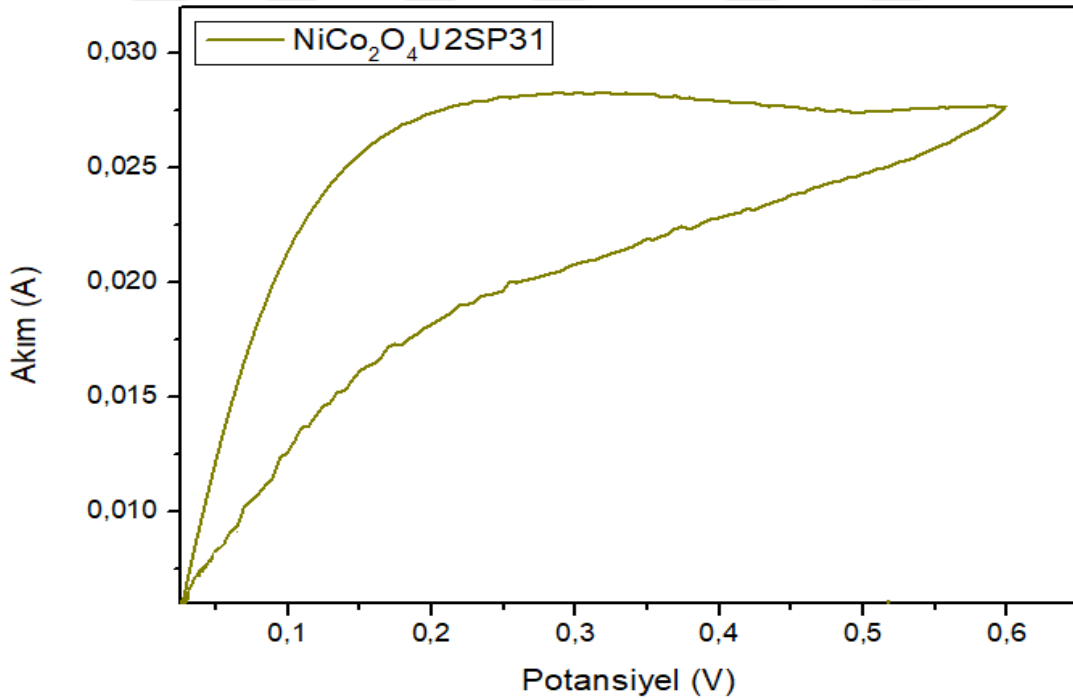
Şekil 4.28. NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U2SP13 elektrotlu süperkapasitörün 0 - 0,6 V potansiyel aralıkta 5 mV/s tarama hızında CV eğrisi

Şekil 4.28’de çift çözücülü sistemde sentezlenen NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U2SP13 malzemesinin 5 mV/s tarama hızında spesifik kapasitans değeri 531 F/g olarak hesaplanmıştır.



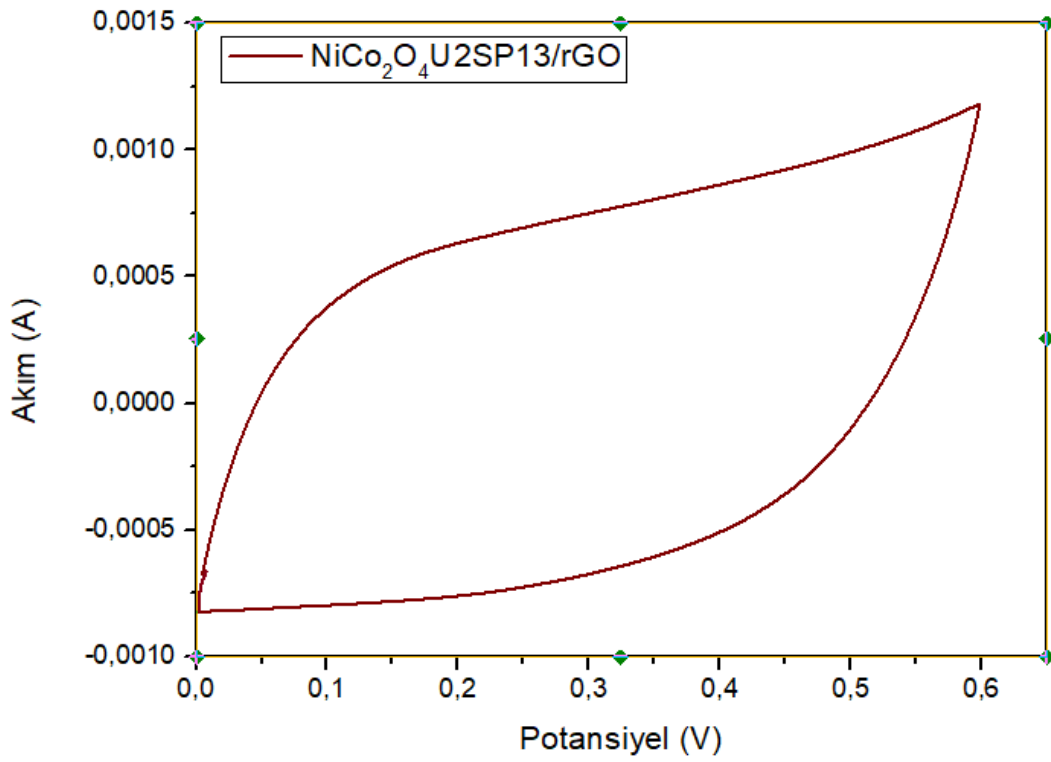
**Şekil 4.29.** NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U2SP22 elektrotlu süperkapasitörün 0 - 0,6 V potansiyel aralıkta 5 mV/s tarama hızında CV eğrisi.

Şekil 4.29’da çift çözücülü sistemde sentezlenen NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U2SP22 malzemesinin 5 mV/s tarama hızında spesifik kapasitans değeri 153 F/g olarak hesaplanmıştır.



**Şekil 4.30.** NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U2SP31 elektrotlu süperkapasitörün 0-0,6 V potansiyel aralıkta 5 mV/s tarama hızında CV eğrisi.

Şekil 4.30’da çift çözücülü sistemde sentezlenen NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U2SP31 malzemesinin 5 mV/s tarama hızında spesifik kapasitans değeri 281 F/g olarak hesaplanmıştır.



**Şekil 4.31.** NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U<sub>2</sub>SP13/rGO elektrotlu süperkapasitörün 0 - 0,6 V potansiyel aralığında 5 mV/s tarama hızında CV eğrisi.

Şekil 4.31’de NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U<sub>2</sub>SP13 bileşiğinin rGO malzemesi ile kütlece 9:1 oranında oluşturulan kompozit yapısının, Nikel köpük alt tabaka olarak oluşturulan süperkapasitör hücresinde 5 mV/s tarama hızında spesifik kapasitans değeri 9 F/g olarak hesaplanmıştır.

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında hibrit süperkapasitörlerde yüksek enerji depolayabilen ve iyi döngüsel kararlılığa sahip elektrot geliştirilmesi amacıyla  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  öncülleri kullanılarak  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  sentezlenmiştir. Sentezlenen  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  bileşiği spinel geçiş metal oksit grubuna girmektedir. Yapısal formülü  $\text{M}_3\text{X}_4$  şeklindedir. Bu grup molar oranı çeşitliliğinden kaynaklı olarak birçok farklı kombinasyonlar ile sentezler gerçekleştirilebilir. Sentezlenen  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  bileşiğin içerisinde bulunan Ni ve Co elementleri yüksek spesifik kapasitans sağlamaktadır. Hidrotermal yöntem ile  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  / üre = 0.8, 1.2, 1.6 ve 2 kütle oranlarında  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  bileşiği başarılı şekilde sentezlenmiştir. Sentezlenen  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  bileşiğinin BET analizleri incelenmiştir. BET analizlerinde  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{U}0.8$  bileşiği  $44.82 \text{ m}^2/\text{g}$  BET yüzey alanı  $12.85 \text{ nm}$  gözenek genişliği,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{U}1.2$  bileşiği  $40.33 \text{ m}^2/\text{g}$  BET yüzey alanı  $7.74 \text{ nm}$  gözenek genişliği,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{U}1.6$  bileşiği  $44.10 \text{ m}^2/\text{g}$  BET yüzey alanı  $12.29 \text{ nm}$  gözenek genişliği ve  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{U}2$  bileşiği  $56.56 \text{ m}^2/\text{g}$  BET yüzey alanı  $12.29 \text{ nm}$  gözenek genişliğine sahip olduğu görülmüştür. Sentezlenen farklı kütle  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{üre}$  oranlarından elektrotlar yapıp süper kapasitör hücreleri oluşturulmuştur. Oluşturulan süper kapasitörü  $0-0.6 \text{ V}$  potansiyel fark altında,  $5 \text{ mV/s}$  tarama hızında ve elektrolit olarak da  $3 \text{ mol KOH}$  kullanılıp CV ölçümleri alınmıştır. Bileşiklerin spesifik kapasitansları  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{U}0.8$  için  $157 \text{ F/g}$ ,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{U}1.2$  için  $242 \text{ F/g}$ ,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{U}1.6$  için  $116 \text{ F/g}$  ve  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{U}2$  için  $330 \text{ F/g}$  olarak hesaplanmıştır.

Spesifik kapasitansı  $330 \text{ F/g}$  bulunan  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{U}2$  bileşiğinin BET yüzey alanını büyüterek spesifik kapasitansı arttırmak için çift çözümlü sistem üzerinden  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{U}2$  sentezleri gerçekleştirilmiştir. Çift çözümlü sistemde etanol, metanol ve propanol kullanılmıştır. Kullanılan bu malzemeler farklı molar ağırlık ve farklı kaynama sıcaklıklarından dolayı oluşturulan  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{U}2$  malzemesinin partikül boyutları, şekilleri, BET yüzey alanları ve gözenek hacimleri gibi karakteristik parametrelerinde değişiklik meydana getirmektedir. Sentezlenen çift çözümlü  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{U}2$  bileşiklerinin SEM görüntüleri incelendiğinde hepsinde az miktarda safsızlıklar ve agregasyon mevcut olup, homojen bir partikül boyutu sağlanamamıştır.  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{U}2\text{SP}13$  bileşiğinin SEM görüntüsünde diğer sentezlenen bileşiklere oranla daha belirgin ve düzgün kübik yapılar oluşmuştur. Sentezlenen malzemelerin elektrolit olarak  $3 \text{ mol KOH}$  kullanılarak  $0-0.6 \text{ V}$  potansiyel aralıkta,  $5 \text{ mV/s}$  tarama hızında CV ölçümleri alınmıştır. Bileşiklerin spesifik kapasitansları  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{U}2\text{SE}13$  için  $153 \text{ F/g}$ ,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{U}2\text{SE}22$  için  $233 \text{ F/g}$ ,

NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U2SE31 için 252 F/g, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U2SM13 için 317 F/g, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U2SM22 için 151 F/g, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U2SM31 için 333 F/g, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U2SP13 için 531 F/g, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U2SP22 için 153 F/g ve NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U2SP31 için 281 F/g olarak hesaplanmıştır. Oluşturulan süperkapasitörlerin spesifik kapasitansı en yüksek değeri ile NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U2SP13 bileşiği için 531 F/g olarak bulunmuştur. En yüksek BET yüzey alanı 99.53 m<sup>2</sup>/g ile NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U2SM13 olmasına rağmen, en iyi spesifik kapasitansa 43.38 m<sup>2</sup>/g olan NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U2SP13 bileşiği çıkmıştır. Bu sonucun nedeninin NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U2SP13 malzemesinin gözenek çapı 15.42 nm ve NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U2SM13 malzemesinin gözenek çapı 7.2 nm olmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Malzemenin yüzey alanının büyük olması önemli bir parametre olmasına rağmen, gözenek boyutlarının iyon hareketlerine ve elektrolit erişimine uygunluğu da spesifik kapasitansı etkilemektedir. İki bileşiğin SEM görüntüleri incelendiğinde ise NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U2SP13 bileşiğinin NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U2SM13 nazaran daha az agregasyon görülmektedir. Agregasyonlar malzemenin yüzey alanlarının iyonlar tarafından etkin kullanılmamasına yol açabilir. Ayrıca elektrokimyasal reaksiyonların etkinliği de spesifik kapasitansı belirleyen parametrelerdir. Malzemenin yüzey alanı ne kadar geniş olursa olsun iyonların elektrotun yüzeylerinde oluşturdukları redoks tepkimelerin hızı, spesifik kapasitansı artırır ya da azaltabilir.

Deneyin son aşaması olarak NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U2SP13 bileşiğinin rGO ile kompozit bir elektrot yapılarak hibrit süperkapasitör davranışı incelenmiştir. Kompozit elektrot NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U2SP13/rGO 9:1 oranında yapılmıştır ve alt tabaka olarak nikel köpük kullanılmıştır. Yapılan NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>U2SP13/rGO elektrotlu süperkapasitörün 0-0.6V potansiyel aralıkta, 5 mV/s tarama hızında spesifik kapasitansı 9 F/g olarak hesaplanmıştır.

Daha sonraki çalışmalarda NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> malzemenin CoSo<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O+NiSO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O / üre = 0.8, 1.2, 1.6 ve 2 kütle oranlarında bir parametre olarak her birinin farklı pH değerlerinde sentezlenerek oluşan malzemenin spesifik kapasitans değerlerine bakılabilir. Malzemelerin pH değerleri yüzey yük dağılımlarındaki farklılıklar spesifik kapasitansı etkilemektedir. Ayrıca NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> malzemesinde farklı indirgeyici ajanların farklı kütle oranlarındaki oluşan malzemenin BET yüzey alanlarının davranışını ve spesifik kapasitansları incelenebilir.

## KAYNAKLAR

- Ahmad, S., Yang, C., Xie, W., Deng, Z., Zhang, H., Zhao, Y. ve Su, X., 2020, Molten salt-templated synthesis of ternary NiS–NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@ C composites as high performance catalysts for 4-nitro phenol reduction and supercapacitor, *Carbon*, 158, 912-921.
- Aktaş, S., 2020, Simetrik süperkapasitör cihaz performansları ve analizleri, *Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi*.
- Arico, A. S., Bruce, P., Scrosati, B., Tarascon, J.-M. ve Van Schalkwijk, W., 2005, Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices, *Nature materials*, 4 (5), 366-377.
- Arıĝ, E., 2010, Nanoyapıda çinko oksit partiküllerinin üretimi ve karakterizasyonu, *Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Arslan, A., 2019, Süperkapasitör elektrot malzemesi olarak kullanılacak tiyofen türevlerinin kimyasal sentezi, elektropolimerizasyonu ve karakterizasyonu.
- Avcıata, O., 2009, Nano tozların sentezi ve karakterizasyonu.
- Ay, B., 2011, Dikarboksilik asit grupları içeren geçiş metal komplekslerinin hidrotermal sentezi, UV etkileşimlerinin ve katalitik aktivitelerinin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Babakhani, B. ve Ivey, D. G., 2010, Anodic deposition of manganese oxide electrodes with rod-like structures for application as electrochemical capacitors, *Journal of Power Sources*, 195 (7), 2110-2117.
- Bhattacharjya, D. ve Yu, J.-S., 2014, Activated carbon made from cow dung as electrode material for electrochemical double layer capacitor, *Journal of Power Sources*, 262, 224-231.
- Biber, Z. S., 2019, NiO içerikli süperkapasitör elektrotların hidrotermal yöntemle oluşturulması, *Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Bolat Maden, T., 2020, Çay atığı biyokütlesinden türetilen yüksek performans karbonun süperkapasitör uygulamalarına uygunluğunun araştırılması, *Yüksek Lisans Tezi, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi*.
- Burke, A., 2000, Ultracapacitors: why, how, and where is the technology, *Journal of Power Sources*, 91 (1), 37-50.
- Chen, X., Paul, R. ve Dai, L., 2017, Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage, *National Science Review*, 4 (3), 453-489.
- Chen, Y., Sun, L., Liu, Z., Jiang, Y. ve Zhuo, K., 2019, Synthesis of nitrogen/sulfur co-doped reduced graphene oxide aerogels for high-performance supercapacitors with ionic liquid electrolyte, *Materials Chemistry and Physics*, 238, 121932.
- Choi, H. ve Yoon, H., 2015, Nanostructured electrode materials for electrochemical capacitor applications, *Nanomaterials*, 5 (2), 906-936.
- Du, J., Zhou, G., Zhang, H., Cheng, C., Ma, J., Wei, W., Chen, L. ve Wang, T., 2013, Ultrathin porous NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanosheet arrays on flexible carbon fabric for high-performance supercapacitors, *ACS applied materials & interfaces*, 5 (15), 7405-7409.
- Eikerling, M., Kornyshev, A. ve Lust, E., 2004, Optimized structure of nanoporous carbon-based double-layer capacitors, *Journal of the Electrochemical Society*, 152 (1), E24.
- Fan, L.-Z. ve Maier, J., 2006, High-performance polypyrrole electrode materials for redox supercapacitors, *Electrochemistry communications*, 8 (6), 937-940.
- Fan, L. Z., Hu, Y. S., Maier, J., Adelhelm, P., Smarsly, B. ve Antonietti, M., 2007, High electroactivity of polyaniline in supercapacitors by using a hierarchically porous

- carbon monolith as a support, *Advanced Functional Materials*, 17 (16), 3083-3087.
- Feng, X., Huang, Y., Li, C., Chen, X., Zhou, S., Gao, X. ve Chen, C., 2019, Controllable synthesis of porous NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NiO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoflowers for asymmetric all-solid-state supercapacitors, *Chemical Engineering Journal*, 368, 51-60.
- Folorunso, O., Sadiku, R., Hamam, Y. ve Ray, S. S., 2022, An investigation of copper oxide-loaded reduced graphene oxide nanocomposite for energy storage applications, *Applied Physics A*, 128 (1), 54.
- Frackowiak, E. ve Beguin, F., 2001, Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors, *Carbon*, 39 (6), 937-950.
- Gao, S., Lin, Y., Jiao, X., Sun, Y., Luo, Q., Zhang, W., Li, D., Yang, J. ve Xie, Y., 2016, Partially oxidized atomic cobalt layers for carbon dioxide electroreduction to liquid fuel, *Nature*, 529 (7584), 68-71.
- Gao, S., Zhang, P., Guo, S., Chen, W., Li, M., Liu, F. ve Cheng, J., 2019, Synthesis of single-phase CuCo<sub>2</sub>-xNi<sub>x</sub>S<sub>4</sub> for high-performance supercapacitors, *Journal of colloid and interface science*, 555, 284-293.
- González, A., Goikolea, E., Barrena, J. A. ve Mysyk, R., 2016, Review on supercapacitors: Technologies and materials, *Renewable and sustainable energy reviews*, 58, 1189-1206.
- Gupta, V. ve Miura, N., 2006, High performance electrochemical supercapacitor from electrochemically synthesized nanostructured polyaniline, *Materials Letters*, 60 (12), 1466-1469.
- Guragain, D., Zequine, C., Poudel, T., Neupane, D., Gupta, R. ve Mishra, S., 2020, Influence of urea on the synthesis of NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanostructure: morphological and electrochemical studies, *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 20 (4), 2526-2537.
- Gurav, K., Patil, U., Shin, S., Agawane, G., Suryawanshi, M., Pawar, S., Patil, P., Lokhande, C. ve Kim, J., 2013, Room temperature chemical synthesis of Cu (OH) 2 thin films for supercapacitor application, *Journal of alloys and compounds*, 573, 27-31.
- Habte, A. T. ve Ayele, D. W., 2019, Synthesis and characterization of reduced graphene oxide (rGO) started from graphene oxide (GO) using the tour method with different parameters, *Advances in Materials Science and Engineering*, 2019 (1), 5058163.
- Halper, M. S. ve Ellenbogen, J. C., 2006, Supercapacitors: A brief overview, *The MITRE Corporation, McLean, Virginia, USA*, 1.
- He, G., Wang, L., Chen, H., Sun, X. ve Wang, X., 2013, Preparation and performance of NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanowires-loaded graphene as supercapacitor material, *Materials Letters*, 98, 164-167.
- İnal, İ. I. G., 2016, Biyokütle temelli aktif karbonların elektrokimyasal çift tabaka kapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanımı, *Ankara Üniversitesi (Turkey)*.
- Iro, Z. S., Subramani, C. ve Dash, S., 2016, A brief review on electrode materials for supercapacitor, *International Journal of Electrochemical Science*, 11 (12), 10628-10643.
- Jia, H., Li, Q., Li, C., Song, Y., Zheng, H., Zhao, J., Zhang, W., Liu, X., Liu, Z. ve Liu, Y., 2018, A novel three-dimensional hierarchical NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Ni<sub>2</sub>P electrode for high energy asymmetric supercapacitor, *Chemical Engineering Journal*, 354, 254-260.

- Kandalkar, S. G., Lee, H.-M., Chae, H. ve Kim, C.-K., 2011, Structural, morphological, and electrical characteristics of the electrodeposited cobalt oxide electrode for supercapacitor applications, *Materials Research Bulletin*, 46 (1), 48-51.
- Kim, B. K., Sy, S., Yu, A. ve Zhang, J., 2015, Electrochemical supercapacitors for energy storage and conversion, *Handbook of clean energy systems*, 1-25.
- Libich, J., Máca, J., Vondrák, J., Čech, O. ve Sedlářiková, M., 2018, Supercapacitors: Properties and applications, *Journal of energy storage*, 17, 224-227.
- Mirzaeian, M., Abbas, Q., Ogwu, A., Hall, P., Goldin, M., Mirzaeian, M. ve Jirandehi, H. F., 2017, Electrode and electrolyte materials for electrochemical capacitors, *international journal of hydrogen energy*, 42 (40), 25565-25587.
- Mombeshora, E. T. ve Nyamori, V. O., 2015, A review on the use of carbon nanostructured materials in electrochemical capacitors, *International Journal of Energy Research*, 39 (15), 1955-1980.
- Podili, S., Geetha, D. ve Ramesh, P., 2018, Electrochemical studies on Ni doped CuS nanostructures with cationic surfactant synthesized through a hydrothermal route, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29, 11167-11177.
- Qi, Z. ve Koenig, G. M., 2017, Flow battery systems with solid electroactive materials, *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 35 (4).
- Rao, B. G., Mukherjee, D. ve Reddy, B. M., 2017, Novel approaches for preparation of nanoparticles, In: *Nanostructures for novel therapy*, Eds: Elsevier, p. 1-36.
- Ryu, K. S., Kim, K. M., Park, N.-G., Park, Y. J. ve Chang, S. H., 2002, Symmetric redox supercapacitor with conducting polyaniline electrodes, *Journal of Power Sources*, 103 (2), 305-309.
- Ryu, K. S., Lee, Y.-G., Hong, Y.-S., Park, Y. J., Wu, X., Kim, K. M., Kang, M. G., Park, N.-G. ve Chang, S. H., 2004, Poly (ethylenedioxythiophene)(PEDOT) as polymer electrode in redox supercapacitor, *Electrochimica acta*, 50 (2-3), 843-847.
- Sadek, R., Sharawi, M. S., Dubois, C., Tantawy, H. ve Chaouki, J., 2022, Superior quality chemically reduced graphene oxide for high performance EMI shielding materials, *RSC advances*, 12 (35), 22608-22622.
- Saghafi, M., Hosseini, S., Zangeneh, S., Moghanian, A. ve Mohajezadeh, S., 2020, Ternary nanostructured MZnCo oxides (M= Al, Mg, Cu, Fe, Ni) prepared by hydrothermal method as excellent charge storage devices, *Ionics*, 26, 1491-1505.
- Samantara, A. K., Ratha, S., Samantara, A. K. ve Ratha, S., 2018, Components of supercapacitor, *Materials Development for Active/Passive Components of a Supercapacitor: Background, Present Status and Future Perspective*, 11-39.
- Schneuwly, A. ve Gallay, R., 2000, Properties and applications of supercapacitors from the state-of-the-art to future trends, *Proceeding PCIM*, 1.
- Sethi, M. ve Bhat, D. K., 2019, Facile solvothermal synthesis and high supercapacitor performance of NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanorods, *Journal of alloys and compounds*, 781, 1013-1020.
- Setiadji, S., Nuryadin, B., Ramadhan, H., Sundari, C., Sudiarti, T., Supriadin, A. ve Ivansyah, A., 2018, Preparation of reduced Graphene Oxide (rGO) assisted by microwave irradiation and hydrothermal for reduction methods, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 012079.
- Sharma, P. ve Bhatti, T., 2010, A review on electrochemical double-layer capacitors, *Energy conversion and management*, 51 (12), 2901-2912.
- Snook, G. A., Kao, P. ve Best, A. S., 2011, Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes, *Journal of Power Sources*, 196 (1), 1-12.

- Staafl, L., Lundgren, P. ve Enoksson, P., 2014, Present and future supercapacitor carbon electrode materials for improved energy storage used in intelligent wireless sensor systems, *Nano Energy*, 9, 128-141.
- Şahin, E., G., Ç., ATEŞ, Ş., H., B., EKER, R. Y. ve ALKAN, S., 2022, Electrode Development from “Russula Delica” Mushroom for Double Layer Supercapacitor by Hydrothermal Method. *New Frontiers of Natural Sciences: 1st International Selçuk Meeting*. Konya: 24-26.
- Tekin, S., 2021, Biyokütleden üretilen azot, kükürt ve fosfor katkılı aktif karbonun süperkapasitör performansı.
- Thiruppathi, A. R., van der Zalm, J., Zeng, L., Salverda, M., Wood, P. C. ve Chen, A., 2022, Effective microwave-hydrothermal reduction of graphene oxide for efficient energy storage, *Journal of Energy Storage*, 48, 103962.
- Vangari, M., Pryor, T. ve Jiang, L., 2013, Supercapacitors: review of materials and fabrication methods, *Journal of energy engineering*, 139 (2), 72-79.
- Wang, G., Zhang, L. ve Zhang, J., 2012, A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors, *Chemical Society Reviews*, 41 (2), 797-828.
- Wang, J., Xiong, Y. ve Zhang, X., 2017, Rational synthesis of NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> meso-structures for high-rate supercapacitors, *Journal of Materials Science*, 52 (7), 3678-3686.
- Wang, Y., Shi, Z., Huang, Y., Ma, Y., Wang, C., Chen, M. ve Chen, Y., 2009, Supercapacitor devices based on graphene materials, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (30), 13103-13107.
- Wang, Y., Zhang, W., Guo, X., Liu, Y., Zheng, Y., Zhang, M., Li, R., Peng, Z., Zhang, Y. ve Zhang, T., 2020, One-step microwave-hydrothermal preparation of NiS/rGO hybrid for high-performance symmetric solid-state supercapacitor, *Applied Surface Science*, 514, 146080.
- Wang, Y., Hu, G., Cao, Y., Peng, Z. ve Du, K., 2021, One-pot synthesis of pre-reduced graphene oxide for efficient production of high-quality reduced graphene oxide and its lithium storage application, *Materials Chemistry and Physics*, 265, 124523.
- Wei, L. ve Yushin, G., 2012, Nanostructured activated carbons from natural precursors for electrical double layer capacitors, *Nano Energy*, 1 (4), 552-565.
- Xia, L., Yu, L., Hu, D. ve Chen, G. Z., 2017, Electrolytes for electrochemical energy storage, *Materials Chemistry Frontiers*, 1 (4), 584-618.
- Xin, H., Xu, Z., Liu, Y., Li, W. ve Hu, Z., 2017, 3D flower-like NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> electrode material prepared by a modified solvothermal method for supercapacitor, *Journal of alloys and compounds*, 711, 670-676.
- Zhang, Y., Feng, H., Wu, X., Wang, L., Zhang, A., Xia, T., Dong, H., Li, X. ve Zhang, L., 2009, Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review, *international journal of hydrogen energy*, 34 (11), 4889-4899.
- Zheng, J., Cheng, K., Zhang, R., Wu, Y., Yang, Y. ve Yu, P., 2020, Hydrothermal preparation of CQDs/MoS<sub>2</sub>/NiSe<sub>2</sub> composite as electrode material for supercapacitor, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31, 9366-9376.
- Zhi, M., Xiang, C., Li, J., Li, M. ve Wu, N., 2013, Nanostructured carbon-metal oxide composite electrodes for supercapacitors: a review, *Nanoscale*, 5 (1), 72-88.
- Zhong, C., Deng, Y., Hu, W., Qiao, J., Zhang, L. ve Zhang, J., 2015, A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors, *Chemical Society Reviews*, 44 (21), 7484-7539.