



**HİDROTERMAL YÖNTEMLE BAKIR (II)
OKSİT SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
SÜPERKAPASİTÖRLER İÇİN ELEKTROT
MALZEMESİ OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİNİN
İNCELENMESİ**

Gamze BOZKURT

Yüksek Lisans Tezi

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı**

Yrd. Doç. Dr. Jale NAKTİYOK

2017

Her hakkı saklıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HİDROTHERMAL YÖNTEMLE BAKIR (II) OKSİT SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE SÜPERKAPASİTÖRLER İÇİN
ELEKTROT MALZEMESİ OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİNİN
İNCELENMESİ

Gamze BOZKURT

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı

ERZURUM
2017

Her Hakkı Saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

**HİDROTHERMAL YÖNTEMLE BAKIR (II) OKSİT SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE SÜPERKAPASİTÖRLER İÇİN ELEKTROT
MALZEMESİ OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ**

Yrd. Doç. Dr. Jale NAKTİYOK danışmanlığında, Gamze BOZKURT tarafından hazırlanan bu çalışma 07/09/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı – Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak ~~oybirliği/oy çokluğu~~ (3./3) ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Ali Ercan EKİNCİ

İmza :

Üye : Prof. Dr. Abdulkadir ÖZER

İmza :

Üye : Yrd. Doç. Dr. Jale NAKTİYOK

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 21/09/2017 tarih ve 37/74 nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Cavit KAZAZ
Enstitü Müdürü

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

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

HİDROTERMAL YÖNTEMLE BAKIR (II) OKSİT SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE SÜPERKAPASİTÖRLER İÇİN ELEKTROT MALZEMESİ OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ

Gamze BOZKURT

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Jale NAKTİYOK

Enerji sektörü için depolama mekanizmaları oldukça önemli bir yer tutmaktadır. Özel bir kapasitör türü olan süperkapasitörler yüksek enerji ve güç yoğunluğuna sahip olma ve uzun ömürlü olma gibi avantajlarından dolayı gelişmiş ülkeler tarafından fazlasıyla önemsenen enerji depolama mekanizmaları haline gelmiştir. Süperkapasitörlerin alt bir türü olan sözde kapasitörler düşük maliyetle yüksek spesifik kapasitans elde etme imkanı sağlamaktadır. Sözde kapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanılan metal oksitlere yönelik çalışmalar literatürde önemli bir yer tutmaktadır. Bu çalışmada hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanan farklı morfolojilere sahip CuO yapıların süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Sentezlenen CuO yapıları X-ışını difraktometresi (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), Fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Ayrıca çevrimsel voltametri (CV) yöntemi kullanılarak malzemelerin spesifik kapasitansları hem taze elektrot için hem de 1000 çevrim ile yaşlandırılmış elektrot için belirlenmiştir. Yapılan çalışmada nanoçiçek, nanoyaprak, nanopartikül, nanoplaka, nanoyün ve kudret narı benzeri yapılar elde edilmiştir. En yüksek spesifik kapasitans NaOH ortamında $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ile sentezlenen kudret narı benzeri CuO için elde edilmiştir.

2017, 89 sayfa

Anahtar Kelimeler: Süperkapasitör, CuO, Hidrotermal, SB12

ABSTRACT

Master Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COPPER (II) OXIDE WITH HYDROTHERMAL METHOD AND INVESTIGATION OF ITS THE USABILITY AS ELECTRODE MATERIAL FOR SUPERCAPACITORS

Gamze BOZKURT

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Jale NAKTİYOK

Storage mechanisms in the energy field are very important. Supercapacitors, which are a special type of capacitor, are energy storage mechanisms that are highly regarded by developed countries due to their advantages such as high energy and power density and long life. Pseudocapacitors, a subspecies of supercapacitors, provide the ability to achieve high specific capacitance at low cost. Studies on metal oxides used as electrode materials in pseudocapacitors have an important place in the literature. In this study, the possibility of using CuO structures with different morphology prepared by hydrothermal synthesis method as electrode material in supercapacitors was investigated. The synthesized CuO structures were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and nitrogen adsorption/desorption isotherm methods. In addition, the specific capacitances of materials using the cyclic voltammetry (CV) method were determined for both the fresh electrode and the aged electrode after 1000 cycles. In this study, nanoflower, nanoleaf, nanoparticle, nanoplate, nanowool, nanoparticles and momordica like have been obtained. The highest specific capacitance was obtained for momordica like CuO that synthesized in NaOH environment with $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

2017, 89 pages

Keywords: Supercapacitor, CuO, Hydrothermal, SB12

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Bilimsel Araştırma Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Sağladığı imkanlardan dolayı Mühendislik Fakültesi'ne,

Tez çalışmamın tamamlanmasındaki desteklerinden ötürü danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Jale NAKTİYOK'a, değerli hocalarım Prof. Dr. Abdulkadir ÖZER ve Doç. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN'a,

Çalışma kapsamında sentezlediğim malzemelerin karakterizasyonlarının yapılabilmesi için sunduğu yüksek imkanlardan dolayı Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezine (DAYTAM),

Son olarak sevgi, ilgi ve destekleriyle her zaman yanımda olan ve bir bireyi olmaktan daima gurur duyduğum çok kıymetli aileme teşekkür ederim.

Gamze BOZKURT

Eylül, 2017

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1. Kapasitörlerin Çalışma Prensipleri.....	3
2.2. Elektrokimyasal Kapasitörler	6
2.3. Süperkapasitörlerin Sınıflandırılması.....	8
2.3.1. Elektrokimyasal çift-tabaka (EDL) kapasitörler	10
2.3.2. Sözde kapasitörler	13
2.4. Süperkapasitörler İçin Elektrot Malzemeleri	15
2.4.1. Süperkapasitörler için geçiş metal oksit malzemeler	16
2.5. Elektrot malzemesi Olarak Kullanılan Metal Oksitlerin Performansını Etkileyen Faktörler	18
2.5.1.a. Kristallik	18
2.5.1.b. Spesifik yüzey alanı.....	19
2.5.1.c. Morfoloji.....	19
2.5.1.d. İletkenlik.....	20
2.5.1.e. Kütle yüklemesi	20
2.5.2. Metal oksit nanoyapılar için sentez yöntemleri.....	21
2.5.2.a. Elektrodepozisyon	21
2.5.2.b. Sol-jel yöntemi	21
2.5.2.c. Mikrodalga destekli yöntem	21
2.5.2.d. Altlık destekli yöntem	22
2.5.2.e. Hidrotermal yöntem.....	22
2.6. Elektrot Malzemesi olarak CuO	24

2.7. Süperkapasitörler İçin Elektrolitler	26
2.7.1. Sulu elektrolitler	27
2.7.2. Organik elektrolitler	27
2.7.3. İyonik sıvılar.....	28
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	29
3.1. Deneysel Yöntem	29
3.1.1. Kullanılan kimyasallar	29
3.1.2. Farklı morfolojili CuO malzemelerin sentezi.....	29
3.2. CuO Elektrot Malzemelerinin Karakterizasyon Yöntemleri.....	30
3.2.1. Fizikokimyasal karakterizasyon	31
3.2.2. Elektrokimyasal karakterizasyon	31
3.2.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi analizleri.....	33
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	34
4.1. XRD Sonuçları	34
4.1.1. CuSO ₄ kullanarak NH ₃ +KOH, KOH ve NaOH ortamında sentezlenen örneklerin XRD sonuçları	34
4.1.2. Cu(NO ₃) ₂ kullanarak NH ₃ +KOH, KOH ve NaOH ortamında sentezlenen örneklerin XRD sonuçları	35
4.1.3. CuCl ₂ kullanarak NH ₃ +KOH, KOH ve NaOH ortamında sentezlenen örneklerin XRD sonuçları	36
4.1.4. Cu(CH ₃ COO) ₂ kullanarak NH ₃ +KOH, KOH ve NaOH ortamında sentezlenen örneklerin XRD sonuçları	37
4.2. SEM Görüntüleri	37
4.2.1. CuSO ₄ kullanarak NH ₃ +KOH, KOH ve NaOH ortamında sentezlenen örneklerin SEM görüntüleri	38
4.2.2. Cu(NO ₃) ₂ kullanarak NH ₃ +KOH, KOH ve NaOH ortamında sentezlenen örneklerin SEM görüntüleri	40
4.2.3. CuCl ₂ kullanarak NH ₃ +KOH, KOH ve NaOH ortamında sentezlenen örneklerin SEM görüntüleri	42
4.2.4. Cu(CH ₃ COO) ₂ kullanarak NH ₃ +KOH, KOH ve NaOH ortamında sentezlenen örneklerin SEM görüntüleri.....	44
4.3. FTIR Sonuçları	45

4.4. BET Sonuçları	48
4.4.1. CuSO ₄ kullanarak NH ₃ +KOH, KOH ve NaOH ortamında sentezlenen örneklerin BET sonuçları	48
4.4.2. Cu(NO ₃) ₂ kullanarak NH ₃ +KOH, KOH ve NaOH ortamında sentezlenen örneklerin BET sonuçları	51
4.4.3. CuCl ₂ kullanarak NH ₃ +KOH, KOH ve NaOH ortamında sentezlenen örneklerin BET sonuçları	53
4.4.4. Cu(CH ₃ COO) ₂ kullanarak NH ₃ +KOH, KOH ve NaOH ortamında sentezlenen örneklerin BET sonuçları	55
4.5. CV Sonuçları	57
4.5.1. CuO yapılarının yaşlandırma öncesi ve sonrası CV sonuçları	57
4.5.2. Farklı potansiyel aralığında CV sonuçları	66
4.5.3. Farklı tarama hızlarında CV sonuçları	70
4.6. EIS Sonuçları	74
4.6.1. CuSO ₄ kullanarak NH ₃ +KOH, KOH ve NaOH ortamında sentezlenen örneklerle 0,4-0,65 ve 0,9V'da uygulanan potansiyellere göre EIS sonuçları	75
4.6.2. Cu(NO ₃) ₂ kullanarak NH ₃ +KOH, KOH ve NaOH ortamında sentezlenen örneklerle 0,4-0,65 ve 0,9V'da uygulanan potansiyellere göre EIS sonuçları	77
4.6.3. CuCl ₂ kullanarak NH ₃ +KOH, KOH ve NaOH ortamında sentezlenen örneklerle 0,4-0,65 ve 0,9V'da uygulanan potansiyellere göre EIS sonuçları	79
4.6.4. Cu(CH ₃ COO) ₂ kullanarak NH ₃ +KOH, KOH ve NaOH ortamında sentezlenen örneklerle 0,4-0,65 ve 0,9V'da uygulanan potansiyellere göre EIS sonuçları	80
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	84
KAYNAKLAR	87
ÖZGEÇMİŞ	90

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Kısaltmalar

A, A _e	Elektrodun geometrik yüzey alanı
BET	Brunauner-Emmet-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
CE	Karşıt elektrot
CV	Çevrimsel voltametri
d	Elektrotlar arasındaki mesafe
ε	Dielektriğin geçirgenliği
E	Enerji
EDL	Elektrokimyasal çift tabaka
EIS	Empedans spektroskopisi
ESR	Eşdeğer seri direnç
FS	Faradayik süperkapasitörler
FTIR	Fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi
GC	Glassy Karbon
IL	İyonik sıvı
NAFION	Sülfonatlı tetrafloroetilen tabanlı floropolimer kopolimeri
PC	Propilen karbonat
ppm	Milyonda bir
RE	Referans elektrot
SB12	3-(N,N-dimetildodesilamonyum)-propansülfonat
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
V	Potansiyel fark
WE	Çalışma elektrodu
XRD	X-ışını difraktometresi
YÖ	Yaşlandırma öncesi
YS	Yaşlandırma sonrası

Simgeler

A	Amper
Å	Angstrom
C	Coulomb
C	Kapasitans
C _H	Helmholtz tabakası kapasitansı
C _D	Difüzyon tabakası kapasitansı
C _T	Toplam kapasitans
e ⁰	Elektron yükü
F	Farad (Yük birimi)
g	Gram
Hz	Hertz (Frekans birimi)
J	Joule
k	Boltzman sabiti
m	Metre
ml	Mililitre
mV	Milivolt
N ₂	Azot
°C	Santigrad derece
P	Güç
Q	Elektriksel yük (C)
R _{ct}	Yük aktarım direnci
R _b	İç direnç
s	Saniye
T	Sıcaklık
V	Volt
v	Tarama hızı
z	İyon üzerindeki yük
Z _{lm}	Empedans (İmajiner kısım)
Z _{Re}	Empedans (Reel kısım)
Ω	Ohm

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Elektrostatik kapasitörün şematik diyagramı.....	3
Şekil 2.2. Yaygın kapasitör tiplerinin sınıflandırılması	6
Şekil 2.3. Yanmalı motor, türbinler ve klasik kapasitörler ile karşılaştırıldığında çeşitli elektrokimyasal enerji dönüşüm sistemleri için enerji depolama alanlarının basitleştirilmiş Ragone grafiği.....	7
Şekil 2.4. Süperkapasitör tiplerinin şematik gösterimi (a) EDL tip (b) sözde tip (c) hibrit tip kapasitör	8
Şekil 2.5. a) EDL kapasitör b) sözde kapasitörleri oluşturan iç bileşenler	9
Şekil 2.6. Çift tabaka modelleri (a) Helmholtz (b) Gouy–Chapman (c) Stern (d) Grahame modeli.....	10
Şekil 2.7. Sözde kapasitansa sebep olan tersinir redoks mekanizmasının farklı tipleri a) potansiyel altında b) redoks sözde kapasitans c) interkalasyon sözde kapasitans	14
Şekil 2.8. Bir elektrokimyasal kapasitörün tipik şarj/deşarj voltametri karakteristiği....	15
Şekil 2.9. Süperkapasitör malzemeleri olarak kullanılan geçiş metal oksitlerin sınıflandırılması	17
Şekil 2.10. Farklı morfolojili CuO nanoçiçek yapılarının büyüme mekanizması	23
Şekil 3.1. Deneylerde kullanılan basınçlı kap reaktör	30
Şekil 3.2. Sentezlenen CuO'in kuruma sonrası toz hali.....	30
Şekil 3.3. Standart üç elektrotlu elektrokimyasal hücre sistemi	32
Şekil 4.1. CuSO ₄ ile sentezlenen örnekler için XRD sonuçları a) NH ₃ +KOH b) KOH c) NaOH ortamında	34
Şekil 4.2. Cu(NO ₃) ₂ ile sentezlenen örnekler için XRD sonuçları a) NH ₃ +KOH b) NaOH c) KOH ortamında	35
Şekil 4.3. CuCl ₂ ile sentezlenen örnekler için XRD sonuçları a) KOH b) KOH 400°C c) NH ₃ +KOH d) NaOH ortamında	36
Şekil 4.4. Cu(CH ₃ COO) ₂ ile sentezlenen örnekler için XRD sonuçları a) NH ₃ +KOH b) KOH c) NaOH ortamında	37

Şekil 4.5. CuSO ₄ ile sentezlenen örnekler için SEM görüntüleri SEM görüntüleri	
a) NH ₃ +KOH b) KOH c) NaOH	38
Şekil 4.6. Cu(NO ₃) ₂ ile sentezlenen örnekler için SEM görüntüleri a) NH ₃ +KOH b) KOH c) NaOH	40
Şekil 4.7. CuCl ₂ ile sentezlenen örnekler için SEM görüntüleri a) NH ₃ +KOH b) KOH c) KOH 400°C d) NaOH	42
Şekil 4.8. Cu(CH ₃ COO) ₂ ile sentezlenen örnekler için a) NH ₃ +KOH b) KOH c) NaOH.....	44
Şekil 4.9. CuSO ₄ ile sentezlenen örnekler için FTIR sonuçları.....	45
Şekil 4.10. Cu(NO ₃) ₂ ile sentezlenen örnekler için FTIR sonuçları	46
Şekil 4.11. CuCl ₂ ile sentezlenen örnekler için FTIR sonuçları	46
Şekil 4.12. Cu(CH ₃ COO) ₂ ile sentezlenen örnekler için FTIR sonuçları	47
Şekil 4.13. CuSO ₄ -NH ₃ +KOH ortamında sentezlenen örnek için a) BET izotermi b) BJH por hacmi dağılımı	49
Şekil 4.14. CuSO ₄ -KOH ortamında sentezlenen örnek için a) BET izotermi b) BJH por hacmi dağılımı	49
Şekil 4.15. CuSO ₄ -NaOH ortamında sentezlenen örnek için a) BET izotermi b) BJH por hacmi dağılımı	50
Şekil 4.16. Cu(NO ₃) ₂ -NH ₃ +KOH ortamında sentezlenen örnek için a) BET izotermi b) BJH desorpsiyon por hacmi dağılımı.....	51
Şekil 4.17. Cu(NO ₃) ₂ -KOH ortamında sentezlenen örnek için a) BET izotermi b) BJH desorpsiyon por hacmi dağılımı.....	52
Şekil 4.18. Cu(NO ₃) ₂ -NaOH ortamında sentezlenen örnek için a) BET izotermi b) BJH desorpsiyon por hacmi dağılımı.....	52
Şekil 4.19. CuCl ₂ -NH ₃ +KOH ortamında sentezlenen örnek için a) BET izotermi b) BJH desorpsiyon por hacmi dağılımı.....	53
Şekil 4.20. CuCl ₂ -KOH 400°C ortamında sentezlenen örnek için a) BET izotermi b) BJH desorpsiyon por hacmi dağılımı.....	54
Şekil 4.21. CuCl ₂ -NaOH ortamında sentezlenen örnek için a) BET izotermi b) BJH desorpsiyon por hacmi dağılımı	54
Şekil 4.22. Cu(CH ₃ COO) ₂ -NH ₃ +KOH ortamında sentezlenen örnek için a) BET izotermi b) BJH desorpsiyon por hacmi dağılımı	55

Şekil 4.23. Cu(CH ₃ COO) ₂ -KOH ortamında sentezlenen örnek için a) BET izotermi b) BJH desorpsiyon por hacmi dağılımı.....	56
Şekil 4.24. Cu(CH ₃ COO) ₂ -NaOH ortamında sentezlenen örnek için a) BET izotermi b) BJH desorpsiyon por hacmi dağılımı.....	56
Şekil 4.25. CuSO ₄ a) NH ₃ +KOH b) KOH c) NaOH ortamında sentezlenen CuO'ler için CV sonuçları.....	58
Şekil 4.26. Cu(NO ₃) ₂ a) NH ₃ +KOH b) KOH c) NaOH ortamında sentezlenen CuO'ler için CV sonuçları.....	59
Şekil 4.27. CuCl ₂ a) NH ₃ +KOH b) KOH 400°C c) NaOH ortamında sentezlenen CuO'ler için CV sonuçları.....	61
Şekil 4.28. Cu(CH ₃ COO) ₂ a) NH ₃ +KOH b) KOH c) NaOH ortamında sentezlenen CuO'ler için CV sonuçları.....	62
Şekil 4.29. CuSO ₄ için 4 farklı potansiyel aralığında CV sonuçları a) NH ₃ +KOH yaşlandırma öncesi b) NH ₃ +KOH yaşlandırma sonrası c) KOH yaşlandırma öncesi d) KOH yaşlandırma sonrası e) NaOH yaşlandırma öncesi f) NaOH yaşlandırma sonrası.....	66
Şekil 4.30. Cu(NO ₃) ₂ için 4 farklı potansiyel aralığında CV sonuçları a) NH ₃ +KOH yaşlandırma öncesi b) NH ₃ +KOH yaşlandırma sonrası c) KOH yaşlandırma öncesi d) KOH yaşlandırma sonrası e) NaOH yaşlandırma öncesi f) NaOH yaşlandırma sonrası.....	67
Şekil 4.31. CuCl ₂ için 4 farklı potansiyel aralığında CV sonuçları a) NH ₃ +KOH yaşlandırma öncesi b) NH ₃ +KOH yaşlandırma sonrası c) KOH 400°C yaşlandırma öncesi d) KOH 400°C yaşlandırma sonrası e) NaOH yaşlandırma öncesi f) NaOH yaşlandırma sonrası	68
Şekil 4.32. Cu(CH ₃ COO) ₂ için 4 farklı potansiyel aralığında CV sonuçları a) NH ₃ +KOH yaşlandırma öncesi b) NH ₃ +KOH yaşlandırma sonrası c) KOH yaşlandırma öncesi d) KOH yaşlandırma sonrası e) NaOH yaşlandırma öncesi f) NaOH yaşlandırma sonrası	69
Şekil 4.33. CuSO ₄ için sabit potansiyel aralığında farklı tarama hızlarında CV sonuçları a) NH ₃ +KOH yaşlandırma öncesi b) NH ₃ +KOH yaşlandırma sonrası c) KOH yaşlandırma öncesi d) KOH yaşlandırma sonrası e) NaOH yaşlandırma öncesi f) NaOH yaşlandırma sonrası	70

Şekil 4.34. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ için sabit potansiyel aralığında farklı tarama hızlarında CV sonuçları a) NH_3+KOH yaşlandırma öncesi b) NH_3+KOH yaşlandırma sonrası c) KOH yaşlandırma öncesi d) KOH yaşlandırma sonrası e) NaOH yaşlandırma öncesi f) NaOH yaşlandırma sonrası	71
Şekil 4.35. CuCl_2 için sabit potansiyel aralığında farklı tarama hızlarında CV sonuçları a) NH_3+KOH yaşlandırma öncesi b) NH_3+KOH yaşlandırma sonrası c) KOH 400°C yaşlandırma öncesi d) KOH 400°C yaşlandırma sonrası e) NaOH yaşlandırma öncesi f) NaOH yaşlandırma sonrası	72
Şekil 4.36. $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ için sabit potansiyel aralığında farklı tarama hızlarında CV sonuçları a) NH_3+KOH yaşlandırma öncesi b) NH_3+KOH yaşlandırma sonrası c) KOH yaşlandırma öncesi d) KOH yaşlandırma sonrası e) NaOH yaşlandırma öncesi f) NaOH yaşlandırma sonrası	73
Şekil 4.37. CuSO_4 ile hazırlanan numuneler için sırasıyla a) 0,4 b) 0,65 c) 0,9V'da yaşlandırma öncesi ve sonrasında alınan EIS sonuçları.....	76
Şekil 4.38. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ile hazırlanan numuneler için sırasıyla a) 0,4 b) 0,65 c) 0,9V'da yaşlandırma öncesi ve sonrasında alınan EIS sonuçları.....	77
Şekil 4.39. CuCl_2 ile hazırlanan numuneler için sırasıyla a) 0,4 b) 0,65 c) 0,9V'da yaşlandırma öncesi ve sonrasında alınan EIS sonuçları.....	79
Şekil 4.40. $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ile hazırlanan numuneler için sırasıyla a) 0,4 b) 0,65 c) 0,9V'da yaşlandırma öncesi ve sonrasında alınan EIS sonuçları.....	81
Şekil 4.41. Gözenekli bir yapının şematik gösterimi	83

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Süperkapasitörler için elektrot malzemeleri	16
Çizelge 4.1. Sentezlenen malzemelerin yapısal özellikleri.....	57
Çizelge 4.2. Sentezlenen malzemelerin yaşlandırma öncesi ve sonrası spesifik kapasitansları	65
Çizelge 4.3. Literatürden alınan bazı CuO yapıları için spesifik kapasitans değerleri...	83
Çizelge 5.1. Sentezlenen tüm CuO'lere ait yapısal karakterizasyon sonuçları ve spesifik kapasitans değerleri	85

1. GİRİŞ

Küresel ekonominin hızla gelişmesi, fosil yakıtların tükenmesi ve çevre kirliliğinin artması ile birlikte verimli, temiz ve sürdürülebilir enerji kaynakları yardımıyla enerji dönüşümü ve depolamaya ilişkin yeni teknolojilere önemli derecede ihtiyaç duyulmaya başlanmıştır (Wang *et al.* 2012). Bu enerji ihtiyacına karşılık olarak, elektrokimyasal enerji üretiminin daha sürdürülebilir ve çevre dostu olacak şekilde tasarlanması, alternatif bir enerji/güç kaynağı olarak enerji alanında ciddi bir yer tutmasını sağlayacaktır. Birçok uygulama alanında elektrokimyasal enerji dönüşümü ve saklama için en etkili ve pratik teknolojilerin bazıları bataryalar, yakıt pilleri ve elektrokimyasal kapasitörlerdir. Enerji depolama ve dönüştürme mekanizmaları farklı olsa da, bu üç sistemin elektrokimyasal benzerlikleri vardır. Ortak özellikleri, enerji sağlayan proseslerin elektrot / elektrolit arayüzünün faz sınırında gerçekleşmesi ve elektron ve iyon taşınımının ayrılmasıdır. Bataryalar, yakıt pilleri ve süperkapasitörlerin hepsi bir elektrolit çözeltisiyle temas halindeki iki elektrottan oluşur (Winter *et al.* 2004). Bataryalar ve yakıt pillerinde elektrik enerjisi, anot ve katottaki redoks reaksiyonları yoluyla kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüştürülmesiyle üretilir. Elektrokimyasal kapasitörlerde (ya da süperkapasitörler), ise elektrolit / elektrolit arayüzündeki elektrolit iyonlarının yönelimi ile enerji verme sürecinde elektronların paralel hareketinin bir sonucu olarak elektriksel çift tabaka (EDL) adı verilen katmanlar oluşur ve serbest bırakılır (Qi *et al.* 2016).

Pek çok hükümet ve kuruluş enerji depolama sistemleri için süperkapasitörleri piller kadar önemsemekte ve süperkapasitör teknolojisini keşfetmek, araştırmak ve geliştirmek için zaman ve para harcamaktadır (Wang *et al.* 2012).

Süperkapasitörlerin teorik ve pratik araştırması ve geliştirilmesinde büyük ilerleme kaydedilmiş olsa da, düşük enerji yoğunluğu ve yüksek üretim maliyeti gibi birkaç dezavantajı üretimdeki zorluklar olarak göze çarpmaktadır. Düşük enerji yoğunluğunun üstesinden gelmek için en yoğun yaklaşımlardan birisi, süperkapasitör elektrotlar için yeni materyallerin geliştirilmesidir. Günümüzde araştırılan materyallerin çoğu şarj

depolaması için yüksek yüzey alanlarına sahip karbon parçacıklı materyallerdir. Fakat yüksek yüzey alanına sahip olmalarına rağmen porozlu elektrot tabakasındaki karbon partiküller üzerine fiziksel olarak depolanan yükler bu malzemelerin elektrokimyasal özelliklerini sınırlamaktadır. Elektriksel çift-tabakalı süperkapasitörler (EDLS) olarak adlandırılan bu tür süperkapasitörler sınırlı bir kapasitans ve nispeten düşük enerji yoğunluğuna sahiptir. Elektrotları üzerinde hızlı ve geri dönüşümlü faradayik reaksiyonlar içeren ve elektrot malzemesi olarak elektrokimyasal yönden aktif malzemeler (metal oksitler ve polimerler) kullanılan süperkapasitörler ise faradayik süperkapasitörler (FS) ya da sözde (psödo) kapasitörler olarak adlandırılmaktadır.

Sözde süperkapasitörlerin çok daha yüksek spesifik kapasitans ve enerji yoğunluğu sağlayabileceği gösterilmiştir. Bu yüzden ileri düzey süperkapasitör malzemeleri ile ilgili olarak, sözde kapasitanslarından dolayı metal oksitler yeni nesil süperkapasitörler için en umut verici malzemeler olarak düşünülmektedir (Qi *et al.* 2016).

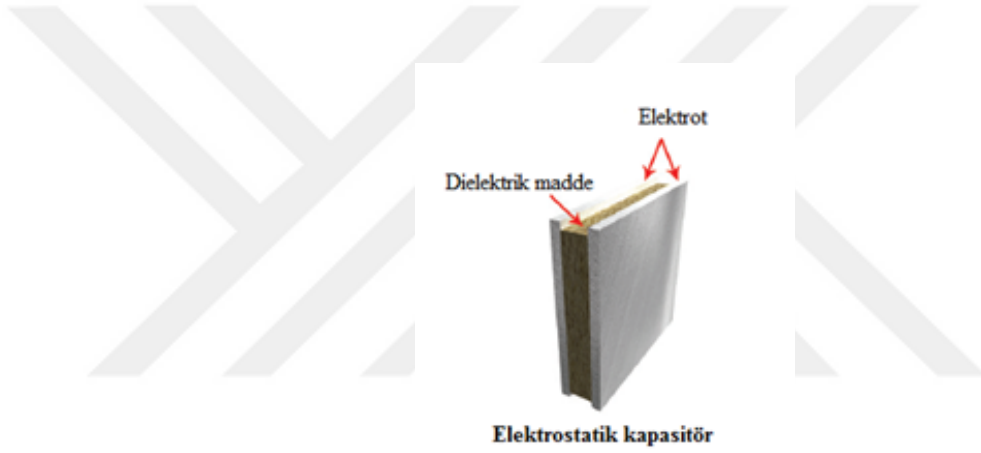
Sözde kapasitörler için elektrot malzemesi olarak muhtemel malzemeler arasında yer alan bakır (II) oksit (CuO) esaslı süperkapasitörler son zamanlarda oldukça dikkat çekmektedir. CuO esaslı süperkapasitörler umut vadeden kapasitans değerleri, çevre dostu olma özelliği ve iyi elektrokimyasal performans göstermektedir. Ayrıca düşük maliyetli ham madde imkanı önemli olan bir diğer avantajdır (Dubal *et al.* 2013a).

Bu çalışmanın amacı hidrotermal yöntemle farklı morfolojilere sahip CuO malzemelerinin sentezi ve bu malzemelerin süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanılabilirliğinin incelenmesidir. Sentezlenen farklı morfolojilerdeki CuO 'lerin fizikokimyasal karakterizasyonları yapıldıktan sonra üç elektrotlu çevrimsel voltametri (CV) tekniği ile kapasitans değerleri ve elektrokimyasal empedans sonuçları elde edilerek süperkapasitörler için en iyi morfolojiye sahip CuO 'ler belirlenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Kapasitörlerin Çalışma Prensipleri

Kapasitör bir elektrik alandaki yük ayırımı ile enerjiyi depolayan ve depolanan yükü (enerjiyi) elektrik akımı formunda serbest bırakabilen bir cihazdır. Klasik elektrostatik kapasitörler hava, kağıt, polyester ve seramik gibi ince bir dielektrik malzeme ile ayrılmış iki paralel metal elektrottan oluşmaktadır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Elektrostatik kapasitörün şematik diyagramı

Metal elektrotlar dış devreye bağlandığında ve elektrotlar arasına bir voltaj uygulandığında, elektronlar akmaya başlar ve yükler iki elektrot arasında dengeleninceye kadar elektrot yüzeyinde karşıt yükler birikir. Kapasitans, elektrotlar arasında verilen voltaj için depolanan yükün bir ölçüsüdür. Kapasitörlerde her bir elektrot üzerinde depolanan elektrik yükünün miktarı (Q) pozitif ve negatif elektrotlar arasındaki voltajla (V) orantılıdır ve kapasitans (C) şu şekilde tanımlanır;

$$C = \frac{Q}{V} \quad (2.1)$$

Geleneksel kapasitörlerin kapasitansı elektrotların yüzey alanı (A) ile doğru, elektrotlar arasındaki mesafe (d) ile ters orantılıdır.

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \quad (2.2)$$

Burada ϵ_0 ve ϵ_r sırasıyla vakumun ($8,854 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$) ve elektrotlar arasındaki dielektrik malzemenin dielektrik sabitleridir (Zhong *et al.* 2016).

Elektrokimyasal kapasitörlerde ise C, elektriksel çift-tabaka kapasitörler ve sözde kapasitörler için değişen V değeri ile sabit olmayabilir. Bu durumda C genel olarak diferansiyel kapasitans olarak verilmektedir;

$$C = \frac{dQ}{dV} \quad (2.3)$$

ve eşitlik 2.3'teki gibi tanımlanmaktadır (Zhong *et al.* 2016).

Bir kapasitörün kapasitesini üç ana faktör belirlemektedir. Bunlar;

- Plaka alanı (iki elektrot için ortak),
- Elektrotlar arasındaki ayırma mesafesi,
- Kullanılan dielektriğin (indüktörün) özellikleri şeklindedir.

Bir kapasitörün iki temel özelliği ise enerji ve güç yoğunluğudur. Her ikisi de birim ağırlık başına (spesifik enerji veya güç) veya birim hacim başına bir miktar olarak ifade edilebilir. Bir kapasitörde depolanan enerji, E, (J) potansiyel fark ve her ara yüzeydeki yük, Q, (C) ile ilişkilidir. Bu yüzden enerji kapasitans ile doğru orantılıdır:

$$E = \frac{1}{2} \times CV^2 \quad (2.4)$$

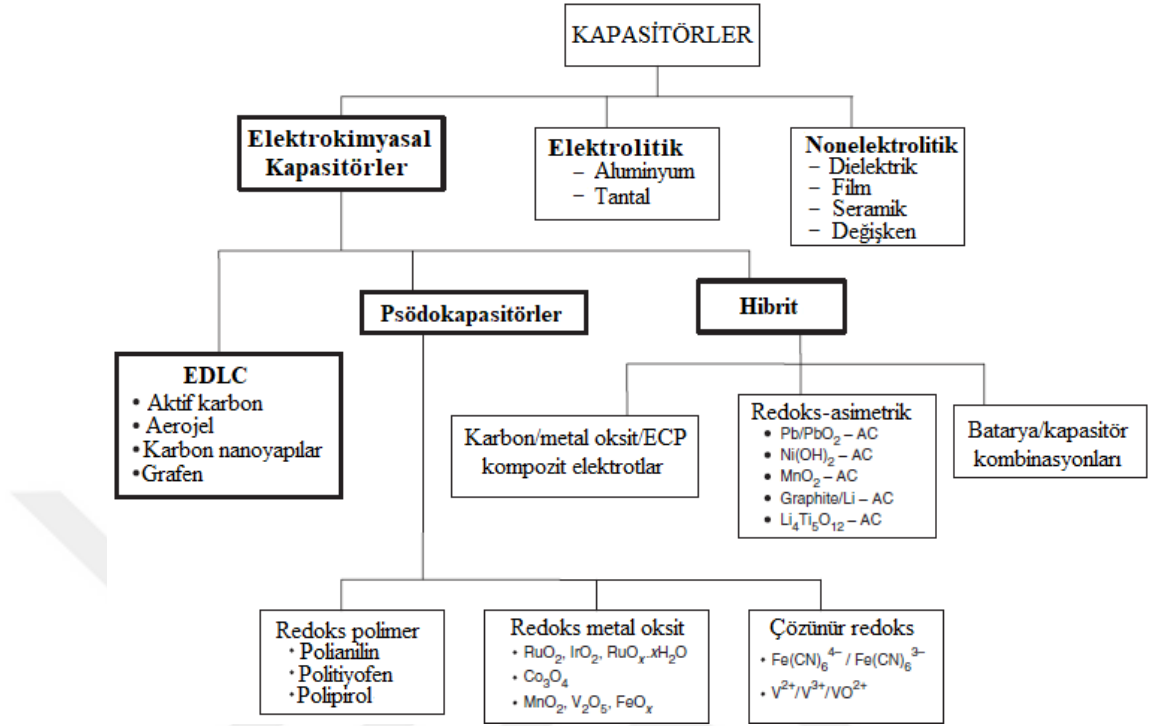
Maksimum V 'de maksimum enerji elde edilir ve bu genellikle dielektriğin kırılma mukavemeti ile sınırlıdır.

Genel olarak güç (P), birim zaman başına enerji aktarma oranıdır. Kapasitörün iç bileşenlerinin (akım toplayıcılar, elektrot malzemeleri, dielektrik/elektrolit ve ayırıcılar gibi) direnci P 'yi belirlemek için dikkate alınmalıdır. Bu bileşenlerin direnci genellikle bir bütün olarak ölçülür ve eş değer seri direnç (ESR, Ω) olarak adlandırılır. ESR , voltaj düşüşü sağlayarak deşarj sırasında kapasitörün maksimum voltajını belirler ve bu nedenle bir kapasitörün maksimum enerjisini ve gücünü sınırlar. Kapasitörler için güç ölçümü genellikle maksimum güce (P_{max}) karşılık gelen “*denk empedans*” ile ölçülür ve şu şekilde verilir;

$$P_{max} = \frac{V^2}{4ESR} \quad (2.5)$$

Denk empedansta yük direncinin ESR kapasitör ile aynı olduğu varsayılır. Bununla birlikte, iyi bir kapasitörün direnci tipik olarak bağlı yükün direncinden çok daha düşük olmasına rağmen, gerçek aktarılan maksimum güç (hala çok yüksek olmasına rağmen) genellikle P_{max} 'dan düşüktür (Pandolfo *et al.* 2013).

Günümüzde büyük oranda spesifik dielektriğe ya da kapasitörün fiziksel durumuna göre sınıflandırmanın yapıldığı farklı kapasitör tipleri mevcuttur. Bu sınıflandırma Şekil 2.2’de verilmiştir.



Şekil 2.2. Yaygın kapasitör tiplerinin sınıflandırılması

Her tipte, elektronik cihaz için küçük dengeleme kapasitörlerinden tutunda yüksek enerjili elektrokimyasal kapasitörlere kadar değişen karakteristiklere ve uygulamalara sahip kapasitörler mevcuttur.

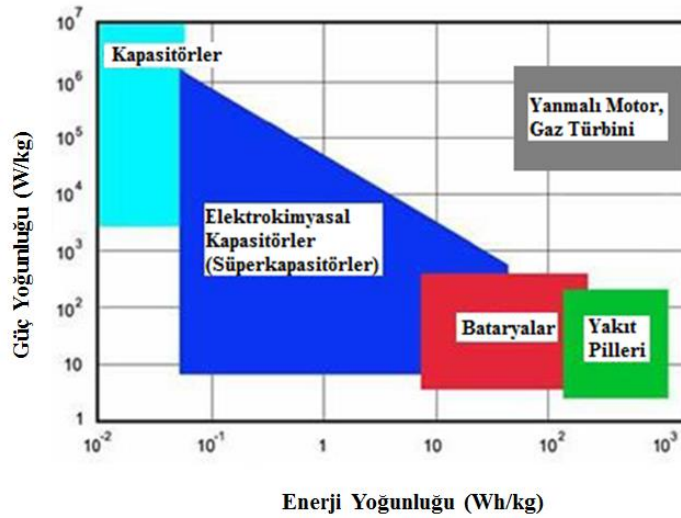
Tabloda yer alan elektrokimyasal kapasitörlere yönelik araştırmalar, yüksek spesifik enerji (kapasitif bir cihaz için), güvenilirlik, uzun çevrim ömrü, yüksek güç ve yüksek enerji verimliliği gibi eşsiz özelliklerinin kombinasyonundan dolayı 1990'lı yılların başından beri çarpıcı bir biçimde artmıştır (Pandolfo *et al.* 2013).

2.2. Elektrokimyasal Kapasitörler

Elektrokimyasal kapasitörler ‘‘süperkapasitörler’’ ya da ‘‘ultrakapasitörler’’ olarak adlandırılmaktadır. Süperkapasitörler geleneksel dielektrik ve elektrolitik kapasitörlere kıyasla daha yüksek enerji yoğunluğu ve pillere kıyasla daha uzun ömür ve yüksek güç yoğunluğuna (potansiyel olarak 10 kW kg⁻¹’in üzerinde) sahip olma gibi özelliklerinden

dolayı büyük ilgi görmektedir. Süperkapasitörler özel bir kapasitör türüdür ve diğerlerinden şarj depolama mekanizması, elektrolit, hücre yapısı ve elektrot malzemesi gibi çeşitli yollarla ayırt edilebilir (Zhong *et al.* 2016).

Enerji dönüşüm sistemleri için enerji yoğunluğuna karşı güç yoğunluğunu veren Ragone grafiğine (Şekil 1.1) göre yüksek güç ve yüksek enerjinin (ve dolayısıyla yanma motorları ve türbinlere kıyasla rekabetçi bir davranış) en iyi elektrokimyasal güç sistemleri birleştirildiğinde elde edilebilir olduğu görülmektedir.



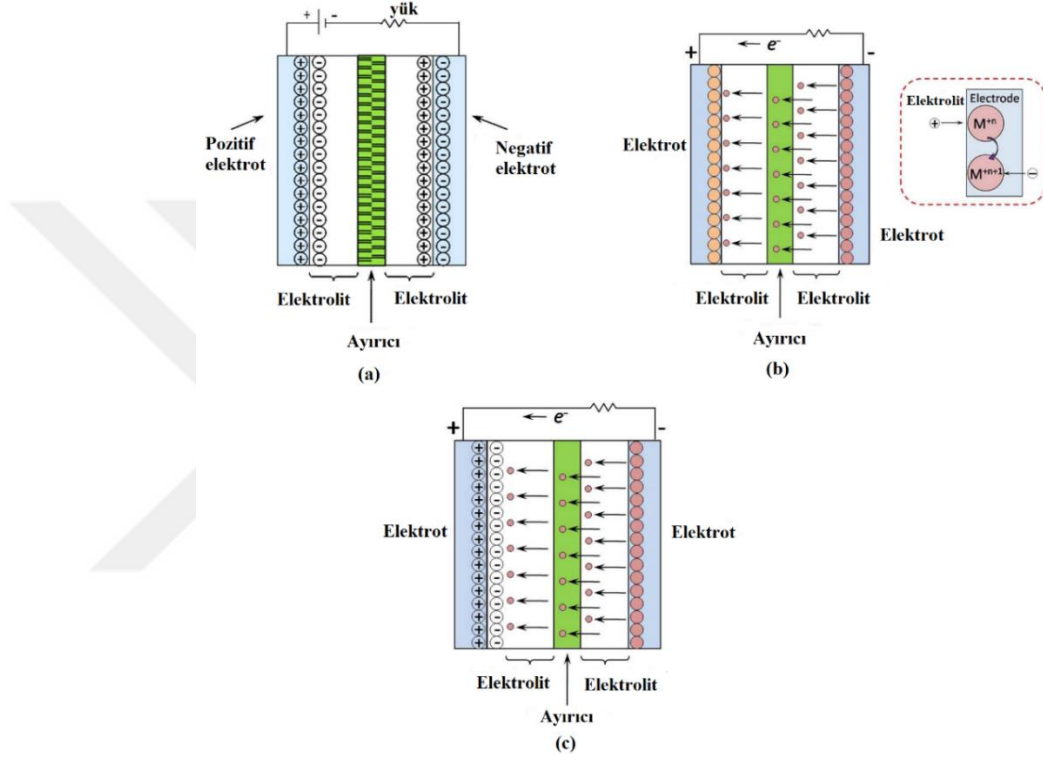
Şekil 2.3. Yanmalı motor, türbinler ve klasik kapasitörler ile karşılaştırıldığında çeşitli elektrokimyasal enerji dönüşüm sistemleri için enerji depolama alanlarının basitleştirilmiş Ragone grafiği

Bu grafiğe göre süperkapasitörler yüksek güçlü sistemler olarak kabul edilmektedir (Winter *et al.* 2004). Süperkapasitörlerin enerji depolama süreci elektrot yüzeyindeki elektron yükü aktarımıyla EDL'deki elektrostatik depolamaya ve geri dönüşümlü faradayik redoks reaksiyonlarına dayanır. Bu yüzden süperkapasitörlerin yüksek akım ve uzun çevrim süresi altında bataryalardan daha hızlı şarj-deşarj kabiliyetine sahip olması beklenmektedir. Çünkü süperkapasitörlerde hiç ya da önemsenmeyecek derecede kimyasal reaksiyon söz konusudur (Qi *et al.* 2016).

Süperkapasitörler yük depolama mekanizmalarına göre sınıflandırılmaktadır.

2.3. Süperkapasitörlerin Sınıflandırılması

Süperkapasitörler, EDL, sözde ve EDL ve sözde kapasitörlerin birleşiminden oluşan hibrit kapasitörler olmak üzere 3 gruba ayrılmaktadır (Şekil 2.4).



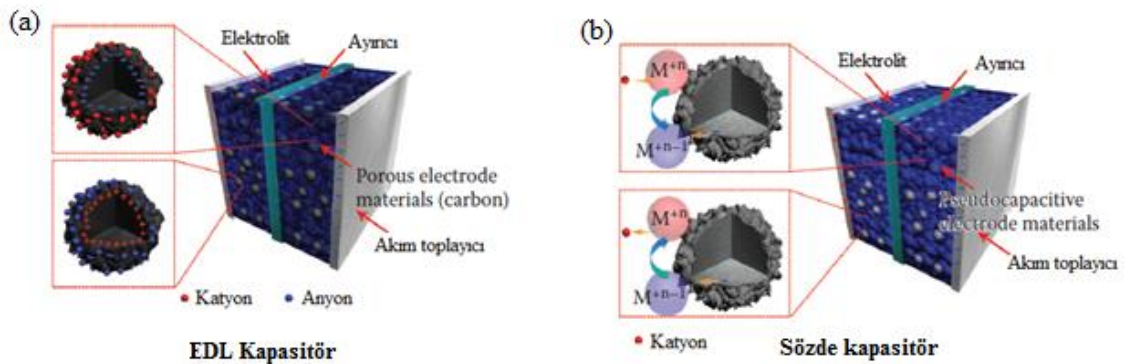
Şekil 2.4. Süperkapasitör tiplerinin şematik gösterimi (a) EDL tip (b) sözde tip (c) hibrit tip kapasitör

EDL kapasitörlerde (Şekil 2.4a) enerji depolama ve verme mekanizması bir elektrot ve elektrolit arasında oluşan elektrokimyasal ara yüzeydeki nano ölçekli yük ayrımına dayanmaktadır. Yük depolama mekanizması nonfaradayiktir ve kimyasal oksidasyon-redüksiyon (redoks) reaksiyonu söz konusu değildir. EDL kapasitörlerde yalnızca fiziksel yük aktarımı olduğu için kısmen uzun çevrim ömrü vardır.

Sözde kapasitörler (Şekil 2.4b) ise metal oksitler, metal doplanmış karbonlar veya iletken polimerlere dayanan yüksek enerjili elektrot malzemeleri içeren faradayik redoks reaksiyonlarına dayanmaktadır. Bu elektrot malzemeleri, daha yüksek enerji

yoğunluğuna sahip süperkapasitörler üretilmesine olanak tanımaktadır. Sözde kapasitörler genelde EDL kapasitörlerden daha kısa döngü ömrü ve daha düşük fiyatlarla daha yüksek enerji yoğunluğu sağlarlar. Hibrit süperkapasitörler ise adından da anlaşılacağı üzere hem EDL hem de sözde kapasitörlerden mekanizmalar içermektedir (Vangari *et al.* 2013).

Temel formda bir süperkapasitör (Şekil 2.5) ayırıcı (seperatör) olarak kullanılan yarı geçirgen bir membran yoluyla elektrik bağlantısından izole edilmiş iki elektrottan oluşmaktadır. Elektrotlar ve ayırıcı, deşarj hücresinden elektronik akımını önlerken elektrotlar arasındaki iyonik akımı sağlayan elektrolit çözeltisi ile emprenye edilir (emdirilir). Akım kolektörleri (toplayıcıları) elektrotlardan elektrik akımını iletir.



Şekil 2.5. a) EDL kapasitör b) sözde kapasitörleri oluşturan iç bileşenler (Zhong *et al.* 2016)

Süperkapasitörler geleneksel kapasitörler ile aynı temel eşitlikleri kullanır. Kapasitans eşitliği aşağıdaki gibidir;

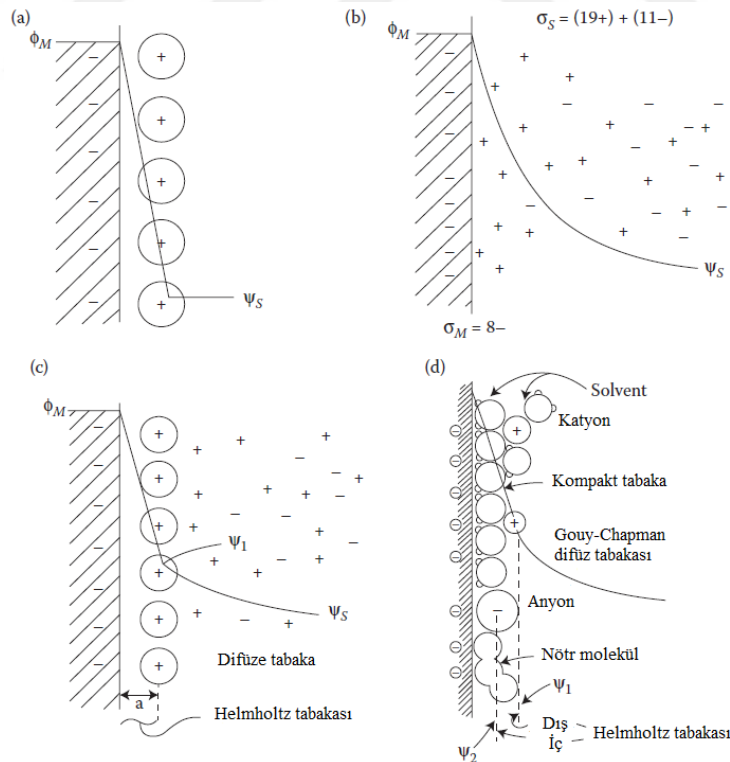
$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A_e}{d} \quad (2.4)$$

Burada yine; A_e ; elektrodun geometrik yüzey alanı, ϵ_0 ve ϵ_r sırasıyla vakumun ($8,854 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$) ve elektrotlar arasındaki dielektrik malzemenin dielektrik sabitleri ve d ; elektrotlar arasındaki mesafedir (Vangari *et al.* 2013).

2.3.1. Elektrokimyasal çift-tabaka (EDL) kapasitörler

İlk kez 19. Yüzyılda Helmholtz kolloidal parçacıklar ile ilgili çalışmalarında ‘‘çift-tabaka’’ terimini kullanmıştır. Sonrasında 1957 yılında Becker ilk kez gözenekli karbon yüzeyi ile sulu bir elektrolit arasındaki ara yüzde EDL’de depolanan yükten meydana gelen kapasitansı yani EDL kapasitörleri tanımlamıştır.

Bu kapsamda yüksek performanslı süperkapasitörler ve ilgili elektrotların geliştirilmesi, elektrot ve elektrolit arasındaki ara yüzeyde oluşan elektrokimyasal olayın temel bir anlayışını bilmeyi gerektirmektedir. Elektrot/elektrolit ara yüzeyinde EDL oluşumunun anlaşılması kademeli olarak gelişmiştir. Şekil 2.6’da görüldüğü gibi çift tabaka modeli ilk olarak Helmholtz tarafından önerilmiş ardından Gouy ve Chapman, Stern, Grahame ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir (Zhong *et al.* 2016).



Şekil 2.6. Çift tabaka modelleri (a) Helmholtz (b) Gouy–Chapman (c) Stern (d) Grahame modeli

Bu modellerin öncüsü olan Helmholtz elektrot ile elektrolit arasındaki arayüzde oluşan iki karşıt yüklü-tabakalı kapasitör benzeri bir model önermiştir. Yüklü tabakalar elektrolit içindeki iyonların boyutuna bağlı olarak çok küçük bir mesafe ile ayrılmıştır. Helmholtz bir katmanın metal tarafındaki aşırı yük ile diğer katmanın ise çözeltide karşıt yüklü iyonların çekilmesi nedeniyle oluştuğunu ileri sürmüştür. Böylece ‘‘çift-tabaka’’ terimi ortaya çıkmıştır. Şekil 2.6a’da Helmholtz modeli şematik olarak gösterilmiştir. Burada potansiyel çift tabaka boyunca azalmıştır. Helmholtz tarafından önerilen çift tabaka yapısı geleneksel çift-tabaka kapasitörlerin yapısına benzer ve kapasitans şu şekilde tanımlanabilir:

$$C_H = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \quad (2.5)$$

ϵ_r elektrolitin dielektrik sabiti ve d yükleri ayıran mesafedir (yani EDL’nin kalınlığıdır). Eşitlik 2.5’den EDL’nin kapasitansının uygulanan voltajın ve elektrolitin iyonik konsantrasyonunun bir fonksiyonu olmadığı görülmektedir. Bu durum deneysel gözlemlerle çelişir ve bu model tarafından elde edilen kapasitans değerleri öngörülen değerlerden çok daha yüksektir. 1910’ların başında Gouy ve Chapman kapasitansın uygulanan potansiyele ve elektrolitin konsantrasyonuna bağlı olduğu bağımsız bir model (şu anda Gouy-Chapman teorisi olarak anılan) geliştirmiştir. Şekil 2.6b’de görüldüğü gibi Gouy-Chapman modeli adsorbe edilen iyonların termal hareketlerini ve onların çözeltideki difüzyonunu göz önüne almıştır. Bu yüzden elektrodun yüzey yükü Helmholtz tarafından önerilen sert karşıt tabaka yerine karşıt yüklü iyonların ‘‘difüze tabakası’’ yoluyla dengelenmektedir. Bu model iyonları noktasal yük olarak değerlendirir ve iyonların konsantrasyon profillerini belirlemek için Boltzmann eşitliğini, yük yoğunluğunu potansiyel ile ilişkilendirmek için ise Poisson eşitliğini kullanır. Ortaya çıkan kapasitans şu şekilde verilmektedir;

$$C_D = [(2\epsilon\epsilon_0 z^2 e_0^2 c_0)/(kT)]^{1/2} \cosh [(ze_0 \Psi_M)/(2kT)] \quad (2.6)$$

Burada z ; iyon üzerindeki yük (coulombs), c_0 ; bulk çözeltideki iyon konsantrasyonu, e_0 ; elektron yükü ($1,6 \times 10^{-19} \text{C}$), k ; Boltzman sabiti ($1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$), T ; sıcaklık (K) ve Ψ_M ; metal yüzeyin potansiyelidir (V). Gouy-Chapman modeli Helmholtz modeline kıyasla potansiyel ve sıcaklık değişiminin kapasitans üzerindeki etkisini açıklayabilir. Bununla birlikte Gouy-Chapman modeli, iyonların sonlu iyon boyutunu dikkate almadan nokta yükleri olduğu varsayımına dayanır ve iyonik yük dağılımı elektrot yüzeyine kadar sürekli olabilir. Bu elektrot yüzeyine çok yakın mesafedeki geniş bir uzay yüküne izin verir ve gerçekçi olmayan şekilde hesaplanmış bir kapasitans oluşturur.

Daha sonra 1924 yılında Stern, Gouy-Chapman modelini hem elektrot yüzeyine (Helmholtz tabakası aynı zamanda Stern tabakası olarak da anılır) çok yakın sonlu boyutta adsorbe edilmiş iyonların kompakt bir tabakası hem de bu tabakanın ötesinde bir difüze tabakası için hesap yapan bir model olarak modifiye etmiştir (Şekil 2.6c). Bu yüksek konsantrasyonlu elektrolitlerdeki kapasitansın tahmini için önemlidir ve süperkapasitörlerde sıkça rastlanmaktadır. Bu nedenle çift tabakanın toplam kapasitansı, C_T , seri haldeki iki kapasitörden oluşur ve aşağıdaki gibi verilmektedir;

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_D} \quad (2.7)$$

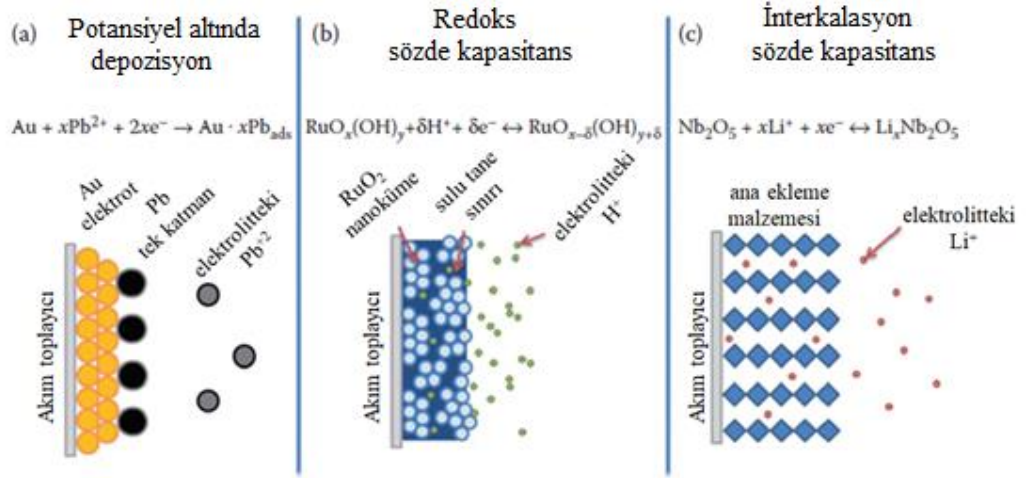
Burada C_H ; Helmholtz tabakasının kapasitansı ve C_D ; difüze tabakasının (Gouy-Chapman) kapasitansıdır. En küçük kapasitans toplam kapasitansı kontrol ettiğinden, C_H yüksek elektrot potansiyellerinde veya yüksek elektrolit konsantrasyonlarında toplam kapasiteyi belirlerken C_D 'nin toplam kapasitansa katkısı daha düşük konsantrasyonlu solüsyonlarda önem kazanır. Stern modeli, 1947 yılında EDL'nin oluşumu üzerine katyon/anyon ve elektrolitteki solventlerin etkisini keşfeden Grahame tarafından revize edilmiştir. Şekil 2.6d Grahame modelinin şemasını ve ilgili potansiyel dağılımını göstermektedir. Anyonlarla kıyaslandığında çoğu katyonun nispeten küçük boyutlu olması nedeniyle, katyonlar daha geniş/büyük bir çözünme kabuğuna sahip olma eğilimindedirler. Bu yüzden katyonlar ve anyonlar yüklü elektrot yüzeyi için farklı mesafeler sergilemektedir. Grahame ayrıca Helmholtz tabakasını spesifik olarak

adsorbe edilmiş iyonlardan oluşan iç Helmholtz tabakası ve çözünen iyonlardan oluşan dış Helmholtz tabakasına bölmüştür. Difüze tabaka dış Helmholtz tabakasından başlamaktadır. Bugüne kadar EDL modeline yönelik olarak yapılan bu araştırmalar hala gelişme aşamasındadır (Zhong *et al.* 2016).

2.3.2. Sözde kapasitörler

EDL kapasitörlerin aksine sözde kapasitörler (aynı zamanda faradayik ya da redoks süperkapasitörler olarak bilinirler) elektroaktif malzemelerin yüzeyine yakın ya da yüzeyi üzerindeki hızlı ve tersinir redoks reaksiyonlarına dayalı olarak yükleri depolamaktadırlar. Bir sözde kapasitör elektrolit/elektrot arayüzeyi ortasında yük transferi gerektirdiği için bataryaya benzese de faradayik doğası gereği birikmiş yüke karşı elektrot üzerindeki voltajın cevabı kapasitör tipi karakteristikleri göstermektedir. Bu durumda faradayik reaksiyon sırasında yükteki değişiklik (dQ), ölçülebilir bir kapasitansla sonuçlanacak şekilde elektrot potansiyelindeki (dV) değişime lineer ya da yaklaşık olarak lineer bir şekilde bağlıdır (yani $C=dQ/dV$ 'dir). Kapasitansın kaynağı klasik kapasitörler ya da EDL kapasitörlerde olduğu gibi klasik yük ayrımından kaynaklanmadığından “*sözde(psödo)*” kapasitans terimi kullanılmıştır. Bu sözde kapasitans davranışı ilk kez 1971 yılında Trasatti ve Buzzanca tarafından ifade edilmiş ve rutenyum (IV) oksitinin (RuO_2) çevrimsel voltametri davranışının bir kapasitör davranışına benzediğini bulmuşlardır. Ayrıca Conway ve arkadaşları yüksek spesifik kapasitans sağlayan RuO_2 tabanlı elektrokimyasal kapasitörler üzerine yoğun araştırmalar yapmıştır.

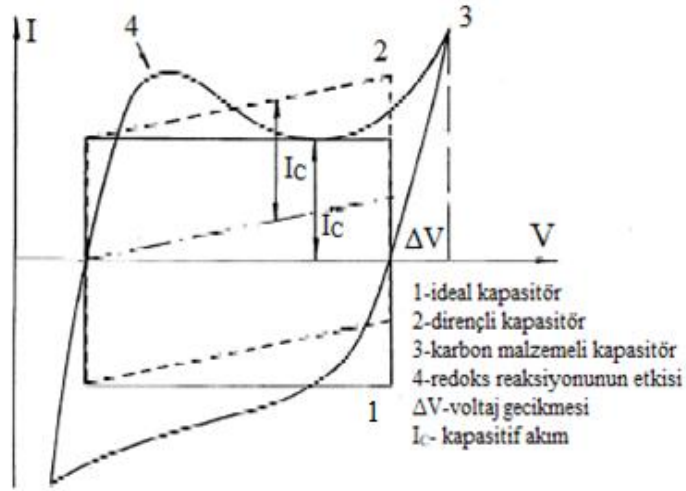
Elektrolitin yapısı ve elektrot malzemeleri ile olan etkileşimi sözde kapasitif davranış ve dolayısıyla sözde kapasitans üzerine güçlü bir etkiye sahiptir. Şekil 2.7’de gösterildiği gibi sözde kapasitansa katkıda bulunabilmek için çeşitli elektrokimyasal proses tipleri vardır; elektrolitten iyonların tersinir adsorpsiyonu, bazı geçiş metali oksitleri için elektrolitten iyonlar içeren redoks reaksiyonları, iletken polimer esaslı elektrotlarda tersinir elektrokimyasal doping/dedoping ve kafes interkalasyonu (araya girme) gibi (Zhong *et al.* 2016).



Şekil 2.7. Sözde kapasitansa sebep olan tersinir redoks mekanizmasının farklı tipleri a) potansiyel altında b) redoks sözde kapasitans c) interkalasyon sözde kapasitans

Sözde kapasitans, reaksiyonlarda dinamik nedenlerle bir elektrot prosesinin elektrot malzemesinin ilerlemesi için gerekli olan yükün (Q), potansiyelin (V) sürekli değişen bir fonksiyonu olması durumunda ortaya çıkar. Yani $C = dQ/dV$ 'dir ve türevi faradayik tür kapasitansa karşılık gelir. Sözde terimi çift-tabaka kapasitansın hızlı faradayik yük transfer reaksiyonu ve sadece elektrostatik yüklemekten meydana geldiği gerçeğine dayanır. Sözde kapasitansın etkileri (metal atomlarının elektrosorpsiyonu, elektroaktif türlerin redoks reaksiyonları) karbon malzemelerinin elektrot yüzeyine sorplanan iyonlara karşı kimyasal afinitesine büyük ölçüde bağlıdır.

Bir elektrot malzemesinin ideal çift tabaka kapasitans davranışı Şekil 2.8'de verilen voltametri karakteristeklerinden dikdörtgen biçiminde olanla ifade edilmektedir. Akımın işareti potansiyel ilerleyişinin geriye doğru hareketi ile hemen ters çevrilmektedir. Bu enerji depolama türünde, temel olay tamamen elektrostatik ve akımdır ve potansiyelden bağımsızdır.



Şekil 2.8. Bir elektrokimyasal kapasitörün tipik şarj/deşarj voltametri karakteristiği

Sözde kapasitans özellikli elektrot malzemeleri böyle bir dikdörtgen şeklinden sapma göstermekte ve sözde faradayik reaksiyonlarla bağlantılı tersinir redoks pikleri dikkat çekmektedir (Şekil 2.8-4 nolu eğri). Bu durumda kapasitörde biriken yük elektrot potansiyeline kuvvetle bağlıdır. Potansiyel ilerleyişinin geriye doğru hareketi sırasında gözlemlenen potansiyel gecikmesi sözde kapasitans yüklemesi sırasındaki kinetik olarak yavaş bir süreç ile ilgilidir (Frackowiaka and Beguin 2001). İyi kapasitif değerlere sahip olan metal oksit malzemeler sözde kapasitans için dikkat çekici olmuştur. Örneğin; RuO_2 ve IrO_2 gibi elektrotların çevrimsel voltametrisinin (CV) neredeyse dikdörtgen şekline sahip olduğu gözlenmiştir. Bununla birlikte metal oksit elektrotlarda oluşan CV şekli bir dizi redoks reaksiyonu sonucu şekil almaktadır (Lokhande *et al.* 2011). Süperkapasitörlerde sözde kapasitans özellik gösteren çok çeşitli metal oksit, polimer ve kompozit haldeki malzemeler kullanılmaktadır.

2.4. Süperkapasitörler İçin Elektrot Malzemeleri

Süperkapasitörler uygulama için gereken enerji depolama türüne ve gerekli kapasitans aralıklarına bağlı olarak farklı malzemelerden yapılabilir. Süperkapasitörler için elektrot malzemeleri EDL, sözde ve hibrit kapasitörler için 3 gruba ayrılır. Çizelge 2.1’de bu malzemeler gösterilmektedir.

Çizelge 2.1. Süperkapasitörler için elektrot malzemeleri

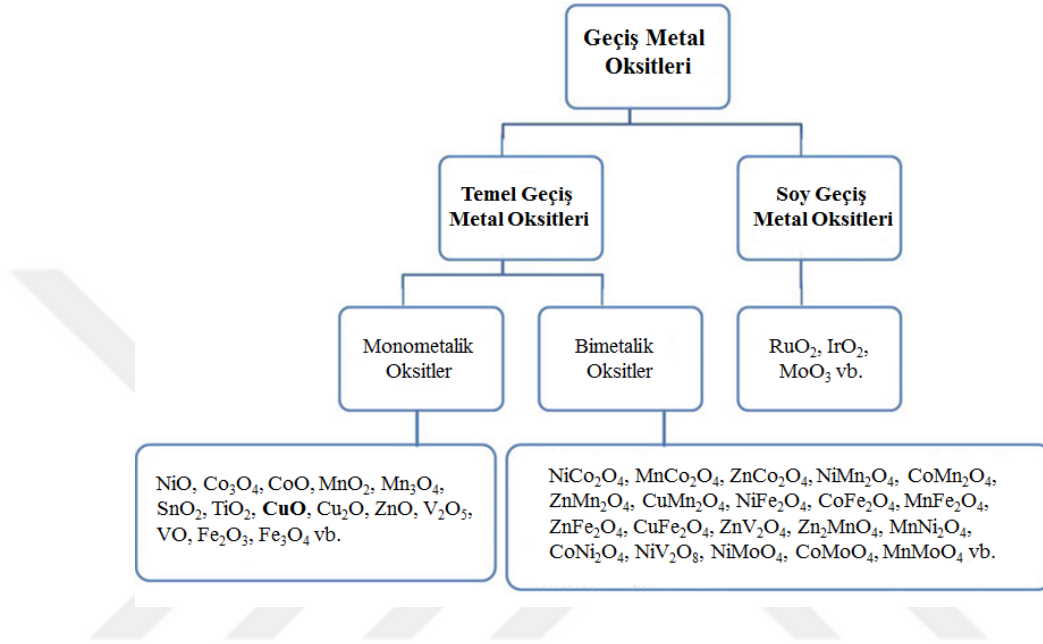
EDL Kapasitörler	• Karbon aerojeller • Aktif karbonlar • Karbon fiberler • Karbon nanotüpler
Sözde kapasitörler	• Metal oksitler • İletken polimerler
Hibrit kapasitörler Asimetrik Kompozit Batarya tipi	• Karbon malzemeler - metal oksitler • Karbon malzemeler - iletken polimerler

Süperkapasitörler için önemli miktarda malzeme mevcuttur. Karbon yaygın olarak kullanılan ve birçok forma dönüştürülebilen önemli bir ticari malzemedir. Diğer malzemeler, nikel, kobalt, manganez ve rutenyum gibi metal oksitleri içerir. Ayrıca iki veya daha fazla malzemeden oluşan kompozit malzemelerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Kompozitler iletken polimerler ve nanomalzemelerden oluşabilmektedir. Örneğin, iletken polimerler veya metal oksitlerle karbon nanotüpler birleştirilerek kompozitler oluşturulabilir. Bu yüzden süperkapasitör elektrotlar için, yüksek yüzey alanı ve geliştirilmiş kapasitif performans özelliklerine sahip olan nanoyapılı malzemelere yönelik oldukça yoğun bir ilgi oluşmuştur. Nanoboyutta malzemelerin sentezi yüksek performanslı süperkapasitörlerin geliştirilmesinde önemli bir faktör olarak kabul edilmektedir (Vangari *et al.* 2013).

2.4.1. Süperkapasitörler için geçiş metal oksit malzemeler

Süperkapasitörlerin temeli olan geçiş metal oksitleri tipik olarak, soy metal oksitler ve temel geçiş metal oksitleri olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Süperkapasitörler için temel geçiş metal oksitleri monometalik oksitlerden (NiO , CuO , Co_3O_4 , Fe_3O_4 ve Mn_3O_4 gibi) tek-faz bimetalik oksitlere (NiCo_2O_4 , MnCo_2O_4 , NiMoO_4 , NiFe_2O_4 ve

CoMn₂O₄ gibi) kadar gelişirken, soy metal oksitler RuO₂, IrO₂ gibi oksitleri içermektedir. Genel olarak geçiş metal oksitlerine dayanan süperkapasitör malzemeleri Şekil 2.9’da özetlenmiştir (Wu *et al.* 2016).



Şekil 2.9. Süperkapasitör malzemeleri olarak kullanılan geçiş metal oksitlerin sınıflandırılması

Metal oksitlerin sözde kapasitansının hem faradayik redoks reaksiyonlarından hem de elektrot/elektrolit ara yüzündeki iyonların elektrokimyasal adsorpsiyon/desorpsiyonundan kaynaklandığı bilinmektedir. Bu yüzden metal oksitler genellikle EDL kapasitörlerde kullanılan karbon malzemelere kıyasla daha yüksek spesifik kapasitansa sahiptirler (Wang *et al.* 2016).

Nanoyapılı malzemeler, geçiş metal oksitlerin elektrokimyasal performansını iyileştirmeye yardımcı olmaktadır. Bulk geçiş metal oksitlerin nanoporoz yapılara doğru dönüştürülmesiyle, şarj-deşarj prosesi sırasındaki ana hatların ortaya çıkarılması avantajı elde edilmektedir (Wu *et al.* 2016). Bu kapsamda Şekil 2.9’da sınıflandırılan metal oksitlerin nanoboyutta sentezi ve süperkapasitör elektrot malzemesi olarak kullanımlarına yönelik pek çok araştırma yapılmaktadır.

Bu metal oksitlerden biri olan CuO yüksek performanslı elektrot sentezi için umut vadeden bir malzeme olarak çevreye zarar vermeme, zengin rezerv, nispeten düşük maliyet, kolay hazırlanabilme ve iyi elektrokimyasal performans sergileme gibi avantajlara sahiptir (He *et al.* 2016).

2.5. Elektrot malzemesi Olarak Kullanılan Metal Oksitlerin Performansını Etkileyen Faktörler

Şekil 2.9’da görüldüğü üzere çeşitli metal oksitler süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanılabilir. Ancak her metal oksidin farklı kapasitans değeri göstermesi gibi bir metal oksidin kendi içinde farklı özellikler sergilediği durumlarda da kapasitans değerleri değişiklik göstermektedir. Bu sebepten bir metal oksidin yapısında meydana gelen farklılıklar kapasitörün performansı üzerinde önemli etkiler göstermektedir.

2.5.1.a. Kristallik

Kristallik derecesi metal oksit malzemelerin sözde kapasitansını etkileyen önemli faktörlerden biridir. Genel olarak amorf bir yapı hızlı, sürekli ve geri dönüşümlü faradayik reaksiyonu sadece metal oksit parçacıklarının yüzeyinde değil, aynı zamanda iç kısmında da gerçekleştirebildiğinden, iyi kristalleşmiş bir yapıya kıyasla üstün bir elektrokimyasal performans sergilemektedir. Bunun nedeni oldukça gözenekli bir morfolojiye sahip amorf yapı iyon erişilebilirliği ve katyon difüzyonu için fayda sağlamaktadır. Buna ek olarak bu gözenekli yapılar spesifik kapasitansı artırmak için daha fazla redoks reaksiyonunu destekleyebilen daha yüksek bir spesifik yüzey alanı sağlamaktadır. Ayrıca kristallığı kötü olan metal oksitin sözde kapasitansı sınırlayan daha düşük bir elektriksel iletkenliğine yol açtığı iyi bilinmektedir. Bu nedenle en iyi iletkenlik ve iyon taşıma ile uygun kristallığı bulabilmek zordur. Amorf metal oksitin elektriksel iletkenliğini geliştirmek yöntemlerden biridir. Isıl işlemin (annealing) iletkenliği önemli ölçüde etkilediği rapor edilmiştir. Örneğin 200°C’de tutulan MnOx’in ısı işlem görmemiş MnOx’den daha iyi kapasitans gösterdiği bildirilmiştir. Bir diğer

etkili yaklaşım katyonların interkalasyonu için uygun tünellerin sağlamak için kristalize metal oksit yapıların optimize edilmesidir. Ayrıca kristal yapısının da metal oksitlerin sözde kapasitansı üzerine önemli bir etkisi vardır. Çünkü katyonların interkalasyonunda önemli rol oynamaktadır Örneğin bir çalışmada α -, β -, γ -, δ - ve λ - gibi farklı kristal yapılarına sahip MnO_2 için α fazında en iyi spesifik kapasitansın elde edildiği rapor edilmiştir (Qi *et al.* 2016).

2.5.1.b. Spesifik yüzey alanı

Metal oksitin sözde kapasitansı ağırlıklı olarak yüzey alanında gerçekleşen redoks reaksiyonlarına bağlıdır. Genel olarak yüksek yüzey alanı birden fazla redoks reaksiyonu sağlayabilen daha aktif sitelerden dolayı daha yüksek spesifik kapasitans sağlayabilir. Daha yüksek yüzey alanı elde etmek metal oksitten daha iyi kapasitif performans elde etmek için etkili bir yaklaşımdır. Şu ana kadar metal oksitler üzerinde parçacıklarının boyutunu düşürmek, morfolojilerini optimize etmek ve yüksek spesifik yüzey alanlarına sahip karbon malzemelerle kompozit yapmak gibi çeşitli girişimlerde bulunulmuştur (Qi *et al.* 2016).

2.5.1.c. Morfoloji

Metal oksidin morfolojisi spesifik yüzey alanı, difüzyon yolu, yüzey/hacim oranı ve bu sebeple süperkapasitif performansla yakından ilgili olan çok önemli bir faktördür. Bu yüzden literatürde nanotel, nanoçubuk, nanotüp, nanoçiçek, nanosütun, içi boş küreler, ve gözenekli ince filmler gibi farklı morfolojilere sahip çeşitli metal oksitler üzerine yoğun araştırmalar yapılmaya başlanmıştır. Tek boyutlu (1D) nanoyapılı metal oksitlerin iyonlar ve elektronlar için kısa bir difüzyon yolu sunmanın yanı sıra yüksek spesifik yüzey alanı sağlayarak spesifik kapasitansı arttırdıkları tespit edilen avantajlarından biri olmuştur (Qi *et al.* 2016).

2.5.1.d. İletkenlik

Elektrot malzemelerinin elektriksel iletkenliği süperkapasitör uygulamalarında yüksek performans için oldukça önemlidir. Fakat metal oksitlerin elektriksel iletkenliği genellikle iyon ve elektron transferini büyük ölçüde sınırlamaktadır. İletkenlik düşük olduğunda şarj/deşarj hızı arttıkça akım toplayıcı yakınlarında sınırlı bir hacimde lokalize şarj/deşarj olur ve düşük spesifik kapasitans ve düşük hız kapasitesi elde edilir. Örneğin düşük elektriksel iletkenliğinden dolayı ($\sim 10^{-5}$ - 10^{-6} S cm⁻¹) MnO₂'in teorik olarak 1370 F/g olan spesifik kapasitansı 350 F/g'a kadar düşmektedir. Benzer durum NiO, Co₃O₄ ve V₂O₅ gibi diğer metal oksitler içinde gerçekleşmiştir. Bu yüzden ideal bir süperkapasitif performans sağlamak için kullanılan metal oksitin iletkenliği geliştirilmelidir. Bu durum için etkili yaklaşımlardan biri metal oksit malzemeye metalik elementler doplamak ya da yüksek iletken karbon veya polimerik malzemeler ile metal oksitten kompozit yapmaktır (Qi *et al.* 2016).

2.5.1.e. Kütle yüklemesi

Substratların üzerine yüklenen aktif malzemelerin miktarı metal oksit elektrotlarının spesifik kapasitansını, güç ve enerji performansını etkileyebilir. Bir yandan, yüksek kütle yüklemesi, protonların difüzyonu için daha uzun taşıma yollarına ve metal oksit ince filmlerin kalınlığının artmasına neden olabilir, bu da daha düşük elektrik iletkenliği, elektrolit iyonlarının sınırlı erişimi ve daha yüksek seri direnç ile sonuçlanır. Bunun bir sonucu olarak, elektrot filminin yüzeyinde sadece kısmi aktif malzeme şarj depolamada yer alır ve metal oksitin daha düşük bir spesifik kapasitansına yol açar. MnO₂ ince filmle yapılan bir çalışmada 6 mg/cm²'den 18 mg/cm²'ye çıkarılan yükleme miktarında spesifik kapasitansın 155 F/g'dan 203 F/g'a yükseldiği bildirilmiştir. Öte yandan yüksek güç ve enerji yoğunluğu için yüksek bir kütle yüklemesi gerekli olup, böylece hafif ve dayanıklı süperkapasitör uygulamaları mümkün olabilmektedir. Bu nedenle metal oksitlere yüksek oranda kütle yüklemesi ve yüksek spesifik kapasitans elde edilmesine yönelik çalışmalar yapmak önem kazanmaktadır (Qi *et al.* 2016).

2.5.2. Metal oksit nanoyapılar için sentez yöntemleri

Nanoyapılı metal oksit malzemeler üstün süperkapasitif performanslarından dolayı yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Nanoyapıların performansları metal oksit üretim prosesleri ve parametreleri ile ilgilidir. Literatürde kullanılan ana sentez teknikleri; hidrotermal, elektrodpozisyon, sol-gel, mikrodalga destekli ve altlık destekli yöntemleri içermektedir (Qi *et al.* 2016).

2.5.2.a. Elektrodpozisyon

Elektrokimyasal depozisyon tekniği metal oksit ince filmleri hazırlamak için sıklıkla kullanılan hızlı, basit ve kirlilik oluşturmeyen bir yöntemdir. Elektrokimyasal sentez bir elektrolit ile ayrılmış iki veya daha fazla elektrot arasında elektrot/elektrolit ara yüzeyinde oksidasyon veya indirgemenin meydana getirdiği elektron geçişi ve nihayetinde elektrot substratları üzerine ince filmler oluşturulan bir dizi prosedür içermektedir. Anodik ve katodik depozisyon olarak 2'ye ayrılabilir (Qi *et al.* 2016).

2.5.2.b. Sol-jel yöntemi

Sol-jel yöntemi metal oksit nanoyapıların sentezinde kontrol edilebilir ölçüde saflık, kompozisyon ve ürünlerin homojenliği gibi avantajlar sunmaktadır. Bu yöntemde uygun bir çözücü içinde dağılmış nanoboyutlu katı partiküllerin (sol) aglomerasyonu sonrasında sıvı içerisinde üç boyutlu ve sürekli bir ağ yapısı (jel) oluşturulur (Qi *et al.* 2016).

2.5.2.c. Mikrodalga destekli yöntem

Son zamanlarda mikrodalga destekli metal oksit sentezi süperkapasitör uygulamalarında kullanılmaktadır. Bu yöntemin en önemli avantajı reaksiyon süresini kısaltabilmektir. Mikrodalga destekli işlemde ters çevrilmiş bir sıcaklık gradyanı meydana gelir. Sıklıkla

kullanılan 0.3-2.45 GHz frekansı aralığında uygulanan mikrodalga ışınlımından dolayı malzeme içerisinde dahili olarak hızlı bir dielektrik ısıtma meydana gelir. Mikrodalga destekli sentez oldukça uniform nanoyapılara sahip metal oksitler hazırlamak için benimsenen yöntemlerden biri olmuştur (Qi *et al.* 2016).

2.5.2.d. Altlık destekli yöntem

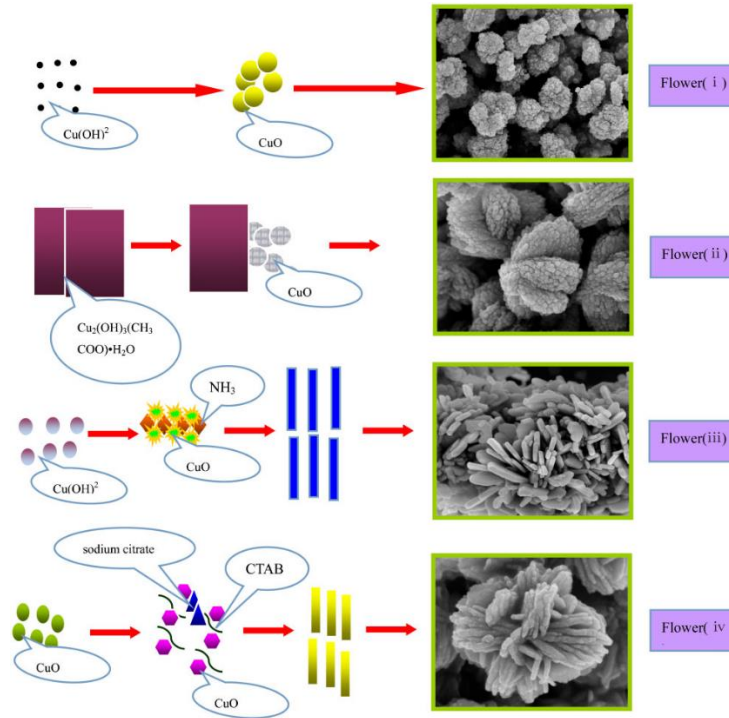
Sert yapıdaki altlık malzemeleri istenen nanomalzemeleri üretmek için kimyasal reaksiyona giren kimyasal reaktifler olarak kullanılmaktadır. Çeşitli metal oksit nano yapılarının geliştirilmesinde altlık destekli yöntem yaygın olarak kullanılmakta ve elektrokimyasal depozisyon, solvotermal / hidrotermal ve sol-jel yöntemleri gibi diğer yöntemlerle birleştirilmektedir. Metal oksit nanoyapıların sentezi için polikarbonat membranlar, karbon küreler, poroz karbonlar, SiO₂ küreler ve mezogözenekli silika gibi oldukça çok sayıda altlık malzemeleri bulunmaktadır (Qi *et al.* 2016).

2.5.2.e. Hidrotermal yöntem

Hidrotermal sentez nano ölçekte ince toz, yüksek saflık, iyi dağılım, homojenlik, aglomera olmama, iyi kristal form ve şekil kontrol edilebilirliği gibi sağladığı avantajlardan dolayı nanopartikül hazırlamada en göze çarpan yaklaşımlardan biri olarak bilinmektedir. Hidrotermal proseste nanoyapılar çözücü olarak suyu içeren bir basınçlı kapta yüksek sıcaklık ve basınç şartları altında meydana gelen kimyasal tepkimelerle oluşturulur. Hidrotermal koşullar altında, su kimyasal bir bileşen olarak hareket edebilir ve reaksiyonlara katılabilir. Ayrıca çözücü sadece bir mineralleştirme maddesi değil aynı zamanda bir basınç ortamıdır. Fiziksel ve kimyasal faktörlerin kontrolü ile nanoyapılı metal oksidin oluşumu ve modifikasyonu sağlanabilir. Bugüne kadar hidrotermal yöntem nanotel, nanoçubuk, nanoçiçek, nanoküre, nanoyaprak, nanotüp gibi çeşitli nanoyapılı metal oksitlerin sentezinde başarılı bir şekilde kullanılmıştır (Qi *et al.* 2016).

Tüm bu avantajlarından dolayı hidrotermal sentez CuO nanoyapıların hazırlanmasında

dikkat çekici bir hal almış ve literatürde buna yönelik çeşitli çalışmalar yer tutmuştur. Literatürde yer alan bir çalışmada CuSO_4 öncü maddesi etilen glikol ve NaOH yardımıyla nanodal yapısındaki CuO'ler elde edilmiş ve bu yapıların monoklinik faz ve tek kristal yapıda olduğu bildirilmiştir (Li *et al.* 2004). Bir başka çalışmada CuCl_2 öncü maddesi, NaOH ve CTAB sürfaktanı ile çiçek benzeri CuO nanoyapılar oluşturulduğu rapor edilmiştir. Çiçek benzeri yapıların oluşumunda CTAB'ın bir altlık (template) görevi yaptığı verilen bilgiler arasında yer almıştır (Zou *et al.* 2011). Kirpi benzeri nanoyapıların $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ve polietilen glikol yardımıyla hidrotermal yöntemle elde edildiği bir başka çalışmada meydana gelen yapıların oldukça homojen ve uniform olduğu tespit edilmiştir (Li *et al.* 2010). Wang ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada ise bakır tuzları dışında ortama eklenen maddelerin CuO nanoçiçek yapısı üzerine etkileri incelenmiştir. I. Grup çiçek yapısı için tartarik asit, NH_3 ve NaOH kullanılırken II. Grup çiçek yapısı için zayıf baz üre kullanılmış ve her iki grup için yüksek yüzey alanı elde edildiği bildirilmiştir. III. Grup çiçek yapısı için NaOH ve NH_3 , IV. Grup çiçek yapısı için de sodyum sitrat, KOH ve CTAB kullanılmıştır. Şekil 2.10'da her 4 grup için büyüme mekanizmaları verilmiştir.



Şekil 2.10. Farklı morfolojili CuO nanoçiçek yapılarının büyüme mekanizması

I. grup için oluşan çiçek yapısının yaygın bir şekilde gözlenen karnabahar benzeri bir yapıda olduğu, II. grubun karambola (bir brezilya meyvesi) benzeri yapıda olduğu ve III. ve IV. gruplar için nanoyaprakların bir araya gelerek bir çiçek yapısı oluşturduğu bildirilmiştir (Wang *et al.* 2015).

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ tuzu ve iyonik bir sıvı olan 1-butil-3-metilimidazolyum tetrafloroborat ([BMIM]BF₄ ile hazırlanan CuO yapılarının demet benzeri olduğu (Zhang *et al.* 2008) ve yine $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 'ın kullanıldığı başka bir çalışmada nanoiğne yapısının elde edildiği (Dar *et al.* 2008) literatürde yer alan farklı iki çalışmanın sonucudur.

Literatürden alınan bu farklı çalışmalar hidrotermal sentez yöntemi ve farklı ortam şartlarının oldukça farklı morfolojilerde CuO nanoyapılarını oluşturacağını göstermektedir.

2.6. Elektrot Malzemesi olarak CuO

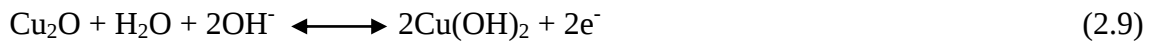
Elektrot malzemesi süperkapasitörün performansını belirleyen en önemli faktördür. Sözde kapasitörlerde yüksek güç ve enerji yoğunluğu elde etmek için yüksek spesifik yüzey alanı, yüksek elektriksel iletkenlik ve hızlı katyon difüzyon prosesi gerekmektedir. Literatürde yer alan önceki çalışmaların birçoğunda rutenyumun oksit ve hidroksitleri kullanılarak yüksek sözde-yük kapasitansı elde edilmiştir. Ancak yüksek maliyet uygulamaları sınırlandırmaktadır. Daha sonra NiO, Co₃O₄, MnO₂ ve VO_x gibi geçiş metal oksitleri ele alınmış ve incelenmiştir. Bu metal oksitlere ek olarak CuO yukarda sayılan avantajları sağladığından dolayı umut verici bir elektrot malzemesi olarak değerlendirilmiştir. Ancak bilindiği kadarıyla CuO'nin kararsız çevrim performansı elektrot malzemesi olarak kullanılmasında sınırlı ilerleme kaydedilmesine sebep olmuştur ve araştırılmaya açık hale getirmiştir (Shinde *et al.* 2015).

Süperkapasitör uygulamaları için CuO çeşitli yöntemlerle sentezlenmiştir. Bazı çalışmalarda yüksek yüzey alanına sahip nanoyapılı CuO'nin spesifik kapasitans ve stabiliteyi arttırdığı bulunmuştur. Örneğin yapılan bir çalışmada karnabahar benzeri

yapıdaki CuO'nun 116,9 F/g'lik spesifik kapasitansla küresel yapıdaki CuO'den (26 F/g) daha yüksek kapasitans sağladığı gözlenmiştir. Başka bir çalışmada lotus benzeri CuO elektrotla 278 F/g gibi bir spesifik kapasitans elde edilmiştir. Bu durum CuO nanoyapıların elektrokimyasal performansının morfolojisinden büyük oranda etkilendiğini göstermiştir. Süperkapasitörler için elektrot malzemesi olarak CuO'nun, tetrapod, çiçek, nanoçubuk, nanokurdela, nanotel, nanokemer, nanolevha, mikrogül, mikroyün ve lotus olmak üzere çeşitli formları rapor edilmiştir. Bu formlar arasında nanoçiçek formu süperkapasitör uygulamaları için birkaç avantaja sahiptir. Nanoçiçek elektrolit difüzyonunu artırır ve iyonların difüzyonu için daha fazla yol sağlar, böylece elektrot malzemesinin performansında bir gelişme sağlanır (Shinde *et al.* 2015).

Sözde kapasitörlerde yenilikçi nano/mikro yapılar oluşturmak, elektrot malzemeleri ile yük taşıma kütle değişimini artırmak için etkili bir yaklaşım olarak düşünülmektedir. Aktif malzemelerin nano/mikro yapılarındaki modifikasyonlar ve bu malzemelerin 3 boyutlu (3D) sentezi bu yaklaşımlar içinde düşünülebilir. Bu yaklaşım doğrultusunda literatürde yer alan nanotel, nanoyaprak, nanoçiçek gibi yapıdaki CuO malzemeler elektrot malzemeleri olarak performansı etkin bir şekilde geliştirmiştir. Bu yapıların spesifik yüzey alanını iyileştirerek geleneksel bulamaç türevi elektrodun neden olduğu “ölü yüzeyi” azaltabileceği ve böylece aktif malzeme ile akım toplayıcı arasındaki bağlantıyı düzelterek ara yüzey temas direncini azalttığı düşünülmektedir (He *et al.* 2016).

CuO malzemelerin şarj/deşarj prosesindeki redoks reaksiyonları ve sözde kapasitansının özellikleri Cu(II) ve Cu(I) türleri arasındaki dönüşümü içermektedir (He *et al.* 2016; Ye *et al.* 2016);





Bu kapsamda elektrot malzemesinin şarj/deşarj sırasındaki redoks reaksiyonları kullanılan elektrolite de bağlı olarak ilerlemektedir. Bu nedenle süperkapasitör uygulamalarında kullanılan elektrolitlerin seçimi de önem arz etmektedir.

2.7. Süperkapasitörler İçin Elektrolitler

Elektrolitler süperkapasitörler için birkaç şekilde önemli rol oynamaktadır; (1) iyonik iletkenlik sağlamak ve böylece süperkapasitör hücresindeki her bir elektrot üzerinde yük dengesine izin vermek, (2) EDL kapasitörlerde EDL oluşumuna katkıda bulunmak (3) sözde kapasitörlerde yük depolama proseslerine (tersinir redoks reaksiyonları) katılmak gibi. Sonuç olarak elektrolitler süperkapasitörlerin performansını büyük ölçüde etkileyebilmektedir.

Elektrolitin; iyon tipi ve boyutu, iyon konsantrasyonu ve çözücü, iyon ve çözücü arasındaki etkileşim, elektrolit ve elektrot malzemeleri arasındaki etkileşim gibi özellikleri EDL ve sözde kapasitans için kritik bir etkiye sahiptir. Bir süperkapasitörün maksimum çalışma voltajı elektrolitin elektrokimyasal stabilitesine büyük ölçüde bağlıdır ve bu da süperkapasitörün enerji ve güç yoğunluğunu belirler. Ayrıca süperkapasitörün ESR'si elektrolitlerin iyonik iletkenliğine oldukça bağlıdır ve bu da güç yoğunluğunu önemli ölçüde etkiler (Zhong and Hu 2016) .

Elektrolitler için; geniş voltaj aralığı, yüksek elektrokimyasal stabilite, yüksek iyonik konsantrasyon ve düşük çözünen iyon yarıçapı, düşük direnç, düşük viskozite, düşük buharlaşırılık, düşük toksisite, düşük maliyet ve yüksek saflıkta kullanılabilirlik beklenmektedir. Süperkapasitör uygulamalarına yönelik olan elektrolitler (1) sulu elektrolit, (2) organik elektrolit ve (3) iyonik sıvılar olmak üzere 3'e ayrılmaktadır (Wang *et al.* 2012).

2.7.1. Sulu elektrolitler

Organik elektrolitler ile karşılaştırıldığında sulu elektrolitler (örneğin; H_2SO_4 , KOH, Na_2SO_4 ve NH_4Cl sulu çözeltileri vb.) daha yüksek iyonik konsantrasyon ve daha düşük direnç sağlayabilmektedir. Sulu elektrolit içeren süperkapasitör muhtemelen daha yüksek iyonik konsantrasyon ve daha küçük iyonik yarıçap nedeniyle, organik elektrolitli süperkapasitöre kıyasla daha yüksek kapasitans ve daha yüksek güç gösterebilmektedir. Buna ek olarak organik elektrolitlerde ultra saf elektrolitler elde etmek için sıkı proses ve koşullara ihtiyaç duyulurken, sulu elektrolitler çok titizlik gerektirmeyen şartlarda hazırlanabilir ve kullanılabilir (Wang *et al.* 2012).

Sulu elektrolitlerin bir dezavantajı organik elektrolitlerden çok daha düşük, yaklaşık 1,2V'a kadar olan voltaj aralığıdır. Sulu elektrolitler, dar voltaj aralığından dolayı hem enerji hem de güç yoğunluğunun iyileştirilmesi açısından büyük bir sınırlamaya sahiptir. Organik elektrolitlerin sıklıkla önerilmesinin nedeni budur (Wang *et al.* 2012).

H_2SO_4 çok yüksek iyonik iletkenliğe sahip olmasından dolayı ($25^\circ C$ 'de 1M H_2SO_4 için 0,8 S/cm) süperkapasitörlerde en yaygın kullanılan asidik sulu elektrolittir. Belirli bir sıcaklıkta elektrolitin azami iyonik iletkenliğini elde etmek için optimum konsantrasyonun bulunduğu bilinmektedir. Konsantrasyon çok düşük ya da çok yüksek olduğunda elektrolitin iyonik iletkenliği azalır. Literatürdeki çalışmaların çoğunda $25^\circ C$ 'de 1M konsantrasyondaki H_2SO_4 elektrolitte maksimum iyonik iletkenlik elde edildiği için süperkapasitörlerde bu konsantrasyonda çalışılmaktadır. H_2SO_4 elektrolit olarak karbon tabanlı ve sözde kapasitif malzeme tabanlı (RuO_2 gibi) süperkapasitörlerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Zhong and Hu 2016).

2.7.2. Organik elektrolitler

Sulu elektrolitlerle karşılaştırıldığında, organik elektrolitler 3,5V'a kadar bir voltaj aralığı sağlayabilmektedir. Bu sulu elektrolitlere karşı organik elektrolitlerin en büyük avantajıdır. Organik elektrolitler arasında asetonitril (metil siyanür) ve propilen

karbonat (PC) en yaygın kullanılan çözücülerdir. Asetonitril, diğer çözücülerden daha fazla miktarda tuz çözebilir ancak çevresel açıdan toksik etki yapmaktadır. PC tabanlı elektrolitler ise çevreye dost etki, geniş bir elektrokimyasal aralık, geniş çalışma sıcaklığı aralığı ve iyi iletkenlik sunabilmektedir. Ayrıca organik elektrolitler olarak tetraetilamonyum tetrafloroborat, tetraetilfosfonyum tetrafloroborat ve trietilmetilamonyum tetrafloroborat (TEMABF₄) gibi organik tuzlar da kullanılmaktadır. Daha az simetrik yapıya sahip tuzlar daha düşük kristal kafes enerjisine ve daha fazla çözünürlüğe sahiptir. Fakat dikkat edilmesi gereken bir nokta organik elektrolitlerdeki su içeriğinin 3-5 ppm'in altında tutulması gerekliliğidir. Aksi takdirde süperkapasitörün voltajı önemli ölçüde azaltılacaktır (Wang *et al.* 2012).

2.7.3. İyonik sıvılar

Bir tuz, tuz kafes enerjisini dengelemek için sisteme ısı verilerek eritilebilir yani 'sıvılaştırılmış' olabilir. Böyle bir sistem erimiş tuzlar veya iyonik sıvı olarak adlandırılır. İyonik sıvılar istenen sıcaklıklarda sıvı halde bulunabilir. Düşük buhar basıncı, yüksek termal ve kimyasal stabilite, düşük yanıcılık, 2 ila 6 V aralığında geniş elektrokimyasal stabilite aralığı (tipik olarak yaklaşık 4.5 V) ve 10 mS cm⁻¹ iletkenlik derecesi gibi özellikleri iyonik sıvıları süperkapasitör elektrolitleri olarak umut vadeden adaylar yapmaktadır (Wang *et al.* 2012).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Süperkapasitörlerin bir türü olan sözde kapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanılan metal oksitlerin farklı morfolojileri spesifik kapasitans üzerinde oldukça önemli etkilere sahiptir. Sözde kapasitörler için elektrot malzemesi olarak umut vadeden metal oksitlerden biri CuO'dur. Bu kapsamda bu çalışmada süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanılabilme performanslarının değerlendirilmesi bakımından, dört farklı bakır tuzundan faydalanılarak baz ortamı ve hidrotermal sentez şartlarında farklı morfoloji ve yüzey alanlarına sahip 12 çeşit CuO sentezlenmiştir. Sentezlenen CuO yapılarının fizikokimyasal karakterizasyonları yapılmış ve süperkapasitör elektrot malzemesi performansı açısından spesifik kapasitansları üç elektrotlu çevrimsel voltametri (CV) tekniği yardımıyla belirlenmiştir.

3.1. DeneySEL Yöntem

3.1.1. Kullanılan kimyasallar

Bu çalışmada CuO sentezi yapılırken $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ olmak üzere dört farklı bakır tuzu kullanılmıştır. Numuneler $\text{NH}_3 + \text{KOH}$, KOH ve NaOH ortamında ve 3-(N,N-dimetildodesilamonyum)-propansülfonat (SB12) sürfaktanı yardımıyla hazırlanmıştır.

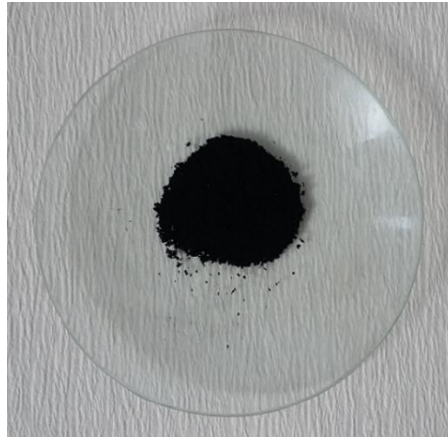
3.1.2. Farklı morfolojili CuO malzemelerin sentezi

Farklı yapılara sahip CuO elektrot malzemeleri hidrotermal sentez yöntemiyle hazırlanmıştır. Herhangi bir bakır tuzu (örneğin; $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) ve istenilen baz (örneğin; NaOH) molar olarak 1:2 oranında alınmış ve kritik misel konsantrasyonunda alınan SB12 sürfaktanın ilavesiyle birlikte bir süre karıştırılmış ve ardından toplam 100 ml hacme sahip olan basınçlı kap reaktörde (Şekil 3.1) 20 saat boyunca 180°C 'de tutulmuştur. Bu süre sonunda etüvden alınan reaktör oda sıcaklığında soğutulmuş ve

elde edilen siyah çözelti süzülüp saf su ve etanolle yıkanmış ve oda sıcaklığında kurutulmuştur. Toz halde elde edilen CuO yapılarının ilgili karakterizasyonları yapılmıştır. Şekil 3.2’de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-NaOH}$ ile hazırlanan CuO için örnek resim verilmiştir.



Şekil 3.1. Deneylerde kullanılan basınçlı kap reaktör



Şekil 3.2. Sentezlenen CuO’ın kuruma sonrası toz hali

3.2. CuO Elektrot Malzemelerinin Karakterizasyon Yöntemleri

Hazırlanan numuneler fizikokimyasal olarak karakterize edilmiş ve spesifik kapasitansları elektrokimyasal olarak üç elektrotlu CV tekniği ile belirlenmiştir.

3.2.1. Fizikokimyasal karakterizasyon

Hazırlanan numunelerin PANalytical Empyrean marka X-ray difraktometre ile difraksiyon pikleri belirlenmiştir. Ölçümler $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ aralığında gerçekleştirilmiştir.

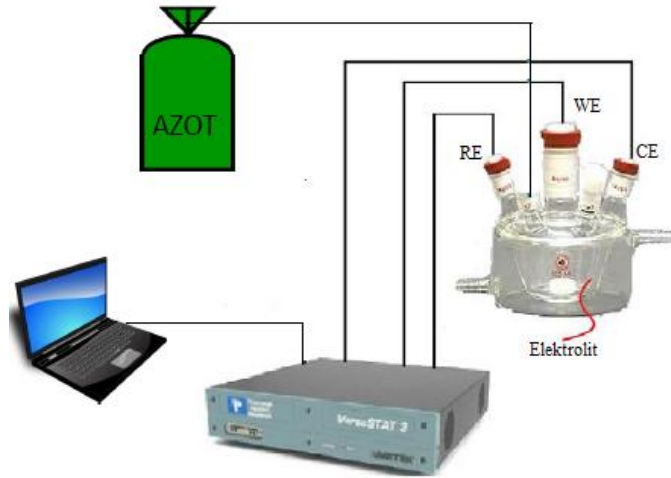
Numunelerin morfolojik ve topografik yapılarının tespit edilmesinde Zeiss Sigma 300 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.

Organik fonksiyonel grupların kızılötesi (IR) ışınını absorpladıkları yaklaşık frekansların, atomların kütleleri ve aralarındaki bağ sabiti ile hesaplanması prensibine dayanan Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi yardımı ile elde edilen CuO'ler karakterize edilmiştir. Spektrumlar $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında Bruker VERTEX 70v marka cihazla alınmıştır.

Numunelerin yüzey alanı, por çapları, por boyut dağılımı gibi tayinleri Brunauer, Emmett ve Teller (BET) metodu ile azot adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm analizleri ile elde edilmiştir. Analizler Micromeritics 3Flex marka cihazla gerçekleştirilmiştir.

3.2.2. Elektrokimyasal karakterizasyon

Üç elektrotlu CV tekniği süperkapasitörler için hazırlanan elektrot malzemesinin spesifik kapasitansının belirlenmesinde sıklıkla kullanılmaktadır. CV analizleri standart üç elektrotlu elektrokimyasal hücre sistemine (Pine Instrument) bağlı potentiostat (Versastat 3) ile yapılmıştır. Sistem çalışma elektrodu (WE), referans elektrot (RE) ve karşıt elektrottan (CE) oluşmaktadır. Şekil 3.3'de CV sistemine ait şematik görüntü verilmiştir.



Şekil 3.3. Standart üç elektrotlu elektrokimyasal hücre sistemi

Gerçekleştirilmek istenen reaksiyon WE’de meydana gelmektedir. Deneylerde WE olarak camısı (glassy) karbon disk elektrot kullanılmıştır. WE’nin ve numunenin yüzeylerindeki potansiyeli mümkün olduğunca doğru şekilde ölçmek için RE (Ag/AgCl elektrot) ve WE-RE arasında doğru potansiyel farkı uygulamak için CE (Pt tel) kullanılmaktadır.

Deneylerde elektrolit olarak 1M sülfirik asit (H_2SO_4) kullanılmıştır. Sentezlenen CuO’lerden belirli miktarlarda alınarak 1 ml saf su, 1 ml 1.2-propanediol ve 165 μ l Nafion çözeltisi (%20, İon Power) yardımıyla yüksek karıştırma altında ink çözeltisi elde edilmiş ve elde edilen her bir çözeltiden camısı karbon elektrot üzerine mikropipet yardımıyla damlatılıp kurumaya bırakılmıştır. Elektrot yüzeyindeki malzeme miktarı her elektrot için $28 \mu g/cm^2$ de tutulmuştur.

CV analizlerine başlamadan önce elektrolit çözeltisi içerisindeki çözünmüş oksijeni ortamdaki uzaklaştırmak amacıyla, elektrolit 30 dakika azot gazına maruz bırakılmıştır. Öncelikle 0–0,8 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızında, 50 çevrimde CV alınarak yaşlandırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra 1000 CV çevrimi yapılarak yaşlandırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Yaşlandırma işlemi sonrasında yine 0 – 0.8 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızında, 50 çevrimde CV alınmıştır. Daha

sonra deneylerde aşağıda verilen farklı parametrelerin etkileri yaşlandırma öncesi ve sonrası için incelenmiştir.

Potansiyel aralığı değiştirilerek; -0.2–0.3, -0.2–0.5, -0.2–0.7 ve -0.2–0.9 V potansiyel aralıklarında 50 mV/s sabit tarama hızında, çevrimsel voltametri analizleri yapılmıştır.

Tarama hızı değiştirilerek; -0.2–1 V sabit potansiyel aralığında 5, 20, 50, 100 ve 500 mV/s tarama hızlarında CV analizleri yapılmıştır.

CV analizlerinden elde edilen grafiklerin altında kalan alanın kullanılmasıyla numunelerin spesifik kapasitans değerleri hesaplanmıştır. Spesifik kapasitans hesabı yapılırken aşağıdaki eşitlikten yararlanılmıştır;

$$C = \frac{1}{mv(V_c - V_a)} \int_{V_a}^{V_c} I_v dV \quad (3.1)$$

Burada C; spesifik kapasitans (F/g), m; elektrodun aktif kütlesi (g), v; tarama hızı (mV/s), I_v ; voltametrik akım (A) ve $V_c - V_a$; tarama (sweep) potansiyel aralığı (V)'dir (Deka *et al.* 2016).

3.2.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi analizleri

Frekansa bağlı olarak malzemelerin kapasitif ve dirençsel davranışlarını inceleyen yani prosesin hızı hakkında bilgi veren elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yardımı ile süperkapasitör elektrot malzemesi olarak hazırlanan farklı yapıdaki CuO'lerin davranışları incelenmiştir. Bu analizler Pine Instrument (Versastat 3) potansiyostat ile 0,001-100 kHz frekansları arasında 1 M H₂SO₄ ortamında 0.4, 0.65 ve 0.9 V potansiyelleri uygulanarak yapılmıştır. Malzemelerin direnç davranışları yaşlandırma öncesi ve sonrasında elde edilen Nyquist grafiklerinin (farklı frekanslar için gerçek (Z_{re}) ve sanal (Z_{im}) empedansın birbirlerine karşı çizildiği grafikler) karşılaştırılması sonucu elde edilmiştir.

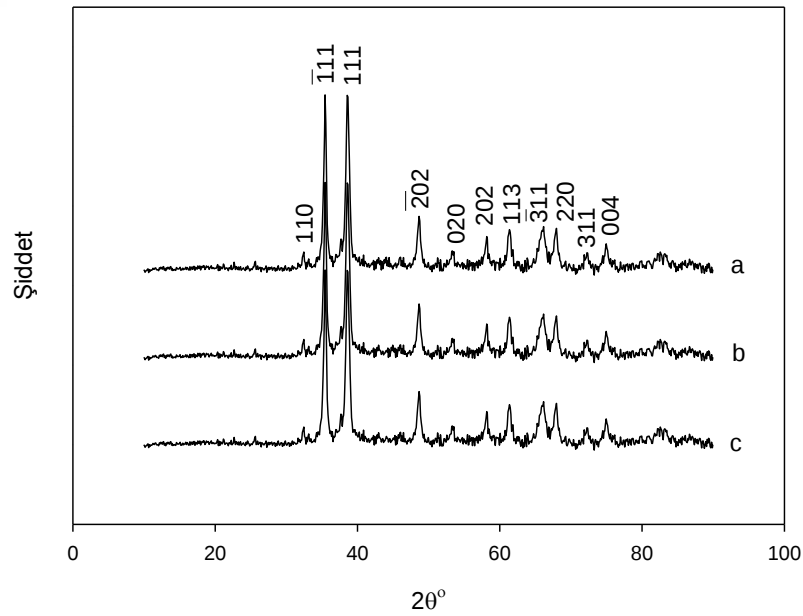
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Sentezlenen CuO'lerin XRD, SEM, FTIR ve BET analizlerinden oluşan fizikokimyasal karakterizasyonları yapılmış ve bu karakterizasyonlara ait sonuçlar bu bölümde verilmiştir.

4.1. XRD Sonuçları

4.1.1. CuSO₄ kullanarak NH₃+KOH, KOH ve NaOH ortamında sentezlenen örneklerin XRD sonuçları

Şekil 4.1'de CuSO₄ kullanılarak NH₃+KOH, KOH ve NaOH ortamında sentezlenen örneklerle ait XRD sonuçları verilmiştir.

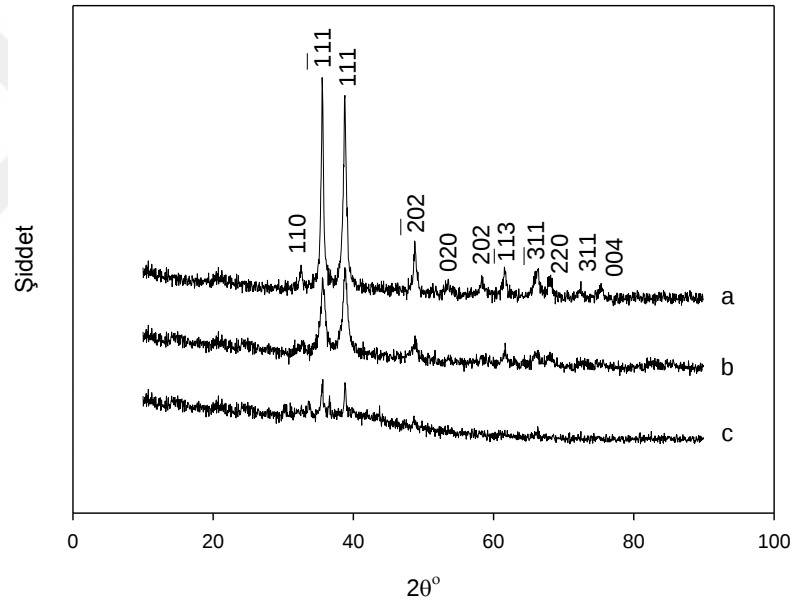


Şekil 4.1. CuSO₄ ile sentezlenen örnekler için XRD sonuçları a) NH₃+KOH b) KOH c) NaOH ortamında

$\text{CuSO}_4 \cdot \text{NH}_3 + \text{KOH}$, KOH ve NaOH ortamlarında hazırlanan numunelerde saf CuO 'e ait difraksiyon piklerinin JCPDS (48-1548) (Ethiraj and Kang 2012) olduğu ve herhangi bir safsızlığın olmadığı görülmüştür.

4.1.2. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ kullanarak $\text{NH}_3 + \text{KOH}$, KOH ve NaOH ortamında sentezlenen örneklerin XRD sonuçları

Şekil 4.2'de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ kullanılarak $\text{NH}_3 + \text{KOH}$, KOH ve NaOH ortamında sentezlenen örneklerle ait XRD sonuçları verilmiştir.

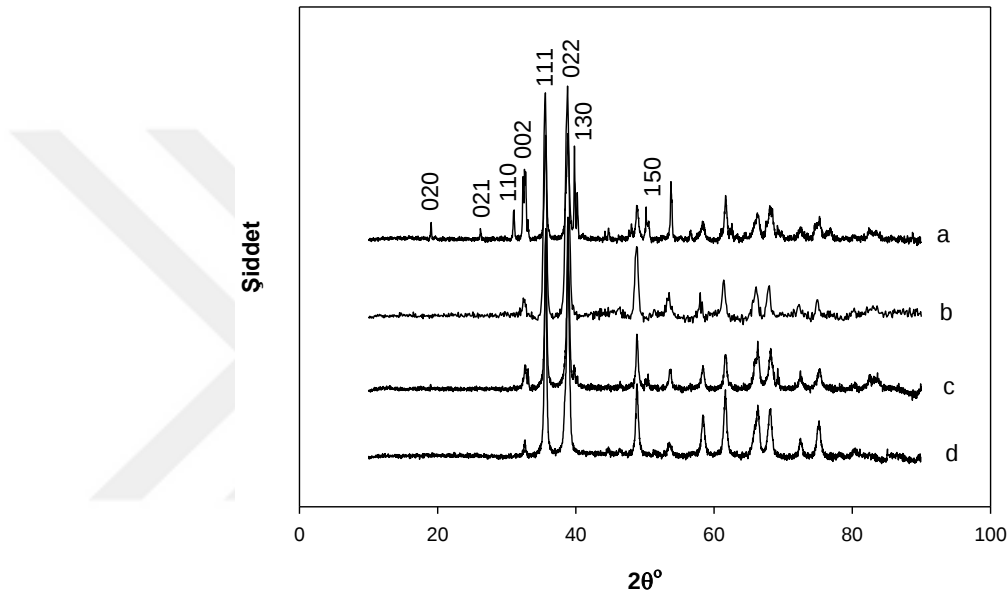


Şekil 4.2. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ile sentezlenen örnekler için XRD sonuçları a) $\text{NH}_3 + \text{KOH}$ b) NaOH c) KOH ortamında

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $\text{NH}_3 + \text{KOH}$, KOH ve NaOH ortamlarında hazırlanan her üç numunede de CuO 'e ait difraksiyon pikleri JCPDS (48-1548) (Ethiraj and Kang 2012) gözlenmiştir. KOH ile hazırlanan numunede pikler diğer iki numuneye göre daha az belirgin olarak gözlenmiştir.

4.1.3. CuCl_2 kullanarak NH_3+KOH , KOH ve NaOH ortamında sentezlenen örneklerin XRD sonuçları

Şekil 4.3’de CuCl_2 kullanılarak NH_3+KOH , KOH ve NaOH ortamında sentezlenen örneklere ait XRD sonuçları verilmiştir.

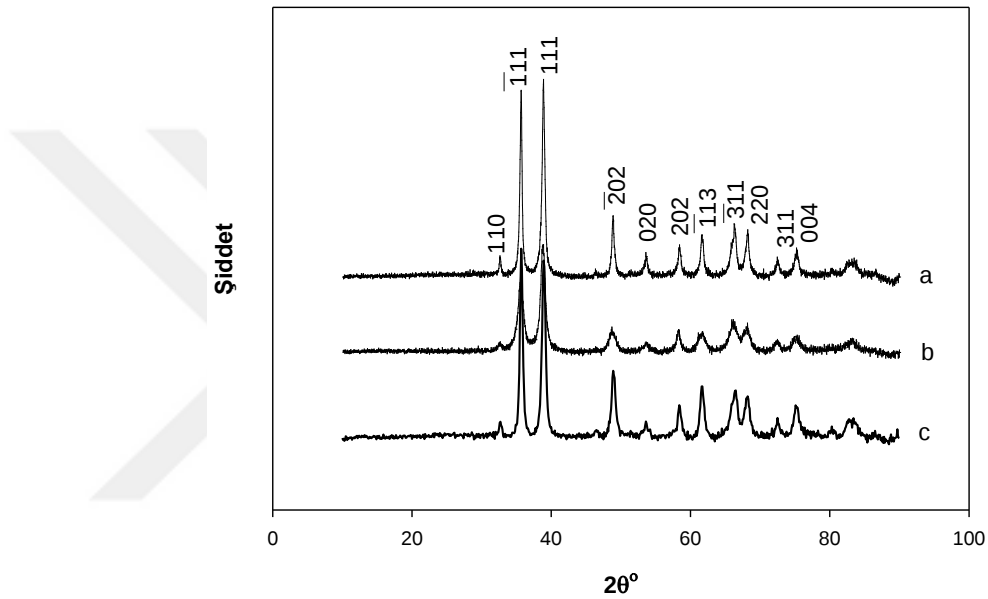


Şekil 4.3. CuCl_2 ile sentezlenen örnekler için XRD sonuçları a) KOH b) KOH 400°C c) NH_3+KOH d) NaOH ortamında

CuCl_2 KOH ortamında hazırlanan numunede kafes sabitleri $a = 2.949\text{\AA}$, $b = 10.59\text{\AA}$ ve $c = 5.256\text{\AA}$ olan saf ortorombik Cu(OH)_2 (JCPDS 13-0420) (Ba *et al.* 2016) oluştuğu gözlenmiş ve CuO elde etmek için numune 400°C 'de kalsine edilmiştir. Kalsinasyon sonrası (Şekil 4.3b) CuO oluşumu gözlenmiştir. Diğer iki ortam için CuO 'e ait keskin ve herhangi başka madde içermeyen pikler gözlenmiş ve bu durum numunelerde yüksek saflık ve kristallliği göstermiştir.

4.1.4. $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ kullanarak NH_3+KOH , KOH ve NaOH ortamında sentezlenen örneklerin XRD sonuçları

Şekil 4.4’de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ kullanılarak NH_3+KOH , KOH ve NaOH ortamında sentezlenen örneklere ait XRD sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.4. $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ile sentezlenen örnekler için XRD sonuçları a) NH_3+KOH b) KOH c) NaOH ortamında

Benzer şekilde $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ NH_3+KOH , KOH ve NaOH ortamlarında hazırlanan her üç numune için yüksek saflıkta CuO JCPDS (48-1548) (Ethiraj and Kang 2012) elde edildiği XRD sonuçlarından açıkça görülmüştür. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ya da Cu_2O gibi maddelerin pikleri ve herhangi bir safsızlık oluşmamıştır.

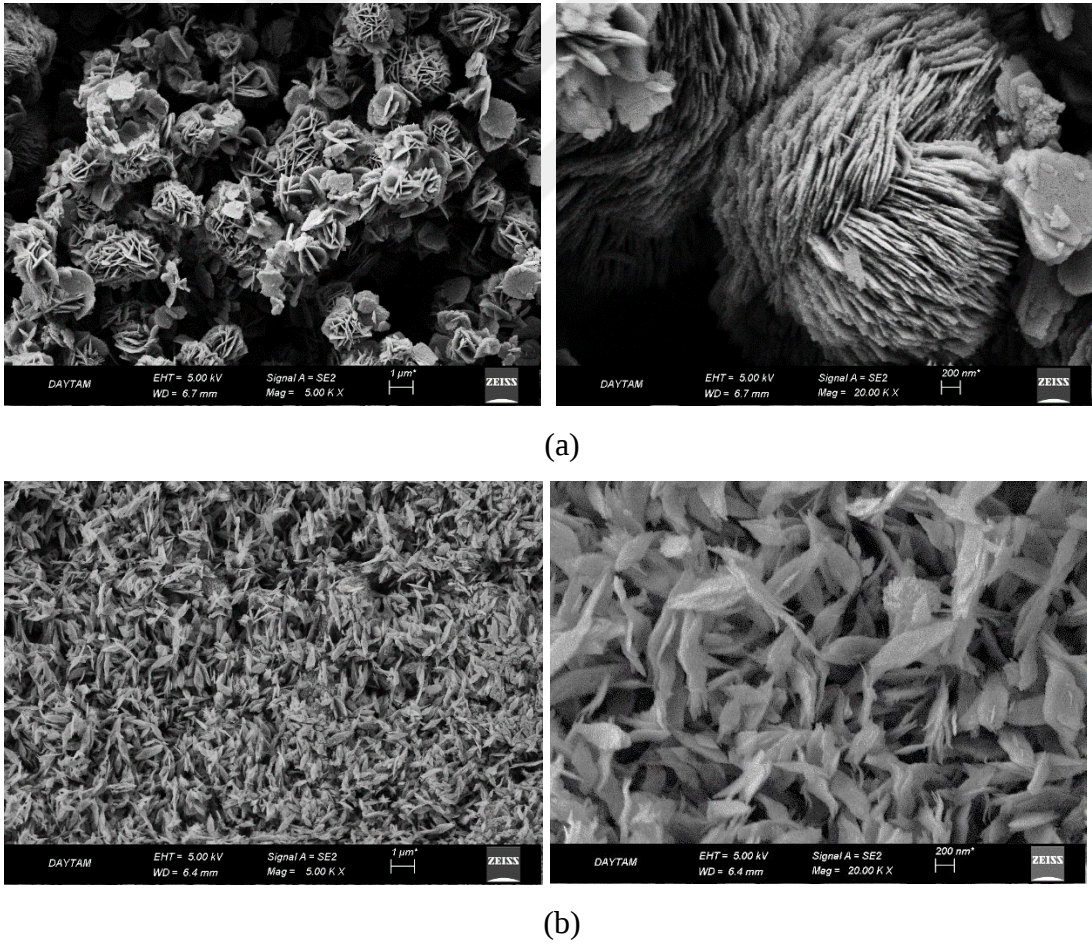
4.2. SEM Görüntüleri

Şekil 4.5-4.8’de elde edilen CuO ’lere ait SEM görüntüleri verilmiştir. Kullanılan 4 farklı tuz (CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuCl_2 ve $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) ve 3 farklı ortam (NH_3+KOH , KOH ve NaOH) ile hazırlanan tüm numuneler için farklı morfolojilerde malzemelerin

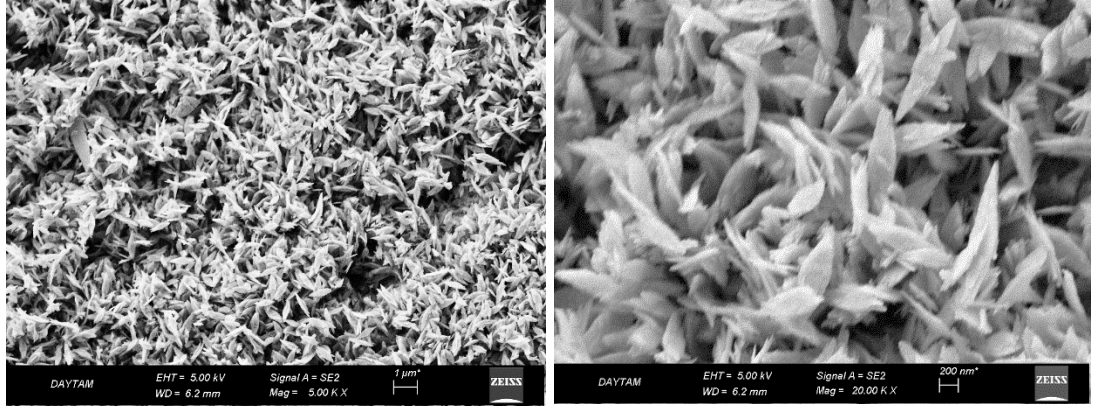
oluştugu görülmüştür. Bu durum yapılan deneylerde ortamın değiştirilmesinin yanı sıra kullanılan metal tuzunun değiştirilmesinin de morfolojik farklılığa katkı sağladığını göstermiştir. Her örnek için verilen 2 ayrı resim örneklerden düşük ve yüksek büyütmede alınan görüntüleridir.

4.2.1. CuSO_4 kullanarak NH_3+KOH , KOH ve NaOH ortamında sentezlenen örneklerin SEM görüntüleri

Şekil 4.5a-b-c’de CuSO_4 kullanarak NH_3+KOH , KOH ve NaOH ortamında sentezlenen örneklere ait SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.5. CuSO_4 ile sentezlenen örnekler için SEM görüntüleri a) NH_3+KOH b) KOH c) NaOH ortamında



(c)

Şekil 4.5. (devam)

CuSO₄ tuzu ile hazırlanan numunelerde NaOH ve KOH ortamında birbirlerine benzer şekilde nanoyaprak (Ibupoto *et al.* 2013) yapısının oluştuğu gözlenmiştir. KOH ortamına NH₃ ilavesiyle 200 nm’de alınan görüntüde nanoyün (Dubal *et al.* 2013b) benzeri 3D yapılar oluştuğu görülmüştür.

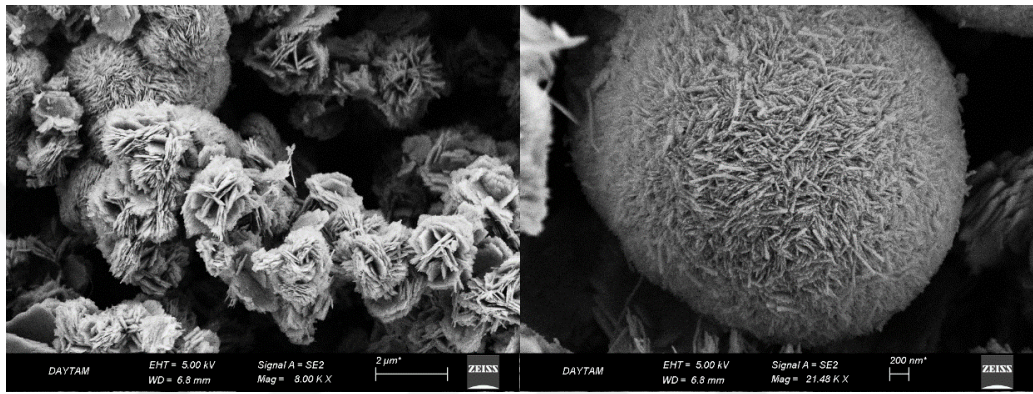
Güçlü bazlar olan KOH ve NaOH hızlı bir şekilde hidroksit anyonları sağlayabilirler. CuO oluşumunda yer alan ilgili kimyasal reaksiyonların aşağıdaki gibi olduğuna inanılmaktadır;



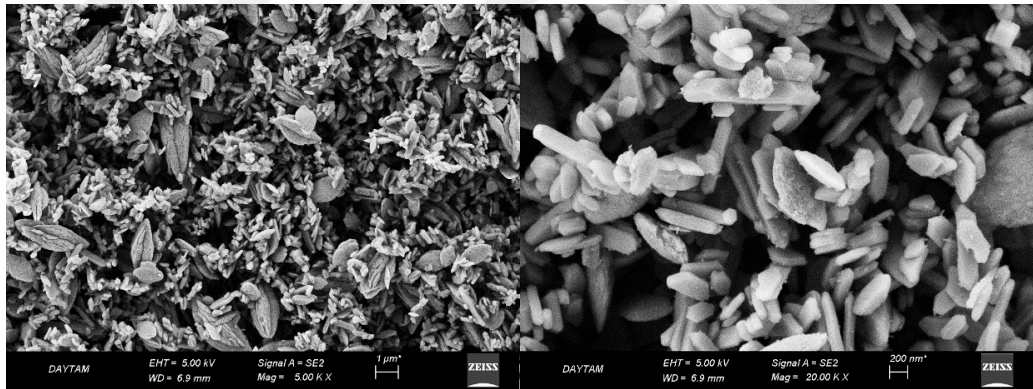
KOH/NaOH sulu çözeltide iyonize olduğu için bakır (II) iyonu ısı altında Cu(OH)₂ ve CuO’ dönüşen iki boyutlu kare düzlem [Cu(OH)₄]⁻² bakır kompleksi oluşturabilir. Bu nedenle iki boyutlu (2D) yaprak benzeri CuO yapıları bakır atomlarının farklı yüzey yoğunluklarına bağlı olarak CuO kristallerinin anizotropik büyüme hızlarından kaynaklanmaktadır (Jung *et al.* 2012).

4.2.2. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ kullanarak NH_3+KOH , KOH ve NaOH ortamında sentezlenen örneklerin SEM görüntüleri

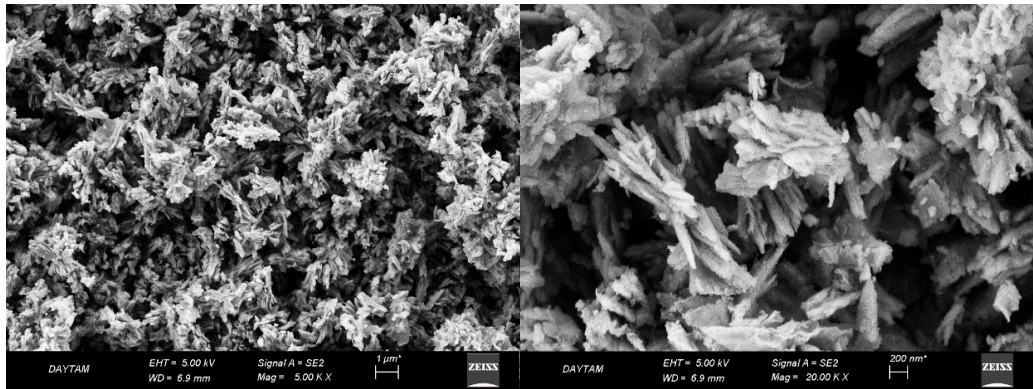
Şekil 4.6a-b-c'de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ kullanarak NH_3+KOH , KOH ve NaOH ortamında sentezlenen örneklere ait SEM görüntüleri verilmiştir.



(a)



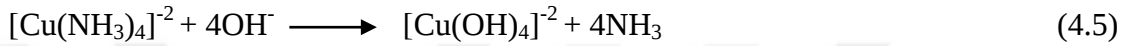
(b)



(c)

Şekil 4.6. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ile sentezlenen örnekler için SEM görüntüleri a) NH_3+KOH b) KOH c) NaOH ortamında

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ NH_3 +KOH ile hazırlanan numunede nanoçiçekler oluşmuş ve bu yapılar arasında kirpi benzeri (Li *et al.* 2010) 3D küreler gözlenmiştir. NH_3 ile hazırlanan çözeltide $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{-2}$ ve $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{-2}$ gibi iki tip bakır iyon kompleksi formu mümkündür. NH_3 mevcudiyetinde CuO oluşumunda meydana gelen kimyasal reaksiyonların

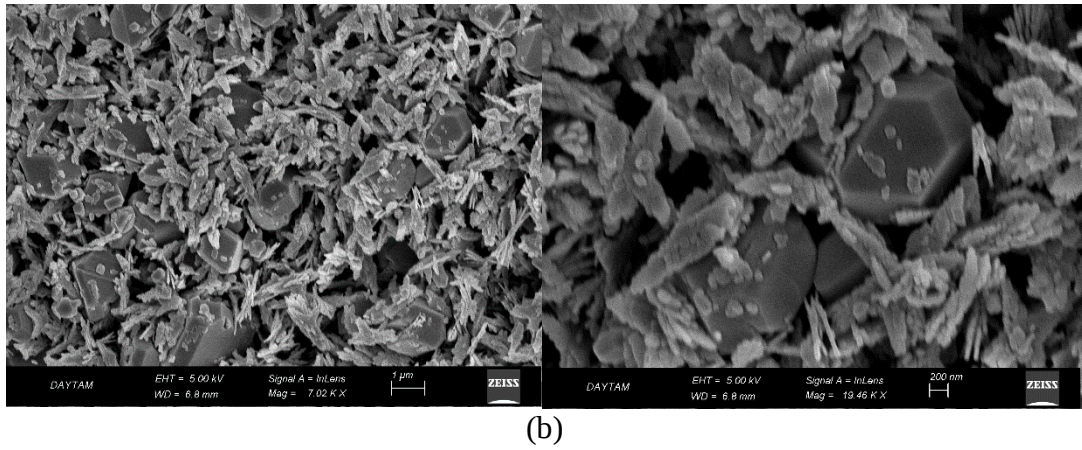
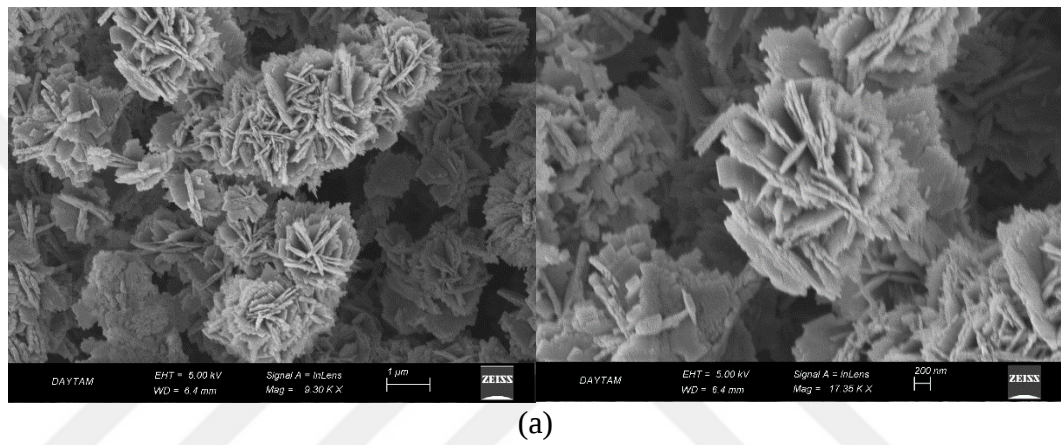


şeklinde olduğuna inanılmaktadır. NH_3 moleküllerinin mevcudiyetinde öncü maddenin yüksek konsantrasyonundan dolayı bakır kompleksi $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{-2}$ oluşmaktadır. Cu iyon komplekslerinin kararlılık sabitlerinin karşılaştırılmasında, çözeltide kompleks oluşumu için denge sabitlerine göre $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{-2}$ 'nin $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{-2}$ 'den daha az kararlı olduğu görülmektedir. Cu iyon komplekslerinin kararlılık sabiti 25°C 'da 12.4 ± 0.3 'dür. Oysa $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{-2}$ kompleksinin değeri 20°C 'da 15.5 ± 0.1 'dir. Bu yüzden kararsız $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{-2}$ kompleksleri normal şartlar altında 3 boyutlu küreler formunda toplanırlar (Jung *et al.* 2012). Oluşan bu 3D kirpi benzeri yapıların bu durumdan kaynaklandığı söylenebilir.

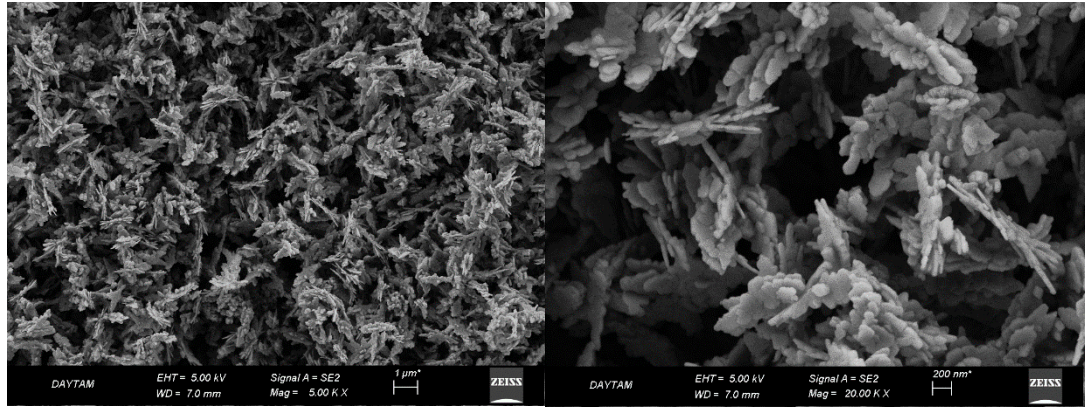
KOH/NaOH ile hazırlanan numuneler için yapılan açıklamaya paralel olarak KOH ile hazırlanan numunede yaprak yapısı NaOH ile hazırlanan numunede ise dendrit (Li *et al.* 2004) benzeri yapıların oluştuğu gözlenmiştir

4.2.3. CuCl_2 kullanarak NH_3+KOH , KOH ve NaOH ortamında sentezlenen örneklerin SEM görüntüleri

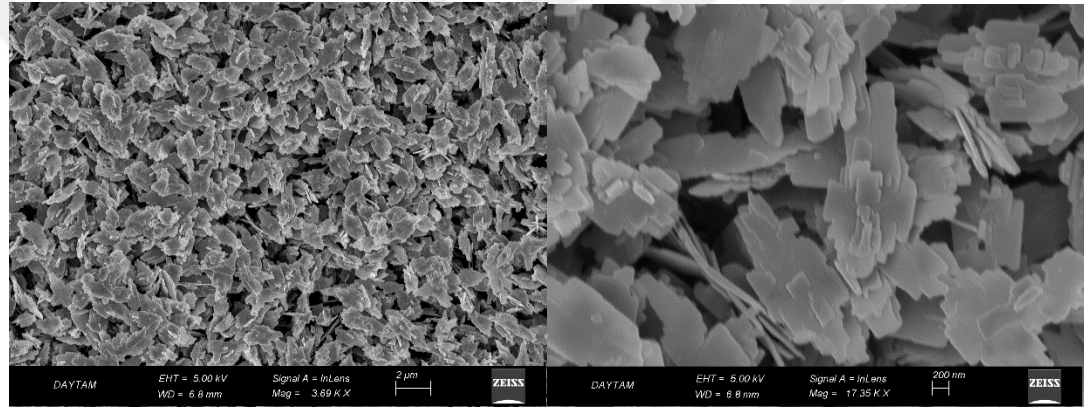
Şekil 4.7a-b-c-d'de CuCl_2 kullanarak NH_3+KOH , KOH ve NaOH ortamında sentezlenen ve KOH ortamı için 400°C 'de kalsine edilen örneklerle ait SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.7. CuCl_2 ile sentezlenen örnekler için SEM görüntüleri a) NH_3+KOH b) KOH c) KOH 400°C d) NaOH ortamında



(c)



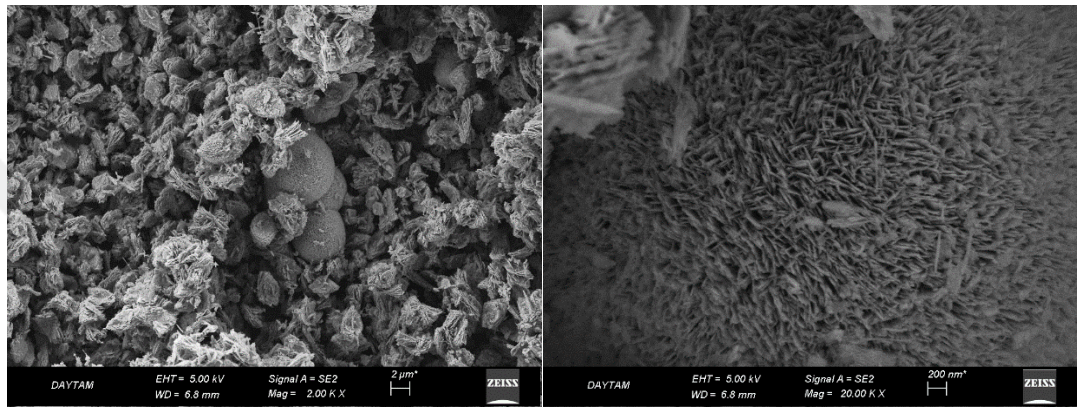
(d)

Şekil 4.7. (devam)

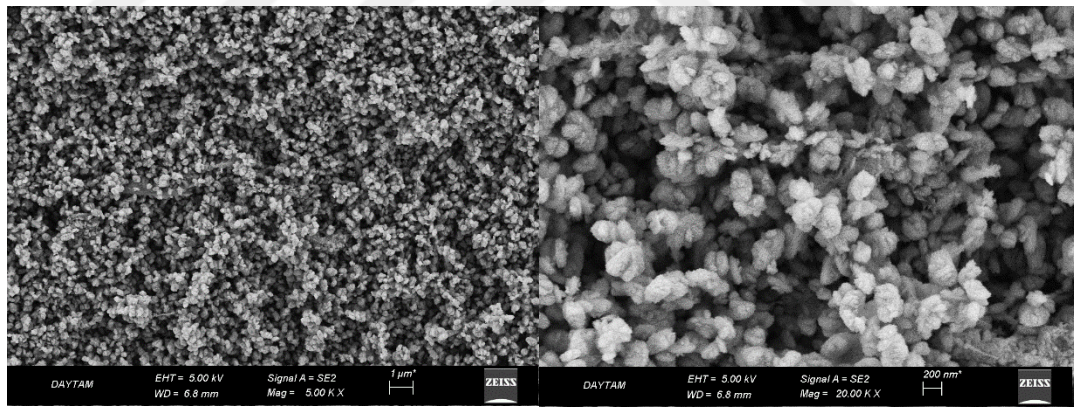
Benzer şekilde $\text{CuCl}_2 \cdot \text{NH}_3 + \text{KOH}$ ortamında hazırlanan numunede nanoçiçek (Shinde *et al.* 2015) yapısı gözlenmiştir. 400°C 'de kalsine edilmeden önce KOH ortamında hazırlanan numunenin SEM görüntüsü XRD sonucuna da paralel olarak iki farklı yapının varlığını göstermiştir. Yaprak benzeri yapıların içinde yer alan beşgen şekilli yapılar $\text{Cu}(\text{OH})_2$ yapıları olarak düşünülmüştür. Çünkü 400°C 'de yapılan kalsinasyon sonrası alınan görüntüde bu yapıların kaybolduğu ve yalnızca yaprak/dentrit yapılarının kaldığı görülmüştür. Bu yapı CuO 'e atfedilebilir. NaOH ile hazırlanan numunede de ise plaka benzeri (Moura *et al.* 2010) 2D yapılar oluşmuştur.

4.2.4. $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ kullanarak NH_3+KOH , KOH ve NaOH ortamında sentezlenen örneklerin SEM görüntüleri

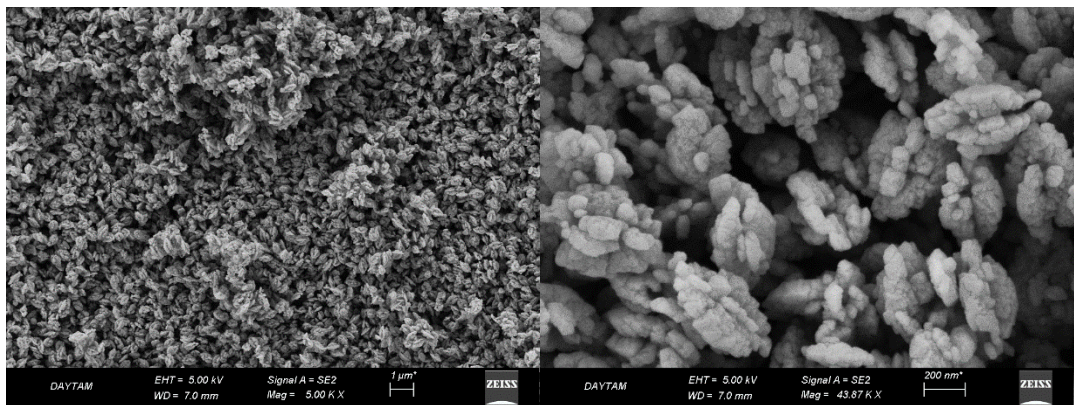
Şekil 4.8a-b-c’de ise $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ kullanarak NH_3+KOH , KOH ve NaOH ortamında sentezlenen örneklerle ait SEM görüntüleri verilmiştir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.8. $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ile sentezlenen örnekler için a) NH_3+KOH b) KOH c) NaOH

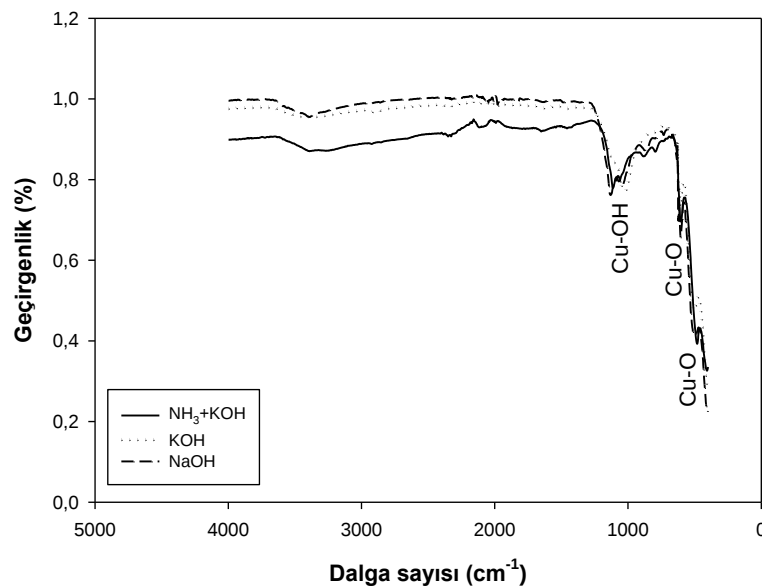
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-NH}_3\text{+KOH}$ ile hazırlanan numune için diğerlerine göre biraz daha aglomera halde çiçek benzeri yapılar meydana gelirken bu yapılar arasında yine kirpi benzeri 3D küreler gözlenmiştir.

KOH ortamında küresel yapıda nanopartiküllerin (Karvan *et al.* 2009) NaOH ortamında ise kudret narı benzeri (Zou *et al.* 2012) bir yapının oluştuğu görülmüştür.

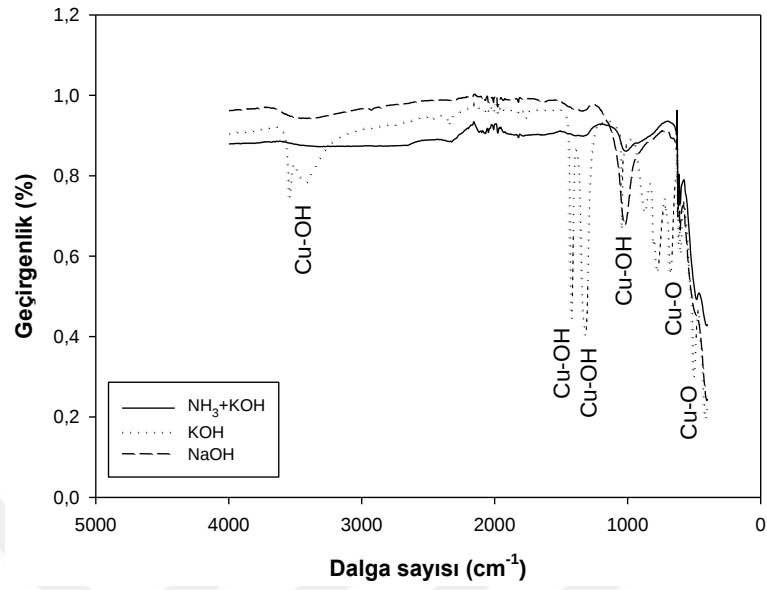
Genel olarak hazırlanan numunelerin homojen bir dağılım gösterdiği dikkat çekici bir durum olmuştur. Bu durum hidrotermal yöntemle homojen yapıların oluşturulabileceğinin bir kanıtı olmuştur.

4.3. FTIR Sonuçları

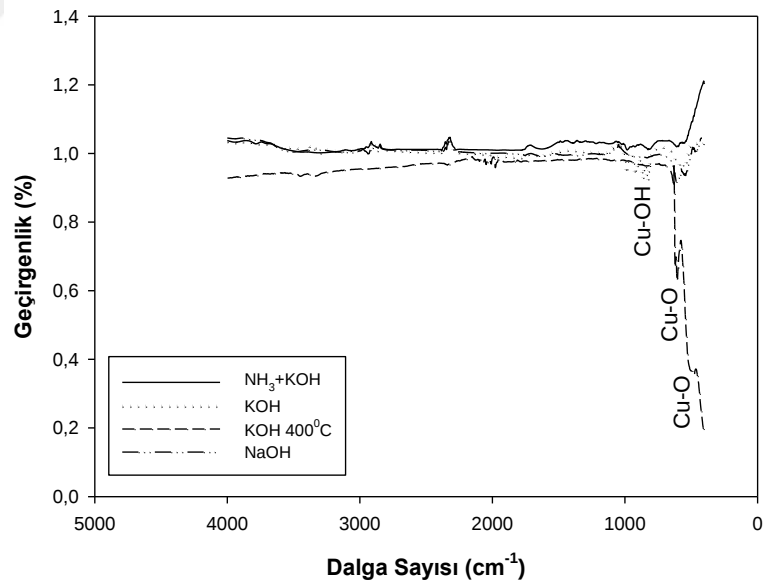
Şekil 4.9-12’de hazırlanan örnekler için FTIR sonucu verilmiştir. Genel olarak tüm tuzlarda KOH ile hazırlanan numunelerde Cu-OH bağının varlığı gözlenmiştir. Ancak XRD sonuçlarına göre sadece $\text{CuCl}_2\text{-KOH}$ ile hazırlanan numunede $\text{Cu}(\text{OH})_2$ piklerine rastlanmıştır. Numunenin 400°C ’de kalsinasyonunun ardından alınan FTIR spektrumunda ise Cu-OH’a ait piklerin kaybolduğu görülmüştür.



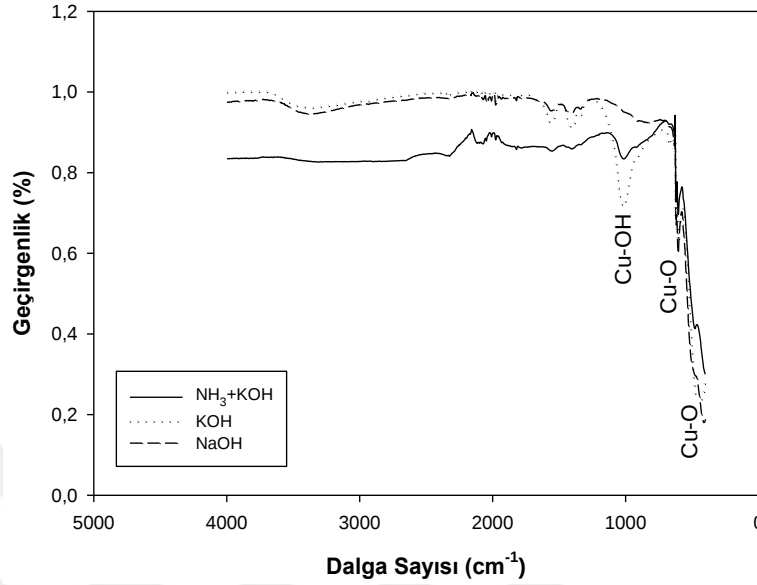
Şekil 4.9. CuSO_4 ile sentezlenen örnekler için FTIR sonuçları



Şekil 4.10. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ile sentezlenen örnekler için FTIR sonuçları



Şekil 4.11. CuCl_2 ile sentezlenen örnekler için FTIR sonuçları



Şekil 4.12. $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ile sentezlenen örnekler için FTIR sonuçları

Yukarda verilen FTIR spektrumları için literatür doğrultusunda şu şekilde yorumlar yapılabilir;

CuO 'a ait karakteristik pikler 984 cm^{-1} 'den 426 cm^{-1} 'e kadardır. 606 ve 525 cm^{-1} civarında bulunan pikler $[-202]$ yönündeki Cu-O gerilme pikine 432 cm^{-1} 'deki pik ise $[202]$ yönü boyunca monoklinik CuO 'deki Cu-O gerilme pikine bağlı olarak gözlenmektedir (Kannaki *et al.* 2012; Dar *et al.* 2008).

Spektrumdaki $437,14 \text{ cm}^{-1}$ Cu-O simetrik gerilme, $522,08 \text{ cm}^{-1}$ Cu-O asimetrik gerilme ve $600,78 \text{ cm}^{-1}$ Cu-O sallanma (wagging) pikleri numunelerdeki metal oksit grubunun varlığını göstermektedir. 3434 cm^{-1} 'deki titreşim piki numunedeki hidroksit grubunun varlığına işaret etmektedir. Bunun nedeni reaksiyon yan ürünlerinden biri olan suyun CuO nanoparçacıklarının yüzeyine tutunmasıdır. Su ısıtma ile uzaklaştırılabilir. Metal-oksijen bağı 1383 cm^{-1} (düzlemdeki M-O salınımı) ve 1634 cm^{-1} 'de (düzlem dışındaki M-O salınımı) bakır sülfattan CuO oluşumunu gösterir (Arun *et al.* 2015).

602 and 501 cm^{-1} 'deki karakteristik pikler [-202] yönündeki Cu-O gerilmesinden kaynaklanmaktadır. 1109 cm^{-1} civarındaki absorpsiyon piki bakır atomları ile birleşmiş -OH bükülme titreşimine atfedilebilir. Bu kuvvetli absorpsiyon piklerine ek olarak 1603 ve 3384 cm^{-1} 'deki sırasıyla zayıf ve geniş pikler su moleküllerinin varlığını işaret eden absorpsiyon bantlarıdır (Dubal *et al.* 2013b).

1560 ve 3470 cm^{-1} 'deki iki güçlü absorpsiyon piki adsorbe suyun sırasıyla gerilme ve bükülme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 495 cm^{-1} ve 520 cm^{-1} 'deki bantlar Cu-O gerilme titreşimlerine atfedilir. Genel olarak 400-1000 cm^{-1} aralığındaki absorpsiyon bantları nanometre ve mikrometre boyutundaki karakteristik emilim bantları olarak düşünülmektedir (Cheng *et al.* 2008).

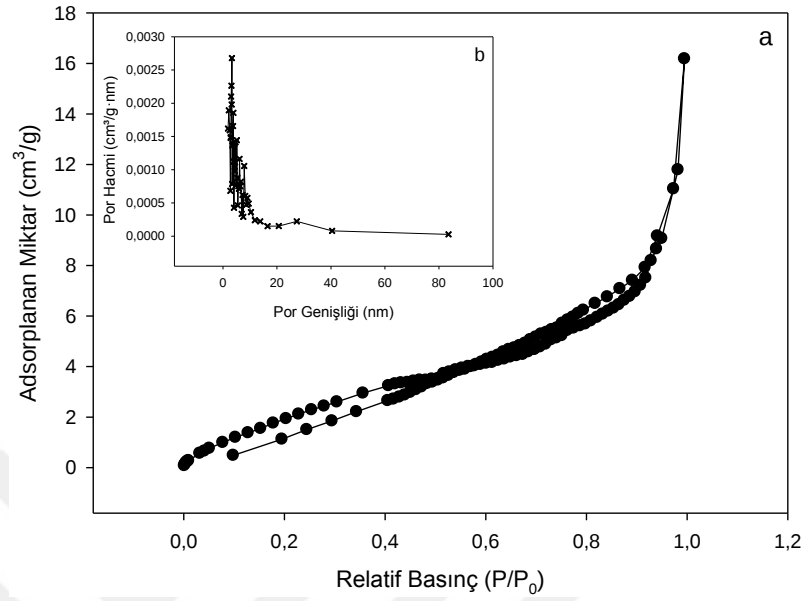
Alınan FTIR spektrumları CuO'lerden sürfaktanın uzaklaştırıldığını doğrulamıştır.

4.4. BET Sonuçları

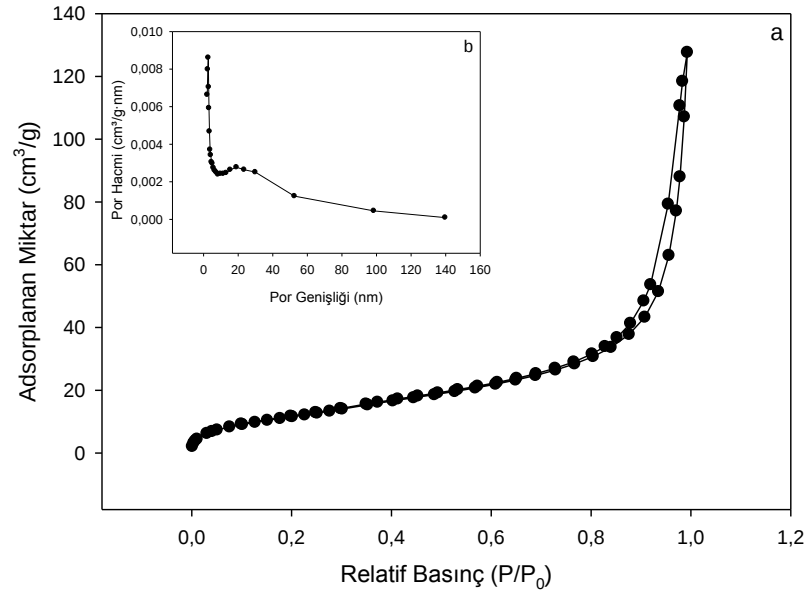
Elde edilen CuO'lerin spesifik yüzey alanları, por hacimleri adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ile analiz edilmiştir. Şekil 4.13-24'de tüm malzemelere ait BET izotermi ve BJH (Barrett-Joyner-Halenda) por dağılımları (grafikler içinde ekli grafiklerde), Çizelge 4.1'de ise sentezlenen malzemelerin yapısal özellikleri verilmiştir.

4.4.1. CuSO_4 kullanarak NH_3+KOH , KOH ve NaOH ortamında sentezlenen örneklerin BET sonuçları

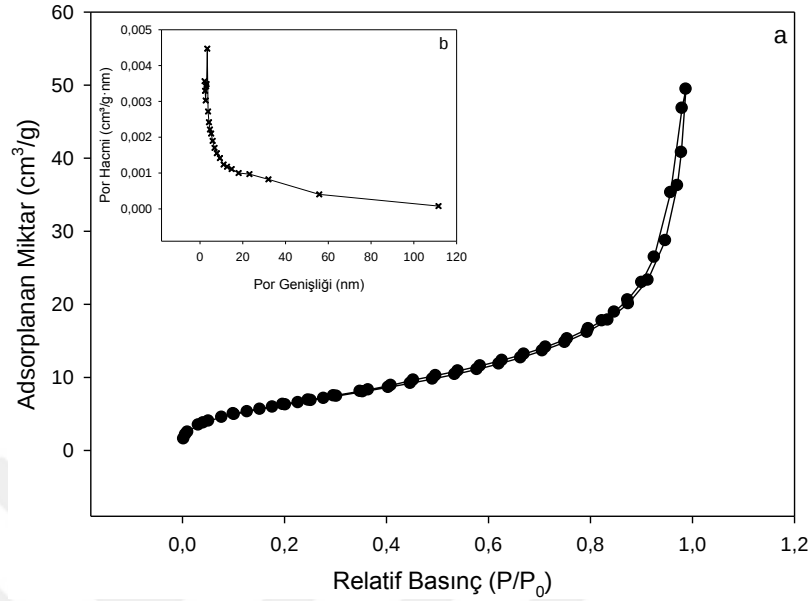
Şekil 4.13-14-15'de CuSO_4 kullanarak NH_3+KOH , KOH ve NaOH ortamında sentezlenen örneklere ait BET sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.13. $\text{CuSO}_4\text{-NH}_3\text{+KOH}$ ortamında sentezlenen örnek için a) BET izotermi b) BJH por hacmi dağılımı



Şekil 4.14. $\text{CuSO}_4\text{-KOH}$ ortamında sentezlenen örnek için a) BET izotermi b) BJH por hacmi dağılımı



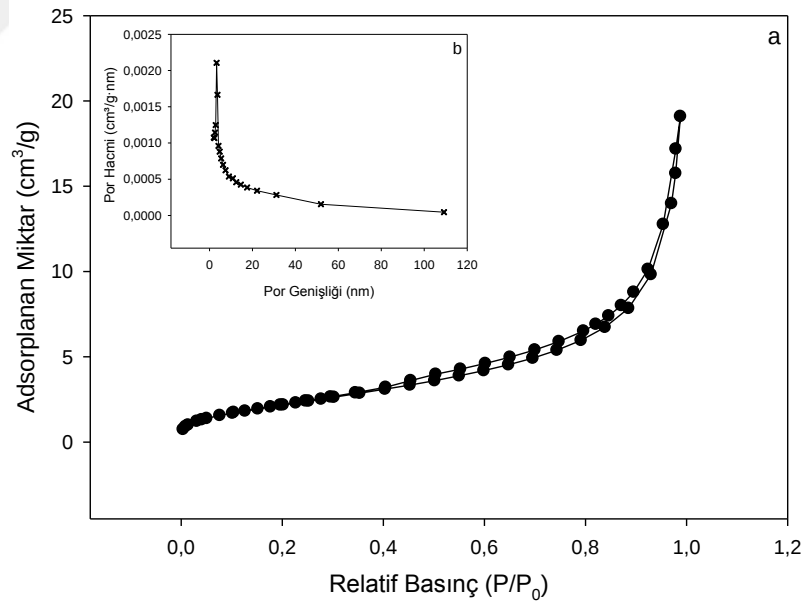
Şekil 4.15. CuSO₄-NaOH ortamında sentezlenen örnek için a) BET izotermi b) BJH por hacmi dağılımı

CuSO₄ ile hazırlanan numunelerde geniş bir histerezis döngü görülmemiştir. KOH ve NaOH ile hazırlanan numunelerde 0,9-1 P/P₀ gibi yüksek relatif basınç aralığında dar bir histerezis çevrim NH₃+KOH ile hazırlanan numunede ise 0,4-0,8P/P₀ aralığında bir histerezis çevrim oluşmuştur. Bu durum ölçümler için gönderilen N₂ gazının gönderilen porlardan zorlanmadan çıktığı yani malzeme porlarının gönderilen gaz iyonlarından daha geniş bir çapa sahip olduğu anlamına gelmektedir. Bu şekildeki izotermeler genellikle mikropartiküllerde gözlenmektedir. Genel anlamda bu üç numunenin Tip IV izoterm davranışı sergilediği söylenebilir. Tip IV izoterminde mezopor katılar üzerindeki adsorpsiyon, kapiler (kılcal) yoğunlaşma (sıvıların yüzeydeki mikroskopik çatlaklarda ve gözeneklerde yoğunlaşması) tarafından takip edilen çok katmanlı adsorpsiyon yoluyla ilerlemektedir. Tip IV izoterminin karakteristik özellikleri, mezoporlarda gerçekleşen kapiler yoğunlaşma ve yüksek P/P₀ aralığında sınırlayıcı alım (uptake) ile ilişkili olan histerezis bir döngüdür. Tip IV izoterminin başlangıç kısmı tek tabaka/çok tabaka adsorpsiyona atfedilir. Çünkü gözeneksiz formdaki adsorban (yüzeye tutunan) benzer yüzey alanı üzerinde adsorplanan ile elde edilen Tip II izoterminde karşılık gelen kısmı ile aynı yolu takip eder (Zhang 2016).

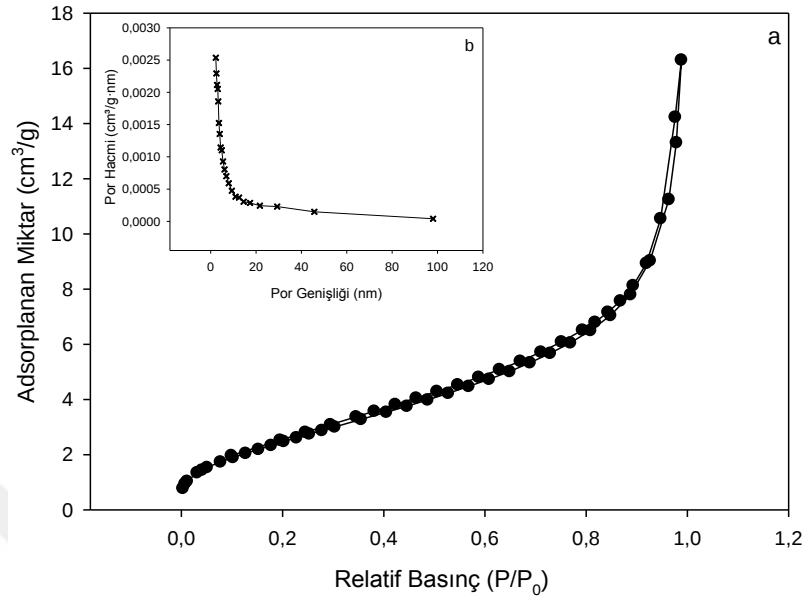
Ayrıca alınan por dağılım grafiklerine göre elde edilen CuO yapılar 2-50 nm arasında gözlenen mezopor dağılımı (por dağılımı sınıflandırması; mikroporlar: <2 nm, mezoporlar: 2-50 nm, makroporlar: >50 nm şeklindedir) göstermiştir. Çizelge 4.1’de verilen sonuçlara göre BET yüzey alanları NH₃+KOH ortamı için; 10,16 KOH ortamı için; 44,93 ve NaOH ortamı için; 23,96 m²/g olarak elde edilmiştir. En küçük ortalama por çapına sahip numune ise NH₃+KOH ortamında hazırlanan numune olmuştur.

4.4.2. Cu(NO₃)₂ kullanarak NH₃+KOH, KOH ve NaOH ortamında sentezlenen örneklerin BET sonuçları

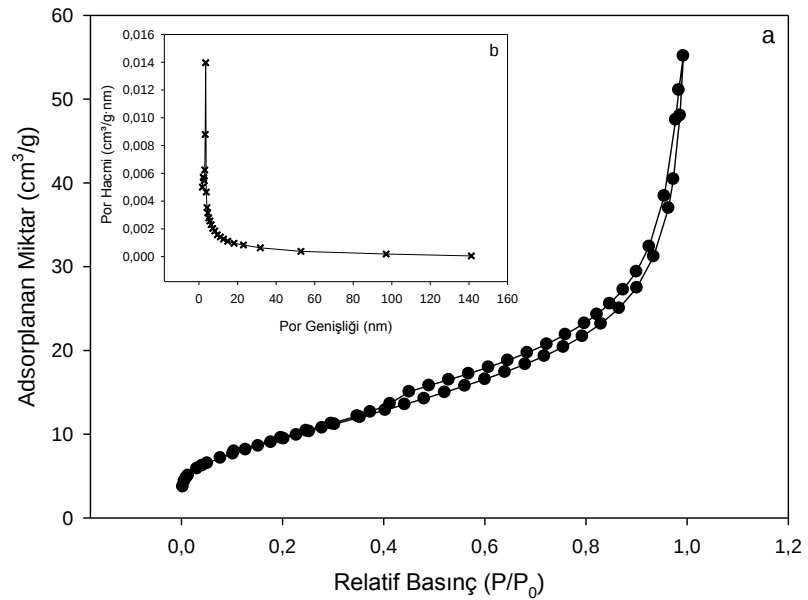
Şekil 4.16-17-18’de Cu(NO₃)₂ kullanarak NH₃+KOH, KOH ve NaOH ortamında sentezlenen örneklere ait BET sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.16. Cu(NO₃)₂-NH₃+KOH ortamında sentezlenen örnek için a) BET izotermi b) BJH desorpsiyon por hacmi dağılımı



Şekil 4.17. Cu(NO₃)₂-KOH ortamında sentezlenen örnek için a) BET izotermi b) BJH desorpsiyon por hacmi dağılımı



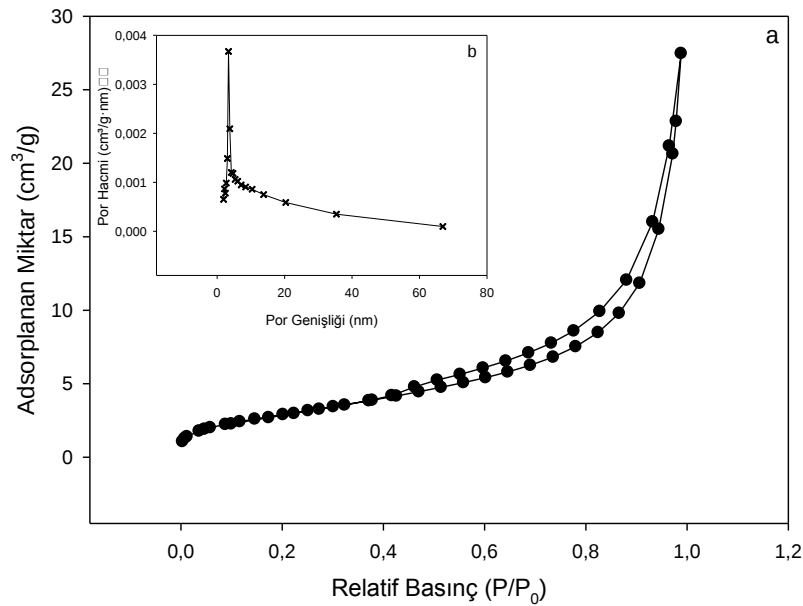
Şekil 4.18. Cu(NO₃)₂-NaOH ortamında sentezlenen örnek için a) BET izotermi b) BJH desorpsiyon por hacmi dağılımı

Cu(NO₃)₂ NH₃+KOH ve NaOH ile hazırlanan numunelerde Tip IV izotermi gözlenirken, KOH ile hazırlanan numune Tip II profiline uymaktadır. Tersinir Tip II

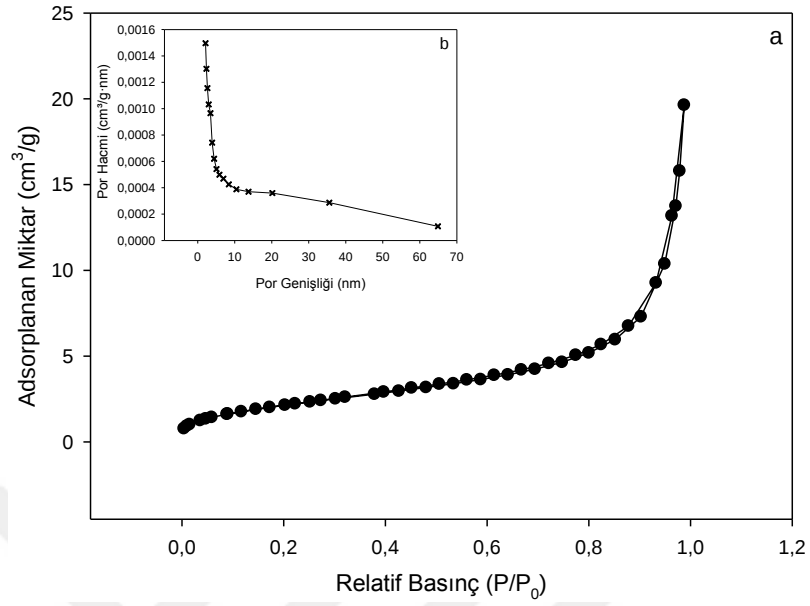
izotermi gözeneksiz ya da makro gözenekli bir adsorbent ile elde edilen izotermin normal formudur ve sınırlanmamış tek katman/çok katmanlı adsorpsiyonu temsil etmektedir. İzotermin hemen hemen doğrusal olan orta bölümünün başlangıcı olan nokta genellikle tek tabaka alanın tamamlandığı ve çok tabaka adsorpsiyonun başlamak üzere olduğu aşamayı belirtmek için alınır. Tip II kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izoterimidir (Zhang 2016). Ayrıca Tip II izotermi porlara gönderilen N_2 gazının porların dışına zorlanmadan çıkabildiğini ve bu yüzden adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrilerinin çakışık olduğunu göstermektedir. Bu sebepten bu izotermde histerezis döngü oluşmamaktadır. Çizelge 4.1'e göre en yüksek yüzey alanı NaOH ile hazırlanan numuneden elde edilmiştir.

4.4.3. $CuCl_2$ kullanarak NH_3+KOH , KOH ve $NaOH$ ortamında sentezlenen örneklerin BET sonuçları

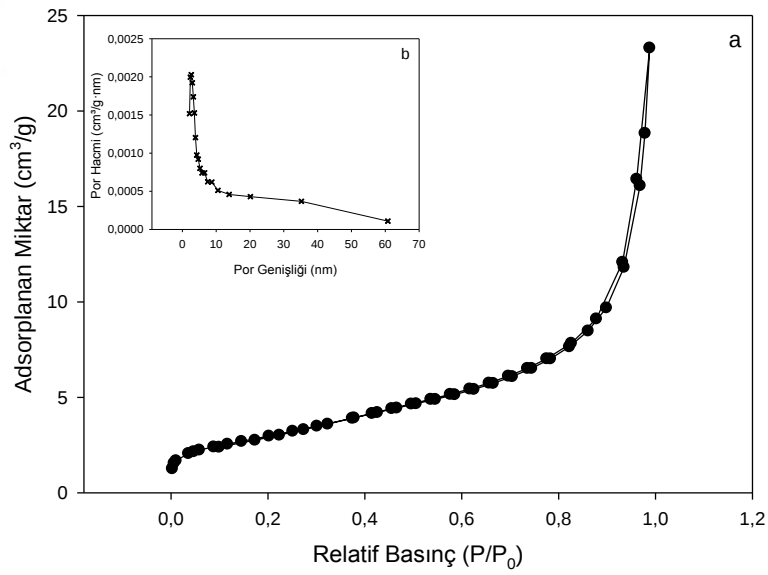
Şekil 4.19-20-21'de $CuSO_4$ kullanarak NH_3+KOH , KOH ve $NaOH$ ortamında sentezlenen örneklere ait BET sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.19. $CuCl_2-NH_3+KOH$ ortamında sentezlenen örnek için a) BET izotermi b) BJH desorpsiyon por hacmi dağılımı



Şekil 4.20. CuCl₂-KOH 400°C ortamında sentezlenen örnek için a) BET izotermi b) BJH desorpsiyon por hacmi dağılımı

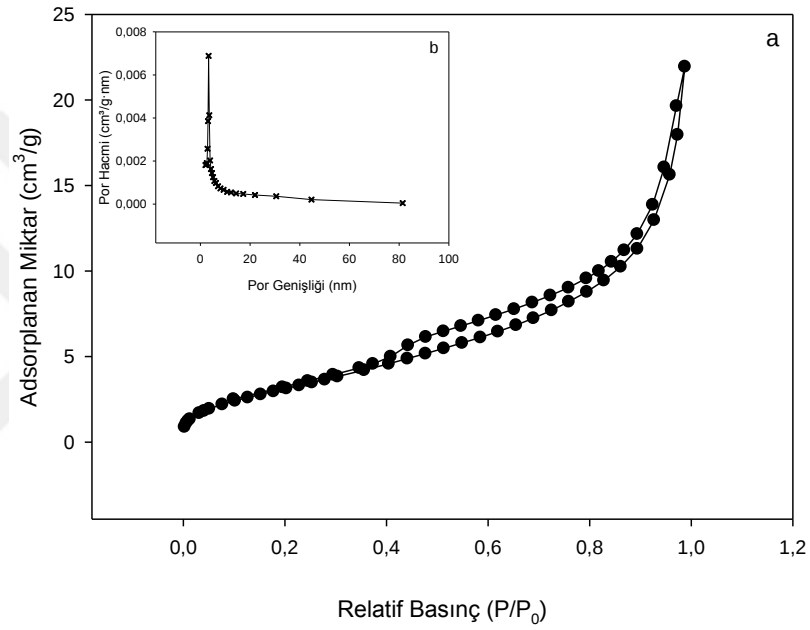


Şekil 4.21. CuCl₂-NaOH ortamında sentezlenen örnek için a) BET izotermi b) BJH desorpsiyon por hacmi dağılımı

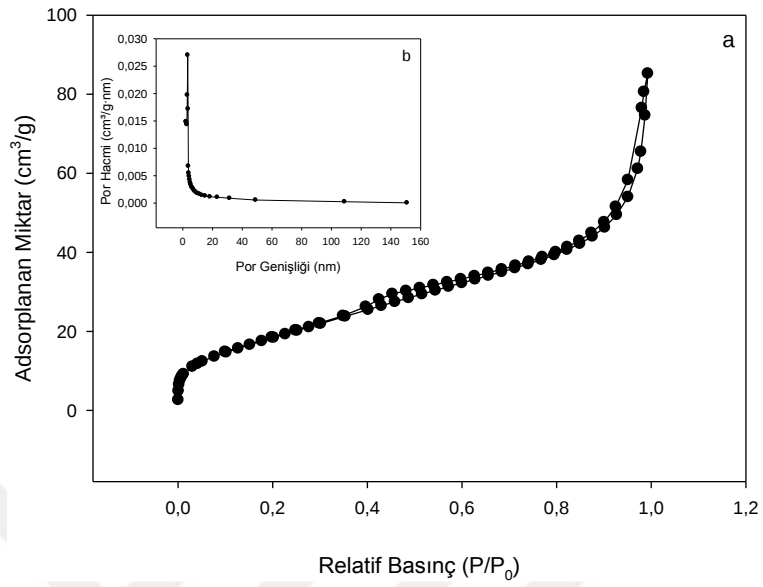
CuCl₂ hazırlanan numunelerde NH₃+KOH ortamında Tip IV, KOH 400°C ve NaOH ile hazırlanan numunelerde Tip II izotermi gözlenmiştir. Genel olarak en düşük yüzey alanlarının elde edildiği CuO'ler CuCl₂ tuzu ile hazırlananlar olmuştur.

4.4.4. $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ kullanarak NH_3+KOH , KOH ve NaOH ortamında sentezlenen örneklerin BET sonuçları

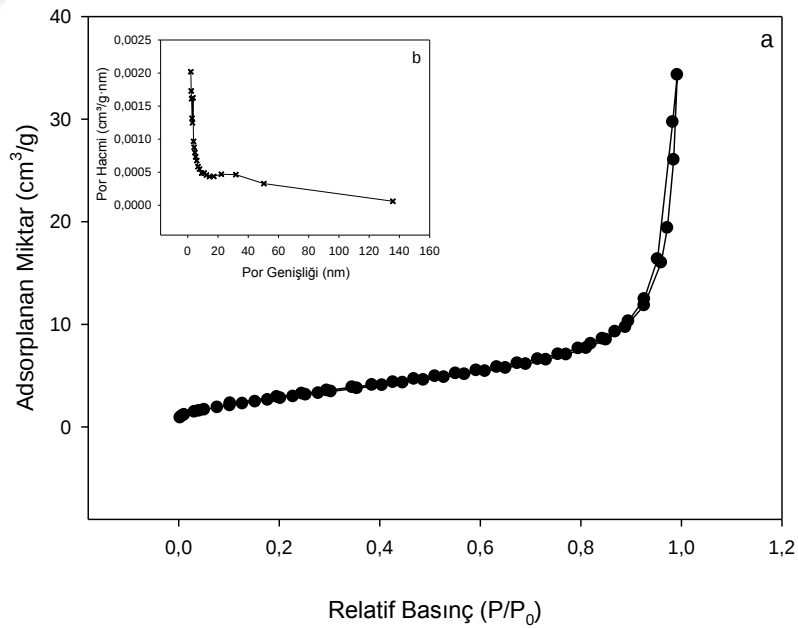
Şekil 4.22-23-24'de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ kullanarak NH_3+KOH , KOH ve NaOH ortamında sentezlenen örneklerle ait BET sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.22. $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-NH}_3+\text{KOH}$ ortamında sentezlenen örnek için a) BET izotermi b) BJH desorpsiyon por hacmi dağılımı



Şekil 4.23. Cu(CH₃COO)₂-KOH ortamında sentezlenen örnek için a) BET izotermi b) BJH desorpsiyon por hacmi dağılımı



Şekil 4.24. Cu(CH₃COO)₂-NaOH ortamında sentezlenen örnek için a) BET izotermi b) BJH desorpsiyon por hacmi dağılımı

Son olarak Cu(CH₃COO)₂ ile hazırlanan numuneler için ise NH₃+KOH ve KOH ortamında Tip IV, NaOH ortamında Tip II izotermi görülmüştür. Hazırlanan tüm

malzemeler içinde en yüksek yüzey alanına sahip numunene $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-KOH}$ olmuştur.

Çizelge 4.1. Sentezlenen malzemelerin yapısal özellikleri

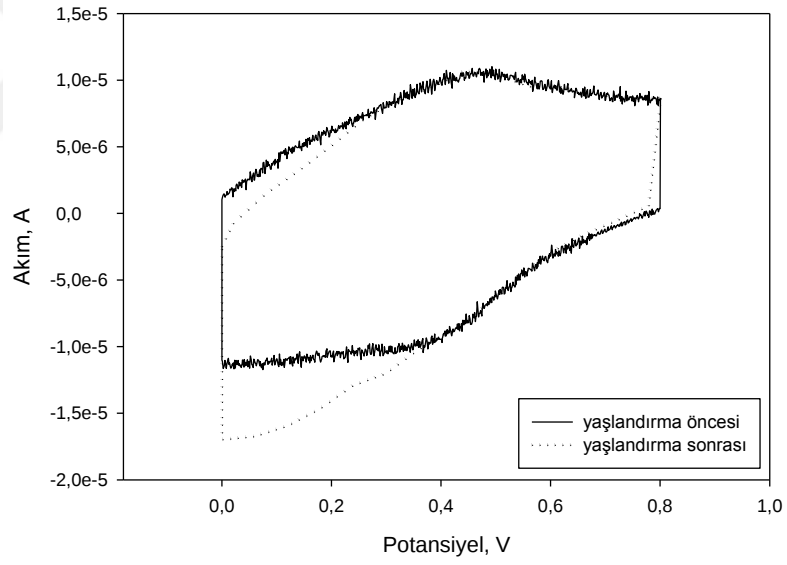
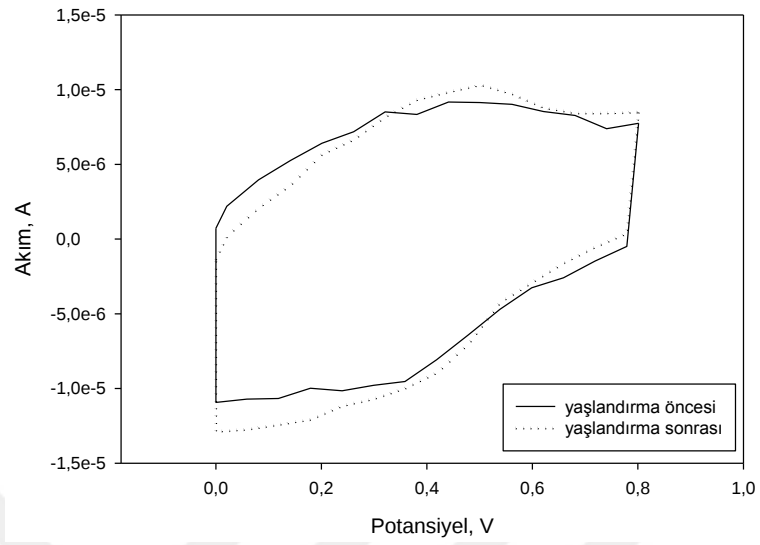
Kullanılan Bakır Tuzu	Ortam	BET Yüzey alanı (m^2/g)	Ortalama por çapı (nm)	BJH por hacmi (cm^3/g)
CuSO_4	NH_3+KOH	10,16	5,6503	0,024496
CuSO_4	KOH	44,93	10,1367	0,198036
CuSO_4	NaOH	23,96	8,4011	0,075910
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	NH_3+KOH	8,51	8,8602	0,029242
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	KOH	9,79	6,7905	0,025645
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	NaOH	35,45	6,4500	0,086541
CuCl_2	NH_3+KOH	11,02	10,1232	0,042541
CuCl_2	KOH 400°C	8,19	8,0038	0,030525
CuCl_2	NaOH	10,89	12,7078	0,036322
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	NH_3+KOH	12,38	8,2061	0,034314
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	KOH	70,20	5,0825	0,126807
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	NaOH	11,38	8,4509	0,052342

4.5. CV Sonuçları

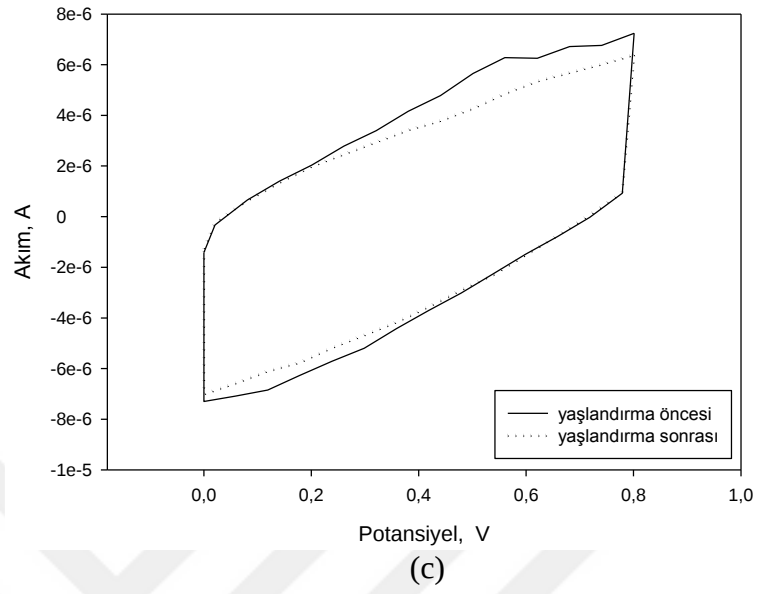
12 farklı CuO yapısının süperkapasitör elektrot malzemesi olarak davranışları CV yöntemi ile deney şartları değiştirilerek incelenmiştir.

4.5.1. CuO yapılarının yaşlandırma öncesi ve sonrası CV sonuçları

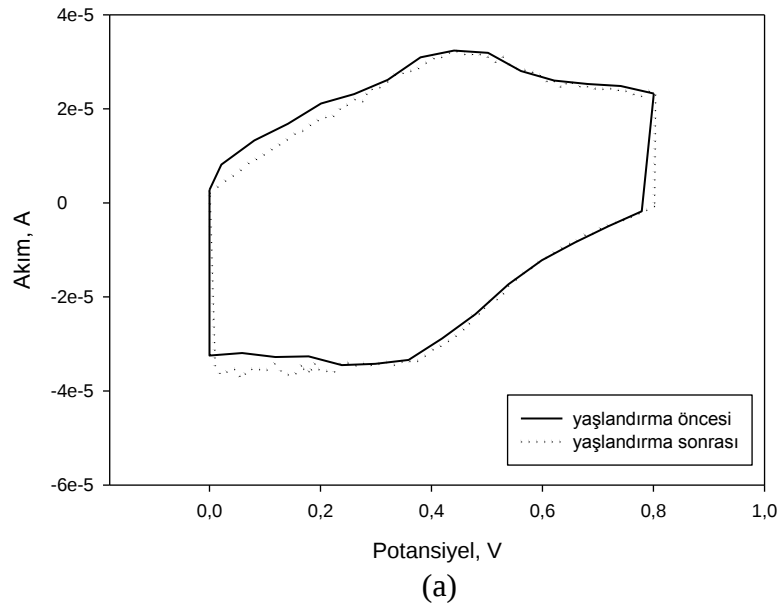
Çalışmanın bu aşamasında 50mV/s sabit tarama hızında ve 0 – 0,8V aralığında 1000 çevrimlik yaşlandırma öncesi ve sonrası için CV eğrileri elde edilmiştir (Şekil 4.25-4.28). Alınan bu CV ölçümlerine göre spesifik kapasitans hesaplamaları yapılmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2’de özetlenmiştir.



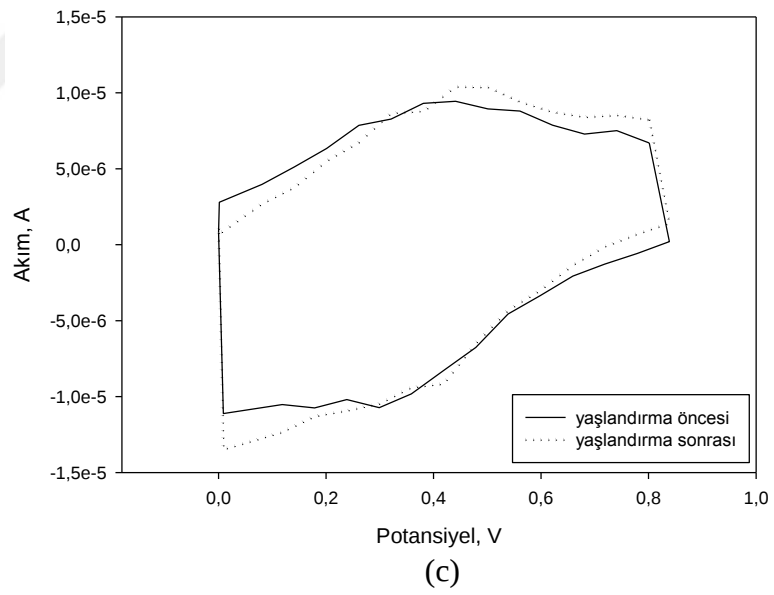
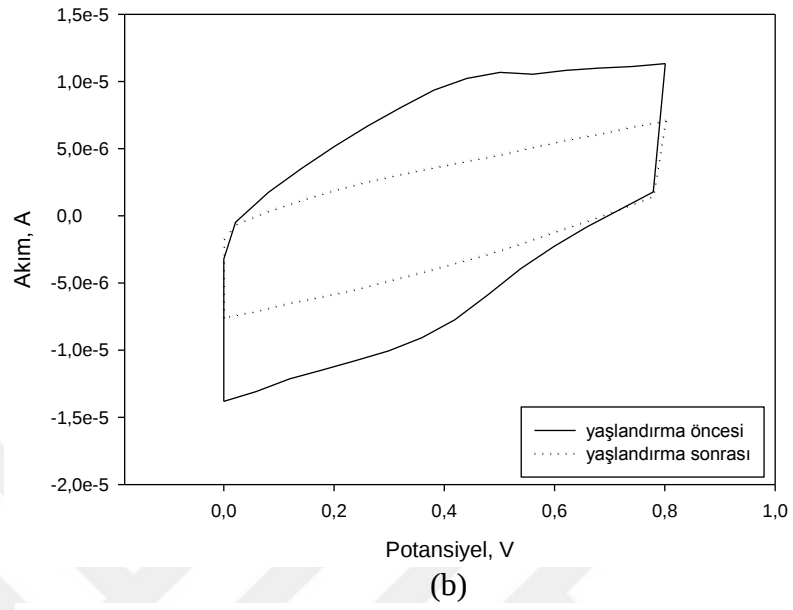
Şekil 4.25. CuSO_4 a) NH_3+KOH b) KOH c) NaOH ortamında sentezlenen CuO 'ler için CV sonuçları



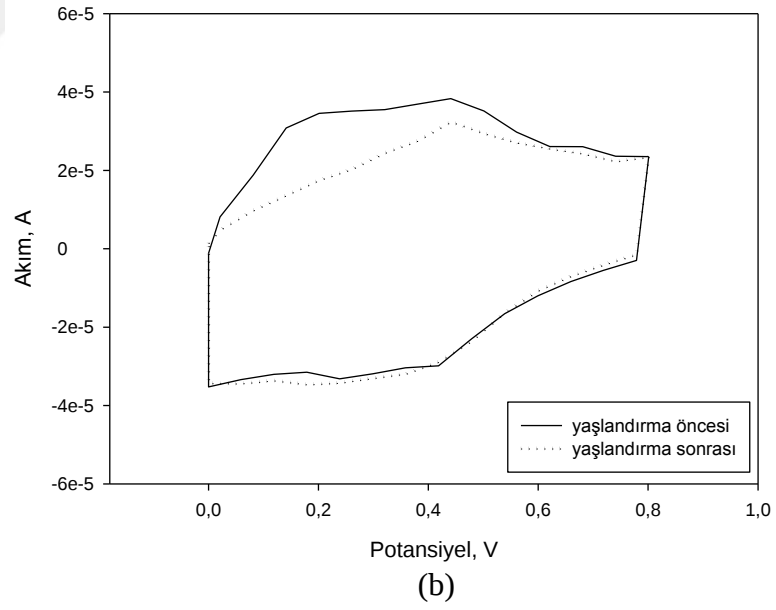
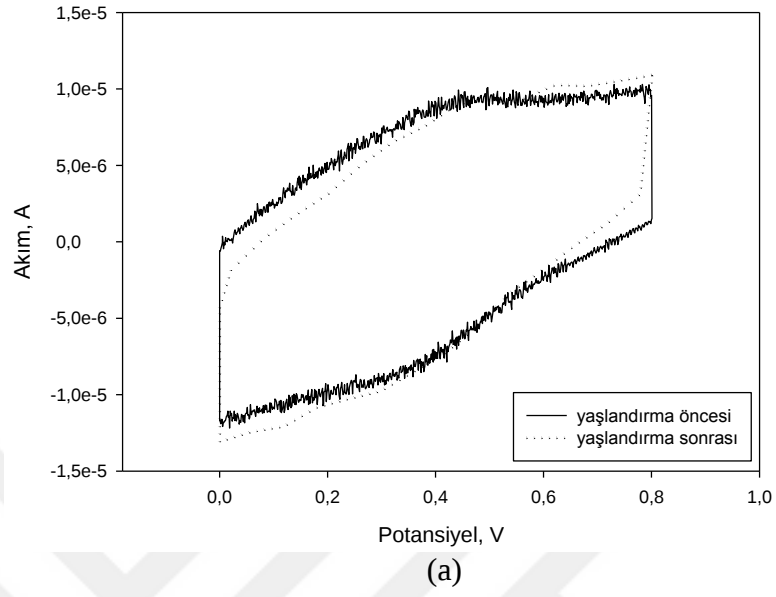
Şekil 4.25. (devam)



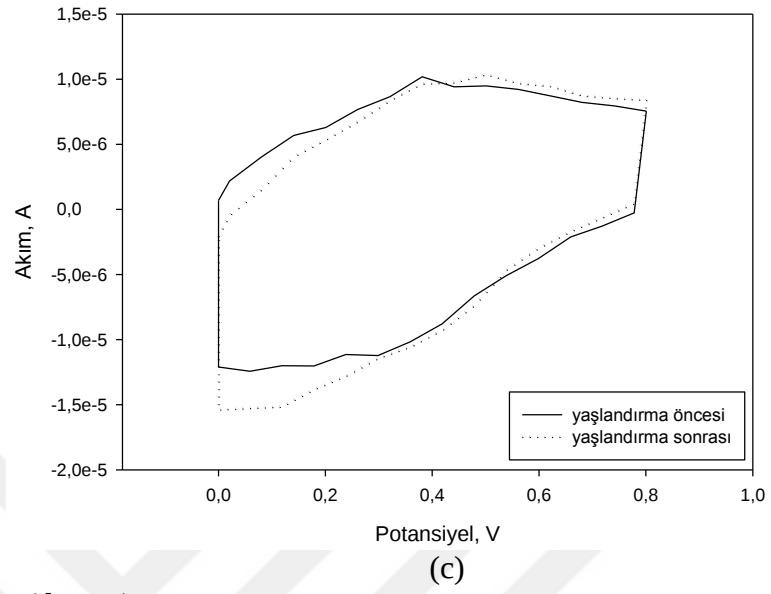
Şekil 4.26. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ a) NH_3+KOH b) KOH c) NaOH ortamında sentezlenen CuO 'ler için CV sonuçları



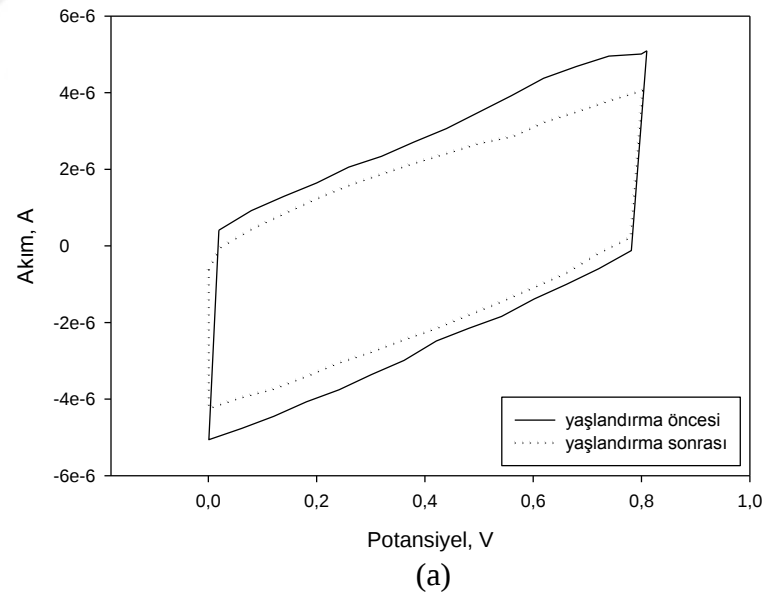
Şekil 4.26. (devam)



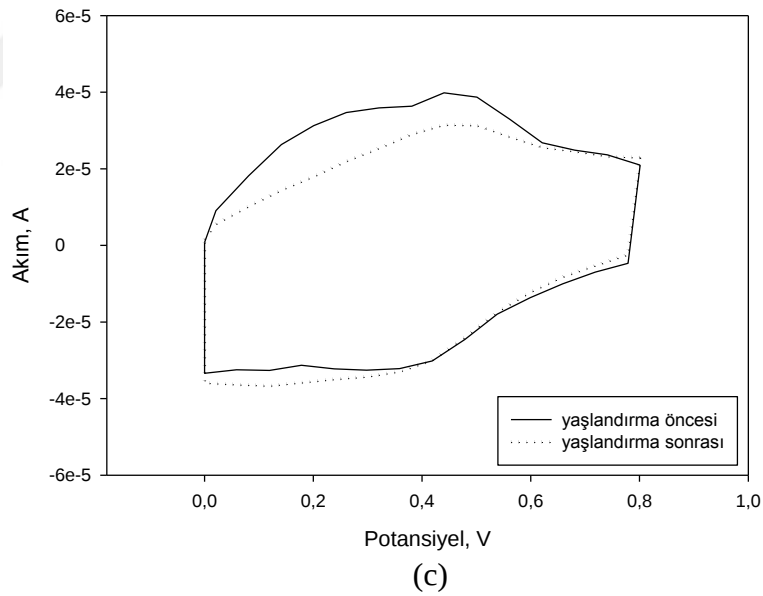
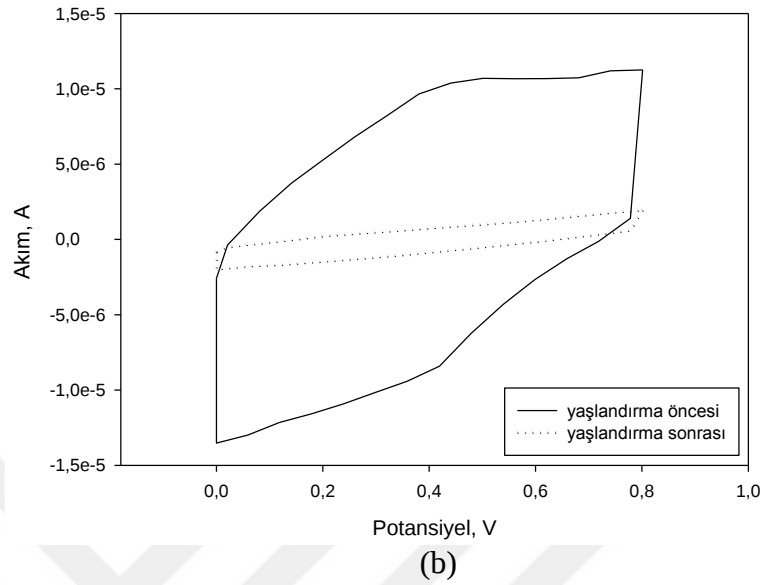
Şekil 4.27. CuCl_2 a) NH_3+KOH b) KOH 400°C c) NaOH ortamında sentezlenen CuO 'ler için CV sonuçları



Şekil 4.27. (devam)



Şekil 4.28. $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ a) NH_3+KOH b) KOH c) NaOH ortamında sentezlenen CuO 'ler için CV sonuçları



Şekil 4.28. (devam)

$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-NH}_3\text{+KOH}$, $\text{CuSO}_4\text{-NaOH}$ ortamında sentezlenen CuO 'ler için yaşlandırma öncesi-sonrasında, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KOH}$ ve $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-KOH}$ ortamında sentezlenen CuO 'ler için ise yalnızca yaşlandırma sonrasında alınan CV eğrilerinin yaklaşık olarak simetrik bir dikdörtgen şeklinde olduğu gözlenmiştir. Bu durum Şekil 2.8'de gösterilen ideal kapasitans davranışını göstermektedir. Ancak Çizelge 4.2'den de

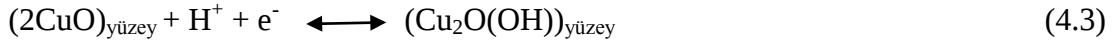
görülebileceği üzere en düşük spesifik kapasitanslar bu CV eğrilerinden hesaplanmıştır. Bu durum için malzemelerin sözde kapasitans davranış sergilemedikleri gösterilebilir. Bu elektrot malzemeleri için anodik/katodik piklerin gözlenmemiş olması şu 3 duruma atfedilebilir; (1) Cu (I) ve Cu (II) arasındaki tamamlanmamış dönüşüm ve su ayırma etkisi (2) Hem Cu₂O'nun CuO'ya oksidasyonu hemde CuOH'ın Cu(OH)₂'ye oksidasyonunun benzeşmesi (3) Cu(OH)₂'in yüksek direnci (He *et al.* 2016).

Diğer numuneler için yaşlandırma öncesi ve sonrasında, Cu(NO₃)₂-KOH ve Cu(CH₃COO)₂-KOH ortamında hazırlanan numuneler için ise yalnızca yaşlandırma öncesinde 0.4V'da anodik ve katodik bir pik gözlenmiştir. Bu CV eğrileri kapasitans karakteristiğinin, ideal dikdörtgen şekline yakın EDL kapasitörlerden farklı olduğunu göstermektedir. Bu durum CuO'nun şarj/deşarjının faradayik redoks reaksiyonları ile baskılandığı anlamına gelmektedir (He *et al.* 2016). CuO malzemelerin şarj/deşarj prosesindeki bu redoks reaksiyonları ve sözde kapasitansının özelliklerini açıklayan Cu(II) ve Cu(I) türleri arasındaki dönüşümler Eşitlik 2.8-2.11'de verilmiştir.

Sözde kapasitör davranışı CuO nanoparçacıkların farklı bakır oksidasyonu durumları arasındaki dönüşümlere dayanmaktadır. Yüzey ve elektrot yük depolama mekanizmaları şu şekilde önerilmiştir: birinci mekanizma elektrot yüzeyindeki H⁺ iyonlarının (kullanılan elektrolite göre Na⁺ iyonları da olabilir) yüzeyde interkalasyon/deinterkalasyonudur. Yani elektrodun proses boyunca oksidasyon (Cu⁺'dan Cu⁺²'ye) / redüksiyonudur (Cu⁺²'den Cu⁺'ya) (redoks reaksiyonu). CuO elektrotta negatif potansiyele doğru ilerlerken Cu⁺²- Cu⁺¹'e indirgenir. Aksine elektrot boyunca pozitif voltajda Cu⁺ iyonları oksitlenir. (pozitif potansiyel boyunca tekrar Cu⁺¹ Cu⁺²'ye yükseltgenir (oksitlenir)). Bu redoks reaksiyonu aşağıdaki gibi temsil edilmektedir; (Dubal *et al.* 2013a; Dubal *et al.* 2013c; Bu *et al.* 2017)



Diğer muhtemel mekanizma, numunenin hacminden (bulk halinden) ziyade, yüzey üzerinde H^+ iyonlarının adsorbe edilmesine dayanır. Muhtemel mekanizmayı temsil eden reaksiyon şu şekildedir;



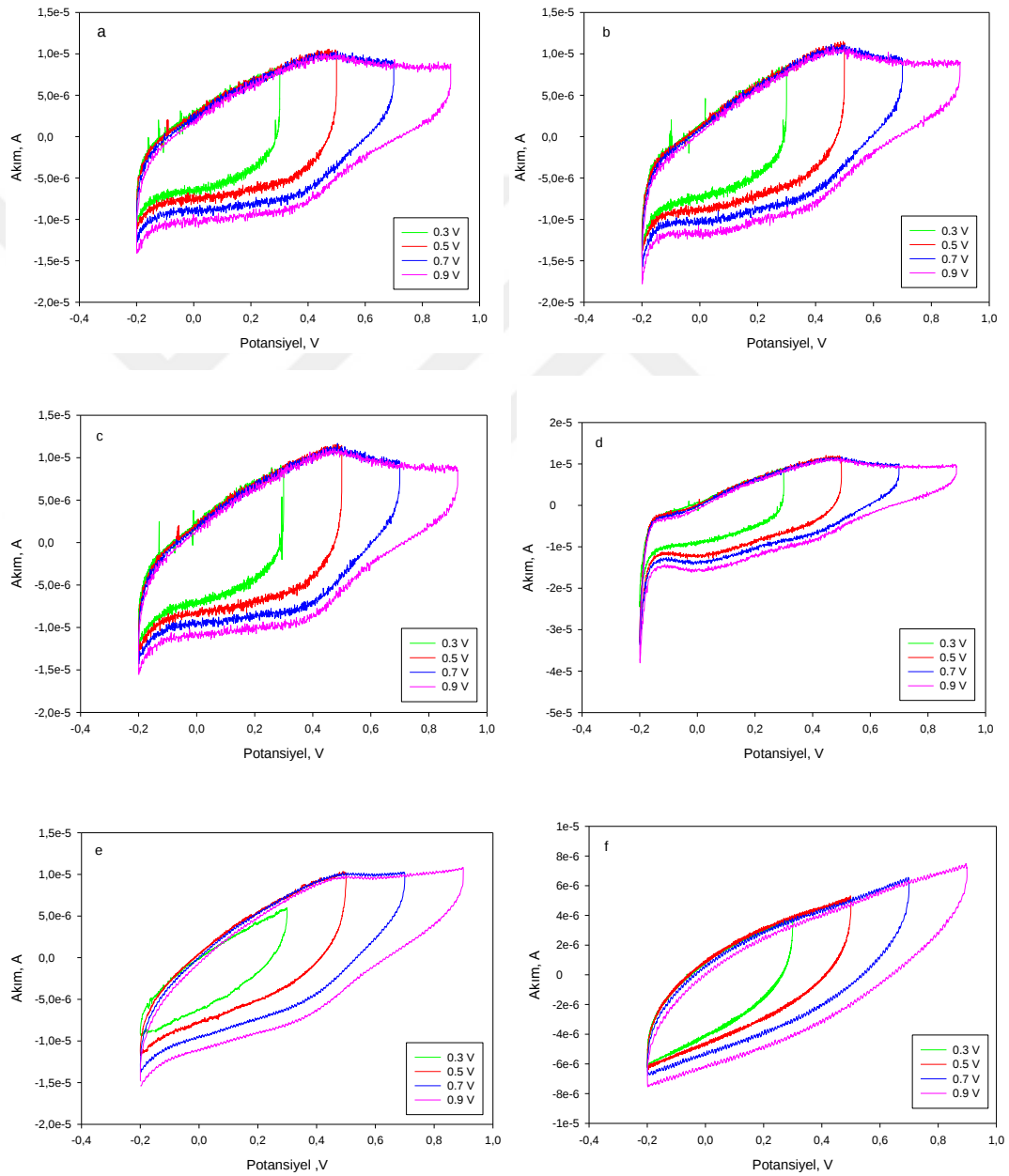
Redoks reaksiyonlarının özelliklerinin elektron malzemesinin nanometre seviyesinde şekli ve boyutuna güçlü bir şekilde bağlı olduğu bilinmektedir. 2 ana faktör bu duruma katkı sağlar; 1) daha yüksek spesifik yüzey alanı 2) genellikle redoks reaksiyonlarının sayısına, etkinliğine ve kolaylığına katkıda bulunan elektrot matrisi içine iyonların kolayca erişip/uzaklaşması için uygun porozite (Dubal *et al.* 2013c)

Çizelge 4.2. Sentezlenen malzemelerin yaşlandırma öncesi ve sonrası spesifik kapasitansları

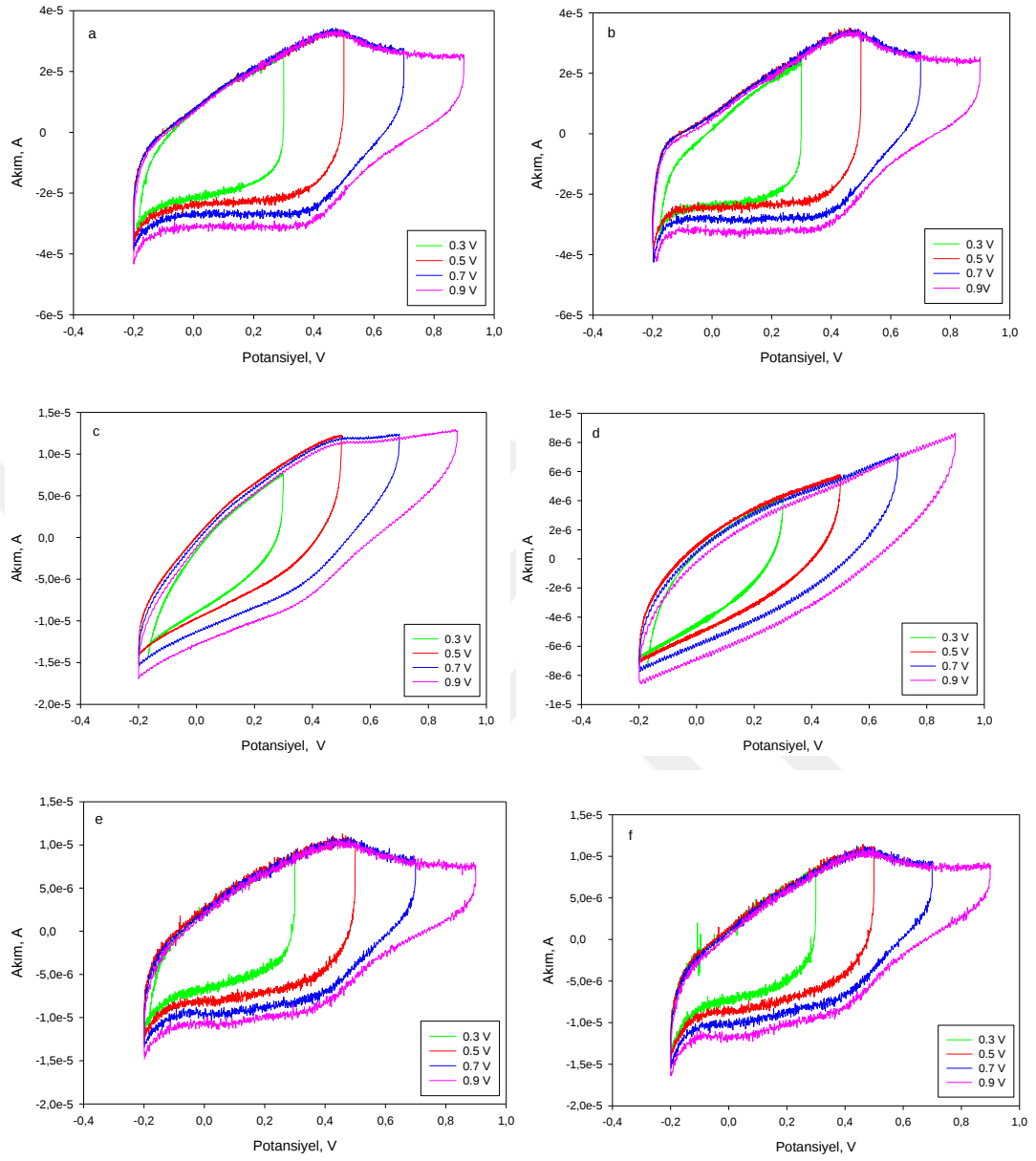
Kullanılan Bakır Tuzu	Ortam	Kapasitans Değeri (F/g)	
		Yaşlandırma Öncesi	Yaşlandırma Sonrası
CuSO ₄	NH ₃ +KOH	25,68	26,46
CuSO ₄	KOH	45,08	28,72
CuSO ₄	NaOH	13,97	12,35
Cu(NO ₃) ₂	NH ₃ +KOH	85,28	71,49
Cu(NO ₃) ₂	KOH	26,45	12,63
Cu(NO ₃) ₂	NaOH	26,32	26,73
CuCl ₂	NH ₃ +KOH	24,23	23,09
CuCl ₂	KOH 400°C	94,17	81,18
CuCl ₂	NaOH	27,58	28,23
Cu(CH ₃ COO) ₂	NH ₃ +KOH	9,92	7,76
Cu(CH ₃ COO) ₂	KOH	27,13	4,49
Cu(CH ₃ COO) ₂	NaOH	95,29	84,82

4.5.2. Farklı potansiyel aralığında CV sonuçları

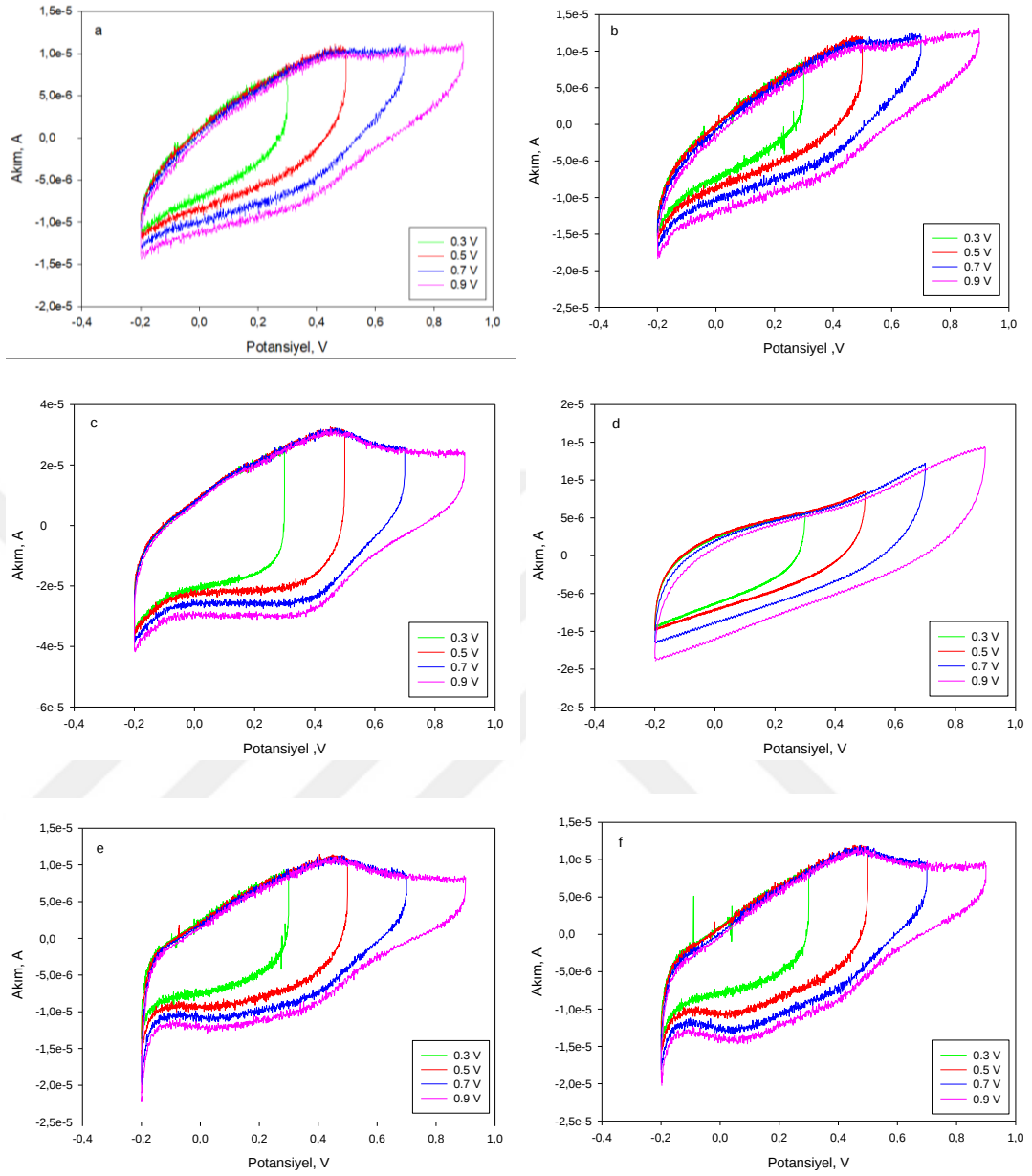
Burada 4 farklı üst potansiyel sınırı aralığında (0.3, 0.5, 0.7 ve 0.9 V) yaşlandırma öncesi ve sonrası alınan CV grafikleri verilmiştir (Şekil 4.29-4.32).



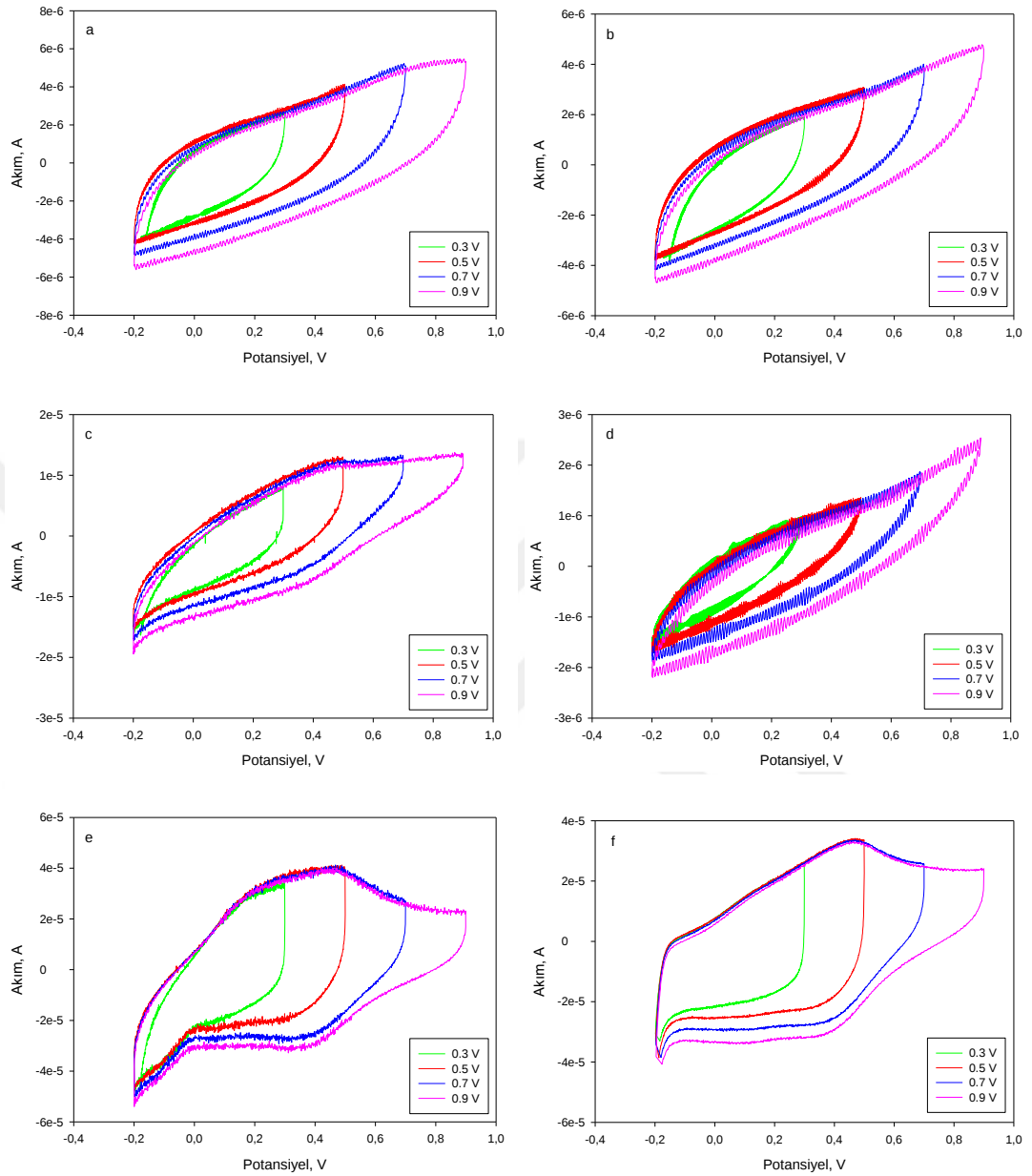
Şekil 4.29. CuSO_4 için 4 farklı potansiyel aralığında CV sonuçları a) NH_3+KOH yaşlandırma öncesi b) NH_3+KOH yaşlandırma sonrası c) KOH yaşlandırma öncesi d) KOH yaşlandırma sonrası e) NaOH yaşlandırma öncesi f) NaOH yaşlandırma sonrası



Şekil 4.30. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ için 4 farklı potansiyel aralığında CV sonuçları a) $\text{NH}_3 + \text{KOH}$ yaşlandırma öncesi b) $\text{NH}_3 + \text{KOH}$ yaşlandırma sonrası c) KOH yaşlandırma öncesi d) KOH yaşlandırma sonrası e) NaOH yaşlandırma öncesi f) NaOH yaşlandırma sonrası



Şekil 4.31. CuCl_2 için 4 farklı potansiyel aralığında CV sonuçları a) NH_3+KOH yaşlandırma öncesi b) NH_3+KOH yaşlandırma sonrası c) KOH 400°C yaşlandırma öncesi d) KOH 400°C yaşlandırma sonrası e) NaOH yaşlandırma öncesi f) NaOH yaşlandırma sonrası

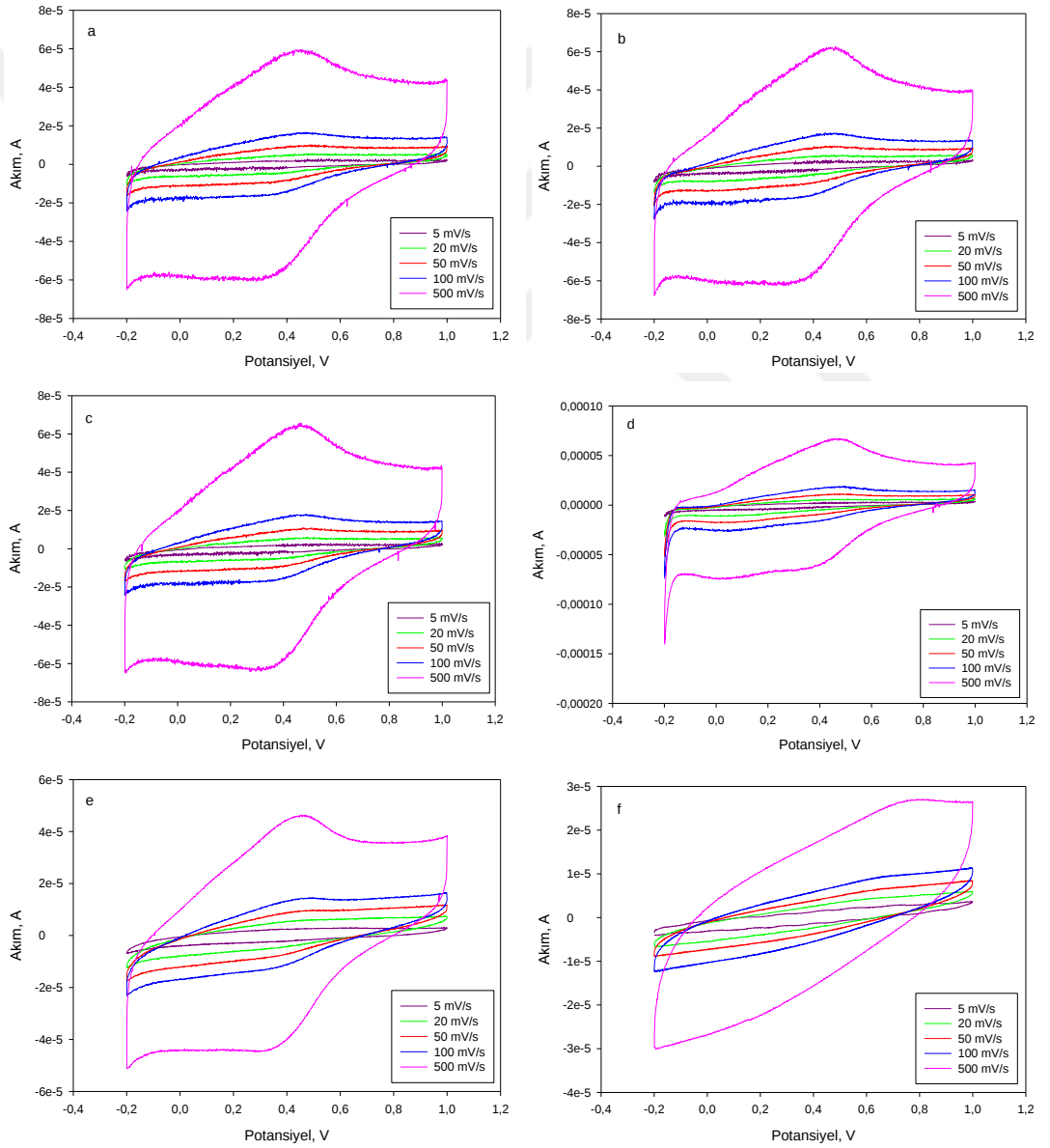


Şekil 4.32. $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ için 4 farklı potansiyel aralığında CV sonuçları a) NH_3+KOH yaşlandırma öncesi b) NH_3+KOH yaşlandırma sonrası c) KOH yaşlandırma öncesi d) KOH yaşlandırma sonrası e) NaOH yaşlandırma öncesi f) NaOH yaşlandırma sonrası

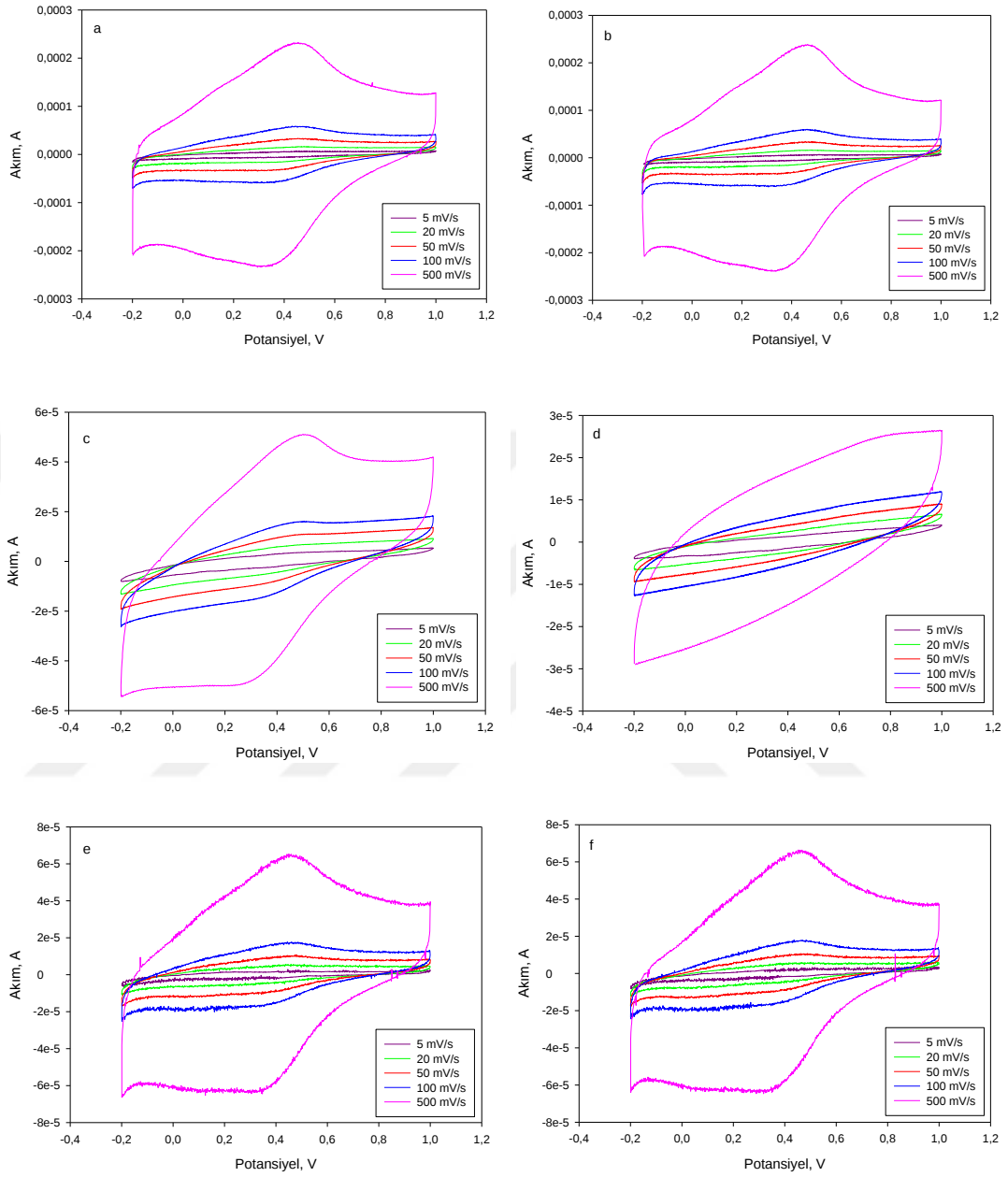
Tüm malzemeler için potansiyel üst limitinin artması ile kapasitansın arttığı gözlenmiştir. Potansiyel üst limitlerinin değiştirilmesiyle 50 mV/s'de 0-0.8V potansiyel aralığında alınan CV eğrilerine benzer profil gözlenmiş ve üst potansiyelin 0,5-0,7 ve 0,9V seçildiği grafiklerde yine 0,4V'da anodik ve katodik pikler görülmüştür.

4.5.3. Farklı tarama hızlarında CV sonuçları

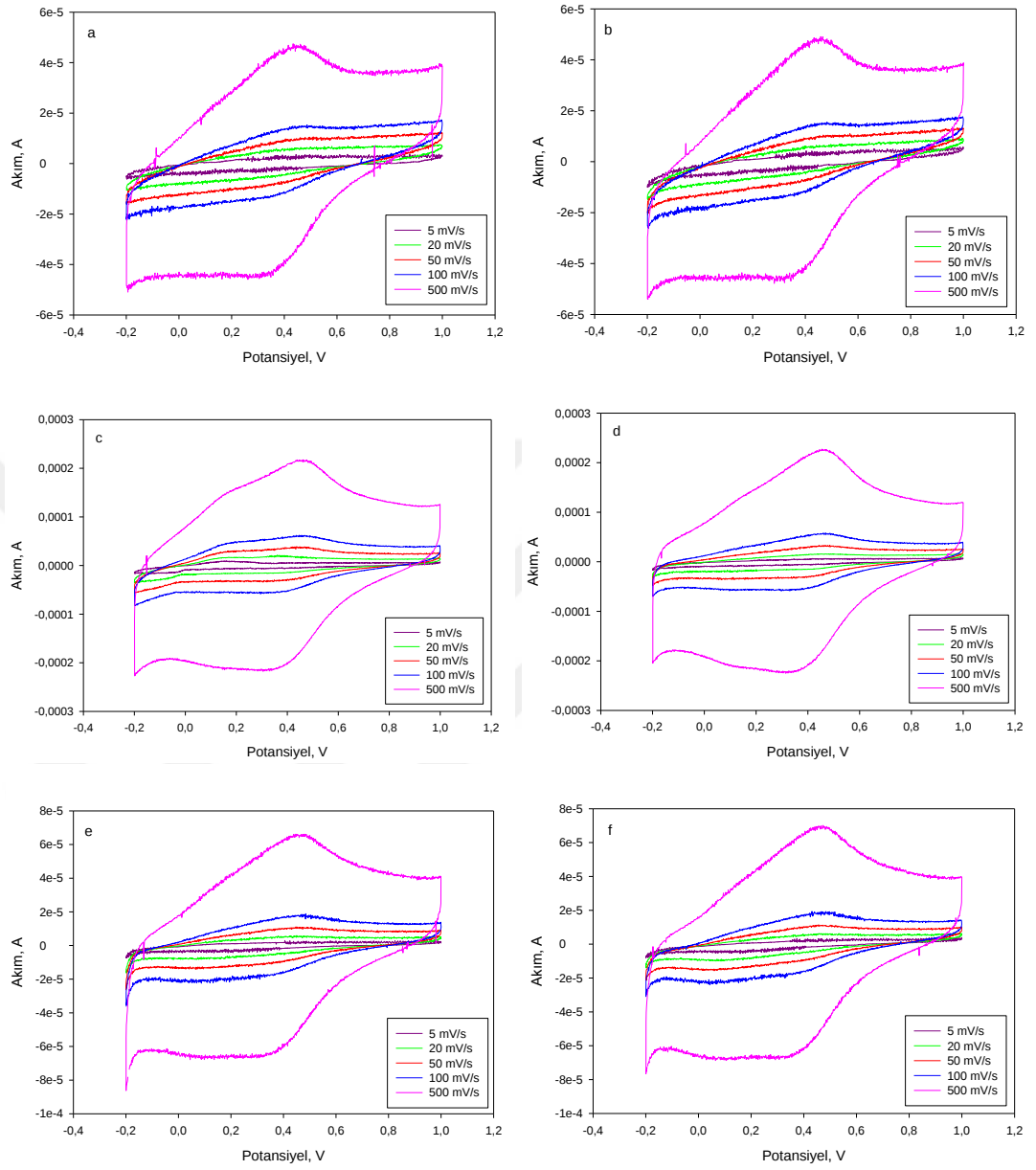
Hazırlanan malzemelerin 5 farklı tarama hızında (5, 20, 50, 100, 500 mV/s) CV ölçümleri yapılmıştır. Farklı tarama hızıyla alınan CV grafikleri yaşlandırma öncesi ve sonrasında farklı yapılardaki CuO'ler için Şekil 4.33-4.36'da verilmiştir. Bütün numunelerde tarama hızının artışıyla spesifik kapasitans değerinin arttığı açıkça görülmektedir.



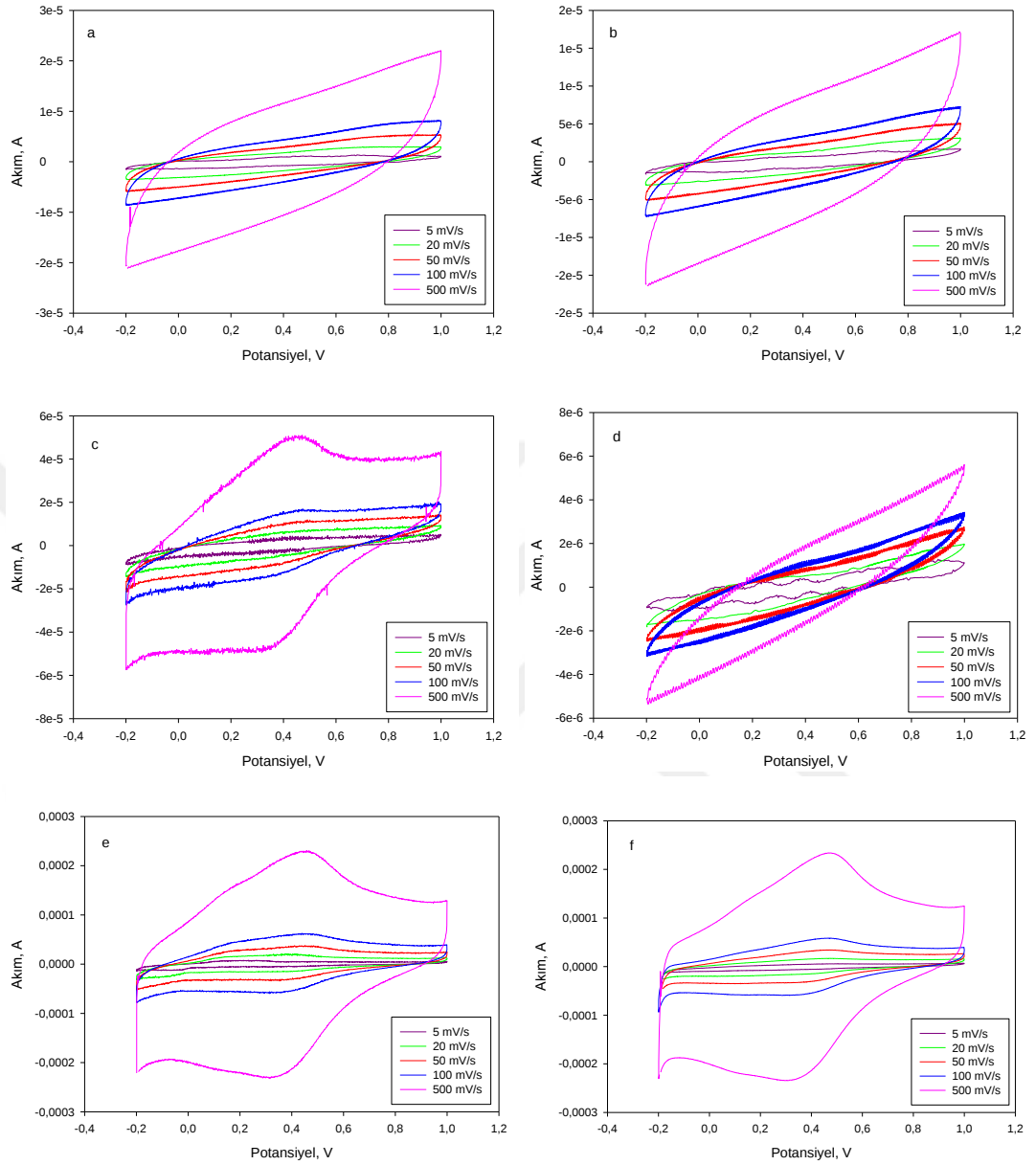
Şekil 4.33. CuSO₄ için sabit potansiyel aralığında farklı tarama hızlarında CV sonuçları a) NH₃+KOH yaşlandırma öncesi b) NH₃+KOH yaşlandırma sonrası c) KOH yaşlandırma öncesi d) KOH yaşlandırma sonrası e) NaOH yaşlandırma öncesi f) NaOH yaşlandırma sonrası



Şekil 4.34. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ için sabit potansiyel aralığında farklı tarama hızlarında CV sonuçları a) NH_3+KOH yaşlandırma öncesi b) NH_3+KOH yaşlandırma sonrası c) KOH yaşlandırma öncesi d) KOH yaşlandırma sonrası e) NaOH yaşlandırma öncesi f) NaOH yaşlandırma sonrası



Şekil 4.35. CuCl_2 için sabit potansiyel aralığında farklı tarama hızlarında CV sonuçları a) $\text{NH}_3 + \text{KOH}$ yaşlandırma öncesi b) $\text{NH}_3 + \text{KOH}$ yaşlandırma sonrası c) KOH 400°C yaşlandırma öncesi d) KOH 400°C yaşlandırma sonrası e) NaOH yaşlandırma öncesi f) NaOH yaşlandırma sonrası



Şekil 4.36. $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ için sabit potansiyel aralığında farklı tarama hızlarında CV sonuçları a) NH_3+KOH yaşlandırma öncesi b) NH_3+KOH yaşlandırma sonrası c) KOH yaşlandırma öncesi d) KOH yaşlandırma sonrası e) NaOH yaşlandırma öncesi f) NaOH yaşlandırma sonrası

CV grafiklerinden, CV çevrimi sırasında tarama hızındaki artış ile akım yoğunluğunda bir artış olduğu görülmüştür. Bu açıkça, CuO numunelerindeki yük depolaması sırasında H^+ iyonlarının interkalasyon/deinterkalasyonunu göstermektedir. Bunun nedeni, daha düşük tarama hızlarında, gözenekli elektrot malzemelerinin hem dış hem

de iç gözenek yüzeyleri, interkalasyon için etkili bir şekilde kullanılırken, yüksek tarama hızlarında gözeneklerin dış bölgelerine iyonlar tarafından erişim sağlanabilmesidir (Dubal *et al.* 2013c).

Tarama hızlarındaki artışla birlikte spesifik kapasitansın arttığı gözlenmiştir. Redoks reaksiyonları düşük tarama hızlarında elektrolitten protonların insersiyon/deinsersiyonuna bağlı olduğu için elektrolitten iyonların difüzyonu elektrodun hemen hemen tüm mevcut gözeneklerine erişebilir. Böylece tam bir insersiyon reaksiyonu meydana gelir ve neredeyse ideal kapasitif davranış gözlenir. Bununla birlikte, tarama hızı arttıkça, iyonlar ve elektrot arasındaki etkin etkileşim büyük ölçüde azalmaktadır. Bir elektrodun arzu edilen yüksek oranlı kapasitif davranışı, esasen, protonların veya diğer katyonların tüm elektrot matrisi içerisine nüfuz etmesini önemli ölçüde kolaylaştırabilen yüksek yüzey alanlı gözenekli yapısına dayanmaktadır (Dubal *et al.* 2013c).

Farklı tarama hızlarında alınan bu grafiklerde de yine 0,4 V'da anodik ve katodik pikler gözlenmiştir. Fakat bu pikler en baskın şekilde 500 mV/s tarama hızında görülmüştür. Ayrıca akımın cevabının tarama hızının artmasıyla arttığı ve elektrodun iyi kapasitif davranış gösterdiği görülmüştür. Bunun sebebi yukarda açıklandığı gibi tarama hızı arttığında iyonlar ve elektrolit arasındaki etkileşimin azalmasıdır. CV eğrileri özellikle yüksek tarama hızında elektrodun faradayik sözde kapasitif yapısından dolayı dikdörtgen bir şekle sahip değildir (Zhang *et al.* 2013).

Ayrıca tarama hızı arttırıldıkça az miktarda olsa anodik pikler pozitif potansiyele katodik pikler negatif potansiyele doğru kaymıştır. Bu durum redoks reaksiyonlarının yarı-tersinir doğasını göstermektedir (Heng *et al.* 2013).

4.6. EIS Sonuçları

Farklı morfolojilere sahip CuO'lerin dirençsel davranışlarının tayini için EIS deneyleri 1M H₂SO₄ çözeltisinde 0.4, 0.65 ve 0.9 V potansiyelleri uygulanarak yapılmıştır. Bu

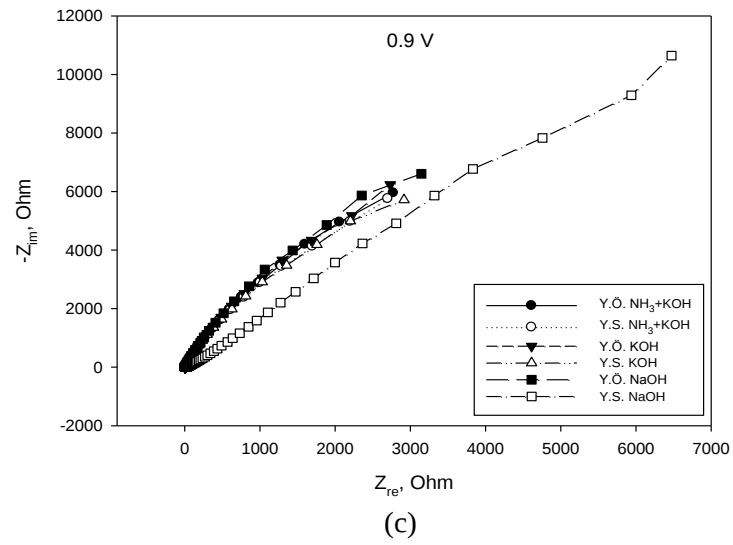
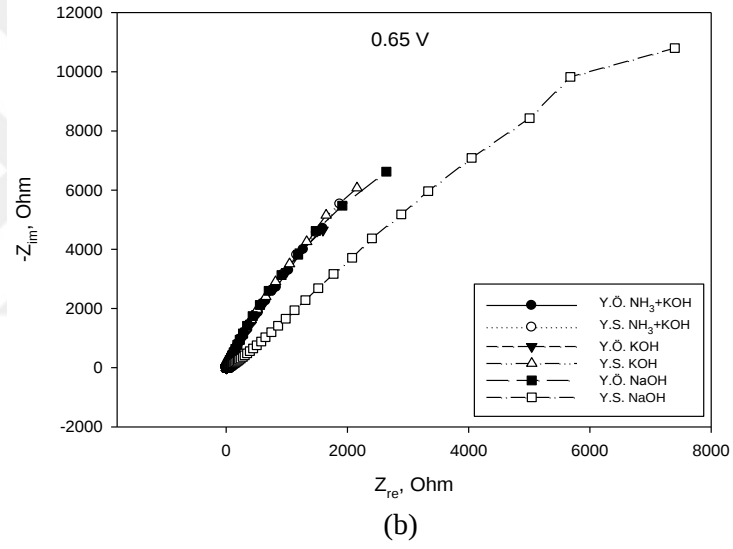
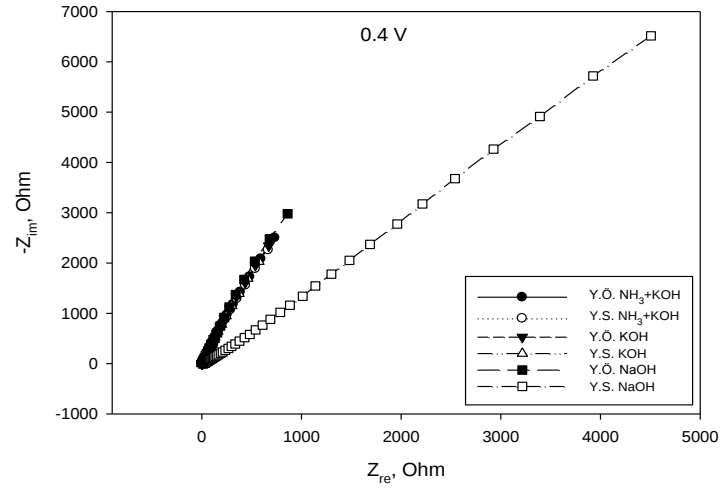
malzemelere ait Nyquist grafikleri yaşlandırma öncesi (Y.Ö) ve yaşlandırma sonrası (Y.S) için sırasıyla Şekil 4.37-40'da verilmiştir. İmajiner eksene ($-Z_{im}$) paralel olan düz çizgi şeklindeki empedans yanıtı ideal kapasitör davranışını göstermektedir (Zhang *et al.* 2010). Hazırlanan CuO malzemelerin dirençsel davranışları Z_{Re} dikkate alınarak değerlendirilebilir.

Yaşlandırma öncesi ve sonrasında aşağıdaki CuO malzemelerin birçoğunun EIS eğrilerinin neredeyse aynı olması iyi bir çevrim stabilitesine sahip olduklarını göstermektedir.

Uygulanan potansiyele bağlı olarak iç direncin potansiyelle birlikte arttığı tüm malzemeler için gözlenmiştir. İç direnç artışı ile eğriler Z_{re} eksenine yaklaşmaktadır. Malzemeler yüksek frekans ve düşük potansiyelerde ideal kapasitöre yakın bir empedans yanıtı sergilemiştir.

4.6.1. CuSO₄ kullanarak NH₃+KOH, KOH ve NaOH ortamında sentezlenen örneklerle 0,4-0,65 ve 0,9V'da uygulanan potansiyellere göre EIS sonuçları

Şekil 4.37a-b-c'de CuSO₄ kullanarak NH₃+KOH, KOH ve NaOH ortamında sentezlenen CuO'lere ait 3 farklı potansiyel uygulanarak (0,4-0,65 ve 0,9V) elde edilen EIS sonuçları verilmiştir.

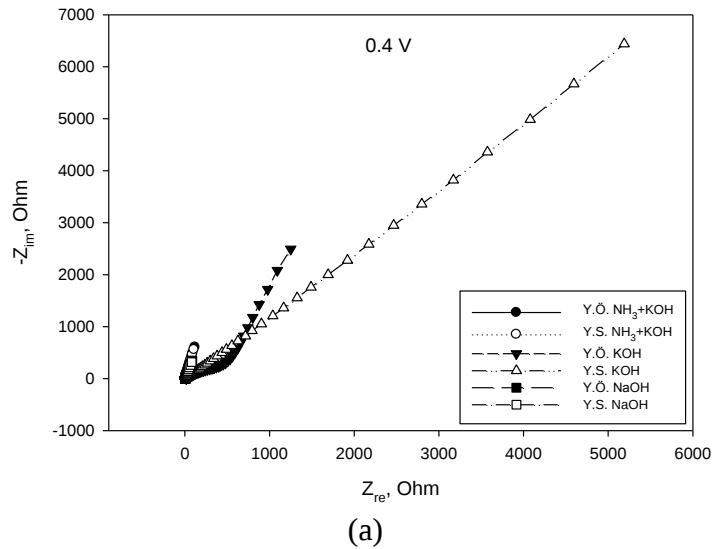


Şekil 4.37. CuSO_4 ile hazırlanan numuneler için sırasıyla a) 0,4 b) 0,65 c) 0,9V'da yaşlandırma öncesi ve sonrasında alınan EIS sonuçları

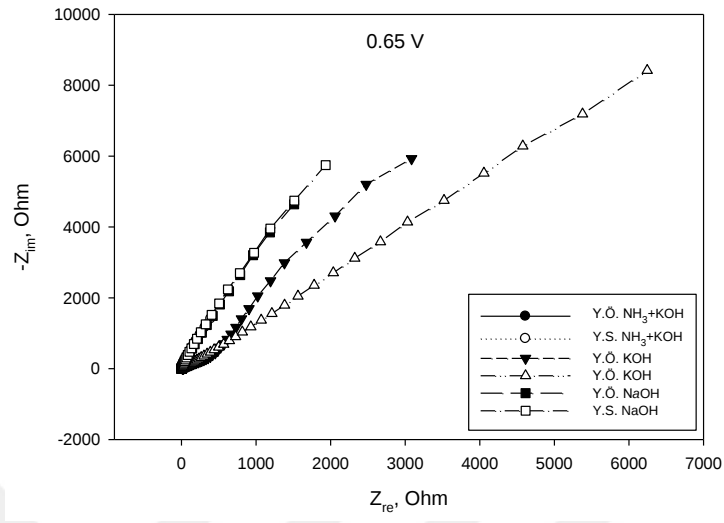
$\text{CuSO}_4\text{-NaOH}$ ortamında sentezlenen CuO 'e uygulanan her üç potansiyelde de yaşlandırma sonrasında iç dirençte bir artış gözlenmiştir. Bu durum $\text{CuSO}_4\text{ NaOH}$ ortamında sentezlenen örneğin en düşük spesifik kapasitansa sahip olması ile de paralellik göstermektedir. $\text{NH}_3\text{+KOH}$ ve KOH ortamında sentezlenen CuO 'lerde ise yaşlandırma sonrası dirençlerde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Ayrıca uygulanan potansiyele bağlı olarak, potansiyelle birlikte iç direncin arttığı da gözlenmiştir. Tüm malzemeler için ideal kapasitöre yakın davranış uygulanan en düşük potansiyel olan 0.4V'da gözlenmiştir.

4.6.2. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ kullanarak $\text{NH}_3\text{+KOH}$, KOH ve NaOH ortamında sentezlenen örneklerle 0,4-0,65 ve 0,9V'da uygulanan potansiyellere göre EIS sonuçları

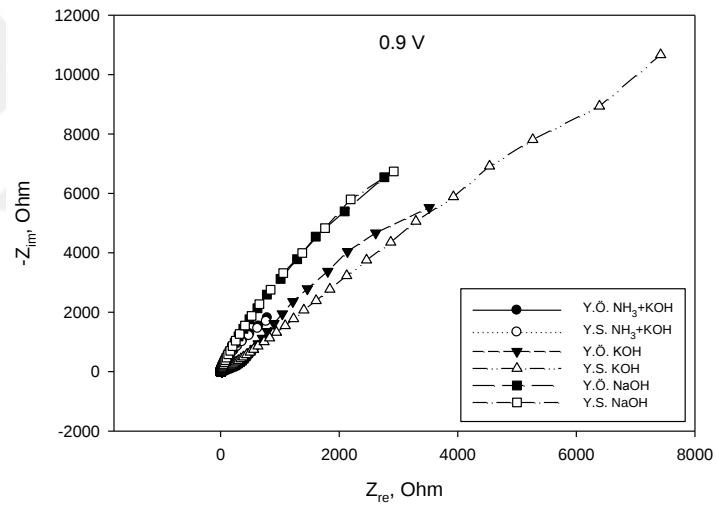
Şekil 4.38a-b-c'de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ kullanarak $\text{NH}_3\text{+KOH}$, KOH ve NaOH ortamında sentezlenen CuO 'lere ait 3 farklı potansiyel uygulanarak (0,4-0,65 ve 0,9V) elde edilen EIS sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.38. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ile hazırlanan numuneler için sırasıyla a) 0,4 b) 0,65 c) 0,9V'da yaşlandırma öncesi ve sonrasında alınan EIS sonuçları



(b)



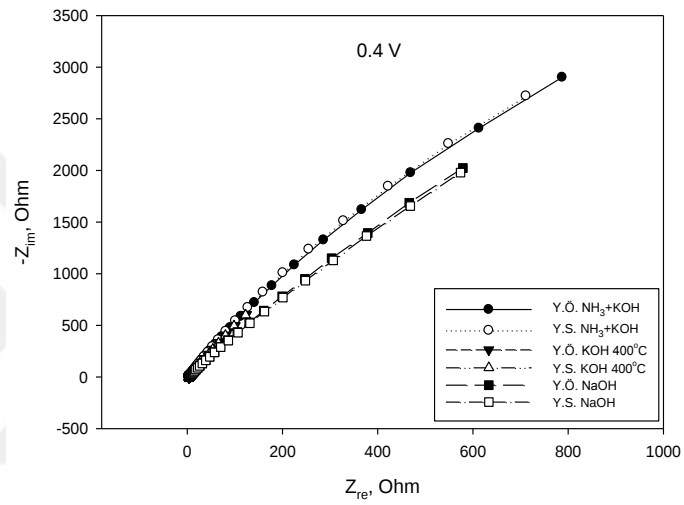
(c)

Şekil 4.38. (devam)

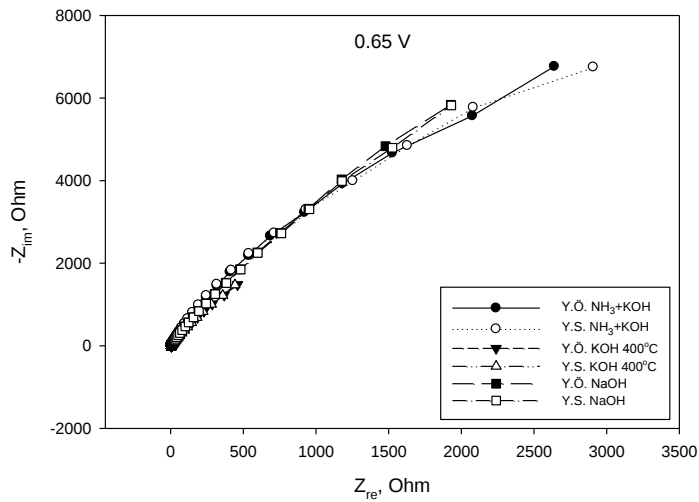
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ KOH ortamında sentezlenen CuO 'de her üç potansiyelde de yaşlandırma sonrasında iç dirençte bir artış gözlenmiştir. Yine tüm numuneler için en düşük iç direnç 0,4V potansiyelde gözlenmiştir.

4.6.3. CuCl_2 kullanarak NH_3+KOH , KOH ve NaOH ortamında sentezlenen örneklerle 0,4-0,65 ve 0,9V'da uygulanan potansiyellere göre EIS sonuçları

Şekil 4.39a-b-c'de CuCl_2 kullanarak NH_3+KOH , KOH ve NaOH ortamında sentezlenen CuO 'lere ait 3 farklı potansiyel uygulanarak (0,4-0,65 ve 0,9V) elde edilen EIS sonuçları verilmiştir.

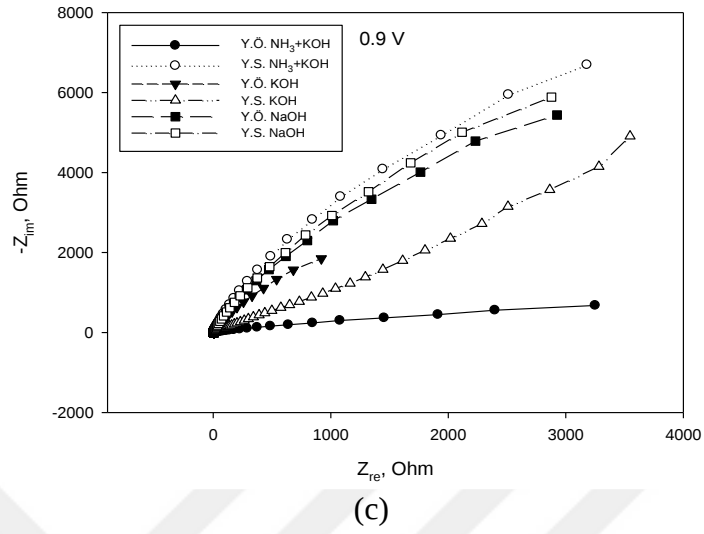


(a)



(b)

Şekil 4.39. CuCl_2 ile hazırlanan numuneler için sırasıyla a) 0,4 b) 0,65 c) 0,9V'da yaşlandırma öncesi ve sonrasında alınan EIS sonuçları

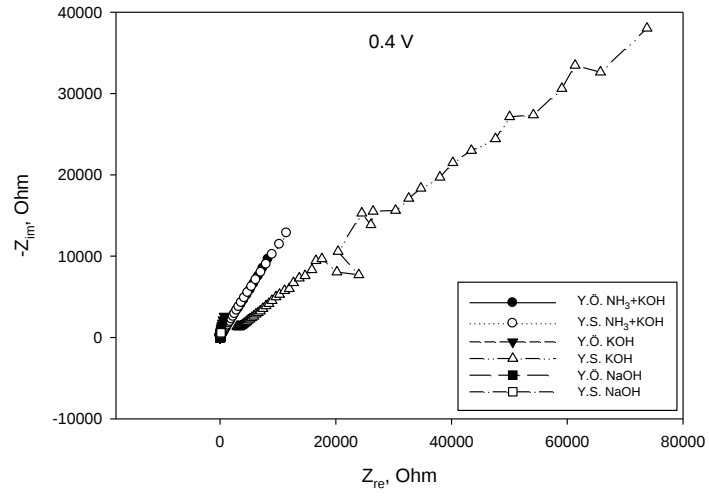


Şekil 4.39. (devam)

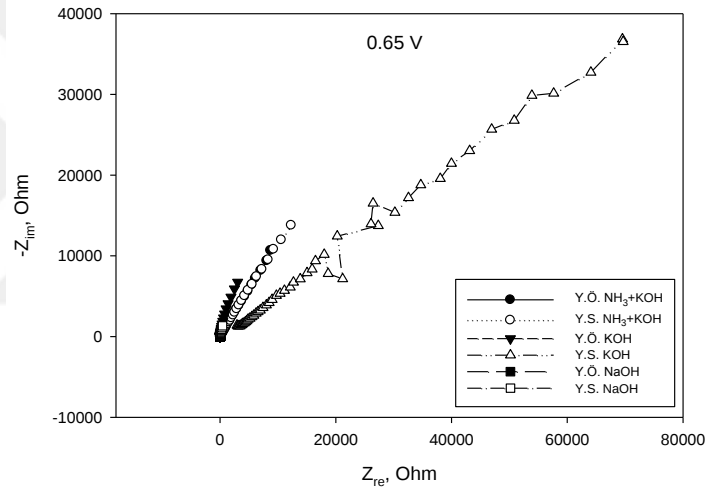
CuCl_2 NaOH ortamında sentezlenen örnekte 0,4 ve 0,65V’da çok az bir miktar iç direnç gözlenmiştir. 0,9V ile uygulanan potansiyelde ise örneklerin oldukça farklı bir eğilim sergilediği gözlenmiştir. Özellikle NH_3+KOH ortamında sentezlenen örneğin yaşlandırma sonrasında oldukça yüksek bir iç direnç göstererek ideal kapasitans davranışından fazlasıyla saptığı görülmektedir.

4.6.4. $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ kullanarak NH_3+KOH , KOH ve NaOH ortamında sentezlenen örneklerle 0,4-0,65 ve 0,9V’da uygulanan potansiyellere göre EIS sonuçları

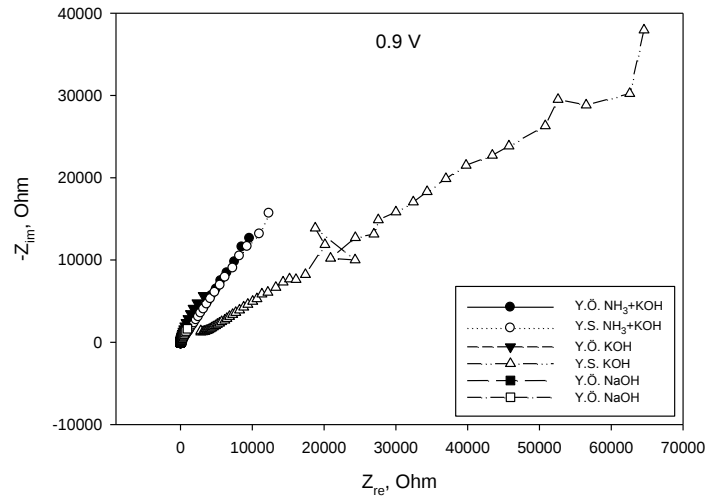
Şekil 4.40a-b-c’de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ kullanarak NH_3+KOH , KOH ve NaOH ortamında sentezlenen CuO ’lere ait 3 farklı potansiyel uygulanarak (0,4-0,65 ve 0,9V) elde edilen EIS sonuçları verilmiştir.



(a)



(b)

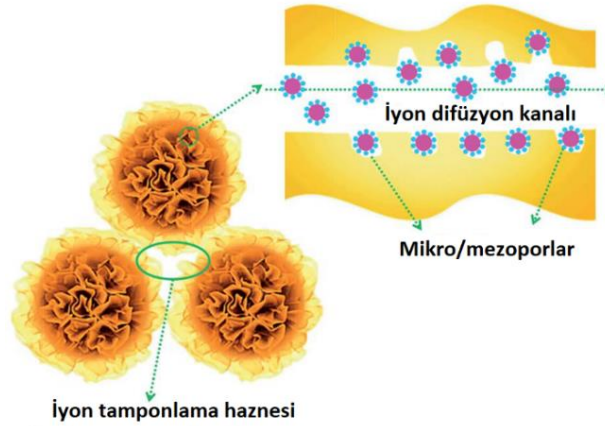


(c)

Şekil 4.40. $Cu(CH_3COO)_2$ ile hazırlanan numuneler için sırasıyla a) 0,4 b) 0,65 c) 0,9V'da yaşlandırma öncesi ve sonrasında alınan EIS sonuçları

$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ile hazırlanan örnekler içinde KOH ortamında hazırlanan CuO için yaşlandırma sonrasında iç dirençte bir artış gözlenmiştir. NH_3+KOH ve NaOH ile hazırlanan CuO'lerde uygulanan potansiyelin artışıyla dikkat çekici bir iç direnç artışı gözlenmemiştir.

Genel anlamda CV eğrileri dikdörtgen biçiminde olan $\text{CuSO}_4\text{-NaOH}$, $\text{CuNO}_3\text{-KOH}$ ve $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-KOH}$ ortamında hazırlanan örnekler için EIS eğrilerinin iç direnci fazla olan eğriler arasında yer alması dikkat çekici bir durum olmuştur. Bu eğriler dışında kalan eğriler genelde yüksek frekanslarda (yani düşük Z_{re}) hafif yarı dairesel bir açı gösterip orta veya düşük frekans bölgesinde doğrusal bir eğim izlemiştir. Yüksek frekans bölgelerinde oluşan hafif yarı daireler $\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^{+}$ redoks çiftine atfedilen Faradayik redoks reaksiyonların neden olduğu yük aktarım direncine (R_{ct}) karşılık gelmektedir. Orta frekanstaki düz çizgiler, CuO yapısı içindeki elektrolitin difüzyonuyla ilgili Warburg empedansına atfedilebilir. Düşük frekanslı bölgedeki dik çizgi ise elektrodun kapasitif yapısını göstermektedir. Buna göre, nanoporoz yapıdaki CuO elektrotlar düşük bir yük aktarım direnci (R_{ct}) ve düşük iç direnç (R_b) sergiler ve bu da daha yüksek bir elektrik iletkenliği ve elektrot için daha büyük bir elektro-aktif yüzey alanı anlamına gelir. Buna ek olarak grafikte düşük frekans bölgesinde (yüksek Z_{re}) daha dik bir çizgi CuO elektrodunun birbirine bağlı gözenekli kanallarından elektrolitin kütle transferini kolaylaştırdığını göstermektedir (Moosavifard *et al.* 2015). Bu tez çalışmasında gözenek yapısından kaynaklanan birçok sinerji sonucu diğerlerine göre üstün bir elektrokimyasal özellik göstererek iyi bir spesifik kapasitans $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-NH}_3+\text{KOH}$ ortamında hazırlanan örnekte gözlenmiştir. Çiçek yapısının temelini oluşturan iyi ayrılmış nanoyapraklar elektrolit çözeltisinden elektron/iyon transferine fayda sağlamaktadır. Gözenekli yapı elektrolitin elektronun iç bölgesine doğru daha kolay difüze olmasını sağlayan yeterli ölçüde difüzyon kanalları oluşturmaktadır (Şekil 4.41). Buna ek olarak iyon tamponlama haznelerinin rolünden dolayı komşu nanoçiçekler arasındaki yeterli boşluklar yüksek akım yoğunluklarında meydana gelen yeterli redoks reaksiyonu sağlamıştır (Lu *et al.* 2015).



Şekil 4.41. Gözenekli bir yapının şematik gösterimi

Bu doğrultuda yük aktarım direnci en büyük olan numuneler; CuSO_4 için NaOH ortamında, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ve $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ için KOH ortamında ve CuCl_2 için NH_3+KOH ortamında hazırlanan numunelerdir. Yüksek yük aktarım dirençlerine paralel olarak en düşük spesifik kapasitanslar bu numuneler için elde edilmiştir.

Genel olarak literatürde yer alan farklı yapılara sahip CuO'ler için farklı tarama hızlarında elde edilen spesifik kapasitans değerlerinden (Çizelge 4.3) yüksek değerler elde edilmiştir.

Çizelge 4.3. Literatürden alınan bazı CuO yapıları için spesifik kapasitans değerleri

CuO yapısı	Tarama hızı, mV/s	Spesifik kapasitans değeri, F/g	Referans
nanoçiçek	50	37,35	Krishnamoorthy ve Kim 2013
karnabahar benzeri	5	179	Dubal <i>et al.</i> 2013a
küresel	5	26, 44	Zhang <i>et al.</i> 2008
nanoçiçek	4	68	Heng <i>et al.</i> 2013
nanoşerit	4	54	Heng <i>et al.</i> 2013
mikro-gül	5	279	Dubal <i>et al.</i> 2013c
nanoyaprak	2	88,5	Zhang X. <i>et al.</i> 2013

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Dünyadaki tüm toplumların zamana bağlı olarak enerji tüketim hızı değişmektedir. Enerji tüketim hızı yüksek olan ülkeler bu tüketim hızına karşılık enerjiyi üretme, depolama ve dönüştürme hızlarını da artırma yoluna gitmektedir. Enerji depolamanın oldukça kritik bir konu haline geldiği bu yüzyılda alternatif enerji depolama aygıtlarına yönelik çalışmalar haliyle önem kazanmıştır. Elektrokimyasal enerji dönüşümü ve depolama literatürün üzerinde yoğunlaştığı alternatif bir enerji kaynağıdır.

Birçok uygulama alanında elektrokimyasal enerji dönüşümü ve saklama için en etkili ve pratik teknolojilerden biri olan süperkapasitörler geleneksel kapasitörlere kıyasla daha yüksek enerji yoğunluğu ve pillere kıyasla daha uzun ömür ve yüksek güç yoğunluğuna sahip olma gibi özelliklerinden dolayı büyük ilgi görmektedir. Süperkapasitörlerin bir türü olan sözde kapasitörler metal oksitler, metal doplanmış karbonlar veya iletken polimerler gibi yüksek enerjili elektrot malzemeleri içeren ve mekanizmasında faradayik redoks reaksiyonlarının gözlemlendiği kapasitörlerdir.

Metal oksitler sözde kapasitörlerde kullanılan önemli elektrot malzemeleridir. Metal oksitlerin sözde kapasitansının hem faradayik redoks reaksiyonlarından hem de elektrot/elektrolit ara yüzündeki iyonların elektrokimyasal adsorpsiyon/desorpsiyonundan kaynaklandığı bilinmektedir. Elektrot malzemesi olarak kullanılan metal oksit malzemelerin nanoyapıları elektrokimyasal performansı iyileştirmeye yardımcı olmaktadır. Bu yüzden metal oksitlerin nanoboyutta sentezi ve süperkapasitör elektrot malzemesi olarak kullanımlarına yönelik araştırmalar yapılmaktadır.

Bu çalışmada hidrotermel yöntemle yapısal özellikleri farklı 12 çeşit CuO sentezlenmiş ve bu malzemelerin fizikokimyasal karakterizasyonları yapılmıştır. Sentezlenen CuO'lerin süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanılabilirliğinin araştırılması için spesifik kapasitansları CV yöntemi ile alınan voltagramlar yardımıyla hesaplanmıştır. Spesifik kapasitans üzerine morfolojisinin etkisi incelenmiştir.

Alınan XRD sonuçlarına göre $\text{CuCl}_2\text{-KOH}$ ortamında hazırlanan numunede saf CuO pikleri dışında Cu(OH)_2 pikleri de gözlenmiş bunun üzerine numune 400°C 'de ısıtılma işlemi tabi tutularak Cu(OH)_2 'in CuO 'e dönüşmesi sağlanmıştır. Çizelge 5.1'de tüm numuneler için verilen sonuçlar göz önüne alındığında yaşlandırma öncesi ve sonrasında en yüksek spesifik kapasitansa yüzey alanı en yüksek malzeme değil, morfolojik olarak kudret narı benzeri bir yapı sergileyen malzemenin $(\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-NaOH})$ sahip olması, spesifik kapasitans üzerine numune morfolojisinin büyük bir etkisi olduğunu göstermiştir. İkinci en yüksek kapasitans değeri 400°C 'de ısıtılma işlemi görmüş olan $\text{CuCl}_2\text{-KOH}$ ortamında sentezlenen CuO için elde edilmiştir. Bu durum için ısıtılma işleminin malzeme iletkenliğine olumlu bir katkı sağlamasından dolayı spesifik kapasitansı artırdığı yorumu yapılabilir. Yine morfolojinin bir etkisi olarak nanoçiçek yapısına sahip $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-NH}_3\text{+KOH}$ ortamında sentezlenen CuO üçüncü en yüksek spesifik kapasitans gösteren malzeme olmuştur. Bunun sebebi nanoçiçek yapısının elektrolit difüzyonunu arttırması ve iyonların difüzyonu için daha fazla yol sağlayarak elektrot malzemesinin performansında bir gelişme sağlamasıdır.

Çizelge 5.1. Sentezlenen tüm CuO 'lere ait yapısal karakterizasyon sonuçları ve spesifik kapasitans değerleri

Kullanılan Bakır Tuzu	Ortam	BET Yüzey Alanı, m^2/g	Morfolojisi	Kapasitans Değeri, F/g	
				Yaşlandırma Öncesi	Yaşlandırma Sonrası
CuSO_4	$\text{NH}_3\text{+KOH}$	10,16	nanoyün	25,68	26,46
CuSO_4	KOH	44,93	nanoyaprak	45,08	28,72
CuSO_4	NaOH	23,96	nanoyaprak	13,97	12,35
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	$\text{NH}_3\text{+KOH}$	8,51	nanoçiçek	85,28	71,49
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	KOH	9,79	nanoyaprak	26,45	12,63
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	NaOH	35,45	nanodendrit	26,32	26,73
CuCl_2	$\text{NH}_3\text{+KOH}$	11,02	nanoçiçek	24,23	23,09
CuCl_2	$\text{KOH } 400^\circ\text{C}$	8,19	nanoyaprak	94,17	81,18
CuCl_2	NaOH	10,89	nanoplaka	27,58	28,23
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	$\text{NH}_3\text{+KOH}$	12,38	nanoçiçek	9,92	7,76
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	KOH	70,20	nanopartikül	27,13	4,49
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	NaOH	11,38	kudret narı	95,29	84,82

Elektrokimyasal empedans sonuçlarına göre de en yüksek iç direnç gösteren malzemeler en düşük spesifik kapasitans sergileyen malzemeler olmuştur.

Daha sonraki çalışmalarımızda yüksek spesifik kapasitanslar elde etmek için;

- 1) Sentez şartları değiştirilerek malzemelerin morfoloji, por hacmi, mikropor hacmi gibi özelliklerindeki değişimlerin,
- 2) Isıl işlem görmüş ve görmemiş malzemelerin iletkenliğinin,
- 3) Seçilen elektrolitin,
- 4) Malzeme hazırlama yönteminin,

spesifik kapasitans üzerine etkileri incelenecektir.

KAYNAKLAR

- Arun, K.J., Batra, A.K., Krishna, A., Bhat, K., Aggarwal, M.D., Joseph P.J. 2015. Surfactant Free Hydrothermal Synthesis of Copper Oxide Nanoparticles. *American Journal of Materials Science*, 5, 36-38.
- Ba, N., Zhu, L., Zhang, G., Li, J., Li. H. 2016. Facile synthesis of 3D CuO nanowire bundle and its excellent gas sensing and electrochemical sensing properties. *Sensors and Actuators B*, 227, 142-148.
- Bu, Y.Y., Huang, R. 2017. Fabrication of CuO-decorated reduced graphene oxide nanosheets for supercapacitor applications. *Ceramics International*, 43, 45-50.
- Cheng, Z., Gao, E.Q., Yang, J.G., Liu, Y.M., Lu, Y., Xue, S.Q., He, M.Y. 2008. Templated Hydrothermal Synthesis of CuO Nanorods by Urea Deposition in Complex System. *Chemical Engineering Communications*, 195, 565-570.
- Dar, M.A., Kim, Y.S., Kim, W.B., Sohn, J.M., Shin, H.S. 2008. Structural and magnetic properties of CuO nanoneedles synthesized by hydrothermal method. *Applied Surface Science*, 254, 7477-7481.
- Deka, B.K., Hazarika, A., Kim, J., Park, Y.B., Park, H.W. 2016. Multifunctional CuO nanowire embodied structural supercapacitor based on woven carbon fiber/ionic liquid–polyester resin.Composites: Part A, 87, 256-262.
- Dubal, D.P., Gund, G.S., Lokhande, C.D., Holze, R. 2013a. CuO cauliflowers for supercapacitor application: Novel potentiodynamic deposition. *Materials Research Bulletin*, 48, 923-928.
- Dubal, D.P., Gund, G.S., Holze, R., Jadhav, H.S., Lokhande, C.D., Park, C.J. 2013b. Surfactant-assisted morphological tuning of hierarchical CuO thin films for electrochemical supercapacitors. *Dalton Transactions*, 42, 6459-6467.
- Dubal, D.P., Gund, G.S., Holze, R., Lokhande, C.D. 2013c. Mild chemical strategy to grow micro-roses and micro-woolen like arranged CuO nanosheets for high performance supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 242, 687-698.
- Ethiraj, A.S., Kang, D.J. 2012. Synthesis and characterization of CuO nanowires by a simple wet chemical method. *Nanoscale Research Letters*, 7, 70-75.
- Frackowiaka, E., Beguin, F., 2001. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon*, 39, 937-950.
- He, D., Xing, S., Sun, B., Cai, H., Suo, H., Zhao, C. 2016. Design and construction of three-dimensional flower-like CuO hierarchical nanostructures on copper foam for high performance supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 210, 639-645.
- Heng, B., Qing, C., Sun, D., Wang, B., Wang, H., Tang, Y. 2013. Rapid synthesis of CuO nanoribbons and nanoflowers from the same reaction system, and a comparison of their supercapacitor performance. *RSC Advances*, 3, 15719-15726.
- Ibupoto, Z.H., Khun, K., Lu, J., Willande, M. 2013. The synthesis of CuO nanoleaves, structural characterization, and their glucose sensing application. *Applied Physics Letters* 102, 103701-103701.
- Jung, A., Cho, S., Cho, W. J., Lee, K. H., 2012. Morpholgy Controlled Synthesis of CuO Nano and Micro Particles Using Microwave Irradiation. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 29, 243-248.

- Kannaki, K., Ramesh, P.S., Geetha, D. 2012. Hydrothermal synthesis of CuO Nanostructure and Their Characterization. *International Journal of Scientific & Engineering Research*, 3, 1-4.
- Karvan, O., Sirkecioğlu, A., Atakül, H., 2009. Investigation of nano-CuO/mesoporous SiO₂ Materials as Hot Gas Desulphurization Sorbents. *Fuel Processing Technology*, 90, 1452–1458.
- Krishnamoorthy, K., Kim, S.J. 2013. Growth, characterization and electrochemical properties of hierarchical CuO nanostructures for supercapacitor applications. *Materials Research Bulletin*, 48, 3136–3139.
- Li, S., Zhang, H., Ji, Y., Yang, D. 2004. CuO nanodendrites synthesized by a novel hydrothermal route. *Nanotechnology*, 15, 1428-1432.
- Li, J.Y., Xiong, S., Pan, J., Qian, Y. 2010. Hydrothermal Synthesis and Electrochemical Properties of Urchin-Like Core-Shell Copper Oxide Nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114, 9645-9650.
- Lu, Y., Yan, H., Qiu, K., Cheng, J., Wang, W., Liu, X., Tang, C., Kime, J.K., Luo, Y. 2015. Hierarchical porous CuO nanostructures with tunable properties for high performance supercapacitors. *RSC Advances*, 5, 10773–10781.
- Lokhande, C.D., Dubal, D.P., Joo, O.S. 2011. Metal oxide thin film based supercapacitors. *Current Applied Physics*, 11, 255-270.
- Moosavifard, S.E., Kady, M.F., Rahmanifar, M.S., Kaner, R.B., Mousavi, M.F. 2015. Designing 3D Highly Ordered Nanoporous CuO Electrodes for High-Performance Asymmetric Supercapacitors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7, 4851–4860.
- Moura, A.P., Cavalcante, L.S., Sczancoski, J.C., Stroppa, D.G., Paris, E.C., Ramirez, A.J., Varela, J.A., Longo, E. 2010. Structure and growth mechanism of CuO plates obtained by microwave-hydrothermal without surfactants. *Advanced Powder Technology*, 21, 197-202.
- Pandolfo, T., Ruiz, V., Sivakkumar, S., Nerkar, J. 2013. *Supercapacitors Materials, Systems and Applications*. Wiley Press, 560 p, Poland.
- Qi, Z., Huang, S., Younis, A., Chu, D., Li, S. 2016. Nanostructured Metal Oxides-Based Electrode in Supercapacitor Applications. *Intech Press*, 23p, DOI: 10.5772/65155.
- Shinde, S.K., Dubal, D.P., Ghodake, G.S., Fulari, V.J. 2015. Hierarchical 3D-flower-like CuO nanostructure on copper foil for supercapacitors. *RSC Advances*, 5, 4443-4447.
- Vangari, M., Pryor, Tonya., Jiang, Li. 2013. Supercapacitors: Review of Materials and Fabrication Methods. *Journal of Energy Engineering*, 139, 2, 72-79.
- Wang, G., Zhang, L., Zhang, J. 2012. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *The Royal Society of Chemistry*, 41, 797-828.
- Wang, C. X., Zeng, W., Li, T. F., Li, Y.Q. 2015. Hydrothermal synthesis of different CuO nanoflowers and their gas sensing property. *Materials Technology*, 30, 205-212.
- Wang, Y., Song, Y., Xia, Y. 2016. Electrochemical capacitors: mechanism, materials, systems, characterization and applications. *Chemical Society Reviews*, 45, 5925-5950.
- Winter, M., Brodd, R.J. 2004. What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? *Chemical Reviews*, 104, 4245-4269.

- Wu, Z., Zhu, Y., Ji, X., Banks, C.E. 2016. Transition Metal Oxides as Supercapacitor Materials. *Nanomaterials in Advanced Batteries and Supercapacitors. Part 9.* Ozoemena, K.I., Chen, S. Springer International Press, Canada, 317-344.
- Ye, J., Li, Z., Dai, Z., Zhang, Z., Guo, M., Wang, X. 2016. Facile Synthesis of Hierarchical CuO Nanoflower for Supercapacitor Electrodes. *The Minerals, Metals & Materials Society*, 45, 4237-4245.
- Zhang, H., Feng, J., Zhang, M. 2008. Preparation of flower-like CuO by a simple chemical precipitation method and their application as electrode materials for capacitor. *Materials Research Bulletin*, 43, 3221–3226.
- Zhang, J., Kong, L.-B., Cai, J.-J., Luo, Y.-C., & Kang, L., 2010. Nano-composite of polypyrrole/modified mesoporous carbon for electrochemical capacitor application. *Electrochimica Acta*, 55(27), 8067–8073.
- Zhang, X., Huang, M., Li, F., Wen, Z. 2013. Controlled Synthesis of Hierarchical CuO Nanostructures for Electrochemical Capacitor Electrodes. *International Journal of Electrochemical Science*, 8, 8645 - 8661.
- Zhang, Y.X., Li, F., Huang, M. 2013. One-step hydrothermal synthesis of hierarchical MnO₂-coated CuO flower-like nanostructures with enhanced electrochemical properties for supercapacitor. *Materials Letters*, 112, 203-206.
- Zhang, P. 2016. Adsorption and Desorption Isotherms. Department of Chemistry, Dartmouth University.
http://www.kerereasearchgroup.com/uploads/4/8/4/5/48456521/160903_introduction_to_bet_isotherms.pdf. (21.08.2017).
- Zhong, C., Deng, Y., Hu, W., Sun, D., Han, X., Qiao, J., Zhang, J. 2016. Fundamentals of Electrochemical Supercapacitors. *Electrolytes for Electrochemical Supercapacitors. Part 1.* Zhang, J. CRC Press, London, 1-29.
- Zhong, C., Hu, W. 2016. Electrolytes for Electrochemical Supercapacitors. *Electrolytes for Electrochemical Supercapacitors. Part 2.* Zhang, J. CRC Press, London, 31-254.
- Zou, Y., Li, Y., Zhang, N., Liu, X. 2011. Flower-like CuO synthesized by CTAB-assisted hydrothermal method. *Bulletin of Materials Science*, 34, 967-971.
- Zou, Y.L., Li, Y., Li, J.G., Xie, W.J. 2012. Hydrothermal synthesis of momordica-like CuO nanostructures using egg white and their characterisation. *Chemical Papers*, 66, 278–283.

ÖZGEÇMİŞ

1988 yılında Erzurum’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini aynı ilde tamamladı. 2006 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi’nden 2010 yılında Kimya Mühendisi unvanıyla mezun oldu. 2010 yılında, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Nanobilim ve Nanomühendislik Ana Bilim Dalı’nda başladığı Yüksek Lisans eğitimini 2013 yılında tamamladı. Aynı yıl Nanobilim ve Nanomühendislik Ana Bilim Dalı’nda Doktora eğitimine, 2015 yılında Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı’nda 2. Yüksek Lisansına başladı. Halen Doktora eğitimine devam etmektedir.