



YÜKSEK PERFORMANSLI KARBON/METAL-OKSİT
NANOKOMPOZİT SÜPERKAPASİTÖRLERİN
ÜRETİM VE KARAKTERİZASYONU

Neriman SİNAN

Yüksek Lisans Tezi

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Doç. Dr. Ece ÜNÜR YILMAZ

2016



T.C.

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YÜKSEK PERFORMANSLI KARBON/METAL-OKSİT
NANOKOMPOZİT SÜPERKAPASİTÖRLERİN ÜRETİM
VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Neriman SİNAN

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

BURSA

Temmuz 2016

YÜKSEK LİSANS TEZİ ONAY FORMU

“NERİMAN SİNAN” tarafından “DOÇ. DR. ECE ÜNÜR YILMAZ” yönetiminde hazırlanan “YÜKSEK PERFORMANSLI KARBON/METAL-OKSİT NANOKOMPOZİT SÜPERKAPASİTÖRLERİN ÜRETİM VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı tez, kapsamı ve niteliği açısından incelenmiş ve **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Ece ÜNÜR YILMAZ

(Bursa Teknik Üniversitesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği)

Yrd. Doç. Dr. Ebru DEVRİM ŞAM PARMAK

(Bursa Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği)

Doç. Dr. Ali KARA

(Uludağ Üniversitesi, Kimya)

Tez Savunma Tarihi: 21/07/2016

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Doç. Dr. Murat ERTAŞ

21.07.2016/.....

İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı : Neriman SİNAN

İmzası :

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın tamamlanmasında engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım değerli tez danıőmanım Doç. Dr. Ece ÜNÜR YILMAZ' a emekleri ve desteği için çok teşekkür ederim. Ayrıca bu çalışmada manevi desteği bulunan sevgili aileme ve tüm arkadaőlarıma çok teşekkür ederim.

Bu alıőma Bursa Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiőtir (Proje No: 2016-02-008).

İÇİNDEKİLER

sayfa no

Dış Kapak	
İç Kapak	
Tez Sınav Sonuç Formu	
İntihal Beyanı	
Teşekkür	
İçindekiler	v
Şekil Listesi	vii
Çizelge Listesi	ix
Özet	x
Abstract	xi
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	5
2.1 Süperkapasitör Tarihçesi ve Temel Çalışma Prensipleri	5
2.2 Elektrolit Malzemeleri	8
2.3 Elektrot Malzemeleri	10
2.3.1 EDL kapasitansa sahip karbon esaslı malzemeler	10
2.3.2 Pseudo-kapasitif metal oksitler	12
2.3.3 Kompozit malzemeler	14
2.3.4 Fe ₃ O ₄ /C nanokompozitler	14
2.3.5 Asimetrik süperkapasitörler	15
2.4 Elektrolite Sürfaktant Katkılananın Elektrokimyasal Performansa Etkisi	15
3. MATERYAL VE YÖNTEM	18
3.1 Karbon/Metal-Oksit Nanokompozitin Hazırlanışı	18
3.1.1 Manyetit (Fe ₃ O ₄) nanopartiküllerinin hazırlanışı	18
3.1.2 Fe ₃ O ₄ /Karbon nanokompozitin hazırlanışı	19
3.2 Fiziksel Karakterizasyon Teknikleri	19
3.2.1 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	20
3.2.2 Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)	20
3.2.3 X-ışınları difraktometresi (XRD)	20

	<u>sayfa no</u>
3.2.4 Yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı analizi	21
3.2.5 Elementel Analiz	21
3.2.6 Termogravimetrik analiz (TGA)	22
3.2.7 Manyetik özelliklerin karakterizasyonu	22
3.3 Elektrot Hazırlanması ve Elektrokimyasal Karakterizasyon Teknikleri	22
3.3.1 Döngülü voltametre (CV) metodu	23
3.3.2 Galvanostatik şarj-deşarj (GCD) metodu	23
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	25
4.1 Fiziksel Karakterizasyon Sonuçları	25
4.2 Elektrokimyasal Test Sonuçları	32
4.3 Triton X-100 Non-iyonik Sürfaktant Katkılı Elektrolit ile Gerçekleştirilen Elektrokimyasal Test Sonuçları	36
4.4 Fe ₃ O ₄ /C Simetrik Süperkapasitör Elektrokimyasal Test Sonuçları	40
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	43
KAYNAKLAR	44
ÖZGEÇMİŞ	52

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>sayfa no</u>	
Şekil 1.1	Ragone diyagramı	2
Şekil 2.1	Leyden kavanozu şematik gösterimi	5
Şekil 2.2	(a) Dielektrik (b) Elektrolitik (c) Süperkapasitörler	6
Şekil 2.3	Triton X-100 moleküler yapısı	16
Şekil 2.4	Surfaktant monomerlerinden misel oluşumu şematik gösterimi	17
Şekil 4.1	HS, HC ve MgAc termal karakterizasyonu (N ₂ atmosfer)	25
Şekil 4.2	Fe ₃ O ₄ /C örneğin hava ortamında gerçekleştirilen TGA grafiği	26
Şekil 4.3	(a) Fe ₃ O ₄ nanopartiküllerin ve Fe ₃ O ₄ /C nanokompozitin XRD paternleri (b) Fe ₃ O ₄ referans paterni	27
Şekil 4.4	Fe ₃ O ₄ nanopartiküllerin HR-TEM fotoğrafları	28
Şekil 4.5	FESEM fotoğrafları: (a-b) Fe ₃ O ₄ (c-d) Fe ₃ O ₄ /C	29
Şekil 4.6	Nitrojen adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve DFT gözenek boyut dağılımları: (a) Fe ₃ O ₄ (b) Fe ₃ O ₄ /C	30
Şekil 4.7	Fe ₃ O ₄ ve Fe ₃ O ₄ /C'un 298K ve 10K'deki manyetizasyon eğrileri	31
Şekil 4.8	Fe ₃ O ₄ /C elektrodun 50 mV s ⁻¹ 'de kaydedilen CV eğrileri	33
Şekil 4.9	Fe ₃ O ₄ /C nanokompozit elektrodun 2 A g ⁻¹ ' da çevrim ömrü (-1.2 - 0 V)	34
Şekil 4.10	Fe ₃ O ₄ /C elektrodun (a) farklı tarama hızlarındaki CV eğrileri (b) 1 A g ⁻¹ da 100 çevrim boyunca aktivasyon (c) aktive edilmiş elektrodun farklı akım yoğunluklarında GCD eğrileri (-1.2 to 0 V vs. Ag/AgCl)	35
Şekil 4.11	Fe ₃ O ₄ /C nanokompozit elektrodun farklı konsantrasyonlarda Triton X-100 katkılanmış 1M Na ₂ SO ₄ ile kaydedilen CV ve CCD eğrileri	37
Şekil 4.12	Fe ₃ O ₄ /C nanokompozit elektrodun farklı konsantrasyonlarda Triton X-100 katkılanmış 1M Na ₂ SO ₄ ile 1 A g ⁻¹ ' da 100 çevrim boyunca aktivasyonu	38
Şekil 4.13	1 A g ⁻¹ ' da 100 çevrim boyunca gerçekleştirilen aktivasyon sonucu elde edilen GCD eğrileri	38

- Şekil 4.14 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ nanokompozit elektrodun 2 A g^{-1} ' da elde edilen çevrim ömrü eğrisi (Elektrolit: $1\text{M Na}_2\text{SO}_4+0.0025\text{M Triton X-100}$) 39
- Şekil 4.15 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ simetrik süperkapasitörün (a) CV (b) GCD (c) çevrim ömrü eğrileri 42

ÇİZELGE LİSTESİ

		<u>sayfa no</u>
Çizelge 2.1	Farklı elektrolit çözeltilerinin oda sıcaklığında iyonik iletkenlikleri ve potansiyel aralıkları	10
Çizelge 4.1	Malzemelerin elementel bileşimleri ve yüzey özellikleri	26
Çizelge 4.2	Fe ₃ O ₄ ve Fe ₃ O ₄ /C malzemelerin 298 K ve 10 K' de elde edilen manyetik özellikleri	32
Çizelge 4.3	Fe ₃ O ₄ /C nanokompozit elektrodun farklı konsantrasyonlarda Triton X-100 katkılanmış 1M Na ₂ SO ₄ ile farklı akım yoğunluklarında (A g ⁻¹) elde edilen spesifik kapasitans değerleri	36
Çizelge 4.4	Fe ₃ O ₄ /C nanokompozit elektrodun surfaktant katkılı ve surfaktant katkısız 1M Na ₂ SO ₄ ile elde edilen spesifik kapasitans değerlerinin literatürdeki kompozit elektrotlar ile karşılaştırması	40
Çizelge 4.5	Fe ₃ O ₄ /C simetrik süperkapasitörün elektrokimyasal performans özeti	41

ÖZET

YÜKSEK PERFORMANSLI KARBON/METAL-OKSİT NANOKOMPOZİT SÜPERKAPASİTÖRLERİN ÜRETİM VE KARAKTERİZASYONU

Neriman SİNAN

Bursa Teknik Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Doç. Dr. Ece ÜNÜR YILMAZ

21.07.2016, 52

Enerji ihtiyacımızın büyük bölümünü karşılayan fosil yakıt rezervleri hızla tükenmektedir. Bu durum alternatif enerji kaynakları kullanımına yönelik bilimsel çalışmaları hızlandırmıştır. Alternatif enerji kaynaklarının etkili şekilde kullanılabilmesi için sürdürülebilir ve çevre dostu enerji depolama/dönüşüm sistemlerine gereksinim duyulmaktadır. Süperkapasitörler, yüksek güç ve enerji yoğunlukları ve uzun ömürleri ile alternatif enerji kaynaklarından değişken zamanlarda elde edilen yüksek yoğunluklu enerjinin çok hızlı bir şekilde depolanması için en iyi çözümü sunmaktadır.

Süperkapasitörler enerji depolama mekanizmalarına göre ikiye ayrılır: elektriksel çift tabaka (EDL)- ve pseudo-kapasitörler. EDL-kapasitörlerde yüklerin elektrostatik olarak ayrışması söz konusudur ve geniş yüzey alanlı ($1000-2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) aktif karbonlar kullanılır. Pseudo-kapasitörlerde ise faradaik redoks tepkimeleri görülür ve redoks-aktif geçiş metal oksitleri kullanılmaktadır. Rutenyum oksit (RuO_2) elektrot malzemesi olarak sıklıkla incelenmiş ancak yüksek maliyetli, toksik ve az bulunur olması nedeniyle alternatif pseudo-kapasitif malzemelerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmuştur.

Nanokompozit elektrotlardan oluşan hibrit süperkapasitörler, aktif karbonun yüksek güç yoğunluğundan (hızlı şarj-deşarj) ve metal oksitlerin yüksek enerji yoğunluğundan aynı anda faydalanırlar. Bu çalışmada, karbon kaynağı olarak fındıkkabukları (biyokütle) kullanılmıştır. Kimyasal birlikte çöktürme metodu ile sentezlenen Fe_3O_4 nanopartikülleri tek adımda hidrotermal karbonizasyon ve seramik (MgO) şablonlama ile biyokütleyle entegre edilerek gözenekli $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ nanokompozit elektrotlar üretilmiştir. Fiziksel karakterizasyonların ardından elektrokimyasal performanslar üç-elektrotlu hücrede $1\text{M Na}_2\text{SO}_4$ sulu çözeltisi içinde ve bu çözeltiye farklı konsantrasyonlarda Triton X-100 surfaktant katkılanarak incelenmiştir. En iyi spesifik kapasitans 0.0025M surfaktant katkılı olduğunda elde edilmiştir (1 A g^{-1} da 161 F g^{-1} , $\Delta V=1.2 \text{ V}$). Daha sonra simetrik süperkapasitör üretilmiş ve maksimum enerji yoğunluğu 4 Wh kg^{-1} olarak hesaplanmıştır ($\Delta V=1.8 \text{ V}$).

Anahtar sözcükler: Biyokütle, Enerji Depolama, Hidrotermal Karbonizasyon, Nanokompozitler, Surfaktant, Süperkapasitörler

ABSTRACT

FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF HIGH PERFORMANCE CARBON/METAL-OXIDE NANOCOMPOSITE SUPERCAPACITORS

Neriman SİNAN

Bursa Technical University

Graduate School of Natural and Applied Science

Advanced Technologies Program

Master of Science Thesis

Doç. Dr. Ece ÜNÜR YILMAZ

21.07.2016, 52

Depletion of fossil fuel resources due to rapid increase in energy demand has become a worldwide concern, and requires development of sustainable and eco-friendly energy storage and conversion systems for efficient utilization of alternative energy sources. Supercapacitors with high power and energy densities and long cycle lives offer best solutions for deposition of huge and fluctuating amounts of energy generated by alternative energy sources.

Supercapacitors can store energy either by non-faradaic charge separation (electrical double layer capacitors, EDLCs) or by faradaic surface redox reactions (pseudocapacitors). Conventionally porous, high specific surface area ($1000\text{-}2000\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) activated carbons are used in EDLCs, and redox active transition metal oxides are used in pseudocapacitors. Ruthenium oxide (RuO_2) is widely studied as electrode material; however, its toxicity, high cost, and scarcity necessitate seeking alternative pseudo-capacitive materials.

Hybrid supercapacitors, comprising carbon/metal-oxide nanocomposites as electrode materials, benefit from high power density (charge-discharge rate) of porous carbon and high energy density of metal oxide, simultaneously. In this work, hazelnut shells (biomass) were used as a carbon source. Fe_3O_4 nanoparticles were produced by chemical co-precipitation method. In order to obtain porous $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ nanocomposite, Fe_3O_4 nanoparticles were incorporated into biomass by realizing hydrothermal carbonization and MgO templating simultaneously in one pot. After physical characterizations, electrochemical performances of the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ electrode were investigated with a three-electrode cell in $1\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ aqueous solution with and without adding different concentrations of Triton X-100 surfactant by cyclic voltammetry (CV) and galvanostatic charge-discharge (GCD) tests. The best specific capacitance was obtained with 0.0025 M surfactant added $1\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ solution (161 F g^{-1} at 1 A g^{-1} , $\Delta V=1.2\text{ V}$). A symmetric supercapacitor was also produced reaching maximum energy density of 4 Wh kg^{-1} ($\Delta V=1.8\text{ V}$).

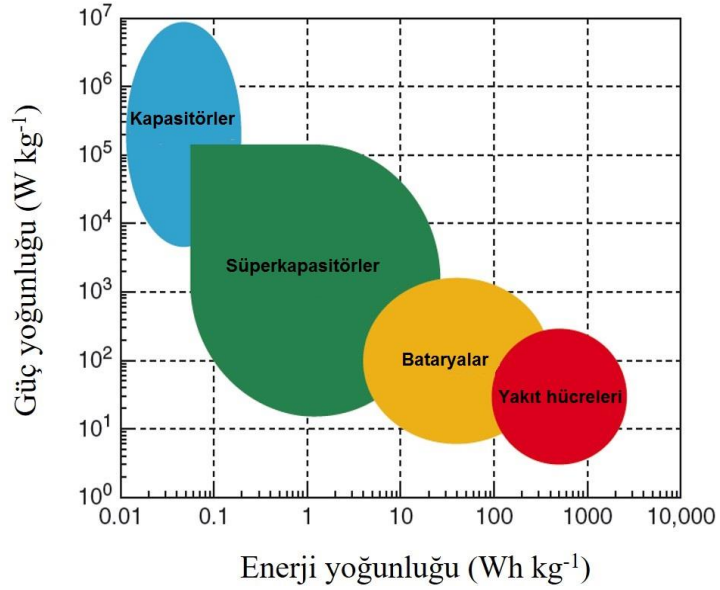
Keywords: Biomass, Energy Storage, Hydrothermal Carbonization, Nanocomposites, Supercapacitors, Surfactant

1. GİRİŞ

Dünya nüfusu ve ekonomik gelişmişliğin artması ile beraber sürekli artan enerji ihtiyacının karşılanmasında fosil yakıtlar halen birincil enerji kaynağı konumundadır. Fosil yakıtların kullanılması sonucu ortaya çıkan sera gazları küresel ısınma ve iklim değişikliklerine yol açmaktadır. Enerji güvenliğinin sağlanması ve sürdürülebilir bir gelecek için dekarbonize enerji kaynaklarının, örneğin yenilenebilir güneş, rüzgâr, dalga, biyokütle vb., elektrik enerjisi üretimindeki payı hızla artmaktadır. Fakat yenilenebilir kaynaklar iklim koşullarına bağlı olarak değişken miktarda ve aralıklarla enerji sağlarlar. Bu nedenle sürekli enerji gerektiren enerji nakil hatlarına entegre edilmeleri konusunda sıkıntılar yaşanmaktadır ve hem yüksek enerji yoğunluğu hem de yüksek güç yoğunluğuna sahip enerji depolama sistemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Kimyasal (batarya) ve kapasitif (süperkapasitörler) enerji depolama sistemleri değişken enerji ihtiyaçları için çözümler sunar.

Enerji depolama yöntemleri arasındaki performans farkları enerji yoğunluğu (Wh kg^{-1}) ve güç yoğunluğu (W kg^{-1}) parametrelerini gösteren *Ragone diyagramı* ile incelenebilir (Şekil 1.1). Diyagramdan da görüldüğü üzere süperkapasitörler, bataryalar ile geleneksel dielektrik kapasitörler arasındaki performans boşluğunu doldururlar. Geleneksel kapasitörlerden daha yüksek enerji yoğunluğu ve bataryalardan daha yüksek güç yoğunluğu sergilerler. Süperkapasitörlerin enerji depolama mekanizmaları bataryalarda olduğu gibi yavaş elektron transfer reaksiyonları içermez tamamen elektrostatiktir. Bu nedenle süperkapasitörler çok yüksek güç yoğunluğu (10 kW kg^{-1}) ve uzun çevrim ömrü ($>10^5$ çevrim) sağlayabilirler fakat enerji yoğunlukları düşüktür ($5\text{--}10 \text{ Wh kg}^{-1}$). Lityum iyon bataryalar yüksek miktarda enerji depolayabilirler ($150\text{--}200 \text{ Wh kg}^{-1}$), fakat düşük güç yoğunlukları ($<1000 \text{ W kg}^{-1}$) ve çevrim ömürleri (<1000 çevrim) kullanımlarını sınırlar [1]. Geleneksel kapasitörlerden daha yüksek enerji yoğunluğu ve bataryalardan daha yüksek güç yoğunluğu (hızlı şarj/deşarj) ve çevrim ömrüne sahip olmaları nedeniyle süperkapasitörler, yenilenebilir enerji kaynaklarından değişken zamanlarda elde edilen yüksek yoğunluklu enerjinin saniyeler içinde depolanması/aktarılması ve enerji nakil hatlarına entegre edilmesi için çok yönlü bir çözüm sunar [1–3]. Süperkapasitörler, enerji nakil hatları dışında, elektrik ve hibrit

araçlar, giyilebilir ve esnek elektronik cihazlar gibi ileri teknoloji uygulamalarında da alternatif çözümler sunmaktadır [4,5].



Şekil 1.1 Ragone diyagramı [6]

Enerji depolama sistemlerinde (batarya veya süperkapsitör) elektrot malzemesi sistemin performansını belirleyen temel bileşendir. Yüzey alanı, iletkenlik, gözeneklilik vb. parametrelerin optimize edilerek elektrot ara yüzeyinin iyileştirilmesi yüksek performanslı yeni nesil enerji depolama cihazları geliştirilebilmesi için kilit rolündedir. Geniş yüzey alanlı, elektriksel iletkenliği yüksek aktif karbonlar ucuz olmaları ve kolay elde edilebilmeleri sebebiyle süperkapsitörlerde kullanılan temel elektrot malzemesidir. Karbon esaslı malzemeler enerjiyi elektrot/elektrolit ara yüzeyinde yüklerin elektrostatik olarak ayrışması sonucu oluşan elektriksel çift-tabakada (EDL) depolarlar. Fakat EDL kapasitans yüzey alanı ile sınırlıdır [7]. Yeni nesil, yüksek güç ve enerji yoğunluğuna sahip kapasitörlerin geliştirilebilmesi için enerjiyi elektrot yüzeyinde oluşan hızlı ve tersinir redoks tepkimeleri ile depolayan pseudo-kapasitif enerji depolama mekanizmasına sahip malzemeler kullanarak elektriksel çift tabaka kapasitansın iyileştirilmesi gerekmektedir.

Pseudo-kapasitif malzemelerin enerji depolama mekanizmaları bataryalardan farklıdır. Bataryalarda redoks tepkimeleri bulk malzeme de gerçekleştiği için difüzyon limitli ve yavaştır fakat pseudo-kapasitif malzemelerde redoks tepkimeleri

malzeme yüzeyinde gerçekleşir ve difüzyon sınırlaması olmadığı için hızlı ve tersinirdir. Fakat, pseudo-kapasitif malzemeler karbon esaslı malzemelere göre daha maliyetli üretim yöntemleri, daha kararsız enerji depolama mekanizması, yüksek iç direnç, kısa çevrim ömrü gibi dezavantajlar gösterirler. Bu dezavantajların yok edilmesi için karbon esaslı malzemeler (AC, CNT, grafen vb.) ile pseudo-kapasitif metal oksit veya iletken polimerlerin birleştirilmesiyle kompozit elektrotlar üretilmiş, EDL ve psuodo-kapasitansın sinerjik etkisi ile daha yüksek kapasitans ve çevrim ömrü değerlerine ulaşılmıştır. Karbon esaslı malzemeler kompozit yapıda elektrolit ile aktif malzeme arasındaki teması arttıran yüksek yüzey alanlı matrisi oluştururken pseudo-kapasitif malzemeler faradaik tepkimeler ile spesifik kapasitansı artırır. Kompozit elektrotların yaygınlaşması ve ticarileşmesi için çevre dostu malzemeler kullanarak ucuz yöntemler ile yeni nesil kompozit malzemelerin üretilmesi gerekmektedir.

Bu çalışmanın amacı çevre dostu ve ucuz başlangıç malzemeleri ve yöntemler kullanarak sanayi ölçekli üretime uygun, yüksek spesifik kapasitans, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğuna sahip karbon/metal-oksit nanokompozitin (Fe_3O_4/C) sentezlenmesi ve laboratuvar ölçekli prototip bir süperkapasitör üretilerek sentezlenen Fe_3O_4/C nanokompozitin elektrot malzemesi olarak test edilmesidir. Bu kapsamda öncelikle yüksek saflıkta ve uniform boyuttaki Fe_3O_4 nanopartikülleri alkali ortamda Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarının varlığında kimyasal *birlikte çöktürme* metodu ile sentezlenmiştir. Daha sonra elde edilen Fe_3O_4 nanopartiküller, biyokütle ve *MgAc* varlığında hidrotermal karbonizasyona (HTC) tabi tutularak tek adımda toksik kimyasallar kullanılmadan nanoyapılı ve gözenekli kompozit malzeme üretilmiştir. Karbon kaynağı olarak sürdürülebilir doğal bir kaynak olan biyokütle *-findıkkabukları-* kullanılmıştır. *MgAc* ise hiyerarşik gözenek dağılımı elde etmede kullanılan seramik (MgO) şablonlama için başlangıç malzemesi olarak kullanılmıştır.

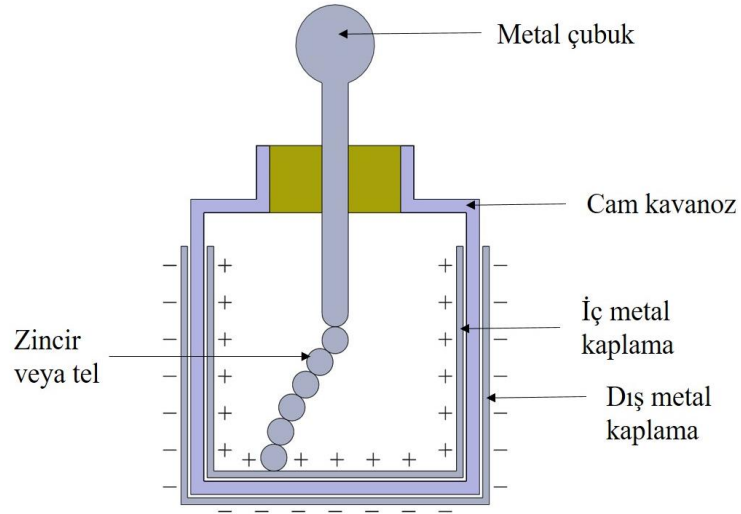
Sentezlenen Fe_3O_4 ve Fe_3O_4/C nanokompozitin fiziksel özellikleri, taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçirimli elektron mikroskobu (TEM), X-Işınları Difraktometresi (XRD), N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon, termogravimetrik analiz (TGA), elementel analiz ve titreşimli örnek manyetometresi (VSM) ile karakterize edilmiştir. Fiziksel karakterizasyonlar tamamlandıktan sonra Fe_3O_4/C nanokompozitin elektrokimyasal performansı geleneksel üç-elektrotlu hücrede

(Ag/AgCl referans elektroda karşı) incelenmiştir. Elektrolit olarak önce 1M Na₂SO₄ sulu çözeltisi kullanılmış ardından bu elektrolite non-iyonik surfaktant (Triton X-100) eklenerek elektrokimyasal performansın artırılması amaçlanmıştır. Optimum Triton X-100 konsantrasyonu farklı konsantrasyonlar (0.0025M, 0.005M ve 0.01M) denenerek belirlenmiştir. Ve son olarak en iyi sonuç veren elektrolit kullanılarak laboratuvar ölçekli prototip süperkapasitör üretilmiş ve performansı iki-elektrotlu hücrede incelenmiştir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Süperkapasitör Tarihçesi ve Temel Çalışma Prensipleri

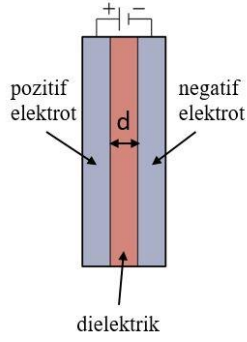
Kapasitör teknolojisinin başlangıcı 1745'te Alman Ewald Georg von Kleist tarafından *Leyden kavanozunun* icadına dayanmaktadır. Leyden kavanozu, hava geçirmeyecek şekilde mantar tıpa ile kapatılmış yarısına kadar su ile dolu bir cam şişenin içine metal bir telin daldırılmasından oluşur. Kavanozun iç ve dış yüzeyi metal folyo ile kaplıdır. Burada cam dielektrik görevi görür. Dış folyonun topraklanması ve iç folyonun statik elektrik kaynağı ile yüklenmesi sonucu basit bir kapasitör elde edilmiş olur (Şekil 2.1). İlerleyen dönemde Amerikalı bilim adamı ve gazeteci yazar Benjamin Franklin şişenin içinde su olmasının gerekli olmadığını göstererek iki folyo elektrot arasına cam plaka yerleştirerek düzlemsel kapasitörleri icat etti. Daha sonra Michael Faraday dielektrik sabitini ve ilk pratik kapasitörleri icat ederek kapasitör teknolojisine en büyük katkıyı yapan isim oldu. Bu nedenle kapasitans birimi Faraday'ın anısına Farad olarak belirlenmiştir [8].



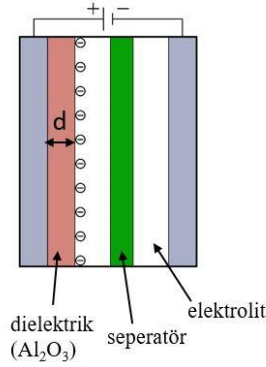
Şekil 2.1 Leyden kavanozu şematik gösterimi

Kapasitör bileşenlerinin gelişerek sırasıyla dielektrik, elektrolitik ve süperkapasitör (elektrokimyasal kapasitör) modellerinin oluşturulması Şekil 2.2' de özetlenmiştir.

a. Dielektrik kapasitörler

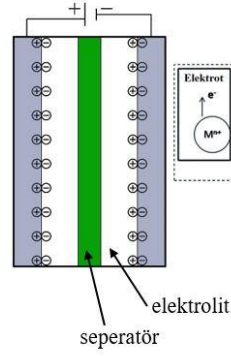


b. Elektrolitik kapasitörler

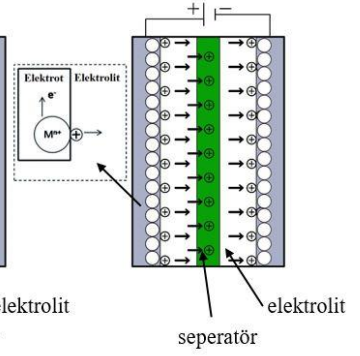


c. Süperkapasitörler

Elektriksel Çift Tabaka (EDL) kapasitörler



Pseudo-kapasitörler



Şekil 2.2 (a) Dielektrik (b) Elektrolitik (c) Süperkapasitörler

Geleneksel dielektrik kapasitörler (Şekil 2.2a) bir dielektrik tabaka ile ayrılmış iki iletken levhadan (elektrot) oluşur. İki elektrodun arasına bir potansiyel fark (voltaj) uygulanması ile oluşan elektrik alan sonucu kapasitör şarj edilir. Elektrik alan pozitif ve negatif yüklerin ayrışarak elektrot yüzeyinde birikmesini sağlar. Güç kaynağının uzaklaştırılmasından sonra bile yükler kutuplaşmış şekilde kalır bu duruma kapasitörün şarj olmuş hali denir [6].

Kapasitörlerde depolanan enerji miktarı yani kapasitans (C , Farad) her bir elektrotta biriken elektriksel yükün (Q) elektrotlar arasındaki potansiyel farka (V) bölünmesiyle hesaplanır:

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

Tipik paralel plakalı kapasitörlerde kapasitans (C), levhaların alanı (A) ve kullanılan malzemenin bağıl dielektrik sabiti (ϵ_r) ile doğru orantılı, elektrotlar arasındaki mesafe (d) ile ters orantılıdır [9]:

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

Burada bağıl dielektrik sabiti, ϵ_r , levhalar arasındaki malzemenin yük depolayabilme kabiliyetinin bir ölçüsüdür ve malzemenin dielektrik sabitinin (ϵ) boş uzayın

dielektrik sabitine ($\epsilon_0 = 82854 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$) bölünmesi ile bulunur. Dielektrik sabiti yüksek olan malzemelerin metal levhalar arasına yerleştirilmesi kapasitansı artırır ancak bu tabakanın kalın olması ($d, \text{ mm}$) ve paralel elektrotların sabit geometrik alana sahip olması kapasitansı sınırlar bu nedenle dielektrik kapasitörler pikofarad (pF) mertebesinde enerji depolayabilirler.

Elektrolitik kapasitörler (Şekil 2.2b), iki alüminyum plakanın elektrolit ile ayrılmasıyla oluşur. Levhalara potansiyel fark uygulandığında pozitif yüklü anotta çok ince bir tabaka halinde ($d, \mu\text{m}$) alümina (Al_2O_3) birikir. Al_2O_3 yalıtkandır ve dielektrik görevi görür. Ayrıca elektrolitik kapasitörlerde elektrodun yüzeyi aşındırılarak pürüzlü bir yüzey elde edilir böylece yüzey alanı az da olsa artırılmış olur. Sonuç olarak azalan dielektrik kalınlığı ve artan yüzey alanı sayesinde elektrolitik kapasitörlerin kapasitans değerleri mikrofara (μF) mertebesine çıkmıştır.

Geleneksel kapasitörlerden farklı olarak süperkapasitörler (elektrokimyasal kapasitörler) dielektrik tabaka içermezler, gözenekli, çok geniş yüzey alanına sahip ($1000\text{-}2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) aktif malzeme ile kaplanmış iki elektrodun elektrolite daldırılarak seperatör adı verilen gözenekli iyon geçirgen bir membran ile ayrılması ile oluşurlar (Şekil 2.2c). Süperkapasitörler de enerji depolama mekanizmalarına bağlı olarak kendi aralarında ikiye ayrılırlar: *elektriksel çift tabaka (EDL) kapasitörler* ve *pseudo- kapasitörler*. EDL kapasitörler enerjiyi elektrolitin elektrot yüzeyine teması sonucu oluşan ara yüzeyde (elektriksel çift tabakada) depolarlar. Şarj sırasında elektrolitteki anyonlar pozitif elektroda katyonlar ise negatif elektroda doğru hareket ederler. Yani yüklerin elektrostatik olarak ayrışması söz konusudur. Eşitlik 2.2'deki d burada elektrot/elektrolit arayüzeyinde oluşan elektriksel çift tabakanın efektif kalınlığını (kullanılan elektrolite göre birkaç Angstrom [10]) ifade eder. Geniş iç yüzey alanı ve nanometre düzeyindeki çift tabaka kalınlığı sayesinde enerji depolama kapasiteleri geleneksel dielektrik kapasitörlerin yaklaşık 10,000 katıdır, binlerce Farad (F) değerinde enerji depolayabilirler. Elektriksel çift tabaka mekanizmasına göre çalışan kapasitörler için ilk patent 1957 yılında 'General Electric' tarafından alınmıştır fakat o dönemde ticarileşememiştir. EDL kapasitörler ilk kez 1978 yılında 'Nippon Electric Corporation (NEC)' tarafından 'süperkapasitör' adıyla piyasaya sunulmuş ve özellikle veri kurtarma (memory backup)

uygulamalarında kullanılmak üzere ticarileşmiştir [8]. Pseudo-kapasitörlerde ise yük transferine dayalı Faradaik redoks tepkimeleri görülür. Pseudo-kapasitörler EDL kapasitörlerden 10-100 kat fazla spesifik kapasitans, dolayısıyla enerji yoğunluğu sağlarlar [11]. Fakat redoks tepkimeleri nedeniyle pseudo-kapasitörler uzun şarj-deşarj çevrimlerinde daha az kararlı performans sergilerler, bu nedenle çevrim ömürleri EDL kapasitörlere göre daha kısadır. Ayrıca Faradaik tepkimeler yavaş gerçekleştiği için pseudo-kapasitörler EDL kapasitörlerden daha düşük güç yoğunluğuna sahiptir [12].

2.2 Elektrolit Malzemeleri

Süperkapasitörlerde depolanan enerji miktarı ve bu enerjinin ne kadar hızlı aktarılabilceği kullanılan elektrolitin termodinamik kararlılığına bağlı olduğu için elektrolit seçimi önemlidir. Süperkapasitörlerin enerji yoğunluğu çalışma potansiyel aralığının (V) karesi ile doğru orantılıdır ($E=1/2CV^2$). Bu nedenle geniş potansiyel aralığında kararlılık gösteren ve yüksek iyonik iletkenliğe sahip elektrolitlere ihtiyaç vardır. Süperkapasitör uygulamalarında üç çeşit elektrolit öne çıkmaktadır: (i) organik elektrolitler, (ii) sulu elektrolitler, (iii) iyonik sıvılar [13]. Çizelge 2.1 bu elektrolitlerin potansiyel aralıklarını iyonik iletkenlikleri ile birlikte özetlemektedir [14].

Organik elektrolitler geniş bir potansiyel aralığında (2-4 V) kararlı performans sergiledikleri için endüstriyel EDL kapasitörlerde tercih edilmişlerdir. En popüler organik elektrolit 1M Et₄NBF₄ (veya TEABF₄, tetraetilamonyum tetrafloroborat)' tır [15]. Çözücü olarak asetonitril (ACN) veya propilen karbonat (PC) kullanılmaktadır. Organik çözücülerin uçucu ve toksik olmaları çevre ve güvenlik açısından dezavantaj oluşturmaktadır. Ayrıca organik elektrolitlerin düşük iletkenlikleri ve iyon boyutunun büyük olması (15-20 Å) gözenekler içinde difüzyonu zorlaştırır yüksek iç dirence (ESR) sebep olur ve elde edilebilecek maksimum spesifik kapasitans ve güç yoğunluğunu kısıtlar.

Diğer taraftan sulu elektrolitler ~ 1 V potansiyel aralığında çalışabilirler çünkü suyun termodinamik olarak kararlı olduğu potansiyel aralık 25 °C' de 1.23 V' tur. Bu aralığın dışında su elektrolize uğrar H₂ ve O₂ gaz çıkışları görülür. Derişik asit ve baz çözeltileri (H₂SO₄ ve KOH) yüksek iyonik iletkenlikleri ile güç yoğunluğunu

arttırmak ve iç direnci düşürmek amacıyla tercih edilmişlerdir. Kuvvetli asit ve bazlardaki proton (H^+) ve hidroksit (OH^-) iyon derişiminin yüksek olması yüksek iletkenlik dolayısıyla düşük iç direnç sağlar. Organik elektrolitlere göre küçük olan iyon boyutları (5-10 Å) daha yüksek spesifik kapasitans elde edilmesini sağlar. Fakat korozyif özellikte olmaları ticarileşmelerini engeller çünkü yüksek maliyetli korozyona dayanıklı akım kolektörlerine (altın, platin gibi) gereksinim vardır [16]. Derişik asit/baz elektrolitlerin kullanılması çevrim ömrünü ve elektrot malzemesi seçimini de sınırlar çünkü metal oksitlerin birçoğu derişik çözeltilerde bozunmaya uğrar [13]. Ayrıca asit/baz elektrolitlerin çalışma potansiyel aralığı 0.7-0.8 V olarak elde edilmiştir. Bu nedenle nispeten daha geniş potansiyel aralıkta çalışabilen nötr Na_2SO_4 , Na_2SO_3 ve Li_2SO_4 çözeltileri son yıllarda öne çıkmıştır. Çalışabilecekleri potansiyel aralığı dolayısıyla enerji yoğunlukları organik elektrolitlere göre çok düşük olmasına rağmen inert ortam gerektirmedikleri için çok ucuz olmaları, çözücü kullanılmadığı için çevre dostu olmaları sulu elektrolitleri endüstriyel açıdan daha avantajlı hale getirmektedir. Bu nedenle sulu elektrolitler ile çalışan süperkapasitörlerin geliştirilmesi ve endüstriye kazandırılması amacıyla yoğun çalışmalar yapılmaktadır.

İyonik sıvılar ise tamamen anyon ve katyonlardan oluşan oda sıcaklığında eriyik halde bulunan çözücü gerektirmeyen tuzlardır. İmidazolyum tuzları örneğin EMIMBF₄ (1-etil-3-metilimidazolyum tetrafloroborat) süperkapasitör uygulamaları için en çok incelenen iyonik sıvılardandır. Oda sıcaklığında iyonik iletkenlikleri çok düşük olduğu için genellikle yüksek sıcaklıklarda kullanılırlar. Geniş çalışma voltaj aralığına sahip oldukları için (~4.5 V) son zamanlarda araştırmalarda yer bulmaktadırlar. Fakat yüksek maliyetli olmaları ve düşük iyonik iletkenlikleri sebebiyle büyük ölçekli süperkapasitör uygulamaları için uygun değildir.

Çizelge 2.1 Farklı elektrolit çözeltilerinin oda sıcaklığında iyonik iletkenlikleri ve potansiyel aralıkları

	Elektrolit	İyonik İletkenlik/ mS cm ⁻¹	Potansiyel aralığı/ V
Organik	Et ₄ NBF ₄ /ACN	59.9	2.5-3
	Et ₄ NBF ₄ /PC	14.5	2.5-3
Sulu	Na ₂ SO ₄	91.1	1
	KOH	540	1
	H ₂ SO ₄	750	1
İyonik	Et ₂ MeIm ⁺ BF ₄	8 (25 °C)	4
		14 (100 °C)	3.25

2.3 Elektrot Malzemeleri

2.3.1 EDL kapasitansa sahip karbon esaslı malzemeler

Çok çeşitli formlarda elde edilebilen karbon (nanopartikül, nanotüp (CNT), aerojel, fiber, grafen), ucuz olması, ulaşılabilirliği, yüksek yüzey alanına sahip olması (3000 m² g⁻¹), kimyasal kararlılığı ve yerleşik üretim teknolojileri sayesinde yüksek kapasitelerde üretilmesi gibi avantajları ile süperkapasitör uygulamalarında en çok kullanılan malzemedir. Aktif karbonun farklı boyutlardaki gözeneklerden oluşan kompleks yapısı geniş yüzey alanı elde edilmesini sağlar. Bu gözenekler *Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC)* tarafından sınıflandırılmıştır. Buna göre 2 nm' nin altındakiler mikro gözenekler, 2 ile 50 nm arasındakiler mezo gözenekler ve 50 nm üzerindeki makro gözenekler olarak adlandırılmıştır.

Fosil yakıtlar hızla tükendiği için son yıllarda biyokütleden elde edilen aktif karbonlar üzerine çalışmalara önem verilmiştir. Ucuz aktif karbonlar, doğal başlangıç malzemelerinin karbonizasyonu ve onu takip eden aktivasyon prosesi ile elde edilmektedir. Kuruyemiş kabukları (ceviz, fındık), su yosunları/algler, mısır taneleri, muz lifleri, kahve telvesi gibi doğal başlangıç malzemeleri karbon kaynağı olarak kullanılmaktadır. Ayrıca doğal karbon başlangıç malzemeleri oksijen, nitrojen gibi fonksiyonel gruplar/ heteroatomlar açısından zengindir. Redoks aktif bu gruplar

pseudo-kapasitif katkı sağlayarak toplam spesifik kapasitansın artmasını sağlarlar [7,17,18].

1913 yılından bu yana bilinen ve doğal kömürleşme sürecini laboratuvar ortamında taklit eden *hidrotermal karbonizasyon (HTC)* prosesi, düşük sıcaklıklarda toksik kimyasallar kullanılmadan gerçekleştiği için biyokütlenin yüksek karbon içerikli kimyasallara dönüştürülmesinde çevre dostu ve enerji tasarruflu alternatif bir yöntem olarak tekrar önem kazanmıştır [19–21]. Hidrotermal karbonizasyon prosesi, dönüştürülecek hammaddenin sulu dispersiyonunun yüksek basınçlara dayanıklı bir reaktörde 150-300 °C’de 2-24 saat ısıtılması ile gerçekleştirilir ve sonuçta bir dizi kompleks tepkimeler sonrasında (hidroliz, dehidrasyon, dekarboksilasyon, kondenzasyon polimerleşmesi ve aromatikleşme) hidroçar adı verilen karbon zengini bir katıya dönüştürülür. Sulu ortamda gerçekleştiği için dönüşüm işleminden önce veya sonra pahalı ve karmaşık kurutma işlemlerine gerek kalmaz ve başlangıç malzemesi seçeneği çoktur [22]. Ancak, HTC ile elde edilen hidrotermal karbonlar yeterli gözenekliliğe sahip değildir. Bu nedenle biyokütleden elde edilen hidrotermal karbonlara gözeneklilik kazandırarak yüzey alanlarını ve gözenek hacimlerini arttırmak için çeşitli katkı maddeleri/porojenler (KOH, H₃PO₄, CO₂ vb.) kullanarak yüksek sıcaklıkta asal ortamda şartlandırmaya dayanan ilave aktivasyon (gözeneklendirme) metotları kullanılmaktadır [20,21,23]. Porojen miktarı ve sıcaklık ayarlanarak istenilen gözenek özellikleri elde edilebilmektedir [22].

Literatürde bu güne kadar tercih edilen en popüler gözeneklendirme metodu KOH aktivasyonudur. Bu yöntem ile yüksek yüzey alanlı (~3000 m² g⁻¹) ve ortalama spesifik kapasitans değerine sahip (200–300 F g⁻¹) aktif karbonlar elde edilebilmektedir [24]. Ancak, KOH aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonlar genellikle mikro boyuttaki gözeneklerden (<2 nm) oluşur. Difüzyonu zorlaştıran, ulaşılması güç mikro-gözenekler, yüksek hızlarda sadece dış yüzeyin enerji depolamada aktif olması nedeniyle düşük spesifik kapasitans elde edilmesine sebep olur ve bu durum yüksek güç yoğunluğu gerektiren uygulamalar için dezavantaj oluşturur. Yüksek güç yoğunluğuna sahip elektrot malzemelerinin geliştirilebilmesi için mikro-mezo-makro gözeneklerin birlikte bulunduğu hiyerarşik 3-boyutlu gözenek yapısına ihtiyaç vardır. Mikro gözenekler yüksek yüzey alanı (dolayısıyla yüksek kapasitans ve enerji yoğunluğu) sağlarken, mezo ve makro gözenekler şarj-

deşarj sırasında elektrolit iyonlarının mikro gözeneklere nüfuzunu kolaylaştırarak hızlı ve efektif iyon difüzyonu sağlar. Sonuç olarak yüksek performanslı elektrot malzemelerinin elde edilebilmesi için sadece geniş yüzey alanlı değil hiyerarşik mikro-mezo-gözenekli bir içyapıya gereksinim vardır [25–28].

Çevre dostu seramik/ magnezyum oksit (MgO) şablonlama kullanılarak mezo-gözeneklerin de bulunduğu hiyerarşik gözenek dağılımı elde edilebilmektedir [29]. Karbon içine hapsolmuş seramiklerin asetik asit çözeltisinde yıkanarak uzaklaştırılması ile MgO boyut ve morfolojisindeki mezo gözenekli yapı elde edilir. Dekompozisyonlarını karbon başlangıç malzemelerinden daha düşük sıcaklıklarda tamamlayarak MgO' e dönüşen magnezyum asetat (MgAc) ve magnezyum sitrat (MgCt) gibi magnezyum tuzları MgO şablonlama için kullanılabilir [30].

2.3.2 Pseudo-kapasitif metal oksitler

EDL kapasitansa sahip geniş yüzey alanlı karbon esaslı malzemeler yüksek güç yoğunluğu ve uzun çevrim ömrüne sahip olsalar da düşük enerji yoğunlukları enerji depolama uygulamalarında kullanımlarını kısıtlamaktadır. Bu nedenle süperkapasitörlerin enerji yoğunluğunu batarya seviyesine çıkarabilmek için pseudo-kapasitif enerji depolama mekanizmasına sahip metal oksitler kullanılmaktadır. Pseudo-kapasitif malzemeler (metal oksitler, iletken polimerler) malzeme yüzeyinde gerçekleşen hızlı ve tersinir redoks tepkimeleri sayesinde EDL kapasitansa sahip karbon esaslı malzemelerden 10-100 kat daha yüksek spesifik kapasitans değerlerine ulaşabilirler [11] ve dolayısıyla daha yüksek enerji yoğunluğu elde edilebilmesini sağlarlar.

Faradaik reaksiyonlar sonucu elde edilen teorik pseudo-kapasitans aşağıdaki formülden hesaplanabilir [31,32]:

$$C = \frac{n \times F}{M \times V} \quad (2.3)$$

Burada n redoks reaksiyonu sırasında transfer edilen ortalama elektron sayısı, F Faraday sabiti (96485,3 C/mol), M metal oksitin molekül kütlesi ve V çalışma potansiyel aralığıdır.

Rutenyum oksit (RuO_2) yüksek teorik spesifik kapasitansa ($\sim 2000 \text{ F g}^{-1}$, $\Delta V=1.4 \text{ V}$ [33]) sahiptir, bu nedenle en çok kullanılan pseudo-kapasitif elektrot malzemesidir [34]. Fakat toksik ve zor bulunabilirliği nedeniyle pahalı olması çalışmaları alternatif pseudo-kapasitif malzemelere yöneltmiştir. RuO_2 ' ye alternatif olarak mangan dioksit (MnO_2), titanyum dioksit (TiO_2), nikel oksit (NiO) gibi daha ucuz metal oksitler süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak incelenmiştir. Fakat ucuz metal oksitler RuO_2 ve karbon elektrotlardan çok daha düşük iletkenliğe sahiptir ve yük transferini iyileştirebilmek için genellikle iletken katkı maddelerine ihtiyaç duyarlar. Metal oksitleri arasında *manyetit* (Fe_3O_4) çevre dostu ve ucuz oluşu, doğada bol bulunması nedeniyle yaygın olarak incelenmiştir. 0.1 eV enerji bant aralığına sahip olan manyetit diğer oksitler arasında en düşük elektriksel dirence sahiptir [35]. Kübik, ters spinel yapıdaki manyetit, Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarının komşu oktahedral bölgelerde elektron atlaması sayesinde eşsiz elektrik ve manyetik özellikler sergiler [35,36]. Süperparamanyetik Fe_3O_4 nanopartikülleri ($< 20 \text{ nm}$) [37] biyo-uyumlu olmaları nedeniyle biyomedikal alanda tümör/kanser teşhisi ve tedavisinde hedeflenen bölgeye ilaç taşıma sistemleri (targeted drug delivery) ve manyetik rezonans görüntüleme (MRI) gibi uygulamalarda kullanılmaktadır [38–41]. Manyetit, yüksek teorik spesifik kapasitansa (347 F g^{-1} , $\Delta V=1.2 \text{ V}$ [32]) ve yüksek iletkenliğe ($10^2\text{-}10^3 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) [36] sahip olması nedeniyle son yıllarda süperkapasitörlerde redoks tepkimeleri ile yüksek enerji yoğunluğu sunabilecek pseudo-kapasitif elektrot malzemesi olarak dikkat çekmeye başlamıştır.

Fe_3O_4 nanopartikülleri, birlikte çöktürme [42–44], hidrotermal [45,46], sol-jel [47], ultrasonik [48], mikroemülsiyon ve termal dekompozisyon [40] gibi çok çeşitli yöntemler kullanarak sentezlenebilmektedir. Fakat, bu yöntemlerin birçoğu düşük miktarda ürün verebilmeleri, kristallik derecelerinin yetersiz olması ve üretim maliyetlerinin yüksek olması sebebiyle henüz endüstriyel boyutlu üretime uygun değildir. Bu yöntemler arasında literatürde ilk kez Massart vd. [49] tarafından rapor edilen Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarının alkali ortamda reaksiyonuna dayanan birlikte çöktürme metodu, uniform boyutlu *süperparamanyetik* Fe_3O_4 nanopartiküllerin sentezinde en yaygın kullanılan yöntemdir [39]. Partikül boyut dağılımı ve aglomerasyonun kontrol edilmesi konusunda bazı zorluklara rağmen diğer yöntemler ile karşılaştırıldığında, nispeten toksik olmayan başlangıç maddeleri kullanılan, çok

ucuz ve pratik bir yöntem olması sayesinde endüstriyel boyutlu üretime en uygun metottur [40].

2.3.3 Kompozit malzemeler

Geçiş metal oksitleri EDL kapasitansa sahip karbon esaslı malzemelerden daha yüksek spesifik kapasitans ve enerji yoğunluğu elde edilmesine olanak verse de düşük elektriksel iletkenlikleri ve kararsız faradaik redoks tepkimeleri süperkapasitörlerin karakteristik özellikleri olan yüksek güç yoğunluğu ve uzun çevrim ömrü elde edilebilmesinde dezavantaj oluşturur [7]. Ayrıca karbon elektrotlara göre üretim maliyetlerinin çok yüksek olması endüstriyel uygulamalarının önündeki en büyük engeldir.

Karbon/metal-oksit kompozit malzemeler, aynı malzemede hem yüksek enerji yoğunluğu (metal-oksit) hem de yüksek güç yoğunluğu (karbon) elde edilerek yüksek performanslı ve ucuz elektrot malzemelerinin geliştirilmesi için avantaj sağlarlar bu nedenle son yıllarda enerji depolama alanındaki çalışmalar kompozit elektrotlar üzerinde yoğunlaşmıştır [31,50]. Bu kapsamda grafen, karbon nanotüpler (CNT) ve aktif karbon gibi iletken malzemeler ile metal oksitler birleştirilerek nanokompozit elektrotlar oluşturulmuş ve sulu elektrolitler ile test edilmiştir. Organik elektrolitlerin faradaik/pseudo-kapasitif reaksiyonları engellediği düşünülmektedir [51,52].

2.3.4 Fe₃O₄/C nanokompozitler

Karbon/metal-oksit nanokompozit malzemelerin üretiminde nispeten yüksek maliyetli cihazlar ve karmaşık üretim yöntemleri ile elde edilen grafen, karbon nanotüp veya karbon nanofiberler arasında karbon nanopartiküller, ucuz ve hatasız olarak üretilebilmeleri nedeniyle tercih edilmektedir [50]. Kompozit yapıda geniş yüzey alanlı matris görevi gören karbon nanopartiküller, yüksek elektriksel iletkenlikleri ve kimyasal kararlılıkları sayesinde elektrot malzemelerinin elektronik iletkenliğini de arttırarak elektrokimyasal performansı iyileştirirler. Literatürde ilk kez Wu vd. [53] Fe₃O₄'ün kapasitif özelliklerini incelemişler ve 1M Na₂SO₄ ile test ederek 5 F g⁻¹ olarak rapor etmişlerdir. Daha sonra He vd. [54] kütlece %10 aktif karbon içeren Fe₃O₄-karbon nanokompozit elektrodun spesifik kapasitansının, tek

başına Fe_3O_4 (78.5 F g^{-1}) veya tek başına aktif karbon (79.2 F g^{-1}) için elde edilen değerlerden 2 kat fazla olduğunu (154 F g^{-1}) bildirmişlerdir (5 mA cm^{-2} akımda $0.5\text{M Na}_2\text{SO}_4$ içinde). Guan vd. [55] ise Fe_3O_4 /karbon nanotüp (CNT) elektrotları hazırlamışlar ve tek başına Fe_3O_4 'ün kapasitansı 36.1 F g^{-1} iken nanokompozit elektrot ile 3 kat fazla kapasitans (117.2 F g^{-1}) elde etmişlerdir. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ nanokompozit yapıda karbon nanopartikülleri Fe_3O_4 agregasyonunu engeller, hiyerarşik gözenek yapısı sayesinde iyon difüzyonunu kolaylaştırarak yüksek hızlarda kapasitansın korunmasını sağlar ve şarj-deşarj sırasında faradaik tepkimeler sonucu meydana gelebilecek hacim değişiklikleri için tampon görevi görerek uzun çevrim ömrü elde edilmesini sağlar [56].

2.3.5 Asimetrik süperkapasitörler

Süperkapasitörlerin performansı sadece elektrot malzemesi değil hücrenin konfigürasyonuna da bağlıdır [57,58]. Simetrik süperkapasitörler, pozitif ve negatif elektrot malzemesi olarak aynı malzemeden yapılmış aynı boyut ve kütledeki elektrotlardan oluşur. Asimetrik süperkapasitörler ise farklı enerji depolama mekanizmasına (EDL-, pseudo-kapasitans) ve/veya kütleyle sahip elektrotlardan oluşur. Farklı pseudo-kapasitif metal-oksit/gözenekli karbon kombinasyonları ile oluşturulan asimetrik süperkapasitörler, daha geniş potansiyel aralığı ve bunun sonucunda daha yüksek enerji yoğunluğu sağlayabilirler. Örneğin, pozitif elektrot malzemesi olarak MnO_2 ve negatif elektrot malzemesi olarak aktif karbon kullanan asimetrik süperkapasitör 2.3 V potansiyel aralığında 21 Wh kg^{-1} enerji yoğunluğu sergilemiştir. Bu değer organik elektrolit ile çalışan karbon-karbon simetrik süperkapasitörlerin enerji yoğunluğundan ($17\text{-}18 \text{ Wh kg}^{-1}$) daha yüksektir [59].

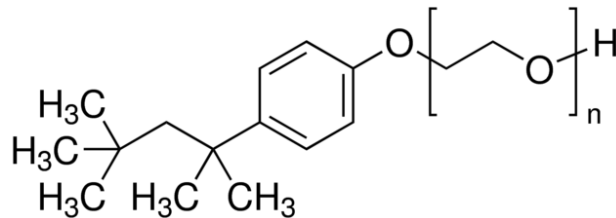
2.4 Elektrolite Surfaktant Katkılamasının Elektrokimyasal Performansa Etkisi

Süperkapasitörlerde kullanılan elektrot malzemelerinin yüzey alanı yüksek olsa da ($1000\text{-}2500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), beklenenden düşük kapasitans değerlerinin elde edilmesi spesifik kapasitansın artan yüzey alanı ile her zaman doğru orantılı artmadığını ve elde edilen yüzey alanının tamamının yük depolamada aktif olmadığı gösterir. Karbon yüzeyinin hidrofobik (suyu sevmeyen) özellikte olması sulu elektrolitlerin elektrot yüzeyini iyi ıslatamamasına sebep olmaktadır. Bu nedenle, spesifik kapasitansı arttırmak için gözenek boyut dağılımının optimize edilmesinden başka

efektif yüzey alanının artırılması gerekmektedir. Elektrokimyasal performansın iyileştirilmesi için elektrolite yüzey aktif madde diğer adıyla *surfaktant* eklenmesi pratik ve ucuz bir yöntem olarak dikkat çekmektedir. Surfaktantlar elektrot-elektrolit ara yüzeyindeki gerilimi düşürerek elektrot ıslanabilirliğini ve dolayısıyla yük depolama kapasitesini artırırlar [60]. Surfaktantlar amfifilik yapıya yani hidrofilik (suyu seven) baş ve hidrofobik (suyu sevmeyen) kuyruk içeren iki karakterli yapıya sahiptirler ve bu sayede içinde çözündükleri sıvıların yüzey gerilimini düşürebilirler. Surfaktantlar hidrofilik baş kısımlarındaki grupların yüküne göre 3' e ayrılırlar: negatif yüklü (anyonik), pozitif yüklü (katyonik) ve yüksüz (non-iyonik).

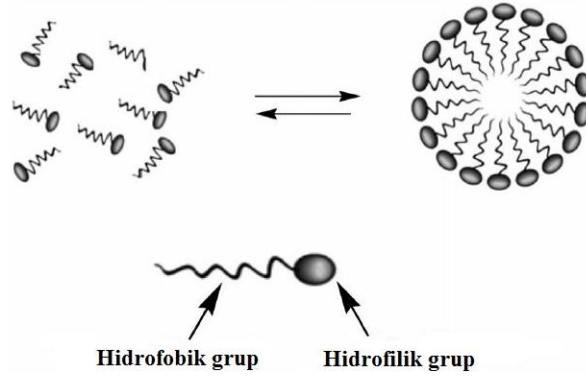
Literatürde ilk defa Fic vd. [60] süperkapasitör uygulamaları için 0.005M anyonik, katyonik ve non-iyonik surfaktantları asidik (1M H₂SO₄) ve bazik (6M KOH) sulu elektrolitlere ekleyerek *karbon* elektrotların kapasitif özelliklerini incelemişlerdir. En iyi sonucu non-iyonik surfaktant olan Triton X-100 katkısı için elde etmişlerdir. Daha sonra Ghasemi vd. [61] elde ettikleri indirgenmiş grafen oksit (RGO)-Fe₃O₄ nanokompozit elektrodun elektrokimyasal performansını 0.005M anyonik (sodyum lauryl sülfat, SDS), katyonik (setrimonyum bromür, CTAB) ve non-iyonik (t-oktil fenoksi polietoksietanol, Triton X-100) surfaktant katkılı 0.5M Na₂SO₄ nötr elektrolit ile incelemişlerdir. En iyi sonucu non-iyonik Triton X-100 varlığında elde etmişlerdir başlangıçta 1 A g⁻¹ da 154 F g⁻¹ olan spesifik kapasitans %53 artış göstererek 236 F g⁻¹ a çıkmıştır. CTAB ve SDS için ise sırasıyla %19 ve %10 artış gözlemlemişlerdir.

Yapılan bu çalışmalarda nötr ortamda anyonik, katyonik ve non-iyonik surfaktantlar arasında en iyi sonuçların non-iyonik surfaktant olan Triton X-100 için elde edilmiş olmasından yola çıkarak biz de kendi çalışmamız için Triton X-100 surfaktant kullanmaya karar verdik. Triton X-100 moleküler yapısı Şekil 2.3' te verilmiştir.



Şekil 2.3 Triton X-100 moleküler yapısı

Çalışmalarda genellikle 0.005M gibi düşük bir konsantrasyon değerinin seçilme nedeni ise yüksek konsantrasyonlarda surfaktant moleküllerinin kümelenerek *misel* oluşturma eğilimidir. Kritik misel konsantrasyonunun (CMC) üzerinde oluşan bu kümelenmiş moleküller (misel) gözenekleri tıkayarak kapasitansın düşmesine sebep olabilir. (Triton X-100 kritik misel konsantrasyonu (CMC): 2.5×10^{-4} M [62].) Surfaktant monomerlerinden misel oluşumunun şematik gösterimi Şekil 2.4' te verilmiştir.



Şekil 2.4 Surfaktant monomerlerinden misel oluşumu şematik gösterimi [63]

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu bölüm elektrot malzemesinin hazırlanması için kullanılan metotlar ve tez boyunca adı geçecek olan fiziksel, kimyasal ve elektrokimyasal karakterizasyon teknikleri hakkında gerekli temel bilgileri içermektedir.

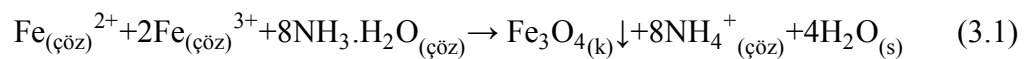
3.1 Karbon/Metal-oksit Nanokompozitin Hazırlanışı

Karbon öncü malzemesi olarak Türkiye’de bolca bulunan biyokütlelerden findikkabuğu (HS) kullanılmıştır. Yerel pazardan ücretsiz olarak elde edilen findikkabukları Herzog, HSM 100 disk değirmende öğütülüp toz haline getirilmiştir. Ardından çelik elekten geçirilerek 50 mikron ve altı parçacık boyutuna sahip kısmı bu çalışmada kullanılmak üzere ayrılmıştır.

Bu bölümde öncelikle ucuz ve nispeten çevre dostu malzemelerle sentezlenebilen bir metal-oksit olan manyetit (Fe_3O_4) elde edilmiştir. Ardından Fe_3O_4 nanopartikülleri, biyokütle ve magnezyum asetat (MgAc) varlığında, tek adımda seramik şablonlama ve hidrotermal karbonizasyon gerçekleştirilmiştir. Son olarak elde edilen malzemenin kararlılığının ve elektriksel iletkenliğinin artırılması amacıyla asal ortamda termal şartlandırma yapılarak gözenekli Fe_3O_4 /karbon nanokompozit hazırlanmıştır.

3.1.1 Manyetit (Fe_3O_4) nanopartiküllerin hazırlanışı

Nano boyutlu Fe_3O_4 partiküllerinin sentezi için pratik ve ucuz bir yöntem olan kimyasal birlikte çöktürme metodu kullanılmıştır [42,43]. Özetle, demir (III) klorür (FeCl_3 anhydrous 97% PS Panreac, $M=162.21$ g/mol) ve demir (II) klorür ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Emsure® Merck, $M=198.83$ g/mol) $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ stokiyometrik oranı 2 olacak şekilde sulu ortamda karıştırılıp üzerine damla damla amonyak çözeltisi eklenmiş (NH_4OH , 25% Emsure® Merck) ve 80 °C’ de 30 dakika bekletilmiştir. Elde edilen siyah renkli karışım süzölmüş, pH değeri nötr olana kadar su ile yıkayıp 80 °C’de kurutulmuştur. Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonları arasındaki redoks reaksiyonları sonucu Fe_3O_4 nanopartiküllerin oluşum mekanizması aşağıdaki gibi yazılabilir [42–44]:



3.1.2 Gözenekli Fe₃O₄/Karbon nanokompozitin hazırlanışı

Kompozit malzemenin hazırlanmasında, hidrotermal karbonizasyon ile beraber yüzey özelliklerinin (spesifik yüzey alanı ve gözenek hacmi) geliştirilebilmesi için çevre dostu seramik (MgO) şablonlama metodu kullanılmıştır. Sentezlenen Fe₃O₄ nanopartikülleri, fındıkkabuğu tozu (HS) ve magnezyum aserat (MgAc) ile kütlece 1:4:1 oranında sulu ortamda karıştırılıp 200 °C’de 8 saat hidrotermal reaksiyona tabi tutulmuştur. Seramik şablonlamada magnezyum oksit (MgO) başlangıç malzemesi olarak kullanılan magnezyum asetat (MgAc), hidrotermal reaksiyon sırasında magnezyum oksite (MgO) dönüşmüştür. Kompozit yapıda hapsolmuş seramiklerin (MgO) asetik asit çözeltisi ile yıkanarak ortamdaki uzaklaştırılmasıyla gözenekli yapı elde edilmiştir. Ardından pH nötr olana kadar su ile yıkanıp 80 °C’de kurutulmuştur. Kuruyan malzeme argon atmosferli fırında 10 °C min⁻¹ ısıtma hızı ile 700 °C’ ye ısıtılıp ve bu sıcaklıkta 2 saat termal şartlandırma yapılmıştır.

3.2 Fiziksel Karakterizasyon Teknikleri

Bu çalışmada elde edilen malzemelerin fiziksel karakterizasyonları ODTÜ MERKEZ LABORATUVARINDA gerçekleştirilmiştir. Malzemelerin morfolojik özellikleri FEI QUANTA 400F yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) kullanılarak analiz edilmiştir. Ölçümden önce malzemeler 2-5 nm’ lik iletken bir tabakayla (Au-Pd) kaplanmıştır. Malzemelerin mikro-yapısı 200 kV hızlandırıcı voltaj ile JEOL JEM 2100F HRTEM taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir (etil alkol içinde süspansiyon). Malzemelerin kristal yapısı Cu radyasyon kaynaklı Rigaku Ultima-IV X-Işını Kırınım Cihazı ile incelenmiştir. Toz haldeki malzemelerin 77 K’ deki N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Quantachrome Corporation, Autosorb-6 ile elde edilmiştir. Ölçümlerden önce numuneler 200 °C’ de 10 saat vakumlanmıştır. Fındıkkabuğu (HS), hidroçar (HC) ve MgAc kütle değişimleri N₂ atmosferinde Fe₃O₄/C nanokompozitin kütle değişimi ise hava atmosferinde Perkin Elmer Pyris 1 Termogravimetrik analiz cihazı ile 950 °C’ ye ısıtılarak (10 °C min⁻¹ ısıtma hızı) incelenmiştir. Elde edilen malzemelerdeki C, H, S ve N yüzdeleri LECO, CHNS-932 Elementel analiz cihazı ile tesbit edilmiştir. Malzemelerdeki O yüzdesi hava ortamında gerçekleştirilen termogravimetrik analiz (10 °C min⁻¹ ısıtma hızı) sonucu 950 °C’ de ortamda kalan inorganik malzeme/kül yüzdesinin toplamdan çıkarılmasıyla elde edilmiştir. (%O= 100 - %(C+H+N+kül)).

Malzemelerin manyetik özellikleri oda sıcaklığında (298 K) ve düşük sıcaklıkta (10 K) titreşimli örnek manyetometresi (VSM) tekniği ile incelenmiştir (Cryogenic Limited, UK).

3.2.1 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (Scanning electron microscope, SEM) malzemenin yüzey topografisini ve morfolojisini gösteren üç boyutlu fotoğraflar sağlar. Vakum ortamında numune yüzeyi odaklanmış elektron demeti ile taranır. Elektron demetinin malzeme ile etkileşiminden ikincil elektronlar (secondary electrons), geri-saçılan elektronlar (backscattered electrons) ve karakteristik X-ışınları gibi sinyaller ortaya çıkar. Bu sinyallerin uygun algılayıcılar tarafından toplanması ile görüntü oluşturulur ve topoğrafik özellikler ve numunenin değişik bölgelerindeki bileşim farkları elde edilebilir [64].

3.2.2 Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Geçirimli elektron mikroskobu (Transmission electron microscope, TEM) malzemelerin iç yapısının 2 boyutlu fotoğraflarla analiz edilmesini sağlar. Vakum ortamındaki sistemde, tungsten telden yapılmış flamana 20-200 kV arasında değişen hızlandırıcı potansiyel uygulanması sonucu oluşan elektron demeti çok ince bir numune (elektronları geçirecek kadar ince 10-500 nm) üzerine odaklanır. Elektron demetinin malzeme ile etkileşimi sonucu geçirilen ve kırınımına uğrayıp yansıyan elektronlar bir lens tarafından toplanarak TEM fotoğrafı oluşturulur. Ayrıca malzemelerin kristal yapısının gözlenebilmesi için difraksiyon paterni de elde edilebilir [64,65].

3.2.3 X-ışınları difraktometresi (XRD)

X-ışınları difraksiyonu metodu kristalin malzemelerin karakterizasyonu ve yapılarının tayininde kullanılmaktadır. Her bir kristal malzeme kendine has “parmak izi” görevi gören X-ışını paterni ile karakterize edilir. XRD numunenin X-ışınları ile bombardımanı sonucu oluşan geçirilen ve kırınımına uğrayan elektronların analiz edilmesini sağlayan hasarsız bir yöntemdir. Farklı açılarda kırınımına uğrayan ışınların şiddeti numune üzerinde dönebilen bir detektör yardımıyla ölçülür. Oluşan X-ışınları

spektrumunun yansıma açısı, pik şiddeti ve genişliği mevcut datalarla kıyaslanarak numunelerin analiz edilmesi için kullanılır [66].

Ayrıca X-ray difraktogramından Debye–Scherrer eşitliği (3.2) kullanılarak ortalama kristal boyutu (d) hesaplanabilmektedir [67,68]:

$$d = \frac{K \lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.2)$$

Bu denklemde, K şekil faktörü (0.89 küresel partiküller için), λ X-ışını dalga boyu (CuK_{α} için 0.15406), θ kırınım açısı ve β radyan olarak pik yüksekliğinin yarısındaki genişliği (full width at half maximum, FWHM) ifade etmektedir.

3.2.4 Yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı analizi

Yüzey alanı ve gözenek boyutu kimyasal ya da termal işlemler sonrasında malzemelerde meydana gelen yapısal değişiklikleri ortaya çıkaran önemli parametrelerdir. Gözenekli bir malzemenin spesifik yüzey alanı ($m^2 g^{-1}$) Brunauer–Emmett–Teller (BET) metodu ile belirlenebilir. Azot gazının (N_2) adsorpsiyon/desorpsiyon miktarı sabit sıcaklıkta (77 K) ve 10^{-5} - 1.0 kısmi basınç (P/P_0) aralığında ölçülürerek izoterm adı verilen eğriler elde edilir. Adsorplama kısmi basınç 1 olana kadar devam eder ve bu noktadan sonra numuneye gönderilen azot gazı gözeneklerden geri çekilirerek desorpsiyon işlemi yapılır. İzotermelerin şekli gözenek yapısı, boyut dağılımı ve hacmi gibi önemli bilgilerin elde edilmesini sağlar [66]. Gözenek boyut dağılımı ise yoğunluk fonksiyonel teorisi (Density Functional Theory, DFT) kullanılarak hesaplanmıştır [69,70].

3.2.5 Elementel analiz

Elementel analiz, bir örnekteki karbon (C), hidrojen (H), azot (N) ve kükürt (S) elementlerinin yüzdelerinin eş zamanlı tayin edilmesidir. Analiz edilecek numune yüksek saflıkta oksijen içeren fırında yakılır (~ 1000 °C). Yanma sonucu oluşan gaz karışımını (CO_2 , H_2O , N_2 ve SO_2) helyum (He) taşıyıcı gazı tarafından kromatografi kolonuna taşınır. CO_2 , H_2O , ve SO_2 gazları infrared (IR) absorpsiyon dedektörü, N_2 gazı ise ısı iletkenlik dedektörü tarafından ölçülür. Ölçülen gazlar üzerinden

numunenin ilk kütlesi ile numunedeki C, H, N, S kütleleri arasındaki oran yüzde olarak tayin edilir [71].

3.2.6 Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz (Thermogravimetric analysis, TGA) bir malzemenin sıcaklığa bağlı kütle değişimini inert atmosferde (argon, azot) veya hava ortamında inceler. TGA testinin en yaygın kullanım amacı bir numunenin ısıl ve oksidatif dengesinin ölçülmesi ve bileşen özelliklerinin karakterize edilmesidir. TGA tekniği ile malzemenin bozunmasına, oksidasyonuna ya da bileşenlerinden uçucu moleküllerin kaybına bağlı olan kütledeki artış ya da azalış değerleri elde edilir [72].

3.2.7 Manyetik özelliklerin karakterizasyonu

Bir manyetik malzemenin özellikleri manyetizasyon (emu g^{-1} , M) ve uygulanan manyetik alan (Oe, H) arasındaki ilişkiyi gösteren manyetik histerisis eğrileri ile açıklanmaktadır. Histerisis eğrileri Titreşimli Numune Magnetometresi (Vibrating sample magnetometer, VSM) metodu ile elde edilir. Manyetik özellikler eğrilerden elde edilen manyetik doygunluk (saturation magnetization, M_s), kalıntı mıknatıslanma (remanent magnetization, M_r), ve zorlayıcı/sıfırlayıcı alan (coercivity field, H_c) parametreleri ile karakterize edilir [38].

3.3 Elektrot Hazırlanması ve Elektrokimyasal Karakterizasyon Teknikleri

Hazırlanan aktif malzeme ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ nanokompozit), Super P karbon siyahı (Timcal Graphite & Carbon Super P[®]) ve PVDF (Kynar[®] HSV 900) ile ağırlıkça 80:10:10 oranında önce kuru olarak daha sonra yeteri kadar N-metil pirolidinon (NMP) (Emplura[®] 1-Methyl-2-pyrrolidone, Merck) eklenerek karıştırılır. Karışım 0.1 mm kalınlığındaki paslanmaz çelik üzerine 500 μm kalınlığında ince film şeklinde kaplanır. Elde edilen elektrot önce oda sıcaklığında ardından vakumlu fırında 120 °C' de 4 saat boyunca kurutulur. 1-1.5 cm çapında kesilen elektrotların aktif malzeme yoğunluğu $\sim 3.5 \text{ mg cm}^{-2}$ 'dir.

Elektrokimyasal performans testleri için Gamry Reference 3000 Potensiyostat/Galvanostat sistemi kullanılmıştır. Testler öncelikle ev yapımı 3-elektrotlu bir hücrede gerçekleştirilmiştir. Üç elektrotlu hücre çalışma elektrodu

(WE), karşıt elektrot (CE) ve referans elektrottan (RE) oluşur. Bu çalışmada Fe_3O_4/C nanokompozit çalışma elektrodu, platinyum (Pt) tel karşıt elektrot ve gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl, sat. KCl) referans elektrot olarak kullanılmıştır. Fe_3O_4/C kapasitif performansı 1M Na_2SO_4 elektrolit ile incelenmiştir (-1.2- 0 V vs. Ag/AgCl). Daha sonra bu elektrolite non-iyonik karakterli bir surfaktant olan t-oktil fenoksi polietoksietanol (Triton X-100) ilave edilerek elektrokimyasal performansın iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Farklı surfaktant konsantrasyonlarının performansa etkisi incelenerek (0.0025M, 0.005M ve 0.01M) optimum konsantrasyon değeri belirlenmiştir.

Üç-elektrot testleri ile malzemenin kapasitif özellikleri belirlendikten sonra prototip bir süperkapasitör üretilerek Fe_3O_4/C elektrodun pratik performansı incelenmiştir. Prototip süperkapasitör boyut ve kütle olarak özdeş iki elektrodun ev yapımı 2-elektrot tipi bir hücrede elektrolite batırılmış bir separatör (cam elyaf filtre kağıdı, Millipore®) ile ayrılmasıyla oluşturulmuştur.

3.3.1 Döngülü voltametre (CV) metodu

Döngülü voltametre (Cyclic Voltammetry, CV) elektro-aktif malzemelerin performansının incelenmesinde basit ve çok amaçlı olması nedeniyle en yaygın kullanılan elektrokimyasal metottur. CV tekniğinde belirlenen bir potansiyel aralığında çalışma elektrodundaki akım değişimi kaydedilir. Çalışma elektrotunun potansiyeli referans elektrot ile kontrol edilir ve potansiyeldeki değişim *tarama hızı* (v , $mV s^{-1}$) olarak ifade edilir. Ölçümün yapıldığı potansiyel aralık ise elektrokimyasal çalışma aralığı olarak adlandırılır. Sonuç olarak akım-potansiyel (I/V) grafiği elde edilir ve bu grafiğe *voltamogram* denir. Elde edilen voltamogramlar oksitlenme-redüklenme proseslerine göre çalışılabilecek potansiyel aralığının belirlenmesini sağlar ve incelenen malzemedeki reaksiyonların hızını ve ne kadar tersinir özellikte olduğunu ortaya çıkarır [6,73].

3.3.2 Galvanostatik şarj-deşarj (GCD) metodu

Galvanostatik şarj-deşarj (Galvanostatic Charge-Discharge, GCD) metodu, elektrot kapasitansı, enerji ve güç yoğunluğunun hesaplanması için kullanılan en güvenilir tekniktir. GCD testinde elektroda sabit akım uygulanır ve şarj veyadeşarj zamanına

göre değişen elektrot potansiyeli kaydedilir. Ayrıca elektrodun şarj-deşarj çevrim ömrünün yani kapasitansını kaç çevrim boyunca koruyabileceğinin belirlenmesi için kullanılan en yaygın tekniktir [6,73].

Malzemelerin kapasitansı (C) deşarj eğrisinden aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır [74]:

$$C (F) = \frac{I \times \Delta t}{\Delta V} \quad (3.3)$$

Bu eşitlikte I sabit şarj-deşarj akımı (A), Δt deşarj süresi (s), m aktif malzemenin kütlesi (g) ve ΔV çalışma potansiyel aralığıdır (V).

Spesifik kapasitans ise Eşitlik (3.3)' te elde edilen kapasitans değeri (F) aktif malzemenin kütlesine (g) bölünerek bulunur:

$$C_s (F g^{-1}) = \frac{C}{m} \quad (3.4)$$

İki-elektrotlu simetrik sistemde spesifik kapasitans hesaplanırken m değeri iki elektrottaki toplam aktif malzemenin kütlesi olarak alınır.

Elektrodun spesifik enerji (E) ve güç yoğunluğu (P) ise sırasıyla aşağıdaki eşitliklerden hesaplanır [61,75]:

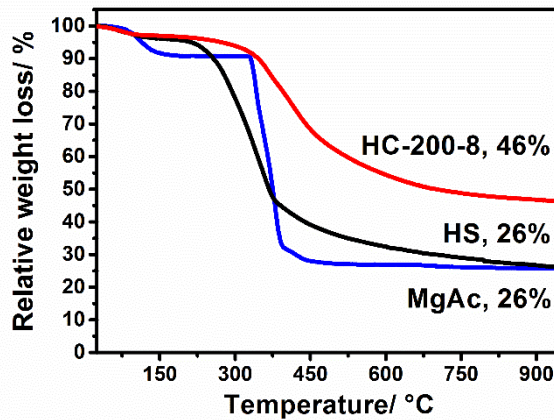
$$E (Wh kg^{-1}) = \frac{0.5 \times C_s \times \Delta V^2}{3.6} \quad (3.5)$$

$$P (W kg^{-1}) = \frac{E}{t} \quad (3.6)$$

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

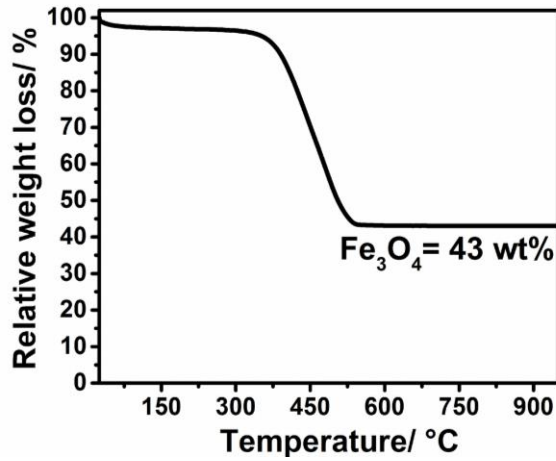
4.1 Fiziksel Karakterizasyon Sonuçları

Şekil 4.1’ de fındıkkabukları (HS), hidrotermal karbonizasyon (HTC) sonucu elde edilen hidroçar (HC) ve MgAc’ a ait termogravimetrik analiz (TGA) eğrileri görülmektedir. Eğrilere göre HS ve HC bozunmaya 200 °C’ de başlamıştır ve en yüksek bozunma 300-600 °C arasında görülmüştür. Karbon kaynağı olarak kullanılan fındıkkabukları %30 amorf hemiselüloz, %27 kristal selüloz ve %43 aromatik ligninden oluşur ve bu organik yapılar 300-600 °C arasında bozunur [76]. Isıl işlem sonucunda kalan malzemenin hidroçarda %46 ile öncü malzemedekinin (HS, %26) yaklaşık iki katı olmasının nedeni HTC sırasında selülozik yapının bozunması sonucu malzemenin ısıl olarak daha kararlı hale gelmesidir. Seramik şablonlamada kullanılan MgAc ise MgO’ e dönüşümünü 450 °C’ de tamamlar. Buna göre seçilen termal şartlandırma sıcaklığında (700 °C) HS ve HC karbonizasyonlarını tamamlayarak kararlı hale gelmiştir. Daha yüksek sıcaklıklar gözenekli yapının çökmesine sebep olarak yüzey alanını azaltabilir [77,78]. Elementel analiz sonuçlarına göre (Çizelge 4.1) HTC sonucunda karbon yüzdesindeki artış ve C, H ve O yüzdelerindeki azalma artan aromatik karaktere işaret etmektedir. Ayrıca HTC sonucu BET spesifik yüzey alanı iki kat artmış gözenek hacminde ise dikkate değer bir artış gözlenmemiştir. HTC sonucu meydana gelen *nano-yapılanma* hem elektrot-elektrolit temas yüzeyinin artması sonucu daha yüksek kapasitans değerlerinin elde edilmesini hem de iyon difüzyon mesafesinin kısalması sonucu yüksek hızlarda kapasitansın korunmasını sağlar [44].



Şekil 4.1 HS, HC ve MgAc termal karakterizasyonu (N₂ atmosfer)

Fe₃O₄/C nanokompozit elektrodun kompozisyonu hava ortamında termogravimetrik analiz ile incelenmiştir (Şekil 4.2). Pratikte saf Fe₃O₄' ün kütle kaybı veya bozunuma uğramadığı kabul edilir [68,79,80]. Bu nedenle 400 °C ile 550 °C arasında gözlenen kütle kaybı organik bileşenlerin bozunumundan kaynaklanmaktadır. Bu nedenle TGA analizi sonucunda ortamda kalan kütle, Fe₃O₄' ün nanokompozit içindeki kütlece yüzdesini verir. Buna göre Fe₃O₄/C kompozitin %43' ü Fe₃O₄' tür. Ayrıca, daha önceki çalışmalarda genellikle 200 ile 400 °C arasında görülen bir kütle artışı ile karakterize edilen manyetit oksidasyona uğrayarak hematite (Fe₂O₃) dönüşümü [81–83] bizim örneğimizde gözlenmemiştir. Bu nedenle, sentezlenen Fe₃O₄'ün kararlı bir kristal faz yapısına sahip olduğu söylenebilir.

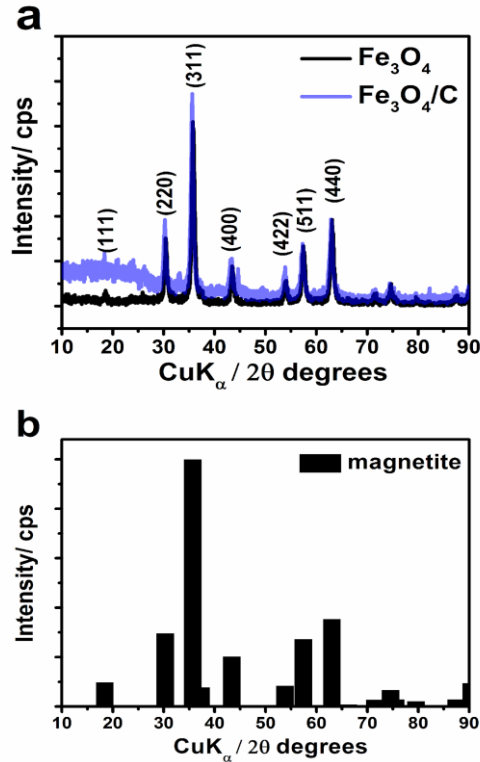


Şekil 4.2 Fe₃O₄/C örneğin hava ortamında gerçekleştirilen TGA grafiği

Çizelge 4.1 Malzemelerin elementel bileşimleri ve yüzey özellikleri

Örnek	Elementel bileşim (%)				Yüzey özellikleri	
	C	H	N	O	S _{BET} m ² g ⁻¹	V _{pore} cm ³ g ⁻¹
HS	47.1	5.9	0.6	39.2	30	0.04
HC	61.9	5.4	0.5	31.5	60	0.05
Fe₃O₄	-	-	-	-	82	0.07
Fe₃O₄/C	54.1	1.9	0.5	0.5	344	0.16

Hazırlanan Fe_3O_4 ve $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ örneklerin kristal yapısı X-Işınları Difraktometresi (XRD) ile analiz edilmiştir (Şekil 4.3a). Fe_3O_4 nanopartiküllerin kırınım paterni referans patern (Şekil 4.3b) ile örtüşmektedir. Piklerin keskin ve yoğun olması malzemenin yüksek kristallik derecesine sahip olduğunu gösterir. 18.6, 30.5, 35.8, 43.5, 53.9, 57.5, ve 63.1 derecelerindeki pikler sırasıyla Fd3m uzay grubuna sahip kübik Fe_3O_4 'ün (111), (220), (311), (400), (422), (511), ve (440) yansımalarını simgeler. Fe_2O_3 , $\alpha\text{-FeOOH}$ gibi farklı demir oksit fazlarına veya impüritelere/safsızlıklara ait karakteristik pikler gözlenmemesi elde edilen Fe_3O_4 nanopartiküllerin yüksek saflıkta olduğuna işaret eder. Safsızlıklar/ impüriteler manyetit nanopartiküllerin çöktürülmesi için NaOH yerine NH_4OH kullanılması sonucu engellenmiş olabilir [43]. Diğer taraftan $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ nanokompozit Fe_3O_4 ile benzer pikler göstermiştir ve piklerin şiddetinde dikkate değer bir azalma olmaması kristalin yapının korunduğunu gösterir. 25° 'de gözlenen geniş kırınım bandı ise amorf yapıdaki karbonun varlığına işaret eder (002 düzlemi) [84].

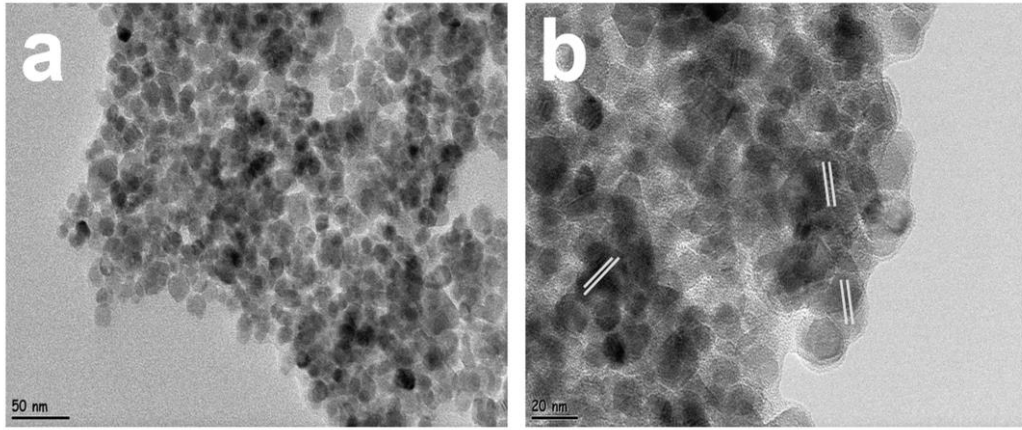


Şekil 4.3 (a) Fe_3O_4 nanopartiküllerin ve $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ nanokompozitin XRD paternleri (b) Fe_3O_4 referans paterni

XRD sadece malzemelerin karakterize edilmesi için değil, nano boyutta partiküller elde ettiğimizi doğrulamak için de faydalı bir analiz tekniğidir. Debye-Sherrer eşitliği

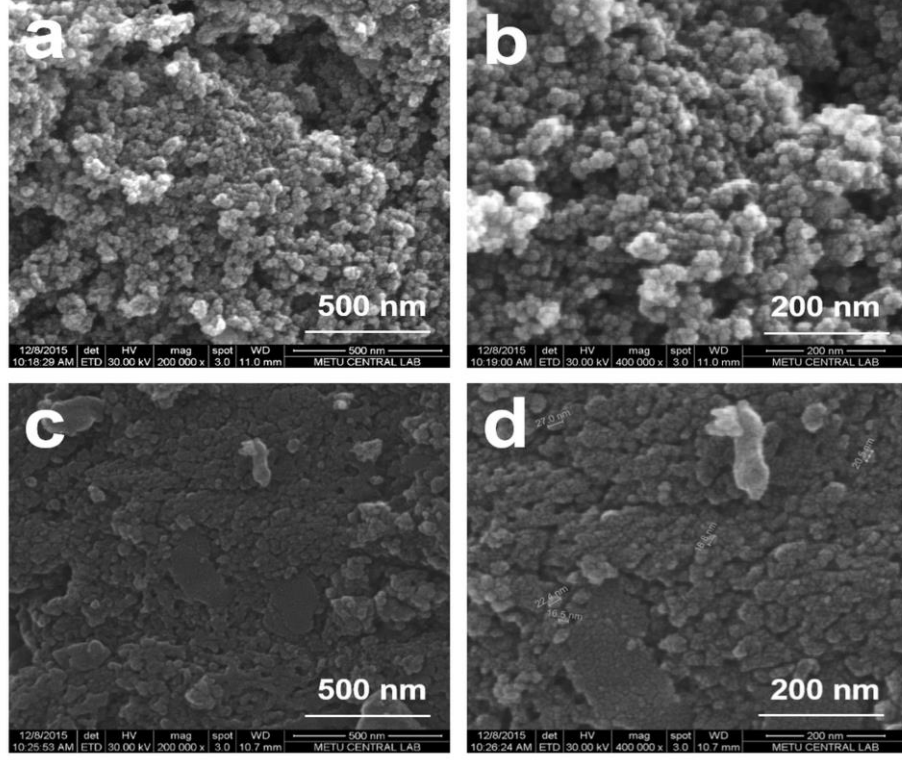
ile Fe_3O_4 ortalama partikül boyutu hesaplanmıştır (Eşitlik 3.2). En şiddetli pik kullanılarak (311) ortalama partikül boyutu 12 nm olarak hesaplanmıştır.

HR-TEM fotoğraflarına göre (Şekil 4.4) sentezlenen Fe_3O_4 10 nm çapındaki nano-küreciklerden oluşmaktadır. Bu sonuç, XRD datasından Debye-Sherrer eşitliği kullanılarak elde edilen ortalama partikül boyutu ile uyusmaktadır. Şekil 4.4b kristal yapı izlerini de açıkça göstermektedir. Ayrıca fotoğraflarda malzemenin manyetik özellikte olması nedeni ile güçlü dipol-dipol etkileşimlerinin partiküller arası aglomerasyona sebep olduğu gözlenebilmektedir [85].



Şekil 4.4 Fe_3O_4 nanopartiküllerin HR-TEM fotoğrafları

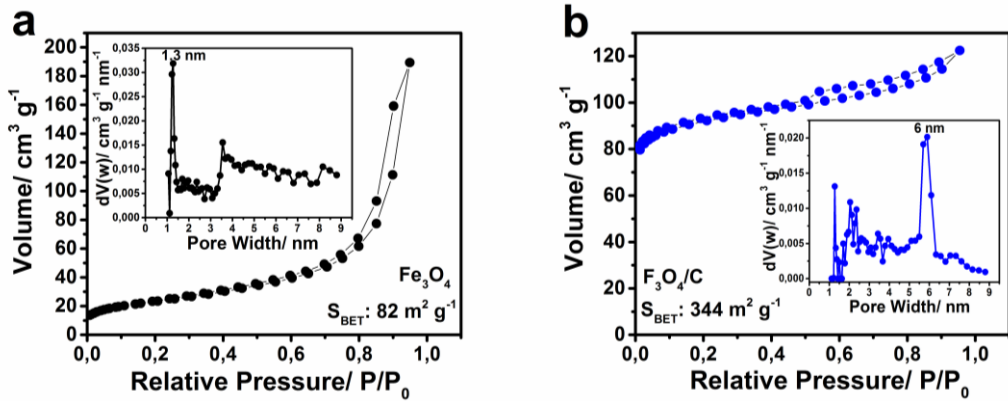
Malzemelerin morfolojik özellikleri FE-SEM fotoğraflarından analiz edilebilir (Şekil 4.5). Şekil 4.5a-b üniform partikül boyutuna sahip küresel Fe_3O_4 nanopartiküllerin başarı ile sentezlendiğini göstermektedir. Şekil 4.5c-d ise başlangıçta aglomere halde olan Fe_3O_4 nanopartiküllerin gözenekli karbon matris içinde homojen olarak dağıldığını ve nano-yapılanma ve termal işlem sonucu gözenekli fakat daha yoğun/sıkı bir yapının elde edildiğini göstermektedir. Nanoyapılanma Fe_3O_4 redoks tepkimelerinin daha tersinir olmasını ve iyon difüzyon mesafesinin kısalması sonucu yüksek akımlarda kapasitansın korunmasını sağlar [86,87]. Fe_3O_4 nanopartiküllerinin aglomerasyonu elektro-aktif yüzeylere erişimi kısıtlayarak toplam yüzey alanını ve dolayısıyla enerji depolama kapasitesini azaltır [46]. Karbon matris seperatör görevi görerek Fe_3O_4 nanopartiküllerin aglomerasyonunu minimize eder [83,88]. 12 nm olarak hesaplanan Fe_3O_4 partikül boyutu karbon modifikasyonu sonucu ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$) 16-27 nm' ye çıkmıştır.



Şekil 4.5 FESEM fotoğrafları: (a-b) Fe_3O_4 (c-d) Fe_3O_4/C

Elementel analiz sonuçlarına göre, Fe_3O_4/C nanokompozit kütlece %54.14 karbon, %1.87 hidrojen, %0.50 oksijen ve %0.45 nitrojenden oluşmaktadır (Çizelge 4.1). Katkısız Fe_3O_4 ve Fe_3O_4/C nanokompozitin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi gözenek boyut dağılımları ile birlikte sırasıyla Şekil 4.6a ve b' de verilmiştir. Her iki örnekte de IUPAC sınıflandırmasına göre Tip IV izoterm elde edilmiştir [89]. Eğrilerdeki histerisisler mezo-gözeneklerdeki kapiler kondenzasyonu temsil etmektedir. Katkısız Fe_3O_4 için elde edilen Tip IV izoterm ve H3 tip histerisis yüksek relatif basınçlarda adsorpsiyon limiti sergilemeyen, kolayca ayrılabilen kümeleşmiş haldeki partiküller tarafından oluşturulmuş yarık şeklindeki gözenekleri belirtmektedir. Fe_3O_4 ' ün aksine, Fe_3O_4/C izoterminde Tip I izoterm karakteristiği olan düşük relatif basınçta ($P/P_0 < 0.1$) N_2 hacmindeki ani yükseliş H4 tip histerisis varlığında mikro-gözeneklerin varlığına işaret etmektedir. Sonuç olarak, Fe_3O_4/C nanokompozit için gözlenen Tip I ve IV izoterm karışımı ve H4 tip histerisis hiyerarşik (mikro-mezo) gözenek yapısını işaret etmektedir.

Fe_3O_4 nanopartikülleri katkısız halde çok düşük yüzey alanı ($82 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) ve gözenek hacmi ($0.07 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) sergilemişlerdir. Karbon modifikasyonundan sonra ise spesifik yüzey alanı ve gözenek hacmi sırasıyla $344 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (katkısız Fe_3O_4 'ün ~ 4 katı) ve $0.16 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ a yükselmiştir. Bu kayda değer yükseliş MgO şablonlama sonucu mezo-gözeneklerin oluşması [29] ve $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de termal işlem sırasındaki gaz çıkışları sonucu mikro-gözeneklerin oluşması [77] sonucu meydana geldiği söylenebilir. Gözenek dağılımı eğrileri de bu sonucu doğrulamaktadır Fe_3O_4 için 1.3 nm olan gözenek boyutu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ nanokompozitte $1.3- 6 \text{ nm}$ arasındadır. Bu çalışmada elde edilen spesifik yüzey alanı ($344 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) daha önce rapor edilen ve daha komplike malzemeler ve metotlar kullanılarak hazırlanmış karbon esaslı Fe_3O_4 nanokompozitlere göre oldukça yüksektir (Fe_3O_4 -indirgenmiş grafen oksit: $147 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [3] ve Fe_3O_4 -karbon nanolevha: $229 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [90]). $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ nanokompozit ile elde edilen birbirine bağlı mikro-mezo-gözenekli yapı EDL- ve pseudo- kapasitansı iyileştirecek elektrolit iyonları tarafından ulaşılabilir aktif yüzey alanını arttırmıştır. Mezo-gözenekler şarj-deşarj sırasında kısa taşıma kanalları oluşturarak iyon difüzyonunu kolaylaştırır ve bu sayede kapasitansın yüksek akımlarda korunmasına olanak vererek yüksek güç yoğunluğu elde edilmesini sağlar [91].

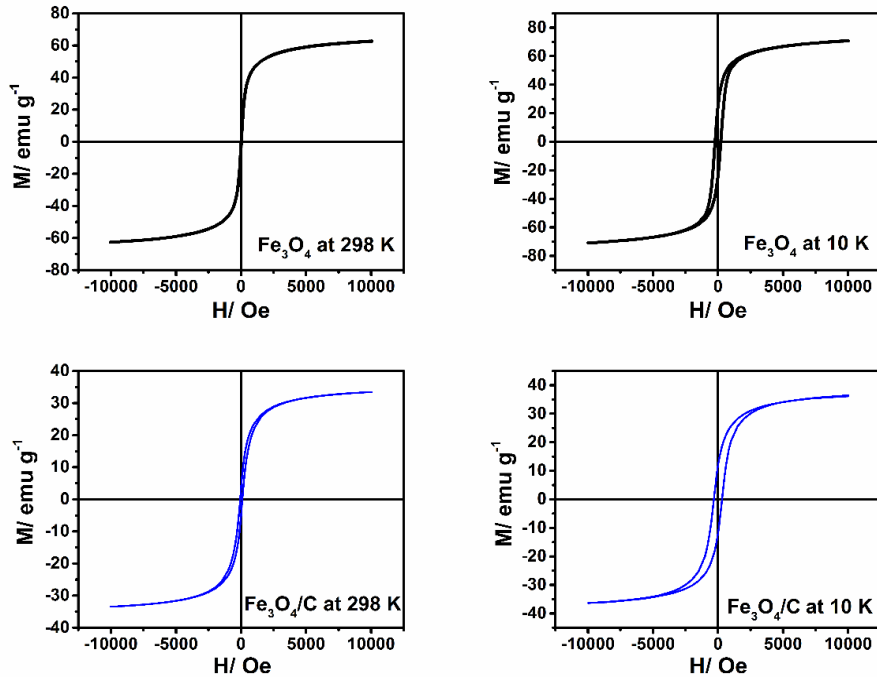


Şekil 4.6 Nitrojen adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri ve DFT gözenek boyut dağılımları: (a) Fe_3O_4 (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$

Manyetik özellikler oda sıcaklığında (298 K) ve düşük sıcaklıkta (10 K) incelenmiştir. Uygulanan manyetik alana (H , Oe) karşılık gelen mıknatıslanmayı (M , emu g^{-1}) gösteren manyetik histeresis eğrileri Şekil 4.7' de verilmiştir. Ölçümler $+10 \text{ kOe}$ ile -10 kOe arasında gerçekleştirilmiştir ($1 \text{ Oe} = 79.59 \text{ A m}^{-1}$). Fe_3O_4 ve $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ nanopartiküllerinin manyetik özellikleri, manyetik doygunluk (M_s), kalıntı

mıknatıslanma (M_r), ve zorlayıcı/sıfırlayıcı alan (H_c) parametreleri, Çizelge 4.2' de özetlenmiştir.

20 nm' nin altında partikül boyutuna sahip Fe_3O_4 nanopartikülleri genellikle sıfır zorlayıcı alan ve sıfır kalıntı mıknatıslanma gösteren süperparamanyetik karakterlidir [37]. Mitchell vd. [47] sol-jel tekniği ile sentezledikleri kübik Fe_3O_4 nanopartiküllerin (8 ± 2 nm) bifonksiyonel manyetik davranışa sahip olduğunu (300 K' de süperparamanyetik ve 10 K' de ferromanyetik) rapor etmişlerdir. Benzer şekilde birlikte çöktürme metodu ile sentezlediğimiz Fe_3O_4 nanopartikülleri de 298 K ve 10 K' de sırasıyla süperparamanyetik ve ferromanyetik davranış sergilemişlerdir. 298 K' de 64 emu/g olan manyetik doygunluk (M_s) bulk Fe_3O_4 'ün teorik değerinden (92 emu/g) [92] düşük olsa da literatürdeki çalışmalarda elde edilmiş değerlerden yüksektir [35,47]. Bu sonuç ucuz ve basit bir yöntem olan birlikte çöktürme metodunun yüksek kalitede manyetit nanopartiküller elde etmede başarılı bir yöntem olduğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 4.7 Fe_3O_4 ve Fe_3O_4/C ' un 298K ve 10K' deki manyetizasyon eğrileri

Çizelge 4.2' de görüldüğü üzere Fe_3O_4 'ün manyetik doygunluğu karbon varlığında düşmektedir (Fe_3O_4/C). Bunun nedeni amorf yapıdaki karbonun manyetik dizilimi ile Fe_3O_4 partiküllerinin manyetik diziliminin zıt etkileşimidir [45]. Bu nedenle,

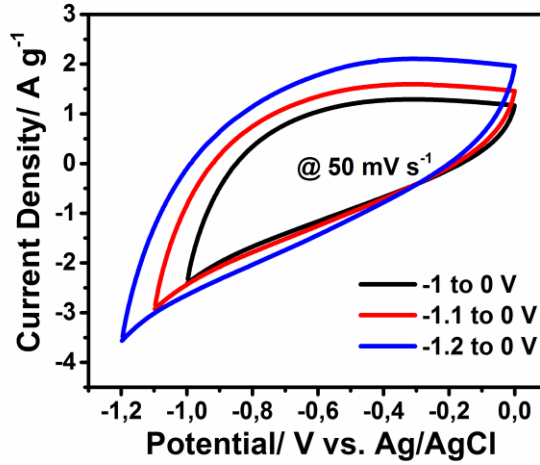
Fe₃O₄'ün manyetik özelliklerinden yararlanılacak uygulamalarda kompozit yapıdaki karbon miktarı manyetik özellikleri sıfırlamayacak şekilde optimize edilmelidir.

Çizelge 4.2 Fe₃O₄ ve Fe₃O₄/C malzemelerin 298 K ve 10 K'de elde edilen manyetik özellikleri

Malzeme	Manyetik doygunluk/		Kalıntı mıknatıslanma/		Zorlayıcı alan/	
	M _s (emu g ⁻¹)		M _r (emu g ⁻¹)		H _c (Oe)	
	298 K	10 K	298 K	10 K	298 K	10 K
Fe₃O₄	64	71	0	34	0	228
Fe₃O₄/C	34	36	8	14	66	322

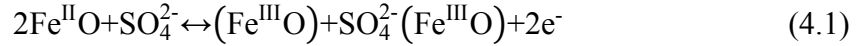
4.2 Elektrokimyasal Test Sonuçları

Fe₃O₄/C nanokompozit kullanılarak hazırlanan elektrodun elektrokimyasal karakterizasyonu geleneksel üç-elektrotlu hücrede döngülü voltametre (CV) ve galvanostatik şarj-deşarj (GCD) teknikleri ile 1M Na₂SO₄ sulu çözeltisi elektrolit olarak kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elektrodun çalışabileceği potansiyel aralığını belirlemek için CV eğrileri üç farklı potansiyel aralığında ve sabit tarama hızında (50 mV s⁻¹) kaydedilmiştir (Şekil 4.8). -1.2-0 V aralığında CV eğrisinin çevrelediği alan en geniştir dolayısıyla en yüksek kapasitans bu aralıkta elde edilir. Daha sonra CV eğrileri -1.2- 0 V aralığı kullanılarak farklı tarama hızlarında gerçekleştirilmiştir (2-200 mV s⁻¹). Fe₃O₄/C elektrotta elektrostatik (EDL) ve faradaik (psudo-kapasitif) enerji depolama mekanizmalarının aynı anda gerçekleşmesi sonucu CV eğrilerinin şekli tam dikdörtgen değildir (Şekil 4.10a). Yüksek tarama hızlarında, yük transferi ve katyon difüzyonu proseslerin tarama hızına yetişememesi sonucu iç yüzeyler enerji depolamada kullanılamaz ve voltamogramlardaki çarpıklık/distorsiyon artar.



Şekil 4.8 Fe₃O₄/C elektrodun 50 mV s⁻¹ de kaydedilen CV eğrileri

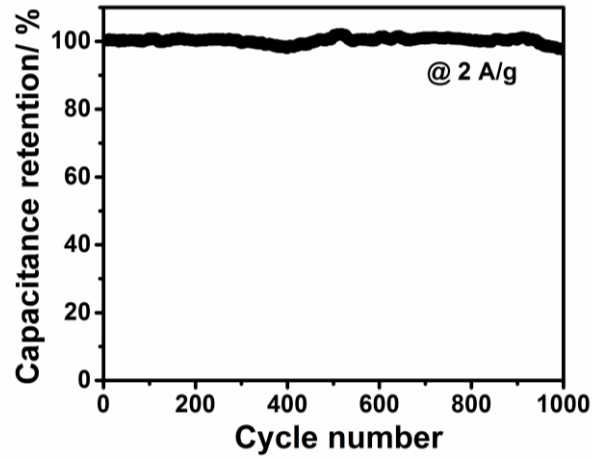
Fe²⁺/ Fe³⁺ redoks çiftinin SO₄²⁻ iyonu ile interkalasyonu sonucu meydana gelen tersinir yüzey tepkimelerine dayanan Fe₃O₄' ün 1M Na₂SO₄ içindeki pseudo-kapasitif enerji depolama mekanizması aşağıdaki gibi ifade edilebilir [61]:



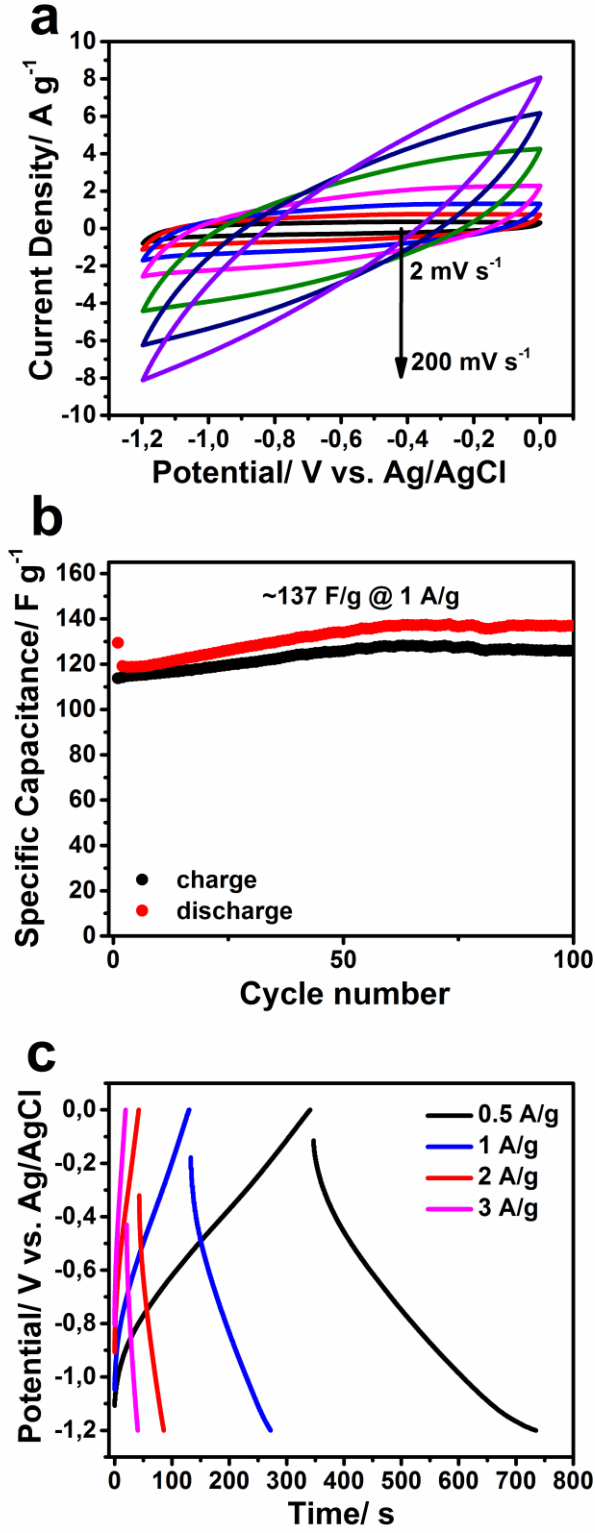
Yüksek güç yoğunluklu elektrotların elde edilebilmesi için spesifik kapasitansın yüksek akımlarda/hızlarda korunması gerekmektedir. Kompozit yapıdaki iletken karbon matris elektronların/iyonların hızlı taşınabilmesi için efektif yollar sağlayarak kapasitansın yüksek akımlarda korunabilmesi için avantaj sağlar. Şekil 4.10c Fe₃O₄/C nanokompozit elektrot için farklı akım yoğunluklarında (0.5-3 A g⁻¹) kaydedilen şarj-deşarj eğrilerini göstermektedir. Şarj-deşarj eğrileri neredeyse simetriktir. Eğrilerdeki hafif distorsiyonlar pseudo-kapasitif redoks reaksiyonlarının EDL kapasitansa eşlik ettiğini göstermektedir. Şekil 4.10c'deki GCD eğrileri 1 A g⁻¹ sabit akımda 100 çevrim boyunca elektrodun şarj-deşarj edilmesi ile gerçekleştirilen aktivasyon prosesinden sonra kaydedilmiştir. Aktivasyon yüzey ıslanabilirliğini iyileştirerek mikro gözeneklerde hapsolmuş iyonların dağılarak enerji depolamaya katılmasını sağlar [88,93]. 100 çevrim boyunca aktive edilen elektrodun ilk ölçülen kapasitansı ~115 F g⁻¹ iken aktivasyondan sonra %20 artışla ~137 F g⁻¹ 'a yükselmiştir (Şekil 4.10b).

0.5, 1, 2 ve 3 A g⁻¹'de Fe₃O₄/C nanokompozitin spesifik kapasitans deęerleri sırasıyla 178.8, 136.2, 97.2 ve 75.2 F g⁻¹ olarak hesaplanmıřtır. Akım yoğunluęu arttıkça spesifik kapasitans dūřmektedir. Dūřuk akım yoğunluklarında, elektrolit iyonlarının i yūzeyle difūzyonu için gereken yeterli zaman vardır ve bu sayede enerji depolamada rol alan aktif yūzey alanı artarak spesifik kapasitansı arttırır [47,61]. Yūksek akım yoğunluklarında ise difūzyon zamanının kısıtlı olması sebebiyle sadece dıř yūzeyle enerji depolamada kullanılabilir [45,47,61,82].

Pratik uygulamalar için malzemelerin özelliklerini belirlemede şarj-deşarj çevrimlerinin kararlılığı önemlidir, kapasitansın hızlı ve uzun çevrimler boyunca korunması beklenir. Fakat metal oksitlerde redoks tepkimelerinden kaynaklanan hacim değişimleri çevrim ömrünü kısıtlar ve karbon elektrotlardan çok daha kısa çevrim ömürleri elde edilir. Bu nedenle pseudo-kapasitif metal oksitlerin karbon esaslı malzemelere katkılanması tersinirliği arttırır ve uzun çevrim ömrü sağlar [94]. Fe₃O₄/C nanokompozit -1.2 - 0 V potansiyel aralığında 2 A g⁻¹'da 1000 çevrim boyunca şarj-deşarj yapılarak çevrim ömrü incelenmiştir (şekil 4.9). Karbon matris uzun şarj-deşarj prosesi sırasında hacim değişimlerini tamponlayarak Fe₃O₄ nanopartiküllerin agregasyonunu engellediği için spesifik kapasitans (~115 F g⁻¹) 1000 çevrim boyunca korunabilmiştir [82].



şekil 4.9 Fe₃O₄/C nanokompozit elektrodun 2 A g⁻¹'da çevrim mrü (-1.2 - 0 V)



Şekil 4.10 Fe₃O₄/C elektrodun (a) farklı tarama hızlarındaki CV eğrileri (b) 1 A g⁻¹ da 100 çevrim boyunca aktivasyon (c) aktive edilmiş elektrodun farklı akım yoğunluklarında GCD eğrileri (-1.2 - 0 V vs. Ag/AgCl)

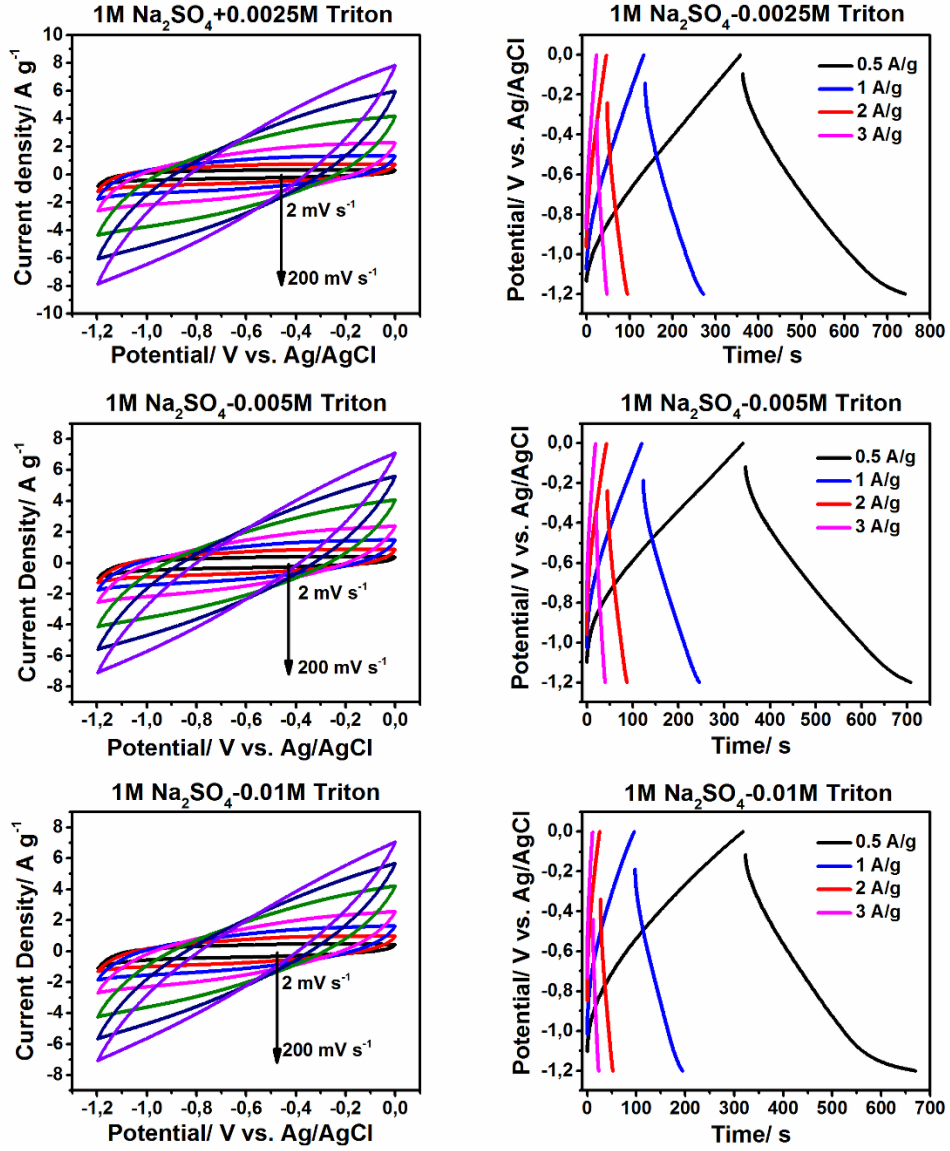
4.3 Triton X-100 Non-iyonik Sürfaktant Katkılı Elektrolit ile Gerçekleştirilen Elektrokimyasal Test Sonuçları

Bu bölümde 1M Na₂SO₄ nötr elektrolite farklı konsantrasyonlarda (0.0025M, 0.005M ve 0.01 M) Triton X-100 eklenmiş ve her bir konsantrasyon için yeni elektrot kullanılarak konsantrasyon değişiminin Fe₃O₄/C nanokompozitin elektrokimyasal performansına etkisi üç-elektrotlu hücrede döngüli voltametre (CV) ve galvanostatik şarj-deşarj (GCD) testleri ile incelenmiştir.

Her bir hücre için kaydedilen CV ve GCD eğrileri Şekil 4.11’de sunulmuştur. CV eğrilerinde elektrolit degradasyonu veya surfaktant katkısından doğabilecek redoks tepkimelerini işaret eden herhangi bir pik gözlenmemektedir. Şarj-deşarj eğrileri de simetrik yapılarını korumuştur. Yani Triton X-100 surfaktant Fe₃O₄/C elektrodun potansiyel aralığında (1.2 V) kararlı bir davranış sergilemiştir. Şarj-deşarj eğrilerinden hesaplanan spesifik kapasitans değerleri Çizelge 4.3’ te özetlenmiştir. Tablodan görüldüğü üzere Triton konsantrasyonu arttırıldıkça spesifik kapasitans değerleri düşmüştür. Bu durum Triton moleküllerinin yüksek konsantrasyonlarda miseller oluşturarak gözenekleri tıkamasına ve dolayısıyla efektif yüzey alanını düşürmesine bağlanabilir.

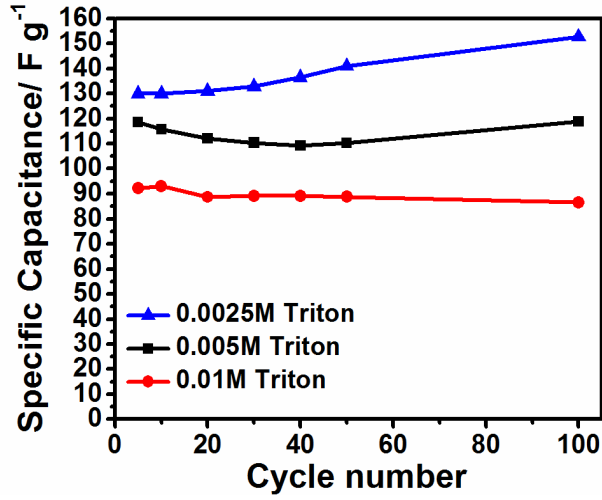
Çizelge 4.3 Fe₃O₄/C nanokompozit elektrodun farklı konsantrasyonlarda Triton X-100 katkılanmış 1M Na₂SO₄ ile farklı akım yoğunluklarında (A g⁻¹) elde edilen spesifik kapasitans değerleri

Elektrolit	Spesifik kapasitans/ F g ⁻¹			
	0.5 A g ⁻¹	1 A g ⁻¹	2 A g ⁻¹	3 A g ⁻¹
1M Na ₂ SO ₄ + 0.0025M Triton	171.5	128.5	97.6	80.6
1M Na ₂ SO ₄ + 0.005M Triton	166.5	120.6	89.1	66.9
1M Na ₂ SO ₄ + 0.01M Triton	160.4	95.2	59.2	44.6



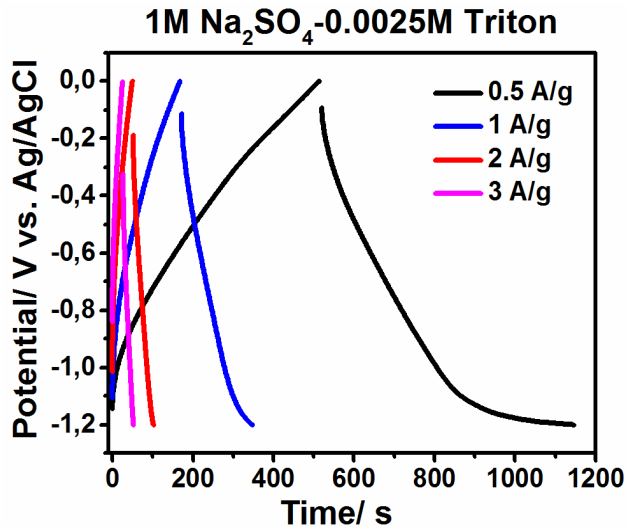
Şekil 4.11 Fe₃O₄/C nanokompozit elektrodun farklı konsantrasyonlarda Triton X-100 katkılanmış 1M Na₂SO₄ ile kaydedilen CV ve CCD eğrileri

Daha önceki testlerden elektrot malzemesinin (Fe₃O₄/C) aktive olması için en az 100 çevrim boyunca şartlandırma/aktivasyon yapılmasının gerekli olduğunu gözlemlediğimizden her bir elektrodun kapasitans değişimi 1 A g⁻¹ da 100 çevrim boyunca incelenmiştir (Şekil 4.12). En iyi spesifik kapasitans değeri en düşük Triton konsantrasyonu için elde edilmiş ve diğer iki durumda kapasitans düşerken 0.0025M da spesifik kapasitans giderek artmıştır. 1 A g⁻¹ da ~ 130 F g⁻¹ olan spesifik kapasitans 100 çevrim sonunda ~ 160 F g⁻¹ a çıkmıştır.



Şekil 4.12 Fe₃O₄/C nanokompozit elektrodun farklı konsantrasyonlarda Triton X-100 katkılanmış 1M Na₂SO₄ ile 1 A g⁻¹ da 100 çevrim boyunca aktivasyonu

100 çevrim boyunca 0.0025M Triton katkılı 1M Na₂SO₄ için 1 A g⁻¹ da Fe₃O₄/C nanokompozit elektrodun spesifik kapasitans değeri sürekli arttığından GCD testleri tekrarlanmıştır. Aktivasyon sonucunda farklı akım yoğunluklarında elde edilen GCD eğrileri Şekil 4.13’ te verilmiştir. 0.5, 1, 2 ve 5 A g⁻¹ da hesaplanan spesifik kapasitans değerleri sırası ile 282.8, 161.2, 98.7, 87.2 ve 54.1 F g⁻¹ dir.

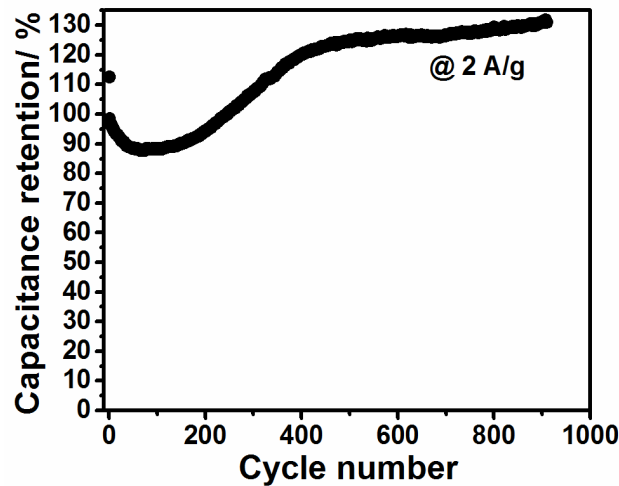


Şekil 4.13 1 A g⁻¹ da 100 çevrim boyunca gerçekleştirilen aktivasyon sonucu elde edilen GCD eğrileri

En iyi kapasitif performans 0.0025M Triton X-100 katkılı 1M Na₂SO₄ için elde edildiğinden Fe₃O₄/C elektrodun bu elektrolitteki kararlılığı uzun şarj-deşarj çevrim

testi ile 2 A g^{-1} da yaklaşık 1000 çevrim boyunca incelenmiştir (Şekil 4.14). Spesifik kapasitansın artmaya devam ettiği gözlenmiştir, başlangıçta 98 F g^{-1} olan kapasitans ilk 500 çevrim boyunca %34 artarak 130 F g^{-1} a yükselmiştir ve sonraki 500 çevrim boyunca neredeyse sabit kalmıştır. Kapasitansın artmaya devam etmesi zamanla artan yüzey ıslanabilirliğine yani elektrolitin gözenekler içine daha fazla nüfuz etmesine ve dolayısıyla daha fazla yüzey alanının enerji depolama için kullanılabilmesine bağlanabilir. Bu durumda Triton X-100 katkılı elektrolit kullanıldığında daha yüksek aktivasyon süresine ihtiyaç duyulduğu sonucuna ulaşılabilir.

Üç-elektrotlu sistemde surfaktant katkılı ve surfaktant katkısız elektrolit kullanılarak $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ nanokompozit elektrot için elde edilen spesifik kapasitans değerleri ile daha önceki çalışmalarda elde edilen değerler Çizelge 4.4' te karşılaştırılmıştır. Surfaktant katkısız $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ için 1 A g^{-1} da $\sim 137 \text{ F g}^{-1}$ olarak elde edilen spesifik kapasitans $0.0025 \text{ M Triton X-100}$ katkılamaının ardından %18 artarak 161 F g^{-1} a ulaşmıştır. Bu değere karşılık gelen enerji yoğunluğu 32.2 Wh kg^{-1} ve güç yoğunluğu 662.4 W kg^{-1} (deşarj süresi: 175s) olarak hesaplanmıştır. Akım yoğunluğu 5 A g^{-1} a çıktığında ise güç yoğunluğu 8 kat artarak 5049.4 W kg^{-1} a ulaşmış (deşarj süresi: 8s), enerji yoğunluğu ise 1/3 katına düşmüştür (10.8 Wh kg^{-1}). $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ elektrot için elde edilen enerji yoğunluğu değeri literatürde karbon esaslı Fe_3O_4 kompozitler için rapor edilmiş değerlerden daha yüksektir [55,61,75].



Şekil 4.14 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ nanokompozit elektrodun 2 A g^{-1} da elde edilen çevrim ömrü eğrisi (Elektrolit: $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0.0025 \text{ M Triton X-100}$)

Çizelge 4.4 Fe₃O₄/C Nanokompozit elektrodun surfaktant katkılı 1M Na₂SO₄ ile elde edilen spesifik kapasitans değerinin literatürdeki kompozit elektrotlar ile karşılaştırması

Malzeme	Potansiyel aralık (V)/ Elektrolit	Referans elektrot	Akım yoğunluğu (A g ⁻¹)	Spesifik kapasitans (F g ⁻¹)	Ref.
Karbon nanofiber-Fe ₃ O ₄ nanolevha kompozit	-0.9 - 0.1/ 1M Na ₂ SO ₃	SCE	0.42	135	[95]
İndirgenmiş grafen oksit-Fe ₃ O ₄ kompozit	0 - 0.8/ 0.5M Na ₂ SO ₄	Ag/AgCl	1	154	[61]
metal-organik çerçeveden (MOF) elde edilen Fe ₃ O ₄ /karbon nanokompozit	-1 - 0/ 1M KOH	Ag/AgCl	1	139	[96]
Fe ₃ O ₄ @C çekirdek-kabuk partiküller	-1 - 0.5/ 1M KOH	SCE	0.5	110.8	[81]
Fe ₃ O ₄ /C nanokompozit	-1.2- 0/ 1M Na ₂ SO ₄ +Triton X-100	Ag/AgCl	1	161	Bu çalışma

4.4 Fe₃O₄/C Simetrik Süperkapasitör Elektrokimyasal Test Sonuçları

Elde edilen Fe₃O₄/C elektrodun elektrokimyasal davranışının iki-elektrotlu hücrede incelenmesi daha gerçekçi sonuçlar elde edilmesini sağladığından pratik uygulamalar için önem taşımaktadır. Üç-elektrotlu hücrede en iyi performans 0.0025M Triton X-100 katkılı elektrolit ile elde edildiğinden simetrik süperkapasitörün performansı da bu elektrolit kullanılarak incelenmiştir. Şekil 4.15a iki elektrotlu hücrede 0-1.8 V potansiyel aralığında elde edilen döngülü voltametre eğrilerini göstermektedir. Döngülü voltametrede görülen indirgenme yükseltgenme pikleri redoks aktif Fe₃O₄'ün kaynaklanan faradaik reaksiyonların pseudo-kapasitif katkısına işaret etmektedir. Şekil 4.15b' de farklı akım yoğunluklarında (0.1-1 A g⁻¹) elde edilen şarj-deşarj eğrileri görülmektedir. 0.1 A g⁻¹ da 740 s olandeşarj süresi akım yoğunluğu 0.25 A g⁻¹ a yükseltildiğinde aniden 160 s' ye düşmektedir. Bu da simetrik süperkapasitörün yüksek akım yoğunluklarında sahip olduğu kapasitansı koruyamadığına işaret etmektedir. Yani simetrik süperkapasitör düşük hızlarda makul bir performans sergilese de yüksek hızlarda çalışmaya uygun değildir. Şekil 4.15c 1 A g⁻¹ da 2500 şarj-deşarj çevrimi testi sonucunda spesifik kapasitanstaki değişimi (%) göstermektedir. 2500 çevrim sonunda kapasitansın %65' i

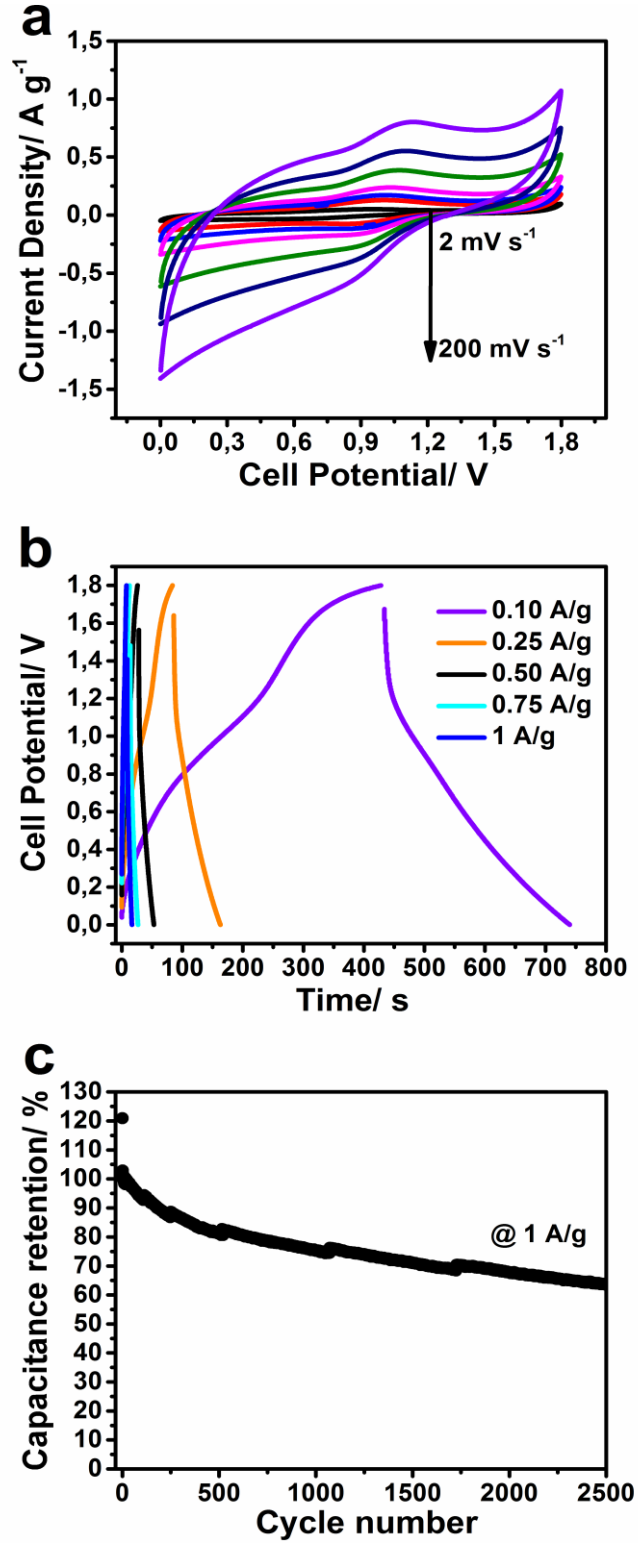
korunabilmiştir. Fakat seçilen geniş potansiyel aralığı daha uzun çevrimler boyunca kararlı bir performans elde edilmesini engellemiş olabilir. 1.8 V' tan daha düşük bir potansiyel aralığı seçilse idi spesifik kapasitans daha uzun süre korunabilirdi.

Çizelge 4.5' te simetrik süperkapasitör için elde edilen spesifik kapasitans, enerji ve güç yoğunlukları özetlenmiştir. Simetrik süperkapasitör için elde edilen maksimum enerji yoğunluğu 4.0 Wh kg⁻¹ maksimum güç yoğunluğu ise 553.8 W kg⁻¹'dir (deşarj süresi: 8s).

Çizelge 4.5 Fe₃O₄/C simetrik süperkapasitörün elektrokimyasal performans özeti

Spesifik Kapasitans / F g ⁻¹		Enerji yoğunluğu/ Wh kg ⁻¹		Güç yoğunluğu/ W kg ⁻¹	
0.1 A g ⁻¹	1 A g ⁻¹	0.1 A g ⁻¹	1 A g ⁻¹	0.1 A g ⁻¹	1 A g ⁻¹
9.2	2.8	4.0	1.2	47.0	553.8

Oldukça düşük olan enerji ve güç yoğunluğu değerleri, üç-elektrotlu sistemde geniş bir negatif potansiyel aralığında (-1.2– 0 V vs. Ag/AgCl) kararlı performans gösteren Fe₃O₄/C nanokompozit malzemenin iki-elektrotlu simetrik sistemde hem negatif hem de pozitif elektrot malzemesi olarak kullanıma uygun olmadığını göstermektedir. Fe₃O₄/C nanokompozit elektrot, MnO₂ veya aktif karbon gibi pozitif potansiyel aralığında kararlı performans sergileyen malzemeler ile kombinlenerek oluşturulacak bir asimetrik süperkapasitör daha yüksek enerji ve güç yoğunluğu değerlerine ulaşabilir. Örneğin Khomenko vd. [97] MnO₂/MnO₂ simetrik süperkapasitör ile 0.6 V potansiyel aralığında 1.9 Wh kg⁻¹ enerji yoğunluğu elde ederken, MnO₂/AC asimetrik süperkapasitör ile 2 V potansiyel aralığında 21 Wh kg⁻¹ enerji yoğunluğuna ulaşmıştır.



Şekil 4.15 Fe_3O_4/C simetrik süperkapasitörün (a) CV (b) GCD (c) çevrim ömrü eğrileri

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

10 nm çapında Fe₃O₄ nanopartikülleri pratik ve ucuz bir yöntem olan kimyasal birlikte çöktürme metodu ile sentezlenmiştir. Uniform ve yüksek kristallik derecesine sahip Fe₃O₄, çift karakterli manyetik özellik sergilemiştir. 298 K' de süperparamanyetik (Ms: 64 emu g⁻¹), 10K' de ise ferromanyetik özellik göstermiştir (Ms: 71 emu g⁻¹). Çevre dostu ve düşük maliyetli hidrotermal karbonizasyon ve MgO şablonlama yöntemleri kullanılarak enerji depolama uygulamaları için hiyerarşik gözenek dağılımına ve geniş yüzey alanına (344 m² g⁻¹) sahip Fe₃O₄/C nanokompozit elde edilmiştir. 1M Na₂SO₄ kullanarak geleneksel üç-elektrotlu hücrede test edilen Fe₃O₄/C nanokompozit, EDL kapasitans ve pseudo-kapasitansın sinerjik etkisi ile 1 A g⁻¹' da 136 F g⁻¹ spesifik kapasitans sergilemiştir (-1.2- 0 V vs. Ag/AgCl). Ardından spesifik kapasitansı iyileştirmek amacı ile 1M Na₂SO₄' e non-iyonik karakterli bir surfaktant olan Triton X-100 katkılanmıştır. En iyi kapasitif performans 0.0025M Triton X-100 katkılı olduğunda elde edilmiştir. Spesifik kapasitans 1 A g⁻¹' da 161 F g⁻¹ a yükselmiştir. Bu değere karşılık gelen enerji ve güç yoğunlukları ise 32.2 Wh kg⁻¹ ve 662.4 W kg⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Elektrodun performansı 2 A g⁻¹ akım yoğunluğunda yaklaşık 1000 çevrim boyunca incelendiğinde spesifik kapasitansın ilk 500 çevrim boyunca artmaya devam ettiği sonraki çevrimlerde ise sabit kalarak performansını koruduğu gözlenmiştir. Fe₃O₄/C nanokompozit elektrodun enerji yoğunluğu, literatürde rapor edilen daha karmaşık ve maliyetli grafen, karbon nanotüp gibi karbonlar kullanarak hazırlanan Fe₃O₄ esaslı kompozitlerden daha yüksektir. Fe₃O₄/C elektrodun simetrik süperkapasitör testi ise beklendiği gibi iyi sonuç vermemiştir, enerji yoğunluğu ileri teknoloji uygulamalar için yeterli değildir. Ancak, Fe₃O₄/C elektrot geniş negatif potansiyel aralığında kararlı performans gösterdiği için uygun pozitif elektrot malzemeleri seçilerek (MnO₂, C vs.) oluşturulacak asimetrik süperkapasitörlerde negatif elektrot malzemesi olarak daha iyi performans sergileyebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Zhang F., Zhang T., Yang X., Zhang L., Leng K., Huang Y., Chen Y., A high-performance supercapacitor-battery hybrid energy storage device based on graphene-enhanced electrode materials with ultrahigh energy density, *Energy Environ Sci*, **2013**, 6, 1623.
- [2] Ma T., Yang H., Lu L., Development of hybrid battery-supercapacitor energy storage for remote area renewable energy systems, *Applied Energy*, **2015**, 153, 56.
- [3] Lu K., Li D., Gao X., Dai H., Wang N., Ma H., An advanced aqueous sodium-ion supercapacitor with a manganese hexacyanoferrate cathode and a Fe₃O₄/rGO anode, *J Mater Chem A*, **2015**, 3, 16013.
- [4] Simon P., Gogotsi Y., Materials for electrochemical capacitors, *Nature Materials*, **2008**, 7, 845.
- [5] Lu X., Yu M., Wang G., Tong Y., Li Y., Flexible solid-state supercapacitors: design, fabrication and applications, *Energy & Environmental Science*, **2014**, 7, 2160.
- [6] Kim B., Sy S., Yu A., Zhang J., Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Conversion, *Handb. Clean Energy Syst.*, **2015**, 1.
- [7] Fic K., Meller M., Frackowiak E., Strategies for enhancing the performance of carbon/carbon supercapacitors in aqueous electrolytes, *Electrochimica Acta*, **2014**, 128, 210.
- [8] Ho J., Jow TR., Boggs S., Historical introduction to capacitor technology, *IEEE Electrical Insulation Magazine*, **2010**, 26, 20.
- [9] Lu M., Beguin F., Frackowiak E., Supercapacitors: Materials, Systems and Applications, Wiley, **2013**.
- [10] Frackowiak E., Béguin F., Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors, *Carbon*, **2001**, 39, 937.
- [11] Conway BE., Birss V., Wojtowicz J., The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors, *Journal of Power Sources*, **1997**, 66, 1.
- [12] Shi F., Li L., Wang X., Gu C., Tu J., Metal oxide/hydroxide-based materials for supercapacitors, *RSC Adv*, **2014**, 4, 41910.
- [13] Ho MY., Khiew PS., Isa D., Tan TK., Chiu WS., Chia CH., A Review of Metal Oxide Composite Electrode Materials for Electrochemical Capacitors, *Nano*, **2014**, 09, 1430002.

- [14] Yu A., Chabot V., Zhang J., Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Delivery: Fundamentals and Applications, CRC Press, **2013**.
- [15] Simon P., Gogotsi Y., Capacitive Energy Storage in Nanostructured Carbon-Electrolyte Systems, *Accounts of Chemical Research*, **2013**, 46, 1094.
- [16] Fic K., Lota G., Meller M., Frackowiak E., Novel insight into neutral medium as electrolyte for high-voltage supercapacitors, *Energy & Environmental Science*, **2012**, 5, 5842.
- [17] Seredych M., Hulicova-Jurcakova D., Lu GQ., Bandosz TJ., Surface functional groups of carbons and the effects of their chemical character, density and accessibility to ions on electrochemical performance, *Carbon*, **2008**, 46, 1475.
- [18] Demarconnay L., Raymundo-Piñero E., Béguin F., A symmetric carbon/carbon supercapacitor operating at 1.6 V by using a neutral aqueous solution, *Electrochemistry Communications*, **2010**, 12, 1275.
- [19] Yan J., Wang Q., Wei T., Fan Z., Recent advances in design and fabrication of electrochemical supercapacitors with high energy densities, *Advanced Energy Materials*, **2014**, 4.
- [20] Mao L., Zhang Y., Hu Y., Ho KH., Ke Q., Liu H., Hu Z., Zhao D., Wang J., Activation of sucrose-derived carbon spheres for high-performance supercapacitor electrodes, *RSC Advances*, **2015**, 5, 9307.
- [21] Tooming T., Thomberg T., Kurig H., Janes A., Lust E., High power density supercapacitors based on the carbon dioxide activated d-glucose derived carbon electrodes and 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid, *Journal of Power Sources*, **2015**, 280, 667.
- [22] Unur E., Functional nanoporous carbons from hydrothermally treated biomass for environmental purification, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2013**, 168, 92.
- [23] Guo D., Chen X., Fang Z., He Y., Zheng C., Yang Z., Yang K., Chen Y., Huang S., Hydrangea-like multi-scale carbon hollow submicron spheres with hierarchical pores for high performance supercapacitor electrodes, *Electrochimica Acta*, **2015**, 176, 207.
- [24] Long C., Chen X., Jiang L., Zhi L., Fan Z., Porous layer-stacking carbon derived from in-built template in biomass for high volumetric performance supercapacitors, *Nano Energy*, **2015**, 12, 141.
- [25] Cheng P., Gao S., Zang P., Yang X., Bai Y., Xu H., Liu Z., Lei Z., Hierarchically porous carbon by activation of shiitake mushroom for capacitive energy storage, *Carbon*, **2015**, 93, 315.

- [26] Xia K., Gao Q., Jiang J., Hu J., Hierarchical porous carbons with controlled micropores and mesopores for supercapacitor electrode materials, *Carbon*, **2008**, 46, 1718.
- [27] Liu T., Liu E., Ding R., Luo Z., Hu T., Li Z., Preparation and supercapacitive performance of clew-like porous nanocarbons derived from sucrose by catalytic graphitization, *Electrochimica Acta*, **2015**, 173, 50.
- [28] Zheng C., Zhou X., Cao H., Wang G., Liu Z., Synthesis of porous graphene/activated carbon composite with high packing density and large specific surface area for supercapacitor electrode material, *Journal of Power Sources*, **2014**, 258, 290.
- [29] Morishita T., Tsumura T., Toyoda M., Przepiórski J., Morawski AW., Konno H., Inagaki M., A review of the control of pore structure in MgO-templated nanoporous carbons, *Carbon*, **2010**, 48, 2690.
- [30] Morishita T., Soneda Y., Tsumura T., Inagaki M., Preparation of porous carbons from thermoplastic precursors and their performance for electric double layer capacitors, *Carbon*, **2006**, 44, 2360.
- [31] Zhi M., Xiang C., Li J., Li M., Wu N., Nanostructured carbon-metal oxide composite electrodes for supercapacitors: A review, *Nanoscale*, **2013**, 5, 72.
- [32] Lu Z., Chang Z., Zhu W., Sun X., Beta-phased Ni(OH)₂ nanowall film with reversible capacitance higher than theoretical Faradic capacitance., *Chemical Communications*, **2011**, 47, 9651.
- [33] Zhao X., Sánchez BM., Dobson PJ., Grant PS., The role of nanomaterials in redox-based supercapacitors for next generation energy storage devices, *Nanoscale*, **2011**, 3, 839.
- [34] Dubal DP., Ayyad O., Ruiz V., Gómez-Romero P., Hybrid energy storage: the merging of battery and supercapacitor chemistries, *Chem Soc Rev*, **2015**, 44, 1777.
- [35] Zhang ZJ., Chen XY., Wang BN., Shi CW., Hydrothermal synthesis and self-assembly of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles with the magnetic and electrochemical properties, *Journal of Crystal Growth*, **2008**, 310, 5453.
- [36] Cornell RM., Schwertmann U. The iron oxides: structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses, Wiley-Vch, **2003**.
- [37] Gubin SP., Magnetic Nanoparticles., WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGa, **2009**.
- [38] Blaney L., Magnetite (Fe₃O₄): Properties, Synthesis, and Applications, **2007**, 15.

- [39] Mahmoudi M., Sant S., Wang B., Laurent S., Sen T., Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs): Development, surface modification and applications in chemotherapy, *Advanced Drug Delivery Reviews*, **2011**, 63, 24.
- [40] Yoffe S., Leshuk T., Everett P., Gu F., Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles (SPIONs): Synthesis and Surface Modification Techniques for use with MRI and Other Biomedical Applications, *Current Pharmaceutical Design*, **2013**, 19, 493.
- [41] Zhang L., Dong W-F., Sun H-B., Multifunctional superparamagnetic iron oxide nanoparticles: design, synthesis and biomedical photonic applications, *Nanoscale*, **2013**, 5, 7664.
- [42] Pang SC., Khoh WH., Chin SF., Nanoparticulate magnetite thin films as electrode materials for the fabrication of electrochemical capacitors, *Journal of Materials Science*, **2010**, 45, 5598.
- [43] Khoh WH., Hong JD., Layer-by-layer self-assembly of ultrathin multilayer films composed of magnetite/reduced graphene oxide bilayers for supercapacitor application, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2013**, 436, 104.
- [44] Shen YF., Tang J., Nie ZH., Wang YD., Ren Y., Zuo L., Preparation and application of magnetic Fe₃O₄ nanoparticles for wastewater purification, *Separation and Purification Technology*, **2009**, 68, 312.
- [45] Bhattacharya K., Deb P., Hybrid nanostructured C-dot decorated Fe₃O₄ electrode materials for superior electrochemical energy storage performance, *Dalton Trans*, **2015**, 44, 9221.
- [46] Wang L., Ji H., Wang S., Kong L., Jiang X., Yang G., Preparation of Fe₃O₄ with high specific surface area and improved capacitance as a supercapacitor, *Nanoscale*, **2013**, 5, 3793.
- [47] Mitchell E., Gupta RK., Mensah-Darkwa K., Kumar D., Ramasamy K., Gupta BK., Kahol P., Facile synthesis and morphogenesis of superparamagnetic iron oxide nanoparticles for high-performance supercapacitor applications, *New Journal of Chemistry*, **2014**, 38, 4344.
- [48] Wang L., Zhang X., Wang S., Li Y., Qian B., Jiang X., Yang G., Ultrasonic-assisted synthesis of amorphous Fe₃O₄ with a high specific surface area and improved capacitance for supercapacitor, *Powder Technology*, **2014**, 256, 499.
- [49] Massart R., Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media, *IEEE Transactions on Magnetism*, **1981**, 17, 1247.
- [50] Li L., Li RM., Gai SL., He F., Yang PP., Facile fabrication and electrochemical performance of flower-like Fe₃O₄@C@layered double hydroxide (LDH) composite, *Journal of Materials Chemistry A*, **2014**, 2, 8758.

- [51] Ferrero GA., Fuertes AB., Sevilla M., N-doped microporous carbon microspheres for high volumetric performance supercapacitors, *Electrochimica Acta*, **2015**, 168, 320.
- [52] Raymundo-Piñero E., Kierzek K., Machnikowski J., Béguin F., Relationship between the nanoporous texture of activated carbons and their capacitance properties in different electrolytes, *Carbon*, **2006**, 44, 2498.
- [53] Wu NL., Wang SY., Han CY., Wu DS., Shiue LR., Electrochemical capacitor of magnetite in aqueous electrolytes, *Journal of Power Sources*, **2003**, 113, 173.
- [54] He P., Yang K., Wang W., Dong F., Du L., Liu H., Nanosized Fe₃O₄-modified activated carbon for supercapacitor electrodes, *Russian Journal of Electrochemistry*, **2013**, 49, 354.
- [55] Guan D., Gao Z., Yang W., Wang J., Yuan Y., Wang B., Zhang M., Liu L., Hydrothermal synthesis of carbon nanotube/cubic Fe₃O₄ nanocomposite for enhanced performance supercapacitor electrode material, *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, **2013**, 178, 736.
- [56] Zeng Z., Zhao H., Wang J., Lv P., Zhang T., Xia Q., Nanostructured Fe₃O₄@C as anode material for lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, **2014**, 248, 15.
- [57] Zhang J., Zhao XS., On the configuration of supercapacitors for maximizing electrochemical performance, *ChemSusChem*, **2012**, 5, 818.
- [58] Naoi K., Simon P., New Materials and New Configurations for Advanced Electrochemical Capacitors, *Journal of The Electrochemical Society (JES)*, **2008**, 17, 34.
- [59] Chae JH., Ng KC., Chen GZ., Nanostructured materials for the construction of asymmetrical supercapacitors, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part A-Journal of Power and Energy*, **2010**, 224, 479.
- [60] Fic K., Lota G., Frackowiak E., Electrochemical properties of supercapacitors operating in aqueous electrolyte with surfactants, *Electrochim. Acta*, **2010**, 55, 7484.
- [61] Ghasemi S., Ahmadi F., Effect of surfactant on the electrochemical performance of graphene/iron oxide electrode for supercapacitor, *Journal of Power Sources*, **2015**, 289, 129.
- [62] Wang B., Guo P., Bi H., Li Q., Zhang G., Wang R., Liu J., Zhao XS., Electrocapacitive properties of MnFe₂O₄ electrodes in aqueous LiNO₃ electrolyte with surfactants, *International Journal of Electrochemical Science*, **2013**, 8, 8966.
- [63] Ghosh D., Pradhan AK., Mondal S., Begum NA., Mandal D., Proton transfer reactions of 4-chloro substituted 3-hydroxyflavone in solvents and aqueous micelle solutions, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2014**, 16, 8594.

- [64] Egerton RF, Physical principles of electron microscopy, **2005**.
- [65] Williams DB., Carter CB., Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science, **2009**.
- [66] Collins AM., Nanotechnology Cookbook: Practical, Reliable, and Jargon-free Experimental Procedures, **2012**.
- [67] Kim YH., Park SJ., Roles of nanosized Fe₃O₄ on supercapacitive properties of carbon nanotubes, *Current Applied Physics*, **2011**, 11, 462.
- [68] Oh I., Kim M., Kim J., Controlling hydrazine reduction to deposit iron oxides on oxidized activated carbon for supercapacitor application, *Energy*, **2015**, 86, 292.
- [69] Ravikovitch PI., Haller GL., Neimark A V., Density functional theory model for calculating pore size distributions: pore structure of nanoporous catalysts, *Advances in Colloid and Interface Science*, **1998**, 76-77, 203.
- [70] Landers J., Gor GY., Neimark A V., Density functional theory methods for characterization of porous materials, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2013**, 437, 3.
- [71] Thompson M. (Ed.), CHNS Elemental Analysers, AMC Technical Briefs, *The Royal Society of Chemistry*, **2008**, 29.
- [72] Gabbott P., Principles and Applications of Thermal Analysis, **2008**.
- [73] Yu A., Electrochemical supercapacitors for energy storage and delivery fundamentals and applications, *Green Chemistry and Chemical Engineering*, **2013**.
- [74] Zhang S., Pan N., Supercapacitors performance evaluation, *Advanced Energy Materials*, **2015**, 5.
- [75] Wang G., Xu H., Lu L., Zhao H., Magnetization-induced double-layer capacitance enhancement in active carbon/Fe₃O₄ nanocomposites, *Journal of Energy Chemistry*, **2014**, 23, 809.
- [76] Unur E., Brutti S., Panero S., Scrosati B., Nanoporous carbons from hydrothermally treated biomass as anode materials for lithium ion batteries, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2013**, 174, 25.
- [77] Huang C., Puziy AM., Sun T., Poddubnaya OI., Suárez-García F., Tascón JMD., Hulicova-Jurcakova D., Capacitive behaviours of phosphorus-rich carbons derived from lignocelluloses, *Electrochimica Acta*, **2014**, 137, 219.
- [78] Wang Q., Yan J., Fan Z., Nitrogen-doped sandwich-like porous carbon nanosheets for high volumetric performance supercapacitors, *Electrochimica Acta*, **2014**, 146, 548.

- [79] Oh I., Kim M., Kim J., Deposition of Fe₃O₄ on oxidized activated carbon by hydrazine reducing method for high performance supercapacitor, *Microelectronics Reliability*, **2015**, 55, 114.
- [80] Unal B., Toprak MS., Durmus Z., Sözeri H., Baykal A., Synthesis, structural and conductivity characterization of alginate acid-Fe₃O₄ nanocomposite, *Journal of Nanoparticle Research*, **2010**, 12, 3039.
- [81] Pu J., Shen L., Zhu S., Wang J., Zhang W., Wang Z., Fe₃O₄@C core-shell microspheres: Synthesis, characterization, and application as supercapacitor electrodes, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **2014**, 18, 1067.
- [82] Liu J., Liu S., Zhuang S., Wang X., Tu F., Synthesis of carbon-coated Fe₃O₄ nanorods as electrode material for supercapacitor, *Ionics*, **2013**, 19, 1255.
- [83] Cheng JP., Shou QL., Wu JS., Liu F., Dravid VP., Zhang XB., Influence of component content on the capacitance of magnetite/reduced graphene oxide composite, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2013**, 698, 1.
- [84] Titirici MM., Thomas A., Antonietti M., Replication and coating of silica templates by hydrothermal carbonization, *Advanced Functional Materials*, **2007**, 17, 1010.
- [85] Shete PB., Patil RM., Ningthoujam RS., Ghosh SJ., Pawar SH., Magnetic core-shell structures for magnetic fluid hyperthermia therapy application, *New Journal of Chemistry*, **2013**, 37, 3784.
- [86] Chen Y., Xia H., Lu L., Xue J., Synthesis of porous hollow Fe₃O₄ beads and their applications in lithium ion batteries, *Journal of Materials Chemistry*, **2012**, 22, 5006.
- [87] Liu C., Li F., Ma LP., Cheng HM., Advanced materials for energy storage, *Advanced Materials*, **2010**, 22, E28.
- [88] Lee KK., Deng S., Fan HM., Mhaisalkar S., Tan HR., Tok ES., Loh KP., Chin WS., Sow CH., α -Fe₂O₃ nanotubes-reduced graphene oxide composites as synergistic electrochemical capacitor materials, *Nanoscale*, **2012**, 4, 2958.
- [89] Sing KSW., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), *Pure and Applied Chemistry*, **1985**, 57, 603.
- [90] Liu D., Wang XX., Wang XX., Tian W., Liu J., Zhi C., He D., Bando Y., Golberg D., Ultrathin nanoporous Fe₃O₄-carbon nanosheets with enhanced supercapacitor performance, *Journal of Materials Chemistry A*, **2013**, 1, 1952.
- [91] Dutta S., Bhaumik A., Wu KC-W., Hierarchically porous carbon derived from polymers and biomass: effect of interconnected pores on energy applications, *Energy Environ Sci*, **2014**, 7, 3574.

- [92] Chen X., Zhang Z., Li X., Shi C., Hollow magnetite spheres: Synthesis, characterization, and magnetic properties, *Chemical Physics Letters*, **2006**, 422, 294.
- [93] Wang Y., He P., Zhao X., Lei W., Dong F., Coal tar residues-based nanostructured activated carbon/Fe₃O₄ composite electrode materials for supercapacitors, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **2014**, 18, 665.
- [94] Sayahi H., Kiani MA., Kazemi SH., Ultrasonic-assisted synthesis of magnetite/carbon nanocomposite for electrochemical supercapacitor, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **2014**, 18, 535.
- [95] Mu J., Chen B., Guo Z., Zhang M., Zhang Z., Zhang P., Shao C., Liu Y., Highly dispersed Fe₃O₄ nanosheets on one-dimensional carbon nanofibers: Synthesis, formation mechanism, and electrochemical performance as supercapacitor electrode materials, *Nanoscale*, **2011**, 3, 5034.
- [96] Meng W., Chen W., Zhao L., Huang Y., Zhu M., Huang Y., Fu Y., Geng F., Yu J., Chen X., Zhi C., Porous Fe₃O₄/carbon composite electrode material prepared from metal-organic framework template and effect of temperature on its capacitance, *Nano Energy*, **2014**, 8, 133.
- [97] Khomenko V., Raymundo-Piñero E., Béguin F., Optimisation of an asymmetric manganese oxide/activated carbon capacitor working at 2 V in aqueous medium, *Journal of Power Sources*, **2006**, 153, 183.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı SOYADI : Neriman SİNAN
Doğum Tarihi ve Yeri : 07.03.1992 / Haskovo, BULGARİSTAN
Yabancı Dili : İngilizce / İspanyolca
E-posta : sinanneriman@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

<u>Derece</u>	<u>Alan</u>	<u>Üniversite</u>	<u>Mezuniyet Yılı</u>
Lisans	Makine Mühendisliği	Uludağ Üniversitesi	2014

BİLİMSEL ÇALIŞMALARI

▪ Bildiri

1. N.Sinan, E.Unur, “C/TiO₂ Nanocomposites as High Performance Hybrid Supercapacitor Electrode Materials” International Semiconductor Science and Technology Conference 2015 (ISSTC 2015), Kuşadası, Turkey.
2. E.Unur, N.Sinan, “Metal oxide incorporated nanoporous carbons as high performance energy storage materials” E-MRS (European Materials Research Society) 2015 Spring Meeting, Grand Palais, Lille, Fransa.

▪ Projede görev alma

1. “Süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanılmak üzere biyokütleden karbon eldesi” TÜBİTAK Proje No: 112T570, Bursiyer (Ekim 2014-Haziran 2015).