

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**





**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ORCID : - - -**

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde**

**Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : / /**

**Tezin Savunma Tarihi : / /**

**Tez Danışmanı :**

**ORCID : - - -**

**Trabzon**

## ÖNSÖZ

“Flor Katkılı ZnO, SnO<sub>2</sub> ve NiO Nanoparçacıkların Süperkapasitör Uygulamaları” adlı bu çalışma, KTÜ Bilimsel Araştırma Projesi (BAP) fonu tarafından desteklenen FYL-2019-8198 No’lu proje kapsamında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Mühendislik Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır. Tez çalışmam boyunca, bana her zaman destek olan, çalışmamın her safhasında yol gösteren, bilgi ve tecrübelerini paylaşmak için bana daima vakit ayıran başta çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Ümit ALVER’e, çalışmamın test aşamasında özveri ile yardım eden Dr. Öğr. Üyesi Fatih ERDEMİR hocama teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca yüksek lisans eğitimim ve yirmi beş yıllık hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini benden hiçbir zaman esirgemeyen annem Sevim TUZCU’ya, babam Yüksel TUZCU’ya, çalışma süresince bana destek olan değerli arkadaşım Sümran BİLGİN’e teşekkürlerimi borç bilirim.

Eda TUZCU  
Trabzon, 2020

## TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Flor Katkılı ZnO, SnO<sub>2</sub> ve NiO Nanoparçacıkların Süperkapasitör Uygulamaları” isimli bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Ümit ALVER’ in sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma süresince bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.18/02/2020

Eda TUZCU

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET .....	VII
SUMMARY .....	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IX
TABLolar DİZİNİ.....	XIII
SEMBOLLER DİZİNİ .....	XIV
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Çözelti Yanma Sentezi .....	3
1.2. ZnO, SnO <sub>2</sub> ve NiO'un Fiziksel Özellikleri.....	4
1.2.1. ZnO Fiziksel Özellikleri .....	4
1.2.2. SnO <sub>2</sub> Fiziksel Özellikleri.....	5
1.2.3. NiO Fiziksel Özellikleri.....	6
1.3. Süperkapasitörler (Elektrokimyasal Kapasitörler) .....	7
1.3.1. Elektrokimyasal Performans Analiz Teknikleri .....	10
1.3.2. Döngüsel Voltametri.....	10
1.3.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS).....	11
1.3.4. Galvanostatik Şarj-Deşarj Yöntemi (GCD).....	12
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	14
3. MATERYAL METOD.....	18
3.1. Çözelti Yanma Sentezi ile Nanotozların Elde Edilmesi .....	18
3.2. Çözelti Yanma Sentezi ile NiO ve Flor Katkılı NiO Elde Edilmesi .....	19
3.3. Çözelti Yanma Sentezi ile SnO <sub>2</sub> ve Flor Katkılı SnO <sub>2</sub> Elde Edilmesi.....	20
3.4. Çözelti Yanma Sentezi ile ZnO ve Flor Katkılı ZnO Elde Edilmesi .....	21
3.5. Elektrokimyasal Testler İçin Elektrotların Hazırlanması .....	22
3.6. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi.....	24
3.7. Döngüsel Voltametri (CV) Deneyleri .....	24

3.8.	Galvanostatik Şarj/Deşarj Döngüsel Spektroskopi Analizleri.....	24
3.9.	Şarj Deşarj Deneyleri.....	24
3.10.	X-Işını Kırınımı (XRD) Analizleri.....	25
3.11.	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri.....	25
4.	BULGULAR VE YORUMLAR.....	26
4.1.	Elde Edilen NiO,SnO <sub>2</sub> , ZnO ve Flor Katkılı NiO,SnO <sub>2</sub> ,ZnO Tozlarının XRD Analizleri .....	26
4.2.	Elde Edilen NiO,SnO <sub>2</sub> , ZnO ve Flor Katkılı NiO,SnO <sub>2</sub> ,ZnO Tozlarının SEM Görüntüleri .....	31
4.3.	Elde Edilen Nanoparçacıkların Elektrokimyasal Empedans Spektroskopi (EIS) Analizleri .....	35
4.4.	Elde Edilen Nanoparçacıkların Döngüsel Voltametri (CV) Analizleri .....	40
4.5.	Elde Edilen Nanoparçacıkların Şarj/Deşarj Döngüsel Analizleri .....	46
5.	SONUÇLAR.....	55
6.	ÖNERİLER.....	57
7.	KAYNAKLAR.....	58
	ÖZGEÇMİŞ	

Yüksek Lisans Tezi  
ÖZET

FLOR KATKILI ZnO, SnO<sub>2</sub>, NiO NANOPARÇACIKLARI SÜPERKAPASİTÖR  
UYGULAMALARI

Eda TUZCU

Karadeniz Teknik Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Mühendislik Anabilim Dalı  
Danışman: Prof. Dr. Ümit ALVER  
2020, 60 Sayfa

Bu tez çalışmasında, süperkapasitörler için elektrot malzemesi olarak flor katkılı çinko oksit (ZnO), kalay oksit (SnO<sub>2</sub>) ve nikel oksit (NiO) nanoparçacıklarının çözelti yanma sentezi metodu ile üretilmiştir. Süperkapasitör elektrot oluşumu için, sentezlenen flor katkılı ZnO, SnO<sub>2</sub> ve NiO nanoparçacıkları Nikel köpük üzerine sıvama yöntemi ile film şeklinde oluşturulmuştur. Elde edilen elektrotların kristal yapısı XRD, morfolojisi SEM ve elektrokimyasal özellikleri Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) ve yüklenme/boşalma eğrileri döngüsel voltametri (CV) ile tespit edilmiştir. Bu çalışmada, flor katkılı ZnO ve SnO<sub>2</sub> nanoparçacıklı elektrotlar ZnO, SnO<sub>2</sub> elektrotlardan daha yüksek kapasitans değeri gösterirken flor katkılı NiO kapasitans değerinin NiO elektrotun kapasitans değerinden daha düşük olduğu gözlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Süperkapasitör, çözelti yanma sentezi, Flor katkılı ZnO, SnO<sub>2</sub>, NiO

Master Thesis  
SUMMARY

SUPERCAPACITATOR APPLICATIONS OF FLUORINE DOPED ZnO, SnO<sub>2</sub>, NiO  
NANOPARTICLES

Eda TUZCU

Karadeniz Technical University  
Institute of Science  
Engineering Program  
Consultant: Prof. Dr. Ümit ALVER  
2020, 60 Pages

In this thesis study, fluorine doped zinc oxide (ZnO), tin oxide (SnO<sub>2</sub>) and nickel oxide (NiO) nanoparticles were produced by solution combustion synthesis method as an electrode material for supercapacitors. For the fabrication of the electrodes, the synthesized fluorine doped ZnO, SnO<sub>2</sub> and NiO nanoparticles were coated on Nickel foam by the blading method in form of film. The crystal structure and morphology of the obtained electrodes were determined using XRD, SEM, respectively and their electrochemical properties Electrochemical Impedans Spectroscopy (EIS) and Charge / Discharge curves were obtained by Cyclic Voltammetry (CV). In this study, it was observed that fluorine doped ZnO and SnO<sub>2</sub> nanoparticle electrodes showed higher capacitance values than those of ZnO and SnO<sub>2</sub> electrodes, while capacitance value of fluorine doped NiO electrode was lower than that of NiO electrode.

**Keywords:** Supercapacitor, solution combustion synthesis, fluorine doped ZnO, SnO<sub>2</sub>, NiO



## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa No

Şekil 1.1. Çözelti yanma sentezi ile nanoparçacık üretiminin şematik gösterimi.....	3
Şekil 1.2. ZnO kristal yapısı(burada kırmızı daireler çinko ve gri daireler elementidir.).....	5
Şekil 1.3. SnO <sub>2</sub> kristal yapısı (burada kırmızı daireler kalay ve mavi daireler O elementidir.).....	6
Şekil 1.4. NiO yüzey merkezli kübik kristal yapısı.....	6
Şekil 1.5. Süperkapasitör şematik gösterim.....	7
Şekil 1.6. EDLC kapasitör (AC:aktif karbon).....	9
Şekil 1.7. a) Dönüşümlü voltametrde çalışma elektroduna uygulanan gerilim programı, b) bu gerilim taramasına karşı gözlenen akım değişimi.....	11
Şekil 1.8. EDLCs ve südodokapasitör elektrot aktif malzemelerine ait Nyquist grafiği...12	
Şekil 1.9. İdeal bir süperkapasitörün şarj-deşarj davranışı.....	13
Şekil 3.1. Çözelti yanma sentezinde kullanılan beher ve ısıtıcı.....	18
Şekil 3.2. NiO nanoparçacıkların yanma sonrası görüntüsü.....	19
Şekil 3.3. SnO <sub>2</sub> nano parçacıkların yanma sonrası görüntüsü.....	21
Şekil 3.4. ZnO nano parçacıkların yanma sonrası görüntüsü.....	22
Şekil 3.5. Nanotozlar ile hazırlanan sırası ile NiO, F-NiO, ZnO, F-ZnO, SnO <sub>2</sub> , F-SnO <sub>2</sub> elektrotlarının fotoğrafı.....	22
Şekil 3.6. Gamry cihazı ve test düzeneğinin genel görünümü.....	23
Şekil 4.1. Üretilen NiO ve F-NiO nanoparçacıklarının XRD desenleri. (Kırmızı dikey çizgiler NiO için JCPDS:98-005-3988 kart değerlerini göstermektedir).....	26
Şekil 4.2 Üretilen SnO <sub>2</sub> ve F-SnO <sub>2</sub> nanoparçacıklarının XRD desenleri. (Kırmızı dikey çizgiler SnO <sub>2</sub> için JCPDS:98-005-6671kart değerlerini göstermektedir).....	27
Şekil 4.3. Üretilen ZnO ve F-ZnO nano parçacıklarının XRD desenleri. (Kırmızı dikey çizgiler ZnO için JCPDS:98-016-1836 kart değerlerini göstermektedir).....	27
Şekil 4.4. NiO ve F-NiO nanoparçacıklarının 600°C’de 4 saat tavlandıktan sonraki XRD desenleri. (Kırmızı dikey çizgiler NiO JCPDS:98-005-3988 kart değerlerini göstermektedir).....	29

Şekil 4.5. SnO <sub>2</sub> ve F-SnO <sub>2</sub> nanoparçacıklarının 800°C’de 4 saat tavlandıktan sonraki XRD desenleri. (Kırmızı dikey çizgiler SnO <sub>2</sub> JCPDS:98-005-6671kart değerlerini göstermektedir).....	30
Şekil 4.6. ZnO ve F-ZnO nano parçacıklarının 400°C’de 4 saat tavlandıktan sonraki XRD desenleri(Kırmızı dikey çizgiler ZnO JCPDS:98-016-1836 kart değerlerini göstermektedir).....	31
Şekil 4.7. 600°C’ de 4 saat tavllanmış F-NiO (a) ile NiO (b) ile tavlınmamış F-NiO (c) ile NiO (d) nano tozlarının SEM görüntüleri.....	32
Şekil 4.8. 800 °C’ de 4 saat tavllanmış F-SnO <sub>2</sub> (a) ve SnO <sub>2</sub> (b) ve tavlınmamış F-SnO <sub>2</sub> (c) ve SnO <sub>2</sub> (d) nano tozlarının SEM görüntüleri.....	33
Şekil 4.9. 400°C’ de 4 saat tavllanmış F-ZnO (a) ve ZnO (b) ve tavlınmamış F-ZnO (c) ve ZnO (d) nanotozlarının SEM görüntüleri.....	34
Şekil 4.10. F-NiO ve NiO elektrotun Nyquist empedans spektrumu.....	36
Şekil 4.11. F-SnO <sub>2</sub> ve SnO <sub>2</sub> elektrotun Nyquist empedans spektrumu.....	36
Şekil 4.12. F-ZnO ve ZnO elektrotun Nyquist empedans spektrumu.....	37
Şekil 4.13. F-NiO, F-SnO <sub>2</sub> ve F-ZnO elektrotun Nyquist empedans spektrumu.....	38
Şekil 4.14. NiO, SnO <sub>2</sub> ve ZnO elektrotun Nyquist empedans spektrumu.....	38
Şekil 4.15. NiO, SnO <sub>2</sub> , ZnO, F-NiO, F-SnO <sub>2</sub> ve F-ZnO elektrotun Nyquist empedans spektrumu.....	39
Şekil 4.16. NiO elektrotun 3M KOH sulu çözeltisinde 100, 50, 20, 10 ve 5 mV /s tarama hızlarındaki döngüsel voltametri.....	40
Şekil 4.17. F-NiO elektrotun 3M KOH sulu çözeltisinde 100, 50, 20, 10 ve 5 mV /s tarama hızlarındaki döngüsel voltametri.....	41
Şekil 4.18. F-NiO ve NiO elektrotun 3M KOH sulu çözeltisinde 100 mV /s tarama hızlarındaki döngüsel voltametri.....	41
Şekil 4.19. SnO <sub>2</sub> elektrotun 3M KOH sulu çözeltisinde 100, 50, 20, 10 ve 5 mV /s tarama hızlarındaki döngüsel voltametri.....	41
Şekil 4.20. F-SnO <sub>2</sub> elektrotun 3M KOH sulu çözeltisinde 100, 50, 20, 10 ve 5 mV /s tarama hızlarındaki döngüsel voltametri.....	43
Şekil 4.21. F-SnO <sub>2</sub> ve saf SnO <sub>2</sub> elektrotun 3M KOH sulu çözeltisinde 100 mV /s tarama hızlarındaki döngüsel voltametri.....	43
Şekil 4.22. ZnO elektrotun 3M KOH sulu çözeltisinde 100, 50, 20, 10 ve 5 mV /s tarama hızlarındaki döngüsel voltametri.....	44
Şekil 4.23. F-ZnO elektrotun 3M KOH sulu çözeltisinde 100, 50, 20, 10 ve 5 mV /s tarama hızlarındaki Döngüsel voltametri.....	45
Şekil 4.24. F-ZnO ve saf ZnO elektrotun 3M KOH sulu çözeltisinde 100 mV /s tarama hızlarındaki Döngüsel voltametri.....	45
Şekil 4.25. Farklı tarama akım yoğunluklarında NiO’nun galvanostatik şarj /deşarj eğrileri.....	47

Şekil 4.26. Farklı tarama akım yoğunluklarında F-NiO'nun galvanostatik şarj / deşarj eğrileri.....	48
Şekil 4.27. Farklı tarama akım yoğunluklarında F-SnO <sub>2</sub> 'nin galvanostatik şarj / deşarj eğrileri.....	49
Şekil 4.28. Farklı tarama akım yoğunluklarında SnO <sub>2</sub> 'nin galvanostatik şarj / deşarj eğrileri.....	50
Şekil 4.29. Farklı tarama akım yoğunluklarında ZnO'nun galvanostatik şarj / deşarj eğrileri.....	51
Şekil 4.30. Farklı tarama akım yoğunluklarında F-ZnO'nun galvanostatik şarj / deşarj eğrileri.....	52
Şekil 4.31. NiO/ F-NiO elektrotlarının, şarj-deşarj çevrim sayısı ile bağıl spesifik kapasitansın değişimi.....	53
Şekil 4.32. SnO <sub>2</sub> / F-SnO <sub>2</sub> elektrotlarının, şarj-deşarj çevrim sayısı ile bağıl spesifik kapasitansın değişimi.....	53
Şekil 4.33. ZnO/ F-ZnO elektrotlarının, şarj-deşarj çevrim sayısı ile bağıl spesifik kapasitansın değişimi.....	54

## TABLULAR DİZİNİ

### Sayfa No

Tablo 1.	Elektrotlardaki film ağırlıklarının gösterimi.....	23
Tablo 4.1.	Üretilen NiO ve F-NiO elektrotların farklı akım yoğunluklarında spesifik kapasitans değerleri.....	47
Tablo 4.2.	Üretilen SnO <sub>2</sub> ve F-SnO <sub>2</sub> elektrotların farklı akım yoğunluklarında spesifik kapasitans değerleri.....	49
Tablo 4.3.	Üretilen ZnO ve F-ZnO elektrotların farklı akım yoğunluklarında spesifik kapasitans değerleri.....	51

## SEMBOLLER DİZİNİ

$((\text{Ni} \cdot (\text{H}_2\text{O})_6) \cdot (\text{NO}_3)_2)$	: Nikel (II) Nitrat Hekzahidrat
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	: Çinko Nitrat Hekzahidrat
$\text{Sn}(\text{OH})_2$	: Kalay Hidroksit
HF	: Hidroflorik Asit
O/F	: Oksit/Yakıt
$\text{CO}_2$	: Karbondioksit
$\text{N}_2$	: Azot
$\text{H}_2\text{O}$	: Su
$\text{NH}_3$	: Amonyak
$\text{ZnO}$	: Çinko Oksit
$\text{SnO}_2$	: Kalay Oksit
$\text{SnCl}_2$	: Kalay Klorür
$\text{Sn}_2(\text{OH})_2\text{O}$	: Kalay Hidroksit
$\text{NiO}$	: Nikel Oksit
F	: Flor Elementi
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	: Glisin
$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	: Üre
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	: Sitrik Asit
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	: Amonyum Nitrat
$\text{NH}_4\text{Cl}$	: Amonyum Klorür
$\text{NaCl}$	: Sodyum Klorür
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	: Çinko Nitrat
KOH	: Potasyum Hidroksit
eV	: Elektron Volt
E	: Enerji Yoğunluğu ( $\text{CV}^2$ )
P	: Güç Yoğunluğu ( $\text{V}^2/4\text{R}$ )
IR	: Voltaj

Hz	: Frekans
mV	: Milivolt
Z'	: Gerçek/Rezistif Empedans
Z''	: Sanal/Kapasitif Empedans
PVA	: Polivinil Alkol
cm <sup>2</sup>	: Santimetre Kare
gr	: Gram
M	: Molarite (mol/hacim=n/V)
°C	: Santigrat Derece
mHz	: Milihertz
kHz	: Kiloherz
mV/s	: Milivolt /Saniye
A.g <sup>-1</sup>	: Akım/Gram
F/g	: Farad/gram
A	: Akım (Amper)
JCPDS	: Toz Kırınım Standartları Ortak Komitesi (Joint Committee on Powder Diffraction Standarts)
(hkl)	: Miler İndis- Düzlemler
C	: Spesifik Kpasitans
Δt	: Zaman Farkı (Saniye)
ΔV	: Potansiyel Fark (Volt)
m	: Gram
ml	: Mililitre
pH	: Asitlik ve Bazlık Derecesini Tarif Eden Ölçü Birimi (Power of Hydrogen)
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (Electrochemical Impedans Spectroscopy)
CV	: Döngüsel Voltametri (Cyclic Voltammetry)
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope)
XRD	: X-Işını Kırınımı Yöntemi (X-Ray Power Diffraction)

## 1.GİRİŞ

Enerji, insanoğlu için en temel ve vazgeçilmez bir ihtiyaç kaynağıdır. Ülkemizde ve Dünyada enerji kaynaklarının sınırlı olması ve giderek azalması sonucunda yenilenebilir enerji kaynakları ve üretilen enerjinin depolanması bir hayli önem arz etmektedir. Ancak, birçok yenilenebilir enerji kaynakları tüketicilere sürekli enerji sağlayamamaktadır. Bu esnada, enerjinin üretilmesi kadar önemli olan bir diğer husus da enerjinin nasıl depo edileceği, verimliliği ve çevreye verdikleri zararların minimuma indirilmesidir. Son yıllarda ulaşım sektöründeki gelişmeler ve taşınabilir elektronik cihaz sayısındaki yükselen artış dikkatleri çeşitli uygulamalara entegre edilebilirliği yüksek olan elektrokimyasal enerji depolama sistemleri üzerinde toplamaktadır. Bu noktada, elektrokimyasal enerji depolama sistemi olan süperkapasitörler büyük bir önem kazanmaktadır. Süperkapasitörlerin bilgisayarlar, iletişim cihazları, elektrikli araçlar, uzay araçları ve laboratuvar donanımları gibi teknik uygulamalarda önemli bir rol oynamaktadır. Ayrıca taşınabilir cihazlar, uzaktan kontrol ve solar güç uygulamalarında da çok büyük önem taşımaktadır. Süperkapasitörler, çevreci özellikleri, yüksek enerji kapasiteleri, enerjiyi hızlı depolama ve hızlı boşaltabilme özelliklerinden dolayı enerji sorununun en büyük çözümlerinden biri olmaya aday olmaktadır. Son yıllarda süperkapasitörlerle ilgili projelere ve çalışmalara aktarılan paraların büyüklüğü de süperkapasitörlerin günümüzdeki önemini ortaya koymaktadır.

Süperkapasitör olarak bilinen elektrokimyasal çift tabaka kapasitörler, elektrot/elektrolit arayüzeyinde iyon adsorpsiyonu/desorpsiyonu ile yük depolaması özeliğine sahiptirler. Bu türdeki süperkapasitörlerde uzun çevrim sayılarına ulaşılmasına rağmen depolanan enerji yoğunluğu elektrostatik üretimi nedeni ile düşük olmaktadır. Elektrokimyasal çift katmanlı süperkapasitörün aksine, südokapasitörlerde şarj piller gibi kimyasal bir mekanizma yoluyla gerçekleşmektedir. Südokapasitörler, piller ile çift katmanlı kapasitörler arasına bir yere yerleştirilir ve onlarca saniye ile birkaç dakika arasında şarj olmaktadır. Bunların temel avantajı, daha hızlı çalışırken, bazı piller kadar şarj edebilme kapasitesine sahip olmalarıdır. Bu noktada, südokapasitörlerin geliştirilmesinde metal oksit malzemeler son yıllarda büyük önem kazanmaktadır.

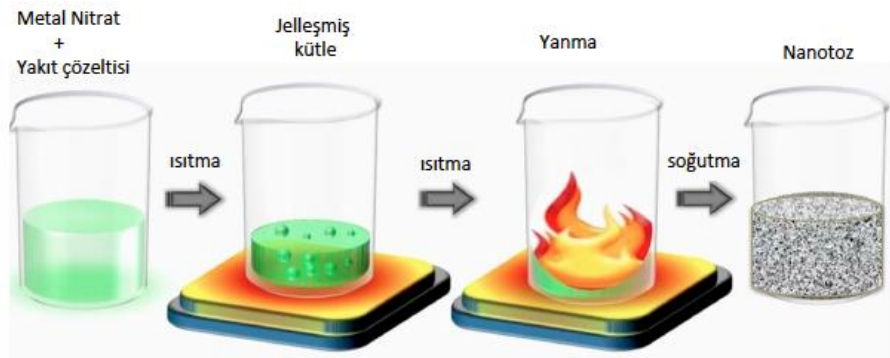
Bu tez çalışmasında, çözeltili yanma yöntemi kullanılarak okside nanoparçacıklar hazırlanmış ve bu nanoparçacıklara flor elementi katkılanmıştır. Flor katkısının bu metal oksit malzemelerin elektrokimyasal özelliklerindeki etkisi araştırılmıştır.





### 1.1. Çözelti Yanma Sentezi

Çözelti yanma sentezi (ÇYS), çözücü bir ortamda oksitleyici ve yakıt arasında gerçekleşen metal veya metal oksit tozu sentezleme yöntemidir. Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık yanma sentezi, yüksek derecede ekzotermik reaksiyonlardan kaynaklanan kendi içinde üretim yapma özelliğine sahip olup, enerji ve zaman tasarrufu sağlamaktadır. ÇYS tekniği, karbitler, boritler, nitritler, intermetallikler, karbonitritler, kompozitlerin de dahil olduğu, ileri malzemelerin hazırlanmasına yönelik geleneksel yöntemlere ek olarak bu teknik yaygın olarak kabul görülmektedir. Bu çalışmada üretilen ZnO, SnO<sub>2</sub>, NiO ve Flor katkı ZnO, SnO<sub>2</sub>, NiO parçacıklar çözelti yanma sentezi yöntemiyle üretilmiştir. Esasında, ekzotermik redoks reaksiyonu olan çözelti yanma sentezi yüksek sıcaklıklara çıkması, kendiliğinden gerçekleşmesi, kısa sürede tamamlanması ve yüksek saflıkta nanoparçacık elde edilebilmesi gibi birçok avantaja sahip olmaktadır. Çözelti yanma sentezi'nde kullanılan iki temel bileşen, oksitleyici ve yakıt olduğu bilinmektedir. Oksitleyici olarak genelde metal nitratlar kullanılmaktadır. Bunun nedeni, suda ayrışmalarının kolay olması ve düşük dekompozisyon (bir maddenin daha kolay atom ve moleküllere ayrışması olayı) sıcaklığına sahip olmalarıdır. Yakıt olarak, genelde kolay bulunurluğu sebebi ile glisin (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>), üre (CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O), sitrik asit (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>) ve amonyum nitrat (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) kullanılmaktadır. Çözelti yanma sentezi ile nanoparçacık üretiminin şematik görünümü Şekil 1.1.'de gösterilmiştir.

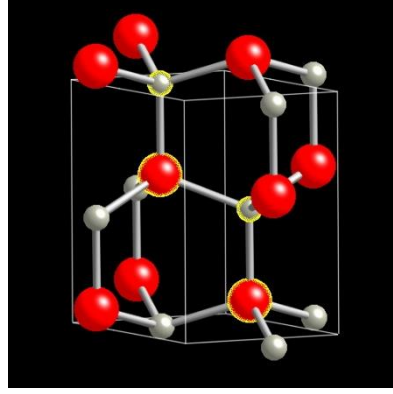


Şekil 1.1. Çözelti yanma sentezi ile nanoparçacık üretiminin şematik gösterimi.

## 1.1. ZnO, SnO<sub>2</sub> ve NiO'un Fiziksel Özellikler

### 1.2. 1.2.1. ZnO Fiziksel Özellikleri

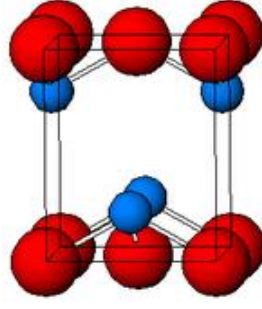
Çinko oksit(ZnO), II-VI yarı iletken grubuna ait olduğu bilinmektedir. Oksijen boşluğuna ve çinko geçiş metallerine bağlı olarak, yarı iletkenlerin doğal katkıları n tipidir. Buna ek olarak; yüksek kimyasal reaktifliği nedeni ile yüzeye çok değişik şekillerde bağlanabilmektedir. Çinko oksidin (ZnO), yüksek teorik enerji yoğunluğu, kimyasal / termal kararlılığı, çevreye karşı uyumlu olmasından ötürü ve diğer kapasitif metal oksitlerle mukayese edildiğinde maliyetinin düşük olması, süperkapasitörler için, çinko oksidin(ZnO) katkı maddesi olarak kullanıma uygun olduğu göstermektedir. ZnO'nun üstünlüklerinden biri, gözenekli mikro küreler, nano çiçekler, nano levhalar ve nano elyaflar gibi çeşitli morfolojilerde ZnO nanoparçacıklarının kolayca sentezlenebilmesidir [1]. Ek olarak ZnO'nun elektrokimyasal gücünün büyük ölçüde mikroyapısına, spesifik yüzey alanına ve morfolojisine bağlı olduğu kanıtlanmıştır. ZnO yarı iletken malzemesi, iyi şeffaflık, yüksek elektron hareketliliği ve geniş bant aralığı olmak üzere çok yönlü avantajlara sahiptir. Bu nitelikler gelişmekte olan süperkapasitör çalışma alanlarında avantaj sağlamaktadır. Selva Kumar, süperkapasitör elektrotları uygulamak için mikrodalga destekli bir sentez yöntemi ile aktif karbonlu ZnO'yu araştırmıştır [2]. Bu malzeme, düşük spesifik kapasitans ve yüksek tarama hızlarında veya mevcut yoğunluklarında zayıf stabiliteden muzdarip olunmaktadır. Bu sebepten ötürü, elektrokimyasal performansı yükseltmek için ZnO'yu karbonla kullanmanın etkili bir üretim yoluna başvurması gerekmektedir. Şekil 1.2' de kristal yapısı verilen çinko oksit, oldukça düşük sıcaklıklarda üretilmektedir. Bu da, onu ekonomik ve enerji açısından verimli bir malzeme yapmaktadır. Kullanım alanı olarak, enerji tasarrufu sağlayan ve ısıya dayanıklı pencereler, ince film transistörleri ve ışık yayan diyotlar olarak elektronik cihazlarda kullanılmaktadır.



Şekil 1.2. ZnO kristal yapısı(burada kırmızı daireler çinko ve gri daireler O elementidir.)

### 1.2.2. SnO<sub>2</sub> Fiziksel Özellikleri

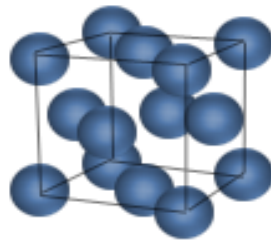
SnO<sub>2</sub> (kalay(II)oksit); kalayın +2 oksidasyonuna sahip, kalay ve oksijenin bir bileşiği olduğu bilinmektedir. Kalay dioksit(stannik oksit), SnO<sub>2</sub> formülüne sahip inorganik bileşiktir. SnO<sub>2</sub>'nin mineral formuna kasitit denir ve bu ana kalay cevheridir. Bu renksiz, diamanyetik madde, amfoteriktir özellik göstermektedir. Çeşitli metal oksitler arasında SnO<sub>2</sub>, düşük maliyetli, toksit olmayan, uygun bant genişliği, yüksek elektrokimyasal işlemi ve kimyasal kararlılığı sebebi ile enerji depolama / dönüştürme ve fotoelektrik cihazlar için elektrot olarak büyük ilgi görmektedir [3, 4]. Bilindiği üzere, malzemenin fiziksel ve kimyasal özellikleri büyük ölçüde boyutuna, formuna, yüzeyine ve bileşimine bağlı olmaktadır. SnO<sub>2</sub> nanopartikülünün, düşük yüzey alanı ve dolma / boşalma işlemi esnasında zayıf yapısı sebebi ile kapasitans ve çevrim özelliklerinde bir takım dezavantajları olduğu gösterilmektedir[5, 6]. Şekil 1.3' de kristal yapısı gösterilen SnO<sub>2</sub> uygulama alanı olarak, pil üretiminde anot malzemesi olarak, inert (yanıcı olmayan gazların) belirlenmesinde katı-hal gaz sensörleri olarak ve güneş pillerinde şeffaf elektrot ve kapak tabakası olarak çoğu kez kullanılmasının dışında zararlı emisyonlarının denetlenmesi için katalizör olarak da kullanılmaktadır.



Şekil 1.3. SnO<sub>2</sub> kristal yapısı (burada kırmızı daireler kalay ve mavi daireler O elementidir.)

### 1.2.3. NiO Fiziksel Özellikleri

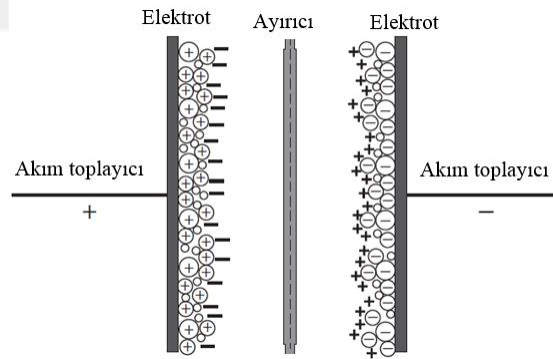
Nikelin oksitlenmiş hali genelde +2 değerlidir. Ancak 0, +1, +3, +4 değerlikleri de gözlemlenmiştir. Bunun ile birlikte +6 değerlikli nikelin varlığı da mümkün olabilmektedir. NiO yarı iletken malzeme olup yaklaşık 3,5-3,7 eV arasında yüksek enerji aralığına ve 6700 g/cm<sup>3</sup> yoğunluğa sahiptir. NiO, NaCl tuzu gibi yüzey merkezli kübik yapıya sahiptir (Şekil 1.4). Son zamanlarda, Nikel oksit(NiO), düşük toksitlik, düşük maliyet, çevreye uyumlu olma üstünlüğü ile süperkapasitör alanında büyük destek görmektedir. Süperkapasitör performansının, NiO malzemelerin morfolojilerine, yüzey alanlarına, partikül boyutuna, gözenekliliğine ve kristal yapısına göre farklılık gösterdiği sonucuna varılmaktadır. Gözenekli yapıda ve üç boyutlu morfolojileri çoğunlukla yüksek özgül kapasitans sunmaktadır. NiO, Çeşitli kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak, kaynakta, toz metalurjisinde ve mıknatıs üretiminde katalizör olarak kullanılmaktadır.



Şekil 1.4. NiO yüzey merkezli kübik kristal yapısı.

### 1.3. Süperkapasitörler (Elektrokimyasal Kapasitörler)

Geleneksel kapasitörlerin geliştirilmiş modeli olan süperkapasitörler (Şekil 1.5.), son dönemde önemli düzeyde yenilenmiş ve enerji depolamanın pratikleştirilmesi için ortaya çıkarılmıştır. Yüksek güç, uzun çevrim ömrü ve çevreye zarar vermeyen yegane özellikleri sebebi ile süperkapasitörlere büyük ilgi duyulmaktadır. Geleneksel kapasitörlerle karşılaştırıldıklarında süperkapasitörler çok daha yüksek kapasitanslara ve bu sebeple yüksek enerji ve güç yoğunluklarını içinde barındırmaktadır. Süperkapasitörler uzun ömürleri (>100,000 çevrim), basit çalışmaları, kısa süre şarj çevrimleri, güvenilir olmaları ve takriben on kat daha yüksek güç yoğunluklarından ötürü tercih edilmektedir[7]. Süperkapasitörler, elektrokimyasal çift katmanlı tabakanın elektrik alanı içerisinde enerji depolama özelliğine sahip olmaktadır. Ayrıca ultrakapasitör ya da elektrokimyasal kapasitör olarak farklı isimlerle anılan süperkapasitörlerin kapasitansları; geleneksel kapasitörlerin kapasitanslarına oranla fazla olması için, bu kapasitörlerde kullanılan elektrot malzemesinin yüzey alanının büyük ve elektrolitik dielektriklerinin ince olması gerekmektedir[8].



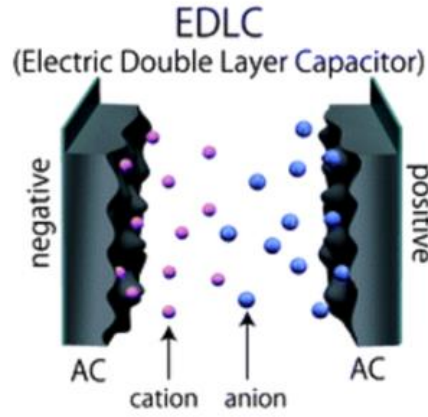
Şekil 1.5. Süperkapasitör şematik gösterim.

Bilinen anlamda bir süperkapasitör iki iletken levhadan oluşmaktadır. Kondansatöre bir doğru akım güç kaynağı bağlandığı zaman, iletken levhalar arasında yük yığılması oluşur ve kısa sürede kondansatör şarj olarak dolmaktadır. Böylece, devreden ayrılan bir kondansatör yüklüdür ve plakaları arasında bir gerilim değeri okunmaktadır. Süperkapasitörlerde herhangi bir dielektrik madde yoktur. Bunun yerine iki plaka bir elektrolit (sulu ve organik ( $H_2SO_4$ ,  $KOH$ ,  $KCl$ ,  $Na_2SO_4$ , asetonitril, propilen karbonat,

tetrahidrofuran, dietil karbonat, vb) çözeltiler) içine daldırılıp yalıtkan bir ayırıcı ile birbirinden ayrılmışlardır (Şekil 1.5).

Süperkapasitörler genel olarak, elektrokimyasal çift tabaka kapasitörler (EDLC), südokapasitörler ve hibrit kapasitörler olmak üzere üç grupta incelenmektedir. EDLC elektrot malzemesi olarak karbon, aktif karbon, karbon fiber, karbon nanotüp, karbon aerojel, grafen gibi karbon tabanlı malzemeler kullanılmaktadır. Karbon tabanlı malzemelerin en önemli özellikleri kolay işlenebilir olmaları, düşük maliyetli olmaları, toksik olmamaları, yüksek kimyasal kararlılığa sahip olmalarıdır. Bunlar arasında aktif karbon, süperkapasitörlerde en çok kullanılan elektrot malzemesidir. Lityum-iyon pillerinde de aktif madde olarak yaygın bir şekilde kullanılan karbon malzemeler; yerkürede çok miktarda bulunmaktadır ve çevreye zarar vermemektedir. Karbon aynı şekilde süperkapasitörlerde kompozit elektrotlar içinde etkili bir elektrik yük taşıyıcısı olarak kullanılmaktadır. Fakat enerji depolama uygulamalarında karbonun işlevi, kararlı yapıda olması ve aynı şekilde verimliliği hususunda günümüzde pek çok problem bulunmaktadır[9].

Elektrokimyasal çift tabaka kapasitörler (EDLC) (Şekil 1.6), elektrolit maddesindeki çözünmüş yüklü iyonların kapasitörün aktif malzemesinde soğurulmasını esasına dayanmaktadır. EDLC’de elektriksel yükler, elektrot malzemedeki geleneksel kapasitörlere benzer şekilde elektrostatik olarak depolanmakta veya boşaltılmaktadır. Yük ayrışımı elektrot/elektrolit ara yüzeyinde gerçekleşmektedir. Yük depolanması elektrostatik şekilde gerçekleştiğinden elektrotlarda faradik (redoks) bir reaksiyon gerçekleşmemektedir. EDLC’de elektrot malzemesi olarak, karbon tabanlı EDLC’ler ticari olarak çeşitli markalar altında piyasada satılmaktadır. Karbon içerikli oldukları için korozyon dirençleri yüksektir ve güçlü asidik ve bazik çözeltiler EDLC kapasitörlerde elektrolit olarak rahatlıkla kullanılmaktadır. EDLC’lerde kapasitans değeri  $C = \epsilon A / 4\pi t$ , enerji yoğunluğu  $E = 0.5 CV^2$  ve güç yoğunluğu  $P = V^2 / 4R$  ile verilmektedir. Burada C kapasitans değerini,  $\epsilon$  dielektrik sabitini, A spesifik yüzey alanını, t kalınlığı, V çalışma potansiyelini, R kapasitörün dirençini ifade etmektedir.



Şekil 1.6. EDLC kapasitör (AC:aktif karbon).

Südokapasitörlerde, enerji depolama redoks işlemi ile yapıldığı için südokapasitörlerin çalışma standartları hemen hemen pile benzeyen bir etki göstermektedir. Südokapasitans faradaik'tir (yani elektrot-elektrolit arayüzeyinde elektron transferini içerir) ve elektrolit ile elektrot yüzeyindeki elektroaktif tür ile tersinir ve hızlı redoks reaksiyonunu içermektedir. Elektrik enerjisi, elektrot yüzeyinde absorplanan iyonların tersinir faradaik yük transferi ile oluşan redoks reaksiyonları ile elektrokimyasal olarak depolanmaktadır. Bu çeşit kapasitörlerde yükleme (veya boşalma) elektrokimyasal olarak aktif madde üzerinde yük transferi biçiminde uygulanmaktadır. Südokapasitörler veya redoks süperkapasitörler; elektrot malzemesi olarak metal oksitler ve iletken polimerler kullanılmaktadır. Südokapasitörler, yaygın olarak aktif maddelerin zayıf elektriksel iletkenlikleri sebebiyle ve Faradaik tepkimelerin elektrot yüzeyindeki geri dönüşümsüzlüğünden ötürü muzdarip olmaktadır. Bu sebepten ötürü südokapasitörlerdeki amaç, elektrokimyasal kapasitans ve kararlılığı yükseltmek için nanoparçacıklı malzemeler ele alınarak elektrotlar geliştirilmiştir [10].

Hibrit kapasitörler, faradik ve faradik olmayan elektrotların birleştirilmesi ile oluşturulan yüksek kapasitanslı kapasitörlerdir. Başka bir deyişle, hibrit kapasitörlerin bir elektrodu çift katmanlı (karbon) malzemeden, diğer elektrodu ise südokapasitans malzemeden (geçiş metal oksitler veya iletken polimerler) oluşturulabilmektedir. Hibrit kondansatörlerin enerji yoğunluğu EDLC'lerden daha yüksektir, fakat yük dolumu/boşalım karakteristiği lineer olmamaktadır. Hibrit kondansatörlerde genellikle negatif elektrot karbon materyalden, pozitif elektrot ise geçiş metal oksit materyallerinden oluşturulmaktadır.

Süperkapasitörlerin başlıca kullanım alanları; elektrikli ve hibrit-elektrik araçlar, notebook bilgisayarlar, endüstriyel kontrol üniteleri, kesintisiz güç kaynakları ve güç kaynağı cihazları, elektronik otomobil parçaları, uçakların (Airbus A380 jumbo jets) acil çıkış kapılarındaki elektronik devreler, metro ve tramvaylar, cep telefonları ve kablosuz iletişim araçları, dijital kamera vb. gibi küçük taşınabilir elektronik cihazlar şeklinde sayılabilmektedir. Günümüzde ticari olarak üretilen süperkapasitörler, aynı boyut veya ağırlıktaki bir batarya ile kıyaslandığında oldukça fazla bir güç yoğunluğuna sahip olduğu bilinmektedir. Ancak enerji yoğunlukları göz önüne alındığında, süperkapasitörler, bataryalara göre dezavantajlı olmaktadır. Süperkapasitörlerin düşük enerji yoğunluklarının artırılmasını hedefleyen çalışmalar günümüzde yoğun bir şekilde devam etmektedir. Süperkapasitörlerin yapısına farklı bileşenler ekleyerek enerji yoğunluğunu artırmak amacıyla detaylı çalışmalar yapılmaktadır.

### **1.3.1. Elektrokimyasal Performans Analiz Teknikleri**

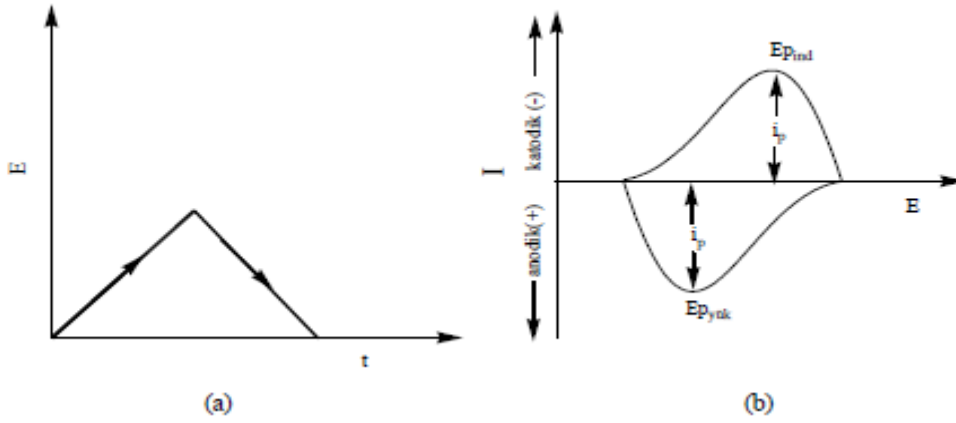
Süperkapasitörlerin elektrokimyasal performansları temel olarak üç farklı test yöntemi ile değerlendirilmektedir. Bunlar, döngüsel voltametri (CV), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve galvanostatik şarj / deşarj (GCD)' dir. Testten elde edilen deneysel sonuçlar esas alınarak; eşdeğer seri direnç (EIS), voltaj (IR) düşüşü, kapasitans, enerji ve güç yoğunlukları, döngüsel stabilite ve zaman sabiti gibi parametreler ile değerlendirilmektedir.

### **1.3.2. Döngüsel Voltametri (CV)**

CV testi elektrotları iki voltaj limiti arasında taramaya ve akımı anında kaydetmeye dayanarak çalışmaktadır. CV verileri, mevcut ve uygulanan potansiyel olarak çizilir ve ideal bir EDLC için CV eğrisi dikdörtgen bir şekildedir. Bu yöntemde durağan bir çalışma elektrodu ile karşılaştırma elektrodu arasında doğrusal olarak değişen bir gerilim uygulanır ve çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasında oluşan akım kaydedilmektedir[11,12]. Gerilim ilk olarak bir değere kadar artış gösterir, daha sonra başlangıç değerine yine doğrusal olarak geri döner. Bu işlem defalarca tekrar edilebilmektedir.

CV'de çalışma elektroduna uygulanan gerilim programı ve elde edilen cevap eğrileri şekil 3.7'de gösterilmiştir.





Şekil 1.7. a) Dönüşümlü voltametriye çalışma elektroduna uygulanan gerilim programı, b) bu gerilim taramasına karşı gözlenen akım değişimi.

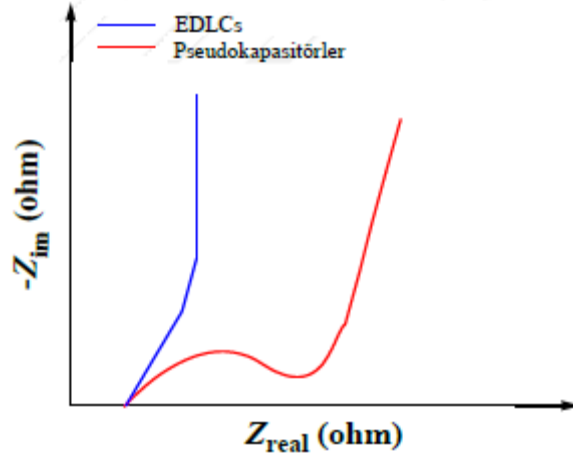
### 1.3.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

Empedans, süperkapasitörlerin frekans davranışını karakterize etmek için yaygın olarak kullanılan bir tekniktir [13]. Genel olarak EIS ölçümleri, geniş bir frekans aralığında ( $10^{-2} - 10^5$  Hz) küçük bir genlikte (5 – 10 mV) alternatif bir gerilim uygulanarak açık devre potansiyelinde (OCP) toplanmaktadır [14]. Empedans, gerçek/rezistif ( $Z_{real}/ Z'$ ) ve sanal/kapasitif ( $Z_{im}/ Z''$ ) olmak üzere iki bileşenden oluşmaktadır. Empedans ölçümlerini karakterize etmeye yarayan grafiklerden biri Nyquist grafiğidir. Bu grafik, frekans büyükten küçüğe giderken, x ekseninde  $Z_{real}$ 'e karşı y ekseninde  $Z_{im}$ 'in grafiğe geçirilmesiyle elde edilmektedir [15,16].

Süperkapasitör uygulamalarında aktif malzeme olarak kullanılacak elektrotların Nyquist grafikleri iki bölgeye ayrılmaktadır. Yüksek frekans bölgesindeki yarım daire ve düşük frekans bölgesindeki doğrusal eğri. Yüksek frekans bölgesindeki yarım daire elektrot ile elektrolit ara yüzeyinde meydana gelen faradayik sürecin göstergesi olup, elektrokimyasal çift tabaka kapasitans ve yük transfer direncinin bileşimidir. Düşük frekans bölgesindeki doğrusal eğri ise ideal kapasitif davranış olup, elektrottaki difüzyon kontrollü süreci ifade etmektedir. Grafikteki bu ani yükseliş, iyonların elektrot yüzeyine difüzyonunun ve adsorpsiyonunun çok hızlı olduğunu göstermektedir [17,18,19,20,21].

Nyquist grafikleri EDLC (elektrokimyasal çift katmanlı kapasitör) ve südokapasitörleri ayırt etmek için de kullanılmaktadır. Şekil 1.8.' de EDLC ve

südokapasitörler için tipik Nyquist grafikleri verilmiştir. Genellikle EDLC'lerde faradayik bir süreç gerçekleşmediğinden, elektrotlar EIS ölçümlerinde sadece doğrusal eğri sergilemektedir. EDLC'nin Nyquist grafiklerinde faradayik süreci ifade eden yarım daire gözlenmez. Südokapasitörlerin EIS sonuçları ise, Faradayik süreçten dolayı bir yarım daire ve ardından doğrusal eğriye sahiptir.



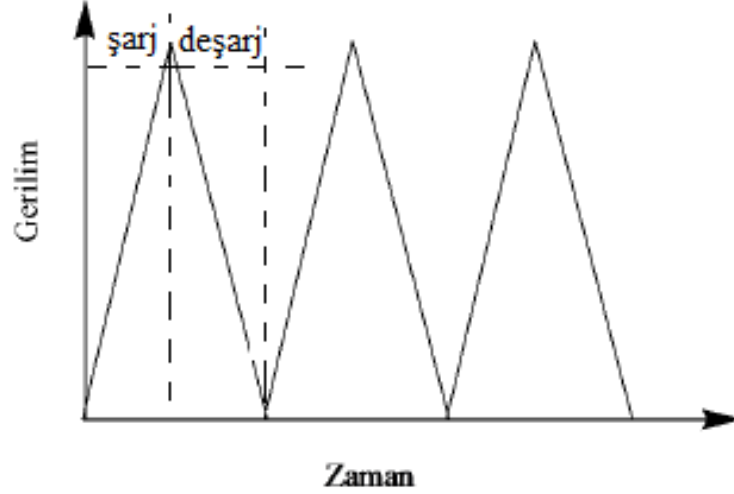
Şekil 1.8. EDLCs ve südokapasitör elektrot aktif malzemelerine ait Nyquist grafiği.

#### 1.3.4. Galvanostatik Şarj-Deşarj Yöntemi (GCD)

GCD yönteminde elektrot malzemesine sabit bir akım uygulanarak zamana bağlı potansiyeli ölçülmektedir. Bu yöntemle, binlerce döngü boyunca şarj-deşarj uygulanarak malzeme/elektrolit kararlılığı değerlendirilebilmektedir. Bu nedenle, şarj-deşarj kararlılığını belirlemek için kullanılan yöntemlerden biridir. Bu teknik kullanılarak süperkapasitör malzemelerinin laboratuvar ölçeğinde endüstriyel uygulaması hakkına fikir elde edilebilmektedir [22].

GCD ölçümleri iki adımdan oluşmaktadır: ilk olarak çalışma elektrodu önceden belirlenmiş gerilim değerine sabit akım yoluyla şarj edilir, ikinci olarak ise kapasitansın belirlenmesi için belirli bir zaman ya da gerilim aralığında deşarj işlemi gerçekleştirilmektedir [23,24].

Bu yöntemde elektrodun sabit şarj ve deşarj hızında potansiyelinin zamanla değişimi incelenmektedir. İdeal bir süperkapasitörün şarj esnasındaki gerilim-zaman davranışı, deşarj esnasındaki gerilim-zaman davranışının ayna görüntüsüdür (Şekil 1.9) [25].



Şekil 1.9. İdeal bir süperkapasitörün şarj-deşarj davranışı.

Spesifik enerji ve spesifik güç süperkapasitörler için önemli faktörlerdir. Spesifik enerji ve spesifik güç değerleri şarj-deşarj yönteminden aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanabilmektedir.

$$\text{Spesifik kapasitans (C)} = I \times \Delta t / m \times \Delta V$$

$$\text{Spesifik güç ( W cm}^{-2}\text{)} = [ I \text{ (A) } \times \Delta V \text{ (V) } ] / A \text{ (cm}^2\text{)}$$

$$\text{Spesifik enerji (Whcm}^{-2}\text{)} = [ I \text{ (A) } \times t \text{ (s) } \times \Delta V \text{ (V) } ] / A \text{ (cm}^2\text{)}$$

Eşitliklerdeki ( $I$ ) deneyin gerçekleştirildiği akım değerini,  $m$  (g) elektrot yüzeyindeki aktif maddelerin kütlesini, ( $\Delta V$ ) gerilim farkı, ( $A$ ) elektrot yüzey alanını, ( $t$ ) ise deşarj süresini göstermektedir [26,27].

## 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

(Ravichandran, K.,2014) Flor katkılı ZnO nano tozları (F-ZnO), kimyasal çöktürme yöntemi kullanarak farklı Flor katkılama seviyeleriyle (% 0, %5, ...% 20) sentezlenmiştir. Başlangıç çözeltileri, çinko asetatın çözülmesiyle hazırlanmıştır. Saf suda çinko asetat dihidrat ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ) ve dopant öncüsü olarak amonyum florür ( $NH_4F$ ) kullanılmıştır. Hazırlanan çözeltiliye pH değeri 8'e ulaşana kadar damla damla gerekli miktarda NaOH çözeltisi ilave edilmiştir. Elde edilen karışım daha sonra  $85^\circ C$  sıcaklıkta 2 saat boyunca manyetik olarak karıştırılmıştır. Karıştırma işleminin tamamlanmasından sonra, oluşan çökelti süzülerek dikkatlice ayrılmış ve birkaç kez 1: 3 oranında tutulan bir etanol ve su karışımı ile yıkanmıştır. Elde edilen ürün daha sonra flor katkılı ZnO elde etmek için 2 saat boyunca  $400^\circ C$ 'de kalsine edilmiştir. Son haliyle SEM çalışmalarından gözlemlenen %10'luk flor katkılı ZnO nanotellerinin oluşturduğu mükemmel antibakteriyel özellik gösterdiği gözlenmiştir [28].

(Archana U. Chavan ve ark., 2016) Kalay oksit ( $SnO_2$ ) nanoparçacıkları, yakıt olarak sitrik asit kullanılarak çözelti yanma yöntemi ile sentezlenmiştir. Bu sentez yöntemiyle, parçacık boyutu 11-30 nm aralığında ve BET yüzey alanı  $\sim 24 m^2 / g$  olan küresel parçacıklar oluşturulmuştur.  $SnO_2$  nanoparçacıklarının aglomerasyon derecesi hesaplanmıştır. Oksit / yakıt oranı daha iyi yüzey alanına sahip ultra ince nanoparçacıklar elde etmek için değiştirilmiştir; 0.44 O / F oranına sahip numune için BET yüzey alanı  $\sim 24 m^2 / g$ 'dir; Bu nedenle,  $SnO_2$ 'nin çözelti yanma sentezi için optimize edilmiş O / F oranı 0.44'tür. Çünkü bu değer daha iyi bir parçacık boyutu ve daha iyi bir yüzey alanı sağlamıştır. Bu parçacıklar gaz sensörleri, fotokatalizörler, enerji depolama ve dönüştürme cihazlarında vb. birçok uygulamalarda faydalı olmuştur [29].

(M. Jayalakshmi ve ark., 2007) Çinko oksit / karbon (ZnO / C) kompoziti, yakıt ve karbon kaynağı olarak dekstroz kullanarak kendiliğinden yayılan çözelti yanma yöntemi ile sentezlenmiştir. Bu yöntemle metal oksit yerine karbon eklenmiştir. Tozlar, XRD, SEM, CHNS (Elementel Analizör) ve döngüsel voltametri ile karakterize edilmiştir. ZnO / C'nin

elektrokimyasal kapasitif davranışı sulu  $\text{KNO}_3$  çözeltisinde incelenmiştir. Seyreltilmiş 0.1 M  $\text{KNO}_3$  çözeltisinde,  $\text{ZnO} / \text{C}$ ,  $50 \text{ mVs}^{-1}$ lik bir tarama hızında  $21.7 \text{ Fg}^{-1}$  spesifik kapasitans sergilemiştir. Elektrolit çözeltisinin konsantrasyonundaki artış, elektrokimyasal spesifik kapasitans değerlerini azaltmıştır. Bu basit yanma yönteminin inorganik materyalleri sentezlemenin ve endüstrilerde ölçeklendirme için kullanılan en kolay yol olduğu iyi bilinmektedir. Bu nedenle, bu yöntemle sentezlenen  $\text{ZnO} / \text{karbon}$  kompozitinin iyi elektrokimyasal kapasitans sağladığı ve bu çalışmanın sonuçlarının teknolojik uygulamalara kolayca uzatılabileceği sonucuna varılmıştır [30].

(Shajira ve ark., 2014) Magnezyum(Mg) katkılı (ağırlıkça% 2, 4, 6 ve 8) Kalay Oksit( $\text{SnO}_2$ ) nanoparçacıkları, yakıt olarak sitrik asit kullanılarak kendiliğinden yayılan çözelti yanma sentezi ile sentezlenmiştir. Numunelerin karakterizasyonu, X-ışını difraksiyon spektroskopisi (XRD), transmisyon elektron mikroskobu (TEM), UV-görünür spektroskopi, SAED (seçilmiş alan elektron kırınımı) ve fotoluminesans (PL) ile yapılmıştır. XRD ve TEM testleri, sentezlenen parçacıkların ortalama 30 nm boyutunda olduğunu ve  $\text{SnO}_2$ 'nin tetragonal rutil yapısında olduklarını göstermektedir.  $\text{SnO}_2$  konsantrasyonu, ağırlıkça % 4 Mg katkılı  $\text{SnO}_2$  görülmüştür. Bant yoğunluğu ve oksijen boşluğu artışına bağlı olarak Mg katkı maddesi konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak artmıştır [31].

(Christy ve ark., 2013) Nikel oksit nanoparçacıkları ( $\text{NiO}$ ), yakıt olarak glisin ve sitrik asit kullanılarak çözelti yanma yöntemi ile sentezlenmiştir. X ışını kırınımı (XRD) sonucu,  $\text{NiO}$ 'nun yüzey merkezli kübik yapısını doğrulamıştır.  $\text{NiO}$  nanopartiküllerinin oktahedral şekli alan etkili taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ve yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu (HRTEM) ile doğrulanmıştır. Organik yakıtın (sitrik asit / glisin), daha karmaşık formuna bağlı olarak oktahedral şeklin oluşumundan sorumlu olduğu belirtilmiştir.  $\text{NiO}$  nanopartiküllerinin(NP) fotokatalitik aktivitesi de değerlendirilmiş ve hazırlanan  $\text{NiO}$  NP'lerin yüksek fotokatalitik degradasyona sahip olduğunu bulunmuştur [32].

(Dinesha ve ark., 2009) Nano boyutlu Demir(Fe) katkılı  $\text{ZnO}$  tozları basit çözelti yanma yöntemiyle hazırlanmıştır. Bu örneklerin toz X ışını kırınım desenleri, tek fazlı wurtzit yapısının oluşumunu göstermiştir. Fe katkılı  $\text{ZnO}$  nanoparçacıklarının yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak çalışılmıştır. Doğru akım(DC) elektriksel iletkenlik ölçümleri, 300-650 K sıcaklık aralığında yapılmış ve sıcaklığın artmasıyla arttığı bulunmuştur. Oda sıcaklığında, DC elektrik iletkenliğinin Fe içeriğinin artmasıyla azaldığı kanıtlanmıştır. Tek fazlı Fe katkılı  $\text{ZnO}$  nanoparçacıkları çözelti yanma

yöntemi ile hazırlanmıştır. Hazırlanan örnekler XRD analizi ile karakterize edilmiş ve yüzey morfolojisi SEM ile çalışılmıştır. Saf ZnO için hesaplanan değerler 0.47 eV (düşük sıcaklık bölgesinde) ve 0.97 eV (yüksek sıcaklık bölgesinde) olup, Fe katkılı ZnO durumunda bu değerler sırasıyla 0.52-0.61 eV ve 1.17–1.29 eV olarak ölçülmüştür. Aktivasyon enerjisinin değişimi, ZnO nanoparçacıklarında meydana gelen farklı iyonlaşma prosesleri ile açıklanmıştır [33].

(Yingyuan Zhao ve ark., 2018)  $\text{Ni}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_4$ ,  $\text{NiC}_2\text{O}_4$  veya NiO içeren çeşitli Ni-bazlı kompozitler, 215 °C sıcaklıkta tek aşamalı bir tuz destekli çözelti yanma sentezi yoluyla başarıyla sentezlenmiştir. Elde edilen ürünlerin morfolojisi ve kimyasal bileşimi, ilk tuz çözeltisi konsantrasyonunu ve tuz türlerini içeren reaksiyon parametrelerini izleyerek kontrol edilebilmiştir. Tuz destekli çözelti yanma sentezi ile elde edilen NC-1.0 kompoziti, konveksiyonel çözelti yanma sentezi ile üretilen NC-0.0 ( $1\text{Ag}^{-1}$ 'de, 2000 döngüden sonra 1260F) 'den daha yüksek spesifik kapasitansa ( $1\text{Ag}^{-1}$ 'de, 2000 döngüden sonra 1420Fg) sahip olduğu bulunmuştur. Elde edilen Ni bazlı kompozitlerin süperkapasitör elektrotları olarak performansları, gelecek zamandaki elektronik cihazlar için güçlü potansiyelleri olduğunu göstermiştir [34].

(R. Gonzales-Hernandez ve ark., 2010) ZnO ve F-ZnO nanopartikülleri, oksalik asit varlığında çökeltme işlemi ile başarıyla hazırlanmıştır. Bu çalışma, yaklaşık 30 nm boyutunda yarı küresel nanoparçacık zincirlerinden oluşan farklı uzunluklarda ZnO ve F-ZnO nanoparçacık düzenlemelerini vermiştir. Hem katkısız hem de flor katkılı ZnO nanoparçacıkları için sadece wurtzite yapısı tespit edilmiştir. Absorpsiyon ve fotoluminesans ölçümleriyle, nanoparçacıklarda flor bulunduğunda, birer birer iyonize oksijen boşluğunun azalması tespit edilmiştir. İlaveten, NIR yansıtma ölçümleriyle, ZnO nanoparçacıklarının flor katkısı ile serbest taşıyıcıların yaratıldığı gözlenmiştir [35].

(Kulwinder Singh ve ark., 2018) Flor katkılı Nikel oksit(NiO) nanoparçacıkları birlikte çökeltme ile ayırma metodu ile hazırlanmıştır. Bu çalışmada, Flor katkısının (ağırlıkça %1, 3 ve 5), NiO nanoyapılarının optik, yapısal ve morfolojik özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. X-ışını kırınımı (XRD) yapısal özellikleri incelemek için kullanılmıştır. NiO'nun kübik kristal yapısı XRD analizi ile doğrulanmıştır. Kristalit boyutu flor elementi katkısı konsantrasyonundaki artışla artmıştır. Nelson-Riley faktörü (NRF) analizi, sentezlenen numunelerde kusur durumlarının varlığını göstermiştir. Alan emisyonu taramalı elektron mikroskopisi, sentezlenen numunelerin küresel morfolojisini göstermiş ve partikül boyutunun dopant içeriği ile değiştiğini ortaya koymuştur. Optik özellikler UV-Görünür

Spektroskopisi kullanılarak çalışılmıştır. Sonuçlar sentezlenen nanoyapıların bant genişliği enerjisinin katkı konsantrasyonunda %3'e varan artışla azaldığını, ancak katkı konsantrasyonunun %5'e yükselmesiyle arttığını göstermiştir. Sonuçlar, sentezlenen nanoyapıların, optoelektronik ve gaz algılama uygulamaları için umut verici bir aday olduğunu ortaya koymuştur [36].

(E. Elangovan ve ark., 2005) İnce film üzerine flor katkılı kalay oksit filmleri (F-SnO<sub>2</sub>), öncül olarak kalay klorür (SnCl<sub>2</sub>) ve amonyum florür (NH<sub>4</sub>F) kullanılarak spreylendirilerek piroliz tekniği ile hazırlanmıştır. Hazırlanan filmler yapısal ve elektriksel özellikleri ile karakterize edilmiştir. Yüzey morfolojisi çalışmaları, katkısız filmlerin pürüzlülüğünün flor katkıları ile azaldığını ortaya koymuştur. X ışını kırınımı (XRD) çalışmaları, filmlerin polikristal olduğunu ortaya çıkarmıştır. Ayrıca, katkılanmamış filmlerin (211) tercih edilen oryantasyonu boyunca büyüdüğü, ancak katkılı filmlerin (200) boyunca büyüdüğü ortaya çıkmıştır. Elektriksel taşıma mekanizması, taşıyıcıların hareketliliğini sınırlandıran olası saçılma mekanizmasını bulmak için analiz edilmiştir [37].

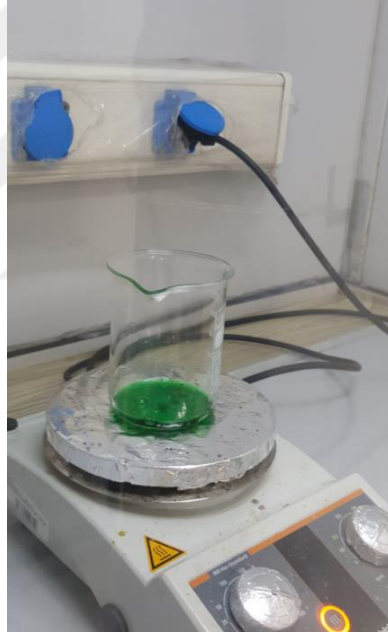
(T. Fukano ve ark., 2004) Yüksek kaliteli F-SnO<sub>2</sub> filmleri, kozmetik kullanım için bir parfüm atomizeri kullanılarak aralıklı spreylendirilerek piroliz yöntemiyle nispeten düşük sıcaklıklarda 325-340 ° C sıcaklıklarda cam yüzeylerde büyütülmüştür. Yüzey sıcaklığı düşük olsa da, biriktirilmiş filmler görünür aralıkta %92'lik yüksek bir optik geçirgenlik,  $5.8 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 'lik düşük bir elektrik direnci ve  $28 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ 'lik yüksek bir Hall mobilitesi göstermiştir. Filmlerdeki F / Sn atomik oranı (0.0074), püskürtme çözeltisindeki (0.5) değere kıyasla düşüktür. Filmdeki taşıyıcı yoğunluğu yaklaşık olarak F-iyon yoğunluğuna eşittir, bu da F-iyonlarının çoğunun aktif dopantlar olarak etkili bir şekilde çalıştığını göstermiştir. Filmlerin geçirgenliği ve direnci, atmosferdeki 450 °C'de 60 dakikalık bir ısıl işlemden sonra çok az değişiklik olmuş ve bu da yüksek bir ısı direnci göstermiştir. Bu çalışmada elde edilen F-SnO<sub>2</sub> filmler, düşük sentez sıcaklıklarında liyakat oranını iyileştirme zorluğunu ortadan kaldırmıştır [38].

Literatür çalışmalarından görüldüğü gibi flor katkılı ve katkısız ZnO, SnO<sub>2</sub> ve NiO nanoparçacıkları ile üretilen süperkapasitör elektrotlarla ilgili bazı çalışmalara rastlanmasına rağmen üretilen bu çalışmalarda süperkapasitör elektrotların hiç biri çözelti yanma sentezi ile üretilmemiştir. Bu çalışmada literatürden farklı olarak çözelti yanma sentezi metodu ile üretilen nanoparçacıklardan süperkapasitör elektrotlar üretilmiştir.

### 3.MATERYAL METOD

#### 3.1.Çözelti Yanma Sentezi ile Nanotozların Elde Edilmesi

Bu çalışmada, nikel nitrat heksahidrat ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), çinko nitrat heksahidrat ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), kalay hidroksit ( $\text{Sn}(\text{OH})_2\text{O}$ ) sulu çözeltisi ve glisin ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ ) kullanılarak çözelti yanma senteziyle nikel oksit, kalay oksit ve çinko oksit tozları üretilmiştir. Aynı şekilde %4 oranında (2 ml) hidroflorik asit (HF) kullanarak flor katkılı ZnO, NiO ve SnO<sub>2</sub> elde edilmiştir. Çözelti yanma sentezinde kullanılan beher ve ısıtıcı Şekil 3.1’ de gösterilmiştir.

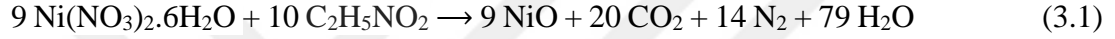


Şekil 3.1. Çözelti yanma sentezinde kullanılan beher ve ısıtıcı.



### 3.2. Çözelti Yanma Sentezi ile NiO ve Flor Katkılı NiO Elde Edilmesi

Çözelti için 7,25 gr  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  tuzu 50 ml saf suda çözüldü. Ardından 1,65 gr  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$  (Glisin) kimyasalı çözeltiliye katılarak karıştırma işlemi yapıldı. Burada  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  oksitleyici malzeme glisin ise yakıt malzemesi olarak kullanılmıştır. Çözelti  $300^\circ\text{C}$  ye ısıtılmış ve yanma sonrasında çözelti yanma yöntemi ile gözenekli yapıda NiO nanoparçacıkları üretilmiştir. Daha sonrasında nanoparçacıklar  $600^\circ\text{C}$ 'de 4 saat kalsine edilmiştir. Denklem 3.1' de Oksit/yakıt (O/F) oranı (1/ 1,1) olan 1 mol nikel oksit (NiO) üretmek için, 1 mol nikel nitrat ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ve 1,1 mol glisin ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ ) ile çözelti oluşturulmuştur. Stokiyometri hesaplamaları sonucu elde edilen kimyasal tepkime denklemi aşağıda gösterilmektedir;



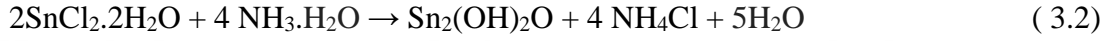
Aynı ölçüde  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$  kimyasalına ek olarak %4 oranında (2ml) HF (Hidroflorik asit) kullanılarak oluşturulan çözeltilde  $300^\circ\text{C}$  'de aynı işlemler yapılarak flor katkı NiO nanoparçacıklar üretilmiştir. Şekil 3.2.'de yanma işlemi sonrası NiO nanoparçacıkların fotoğrafı görülmektedir.



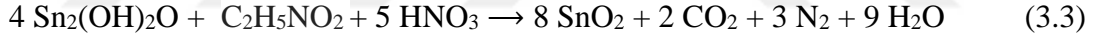
Şekil 3.2. NiO nanoparçacıkların yanma sonrası görüntüsü.

### 3.3. Çözelti Yanma Sentezi ile SnO<sub>2</sub> ve Flor Katkılı SnO<sub>2</sub> Elde Edilmesi

SnO<sub>2</sub> tozlar çözelti yanma sentezi ile üretilirken çözelti için 30 ml amonyum hidroksit (NH<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O) ve 20 gr SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O (Kalay (II) klorür dihidrat) karışımı 70 ml saf suda çözülmüştür. Oluşan bu çözelti manyetik karıştırıcıda 10 dakika karıştırılıp bir gün boyunca çökme işlemi için bırakılmıştır. Sonrasında çözelti saf su ile 3 defa yıkama işlemi yapılmıştır. Daha sonra tozlar 100 °C'de 1 saat kuruması için etüv fırında tavlansmıştır. 1 mol Sn<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>O oluşturmak için (denklem 3.2), 2 mol SnCl<sub>2</sub> ve 4 mol NH<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O kullanılmıştır. Tepkime stokiyometrisi aşağıda gösterilmiştir;



Sonrasında oluşan Sn<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>O tozlarından 5,23 gr Sn<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>O, 2,5 gr glisin, 100 ml nitrik asit manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra yanma işlemi için 300 °C'de yanma işlemi için bırakılmıştır. Daha sonrasında elde edilen nanoparçacıkları 800 °C'de 4 saat boyunca tavlansarak SnO<sub>2</sub> nanoparçacıklar elde edilmiştir. Gerçekleşen reaksiyon aşağıdaki denklemde gösterilmiştir (denklem 3.3);



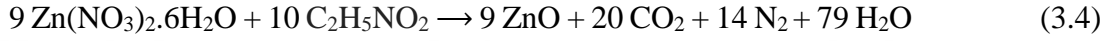
Aynı işlem ve ölçüde kimyasallara ek olarak %4 oranında (2ml) HF (Hidroflorik asit) kullanılarak oluşturulan çözeltide 300 °C 'de aynı işlemler yapılarak flor katkılı SnO<sub>2</sub> nanoparçacıklar elde edilmiştir. Şekil 3.3.'de yanma işlemi sonrası SnO<sub>2</sub> nanoparçacıkların fotoğrafı görülmektedir.



Şekil 3.3. SnO<sub>2</sub> nanoparçacıkların yanma sonrası görüntüsü.

### 3.4. Çözelti Yanma Sentezi ile ZnO ve Flor Katkılı ZnO Elde Edilmesi

ZnO tozlar çözelti yanma sentezi ile üretilirken kullanılan çözelti için 6,53 gr  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  tuzu, 50 ml saf suda çözüldü. Ardından (Glisin) kimyasalı çözeltiliye katılarak manyetik karıştırıcıda karıştırma işlemi yapılmıştır. Çözelti  $300^\circ C$  ye ısıtılmış ve yanma sonrasında çözelti yanma yöntemi ile gözenekli yapıda ZnO nano parçacıkları üretilmiştir. Sonrasında nanotozlar  $400^\circ C$ 'de 4 saat kalsine edilerek ZnO nano parçacıkları elde edilmiştir. ZnO üretimi için oksit/ yakıt oranı (1/ 1,1) olarak gerçekleşen stokiyometrik kimyasal tepkime aşağıda gösterilmiştir (denklem 3.4);



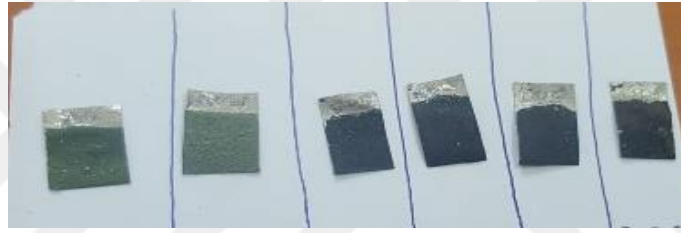
Aynı ölçüde  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  ve  $C_2H_5NO_2$  kimyasalına ek olarak %4 oranında (2ml) HF (Hidroflorik asit) kullanılarak oluşturulan çözeltide  $300^\circ C$  'de aynı işlemler yapılarak flor katkı ZnO nanoparçacıklar elde edilmiştir. Şekil 3.4.'de yanma işlemi sonrası ZnO nano parçacıkların fotoğrafı görülmektedir.



Şekil 3.4. ZnO nanoparçacıkların yanma sonrası görüntüsü.

### 3.5. Elektrokimyasal Testler İçin Elektrotların Hazırlanması

Çözelti yanma sentezi ile 300 °C’de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  tuzlarından elde edilen tavllanmış NiO,  $\text{SnO}_2$ , ZnO ve Flor katkıli NiO,  $\text{SnO}_2$ , ZnO’ lar kullanılarak oluşturulan nanotozlardan elektrot yaparken karışımda ağırlıkça %75 oranında nanotozlar , %15 Aktif karbon , % 10 PVA (Polivinil alkol) kullanılmıştır. Hazırlanan karışım karıştırılarak macun kıvamına getirilmiştir. Daha sonra elektrotta kullanılacak olan nikel köpükler (foam)  $1 \times 3 \text{ cm}^2$  ebatında kesilmiş ve ağırlıkları ölçülmüştür. Elde edilen macun kıvamındaki karışım nikel foam üzerinde  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  alana sürülmüştür. Süper kondansatörlerde elektrot olarak kullanılmak üzere hazırlanan bu elektrotlar (Şekil 3.5) bir gün boyunca 80 °C’de kurumaya bırakılmıştır.



Şekil 3.5. Nanotozlar ile hazırlanan sırası ile NiO, F-NiO, ZnO, F-ZnO,  $\text{SnO}_2$ , F- $\text{SnO}_2$  elektrotlarının fotoğrafı.

Kuruma işleminden sonra bu elektrotlar tekrar tartılarak film ağırlıkları hesaplanmıştır.  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  tuzundan elde edilen NiO ve F-NiO ‘in film ağırlıkları sırasıyla 0.027 gr, 0,026 gr, elde edilen  $\text{SnO}_2$  ve F- $\text{SnO}_2$  film ağırlıkları sırasıyla 0,023gr, 0,024gr,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  tuzundan elde edilen ZnO ve F-ZnO film ağırlıkları sırasıyla 0,025gr, 0,026gr olarak hesaplanmıştır.

Tablo 1. Elektrotlardaki film ağırlıklarının gösterimi.

Elektrot Malzemesi	NiO	F-NiO	ZnO	F-ZnO	SnO <sub>2</sub>	F-SnO <sub>2</sub>
Kütle (gr)	0,027	0,026	0,025	0,026	0,023	0,024

Hazırlanan bu elektrotların döngüsel voltametri (CV) analizleri 3 M potasyum hidroksit (KOH) çözeltisi içerisinde, karşıt elektrot olarak platin ve referans elektrot olarak Hg/HgO kullanılarak incelenmiştir. (Şekil 3.6.). Bu analiz KTÜ Metalurji ve Malzeme mühendisliğinde bulunan Gamry Referans 3000 cihazı ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.6. Gamry cihazı ve test düzeneğinin genel görünümü.

### 3.6. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

Elektrokimyasal empedans ölçümleri, çalışma elektrotları üzerinde  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  alanı üzerinde testler yapılmıştır. Geleneksel bir üç elektrot hücre konfigürasyonu kullanılarak oda sıcaklığında ( $25^\circ\text{C}$ ) yapılmıştır. Elektrokimyasal hücre, tarif edilen bilgisayara bir arayüz (Potansiyostat) ile bağlanmıştır. 10 mHz ve 100 kHz arasında empedans ölçümleri yapılmıştır. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), yük aktarımı, iyon difüzyonu ve iletken elektrotların kapasitansının incelenmesine izin vermiştir.

### 3.7. Döngüsel Voltametri (CV) Deneyleri

Südo süperkapasitör sisteminin döngüsel voltametri deneyleri NiO ve F-NiO için -0,6V ile 0,45V, SnO<sub>2</sub> ve F-SnO<sub>2</sub> için -1V ile 0,48V, ZnO ve F-ZnO için -1V ile 0,45V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir. Döngüsel voltametri deneylerinde farklı tarama hızlarında (5,10,20,50,100 mV/s) olarak kullanılmıştır. Çalışmada elektrolit olarak 3 M KOH 'ın sıvı formu kullanılmış, belirlenen farklı tarama hızında çevrim yapılmıştır. ( $1 \times 1 \text{ cm}^2$  alan üzerinde deney yapılmıştır).

### 3.8. Galvanostatik Şarj/Deşarj Döngüsel Spektroskopi Analizleri

Potansiyel-akım grafiklerinde, şarj-deşarj çevrimleri elektrotların  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  alanı üzerinde, NiO ve F-NiO için  $0,5-5 \text{ A.g}^{-1}$ , SnO<sub>2</sub> ve F-SnO<sub>2</sub> için  $1- 5 \text{ A.g}^{-1}$ , ZnO ve F-ZnO için  $1- 4 \text{ A.g}^{-1}$  akım aralıklarının minimum ve maksimum değerler aralığında olmasına karar verilmiştir. Bu deneyler elektrotlarla, 3M KOH'ın sıvı formundaki elektroliti kullanılarak tekrarlanmıştır. Bu deneyler sonucunda elde edilen şarj/deşarj eğrilerinden, spesifik kapasitans ( F/g) değerleri hesaplanmıştır.

### 3.9. Şarj Deşarj Deneyleri

Önceki çevrimlerden farklı olarak, elektrotlar bu kez şarj-deşarj deneylerinde çalışma elektrotunun  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  alanı üzerinde, 3M KOH'ın sıvı formunda üç farklı akım yoğunluğunda 0,8 A, 0,5 A ve 0,4 A şarj edilmiş ve şarj-deşarj karakteristikleri belirlenmiştir. Deneylerin her birinde şarj-deşarj işleminin döngü sayısı 4000 olarak sürdürülmüştür.

### **3.10. X-Işını Kırınım Yöntemi (XRD) Analizleri**

X-Işını Kırınım Yöntemi (XRD) ile her bir ürettiğimiz nanoyapılı malzemeye kendine özgü karakteristik yapısı hakkında bilgi sahibi olmak için; PANalytical X-Pert3 Powder cihazında Cu K $\alpha$  (1.54 Angstrom dalga boyu) X ışını kaynağı kullanılarak 20-70 derece ölçüm aralığında yapılmıştır.

### **3.11. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri**

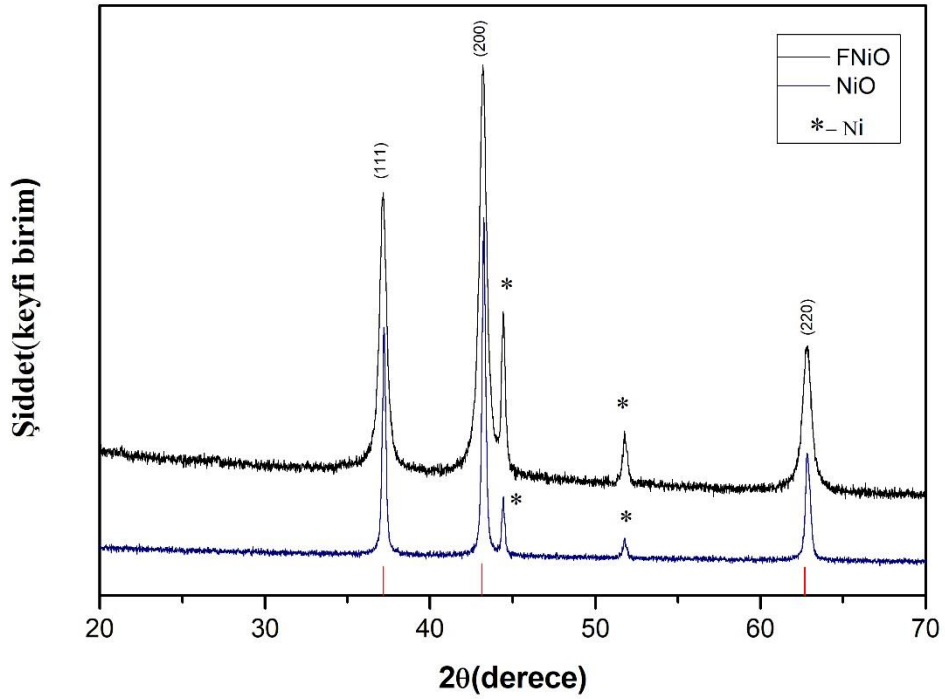
Tozların morfolojik analizleri taramalı elektron mikroskobu (ZEISS EVO LS 10) kullanılarak 1.000 – 5.000 büyütme aralığında yapılmıştır.



## 4. BULGULAR VE YORUMLAR

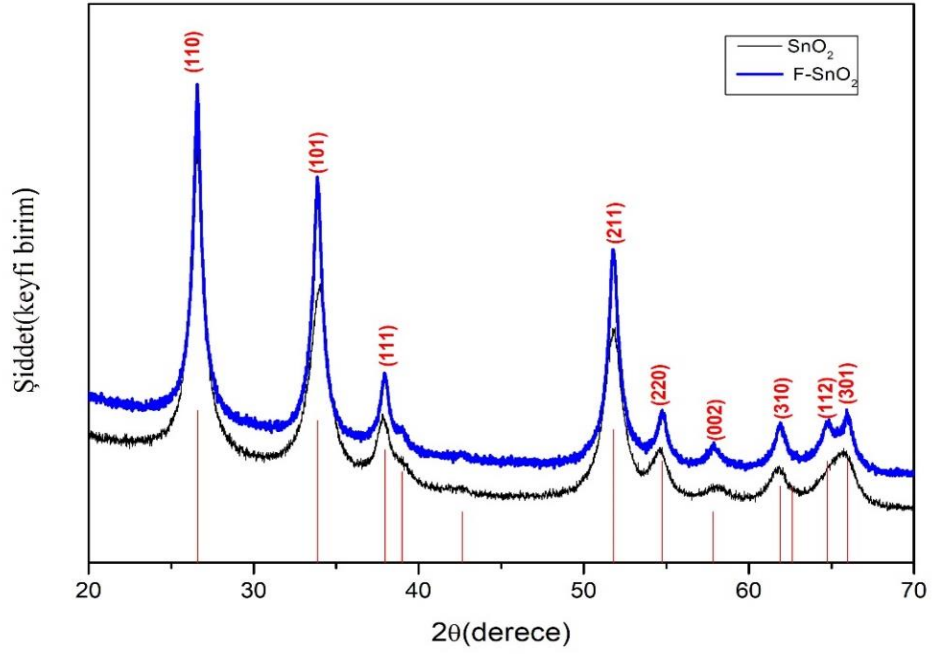
### 4.1. Elde edilen NiO, SnO<sub>2</sub>, ZnO ve Flor Katkılı NiO, SnO<sub>2</sub>, ZnO Tozlarının XRD Analizleri

Çözelti yanma yöntemi ile üretilmiş olan NiO, F-NiO, SnO<sub>2</sub>, F-SnO<sub>2</sub>, ZnO, F-ZnO tozlarının X-ışınları kırınımı (XRD) desenleri Şekil 4.1. ile Şekil 4.3. arasında gösterilmiştir. XRD analizleri incelendiğinde NiO, SnO<sub>2</sub> ve ZnO nanoparçacıklarının JCPDS:98-005-3988, JCPDS:98-005-6671 ve JCPDS:98-016-1836 referans kodları ile uyum içerisinde olduğu görülmüş, fakat 44° ve 52° de saf Ni metaline ait piklere rastlanmıştır. Stokiyometrik oranlarda gerçekleşen çözelti yanma işleminde bu piklere rastlanmaktadır [39].

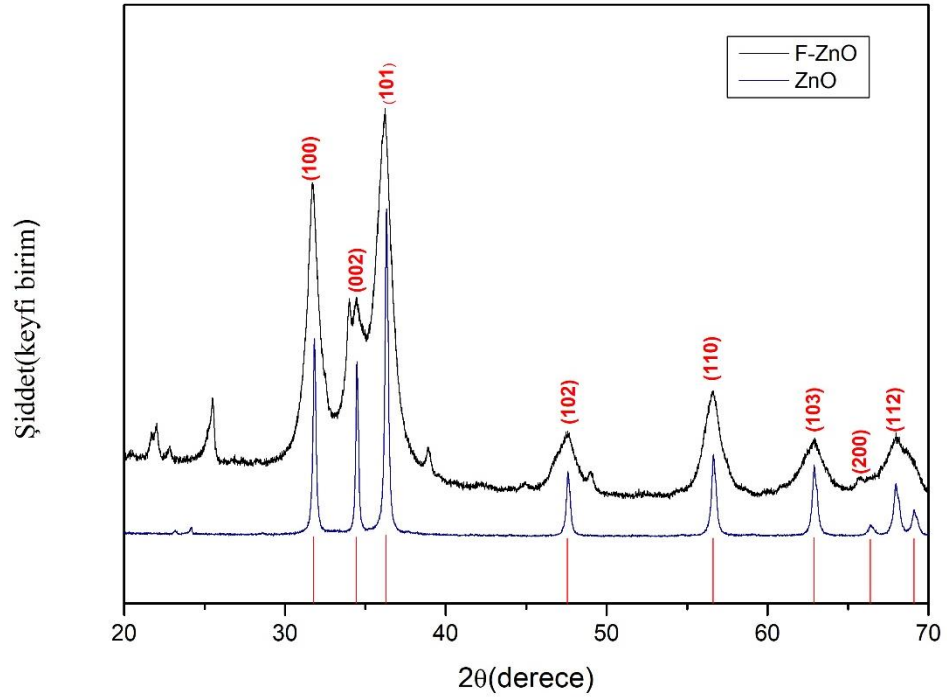


Şekil 4.1. Üretilen NiO ve F-NiO nanoparçacıklarının XRD desenleri. (Kırmızı dikey çizgiler NiO için JCPDS:98-005-3988 kart değerlerini göstermektedir).



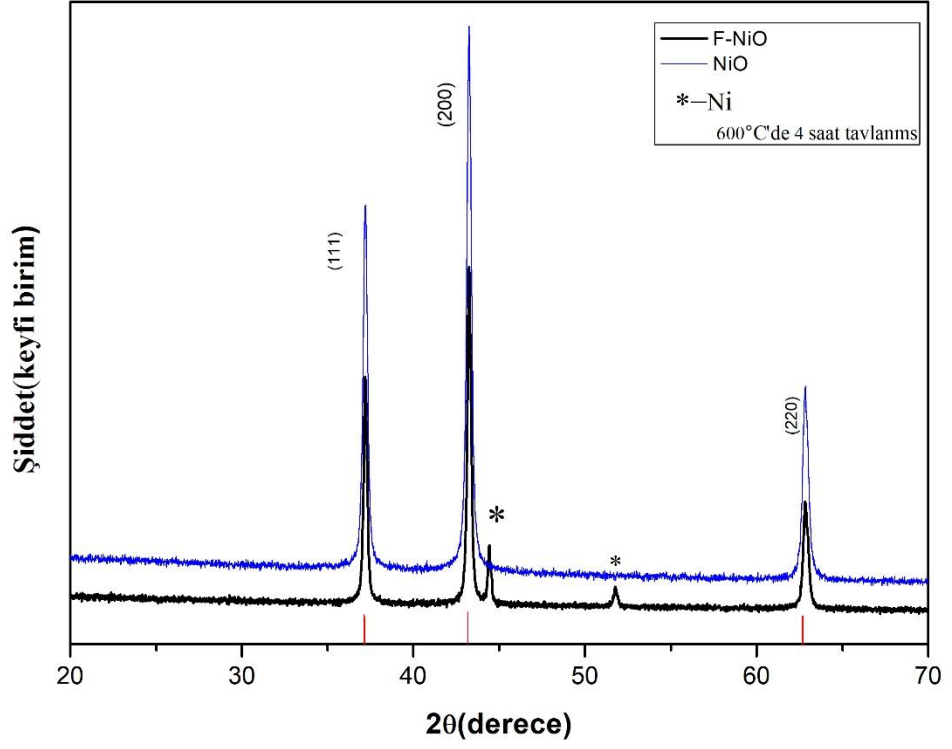


Şekil 4.2. Üretilen SnO<sub>2</sub> ve F-SnO<sub>2</sub> nanoparçacıklarının XRD desenleri. (Kırmızı dikey çizgiler SnO<sub>2</sub> için JCPDS:98-005-6671 kart değerlerini göstermektedir).

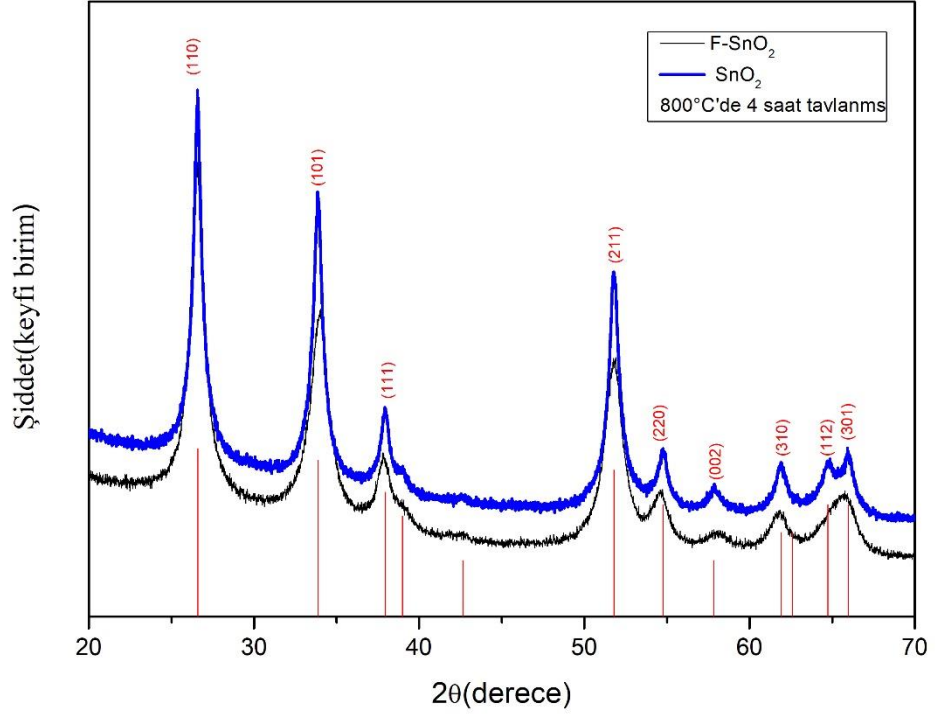


Şekil 4.3. Üretilen ZnO ve F-ZnO nano parçacıklarının XRD desenleri. (Kırmızı dikey çizgiler ZnO için JCPDS:98-016-1836 kart değerlerini göstermektedir).

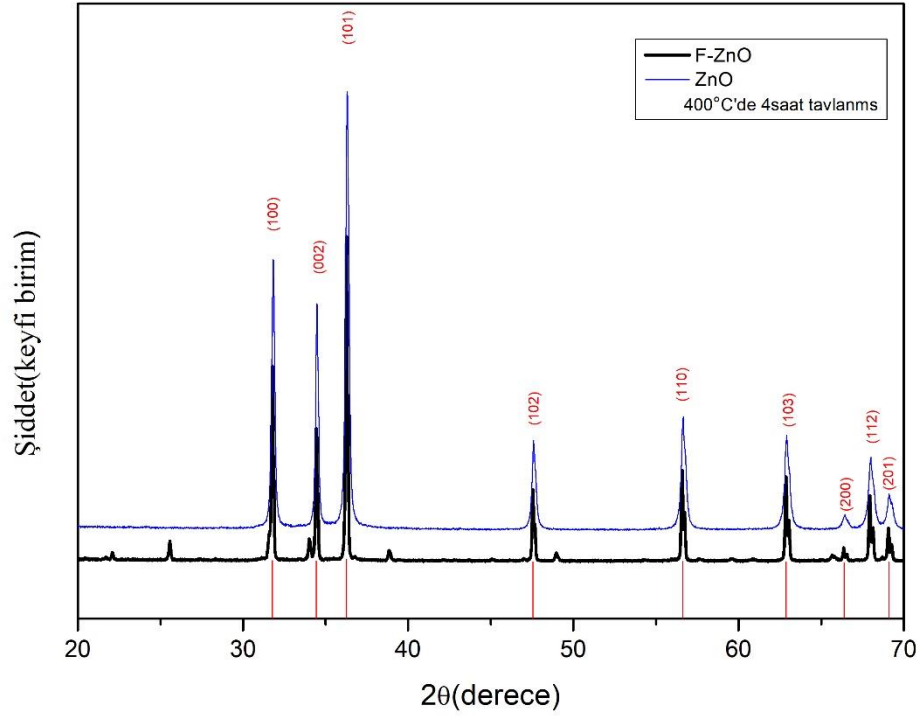
Çözelti yanma yöntemi ile nitratlı tuzlardan üretilmiş olan NiO, F-NiO, SnO<sub>2</sub>, F-SnO<sub>2</sub>, ZnO, F-ZnO tozları 600 °C, 800 °C ve 400 °C'de 4 saat boyunca sinterleme fırınında tavllanmış ve X-ışınları kırınımı (XRD) deseni elde edilmiştir. Elde edilen nanoparçacıkların (XRD) deseni ve (hkl) düzlemleri Şekil 4.4. ile Şekil 4.6 arasında gösterilmiştir. Tavllanmış NiO ve F-NiO XRD desenleri incelendiğinde üç pikin tümü, (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) 'a tekabül eden sırasıyla 37.3 °, 43.3 °, 62.9 ° de difraksiyon tepe değerlerini göstermektedir. Bu sonuçlar JCPDS:98-005-3988 referanslı sonuçlarla uyum içerisindedir. Aynı şekilde Şekil4.5 incelendiğinde tavllanmış SnO<sub>2</sub> ve F-SnO<sub>2</sub> desenleri incelendiğinde ana karakteristik tepe noktalarının (110), (101) ve (211)'in SnO<sub>2</sub> 'nin tetragonal rutil fazına mükemmel bir şekilde karşılık gelen 27.9° , 34.3° ve 52.4° açıkça görülebilir. Bu sonuçlar JCPDS:98-005-6671 referanslı sonuçlarla uyum içerisindedir. Şekil 4.6. ZnO ve F-ZnO tozları için XRD desenleri incelendiğinde pikler 31.74 ° (100), 34.40 ° (002), 36.23 ° (101), 47.52 ° (102), 56.59 ° (110), 62.82 ° (103), 66.30 ° (200), 67.88 ° ( 112) olarak sıralanmıştır. Bu grafik aynı zamanda ZnO'nun altıgen wurtzite yapısı ile de ilişkilidir. Grafikler incelendiğinde 600° C ve 400°C'de 4 saat tavllanmış olan NiO ve ZnO nanoparçacıklarının , SnO<sub>2</sub> nanoparçacıklarından daha iyi kristalleştiği gözlenmiştir.



Şekil 4.4. NiO ve F-NiO nanoparçacıklarının 600°C'de 4 saat tavlandıktan sonraki XRD desenleri. (Kırmızı dikey çizgiler NiO JCPDS:98-005-3988 kart değerlerini göstermektedir).



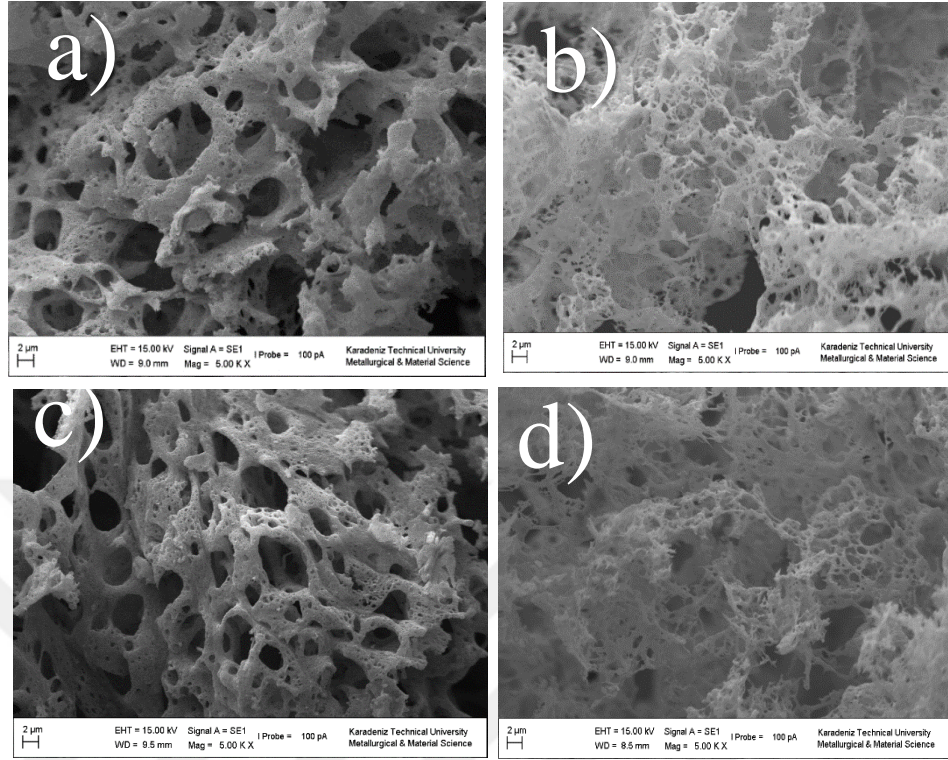
Şekil 4.5. SnO<sub>2</sub> ve F-SnO<sub>2</sub> nanoparçacıklarının 800°C'de 4 saat tavlandıktan sonraki XRD desenleri. (Kırmızı dikey çizgiler SnO<sub>2</sub> JCPDS:98-005-6671 kart değerlerini göstermektedir).



Şekil 4.6. ZnO ve F-ZnO nano parçacıklarının 400°C’de 4 saat tavlandıktan sonraki XRD desenleri(Kırmızı dikey çizgiler ZnO JCPDS:98-016-1836 kart değerlerini göstermektedir).

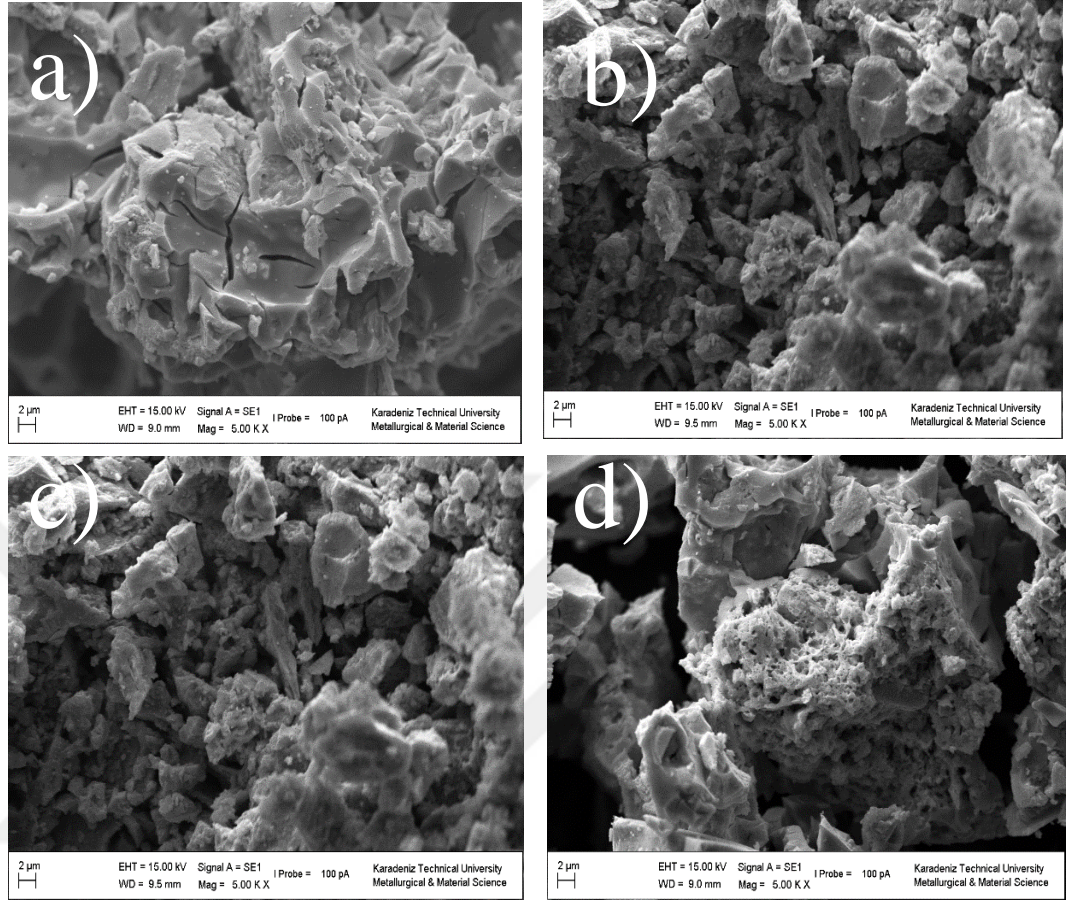
#### 4.2. Elde Edilen NiO, SnO<sub>2</sub>, ZnO ve Flor Katkılı NiO, SnO<sub>2</sub>, ZnO Tozlarının SEM Görüntüleri

Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O ve Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O tuzlarından 300°C’de çözelti yanma yöntemi ile elde edilen NiO, SnO<sub>2</sub> ve ZnO ve flor katkılı NiO, SnO<sub>2</sub> ve ZnO nano parçacıkların SEM görüntüleri Şekil 4.7. ile Şekil 4.9. arasında yer almaktadır. Şekil 4.7’ de verilen SEM görüntüleri incelendiğinde üretilen NiO ve F-NiO tozların süngerimsi yapıda olduğu gözlenmiştir. 600 °C’ de tavlanan NiO ve flor katkılı NiO tozlarının da SEM görüntülerinde herhangi değişiklik olmamıştır.



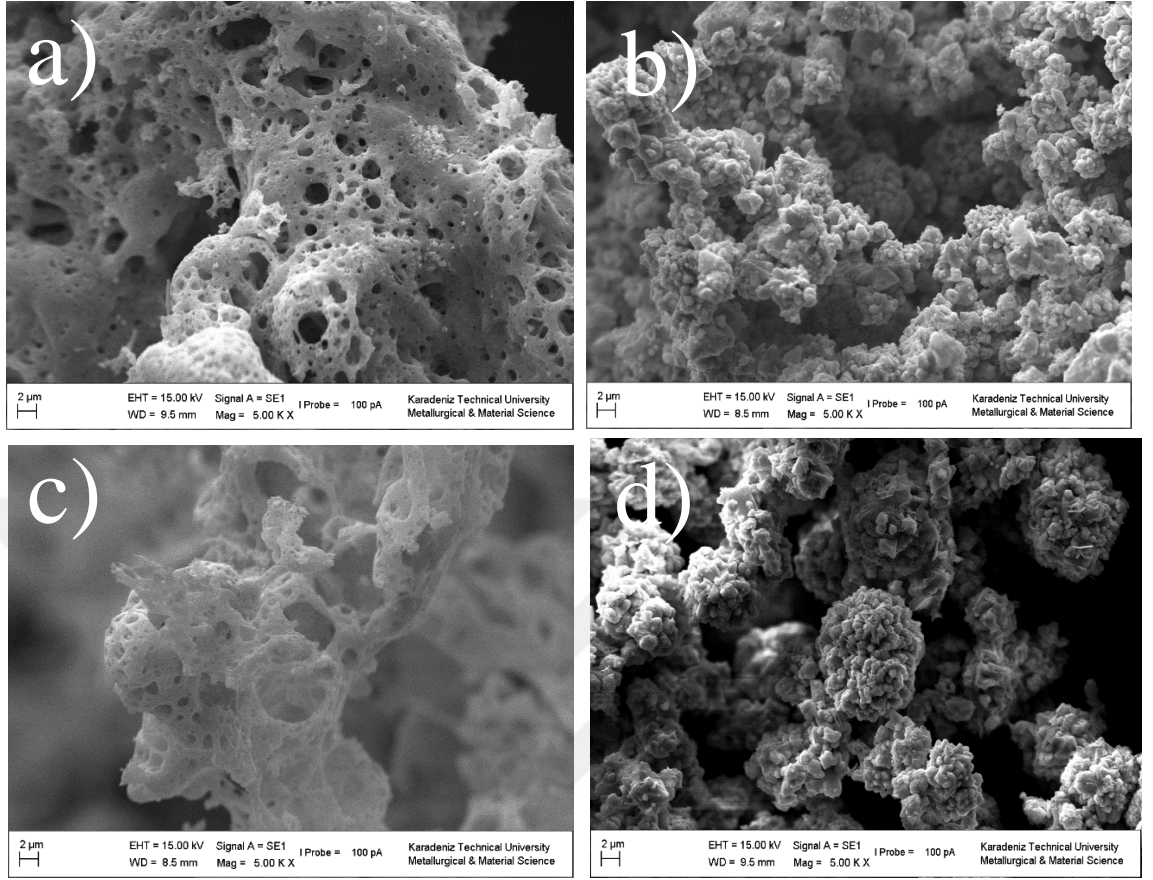
Şekil 4.7. 600°C’ de 4 saat tavllanmış F-NiO (a) ve NiO (b) , tavlınmamış F-NiO (c) ve NiO (d) nano tozlarının SEM görüntüleri.

Üretilen ve 800°C’ de tavlanan SnO<sub>2</sub> ve F-SnO<sub>2</sub> nanotozlarının yüzey morfolojisi elektron mikroskobu ile taranarak incelenmiştir. Şekil 4.8’ de 5.000x büyütme oranındaki SEM görüntüsü SnO<sub>2</sub> nanoparçacıklarını göstermektedir. Bazı parçacıkların görünümü düzensiz bir şekle sahiptir ve dağılımları tekdüze değildir ve aglomerasyon ile büyük gözenekli nanotoz özelliği göstermiştir (Şekil 4.8’de).



Şekil 4.8. 800 °C’ de 4 saat tavllanmış F-SnO<sub>2</sub> (a) ve SnO<sub>2</sub> (b) , tavlınmamış F-SnO<sub>2</sub> (c) ve SnO<sub>2</sub> (d) nano tozlarının SEM görüntüleri.

Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O tuzundan elde edilen 400 °C’de tavlınmış ve tavlınmamış F-ZnO tozların süngerimsi yapıda olduğu gözlenmiştir. Tavlınmış ve tavlınmamış ZnO tozlarının aglomerasyon olduğu gözlenmiştir( Şekil 4.9’da).

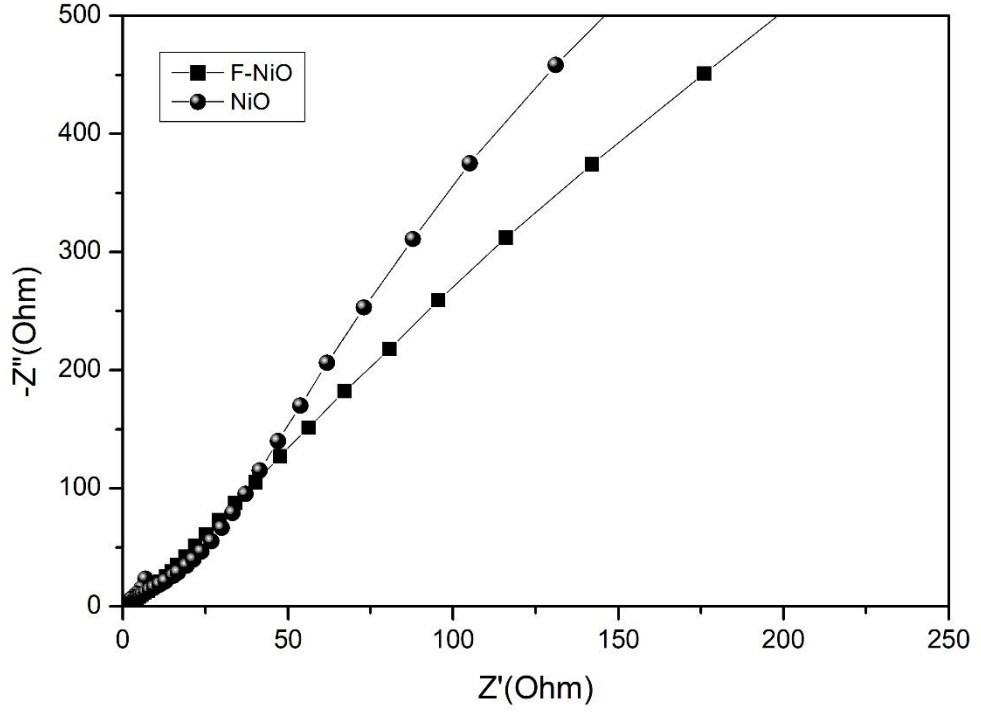


Şekil 4.9. 400°C' de 4 saat tavlanmış F-ZnO (a) ve ZnO (b) ,tavlanmamış F-ZnO (c) ve ZnO (d) nanotuzlarının SEM görüntüleri.

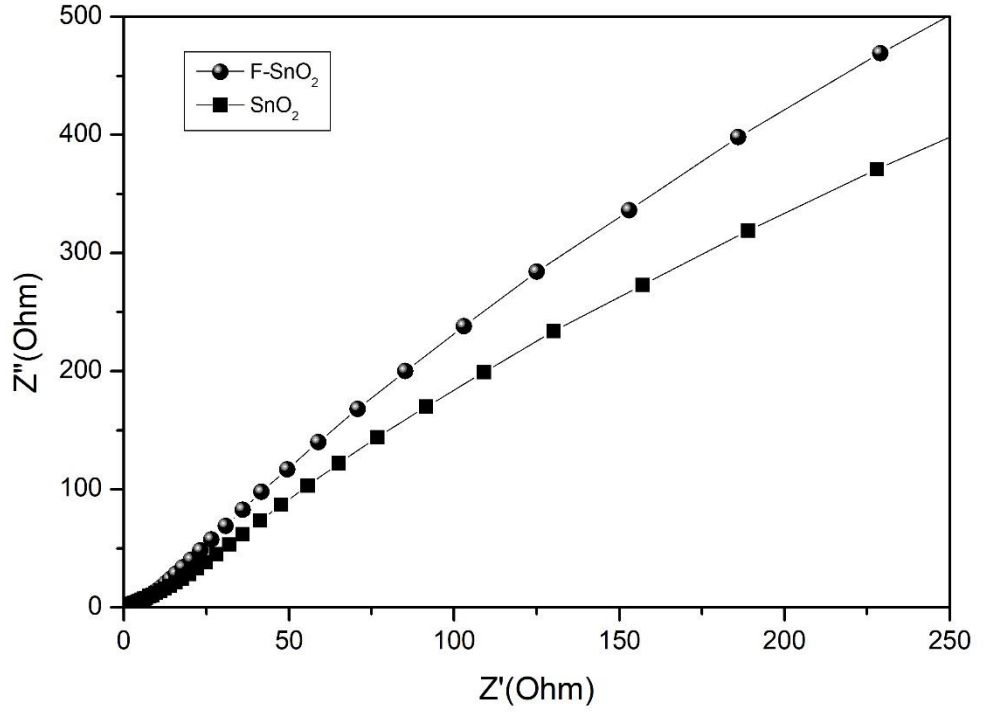


### 4.3. Elde Edilen Nanoparçacıkların Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Analizleri

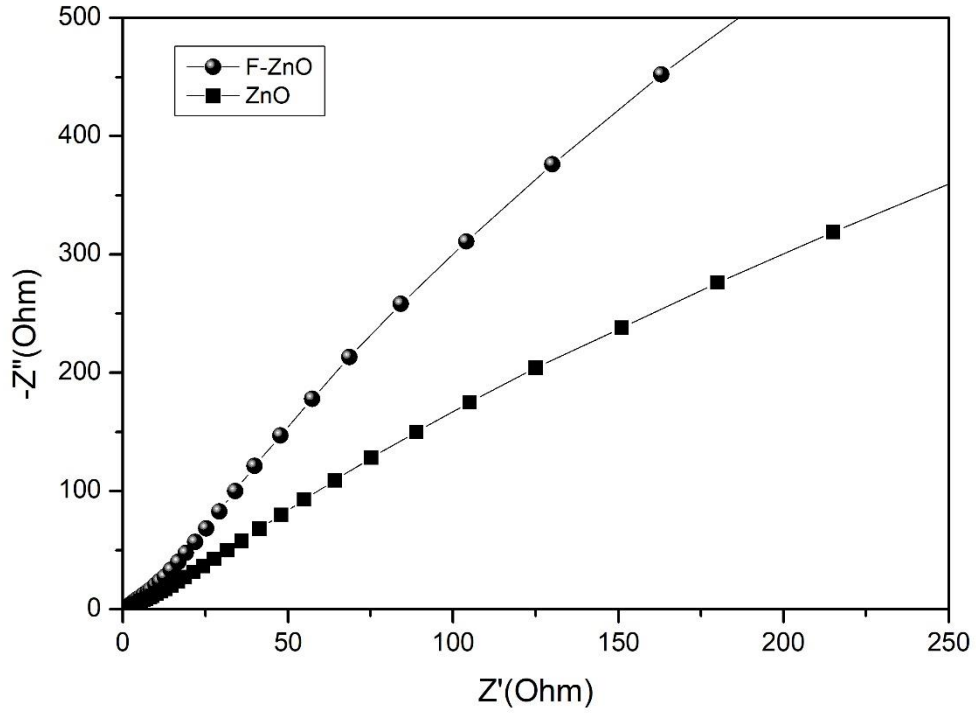
Elektrot ve elektrolit arasındaki elektron transferi hakkında bilgi edinebilmek için elektrokimyasal empedans grafikleri Şekil 4.10, Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de 10 mHz ile 100 kHz arasındaki frekanslar için verilmiştir. Nyquist eğrisi olarak da bilinen ve numune empedansının reel ( $Z'$ ) ve imajinal ( $-Z''$ ) kısmını temsil eden bu eğri teorik olarak yarım bir daire ile dikey bir çizgiden oluşmaktadır. Yüksek frekanslarda gözlenen yarım daire, elektrot ve elektrolit direncini temsil eden yük transferi limiti ile ilgili olmaktadır. Yarım dairenin çapı direkt olarak yük transfer direnci vermektedir. Elde edilen NiO, SnO<sub>2</sub>, ZnO ve bunların flor katkılı malzemeleri için yük transfer direnci gözlenmemiştir. Düşük frekanslarda gözlenen doğrusal çizgi Warburg direnci denilen elektrolitten elektrot yüzeyine iyon difüzyonu (veya geçişi) ile ilgilidir. Ayrıca Nyquist eğrisinin x-ksenini kestiği nokta elektrotun eşdeğer seri direncine (ESD) eşittir. Düşük frekanslardaki doğrunun eğimi elektrotun kapasitif davranışını belirlemek için de kullanılmaktadır. Dikeye yakın bir eğim ideal bir kapasitif davranışı temsil etmektedir. Şekil 4.10, Şekil 4.11 ve Şekil 4.12 ‘de görüldüğü gibi NiO/F-NiO, SnO<sub>2</sub>/F-SnO<sub>2</sub> ve ZnO/F-ZnO malzemeleri için ESD değerleri sifıra yakındır. Şekil 4.10 ‘da görüldüğü gibi NiO malzemesinin kapasitif özelliği flor katkılanarak üretilen NiO elektrotun kapasitans değerinden daha yüksektir. Şekil 4.11’e bakıldığında flor katkılanarak yapılan SnO<sub>2</sub> elektrotunun kapasitif davranışları katkısız SnO<sub>2</sub> elektrotu kadar iyi olduğunu göstermektedir. Aynı şekilde, Şekil 4.12’e bakıldığında flor katkılı ve katkısız ZnO elektrotları arasında oldukça yüksek imajinal ( $-Z''$ ) direnç farkı olduğu için flor katkılanmış ZnO elektrotunun kapasitansı oldukça yüksek olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.10. F-NiO ve NiO elektrotun Nyquist empedans spektrumu.

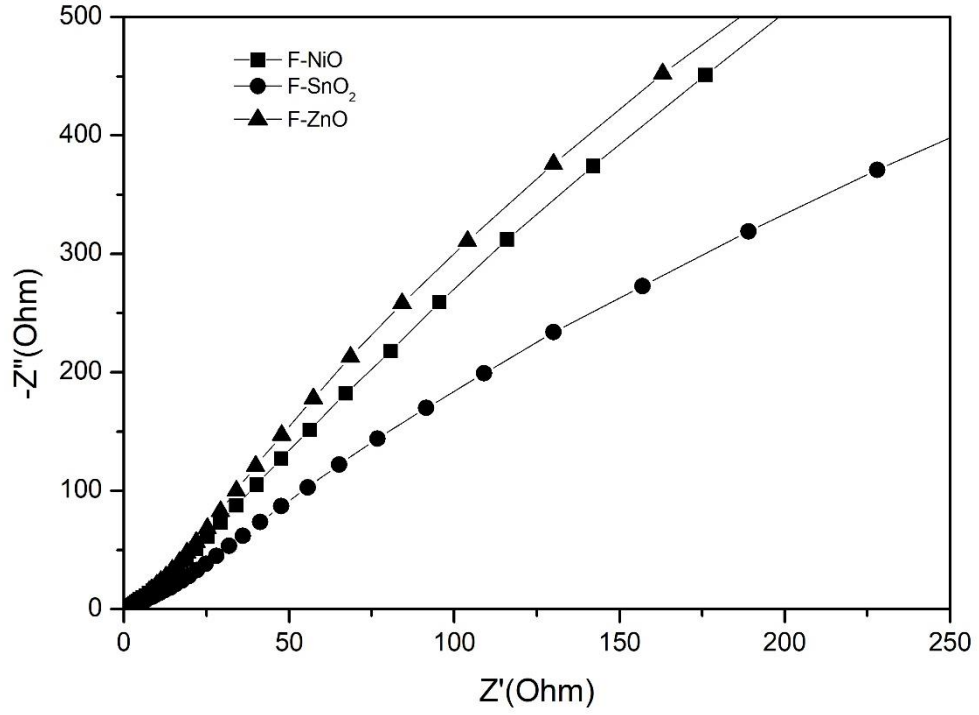


Şekil 4.11. F-SnO<sub>2</sub> ve SnO<sub>2</sub> elektrotun Nyquist empedans spektrumu.

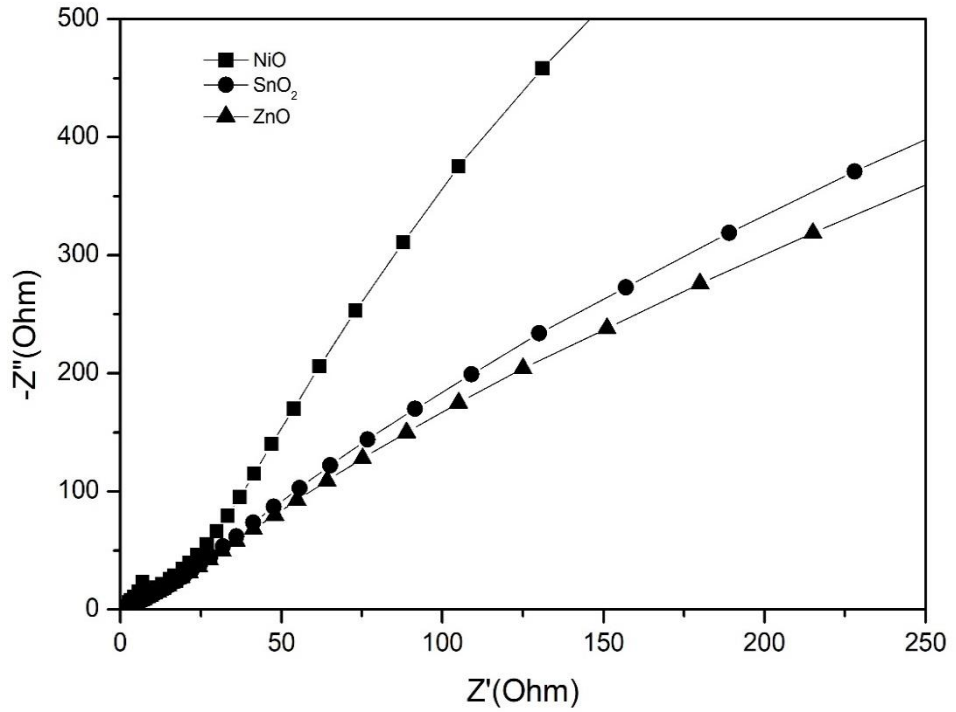


Şekil 4.12. F-ZnO ve ZnO elektrotun Nyquist empedans spektrumu.

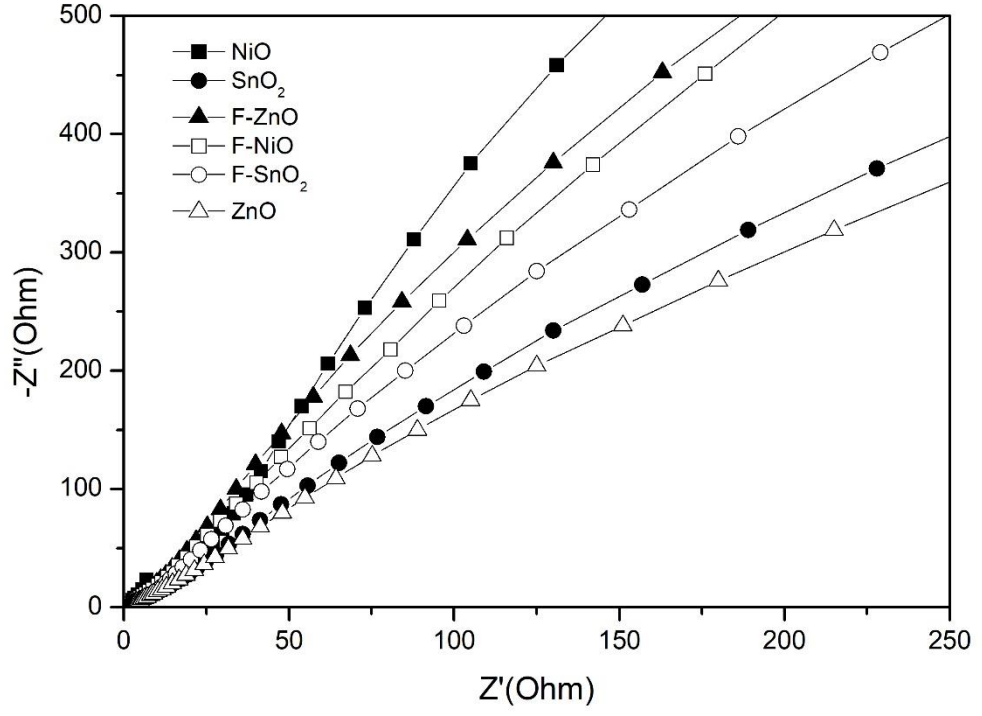
Şekil 4.13' e bakıldığında, flor katkıları ile hazırlanmış olan F-NiO, F-SnO<sub>2</sub> ve F-ZnO'nun ( $Z'$ - $Z''$ ) Nyquist empedans eğrisi üzerinde en yüksek malzeme iç direncini F-NiO' de olduğu belirlenmiştir. Bu da şunu gösterir ki, F-NiO malzemesi kapasitif davranış yönünden diğer malzemelerden düşük özellik göstermiştir. F-NiO ve F-ZnO tozları ile kıyaslandığında en düşük malzeme direncini ise F-SnO<sub>2</sub> göstererek kapasitif açıdan süperkapasitör için daha uygun malzeme özelliği göstermiştir. Aynı şekilde Şekil 4.14' e baktığımızda NiO, SnO<sub>2</sub> ve ZnO elektrotlarından malzeme iç direnci en yüksek ve en düşük olan elektrotlar sırası ile NiO ve SnO<sub>2</sub> olmuştur. Şekil 4.15' de ise flor katkılı ve katkısız NiO, SnO<sub>2</sub> ve ZnO elektrotlarının birbiri ile kıyaslanmasının sonucu olarak en iyi süperkapasitör malzeme özelliğini iletkenlik yönünden SnO<sub>2</sub> ve ona yakın olan F-ZnO elektrotu göstermiştir.



Şekil 4.13. F-NiO, F-SnO<sub>2</sub> ve F-ZnO elektrotun Nyquist empedans spektrumu.



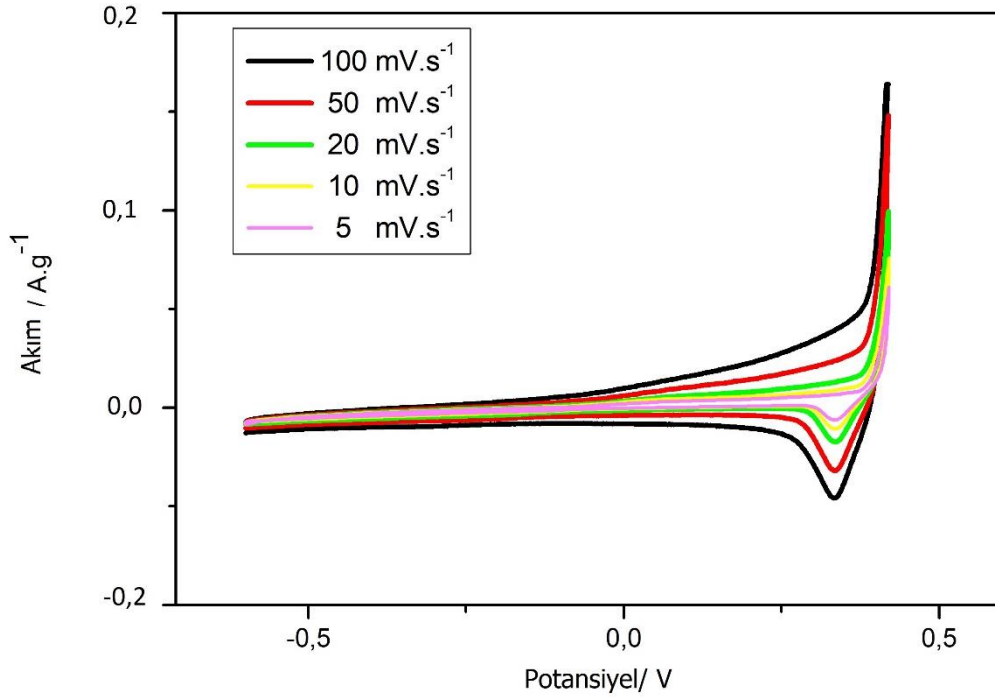
Şekil 4.14. NiO, SnO<sub>2</sub> ve ZnO elektrotun Nyquist empedans spektrumu.



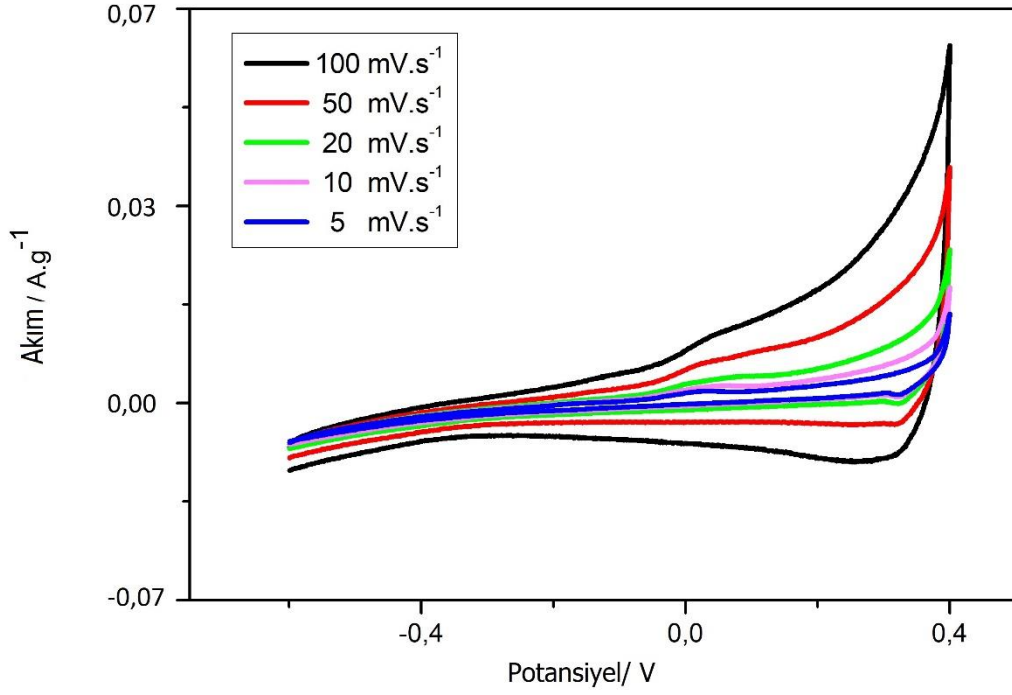
Şekil 4.15. NiO, SnO<sub>2</sub>, ZnO, F-NiO, F-SnO<sub>2</sub> ve F-ZnO elektrotun Nyquist empedans spektrumu.

#### 4.4. Elde Edilen Nanoparçacıkların Döngüsel Voltametri (CV) Analizleri

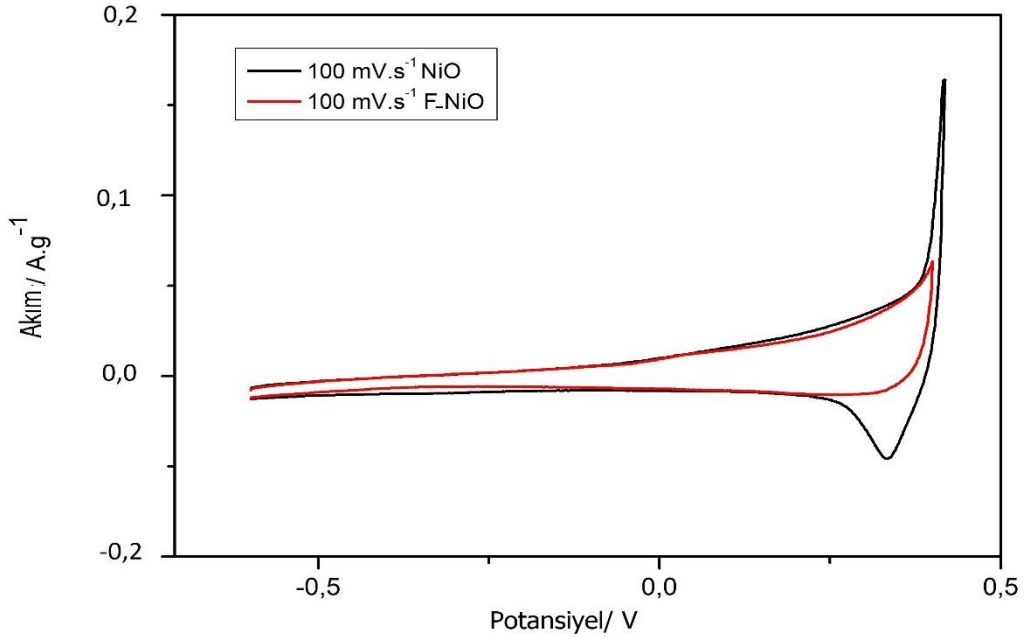
Döngüsel voltametri (CV) genellikle bir elektrot malzemesinin elektrokimyasal davranışlarını karakterize etmek için kullanılmaktadır. Şekil 4.16 ile Şekil 4.24 arasında, farklı tarama hızlarında (5,10,20,50,100 mV/s) NiO, SnO<sub>2</sub>, ZnO ve bunların flor katkılanmış elektrotlarının CV eğrilerini gösterilmiştir. Şekillerde görüldüğü gibi, bütün CV eğrileri, elektrokimyasal davranışların temel olarak bir çift Faradaik redoks reaksiyonu tarafından yönetildiğini gösteren bir çift güçlü redoks tepesinden oluşmaktadır. Şekillerde, NiO, SnO<sub>2</sub> ve ZnO elektrotları için CV eğrilerinin şekillerinin, tarama hızları 5 mV.s<sup>-1</sup>'den 100 mV.s<sup>-1</sup>'e arttıkça eğri alanının da arttığı görülmektedir. Bu elektrotların hız performansının mükemmel olduğunu göstermektedir. Şekil 4.18.'e bakıldığında aynı tarama hızındaki saf NiO ile F-NiO karşılaştırıldığında, saf NiO kapasitans aralığının geniş olmasından dolayı üstün özellik göstermektedir. NiO için anodik reaksiyon;  $\text{Ni(OH)}_2 \rightarrow \text{NiO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$  şeklinde gerçekleşmektedir.



Şekil 4.16. NiO elektrotun 3M KOH sulu çözeltisinde 100, 50, 20, 10 ve 5 mV /s tarama hızlarındaki döngüsel voltametri.

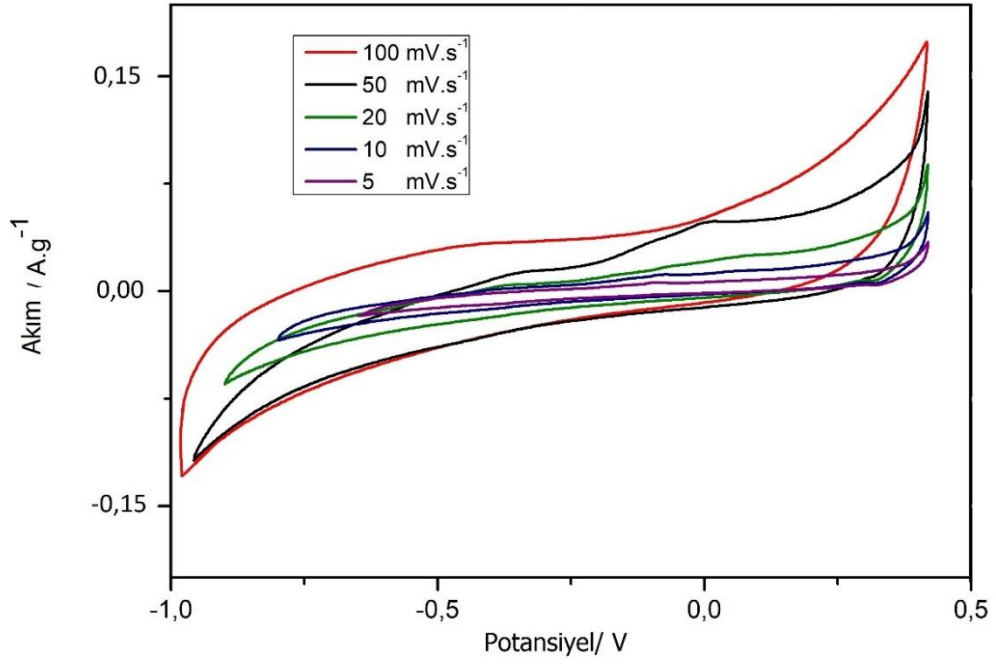


Şekil 4.17. F-NiO elektrotun 3M KOH sulu çözeltisinde 100, 50, 20, 10 ve 5 mV/s tarama hızlarındaki döngüsel voltametri.



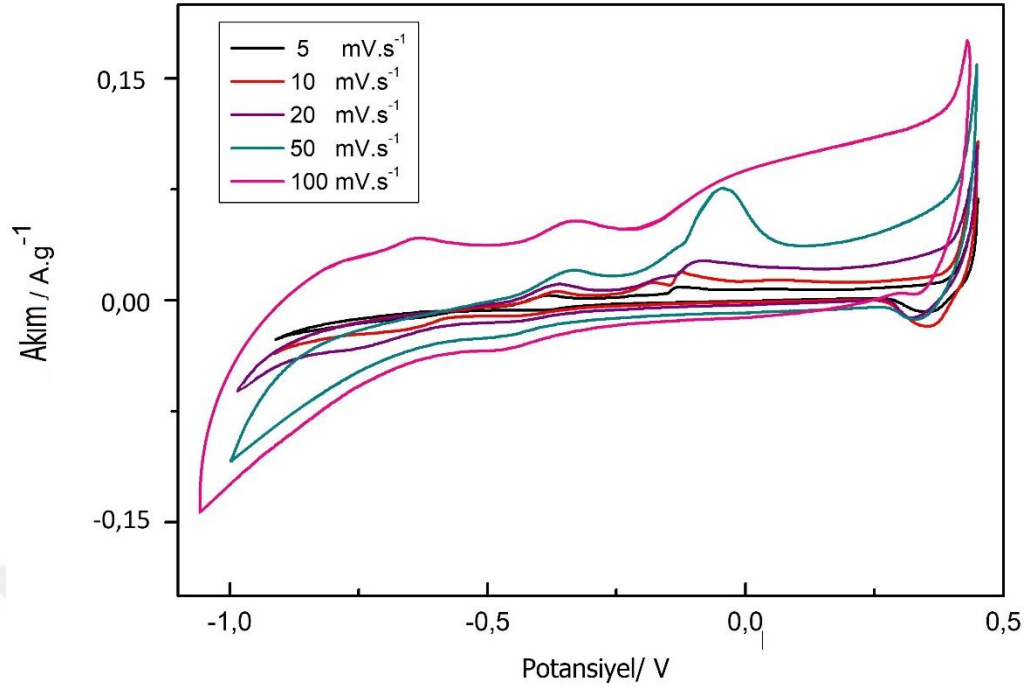
Şekil 4.18. F-NiO ve NiO elektrotun 3M KOH sulu çözeltisinde 100 mV/s tarama hızlarındaki döngüsel voltametri.

Şekil 4.21'e bakıldığında SnO<sub>2</sub>'nun redoks reaksiyonlarının, flor ile katkılandıktan sonra daha iyi geri dönüşümlü reaksiyon sergilediğini göstermiştir. Bunun nedeni, SnO<sub>2</sub>' e katkılanan florun, SnO<sub>2</sub> partikülleri ve iletken toplayıcı arasında iyi bir elektriksel çekim alanı sağlaması, kalay oksit elektrotun iç direncini düşürmesi ve ardından polarizasyonu azaltmasıdır.

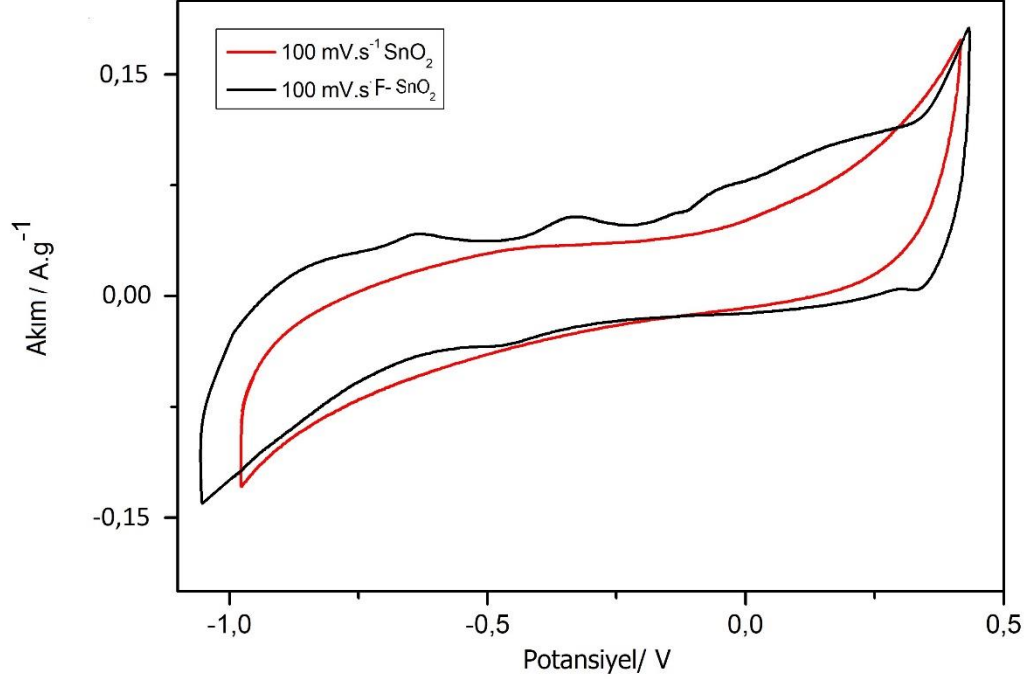


Şekil 4.19. SnO<sub>2</sub> elektrotun 3M KOH sulu çözeltisinde 100, 50, 20, 10 ve 5 mV/s tarama hızlarındaki döngüsel voltametri.



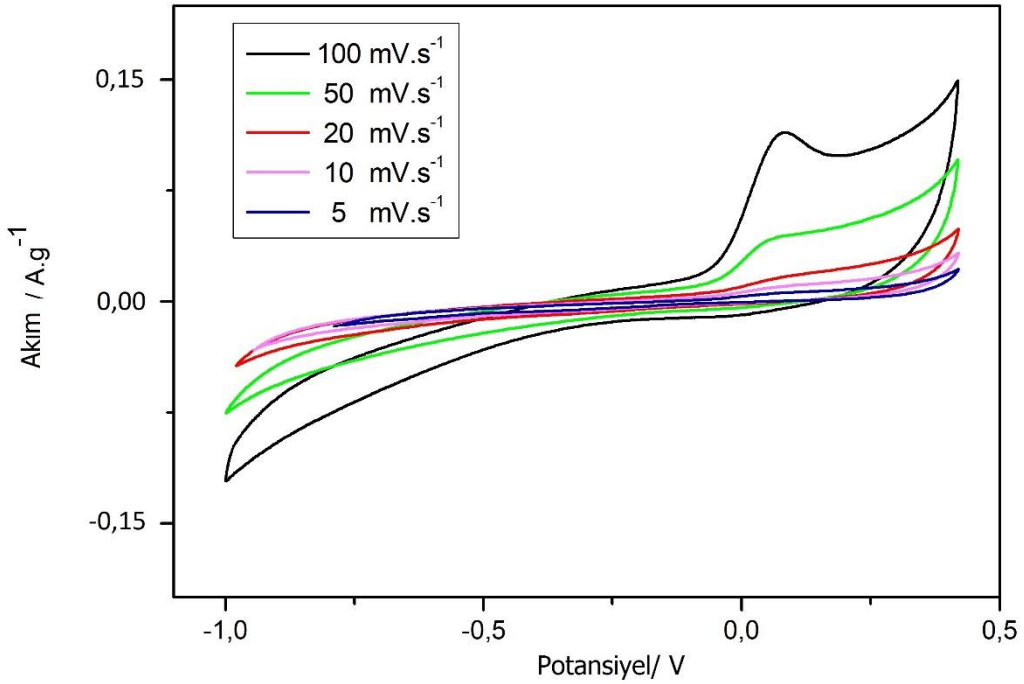
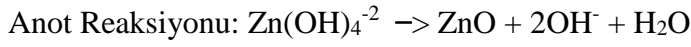
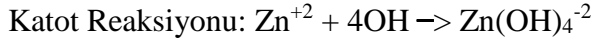


Şekil 4.20. F-SnO<sub>2</sub> elektrotun 3M KOH sulu çözeltisinde 100, 50, 20, 10 ve 5 mV /s tarama hızlarındaki döngüsel voltametri.

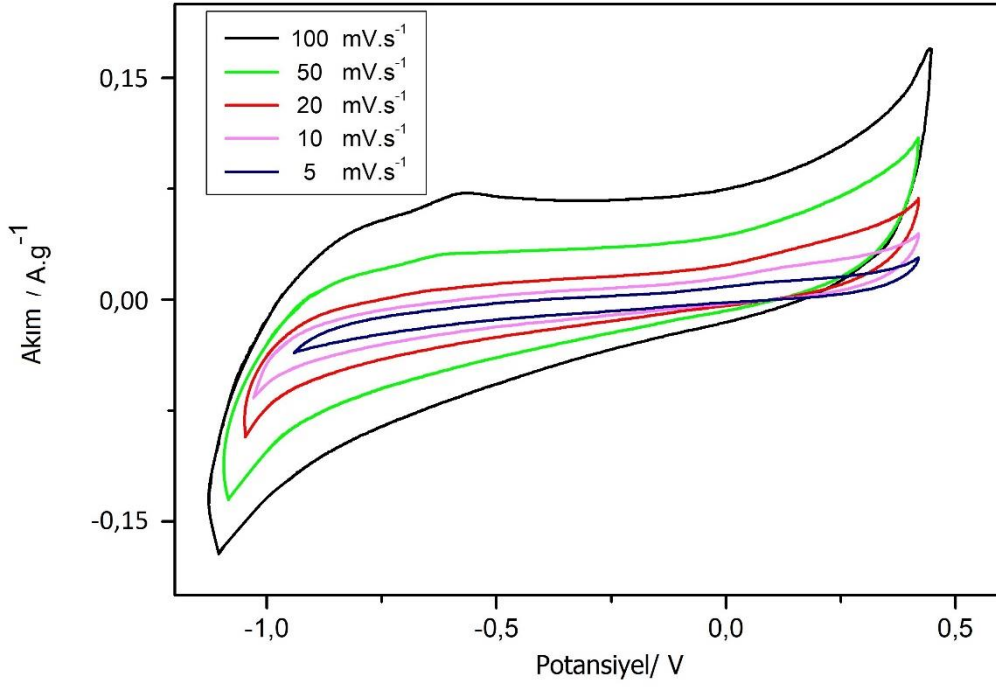


Şekil 4.21. F-SnO<sub>2</sub> ve saf SnO<sub>2</sub> elektrotun 3M KOH sulu çözeltisinde 100 mV /s tarama hızlarındaki döngüsel voltametri.

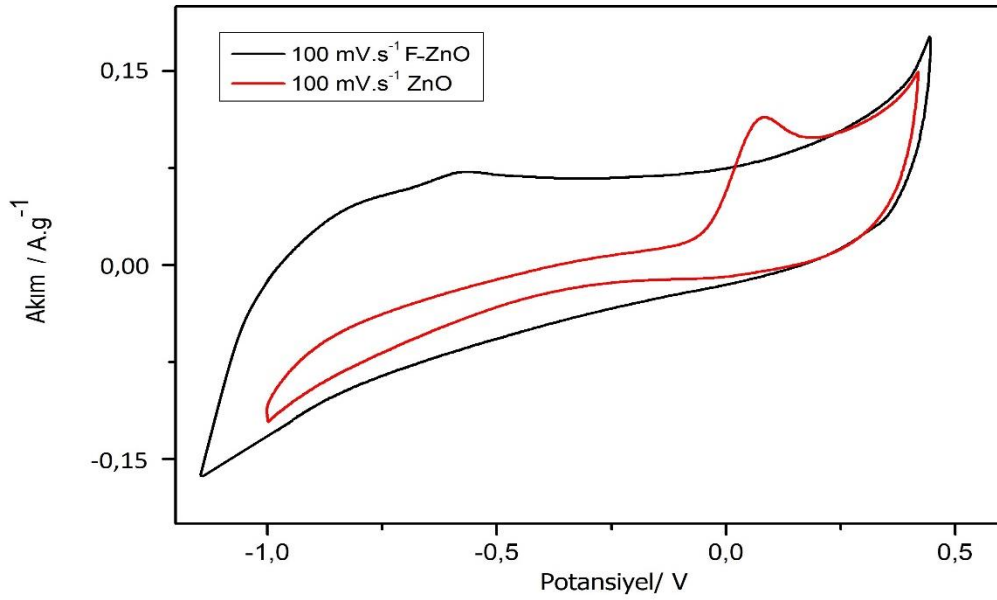
Şekil 4.22 ile Şekil 4.23'e bakıldığında, farklı tarama hızlarında ölçülen ZnO döngüsel voltametrileri, voltametrik akımın, tarama hızı ile orantılı olduğunu gösteren tarama hızındaki artışla akımın arttığı da gözlenmektedir. Şekil 4.24' de F-ZnO ile ZnO elektrotunun CV eğrilerini,  $5 \text{ mV.s}^{-1}$ ' den  $100 \text{ mV.s}^{-1}$ ' e arasında değişen çeşitli tarama hızlarında gösterilmiştir. Tarama hızı arttıkça, katodik ve anodik pik akımları artmış, geri dönüşümlü ve hızlı redoks reaksiyonu ortaya çıkmıştır.



Şekil 4.22. ZnO elektrotun 3M KOH sulu çözeltisinde 100, 50, 20, 10 ve 5 mV /s tarama hızlarındaki döngüsel voltametrisi.



Şekil 4.23. F-ZnO elektrotun 3M KOH sulu çözeltisinde 100, 50, 20, 10 ve 5 mV /s tarama hızlarındaki döngüsel voltametri.



Şekil 4.24. F-ZnO ve saf ZnO elektrotun 3M KOH sulu çözeltisinde 100 mV/s tarama hızlarındaki döngüsel voltametri.

#### 4.5. Elde Edilen Nanoparçacıkların Şarj/Deşarj Döngüsel Analizleri

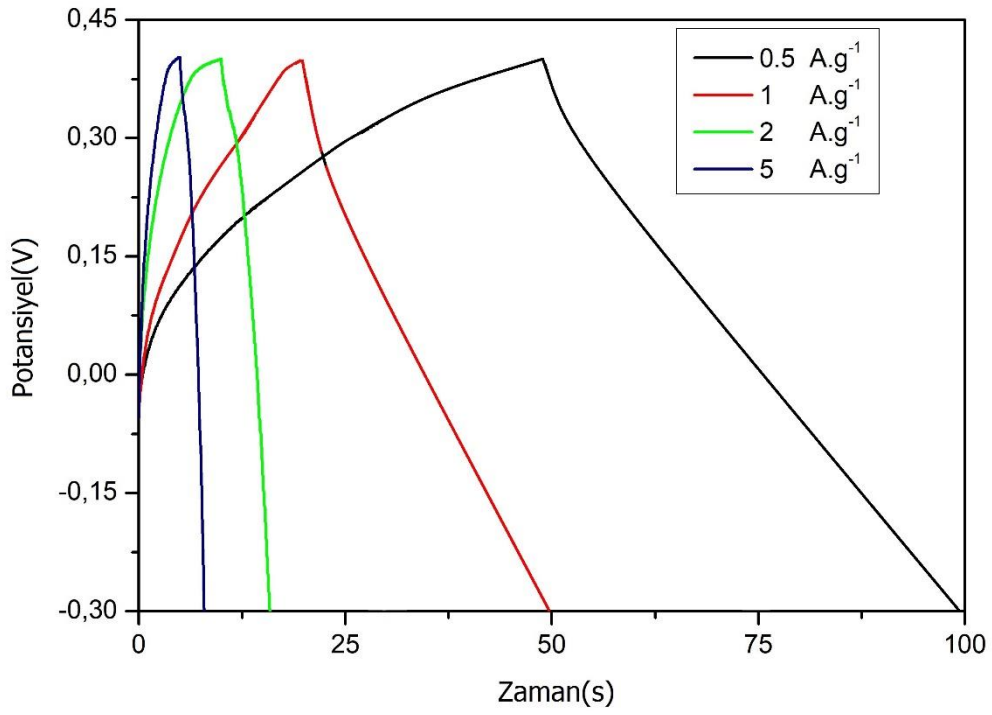
Galvanostatik şarj ve deşarj, elektrot malzemelerinin kontrollü akım altındaki elektrokimyasal performansının değerlendirilmesi için önemli bir testtir. Eğrilerin şekli, bir Faradaik reaksiyon için tipik olan iki asimetric ayakla yaklaşık olarak üçgendir. -0.30 ve 0.45 V arasındaki farklı akım yoğunluklarında ( $0.5- 5 \text{ A.g}^{-1}$ ) NiO ve flor katkılı NiO şarj-deşarj eğrileri Şekil 4.25. ile Şekil 4.26.'da gösterilmektedir. Elektrotların ortalama spesifik kapasitansı aşağıdaki (formül 4.1) kullanılarak hesaplanmıştır;

$$C = \frac{I\Delta t}{m\Delta V} \quad (4.1)$$

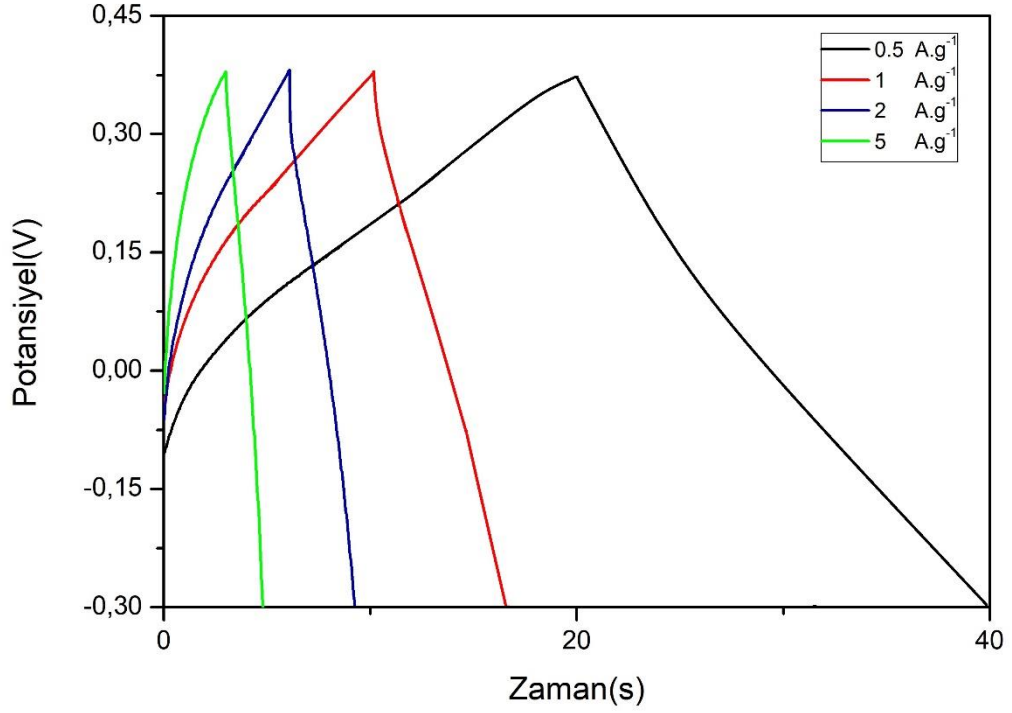
I (A) ve  $\Delta t$  (s), uygulanan akımı ve şarj veya boşalma süresini sırasıyla belirtirken, m (g) aktif maddelerin kütlesini ve  $\Delta V$ , şarj veya boşalma sırasındaki potansiyel yükselişi veya düşüşü temsil etmektedir. Bu çalışmada elde edilen yük-deşarj eğrilerinin şekli tipik bir südokapatif davranış sergilemektedir. Şekil 4.25. ile Şekil 4.26.'da NiO/ F-NiO 'nun ortalama spesifik kapasiteleri,  $0.5 \text{ A.g}^{-1}$ 'de 38,46 ve  $13,84 \text{ F.g}^{-1}$ ,  $1 \text{ A.g}^{-1}$ 'de, 20 ve  $9,23 \text{ F.g}^{-1}$ ,  $2 \text{ A.g}^{-1}$ 'de 14,21 ve  $6,15 \text{ F.g}^{-1}$ ,  $5 \text{ A.g}^{-1}$  9,61 ve  $7,69 \text{ F.g}^{-1}$  olarak (Tablo 4.1)' de verilmiştir.

Tablo 4.1. Üretilen NiO ve F-NiO elektrotların farklı akım yoğunluklarında spesifik kapasitans değerleri.

	<b>0,5 A.g<sup>-1</sup></b>	<b>1 A.g<sup>-1</sup></b>	<b>2 A.g<sup>-1</sup></b>	<b>5 A.g<sup>-1</sup></b>
<b>NiO</b>	38,46F.g <sup>-1</sup>	20 F.g <sup>-1</sup>	14,21 F.g <sup>-1</sup>	9,61 F.g <sup>-1</sup>
<b>F-NiO</b>	13,84 F.g <sup>-1</sup>	9,23 F.g <sup>-1</sup>	6,15 F.g <sup>-1</sup>	7,69 F.g <sup>-1</sup>



Şekil 4.25. Farklı akım yoğunluklarında NiO'nun galvanostatik şarj / deşarj eğrileri.

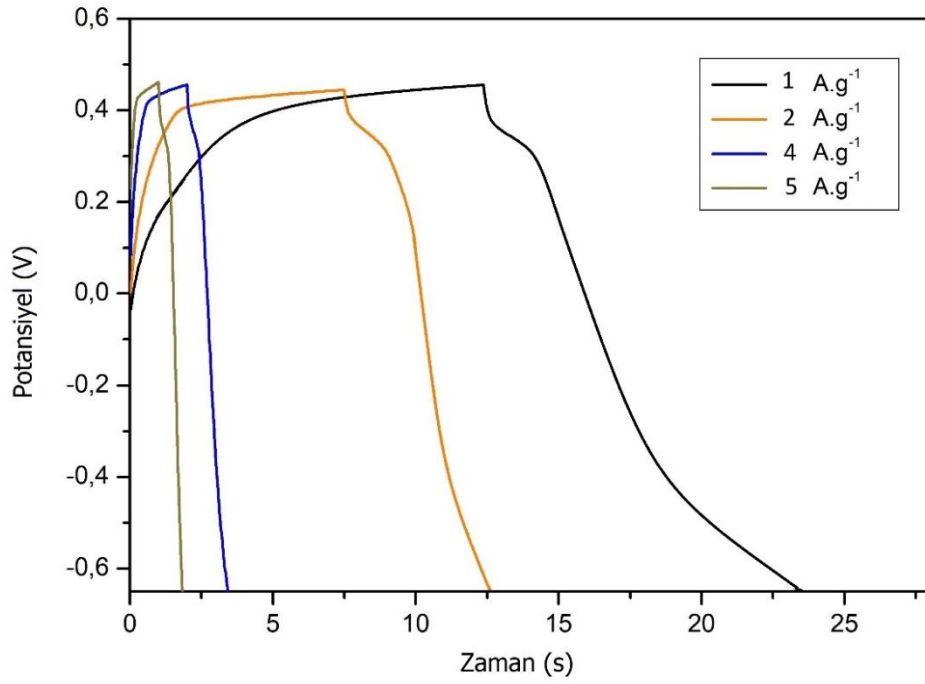


Şekil 4.26. Farklı akım yoğunluklarında F-NiO'nun galvanostatik şarj / deşarj eğrileri.

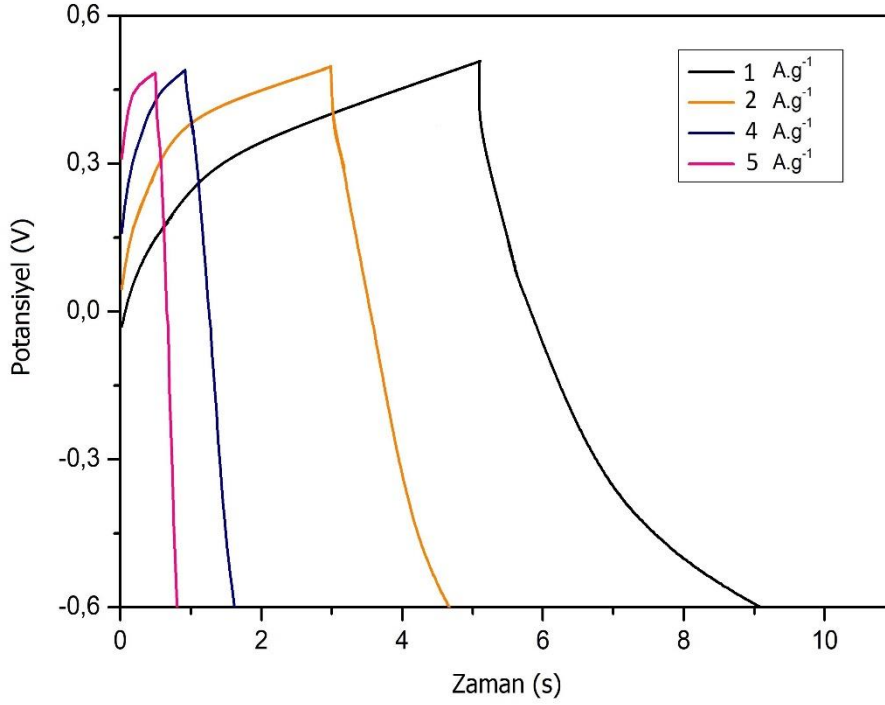
Denklem 4.1' e göre Şekil 4.27. ile Şekil 4.28.'e bakıldığında -0.6 ve 0.45V arasındaki farklı akım yoğunluklarında ( $1-5 \text{ A.g}^{-1}$ ),  $\text{SnO}_2/\text{F-SnO}_2$  'nin ortalama spesifik kapasiteleri  $1 \text{ A.g}^{-1}$  'de  $9,52$  ve  $3,70 \text{ F.g}^{-1}$ ,  $2 \text{ A.g}^{-1}$  'de,  $8,57$  ve  $2,77 \text{ F.g}^{-1}$ ,  $4 \text{ A.g}^{-1}$  'de  $7,61$  ve  $2,22 \text{ F.g}^{-1}$ ,  $5 \text{ A.g}^{-1}$   $3,57$  ve  $1,5 \text{ F.g}^{-1}$  olarak tablo 4.2' de verilmiştir.

Tablo 4.2. Üretilen SnO<sub>2</sub> ve F-SnO<sub>2</sub> elektrotların farklı akım yoğunluklarında spesifik kapasitans değerleri.

	1 A.g <sup>-1</sup>	2 A.g <sup>-1</sup>	4 A.g <sup>-1</sup>	5 A.g <sup>-1</sup>
<b>F-SnO<sub>2</sub></b>	9,52 F.g <sup>-1</sup>	6,57 F.g <sup>-1</sup>	7,61 F.g <sup>-1</sup>	3,57 F.g <sup>-1</sup>
<b>SnO<sub>2</sub></b>	3,70 F.g <sup>-1</sup>	2,77 F.g <sup>-1</sup>	2,22 F.g <sup>-1</sup>	1,5 F.g <sup>-1</sup>



Şekil 4.27. Farklı akım yoğunluklarında F-SnO<sub>2</sub>'nin galvanostatik şarj / deşarj eğrileri.



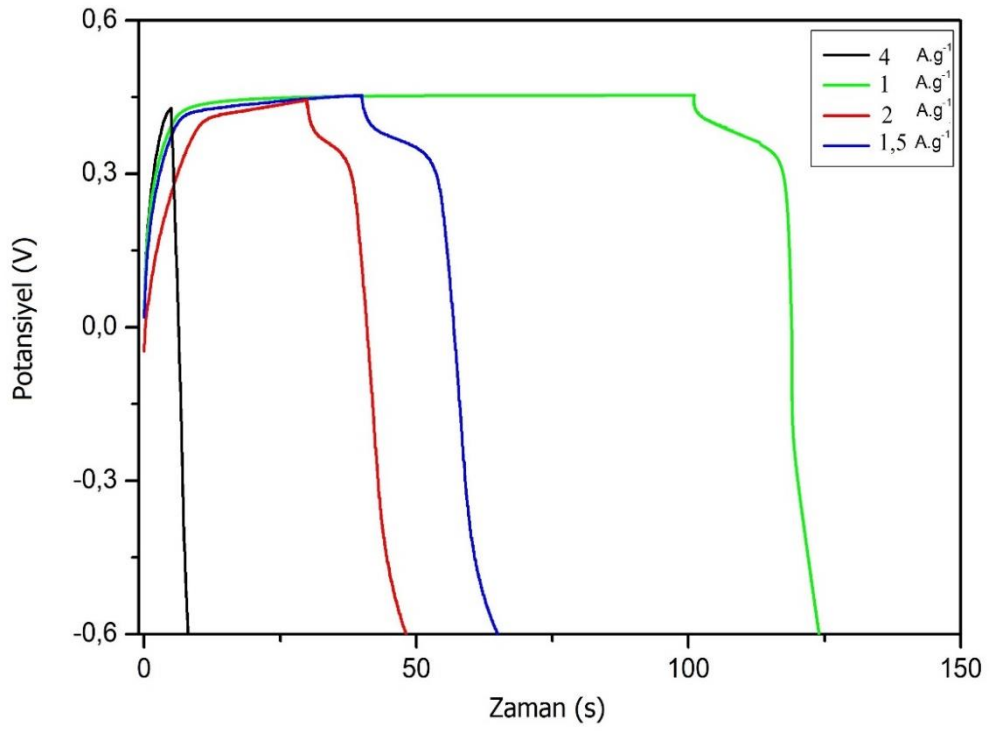
Şekil 4.28. Farklı akım yoğunluklarında SnO<sub>2</sub>'nin galvanostatik şarj / deşarj eğrileri.

Şekil 4.29 ve Şekil 4.30 'a bakıldığında -0.5 ve 0.6 V arasındaki farklı akım yoğunluklarında (1- 4 A.g<sup>-1</sup>), ZnO/F-ZnO spesifik kapasitansı 1 A.g<sup>-1</sup>'de 23,80 ve 43,63 F.g<sup>-1</sup>, 1,5 A.g<sup>-1</sup>'de, 20 ve 30 F.g<sup>-1</sup>, 2 A.g<sup>-1</sup>'de 22,85 ve 23,63 F.g<sup>-1</sup>, 4 A.g<sup>-1</sup> 11,42 ve 20 F.g<sup>-1</sup> olarak tablo 4.3' de verilmiştir. Yukarıda bahsedildiği gibi, daha yüksek spesifik kapasitans, muhtemelen yüksek bir elektronik iletkenliğe sahip olan flor elementinin yapıya dahil edilmesinden kaynaklanmaktadır. Ek olarak, flor ve ZnO arasındaki etkileşim, spesifik kapasitansın artmasına katkıda bulunmuştur.

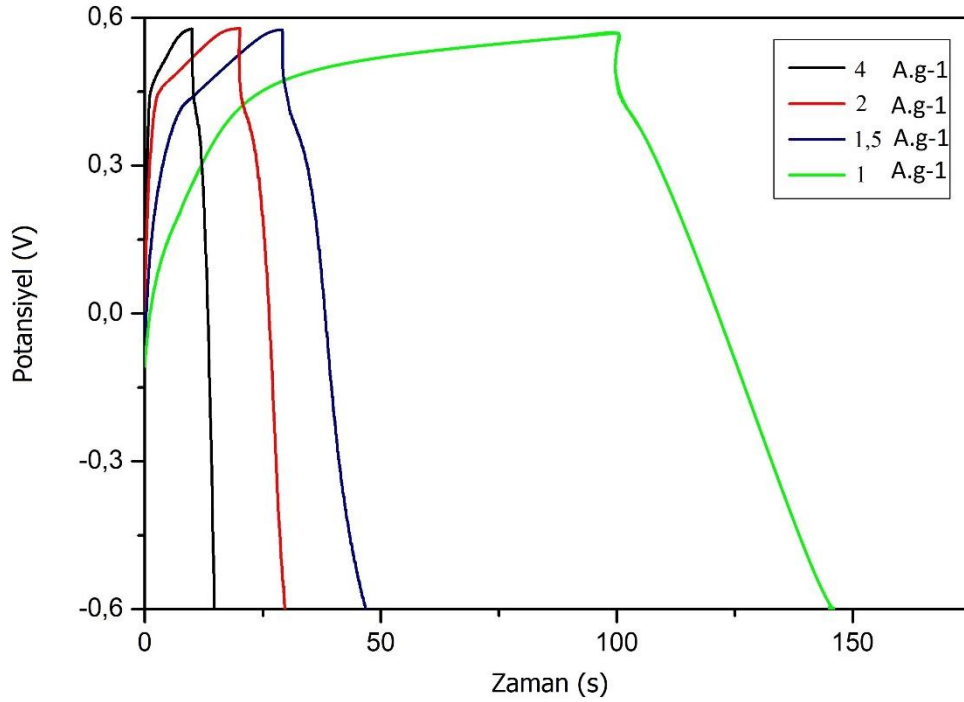


Tablo 4.3. Üretilen ZnO ve F-ZnO elektrotların farklı akım yoğunluklarında spesifik kapasitans değerleri.

	<b>1 A.g<sup>-1</sup></b>	<b>1,5 A.g<sup>-1</sup></b>	<b>2 A.g<sup>-1</sup></b>	<b>4 A.g<sup>-1</sup></b>
<b>ZnO</b>	23,80 F.g <sup>-1</sup>	20 F.g <sup>-1</sup>	22,85 F.g <sup>-1</sup>	11,42 F.g <sup>-1</sup>
<b>F-ZnO</b>	43,63 F.g <sup>-1</sup>	30 F.g <sup>-1</sup>	23,63 F.g <sup>-1</sup>	20 F.g <sup>-1</sup>

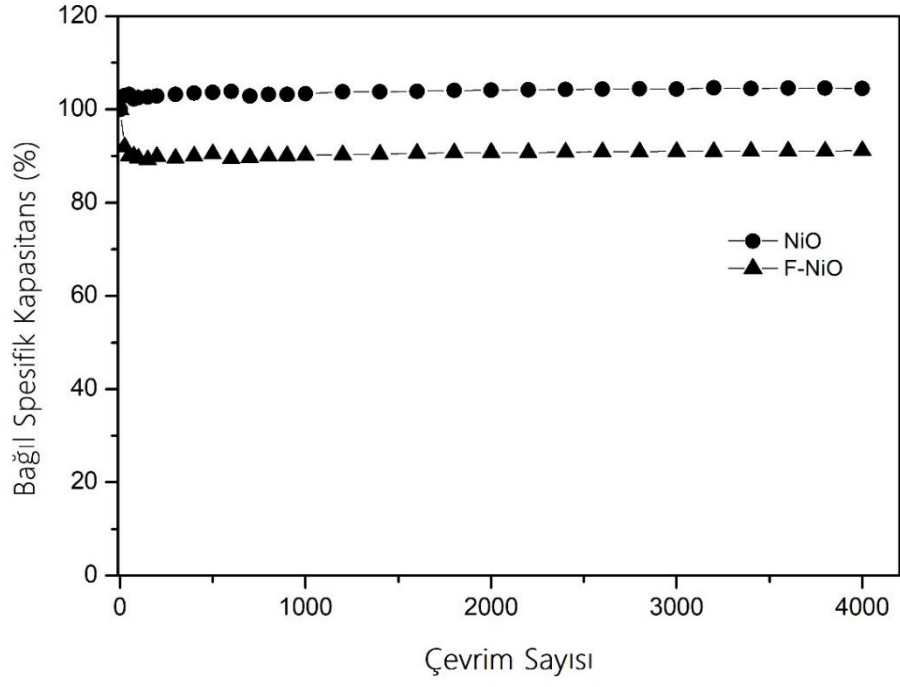


Şekil 4.29. Farklı akım yoğunluklarında ZnO'nun galvanostatik şarj / deşarj eğrileri.

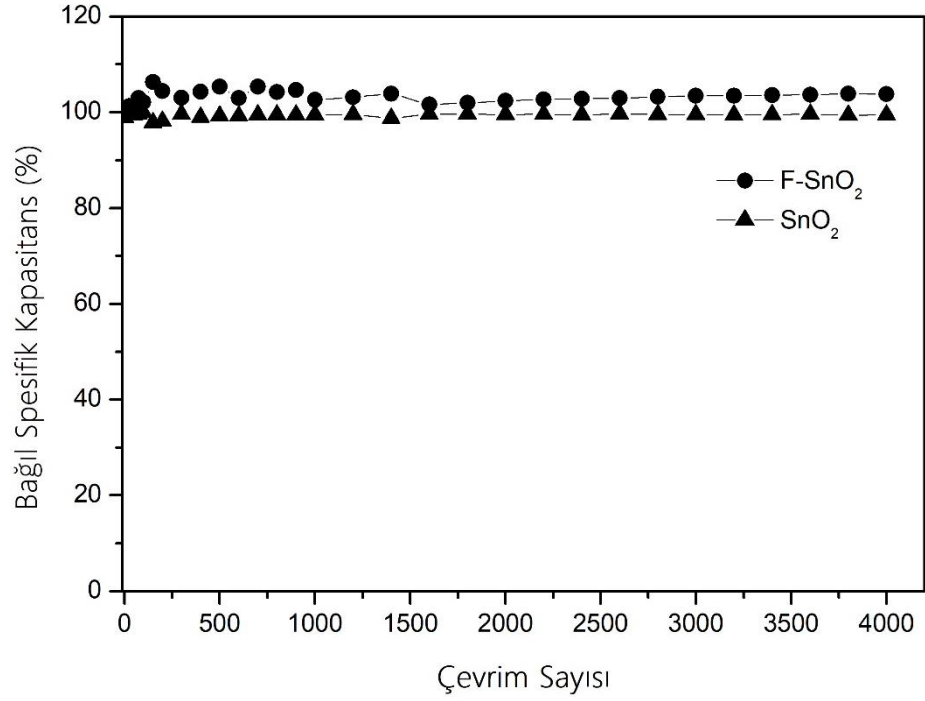


Şekil 4.30. Farklı akım yoğunluklarında F-ZnO'nun galvanostatik şarj / deşarj eğrileri.

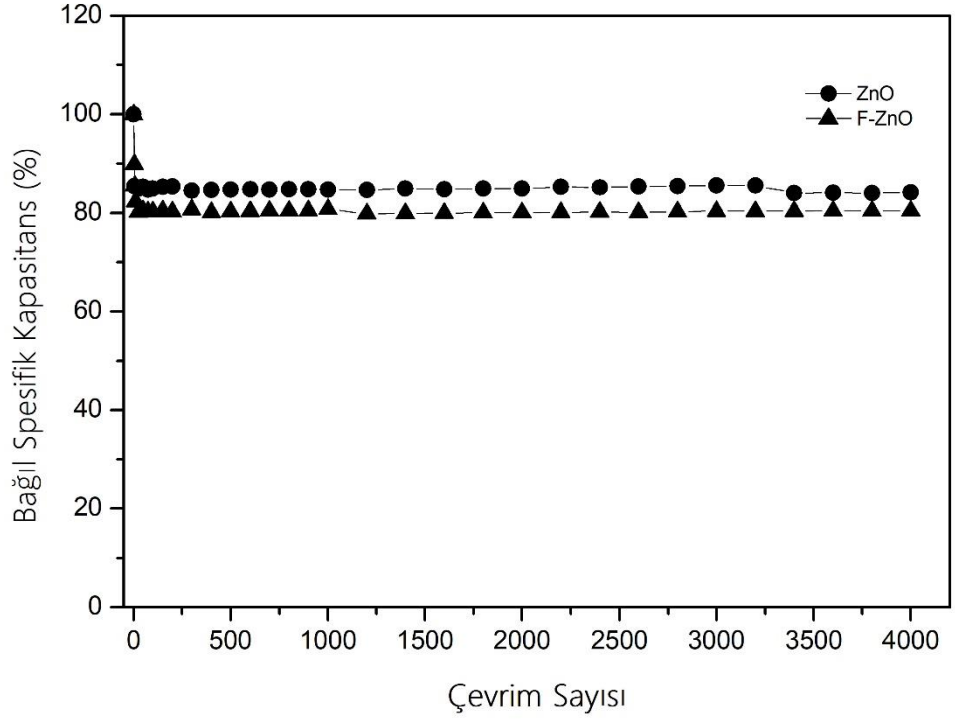
Enerji depolama cihazları için önemli bir test olduğundan elektrotlarının kararlılığını değerlendirmek için döngüsel performans çalışılmıştır ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.31. ile Şekil 4.33'de gösterilmektedir. Şekil 4.31' e bakıldığında, 0,8A/gr akım yoğunluğunda, elektrot malzemesinin aktivasyonuna bağlı olarak 4000 döngü boyunca NiO spesifik kapasitansında döngü sayısına bağlı bir değişim gözlenmemiştir. Şekil 4.30' da F-NiO, NiO'ya göre hızlı bir azalma sonrasında değişmeyen kapasitans değeri görülmektedir. Şekil 4.32'de görüldüğü gibi 0,5A/gr akım yoğunluğunda SnO<sub>2</sub> 'in spesifik kapasitansı, 4000 döngü boyunca biraz azalmıştır. F-SnO<sub>2</sub>'nin spesifik kapasitansı ise 4000 döngü boyunca hafifçe azalmıştır. Şekil 4.33'e bakıldığında, F-ZnO'nun 0,4A/gr akım yoğunluğundaki 4000 çevrimli spesifik kapasitansı, saf NiO ile karşılaştırıldığında daha yüksektir.



Şekil 4.31. NiO/ F-NiO elektrotlarının, şarj-deşarj çevrim sayısı ile bağıl spesifik kapasitans değişimi.



Şekil 4.32. SnO<sub>2</sub>/ F-SnO<sub>2</sub> elektrotlarının, şarj-deşarj çevrim sayısı ile bağıl spesifik kapasitans değişimi.



Şekil 4.33. ZnO/ F-ZnO elektrotlarının, şarj-deşarj çevrim sayısı ile bağıl spesifik kapasitansın değişimi.

## 5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında flor katkılı ve katkısız NiO, SnO<sub>2</sub> ve ZnO nanoparçacıkları, farklı nitratlı tuzların ve yakıt malzemesinin birleşiminden çözelti yanma sentezi metodu ile üretilmiştir. Malzeme içerisinde istenmeyen fazların giderilmesi için NiO ve F-NiO 600 °C'de 4 saat, SnO<sub>2</sub> ve F-SnO<sub>2</sub> 800 °C'de 4 saat, ZnO ve F-ZnO 400 °C'de 4 saat tüp fırın içerisinde kalsine edilmiştir. Çözelti yanma sentezi ile üretilen nanoparçacıkların XRD, SEM analizleri yapılmıştır. Çözelti yanma sentezinde farklı tuzlardan elde edilen bu nano yapılı malzemeler kullanılarak süperkapasitör uygulamaları için elektrotlar üretilmiştir. Bu elektrotlara ait döngüsel voltametri (CV), elektrokimyasal empedans spektroskopisi(EIS) ve galvanostatik şarj/deşarj döngüsel spektroskopi analizleri yapılmıştır. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

**i.** Çözelti yanma sentezi yöntemi ile 300°C'de üretilen nano yapılı malzemelerin XRD sonuçları incelendiğinde, NiO, SnO<sub>2</sub> ve ZnO ait piklerin sırasıyla JCPDS:98-005-3988, JCPDS:98-005-6671 ve JCPDS:98-016-1836 referans kodlarına uygun belirgin pikler olduğu gözlenmiştir.

**ii.** Flor katkılı NiO, SnO<sub>2</sub> ve ZnO nanoparçacıkların XRD sonuçlarında ise flor bileşiklerine ait yeni fazlar görülmemiştir.

**iii.** SEM görüntüleri incelendiğinde üretilen NiO ve F-NiO tozların ve 600 °C' de tavlanan NiO ve F-NiO tozlarını süngerimsi (gözenekli) yapıda olduğu gözlenmiş F-SnO<sub>2</sub>' e ait SEM görüntülerinde ise gözenekli yapı gözlenmemiştir. 400 °C' de tavlanan ve tavlansız F-ZnO nanoparçacıklarının SEM görüntüleri gözenekli yapı gösterirken katkısız ZnO nanoparçacıklarının SEM görüntüleri ise topaklanmamış halde gözlenmiştir.

**iv.** Bu çalışmada süperkapasitör elektrotları ağırlıkça % 75 nanoparçacık, % 15 aktif karbon ve % 10 PVA bağlayıcı içeren bileşenlerden oluşmaktadır. Çözelti yanma sentez yöntemi ile elde edilen nano yapılı malzemenin,aktif karbon ve PVA ile karıştırılması sonucu elde edilen elektrotların 3 M KOH'ın sıvı formu içerisindeki elektrokimyasal özellikleri CV, EIS ve galvanostatik şarj/deşarj analiz teknikleriyle incelenmiştir.

v. Farklı tarama hızlarında (5,10,20,50,100 mV/s) NiO, SnO<sub>2</sub>, ZnO ve bunların flor katkılanmış elektrotlarının CV eğrileri şekillerinin, tarama hızları 5 mV.s<sup>-1</sup> 'den 100 mV.s<sup>-1</sup> 'e arttıkça eğri alanının da arttığı görülmektedir. Bu elektrotun kapasitans değerlerinin de arttığını göstermektedir. Elektrotların CV analizleri incelendiğinde, 100 mV/s tarama hızında döngüsel voltagram ölçümü sonucu en büyük kapasitans değerinin F-ZnO elektrotunun sahip olduğu bulunmuştur.

vi. Şarj-deşarj çevrimleri NiO ve F-NiO için 0,5-5 A.g<sup>-1</sup>, SnO<sub>2</sub> ve F-SnO<sub>2</sub> için 1- 5 A.g<sup>-1</sup>, ZnO ve F-ZnO için 1- 4 A.g<sup>-1</sup> akım aralıklarında, 3M KOH'ın elektroliti kullanılarak yapılmıştır. Şarj/deşarj çevrimleri sonucunda F-ZnO' nun elektrotu diğer elektrotlara göre daha yüksek spesifik kapasitansa sahip olduğu gözlemlenmiştir.

vii. Çevrim sayısı ile bağıl spesifik kapasitans arasındaki değişim incelendiğinde, 4000 döngü sonunda katkılı ve katkısız NiO, SnO<sub>2</sub> ve ZnO elektrotlarının kapasitans değerlerinin çok fazla değişmediği gözlenmiştir.

## 6. ÖNERİLER

- i. Çözelti yanma yöntemi ile sentezlenen nanoparçacıkların yapısı, boyutu ve morfolojisi kullanılan yakıtın doğasına bağlı olarak değişmektedir. Yakıt olarak glisin, üre, sitrik asit, amonyum nitrat gibi kimyasallar kullanılmaktadır. Bu çalışmada yakıt olarak glisin kullanılmıştır. Flor katkılı NiO, SnO<sub>2</sub> ve ZnO nanoparçacıklarının fiziksel ve elektrokimyasal özelliklerinde oluşacak değişiklikleri gözlemek için glisin yerine diğer yakıt türleri üre, sitrik asit ve amonyak kullanılabilir.
- ii. Bu çalışmada florun NiO, SnO<sub>2</sub> ve ZnO katkı oranı sadece %4' tür. Daha yüksek flor katkı oranları kullanılarak nanoparçacıklar üretilip fiziksel ve elektrokimyasal özellikleri incelenebilir.
- iii. Flor katkılı ve katkısız NiO, SnO<sub>2</sub> ve ZnO parçacıklarının tavlama sıcaklıkları değiştirilerek nanoparçacıkların fiziksel ve elektrokimyasal özellikleri çalışılabilir.

## 7. KAYNAKLAR

1. Diallo, A., Ngom, B., Park, E. ve Maaza, E., Green synthesis of ZnO nanoparticles by *Aspalathus linearis*: structural & optical properties, J. Alloys Compounds, 646 (2015) 425-430.
2. Selvakumar, E., Krishna D., Bhat, A.M., Aggarwal, S.P. ve Iyer, G., Sravani, Nano ZnO activated carbon composite electrodes for supercapacitors, Physica B 405 (2010) 2286-2289.
3. Kar, A. ve Patra, A., Recent development of core-shell SnO<sub>2</sub> nanostructures and their potential applications, J. Mater. Chem. C, (2014) 2 6706-6722.
4. Chen, J.S. ve Lou, X.V., 2013. SnO<sub>2</sub>-based nanomaterials: synthesis and application in lithium-ion batteries, Small, (2013) 10 9 1877-93.
5. Lou, X., Wang, Y., Yuan, C.L., Lee, J.Y. ve Archer, L.A., Template-free synthesis of SnO<sub>2</sub> hollow nanostructures with high lithium storage capacity, Advanced Materials, 17 (2005) 2325-2329.
6. Zhang, J., Ren, H., Wang, J.Y., Qi, J., Yu, R.B., Wang, D., Liu, Y.L., Engineering of multi-shelled SnO<sub>2</sub> hollow microspheres for highly stable lithium-ion batteries, Materials Chem. A, (2016) 4 17673-17677.
7. Balbaşı M., Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University 30 4 (2015) 683-692.
8. Barsukov, I. V., New Carbon Based Materials for Electrochemical Energy Storage Systems: Batteries, Supercapacitors and Fuel Cells. Springer, (2006).
9. Vikt. L., Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 19, Moscow, 119991 Russia Received (2015)
10. Lamberti, A., Destro, M., Bianco, S., Quaglio, M. ve Chiodoni, A., Metal-oxide nanostructures for energy applications, 2013.
11. Pekmez, N., İletken polianilin filminin susuz ortamda elektrokimyasal olarak eldesi, elektrokimyasal ve spektroskopik yöntemlerle incelenmesi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara, 1992.
12. Şahin, Y., Investigation of electrochemical behaviour and electropolymerization of aniline sulfonic acids in non-aqueous media, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara, 1992.
13. Xie, J., Yang, P., Wang, Y., Qi, T., Lei, Y. ve Li, C.M., Puzzles and confusions in supercapacitor and battery: Theory and solutions, J. Power Sources, 401 (2018) 213-223.



14. Zhang, J. ve Zhao, X.S., On the configuration of supercapacitors for maximizing electrochemical performance, Chem. Sus. Chem., 5 (2012) 818-841.
15. Casado, N., Hernández, G., Sardon, H. ve Mecerreyes, D., Current trends in redox polymers for energy and medicine, Prog. Polym. Sci., 52 (2016) 107-135.
16. Mombeshora, E.T., Nyamori, V.O., A review on the use of carbon nanostructured materials in electrochemical capacitors, International Journal of Energy Research, 39(15) (2015) 1955-1980.
17. Dubal, D.P., Kim, W.B. ve Lokhande, C.D., Galvanostatically deposited Fe: MnO<sub>2</sub> electrodes for supercapacitor application, J. Phys. Chem. Solids, 73(1) (2012) 18-24.
18. Mi, H., Zhang, X., Yang, S., Ye, X. ve Luo, J., Polyaniline nanofibers as the electrode material for supercapacitors, Mater. Chem. Phys., 112(1) (2008) 127-131.
19. Heli, H., Yadegari, H. ve Jabbari, A., Graphene nanosheets-poly(o-aminophenol) nanocomposite for supercapacitor applications, Mater. Chem. and Phys., 134(1) (2012) 21-25.
20. Mirmohseni, A., Seyed Dorraji, M.S., Hosseini M.G., 2012. Influence of metal oxide nanoparticles on pseudocapacitive behavior of wet-spun polyaniline-multiwall carbon nanotube fibers, Electrochimica Acta, 70, 182-192.
21. Dubal, D.P., Holze, R., 2013. Self-assembly of stacked layers of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanosheets using a scalable chemical strategy for enhanced, flexible, electrochemical energy storage, J. Power Sources, 238: 274-282.
22. Li, L., Liu, E., Li, J., Yang, Y., Shen, H., Huang, Z. ve Li, W., A doped activated carbon prepared from polyaniline for high performance supercapacitors. Journal of Power Sources, 195(5) (2010) 1516–1521.
23. Kim, B.K., Sy, S., Yu, A. ve Zhang, J., Electrochemical supercapacitors for energy storage and conversion, Handbook of Clean Energy Systems, (2015) 1-25.
24. Raza, W., Ali, F., Raza, N., Luo, Y., Kim, K.-H., Yang, J., Kumar, S., Mehmood, A. ve Kwon, E.E., Recent advancements in supercapacitor technology, Nanoenergy, 52 (2018) 441-473.
25. Zhou, Y.K., He, B.L., Zhou, W.J., Huang, J., Li, X., Wu, B. ve Li, H.L., Electrochemical capacitance of well-coated single walled carbon nanotube with polyaniline composites, Electrochim. Acta, 49 (2004) 257-262.
26. Gupta, V. ve Miura, N., Electrochemically deposited polyaniline nanowire's network, Electrochem. Solid-State Lett., 8(12) (2005) 630-632.
27. Gupta, V. ve Miura, N., Polyaniline/single-walled carbon nanotube (PANI/SWCNT) composites for high performance supercapacitors, Electrochim. Acta, 52 (2006) 1721-1726.
28. Ravichandran, K., Enhancement in the antibacterial efficiency of ZnO, Elsevier, 69 (2014) 17–28.

29. Archana, C., Ji-Hye, K. ve Ha-Ni, I., Role of Different Oxide to Fuel Ratios in Solution Combustion Synthesis of SnO<sub>2</sub> Nanoparticles, Journal of the Korean Ceramic Society 53 (2016) 122-127.
30. Jayalakshmi, K. ve Palaniappa, M., Single Step Solution Combustion Synthesis of ZnO/carbon Composite and its Electrochemical Characterization for Supercapacitor Application, Int. J. Electrochem. Sci., 2008, 96 – 103.
31. Shajira, P.S. ve JunaidBushiri, M., Energy band structure investigation of blue and green light emitting Mg doped SnO<sub>2</sub> Nanostructures synthesized by combustion method, Elsevier, Journal of Luminescence, 145 2014 425–429.
33. Christy, A. ve Umadevi, A., Novel combustion method to prepare octahedral NiO nanoparticles and its photocatalytic activity, Elsevier, Materials Research Bulletin 48 (2013) 4248–4254.
34. Yonghong, N. ve Muheng, Z., Simple solution-combustion synthesis of Ni- NiO-C nanocomposites with highly electrocatalytic activity for methanol oxidation, Elsevier, Journal of Physics and Chemistry of Solids 112 (2018) 119–126.
35. Gonzalez-Hernandez, R., Martinez, A. ve Falcony, C., Study of the properties of undoped and fluorine doped zinc oxide nanoparticles, Elsevier, Materials Letters, 64 13 15 (2010) 1493-1495.
36. Singh, K., Kumar, M. ve Singh, D., Fluorine-doped NiO nanostructures: Structural, morphological and spectroscopic studies, AIP Conference Proceedings 1953 (2018) 030219.
37. Elangovan, E. ve Ramamurthi, K., A study on low cost-high conducting fluorine and antimony-doped tin oxide thin films, Applied Surface Science, 249 1 4 (2005) 183-196.
38. Fukano, T. ve Motohiro, T., Low-temperature growth of highly crystallized transparent conductive fluorine-doped tin oxide films by intermittent spray pyrolysis deposition, Elsevier, Solar Energy Materials & Solar Cells , 82 (2004) 567–575.
39. Toniolo, J.C., Bonadiman, R., Oliveira, L.L., Hohemberger, J.M. ve Bergmann, C.P., Synthesis of Nanocrystalline Nickel Oxide Powders via Glycine-Nitrate Combustion, South Braz., J. Chem, 13 (2005) 53-61.

## ÖZGEÇMİŞ

26.09.1994 yılında Rize’de doğdu. İlkokul ve ortaokul eğitimini Atatürk İlköğretim Okulu’nda, lise eğitimini Nuri Vatan Anadolu Lisesi ’nde tamamladıktan sonra 2012 yılında Karabük Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü’nü kazandı ve 2015 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü’ ne yatay geçiş yaptı ve 2017 yılında mezun oldu. Aynı yıl Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Mühendislik Anabilim Dalı’nda yüksek lisans eğitimine başladı. Tez sahibi Eda TUZCU orta derecede İngilizce bilmektedir. Lisans döneminde “Ahşap Malzeme Esaslı Parke Uygulamalarında Faz Değişim Malzemesi (FDM) Kullanım Performans Değerlendirme” adlı tez çalışması TUBITAK 2209-B Sanayi Odaklı Lisans Bitirme Tezi Destekleme Programı tarafından desteklenmiştir. Yüksek lisans eğitiminde “Flor Katkılı ve Katkısız ZnO, SnO<sub>2</sub> ve NiO Nanoparçacıkların Süperkapasitör Uygulamaları” adlı tez konusu KTU Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (BAP) tarafından desteklenmiştir.