Süperkapasitörler için Nanohibrit Yapılı Nikel Köpük Destekli Elektrot Malzemelerin Sentezi

Elif Can AYDIN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Aralık 2021

Synthesis of Nickel Foam Supported Electrode Materials with Nanohybrid Structure for Supercapacitors

Elif Can AYDIN

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

December 2021

Süperkapasitörler için Nanohibrit Yapılı Nikel Köpük Destekli Elektrot Malzemelerin Sentezi

Elif Can Aydın

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı'nda
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Doç. Dr. Alime ÇITAK

Aralık 2021

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Doç. Dr. Alime ÇITAK danışmanlığında hazırlamış olduğum "Süperkapasitörler için Nanohibrit Yapılı Nikel Köpük Destekli Elektrot Malzemelerin Sentezi " başlıklı Yüksek lisans tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim.

13/12/2021

Öğrenci Adı Soyadı

İmza

ÖZET

Hızla artan nüfus, sanayileşme ve küreselleşmenin etkisiyle enerji talebi günden güne artmaktadır. Dünyadaki enerji sıkıntısı ve çevre kirliliğinin artması ile birlikte yenilenebilir enerjiyi kullanmak zorunlu hale gelmektedir. Yeni tip enerji depolama cihazı olarak süperkapasitörler; kondansatörler ve pillere karşın mükemmel özellikler sergilemektedir. Elektrikli otomobiller, güç sistemleri ve kablosuz iletişim araçları gibi birçok alanda süperkapasitörlerin kullanımına başlanmıştır. Bu tez çalışmasında, hidrotermal sentez yöntemi (T=120°C) ile hazırlanan farklı koşullara sahip $ZnCo_2O_4$/Ni köpük nanokompozit malzemelerin süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Sentezlenen nanokompozit elektrot malzemeleri X-ışını difraktometresi (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), ve enerji dağılım spektroskopisi (EDS) yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Ayrıca çevrimsel voltametri (CV), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve galvanostatik şarj / deşarj (GCD) yöntemleri kullanılarak malzemelerin spesifik kapasitansları ve kapasiteleri her bir elektrot için belirlenmiştir. En yüksek spesifik kapasitansa (110 F/g) 4 saatlik hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanan $ZnCo_2O_4$ /Ni köpük elektrot malzemesi sahiptir. Elde edilen nanokompozit elektrotlarda nanoplaka, nanotel ve karahindiba benzeri yapılar görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Süperkapasitör, nanokompozit, EIS, elektrokimya, nikel köpük, geçiş metal oksitler

SUMMARY

With the effect of rapidly increasing population, industrialization and globalization, energy demand is increasing day by day. With the energy shortage in the world and the increase in environmental pollution, it becomes necessary to use renewable energy. Supercapacitors as a new type of energy storage device; exhibits excellent properties against capacitors and batteries. The use of supercapacitors has begun in many areas such as electric cars, power systems and wireless communication devices. In this thesis, the usability of $ZnCo_2O_4$/Ni foam nanocomposite materials prepared by hydrothermal synthesis method (T=120°C) with different conditions as electrode material in supercapacitors was investigated. The synthesized nanocomposite electrode materials were characterized by X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and energy distribution spectroscopy (EDS) methods. In addition, the specific capacitances and capacitances of the materials were determined for each electrode using cyclic voltammetry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and galvanostatic charge / discharge (GCD) methods. The $ZnCo_2O_4$ /Ni foam electrode material prepared by the 4-hour hydrothermal synthesis method has the highest specific capacitance (110 F/g). Nanoplate, nanowire and dandelion-like structures were observed in the obtained nanocomposite electrodes.

Keywords: Supercapacitor, nanocomposite, EIS, electrochemistry, nickel foam, transition metal oxides.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET v
SUMMARY vii
TEŞEKKÜR viii
İÇİNDEKİLER vii
ŞEKİLLER DİZİNİ ix
ÇİZELGELER DİZİNİ xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ xii
1. GİRİŞ 1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 4
3. TEORİK BİLGİLER 8
3.1. Elektrik Enerjisi Depolama Sistemleri 8
3.1.1. Mekanik enerji depolama 10
3.1.2. Kimyasal enerji depolama 11
3.1.3. Süper iletken manyetik enerji depolama (SMES) 11
3.1.4. Kriyojenik enerji depolama 12
3.1.5. Termal enerji depolama 12
3.1.6. Elektrokimyasal enerji depolama (EESS) 12
4. SÜPERKAPASİTÖRLER 18
4.1. Süperkapasitörlerin Tarihçesi ve Mevcut Durumu 19
4.2. Süperkapasitörlerin Sınıflandırılması 20
4.3. Süperkapasitörlerde Kullanılan Elektrot Malzemeleri 21
4.3.1. Karbon esaslı elektrot malzemeleri 21
4.3.2. İletken polimerler (CP) 22
4.3.3. Metal oksitler 22
4.3.4. Metal nitrürler 24
4.3.5. Kompozit malzemeler 24
4.4. Süperkapasitörlerde Kullanılan Elektrolit Çeşitleri 25
4.4.1. Sulu elektrolitler 25
4.4.2. Organik elektrolitler 27
4.4.3. İyonik sıvılar 28
4.5. Süperkapasitör Malzemelerinin Sentez Yöntemleri 28
4.5.1. Yüksek sıcaklıkta katı hal yöntemi 28
4.5.2. Hidrotermal yöntem 28
4.5.3. Şablonlama yöntemi 29

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

4.5.4. Sol-Jel yöntemi ... 30
4.5.5. Elektrodepozisyon yöntemi ... 30
4.5.6. Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi ... 31
4.5.7. Kimyasal çökeltme yöntemi ... 31
4.5.8. Solvotermal yöntem ... 31
4.5.9. Elektrospinning yöntemi ... 31
4.6. Elektrokimyasal Karakterizasyon ... 32
4.6.1. Dönüşümlü voltametri (CV) ... 32
4.6.2. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi ... 35
4.6.3. Galvanostatik şarj-deşarj testi ... 37
4.7. Yapısal Karakterizasyon Yöntemleri ... 38
4.7.1. Taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağıtıcı spektroskopi (SEM-EDS) ... 38
4.7.2. X Işınım difraktometrisi (XRD) ... 39
5. MATERYAL VE YÖNTEM ... 40
5.1. Süperkapasitör Elektrotu Hazırlanmasında Kullanılan Malzemeler ... 40
5.2. Süperkapasitör Elektrodu Sentezi ... 41
5.2.1. Hibrit nanokompozit malzeme sentezinde ön denemeler ... 42
5.2.2. Hibrit nanokompozit elektrot sentezi ... 43
5.3. Elektrokimyasal Analizler ve Yapısal Karakterizasyon ... 43
5.3.1. Sentezlenen süperkapasitör elektrodlarının elektrokimyasal analizleri ... 44
5.3.2. Yapısal Analiz ... 45
5.3.2.1. (FE-SEM) ve SEM-EDS analizleri ... 45
5.3.2.2. XRD analizi ... 46
6. BULGULAR VE TARTIŞMA ... 47
6.1. FE-SEM Analiz Sonuçları ... 47
6.2. EDS Sonuçları ... 53
6.3. XRD Analiz Sonuçları ... 54
6.4. Döngüsel Voltametri (CV) Analiz Sonuçları ... 56
6.5. EIS Sonuçları ... 60
6.6. GCD Sonuçları ... 62
7. SONUÇ VE ÖNERİLER ... 65
8. KAYNAKLAR DİZİNİ ... 66
EK AÇIKLAMALAR ... 70
Ek Açıklama-A: Match3 Programı XRD Analiz Raporları ... 70

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

3.1. Elektrik enerji depolama sisteminin benimsenmesi ile yük dengelemenin tanımı 8
3.2. Büyük ölçekli sabit uygulamalar için elektrik enerjisi depolamasının sınıflandırılması 9
3.3. Tipik bir SMES sistemi bileşenleri..... 11
3.4. Lityum iyon pilin çalışma prensibinin şematik diyagramı. Kaynak: Lityum İyon Bataryalar 15
3.5. Basınç deliği, muhafaza ve jöle rulosu gösteren demonte 18650 hücre..... 16
3.6. Prizmatik lityum iyon hücreleri..... 16
3.7. Elektrikli bir araç için kese hücreleri ve modülü..... 17
4.1. Süperkapasitör tipleri 19
4.2. Alkalin elektrolit (KOH) ve karbon-MnO_2 elektrotları arasındaki reaksiyon mekanizmasının temsili grafiği. (a) EDLC (b) psödokapasitör (c) hibrid süperkapasitör..... 27
5.1. Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan cihazlar a) Biologic vmp 3000 b) Gamry reference 3000 (Anonim,2021) 41
5.2. $ZnCo_2O_4/Co_3O_4$ karışımının görünümü..... 42
5.3. Nanokompozit elektrotların görünümü 43
5.4. Elektrokimyasal hücre yapısı 44
6.1. Farklı hidrotermal sıcaklıklarda Co_3O_4/Ni köpük malzemesinin FE-SEM görüntüsü (t= 1 saat).. 47
6.2. Farklı hidrotermal sıcaklıklarda Co_3O_4/Ni köpük malzemesinin FE-SEM görüntüsü.(t= 4 saat). 48
6.3. Farklı hidrotermal tepkime sürelerinde sentezlenen Co_3O_4/Ni köpük elektrot malzemelerinin FE-SEM görüntüleri (t=4,5,6 saat)..... 49
6.4. Farklı hidrotermal tepkime sürelerinde sentezlenen ZCO elektrot malzemelerinin FE-SEM görüntüleri (M1=0,15 g, t=4,5,6 saat) 49
6.5. Farklı hidrotermal tepkime sürelerinde sentezlenen ZCO elektrot malzemelerinin FE-SEM görüntüleri (M2 = 0,30 g)..... 50
6.6. Farklı hidrotermal tepkime sürelerinde sentezlenen ZCO elektrot malzemelerinin FE-SEM görüntüleri (M3 = 0,45 g)..... 51
6.7. Farklı madde miktarlarında sentezlenen ZCO elektrot malzemelerinin FE-SEM görüntüleri (t=4 saat, M1=0,15g, M2=0,30g, M3=0,45g) 51
6.8. Farklı madde miktarlarında sentezlenen ZCO elektrot malzemelerinin FE-SEM görüntüleri (t= 5 saat, M1= 0,15g, M2=0,30g, M3=0,45g). 52
6.9. Farklı madde miktarlarında sentezlenen ZCO elektrot malzemelerinin FE-SEM görüntüleri (t= 6 saat, M1= 0,15g, M2=0,30g, M3=0,45g *Su ile yıkama)..... 52
6.10. Ön deneme çalışmalarında farklı büyütme oranlarında sentezlenen ZCO elektrot malzemelerinin FE-SEM görüntüleri (t= 6 saat, 2,82mg yükleme *Alkol ile yıkama). 53

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

6.11. Farklı madde miktarlarında 4 saat hidrotermal tepkime süresinde sentezlenen CO ve elektrot malzemelerinin EDS analiz sonuçları a) 0g b) 0,15g c)0,30g d) 0,45 53
6.12. ZCO hibrit nanokompozit malzemenin XRD analizi (tepkime süresi = 6 saat M=0,30g) 55
6.13. Co_3O_4Ni köpük malzemesinin XRD analizi (t = 6 saat) 56
6.14. ZCO ve CO nanokompozit malzemelerinin CV sonuçları (t=4 saat) 57
6.15. ZCO ve CO nanokompozit malzemelerinin CV sonuçları (t=5 saat) 58
6.16. ZCO ve CO nanokompozit malzemelerinin CV sonuçları (t=6 saat) 58
6.17. Ön denemesi yapılan hibrit nanokompozit malzemelerinin CV sonuçları 60
6.18. CO ve ZCO nanokompozit malzemelerinin EIS sonuçları a) t=4 saat, b) t=5 saat, c) t=6 saat 62
6.19. ZCO ve CO nanokompozit malzemelerinin sabit hidrotermal tepkime süresinde farklı madde miktarlarında GCD sonuçları.(t=4 saat) 63
6.20. ZCO ve CO nanokompozit malzemelerinin sabit hidrotermal tepkime süresinde farklı madde miktarlarında GCD sonuçları.(t=5 saat) 63
6.21. ZCO ve CO nanokompozit malzemelerinin sabit hidrotermal tepkime süresinde farklı madde miktarlarında GCD sonuçları.(t=6 saat) 64
6.22. CO nanokompozit malzemesinin farklı akım yoğunluklarında GCD sonuçları 64

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge **Sayfa**

4.1. Sulu elektrolit bazlı superkapasitörler ve performansları 26

6.1. EDS analiz sonuçları 54

6.2. Numunelerin özgül kapasitans değerleri 59

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
Q	İletken elektrot üzerindeki yük
V	Voltaj
A	Amper
M	Molarite
^{o}C	Santigrat Derece
mm	Milimetre
cm	Santimetre
g	Gram
kg	Kilogram
mL	Mililitre
dk	Dakika
mmol	Milimol
nm	Nanometre
µm	Miktometre
mV	Milivolt
s	Saniye
rpm	1 dakikadaki dönüş sayısı (rounds per minute)
mA	Miliamper
W	Watt
h	Saat
F	Farad
I	Akım

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

Kısaltmalar	Açıklama
XRD	X ışın kırınım difraktometresi
CV	Döngüsel voltametri
EES	Enerji depolama sistemleri
EDLC	Elektrokimyasal çift tabaka kapasitör
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
EDS	Enerji dağıtıcı spektroskopi
CV	Döngüsel voltametri
SCE	Kalomel elektrot
LİB	Lityum iyon bataryalar
EC	Elektrokimyasal kapasitörler
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
FTIR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
GCD	Galvanostatik şarj-deşarj
ZCO	$ZnCo_2O_4$/Ni köpük
CO	Co_3O_4/Ni köpük
SMES	Süper iletken manyetik enerji depolama sistemi
CAES	Basınçlı hava depolama sistemi
PHES	Pompalı hidro depolama
TES	Termal enerji depolama
CP	İletken polimer
C	Kapasitans
SC	Süperkapasitör
TMO	Geçiş metal oksitler
QC	Yarı küpler

1. GİRİŞ

Dünyadaki enerji sıkıntısı, sera gazı kaynaklı küresel ısınmanın zararları ve çevre kirliliğinin artması gibi sebepler bilim insanlarını sürdürülebilir, çevreye zararsız bir şekilde enerji üretme ve depolama konusunda yenilenebilir, yüksek verimli yöntemleri araştırmaya yöneltti. Artan enerji taleplerinin etkisiyle yenilenemeyen fosil yakıtların yerine güneş, rüzgar, nükleer ve hidroelektrik enerji gibi diğer sürdürülebilir enerji kaynaklarının önemini arttırdı. Günümüzde, lityum-iyon piller (LIB'ler) ve süperkapasitörler (SC'ler) pratikte uygulanan iki ana enerji depolama sistemini temsil etmektedir. Ultrakapasitörler veya elektrokimyasal kapasitörler olarak adlandırılan süperkapasitörler, elektrokimyasal enerji depolamada en önemli sistemleri oluşturmaktadır. Süperkapasitörler, klasik kapasitörlere kıyasla çok daha yüksek enerji depolayabilirler. Bataryalara göre ise az enerji ile, çok daha yüksek güç yoğunluğu sağlarlar. Ayrıca uzun ömürlü, kısa sürede şarj edilmeleri, basit çalışmaları ve güvenli olmalarından ötürü tercih sebebidirler (İnal, 2016; Liu vd., 2018).

Süperkapasitörler, kondansatörler ve bataryalara kıyasla mükemmel performanslar gösterir. Elektrikli arabalar, elektronik ürünlerin acil durum güç kaynağı ve kablosuz haberleşme gibi birçok alanda başarıyla uygulanmaktadır. Uzun çevrim ömrü, yüksek güç yoğunluğu, geniş çalışma sıcaklık aralığı, yüksek akım yoğunluğu, hızlı şarj ve deşarj süreleri, güvenlik ve çevre dostu özellikleri nedeniyle ilgi odağı haline gelmektedir (Ping vd., 2017).

Teknolojinin gelişimiyle elimizde tuttuğumuz ekranlar ve esnek sensör sistemleri gibi taşınabilir elektronik cihazlar, modern toplumda oldukça yaygındır ve bu durum son zamanlarda yüksek performanslı hafif ve esnek güç kaynakları üzerinde çalışmaları arttırmaktadır. Üstün güç yoğunlukları, hızlı şarj / deşarj oranları ve uzun çevrim ömürleri sayesinde SC'ler, son teknoloji enerji depolama sistemi kategorisinde artan bilimsel ve teknolojik dikkatleri üzerine çekmektedir. Son yıllarda, kendi gücüyle çalışan sisteme dahil olan katı hal SC'ler, nanosensörlere veya minyatür cihazlara güç sağlamak için enerji depolama malzemesi olarak uygulanabilirliğini kanıtladı. Genellikle SC'ler, elektrikli çift katmanlı kapasitörler (EDLC'ler) ve psödokapasitörler şeklinde şarj depolama özelliği açısından sınıflandırılabilir.

EDLC'ler, elektrot / elektrolit arayüzünün elektrostatik etkileşimi yoluyla enerjiyi depolar. Ayrıca tüm şarj / deşarj süreci, istenen döngü performansını sağlayan fiziksel bir şarj emilimi / desorpsiyon sürecini kapsamaktadır.

Psödokapasitörler redoks aktif materyallerin hızlı tersinir faradaik durumundan dolayı 1000 F/g kadar çok daha yüksek spesifik kapasitans sağlayabilen kaynaklara dönüşmektedir. MnO_2, Co_3O_4 ,V_2O_5 ve NiO gibi çeşitli geçiş metal oksitleri, yüksek performanslı psödokapasitörler için olası elektrot malzemeleri olarak geniş çapta araştırılmaktadır (Wang vd., 2018; Xiao vd., 2013).

Çok boyutlu hiyerarşik nanoyapıların, enerji depolama sistemlerinde (lityum iyon piller ve süperkapasitörler) birçok dezavantajı önleyebileceği düşünülmektedir. Elektrokimyasal performans, nano boyutta homojen dağılımlara ve hızlı elektron taşınımına izin vermek için iç çekirdeğin yüksek iletkenliğini ve dış kolların geniş yüzey alanlarını birleştiren hiyerarşik nanoyapı tasarımı ile yükseltilebilir. Özellikle Ni köpük, ideal bir biriktirme substratı olabilecek geniş yüzey alanı, iyi elektronik iletkenliği ve yapı stabilitesi ile gözenekli bir mimariye sahip olduğu bilinmektedir (Li vd., 2017b; Yang vd., 2012).

Aktif karbon, grafen ve karbon nanotüp gibi malzemeler EDLC'ler için en çok kullanılan karbonlu malzemelerdendir. Ancak bunların en fazla 250 F/g'e ulaşan düşük enerji yoğunlukları, büyük bir dezavantajdır. Bunun aksine, Co_3O_4 gibi metal oksit içeren psödokapasitörler, bir faradik süreçte yükü depolayan daha yüksek bir enerji yoğunluğuna sahiptir. Kobalt oksitler düşük karbon ayak izlerine sahip olmaları, düşük maliyetleri ve yüksek teorik spesifik kapasitansları (3560 F/g) nedeniyle psödokapasitörler için umut verici elektrot malzemelerden olmaktadır. Her ne kadar Co_3O_4 için düşük maliyetli denilse de bazı bilim insanları bu görüşte değildir. (örneğin; Gu ve Zhang, (2018)) Co_3O_4, yüksek teorik özgül kapasitansı ve iyi iletkenlik özelliği ile çok dikkat çekmiştir. Ancak yüksek maliyeti ve çevreyi kirletme olasılığı uygulamalarını kısıtlamaktadır. Bu nedenle, nanoyapı korunurken kobalt atomlarını kısmen diğer elementlerle değiştirmek, konuyu ele almak için uygulanabilir ve umut verici bir strateji olmuştur. $ZnCo_2O_4$, yüksek teorik özgül kapasitansa sahip, mükemmel elektriksel iletkenliği, çevre dostu olması, kolay bulunabilmesi ve düşük maliyeti nedeniyle SC'ler için umut verici elektrot malzemesi olarak görülmektedir (Li vd., 2018, 2019; Yang vd., 2012).

Çevre dostu ve düşük maliyetli alternatif üçlü geçiş metal oksitlere (TMO) ikame edilmiş baz metaller (Zn, Cu, Ni, Mn ve Fe gibi) enerji depolama malzemeleri olarak kullanılabilirler. Üçlü TMO'lar, sinerjik etkiler nedeniyle mükemmel performans gösterirler. Bir metal oksit uygun bir oksidasyon durumu, büyük bir özgül kapasite ve iyi iletkenlik sergiler. Yukarıda bahsedilen üçlü oksitler arasında, $ZnCo_2O_4$ bu hususlar için umut verici çok işlevli bir malzeme olarak kabul edilmiştir. Şimdiye kadar $ZnCo_2O_4$, lityum iyon bataryalarda, elektrokatalizörlerde, Li-hava pillerinde ve süperkapasitörlerde yaygın olarak uygulanmıştır (Yi vd., 2018).

Çalışmadaki amaç, düşük maliyetli, yüksek depolama kapasitesine sahip, döngüsel performansı iyi olan, şarj-deşarj kapasiteleri tutarlı ve gelişmiş elektrik iletkenliğine sahip metal iyonlar ($ZnCo_2O_4$) ile birleştirilmiş yeni nesil enerji depolama malzemeleri tasarlamaktır. Ayrıca alternatif yüksek performanslı anot nanokompozit malzemelerin farklı parametrelerde (tepkime süresi ve mol oranı) sentezlenmesi ve elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu tezde literatür araştırmalarında daha önce çalışılan hibrit nanokompozit kombinasyonunun farklı koşullarda iyileştirilebilirliği gözlenmiştir.

Tezin hedefleri:

- ✓ Co_3O_4 geçiş metal oksitinin yüksek performanslı anot malzemesi olma önündeki engelleri kaldırmak için kobalt oksite çinko metali ekleyerek malzemenin elektriksel aktifliğini arttırarak elektrokimyasal reaksiyon kinetiğinin geliştirilmesi,
- ✓ Geniş yüzey alanı ile döngü sırasında daha fazla tepkime bölgesi ve etkili boşluk alanı sunan nikel köpük üzerine büyütülme yapılması,
- ✓ Hedeflenen elektrotların sentezlenmesinde hidrotermal sentez yöntemiyle nikel köpük üzerine nano boyutta malzeme büyütülmesi, elektrokimyasal analiz ve ölçümlerinin yapılmasıdır.

Bu hedefler doğrultusunda tez çalışmasında farklı sentez koşullarında hazırlanan nanokompozit elektrot malzemelerin yüksek çevrim stabilitesi, şarj-deşarj kapasitelerinde artış ve diğer anot nanokompozit malzemelere göre daha yüksek enerji veriminin malzemenin farklı hidrotermal sentez sürelerinde madde miktarları da değiştirilerek sağlanması öngörülmektedir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Süperkapasitörlerin performans özelliklerini arttırma hedefiyle literatürde birçok yöntem denenmiş ve geliştirilmiştir. $ZnCo_2O_4$, yüksek kapasitesi, düşük maliyeti ve döngü kararlılığı nedeniyle iyi bir süperkapasitör elektrodu olarak kabul edilmektedir. Nikel köpük ise gözenekli yapısıyla elektrot ile elektrolit arasındaki teması arttırarak elektron taşınımına fayda sağlar. Literatürde süperkapasitörlerin performans özelliklerini geliştirmek için çok sayıda yöntem çalışılmıştır. Konuyla ilgili seçilmiş bazı çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Chen vd.,(2020) yaptıkları deneylerle gözenekli tabakalı tabakalardan inşa edilen yeni $ZnCo_2O_4$ yarı küpleri ($ZnCo_2O_4$ QC'ler) iki aşamalı işlemle başarıyla hazırladılar. 1A/g akım yoğunluğunda 804 F/g gibi dikkat çekici bir kapasitans ve 3000 döngüden sonra %79,2 kapasitans tutma ile olağanüstü uzun vadeli döngü kararlılığı elde edildi. Ayrıca, hazırlanan $ZnCo_2O_4$ QC'ler 860,1 W/ kg güç yoğunluğunda 34,4 W·sa/kg yüksek enerji yoğunluğu ve 5 A/g'da 3000 çevrimden sonra %112,4 kapasitans tutma gibi olağanüstü bir çevrim performansı sergilendi. Yukarıdaki elektrokimyasal performanslar ışığında, $ZnCo_2O_4$ elektrotlarını yeni nesil gelişmiş süperkapasitörler için üstün özellikli elektrot malzemesi olarak umut verici bir aday haline getirmektedir.

Karışık geçiş metali oksitler arasında, $ZnCo_2O_4$ oldukça cazip bir adaydır. $ZnCo_2O_4$'nun maliyetinin ve toksisitesinin düşük olması ve yüksek teorik kapasite değerleri (975 mAh/g) gibi çeşitli avantajları vardır. Bununla birlikte, $ZnCo_2O_4$, lityum interkalasyon / deinterkalasyon işlemindeki büyük hacim değişimleri nedeniyle hala hızlı kapasite solmasına sahiptir. Şimdiye kadar, nanoteller, nanoplakalar ve içi boş veya gözenekli mimariler gibi birçok $ZnCo_2O_4$ mikro / nano yapısı geliştirilmiştir. Gözenekli yapısının sağladığı döngü sırasında daha fazla tepkime bölgesi ve etkili boşluklar oluşturmanın avantajlarından faydalanarak elektrokimyasal performansı arttırıcı umut verici sonuçlar gösterdiği ortaya çıkmıştır (Yuan vd., 2017).

Huang vd. (2019) yeni ortanca benzeri $ZnCo_2O_4/Ni_3V_2O_8$ hiyerarşik nanoyapılarını bu iki yapının oranının ayarlanmasıyla oluşturmuştur. Mükemmel mimari, farklı bileşenler arasındaki sinerjistik etkiyi en üst düzeye çıkarır ve elektrokimyasal reaksiyon işleminde elektrolit iyonlarının difüzyonunu ve transferini teşvik ederek bol miktarda elektrokimyasal reaktif bölge sağlar. Sonuç olarak, $ZnCo_2O_4$ / $Ni_3V_2O_8$ elektrotları, 1 A/g 'de 1734 F/g oranında gelişmiş bir kapasitans ve döngüsel kararlılık sağlar (başlangıç kapasitansının %96'sı 8000 döngüden sonra korunur). Ayrıca 812 W/kg güç yoğunluğunda 90 Wh/ kg^{-} enerji yoğunluğuna ulaşarak optimize edilmiş ortanca benzeri $ZnCo_2O_4$ / $Ni_3V_2O_8$ hiyerarşik nanoyapılar süperkapasitör için umut verici elektrot malzemesi olduğunu kanıtlar.

Co_3O_4, yüksek kapasite avantajı ve iyi çevrim kabiliyeti nedeniyle anot adayları arasından sıyrılarak umut verici malzemelerden biri olarak yerini almaktadır. Bununla birlikte, kobalt oksitler kolay uygulanabilirliğine rağmen maliyet fazlalığı ve toksisite dezavantajları nedeniyle engellenmektedir. Dolayısıyla, karışık geçiş metali oksitlerini (MTMO'lar) oluşturmak için Co_3O_4'teki kobaltın uygun fiyatlı ve çevre dostu metallerle (Zn, Mn, Ni, Cu, vb.) kısmen değiştirilmesi uygun görülmektedir (Yuan vd., 2017).

Elektrokimyasal sonuçlara dayanarak, nikel (Ni) köpükler üzerindeki üç boyutlu (3D) gözenekli $ZnCo_2O_4$ filmlerinin mükemmel çevrim performansı ve iyi çevrim kapasitesi sergilediği gösterilmiştir. İlk olarak, 3D gözenekli $ZnCo_2O_4$ yapısı sadece daha fazla reaksiyon bölgesi sunmaz, aynı zamanda döngü sırasında hacim değişimine etkili boşlukta sunabilir. İkinci olarak, Ni köpük gözenekli yapıda olması sayesinde $ZnCo_2O_4$ filmi ile elektrolit arasındaki temas alanlarını arttırır ve elektron taşınmasını kolaylaştırabilir (Yuan vd., 2017).

Son yıllarda, çabaların çoğu geçiş metali oksitler (örneğin MoO_3, Co_3O_4, Fe_2O_3) ve üçlü spinel geçiş metal oksitler (AB_2O_4) (ör. $NiCo_2O_4$, $CoMn_2O_4$, $ZnCo_2O_4$) gibi grafitin yerine yüksek performanslı yeni elektrot malzemeleri aramaya odaklanmıştır. Anot malzemeleri olarak, nanoboyutuna sahip malzemeler, yüksek geri dönüşümlü kapasiteleri (500-1000 mA h g^{-1}, geleneksel grafit için 372 mAh g^{-1} ile karşılaştırıldığında), doğada bolluk ve düşük maliyetleri ile öne çıkmaktadır (Xin vd., 2018).

Karışık geçiş metali oksit malzemelerini oluşturan malzemelerin sinerjik etkileri arasında daha yüksek geri dönüşümlü kapasite, elektriksel ve iyonik iletkenlik ve mekanik mukavemet bulunmaktadır (Chai vd., 2017; Huang vd., 2019; Park vd., 2019).

Nano ölçekli morfolojiler (nanopartiküller, nanoteller, nanotabakalar vb.) yüzey alanını büyük ölçüde artırabilir ve lityum iyonlarının difüzyon mesafesini azaltabilir. Bunların arasında, iki boyutlu (2D) nanotabakalar, sadece yüksek spesifik yüzey alanı sağlamakla kalmaz, aynı zamanda bol miktarda redoks alanları oluşturur. Özellikle doğrudan iletken substratlar üzerinde yetiştirilen 2D nanotabakalarının yerinde tasarlanması, elektronların iletimini teşvik edebilir ve nanotabakalarının toplanmasını önleyebilir (Qi vd., 2019).

Gözenekli elektrot mimarisinin avantajlarını şu şekilde açıklayabiliriz: Gözenekli MCo_20_4 elektrotları yüksek bir yüzey alanı tutabilir, elektrolitin yeterince nüfuz etmesine izin verir ve hacim değişimini hafifletir; Bağlayıcı içermeyen elektrot, yüksek mekanik kararlılığa sahiptir, elektronik iletimi teşvik edebilir ve nanotabakaların toplanmasını önleyebilir; Üçlü metal oksitler daha zengin redoks reaksiyonları ve daha yüksek elektriksel iletkenlik sağlayabilir, böylece elektrokimyasal performansı büyük ölçüde güçlendirir (Chai vd., 2017; Huang vd., 2019; Qi vd., 2019).

Yüksek kapasiteli uygun elektrot malzemeleri arayışı içinde, geçiş metali oksit bazlı anot malzemeleri çok fazla ilgi odağı olmuştur. Ancak pratik uygulamalar için hacim genişlemesinden kaynaklanan kapasiteye olumsuz etkilerinden dolayı sınırlı potansiyele sahiptirler. Bu nedenle, birçok bilim insanı tarafından hacim genişlemesini etkin bir şekilde tamponlayabilen geçiş metali oksit malzemelerinin tasarımı çalışılmıştır (Park vd., 2019). Farklı metal katyonlara sahip olan karışık geçiş metal oksitler, anot materyali olarak uygulandığında geliştirilmiş pil performansı göstermiştir (Chai vd., 2017; Park vd., 2019; Qi vd., 2019).

Sun vd. (2019) kar tanesi benzeri $ZnCo_2O_4$ / ZnO mikro yapılarını hidrotermal yöntem kullanarak hazırladılar. Mezogözenekli yapıya sahip $ZnCo_2O_4$ / ZnO kompozitlerinin elektrokimyasal performansları iyileştirmek için elektrolit ve aktif malzeme arasındaki teması artırabileceği görüldü.

$ZnCo_2O_4$/ZnO ile geliştirilmiş elektrot, 1 A/g'de 372 C/g'lik spesifik bir kapasite ve 5 A/g akım yoğunluğunda 5000 döngüden sonra başlangıç değerinin % 68,7'lik kapasitesini koruyarak iyi bir çevrim performansı sergilemiştir. Kulombic verimliliği tüm döngü işlemi boyunca % 99,3'te tutulmuştur. Bu tür $ZnCo_2O_4$ / ZnO elektrotu enerji depolama için umut verici elektrotlardan biri olarak düşünülebilir (Sun vd., 2019).

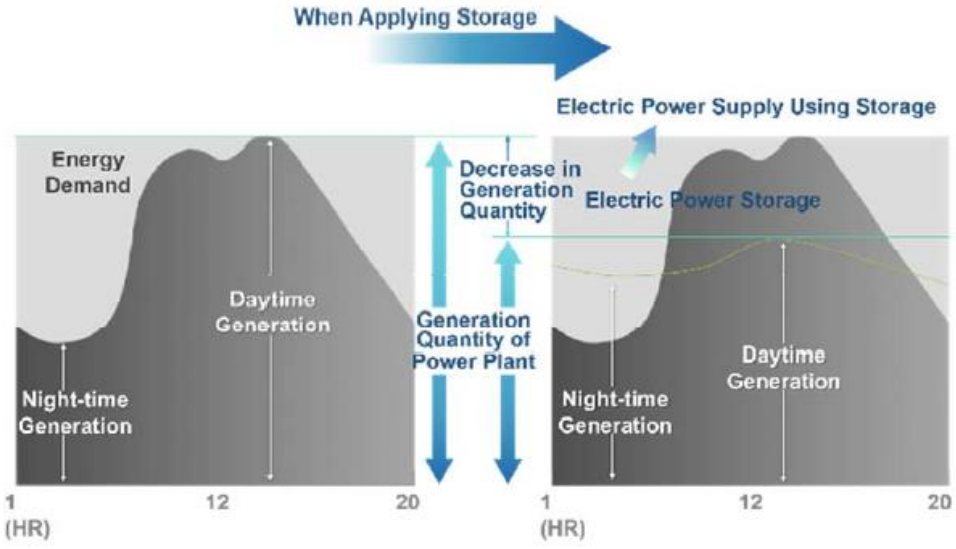
Li vd. (2018) hiyerarşik mezogözenekli Co_3O_4 @ $ZnCo_2O_4$ hibrit nanotellerini hidrotermal ve tavlama işlemini içeren iki aşamalı bir yaklaşımla doğrudan Ni köpük üzerinde büyüttü. Ni köpük üzerinde büyütülen benzersiz yapı, substrat ile elektrot aktif malzemesi arasında yüksek temas sağladı; bu, elektronların ve iyonların difüzyon yolunu kısalttı ve düşük bir temas direnci elde edildi.

Hiyerarşik mezogözenekli Co_3O_4 @ $ZnCo_2O_4$ hibrit nanotel elektroduna mükemmel bir güç ve kapasitif performans kazandırdı. Co_3O_4 @ $ZnCo_2O_4$ nanotel hibrit elektrodu, 2 mA /cm^2 akım yoğunluğunda 1.240,5 C/ g yüksek kapasite ve % 90,9 iyi döngü kararlılığı sergiledi (Li vd., 2018).

3. TEORİK BİLGİLER

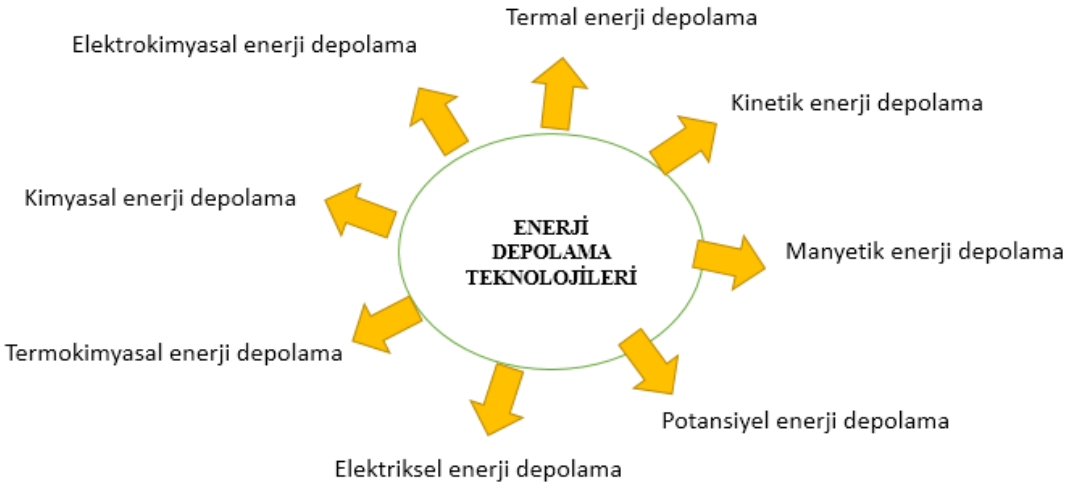
3.1. Elektrik Enerjisi Depolama Sistemleri

Mevcut petrol tüketimi ve nükleer bazlı enerji sistemleri küresel bir sorun haline gelmiştir. Bu zorluklar, temiz enerji kaynakları ile istikrarlı bir akıllı şebeke kullanmaya teşvik etmiştir. Yenilenebilir enerji kaynaklarından yeşil bir enerji kullanmak ve elektrik enerjisi için elektrik enerjisi depolamak (EES) gelecekteki akıllı şehirler için en uygun çözüm olarak kabul edilmektedir. Yenilenebilir enerji kaynaklarından (güneş, rüzgar ve dalga vb.) enerji üretilebilir, ancak hava koşullarına bağımlı olması, kaynak çıkışında bir dalgalanma gibi sebeplerden dolayı oluşan öngörülemezlik nedeniyle güvenilir değildir. Üretim sistemi (güneş paneli, rüzgar türbini ve su türbini) ile birlikte büyük ölçekli sabit EES kullanımının, güç sisteminin güvenilirliğini enerji ve genel kullanımını geliştirdiği düşünülmektedir. Şekil 3.1'de (Xu vd., 2019) gösterildiği gibi çok az üretim olduğunda belirli bir talep ve şebeke sistemine arz için çok fazla enerji ürettiğinde elektrik enerjisi tasarrufu sağlayan yük dengeleme hizmetleri için yüksek oranda kullanılabilir. Akıllı şehirlerde EES'in daha fazla etkisi için esneklik, hızlı enerji enjeksiyonu ve özütleme yoluyla şebeke kararlılığı sağlamalı aynı zamanda su ile güç kalitesini artırmalıdır. Yukarıdaki gereklilikleri karşılamak için, elektrik enerjisinin nasıl depolandığına bağlı olarak açıklanan pek çok ESS sistemi kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır.



Şekil 3.1. Elektrik enerji depolama sisteminin benimsenmesi ile yük dengelemenin tanımı

Bunlar arasında, ticari pompalı hidro depolama (PHES) ve basınçlı hava enerjisi depolama (CAES) gibi potansiyel enerji depolama geleneksel olarak düşünülmüştür, PHES'de elektrik üretmek için nispeten yüksek bir yükseklikte (su potansiyeli) depolanmış bir su kullanır. Elektrik talebinin az olduğu zamanlarda, suyu üst rezervuara geri pompalamak için ekstra elektrik enerjisi kullanılır. Bu sistemin dönüşüm verimliliği yaklaşık %65-80'dir ve kapasitesi depolanan suyun yüksekliğine ve hacmine bağlıdır. Şekil 3.2'de (Xu vd., 2019)) elektrik enerjisi depolamasının sınıflandırılması gösterilmektedir.



Şekil 3.2. Büyük ölçekli sabit uygulamalar için elektrik enerjisi depolamasının sınıflandırılması

Kinetik enerji depolama sisteminin içinde yer alan volan teknolojileri, son otuz yılda, toplu enerji depolama uygulamalarında son derece kullanışlı hale gelmiştir. Bu sistemde enerji dönmekte olan bir kütlenin açısal momentumunda kullanır. Volanın motorla döndürülmesiyle enerji depolanmaktadır. Gerektiğinde motor, volanın dönme enerjisinden faydalanarak elektrik enerjisi üretir. Sistem verimliliği ve güç derecesi motor-jeneratör tarafından belirlenmekle beraber rotorun boyutuna ve hızına bağlıdır. Volanın ana avantajı, uzun çevrim kararlılığıdır. Bundan dolayı %90-95'lik yüksek bir verime sahiptir. Bu sistem esas olarak 100s kW / 10s gibi yüksek güçte kısa sürede depolanan EES uygulamalarında kısa süreli bir kesinti sırasında veya bir güç kaynağını diğerine kaydırırken bir destek gücü sağlamak için uygulanır. CAES'in ana engeli, uygun bir coğrafya seçmek ve fosil yakıt ile bir yanma süreci içeren gaz türbini sistemine ihtiyaç duymak ve bu da kirletici bir emisyona neden olmaktır.

Volan teknolojisinin yüksek sürtünme kaybından kaynaklanan yüksek öz deşarj, düşük enerji yoğunlukları, yüksek başlangıç maliyeti gibi dezavantajları bulunmaktadır. Yukarıdaki dezavantajların varlığından dolayı bu uygulamalar sınırlıdır. Bu bilgiler ışığında Elektrokimyasal depolama uygulamalarından biri olan piller, CAES ve hidroelektrik pompolama ile kıyaslandığında daha verimli olduğu görülmektedir. Piller yerleşim alanına bağlı olmaksızın istenildiği yere kurulabilir. Boyutu kWh ile MWh arasında değişen uygulamalarda tasarlanabilir. Güç ve enerji yönetimi uygulamalarına entegre edilebilir.

Enerjinin depolanması için kullanılabilecek çeşitli yöntemler arasında pil olarak adlandırılan elektrokimyasal yöntemler dikkat çekmektedir. Çok büyük ölçekli elektrik şebekesine yardımcı olmaktan, birçok amaç için kullanılan küçük taşınabilir cihazlara kadar çok geniş bir yelpazede kullanılabilirler. Pille çalışan bilgisayarlar, telefonlar, müzik çalarlar, vb. kullanımları yaygındır ve son çalışmalarla hibrit otomobillerde tamamen elektrikli tiplerden oluşması ve bunda pillerden yararlanılması vardır. Elektrokimyasal enerji depolaması, kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüştürülmesini veya tam tersini içerir. Bunun nasıl çalıştığını anlamak için, öncelikle elektrokimyasal hücrelerde elektrokimyasal transdüksiyona neden olan itici güçlerin yanı sıra meydana gelebilecek başlıca reaksiyon mekanizmalarını dikkate almak gerekir (Xu vd., 2019).

Enerji depolama sistemlerini mekanik, kimyasal, süper iletken manyetik, kriyojenik, termal depolama sistemleri, elektrokimyasal olarak altı ana başlık altında toplayabiliriz aşağıda ayrıntılı olarak açıklaması görülmektedir.

3.1.1. Mekanik enerji depolama

Mekanik enerji depolama sistemleri, elektromekanik sistemlerdendir. Elektrik enerjisini kolaylıkla depolayıp enerji formlarına dönüştürür.

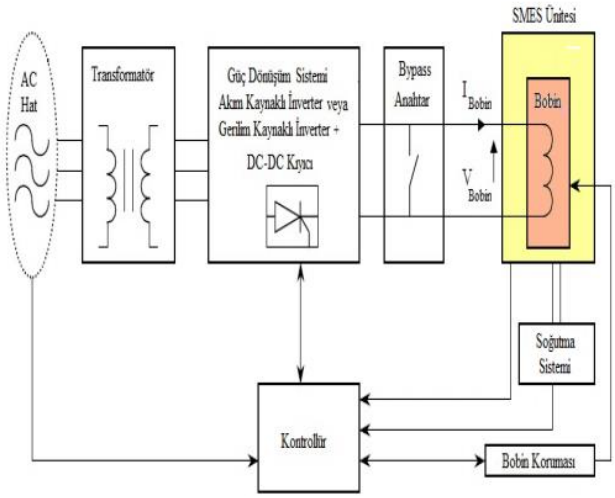
Mekanik bazlı enerji depolama sistemlerinin örnekleri arasında volanlar, hazneli pompalı hidro enerji depoları, yerçekimi enerjisi depolama sistemleri, basınçlı hava enerji depoları, sıvı pistonlu enerji depolama sistemleri bulunur (Güven, 2019).

3.1.2. Kimyasal enerji depolama

Kimyasal enerji depolaması sistemleri; elektrik enerjisinin, enerji üretimi için gerektiğinde depolanıp kullanılabilecek kimyasal bileşiklerin üretilmesinde kullanıldığı tüm teknolojileri kapsar. Enerji depolama uygulaması için hidrojen, bütanol ve etanol gibi birkaç kimyasal bileşik vardır. Butanol ve etanol gibi kimyasallar esasen biokütlenin fermantasyonu yoluyla üretilir bundan dolayı elektriksel enerji depolama tekniğinin içerisinde yer almamaktadır. (Güven, 2019).

3.1.3. Süper iletken manyetik enerji depolama (SMES)

Süperiletken manyetik EDT; en önemli enerji depolama tekniklerinden biridir. Bu teknolojilerde enerji, halka şeklinde sarılmış süperiletken tellerden oluşan bir bobinden oluşur. Üretilen fazla elektrik bu bobine verilir ve heran kullanıma hazır bir şekilde manyetik alan olarak depolanır. Sistemin verimi, %90 veya daha fazladır ve cevap süresi çok kısadır (milli saniye). Şekil 3.3.'de tipik bir SMES sisteminin bileşenleri gösterilmiştir (Kocaman, 2013).



Şekil 3.3. Tipik bir SMES sistemi bileşenleri (Kocaman, 2013)

Depolanan enerji, bobin endüktansına ve akıma bağlı olup, deşarj edilerek sisteme her an geri verilebilir. Çıkışta bir DC-AC dönüştürücü ile tekrar AC güç elde edilir. SMES' in uygulama alanlarının geniş olması (yük akışı, frekans kontrolü, sistem kararlılığı, enerji yönetimi vs gibi) ekolojik dengeye olumlu etkisi ve yüksek verimliliği göz önüne alındığında gelecekte enterkonnekte sistem içerisinde uygulama alanı bulabilecek önemli bir enerji üretim birimi olduğu söylenebilir (Kocaman, 2013).

3.1.4. Kriyojenik enerji depolama

Kriyojenik enerji depolamanın diğer bir adı da sıvılaştırılmış gaz depolama sistemleridir. Sürecin ilk aşaması, basınçlı gaz enerji sistemlerinin sıkıştırma aşamasına benzer. Sıkıştırılmış gaz daha sonra sıvılaştırılır ve atmosferik basınca yakın bir basınçta bir tankta depolanır. Enerji üretimi (deşarj) sırasında, sıvı gaz pompalanıp, atık ısı kullanılarak buharlaştırılmadan ve elektrik üretiminden önce doğrudan soğutma ve iklimlendirme sağlamak için kullanılabilir (Aneke ve Wang, 2016). Bu işlemin bir temel avantajı, sıvı gazın, gaz halindeki havanın işgal ettiği hacminin 1 / 700'ünü kaplamasıdır ve bu, büyük miktarda gazın küçük bir alanda depolanmasıyla sonuçlanmaktadır. Bununla birlikte, göreceli olarak yaklaşık %50 gibi düşük bir verime sahiptir (Güven, 2019).

3.1.5. Termal enerji depolama

Isının katı veya sıvı hallerde doğrudan depolanması düşük sıcaklık koşullarında bile mümkündür. İlkel ısı depolama aletleri olarak geçmişten günümüze sıcak kayalar, şömine tuğlaları ve endüstriyel fırınlarda ucuz elektrik kaynağı olarak hizmet vermiştir. Sudaki yüksek özgül erime ısıdan dolayı termal enerji depolama (TES) verimli olmaktadır.

Buz üretim teknolojisi ile büyük bir binanın tüm gün veya tüm hafta boyunca kullanabileceği buz kapasitesi sağlanabilmektedir. Her 24 saatte 1 ton buzu eriten ısıya ton bazında kapasite denilmektedir. TES nükleer enerji santrallerinde, geleneksel kömür kullanılan sistemlerde, düşük sıcaklıkta enerji kullanılan işletmelerde kullanılabilmektedir (Ter-Gazarian, 2011).

3.1.6. Elektrokimyasal enerji depolama (EESS)

Güç sistemleri için en eski enerji depolama teknolojisi elektrokimyasal enerji depolama sistemleridir. En büyük karakteristik özellikleri, depolanmış kimyasal enerjisi elektrik enerjisine çevirme yetenekleridir. Bu kimyasal süreç boyunca ne az iki reaksiyon partneri kullanılır.

Bu reaksiyonun sonucu ortaya belirli voltajda ve sürede elektrik akımı çıkar (Güney ve Tepe, 2017). Elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinin piller ve süperkapasitör olmak üzere iki ana kolu vardır (Güven, 2019).

A) Piller (Bataryalar)

Birincil hücreler veya piller:

Bu piller elektrikle kolayca veya etkili bir şekilde şarj edilemez ve dolayısıyla bir kez deşarj edilir ve atılır.

Birincil pil, taşınabilir elektronik ve elektrikli cihazlar, aydınlatma, fotoğraf ekipmanları, oyuncaklar, bellek yedekleme ve diğer birçok uygulama için kullanışlı, genellikle ucuz, hafif bir paket güç kaynağıdır.

Birincil pillerin raf ömrünün uzun olması, yüksek enerji yoğunluğu kullanım kolaylığı gibi birçok avantajları bulunur.

ikincil veya şarj edilebilir hücreler veya piller:

Bu piller, deşarjdan sonra, deşarj akımının ters yönünde akım geçirerek, orijinal durumlarına kadar elektriksel olarak şarj edilebilir. Bunlar elektrik enerjisi için depolama cihazlarıdır ve "depolama pilleri" olarak da bilinir.

İkincil pillerin uygulamaları iki ana kategoriye ayrılır:

1. İkincil pilin enerji depolama cihazı olarak kullanıldığı, genellikle birincil enerji kaynağına elektriksel olarak bağlı olan ve bu enerji tarafından şarj edilen ve enerjisini talep üzerine yüke ileten uygulamalardır. Örnek olarak otomotiv ve uçak sistemleri, acil durum arıza ve bekleme (UPS) güç kaynakları, hibrid elektrikli araçlar ve elektrikli şebeke yükü seviyelendirme için sabit enerji depolama (SES) sistemleri verilebilir.

2. İkincil pilin birincil pil olarak kullanıldığı veya boşaltıldığı, ancak kullanımdan sonra atılmak yerine yeniden şarj edildiği uygulamalar.

İkincil piller, yüksek güç yoğunluğu, yüksek deşarj oranı, düz deşarj eğrileri ve iyi düşük sıcaklık performansı ile karakterize edilir (şarj olma özelliklerine ek olarak).

Enerji yoğunlukları genellikle birincil bataryalardan daha düşüktür. Şarj tutma süreleri de çoğu birincil pilden daha zayıftır, ancak beklemede kaybolan ikincil pilin kapasitesi yeniden şarj edilerek geri yüklenebilir.

"Mekanik olarak şarj edilebilir tipler" olarak bilinen bazı piller, boşaltılmış veya boşalmış elektrodun, genellikle metal anodun yenisiyle değiştirilmesiyle "şarj edilir". Metal / hava pillerinin bazıları bu tip pili temsil eder.

Yedek piller:

Bu birincil tiplerde, bir anahtar bileşen aktivasyondan önce pilin geri kalanından ayrılır. Bu durumda, kimyasal bozulma veya kendi kendine deşarj esasen ortadan kaldırılır ve pil uzun süreli saklama kapasitesine sahiptir. Genellikle elektrolit, izole edilmiştir. Termal pil gibi diğer sistemlerde, pil ısıtılana kadar pasiftir ve katı bir elektroliti eritir, daha sonra iletken hale gelir.

Pil bileşenleri:

Bir lityum-iyon hücre (Şekil 3.4'de bir örnek gösterilmiştir) aşağıdaki bileşenlerden oluşur:

• Pozitif elektrot (katot kesin olarak redüksiyonun meydana geldiği elektrotla konuşmasına rağmen, genellikle katot olarak adlandırılır);

• Negatif elektrot (genellikle anot olarak adlandırılır);

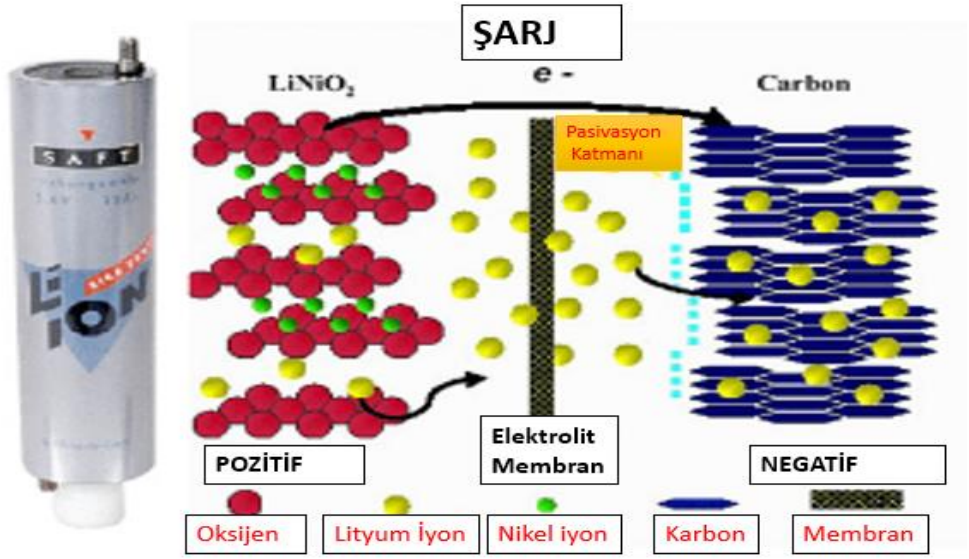
• Elektrolit;

• Ayırıcı;

• Muhafaza.

Her iki elektrot, bir substrat ve akım toplayıcı görevi gören bir metal folyo üzerine kaplanmış elektrot malzemesinden oluşur. Elektrot malzemesi, lityum depolayan aktif malzeme, hem lityum iyonlarının hem de elektronların ve bağlayıcıların iletkenliğini arttırmak için maddeler ve metal folyoya yapısal bütünlük ve iyi yapışma sağlamak için diğer malzemeler içerir.

Elektrot malzemelerindeki ilave maddeler, aktif madde parçacıkları ve akım toplayıcı arasında elektronik iletkenlik ve elektrolit ile aktif malzeme arasında iyonik iletkenlik sağlar (Xu vd., 2019).



Şekil 3.4. Lityum iyon pilin çalışma prensibinin şematik diyagramı. (Özdal, 2019)

Sıvı elektrolit kullanan hücrelerde, elektrolit genellikle çözünmüş bir lityum tuzu içeren sulu olmayan organik çözücülerden oluşur. Elektrolitler için ortak malzemeler, etilen karbonat (EC), dietilen karbonat (DEC) ve dimetilen karbonattır (DMC). Lityum tuzu genellikle lityum heksaflüorofosfattır ($LiPF_6$). Genellikle güçlü asidik veya alkali çözeltiler olan sulu elektrolitlerin aksine, lityum-iyon elektrolitler aşındırıcı değildir, ancak kullanılan çözücüler oldukça yanıcıdır ve nispeten yüksek bir buhar basıncına sahiptir, bu da hücreler havalandırıldığında yangın ve patlama risklerine yol açar. Çoğu lityum pil, muhafazanın içinin elektrolitle doldurulduğu ıslak tip bir pil değildir; elektrolitin çoğu aktif madde ve ayırıcı içine emilir. Bazı lityum hücreler bir polimer elektrolit ile yapılır. İletken bir polimerin kullanılması, sıvı elektrolitin sıvı pillerden daha düşük iyonik iletkenlik pahasına yanıcılığını önler.

Ayırıcı, lityum iyonlarının geçebileceği bir bariyer sağlarken, iki elektrodu ayırmak için kullanılan gözenekli bir polimer filmdir. Kullanılan en yaygın malzemeler polietilen ve polipropilendir. Son derece ince ayırıcı film, lityum iyonlarının elektrotlar arasında hareket etmesi için etkili bir yol sağlarken kısa devreleri önlemek için anot ve katodu etkili bir şekilde ayırmalıdır.Tüm hücre bir kaba kapatılmalıdır. Kap, elektrolit kaybını ve kontaminasyonu önlemek için kapatılmalıdır. Hücrenin nispeten hassas içeriğini korumak ve kötüye kullanıma karşı biraz direnç göstermek için yeterince dayanıklı olmalıdır. En yaygın hücre muhafazası türleri şunlardır:

- Silindirik: Bu yazı yazıldığı sırada en yaygın standart lityum-iyon piller için form faktörleri küçük formatlı (5 Ah'den az) silindirik hücrelerdi. En yaygın iki standart boyuta 18650 (18 mm çap ve 65 mm uzunluk; Şekil 3.5) ve 26650 (26 mm çap ve 65 mm uzunluk) denir. Genellikle kutu şeklindeki mahfazanın çoğunluğu, bir ucunda pozitif terminal ve havalandırmalı hücrenin negatif terminalidir. Silindirik hücreler tek bir "jöle rulo" elektrot ve ayırıcı kullanır.



Şekil 3.5. Basınç deliği, muhafaza ve jöle rulosu gösteren demonte 18650 hücre (Weicker,2014)

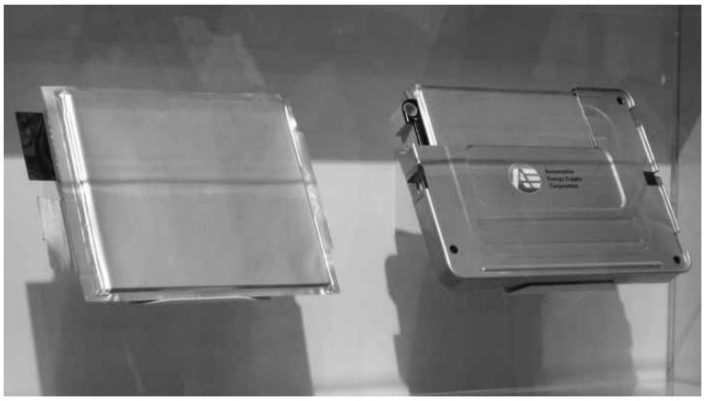
- Prizmatik: Prizmatik hücreler (Şekil 3.6), dikdörtgen şeklinde sağlam bir metalik muhafaza sunar. Muhafaza genellikle montajdan sonra ancak elektrolit dolumundan önce bir lazer kaynak işlemi ile kapatılır.



Şekil 3.6. Prizmatik lityum iyon hücreleri (Weicker, 2014)

- Prizmatik hücreler, silindirik hücrelerden daha sıkı bir şekilde paketlenebilir (maksimum paketleme faktörü, silindirik hücreler için yaklaşık % 90'dır).
- Ayrıca, daha çeşitli boyutlar ve şekiller mevcuttur. Havalandırma ve terminal konumları üreticiler arasında değişiklik gösterebilir.

- Kese: Kese hücreleri (Şekil 3.7) çevre çevresinde birbirine kaynaşmış iki plastik film parçasından yapılmış bir kese içine alınır. Metalik tırnaklar hücreye bağlanmak için poşetten çıkar. Kese hücreleri, lityum iyonlarının hareket ettiği yön olan bir boyutta genellikle çok düzdür. Elektrot ve ayırıcı, kese veya prizmatik hücreler içinde katlanabilir, istiflenebilir veya sarılabilir. Torba hücreleri genellikle torbanın mühürlendiği bir kenarda havalandırılır (Weicker, 2014)



Şekil 3.7. Elektrikli bir araç için kese hücreleri ve modülü (Weicker, 2014)

B) Süperkapasitörler

Süperkapasitörler (SC'ler) olarak adlandırılan elektrokimyasal kapasitörler, pillerden daha yüksek güç yoğunluğu ve geleneksel dielektrik kapasitörlerden daha yüksek enerji yoğunluğu sağlayabilen elektrokimyasal enerji depolama cihazlarıdır. Süperkapasitörler, özellikle hızlı şarj ve deşarj ve çok uzun çevrim ömrü açısından büyük avantajlara sahiptir. Bununla birlikte, pillere kıyasla düşük enerji yoğunluğundan muzdarip olabilirler

Bununla birlikte, süperkapasitörler, farklı elektrot türleri kullanıldığında çok daha karmaşık cihazlar olabilir, çünkü kompozit elektrotlar hem kapasitif hem de Faradaik yük depolamasını gösterebilir (Borenstein vd., 2017). Daha ayrıntılı bilgi Bölüm 4'de verilecektir.

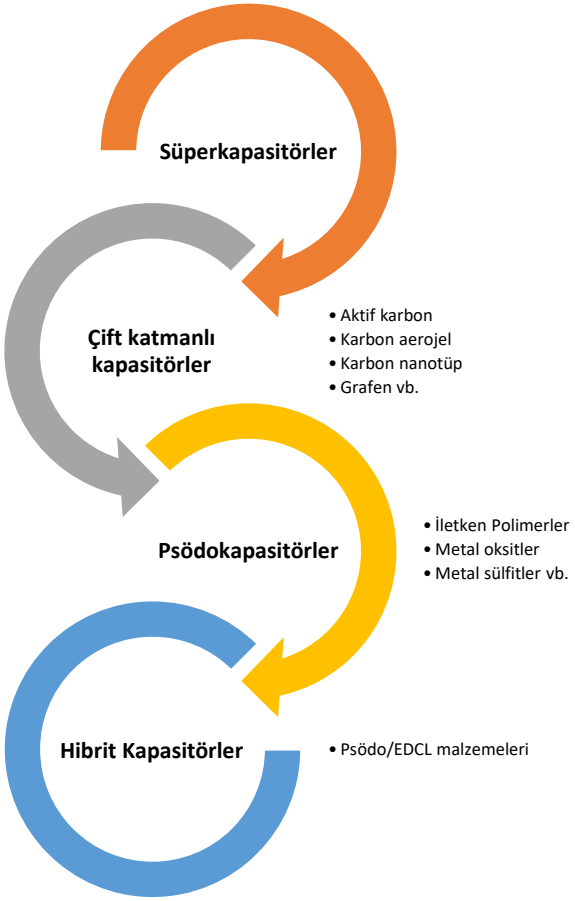
4. SÜPERKAPASİTÖRLER

Bir süperkapasitör, elektrot malzemesi ile elektrolit arasındaki arayüzde iyonların tersine çevrilebilir adsorpsiyonu ve desorpsiyonu ile yükü depolamak ve iletmek için kullanılabilen bir elektrokimyasal enerji depolama cihazıdır.

Süperkapasitörlerin ultrakapasitörler ve elektrokimyasal kapasitörler gibi farklı adlandırılmaları da bulunmaktadır. Şarj edilebilir pillerden ayıran noktalardan biri çok sayıda şarj ve deşarj döngüsüne dayanabilmeleridir. Süperkapasitörlerin uzun çevrim ömrü,yüksek güç yoğunluğu, hızlı güç aktarımı, hızlı şarj edilebilmesi, çevre dostu ve yüksek özgül kapasitansa sahip olması gibi çok avantajı vardır. Süperkapasitörler piller, kapasitörler veya yakıt pilleri gibi sistemlerin arasında köprü görevi görebilir. Süperkapasitörlerin çalışma voltajı aralığı 2,5 ile 2,7 V arasındadır.

Elektrokimyasal süperkapasitörler, şarj depolama özelliğine göre elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler (EDLC'ler), psödokapasitörler ve hibrit kapasitörler olarak sınıflandırılır. EDLC'ler iki elektrot ve bir elektrolitli sistemlerdir. Psödokapasitörlerde enerji, elektrolit ve elektrot arasındaki yük aktarımı yoluyla uzak bir şekilde depolanır. Yük aktarımı redoks reaksiyonları ve elektrosorpsiyon yoluyla gerçekleşebilir. Böylelikle, faradaik işlemi, EDLC'lerin faradaik olmayan süreciyle karşılaştırıldığında yüksek SC ve enerji yoğunluğu sağlayabilir.

Hibrit kapasitörler, EDLC'ler (Faradaik olmayan) ve psödokapasitörlerin (Faradaik) bir kombinasyonudur. Süperkapasitör tipleri ve ilgili malzemeler Şekil 4.1'de gösterilmektedir (Vinet ve Zhedanov, 2011).



Şekil 4.8. Süperkapasitör tipleri (Samantara ve Ratha, 2018)

4.1. Süperkapasitörlerin Tarihçesi ve Mevcut Durumu

Çift katmanın katı / elektrolit arayüzündeki kapasitif performansı, ilk olarak Hermann von Helmholtz tarafından tespit edilmiştir. (1879'dan beri bilinen bir fenomendir) Ancak, çift katmanlı kapasitansın pratik kullanımı ilk olarak Becker tarafından General Electric Corporation'da rezerve edilen karbon bazlı elektrolitik kapasitörlerin patentinden sonra gerçekleştirilmiştir. Becker'den sonra, Sohio Corporation 1969 yılında ve Japon çok uluslu Bilgi Teknolojisi sağlayıcısı 1978'de tetra alkil amonyum tuzu bazlı ve bilgisayardaki bellekte kullanılması için çift katmanlı kapasitör teknolojisini ürettiler ve bu teknolojiyi süperkapasitör olarak dünyaya tanıtmışlardır. Piyasaya sürülen süperkapasitörler başlangıçta düşük özgül kapasiteye sahiplerdir. Bu yüzden süperkapasitörleri daha yüksek verimlilikle tasarlamak için denemeler yapılmıştır. 1990 yılına kadar, düşük maliyetli süperkapasitör üretimi için malzeme tasarımında ve teknoloji geliştirmede böyle bir iyileştirme yapılmadığı gözlemlenmiştir.

Daha sonra Conway çalışmayı daha ileri götürerek yüksek spesifik kapasitansa ve düşük seri dirençli RuO_2'yi sunarak sözde kapasite kavramını geliştirmiştir. Süperkapasitörlerin geliştirilmesi 90'lı yılların sonlarında çıkan hibrit araçlarlarla ivme kazanmaktadır. Bu sözde kapasitif malzemeler (özellikle geçiş metali bazlı oksitler, polimerler vb.) EDLC'lere kıyasla 10–100 kat arası daha yüksek enerji depolama performansı gösterir. Bu gelişmiş depolama özellikleri, yüksek tersine çevrilebilir redoks yük depolamadan kaynaklanmaktadır. Bu tip kapasitörler faradaik olmayan ve faradaik yük depolama işlemlerini içerir. Mevcut aşamada, piyasada bulunan kapasitörler, yüksek oranda redoks aktif RuO_2 dışında hem daha yüksek yüzey alanlı karbon malzemelerini (aktif karbon) oluşturur (Hu ve diğerleri 2006). Yüksek güçlü süperkapasitörler nedeniyle, bir yakıt hücresine veya bir bataryaya entegre edilmiş süperkapasitörler içeren hibrit enerji depolama sistemi kavramı ortaya çıktı (Samantara ve Ratha, 2018).

Süperkapasitör Bileşenleri:

Süperkapasitörlerin bileşenleri pillere benzemektedir. Bir süperkapasitör cihazının bileşenleri;

(i) Elektrot malzemesi,

(ii) Elektrolit malzemesi,

(iii) Akım toplayıcı,

(iv) Bağlayıcı ve

(v) Ayırıcılar

Elektrot ve elektrolit malzemeleri aktif bileşen olarak kabul edilir ve diğerleri süperkapasitörün pasif bileşenleridir..

Elektrot malzemeleri ve elektrolitler süperkapasitörün depolama performansına katkısı açısından önemlidir (Samantara ve Ratha, 2018).

4.2. Süperkapasitörlerin Sınıflandırılması

Günümüzde yapılan Ar-Ge çalışmalarının ışığında, süperkapasitörler yük depolama mekanizmalarına göre 3 ana gruba ayrılmaktadır (Hamparyan, 2015).

- Elektrokimyasal çift tabakalı süperkapasitörler
- Pseudo (Yalancı) süperkapasitörler
- Hibrit süperkapasitörler (Aktaş, 2020)

4.3. Süperkapasitörlerde Kullanılan Elektrot Malzemeleri

Daha önce belirtildiği gibi, bir süperkapasitörün daha büyük kapasitans değeri, elektrolit ile daha iyi temas sağlayan ve böylece artan kapasitans sağlayan elektrotların geniş yüzey alanından kaynaklanmaktadır. Bu amaçla, en yüksek spesifik yüzey alanına sahip elektrokimyasal olarak inert malzemeler, maksimum sayıda elektrolit iyonu ile bir çift katman oluşturmak için kullanılır. Kullanılan yaygın malzemeler, çok yüksek yüzey reaktivitesi ile karakterize edilen metal oksitler, karbon ve grafittir. Buradaki zorluk, elektrolit ile kimyasal ve elektriksel olarak uyumlu olan ucuz elektrotların yapımıdır (Pattathil vd., 2014).

4.3.1. Karbon esaslı elektrot malzemeleri

Karbon, süperkapasitör elektrotları için en yaygın ve ekonomik malzemedir. Farklı karbon malzeme bazlı elektrotlar da yoğun bir şekilde araştırılmıştır.

Karbon malzemeler, örneğin, aktif karbon, karbon bez, karbon aerojeller, karbon nanofiberler, grafit, nanokarbonlar ve CNT'ler genellikle 1000-2000 m^2 / g aralığında daha geniş yüzey alanına sahiptir. Bazal düzlemin ve grafit karbonun kenar düzleminin kapasitesi sırasıyla yaklaşık 10–40 μF / cm^2 ve 50–70 μF / $cm^{2'}$dir.

Yüksek yüzey alanı ve gözeneklilikler, karbonizasyon, fiziksel veya kimyasal aktivasyon, faz ayrımı, jelleşme, emülsifikasyon, aerojel-kserojel oluşumu, replikasyon veya kontrol edilebilir boyutlara ve açık gözeneklerin hacim fraksiyonlarına sahip yanan karbon kompozitleri ile elde edilebilir, bunlar ham polimer partiküllerinin eklenmesini içerir. şablon olarak poli (metil metakrilat) küreler, silika sol ve silika jel gibi. Genel olarak, karbon bazlı malzemeler toz halindedir ve bu malzemeleri dönüştürmek için bazı imalat teknikleri gereklidir (Pattathil vd., 2014).

4.3.2. İletken polimerler (CP)

İletken polimerler (CP) süperkapasitör uygulamalarında alternatif bir yaklaşım sunmaktadır. Elektriksel olarak iletkenler ve elektrolit ile çok hızlı redoks tepkimesi gerçekleştirebilirler bu da süperkapasitörlerde sahte kapasitansa yol açabilir. CP'ler eşli bir omurgaya sahiptirler. Tek (C-C) ve çift (C = C) karbon bağlarından oluşmaktadırlar Tüm eşli CP'ler arasında, polianilin ve Polietilendioksitiyofen, yüksek iletkenlikleri, hafif olması ve kolay sentez özellikleri nedeniyle süperkapasitör uygulamalarında yaygın kullanılan CP tiplerindendir (Gao, 2017).

Polianilin (PANI), polipirol (PPy), politiyofen (PTh) ve poli 3,4-etilendioksitiyofen (PEDOT) gibi iletken polimerler (CP'ler), geniş spesifik kapasitansları ve birçok aktif sitelerin karakterizasyonu nedeniyle ümit verici sözde kapasitif malzemeler olarak kabul edilir. Bununla birlikte, saf CP'lerin bloklar halinde biriktirilmesi daha kolaydır ve polimerler ile elektrolit arasındaki temas alanları azalır, bu da elektrokimyasal özellikleri azaltır. Bu nedenle, yalnız bir elektron çifti ve grafen / metal sülfitler gibi iki boyutlu düzlemsel yapıya sahip bu kompozit, CP'lerin birikmesini etkili bir şekilde önleyebilir ve CP'lerin döngü stabilitesini artırabilir(Xu vd., 2020)

4.3.3. Metal oksitler

Genel olarak, metal oksitlerle sentezlenen yapılar geleneksel karbon malzemelerden çok daha yüksek enerji yoğunlukları sunmakta ve polimer malzemelere göre daha iyi elektrokimyasal kararlılığa sahip olmaktadırlar.

Metal oksitler, karbon malzemelerle sentezlenen enerji depolama sistemleriyle benzer şekilde enerji depolar ve buna istinaden uygun potansiyel aralıklardaki elektrot malzemeleri ve iyonlar arasında faradaik tepkimelere girer. Süperkapasitörlerde en çok incelenen metal oksitler, çevresel faydaları, ultra yüksek teorik kapasitansları ve mükemmel kimyasal stabiliteleri nedeniyle RuO_2, MnO_2, NiO, Co_3O_4, V_2O_5, TiO_2, Fe_3O_4, SnO_2 ve $NiCo_2O_4$'ü içerir.

Bununla birlikte, süperkapasitörlerin sınırlı enerji yoğunluğu, enerji depolama uygulamalarında daha geniş kullanımlarını engelleyen önemli bir zorluk olmaya devam etmektedir. Bu engeli aşmak için olası bir süreç, çeşitli nanoyapı morfolojisine sahip yüksek kapasitanslara ve geniş potansiyel aralıklara sahip malzemeler üretmektir. Nanobilim ve nanoteknolojinin ilerlemesi ile birlikte yeni elektrot yapıları geliştirmek ivme kazanmıştır. Genel olarak, iyi tasarlanmış elektrot malzemeleri, daha aktif alanlar için geniş özgül yüzey alanı, yüksek verimli yük aktarımı için düşük dahili elektrik direnci, yüksek için uygun gözenek boyutu dağılımı gibi çeşitli gereksinimleri karşılamalıdır. -hız iyon difüzyonu ve kompozit elektrotta meydana gelecek faradaik reaksiyonlar için iki veya daha fazla oksidasyon durumunda bulunan bir metal. Bu faktörler, elektrot malzemelerinin kullanımının iyileştirilmesine katkıda bulunacak ve hem iyonların hem de elektronların taşıma yolunu kısaltarak daha yüksek spesifik kapasitans, daha iyi döngü performansı ve daha geniş potansiyel aralıkları ile sonuçlanacaktır.

Metal oksitlerinde zayıf iletkenlik gibi dezavantajlı durumları olabilmektedir. Bu dezavantajı yok etmek süperkapasitörler için daha etkili elektrotlar sağlamak üzere metal oksitlerin karbon gibi malzemelerle birleştirilmesiyle yeni elektrot malzemeleri geliştirmenin önünü açmak için ilham verici araştırmalar yapılmalıdır.

Karbon fiber, mezogözenekli karbonlar, CNT'ler, grafen vb. gibi nanoyapılı oluşumlara metal oksit iyonlarının dahil edilmesi bu açıdan gereklidir. Kompozit yapılı bu oluşumlar ile sadece aktif alan kullanımı artmakla kalmaz, malzemenin elektriksel iletkenliğ ve mekanik mukavemetini geliştirmiş olur.

Son yıllarda, esnek ve deforme olabilen enerji depolama cihazları, kişisel multimedya için toplanan ekranlar, elektronik kağıt ve giyilebilir sistemler gibi giyilebilir ve taşınabilir elektronik ürünlerdeki potansiyel uygulamaları nedeniyle ortaya çıkmıştır. Sonuç olarak, ultra hafif, ultra ince, şeffaf, gerilebilir, küçük boyutlu ve hatta sıkıştırmaya toleranslı özellikler gibi bazı özellikleri entegre ederek akıllı esnek süperkapasitörler tasarlamak umut verici bir alan olmaya devam edecek ve gelecekte daha fazla ilgi çekecektir.

Ek olarak, esnek olan süperkapasitörlerde güvenlik ve yeşil kimya uygulaması da sentezlenecek süperkapasitörler açısından dikkate alınmalıdır (Zhou vd., 2018).

Süperkapasitör uygulaması için gerekli olan metal oksit bazı özellikler şunları içerir:

(i) Elektronik olarak iletken olmalıdır.

(ii) Faz değiştirmeden iki veya daha fazla miktarda oksidasyon durumunda bulunmalıdır.

(iii) Protonlar, sırasıyla indirgeme ve oksidasyon durumları için oksit kafesine ve kafesin dışına serbestçe eklenmelidir(Sayyed vd., 2019).

4.3.4. Metal nitrürler

Metal oksitlerin aksine, asimetrik süperkapasitör cihazları için yüksek performanslı sözde kapasitif malzemeler olarak ortaya çıkan metal nitrürlerin durumunda gelişmiş iletkenlik bildirilmiştir. Metal nitrürler, metal oksitlere göre yüksek elektriksel iletkenliğinin olmasından dolayı gelişmiş güç yoğunluğuna sahiptirler.

Metal nitrürlerin uygulanması süperkapasitör cihazlarında nispeten sınırlı olmasına rağmen, sağlam kimyasal özellikleri ve mükemmel litolaşma / delthiation özellikleri hem asimetrik hem de hibrit süperkapasitör teknolojileri için etkili bir şekilde uygulanabilir. Sözde kapasitif metal oksitler ile karşılaştırıldığında, üstün güç yoğunluğu oluşturabilirler. Geçiş metal nitrürlerden olan titanyum nitrür, yüksek elektriksel iletkenliği ve mekanik kararlılığı sayesinde en çok incelenen anottur. Metal nitrürler iletken polimerlerle birleştirilerek döngü kararlılığı arttırılabilir ve performans hızlandırılabilir (Samantara ve Ratha, 2018).

4.3.5. Kompozit malzemeler

Kompozit elektrotlar, karbon bazlı malzemeyi metal oksit veya iletken polimer malzemelerle bütünleştirir ve bu da tek bir elektrotta hem fiziksel hem de kimyasal yük depolama mekanizmasını birlikte sunar. Karbon-Karbon kompozitler, Karbon-Metal oksitler kompozit ler, Karbon İletken polimer kompozitler olmak üzere çeşitleri vardır (Iro vd., 2016).

Standart süperkapasitörler, simetrik bir şekilde düzenlenmiş iki özdeş aktive karbon elektrotu kullanır ve yükler, her elektrot / elektrolit arayüzünde bulunan elektrokimyasal çift tabakada temelde kapasitif bir şekilde depolanır. Bununla birlikte, süperkapasitörler, farklı elektrot türleri kullanıldığında çok daha karmaşık cihazlar olabilir, çünkü kompozit elektrotlar hem kapasitif hem de Faradaik yük depolamasını gösterebilir (Borenstein vd., 2017).

4.4. Süperkapasitörlerde Kullanılan Elektrolit Çeşitleri

Süperkapasitör geliştirmedeki öncelikli durum, elektrot malzemesinin kapasitansını artırarak enerji yoğunluğunu artırmaktır. Enerji yoğunluğunu arttırmak için potansiyel pencerenin genişletilmesi gerekmektedir (enerji yoğunluğu ve potansiyel pencere arasında fonksiyonel bir ilişki vardır). Hücre voltajındaki artış, enerji yoğunluğunun iyileştirilmesi için elektrotların kapasitansının artırılmasına göre çok daha etkilidir. Sonuç olarak, çeşitli elektrolitler geliştirilmiş ve değişken potansiyel pencereli süperkapasitörlerde kullanılmıştır; sulu elektrolit bazlı süperkapasitörler (1.0-1.3 V), organik elektrolit bazlı süperkapasitörler (2.5-2.7 V), iyonik sıvı süperkapasitörler (3.5-4.0 V) vb. İdeal bir elektrolitin seçimi ile birlikte süperkapasitörün enerji yoğunluğu ve döngü ömrünü artırır, iç direncini düşürür ve kendi kendine deşarjını azaltır (Samantara ve Ratha, 2018).

4.4.1. Sulu elektrolitler

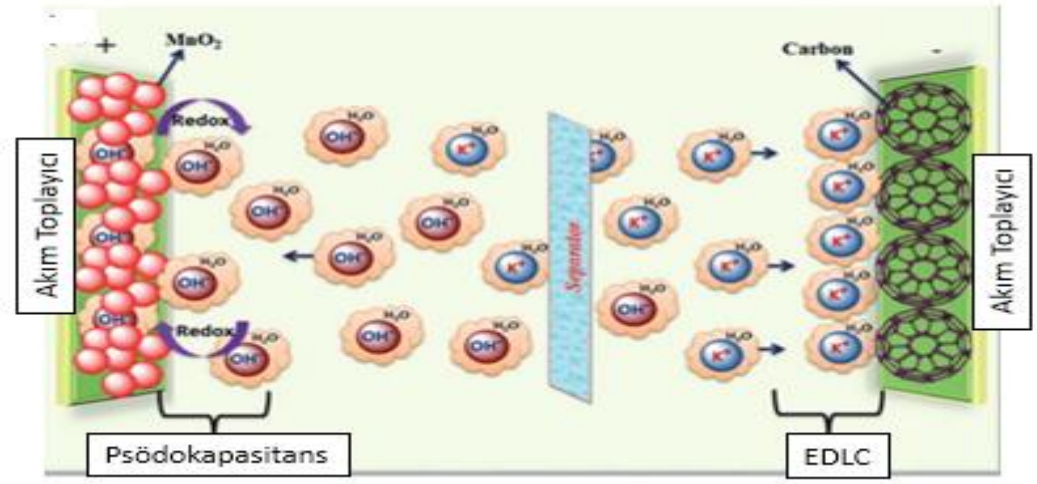
Sulu elektrolitler, organik ve iyonik elektrolitlerle kıyaslandığında eşdeğer seri direnci düşürmede faydalı olan yüksek iletkenliğe sahiptir. Sulu alkali metal iyon pilleri için çalışma potansiyeli O_2 ile H_2 evrimi potansiyeli arasında bulunan malzemeler uygundur. Ek olarak, elektrot malzemeleri, pH dikkate alınarak seçilmelidir. Sulu bazlı elektrokimyasal süperkapasitörler ve performansları Çizelge 4.1'de listelenmiştir.

Çizelge 4.3. Sulu elektrolit bazlı superkapasitörler ve performansları (Pal vd., 2019)

Elektrot Malzemeleri	Elektrolit	Hücre Voltajı (V)	Güç Yoğunluğu (W kg^{-1})	Enerji Yoğunluğu (J/m^3)
Radyal olarak büyütülmüş grafen levhalara sahip CNF'ler	1M Na_2SO_4	1,8	450	29,1
Sulu RuO_2	1M Na_2SO_4	1,6	500	18,77
MnO_2 @ karbon nanofiber kompozit	0,5M Na_2SO_4	0,85	-	-
İyi -sıralanmış mezogözenekli karbon/ Fe2O3 nanopartükül	1M Na_2SO_3	1	-	39,4
Mezogözenekli MnO_2	0,65 M K_2SO_4	1	~70	~24,1
Mezogözenekli MnO_2	1 M Li_2SO_4	1	~70	~28,8
Mezogözenekli MnO_2	1M Na_2SO_4	1	~70	~28,4
$MnCl_2$ destekli PANI/SWCNT nanokompozit	1 M KCl	1,6	~550	194,13
AC	0,5M Na_2SO_4	1,6	-	~10
Yosun karbonları	0,5M Na_2SO_4	1,6	-	10,8
AC	4M $NaNO_3$ EG	2	~500	14-16

Elektrokimyasal performans su bazlı asimetrik süperkapasitörler, 2,6V sulu asimetrik süperkapasitör, katot olarak $Na_{0.5}MnO_2$ nanowall dizileri ve anot olarak karbon kaplı Fe_3O_4 nanorod dizileri kullanılarak gösterilmiştir. Sulu elektrolitler alkalin, asidik ve nötr solüsyonlar olarak üç kategoriye ayrılmaktadır. Sulu elektrolitler arasında en sık kullanılanlar; KOH, NaOH, LiOH, Na_2SO_4, H_2SO_4 elektrolitleridir.

Alkalin elektrolit (KOH), hibrit süperkapasitörler için en sık kullanılan elektrolittir. Şekil 4.2'de alkalin elektrot ile karbon-MnO_2 elektrotları arasındaki tepkime mekanizması görülmektedir (Pal vd., 2019).



Şekil 4.2. Alkalin elektrolit (KOH) ve karbon-MnO_2 elektrotları arasındaki tepkime mekanizmasının örnek grafiği. (Pal vd., 2019)

4.4.2. Organik elektrolitler

Organik elektrolitler, sulu elektrolitlere göre avantajları bulunmaktadır. Bunlar, yaklaşık 3,5V'luk geniş voltaj aralığında çalışabilmesi ve daha yüksek enerji yoğunluğu sağlaması olarak sıralanmaktadır.

Organik elektrolitler arasında en yaygın olarak kullanılan çözücü propilen karbonattır. Çünkü propilen karbonat bazlı elektrolitler iyi iletkenliğe sahip, geniş voltaj aralığı sağlayan ve çevre dostu olan malzemedir.

Organik elektrolitler kullanılırken dikkat edilmesi gereken başka hususlar da vardır. Sulu elektrolit ile kıyaslandığında, karmaşık prosedürler, organik çözücünün yanıcılığından kaynaklanacak problemler ve toksisitesi nedeniyle güvenlik sorunları gibi noktalara dikkat edilmelidir. Ayrıca, düşük iletken malzeme olması daha düşük güç ve kapasitansa neden olabilir (Zhou vd., 2018).

4.4.3. İyonik sıvılar

Oda sıcaklığında erimiş tuzlar olarak bilinen iyonik sıvılar, yüksek termal ve kimyasal stabiliteleri, 2V ila 6V arasında geniş elektrokimyasal stabilite penceresi, düşük yanıcılık, toksik olmama, geniş çeşitlilik gibi arzu edilen özelliklerinden dolayı elektrolitler için çekici adaylardır. İyonik sıvılar tamamen iyonlardan oluşur, çözücü içermezler ve oda sıcaklığında sıvılardır, bu da onları çekici "yeşil elektrolitler" yapar. Bununla birlikte, genellikle yüksek viskoziteli sıvılardır ve ortam sıcaklıklarında düşük iyonik iletkenliğe sahiptirler ve elektrokimyasal performanslarını ciddi şekilde etkilerler. Sonuç olarak, pratik uygulamalarda kullanılması için daha yüksek iletkenliğe sahip iyonik bir sıvının tasarlanması gerekmektedir ve bu oldukça zordur. İyonik sıvılar şimdiye kadar pratik uygulamalar için gereksinimleri karşılamamış olsa da, gelecekteki geliştirmeleri yüksek performans, güvenlik ve "yeşil" enerji depolama sistemleri elde etmede büyük önem taşıyacaktır (Zhou vd., 2018).

4.5. Süperkapasitör Malzemelerinin Sentez Yöntemleri

Süperkapasitör malzemelerinin sentez yöntemleri 7 alt başlık altında verilmektedir.

4.5.1. Yüksek sıcaklıkta katı hal yöntemi

Bu, metal oksitlerin hazırlanması için uygun ve basit bir yöntemdir. Genel olarak, katı öncüler iyice karıştırılır ve daha sonra yüksek bir sıcaklıkta reaksiyona sokulur. Örneğin, Co_3O_4, yüksek sıcaklıkta katı hal yöntemi ile hazırlanabilir (Zhou vd., 2018).

4.5.2. Hidrotermal yöntem

Bu sistemde, numune önce deiyonize su veya organik çözücü içinde çözülmesi sağlanır. Daha sonra hava geçirmez otoklavda ısıtılır. Ortaya çıkan yüksek sıcaklık ve basınç ile birlikte kristalli bir ürün üretilmektedir. Bazı metal oksitler (MnO_2 ve NiO gibi) hidrotermal yöntemle hazırlanabilir (Zhou vd., 2018).

Hidrotermal yöntem, çeşitli nanoyapıların sentezlenmesi için aşağıdan yukarıya bir yaklaşımdır. Bu yöntemin en büyük avantajı, çevreye duyarlılığı, kolay üretimi ve düşük enerji tüketiminin yanı sıra kontrollü morfoloji, tekrarlanabilirlik ile yüksek verimli ürünler üretme kabiliyetidir. Bu yöntem, ortam sıcaklığında ve basıncında tutulan Teflon astarlı paslanmaz çelik otoklav içinde kapatılmış ısıtılmış sulu çözeltideki çözünürlük değişimine dayanmaktadır. Hidrotermal yöntemle sentezlenen çeşitli metal oksitler ve hidroksitler vardır.

Hidrotermal yöntemde sentezlenecek malzemenin morfolojisini ve boyutunu etkileyen çeşitli kontrol parametreleri bulunmaktadir bunlar, konsantrasyon, tepkime süresi, tepkime sıcaklığı, yüzey aktif malzemedir. Bu parametrelerin hematit (α-Fe_2O_3) nanoyapılarının oluşum ve büyüme mekanizmalarına etkisi α-Fe_2O_3 boyutunun öncü konsantrasyonundaki bir artışla arttığı bulunmuştur. Kimyasal sentez sırasında nanopartiküllerin oluşumunun birincil kristallerin çekirdeklenmesini ve büyümesini içerdiği bilinmektedir. Sonuç olarak, birincil numune konsantrasyonundaki artış, artan parçacık boyutuna yol açan çok sayıda nanokristal yapının difüzyonuna neden olur. Ek olarak, başlangıç konsantrasyonu parçacıkların dağılabilirliği üzerinde etkisi vardır. Parçacık dağılımı çok yüksek veya düşük konsantrasyonda zayıf olmaktadır.

Sürfaktan konsantrasyonunun etkisini incelemek için, farklı miktarlarda kapama maddeleri (örneğin, PVP) kullanılmıştır. Büyüyen bir kristalin belirli bir yüzüne yüzey aktif maddenin seçici adsorpsiyonu, kapaklama etkisi olarak adlandırılır. Yeterli yüzey aktif madde konsantrasyonlarında, bu kapama maddeleri kristaller üzerinde tamamen adsorbe olabilir ve partiküllerin toplanmasını önler. PVP konsantrasyonu daha az ise, kapaklama etkisi yetersizdir ve bu da partikül agregasyonuna yol açar. Malzemenin tamamının kristalleşmesi için tepkime süresi yeterli olmalıdır. (Scibioh ve Viswanathan, 2020).

4.5.3. Şablonlama yöntemi

Gözenekli malzemelerin sentezi için şablonlama yöntemi kullanılmaktadır. Organik malzemelerle istenilen morfolojiye uygun şablon hazırlanır ve metal numunelerin yüzeyinde büyütülür.

Daha sonra organik şablon kaldırılarak istenilen ürün elde edilir. Bu süreçte, gözenekli malzemenin yapısını kontrol etmek için uygun organik şablon belirlemek oldukça önemlidir. (Zhou vd., 2018)

4.5.4. Sol-Jel yöntemi

Sol-jel yöntemi genellikle kimyasal olarak reaktif bileşikler olan öncü yapılar ile birlikte öncelikle hidroliz ve yoğunlaşma tepkimelerden geçer daha sonra. yavaşça polimerize olur bu sayede jel yapı oluşur ve ardından jel, kurutularak ve sertleştirilerek nanomateryal üretilir. Örneğin, sol-jel yöntemi ile MnO_2 nanotel yapıları ve NiO / $NiCo_2O_4$ / Co_3O_4 kompozit malzemeler sebtezlendi ve bu sayede gelişmiş özellikteki süperkapasitör üretimine fayda sağlanmış oldu (Zhou vd., 2018).

Sol-jel yönteminde başlangıçta sol inorganik metal tuzlarının hidrolizi ve polimerizasyonundan oluşur. Daha sonra, çözücünün buharlaşması üzerine sol, katı jele dönüştürülür (Scibioh ve Viswanathan, 2020).

4.5.5. Elektrodepozisyon yöntemi

Katot yüzeyinde nihai ürün elde etmek, metal iyonlarını ve çözünmemiş parçacıkları süspansiyon halinde depolamak için elektrokimyasal prensipler uygulanır. İşlem oldukça rahattır ve pek çok parametre (ürünün kalınlığı, morfolojisi, oksidasyon voltajı, çözelti sıcaklığı gibi) kontrol edilebilir (Zhou vd., 2018).

Elektrodepozisyonda film elektrolit içeren kapta daldırılmış olan substrat üzerine kaplanır ve elektrodepozisyon pahalı olmayan çok yönlü bir yöntemdir. Elektrodepozisyonda malzemelerin boyutu, bileşimleri ve yapısı kolaylıkla kontrol edilebilir. Potansiyostatik ve galvanostatik yöntemlerle potansiyel ve akım yoğunlukları değiştirilir (Scibioh ve Viswanathan, 2020).

4.5.6. Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi

Bazı bileşikler veya gazlar, heterojen tepkime gerçekleştirmek için uygun bir substrat yüzeyinde nanomaterial malzemeler veya katı membranlar (uçucu olmayan) oluşturur. Bu yöntemin avantajı düşük depolama sıcaklığını yüksek depolamae hızı ile birleştirmektir. ZnO ve TiO_2 gibi metal oksitler bu yöntemle hazırlanabilir (Zhou vd., 2018).

4.5.7. Kimyasal çökeltme yöntemi

Bu yöntemde, çözünmeyen ürünün oluşması için farklı bileşenler arasındaki kimyasal tepkimeler kullanılır. Çökeltme reaktifi solüsyonu damla damla inorganik bir solüsyona eklendiğinde, ürün hızla oluşur ve homojen bir şekilde dağılır. Hedef ürün, filtrasyon ve temizleme adımlarının ardından ısıl işlemden sonra elde edilir. Örneğin $Ni(OH)_2$ ve SnO_2, özellikle karbon malzeme / metal oksit kompozitlerinin büyük ölçekli sentezi için genellikle bir kimyasal çökeltme yöntemiyle hazırlanır (Zhou vd., 2018).

4.5.8. Solvotermal yöntem

Solvotermal yöntem, su yerine susuz çözeltinin kullanıldığı hidrotermal yöntemle hemen hemen aynıdır. Solvotermal yöntemde reaksiyon sıcaklığı, yüksek kaynama noktasına sahip organik çözücülerin kullanılması nedeniyle hidrotermal yönteme göre çok daha yüksektir.

Fe_2O_3/grafen kompozit sentezlemek için tek aşamalı şablonsuz solvotermal yöntem kullanıldı. Bu teknik, grafen nanosheets üzerinde kuasihekzagonal α-Fe_2O_3 nanoplatların ince bir dağılımıyla birlikte grafen oksidin (GO) rGO'ya aktif indirgenmesine izin verir (Scibioh ve Viswanathan, 2020).

4.5.9. Elektrospinning yöntemi

Elektrospinning, çeşitli malzemelerden ultra ince liflerin üretimi için kullanılan basit bir tekniktir. Elektrospinning prensibi yüklü sıvı jetinin asimetrik olarak bükülmesine dayanmaktadır. Sıvının yüzey gerilimi aşıldığında, sıvı jete püskürtülür ve sıvı buharlaşarak yüksek değerde en-boy oranlarına sahip nanolifler oluşturur.

İnorganik yapıların oluşturulması metal iyonları polimerik çözelti ile iğneden enjekte edilir. Daha sonra, bu polimerik liflerin istenen sıcaklıklarda tavlanması, ilgili nanoliflerin oluşumuna yol açacaktır.

Genel olarak, bu yüntemle sentezlenen metal oksidin morfolojik yapısı, metal oksit ile polimer arasındaki kimyasal etkileşimle gözlenebilir. Bazı bilim insanları polimer metal oksit öncü etkileşimini değiştirmek için polivinil pirolidon (PVP) ve polivinil asetat (PVAc) gibi iki tip polimer kullandılar (Scibioh ve Viswanathan, 2020).

4.6. Elektrokimyasal Karakterizasyon

Hem EDLC hem de psödokapasitif şarj depolama işlemlerinin doğada ve / veya davranışlarında kapasitif olduğu, yakın dikdörtgen döngüsel voltamogram (CV) veya galvanostatik şarj / deşarj (GCD) profilleri ile belirlenmektedir. Belirgin platoya sahip CV çizgileri veya doğrusal olmayan GCD profilleri, şarj edilebilir pillerin ve hibrit cihazların özelliklerindendir.

Üç ayrı şarj hepolama mekanizmasının nasıl ayırt edileceği şu şekilde açıklanabilir; EDLC'lerin ne olduğu ve faradaik şarj depolama işlemlerinden nasıl farklı oldukları açıktır. Asıl karışıklık, araştırmacılar, her ikisi de doğada faradaik süreçler olan piller ve psödokapasitörler arasında ayrım yapmaya çalıştıklarında ortaya çıkar. İki mekanizma arasında farklılaşmaya yardımcı olan iki temel özellik CV ve GCD profillerinde platonun psödokapasitif malzemenin mevcut olduğu pillerde faz dönüşümleri ve pillerdeki Redox reaksiyonlarının difüzyon kontrollü işlemler (yani $I \propto \upsilon^{0.5}$) olduğu halde faradaik işlemlerin iç kinetiği, pseudokapasitörlerde akım, tarama hızı ile doğrudan orantılıdır ($I \propto \upsilon$). (Noori vd., 2019).

4.6.1. Dönüşümlü voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametride, çalışma elektroduna uygulanan potansiyel her iki uç arasında taranırken akım değişimi ölçülür. Çevrim en az birkaç kez tekrarlanmaktadır. Bu döngü sırasında geçen akım, potansiyelin bir fonksiyonu olarak kaydedilir. Tarama hızı (u) potansiyelin değiştiği hızdır. Döngüsel Voltamogramlar, ortaya çıkan akıma karşı potansiyel grafikleridir. Uluslararası Saf ve Uygulamalı Kimya Birliği görüşüne göre, CV grafiğinin çizilmesinde oksidasyon akımının pozitif bir akım olduğu, indirgeme akımının negatif olduğu belirtilir ve artan pozitif potansiyeller grafiğe dökülür. Kayma grafiğin sağına doğru olmaktadır.

Enerji depolama sistemlerinde şarj- deşarj durumları "C oranı" cinsinden verilir. C-oranı ve CV'den tarama oranı arasındaki ilişki Denklem 4.1 ‘de verilmiştir:

$$\mathrm{C-oranı} = 3600 \times \frac{\mathrm{u}}{\mathrm{V}} \tag{4.1}$$

Burada; tarama hızı ‘u’ ile ifade edilmektedir ve sistemin maksimum voltajı V’dir. Döngüsel voltametri için yavaş tarama hızlarında dahi, yüksek C-oranlarına eşdeğer sonuçlara ulaşılabilir. Örnek verilecek olursa, 1 mV/s lik düşük tarama hızında 1V voltaj penceresine sahip sulu bir süperkapasitör için 3,6'lık bir kapasite oranı belirlenmektedir (Pattathil vd., 2014).

- Kararlı Voltaj Penceresi

Süperkapasitörlerin kararlı voltaj penceresi hesabını yapmak için döngüsel voltametri tayini kullanılan en yaygın yöntemdir. Süperkapasitörlerin cv'sinin incelenmesi o süperkapasitörde kullanılan malzemenin karşılaşabileceği potansiyel aralık üzerinden incelenir. Ek olarak, kararlı potansiyel penceresi, cv şekli ve boyutundaki değişiklikler için uzun süreler boyunca incelenir. Şekil ve boyutlardaki değişikliklerin analizi, kurulan sisteme bağlı olacaktır. Boyutlardaki herhangi bir değişiklik, döngü sırasında elektrot malzemesinin çözülmeye başladığı veya yüzeyle elektrik temasını kaybetmesi olarak yorumlanabilir. CV şeklindeki direnç ise malzemenin kırıldığını gösterebilir. Artan direncin yorumu ise aşırı şarj edilmesinden kaynaklanan gaz oluşumu olabilir ve malzeme gözenekli yapıdaysa malzemenin gözeneklerini tıkayabilir. (Pattathil vd., 2014).

- CV ile değerlendirilen kapasitans

Kapasitans, en basit tabir ile depolanan enerji miktarı olarak tanımlanır. Genellikle kapasitans hesabını hesaplamak için CV'leri kullanır. Bazen sadece ortalama kapasitans değeri hesaplanır.

CV'ler kapasitansın daha kullanışlı bir halini göstermek için diferansiyel kapasitans (Cdiff) kullanılabilir Diferansiyel kapasitansın hesaplanması ölçülen akımın (I) tarama hızına (v) bölünerek belirlenebilir:

$$C_{diff} = \frac{dI}{dv} \tag{4.2}$$

Denklem 4.2'den diferansiyel kapasitans hesaplandığında, katodik akımlar negatif diferansiyel kapasitansla sonuçlanır. Negatif kapasitansın fiziksel bir anlamı olmasa da, bu şekilde hesaplanan diferansiyel kapasitansın negatif işareti, basitçe, üç elektrotlu bir sistemin çalışan elektrotuna bir negatif (veya indirgeme) akım akarken kapasitans olduğunu gösterir. Diferansiyel kapasitans hesabı süperkapasitör malzemeleri için avantajlıdır çünkü kapasitans, standart kapasitörlerdeki gibi voltajla sabit değildir, ancak büyük ölçüde değişebilir. Çoğunlukla psödokapasitif elektrot malzemelerinde geçerlidir.

İdeal olması beklenen süperkapasitörlerde CV'deki tarama hızının sistemdeki kapasitans üzerinde hiç etkisi yoktur sadece kapasitif özellikteki malzemenin gereksinimlerinden biridir. Kapasitans hız bağımsızlığı, özellikle çift katmanın çok hızlı bir şekilde oluştuğu ve gevşediği (10^{-8} s) düzlemsel çift katmanlı kapasitörler için geçerlidir ve bu nedenle, potansiyel tarama sırasında potansiyel değiştikçe elektrot neredeyse anında yanıt verebilir. Faradaik reaksiyonlar çift katmanlı yapıya göre daha yavaştır, genellikle 10^{-2} ile 10^{-4} s arasında gerçekleşir.

Hem çift katmanlı hem de psödokapasitif sistemlerde, hücredeki direnci en aza indirmek için iletken elektrolitler, elektrot malzemeleri, ayırıcılar ve akım toplayıcıların seçilmesine özen gösterilir, aksi takdirde hücredeki voltaj düşüşüne (iR düşüşü) neden olur. Daha yüksek tarama hızları daha yüksek akımlara ve dolayısıyla daha büyük iR düşüşlerine neden olarak kapasitansların azalmasına neden olmaktadır (Pattathil vd., 2014).

- Kapasite / Şarj

Yük (Q), bir CV'den, eğrinin altındaki entegrasyon ve ardından tarama oranına (ν) bölünerek hesaplanabilir. Alternatif olarak, CV zaten bir diferansiyel kapasitans (Cdiff) profiline dönüştürülmüşse (akımın tarama hızına bölündüğü Denklem kullanılarak), eğri altındaki entegrasyon doğrudan yük (veya kapasite) ile sonuçlanır.

Daha yüksek tarama hızlarında ve daha yüksek dirençlerde, CV, direncin elektrokimyayı etkilediğini gösteren bir eğim geliştirir. CV'den hesaplanan kapasite gözeneklerin yüksek tarama hızlarında aktifliğinin azalmasından dolayı küçülür bu ise daha düşük penetrasyon derinliği sağlar. Dolayısıyla, küçük elektroaktif alan ve düşük kapasitans değeri ile sonuçlanır.

Kapasitans kaybına yol açan işlemler için, CV genellikle elektrot kısımları aktivite kaybettiğinden döngüde akımda bir azalma sergiler. Bu, elektroaktif polimerler gibi, hacim değişikliklerinden dolayı birden fazla döngüde elektriksel olarak bağlantısı kesilebilen sistemler için geçerli olabilir ve herhangi bir potansiyeldeki CV akımı, filmin daha fazla bağlantısı kesildikçe düşer.

- Kolombik Verimlilik (CE)

Kolombik verimlilik, CV'den alınan veriler kullanılarak hesaplanır. Bir malzemenin CE'si, parazitik faradaik tepkime dışında tarama hızından veya elektrolit direncinden etkilenmemelidir. Bu durumda, CE tarama oranına bağlı olacaktır ve daha yüksek tarama oranları, daha düşük tarama oranlarında görülenlere kıyasla CE'lerin %100'e yakın olmasına neden olacaktır. Yüksek tarama hızlarında, geri döndürülemez reaksiyon yeterince hızlı tepki veremeyebilir bu da geri döndürülemez reaksiyonun yüküne daha düşük bir katkı sağlar. Daha düşük tarama oranlarında, geri döndürülemez reaksiyondan daha büyük bir katkı olacak ve CE %100'den sapacaktır. Zayıf CE'ler ile daha kısa sistem ömürleri arasında bir bağlantı kurulabilir, bunun sebebi bu geri döndürülemez reaksiyonlar bazen enerji depolama sisteminin nihai arızasına (elektrolit ayrışması veya aktif malzeme ayrışması / çözünmesi gibi) bağlı olmasıdır (Pattathil vd., 2014).

- Direnç

Bir sistemdeki artan direnç en iyi potansiyel uç akımlardaki CV görüntülerinde kendini gösterir. Daha yüksek dirençlerde, mevcut yanıt yavaştır ve bu, CV'de potansiyel sınırlarda bir miktar eğriliğe neden olur. Gözenekli ve iyon aktarımı sınırlı sistemler için, bu eğrilik sistemin şarj süresini gösterirken, aşırı hallerde CV daha eğimli hale gelmekte ve direnç eğrisi düz eğimli CV çizgisine benzemeye başlamaktadır (Pattathil vd., 2014).

4.6.2. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi

EIS, malzemelerin elektrokimyasal özelliklerinin analizi için güçlü bir yöntemdir. Eşdeğer seri direnç, yük transfer direnci gibi hesaplamalar bu kısımda gerçekleşir. Ayrıca bu değerlerin hesaplanması ile sistem zaman sabiti, sözde kapasitif özelliğinin aydınlatılması ve gözenekli elektrotların rolü belirlenir.

EIS deneylerinde, sisteme 5 ila 10 mV arasında küçük bir sinüzoidal potansiyel uygulanır ve ortaya çıkan akım kaydedilir. Ek olarak, küçük değerlerde alternatif akım uygulanabilir ve bunun sonucunda belirlenen AC voltajı kaydedilir. Uygulanan alternatif sinyalin frekansı ise 10 mHz ile 1 MHz aralığındaki değerlerde olmaktadır.

Sisteme DC potansiyeli ya da akımı da uygulandığında potansiyelin veya akım bozulmalarının boyutu, akımın potansiyele doğrusal ivmede olmasını sağlamak için kullanılır. EIS deneyleri, üç elektrotlu veya iki elektrotlu bir sistemde kurulan süperkapasitörde uygulanabilmektedir.

Bir sistemin empedansı, eşdeğer devre elemanları kullanılarak hesaplanabilir. Aşağıdaki denklemlerde orazem ve tribollet tarafından geliştirilen modellemeler verilmiştir.

$$Z_{\text{direnç}} = R \tag{4.3}$$

$$Z_{\text{kapasitör}} = \frac{1}{jwC} \tag{4.4}$$

$$Z_{\text{bobin}} = jwL \tag{4.5}$$

R direnci gösterir, j hayali sayı kök -1'i belirtir, w frekansı belirtir, C kapasitansı belirtir ve L endüktansı belirtir. Süperkapasitörlerde genellikle indüktörden kaynaklanan empedans değeri ihmal edilir.

Denklemlerde görüldüğü üzere sadece kapasitörün empedansının frekansa etkisi vardır. Frekans azaldıkça, Zcapacitor artar ve Nyquist grafikleri ile süperkapasitör sistemlerinin EIS spektrumlarının temel özelliklerinden birini verir (Pattathil vd., 2014).

Nyquist Grafikleri:

EIS ölçümleri çeşitli şekillerde çizilir. En yaygın hali nyquist grafiğidir. Burada hayali empedans (Z″) gerçek empedansın (Z′) bir fonksiyonu olarak çizilir. Nyquist grafiklerinde yüksek frekanslar grafiğin sol tarafında düşük frekans değerleri grafiin sağ tarafında görülmektedir.

Çok yüksek frekanslarda, grafikten okunan direnç değeri sistem için minimum dirençtir. Yüksek frekanslarda, kapasitans değeri denge kapasitansından gözenekli elektrotlarda elektrokimyasal olarak daha aktif olmasından dolayı çok daha düşüktür. Genellikle negatif empedans sonuçları indüksiyondan dolayı en yüksek frekanslarda görülmektedir ve analiz sonucu olarak kullanılamaz.

AC sinyali frekansın düşmesiyle gözeneklere daha derin etki eder ve yüksek frekanslarda görülen 45 ° eğimden sorumlu olan kapasitans değeri artar. Bu 45 ° eğim genellikle bir iletim ile modellenir. Bir iletim hattı için faz açısı 45 °'dir; bu sebeple, gözenekli elektrotların bu faz açısına yaklaşması beklenir. Gerçekte, 45° gözenek yarıçapı ve uzunluğundaki değişiklikler nedeniyle faz açısında bir değişiklik vardır ve bu genellikle 45° olmayan bir faz açısına sahip düzleştirilmiş bir yarım daire ile sonuçlanır (Pattathil vd., 2014).

4.6.3. Galvanostatik şarj-deşarj testi

Galvanostatik şarj / deşarj deneylerinde, bir elektroda belirlenen bir akım (I) uygulanır ve potansiyel zamanla kaydedilir. Elektrot istenen bir potansiyele ulaştığında, akım yönü değiştirilir sonrasında aynı akım ancak karşıt elektrota uygulanır ve yine potansiyel kaydedilir. Çoğu zaman, potansiyel değer bu potansiyel sınırlar arasında tekrarlanır.

Tipik olarak, elektrolit veya elektrot ayrışmasına neden olabilecek elektrot veya sistemin aşırı yüklenmesini önlemek için deneyde katı potansiyel limitleri uygulanır. Galvanostatik şarj / deşarj eğrileri kaydedilen potansiyeli Q = It (I sabit olduğunda) kullanarak zamanın bir fonksiyonu (t) veya yükün bir fonksiyonu (Q) olarak çizer. Benzer deneyler aynı şekilde yapılabilir ama sadece deşarj eğrisi kaydedilir. Bu durumda, süperkapasitör istenilen gerilime önceden yüklenmiştir ve akım uygulanmaz (akım = 0 A). Daha sonra süperkapasitör deşarj edilir ve deşarj sırasında oluşan gerilim kaydedilir.

Bu eğriler, eşdeğer seri direncini belirlemek için bu eğrileri kullanırken küçük bir değerlendirme haricinde, şarj / deşarj deneyleriyle aynı şekilde analiz edilebilir (Pattathil vd., 2014).

Galvanostatik şarj / deşarj eğrileri ile değerlendirilecek kapasitif bir malzeme için, eğriler, sabit kapasitansı belirtmek için doğrusal olarak, şarj ve deşarj boyunca simetrik olmalıdır. Doğrusal eğim gereksinimi esnetilebilir, ancak yüksek enerji verimlilikleri elde etmek için ayna görüntüsünü veren şarj ve deşarj eğrileri korunmalıdır.

İdeal olarak, mevcut anahtarlama noktasındaki potansiyel düşüş çok küçüktür veya yoktur, çünkü bu noktalarda büyük bir anlık potansiyel düşüş, hücrede önemli eşdeğer seri direnci gösterir (Pattathil vd., 2014).

4.7. Yapısal Karakterizasyon Yöntemleri

Değerlendirilen ürünlerin faz ve morfolojik değişiklikleri, X Işını Kırınımı (XRD) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile analiz edilmektedir. Ayrıca yarı niceliksel temel sonuçlar elde etmek için Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDS) analizi yapılmaktadır. Bu analizlere ek olarak Raman spektroskopisiyle faz analizi gerçekleştirilmektedir.

4.7.1. Taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağıtıcı spektroskopi (SEM-EDS)

Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ile istenilen bir bölgenin görselini çıplak gözle veya normal optik mikroskoptan farklı bir şekilde gözlemlenir. SEM görüntüleri organik ve metalik bazlı malzemeler arasında basit kontrast şekiller gösterir ve bu nedenle incelenen alan hakkında fazlasıyla bilgi sağlar. Aynı zamanda, Enerji Dağıtıcı X-Işını Spektroskopisi (EDS), ilgi alanı içindeki çok spesifik yerler hakkında yarı niceliksel temel sonuçlar elde etmek için kullanılabilir (Anonim, 2021).

SEM'de, yüksek enerjili elektronlar numune ile etkileşerek elektron ve foton sinyalleri oluşturur. Farklı açılarda saçılan elektronlar, dedektör (algılayıcı) tarafından toplanır ve toplanan sinyallerin mikroskop yazılımı ile işlenmesi sonucunda görüntüler elde edilir.

İkincil elektronlar, malzeme topografisi ve geri saçılan elektronlar, atom numarasına ve kontrasta bağlı atomik kompozisyon hakkında bilgi vermektedir. Ayrıca EDS dedektör ile noktasal, çizgisel veya bölgesel nitel ve nicel analiz ile elementlerin dağılım haritalaması yapılmaktadır (AÜ, 2021)

4.7.2. X Işınım difraktometrisi (XRD)

XRD, toz formunda veya tek kristal formunda malzemelerin atomik ve moleküler yapısını, nicel ve nitel yönden incelemek için yaygın olarak kullanılır.

Yöntem, her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, tek dalga boylu (monokromatik) X-ışınlarının atomik dizilimlerin oluşturduğu kristalografik düzlemlerden kırınıma uğraması ilkesine dayanır. Elde edilen krınım desenleri her bir örnek için karakteristiktir. Kırınıma uğrayan bu demetlerin açılarını, şiddetlerini ve sönümlerini ölçerek incelenen yapıya ait elektron yoğunluklarının ve dağılımlarının üç boyutlu görüntüsü elde edilebilir. Bu elektron yoğunluğu haritalarından kristaldeki atomların kimyasal bağları, kristal yapıdaki düzensizlikler ve bazı başka bilgilerle birlikte ortalama konumları tespit edilebilir.

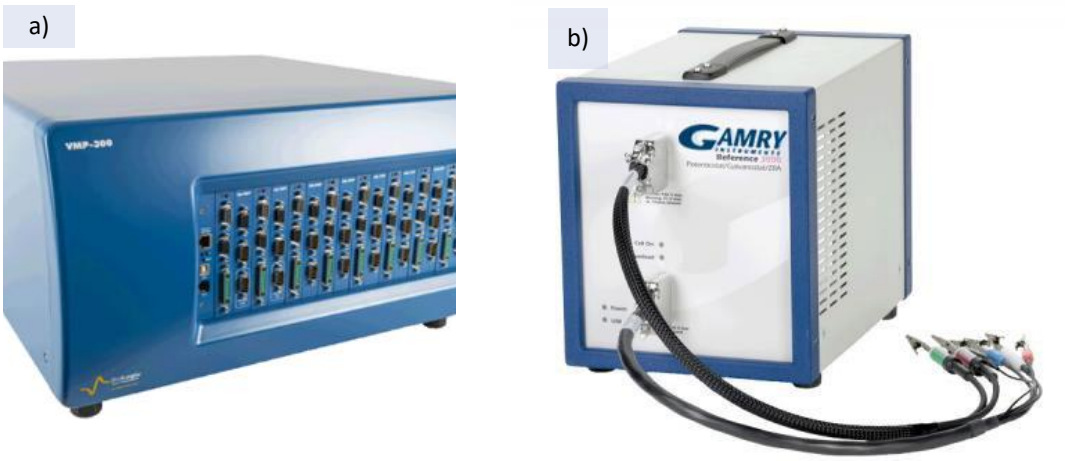
Analizler için örnek kristalinitesinin yüksek olması ve elde edilen X-ışını toz kırınım deseninin yeterli kalite ve sayıda pik içermesi gerekmektedir. X-ışını Kırınım yöntemleri, kısa süreli ölçümlerde analiz sırasında numuneyi tahrip etmez ve çok az miktardaki numunelerin dahi analizlerinin yapılmasına olanak sağlar. X-ışını Kırınım cihazıyla kayaçların, kristalin malzemelerin, ince filmlerin ve polimerlerin nitel ve nicel incelemeleri yapılabilir. Tuzlar, metaller, mineraller ve yarıiletkenlerde olduğu kadar çeşitli inorganik, organik ve biyolojik moleküller de kristal oluşturabildikleri için X-ışını kristalografisi pek çok bilimsel alana temel teşkil etmiştir (Bel, 2014).

5. MATERYAL VE YÖNTEM

5.1. Süperkapasitör Elektrotu Hazırlanmasında Kullanılan Malzemeler

Farklı koşullarda (hidrotermal tepkime süresi, madde miktarı, sıcaklık) sentezlenen tüm nanokompozit hibrit süperkapasitör elektrotlarının sentezlenmesinde kullanılan malzemeler aşağıda verilmiştir:

- Nikel köpük tedarik: Nanografi Nano Teknoloji A.Ş.'den satın alınmıştır. Saflık: %99,9 gözeneklilik: %95, inç başına düşen gözenek sayısı 80-110 arasında, ortalama delik çapı 0,25 mm, paslanmaya karşı korunmuş özelliklere sahiptir.
- Hidroklorik Asit (HCl, Sigma Aldrich, Saflık: % 37)
- Etanol (C_2H_5OH, Sigma Aldrich, Saflık: % 99,8)
- Aseton (CH_3COCH_3, Sigma Aldrich, Saflık: %99,5)
- Kobalt (II) Nitrat Hekzahidrat ($Co(NO_3)_2.6H_2O$, Acros Organics, Saflık: % 99,0)
- Çinko nitrat hekzahidrat ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Merck)
- Üre ($CO(NH_2)_2$, Acros Organics, Saflık %99,0
- Amonyum Florür (NH_4F, Acros Organics, Saflık % 98,0)
- 6'lı Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı (WiseStir)
- Etüv (Heraeus T340) maksimum sıcaklık 250 °C
- Tüp Fırın (MSE Furnace): Maksimum Sıcaklık 1200° C, Tüp iç kalınlığı 74 mm, ısıtma uzunluğu 600 mm, Kuvars tüp ve üç kontrollörden oluşmaktadır.
- Sızdırmaz Kapaklı Teflon Otoklav: 250 mL ve 100 mL



Şekil 5.9. Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan cihazlar a) Biologic vmp 3000 b) Gamry reference 3000 (Anonim,2021)

Numune temizleme ve ön hazırlık işlemleri

- Nikel köpük malzeme 1x1 cm boyutlarında yapılacak analiz sayısına bağlı olarak kesildi,
- Kesilen nikel köpük parçaları yaklaşık 15 dakika 1 M'lık HCl çözeltisine daldırıldı,
- Daha sonra sırasıyla etanol, aseton ve saf sudan 3'er kez geçirildi,
- Gece boyunca oda sıcaklığında kurutulmaya bırakıldı.

5.2. Süperkapasitör Elektrodu Sentezi

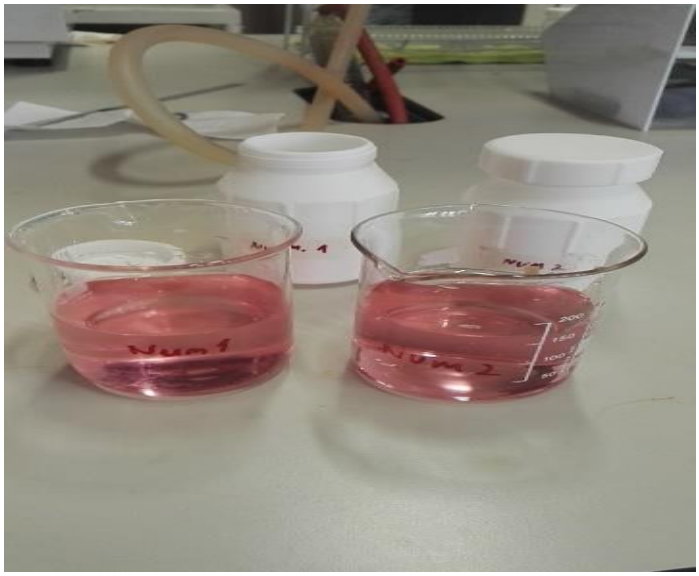
Hibrit süperkapasitör elektrotların hazırlanmasında farklı madde miktarları (M= 0,15g, 0,30g ve 0,45g), farklı hidrotermal tepkime süreleri (t= 4,5,6 saat) ve farklı tavlama sıcaklıkları (T=300-400 °C) kullanılmıştır. Daha sonra ilk sentezlenen elektrotların yapısal karakterizasyonu ve elektrokimyasal analizleri yorumlanarak malzemenin son hali belirlenmiştir. Sentezlenen elektrot malzemelerinin son haline ulaşmak için ön denemeler (mol oranları, tepkime süreleri ve tavlama sıcaklıkları) aşağıdaki gibi gerçekleştirilmiştir.

5.2.1. Hibrit nanokompozit malzeme sentezinde ön denemeler

Hibrit nanokompozit malzemelerin sentezlenmesi hidrotermal sentez yöntemiyle oluşmaktadır:

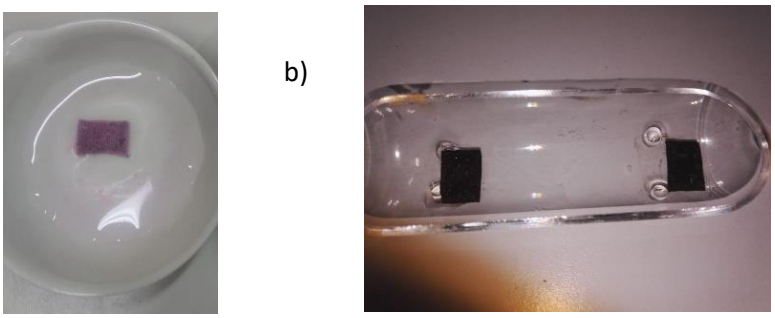
Nikel köpük üzerine çinko kobalt oksit ($ZnCo_2O_4$) sentezlenmesi

Bu nanokompozit malzemelerin sentezi için tipik hidrotermal yöntem kullanılmıştır: Kobalt kaynağı olarak 0,93 g $Co(NO_3)_2.6H_2O$ 160 mL deiyonize suda çözülür. Metal iyon kaynağı üç ayrı miktarlarda (0,48g, ;0,72g ve 0,96g) $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ karışıma eklendikten sonra 0,96 g $CO(NH_2)_2$ (üre) ve 0,24 g NH_4F çalkalanarak bu çözeltiye eklenir ve ısıtmalı manyetik karıştırıcı kullanılarak homojen bir çözelti elde edilir bkz. Şekil 5.2. Karışım 250 mL teflon kaplı otoklava 1x4 cm boyutunda Ni köpük ile birlikte konulur. Daha sonra üç farklı sıcaklık (100, 120 ve 180 ^{o} C) ve tepkime süreleri (4,5 ve 6 saat) boyunca etüvde hidrotermal işlem uygulanır. Hidrotermal işlemden sonra saf su ile yıkanıp 10°C/ dk ısıtma hızında tüp fırında 300^{o} C' de 2 saat boyunca tavlanır. Tavlama öncesi ve sonrası elektrot görüntüleri Şekil 5.3'de verilmiştir (Gu ve Zhang, 2018; Li vd., 2016; Wang, 2015).



Şekil 5.2. $ZnCo_2O_4/Co_3O_4$ karışımının görünümü

a) b)



Şekil 5.3. Nanokompozit elektrotların görünümü a) Tavlama öncesi b) Tavlama sonrası

5.2.2. Hibrit nanokompozit elektrot sentezi

Ön denemeler yapıldıktan sonra farklı şartları yaz elektrot malzemelerin son hali aşağıdaki gibi sentezlenmiştir:

Nikel köpük üzerine çinko kobalt oksit ($ZnCo_2O_4$) sentezi :

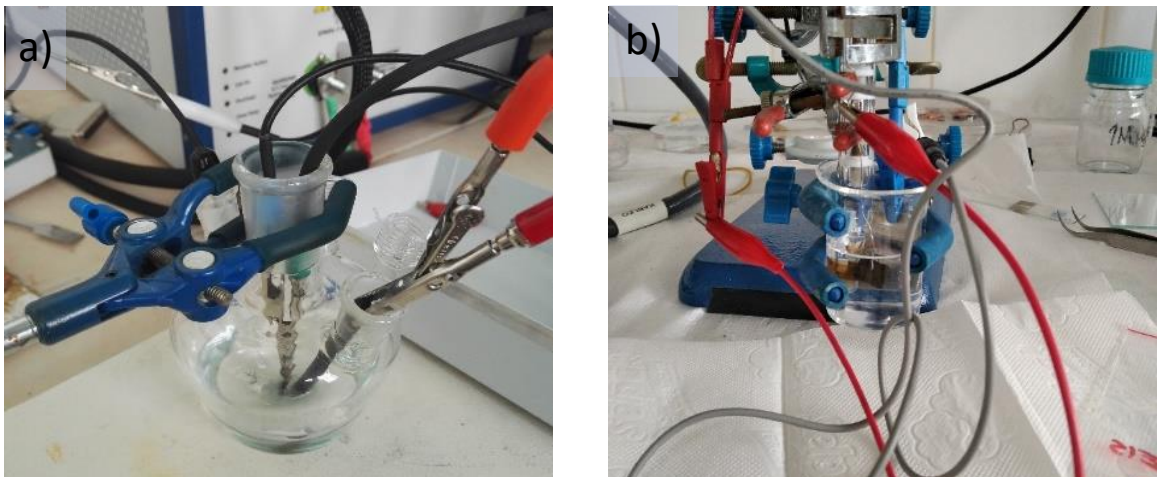
Bu nanokompozit sentezi için tipik hidrotermal yöntem kullanılmaktadır: Kobalt kaynağı olarak 1 mmol (0,291 g) $Co(NO_3)_2.6H_2O$ 50 mL deiyonize suda çözülür. Metal iyon kaynağı belirlenen miktarda (0,5; 1 ve 1,5 mmol) $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ karışıma eklendikten sonra 5mmol (0,3g) $CO(NH_2)_2$ (üre) ve 2mmol(0,074g) g NH_4F çalkalanarak bu çözeltiye eklenir ve ısıtmalı manyetik karıştırıcı kullanılarak homojen bir çözelti elde edilir. Karışım 100 mL'lik teflon kaplı otoklava 1cm x1cm boyutunda 5 adet Ni köpük çözletinin pH değeri ayarlandıktan sonra transfer edilir. Daha sonra farklı tepkime sürelerinde (4,5 ve 6 saat) 120 ^oC'de hidrotermal işlem uygulanır. Hidrotermal işlemden sonra saf su ile yıkanıp tüp fırında 5°C/dk ısıtma hızında 400 ^oC' de 2 saat boyunca tavlama işlemi yapılır (Zhou vd., 2019).

5.3. Elektrokimyasal Analizler ve Yapısal Karakterizasyon

Elektrokimyasal analizler için (EIS, CV ve GCD vb.) EC-Lab yazılımına sahip Biologic vmp 3000 ve Gamry reference 3000 cihazları kullanıldı (bkz. Şekil 5.1). Ölçümler alındıktan sonra CV grafiğindeki integral alan ise Origin 2020 ile hesaplanmıştır.

Ön denemelerin elektrokimyasal analizleri

Üçlü elektrot sistemle oluşturulan malzemenin sıvı elektrolitli sistemde empedans spektroskopisi yöntemi ile elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Burada çalışma elektrodu olarak sentezlenen hibrit nanokompozit malzemeler, karşıt elektrot olarak Platin tel (Pt) ve referans elektrot ise doymuş kalomel elektrot (SCE) seçilmiştir. Elektrolit olarak da 3M KOH çözeltisi kullanılmıştır. Şekil 5.4 a'da hücre kurulumu görülmektedir.



Şekil 5.4. Elektrokimyasal hücre yapısı a) Gamry reference 3000 b) Biologic vmp 3000

Burada şekil 5.4'deki kabloların rengine göre elektrotların adlandırılması aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir.

a) Gamry reference 3000
- Yeşil - Çalışma elektrodu
- Kırmızı - Karşıt elektrot
- Beyaz - Referans elektrot

b) Biologic vmp 3000
- Kırmızı- Çalışma elektrodu
- Mavi- Karşıt elektrot
- Gri-Referans elektrot

5.3.1. Sentezlenen süperkapasitör elektrodlarının elektrokimyasal analizleri

Elektrokimyasal ölçümler EC-Lab yazılımına sahip Biologic vmp 3000 ile yapıldı. Şekil 5.4.b'de biologic cihazındaki hücre kurulumu görülmektedir.

Elektrokimyasal ölçümler sırasında CV analizi için yüksekten alçağa farklı tarama hızlarında (200,100,50,25,10,5 mV/s) ve -0,2-0,6 V aralığında veriler alındı.

- Karşıt elektrot: Platin (Pt)
- Referans elektrot: Civa / Civa Oksit (Hg/HgO)
- Tez çalışmasında sentezlenen çalışma elektrotlarının tez içerisindeki adlandırılması ve kısaltması aşağıda verilmiştir.

  $ZnCo_2O_4$/Ni köpük : ZCO,

  Co_3O_4/Ni : CO
- Elektrolit: 3M'lık potasyum hidroksit (KOH) çözeltisidir.

5.3.2. Yapısal Analiz

Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM,) enerji dağılım spektroskopisi (EDS) ve X-Işını Kırınım yöntemi (XRD) analizlerinin tümü Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (ARUM) yapılmıştır.

5.3.2.1. <u>(FE-SEM) ve SEM-EDS analizleri</u>

Taramalı Elektron Mikroskopisi'nde, elektron kaynağından koparılan elektronlar vakum altında bulunan bir kolonda toplayıcı mercekler yardımıyla numune üzerine düşürülmekte, numune yüzeyinde bulunan atomlarla elektron demetinin etkileşmesi sonucunda ortaya çıkan parçacıklar ve x-ışınları detekte edilerek, incelenmekte olan örneğin topoğrafyası ve kimyasal kompozisyonu hakkında bilgi edinilmektedir.

Numunelerin morfolojik, topografik ve kristalografik bilgilerini elde etmek için SEM (scanning electron microscopy) mikroskobu kullanılmıştır. Numunelerin SEM görüntüleri Hitachi Regulus 8230 marka/model cihazı ile alınmıştır. Bu cihaz soğuk Alan Emisyonlu Elektron Tabancası'na sahip olup, 1 kV'da 0,9 nm görüntü çözünürlüğüne sahiptir.

FE-SEM analizinden sonra enerji dağılım spektroskopisi (EDS) yapıldı. EDS, üretilen kimyasal bileşenlerini nitelemek ve ölçmek için kolay ve kullanışlı bir yöntemdir. Cihaza tümleşik olarak çalışmakta olan EDS dedektörü vasıtasıyla örnekte bulunan elementlerin bollukları tespit edilip haritalandırma yapılabilmektedir.

EBSD dedektörü vasıtasıyla numunenin kristalografik yapısı belirlenmekte, STEM dedektörü vasıtasıyla da biyolojik numunelerin, ince filmlerin ya da polimerik malzemelerin iç yapıları hakkında bilgi edinmek mümkün olmaktadır (Koyuncu,2021).

5.3.2.2. XRD analizi

X-Işını Kırınım yöntemi, her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Her bir kristal faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar.

Düzlemler arası uzaklığın ölçülmesi, fazların tipi ve miktarının belirlenmesi amacıyla numulerin analizi Panalytical Empyrean marka xrd cihazı ile yapılmıştır (Koyuncu,2021).

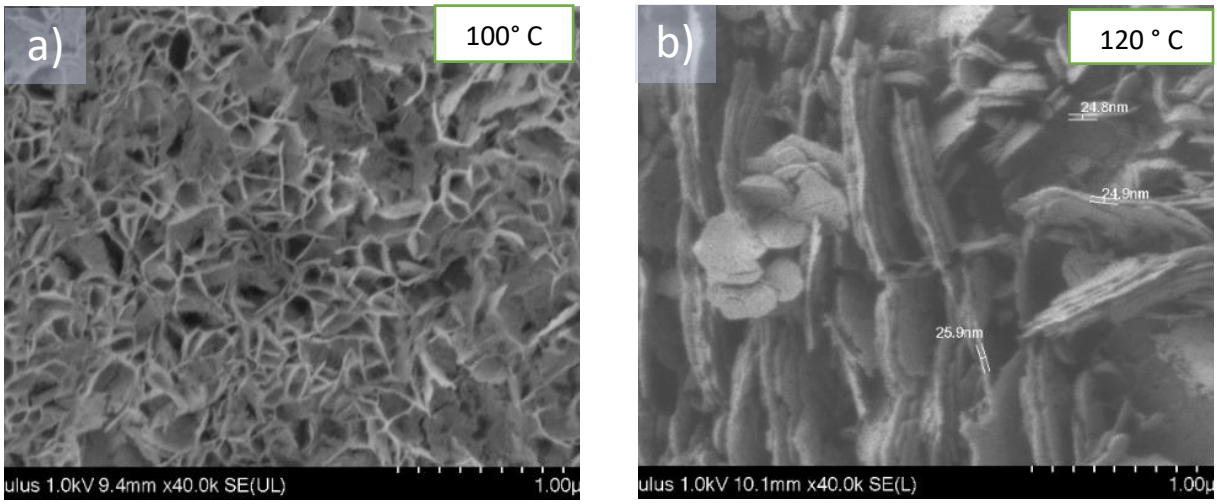
6. BULGULAR VE TARTIŞMA

Nanokompozit malzeler ve tekli,ve ikili metal oksit hibrit süperkapasitör nanokompozit elektrotları Co_3O_4/Ni köpük ve $ZnCo_2O_4$/Ni köpük olarak hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir. Sentezlenen malzemelerin karakterizasyonları FE-SEM/EDS, XRD, CV, GCD ve EIS analiz başlık altında verilmiştir.

6.1. FE-SEM Analiz Sonuçları

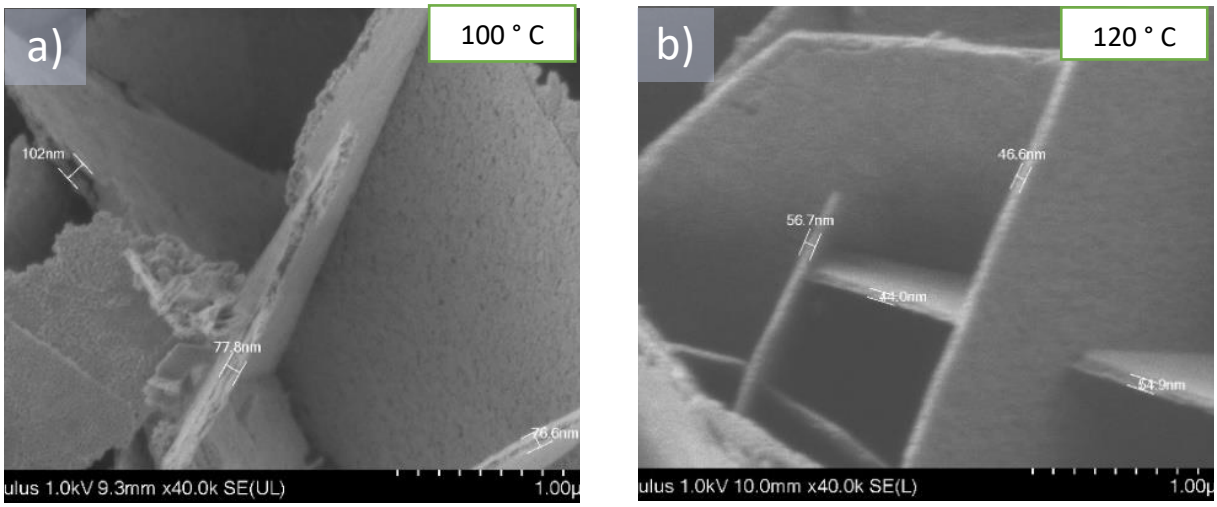
Farklı madde miktarı ve hidrotermal tepkime sürelerinde sentezlenen hibrit süperkapasitör elektrotlarının ilk olarak FE-SEM / EDS analizleri yapılmıştır. Elde edilen FE-SEM görüntüleri literatürdeki benzer sonuçlar ile karşılaştırılıp değerlendirilmiştir.

a) <u>Ön deneme sonuçları:</u>



Şekil 6.1. Farklı hidrotermal sıcaklıklarda Co_3O_4/Ni köpük malzemesinin FE-SEM görüntüsü (t= 1 saat).

Şekil 6.1 ‘de 1 saat boyunca hidrotermal yöntemle sentezlenen Co_3O_4/Ni köpük malzemesinin sıcaklığın artmasıyla üst üste binmiş nanoplakaların oluştuğu görülmektedir.



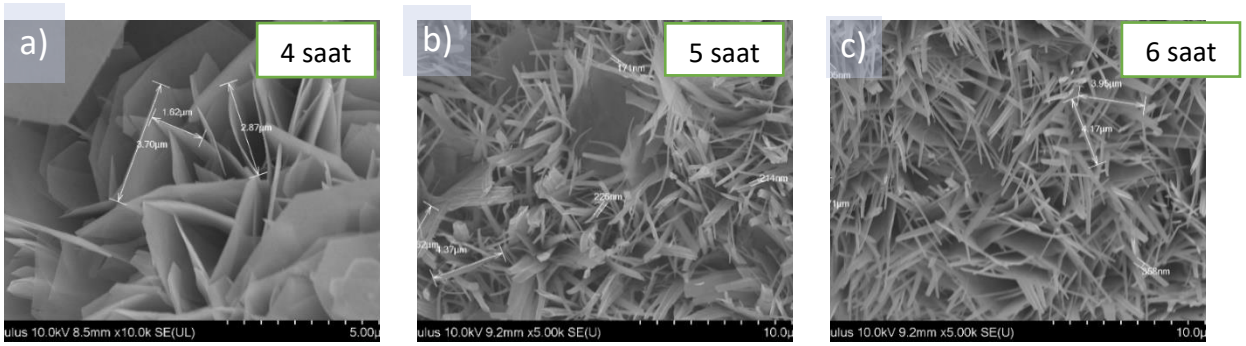
Şekil 6.2. Farklı hidrotermal sıcaklıklarda Co_3O_4/Ni köpük malzemesinin FE-SEM görüntüsü (t= 4 saat)

Şekil 6.2’de farklı sıcaklık koşullarında 4 saat boyunca sentezlenen Co_3O_4/Ni köpüğün SEM görüntülerine bakarsak sıcaklığın arttıkça kalınlığın azaldığını görülmektedir.

Ön deneme FE-SEM görüntüleri ile istenilen homojen dağılımlı nanotel yapılar elde oluşmamakla beraber, hetorojen yapılı nanotel ve nanoplakalar 120°C’de elde edilmiş olup tez çalışmasında bu sıcaklığın sabit tutulmasına karar verilmiştir.

b) Elektrot olarak sentezlenen nanokompozit malzemelerin sonuçları

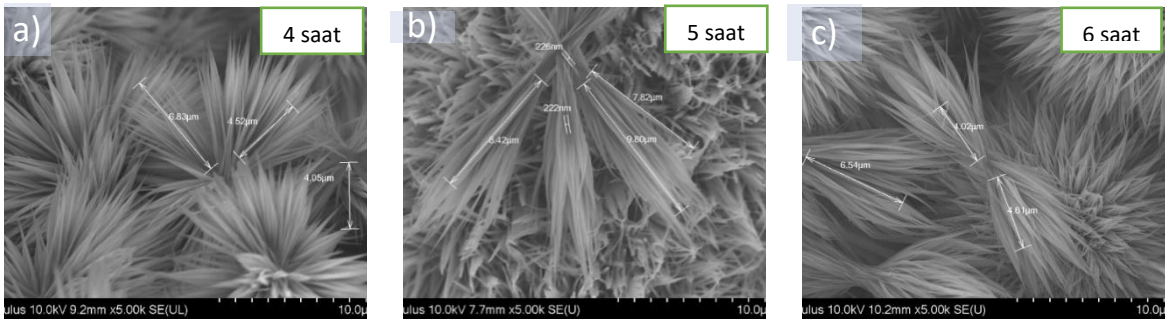
Zn^{+2} iyon kaynağı olarak $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kimyasalından farklı madde miktarlarında (M1,M2,M3) kullanıldı ve hidrotermal tepkime sürelerinde sabit sıcaklıkta (120° C) sentezlenen tekli ve ikili nanokompozitlerin morfolojisi ve yapısı FE-SEM analizleri ile karakterize edildi (bkz. Şekil 6.3- 6.10).



Şekil 6.3. Farklı hidrotermal tepkime sürelerinde sentezlenen Co_3O_4/Ni köpük elektrot malzemelerinin FE-SEM görüntüleri (t=4,5,6 saat)

Bu tez çalışmasında, ilk olarak tekli yapıdaki elektrotların istenilen morfolojiye uyumluluğu tespit edilmek istenilmiştir. Farklı hidrotermal tepkime sürelerinde sentezlenmiş Ni köpük üzerine Co_3O_4 metal oksit yüklenmiştir (Şekil 6.3). Tepkime süresi arttıkça istenilen fe-sem görüntüsü elde edilmiştir. Şekil 6.3 a'da nanoplaka görülürken tepkime süresi arttıkça nanotel oluşmaktadır (Şekil 6.3 (b) ve (c)). Nanoteller ortalama 3,70 mikron uzunlukta Ni köpük yüzeyinde homojen bir şekilde büyüdüğü görülmektedir.

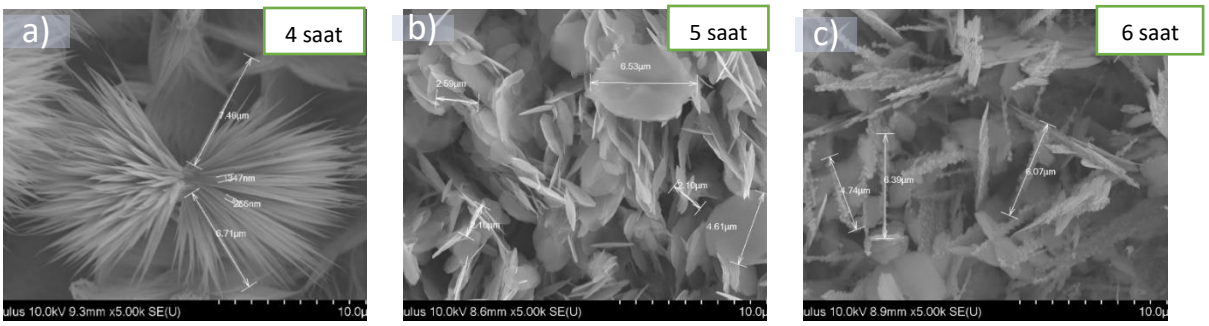
Tekli elektrot sentezlemesinde hedeflenen morfolojik yapıya ulaşılarak ardından ikili nanokompozit elektrot sentezlemesine geçilmiştir. Şekil 6.4-6.6 FE-SEM görüntülerinde madde miktarı sabit tutularak farklı hidrotermal tepkime sürelerinde $ZnCo_2O_4$/Ni köpük malzemeleri görülmektedir.



Şekil 6.4. Farklı hidrotermal tepkime sürelerinde sentezlenen ZCO elektrot malzemelerinin FE-SEM görüntüleri (M1=0,15 g, t=4,5,6 saat)

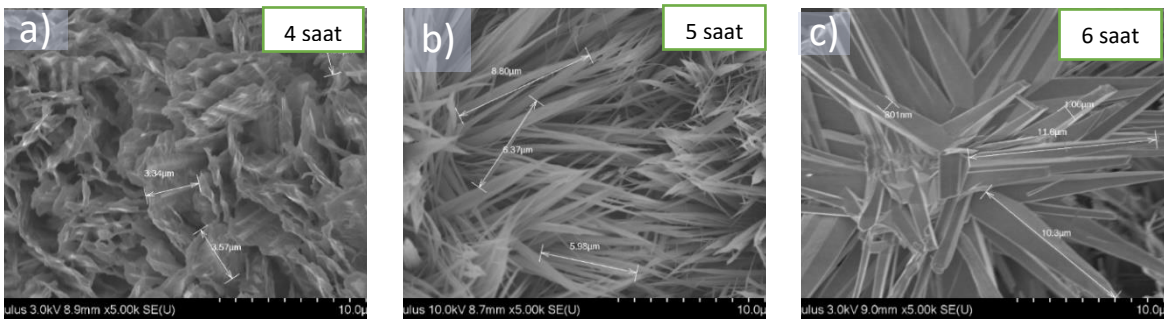
Sentezlenen M1 madde miktarındaki ZCO elektrot malzemesinin karahindiba benzeri bir yapıda Ni köpüğü üzerine nanoteller şeklinde oluştuğu görülmektedir. Şekil 6.4'de görüldüğü üzere $ZnCo_2O_4$ nanotellerinin uzunlukları yaklaşık olarak sırasıyla 5,13; 8,68; 5,05 µm 'dir. Şekil 6.4 (b)'de gösterildiği gibi, bu tabakaların kalınlığının yaklaşık 220 nm olduğunu görebiliriz ki bu değer elektrokimyasal performans için iyidir.

Yapılan bazı çalışmalarda da karahindiba benzeri yapı oluşmuştur. Zincirler ve benzer hacimde hidrofilik ve hidrofobik parçalar arasındaki elektrostatik itmenin zincirlerin paralel hizalanmasına yol açacağını belirtmişlerdir. Bu zincirler, tepkime solüsyonunda ultra ince kıvrımlı tabakalar oluşturarak birbirlerine bağlandığını ifade etmişlerdir (zhou vd., 2019) .



Şekil 6.5. Farklı hidrotermal tepkime sürelerinde sentezlenen ZCO elektrot malzemelerinin FE-SEM görüntüleri (M2 = 0,30 g)

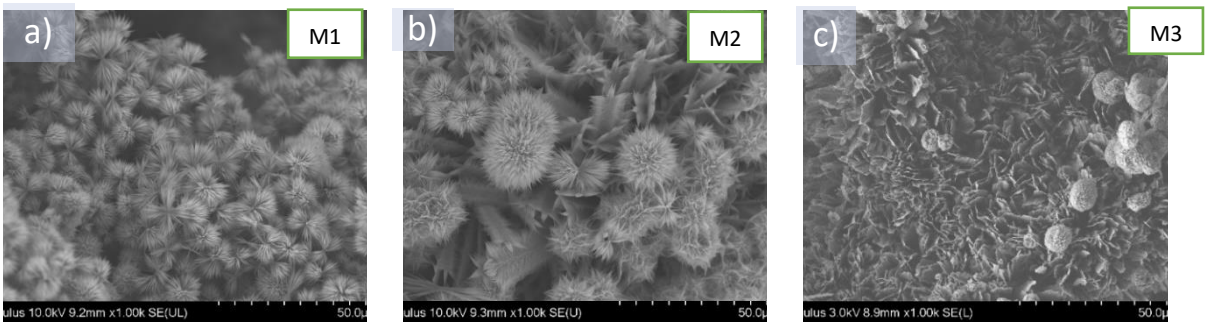
Sentezlenen M2 madde miktarındaki ZCO elektrot malzemesinin FE-SEM görüntüleri Şekil 6.5'de verilmştir. Şekil 6.5 a'da 4 saat hidrotermal tepkime sürecinde sentezlenen malzemenin karahindiba benzeri morfolojiye sahip olduğu görülürken Şekil 6.5 b ve c'de ise nanokafes morfolojisinin hakim olduğu numune yüzeyinin pürüzlü olduğu görünmektedir. Zhou vd. (2018b) yaptıkları benzer çalışmada için pürüzlülük derecesi ne kadar yüksekse, numunenin daha büyük spesifik yüzey alanı olduğunu ve bunun aktif malzemelerin kullanımının geliştirilmesine katkıda bulunacağını belirtmişlerdir.



Şekil 6.6. Farklı hidrotermal tepkime sürelerinde sentezlenen ZCO elektrot malzemelerinin FE-SEM görüntüleri (M3 = 0,45 g)

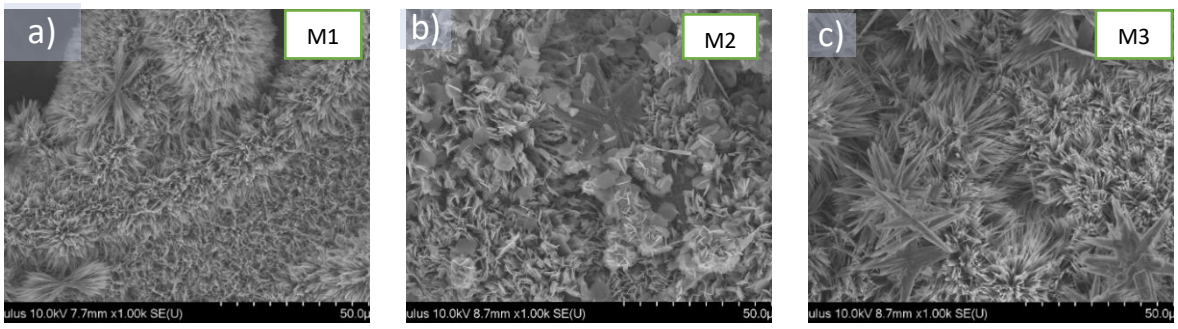
Sentezlenen M3 madde miktarındaki ZCO elektrot malzemesinin FE-SEM görüntüleri Şekil 6.6'da verilmştir. Şekil 6.6 a'da 4 saatlik hidrotermal tepkime süresinde Ni köpük ile nanoteller arasında nano yaprak yığınları (ölü alan) varken, 5 ve 6 saatlik hidrotermal tepkime süresinde (Şekil 6.6 b, 6.6 c) sadece nanotel yapıları görülmektedir.

Farklı madde miktarlarında sabit tepkime süresinde sentezlenen ZCO elektrot malzemsinin FE-SEM görüntüleri Şekil 6.7-6.9' de verilmektedir.



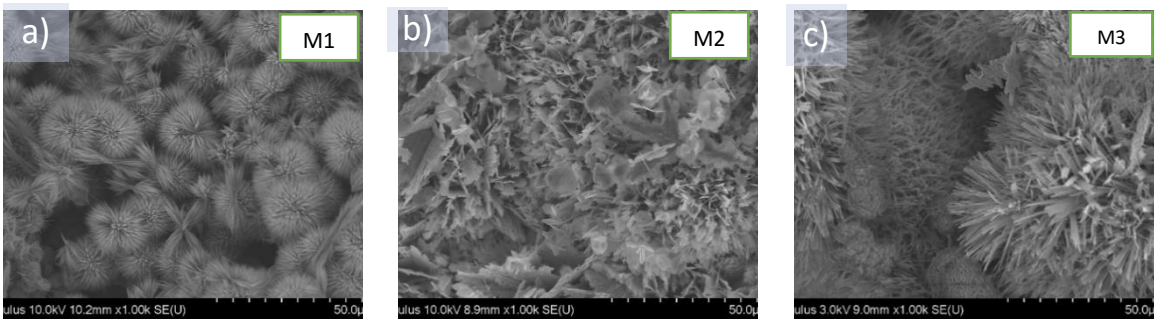
Şekil 6.7. Farklı madde miktarlarında sentezlenen ZCO elektrot malzemelerinin FE-SEM görüntüleri (t=4 saat, M1=0,15g, M2=0,30g, M3=0,45g)

Sentezlenen ZCO elektrot malzemesinin 4 saatlik hidrotermal tepkimede M1 ve M2 madde miktarlarında karahindiba benzeri bir yapıda Ni köpüğü üzerine nanoteller şeklinde oluştuğu görülürken (Şekil 6.7) M3 madde miktarında nanotellerin birleşip nanoplakalar oluşturduğu görülmektedir.



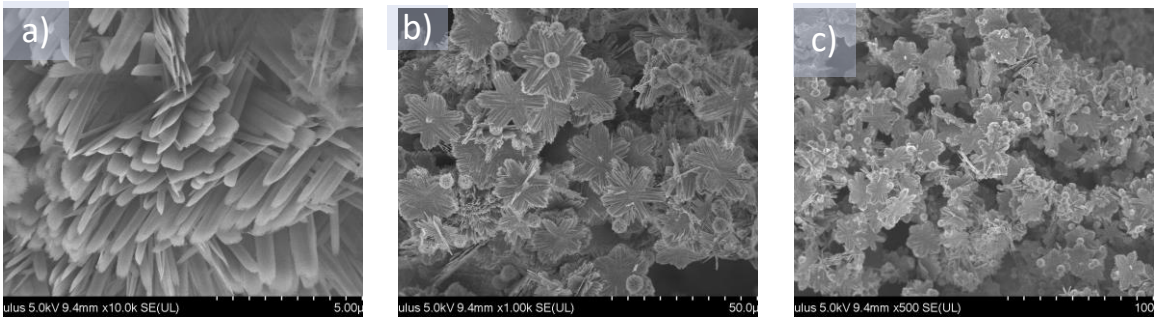
Şekil 6.8. Farklı madde miktarlarında sentezlenen ZCO elektrot malzemelerinin FE-SEM görüntüleri (t= 5 saat, M1= 0,15g, M2=0,30g, M3=0,45g).

Şekil 6.8'de 5 saatlik tepkime süresinde ise daha homojen yapıda nanotel yapıların oluştuğu görülmektedir. Madde miktarı arttıkça kalın nanotel yapılı elektrotlar oluşmuştur.



Şekil 6.9. Farklı madde miktarlarında sentezlenen ZCO elektrot malzemelerinin FE-SEM görüntüleri (t= 6 saat, M1= 0,15g, M2=0,30g, M3=0,45g *Su ile yıkama).

Şekil 6.9'da 6 saatlik tepkime süresinde ise M1 madde miktarından M3'e geçişte çubuk uzunluğunun arttığı, M2 madde miktarında ise nanopullar ve kırık plakalar görülmektedir.

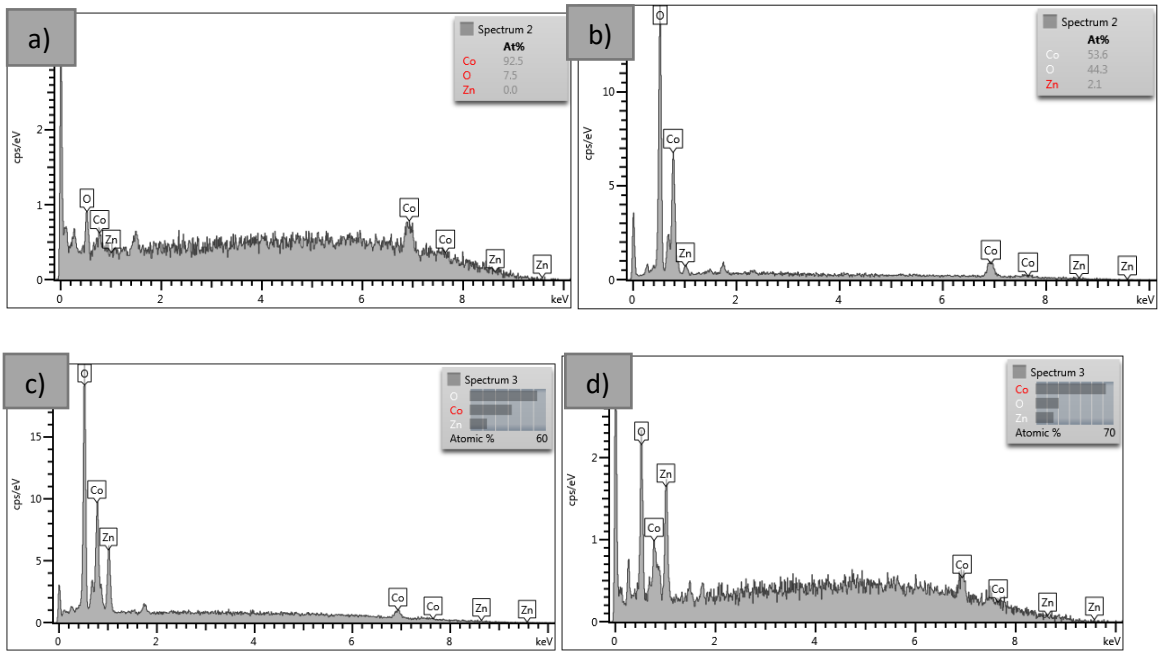


Şekil 6.10. Ön deneme çalışmalarında farklı büyütme oranlarında sentezlenen ZCO elektrot malzemelerinin FE-SEM görüntüleri (t= 6 saat, 2,82mg yükleme *Alkol ile yıkama).

Yükleme yapılan numunelerde Alkol ile yıkanan numunenin morfolojisinin çiçek yapılı olduğu, saf su ile yıkanan numunenin ise karahindiba yapılı olduğu görülmektedir (bkz. Şekil 6.9 ve Şekil 6.10).

6.2. EDS Sonuçları

FESEM analizinin ardından EDS analizi gerçekleştirilmiştir. EDS analizi FESEM ile kombine şekildedir. EDS cihazında enerji dağlım grafiği elde edilir ve aynı zamanda numunenin kimyasal bileşenleri ile ilgili veriler de elde etmemizi sağlar (Tamer, 2020).



Şekil 6.11. Farklı madde miktarlarında 4 saat hidrotermal tepkime süresinde sentezlenen CO ve elektrot malzemelerinin EDS analiz sonuçları a) 0g b) 0,15g c)0,30g d) 0,45g

Yukarıdaki şekil örnek bir EDS analiz sonucunun görülmesi için verilmiştir. Şekil 6.11' de görüldüğü üzere 4 saatlik hidrotermal tepkime boyunca madde miktarını arttırdığımızda ZCO numunesi için Zn miktarı artmış Co miktarı azalmış O miktarı ise önce artmış sonra azalmıştır. CO numunesinde ise Co miktarının O miktarından 45 kat fazla olduğu görülmektedir. CO ve ZCO numunelerinin EDS analiz sonuçları çizelge 6.1'de verilmiştir.

Çizelge 6.1 incelendiğinde ZCO numuneleri için farklı madde miktarlarında sabit hidrotermal tepkime sürelerinde 5 ve 6 saatlerde de 4 saatteki davranışın gerçekleştiği

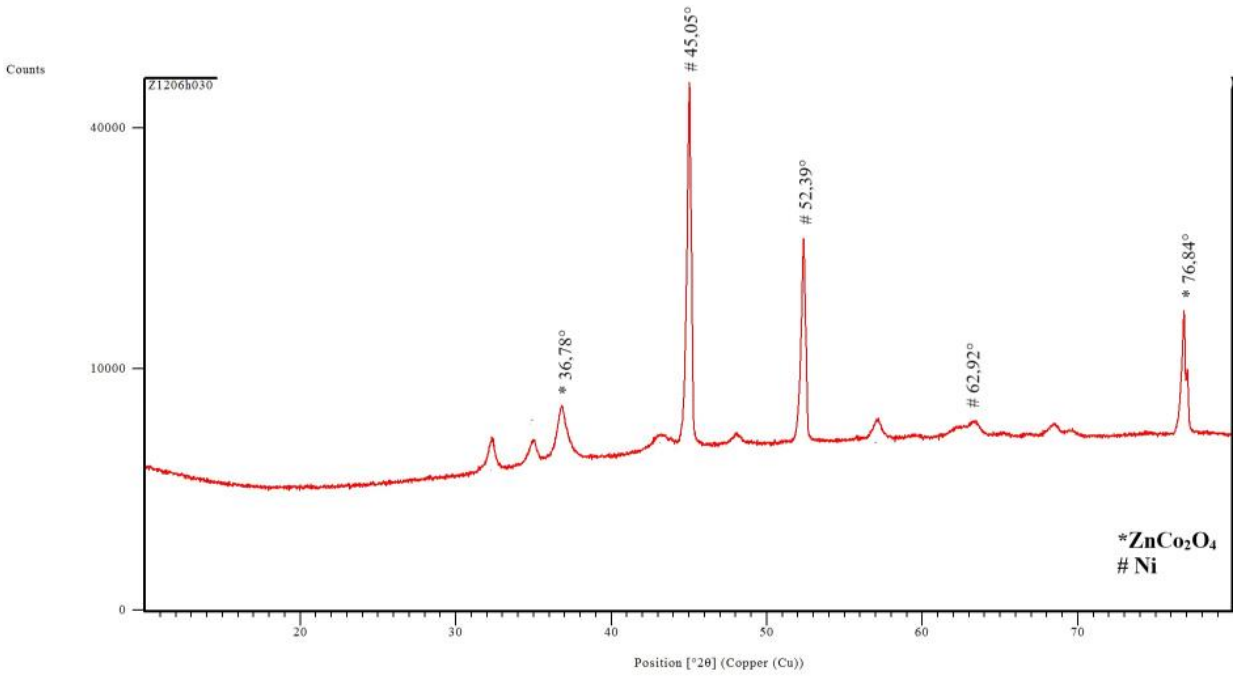
görülmektedir. Burada madde miktarını sabit tutup farklı tepkime sürelerindeki davranışı değerlendirirsek tüm madde miktarlarında Zn miktarının zamanla önce artıp sonra azaldığı, Co miktarının 0,15 ve 0,30 madde miktarlarında zamanla önce azalıp sonra arttığı 0,45 madde miktarında ise zamanla azaldığı görülmektedir. O miktarının 0,15 ve 0,45 madde miktarlarında zamanla önce azalıp sonra arttığı 0,30 madde miktarında ise zamanla azaldığı görülmektedir.

Çizelge 6.1. EDS analiz sonuçları

Numune Adı	*Elementler*	*Ağırlıkça (%) (t: 4 Saat)*	*Ağırlıkça (%) (t: 5 Saat)*	*Ağırlıkça (%) (t: 6 Saat)*
CO	Co	97,84	79,75	74,96
	O	2,16	20,10	25,04
ZCO(0,15g)	Zn	3,38	20,13	2,81
	Co	78,91	56,99	96,25
	O	17,71	22,88	0,94
ZCO(0,30g)	Zn	24,08	27,55	21,02
	Co	52,89	50,04	61,04
	O	23,02	22,41	17,94
ZCO(0,45g)	Zn	47,65	53,88	66,41
	Co	36,76	27,23	17,15
	O	15,59	18,90	16,43

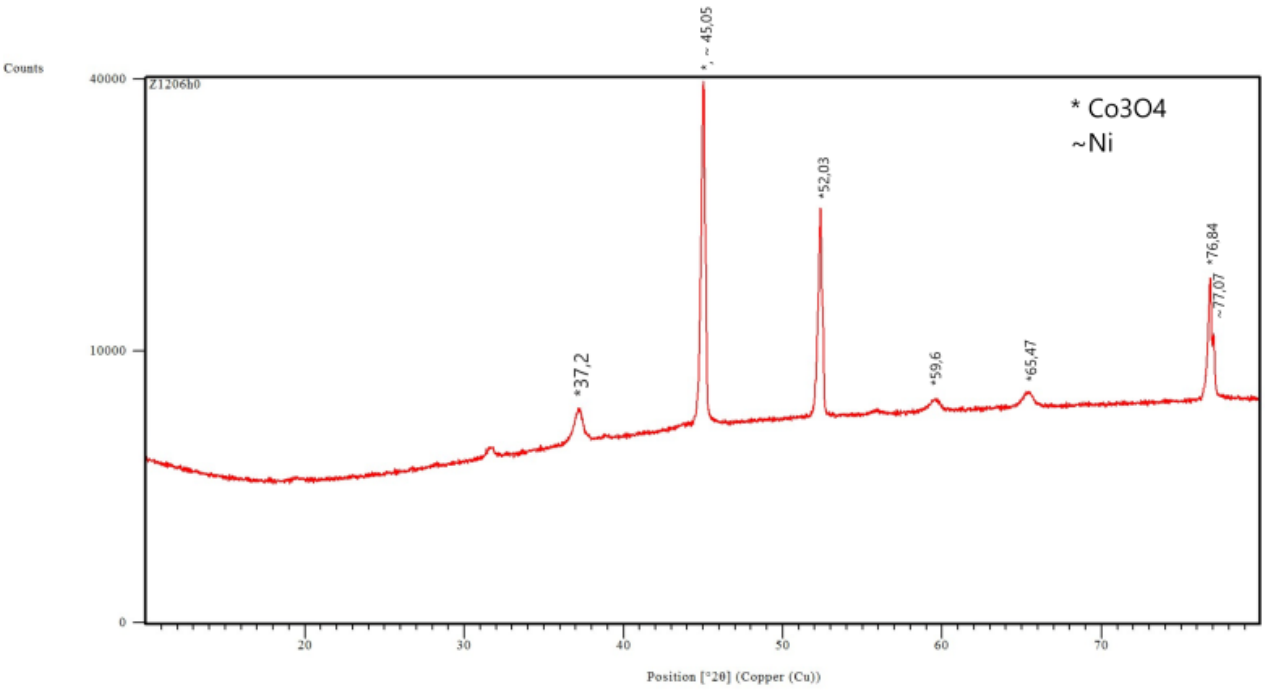
6.3. XRD Analiz Sonuçları

Nikel köpük destekli hibrit süperkapasitör numunelerinden elde edilen X-ışını difraksiyon desenlerinden faydalanarak, piklerin şiddetlerine ve yarı pik genişliklerine bakılarak malzemenin kristalleşmesi hakkında bilgi edinilmiştir. Seçilen numunelerin XRD analiz sonuçları (bkz. Şekil 6.12-6.13) bilimsel literatür araştırmalarından ve Match3 (bkz. Ek açıklamalar) yazılımı kullanılarak değerlendirildi.



Şekil 6.12. ZCO hibrit nanokompozit malzemenin XRD analizi (t= 6 saat, M=0,30g)

Şekil 6.12'de 6 saat boyunca hidrotermal yöntemle sentezlenen ZCO nanokompozit malzemenin XRD analiz deseni gösterilmektedir. Burada '*'ile gösterilen pik noktaları $ZnCO_2O_4$ yapısını ve '~' ile gösterilen Ni pik noktaları nikeli temsil etmektedir. ZCO nanokompozit malzemenin oluşturduğu kırınım 2θ pik dereceleri 36,8º, 45 º, 52,3 º, 52,5 º, 57,1 º, 59,7 º, 62,2 º, 65,3 º, 76,83 º, 77,06 º olarak sıralanmıştır (Li vd., 2017a; b; Yuan vd., 2017; Zhang vd., 2018).



Şekil 6.13. Co_3O_4/Ni köpük malzemesinin XRD analizi (t = 6 saat)

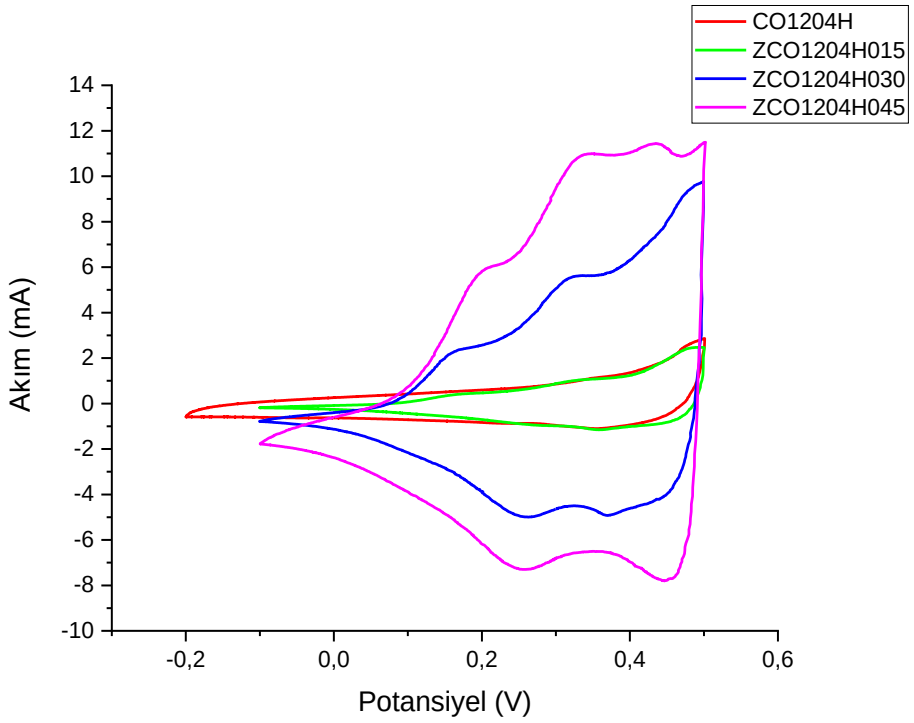
Şekil 6.13'de 6 saat boyunca hidrotermal yöntemle sentezlenen CO nanokompozit malzemenin XRD analiz deseni gösterilmektedir. Burada '*' ile gösterilen pik noktaları Co_3O_4 yapısını ve '~' ile gösterilen Ni pik noktaları nikeli temsil etmektedir. CO nanokompozit malzemenin oluşturduğu kırınım 2θ pik dereceleri 19,4º, 37,2 º ,38,7 º, 45 º, 52 º, 55,8 º, 59,6 º, 65,47 º ,76,84 º, 77,07 º olarak sıralanmıştır (Li vd., 2017a; b; Yuan vd., 2017; Zhang vd., 2018).

6.4. Döngüsel Voltametri (CV) Analiz Sonuçları

Bu tez çalışmasında çalışma elektrodu olarak sentezlenen bağlayıcı malzeme kullanılmadan sentezlenen Ni köpük üzerinde büyütülmüş ZCO ve Co_3O_4 elektrotlarıdır. Bu elektrotların elektrokimyasal performansını değerlendirmek için üç elektrotlu bir sistemde çalışma elektrotu olarak kullanılmış olup referans elektrot olarak Civa / Civa Oksit (Hg/HgO), elektrolit olarak da 3M'lık potasyum hidroksit (KOH) kullanıldı. 5 mV/s tarama hızında -0,2 ile +0,6 voltaj aralığında gerçekleştirilen döngüsel voltametri analizi yapıldı.

CV eğrilerinde esas olarak Zn^{2+}/Zn^{3+} faradaik redoks reaksiyonu ile ilişkili olan bir çift redoks tepe noktasına sahiptir. Eğriler dikdörtgen olmadığı için bu, elektrotun pil tipi bir elektrot malzemesi olduğunu gösterir. Yine de redoks zirveleri çiftinin geniş olduğu redoks işleminde mükemmel bir kinetik tersinirlik olduğu görülebilir (zhou vd., 2019).

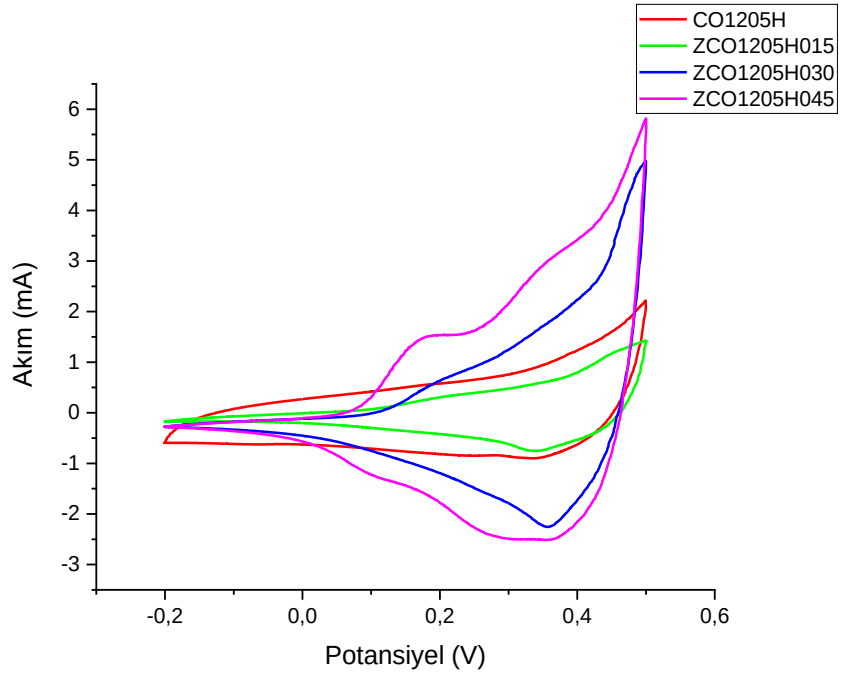
CV analizi sonucu voltogramdaki alan ne kadar büyük ise nanokompozit malzemenin depolayabildiği toplam şarj ve kapasitans değeri o kadar fazladır. CV alan hesabı Origin programı kullanılarak hesaplandı. Bu bilgiler ışığında Şekil 6.14 (120°C'de 4 saatlik tepkime süresinde farklı madde miktarlarında sentezlenen ZCO ve Co_3O_4/Ni köpük nanokompozit malzemelerinin CV sonuçları) değerlendirildiğinde en büyük alana (110 F/g) sahip nanokompozit malzemenin ZCO1204H045 (M=0,45 g) olduğu çizelge 6.2'de görülmektedir.



Şekil 6.14. ZCO ve CO nanokompozit malzemelerinin CV sonuçları (t=4 saat)

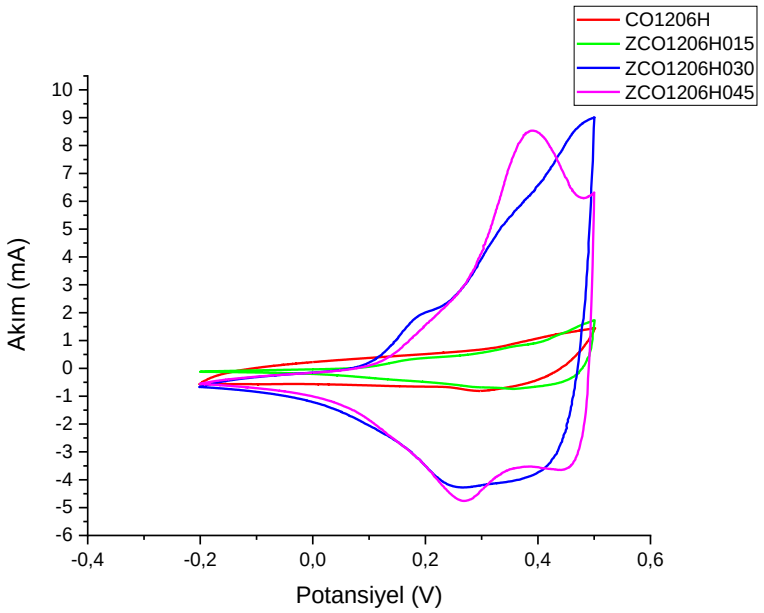
Şekil 6.14'de CO ve ZCO1204H015 (m=0,15g ve 4 saat tepkime süresi) numunelerinde birer anodik ve katodik pik gözlenirken, ZCO1204H030 numunesinde ikişer pik ve ZCO1204H045 numunesinde 3 anodik 2 katodik pik gözlenmektedir.

En yüksek CV alanı 0,45g madde miktarındaki numunede gözlenmiştir. Bu durumda Zn ihtiva eden madde miktarını arttırmanın olumlu etki yarattığı söylenebilir.



Şekil 6.15. ZCO ve CO nanokompozit malzemelerinin CV sonuçları (t=5 saat)

$ZnCo_2O_4$ ve Co_3O_4 elektrotları, -0,2 ile 0.5 V potansiyel aralığında 5mV/s tarama hızında 5 saatlik hidrotermal tepkime süresinde hazırlanan ZCO ve CO elektrotlarının CV eğrileri Şekil 6.15'de gösterilmektedir. En geniş alana sahip numunenin ZCO1205H045 olduğu görülmektedir.



Şekil 6.16. ZCO ve CO nanokompozit malzemelerinin CV sonuçları (t=6 saat)

Şekil 6.16'da 6 saatlik hidrotermal tepkime sonrası farklı madde miktarlarında hazırlanan ZCO elektrotları kıyaslanırsa en yüksek CV alanına sahip numune ZCO1206H045 olmuştur. Daha sonra madde miktarı sırasıyla 0,30g, 0,15g ve 0 g olarak devam etmiştir. Sonuç olarak Zn metalini eklemenin nanokompozit elektrotuna pozitif etkisi görülmektedir.

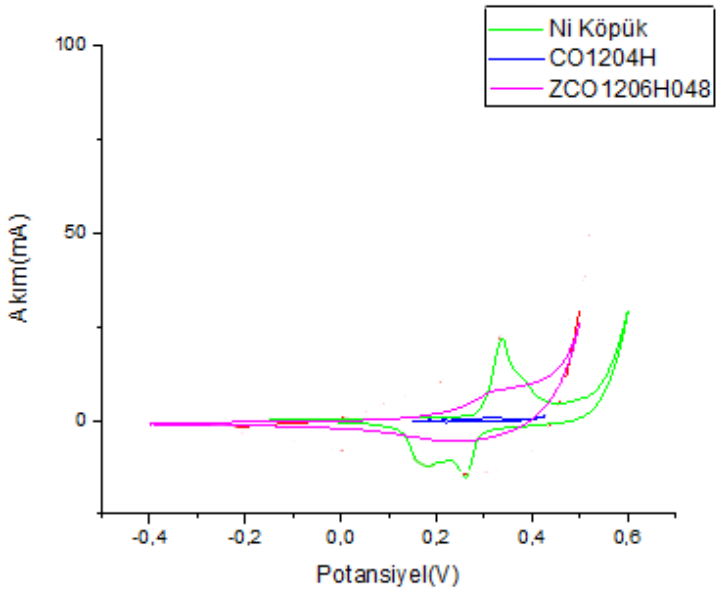
Aynı tarama hızında farklı madde miktarlarıyla hazırlanmış CO ve ZCO elektrotları kıyaslanırsa daha geniş alana sahip elektrot en yüksek Zn ihtiva eden elektrot olmuştur. Burada aynı şartlarda madde miktarını arttırmanın olumlu etki bıraktığını görebiliriz. 4,5 ve 6 saatlik değişimleri ayrı ayrı incelendiğinde (Çizelge 6.2) 3 farklı hidrotermal tepkime süresi boyunca en geniş alana sahip elektrotların en yüksek madde miktarlarında gerçekleştiği görülmektedir.

Çizelge 6.4. Numunelerin özgül kapasitans değerleri.

Numune Adı	**F/g**
CO1204H	31,58344779
ZCO1204H015	48,48766003
ZCO1204H030	71,70045929
ZCO1204H045	110,1971889
CO1205H	22,19275891
ZCO1205H015	12,10679463
ZCO1205H030	13,80163476
ZCO1205H045	24,4059488
CO1206H	40,96743547
ZCO1206H015	60,87317942
ZCO1206H030	67,72381739
ZCO1206H045	75,22290909

Ön deneme CV sonucu

Sentezlenen ön denemelerde çalışma elektrodu olarak ZCO, CO nanokompozit malzemeler, karşıt elektrot olarak Platin tel (Pt) ve referans elektrot ise doymuş kalomel elektrot (SCE) kullanılmıştır. Elektrolit olarak da 3M KOH çözeltisi kullanılmıştır.



Şekil 6.17. Ön denemesi yapılan hibrit nanokompozit malzemelerinin CV sonuçları

Şekil 6.17 'de farklı koşullar altında hazırlanan ön deneme olarak sentezlenen elektrotların CV sonuçları görülmektedir. Burada, ön deneme numunelerinin CV analizleri -0,4/-0,3-0,5/0,6V aralıklarında 5 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir ZCO elektrodunun CO elektroduna göre çok daha yüksek CV alanına sahip olduğu görülmektedir. ZCO numunesindeki genişletilmiş tepe noktaları ise $Zn^{2+/}Zn^{3+}$ reaksiyonuna işaret etmektedir. Düşük tarama hızlarında, gözlenen bir çift redoks tepe noktası, tersinir dönüşüme atfedilen faradaik sürecin varlığını göstermektedir (Li vd., 2018).

6.5. EIS Sonuçları

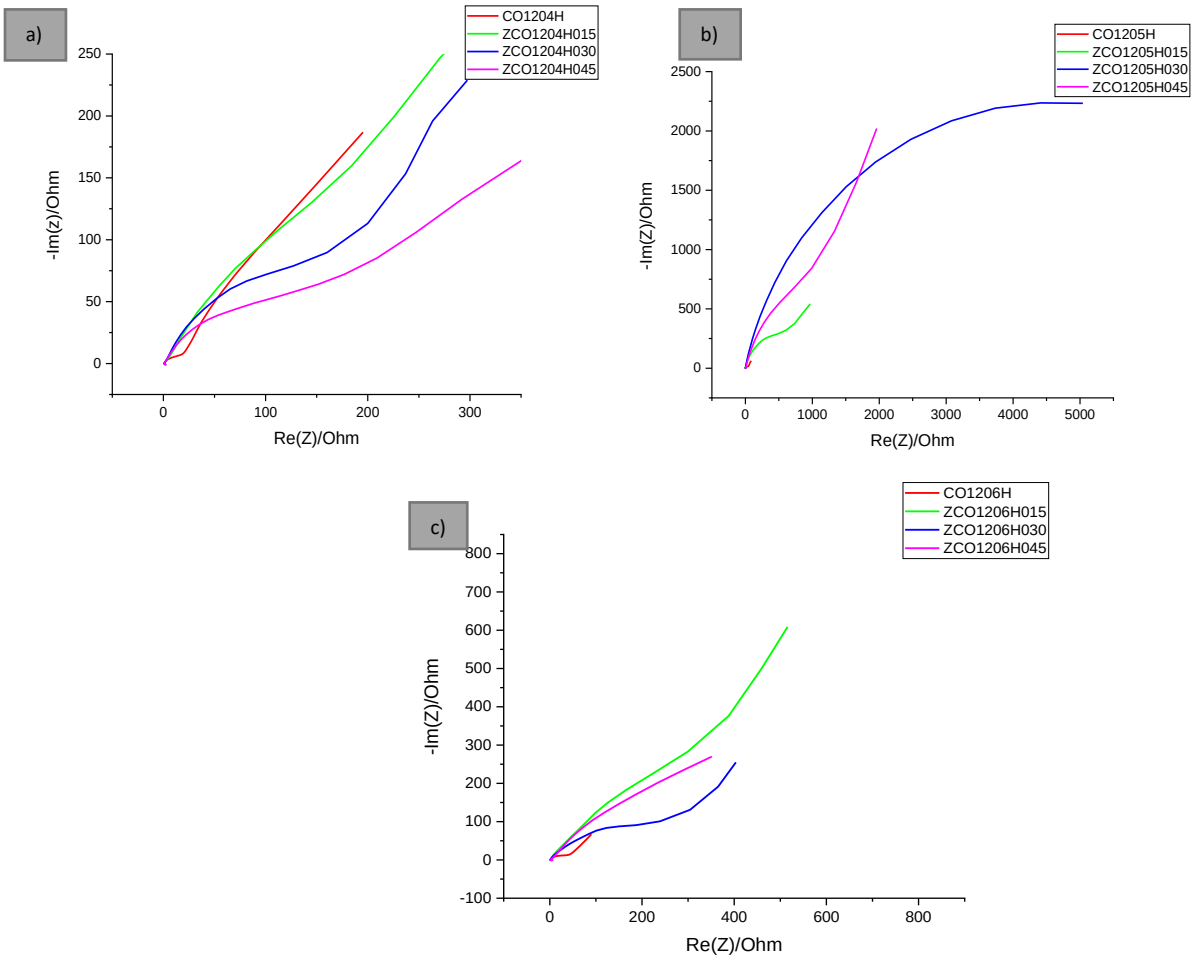
Süperkapasitör elektrot maddelerinin elektrokimyasal performansını değerlendirmek için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemi kullanılmaktadir. EIS analizi ile gözenekli maddelerde yük taşıma mekanizması üzerine sonuçlara ulaşılır.

Elektrokimyasal empedans spektrum verilerini göstermek için birçok gösterim vardır, fakat bunlardan en yaygın olanı Nyquist eğrileridir. Nyquist eğrilerinde yüksek frekans bölgesindeki empedans hem aktif maddenin hem de elektrolitin iletkenliğini gösterir. Yüksek-orta frekans bölgesi yalancı yük transfer direncini gösterir. Düşük frekans bölgesinde ise empedans eğrisi filmin saf kapasitif davranışı gösterir.

Bazı spektrumlarda düşük frekans bölgesinde Nyquist eğrisi, sanal kısma paralel genellikle gerçek eksene göre 45^o (Warburg difüzyonu) ve 90^o (pseudeo kapasitans) arasında olur. EIS tekniği, heterojen elektrotların elektron transfer kinetiğini belirlemek için önemli bir tekniktir.

Şekil 6.18'de 4,5 ve 6 saatlik tepkime sürelerindeki CO ve ZCO elektrotlarının 3M KOH çözeltisinde 200 kHz-10 mHz frekans aralığına ait Nyquist eğrileri verilmiştir.

Nyquist eğrisinde, yüksek frekans bölgesindeki yarı daire, elektrot elektrolit ara yüzeyinde meydana gelen iyonik geçiş direncine, düşük frekans bölgesindeki doğru ise Warburg difüzyon direncine karşılık gelmektedir. Yarı dairenin x eksenini kestiği nokta elektrolit ve bağlantılardan kaynaklanan direnci (Ru), yarı dairenin çapı ise yük transfer direncini (Rct) göstermektedir (Karaca, 2013; Li vd., 2018)

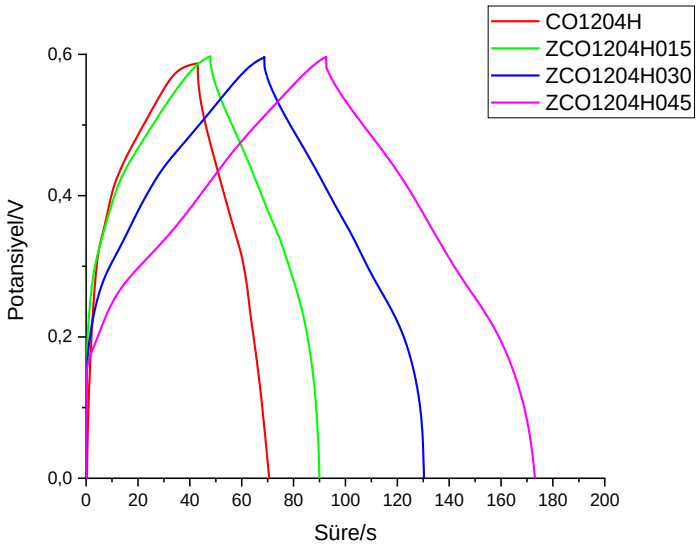


Şekil 6.18. CO ve ZCO nanokompozit malzemelerinin EIS sonuçları a) t=4 saat, b) t=5 saat, c) t=6 saat

4 saatlik tepkime süresinde yarı daire çapı en küçük olan CO numunesi en geniş olan ise ZCO(0,30g) olan ,5 saatlik tepkime süresinde yarı daire çapı en küçük olan CO numunesi en geniş olan ise ZCO(0,45g) olan, 6 saatlik tepkime süresinde yarı daire çapı en küçük olan CO numunesi en geniş olan ise ZCO(0,30g) olan numune olmuştur.

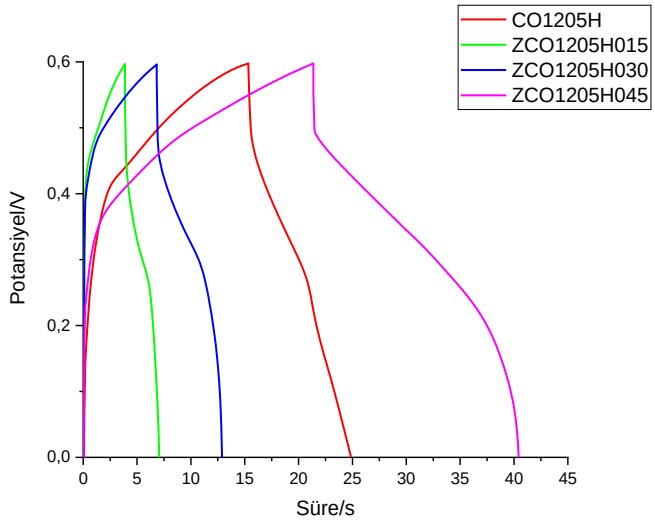
6.6. GCD Sonuçları

Süperkapasitörlerin kapasitelerini belirleyebilmek için sabit akımda elektrolit için uygun potansiyel aralıklarında tarama yapılarak şarj-deşarj eğrileri elde edilmektedir. ZCO ve CO elektrotlarının 4 saatlik hidrotermal tepkime süresi boyunca sentezlenen numunelerinin şarj- deşarj eğrilerinde (Şekil 6.19) iyi bir simetriye sahip olduğu görülmektedir. Bu davranış bazı çalışmalara göre mükemmel elektrokimyasal tersinirlik ve pil tipi elektrokimyasal özellikleri olduğunu göstermektedir (Li vd., 2018)



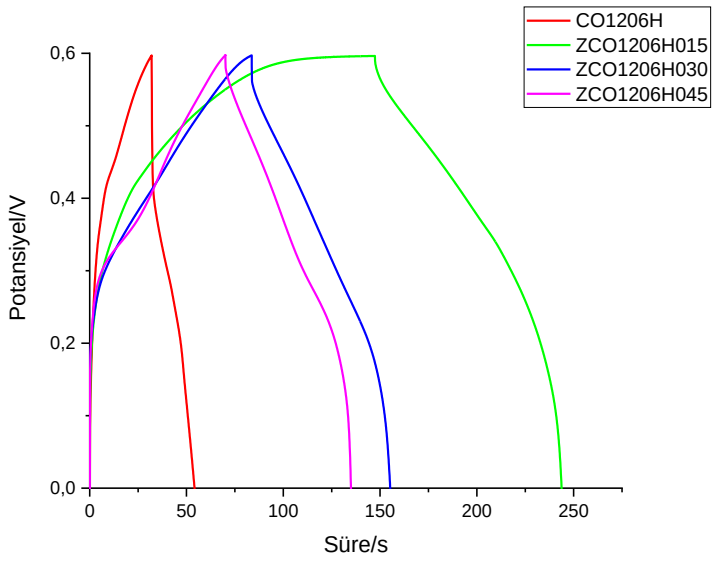
Şekil 6.19. ZCO ve CO nanokompozit malzemelerinin sabit hidrotermal tepkime süresinde farklı madde miktarlarında GCD sonuçları (t=4 saat)

5 saatlik hidrotermal tepkime süresi sonrası sentezlenen numunelerin şarj- deşarj eğrileri ise Şekil 6.20'de görülmektedir. Burada 4 saatlik süreye göre şarj deşarj süresi daha kısa sürdüğü görülmektedir.



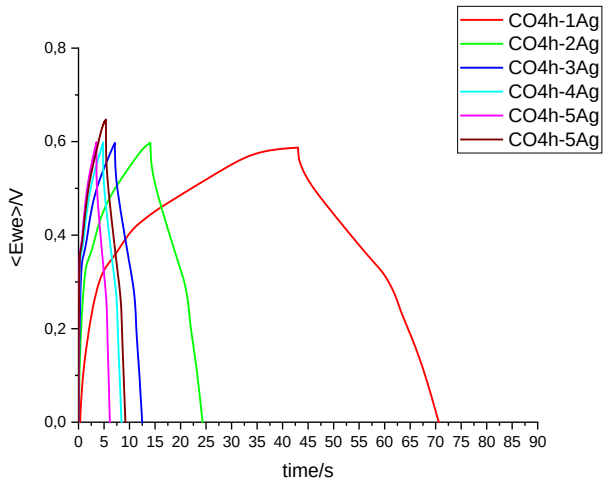
Şekil 6.20. ZCO ve CO nanokompozit malzemelerinin sabit hidrotermal tepkime süresinde farklı madde miktarlarında GCD sonuçları (t=5 saat)

6 saatlik hidrotermal tepkime süresi sonrası sentezlenen numunelerin şarj- deşarj eğrileri ise Şekil 6.21'de görülmektedir. Şarj – deşarj süresi olarak en geniş aralık 0,15 g madde miktarı içeren numune de olmuş olsa da simetrik eğriler olmadığı için 0,30 g madde miktarı içeren numune buradaki en iyi sonucu vermektedir.



Şekil 6.21. ZCO ve CO nanokompozit malzemelerinin sabit hidrotermal tepkime süresinde farklı madde miktarlarında GCD sonuçları (t=6 saat)

Şekil 6.21 ve Şekil 6.19'daki simetrik eğriler için da iyi bir elektrokimyasal kapasitif karakteristik ve üstün tersinir redoks tepkimesini gösterdiği yorumu yapılabilir (Kong vd., 2014).



.

Şekil 6.22. CO nanokompozit malzemesinin aynı hidrotermal tepkime süresinde farklı akım yoğunluklarında (1-5 A/g) GCD sonuçları (t=4 saat)

Şekil 6.22 de uygulanan akım yoğunluğundan deşarj profillerinin etkilendiği görülmektedir. Bu nedenle, uygulanan akım yoğunluğunu azaltmak, sarj deşarj verimlerini büyük ölçüde arttırdığı söylenebilir (Durukan, 2017).

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında Nikel köpük üzerine geçiş metal oksitlerinden $ZnCo_2O_4$ yüklemesi yapıldı. Hidrotermal yöntemle sabit sıcaklıkta (120 ° C), farklı sürelerde (4,5,6 saat) ve madde miktarında (0,15-0,30-0,45 g) sentezlenen nanokompozit malzemelerinin şarj – deşarj kapasitelerinde artış ve yüksek enerji verimliliği sağlanması hedeflendi. Bölüm 5'te verilen analiz sonuçlarına göre buna en uygun kombinasyonun hidrotermal tepkime süresi açısından 4 saat, madde miktarı açısından 0,45 g olan nanokompozit malzemenin olduğu belirlendi (110 F/g). 5 saatlik tepkime süresinde en kötü sonuçları verirken (12 F/g), 6 saatlik süreçte ortalama (60 F/g) değer yakalandığı gözlendi. Sentezlenen elektrotların elektrokimyasal ve yapısal analizleri gerçekleştirildi.

- Numunelerden alınan SEM analizi sonuçlarına göre; farklı hidrotermal tepkime sürelerinde sabit miktarlarda sentezlenen elektrotların farklı kalınlıklarda nikel nanotellerden oluşan elektrotlar üretilebilirken aynı koşullarda farklı madde miktarlarında sentezlenen elektrotların morfolojilerinde değişiklikler saptandı.
- EDS analizi sonuçlarına göre bileşen oranları hem madde miktarına hem de hidrotermal tepkime süresine bağlı olarak değiştiği gözlendi.
- XRD analiz sonuçlarına göre malzemelerin kristallografik özellikleri incelenerek kübik yapıda olduğu anlaşıldı ve içerdikleri fazlar ve oranları belirlendi.
- CV sonuçlarına göre aynı tarama hızında farklı madde miktarlarıyla hazırlanmış CO ve ZCO elektrotları kıyaslanırsa daha geniş alana sahip elektrot en yüksek Zn ihtiva eden elektrot olmuştur. Burada aynı şartlarda madde miktarını arttırmanın olumlu etki bıraktığı görülmektedir.
- GCD analiz sonuçları da CV analiz sonuçlarını destekler niteliktedir. En iyi sonuç 4 saat hidrotermal tepkime süresinde 0,45 g madde miktarı sentezlemesinde alınmaktadır.

8. KAYNAKLAR DİZİNİ

Aktaş. Selin. (2020). "Simetrik süperkapasitör cihaz performansları ve analizleri". Yüksek lisans tezi, Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, Kimya anabilim dalı.

Anonim, 2021, SEM-EDS Testleri, https://www.laboratuar.com/testler/elektrik-elektronik-testleri/sem-eds-testleri/, erişim tarihi: 12.08.2021.

Anonim, 2021, Reference 3000, https://www.gamry.com/potentiostats/reference-3000/, erişim tarihi: 17.10.2021.

Anonim, 2021, Elektron Mikroskobu, http://nukbilimler.ankara.edu.tr/elektron-mikroskobu/, erişim tarihi: 18.10.2021.

Bel, M. Z. (2014). "Doğal ve yapay mezokristaller üzerine bir çalışma : sentez, yapısal karakterizasyon ve fiziksel özellik araştırmaları". Hacettepe Üniversitesi, Yüksek lisans tezi, Fen bilimleri enstitüsü.

Borenstein, A., Hanna, O., Attias, R., Luski, S., Brousse, T., ve Aurbach, D. (2017). "Carbon-based composite materials for supercapacitor electrodes: A review". *Journal of Materials Chemistry A*, 5(25), 12653–12672.

Chai, H., Wang, Y., Fang, Y., Lv, Y., Dong, H., Jia, D., ve Zhou, W. (2017). "Low-cost synthesis of hierarchical Co3V2O8 microspheres as high-performance anode materials for lithium-ion batteries". *Chemical Engineering Journal*, 326, 587–593.

Chen, H., Du, X., Sun, J., Mao, H., Wu, R., ve Xu, C. (2020). "Simple preparation of ZnCo2O4 porous quasi-cubes for high performance asymmetric supercapacitors". *Applied Surface Science*, Elsevier, 515(March), 146008.

Durukan, M. B. (2017). "Modification of Single Walled Carbon Nanotube Thin Films". METU, Metallurgıcal and materials engineering departmant.

Gao, Y. (2017). "Graphene and polymer composites for supercapacitor applications: A review". *Nanoscale Research Letters*, Nanoscale Research Letters, 12(1).

Gu, Z., ve Zhang, X. (2018). "General ion-exchanged method synthesized 3D heterostructured MCo2O4/Co3O4 nanocomposites (M= Mn, Fe, Ni, Cu and Zn)". *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier B.V, 766, 796–803.

Güven, D. (2019). "Verimliliği düşmüş bataryaların hizmet sektöründe kullanımı: akıllı tesis uygulaması". İTÜ, Yüksek lisans tezi, Enerji bilim ve teknoloji anabilim dalı.

Hamparyan, B. (2015). "Aao şablonlar içerisine nikel biriktirme ile yüksek kapasiteli hibrit kapasitör elektrotlarının üretimi". İTÜ, Yüksek lisans tezi, fen bilimleri enstitüsü.

Huang, Y., Feng, X., Li, C., Li, Y., Chen, X., Gao, X., Chen, C., Guang, Z., ve Liu, P. (2019). "Construction of hydrangea-like ZnCo2O4/Ni3V2O8 hierarchical nanostructures for asymmetric all-solid-state supercapacitors". *Ceramics International*, Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l., 45(12), 15451–15457.

İnal, İ. I. G. (2016). "Biyokütle temelli aktif karbonların elektrokimyasal çift tabaka kapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanımı". *Problem Set 2*, AÜ, Doktora tezi, Fen bilimleri enstitüsü.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Iro, Z. S., Subramani, C., ve Dash, S. S. (2016). "A brief review on electrode materials for supercapacitor". *International Journal of Electrochemical Science*, 11(12), 10628–10643.

Karaca, E. (2013). "Enerji depolanması için tartarik asit katkılanmış polipirol bazlı süper kapasitör malzemelerinin sentezi". Hacettepe Üniversitesi, Yüksek lisans tezi, Kimya anabilim dalı.

Kocaman, B. (2013). "Akıllı Şebekeler ve Mikro Şebekelerde Enerji Depolama Teknolojileri Technologies of Energy Storage on Smart Grids and Microgrids". *BEÜ Fen Bilimleri Dergisi BEU Journal of Science*, 2(21), 119–127.

Kong, D., Luo, J., Wang, Y., Ren, W., Yu, T., Luo, Y., Yang, Y., ve Cheng, C. (2014). "Three-dimensional Co3O4 @MnO 2 hierarchical nanoneedle arrays: Morphology control and electrochemical energy storage". *Advanced Functional Materials*, 24(24), 3815–3826.

Li, M., Yang, W., Huang, Y., ve Yu, Y. (2018). "Hierarchical mesoporous Co3O4@ZnCo2O4 hybrid nanowire arrays supported on Ni foam for high-performance asymmetric supercapacitors". *Science China Materials*, 61(9), 1167–1176.

Li, X., Zhang, M., Wu, L., Fu, Q., ve Gao, H. (2019). "Annealing temperature dependent ZnCo2O4 nanosheet arrays supported on Ni foam for high-performance asymmetric supercapacitor". *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier B.V., 773, 367–375.

Li, Y., Kong, L. Bin, Liu, M. C., Zhang, W. Bin, ve Kang, L. (2017a). "Facile synthesis of Co3V2O8 nanoparticle arrays on Ni foam as binder-free electrode with improved lithium storage properties". *Ceramics International*, Elsevier, 43(1), 1166–1173.

Li, Y., Kong, L., Liu, M., Zhang, W., ve Kang, L. (2017b). "The design and fabrication of Co3O4/Co3V2O8/Ni nanocomposites as high-performance anodes for Li-ion batteries". *Journal of Energy Chemistry*, Elsevier B.V., 26(3), 494–500.

Liu, X., Zeng, J., Yang, H., Zhou, K., ve Pan, D. (2018). "V2O5 -Based nanomaterials: synthesis and their applications". *RSC Advances*, Royal Society of Chemistry, 8(8), 4014–4031.

Noori, A., El-Kady, M. F., Rahmanifar, M. S., Kaner, R. B., ve Mousavi, M. F. (2019). "Towards establishing standard performance metrics for batteries, supercapacitors and beyond". *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, 48(5), 1272–1341.

Özdal, E., 2019, Lityum iyon bataryalar, https://malzemebilimi.net/lityum-iyon-bataryalar.html, erişim tarihi : 03.11.2020.

Pal, B., Yang, S., Ramesh, S., Thangadurai, V., ve Jose, R. (2019). "Electrolyte selection for supercapacitive devices: A critical review". *Nanoscale Advances*, Royal Society of Chemistry, 1(10), 3807–3835.

Park, J. S., Kim, J. H., ve Kang, Y. C. (2019). "Synthesis of carbonaceous/carbon-free nanofibers consisted of Co3V2O8 nanocrystals for lithium-ion battery anode with ultralong cycle life". *Electrochimica Acta*, Elsevier Ltd, 313, 48–58.

Pattathil, P., Sivakumar, N., ve Sonia, T. S. (2014). *Capacitor to supercapacitor: An introduction*. *Nanostructured Ceramic Oxides for Supercapacitor Applications*.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Ping, Y., Gong, Y., Fu, Q., ve Pan, C. (2017). "Preparation of three-dimensional graphene foam for high performance supercapacitors". *Progress in Natural Science: Materials International*, Elsevier B.V., 27(2), 177–181.

Qi, J., Wang, P., Yan, Y., Zheng, X., Cao, J., ve Feng, J. (2019). "MCo2O4 (M=Co, Mn, Ni, Zn) nanosheet arrays constructed by two-dimension metal-organic frameworks as binder-free electrodes for lithium-ion batteries". *Vacuum*, Elsevier Ltd, 169(September), 108959.

Samantara, A. K., ve Ratha, S. (2018). *Historical Background and Present Status of the Supercapacitors*. SpringerBriefs in Materials.

Sayyed, S. G., Mahadik, M. A., Shaikh, A. V, Jang, J. S., ve Pathan, H. M. (2019). "Nano-Metal Oxide Based Supercapacitor Via Electrochemical Deposition". *ES Energy & Environment*, 25–44.

Scibioh, M. A., ve Viswanathan, B. (2020). *Materials for supercapacitor applications*. *Materials for Supercapacitor Applications*.

Sun, J., Li, S., Han, X., Liao, F., Zhang, Y., Gao, L., Chen, H., ve Xu, C. (2019). "Rapid hydrothermal synthesis of snowflake-like ZnCo2O4 /ZnO mesoporous microstructures with excellent electrochemical performances". *Ceramics International*, Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l., 45(9), 12243–12250.

Tamer, S. (2020). "Yüksek performanslı MoO / CNT hibrit süperkapasitör üretimi ve karakterizasyonu". Karabük üniversitesi, Yüksek lisans tezi, Metalurji ve malzeme mühendisliği anabilim dalı.

Ter-Gazarian, A. G. (2011). *Energy Storage for Power Systems*. *Energy Storage for Power Systems*.

Vinet, L., ve Zhedanov, A. (2011). *Nanostructured, functional, and flexible materials for energy conversion and storage systems*. *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*.

Wang, Y., Zhang, M., Li, Y., Ma, T., Liu, H., Pan, D., Wang, X., ve Wang, A. (2018). "Rational design 3D nitrogen doped graphene supported spatial crosslinked Co3O4@NiCo2O4 on nickel foam for binder-free supercapacitor electrodes". *Electrochimica Acta*, Elsevier B.V., 290, 12–20.

Weicker, P. (2014). *A Systems Approach to Lithium-Ion Battery Management*. Artech house.

Xiao, X., Peng, X., Jin, H., Li, T., Zhang, C., Gao, B., Hu, B., Huo, K., ve Zhou, J. (2013). "Freestanding mesoporous VN/CNT hybrid electrodes for flexible all-solid-state supercapacitors". *Advanced Materials*, 25(36), 5091–5097.

Xin, H., Li, D., Shi, L., Ji, M., Lin, Y., Yu, J., Yang, B., Li, C., ve Zhu, C. (2018). "A simple approach to fabricate of Ni-NiCo2O4@ZnCo2O4 yolk-shell nano-tetrahedron composite as high-performance anode material for lithium-ion batteries". *Chemical Engineering Journal*, Elsevier B.V., 341, 601–609.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Xu, Y., Burns, R., Liu, Z., ve Wang, Z. (2019). *Nanostructure interface for lithium-ion batteries*. *Advanced Nanomaterials for Electrochemical Energy Conversion and Storage*.

Xu, Z., Zhang, Z., Yin, H., Hou, S., Lin, H., Zhou, J., ve Zhuo, S. (2020). "Investigation on the role of different conductive polymers in supercapacitors based on a zinc sulfide/reduced graphene oxide/conductive polymer ternary composite electrode". *RSC Advances*, Royal Society of Chemistry, 10(6), 3122–3129.

Yang, Q., Lu, Z., Chang, Z., Zhu, W., Sun, J., Liu, J., Sun, X., ve Duan, X. (2012). "Hierarchical Co3O4 nanosheet@nanowire arrays with enhanced pseudocapacitive performance". *RSC Advances*, 2(4), 1663–1668.

Yi, T. F., Li, Y. M., Wu, J. Z., Xie, Y., ve Luo, S. (2018). "Hierarchical mesoporous flower-like ZnCo2O4@NiO nanoflakes grown on nickel foam as high-performance electrodes for supercapacitors". *Electrochimica Acta*, Elsevier Ltd, 284, 128–141.

Yuan, J., Chen, C., Hao, Y., Zhang, X., Gao, S., Agrawal, R., Wang, C., Xiong, Z., Yu, H., ve Xie, Y. (2017). "A facile synthetic strategy to three-dimensional porous ZnCo2O4 thin films on Ni foams for high-performance lithium-ion battery anodes". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Elsevier B.V., 787, 158–162.

Zhang, J., Chu, R., Chen, Y., Jiang, H., Zhang, Y., Huang, N. M., ve Guo, H. (2018). "In-situ grown hierarchical ZnCo2O4 nanosheets on nickel foam as binder-free anode for lithium ion batteries". *Ceramics International*, Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l., 44(14), 16219–16226.

Zhou, L., Li, C., Liu, X., Zhu, Y., Wu, Y., ve van Ree, T. (2018). *Metal oxides in supercapacitors*. *Metal Oxides in Energy Technologies*, Elsevier Inc.

Zhou, Y., Chen, L., Jiao, Y. T., Li, Z., ve Gao, Y. (2019). "Controllable fabrication of ZnCo2O4 ultra-thin curved sheets on Ni foam for high-performance asymmetric supercapacitors". *Electrochimica Acta*, Elsevier Ltd, 299, 388–394.

EK AÇIKLAMALAR

Ek Açıklama-A: Match3 Programı XRD Analiz Raporları

Match! Phase Analysis Report

Sample: Z1206h0

Sample Data

File name	Z1206h0.xrdml
File path	C:/Users/Elif/Desktop/xrd çıkan
Data collected	2020-10-02T08:53:43+02:00
Data range	10.008° - 79.991°
Original data range	10.008° - 79.991°
Number of points	5331
Step size	0.013
Rietveld refinement converged	No
Alpha2 subtracted	No
Background subtr.	Yes
Data smoothed	No
Radiation	X-rays
Wavelength	1.541874 Å

Matched Phases

Index	*Amount (%)*	*Name*	*Formula sum*
A	80.6	Nickel	Ni
B	19.4	Co Co2 O4	Co3 O4
	50.4	*Unidentified peak area*	

Amounts calculated by RIR (Reference Intensity Ratio) method

Elemental composition of sample (identified crystalline phases only)

Element	*Amount (weight %)*
Ni	80.55%
Co	14.28%
O	5.17%
LE (sum)	*5.17%*

Matching entry details

A: Nickel (80.6 %)*

Formula sum	Ni
Entry number	96-901-1604
Figure-of-Merit (FoM)	0.863183*
Total number of peaks	14
Peaks in range	6
Peaks matched	6
Intensity scale factor	0.65*
Space group	F m -3 m
Crystal system	cubic
Unit cell	a= 3.4990 Å
I/Ic	11.30
Calc. density	9.100 g/cm³
Reference	Davey W. P., "Lattice constants of twelve common metalsLocality: syntheticNote: lattice parameter is average of runs 1 & 2", Physical Review **25**, 753-761 (1925)

B: Co Co2 O4 (19.4 %)*

Formula sum	Co3 O4
Entry number	96-152-6735
Figure-of-Merit (FoM)	0.593293*
Total number of peaks	64
Peaks in range	16
Peaks matched	2
Intensity scale factor	0.09*
Space group	F -4 3 m
Crystal system	cubic
Unit cell	a= 8.0650 Å
I/Ic	6.15
Calc. density	6.097 g/cm³
Reference	Kotousova I.S., Polyakov S.M., "Electron-diffraction study of Co3 O4", Kristallografiya **17**, 661-663 (1972)

(*)2theta values have been shifted internally for the calculation of the amounts, the intensity scaling factors as well as the figure-of-merit (FoM), due to the active search-match option 'Automatic zero point adaption'.

Candidates

Name	*Formula*	*Entry No.*	*FoM*
Graphite nitrate	C	96-100-0066	0.6261
Diamondoid BC-8	C	96-901-2241	0.6252
Sodium	Na	96-900-8546	0.6184
Iron	Fe	96-901-5688	0.6142

Iron	Fe	96-901-6519	0.6142
	Na	96-810-4234	0.6133
	Fe	96-411-3934	0.6091
Iron	Fe	96-901-6636	0.6070
Grey selenium	Se	96-722-8525	0.6017
	Co3 O4	96-900-5891	0.5549
	Co3 O4	96-900-5892	0.5535
	Co0.885 O2	96-152-6827	0.5500
	Co O2	96-153-1763	0.5298
	Co3 O4	96-900-5900	0.5269
	Co3 O4	96-900-5899	0.5221
Li57 Co19.5 O48	Co19.5 O48	96-153-6060	0.4427
	Co O1.92	96-152-2027	0.0000
	Co O2	96-152-2028	0.0000
	Co O3	96-152-5956	0.0000
Co Co2 O4	Co3 O4	96-152-6735	0.0000
	Co O2	96-152-6823	0.0000
	Co2.74 O4	96-152-8447	0.0000
	Co2.62 O4	96-152-8448	0.0000
	Co O	96-152-8839	0.0000
(Sr2 Co O3) (Co O2)1.796	Co1.796 O3.592	96-152-9157	0.0000
	Co O	96-153-3088	0.0000
	Co3 O4	96-153-8532	0.0000
	Co O	96-154-1643	0.0000
	Co O	96-154-1663	0.0000
	Co3 O4	96-591-0032	0.0000
	Co3 O4	96-900-5888	0.0000
	Co3 O4	96-900-5889	0.0000
	Co3 O4	96-900-5890	0.0000
	Co3 O4	96-900-5893	0.0000
	Co3 O4	96-900-5894	0.0000
	Co3 O4	96-900-5895	0.0000
	Co3 O4	96-900-5896	0.0000
	Co3 O4	96-900-5897	0.0000
	Co3 O4	96-900-5898	0.0000
	Co3 O4	96-900-5901	0.0000
	Co O	96-900-8619	0.0000
	Co O2	96-901-5892	0.0000

Search-Match

Settings

Reference database used	COD-Inorg REV254652 2020.07.29
Automatic zeropoint adaptation	Yes
Downgrade entries with low scaling factors	Yes
Minimum figure-of-merit (FoM)	0.60
2theta window for peak corr.	0.30 deg.
Minimum rel. int. for peak corr.	0
Parameter/influence 2theta	0.50
Parameter/influence intensities	0.50
Parameter multiple/single phase(s)	0.50

Selection Criteria

Elements:

Element count: 1

Criteria for entries added by user

Elements:

Elements that must be present: O, Co

Elements that must NOT be present: All elements not mentioned above

Peak List

No.	*2theta [°]*	*d [Å]*	*I/I0*	*FWHM*	*Matched*
1	45.03	2.0135	1000.00	0.2101	A,B
2	52.37	1.7472	478.30	0.1838	A
3	76.83	1.2408	260.61	0.1576	
4	77.06	1.2376	121.70	0.1313	A

Integrated Profile Areas

Based on calculated profile

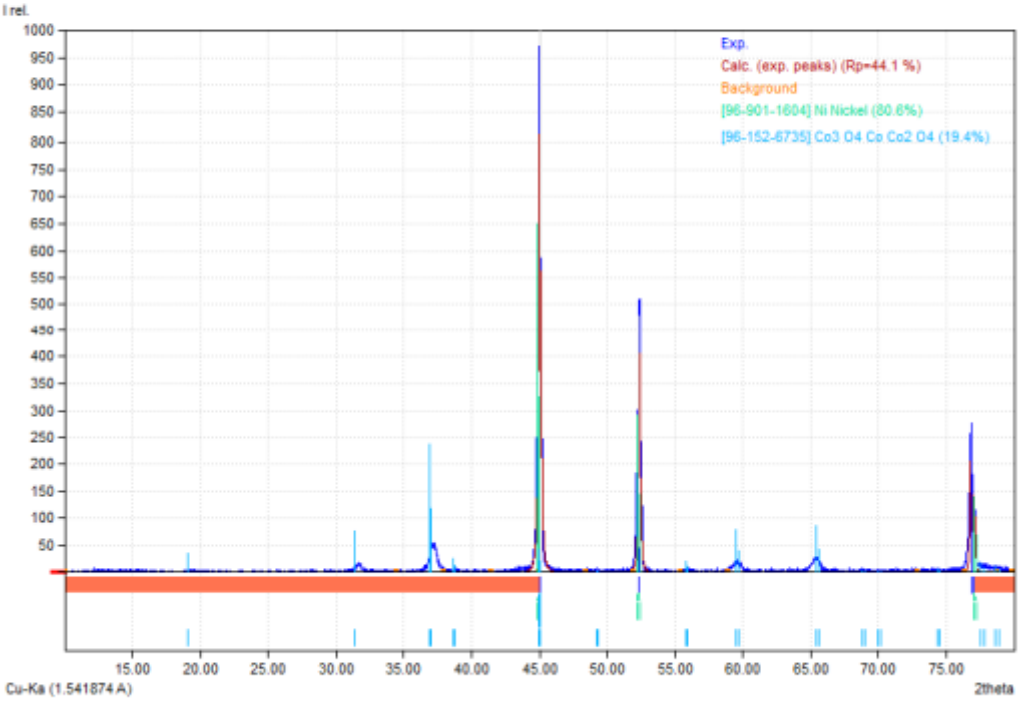
Profile area	*Counts*	*Amount*

Overall diffraction profile	1971061	100.00%
Background radiation	0	0.00%
Diffraction peaks	1976630	100.28%
Peak area belonging to selected phases	983364	49.89%
Peak area of phase A (Nickel)	*819023*	*41.55%*
Peak area of phase B (Co Co2 O4)	*164341*	*8.34%*
Unidentified peak area	993266	50.39%

Peak Residuals

Peak data	***Counts***	***Amount***
Overall peak intensity	16236	100.00%
Peak intensity belonging to selected phases	15612	96.16%
Unidentified peak intensity	624	3.84%

Diffraction Pattern Graphics



Match! Copyright © 2003-2020 CRYSTAL IMPACT, Bonn, Germany

Match! Phase Analysis Report

Sample: Z1206h030

Sample Data

File name	Z1206h030.xrdml
File path	C:/Users/Elif/Desktop/xrd çıkan
Data collected	2020-10-02T10:15:00+02:00
Data range	10.008° - 79.991°
Original data range	10.008° - 79.991°
Number of points	5331
Step size	0.013
Rietveld refinement converged	No
Alpha2 subtracted	No
Background subtr.	Yes
Data smoothed	No
Radiation	X-rays
Wavelength	1.541874 Å

Matched Phases

Index	*Amount (%)*	*Name*	*Formula sum*
A	91.2	Nickel	Ni
B	8.8	(Zn0.85 Co0.15) O	Co0.15 O Zn0.85
	57.9	*Unidentified peak area*	

Amounts calculated by RIR (Reference Intensity Ratio) method

Elemental composition of sample (identified crystalline phases only)

Element	*Amount (weight %)*
Ni	91.19%
Zn	36.03%
O	8.81%
LE (sum)	*8.81%*

Matching entry details

A: Nickel (91.2 %)*

Formula sum	Ni
Entry number	96-901-1604
Figure-of-Merit (FoM)	0.850307*
Total number of peaks	14
Peaks in range	6
Peaks matched	6
Intensity scale factor	0.51*
Space group	F m -3 m
Crystal system	cubic
Unit cell	a= 3.4990 Å
I/Ic	11.30
Calc. density	9.100 g/cm³
Reference	Davey W. P., "Lattice constants of twelve common metalsLocality: syntheticNote: lattice parameter is average of runs 1 & 2", Physical Review **25**, 753-761 (1925)

B: (Zn0.85 Co0.15) O (8.8 %)*

Formula sum	Co0.15 O Zn0.85
Entry number	96-153-3021
Figure-of-Merit (FoM)	0.664906*
Total number of peaks	36
Peaks in range	18
Peaks matched	2
Intensity scale factor	0.03*
Space group	P 63 m c
Crystal system	hexagonal
Unit cell	a= 3.2538 Å c= 5.2044 Å
I/Ic	6.63
Calc. density	5.597 g/cm³
Reference	Qi Zeming, Li Aixia, Su Fenglian, Zhao Zongyan, Zhou Shengming, Liu Yanmei, "X-ray diffraction analysis of Zn0.85 Co0.15 O powder and thin films", Materials Research Bulletin **38**, 1791-1796 (2003)

(*)2theta values have been shifted internally for the calculation of the amounts, the intensity scaling factors as well as the figure-of-merit (FoM), due to the active search-match option 'Automatic zero point adaption'.

Candidates

Name	*Formula*	*Entry No.*	*FoM*
Omongwaite	Ca2.572 H4 Na0.858 O13.442 S3	96-901-3441	0.8576
	C6 H21.44 N2 O0.72 S7 Sn3	96-200-3226	0.8529
	Cs6 Mo27 S31	96-201-3548	0.8432

	C8 H130 K17 Li11 O235 P8 Sn4 W48	96-430-0728	0.8422
((V O (O H) (H2 O)) (Se O3))4 (H2 O)2	H16 O26 Se4 V4	96-153-1238	0.8412
panitite	Ca1.5 Mg12.5 Na8 O48 P12	96-201-8014	0.8346
K6 (U O2 (B16 O24 (O H)8)) (H2 O)12	B16 K6 O44 U	96-201-8878	0.8341
	C44 H39 Cl2 Mn O P2	96-200-0538	0.8329
	C28 H72 Al2 As2 Si4	96-403-0493	0.8319
Bi (Co (C O)4)3	C12 Bi Co3 O12	96-152-4334	0.8285
	C54 H108 Br Mo3 N3 O12 S7	96-701-3428	0.8257
	C16 H80 Cd3 Mo12 N4 Na2 O72 P8	96-200-0118	0.8251
Kolitschite	As2 Fe3 H6 O14 Pb Zn0.438	96-901-3779	0.8206
Gottardiite	Al2.346 Ca0.605 Fe0.017 H34 K0.022 Mg0.391 Na0.316 O45.601 Si14.637	96-900-5267	0.8192
	Cs4 P4 S24 Ta4	96-431-0924	0.8174
	C28 H68 Fe Mo2 N3 S10	96-210-1728	0.8172
Gabrielite	Ag2.63 As8.55 Cu6.37 S21 Sb0.45 Tl6	96-900-4974	0.8158
	H34 Mo8 N5 O40 Tm	96-704-9947	0.8108
Barium Magnesium Fluoroborate	B12 Ba12 F12 Mg12 O36	96-431-4760	0.8102
	C8 H12.5 Cd2 K0.5 N6 O13.5	96-450-6897	0.8097
	Ba36 Ge240 Rh108	96-433-3603	0.8034
(Cs.932 Rb.068)11 O3	Cs10.252 O3 Rb0.748	96-153-6295	0.8029
Barium palladium selenostannate selenide	Ba8 Pd Se18.25 Sn4	96-220-1131	0.8015
[CuCl(1,2-[P(OEt)2)2-1,2-C2Bi0H10)(PPh3)]	C28 H45 B10 Cl Cu O4 P3	96-155-7521	0.8008
	C96 H64 N12 O30 Zr6	96-413-0158	0.7985
dimer6	C20 K N3 O26 U2	96-434-3221	0.7963
	C12 Cl18 O15 Pb3	96-701-0772	0.7962
Boulangerite	Pb4.5 S11 Sb4.5	96-900-0094	0.7956
Bi2 (B10 H10)	B10 Bi2 H10	96-434-4235	0.7955
Ba6 Pr3 I19	Ba6 I19 Pr3	96-153-4554	0.7838
Mn(cth)Cu(oxpn)(CF3SO3)2	C26 H52 Cu F6 Mn N8 O8 S2	96-155-7199	0.7821
Tetrakis(tetraamminelithium)nonastannide-ammonia(1/1)	H51 Li4 N17 Sn9	96-701-0327	0.7800
Sn14 In10 P21.2 I8	I8 In10 P21.2 Sn14	96-152-6606	0.7768
	C56 H32 Ag8 F8 Fe4 N24	96-433-9449	0.7749
	C68 F20 O	96-411-0880	0.7727
	C13 Co4 Ge O13	96-407-4241	0.7695
	C32 H16 Au4 Fe2 N16	96-711-1450	0.7693
	Cu3.313 Si	96-231-1717	0.7658
	Al Ti	96-154-5054	0.7625
Rb6 (Mo9 S11) (Mo18 S20)	Mo27 Rb6 S31	96-152-6258	0.7602
Dickthomssenite	H14 Mg O13 V2	96-900-4666	0.7600
	H36.5 Na5.5 O41 Pt W6	96-220-3357	0.7591
	C40 H52 Ho5 K5 N10 O66	96-451-0465	0.7573
	C32 H48 I2 Na2 O14	96-210-1758	0.7563
Co8 (C O)24 C6 (C6 H6)0.5	C33 H3 Co8 O24	96-403-1266	0.7521
Ca2 (Ta2 O7)	Ca2 O7 Ta2	96-152-6161	0.7504
	Cl H4 Na9 O20 S4	96-210-0329	0.7472
	C14 H47 F Ge7.2 N4 O19.4	96-450-3702	0.7457
Bismuth trisodium bis(triphosphate(V)) nonahydrate	Bi H18 Na3 O27 P6	96-100-7265	0.7456
	Bi Na3 O27 P6	96-901-6306	0.7456
	Cs2 H30.8 K10 Nb12 O65.4 Pt2	96-711-6613	0.7431
	Cs2 H30.8 K10 Nb12 O65.4 Pt2	96-711-6691	0.7431

and 9950 others...

Search-Match

Settings

Reference database used	COD-Inorg REV254652 2020.07.29
Automatic zeropoint adaptation	Yes
Downgrade entries with low scaling factors	Yes
Minimum figure-of-merit (FoM)	0.60
2theta window for peak corr.	0.30 deg.
Minimum rel. int. for peak corr.	0
Parameter/influence 2theta	0.50
Parameter/influence intensities	0.50
Parameter multiple/single phase(s)	0.50

Selection Criteria

Elements:

Elements that must be present:	Co, Zn
Elements that may be present:	All elements not mentioned above
Element count:	3

Criteria for entries added by user

Element count:	2

Peak List

No.	2theta [°]	d [Å]	I/I0	FWHM	Matched
1	45.05	2.0124	1000.00	0.2626	A
2	52.39	1.7464	418.12	0.2363	A
3	76.84	1.2406	207.35	0.1838	B
4	77.05	1.2378	92.39	0.1838	A,B

Integrated Profile Areas

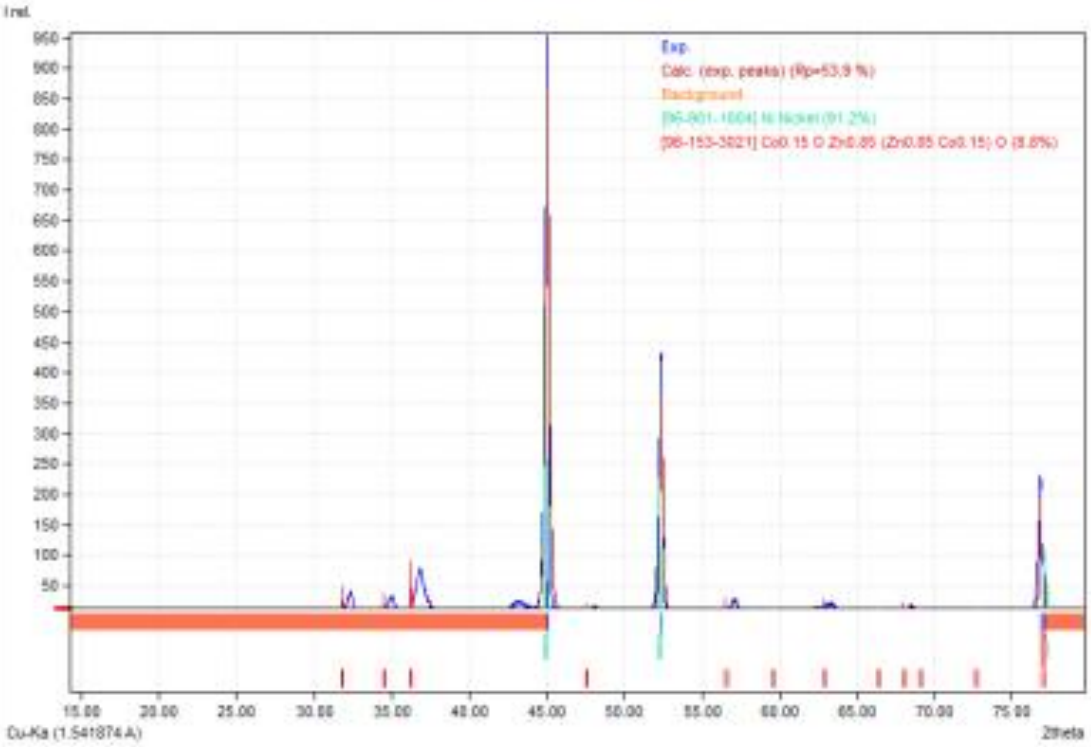
Based on calculated profile

Profile area	Counts	Amount
Overall diffraction profile	2647081	100.00%
Background radiation	0	0.00%
Diffraction peaks	2670018	100.87%
Peak area belonging to selected phases	1136857	42.95%
Peak area of phase A (Nickel)	1024626	38.71%
Peak area of phase B ((Zn0.85 Co0.15) O)	112230	4.24%
Unidentified peak area	1533162	57.92%

Peak Residuals

Peak data	Counts	Amount
Overall peak intensity	23405	100.00%
Peak intensity belonging to selected phases	23110	98.74%
Unidentified peak intensity	295	1.26%

Diffraction Pattern Graphics



Match! Copyright © 2003-2020 CRYSTAL IMPACT, Bonn, Germany