

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

**HİDROTHERMAL YÖNTEMLE TiO<sub>2</sub> İÇERİKLİ NANOYAPILI  
MALZEMELERİN SENTEZİ VE MULTİFONKSİYONEL  
KULLANIMLARININ ARAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Günay GÖKTÜRK**

**Fizik Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Funda ATALAY**

**HAZİRAN 2022**

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

**HİDROTHERMAL YÖNTEMLE TiO<sub>2</sub> İÇERİKLİ NANOYAPILI  
MALZEMELERİN SENTEZİ VE MULTİFONKSİYONEL  
KULLANIMLARININ ARAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Günay GÖKTÜRK**  
**(36183612053)**

**Fizik Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Funda ATALAY**

**Eş Danışman: Doç. Dr. Harun KAYA**

**HAZİRAN 2022**

## TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının her aşamasında yardım, öneri, bilgi, tecrübe ve desteklerini esirgemedi beni her konuda yönlendiren saygıdeğer danışman hocam Sayın Prof. Dr. Funda ATALAY' a,

Çalışmamın “Fotokatalitik Çalışmalar” bölümüne katkı sağlayarak ölçümlerde ve yorumlamamda yardımcı olan saygıdeğer hocalarım Prof. Dr. Sema ERDEMOĞLU' na ve Hatice ÇAĞLAR YILMAZ' a

Tez çalışmam boyunca yardımlarını esirgemeyen, tecrübe ve bilgisiyle her zaman destek olan saygıdeğer hocam Doç. Dr. Harun KAYA' ya,

Tez çalışmam süresince FYL-2020-2196 nolu proje kapsamında vermiş oldukları maddi ve manevi destekten dolayı, İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projeleri Birimi' ne,

Tezin uygulama aşamasında 218M267 nolu proje kapsamında vermiş oldukları maddi ve manevi destekten dolayı, TÜBİTAK Birimi' ne,

Deneysel çalışmalarım sırasında bana destek olan Dr. Öğr. Üyesi Ayşe Asiye CULUM' a ve laboratuvar arkadaşlarım Alper BİNGÖL, Hatice Hande BAŞ, Yıldız EMRE ŞENGÜL ile Lisans öğrencileri Nurten KURTULUŞ, Seher GÜLER ve Elif SARÇİN' a,

Tüm hayatım boyunca her daim yanımda olan ailem annem Ayşehan GÖKTÜRK, babam Vahap GÖKTÜRK ile abim Hasan GÖKTÜRK ve ablam Nurcan GÖKTÜRK' e

teşekkür ederim.

## ONUR SÖZÜ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum “HİDROTERMAL YÖNTEMLE TiO<sub>2</sub> İÇERİKLİ NANOYAPILI MALZEMELERİN SENTEZİ VE MULTİFONKSİYONEL KULLANIMLARININ ARAŞTIRILMASI” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığına ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Günay GÖKTÜRK



## İÇİNDEKİLER

|                                                                                                              |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ .....                                                                                      | i         |
| ONUR SÖZÜ .....                                                                                              | ii        |
| İÇİNDEKİLER.....                                                                                             | iii       |
| TABLolar DİZİNİ.....                                                                                         | v         |
| ŞEKİLLER DİZİNİ.....                                                                                         | vi        |
| SEMBOLLER VE KISALTMALAR .....                                                                               | x         |
| ÖZET .....                                                                                                   | xi        |
| ABSTRACT .....                                                                                               | xii       |
| <b>1. GİRİŞ.....</b>                                                                                         | <b>1</b>  |
| <b>2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ.....</b>                                                          | <b>3</b>  |
| 2.1 Süperkapasitörler (SC).....                                                                              | 3         |
| 2.2 Süperkapasitör Çeşitleri .....                                                                           | 5         |
| 2.2.1 Çift katmanlı kapasitör (EDLC) .....                                                                   | 5         |
| 2.2.2 Pseudokapasitörler .....                                                                               | 6         |
| 2.2.3 Hibrit kapasitörler .....                                                                              | 7         |
| 2.3 Süperkapasitörlerde Kullanılan Elektrot Malzemeleri .....                                                | 7         |
| 2.3.1 Karbon esaslı elektrot malzemeleri .....                                                               | 7         |
| 2.3.2 İletken polimer içeren elektrot malzemeleri.....                                                       | 8         |
| 2.3.3 Metal oksit elektrot malzemeleri .....                                                                 | 9         |
| 2.4 Süperkapasitör Özelliğın Belirlenmesinde Kullanılan Parametreler .....                                   | 9         |
| 2.5 Süperkapasitörlerin Kullanım Alanları .....                                                              | 11        |
| 2.6 Süperkapasitör Elektrot Yapımında Kullanılan Metal Oksitlerden Titanyumdioksit (TiO <sub>2</sub> ) ..... | 11        |
| 2.6.1 TiO <sub>2</sub> ' nin kristal yapı ve özellikleri .....                                               | 11        |
| 2.6.2 Fotokatalizör olarak titanyumdioksit.....                                                              | 13        |
| 2.7 Kaynak Özetleri .....                                                                                    | 13        |
| <b>3. DENEYSEL YÖNTEMLER .....</b>                                                                           | <b>25</b> |
| 3.1 Sporopollenin Ekzin Kapsül (SEK) Ekstraksiyonu .....                                                     | 25        |
| 3.2 Çözelti Hazırlanması.....                                                                                | 28        |
| 3.3 Hidrotermal Yöntemle SEK' lerin TiO <sub>2</sub> Kaplanması .....                                        | 29        |
| 3.4 TiSEK Eldesinde Kullanılan Hidrotermal Banyo Parametreleri .....                                         | 31        |
| 3.5 Ni Katkılı TiSEK Üretiminde Kullanılan Hidrotermal Banyo Parametreleri.....                              | 32        |
| 3.6 Elektrot Hazırlama Yöntemleri.....                                                                       | 33        |
| 3.7 Elektrokimyasal Test Teknikleri.....                                                                     | 35        |
| 3.7.1 Çevrimli voltametri (CV) ölçümleri.....                                                                | 35        |

|                                                                                                          |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.7.2 Galvanostatik dolma/boşalma test (GCD) ölçümleri .....                                             | 36        |
| 3.7.3 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri .....                                      | 37        |
| 3.8 Yüzey Morfolojisi ve Karakterizasyon Teknikleri .....                                                | 38        |
| 3.8.1 Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı ölçümleri .....                                           | 38        |
| 3.8.2 Taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi (EDX) ölçümleri ..... | 39        |
| 3.8.3 Diferansiyel termal analiz (DTA) ve termogravimetrik ölçümleri.....                                | 40        |
| 3.8.4 X-Işınları toz kırınım (XRD) ölçümleri .....                                                       | 41        |
| 3.8.5 Raman spektroskopisi ölçümleri.....                                                                | 43        |
| 3.9 Fotokatalitik Çalışmalar.....                                                                        | 44        |
| <b>4. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA .....</b>                                                            | <b>48</b> |
| 4.1 TiO <sub>2</sub> Kaplanmış SEK'lerin Karakterizasyon Sonuçları.....                                  | 48        |
| 4.1.1 BET yüzey alan ölçümleri ve gözenek analiz sonuçları.....                                          | 48        |
| 4.1.2 SEM analiz sonuçları .....                                                                         | 49        |
| 4.1.3 Elektrokimyasal performans sonuçları.....                                                          | 59        |
| 4.2 Ni Katkılı TiO <sub>2</sub> SEK' ler.....                                                            | 68        |
| 4.2.1 Ni1TiSEK' lerin özellikleri.....                                                                   | 69        |
| 4.2.1.1 SEM analiz sonuçları .....                                                                       | 72        |
| 4.2.1.2 Elektrokimyasal performans sonuçları .....                                                       | 72        |
| 4.2.2 Ni2TiSEK' lerin özellikleri.....                                                                   | 77        |
| 4.2.2.1 SEM analiz sonuçları .....                                                                       | 78        |
| 4.2.2.2 Elektrokimyasal performans sonuçları .....                                                       | 78        |
| 4.3 TiSEK içerikli Asimetrik Süperkapasitör Tasarımı .....                                               | 84        |
| 4.4 Fotokatalitik Ölçüm Sonuçları.....                                                                   | 86        |
| <b>5. SONUÇ ve YORUM.....</b>                                                                            | <b>90</b> |
| <b>KAYNAKLAR.....</b>                                                                                    | <b>92</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>                                                                                     | <b>97</b> |

## TABLÖLER DİZİNİ

|                                                                                                                                                |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tablo 2.1 :</b> EDLC, Psödokapasitörler ve Hibrit kapasitörlerin karşılaştırılması.....                                                     | 7  |
| <b>Tablo 3.1 :</b> Hidrotermal yöntemle TiSEK üretiminde kullanılan farklı banyolar. ....                                                      | 31 |
| <b>Tablo 3.2 :</b> SEK'lerin çözeltiye eklenme aşamaları. ....                                                                                 | 31 |
| <b>Tablo 3.3 :</b> TiSEK' lere Ni katkılama için kullanılan farklı yöntemler.....                                                              | 33 |
| <b>Tablo 3.4 :</b> RB5 boyar maddesinin fotokatalitik çalışma koşulları. ....                                                                  | 46 |
| <b>Tablo 4.1 :</b> Farklı ısıtım işlem uygulanmış TiSEK' ler için BET analiz sonuçları.....                                                    | 48 |
| <b>Tablo 4.2 :</b> Farklı ısıtım işlem şartlarında elde edilen TiSEK elektrotlarının EIS parametreleri. ....                                   | 64 |
| <b>Tablo 4.3 :</b> Farklı yöntemle elde edilen NiTiSEK toz numunelerin farklı ısıtım işlem şartlarından elde edilen BET analiz sonuçları. .... | 68 |
| <b>Tablo 4.4 :</b> Farklı ısıtım işlem şartlarında elde edilen Ni1TiSEK/NF elektrotlarının EİS parametreleri.....                              | 77 |
| <b>Tablo 4.5 :</b> Farklı ısıtım işlem şartlarında elde edilen Ni2TiSEK/NF elektrotlarının EİS parametreleri.....                              | 83 |
| <b>Tablo 4.6 :</b> Sentezlenen malzemelerle RB5' in UV ve görünür ışık altında zamana bağlı % bozunma oranları. ....                           | 87 |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.1 : Bir süperkapasitörün tipik yapısı. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 3  |
| Şekil 2.2 : Çeşitli elektrokimyasal enerji depolama cihazlarının Ragone grafiği. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 4  |
| Şekil 2.3: Farklı süperkapasitörlerin sınıflandırılması .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 5  |
| Şekil 2.4 : Elektriksel çift tabaka kapasitörlerin (EDLC) şematik görüntüsü.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 6  |
| Şekil 2.5 : $\text{TiO}_2$ yarı iletkenine ait kristal formlar: (a) rutil, (b) anataz ve (c) brooki .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 12 |
| Şekil 2.6 : $\text{TiO}_2$ ' nin (a) rutile ve (b) anataz yapının birim hücresi gösterilmiştir. Şekillerde gri renk titanyum, kırmızı renk ise oksijen iyonlarıdır .....                                                                                                                                                                                                                                                           | 12 |
| Şekil 2.7 : $\text{TiO}_2$ nanoparçacık tabakası ile dekore edilmiş ve 1 saat boyunca farklı sıcaklıklarda $\text{NH}_3$ ' te tavllanmış aralıklı $\text{TiO}_2$ NT' nin CV eğrileri .....                                                                                                                                                                                                                                         | 14 |
| Şekil 2.8 : 5000 çevrime kadar bir süperkapasitör için kapasitans tutulumu ile döngü sayısı .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 15 |
| Şekil 2.9 : a) $\text{TiO}_2$ nanoparçacıklarının XRD spektrumu, b) Spesifik kapasitansın çevrim sayısı ile değişim grafiği.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 16 |
| Şekil 2.10 :Diatom@ $\text{TiO}_2$ , diatom@ $\text{TiO}_2$ @ $\text{MnO}_2$ 3-D kompozit süperkapasitörlerin diatom morfolojisi ile sentez sürecini gösteren şematik diyagram. Gözenek yapısının kesiti, iç ve dış diatom yüzeyinin $\text{TiO}_2$ ve $\text{MnO}_2$ nanokompozitleri ile kaplanmasını göstermek için sunulmuştur .....                                                                                           | 17 |
| Şekil 2.11 : Diatom @ $\text{TiO}_2$ @ $\text{MnO}_2$ ve diatom @ $\text{MnO}_2$ elektrotlarının elektrokimyasal özelliklerinin karşılaştırmalı karakterizasyonu: a) 40 mV/s' de elde edilen döngüsel voltammogramlar, b) Deşarj akımı yoğunluğuna karşı özgül kapasitans (Cs).....                                                                                                                                                | 17 |
| Şekil 2.12 : a) Farklı sıcaklıklarda hidrojenlenen H- $\text{TiO}_2$ nanotüp dizileri için 100 mV/s tarama hızında CV eğrileri, b) Tarama hızının bir fonksiyonu olarak H- $\text{TiO}_2$ elektrotları için alan kapasiteleri, c) Farklı sıcaklıklarda elde edilen H- $\text{TiO}_2$ elektrotlarının ragone grafikleri, d) H- $\text{TiO}_2$ elektrotları için 10 000 devir 100 mV/s tarama hızında alan kapasiteleri.....         | 18 |
| Şekil 2.13 : 0 ile 0.8 V arasındaki bir dizi potansiyelde çeşitli tarama hızlarında toplanan H – $\text{TiO}_2$ nanotüp dizilerin CV eğrileri. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                | 19 |
| Şekil 2.14 : a-b) $\text{TiO}_2$ -G bileşiğinin 50 ALD çevrimi kullanılarak büyütülmüş, c-d) $\text{TiO}_2$ -G bileşiğinin 100 ALD çevrimi kullanılarak büyütülmüş SEM görüntüleri.....                                                                                                                                                                                                                                            | 19 |
| Şekil 2.15 : a) Saf grafenle $\text{TiO}_2$ -G kompozitlerinin nyquist grafikleri (grafen için kütle yükü 0.875 mg / $\text{cm}^2$ , 50 döngü $\text{TiO}_2$ -G için 0.7 mg / $\text{cm}^2$ ve 100 döngü $\text{TiO}_2$ -G için 0.7 mg / $\text{cm}^2$ ), b) Farklı kütle yüklemelerinde $\text{TiO}_2$ -G kompozitlerinin 100 atomik tabaka biriktirme döngüsü kullanılarak tarama hızına karşı spesifik kapasitans grafiği ..... | 20 |
| Şekil 2.16 : Kırık $\text{TiO}_2$ nanofiberlerinin alan emisyon tarama elektron mikroskopisi (FESEM) görüntüleri KOH işleminden önce (a), sonra (b) ve CV işleminden sonra $\text{TiO}_2$ nanofiberleri (c) .....                                                                                                                                                                                                                  | 21 |
| Şekil 2.17 : b- $\text{TiO}_2$ SSC cihazının 10.000 döngü boyunca döngüsel kararlılığı.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 22 |
| Şekil 2.18 :İşlem görmüş polen tanelerinin ve elde edilen içi boş kürelerin fotokatalistlerinin SEM fotoğrafları: a) İşlem görmüş polen, b-c) 0.5: 4: 4 mol oranlarında sentezlenmiş, d-e) 1: 4: 4 mol oranlarında sentezlenmiş, f-g) 2: 4: 4 mol oranlarında sentezlenmiş, h-i) Kırık küreler.....                                                                                                                                | 23 |

|                                                                                                                                                                                                   |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 2.19</b> :Kimyasal oksidasyon sürecini ve piroliz sürecini birleştiren iki adımda elde edilen TiO <sub>2</sub> -NWA elektrodunun oluşum mekanizması.....                                 | 24 |
| <b>Şekil 3.1</b> : Polenin şematik gösterimi4.....                                                                                                                                                | 25 |
| <b>Şekil 3.2</b> : a-e) Asetonla polenin yağdan arındırılması, f-i) fosforik asitle polenin intin tabakası ve stoplazmadan arındırılması.....                                                     | 27 |
| <b>Şekil 3.3</b> : Farklı işlemler ile muamele edilmiş <i>Pistacia</i> polenin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri. ....                                                                      | 28 |
| <b>Şekil 3.4</b> : Presica XB 220A marka hassas terazi. ....                                                                                                                                      | 28 |
| <b>Şekil 3.5</b> : 100 ml’lik hidrotermal reaksiyon kabı ve parçaları.....                                                                                                                        | 29 |
| <b>Şekil 3.6</b> : Memmert marka etüv.....                                                                                                                                                        | 30 |
| <b>Şekil 3.7</b> : Protherm marka tüp fırın.....                                                                                                                                                  | 30 |
| <b>Şekil 3.8</b> : Hidrotermal yöntem ile TiSEK’ lerin elde edilme aşamalarının şematik gösterimi. ....                                                                                           | 32 |
| <b>Şekil 3.9</b> : Hidrotermal reaksiyon sonrası elde edilen malzemeler a) Alt kısım b) Üst kısım c) Ni Foam üzerinde oluşturulmuş TiSEK/NF.....                                                  | 32 |
| <b>Şekil 3.10</b> : Etelux GP20 marka Glovebox.....                                                                                                                                               | 34 |
| <b>Şekil 3.11</b> : Elektrokimyasal hücre ve elektrotlar.....                                                                                                                                     | 34 |
| <b>Şekil 3.12</b> : Gamry Reference 3000 potansiyostat/galvanostat/ZRA cihazı.....                                                                                                                | 35 |
| <b>Şekil 3.13</b> : CV grafikleri.....                                                                                                                                                            | 36 |
| <b>Şekil 3.14</b> : İdeal bir kapasitör ve süperkapasitörün CV eğrileri.....                                                                                                                      | 36 |
| <b>Şekil 3.15</b> : a) Süperkapasitöre ait galvanostatik şarj-deşarj eğrisi, b) Süperkapasitör hücresinin farklı akım yoğunluklarında galvanostatik şarj-deşarj eğrisi.....                       | 37 |
| <b>Şekil 3.16</b> : Nyquist grafiği bileşenleri arasındaki ilişki.....                                                                                                                            | 38 |
| <b>Şekil 3.17</b> : Micromeritics Gemini VII 2390 model BET cihazı ve Degas ünitesi.....                                                                                                          | 39 |
| <b>Şekil 3.18</b> : Taramalı elektron mikroskop cihazının şematik gösterimi.....                                                                                                                  | 40 |
| <b>Şekil 3.19</b> : Termogravimetrik analiz sisteminin şematik diyagramı .....                                                                                                                    | 41 |
| <b>Şekil 3.20</b> : Bir X-ışını difraktometrenin şematik gösterimi.....                                                                                                                           | 42 |
| <b>Şekil 3.21</b> : Bragg Yasasının şematik gösterimi.....                                                                                                                                        | 42 |
| <b>Şekil 3.22</b> : Rayleigh ve Raman saçılmalarının enerji seviyelerinin gösterimi.....                                                                                                          | 43 |
| <b>Şekil 3.23</b> : Raman spektrometre cihazının şematik gösterimi.....                                                                                                                           | 44 |
| <b>Şekil 3.24</b> : TiO <sub>2</sub> katalizörün fotokatalitik mekanizmasının şeması.....                                                                                                         | 45 |
| <b>Şekil 3.25</b> : Fotoreaktör cihazı.....                                                                                                                                                       | 46 |
| <b>Şekil 4.1</b> : Hidrotermal reaksiyon sonrası elde edilen TiSEK-alt ve TiSEK-üst numunelerin: a) Adsorbsiyon/desorpsiyon izotermi, b) Gözenek dağılım grafikleri.....                          | 49 |
| <b>Şekil 4.2</b> : a-b) İşlem görmemiş <i>Pistacia</i> polenlerin, c-d) SEK’ lerin, e-h) Hidrotermal reaksiyon sonrası elde edilen TiSEK malzemenin, farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri..... | 50 |

|                                                                                                                                                                           |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 4.3 :</b> Hidrotermal reaksiyon sonrası elde edilen TiSEK (TiSEK-alt) malzemenin EDX analizi. ....                                                               | 51 |
| <b>Şekil 4.4 :</b> Hidrotermal reaksiyon sonrası elde edilen TiSEK-üst malzemenin: a)5000, b)50000 kat büyütme SEM görüntüleri.....                                       | 51 |
| <b>Şekil 4.5 :</b> Hidrotermal reaksiyon sonrası elde edilen TiSEK-üst malzemenin EDX analizi. ....                                                                       | 52 |
| <b>Şekil 4.6 :</b> Farklı ısıtma işlem sıcaklıkları için TiSEK numunelerin: a) Adsorbsiyon/desorpsiyon izotermi, b) Gözenek dağılım grafikleri. ....                      | 53 |
| <b>Şekil 4.7 :</b> Hidrotermal yöntem ile SEK üzerine büyütülmüş Ti içerikli TiSEK numunelerin XRD grafikleri. ....                                                       | 54 |
| <b>Şekil 4.8 :</b> SEK üzerine büyütülmüş Ti içerikli TiSEK numunelerin XPS spektrumları: a) Genel tarama, b) Ti 2p spektrumu, c) O 1s spektrumu, d) C 1s spektrumu. .... | 54 |
| <b>Şekil 4.9 :</b> SEK ve farklı ısıtma işlem sıcaklıkları için TiSEK numunelerin Raman spektrumları. ....                                                                | 55 |
| <b>Şekil 4.10 :</b> SEK ve hidrotermal reaksiyon sonrası elde edilen TiSEK-alt ve TiSEK-üst malzemelerin: a) TGA, b) DTA grafikleri.....                                  | 57 |
| <b>Şekil 4.11 :</b> TiSEK numunenin: a-b) 300 °C, c-d) 360 °C, e-f) 430 °C, g-h)500 °C’ de ısıtma işlem sonrası sırası ile 1000, 10000 kat büyütme SEM görüntüleri.....   | 58 |
| <b>Şekil 4.12 :</b> TiSEK numunenin 360 °C’ de ısıtma işlem sonrası EDX analizi. ....                                                                                     | 59 |
| <b>Şekil 4.13 :</b> Farklı tarama hızlarında farklı ısıtma işlem sıcaklıklarındaki toz TiSEK elektrotlarının CV eğrileri. ....                                            | 60 |
| <b>Şekil 4.14 :</b> Farklı ısıtma işlem sıcaklıklarındaki TiSEK elektrotların: a) Farklı akım değerleri için CD, b) İlk on CD eğrileri.....                               | 61 |
| <b>Şekil 4.15 :</b> Farklı ısıtma işlem sıcaklıkları için toz TiSEK elektrotların spesifik kapasitans eğrileri.....                                                       | 63 |
| <b>Şekil 4.16 :</b> Farklı ısıtma işlem sıcaklıkları için toz TiSEK elektrotların Nyquist eğrileri.....                                                                   | 64 |
| <b>Şekil 4.17 :</b> Farklı tarama hızlarında TiSEK/NF-360 ve TiSEK/NF-430 elektrotlarının CV eğrileri.....                                                                | 65 |
| <b>Şekil 4.18 :</b> TiSEK/NF-360 ve TiSEK/NF-430 elektrotların: a) Farklı akım değerleri için CD, b) İlk on CD eğrileri.....                                              | 66 |
| <b>Şekil 4.19 :</b> TiSEK/NF-360 ve TiSEK/NF-430 elektrotların spesifik kapasitans eğrileri. .                                                                            | 67 |
| <b>Şekil 4.20:</b> TiSEK/NF-360 ve TiSEK/NF-430 elektrotların Nyquist eğrileri. ....                                                                                      | 67 |
| <b>Şekil 4.21 :</b> Farklı ısıtma işlem sıcaklıkları için Ni1TiSEK: a) Adsorbsiyon/desorpsiyon izotermi, b) Gözenek boyut dağılım grafikleri. ....                        | 69 |
| <b>Şekil 4.22 :</b> SEK üzerine büyütülmüş Ti içerikli TiSEK’ lere Ni katkılanarak Ni1TiSEK-430 ve Ni2TiSEK-430 numunelerin XRD spektrumları. ....                        | 70 |
| <b>Şekil 4.23 :</b> Ni katkılı TiSEK numunelerin XPS spektrumları: a) Genel tarama, b) Ni 2p spektrumu, c) Ti 2p spektrumu.....                                           | 71 |
| <b>Şekil 4.24 :</b> a-b) Ni1TiSEK numunenin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri. ....                                                                                 | 72 |
| <b>Şekil 4.25 :</b> Farklı ısıtma işlem sıcaklıkları için Ni1TiSEK/NF elektrotlarının CV eğrileri. ..                                                                     | 73 |

|                                                                                                                                                                    |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 4.26</b> : Farklı ısıtım sıcaklıkları için Ni1TiSEK/NF elektrotların: a) Farklı akım değerleri için dolma-boşalma, b) İlk on dolma-boşalma eğrileri. .... | 74 |
| <b>Şekil 4.27</b> : Farklı ısıtım sıcaklıkları için Ni1TiSEK/NF elektrotların spesifik kapasitans eğrileri.....                                                    | 76 |
| <b>Şekil 4.28</b> : Ni1TiSEK/NF elektrotların Nyquist eğrileri. ....                                                                                               | 77 |
| <b>Şekil 4.29</b> : Farklı ısıtım sıcaklıkları için Ni2TiSEK: a) Adsorbsiyon/desorbsiyon izotermi, b) Gözenek boyut dağılım grafikleri. ....                       | 78 |
| <b>Şekil 4.30</b> : a-b) Ni2TiSEK numunelerin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri.....                                                                         | 78 |
| <b>Şekil 4.31</b> : Farklı ısıtım sıcaklıklarındaki Ni2TiSEK/NF elektrotların farklı tarama hızlarındaki CV eğrileri. ....                                         | 79 |
| <b>Şekil 4.32</b> : Farklı ısıtım sıcaklıkları için Ni2TiSEK/NF elektrotların: a) Farklı akım değerleri için, b) İlk on dolma-boşalma eğrileri. ....               | 80 |
| <b>Şekil 4.33</b> : Farklı ısıtım sıcaklıkları için Ni2TiSEK/NF elektrotların spesifik kapasitans eğrileri.....                                                    | 82 |
| <b>Şekil 4.34</b> : Ni2TiSEK/NF elektrotların Nyquist eğrileri. ....                                                                                               | 83 |
| <b>Şekil 4.35</b> : Asimetrik TiSEK/NF-430//AC süperkapasitörün CV eğrisi. ....                                                                                    | 84 |
| <b>Şekil 4.36</b> : Asimetrik TiSEK/NF-430//AC süperkapasitörün: a) Farklı akım değerleri için CD eğrisi, b) İlk on CD eğrisi. ....                                | 85 |
| <b>Şekil 4.37</b> : Asimetrik TiSEK/NF-430//AC süperkapasitörün spesifik kapasitans eğrisi... 85                                                                   |    |
| <b>Şekil 4.38</b> : Asimetrik TiSEK/NF-430//AC süperkapasitörün Nyquist eğrisi. ....                                                                               | 86 |
| <b>Şekil 4.39</b> : Farklı Ti içerikli malzemelerin UV ışını altında zamana bağlı olarak fotokatalitik parçalanma grafiği. ....                                    | 88 |
| <b>Şekil 4.40</b> : Farklı Ti içerikli malzemelerin Vis ışını altında zamana bağlı olarak fotokatalitik parçalanma grafiği. ....                                   | 89 |

## SEMBOLLER VE KISALTMALAR

|                      |                                                                                   |
|----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| <b>SC</b>            | : Süperkapasitör                                                                  |
| <b>EDLC</b>          | : Çift katmanlı kapasitörler                                                      |
| <b>C<sub>d</sub></b> | : Çift tabakanın kapasitans                                                       |
| <b>C<sub>m</sub></b> | : Spesifik kapasitans                                                             |
| <b>η</b>             | : Kulombik verimlilik                                                             |
| <b>UV</b>            | : Ultraviyole                                                                     |
| <b>Vis</b>           | : Görünür ışık                                                                    |
| <b>CV</b>            | : Çevrimli voltametri                                                             |
| <b>SEK</b>           | : Sporopollen ekzin kapsülleri                                                    |
| <b>TiSEK</b>         | : Hidrotermal yöntemle elde edilen TiO <sub>2</sub> içerikli içi boş mikroküreler |
| <b>NF</b>            | : Nikel foam                                                                      |
| <b>TiSEK/NF</b>      | : Hidrotermal yöntemle elde edilen TiO <sub>2</sub> kaplı Ni elektrot             |
| <b>GCD</b>           | : Galvanostatik dolma/boşalma                                                     |
| <b>EIS</b>           | : Elektrokimyasal empedans spektroskopisi                                         |
| <b>BET</b>           | : Brunauer-emmett-teller                                                          |
| <b>SEM</b>           | : Taramalı elektron mikroskobu                                                    |
| <b>EDX</b>           | : Enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi                                          |
| <b>DTA</b>           | : Diferansiyel termal analiz                                                      |
| <b>TGA</b>           | : Termogravimetrik analiz                                                         |
| <b>XRD</b>           | : X-Işınları difraktometresi                                                      |
| <b>ESR</b>           | : Elektrot kontak direnci                                                         |
| <b>XPS</b>           | : X-ışınları fotoelektron spektroskopisi                                          |
| <b>Rs</b>            | : Elektrolit direnci                                                              |
| <b>RB5</b>           | : Reaktif Black 5 boyar maddesi                                                   |
| <b>HRTEM</b>         | : Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu                               |
| <b>TiSEK/NF-300</b>  | : 300 °C de ısıtılma tabi tutulmuş TiO <sub>2</sub> kaplı Ni foam elektrotu       |
| <b>TiSEK/NF-360</b>  | : 360 °C de ısıtılma tabi tutulmuş TiO <sub>2</sub> kaplı Ni foam elektrotu       |
| <b>TiSEK/NF-430</b>  | : 430 °C de ısıtılma tabi tutulmuş TiO <sub>2</sub> kaplı Ni foam elektrotu       |
| <b>TiSEK/NF-500</b>  | : 500 °C de ısıtılma tabi tutulmuş TiO <sub>2</sub> kaplı Ni foam elektrotu       |
| <b>NiTiSEK/NF</b>    | : TiSEK' e Ni katkılama                                                           |



## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### HİDROTERMAL YÖNTEMLE $\text{TiO}_2$ İÇERİKLİ NANOYAPILI MALZEMELERİN SENTEZİ VE MULTİFONKSİYONEL KULLANIMLARININ ARAŞTIRILMASI

Günay GÖKTÜRK

İnönü Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

98+XII

2022

Danışman: Prof. Dr. Funda ATALAY

Son zamanlarda, birçok ülkenin öncelikli araştırma konuları arasında, alternatif enerji kaynakları ve sistemleri üzerine araştırma ve geliştirme faaliyetleri yer almaktadır. Süperkapasitörler bu enerji ihtiyacını karşılayacak umut vaat eden yeni alanlardan biridir. Özellikle metal oksitler bu alanda oldukça ilgi çekicidir.  $\text{TiO}_2$  toksik olmayan ve birçok uygulaması bulunan eşsiz bir yarı iletkenidir. Polen mikrokapsülleri üzerinde elde edilecek 3 boyutlu  $\text{TiO}_2$  metal oksit nano yapılar ve bunların Ni ile katkılanmış olanları, bu tez kapsamında hidrotermal olarak üretilmiştir. Üretilen yapıların hem enerji teknolojileri alanında hem de fotokatalitik uygulamalarda kullanımı araştırılmıştır.

İlk olarak *Pistacia* poleninden asidoliz yöntemi ile sporopolen ekzin kapsülleri (SEK) elde edilmiştir. Ardından, elektrot aktif malzemesi olarak kullanılmak üzere, SEK'ler  $\text{TiO}_2$ , ve Ni- $\text{TiO}_2$  ile hidrotermal yöntemle kaplanarak, içi boş 3 boyutlu küresel tozlar elde edilmiştir. Bu malzemeler süperkapasitör elektrodu olarak tasarlanmıştır. Ayrıca hidrotermal yöntem kullanılarak, Ni foam üzerinde üç boyutlu polen içerikli elektrotlarında üretimi de sağlanmıştır. Ni foam üzerinde büyütülen yapılar, hiç bir organik bağlayıcı ve iletkenlik artırıcıya gerek olmadan doğrudan elektrot olarak kullanıma izin verirken, ayrıca elektrokimyasal performanslarının toz elektrotlara göre çok daha iyi olduğu belirlenmiştir. Özellikle, TiSEK/NF-430 elektrot, 5 A/g sabit akımda 311.15 F/g'lık, Ni1TiSEK/NF-430 ise 20 A/g sabit akımda 733 F/g'lık maksimum spesifik kapasitans göstermiştir. Ayrıca -0.2 V ile +1.5 V potansiyel penceresinde, 20.000 dolma-boşalma çevrimi yapan, TiSEK/NF-430//AC asimetrik süperkapasitör aygıt tasarımı yapılmıştır.

Fotokatalitik çalışmalarda, TiSEK'ler görünür ışık altında aktif değilken, UV altında foto aktif olduğu belirlenmiştir. Ni katkılanma ile birlikte, NiTiSEK'ler hem UV hem de görünür ışık altında foto aktif özellikte olduğu bulunmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** metal oksit; süperkapasitör; sporopolen; nano yapı; fotokataliz

## ABSTRACT

Master Thesis

### INVESTIGATION OF THE SYNTHESIS AND MULTIFUNCTIONAL USE OF TiO<sub>2</sub> CONTAINING NANO-STRUCTURED MATERIALS BY HYDROTHERMAL METHOD

Günay GÖKTÜRK

Inonu University  
Graduate School of Nature and Applied Sciences  
Department of Physics

98+XII

2022

Supervisor: Prof. Dr. Funda ATALAY

Recently, research and development activities on alternative energy sources and systems are among the priority research topics of many countries. Supercapacitors are one of the promising new areas to meet this energy need. Especially metal oxides are very interesting in this field. TiO<sub>2</sub> is a unique non-toxic semiconductor with many applications. 3D TiO<sub>2</sub> metal oxide nanostructures to be obtained on pollen microcapsules and their Ni doped ones were hydrothermally produced within the scope of this thesis. The use of the produced materials in the field of energy technologies and in photocatalytic applications have been investigated.

First, sporopollen exine capsules (SEK) were obtained from *Pistacia* pollen by acidolysis method. Then, to be used as electrode active material, SEKs were coated with TiO<sub>2</sub> and Ni-TiO<sub>2</sub> by hydrothermal method and hollow 3D spherical powders were obtained. These materials were designed as supercapacitor electrodes. In addition, 3D pollen-containing electrodes on Ni foam were produced by using the hydrothermal method. While the structures grown on Ni foam allow direct use as electrodes without the need for any organic binders and conductivity enhancers, it has also been determined that their electrochemical performance is much better than powder electrodes. In particular, the TiSEK/NF-430 electrode showed a maximum specific capacitance of 311.15 F/g at a constant current of 5 A/g, while the Ni<sub>1</sub>TiSEK-430/NF showed a maximum specific capacitance of 733 F/g at a constant current of 20A/g. In addition, TiSEK/NF-430//AC asymmetrical supercapacitor device design, which makes 20,000 charge-discharge cycles in the potential window of -0.2 V to +1.5 V, was also carried out.

In photocatalytic studies, it was determined that TiPistSEKs were inactive under visible light, but photoactive under UV. NiTiSEK microcapsules formed by Ni doping were photoactive under both UV and visible light.

**Keywords:** metal oxide; supercapacitor; sporopollenin; nanostructure; photocatalysis

## 1. GİRİŞ

Günümüzde artan enerji talepleri nedeniyle enerji üretimi ve depolama teknolojilerine ihtiyaç artmaktadır. Nüfus artışı ve teknolojinin gelişmesi kaynak arayışına neden olmuştur. Bu doğrultuda enerjinin bilinçsizce kullanımı küresel ısınma ve ekolojik sorunları doğurmuştur. Bu sorunların azaltılması amacıyla fosil yakıtları yerine yenilenebilir enerji kaynakları ve üretilen enerjinin en verimli şekilde depolanması önem kazanmıştır. Enerjinin elektrokimyasal olarak depolanmasında süperkapasitörler hızlı şarj-deşarj olma, güç kapasiteleri, uzun ömürlü ve çevre dostu özelliklere sahip olma nedeniyle son yılların gözdesi olmuştur.

Süperkapasitörlerin, biyo-teknoloji ile birleşimi, süperkapasitörlerin elektrokimyasal performansını geliştirmek için nanoyapılı malzemelerin üretimine yönelik çalışmalar büyük önem kazanmıştır. Biyo-nanoteknoloji kullanılarak farklı nanoyapılı morfolojilere sahip yüksek performanslı elektrot malzemelerin sentezine odaklanılmıştır. Doğada farklı boyut ve şekillerde nanoyapılı malzemeler bulunmaktadır. Nanoyapılar üretmek için polen [1], böcek, kelebek kanatları, bakteri, virüs, alg ve mantar [2] gibi yapıların iyi biyo-şablonlar olabileceği düşünülmektedir. Süperkapasitör elektrot malzeme üretiminde, biyolojik nanoyapılar yüksek yüzey alanı ve gözeneklilik özelliklerinden dolayı tercih edilmişlerdir. Daha büyük yüzey alanı sağlamak için küçük boyutlu nanomalzemeler tercih edilmektedir. Nanoyapılı malzemelerin üretimi sırasında karşılaşılan sorunlardan biri malzemeler yüzey enerjilerini azaltmak için kümeleşme eğiliminde olmak istemeleridir. Bu problemin önüne geçebilmek için genellikle bir şablon üzerinde malzemelerin büyütülmesi istenir [3].

Bu tez çalışmasında doğada bol miktarda bulunan, yenilenebilir, çevre dostu ve kolay elde edilebilen polenler biyoşablon olarak kullanılmıştır. Çalışmalarımızda, *Pistacia* polenleri kullanıldı ve Gaziantep Fıstık Araştırma Enstitüsü'nden temin edilmiştir. *Verbascum*, *Fraxinus excelsior*, *Platanus orientalis*, *Pinus*, *Juglans*, *Tilia* gibi polenlerle karşılaştırıldığında yüzey alanı daha büyük olmasından dolayı çalışmalarımızda *Pistacia* polen tercih edilmiştir. Polen yapısında bulunan yağ, protein, selüloz gibi organik maddeleri arındırmak için, uygun aseton ve fosforik asit ekstraksiyon işlemleri ile içi boş, üç boyutlu sporopolen ekzin kapsülleri (SEK'ler) elde edilmiştir. Ekstraksiyon işleminden sonra SEK

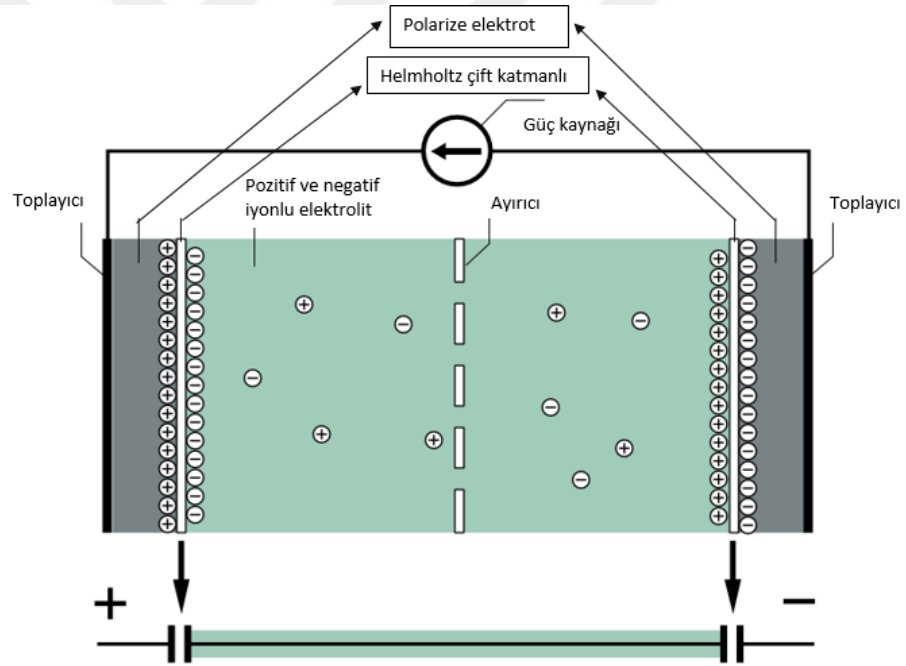
yüzeyinin girintili çıkıntılı yapıda olduğu, yüzey alanı ve gözenek hacminde önemli ölçüde artış olduğu gözlenmiştir. Böylece biyoşablon olarak SEK kullanımı ile daha az etkin malzeme kullanılarak süperkapasitör elektrodu geliştirilebilir.

Litaratür taramalarında nanotüp [4], nanoçubuk, nanoparçacık, nanotel [5] ve nanoflaks [6], yapıları  $\text{TiO}_2$  malzemeler farklı yöntemler kullanılarak üretilmiştir ve çevre, elektronik, adsorbsion, kataliz ve süperkapasitör elektrodu gibi çok farklı uygulamalarda kullanılmışlardır. Çalışmalarımızda hidrotermal yöntem kullanılarak, *Pistacia* SEK' leri üzerine büyütülen metal oksit  $\text{TiO}_2$  malzemelerin üretimi ve enerji depolama için süperkapasitör elektrotların tasarımında aktif malzeme olarak üretilmiştir. Literatür taramalarında sınırlı sayıda bitki polenin kullanıldığı çalışmalar bulunmaktadır. Ayrıca *Pistacia* poleni kullanılarak nanoyapılı metal oksit kaplamaları ile ilgili çalışmalara rastlanılmamıştır.

## 2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ

### 2.1 Süperkapasitörler (SC)

Kapasitör 1745 yılında, elektrostatik alanında çalışma yapan Hollandalı bilim insanı Leyden Üniversitesi profesörü Pieter Van Musschenbroek tarafından elektrik yükünü depolamak amacı ile bulunmuştur [7]. Geleneksel kapasitör, iki iletken elektrotun bir yalıtkan (dielektrik) madde tarafından birbirinden ayrılmasıyla oluşur. Kapasitörler ile süperkapasitörler çalışma mekanizması bakımından birbirlerine benzemektedir. Ancak enerji depolama sistemleri farklıdır. Enerji yükleri kapasitörlerde levha üzerinde birikirken, süperkapasitörlerde ise elektrot ve separatör üzerinde birirmektedir. Bu farklılık nedeniyle süperkapasitörler daha yüksek kapasite değerine sahip olmaktadır. Tipik bir SC genellikle iki elektrot, bir elektrolit, bir separatör ve iki akım toplayıcıdan meydana gelmektedir (Şekil 2.1) [8].

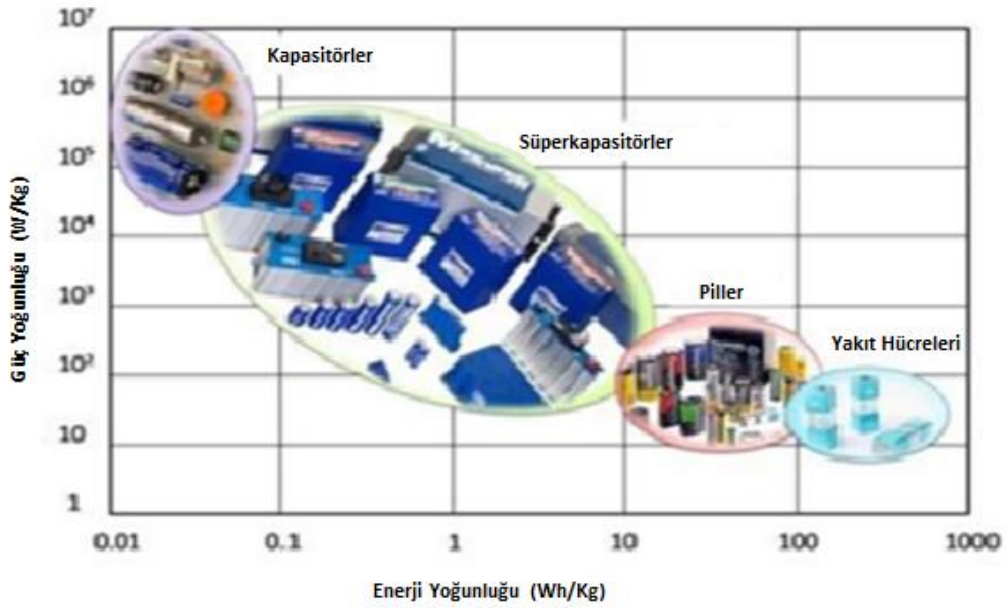


Şekil 2.1 : Bir süperkapasitörün tipik yapısı [9].

Süperkapasitörler, ultrakapasitörler veya elektrokimyasal kapasitörler olarak da adlandırılmaktadır. Süperkapasitörler, enerjiyi hızlı bir şekilde depolayabilme ve aktarabilme özelliğinde tasarlanmış, elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinin en önemli grubunu oluşturmaktadır [10]. Fosil yakıtların kullanımından kaynaklanan mevcut enerji ve çevresel krizleri çözmek için çalışmalar yapılmaktadır. Bu amaçla çevre dostu ve güçlü enerji depolama cihazları olan süperkapasitörler, dikkate değer bir ilgi görmüştür. Ancak süperkapasitörlerin mevcut enerji yoğunluğu ve hız kapasitesinin yeni nesil uçaklar,

taşınabilir elektronikler, hibrit elektrikli araçlar vb. alanlarda kullanımı için daha da geliştirilmesi gerekmektedir. Süperkapasitörlerin genel performansını arttırmak için, çoğu araştırma, uygun elektrot malzemeleri aramaya ve elektrot / elektrolit ve elektrot / akım toplayıcı arayüz özelliklerini optimize etmeye odaklanmıştır [2].

Süperkapasitörler; geleneksel kapasitörlerden çok daha fazla miktarda yük depolayabilirler. Bu yükü elektrokimyasal pillere göre on kat daha hızlı aktarabilirler. Raf ömürleri de daha yüksektir [10].



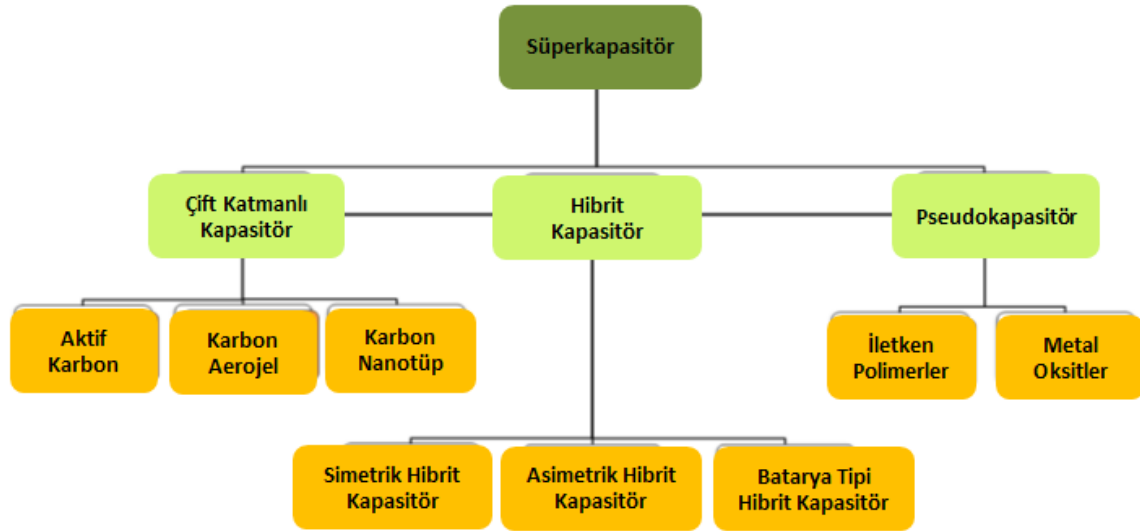
**Şekil 2.2 :** Çeşitli elektrokimyasal enerji depolama cihazlarının Ragone grafiği [11].

Şekil 2.2’ de verilen ragone grafiği, çeşitli enerji depolama cihazlarının enerji yoğunluğunu karşılaştırmak için kullanılan bir grafiktir. Böyle bir grafikte, özgül enerjinin değerleri ( $W \cdot h / kg$  cinsinden), özgül güce ( $W / kg$  cinsinden) karşı çizilir. Yatay eksen birim kütle başına ne kadar enerji bulunduğunu açıklarken, dikey eksen enerjinin ne kadar hızlı verilebileceğini gösterir. Ragone grafiğindeki bir nokta, belirli bir enerji cihazını veya teknolojisini temsil eder [12].

Ragone grafiği (Şekil 2.2) göz önüne alındığında klasik kapasitörler, yakıt hücreleri ve pillere göre çok daha az enerji depolarken, depoladıkları enerjiyi oldukça hızlı iletebilmektedir. Süperkapasitörler ise klasik kapasitörler ile piller arasında yer almaktadır.

## 2.2 Süperkapasitör Çeşitleri

Süperkapasitörler; elektrokimyasal çift tabaka kapasitörler (EDLC), pseudokapasitörler ve hibrit kapasitörler olmak üzere üç ana gruba ayrılır ve bunlar da elektrot malzemelerine göre alt gruplara ayrılmaktadır (Şekil 2.3 ).

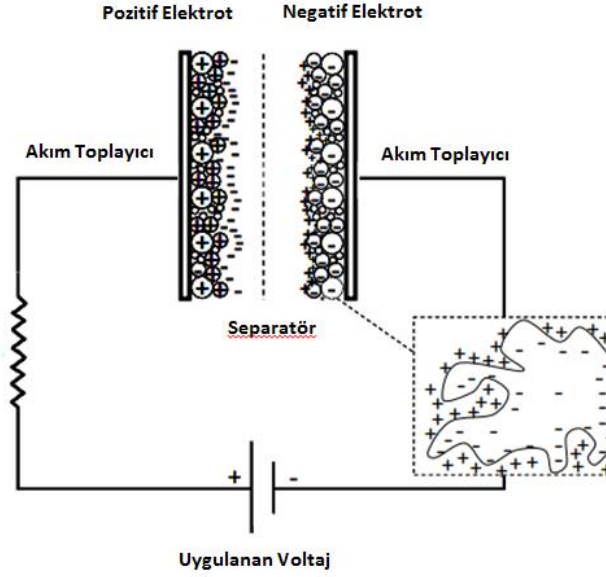


Şekil 2.3: Farklı süperkapasitörlerin sınıflandırılması [13].

### 2.2.1 Çift katmanlı kapasitör (EDLC)

Elektrikli çift katmanlı kapasitörler (ultrakapasitör olarak da adlandırılmaktadır) daha yüksek güç yoğunluğu, daha uzun ömür, kısa tepki süresi ve yüksek dayanıklılık gibi bazı önemli özelliklere sahip oldukları için dikkat çekmiştir [6].

Elektriksel çift tabaka kapasitörler (EDLC); karbon ve karbon türevleri esaslı iki adet elektrot, ayırıcı ve iyon iletimini sağlayan elektrolitten meydana gelen süperkapasitör çeşididir. Yük depolama işlemi geleneksel kapasitörlerde olduğu gibi elektriksel çift tabaka kapasitörlerde de, elektrostatik olarak faradayik olmayan mekanizmayla gerçekleşir. Faradayik olmayan sistemde elektrot-elektrolit arayüzüne yük birikimi gerçekleşmez, yük elektrot yüzeylerinde birikir. Elektrolit içerisinde bulunan iyonlar zıt yüklerin birbirine olan ilgilerinden dolayı elektrot yüzeylerinde birikerek her bir elektrotta çift tabaka yükünün oluşmasına neden olurlar. Bu sayede kutuplaşma gerçekleşir ve yük elektrostatik olarak depolanır. Elektriksel çift tabaka kapasitörlerde kullanılan elektrotların geniş yüzey alanına sahip olması ve separatörler aracılığıyla elektrotlar arası mesafenin kısa tutulmasıyla geleneksel kapasitörlere göre spesifik kapasitanslarının ve enerji yoğunluklarının daha yüksek olması sağlanmıştır [14]. Elektriksel çift tabaka kapasitörlerin şematik görüntüsü Şekil 2.4' te verilmiştir.



**Şekil 2.4 :** Elektriksel çift tabaka kapasitörlerin (EDLC) şematik görüntüsü [15].

### 2.2.2 Pseudokapasitörler

Pseudokapasitörlerde, elektrostatik olarak yük depolayan elektrokimyasal çift tabaka kapasitörlerden farklı olarak yük depolama faradayiktir. Faradayik mekanizmada elektrot ve elektrolit arasında yük geçişi olur ve bu geçiş oldukça hızlıdır. Bu yükleme esnasında elektrodun yüzeyinde tersinir bir kimyasal değişim gerçekleşir. Faradayik reaksiyonlar sayesinde pseudokapasitörlerin spesifik kapasitans ve enerji yoğunluğu elektriksel çift tabaka kapasitörlere göre daha yüksektir. Pseudokapasitörlerde elektrot malzemesi olarak metal oksit veya iletken polimer malzemeler kullanılmaktadır. Geçiş metal oksitleri ( $\text{RuO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{VO}_x$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  vb.) veya iletken polimerler (polianilin, pilipirrol, politiyofen ve bunların türevleri) ile modifiye edilmiş elektrot malzemeler kullanılmaktadır. Kullanılan metal oksit ve iletken polimer malzemeler sayesinde uygun elektrolit kullanıldığında yükleme esnasında bu malzemelerin yüzeylerinde redoks reaksiyonları gerçekleşir ve pseudokapasitörlerin enerji depolaması sağlanır [2,14].

Pseudokapasitörler ile pillerdeki elektrokimyasal reaksiyonlar benzerdir. Pillerde, reaksiyonların gerçekleştiği elektrotlar aktifken, pseudokapasitörlerde elektrotların tamamı reaksiyonlara katılmaz. Pillerde, yükler engellenmeden elektrot malzemesinin içine yayılırlar. Pseudokapasitörlerde ise yükler engellenerek elektrot malzemesinin içine yayılmazlar ve sadece elektrot yüzeyinde redoks reaksiyonları gerçekleştirir. Böylece elektrotlarda kristalografik ve yapısal değişimler gerçekleşmez ve bu sayede pseudokapasitörler pillere göre daha fazla çevrim ömrüne sahip olmaktadır [14].



### 2.2.3 Hibrit kapasitörler

Hibrit kapasitörler, pseudokapasitörler ve elektriksel çift tabaka kapasitörler kullanılarak daha iyi verim almak için geliştirilmiş süperkapasitörlerdir. Hibrit kapasitörlerde anot ve katot olarak kullanılan elektrotlar farklı malzemelerden oluşur. Hibrit kapasitör yapısında; anot olarak genellikle metal oksit malzeme kullanılmakta ve faradayik reaksiyonlar (redoks reaksiyonları) bu elektrot aracılığıyla gerçekleşmektedir. Katot olarak ise genellikle karbon esaslı elektrotlar kullanılmakta ve faradayik olmayan elektrostatik yük depolama da bu elektrot ile sağlanmaktadır. Böylece hibrit kapasitörler, hem pseudokapasitör hem de elektriksel çift tabaka kapasitör özelliği gösterir [14]. EDLC, pseudokapasitörler ve hibrit kapasitörlerin karşılaştırılması Tablo 2.1’ de verilmiştir.

**Tablo 2.1 :** EDLC, Pseudokapasitörler ve Hibrit kapasitörlerin karşılaştırılması [14,16].

|                             | <i>EDLC</i>                          | <i>Pseudokapasitör</i>              | <i>Hibrit Kapasitör</i>                   |
|-----------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------------|
| <b>Mekanizma</b>            | Elektrostatik<br>(faradayik olmayan) | Faradayik (redoks<br>reaksiyonları) | Hem faradayik hem de<br>faradayik olmayan |
| <b>Elektrot</b>             | Karbon esaslı                        | Metal oksit                         | Karbon ve Metal oksit                     |
| <b>Malzemeleri</b>          |                                      |                                     |                                           |
| <b>Kapasitans</b>           | Yüksek                               | Daha yüksek                         |                                           |
| <b>Enerji</b>               | Düşük                                | Orta (EDLC’nin iki<br>katı)         | Yüksek                                    |
| <b>Yoğunluğu</b>            |                                      |                                     |                                           |
| <b>Güç Yoğunluğu</b>        | Çok yüksek                           | Yüksek                              | Yüksek                                    |
| <b>Çalışma Ömrü</b>         | Çok yüksek                           | Yüksek                              | Yüksek                                    |
| <b>Çalışma Sıcaklıkları</b> | -40°C ile 70°C arası                 | -40°C ile 70°C arası                | -20°C ile 70°C arası                      |

## 2.3 Süperkapasitörlerde Kullanılan Elektrot Malzemeleri

### 2.3.1 Karbon esaslı elektrot malzemeleri

Karbon malzemeler sanayileşme için potansiyel elektrot malzemeleri olarak kabul edilir. Karbon malzemelerin avantajları arasında düşük maliyet, kolay işleme, malzemenin çokluğu, toksik olmama, daha yüksek spesifik yüzey alanı, iyi elektronik iletkenlik, yüksek kimyasal kararlılık ve geniş çalışma sıcaklığı aralığı bulunmaktadır [17].

Elektriksel çift tabaka kapasitör üretiminde elektrot olarak aktif karbon, karbon aerogel, karbon nanotüp ve grafen gibi karbon bazlı malzemeler kullanılmaktadır. Geniş yüzey alanlı

elektrotların elde edilebilirliği süperkapasitörün kapasitansının artmasında önemli rol oynamaktadır [14].

Normalde, karbon malzemeler yükleri kapasitif materyalin tamamında depolamak yerine, elektrot ve elektrolit arasındaki arayüzde oluşan bir elektrokimyasal çift tabakada depolar. Bu nedenle, kapasitans ağırlıklı olarak elektrolit iyonlarının ulaşabildiği yüzey alanına bağlıdır. Elektrokimyasal performanslarını etkileyen önemli faktörler spesifik yüzey alanı, gözenek boyut dağılımı, gözenek şekli ve yapısı, elektriksel iletkenlik ve yüzey işlevselliğidir. Bunlar arasında spesifik yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımı karbon malzemelerinin performansını etkileyen en önemli iki faktördür [17].

Aktif karbon elektrotları 500-1500 m<sup>2</sup>/g spesifik yüzey alanına sahip olup spesifik kapasitansı ise elektrolit cinsine ve üretim şekline göre 60-200 F/g arasında değişmektedir. Karbon aerogel elektrotları 200-500 m<sup>2</sup>/g spesifik yüzey alanına sahip olup spesifik kapasitansı 100-170 F/g arasındadır. Grafenin yüzey alanı yaklaşık 2500-2700 m<sup>2</sup>/g'dir ve spesifik kapasitansı ise ortalama 550 F/g civarındadır.

Karbon nanotüp elektrotların yüzey alanları aktif karbon elektrotlardan daha küçüktür. Tek başına kullanıldığında spesifik kapasitansı da daha küçük olmasına rağmen karbon nanotüplü yapının elektron ve iyon iletiminin çok iyi olmasından dolayı kompozit elektrot üretiminde karbon nanotüpler tercih edilmiştir. Karbon nanotüp olarak üretilen elektrotların spesifik kapasitansları 10-100 F/g civarındadır. Karbon nanotüp üzerine iletken polimer veya metal oksit biriktirilerek üretilen kompozit elektrotların spesifik kapasitansları 350-600 F/g arasında değişmektedir [14].

### **2.3.2 İletken polimer içeren elektrot malzemeleri**

İletken polimerler, geniş bir aralıkta kontrol edilebilir direnci, düşük maliyet, yüksek iletkenlik, hafiflik, esneklik, sentez kolaylığı ve mükemmel elektrokimyasal özellikleri nedeniyle gelecekteki yüksek verimli enerji depolama uygulamaları için çekici organik malzemelerdir. Özellikle iletken polimerler, gelişmiş enerji depolama sistemleri (yani süper kapasitörler ve şarj edilebilir piller) oluşturmak için gerekli olan enerji depolama aktif malzemelerine doğrudan dahil edilebilir [18].

Pseudokapasitörler için sıvı elektrolitler kullanılarak çok çalışma yapılmıştır, ancak çeşitli dezavantajlardan dolayı alternatif olarak katı polimer elektrolitlerin kullanımına geçilmiştir [19]. İletken polimerlerin bariz eksikliği, iletkenliklerinin nispeten düşük olmasıdır, bu da hız performanslarını ve kapasitans kapasitelerini zayıflatmaktadır [20].

### 2.3.3 Metal oksit elektrot malzemeleri

Metal oksit bazlı nanomalzemeler, hem bilimsel hem de teknolojik açıdan son derece önemli bir malzeme sınıfıdır. Geçiş metal oksitleri ve nitrürleri kapasite performansında büyük potansiyel gösterir.  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ve  $\text{IrO}_2$  dahil olmak üzere geçiş metal oksitleri, yüzeylerinde hızlı geri dönüşümlü redoks reaksiyonlarına uğrarlar ve güçlü psödokapasitif davranış sergilerler. Nispeten düşük iletkenlik ve çevrim stabilitesini geliştirmek için, birkaç elektrokimyasal aktif madde geçiş metal oksitleri ve nitrürleri ile birleştirilir [20].

Metal oksitler güçlü iletkenliğe sahip olduklarından elektrot malzemesi olarak kullanılmaktadır. Süperkapasitörlerde kullanılan metal oksitlerin geleneksel karbon malzemelere göre enerji yoğunluğu daha fazla, polimer malzemelere göre de elektrokimyasal kararlılığı daha yüksektir. Düşük dirence ve yüksek spesifik kapasitansa sahip olan metal oksitler enerjiyi karbon malzemeler gibi elektrostatik olarak depolamaktadır [21].

### 2.4 Süperkapasitör Özelliğın Belirlenmesinde Kullanılan Parametreler

Bir cismin elektrik yükü depolayabilme yeteneğine kapasite denir. Kapasitansın birimi Farad' dır ve aşağıda verildiğı gibi gösterilir.

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

Her bir elektrodun ara yüzeyindeki çift tabakanın kapasitansı  $C_{dl}$  ile gösterilir ve,

$$C_{dl} = A \frac{\epsilon A}{4\pi t} \quad (2.2)$$

ile ifade edilir. Burada  $A$  elektrotun yüzey alanı,  $\epsilon$  elektrikli çift katmanlı tabakanın dielektrik sabiti ve  $t$  elektrikli çift katmanlı tabakanın kalınlığıdır.

Metal oksit içeren elektrotların teorik pseudokapasiteleri aşağıdaki ifade ile hesaplanabilir,

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

burada  $n$  redoks reaksiyonu transfer elektron ortalama sayısıdır,  $F$  Faraday sabitidir,  $M$  metal oksidin molar kütesidir ve  $V$  çalışma voltaj penceresidir.

Süperkapasitörün performansını değerlendirmek için iki önemli parametre olan enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu ise,

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

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

ifadeleri ile hesaplanır.  $C$  kapasitans,  $V$  kapasitansın çalışma potansiyel aralığı ve  $R$  eşdeğer seri devrenin direncidir (ESR).

Ortalama kapasitans ( $C$ ) çevrimli voltametri eğrisinden (CV)

$$C = \frac{I}{\frac{dv}{dt}} \quad (2.6)$$

bağıntısı ile hesaplanır, burada  $I$  ortalama akım,  $v$  taranan potansiyel aralığıdır.

Çevrimsel voltammetri eğrilerinden spesifik kapasitans aşağıdaki bağıntı yardımıyla hesaplanır.

$$C_{cv} = \frac{1}{2mv} [Q_a + Q_c] \quad (2.7)$$

burada  $Q_a$  ve  $Q_c$  , potansiyel tarama bölgesindeki anodik ve katodik yük olup,  $m$  elektrot aktif malzemenin kütlesi,  $v$  ise tarama hızlarıdır.

Galvanostatik dolma-boşalma eğrilerinden spesifik kapasitans, eşitlik 8'e göre hesaplanır.

$$C = \frac{I\Delta t}{m \times \Delta V} \quad (2.8)$$

Burada,  $C$  ( $Fg^{-1}$ ) spesifik kapasitans,  $I$  (A) uygulanan akım,  $V$  potansiyel (V) ve  $m$  (g) elektrot yüzeyindeki elektroaktif madde kütlesidir.

Spesifik kapasitans değerleri ayrıca empedans spektroskopisinden eşitlik 9 kullanılarak hesaplanır.

$$C_m = \frac{1}{m \times j \times 2\pi f \times Z''} \quad (2.9)$$

$C_m$  spesifik kapasitansı,  $Z''$  sanal direnç,  $f$  frekans ve  $m$  elektrot aktif maddenin kütlesini gösterir.

Süperkapasitörün boşalma süresinin ( $t_D$ ) dolma süresine ( $t_C$ ) oranı Kulombik verimlilik ( $\eta$ ) olarak tanımlanır ve aşağıdaki gibi gösterilir.

$$\eta = \frac{t_D}{t_C} \times \%100 \quad (2.10)$$

Kulombik verimlilik genellikle elektrot malzemesinin döngü kararlılığını hesaplamak için kullanılır [16].

## 2.5 Süperkapasitörlerin Kullanım Alanları

Dünya çapında fosil yakıtların tüketilmesinden atmosfere salınan CO<sub>2</sub> sonucu küresel ısınmanın yaratacağı etkileri engellemek için yenilenebilir enerji kaynaklarına ilgi artmıştır. Yenilenebilir enerji kaynaklarındaki sorun ise üretilen enerjinin depolanamamasıdır. Depolama sorunu süperkapasitörler kullanılarak aşılmaktadır. Kullanılan elektrikli cihazlardaki batarya ve şarj süresi sorunları süperkapasitörler ile çözülebilir. Geniş kullanım alanına sahip tüketici elektronikleri olan kamera flaşları, cep telefonları, fotoğraf makineleri, video kaydediciler, uydu alıcıları, araba ses sistemleri, taksimetreler, dizüstü bilgisayarlar, dijital kameralar, navigasyon gibi cihazlarda süperkapasitörler kullanılmaktadır. Vinç ve forkliftlerde akü yerine yakıt hücreleri ve süperkapasitörlerden oluşan hibrit sistem kullanılmaktadır. Kesintisiz güç kaynaklarında süperkapasitörler ani elektrik kesintilerinde voltaj dengesini sağlamaktadır. Otomobiller, trenler, tramvaylar, elektrikli araçlar gibi ulaşım araçlarında süperkapasitörler kullanılmaktadır [8,15].

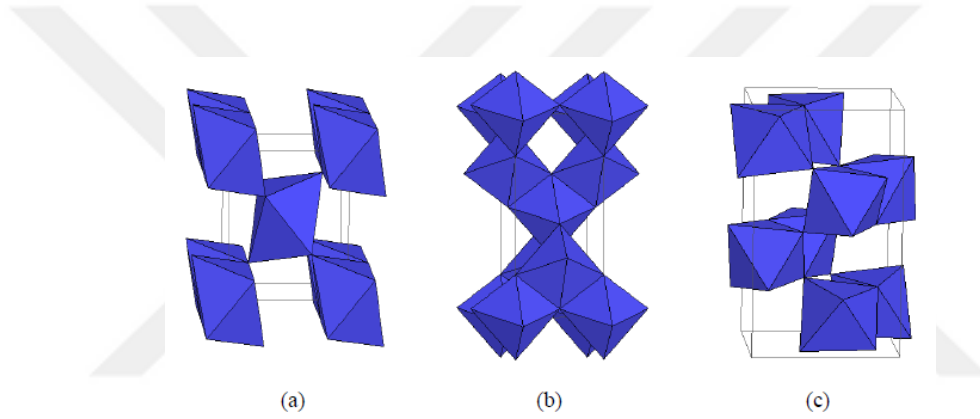
## 2.6 Süperkapasitör Elektrot Yapımında Kullanılan Metal Oksitlerden Titanyumdioksit (TiO<sub>2</sub>)

Titanyum (Ti), yeryüzünde en çok bulunan dokuzuncu elementtir. Doğada saf halde bulunmaz. Oksijen ve hidrojene yakınlığı nedeni ile en çok bu elementlerle bileşik yapar. Titanyum dioksit (TiO<sub>2</sub>), titanyumun doğal olarak oluşan oksitidir. TiO<sub>2</sub> genellikle beyaz, kokusuz, yanıcı olmayan bir toz halde bulunur. TiO<sub>2</sub> 'nin fiziksel özellikleri; 79,9 g/mol moleküler ağırlığa, 2972 °C kaynama noktasına, 1843 °C erime noktasına ve 4,26 g/cm<sup>3</sup> yoğunluğa sahiptir. Çok yönlü bir geçiş metal oksitidir. Kataliz, elektronik, fotonik, algılama, ilaç ve kontrollü ilaç salımı ile ilgili mevcut / gelecekteki uygulamalarda yararlı bir malzeme olarak görülmektedir. Genellikle yüksek katalitik yüzey alanı ve aktivitesi için süspansiyonda nanopartiküller şeklinde kullanılır [22,23]. Zallen ve diğ. titanyumdioksitin doğada anataz, brookit ve rutil formlarda üç farklı kristal yapı gösterdiğini bildirmiştir [24].

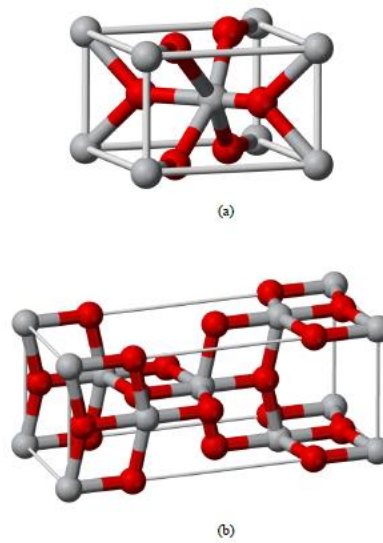
### 2.6.1 TiO<sub>2</sub>' nin kristal yapı ve özellikleri

Anatazin ve rutilin kristal yapısı tetragonaldır, brokitin ise ortorombiktir. Üç yapı da aynı kimyasal formül (TiO<sub>2</sub>) kullanılarak tanımlanmaktadır. Anataz düşük sıcaklıklarda daha

kararlı faz yapısı gösterirken yüksek sıcaklıklarda rutil faz yapısına dönüşmektedir. Rutil yüksek sıcaklıklarda kararlı bir faz yapısına sahip olup, rutilin ergime sıcaklığı 1858 °C' dir. Minerallerde bulunan brukitin ise kristal yapı olarak ortorombiktir. Anataz ve rutil yapıları, her bir  $\text{Ti}^{+4}$  iyonunun 6 tane  $\text{O}^{2-}$  iyonu oktahedronu ile çevrelenen  $\text{TiO}_6$  oktahedral zincirleriyle tanımlanabilirler. Bu iki faz arasındaki farklılık, oktahedronun distorsiyonuna dayanmaktadır. Anataz, rutile kıyasla daha az distorsiyona uğramıştır. Dolayısıyla Şekil 2.6 da Ti-Ti mesafeleri anatazda rutile göre daha fazladır. Ancak Ti-O arasındaki bağ uzunluğu anatazda rutile göre daha kısadır. Bu farklılıklar sonucu, anataz ve rutilin kütle yoğunlukları ile bant yapıları da farklılık göstermektedir. Anatazın kütle yoğunluğu 3.894 g/cm<sup>3</sup> iken rutilin kütle yoğunluğu 4.250 g/cm<sup>3</sup>'tür. Yasak bant aralığı anatazın 3.2 eV iken rutilin 3.0 eV' tur [25]. Şekil 2.5 ve 2.6  $\text{TiO}_2$ 'nin kristal yapılarını göstermektedir.



**Şekil 2.5 :**  $\text{TiO}_2$  yarı iletkenine ait kristal formlar: (a) rutil, (b) anataz ve (c) brookit [26].



**Şekil 2.6 :**  $\text{TiO}_2$ ' nin (a) rutile ve (b) anataz yapının birim hücresi gösterilmiştir. Şekillerde gri renk titanyum, kırmızı renk ise oksijen iyonlarıdır [27].

### 2.6.2 Fotokatalizör olarak titanyumdioksit

TiO<sub>2</sub>, çevre ve kirlilik sorununu çözmede gelecek vaat eden önemli bir fotokatalizördür. Ucuz maliyeti, toksik olmaması ve yüksek kimyasal kararlılığı nedeniyle bir fotokatalizör olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Su arıtma cihazları, havacılık, spor, ilaç, boya (yüksek parlaklık, zengin renk derinliği vermek), gıda (ürünlerin raf ömrünü uzatmak için) ve kozmetik (güneş kremlerinde UV koruması) gibi birçok alanda kullanılmaktadır [23].

Yarı iletken fotokatalizörler arasında en büyük ilgiyi titanya olarak isimlendirilen TiO<sub>2</sub> görmüştür. Yüksek fotokatalitik verimli TiO<sub>2</sub> fotokatalistinin tasarlanması ve üretilmesi için büyük çaba sarfedilmiştir. Fotokatalistin performansını arttırmak için iki yaklaşım vardır. Birinci yaklaşım geniş spesifik yüzey alanına sahip ve ışığı toplamaya uygun özel morfolojili TiO<sub>2</sub> fotokatalistinin üretilmesidir. Bu doğrultuda nanotüp, nanosheets (nano tabaka), nanobelts (nano kemer) ve gözenekli yapı gibi birçok yapı üretilmiştir. Diğer yaklaşım görünür ışıktan enerji toplayabilen ve yük taşıyıcı rekombinasyonunu engelleyebilen asil veya geçiş metallerin dopingidir.

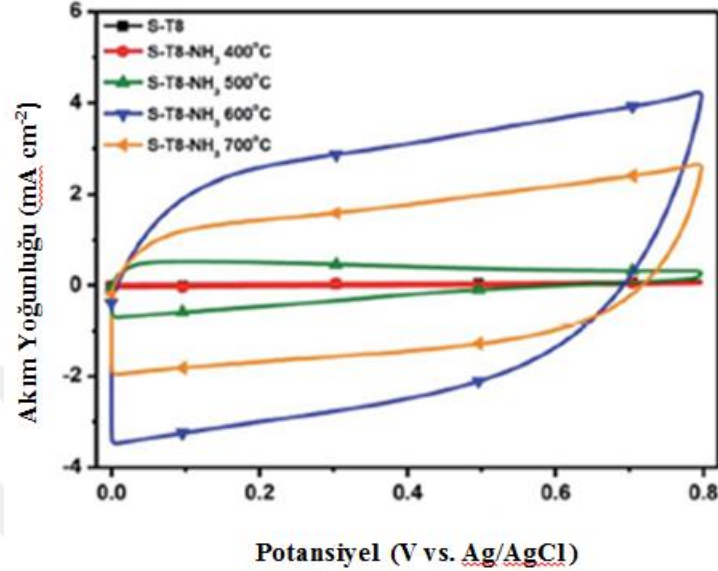
TiO<sub>2</sub> yeni bir kullanım alanı olarak süperkapasitörlerde son yıllarda karşımıza çıkmaktadır. Aşağıda bununla ilgili çalışmalar özetlenmiştir.

### 2.7 Kaynak Özetleri

Artan enerji talepleri nedeniyle, enerji dönüşümü ve depolama teknolojileri yoğun olarak geliştirilmiştir. Süperkapasitörler, yüksek güç yoğunluğu, uzun çevrim ömrü ve hızlı şarj-deşarj özelliklerine sahip olma nedeniyle elektrokimyasal enerji depolamada umut verici olarak kabul edilmektedir [4]. Tek boyutlu anodik TiO<sub>2</sub> nanotüp dizileri yüksek yüzey alanı, mükemmel kimyasal kararlılık ve geniş potansiyel pencereleri nedeniyle süperkapasitör elektrot malzemeleri olarak ümit vermesine rağmen, zayıf elektronik iletkenlikleri dezavantajdır [28].

N.T. Nguyen vd. süperkapasitör için hiyerarşik TiO<sub>2</sub> nanotüplerinden elektrot oluşturmuşlardır. Bu nanotüpler katman katman TiO<sub>2</sub> ile dekore edilmiştir. Daha sonra nitrür yapısına dönüştürmek için NH<sub>3</sub> atmosferinde yüksek sıcaklıkta tavlansmıştır. Nitrürleme sıcaklığının elektrokimyasal davranış üzerindeki etkisi Şekil 2.2' den anlaşılmaktadır. TiO<sub>2</sub> numunelerinin kapasitif akım yoğunluğu, tavlama sıcaklığının 600 °C' ye kadar artırılmasıyla 50 kat artmıştır. NH<sub>3</sub>' te 700 °C' de tavlanan numuneler için akım yoğunluğunda bir azalma gözlenmiştir. Yeterli bir NH<sub>3</sub> işleminin, azotla (nitrojen) dengelenmiş Ti<sup>3+</sup> e yol açtığı ve bunun sonucunda elektron taşıma özelliklerinin önemli

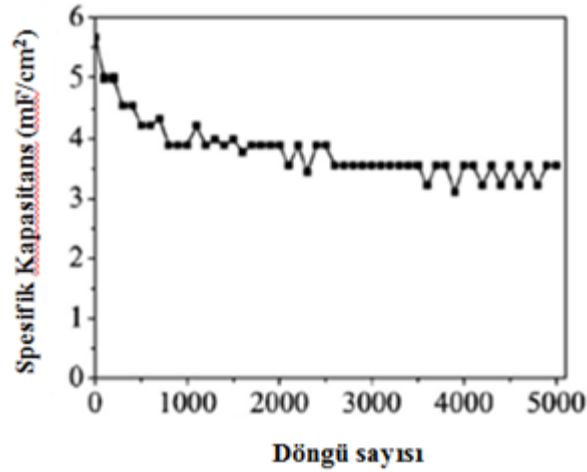
ölçüde arttığı belirtilmiştir. Kapasitans, dekore edilmiş  $\text{TiO}_2$  nanoparçacık katmanlarının sayısı değiştirilerek ayarlanabilmektedir. Nanopartikül birikimi ile yüzey alanı en yüksek olduğunda ve nitrifikasyon yoluyla iletkenlik optimize edildiğinde hiyerarşik yapıların kapasitans artışı maksimuma ulaştığı gözlenmiştir [4].



**Şekil 2.7 :**  $\text{TiO}_2$  nanoparçacık tabakası ile dekore edilmiş ve 1 saat boyunca farklı sıcaklıklarda  $\text{NH}_3$ ' te tavlanmış aralıklı  $\text{TiO}_2$  NT' nin CV eğrileri [4].

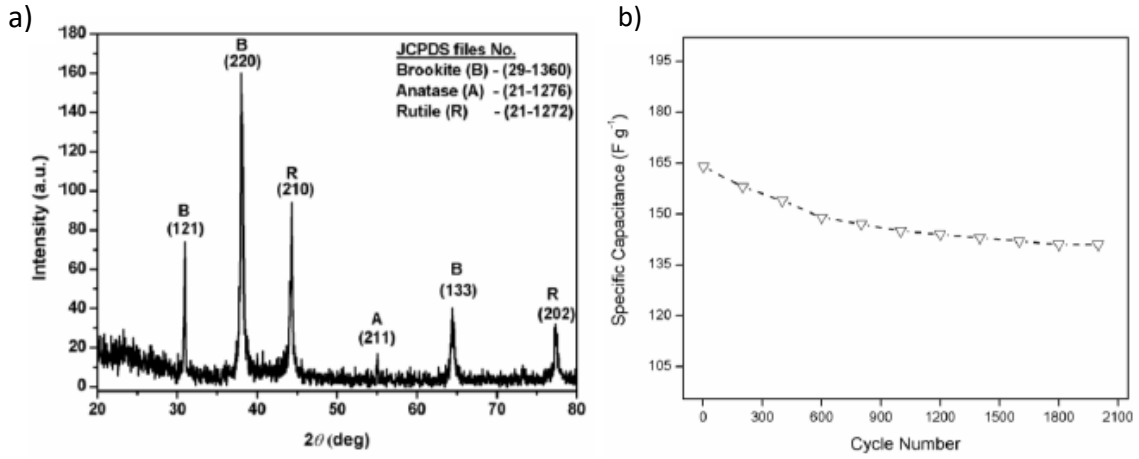
H. Wu vd.  $\text{TiO}_2$  nanotüp elektrotlarının elektrik iletkenliğini ve elektrokimyasal performanslarını önemli ölçüde artırmak için basit bir elektrokimyasal doping (hidrojenasyon) ( $\text{TiO}_2\text{-H}$ ) yöntemi geliştirmişlerdir. Hidrojenasyonlu  $\text{TiO}_2$ -nanotüp elektrotları,  $\text{TiO}_2$  nanotüp elektrotlarından  $0.02 \text{ mA}$ ' den daha yüksek bir akım yoğunluğunda,  $20.08 \text{ mFcm}^{-2}$  lik daha fazla spesifik kapasitans sergilemişlerdir. Süper kapasitörlerin spesifik kapasitansı, ilk 1000 döngü sırasında kapasitansta yaklaşık %30' luk bir kayıp ile önemli ölçüde azalmıştır. Şekil 2.8' de gözlendiği gibi 1000 döngüden sonra yavaşça azalmış ve 5000 döngünün sonunda başlangıç kapasitansının %60' ından fazlasını korumuştur.  $\text{TiO}_2\text{-H}$  nanotüpleri eletrotları kullanımdan sonra performans düşüklüğü gözlenmiştir. Ancak aynı doping işlemiyle bu performansın geri kazanılabileceği tespit edilmiştir [28].





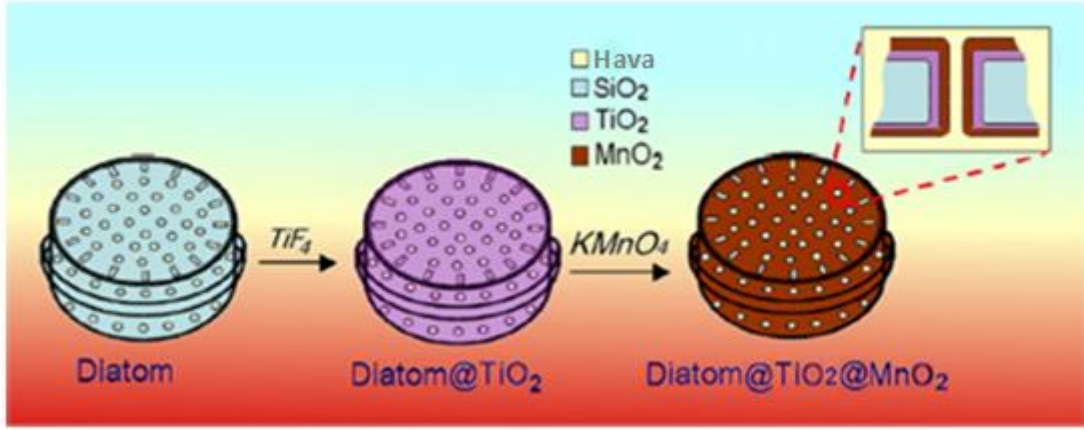
**Şekil 2.8 :** 5000 çevrime kadar bir süperkapasitör için kapasitans tutulumu ile döngü sayısı. [28].

P. Anandhi vd. süperkapasitör için  $\text{TiO}_2$  esaslı elektrot malzemesinin gelişmiş kapasitif karakteristiklerinin incelendiği deneysel bir araştırma yapmışlardır.  $\text{TiO}_2$  nanoflakslar, titanyum bütoksit ve NaOH kullanılarak sol-jel yöntemi ile sentezlenmiştir.  $\text{TiO}_2$  nanopullarının karakterizasyonu HRTEM görüntülerinden, sentezlenen  $\text{TiO}_2$  parçacık boyutlarının 13 nm ile 76 nm arasında değiştiğini tespit edilmiştir. FESEM görüntülerinde pul benzeri yapıların olduğu ve bu pul benzeri yapıların iyon transfer işlemi için daha büyük yüzey alanı ve daha yüksek spesifik kapasitans değerlerine ulaşmak için faydalı olacağı düşünülmüştür. Sentezlenen  $\text{TiO}_2$  partiküllerinin XRD modeli Şekil 2.9a' da gösterilmektedir.  $\text{TiO}_2$  nanoparçacıklarının Brookite, Anatase ve Rutilleri, 29-1360, 21-1276 ve 21-1272 numaralı JCPDS dosyalarıyla iyi bir uyum içinde olduğu, ortalama kristalit boyutları 29 nm olarak belirlenmiştir.  $\text{TiO}_2$  partiküllerinin boyutu, morfolojisi ve yapısal özellikleri, sırasıyla yüksek ayırma güçlü transmisyon elektron mikroskobu, alan emisyonu taramalı elektron mikroskopisi ve X-ışını kırınımı yardımıyla incelenmiştir.  $\text{TiO}_2$  bazlı elektrodun elektrokimyasal özellikleri, döngüsel voltametri ve galvanostatik şarj-deşarj testleri kullanılarak belirlenmiştir. Döngüsel voltametri test sonuçları,  $\text{TiO}_2$  bazlı elektrotlar için maksimum spesifik kapasitansın, 1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  elektrolitinde  $5 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında  $164 \text{ Fg}^{-1}$  olduğu hesaplanmıştır (Şekil 2.9b) [6].

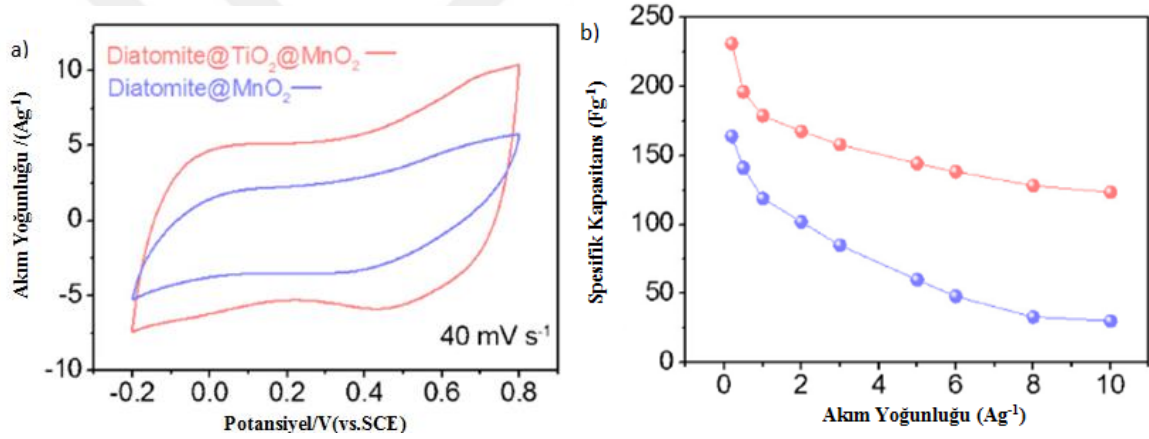


**Şekil 2.9 :** a)  $\text{TiO}_2$  nanoparçacıklarının XRD spektrumu, b) Spesifik kapasitansın çevrim sayısı ile değişim grafiği [6].

X.L. Guo vd.  $\text{TiO}_2$  ve  $\text{MnO}_2$  nano yapıları kullanarak diatomdan süperkapasitörler için üç boyutlu (3-D) kompozit elektrotlar oluşturmuşlardır. Şekil 2.10' da şematize edildiği gibi diatom kaplama işlemi,  $\text{TiF}_4$  öncü maddesinin hidrolizine bağlı olarak diatom@ $\text{TiO}_2$  yapısının oluşmasına ve ardından  $\text{KMnO}_4$ ' ün hidrotermal ayrışması yoluyla  $\text{MnO}_2$  nano tabakalarının birikmesine dayanmaktadır. Burada  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ' nin birikmesi için uygun zemin oluşturmuştur. 3-D diatom@ $\text{TiO}_2$ @ $\text{MnO}_2$  elektrotları üzerine anataz  $\text{TiO}_2$  tabakasının oluşturulması, diatom yüzeyi üzerine ilave bir iletken tabakanın kritik rolünü gösteren spesifik kapasitans, hız kapasitesi ve direnç açısından üstün bir performans sağlamıştır. Diatom@  $\text{MnO}_2$  yapısına  $\text{TiO}_2$  katkılanması sonucunda CV eğri alanı artmış ve elde edilen grafik dikdörtgen biçimine daha çok benzemiştir. Bu yapıya  $\text{TiO}_2$  katkılanması sonucunda elde edilen elektrodun spesifik kapasitansı yaklaşık 160 F/g' den 240 F/g' a yükselmiş ve farklı akım yoğunluklarındaki davranışın daha kararlı olmasını sağlamıştır (Şekil 2.11). Bu üç boyutlu yapı sayesinde diatom@ $\text{TiO}_2$ @ $\text{MnO}_2$  elektrotu stabilite (2000 döngüden sonra %94,1'i korur) ve yüksek bir kulombik verimlilik (2000 döngüde %98.2-%99.6'yı korur) gösterir. Düşük maliyetli doğal diatom materyal ve basit ölçeklenebilir bir işlem kullanılarak 3-D kompozit elektrotların süperkapasitörler olarak üretildiği gösterilmiştir [29].



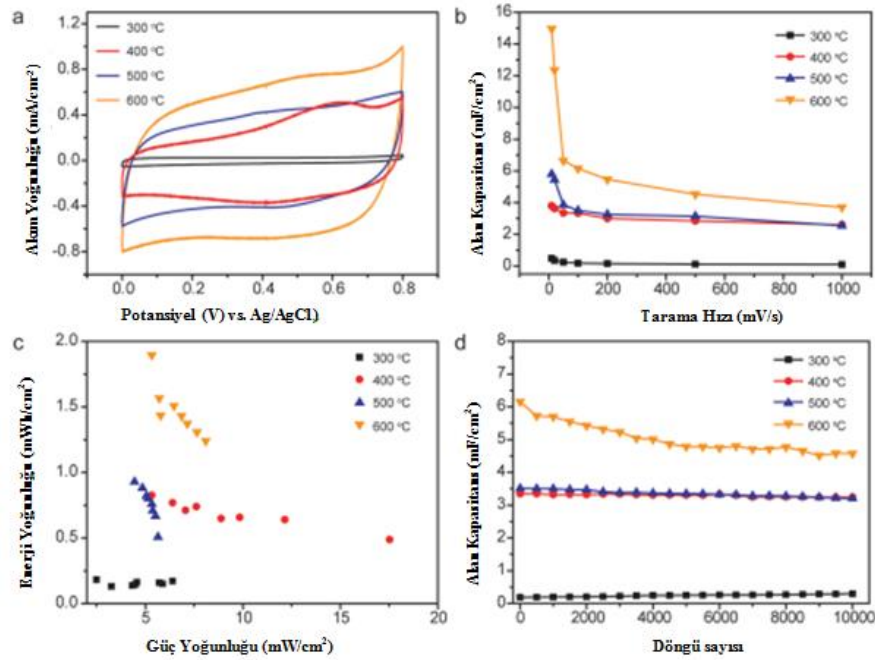
**Şekil 2.10 :** Diatom@TiO<sub>2</sub>, diatom@TiO<sub>2</sub>@MnO<sub>2</sub> 3-D kompozit süperkapasitörlerin diatom morfolojisi ile sentez sürecini gösteren şematik diyagram. Gözenek yapısının kesiti, iç ve dış diatom yüzeyinin TiO<sub>2</sub> ve MnO<sub>2</sub> nanokompozitleri ile kaplanmasını göstermek için sunulmuştur [29].



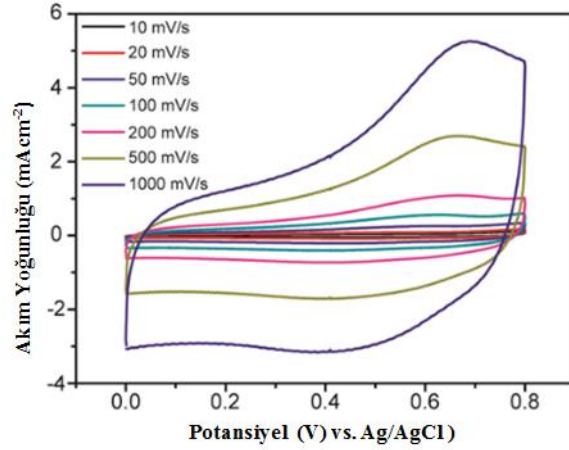
**Şekil 2.11 :** Diatom @ TiO<sub>2</sub> @ MnO<sub>2</sub> ve diatom @ MnO<sub>2</sub> elektrotlarının elektrokimyasal özelliklerinin karşılaştırmalı karakterizasyonu: a) 40 mV/s' de elde edilen döngüsel voltammogramlar, b) Deşarj akımı yoğunluğuna karşı özgül kapasitans (Cs) [29].

J. Cui vd. TiO<sub>2</sub> katkılı nanotüplerin dikey ekseninin elektron taşınması için bir yol ve geniş bir yüzey alanı sağladığı, süperkapasitörlerin elektrokatalitik aktivitesini, döngü stabilitesini ve şarj hızı performansını arttırdığını literatürden gözlemlemişlerdir. Ancak TiO<sub>2</sub>-nanotüplerin zayıf kapasitif davranış sergilemesi, geniş bant aralığının düşük verime ve düşük iletkenliğe neden olması nedeniyle TiO<sub>2</sub> elektrotlarına okside iletken bir madde ilave ederek bir kompozit elektrot malzemesi elde etmeye yönelmişlerdir. Ag, yüksek iletkenliği nedeni ile TiO<sub>2</sub>-nanotüplere katılarak yüksek kapasitans, güç yoğunluğu, akım yoğunluğu ve modifiye edilmiş geniş bir spesifik alan ve iyi iletken bir süper kapasitör elektrot elde etmişlerdir [21].

X. Lu vd. süperkapasitörler için  $\text{TiO}_2$  malzemelerinin kapasitif özelliklerini geliştiren hidrojenlenmiş  $\text{TiO}_2$  nanotüp dizilerinin sentezi ile ilgili bir çalışma yapmışlardır. Hidrojenlenmiş  $\text{TiO}_2$  ( $\text{H-TiO}_2$ ), anodize  $\text{TiO}_2$  nanotüp dizilerinin hidrojen atmosferinde 300-600 °C aralığında bir sıcaklıkta kalsinasyonu ile elde edilmiştir. 400 °C' de hazırlanan  $\text{H-TiO}_2$  nanotüp dizileri, 100 mV/s tarama hızında  $3.24 \text{ mF cm}^{-2}$  lik en büyük spesifik kapasitansı verir; bu, aynı koşullarda hava ortamında ısıtılmış  $\text{TiO}_2$  nanotüp dizilerinden elde edilen kapasitanstan 40 kat daha yüksektir (Şekil 2.12).  $\text{H-TiO}_2$  nanotüp dizileri, tarama hızı 10'dan 1000 mV/s arttırıldığında %68 alan kapasitesi ile kayda değer oran kabiliyetini koruduğu ve ayrıca ilk spesifik kapasitansın sadece %3.1 azalmasıyla olağanüstü uzun vadeli çevrim kararlılığı gösterdiği gözlenmiştir (Şekil 2.13).  $\text{H-TiO}_2$ 'nin öne çıkan elektrokimyasal kapasitif özelliği, hidrojenasyonun bir sonucu olarak  $\text{TiO}_2$  yüzeyinde artan taşıyıcı yoğunluğuna ve artan hidroksil grubuna bağlanmıştır. Ayrıca,  $\text{H-TiO}_2$  nanotüp dizileri  $\text{MnO}_2$  nanopartiküllerini desteklemek için iyi bir iskelelerdir.  $\text{H-TiO}_2$  nanotüp dizileri üzerine  $\text{MnO}_2$  nanopartiküllerinin elektrokimyasal biriktirilmesiyle yapılan kapasitör elektrotları, 10 mV/s tarama hızında ( $\text{MnO}_2$  kütlelerine bağlı olarak)  $912 \text{ Fg}^{-1}$  değerinde özel kapasitans sergilemiştir [30].

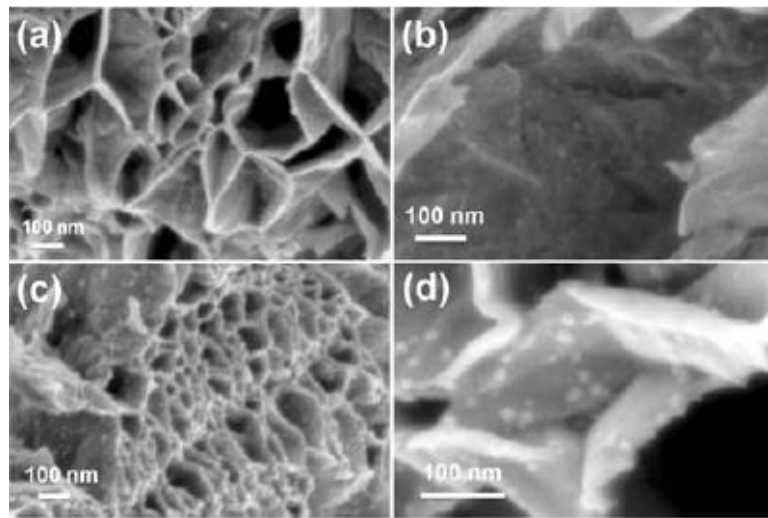


**Şekil 2.12 :** a) Farklı sıcaklıklarda hidrojenlenen  $\text{H-TiO}_2$  nanotüp dizileri için 100 mV/s tarama hızında CV eğrileri, b) Tarama hızının bir fonksiyonu olarak  $\text{H-TiO}_2$  elektrotları için alan kapasiteleri, c) Farklı sıcaklıklarda elde edilen  $\text{H-TiO}_2$  elektrotlarının ragone grafikleri, d)  $\text{H-TiO}_2$  elektrotları için 10 000 devir 100 mV/s tarama hızında alan kapasiteleri [30].

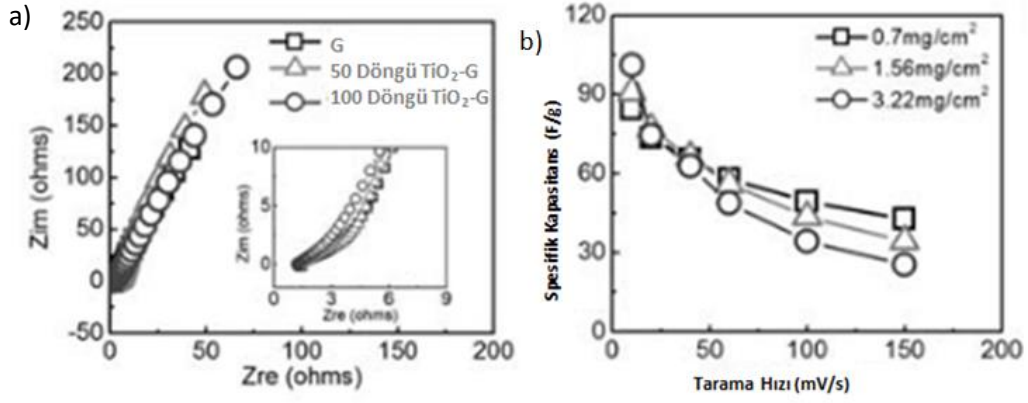


**Şekil 2.13 :** 0 ile 0.8 V arasındaki bir dizi potansiyelde çeşitli tarama hızlarında toplanan H – TiO<sub>2</sub> nanotüp dizilerin CV eğrileri [30].

X. Sun vd. grafen (G) üzerine nano ölçekli bir titanyumoksit (TiO<sub>2</sub>) kaplamasını, yeni bir atomik tabaka biriktirme yöntemi ile elde etmişlerdir. Şekil 2.14’ de 50 ve 100 atomik tabaka biriktirme döngüleri kullanılarak büyütülen kompozitlerin SEM fotoğrafları verilmiştir. Bu elektrotlar 10 mV/s’ lik bir tarama hızında sırasıyla 75 F/g ve 84 F/g kapasite sergilemiştir. TiO<sub>2</sub>-G kompozitlerinin saf grafene göre hemen hemen aynı olan Nyquist grafikleri, kompozitlerin yük transferi için mükemmel iletkenliğe sahip olduğu ve artan kütle yükünün malzemelerin içindeki yük transferi ve iyon difüzyonu üzerinde hiçbir etkisi olmadığı belirtilmiştir (Şekil 2.15a). 3-4 kat ilave kütle yüklemesinde (maksimum 3.22 mg/cm<sup>2</sup>) bile, kompozitlerde elektrokimyasal performans önemli ölçüde etkilenmemiştir (Şekil 2.15b) [31].



**Şekil 2.14 :** a-b) TiO<sub>2</sub>-G bileşiğinin 50 ALD çevrimi kullanılarak büyütülmüş, c-d) TiO<sub>2</sub>-G bileşiğinin 100 ALD çevrimi kullanılarak büyütülmüş SEM görüntüleri [31].



**Şekil 2.15 :** a) Saf grafenle  $\text{TiO}_2\text{-G}$  kompozitlerinin nyquist grafikleri (grafen için kütle yükü  $0.875 \text{ mg/cm}^2$ , 50 döngü  $\text{TiO}_2\text{-G}$  için  $0.7 \text{ mg/cm}^2$  ve 100 döngü  $\text{TiO}_2\text{-G}$  için  $0.7 \text{ mg/cm}^2$ ), b) Farklı kütle yüklemelerinde  $\text{TiO}_2\text{-G}$  kompozitlerinin 100 atomik tabaka biriktirme döngüsü kullanılarak tarama hızına karşı spesifik kapasitans grafiği [31].

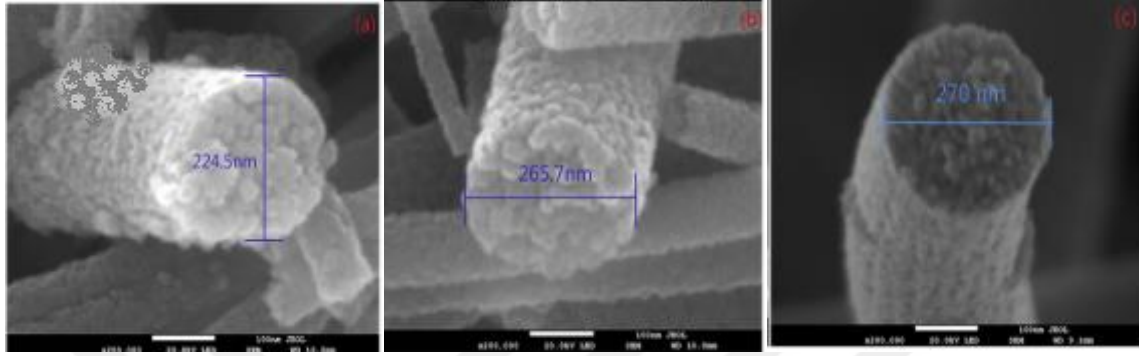
B. Çakıroğlu ve M. Özacar, süperkapasitör karbon nanotüplerin ve  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 'ün anataz  $\text{TiO}_2$  ve İndiyum kalay oksit kaplı cam kaydırma elektrotları (ITO) üzerine bırakılmasıyla bir fotoelektrokimyasal biyosensör oluşturmuşlardır. Burada süperkapasitör  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 'ü bant aralığı yaklaşık  $2.07 \text{ eV}$  olan bir yarı iletken olarak kullanılmıştır. Fotoelektrokimyasal sistemin süperkapasitör davranışı, elektrot malzemesine karbon nanotüp eklenerek geliştirilmiştir. Ayrıca,  $0 \text{ V}$ ' de çalışarak kendi kendini güçlendiren bir glikoz biyosensörü ilk kez inşa edilmiştir. Elde edilen fotoelektrokimyasal biyosensör,  $0\text{--}4 \text{ mM}$  doğrusal ölçüm aralığı,  $0.3 \mu\text{A/mMcm}^2$  hassasiyet ve  $0.16 \mu\text{M}$  daha düşük saptama limiti ile kabul edilebilir tekrarlanabilirlik ve iyi stabilite göstermiştir. Böylece, kendi kendine çalışan bir biyosensör, fotoelektrokimyasal ve  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ' ün süperkapasitör davranışı ilk kez birleştirilmiştir [32].

J. Xu vd. tarafından, plazma destekli hidrojenlenmiş anodik titanyumoksit nanotüp filmleri hem boyaya-duyarlı güneş pilleri hem de elektrokimyasal süper kapasitör uygulamaları için sistematik olarak araştırılmıştır. Gelişmiş süperkapasitör performansı seçici plazma destekli hidrojenasyon işlemiyle başarılmıştır. İki kutuplu anodik titanyum oksit nanotüp dizileri üzerine kurulmuş boyaya-duyarlı bir güneş pili ve bir süperkapasitörden oluşan foto-süperkapasitör ince film cihazını geliştirmişlerdir. Hidrojenasyon işlemi ile cihazın alansal kapasitansı yaklaşık 5.1 kat arttığı, fotoelektrik dönüşüm ve depolama verimliliğinin arttığı, 100' den fazla fotoşarj/galvanostatik deşarj döngüsü için herhangi bir bozulma olmadan hızlı tepki ve üstün çevrim kabiliyeti gösterdiği bildirilmiştir [33].

X. He vd. elektrospinning tekniği ile önce saf  $\text{TiO}_2$  nanofiberleri, daha sonra elde edilen saf  $\text{TiO}_2$  nanofiberleri  $\text{KOH}$ ' e batırarak  $\text{TiO}_2$  nanofiber elektrotları elde etmişlerdir.  $\text{TiO}_2$  nanofiberler yüksek dirençten iletken hale dönüştürülmüştür ve buna bağlı olarak  $\text{KOH}$

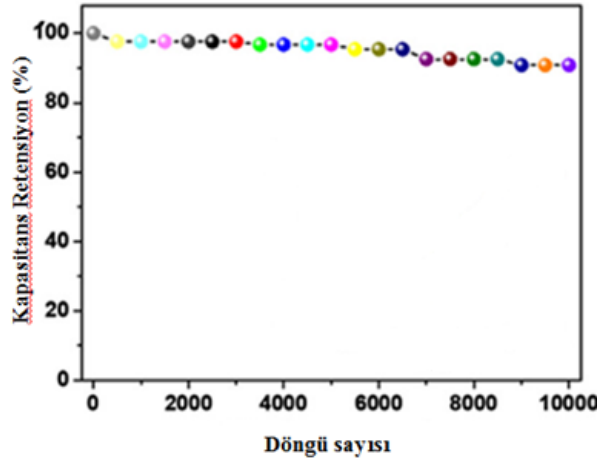


muamelesi ile süperkapasitör elektrot materyali için uygun hale getirilmiştir (Şekil 2.16). Cyclik voltametri (CV), galvanostatik yük-deşarj (GC) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisinin sonuçları (EIS), işleminden geçirilmiş  $\text{TiO}_2$  nanofiberlerin süper kapasitörlerdeki potansiyel uygulamalar için yüksek spesifik yüzey alanına, çok daha iyi iletkenliğe, derecelendirmeye ve döngü kararlılığına sahip olduğunu göstermiştir [34].



**Şekil 2.16 :** Kırık  $\text{TiO}_2$  nanofiberlerinin alan emisyon tarama elektron mikroskopisi (FESEM) görüntüleri KOH işleminden önce (a), sonra (b) ve CV işleminden sonra  $\text{TiO}_2$  nanofiberleri (c) [34].

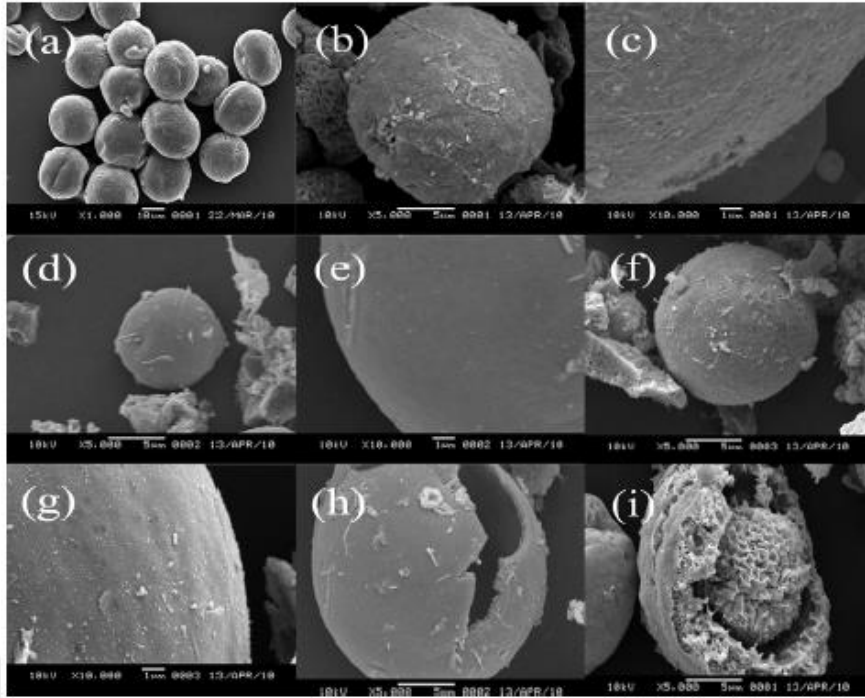
P. Pazhamalai vd. ilk kez yüksek performanslı süper kapasitör için gelişmiş bir elektrot malzemesi olarak mavi titanyum oksit (b-  $\text{TiO}_2$ ) nanoyapılarını kullanmışlardır. Hidrotermal yöntemini kullanarak hidrojen florür (HF) varlığında  $\text{TiB}_2$ 'yi indirgeyerek b-  $\text{TiO}_2$  hazırlanmış ve enerji depolama özellikleri hem üç elektrotlu hücrede elektrolit olarak su kullanımı ile hem de organik elektrolitte simetrik süperkapasitörlerde incelemişlerdir. Organik sıvı (1M TEABF<sub>4</sub>) kullanılan b-  $\text{TiO}_2$  tabanlı simetrik süper kapasitör cihazı, geniş potansiyel aralıkta çalışmakta olup  $6.67 \text{ Fg}^{-1}$  lik spesifik kapasitans sergilemiştir. Şekil 2.17' de b- $\text{TiO}_2$  tabanlı süperkapasitörün 10.000 çevrim boyunca döngüsel kararlılığı verilmiştir. Elde edilen simetrik süperkapasitör 10.000 çevrim sonunda kapasitansının %90' ını korumuştur. Bu çalışmalar, b- $\text{TiO}_2$ 'nin yüksek performanslı süperkapasitör için yeni bir elektrot malzemesi olarak yararlı olabileceğini göstermiştir [35].



**Şekil 2.17 :** b-TiO<sub>2</sub> SSC cihazının 10.000 döngü boyunca döngüsel kararlılığı [35].

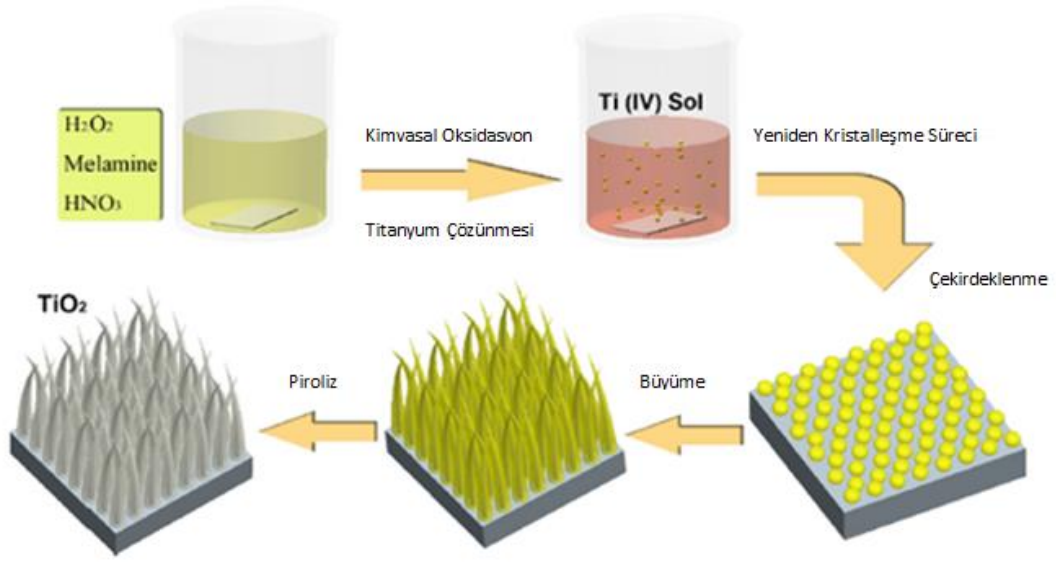
D. Bu ve H. Zhuang bakır katkılı titanya (Cu / TiO<sub>2</sub>) içi boş mikroküreleri, iyileştirilmiş bir sol-jel yöntemi ve bunu takip eden kalsinasyon işlemi yoluyla polenin biotemplate olarak kullanımı ile üretmişlerdir. Fabrikasyon işleminde, bir titanyum (IV) -izopropoksit bazlı sol, işlem görmüş polenin yüzeyine doğrudan kaplanmıştır. Şekil 2.18' de kalsinasyonlardan sonra, içi boş mikroküre yapısı korunduğunu göstermektedir. Elde edilen oyuk mikrokürelerin ortalama çapı 15-20 µm ve kabuk kalınlığı yaklaşık 0.6 µm' dir. Spesifik yüzey alanı 141.80 m<sup>2</sup>/g ile 172.51 m<sup>2</sup>/g arasında değişmektedir. Yüksek spesifik yüzey alanına sahip bu içi boş küre fotokatalistleri, daha güçlü emme kabiliyeti ve görünür ışıkla uyarılan daha yüksek fotoaktivite sergilemiştir [1].





**Şekil 2.18 :** İşlem görmüş polen tanelerinin ve elde edilen içi boş kürelerin fotokatalistlerinin SEM fotoğrafları: a) İşlem görmüş polen, b-c) 0.5: 4: 4 mol oranlarında sentezlenmiş, d-e) 1: 4: 4 mol oranlarında sentezlenmiş, f-g) 2: 4: 4 mol oranlarında sentezlenmiş, h-i) Kırık küreler [1].

W. Guo vd. enerji yoğunluğunu arttırmak için, yüksek voltajlı 2,3 V' luk yeni bir asimetrik süperkapasitör ilk önce negatif elektrot olarak bağlayıcı içermeyen bir  $\text{TiO}_2$  nanotel dizileri elektrotu ile birleştirilir ve pozitif elektrot olarak da ev yapımı gözenekli bir karbon elektrot ile birleştirilir. Şekil 2.20' de görüldüğü gibi titanyum substrat üzerine tutturulmuş bağlayıcı içermeyen  $\text{TiO}_2$  nanotel dizileri elektrodu, bir kimyasal oksidasyon (yumuşak şablon olarak melamin ile) işlemini bir piroliz işlemi ile birleştiren iki aşamalı bir yöntemle hazırlanmıştır.  $\text{TiO}_2$  nanotel dizileri prekürsörü, titanyumun titanya soluna çözülmesi ve melamin destekli titanya nanotel dizilerine yeniden kristalleştirme yoluyla elde edilir. Hidrojen oluşumu için iyi elektrokimyasal stabilite ve yüksek potansiyel nedeniyle,  $\text{TiO}_2$  NWA elektrotu sulu elektrolitte ultra-negatif potansiyel aralığı gösterir (0-1.4 V), asimetrik süperkapasitörün negatif elektrotu için idealdir. Monte edilmiş HMPC(ev yapımı gözenekli aktif karbon) //  $\text{TiO}_2$ -NWA'ların asimetrik süperkapasitöründe ultra yüksek hücre voltajı (2.3 V) ve yüksek hacimsel enerji yoğunluğu ( $6.27 \text{ mWh cm}^{-3}$ ) göstermiştir [5].



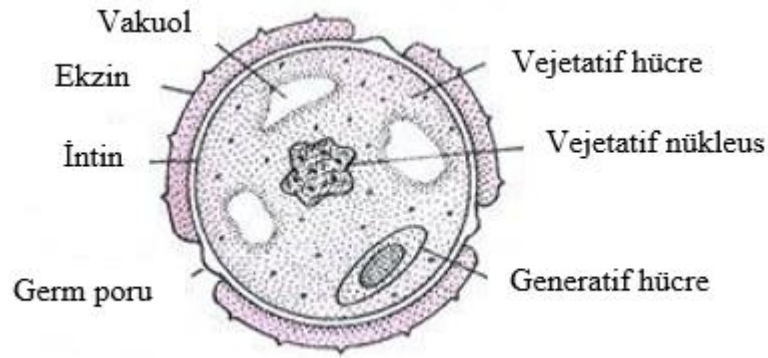
**Şekil 2.19 :** Kimyasal oksidasyon sürecini ve piroliz sürecini birleştiren iki adımda elde edilen TiO<sub>2</sub>-NWA elektrodunun oluşum mekanizması [5].

### 3. DENEYSEL YÖNTEMLER

Bu kısımda polen içerikli süperkapasitör oluşturmada kullanılan kimyasal malzemeler aletler ve tekniklerden kısaca bahsedilmiştir. Sporopolen ekzin kapsül oluşturulması, çözelti hazırlama, toz ve rijit elektrot hazırlama teknikleri anlatılmış olup X-ışınları toz kırınım analizi, Raman spektroskopisi, X-ışını fotoelektron spektroskopisi ve elektrokimyasal performans teknikleri (çevrimli voltametri, galvanostatik dolma-boşalma testleri, elektrokimyasal empedans spektroskopisi) değinilmiştir.

#### 3.1 Sporopollenin Ekzin Kapsül (SEK) Ekstraksiyonu

Polen, bitkinin erkek gametini dişi gamete taşıyıp bitkide döllenmeyi sağlayan yapıdır. Şekil 3. 1' de polenin şematik gösterimi verilmiştir.



**Şekil 3.1 :** Polenin şematik gösterimi [36].

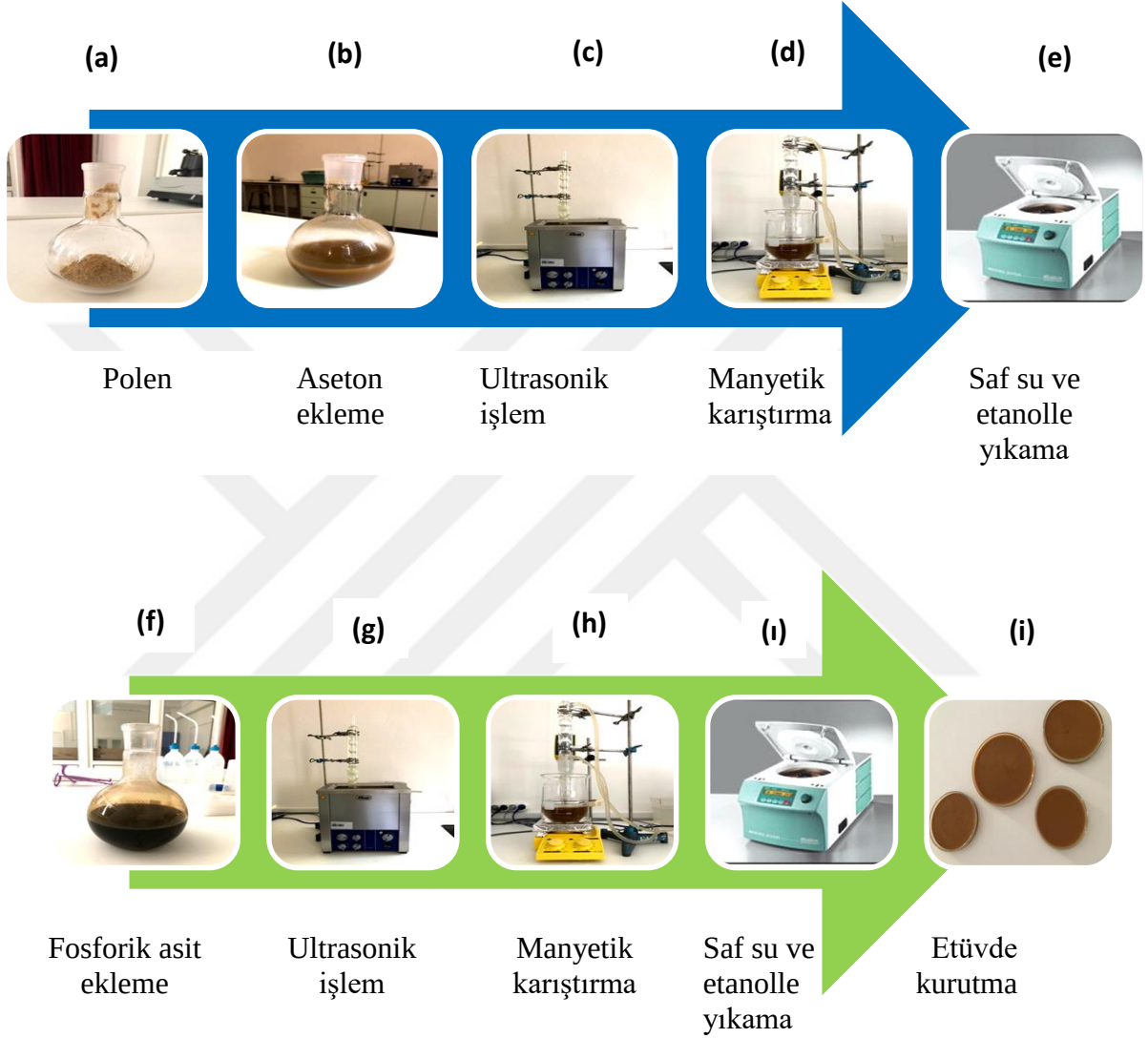
Polenin dış yüzeyi ekzin ve intin olmak üzere iki tabakadan meydana gelmiştir. Ekzin dış tabakası sporopollenin adı verilen maddeden oluşmuştur, çok serttir, yüksek sıcaklığa ve kuvvetli asitlere dirençlidir. İntin iç tabakası ise selüloz ve peptik polisakkaritlerden meydana gelmiştir. Temiz polen kabukları elde etmek için polen organik çözücüler, alkaliler ve asitler kullanılarak birtakım kimyasal işlemlerden geçirilir [3,37].

Bu çalışmada *Pistacia* polenleri yağ, protein gibi organik maddelerden aşağıda detayları verilen uygun ekstraksiyon işlemleri ile arındırılarak SEK' ler elde edilmiştir (Şekil 3.2).

SEK ekstrasyonu, Mundargi ve diğ. (2016) kullandığı yöntemden uyarlanarak geliştirilmiştir. Deney basamakları aşağıdaki gibidir:

1. 20 g polen tartılarak 500 ml dibi düz balon içerisine konmuştur (Şekil 3.2a).
2. Polenlerden yağı arındırmak için üzerine 200 ml aseton eklenerek iyice karıştırılmıştır (Şekil 3.2 b).
3. Ultrasonik banyoya yerleştirilmiş balon joje 60 °C' de, %60 güçte, 45 kHz' de 45 dakika reflaks işlemi görmüştür (Şekil 3.2c). Ultrasonik banyo işlemi sayesinde polen yüzeyi asetonla temizlenmektedir. Reflaks işlemi ise buharlaşan asetonu geri yoğunlaştırarak polen ortamına tekrar kazandırmayı sağlamaktadır.
4. Daha sonra 60 °C'deki manyetik karıştırıcıda yarım saat reflaksla karıştırılmıştır (Şekil 3.2d).
5. Aseton, uygulanmış polenler 4. dereceden gözenekliliğe sahip nüce hunisi üzerine yerleştirilmiş, üzerinde 14-22 µm gözenekler bulunan orta filtre kağıdından vakumla filtrelenmiştir. Filtre kağıdı üzerinde biriken işlem görmüş polenler 60 °C' de 16 saat etüvde kurutulmuştur.
6. Kurutulan örnek, fosforik asitle karışmasını sağlamak üzere içinde 100 ml orto-fosforik asit bulunan 500 ml cam balona eklenmiştir. Daha sonra üzerine 100 ml daha orto-fosforik asit eklenerek iyice karıştırılmıştır (Şekil 3.2f).
7. 70 °C' deki ultrasonik banyoda, %60 güçte, 45 kHz' de 45 dakika ultrasonik işlem görmüştür (Şekil 3.2g).
8. Daha sonra 70 °C'deki manyetik karıştırıcıda yarım saat reflaksla karıştırılmıştır (Şekil 3.2h).
9. Oda sıcaklığına getirilen örnekler 50 ml plastik tüplere bölünerek 5000 rpm' de, oda sıcaklığında, 15 dakika santrifüj edilmiştir (Şekil 3.2i).
10. Santrifüj sonucunda dibe çökmesi beklenen polenler üstte birikmiştir. Polen tabakasında bir delik açılarak orto-fosforik asit ortamdan uzaklaştırılmıştır. Ardından tüp hacmi 45 ml' ye kadar saf su eklenmiştir ve 5000 rpm' de, 15 dakika santrifüj edilerek iki kere saf su ile yıkanmıştır.
11. Elde edilen örnek, por 4 üzerinde tekrar orta filtreden, vakum uygulanarak, saf su ile yıkanmıştır.
12. Saf su ile yıkanan örnek son olarak por 4 üzerinde orta filtreden vakum uygulanarak etanol ile yıkanmıştır.
13. Örnek, cam petri kabına alınarak 60 °C' deki etüvde 16 saat kurutulmuştur (Şekil 3.2i).

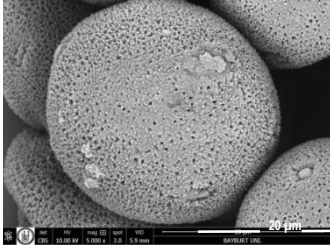
Yukarıda detayları verilen iki aşamalı asetoliz metodu ile ekzin mikrokapsüllerin polenlerden izolasyonu yapılmıştır. İlk aşamada amaç polenleri yağlardan arındırmak (Şekil 3.2a-e), ikinci aşamada ise polenlerin intinleri ve protoplazmaları yok etmektir (Şekil 3.2f-i).



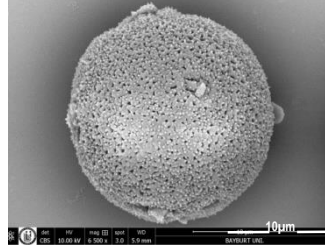
**Şekil 3.2 :** a-e) Asetonla polenin yağdan arındırılması, f-i) fosforik asitle polenin intin tabakası ve stoplazmadan arındırılması.

*Pistacia* polenine uygulanan farklı işlemler sonrası çekilen SEM görüntüleri Şekil 3.3' te sunulmuştur. *Pistacia* polenin mikroküresel bir yapıda olduğu ve yüzeyindeki yağların uzaklaştırılması ile yüzeyin girintili çıkıntılı olduğu ortaya çıkmıştır. Ortofosforik asit sonrasında, gözeneklerin iyice açıldığı ayrıca intin ve polen içeriğinin uzaklaştığı por boşluklarından görülmektedir.

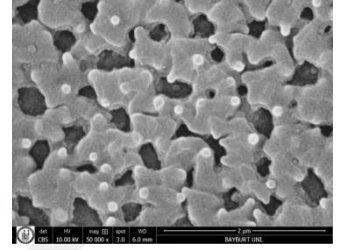
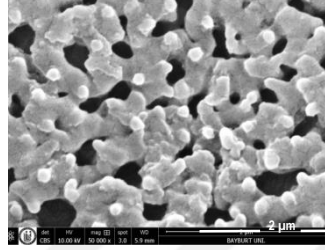
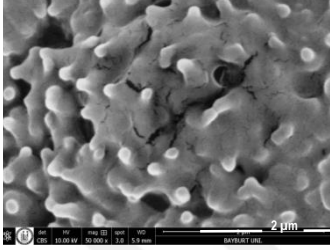
**İşlem görmemiş polen**



**Asetonla işlem görmüş polen**



**Ortofosforik asit ile işlem görmüş polen (SEK)**



**Şekil 3.3 :** Farklı işlemler ile muamele edilmiş *Pistacia* polenin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri.

### 3.2 Çözelti Hazırlanması

*Pistacia* SEK' leriden hidrotermal yöntem ile  $\text{TiO}_2$  içerikli mikro küreler üretmek için  $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  kimyasalları kullanıldı. Kimyasalların tartımında Presica XB 220A marka hassas terazi kullanıldı (Şekil 3.4). Kimyasallar 100 ml' lik beher içine konuldu ve bu çözelti Multi Position Hot Plate Stirrer marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda 3 saat boyunca karıştırıldı.



**Şekil 3.4 :** Presica XB 220A marka hassas terazi.

### 3.3 Hidrotermal Yöntemle SEK' lerin TiO<sub>2</sub> Kaplanması

Hidrotermal sentez metodu, birçok kimyasalı içeren değişik kompozisyondaki malzemelerin üretiminde önemli bir yöntemdir.

Normal koşullar altında çözünmeyen maddeleri çözmek ve kristallendirmek için, kapalı bir sistem içinde bulunan sulu çözeltide 100 °C den yüksek sıcaklıklarda, 1 atm' den yüksek basınç altında gerçekleşen sentez işlemine hidrotermal sentez denir [38].

1930' lu ve 1940' lı yıllarda hidrotermal yöntemle kuvars üretimi yaygınlık kazanmıştır. İlgili bazı çalışmalar yapılmış olsa da yöntemin ticari kullanımı yaygınlaşmamıştır. Ancak bileşiklerin, daha büyük boyutlardaki kristallerinin üretimi için hidrotermal yöntemin uygun olmaması nedeniyle günümüzde hidrotermal yöntem nano malzemelerin üretiminde kullanılmaktadır [39].

Hidrotermal reaktörü, yüksek sıcaklık ve basınca dayanıklı metal kaplar veya otoklav denen özel sistemlerde gerçekleştirilmektedir. Hidrotermal sentez yönteminin esaslarını belirleyen faktörlerin başında ortamın sıcaklığı, ortamın başlangıç pH' ı, işlem süresi ve kapalı kabın basıncı gelmektedir [40].

Çalışmamızda kullanılan, 100 ml' lik içi teflon kaplı, dışı paslanmaz çelik ceketten oluşan hidrotermal kabın bileşenleri Şekil 3.5' de verilmiştir.



Şekil 3.5 : 100 ml'lik hidrotermal reaksiyon kabı ve parçaları.



Hidrotermal reaksiyonlar, hidrotermal reaktörün Şekil 3.6’ da gösterilen Memmert markalı etüve yerleştirilen hidrotermal banyoda 4 saat boyunca 150 °C ‘de hidrotemal reaksiyon gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.6 : Memmert marka etüv.

Hidrotermal reaksiyon sonrası elde edilen malzemeler, Şekil 3.7’ de verilen Protherm marka tüp fırın ile, 1 °C/dk ısıtma hızı ile 300 °C, 360 °C, 430 °C ve 500 °C sıcaklıklarda 3 saat ısıtılma tabi tutulmuştur.



Şekil 3.7 : Protherm marka tüp fırın.



### 3.4 TiSEK Eldesinde Kullanılan Hidrotermal Banyo Parametreleri

Çalışmalarımızda Tablo 3.1’ de içerikleri verilen iki farklı banyo kullanılarak hidrotermal reaksiyon yapılmıştır. Tablo 3.1’ de verilen 1 nolu çözelti ile yapılan deneyde SEK’ lerin TiO<sub>2</sub> ile kaplanması için kullanılan kimyasalların hızlı bir şekilde reaksiyona girdiği ve SEK’ lerin kaplanmadığı tespit edilmiştir. Bunun sebebinin ise kimyasallarda bulunan ve deneyde kullanılan sudan kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Bu sebepten dolayı susuz kimyasalların kullanılmasına karar verilerek Tablo 3.1’ deki 2 nolu çözelti ile deney yapılmıştır.

**Tablo 3.1 :** Hidrotermal yöntemle TiSEK üretiminde kullanılan farklı banyolar.

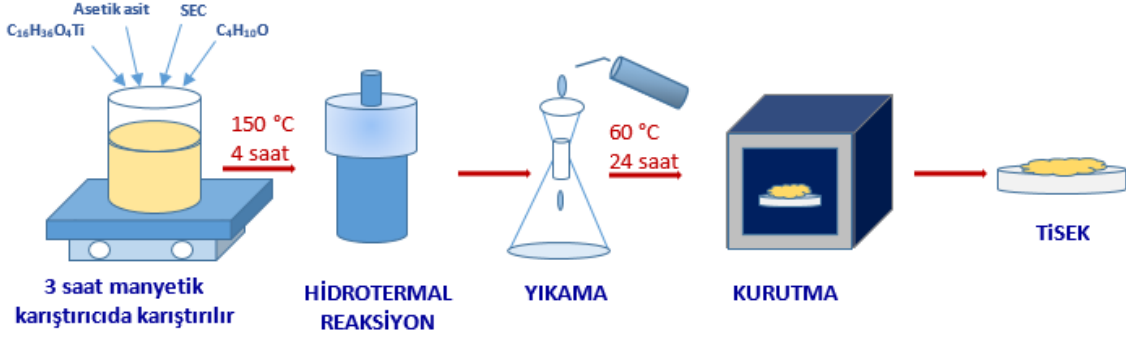
| Çözelti No | Çözelti İçeriği                                                                                                                                                                       | Reaksiyon Sıcaklığı | Reaksiyon Süresi |
|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|------------------|
| 1          | A→10,299 ml Ti(OPri) <sub>4</sub> + 6,07 ml 2-propanol<br>B→34,43 ml 2-propanol + 0,582 ml HCl + 12,20 ml H <sub>2</sub> O                                                            | 150 °C              | 4 Saat           |
| 2          | 0,5 M Titanyum (IV) Butoksit (Ti(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>4</sub> ),<br>4 M n-butanol alkol (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O),<br>4 M Asetik Asit(CH <sub>3</sub> COOH) | 150 °C              | 4 Saat           |

**1 no’ lu çözeltiden,** TiO<sub>2</sub> içerikli nano yapılı malzeme elde etmek için A ve B adlı iki farklı çözelti hazırlanmıştır. A çözeltisi, manyetik karıştırıcı yardımı ile karıştırılan B çözeltisi üzerine otomatik dispenser ile kontrollü olarak damlatılmıştır. SEK’ leri hangi aşamada çözeltiliye ekleyeceğimize karar vermek için Tablo 3.2’ de verilen 1, 2 ve 3 olarak kodlanan farklı deneyler gerçekleştirilmiştir. SEK’ ler çözeltiliye eklendikten sonra 20 dk ultrasonik işleme tabi tutulmuştur. Daha sonra teflon kaba NF’ ler yerleştirilip üzerine çözelti eklenmiştir. TiO<sub>2</sub>/SEK nanoyapılı malzeme 150 °C’ de 4 saat boyunca hidrotermal reaksiyona sokulmuştur. Hidrotermal işleminden sonra elde edilen çözelti-ürün yaklaşık 30 dk boyunca santrifüjlenerek saf su ve etanol ile ardışık olarak en az üç kez yıkanmıştır.

**Tablo 3.2 :**SEK’lerin çözeltiye eklenme aşamaları.

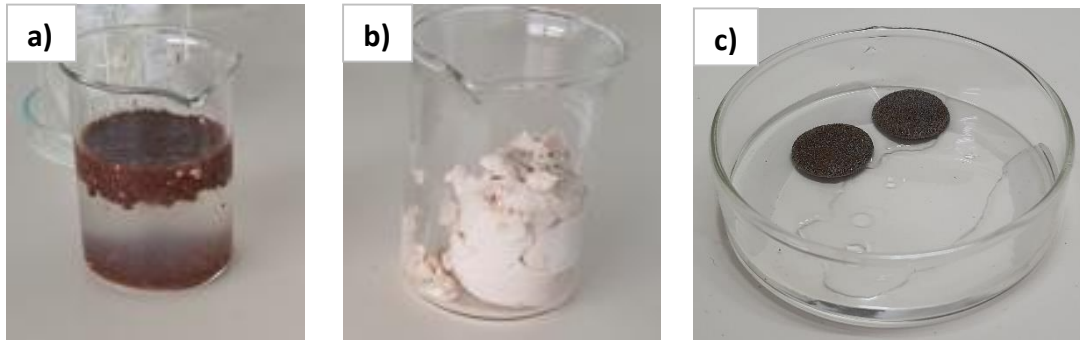
| Deney No | SEK’lerin Çözeltiye Eklenme Aşaması                                   |
|----------|-----------------------------------------------------------------------|
| 1        | A çözeltisi B’ye damlatılmış sonra SEK eklenmiştir.                   |
| 2        | A çözeltisi, B çözeltisi + SEK üzerine damlatılmıştır.                |
| 3        | A çözeltisi B çözeltisine damlatılmış ve 1saat sonra SEK eklenmiştir. |

**2 no' lu çözeltiden**,  $\text{TiO}_2$  içerikli nanoyapılı malzeme elde etmek için susuz titanyum (IV) butoksit, n-butanol alkol ve asetik asit çözeltileri hazırlanarak TiSEK' ler elde edilmiştir. Kaplamada izlenen aşamaların şematik gösterimi Şekil 3.8' de verilmiştir.



**Şekil 3.8 :** Hidrotermal yöntem ile TiSEK' lerin elde edilme aşamalarının şematik gösterimi.

Hidrotermal işlem sonrasında iki farklı toz yapı ve NF üzerinde oluşturulmuş TiSEK/NF' ler elde edilmiştir (Şekil 3.9). İlk olarak, reaksiyon kabında dipte kalan ve çoğunluğu SEK' lerden oluştuğu düşünülen kısım (Şekil 3.9a), saf su ve etanol ile yıkanıp, 9000 rpm' de 30 dk santrifüjlendikten sonra, dipte kalan çökelek alınarak 60 °C' de 24 saat kurutuldu (TiSEK-alt). İkinci olarak ise, yine reaksiyon kabının üst kısmında oluşan jölemsi beyaz yapı (Şekil 3.9b), doğrudan alınarak 60 °C' de 24 saat kurutuldu (TiSEK-üst). Deney sonucunda elde edilen bu iki farklı kısmın BET yüzey alan ölçümleri, elektron mikroskop analizleri ve termogravimetrik analizleri gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 3.9 :** Hidrotermal reaksiyon sonrası elde edilen malzemeler a) Alt kısım b) Üst kısım c) Ni Foam üzerinde oluşturulmuş TiSEK/NF.

### 3.5 Ni Katkılı TiSEK Üretiminde Kullanılan Hidrotermal Banyo Parametreleri

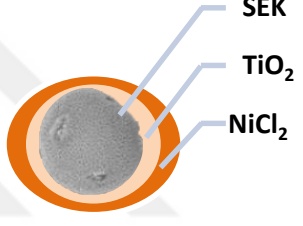
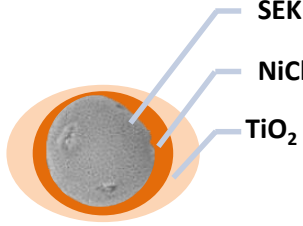
TiSEK tozlara, Ni katkılamanın etkisini araştırmak için iki farklı yöntem gerçekleştirilmiştir (Tablo 3.3). Hidrotermal reaksiyon süresi 4 saat ve sıcaklığı 150 °C olarak sabit tutulmuştur.

Yöntem 1 ile elde edilen numune Ni1TiSEK ve Yöntem 2 ile elde edilen numune Ni2TiSEK olarak kodlanmıştır.

**Yöntem 1:**  $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  çözeltisi manyetik karıştırıcıda 1 saat karıştırıldıktan sonra çözeltiye 0,3 gr SEK eklendi ve ardından 2 saat daha karıştırıldı. NF' ler teflon kaba yerleştirildi ve  $\text{NiCl}_2$  ilave edilerek  $150^\circ\text{C}$  4 saat hidrotermal işlem uygulandı.

**Yöntem 2:**  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  ve  $\text{NiCl}_2$  çözeltisi 30 dk karıştırıldıktan sonra çözeltiye 0,3 gr SEK eklenerek ve 1 saat daha karıştırılır. Ardından çözeltiye  $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$  ve  $\text{CH}_3\text{COOH}$  eklenerek 1,5 saat karıştırıldı. NF' ler teflon kaba yerleştirilerek  $150^\circ\text{C}$  4 saat hidrotermal işlem uygulandı.

**Tablo 3.3 :** TiSEK' lere Ni katkılama için kullanılan farklı yöntemler.

| Yöntem No | Örnek İsmi | Çözelti İçeriği                                                                                                                                                                                                                                                   | Çekirdek/Kabuk Modeli                                                                 |
|-----------|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| Yöntem 1  | Ni1TiSEK   | 0,5 M Titanyum (IV) Butoksit ( $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ )<br>4 M n-butanol alkol ( $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ )<br>4 M Asetik Asit( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )<br>0,05 M Nikel (II) Klorür ( $\text{NiCl}_2$ )<br>0,3 g <i>Pistacia</i> |   |
| Yöntem 2  | Ni2TiSEK   |                                                                                                                                                                                                                                                                   |  |

### 3.6 Elektrot Hazırlama Yöntemleri

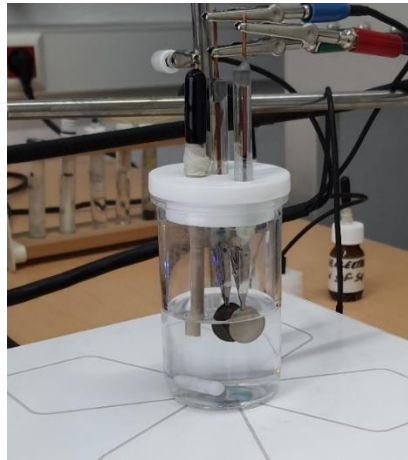
Toz ve rijit formda olmak üzere iki farklı elektrot tasarımı yapılmıştır. Toz formda, elde edilen TiSEK, elektrot aktif madde olarak kullanılmış ve üretilen elektronlar kütlece %75 aktif madde, %15 asetilen black ve %10 PVDF' den oluşmaktadır. Glovebox içerisinde,  $\text{Zr}_2\text{O}_3$  havanda TiSEK ve asetilen black, 45 dk öğütüldükten sonra, üzerine PVDF eklenerek 30 dk daha öğütülmüştür (Şekil 3.10). Elde edilen karışımdan 5 mg alınarak üzerine ~0,3 ml NMP eklenip bulamaç yapıldıktan sonra Ni foam üzerine mikropipet ile damlatılmıştır.

Ardından 90 °C’ de 20 mb vakumda 24 saat boyunca kurumaya bırakıldı. Elde edilen TiSEK elektrotlar, çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır. Üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede karşı elektrot olarak platin, referans elektrot olarak ise düşük sızıntılı seramik uçlu Harvard Apparatus marka Ag/AgCl elektrodu kullanılmıştır. Elektrolit olarak 6 M KOH kullanılarak, çalışma elektrodunun elektrokimyasal kapasitif özellikleri araştırılmıştır. Hidrotermal reaksiyon sırasında çözelti içerisine konulan 13 mm çapında Ni foam üzerinde büyütülen TiSEK/NF yapısı, rijit formda elde edilmiş olup hiçbir bağlayıcı ve iletkenlik artırıcıya ihtiyaç duyulmadan doğrudan süperkapasitör elektrodu olarak kullanılmıştır.



**Şekil 3.10 :** Etelux GP20 marka Glovebox.

Elektrokimyasal hücre, boyu 8.5 cm ve çapı 5.5 cm olan pyreks camdan yapılmış bir malzemedir. Şekil 3.11’ de görüldüğü gibi hücrenin iç çapıyla uyumlu olan teflon kapak elektrotların düzgün yerleşmesini sağlamaktadır.



**Şekil 3.11 :** Elektrokimyasal hücre ve elektrotlar.

### 3.7 Elektrokimyasal Test Teknikleri

Süperkapasitör elektrotların performanslarını değerlendirmek için çevrimli voltametri (CV), galvanostatik dolma/boşalma (CD), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) tekniklerinden yararlanılmaktadır. Elektrokimyasal ölçümler için Gamry Reference 3000 potansiyostat/galvanostat/ZRA marka cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.12).

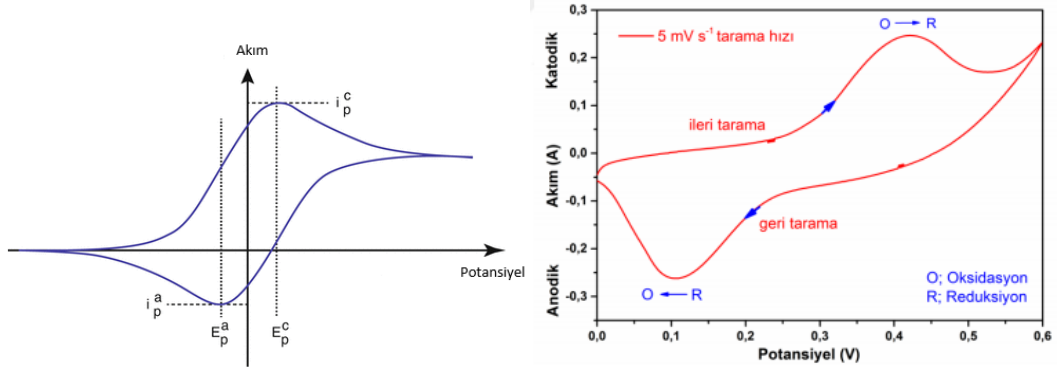


Şekil 3.12 : Gamry Reference 3000 potansiyostat/galvanostat/ZRA cihazı.

#### 3.7.1 Çevrimli voltametri (CV) ölçümleri

CV de en sık kullanılan elektrokimyasal tekniktir. Elektrokimyasal olarak yükseltgenebilen veya indirgenebilen analitlerin elektrokimyasal davranışlarını karakterize etmek için basit, hızlı ve güçlü bir yöntem olduğu belirtilmektedir [41]. Voltametri yönteminde çalışma elektrodu, referans elektrot ve bir karşılaştırma elektrodu vardır.

Elektroaktif madde içeren durgun bir çözeltide çalışma elektrodu ile karşılaştırma elektrodu arasına doğrusal artan bir gerilimin uygulanıp akımın ölçülmesi yöntemine çevrimli voltametri denir. Gerilim belli bir değere ulaştıktan sonra ters yönde doğrusal olarak azalacak şekilde uygulanması durumunda bu yönteme dönüşümlü voltametri denir. İleri ve geri yönde uygulanan gerilim istenildiği kadar tekrar edilebilir. Çalışma elektrodu ve referans elektrot arasında potansiyel ölçümü yapılırken, çalışma elektrodu ve karşı elektrot arasında akım ölçümü yapılır [42,43]. Akıma karşı gerilim eğrileri elde edilir (Şekil 3.13). Tersinir reaksiyonlar için  $E_p^a$  ve  $E_p^c$  anodik ve katodik pik potansiyelini;  $I_p^a$  ve  $I_p^c$  anodik ve katodik pik akımını göstermektedir [41,44].



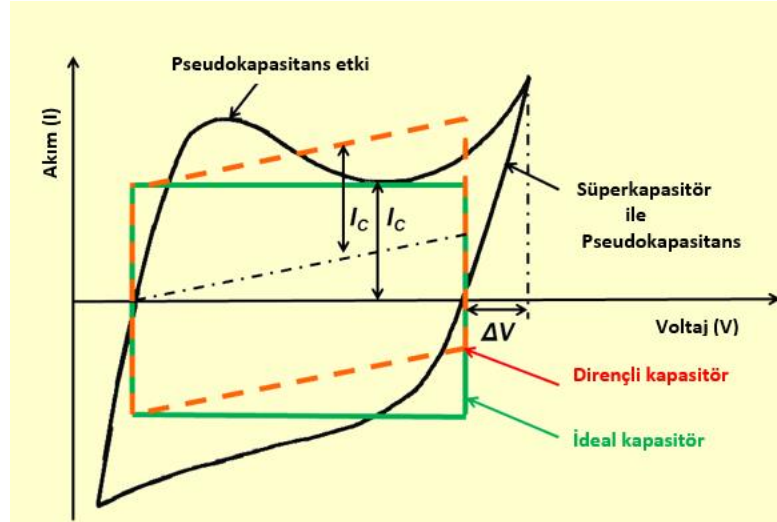
Şekil 3.13 : CV grafikleri [41], [44].

CV grafiğinin altında kalan alan spesifik kapasitans değerini hesaplamakta kullanılır. CV eğrisi kullanılarak kapasitans değeri aşağıdaki şekilde hesaplanabilir.

$$C_m = \frac{1}{ms\Delta V} \int I(V)dV \quad (3.1)$$

Denklemden;  $C_m$  spesifik kapasitansı (F/g),  $I$  akım (A),  $\Delta V$  potansiyel aralığı (volt),  $m$  etkin malzemeyi (g),  $s$  tarama hızını (V/s) belirtmektedir [45].

Şekil 3.14' te gösterildiği gibi ideal bir kapasitörün CV eğrisi genel olarak dikdörtgen şeklindedir. Ancak çift tabaka kapasitörleri dışında CV eğrileri tam dikdörtgen şeklinde değildir ve bu durum da pseudokapasitif etkinin baskın olmasındandır [46].



Şekil 3.14 : İdeal bir kapasitör ve süperkapasitörün CV eğrileri [46].

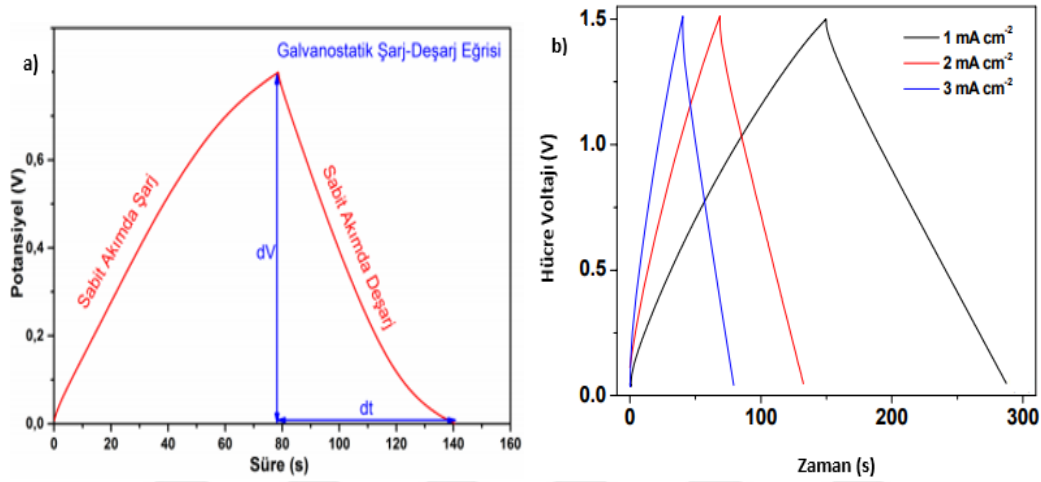
### 3.7.2 Galvanostatik dolma/boşalma test (GCD) ölçümleri

Galvanostatik dolma/boşalma testinde, test edilmek istenilen süperkapasitör elektroduna sabit bir akım uygulanarak potansiyeldeki değişim incelenir ve veriler zamana karşı çizilen



potansiyel eğrisiyle grafiğe aktarılır. Bu yöntemde, akım hücre boyunca sabit tutulur, yük değişiklikleri dikkate alınmaz. Sabit akım kullanıldığı için performans hakkında daha doğru bilgi verir [47]. Spesifik kapasitans bölüm 2’ de verilen (2.8) eşitlik ile hesaplanır.

Test edilen elektrotun şarj ve deşarj eğrilerinin simetrik olması verimliliği göstermektedir [48]. Örnek olarak Şekil 3.15’ te spesifik kapasitansın hesaplandığı galvanostatik şarj-deşarj eğrisi [44] ile farklı akım yoğunluklarında süperkapasitör hücresinin tipik galvanostatik şarj-deşarj özellikleri gösterilmiştir [47].

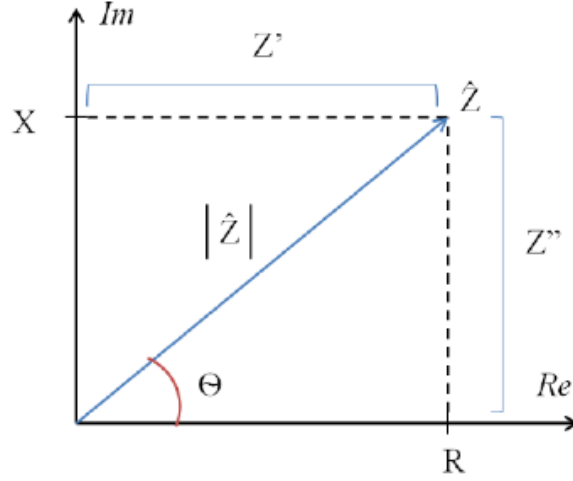


**Şekil 3.15 :** a) Süperkapasitöre ait galvanostatik şarj-deşarj eğrisi [44], b) Süperkapasitör hücresinin farklı akım yoğunluklarında galvanostatik şarj-deşarj eğrisi [47].

### 3.7.3 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri

EIS’ de alternatif akım uygulanır. Elektrot olarak kullanılan maddelerin elektrokimyasal yapısıyla ilgili bilgi vermektedir. EIS yönteminde çalışma elektrodu, referans elektrot ve karşı elektrot olmak üzere üç elektrot kullanılır [49]. Bir elektrolitik çözelti aracılığıyla çalışma elektrodundan karşı elektroda bilinen bir voltaj uygulanır. Elektrot arayüzünde ve elektrolitik çözeltisi içindeki küçük ölçekli kimyasal mekanizmaların değerlendirilmesini sağlar. Bu nedenle EIS yöntemi süperkapasitör, piller, korozyon vb. araştırma alanlarında bileşenlerin dielektrik ve elektriksel özelliklerini belirlemede önemlidir [50].

Elektrokimyasal empedans verilerini değerlendirmek için Nyquist grafikleri kullanılmaktadır. Bu grafikte reel empedans verileri x eksen, negatif sanal veriler ise y eksen boyunca çizilir. Şekil 3.16’ da Nyquist grafiği bileşenleri arasındaki ilişki verilmiştir [50]. EIS’ de Nyquist verilerini elde etmek için sabit bir pertürbasyon akım uygulanıp belirli frekanslarda direnç değerleri okunur. EIS ölçümleri 100 kHz-5 mHz frekans aralığında 5 mA akım uygulanarak yapılmıştır.



Şekil 3.16 : Nyquist grafiği bileşenleri arasındaki ilişki [50].

### 3.8 Yüzey Morfolojisi ve Karakterizasyon Teknikleri

Hidrotermal yöntem ile elde edilen TiSEK'lerin ve NiCl<sub>2</sub> katkılı TiSEK'lerin yüzey özelliklerini belirlemek için kullanılan teknikler aşağıda verilmiştir.

#### 3.8.1 Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı ölçümleri

BET gözenekli yapı içeren tozların veya katıların yüzey alanlarını, boşluk hacimlerini ve dağılımlarını belirlemek için kullanılan bir yöntemdir. Bir malzemenin spesifik yüzey alanını ve gözenek boyutunu tespit etmek için uygulanan en yaygın teknik Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemidir. Nanoyapılı bir malzemede atomların büyük bir kısmı yüzeyde bulunmaktadır ve parçacığın özelliklerini genellikle bu atomlar belirlemektedir. Yüzey alanı ölçümünde gaz adsorpsiyon yöntemi kullanılır. Brunauer-Emmett-Teller (BET) yönteminin çalışma prensibi katı yüzey üzerine gaz moleküllerinin fiziksel adsorpsiyonu temeline dayanmaktadır. Çok katmanlı adsorpsiyon sistemleri için spesifik yüzey alanını ölçmede malzeme yüzeyi ile kimyasal reaksiyona girmeyen gazlar kullanılmaktadır. Bu yöntemde en yaygın olarak kullanılan adsorbant N<sub>2</sub> gazıdır. BET analizinde, malzemenin yüzey alanı malzemenin yüzeyi üzerine adsorbe olan N<sub>2</sub> gazının hacminden hesaplanmaktadır (m<sup>2</sup>/g). Analizler sıvı N<sub>2</sub> gazının kaynama noktası olan 77 Kelvin' de yapılmaktadır. BET analizinden önce numune degas işlemine tabi tutulmalıdır. Malzemenin yüzey alanı adsorbe edilen gaz hacmiyle belirlendiğinden sonuçların doğruluğu açısından degas işlemi önemlidir. Degas, belirli sıcaklık ve gaz akışı altında malzemede bulunan nem ve kirliliklerin uzaklaştırılması amacıyla yapılmaktadır [53-55]. Çalışmamızda degas işlemi ısılsız numune için 100



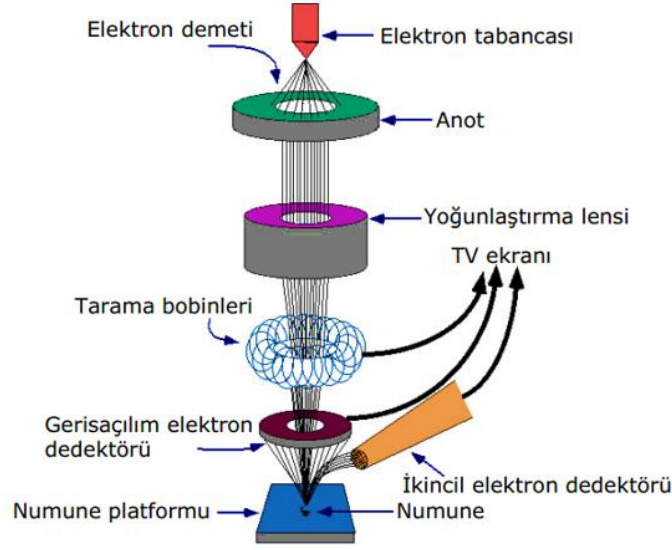
°C, ısıtıl işlem görmüş numuneler için 200 °C’ de 2 saat süreyle yapılmıştır. Şekil 3.17’ de çalışmamızda kullanılan Micromeritics Gemini VII 2390 model BET cihazı ve Degas ünitesi görülmektedir.



**Şekil 3.17 :** Micromeritics Gemini VII 2390 model BET cihazı ve Degas ünitesi.

### **3.8.2 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi (EDX) ölçümleri**

SEM, katı yüzeylerin morfolojik, topolojik ve ayrıntılı yüzey yapısını belirlemek için kullanılan bir tekniktir. SEM, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronları kullanarak numune yüzeyinden yüksek çözünürlüklü görüntü alınmasını sağlamaktadır. Bu sayede numune yüzeyinin üç boyutlu görüntüleri elde edilmektedir. Görüntüler numune yüzeyindeki elektron demetinin numune yüzeyi boyunca taratılması, tarama sırasında elektron ile numune atomları arasında oluşan etkileşim sinyallerinin uygun dedektörlerce toplanması ve bu sinyallerin güçlendirilerek referans alınan tarama modeline göre denk gelen boyut/piksel dağılımına bağlı bir görüntü oluşturmak için birleştirilmesiyle elde edilmektedir [54]. Taramalı elektron mikroskobunun şematik gösterimi Şekil 3.18’ de verilmiştir.



**Şekil 3.18 :** Taramalı elektron mikroskop cihazının şematik gösterimi [55].

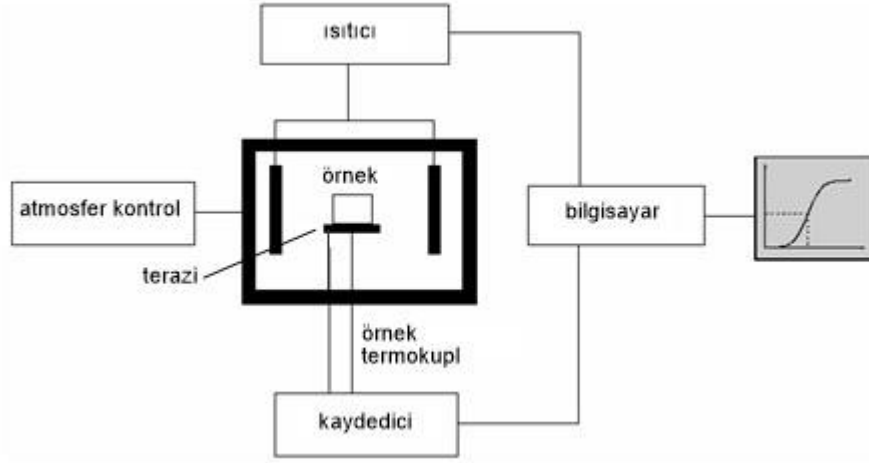
SEM tarafından oluşturulan sinyaller ikincil elektronları, geri saçılan elektronları, karakteristik x-ışınlarını içermektedir. Elektron demeti malzeme yüzeyine çarparken yüzeydeki atomların dış yörüngelerinden ayrılan elektronlara ikincil elektronlar denir. Bu elektronlar düşük enerjili elektronlardır. Elektron demeti malzeme yüzeyindeki atomların elektrostatik alanlarıyla etkileşebilir veya buradaki elektronlarla çarpışabilirler. Çarpışma sonucu elektron demetindeki elektronların bir kısmı malzeme yüzeyinden yön değiştirerek geri çıkabilir. Bu elektronlara geri saçılan elektronlar denir. Geri saçılan elektron sinyallerinin şiddeti malzemenin atom numarasıyla ilişkili olduğundan geri saçılan elektronlar malzemedeki elementlerin dağılımı ile ilgili bilgi verir [55,56].

Enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi (EDX) yarı kantitatif element analizi için SEM ile beraber kullanılan bir analitik tekniktir. SEM’ de elektron demetinin malzeme ile etkileşimi sonucu oluşan X-ışını sinyallerini EDX kullanmaktadır. Demet elektronlarının iç yörüngelerdeki elektronlarla çarpışmasıyla bu yörüngelerdeki elektronlar sökülebilirler. Boşalan iç yörüngedeki boşluklar dış yörüngedeki elektronlar tarafından doldurulursa yörüngeler arasında oluşan enerji farkı X-ışını olarak yayımlanır. Karakteristik X-ışınları yayılımı ile malzemedeki elementlerin miktarı ölçülebilmektedir [57].

### 3.8.3 Diferansiyel termal analiz (DTA) ve termogravimetrik ölçümleri

TGA ve DTA eşzamanlı olarak yapılan tekniklerdir. DTA yöntemi, malzemenin ısıtılması veya soğutulması sırasında, malzeme ile referans numune arasındaki sıcaklık farkı ölçümüne dayanmaktadır. Malzemedeki meydana gelen ağırlık değişimleri(su kaybı, organik madde

uzaklaşması gibi) sıcaklık değişimleri yanı sıra kristalleşme ve faz değişimleri DTA cihazı ile tespit edilmektedir. DTA erime ve kaynama noktalarını yüksek bir doğrulukla tayin etmektedir. Şekil 3.19’ da DTA cihazının şematik gösterimi verilmiştir [58,59].

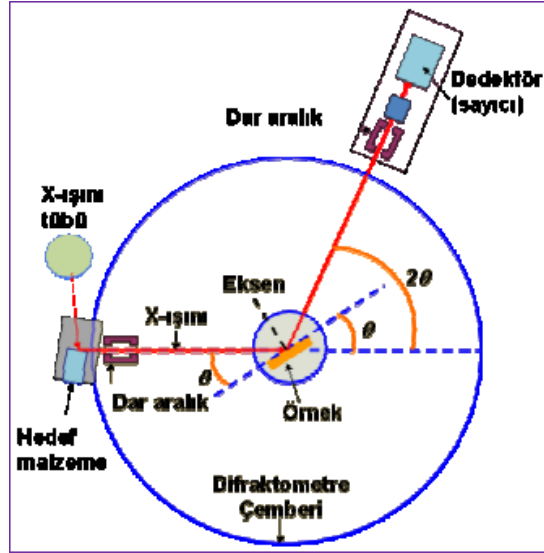


**Şekil 3.19 :** Termogravimetrik analiz sisteminin şematik diyagramı [59].

Termogravimetrik analiz, bir malzemenin artan sıcaklığa karşı kütlesinde meydana gelen değişimleri kantitatif (miktersal) olarak veren bir tekniktir. Bu teknik ile malzemenin ağırlık değişimlerini zamana, sıcaklığa göre gözlemlemek mümkündür. Ağırlık değişimi fiziksel veya kimyasal bağların yüksek sıcaklıklarda kopması ile meydana gelmektedir. Sıcaklık değişimi malzeme ağırlığında değişime yol açtığından bu yöntem desorpsiyon buharlaşma ve süblimleşme durumlarında miktar değişim tayinleri için kullanılmaktadır [58,59].

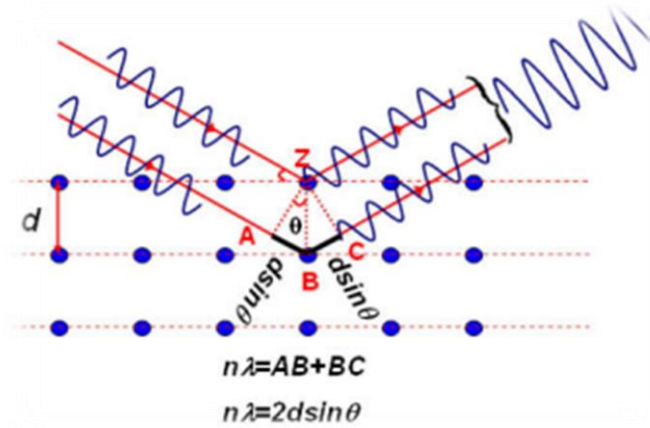
#### 3.8.4 X-Işınları toz kırınım (XRD) ölçümleri

Işının elektromanyetik özelliklerinden faydalanarak yapısı bilinmeyen kristal malzemelerin karakterizasyon çalışmalarında X-ışınları difraktometresi (XRD) kullanılmaktadır. XRD, numune analizinde tahrip edici değildir. Bu analiz tekniğinde çok az numuneyle çalışmak mümkündür. XRD üç ana unsurdan oluşmaktadır. Bunlar bir numune tutucu, bir X-ışını tüpü ve bir X-ışını detektörüdür. Kırınım tekniklerinde, X-ışınları bir katot ışın tüpü tarafından üretilir, Bu ışınlar filtrelenerek monokromatik radyasyon üretilir sonrasında toplanarak konsantre hale getirilir ve numuneye doğru yönlendirilir ve kırılan ışınlar toplanır [60,61]. Şekil 3.20’ de X-ışını difraktometrenin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.20 : Bir X-ışını difraktometrenin şematik gösterimi [62].

İşınların numune ile etkileşiminde şartlar Bragg Yasasına ( $n\lambda=2d\sin\theta$ ) uyduğu zaman yapıcı girişim oluşmaktadır. Formülde  $n$ : tamsayı,  $\lambda$ : X-ışının dalga boyu,  $d$ : kırınım yüzeyleri arasındaki mesafe,  $\theta$ : X-ışının geliş açısını ifade eder. Bragg Yasasının bağlı olduğu parametreler elektromanyetik radyasyonun dalga boyu, numunedeki kırınım açısı ve kırınım yüzeyleri arasındaki mesafedir. Numuneye gönderilen X ışınları kırınımına uğrayarak numuneyi  $2\theta$  açı aralığında taramaktadır. Kırınım pikleri  $d$  aralıklarına dönüştürülerek numunenin karakterizasyonu sağlanır. Her numunenin kendine özgü bir  $d$ -aralığı vardır. Bunlar standart referanslarla karşılaştırılarak değerlendirilmektedir [60,61]. Çalışmalarımızda numunelerimiz  $10^\circ$  ile  $90^\circ$  aralığında  $0.2^\circ/\text{dk}$  tarama hızında tarama yapılmıştır. Şekil 3.21’ de Bragg Yasasının şematik gösterimi verilmiştir.

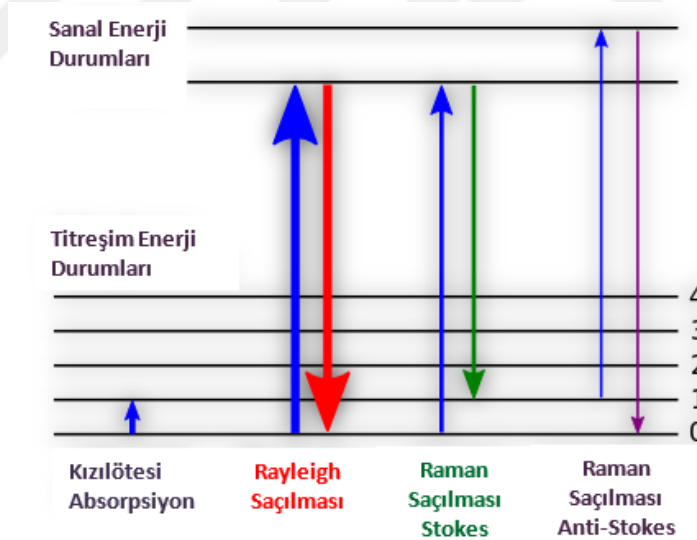


Şekil 3.21 : Bragg Yasasının şematik gösterimi [62].

### 3.8.5 Raman spektroskopisi ölçümleri

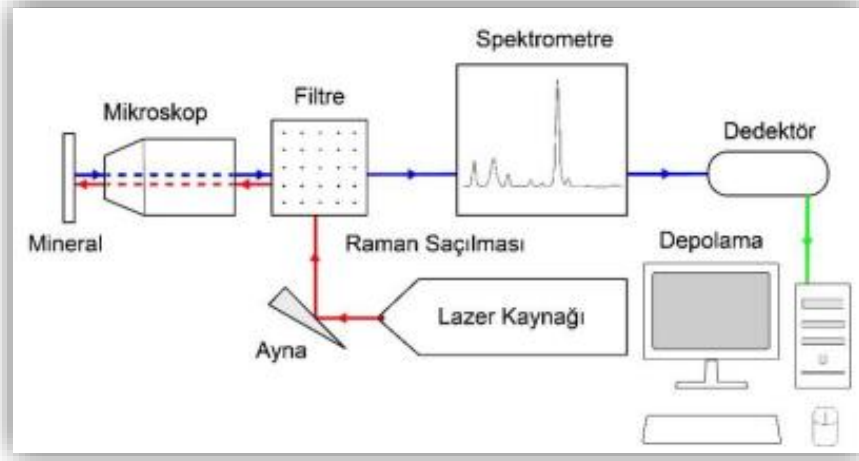
Bir malzemedeki moleküllerin, gönderilen monokromatik ışınla etkileşmesi sonucu ışının bir kısmı saçılma uğramaktadır. Gönderilen ışın demetinin molekül tarafından absorbe edilmemesi durumunda saçılmaktadır. Raman Spektroskopisinin çalışma prensibi belli bir açıdan bu saçılan ışınların ölçümüne dayanmaktadır. Molekül ile etkileşen ışının enerjisi, saçılan ışının bir kısmının enerjisine eşit büyüklükte olup bu elastik saçılmaya Rayleigh saçılması denilmektedir. Rayleigh saçılması tek pik gösterip titreşim ile ilgili bilgi vermemektedir. Saçılan ışının enerjisi molekül ile etkileşen ışının enerjisine göre fazla veya eksik olabilmektedir, bu durumda Raman saçılımı meydana gelmektedir. Raman saçılımı, spektroskopik incelenerek molekülün titreşim enerji düzeyleriyle ilgili bilgi verebilmektedir. Rayleigh saçılımı Ramana saçılımına göre daha şiddetli gerçekleşmektedir [63,64].

Gelen ışığın enerjisi saçılan ışığın enerjisine eşit ise Rayleigh saçılması, Raman spektrumunda gelen ışının enerjisi saçılan ışının enerjisinden büyük ise stokes, gelen ışının enerjisi saçılan ışının enerjisinden küçük ise anti-stokes çizgileri oluşmaktadır [63,64]. Şekil 3.22’ de Rayleigh ve Raman saçılmalarının enerji seviyelerinin gösterimi verilmiştir.



**Şekil 3.22 :** Rayleigh ve Raman saçılmalarının enerji seviyelerinin gösterimi [65].

Raman spektrometresi numune tutucu, ışık kaynağı, monokromatör ve dedektörden oluşmaktadır. Raman tekniğinde analizi etkileyen faktörler yüksek sinyal-gürültü oranı, cihaz kararlılığı ve yeterli çözünürlüğüdür [64]. Şekil 3.23’ de Raman spektrometre cihazının şematik gösterimi verilmiştir. Çalışmamızda laboratuvarımızda bulunan UniDRON Mikro marka model, ışık kaynağı olarak 532 nm lazer içeren Raman spektrometre cihazı kullanılmıştır.

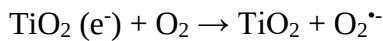
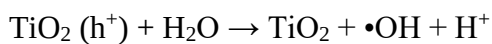
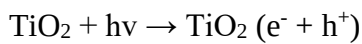


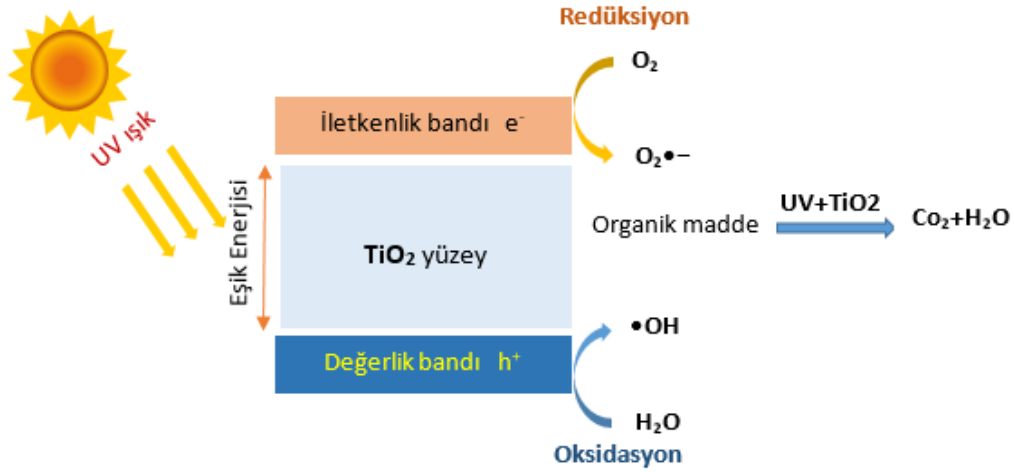
Şekil 3.23 : Raman spektrometre cihazının şematik gösterimi [63].

### 3.9 Fotokatalitik Çalışmalar

Elde edilen TiSEK' ler multifonksiyonel kullanım için fotokatalitik çalışmalar yapılmıştır. TiSEK numunelerin ultraviyole (UV) ve görünür ışık bölgedeki (Vis) fotokatalitik işlevselliği araştırılmıştır.

Fotokataliz, genellikle yarı iletken bir malzeme, yeterli enerjiye sahip ışıkla etkileşime girdiğinde, reaktif oksitleyici türleri üretmek için, reaksiyonun hızlanmasının meydana geldiği süreci tanımlamaktadır. Fotokatalitik reaksiyon sırasında, reaktif oksitleyici türlerin üretilmesi için iki olayın gerçekleşmesi gerekmektedir. İletkenlik bandına uyarılan elektronlar indirgen reaktif, değerlik bandındaki pozitif boşluklar ise yükseltgen reaktif olarak davranış gösterirler. Değerlik bandındaki boşluklar, fotokatalizör yüzeyindeki suyu yükseltgeyerek hidroksil radikalini ( $\bullet\text{OH}$ ) oluşturur. Elektronlar ise fotokatalizör yüzeyindeki  $\text{O}_2$ ' yi yükseltgeyerek  $\text{O}_2^{\bullet-}$  oluşur. Oluşan hidroksil radikaller, ortamdaki organik madde ile reaksiyona girmesiyle, organik madde parçalanarak,  $\text{CO}_2$  ve  $\text{H}_2\text{O}$ ' ya dönüşür [66]. Şekil 3.24' te  $\text{TiO}_2$  katalizörün fotokatalitik mekanizmasının şematik gösterimi verilmiştir.





**Şekil 3.24 :** TiO<sub>2</sub> katalizörün fotokatalitik mekanizmasının şeması.

TiO<sub>2</sub> anataz, rutil ve brukit kristal yapılarından, anataz kristal formu daha yüksek fotoaktivite özelliği göstermektedir. Anataz formunun rutil formundan daha fotoaktif olmasının nedeni bant enerji yapısından kaynaklanmaktadır. Anataz TiO<sub>2</sub> için yasak bant aralığının enerjisi 3.2 eV' dir, bant aralığına karşılık gelen UV ışığının  $\lambda \leq 388$  nm dalga boyuna ve rutilin yasak bant aralık enerjisi 3.0 eV olup bant aralığına karşılık gelen UV ışığının  $\lambda \leq 413$  nm dalga boyuna sahip olması gerekmektedir. Rutil yapıda, yük geçişinde elektron ve pozitif boşluklar, anataz forma göre hemen yeniden birleşirler. Bu sebepten rutil kristal yapı fotokatalizör olarak tercih edilmemektedir. Anataz-TiO<sub>2</sub> bu birleşmeyi daha yavaş gerçekleştirmekle beraber fotokatalitik aktiviteyi artırmaktadır [66].

Çalışmalarda, fotokatalizörlerin fotokatalitik aktivitesini tayin etmede Erichsen marka 1500 model fotoreaktör ışınlama ünitesi kullanılmıştır (Şekil 3.25). Fotokatalitik çalışmalar, ışın şiddetini ayarlama özelliğine sahip fotoreaktör ışınlama ünite sisteminde, Xe lamba ışınlama kaynağı kullanılarak atmosferik ortamda yapılmıştır. Işık yukarıdan 30 cm olacak şekilde hazırlanan malzeme üzerine gönderilmektedir. Görünür bölge için yapılan ölçümlerde, hazırlanan malzeme üzerini kapatacak şekilde sarı filtre cam konularak ışınlama yapılmıştır. Fotoreaktör sistem içinde, ışınlama sırasında ölçüm alınan malzemede buharlaşmayı engellemek için fotoreaktör cihazın tabanından su geçirilmekte ve sıcaklık artışına karşı bir fan sistemi yer almaktadır.



**Şekil 3.25 :** Fotoreaktör cihazı.

Malzemelerin fotokatalitik aktivitelerini değerlendirmek için, Reaktif Black 5 (RB5) boyar maddesi fotokatalitik yıkım için kullanılmıştır. Malzeme katalizör olarak, hem UV hem de Vis ışık altında RB5 boyar maddesine karşı fotokatalitik aktiviteleri incelenmiştir. UV-Vis spektrofotometrede RB5 boyar maddesinin dalga boyu 600 nm olarak belirlenmiştir. Fotokatalitik yıkım öncesi ve sonrasında ortamda kalan RB5 boyar maddesini tespit etmek için kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Kirlilik olarak çalışılan RB5 boyar maddesi için fotokatalitik çalışma koşulları Tablo 3.4’ te verilmiştir.

**Tablo 3.4 :** RB5 boyar maddesinin fotokatalitik çalışma koşulları.

| Parametre                      | Değer |
|--------------------------------|-------|
| RB5 Derişimi, mg/L             | 10    |
| Toplam Hacim, mL               | 25    |
| Katalizör sol oranı, wt/v      | % 0.1 |
| Ortam pH                       | 4.72  |
| Işın Şiddeti, W/m <sup>2</sup> | 670   |

Örnek hazırlama çalışma koşulları;

- Fotokatalizör oranı %0.1 g olacak şekilde (0.025 g) fotokatalizör tartılıp balon jojeye konulur ve üzerine bir miktar saf su eklenir.
- 250 mg/L’ lik stok çözeltiden, kirlilik derişimi 10 ppm (mg/L) olacak şekilde gereken hacim;

$$M_1 \cdot V_1 = M_2 \cdot V_2 \quad (3.2)$$

$$250 \text{ ppm} \cdot V_1 = 10 \text{ ppm} \cdot 25 \text{ mL}$$

eşitliğinden hesaplanarak 1 mL alınarak balon jojeye aktarılır.

- Toplam hacim, saf su ile 25 mL’ ye tamamlanır.



Boyanın, malzeme üzerinde adsorpsiyon-desorpsiyon dengesinin sağlanması için 15-20 dakika süresince karanlıkta karıştırılmıştır. Daha sonra ışınlama ünitesinde belirli sürelerde UV ve görünür ışık altında ışınlama yapılarak boya derişimi UV/Vis spektrofotometrik ölçümleriyle % giderim miktarı belirlenmiştir.



#### 4. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Bu tezde, hidrotermal yöntemle TiO<sub>2</sub> içerikli malzemeler, *Pistacia* SEK' leri ve Ni foam (NF) üzerinde büyütülerek süperkapasitörler için elektrot malzeme elde edilmiştir. Bu malzemelerin morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM), gözeneklilikleri BET ve kristal yapıları XRD ile karakterize edilmiştir. İlk olarak, TiO<sub>2</sub> ve daha sonra Ni katkılı TiO<sub>2</sub> nanoyapılar SEK' ler üzerine kaplanmış, elde edilen malzeme süperkapasitör elektrot üretiminde kullanılmıştır. Elektrotların elektrokimyasal özellikleri CV, GCD, EIS testleri ile ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. Ayrıca fotokatalitik özellikleri de belirlenmiştir.

##### 4.1 TiO<sub>2</sub> Kaplanmış SEK' lerin Karakterizasyon Sonuçları

Hidrotermal yöntemle *Pistacia* SEK' leri TiO<sub>2</sub> ile Bölüm 3.5' te anlatıldığı gibi kaplanarak TiSEK' ler elde edilmiştir.

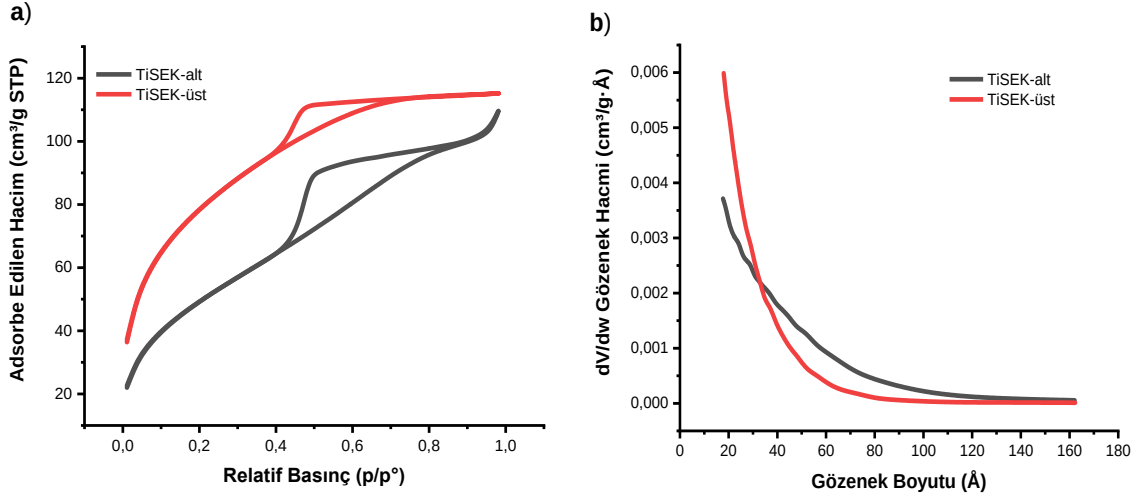
##### 4.1.1 BET yüzey alan ölçümleri ve gözenek analiz sonuçları

TiSEK toz numunelerin farklı ısı işlemler sonrasında elde edilen yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutu Tablo 4.1' de verilmiştir.

**Tablo 4.1 :** Farklı ısı işlem uygulanmış TiSEK' ler için BET analiz sonuçları.

| Numune İsmi | Isıl İşlem Sıcaklığı (°C) | Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g) | Gözenek Hacmi (x10 <sup>-4</sup> cm <sup>3</sup> /g) | Gözenek Boyutu (Å) |
|-------------|---------------------------|---------------------------------|------------------------------------------------------|--------------------|
| SEK         | -                         | 12,1                            | 142,3                                                | 50,5               |
| TiSEK-üst   | -                         | 281,7                           | 948,2                                                | 28,16              |
| TiSEK-alt   | -                         | 183,5                           | 1126,7                                               | 35,3               |
| TiSEK-300   | 300                       | 150,4                           | 1735,1                                               | 43,1               |
| TiSEK-360   | 360                       | 149,2                           | 2185,9                                               | 50,3               |
| TiSEK-430   | 430                       | 114,6                           | 2057,5                                               | 57,9               |
| TiSEK-500   | 500                       | 83,3                            | 1823,8                                               | 70,8               |

Hidrotermal işlem sonrası elde edilen iki farklı yapının (TiSEK-alt ve TiSEK-üst) N<sub>2</sub> adsorbsiyon/desorpsiyon eğrileri ile gözenek boyut dağılımları Şekil 4.1' de verilmiştir.

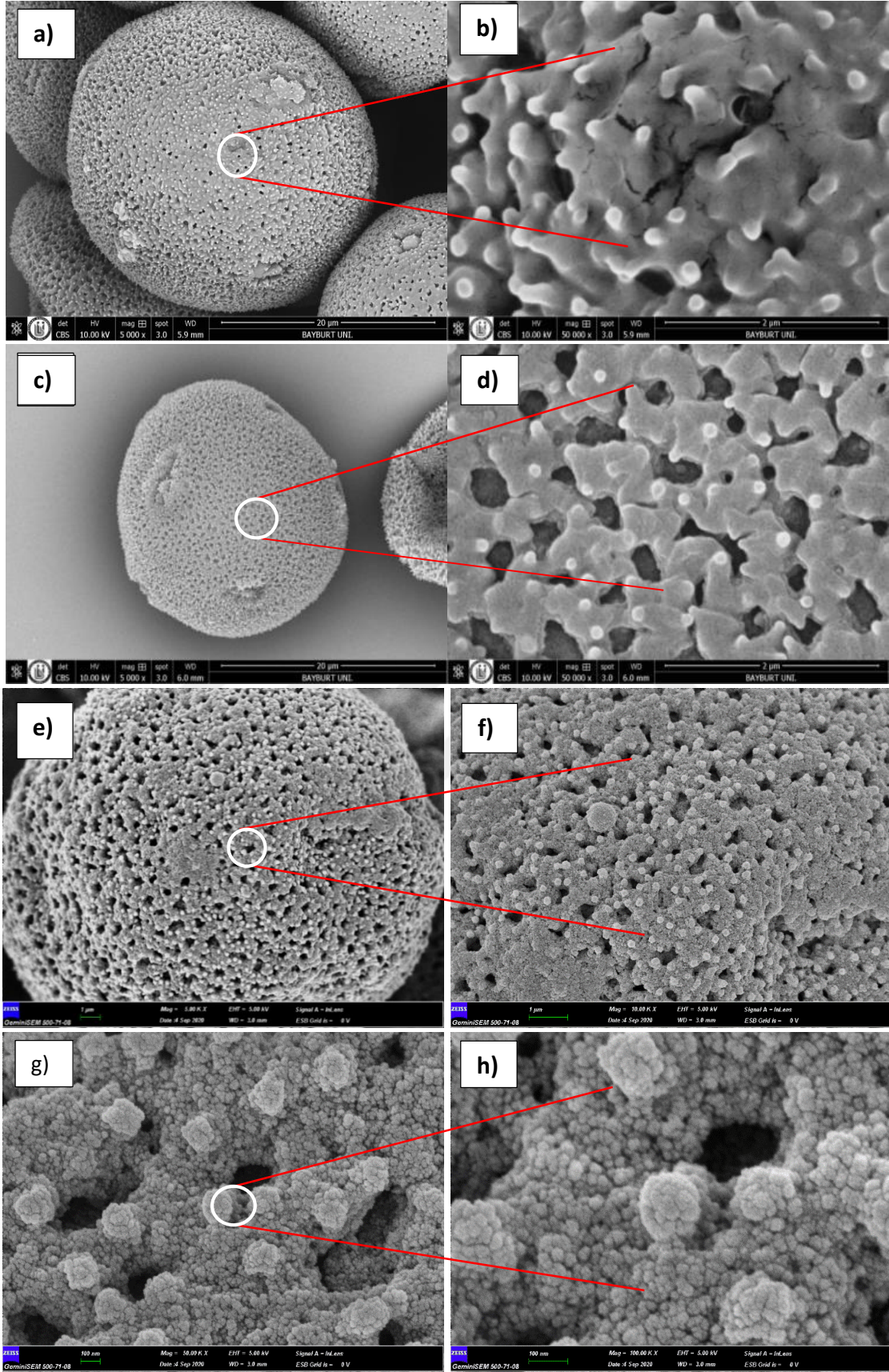


**Şekil 4.1 :** Hidrotermal reaksiyon sonrası elde edilen TiSEK-alt ve TiSEK-üst numunelerin: a) Adsorbsiyon/desorpsiyon izotermi, b) Gözenek dağılım grafikleri.

Şekil 4.1a da TiSEK-alt ve TiSEK-üst numunelerin IUPAC' ın sınıflandırmasına göre H3 histerezisine sahip Tip IV izoterm eğrisine benzediği gözlenmektedir [53,54]. Gözenek boyut dağılımı Tip IV izotermi desteklemektedir (Şekil 4.1b). Ayrıca TiSEK-üst numunede 0.7-1 ( $p/p^\circ$ ) basınç aralığında gözlenen düzlük mezo gözeneklerin tamamen dolduğunu ve oluşan histerizi ise mezo gözenekli kapiler yoğunlaşmayı göstermektedir. TiSEK-alt numunenin çoğunlukta polenlerin varlığı SEM fotoğraflarından da görülmektedir (Şekil 4.3 e-f). SEK' in yüzey alanının ve gözenek yoğunluğundaki artış Tablo 4.1' de açıkça görülmektedir. TiSEK-alt için yüzey alan değeri  $183.5 \text{ m}^2/\text{g}$  ve gözenek hacim yoğunluğu  $1126.7 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$  olarak belirlenmiştir. TiSEK-üst için BET yüzey alan değeri çok daha yüksek çıkmasına rağmen ( $281.7 \text{ m}^2/\text{g}$ ), gözenek yoğunluğu ( $948.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$ ) daha düşüktür (Tablo 4.1).

#### 4.1.2 SEM analiz sonuçları

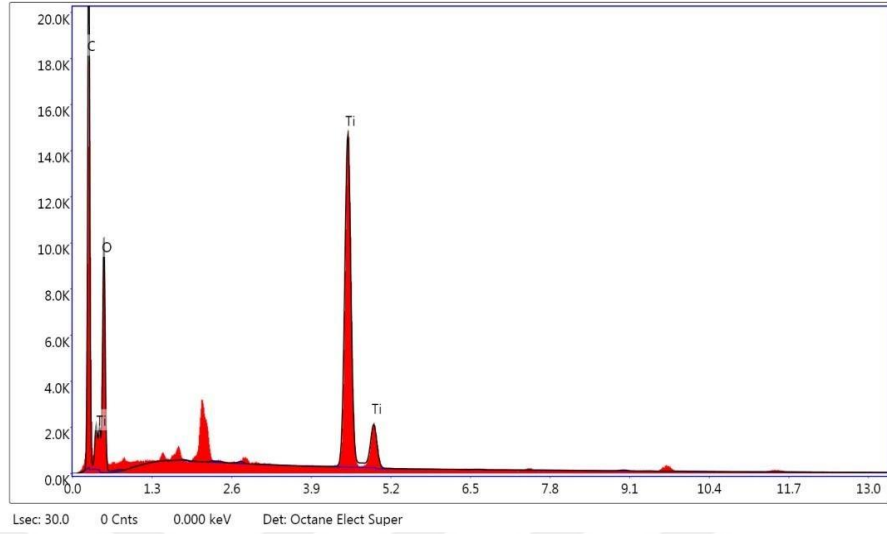
Şekil 4.2a-b' de işlem görmemiş *Pistacia* polen SEM görüntüleri görülmektedir. Görüntülerde polenlerin gözenekli küresel bir yapı sergilediği ve yüksek büyütmelelerde yüzeyin girintili çıkıntılı oluşumu gözlenmektedir. SEK' lerin 5000 kat ve 50000 kat büyütmele SEM görüntüleri Şekil 4.2c-d' de görülmektedir. SEK yüzeyinde 2 ile 10 nm boyutlu tanecikli yapıların yer aldığı görülmektedir. Hidrotermal reaksiyon sonrası elde edilen TiSEK' lerin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri Şekil 4.2e-h' de verilmiştir. Hidrotermal işlem sonrası SEK' lerin yüzeylerinin  $\text{TiO}_2$  ile kaplandığı ve nanogözenekli yapıya sahip olduğu SEM görüntülerinden açık bir şekilde görülmektedir (Şekil 4.2e-h).



Şekil 4.2 : a-b) İşlem görmemiş *Pistacia* polenlerin, c-d) SEK' lerin, e-h) Hidrotermal reaksiyon sonrası elde edilen TiSEK malzemenin, farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri.

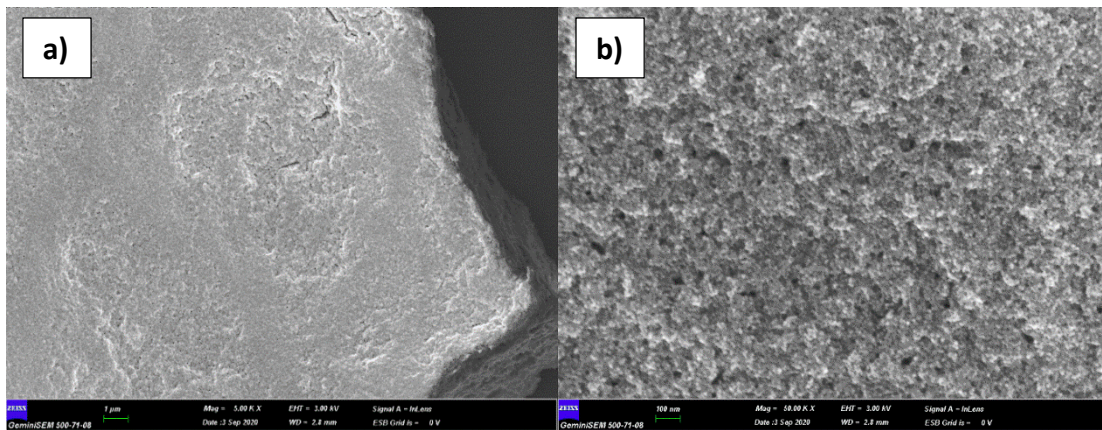


Şekil 4.3’ te hidrotermal reaksiyon sonrası elde edilen TiSEK (TiSEK-alt) malzemenin EDX analiz spektrumu verilmiştir. Analiz sonucunda SEK’ lerin yapılarında Ti ve O varlığı belirlenmiştir.



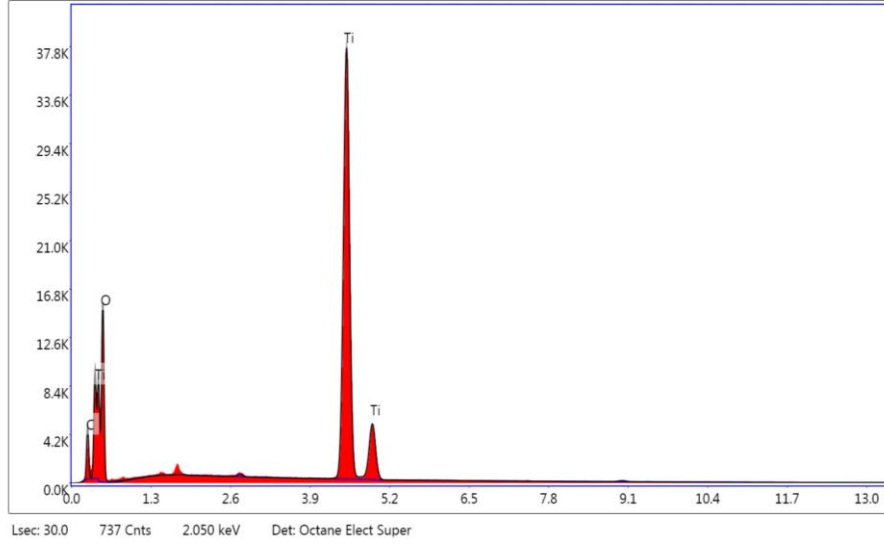
**Şekil 4.3 :** Hidrotermal reaksiyon sonrası elde edilen TiSEK (TiSEK-alt) malzemenin EDX analizi.

Şekil 4.4’ te hidrotermal reaksiyon sonrası elde edilen TiSEK-üst malzemenin SEM fotoğrafları verilmiştir. Üst kısımdan elde edilen TiSEK-üst malzemede neredeyse hiçbir yerde SEK’ e rastlanmamıştır. TiSEK-alt ve TiSEK-üst malzemelerinin EDX ölçümlerinde C pikleri karşılaştırıldığında, TiSEK-alt malzemenin pik şiddetinin çok şiddetli olması, burada SEK’ lerin varlığının göstergesidir (Şekil 4.3 ve 4.5). Bu nedenle SEK’ lerin yoğun olduğu TiSEK-alt malzemeye yoğunlaşmıştır.



**Şekil 4.4 :** Hidrotermal reaksiyon sonrası elde edilen TiSEK-üst malzemenin: a)5000, b)50000 kat büyütme SEM görüntüleri.

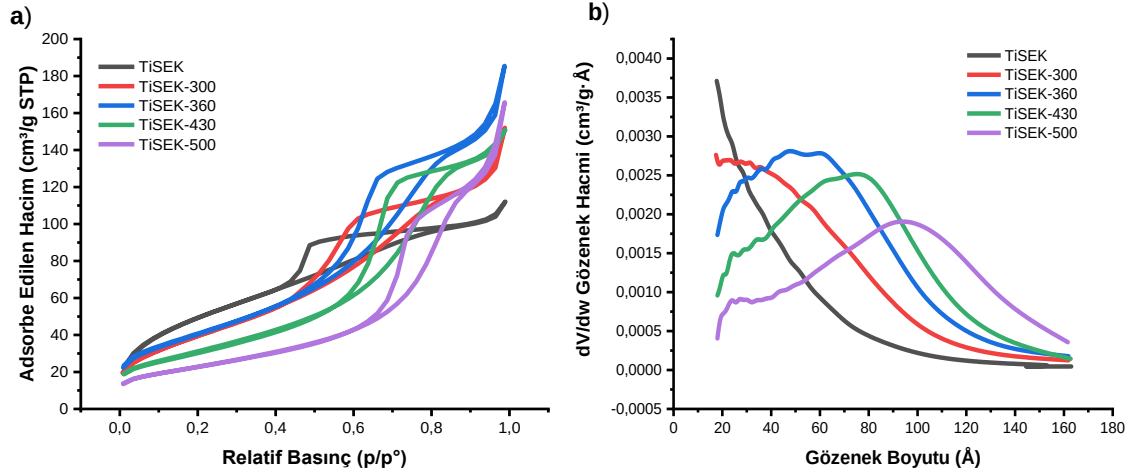
Şekil 4.5’ te hidrotermal reaksiyon sonrası elde edilen TiSEK (TiSEK-üst) malzemenin EDX analiz spektrumu verilmiştir.



**Şekil 4.5 :** Hidrotermal reaksiyon sonrası elde edilen TiSEK-üst malzemenin EDX analizi.

Tablo 4.1’ de TiSEK’ lerin ısıtma işlem sıcaklığı arttıkça yüzey alanının azaldığı, buna karşın gözenek boyutunun arttığı gözlenmektedir. *Pistacia* polen yüzey alanı hidrotermal işlemle 12.1 m<sup>2</sup>/g dan 183.5 m<sup>2</sup>/g ve gözenek hacim yoğunluğu 142.3x10<sup>-4</sup> cm<sup>3</sup>/g’ dan 1127x10<sup>-4</sup> cm<sup>3</sup>/g’a artmıştır. Aynı zamanda, ısıtma işlem sıcaklığının artırılması ile yüzey alanının dereceli olarak azaldığı, fakat en yüksek gözenek hacim yoğunluğunun ise 360 °C de 2185.9 x10<sup>-4</sup> cm<sup>3</sup>/g olduğu gözlenmiştir. Yüzey alandaki azalmaya rağmen gözenek hacmi önemli ölçüde artmıştır. Gözeneklilikteki artışın elektrokimyasal performansa etkisinin büyük olacağı düşünülmektedir.

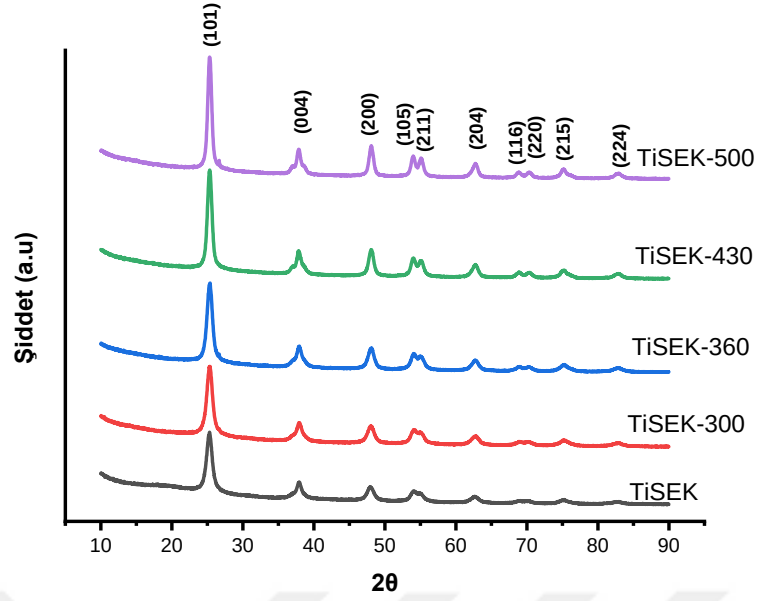
TiSEK’ lerin adsorbsiyon/desorbsiyon grafikleri değerlendirildiğinde Şekil 4.6a’ da TiSEK, TiSEK-300, TiSEK-360 numunelerin H3 histerezisine sahip Tip IV izoterm eğrisine, TiSEK-430 ve TiSEK-500 numunelerin adsorblama gücünün düşük olduğu Tip V izoterm eğrisine benzediği gözlenmektedir. 360 °C’ de yüzey alan 149.2 m<sup>2</sup>/g gözlenirken, 430 °C’ de 114.6 m<sup>2</sup>/g olmuştur. Buna karşın gözenek yoğunluğu 430 °C de 2057.5x10<sup>-4</sup> cm<sup>3</sup>/g olarak elde edilmiştir. Numunelerde gözenek dağılımının 2 ile 16 nm aralığında olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.6b).



**Şekil 4.6 :** Farklı ısıt işlemleri sıcaklıkları için TiSEK numunelerin: a) Adsorbsiyon/desorpsiyon izotermi, b) Gözenek dağılım grafikleri.

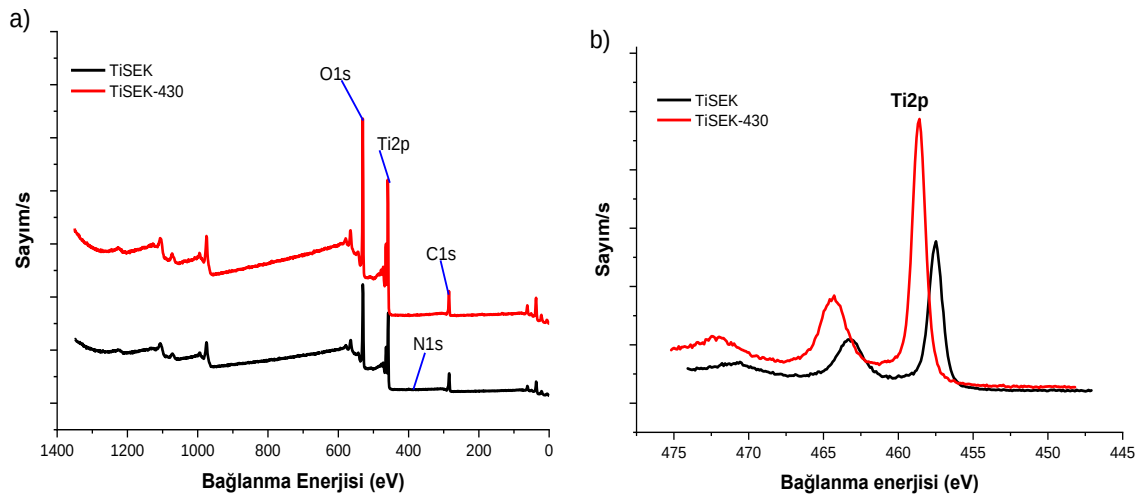
Farklı ısıt işlemlere tabi tutulan TiSEK malzemelerin XRD spektrumları Şekil 4.7' de verilmiştir. TiSEK malzemelerin 25.28°, 37.80°, 48.04°, 53.89°, 55.06°, 62.68°, 68.76°, 70.30°, 75.02° ve 82.65°' lerde gözlenen pikleri TiO<sub>2</sub>' nin anataz yapısına ait (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220), (215), (224) düzlemlerine karşılık gelmektedir. [(PDF#21-1272) kristografi standardın]. XRD grafiğinden nanoparçacık boyutu Debye Scherrer denkleminde (4.1) hesaplandı. TiSEK, TiSEK-300, TiSEK-360, TiSEK-430, TiSEK-500 malzemeler için kristal boyutları sırasıyla 3.06 nm, 3.04 nm, 4.86 nm, 5.73 nm, 5.23 nm bulunmuştur. Sıcaklığın artmasıyla parçacık boyutu artmıştır. Denklemde  $D$ ; nanometre cinsinden ortalama kristal boyutunu,  $K$ ; kristal form faktörünü (0.9),  $\lambda$ ; X-Ray ışınının dalga boyunu ( $\lambda = 0.15406$  nm' dir),  $\beta$ ; maksimum saçılma pikinin yarı yüksekliğinin sahip olduğu genişliği (FWHM),  $\theta$ ; pik noktasını (Bragg açısı) ifade etmektedir.

$$D = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad (4.1)$$



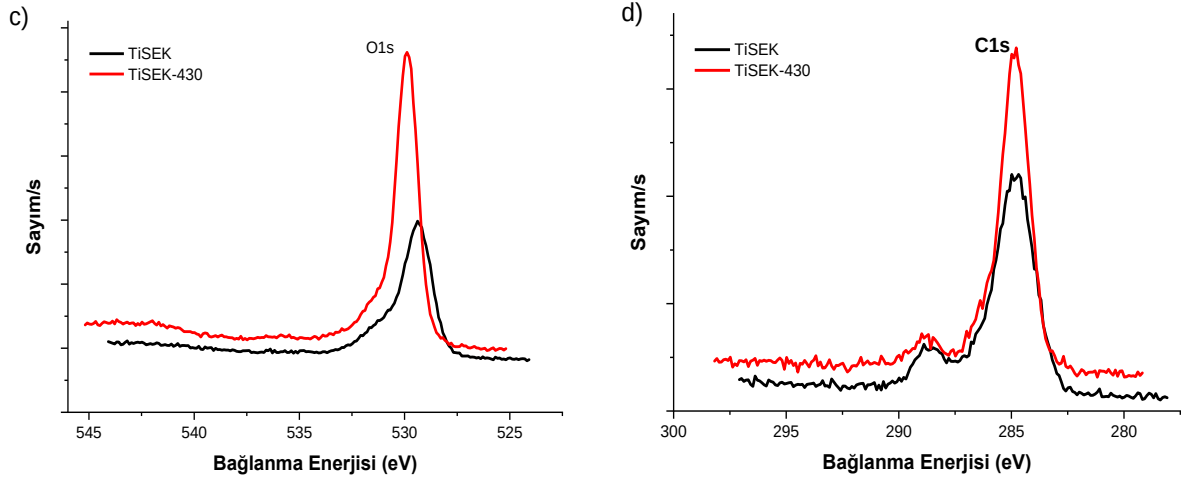
**Şekil 4.7 :** Hidrotermal yöntem ile SEK üzerine büyütülmüş Ti içerikli TiSEK numunelerin XRD grafikleri.

SEK üzerine büyütülmüş Ti içerikli TiSEK numunelerin içerik yapısını XPS analizi ile belirlenmiştir (Şekil 4.8). TiSEK numune için O1s, Ti2p<sub>3/2</sub>, N1s ve C1s elementlerin bağlanma enerjileri sırasıyla 529.93 eV, 458.19 eV, 399.44 eV ve 284.48 eV’ dur. TiSEK-430 kodlu numune için O1s, Ti2p<sub>3/2</sub> ve C1s elementlerin bağlanma enerjileri sırasıyla 530.13 eV, 458.87 eV ve 285.08 eV’ dur. TiSEK-430 kodlu numunede pik şiddetleri artmıştır. O1s ve Ti2p<sub>3/2</sub> tepe noktaları arasındaki enerji farkı 71.74 eV olup bu TiO<sub>2</sub> için bilinen 71.5 eV’ luk bağlanma enerjisi değerine çok yakındır.

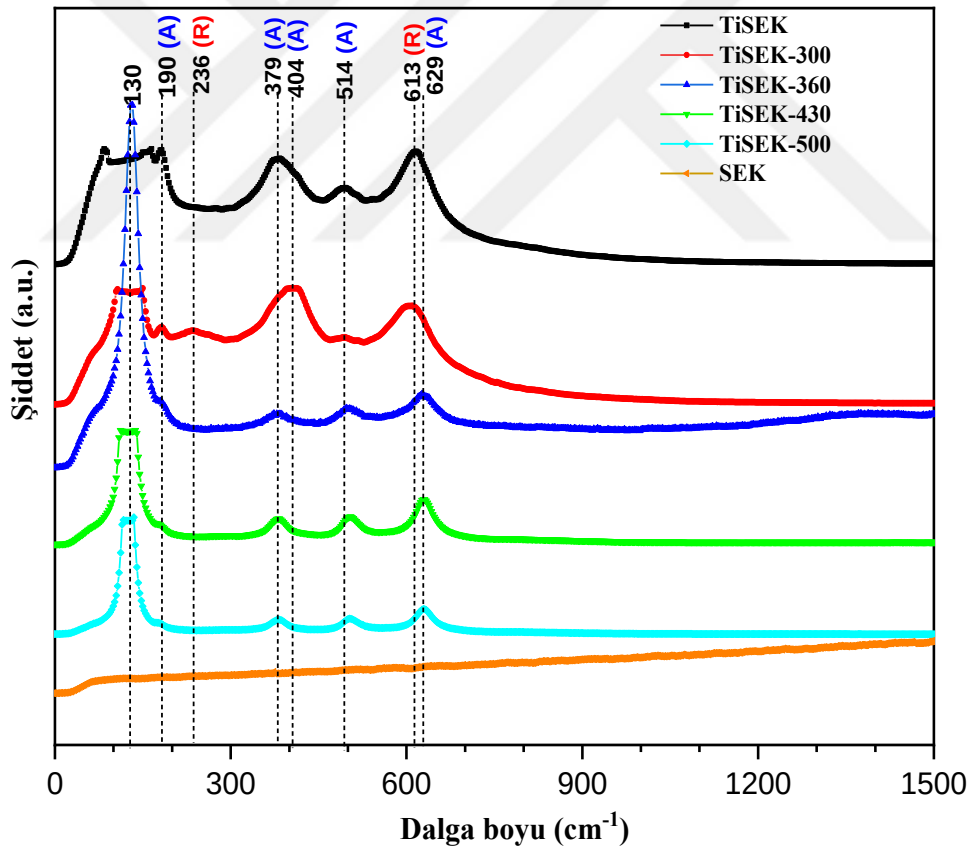


**Şekil 4.8 :** SEK üzerine büyütülmüş Ti içerikli TiSEK numunelerin XPS spektrumları: a) Genel tarama, b) Ti 2p spektrumu, c) O 1s spektrumu, d) C 1s spektrumu.





**Şekil 4.8 (devam) :** SEK üzerine büyütülmüş Ti içerikli TiSEK numunelerin XPS spektrumları: a) Genel tarama, b) Ti 2p spektrumu, c) O 1s spektrumu, d) C 1s spektrumu.

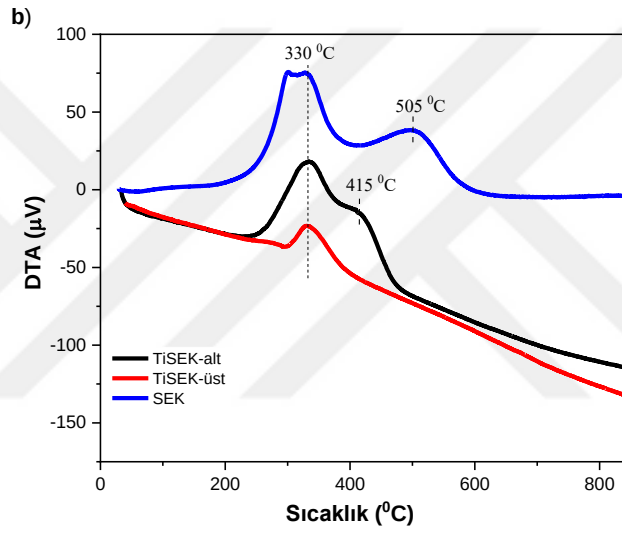
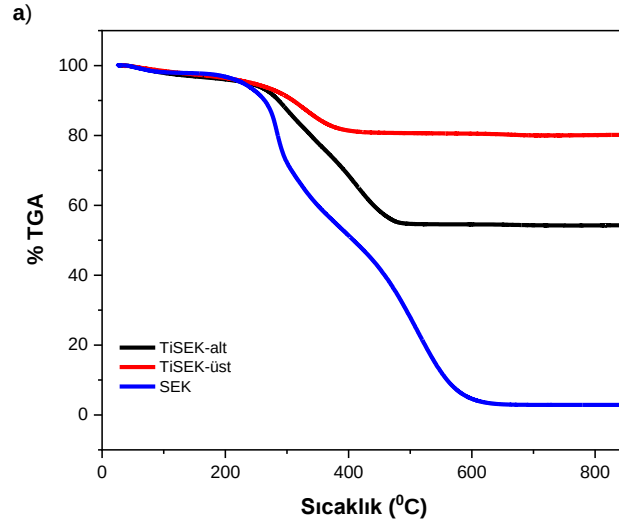


**Şekil 4.9 :** SEK ve farklı ısıtım işlem sıcaklıkları için TiSEK numunelerin Raman spektrumları.

SEK ve farklı ısıtım işlem sıcaklıklarında ısıtım işlem görmüş TiSEK numunelerin Raman spektrumları Şekil 4.9’ da verilmiştir. Numuneler, dalga boyu 532 nm’ lik lazer kullanılarak

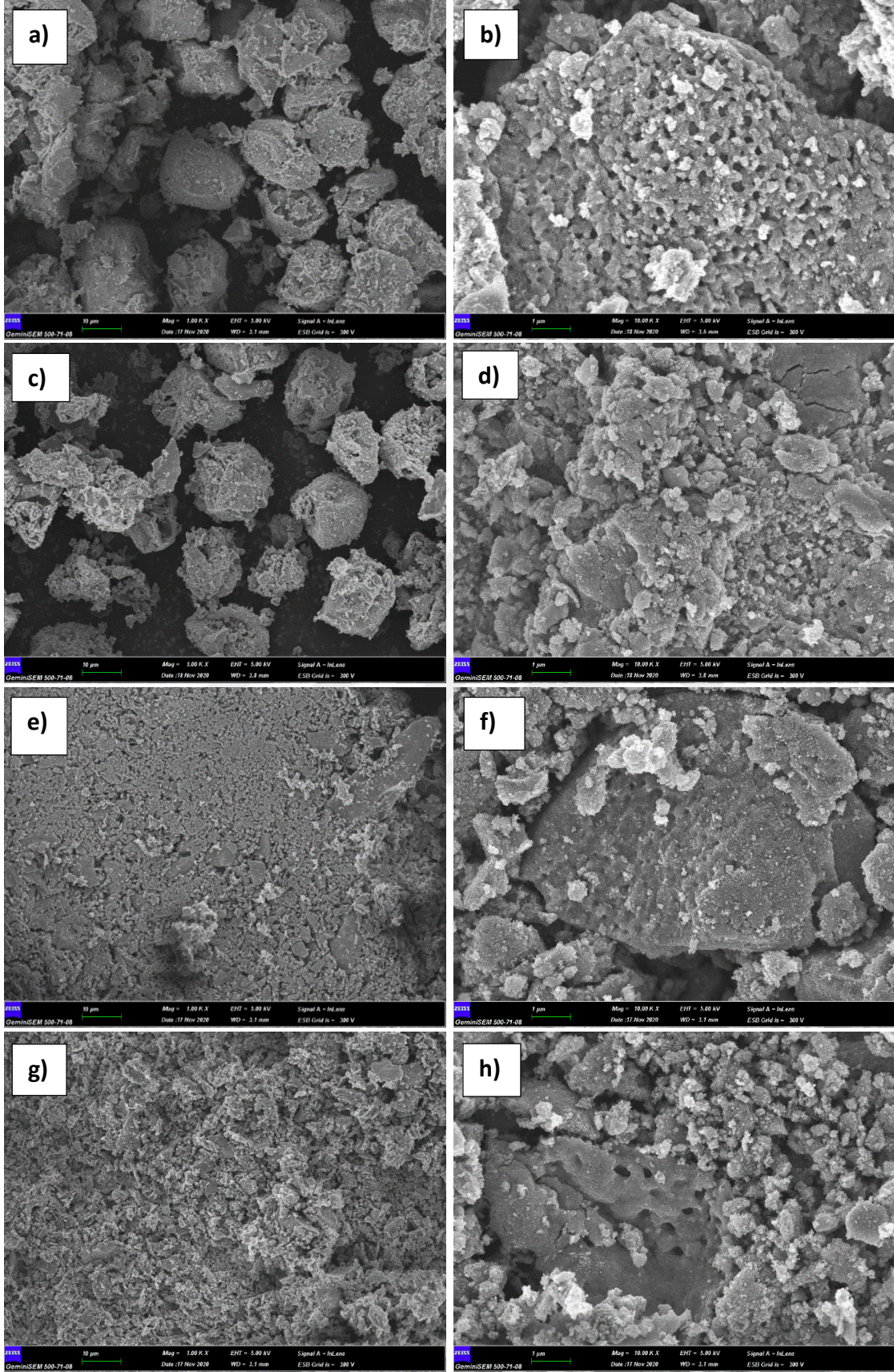
çekilmiştir. Raman sonuçlarından  $\text{TiO}_2$ 'nin hem anataz hem de rutil fazları görülmektedir.  $\text{TiO}_2$ 'nin anataz fazının baskın olduğu  $130\text{ cm}^{-1}$ ,  $379\text{ cm}^{-1}$ ,  $514\text{ cm}^{-1}$ ,  $629\text{ cm}^{-1}$  dalga boyundaki piklerden gözlenmiştir.  $236\text{ cm}^{-1}$  dalga boyundaki rutil fazın piki ısıtma işlem sıcaklığının artması ile kaybolmuştur.  $613\text{ cm}^{-1}$  dalga boyundaki rutil faz piki ısıtma işlem sıcaklığının artması ile  $629\text{ cm}^{-1}$  dalga boyundaki anataz faz pikine kaymıştır.

$\text{TiO}_2$  fazının oluşum sıcaklığını belirlemek için hava ortamında termogravimetrik analiz ve diferansiyel termal analiz SEK, TiSEK-alt ve TiSEK-üst numunelerinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.10a,b). SEK' in TGA eğrisinde 4 farklı bölgede kütle kaybı görülmektedir. İlk olarak  $30\text{-}200\text{ }^\circ\text{C}$  aralığında malzemede bulunan su ve etanolün uzaklaştığını yaklaşık %3 lük kütle kaybını göstermektedir. Daha sonra 3 farklı bölgeye tekabül eden  $200\text{-}630\text{ }^\circ\text{C}$  aralığında kütle kaybı malzemede bulunan yağ, protein, karbonhidratların ve ekzin tabakanın bozulmasıyla yaklaşık %93 olarak belirlenmiştir. TGA eğrisinde görülen kütle kayıpları DTA eğrisinde ekzotermik pikler olarak karşımıza çıkmaktadır (Şekil 4.10b). TiSEK-alt numunenin TGA eğrisinde 3 bölgeden birincisi olan  $30\text{-}200\text{ }^\circ\text{C}$  aralığında kütle kaybı yaklaşık %3,95' dir.  $200\text{-}490\text{ }^\circ\text{C}$  arasında gerçekleşen ardışık kütle kayıpları SEK' in ve titanyumun dekompozisyonundan kaynaklanmaktadır ve %40 civarındadır.  $30\text{-}1000\text{ }^\circ\text{C}$  aralığında gerçekleştirilen ölçüm sonucunda numunenin yaklaşık %55' lik kütlesi korunmuştur. SEK için bu değer yaklaşık %3' tür. Şekil 4.9b' de verilen DTA eğrisinde  $330\text{ }^\circ\text{C}$  ve  $415\text{ }^\circ\text{C}$  görülen ekzotermik pikler SEK' te ve titanyumda gerçekleşen dekompozisyonu göstermektedir. TiSEK-üst numunede ise 2 farklı kütle kaybı bölgesi mevcuttur. Bunlardan biricisi  $30\text{-}200\text{ }^\circ\text{C}$  arasında %4,4' lük kütle kaybı numunedeki su, etanol ve butanolün uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır.  $200\text{-}400\text{ }^\circ\text{C}$  arasındaki kütle kaybı ise %15 civarında olup titanyum dekompozisyonundan kaynaklanmaktadır. TiSEK-alt numunede SEK içermesinden dolayı kütle kaybı daha fazladır.



**Şekil 4.10 :** SEK ve hidrotermal reaksiyon sonrası elde edilen TiSEK-alt ve TiSEK-üst malzemelerin: a) TGA, b) DTA grafikleri.

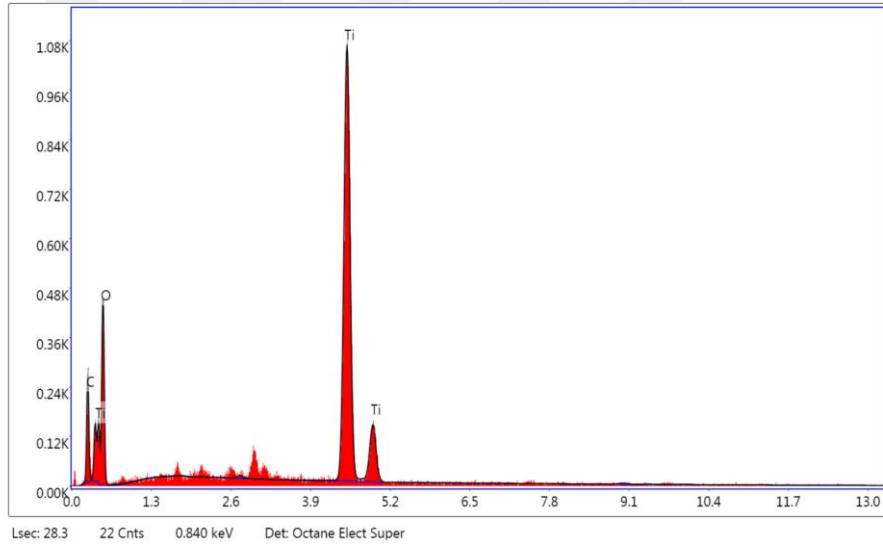




**Şekil 4.11 :** TiSEK numuneninin: a-b) 300 °C, c-d) 360 °C, e-f) 430 °C, g-h)500 °C’ de ısıtıl işlem sonrası sırası ile 1000, 10000 kat büyütme SEM görüntüleri.

300 °C, 360 °C, 430 °C ve 500 °C ısıtılma tabi tutulan numunelerin morfolojisindeki değişimler Şekil 4.11’ de farklı büyütme ölçeklerindeki SEM görüntüleri verilmiştir. Hidrotermal işlem sonrası polen morfolojisi kısmen korunmakta ve polen yüzeyinde homojen bir kaplama görülmektedir. Fakat ısıtılma sıcaklığının artması ile birlikte polen yüzeyindeki nanoboyutlu küresel taneciklerin, küreselliklerini yitirdiği ve tanecik boyutlarının küçüldüğü görülmektedir. Ayrıca polen morfolojisi 430 °C ve 500 °C’ lik ısıtılma sonrası yok olmuştur (Şekil 4.11e-f ve g-h). Fakat polen parçalarının izleri ve üzerinde büyüyen  $\text{TiO}_2$  nano yapıları içeren mikro yapılar halen görülmektedir. Şekil 4.12’ de EDX ölçümlerinde görülen şiddetli C piki, yapıdaki SEK’ lerin varlığını işaret ederken Ti pikleri ise  $\text{TiO}_2$  içeriğini göstermektedir.

Şekil 4.12’ de TiSEK numunenin 360 °C’ de ısıtılma sonrası EDX analiz spektrumu verilmiştir. Analiz sonucunda SEK’lerin yüzey yapılarında titanyum ve oksijenin varlığı belirlenmiştir.



**Şekil 4.12 :** TiSEK numunenin 360 °C’ de ısıtılma sonrası EDX analizi.

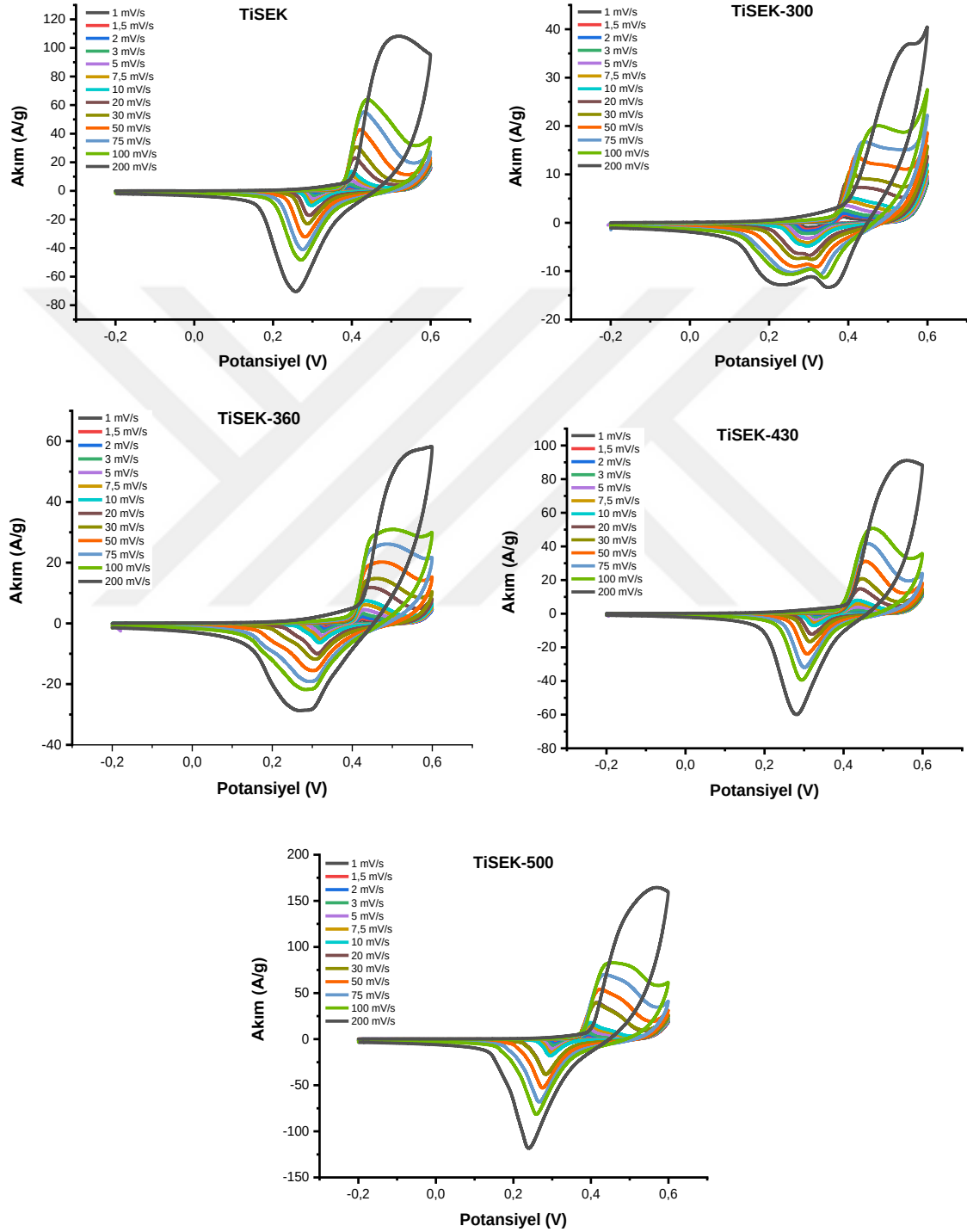
#### 4.1.3 Elektrokimyasal performans sonuçları

TiSEK ve TiSEK/NF’ lerin ve bunların farklı ısıtılma uygulanmış olanlarına 6M KOH elektrolitte -0.2V ile 0.6V potansiyel aralığında, 1-200 mV/s tarama hızlarında CV’ leri alındıktan sonra elektrokimyasal empedans ölçümleri, daha sonra farklı akım yoğunluklarında dolma-boşalma testleri yapılmıştır. Yapılan testlerin grafikleri aşağıda detaylı olarak verilmiştir.

Şekil 4.13’ te farklı ısıtılma sıcaklıkları için TiSEK elektrotlarının CV eğrileri görülmektedir. Toz malzemeye uygulanan sıcaklığın, oluşturulan elektrotların çalışma

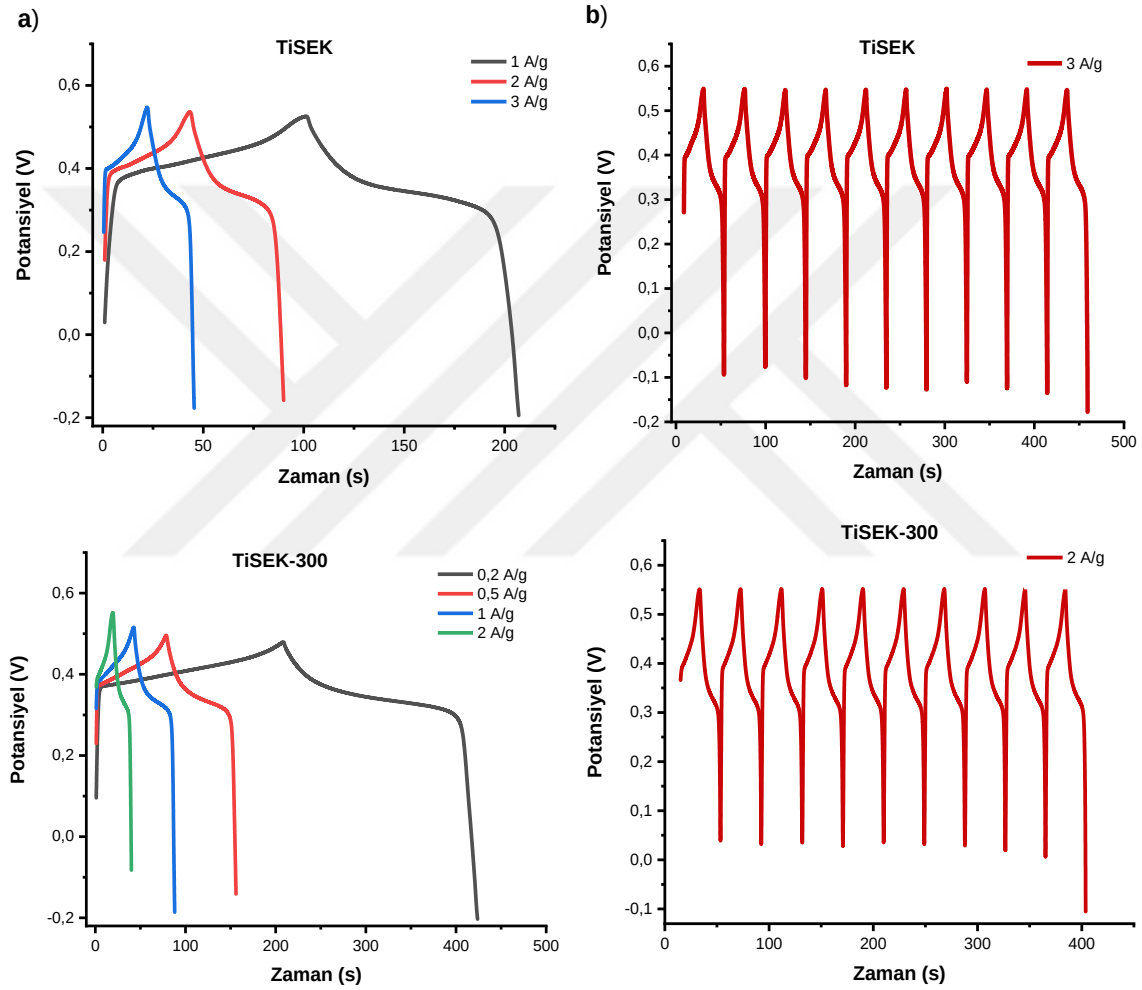


potansiyel aralığını önemli ölçüde etkilediği CV ölçümlerinden görülmektedir. CV eğrilerinin benzer şekillere sahip olduğu ve artan tarama hızı ile anodik ve katodik pik akım değerlerinin arttığı görülmektedir. Buda redoks reaksiyonlarının gerçekleştiğini ve elektrotların beşinin de pseudokapasitif davranış sergilediğini göstermektedir.

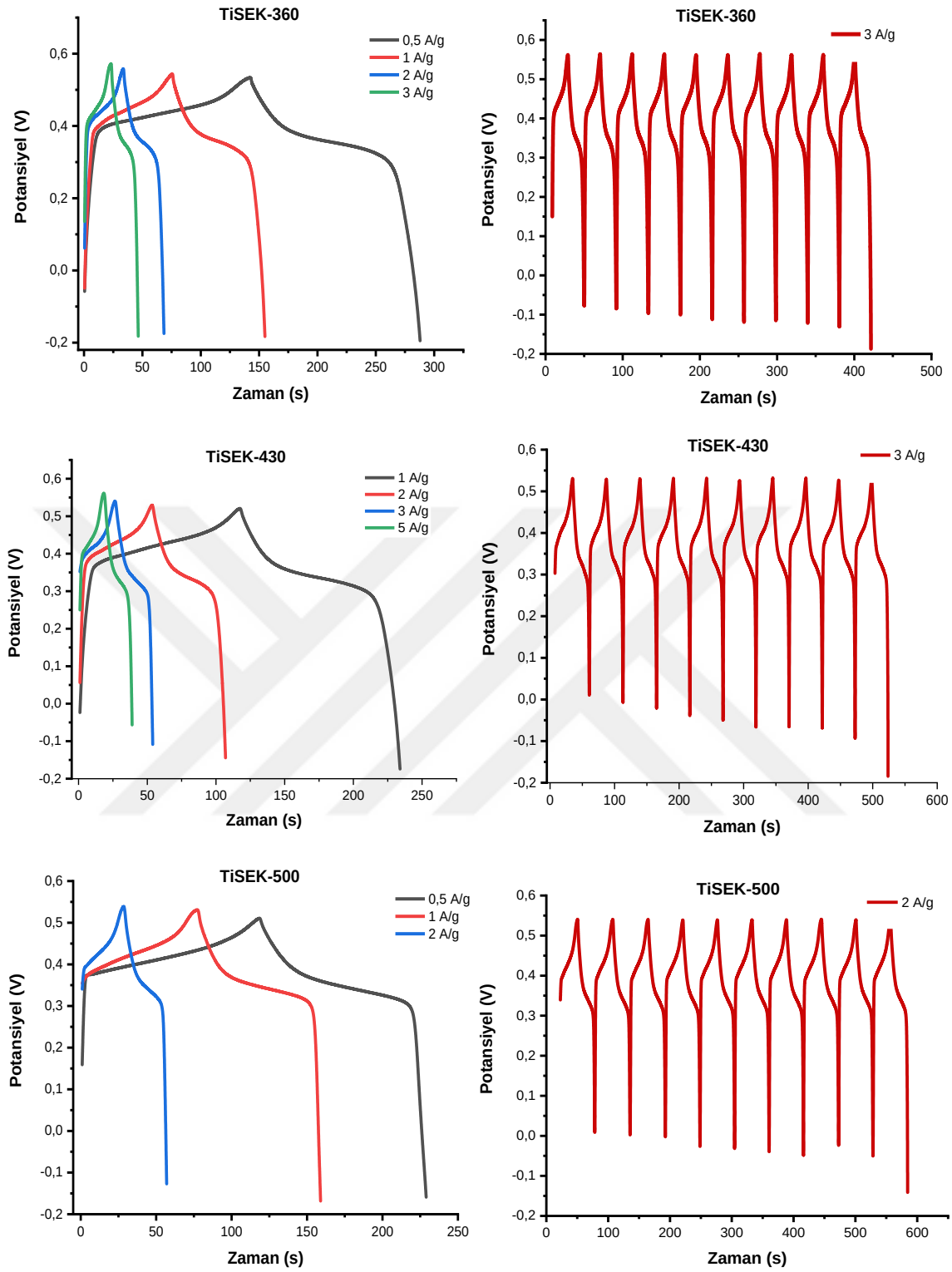


**Şekil 4.13 :** Farklı tarama hızlarında farklı ısıtım sıcaklıklarındaki toz TiSEK elektrotlarının CV eğrileri.

Her bir elektrotun farklı akım yoğunlukları için davranışları Şekil 4.14a’ da ve ilk on dolma-boşalma eğrisi Şekil 4.14b’ de verilmiştir. Her beş elektrot için akım değerinin artmasına karşın dolma-boşalma süresinde azalma görülmektedir (Şekil 4.14a). TiSEK-360 kodlu elektrot -0.1 -0.55 V aralığında, TiSEK-430 kodlu elektrot ise 0-0.53 V potansiyel aralığında çalışmaktadır. Şekil 4.14b’ de ilk on dolma-boşalma eğrileri testere diş görünümü süperkapasitör özelliğine sahip olduğunu göstermektedir.



**Şekil 4.14 :** Farklı ısıtım sıcaklıklarındaki TiSEK elektrotların: a) Farklı akım değerleri için CD, b) İlk on CD eğrileri.

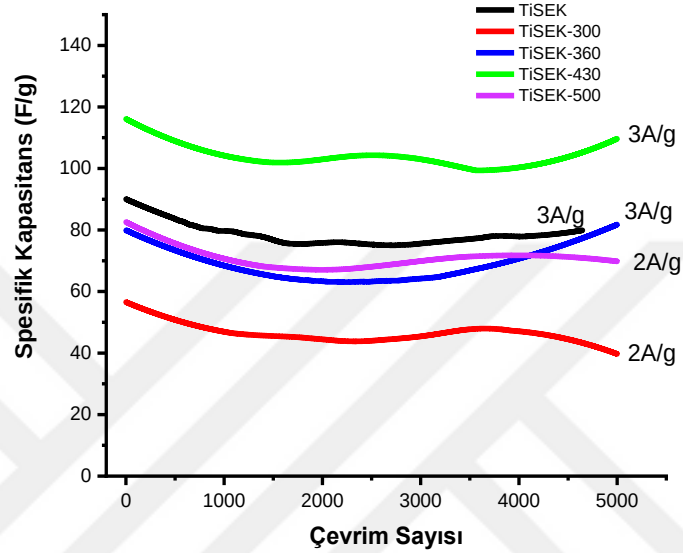


**Şekil 4.14 (devam) :** Farklı ısıtım sıcaklıklarındaki TiSEK elektrotların: a) Farklı akım değerleri için CD, b) İlk on CD eğrileri.

Farklı ısıtım sıcaklıklarındaki toz TiSEK elektrotların dayanabildikleri en yüksek akım değerlerinde uzun süreli dolma boşalma testleri en az 5000 çevrim için yapılmıştır. Elektrotların spesifik kapasitan eğrileri Şekil 4.15' te verilmiştir. Yapılan uzun süreli



ölçümlerde TiSEK-430 kodlu numune için maksimum spesifik kapasitansı 138.49 F/g olduğu, 5000 çevrim sonrasında kapasitansın %81' ini koruyarak 112,9 F/g' a düştüğü gözlenmiştir. TiSEK, TiSEK-300, TiSEK-360 ve TiSEK-500 kodlu dört elektron için maksimum spesifik kapasitan değerleri sırası ile 95,8 F/g, 69,3 F/g, 85,9 F/g ve 89,8 F/g olarak hesaplanmıştır. TiSEK-430 kodlu elektrotun maksimum enerji yoğunluğu 6 Wh/kg ve güç yoğunluğu 21.6 kW/kg olarak hesaplanmıştır.



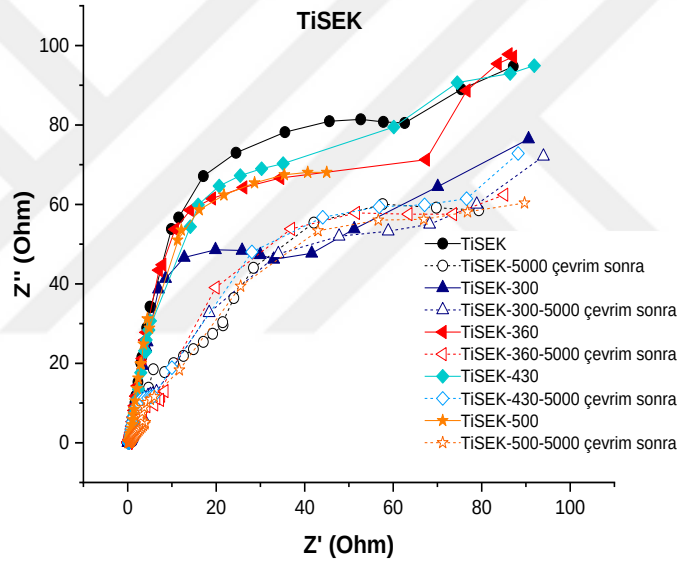
**Şekil 4.15 :** Farklı ısıtma sıcaklıkları için toz TiSEK elektrotların spesifik kapasitans eğrileri.

Farklı ısıtma sıcaklıklarındaki TiSEK elektrotlarının 100 kHz ile 3 mHz frekans aralığında elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri, CV ve 5000 sürekli dolma-boşalma sonrası yapılmıştır. Şekil 4.16' da Nyquist eğrilerinde bütün numunelerin yüksek frekans bölgesinde neredeyse aynı iletkenlik değerinde olduğu görülmektedir. 5000 dolma-boşalma sonrasında da benzer durum görülmektedir. Bütün elektrotlarda açısı 5000 dolma-boşalma sonrası  $45^\circ$ ' den büyük olup süperkapasitör özellik gösterdiği görülmektedir. Tablo 4.2' de farklı ısıtma sıcaklıklarındaki toz TiSEK elektrotlarının elektrokimyasal empedans spektroskopisi parametreleri verilmiştir. Açıda en az değişim TiSEK-430 kodlu elektrotta başlangıç açısı değeri  $80.84^\circ$ , 5000 CD sonra  $79^\circ$  ye değişmiştir. Elektrot kontak direnci (ESR) TiSEK-430 kodlu elektrotta  $203,1 \text{ m}\Omega$ ' dan  $225,1 \text{ m}\Omega$ ' a artıp iletkenlik azalmıştır.

**Tablo 4.2 :** Farklı ısıtım işlem şartlarında elde edilen TiSEK elektrotlarının EIS parametreleri.

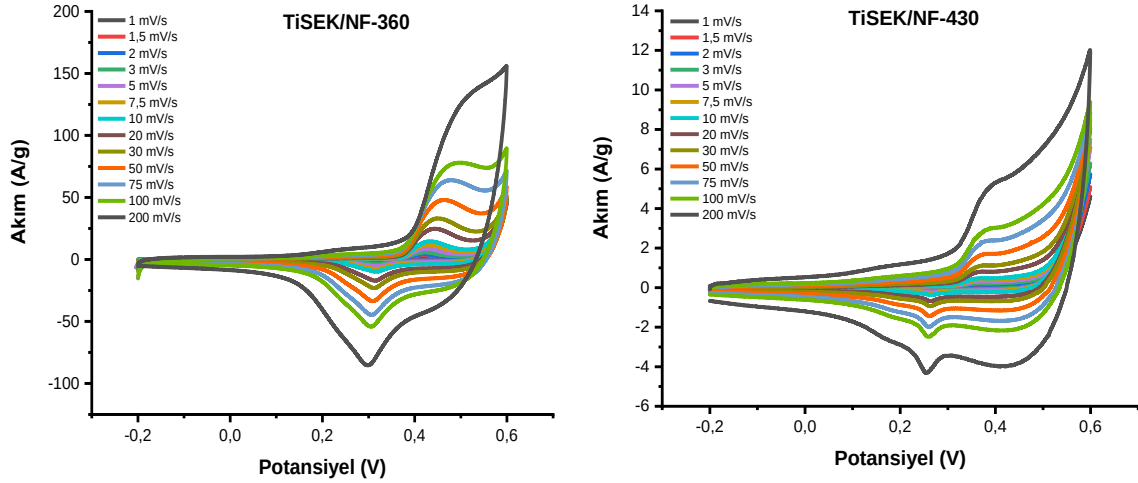
| Numune İsmi | $\theta$ | $\theta'$ | $R_s$    | $R_s'$   |
|-------------|----------|-----------|----------|----------|
| TiSEK       | 81,78°   | 77,87°    | 184,7 mΩ | 167,7 mΩ |
| TiSEK-300   | 80,92°   | 71,54°    | 135,5 mΩ | 136,9 mΩ |
| TiSEK-360   | 81,58°   | 72,45°    | 142,9 mΩ | 160,9 mΩ |
| TiSEK-430   | 80,84°   | 79°       | 203,1 mΩ | 225,1 mΩ |
| TiSEK-500   | 81,89°   | 66,89°    | 190 mΩ   | 171,1 mΩ |

Farklı ısıtım işlem sıcaklıklarındaki TiSEK elektrotlarının Nyquist eğrileri Şekil 4.16' da verilmiştir.



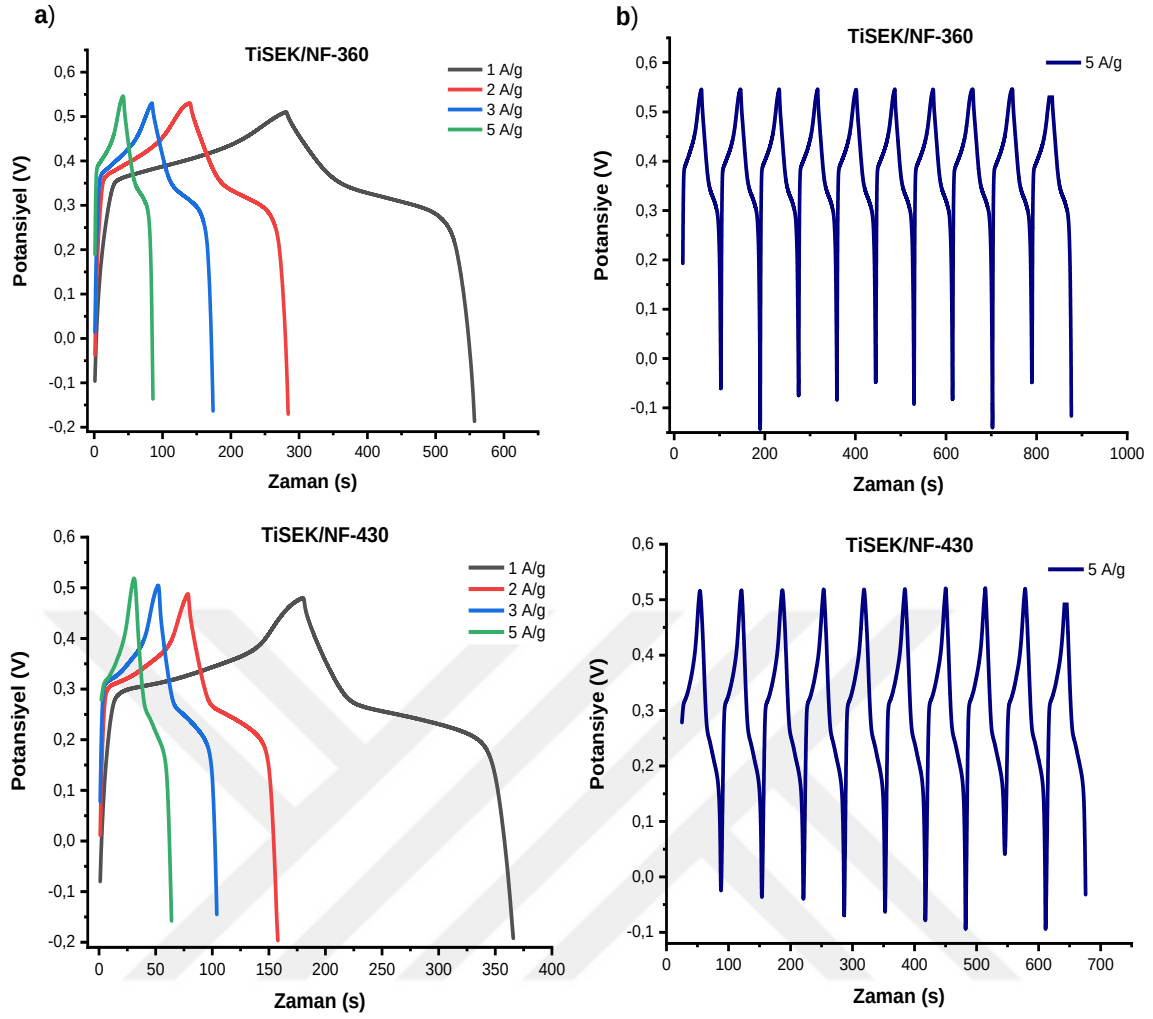
**Şekil 4.16 :** Farklı ısıtım işlem sıcaklıkları için toz TiSEK elektrotların Nyquist eğrileri.

Hidrotermal işlem ile NF üzerinde büyütülen (TiSEK/NF) malzeme doğrudan elektrot olarak kullanılmıştır. Beş elektrottan elektrokimyasal performansı iyi olan 360 °C ve 430 °C ısıtım işlem görmüş elektrotların sonuçları aşağıda verilmiştir. Şekil 4.17' de -0.2 ile 0.6 V aralığında farklı tarama hızlarında alınan CV grafikleri verilmiştir. CV grafiklerinden uygulanan sıcaklığın elektrotun çalışma potansiyel aralığını etkilediği ve CV eğrisi altında kalan alanın TiSEK/NF-430 kodlu numune için daha büyük olduğu görülmektedir. TiSEK/NF-430' un CV eğrisi neredeyse dikdörtgene benzerdir. Artan tarama hızı ile anodik ve katodik pik akım değerlerinin arttığı gözlenmiştir.



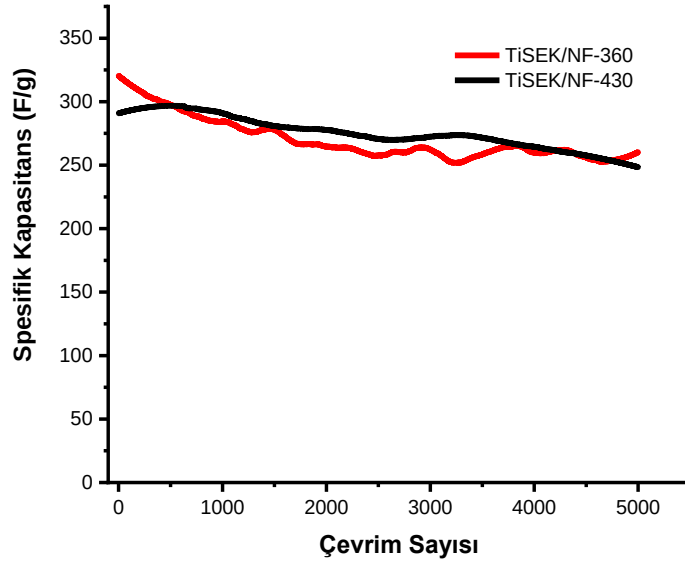
**Şekil 4.17 :** Farklı tarama hızlarında TiSEK/NF-360 ve TiSEK/NF-430 elektrotlarının CV eğrileri.

TiSEK/NF-360 °C ve TiSEK/NF-430 °C elektrotların farklı akım yoğunlukları için davranışları Şekil 4.18a' da ve ilk on dolma-boşalma eğrisi Şekil 4.18b' de verilmiştir. CD eğrileri TiSEK/NF-430 kodlu elektrot daha kısa sürede dolup boşaldığını göstermiştir (Şekil 4.18a). Şekil 4.18b' de ilk on dolma-boşalma eğrileri testere diş görünümü süperkapasitör özelliğine sahip olduğunu göstermektedir.



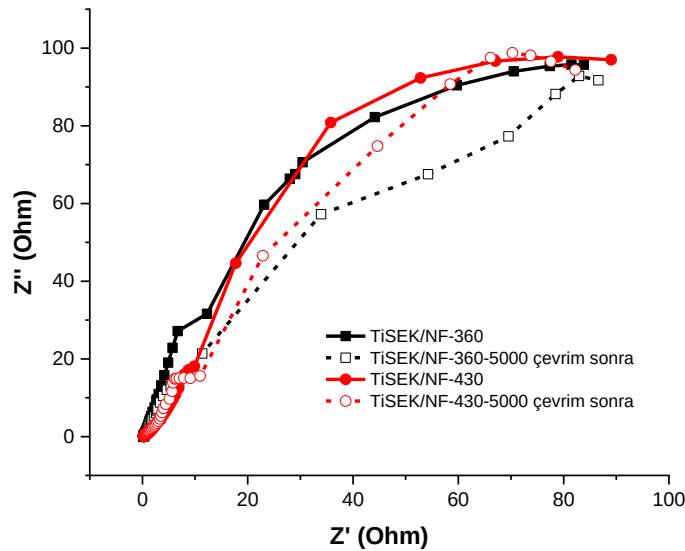
**Şekil 4.18 :** TiSEK/NF-360 ve TiSEK/NF-430 elektrotların: a) Farklı akım değerleri için CD, b) İlk on CD eğrileri.

Şekil 4.19’ da TiSEK/NF-360 °C ve TiSEK/NF-430 °C’deki elektrotların 5 A/g için 5000 çevrimden fazla dolma-boşalma için spesifik kapasitans eğrileri verilmiştir. TiSEK/NF-360 kodlu elektrotun maksimum spesifik kapasitansı başlangıçta 320.30 F/g değerinde olduğu 5000 çevrim sonrası %81’ i korunarak 260.19 F/g’ a azaldığı hesaplanmıştır. TiSEK/NF-430 kodlu elektrotun ise maksimum spesifik kapasitansı 311,15 F/g olup uzun süreli dolma-boşalma sonrasında bu değer %83’ nü koruyarak 260.05 F/g değerine düşmüştür. Elektrotların maksimum enerji yoğunlukları TiSEK/NF-360 için 18.7 Wh/kg ve TiSEK/NF-430 için 20.56 Wh/kg olarak hesaplanmıştır. TiSEK/NF-430 için güç yoğunluğu 74.01 kW/kg’ dır.



**Şekil 4.19 :** TiSEK/NF-360 ve TiSEK/NF-430 elektrotların spesifik kapasitans eğrileri.

Şekil 4.20' de TiSEK/NF-360 ve TiSEK/NF-430 kodlu elektrotlar için Nyquist eğrileri verilmiştir. Nyquist eğrilerinde numunelerin yüksek frekans bölgesinde neredeyse aynı iletkenlik değerinde olduğu görülmektedir. Fakat düşük frekans bölgesinde, sıcaklık değişiminin etkin olduğu aynı zamanda 5000 dolma-boşalma sonrasında da benzer durum görülmektedir. Elektrotlarda 5000 dolma-boşalma sonrası bile açısı  $45^\circ$  den büyük olup süperkapasitör özellik gösterdiği görülmektedir. ESR TiSEK/NF-430 kodlu elektrotta  $281.5 \text{ m}\Omega$  'dan  $207.4 \text{ m}\Omega$  'a azalmıştır.



**Şekil 4.20:** TiSEK/NF-360 ve TiSEK/NF-430 elektrotların Nyquist eğrileri.

Hidrotermal reaksiyon sonrası elde edilen toz (TiSEK) ve NF üzerinde büyütülen (TiSEK/NF) elektrotlarının elektrokimyasal sonuçları karşılaştırıldığında NF üzerinde

büyütülen elektrotların sonuçlarının daha iyi olduğu belirlenmiştir. NF üzerinde büyütülen elektrotlar için herhangi bir bağlayıcı ve iletkenlik artırıcı kimyasala gerek duyulmadan doğrudan elektrot olarak kullanılmasından dolayı bundan sonraki çalışmalarımızda toz elektrot yerine NF üzerinde büyütülen elektrotların sonuçlarına yer verilecektir.

#### 4.2 Ni Katkılı TiO<sub>2</sub> SEK' ler

Aşağıdaki Tablo 4.3' de TiSEK' leri hidrotermal yöntemle Ni ile kaplama için 2 farklı yöntem izlenmiştir. Yapılan bu işlemlere göre oluşan kabuk-çekirdek mekanizmasının değişeceği düşünülmüştür. Hidrotermal işlem sonrası elde edilen NiTiSEK toz numunenin 300 °C, 360 °C, 430 °C ve 500 °C ısıtım işlemi sonrası BET yüzey alanları, gözenek hacmi ve gözenek boyut yoğunlukları Tablo 4.3' de verilmiştir. Daha önceki kısımda TiSEK' lere NF üzerinde büyütülmüş elektrotların elektrokimyasal sonuçların daha iyi olduğundan burada NF üzerinde büyütülen (NiTiSEK/NF) elektrotların 300 °C, 360 °C, 430 °C ve 500 °C ısıtım işlemi sonrası elektrokimyasal sonuçları verilmiştir.

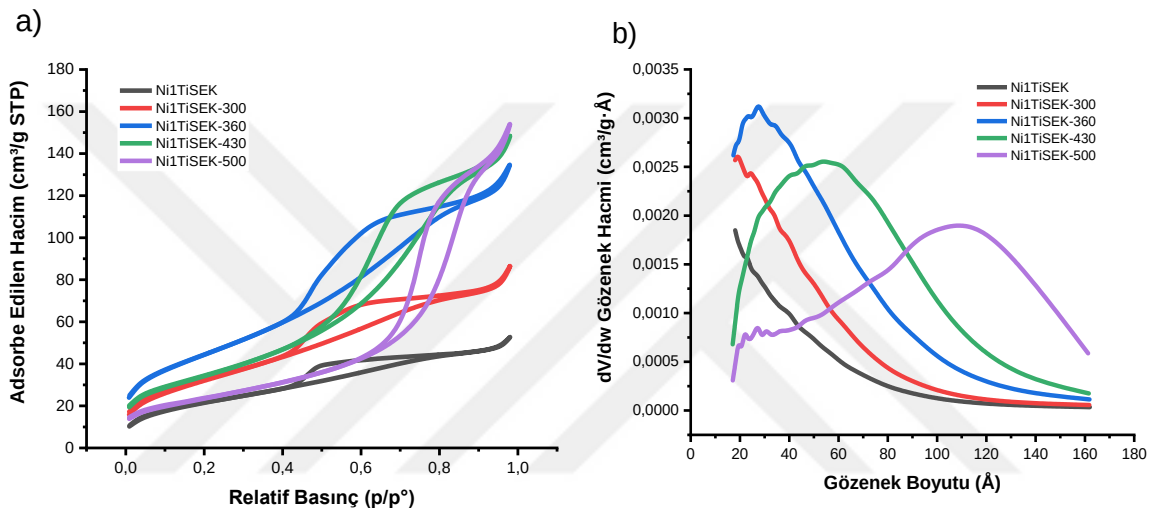
**Tablo 4.3 :** Farklı yöntemle elde edilen NiTiSEK toz numunelerin farklı ısıtım şartlarından elde edilen BET analiz sonuçları.

| Yöntemler                    | Isıtım İşlem Sıcaklığı (°C) | Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g) | Gözenek Hacmi (x10 <sup>-4</sup> cm <sup>3</sup> /g) | Gözenek Boyutu (Å) |
|------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|------------------------------------------------------|--------------------|
| <b>Yöntem 1<br/>Ni1TiSEK</b> | –                           | 79,2                            | 603,4                                                | 36,6               |
|                              | <b>300</b>                  | 119,2                           | 1023,5                                               | 37,3               |
|                              | <b>360</b>                  | 162,1                           | 1754,0                                               | 41,6               |
|                              | <b>430</b>                  | 124,7                           | 2027,6                                               | 53,1               |
|                              | <b>500</b>                  | 85,1                            | 1972,7                                               | 76,9               |
| <b>Yöntem 2<br/>Ni2TiSEK</b> | –                           | 147,1                           | 1581,9                                               | 42,6               |
|                              | <b>300</b>                  | 162,3                           | 2020,6                                               | 47,0               |
|                              | <b>360</b>                  | 177,2                           | 2536,7                                               | 51,7               |
|                              | <b>430</b>                  | 133,9                           | 2636,5                                               | 64,5               |
|                              | <b>500</b>                  | 111,4                           | 2117,0                                               | 63,3               |

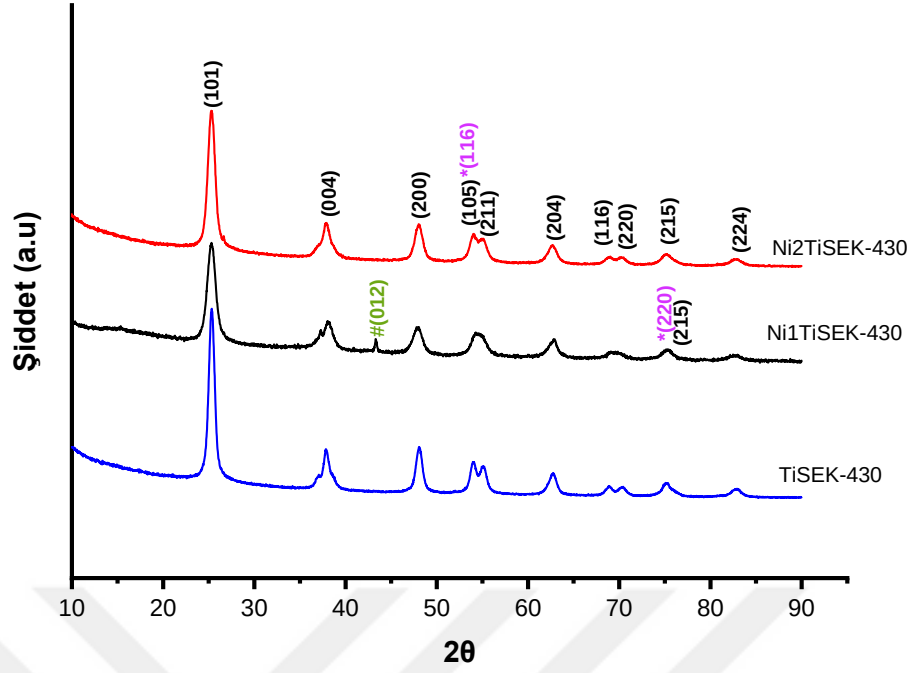
NiTiSEK numunelerde ısıtım işlemi sonrası BET yüzey parametrelerine baktığımızda iki yöntemde de 360 °C' ye kadar yüzey alanının arttığı daha yüksek sıcaklıklarda ise yüzey alanının azaldığı görülmektedir.

#### 4.2.1 Ni1TiSEK'lerin özellikleri

Şekil 4.21' de Yöntem 1 ile üretilen numunelerin farklı ısıtım sıcaklıkları için adsorbsiyon/desorbsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılım grafikleri verilmiştir. 360 °C' de ısıtım görmüş Ni1TiSEK-360 kodlu numunenin yüzey alanı 162.1 m<sup>2</sup>/g, gözenek hacmi 1754.0x10<sup>-4</sup> cm<sup>3</sup>/g, gözenek boyutu 4.16 nm' dir. 430 °C' de ısıtım görmüş Ni1TiSEK-430 kodlu numune için yüzey alanı 124.7 m<sup>2</sup>/g, gözenek hacmi ise 2636.5x10<sup>-4</sup> cm<sup>3</sup>/g, gözenek boyutu 5.31 nm' dir. Isıtım işlem görmemiş Ni1TiSEK numunenin gözenek genişliği 2 ile 16 nm arasında iken ısıtım sıcaklığının artmasıyla 1.7 ile 11.6 nm arasında gözenek dağılımı görülmektedir.



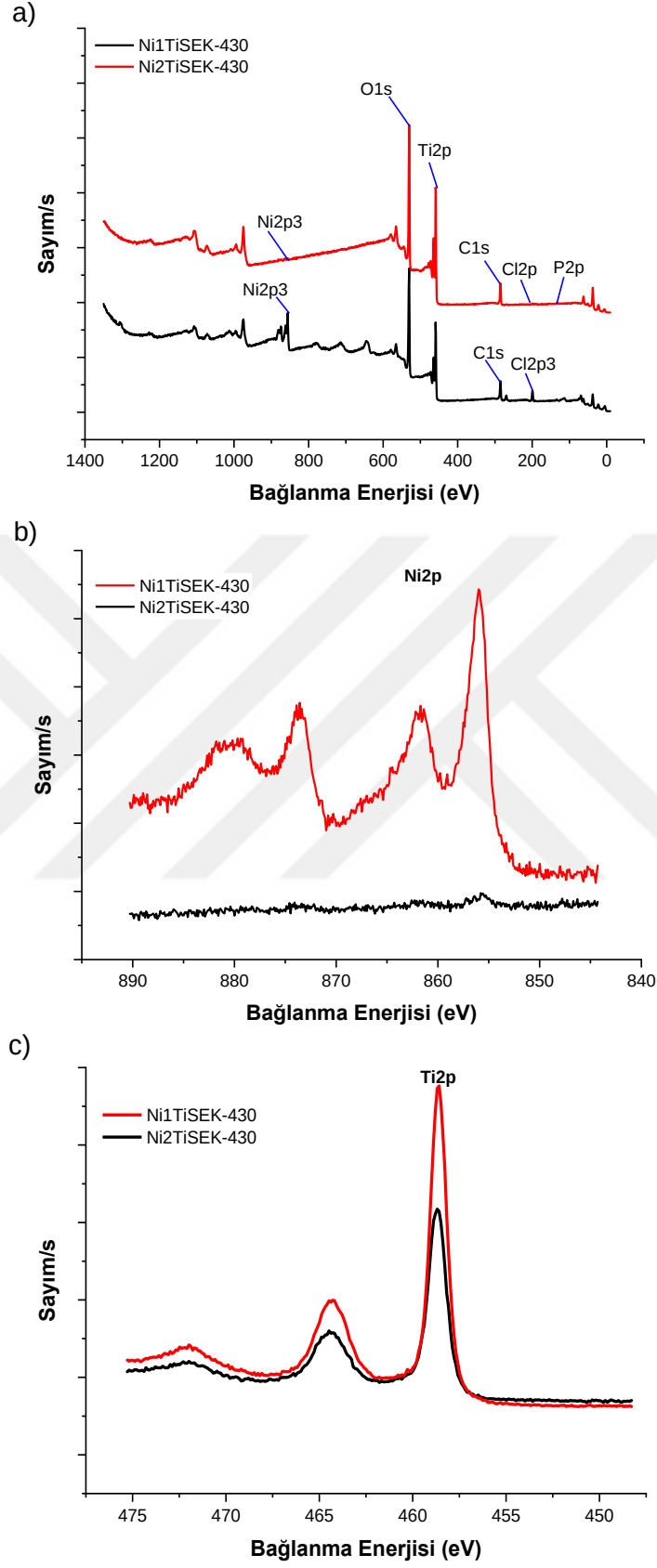
Şekil 4.21 : Farklı ısıtım sıcaklıkları için Ni1TiSEK: a) Adsorbsiyon/desorbsiyon izotermi, b) Gözenek boyut dağılım grafikleri.



**Şekil 4.22 :** SEK üzerine büyütülmüş Ti içerikli TiSEK' lere Ni katkılanarak Ni1TiSEK-430 ve Ni2TiSEK-430 numunelerin XRD spektrumları.

Ni1TiSEK-430 ve Ni2TiSEK-430 numunelerin XRD spektrumları Şekil 4.22' de verilmiştir. Spektrumdan  $\text{TiO}_2$ ' nin anataz faz pikleri bütün numuneler için gözlenmiştir. Ni1TiSEK-430 kodlu numunenin  $75.02^\circ$  deki pike ait (220) düzlemi (PDF#03-1154) ve Ni2TiSEK-430 numunenin  $53.79^\circ$  deki pik  $\text{NiTiO}_3$ ' e ait (116) (PDF#44-1159) düzlemlerinden gelmektedir. Ni1TiSEK-430 kodlu numunede  $43.28^\circ$  deki pik NiO yapısına ait (012) düzlemine karşılık gelmektedir. Ni1TiSEK-430 numunenin kristal boyutu 3,95 nm ve Ni2TiSEK-430 numunenin ise 3,87 nm olarak Debye Scheerer denklemi 4.1 kullanılarak hesaplanmıştır.



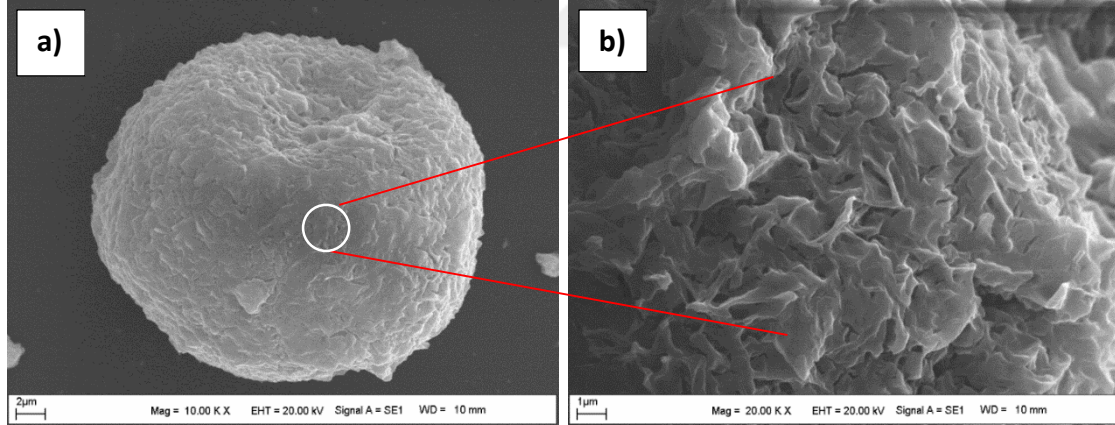


Şekil 4.23 : Ni katkılı TiSEK numunelerin XPS spektrumları: a) Genel tarama, b) Ni 2p spektrumu, c) Ti 2p spektrumu.

Ni katkılama ile Yöntem 1 ve Yöntem 2 ile elde edilen NiTiSEK numunelerin içerik yapısı XPS analizi ile belirlenmiştir (Şekil 4.23). NiTiSEK numunelerin ölçümleri sonucunda Ti, Ni, O, C, Cl pikleri gözlenmiştir. Ni1TiSEK-430 numunenin ~856 eV bağlanma enerji pikinde gözlenen Ni2p<sub>3</sub>, Ni2TiSEK-430 numunenin XPS spektrumunda pik şiddeti çok küçüktür. Bunun sebebi Yöntem 1’ de kabuk-çekirdek mekanizmasının en dışında NiO’ nun daha yoğun olduğunu göstermektedir. Yöntem 1 için yapılan elektrokimyasal ölçümlerde süperkapasitör malzeme için daha iyi sonuçlar alınmıştır.

#### 4.2.1.1 SEM analiz sonuçları

SEK, TiSEK ve Yöntem 1 için Ni1TiSEK kodlu numunenin farklı büyütmelerdeki SEM fotoğrafları Şekil 4.24’ te verilmiştir. SEK’ lerin (Şekil 4.3c-d), hidrotermal reaksiyon sonrası TiSEK (Şekil 4.3e-f) ve Ni1TiSEK’ lerin (Şekil 4.23a-b) SEM fotoğrafları karşılaştırıldığında SEK yüzeylerinde istenen kaplamanın gerçekleştiği görülmektedir. Ni1TiSEK yüzeyinin TiSEK yüzeyinden farklı olup Ni1TiSEK yüzeyinin balçıklı bir yapı ile kaplandığı gözlenmektedir. SEK yüzeyinde 2-10 nm aralığında boyutlu tanecikli yapıların, TiSEK yüzeyinde ise 100 nm boyutlu tanecikli yapıların yer aldığı görülmektedir. TiSEK çap boyutu ortalama 16 µm iken Ni1TiSEK’ lerin çap boyutu ise 25 µm’ dir.

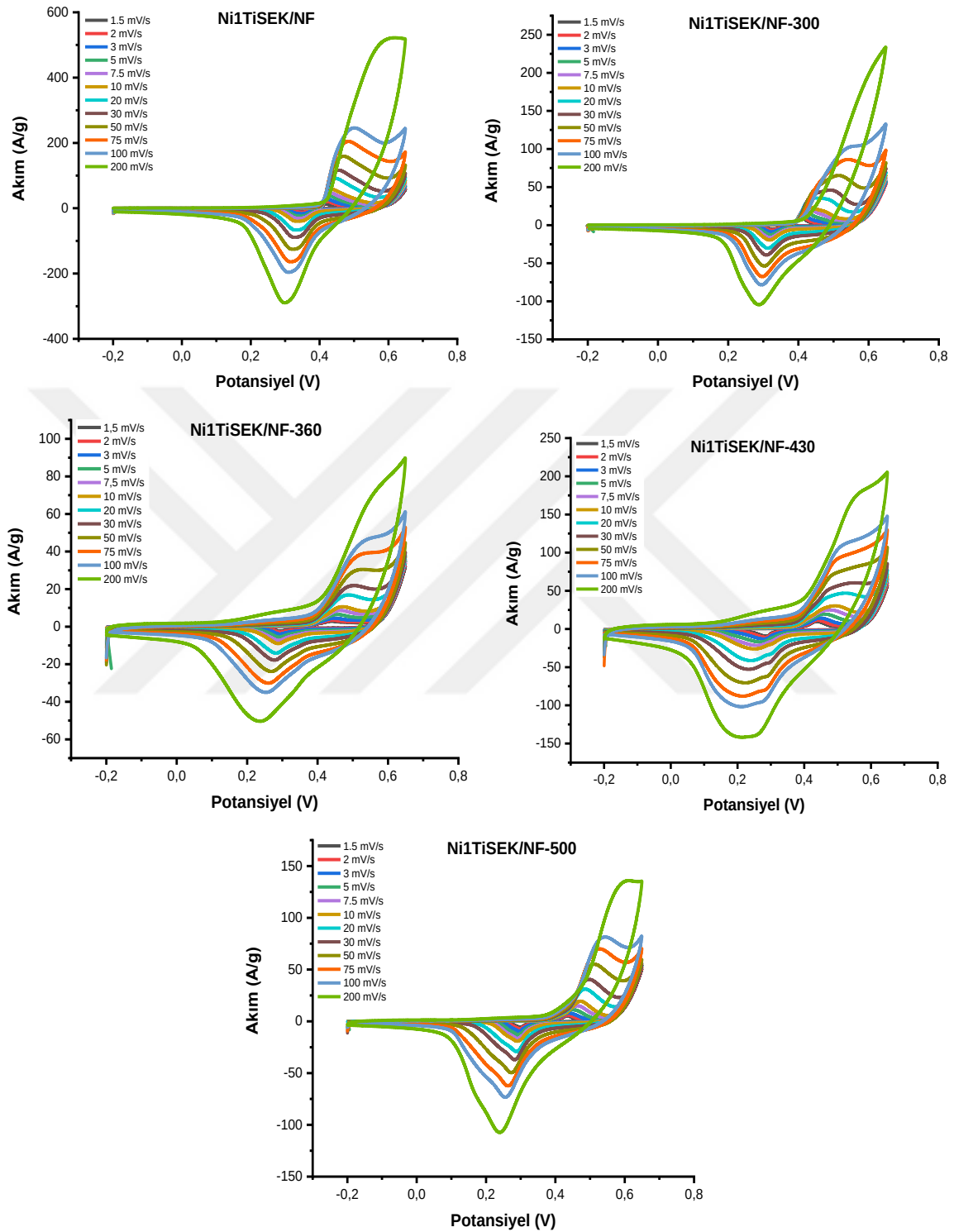


Şekil 4.24 : a-b) Ni1TiSEK numunenin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri.

#### 4.2.1.2 Elektrokimyasal performans sonuçları

Yöntem 1 ile elde edilen Ni1TiSEK/NF elektrotların -0.2 V ile 0.6 V aralığında farklı tarama hızlarında alınan CV eğrileri Şekil 4.25’ te verilmiştir. Ni1TiSEK/NF elektrotlarına uygulanan sıcaklığın, elektrotların çalışma potansiyel aralığını önemli ölçüde etkilediği CV ölçümlerinden görülmektedir. Ni1TiSEK/NF-430 kodlu elektrodun CV eğrisi altında kalan alan diğer elektrotların alanlarından daha büyüktür. CV eğrilerinin benzer şekillere sahip

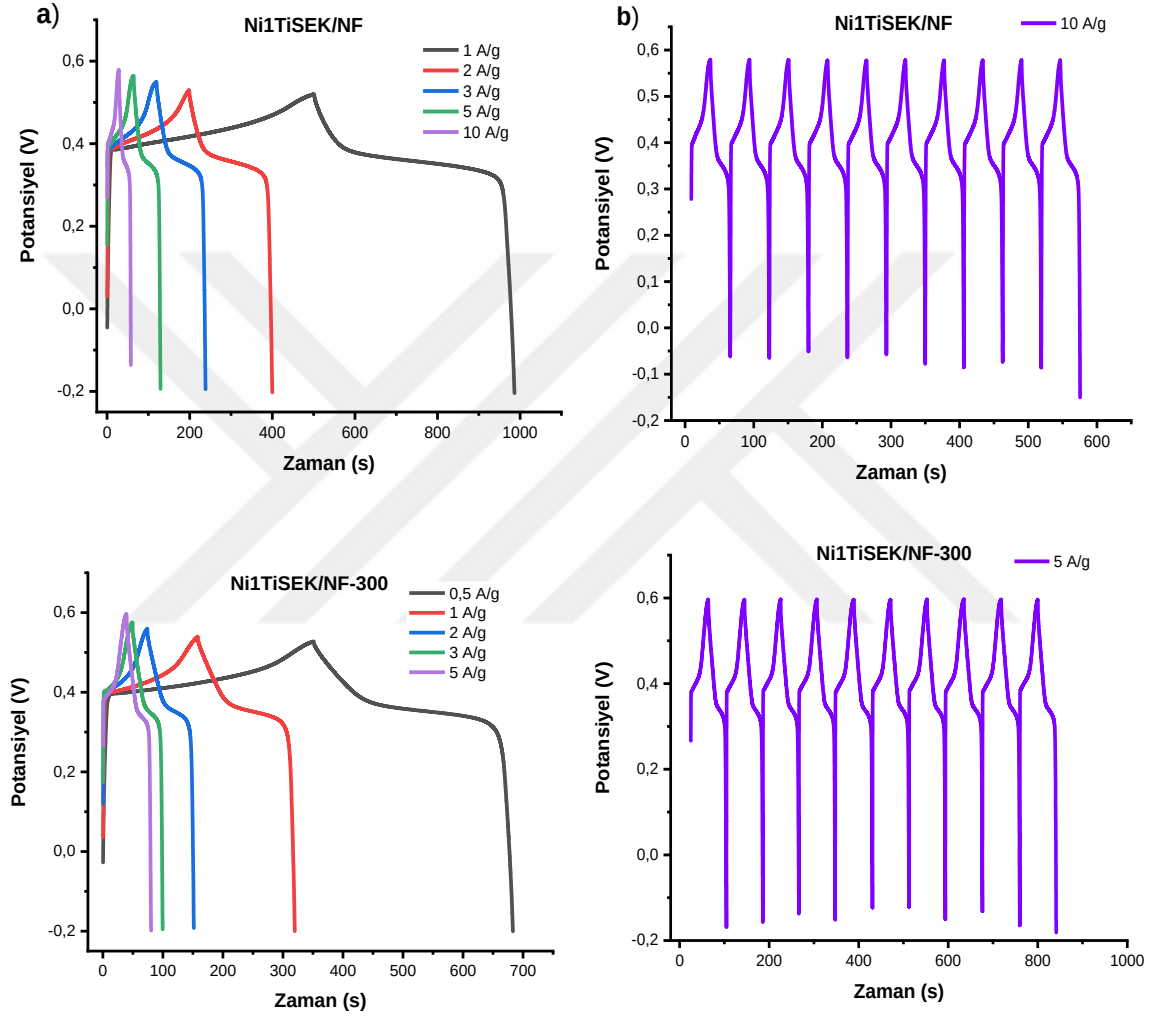
olduğu ve artan tarama hızı ile anodik ve katodik pik akım değerlerinin arttığı görülmektedir. Buda redoks reaksiyonlarının gerçekleştiğini göstermektedir.



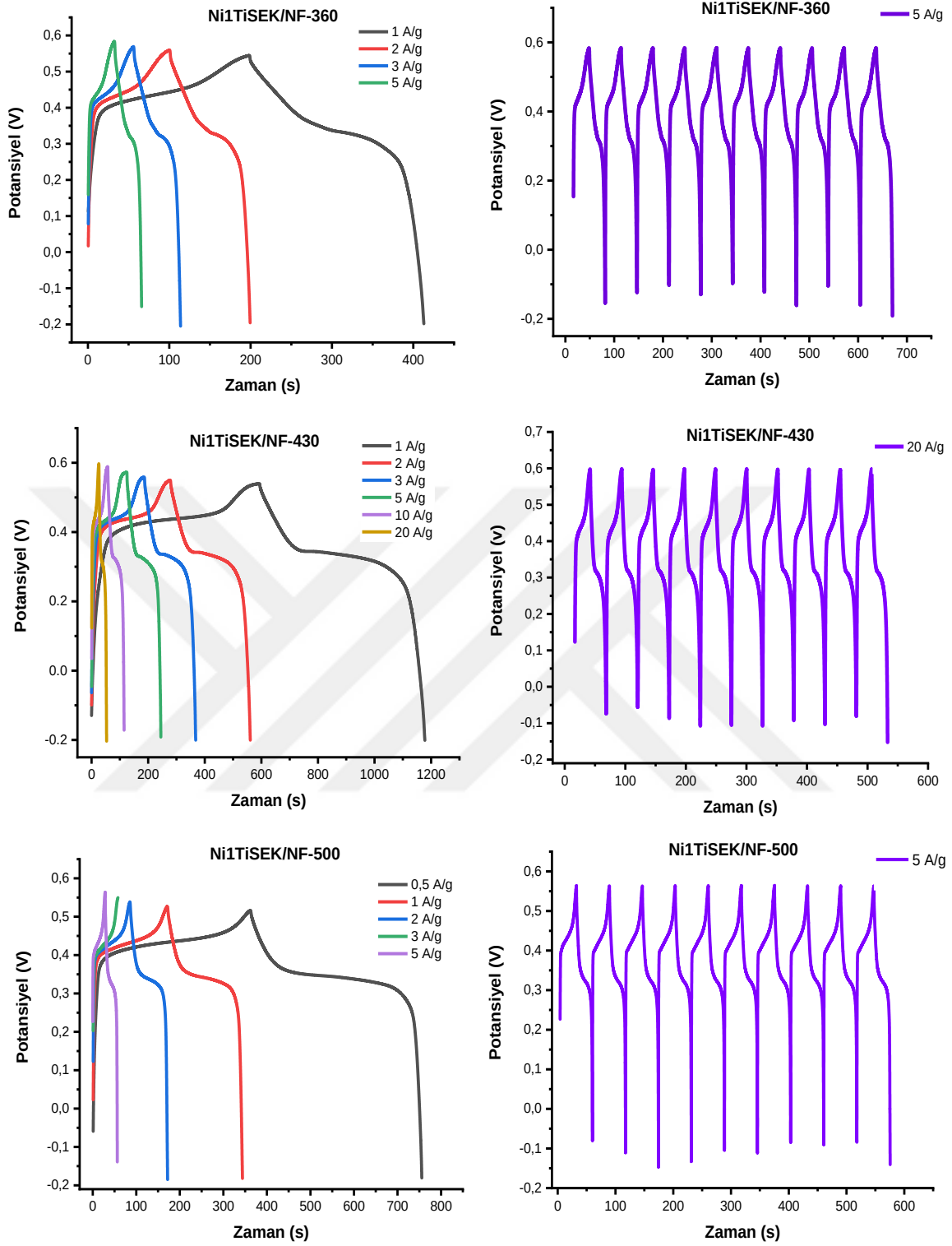
**Şekil 4.25 :** Farklı ısıtım sıcaklıkları için Ni<sub>1</sub>TiSEK/NF elektrotlarının CV eğrileri.

Her bir elektrotun farklı akım yoğunlukları için davranışları Şekil 4.26a' da ve ilk on dolma-boşalma eğrisi Şekil 4.26b' de verilmiştir. Her beş elektrot için akım değerinin artmasına

karşın dolma-boşalma süresinde azalma görülmektedir (Şekil 4.25a). Ni1TiSEK/NF elektrotun -0.05 – 0.57 V çalışma aralığında 10 A/g’ da dolup-boşalma süresi ile Ni1TiSEK/NF-430 elektrotun -0.1 ile 0.6 V çalışma aralığında 20 A/g’ da dolma-boşalma süreleri aynıdır. Şekil 4.26b’ de ilk on dolma-boşalma eğrilerinde görülen testere diş görünümü süperkapasitör özelliğine sahip olduğunu göstermektedir. 5000 çevrim dolma-boşalma elektronların dayanabildikleri en yüksek sabit akım değerinde yapılmıştır.



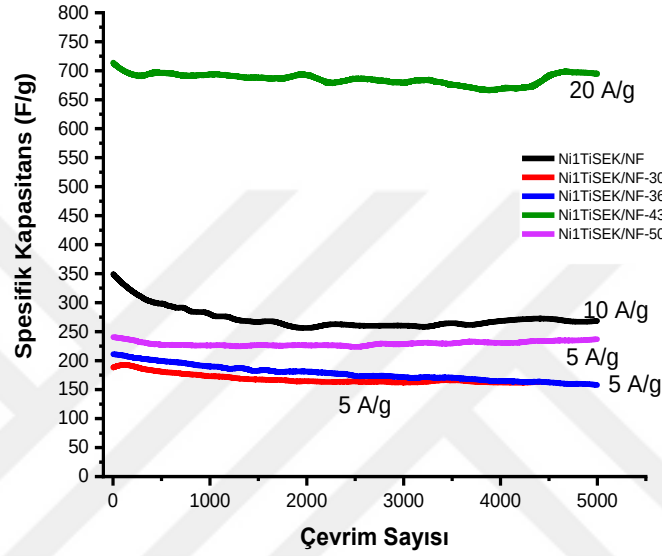
**Şekil 4.26 :** Farklı ısıtım sıcaklıkları için Ni1TiSEK/NF elektrotların: a) Farklı akım değerleri için dolma-boşalma, b) İlk on dolma-boşalma eğrileri.



**Şekil 4.26 (devam) :** Farklı ısıtım sıcaklıkları için Ni<sub>1</sub>TiSEK/NF elektrotların: a) Farklı akım değerleri için dolma-boşalma, b) İlk on dolma-boşalma eğrileri.

Şekil 4.27' de farklı ısıtım sıcaklıkları için Ni<sub>1</sub>TiSEK/NF elektrotların spesifik kapasitans eğrileri verilmiştir. En geniş potansiyel çalışma aralığı Ni<sub>1</sub>TiSEK/NF-430 kodlu elektrot için gözlenmiş olup yapılan uzun süreli ölçümlerde spesifik kapasitansın maksimum

733 F/g olarak hesaplanmıştır. 5000 çevrim sonrasında kapasitansın %93' nü koruyarak 682.1 F/g' a azaldığı gözlenmiştir. Ni1TiSEK/NF-430 kodlu elektrot için maksimum enerji yoğunluğu 49.07 Wh/kg, güç yoğunluğu ise 176.6 kW/kg olarak hesaplanmıştır. Elektrotlar süperkapasitör özellik göstermiştir. 360 °C ısıtıl işlem görmüş numunenin yüzey alanının, 430 °C ısıtıl işlem görmüş numunenin ise gözenek hacmi ve gözenek boyutunun daha büyük olduğu göz önünde bulundurulduğunda gözenek hacmi ve boyutunun yüksek olması spesifik kapasitans için daha önemli olduğu gözlenmiştir.



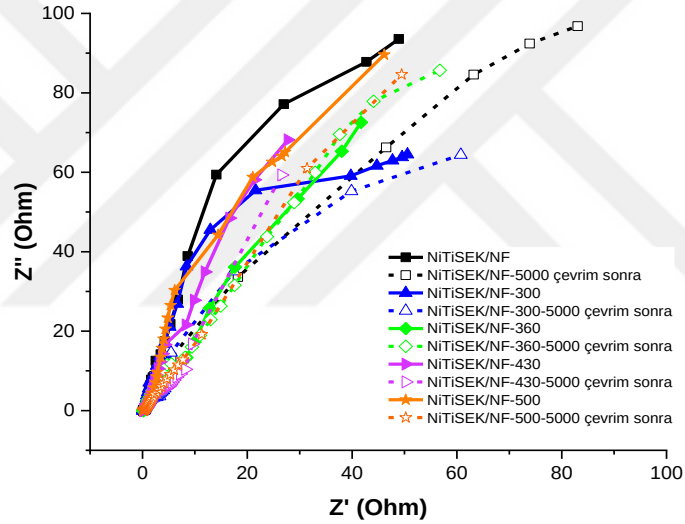
**Şekil 4.27 :** Farklı ısıtıl işlem sıcaklıkları için Ni1TiSEK/NF elektrotların spesifik kapasitans eğrileri.

Şekil 4.28' de Nyquist eğrilerinde bütün numunelerin yüksek frekans bölgesinde neredeyse aynı iletkenlik değerinde olduğu görülmektedir. Bütün elektrotlarda açıl 5000 dolma-boşalma işleminden sonra bile 45°' den büyüktür. Tablo 4.4' de farklı ısıtıl işlem sıcaklıklarındaki Ni1TiSEK/NF elektrotlarının elektrokimyasal empedans spektroskopisi parametreleri verilmiştir. Ni1TiSEK/NF-430 kodlu elektrotta başlangıç açıl değeri 75.61°' dan 62.11°' ye düşmüştür. ESR 430 °C' deki elektrotta 239.8 mΩ' dan 213.7 mΩ' a düşmüştür bunun sebebi ise iyonların zaman içinde daha derinlere difüzyonundan kaynaklanmaktadır. Ni1TiSEK/NF-360' ın ESR 149.3 mΩ' dan 151.5 mΩ' a artmıştır. TiSEK' lere Ni katılma ile ESR değerlerinde azalma gözlenmiştir.

**Tablo 4.4 :** Farklı ısıtıl işlem şartlarında elde edilen Ni1TiSEK/NF elektrotlarının EİS parametreleri.

| Numune İsmi     | $\theta$ | $\theta'$ | $R_s$    | $R_s'$   |
|-----------------|----------|-----------|----------|----------|
| Ni1TiSEK/NF     | 77,50°   | 75,72°    | 127,7 mΩ | 130 mΩ   |
| Ni1TiSEK/NF-300 | 76,95°   | 63,31°    | 152,1 mΩ | 151,8 mΩ |
| Ni1TiSEK/NF-360 | 69,46°   | 69,79°    | 149,3 mΩ | 151,5 mΩ |
| Ni1TiSEK/NF-430 | 75,61°   | 62,11°    | 239,8 mΩ | 213,7 mΩ |
| Ni1TiSEK/NF-500 | 78,55°   | 59,64°    | 161,3 mΩ | 147,3 mΩ |

Farklı ısıtıl işlem sıcaklıkları için Ni1TiSEK elektrotlarının Nyquist eğrileri Şekil 4.28’ de verilmiştir.

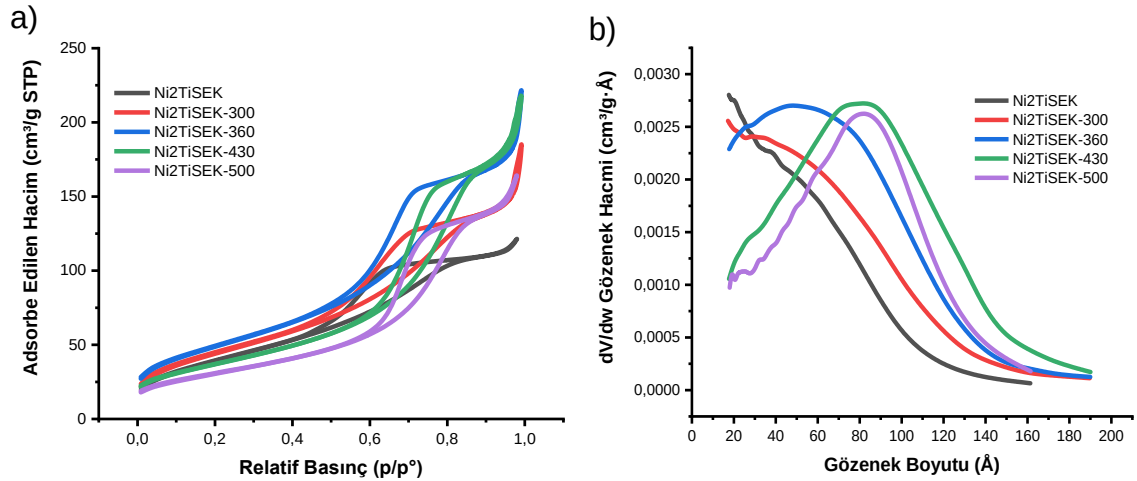


**Şekil 4.28 :** Ni1TiSEK/NF elektrotların Nyquist eğrileri.

#### 4.2.2 Ni2TiSEK’ lerin özellikleri

Farklı ısıtıl işlem görmüş Ni2TiSEK numuneler arasında 360 °C’ de ısıtıl işlem görmüş olan numunenin yüzey alanı 177.2 m<sup>2</sup>/g iken 430 °C de ise 133.9 m<sup>2</sup>/g’ dır. 360 °C’ deki gözenek hacim yoğunluğu 2536.7x10<sup>-4</sup> cm<sup>3</sup>/g gözlenmiş olup 430 °C’ de ise 2636.5 cm<sup>3</sup>/g’ dır. Farklı ısıtıl işlem sıcaklıkları için adsorbsiyon/desorbsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılım grafikleri Şekil 4.29’ da verilmiştir. Ni2TiSEK numunenin gözenek genişliği yaklaşık olarak 1.7 ile 16 nm arasında dağılım göstermektedir. Ni2TiSEK numunenin ısıtıl işlem sıcaklığının artması ile Ni2TiSEK-430’ un gözenek dağılımının 1.7 nm’ den maksimum 8.1 nm’ ye yükselmiştir.

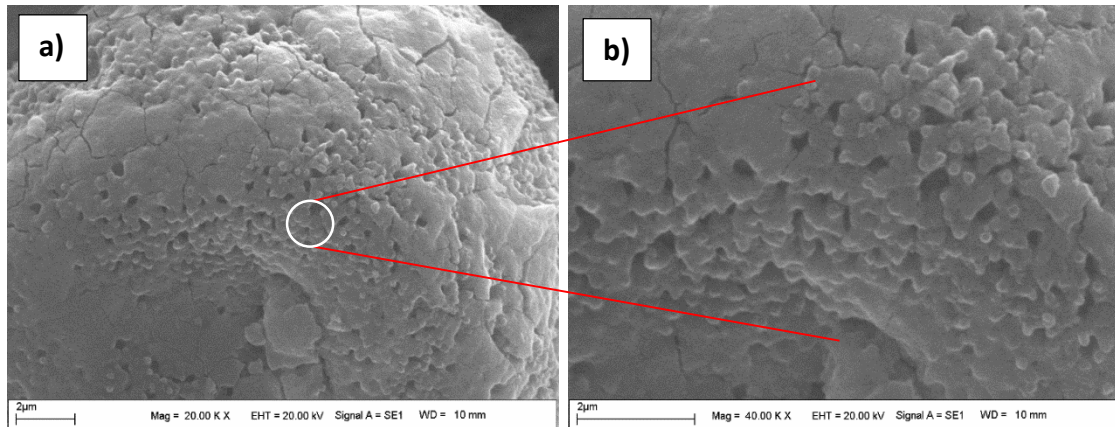




**Şekil 4.29 :** Farklı ısıtılma sıcaklıkları için Ni2TiSEK: a) Adsorbsiyon/desorbsiyon izotermi, b) Gözenek boyut dağılım grafikleri.

#### 4.2.2.1 SEM analiz sonuçları

SEK, TiSEK ve Yöntem 2 için Ni2TiSEK kodlu numunenin farklı büyütmelerdeki SEM fotoğrafları Şekil 4.30’ da verilmiştir. SEK’ lerin (Şekil 4.3c-d), hidrotermal reaksiyon sonrası TiSEK (Şekil 4.3e-f) ve Ni2TiSEK’ lerin (Şekil 4.30a-b) SEM fotoğrafları karşılaştırıldığında SEK yüzeylerinin kaplandığı görülmektedir. Ni2TiSEK yüzeyinin TiSEK yüzeyine benzer bir yapıda olduğu fakat tanecikli yapıların arasında balçıklı yapının olduğu gözlenmektedir. SEK yüzeyinde 2-10 nm aralığında boyutlu tanecikli yapıların, TiSEK yüzeyinde ise 100 nm boyutlu tanecikli yapıların yer aldığı görülmektedir. TiSEK malzemenin çapı ortalama 16  $\mu\text{m}$  iken Ni2TiSEK’ lerin çapı ise 23  $\mu\text{m}$ ’ dir.



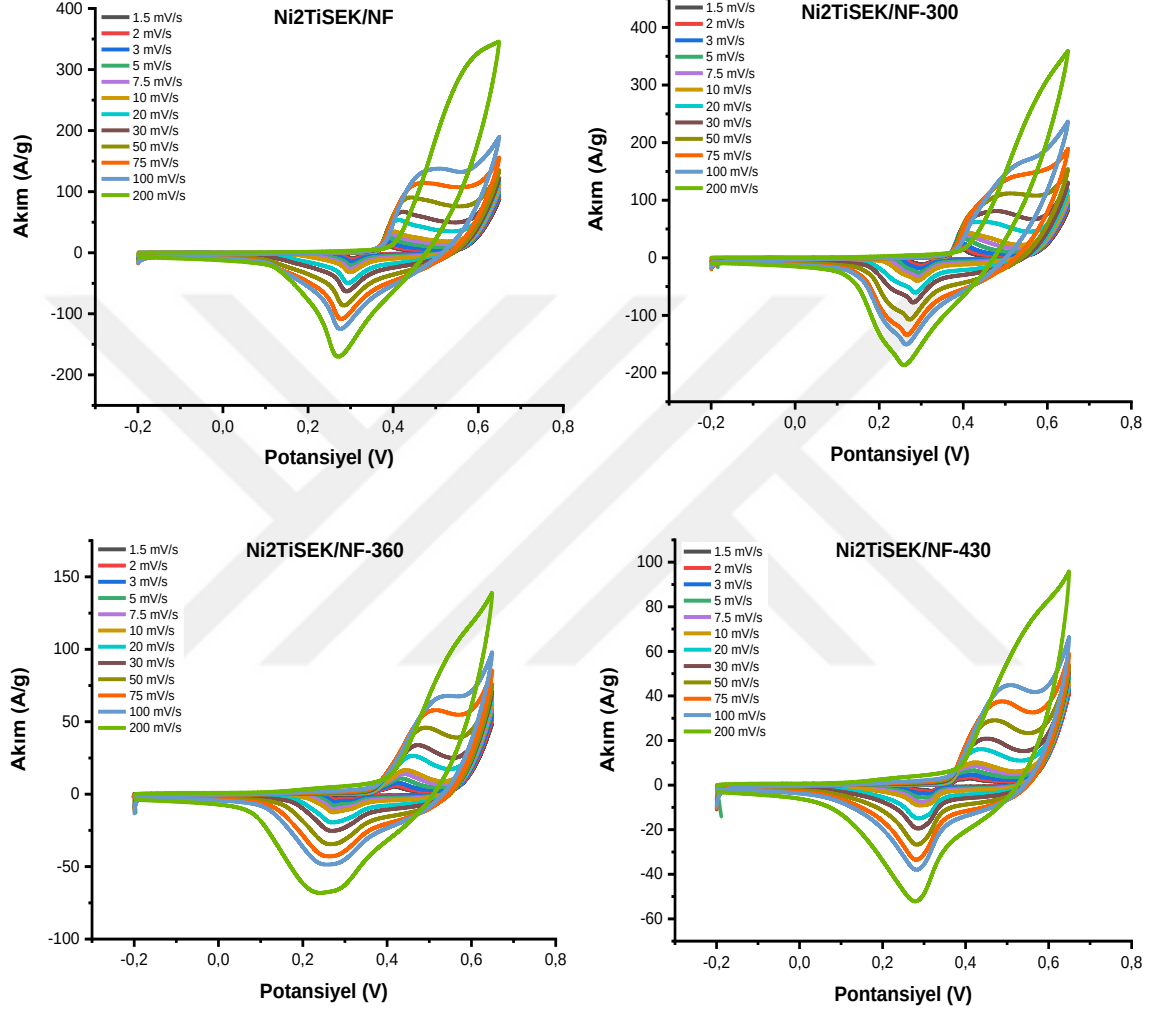
**Şekil 4.30 :** a-b) Ni2TiSEK numunelerin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri.

#### 4.2.2.2 Elektrokimyasal performans sonuçları

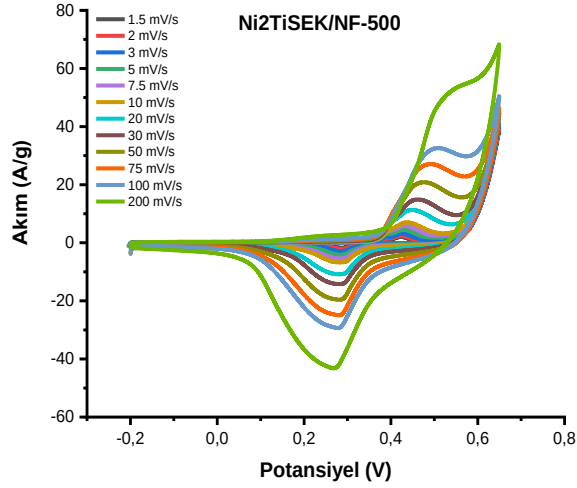
Şekil 4.31’ de farklı ısıtılma sıcaklıkları için Ni2TiSEK/NF elektrotlarının -0.2 – 0.6 V aralığında CV eğrileri görülmektedir. Ni2TiSEK/NF elektrotlarına uygulanan sıcaklığın,



elektrotların çalışma potansiyel aralığını önemli ölçüde etkilediği CV ölçümlerinden görülmektedir. CV eğrilerinin benzer şekillere sahip olduğu ve artan tarama hızı ile anodik ve katodik pik akım değerlerinin arttığı ve elektrotların daha çabuk dolup-boşaldığını göstermektedir. Redoks reaksiyonlarının gerçekleştiğini ve elektrotların pseudokapasitif davranış sergilemektedir.

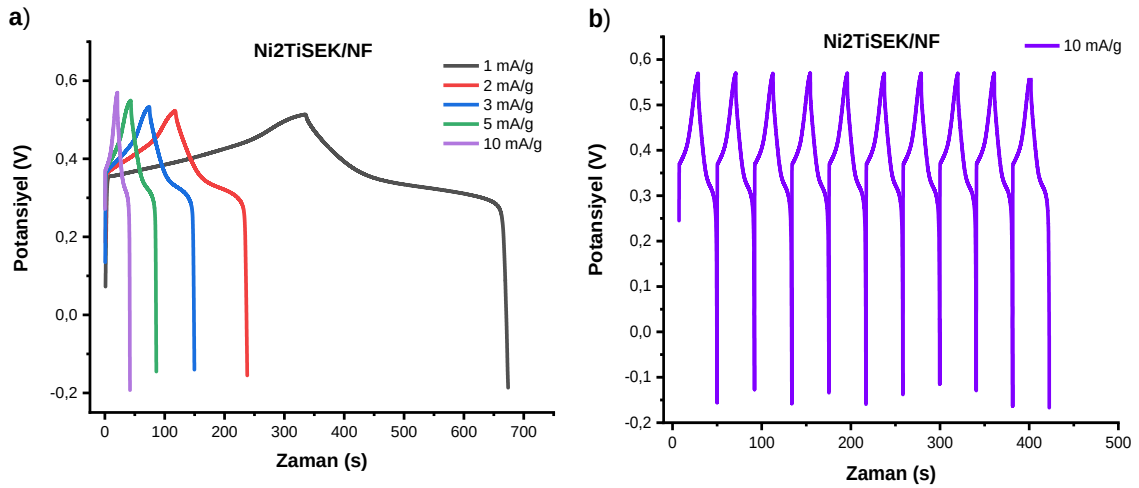


**Şekil 4.31:** Farklı ısıtım sıcaklıklarındaki Ni<sub>2</sub>TiSEK/NF elektrotların farklı tarama hızlarındaki CV eğrileri.

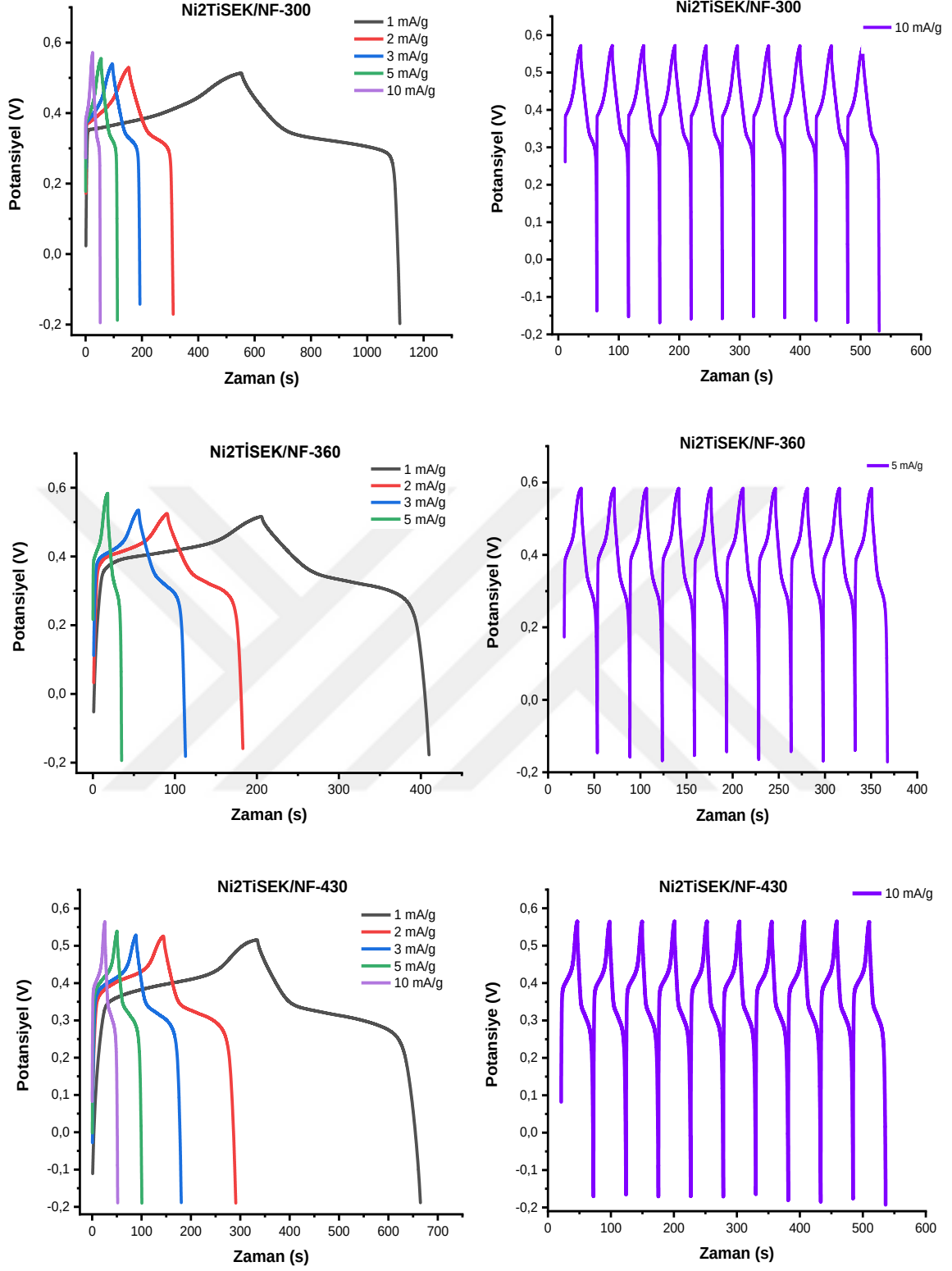


**Şekil 4.31 (devam) :** Farklı ısıtım sıcaklıklarındaki Ni<sub>2</sub>TiSEK/NF elektrotların farklı tarama hızlarındaki CV eğrileri.

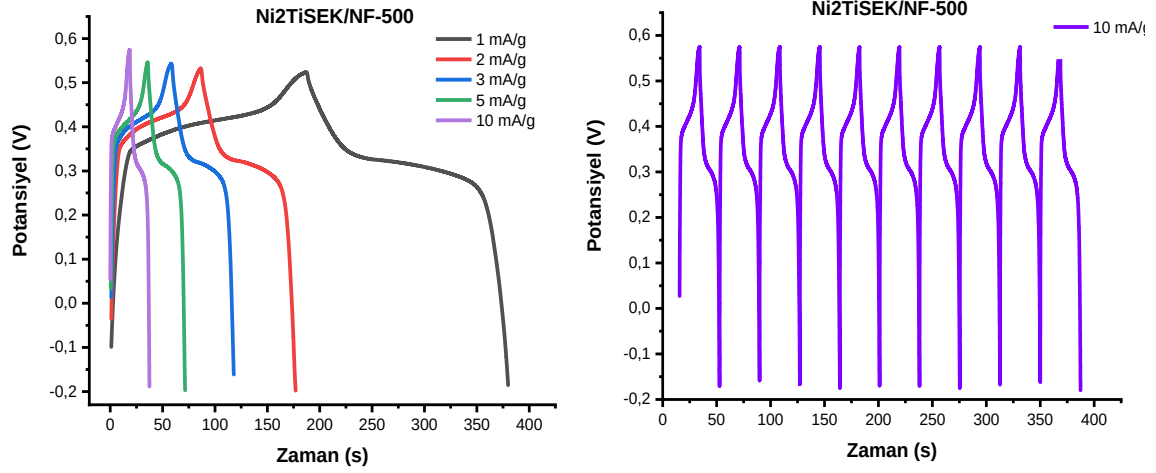
Farklı ısıtım sıcaklıkları için Ni<sub>2</sub>TiSEK/NF elektrotlarının farklı akım yoğunlukları için davranışları Şekil 4.32a’ da ve ilk on dolma-boşalma eğrisi Şekil 4.32b’ de verilmiştir. Her beş elektrot için akım değerinin artmasına karşın dolma-boşalma süresinde azalma görülmekte ve Ni<sub>2</sub>TiSEK/NF-300 elektrotu, Ni<sub>2</sub>TiSEK/NF-430 elektrotuna göre 1 mA/g da daha uzun sürede dolup boşalmasına karşın, 10 mA/g akımda Ni<sub>2</sub>TiSEK/NF-430 elektrotun spesifik kapasitansı daha iyi sonuç vermiştir. Şekil 4.32b’ de ilk on dolma-boşalma eğrilerinde görülen testere diş görünümü süperkapasitör özelliğine sahip olduğunu göstermektedir.



**Şekil 4.32 :** Farklı ısıtım sıcaklıkları için Ni<sub>2</sub>TiSEK/NF elektrotların: a) Farklı akım değerleri için, b) İlk on dolma-boşalma eğrileri.

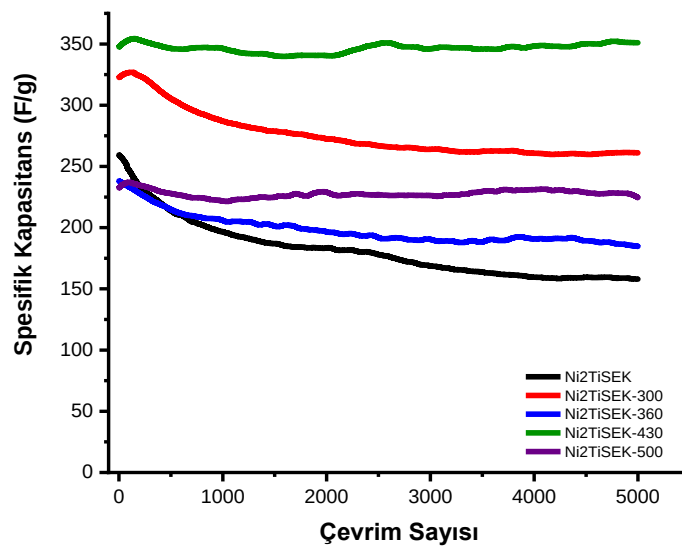


**Şekil 4.32 (devam) :** Farklı ısıtım sıcaklıkları için Ni<sub>2</sub>TiSEK/NF elektrotların: a) Farklı akım değerleri için, b) İlk on dolma-boşalma eğrileri.



**Şekil 4.32 (devam) :** Farklı ısıtım sıcaklıkları için Ni<sub>2</sub>TiSEK/NF elektrotların: a) Farklı akım değerleri için, b) İlk on dolma-boşalma eğrileri.

Şekil 4.33' te farklı ısıtım sıcaklıkları için Ni<sub>2</sub>TiSEK/NF elektrotların 10 mA/g sabit akım değerinde spesifik kapasitans eğrileri verilmiştir. Ni<sub>2</sub>TiSEK/NF-300 kodlu elektrot için maksimum spesifik kapasitansın 326.8 F/g gözlenmiş olup 5000 çevrim sonrası spesifik kapasitansın %81' i korunmuştur. Ni<sub>2</sub>TiSEK/NF-430 kodlu elektrot için maksimum spesifik kapasitansın 354.3 F/g olup 5000 çevrim sonrası spesifik kapasitansın %100' ü korunmuştur. Ni<sub>2</sub>TiSEK/NF, Ni<sub>2</sub>TiSEK/NF-360 ve Ni<sub>2</sub>TiSEK/NF-500 kodlu elektrotlar için maksimum spesifik kapasitans değerleri sırası ile 259.3 F/g, 238.1 F/g ve 236.9 F/g olarak hesaplanmıştır. Ni<sub>2</sub>TiSEK/NF-430 kodlu elektrot için maksimum enerji yoğunluğu 24.3 Wh/kg, güç yoğunluğu 87,4 kW/kg olarak hesaplanmıştır.



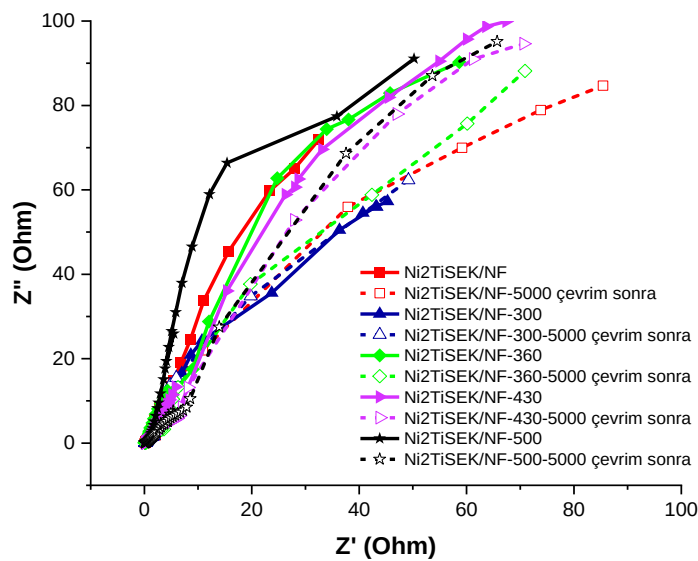
**Şekil 4.33 :** Farklı ısıtım sıcaklıkları için Ni<sub>2</sub>TiSEK/NF elektrotların spesifik kapasitans eğrileri.

Şekil 4.34’ te Nyquist eğrileri 100 kHz ile 3 mHz frekans aralığında alınmıştır. 5000 dolma-boşalma sonrasında yüksek frekans bölgesindeki lineer eğimde azalma görülmektedir. Bütün elektrotlar için 5000 dolma-boşalmadan sonra açının  $45^{\circ}$ ’ den büyük olduğu buda elektrotların süperkapasitör özelliğini göstermektedir. Tablo 4.5’ de farklı ısıtım sıcaklıkları için Ni<sub>2</sub>TiSEK/NF elektrotlarının elektrokimyasal empedans spektroskopisi parametreleri verilmiştir. Açıda en az değişim Ni<sub>2</sub>TiSEK/NF-300 elektrot için başlangıç açısı değeri  $70.05^{\circ}$ ’ dan  $70.67^{\circ}$ ’ ye değişmiştir. Elektrot malzemesi ile ESR Ni<sub>2</sub>TiSEK/NF-300 elektrot için  $154.0 \text{ m}\Omega$ ’ dan  $152.0 \text{ m}\Omega$ ’ a azalmıştır. Beş elektrotun da  $R'$  değerinde azalma gözlenmiştir. Bu azalma iyonların zaman içinde daha derinlere difüzyon etmesinden kaynaklanmaktadır.

**Tablo 4.5 :** Farklı ısıtım şartlarında elde edilen Ni<sub>2</sub>TiSEK/NF elektrotlarının EİS parametreleri.

| Numune İsmi                  | $\theta$        | $\theta'$       | R                       | R'                      |
|------------------------------|-----------------|-----------------|-------------------------|-------------------------|
| Ni <sub>2</sub> TiSEK/NF     | $72,01^{\circ}$ | $69,57^{\circ}$ | $139,7 \text{ m}\Omega$ | $130,1 \text{ m}\Omega$ |
| Ni <sub>2</sub> TiSEK/NF-300 | $70,05^{\circ}$ | $70,67^{\circ}$ | $154,0 \text{ m}\Omega$ | $152,0 \text{ m}\Omega$ |
| Ni <sub>2</sub> TiSEK/NF-360 | $72,31^{\circ}$ | $64,55^{\circ}$ | $132,6 \text{ m}\Omega$ | $129,9 \text{ m}\Omega$ |
| Ni <sub>2</sub> TiSEK/NF-430 | $67,00^{\circ}$ | $62,12^{\circ}$ | $211,0 \text{ m}\Omega$ | $173,7 \text{ m}\Omega$ |
| Ni <sub>2</sub> TiSEK/NF-500 | $79,52^{\circ}$ | $63,08^{\circ}$ | $180,4 \text{ m}\Omega$ | $145,7 \text{ m}\Omega$ |

Farklı ısıtım sıcaklıkları için Ni<sub>2</sub>TiSEK elektrotlarının Nyquist eğrileri Şekil 4.34’ te verilmiştir.



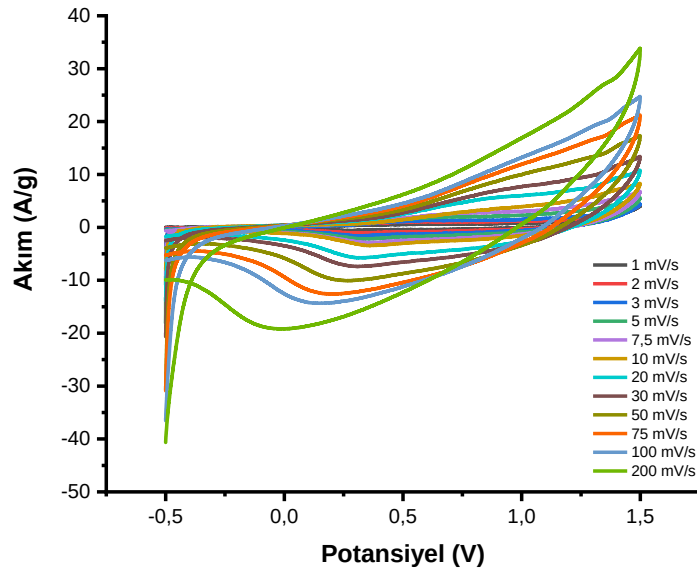
**Şekil 4.34 :** Ni<sub>2</sub>TiSEK/NF elektrotların Nyquist eğrileri.

### 4.3 TiSEK içerikli Asimetrik Süperkapasitör Tasarımı

Çalışmalarımızda *Pistacia* SEK' lere  $\text{TiO}_2$  ve  $\text{NiCl}_2$  katkılama elde edilen elektronların süperkapasitör elektrotları için iyi sonuçlar alınmıştır. Asimetrik süperkapasitör tasarımı yapılarak, elektrotların cihaz düzeyinde performansları belirlenmiştir. Burada elektrokimyasal performansı iyi olan  $\text{TiO}_2$  katkılı TiSEK/NF-430 kodlu elektrotun sonuçlarına yer verilmiştir.

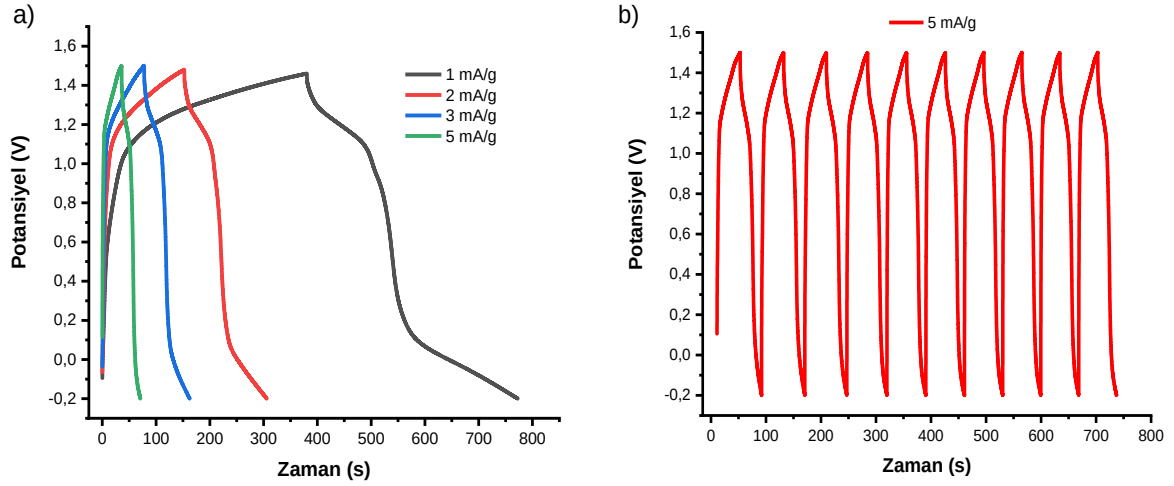
İki elektrotlu süperkapasitör aygıt tasarımında, anot elektrot olarak TiSEK-430/NF ve katot elektrot olarak ise aktif karbon (AC) kullanılmıştır. Daha önce üç elektrotlu sistemde çalıştığımız TiSEK/NF-430 elektrotun çalışma potansiyel aralığı -0.2 ile 0.6 V ve AC elektrotun çalışma potansiyel aralığı -1 ile 0 V' dur. TiSEK/NF-430 ve AC elektrotları kullanılarak oluşturulan asimetrik süperkapasitörün -0.5 ile 1.5 V potansiyel aralığında çalıştığı belirlenmiştir. Asimetrik süperkapasitör aygıtın çalışma potansiyel aralığı artmıştır ve böylece depo edilecek enerjinin artmasını göstermektedir.

Oluşturulan süperkapasitör sistemde elektrotların elektrokimyasal özelliklerini swagelok hücrede -0.5 ile 1.5 V potansiyel aralığında, farklı tarama hızlarında CV eğrileri alınmıştır (Şekil 4.35). CV eğrileri artan tarama hızı ile anodik ve katodik pik değerlerinin, 6 M KOH' in elektrot olarak kullanıldığı deneye göre artış gözlenmiştir (Şekil 4.17).



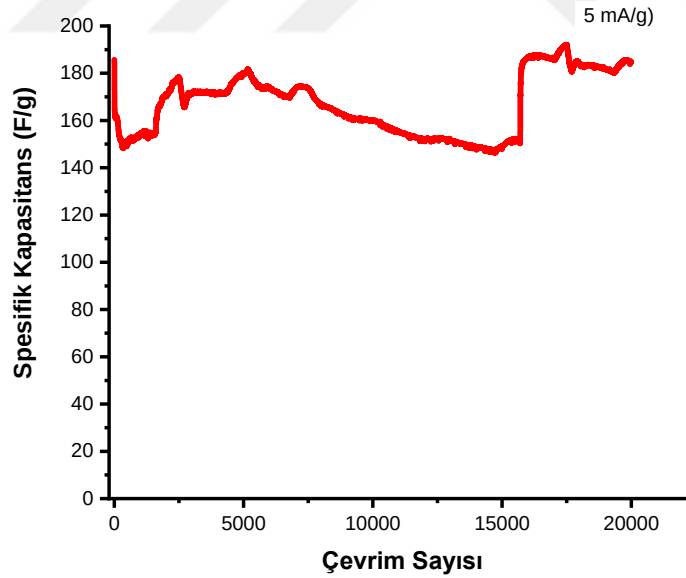
Şekil 4.35 : Asimetrik TiSEK/NF-430//AC süperkapasitörün CV eğrisi.

Şekil 4.36' da elektrotun farklı akım değerleri için CD eğrileri ve 5 mA/g' da ilk on CD eğrileri verilmiştir.



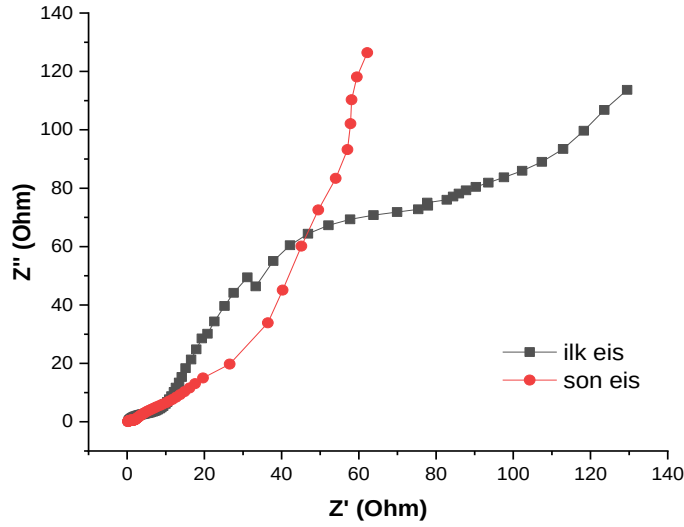
**Şekil 4.36 :** Asimetrik TiSEK/NF-430//AC süperkapasitörün: a) Farklı akım değerleri için CD eğrisi, b) İlk on CD eğrisi.

Şekil 4.37’ de elektrotun 5 mA/g için 20000 çevrimden fazla dolma-boşalma için spesifik kapasitans eğrisi verilmiştir. Başlangıç maksimum spesifik kapasitansı değeri 185.7 F/g’ dan, 360 çevrim sonrası 148.4 F/g’ a azaldığı, 3700 çevrim sonrası 181 F/g arttığı ve 1500 çevrim sonrasında ise 151.5 F/g olup başlangıç spesifik kapasitans değerinin %81.5’ i korunmuştur.



**Şekil 4.37 :** Asimetrik TiSEK/NF-430//AC süperkapasitörün spesifik kapasitans eğrisi.

Asimetrik TiSEK/NF-430//AC süperkapasitör elektrotun Nyquist eğrisi Şekil 4.38’ de verilmiştir. 20000 çevrim sonrası orta frekans bölgesinde açı 63.27°’ den büyük olduğu belirlenmiştir.



**Şekil 4.38 :** Asimetrik TiSEK/NF-430//AC süperkapasitörün Nyquist eğrisi.

#### 4.4 Fotokatalitik Ölçüm Sonuçları

Tezin bu aşamasında TiSEK numunelerin ultraviyole (UV) ve görünür ışık altındaki (Vis) fotokatalitik işlevselliği belirlenmiştir.

TiSEK numunelerin fotokatalitik performanslarını değerlendirmek için, Reaktif Black 5 (RB5) boyar maddesi, fotokatalitik yıkım için kullanılmıştır. TiSEK malzemenin katalizör olarak, hem UV hem de Vis altında RB5 boyar maddesine karşı fotokatalitik aktiviteleri incelenmiştir.

Kirlilik olarak çalışılan RB5 boyar maddesi için UV veya görünür ışık altında, (4.2) eşitliği kullanılarak hesaplanan parçalanma yüzdeleri Tablo 4.6' da verilmiştir.

$$\% \text{ Parçalanma} = \left[ \frac{C_0 - C_e}{C_0} \right] \times 100 \quad (4.2)$$

Eşitlikte  $C_0$  başlangıç,  $C_e$  ise ışınlama sonrası ortamdaki boya derişimini ifade etmektedir.

SEK' de fotokatalitik giderim değil adsorpsiyonla giderim olup 240 dk sonrasında RB5 boyası maksimum %16.11 oranında adsorbe olmaktadır (Tablo 4.6). Bu beklenen bir sonuçtur çünkü polen yüzeyindeki fonksiyonel gruplar boyayı adsorbe etmektedir.

TiSEK için belirlenen kataliz koşullarında, RB5' in bozunması için TiSEK' lerin fotokatalitik aktivitesi saf-TiO<sub>2</sub> ve Degussa P25 ile karşılaştırılmıştır. Degussa P25 ve saf-TiO<sub>2</sub> sadece UV ışığı altında yüksek fotokatalitik aktivite gösterirken; görünür ışık altında aktif değildirler. UV ışık altında en yüksek fotokatalitik parçalama oranı 500 °C' de ısıtılmış TiSEK-500 kodlu malzemede görülmüş olup RB5 boyası 300 dk sonunda



%99.83 oranında fotokatalitik parçalanmıştır. TiSEK katalizörleri saf-TiO<sub>2</sub>' ye göre UV ışık altında daha iyi bir fotokatalitik aktivite göstermiştir. Bununla beraber TiSEK ve TiSEK-360' ın en yüksek parçalanma oranları sırası ile 300 dk sonunda %99.32 ve 360 dk sonunda %98.05' tir. TiSEK malzemeler görünür ışık altında fotokatalitik aktivite göstermemiştir.

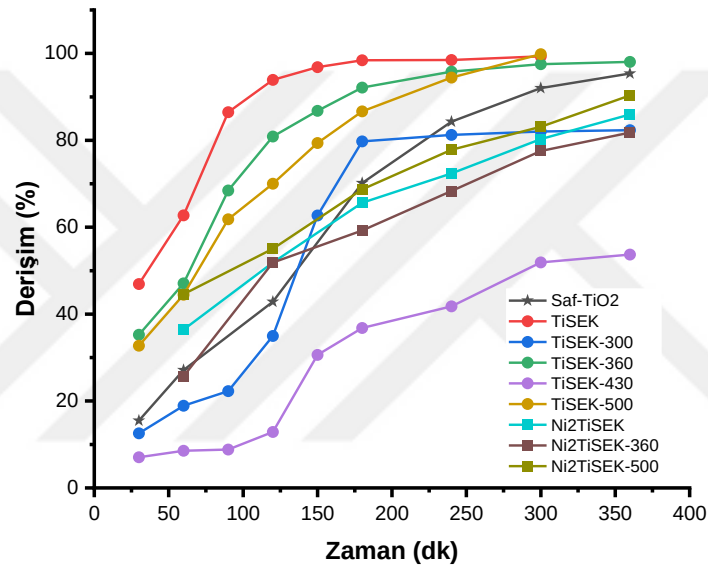
**Tablo 4.6 :** Sentezlenen malzemelerle RB5' in UV ve görünür ışık altında zamana bağlı % bozunma oranları.

| Fotokatalizör             | RB 5'in Fotokatalitik Parçalanma Yüzdesi, % |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------------------|---------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                           | Süre (dk)                                   | 30    | 60    | 90    | 120   | 150   | 180   | 240   | 300   | 360   |
| Saf-TiO <sub>2</sub>      | UV                                          | 15.46 | 27.11 | -     | 42.83 | -     | 70.15 | 84.29 | 92.01 | 95.38 |
|                           | Vis                                         | 7.95  | 8.64  | -     | 8.93  | -     | 9.03  | 9.19  | 9.21  | 9.26  |
| Degussa P25               | UV                                          | 10.05 | 20.57 | -     | 31.42 | -     | 62.09 | 78.36 | 85.74 | 89.60 |
|                           | Vis                                         | 7.60  | 8.01  | -     | 8.13  | -     | 8.25  | 8.68  | 9.17  | 9.46  |
| *SEK (RB 5 Adsorbe oranı) | -                                           | 10.53 | 12.14 | 8.06  | 2.44  | 9.39  | 14.87 | 16.11 | 7.61  | 11.93 |
| TiSEK                     | UV                                          | 46.92 | 62.73 | 86.47 | 93.90 | 96.82 | 98.41 | 98.49 | 99.32 | -     |
|                           | Vis                                         | -     | -     | -     | -     | -     | -     | 8.48  | 9.62  | -     |
| TiSEK-300                 | UV                                          | 12.53 | 18.88 | 22.24 | 34.96 | 62.68 | 79.74 | 81.25 | 82.01 | 82.33 |
|                           | Vis                                         | -     | -     | -     | -     | -     | -     | 7.53  | 8.09  | -     |
| TiSEK-360                 | UV                                          | 35.25 | 47.07 | 68.46 | 80.86 | 86.77 | 92.14 | 95.81 | 97.53 | 98.05 |
|                           | Vis                                         | -     | -     | -     | -     | -     | -     | 8.15  | 9.74  | -     |
| TiSEK-430                 | UV                                          | 7.04  | 8.53  | 8.81  | 12.85 | 30.59 | 36.80 | 41.76 | 51.88 | 53.69 |
|                           | Vis                                         | -     | -     | -     | -     | -     | -     | 6.99  | 7.21  | -     |
| TiSEK-500                 | UV                                          | 32.71 | 44.44 | 61.81 | 70.00 | 79.36 | 86.67 | 94.44 | 99.83 | -     |
|                           | Vis                                         | -     | -     | -     | -     | -     | -     | 7.67  | 8.25  | -     |
| Ni <sub>2</sub> TiSEK     | UV                                          | -     | 36.42 | -     | 51.86 | -     | 65.61 | 72.37 | 80.26 | 85.93 |
|                           | Vis                                         | -     | -     | -     | -     | -     | -     | 46.77 | 64.95 | 77.32 |
| Ni <sub>2</sub> TiSEK-360 | UV                                          | -     | 25.67 | -     | 51.86 | -     | 59.24 | 68.33 | 77.54 | 81.76 |
|                           | Vis                                         | -     | -     | -     | -     | -     | -     | 42.03 | 62.18 | 74.51 |
| Ni <sub>2</sub> TiSEK-500 | UV                                          | -     | 44.57 | -     | 55.03 | -     | 68.70 | 77.81 | 83.12 | 90.34 |
|                           | Vis                                         | -     | -     | -     | -     | -     | -     | 63.14 | 78.06 | 82.37 |

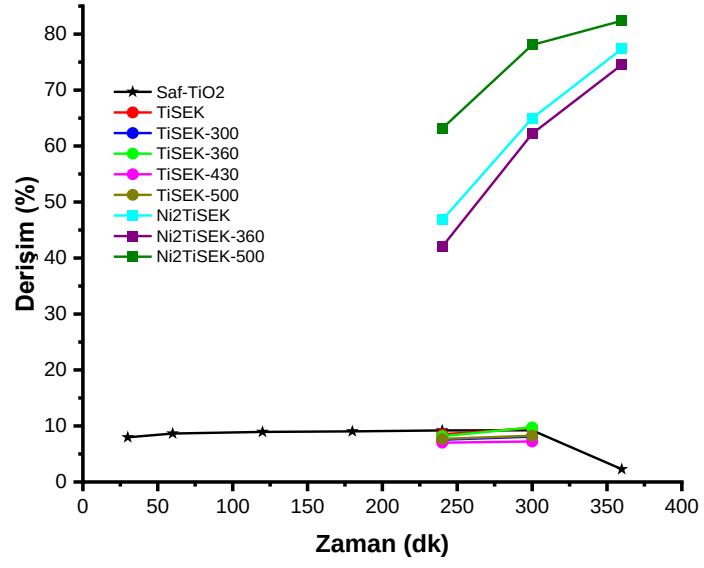
Ni katkılanmış numunelerde (Ni<sub>2</sub>TiSEK) hem UV hem de Vis ışık altında RB5 boyar maddesine karşı fotokatalitik aktiviteleri ayrıca incelenmiştir. Ni<sub>2</sub>TiSEK katalizör için RB5 boyar maddesinin fotokatalitik çalışma koşulları Bölüm 3 Tablo 3.4 ile aynı olup sadece ortam pH parametre değeri 4.83' tür.

Saf-TiO<sub>2</sub>, TiSEK ve Ni<sub>2</sub>TiSEK malzemelerin, UV ve Vis ışık altında zamana bağlı olarak fotokatalitik parçalanma grafikleri sırası ile Şekil 4.39 ve 4.40 da verilmiştir. Vis ışık altında TiSEK numuneler için 240 ve 300 dk, Ni<sub>2</sub>TiSEK numuneler ise 240, 300 ve 360 dk için parçalanma yüzdeleri dikkate alınmıştır.

Ni katkılama ile UV ışık altında fotokatalitik aktivitenin düştüğü gözlenmiştir. 300 dk' da TiSEK-500 kodlu numune, boyar maddeyi %99.83 oranında parçalarken; Ni<sub>2</sub>TiPistSEK-500 kodlu numune 360 dk' da %90.34 oranında parçalamaktadır. Bununla beraber, TiSEK' ler görünür bölgede fotokatalitik aktif değilken; yapıya Ni katkılanması ile görünür bölgede fotokatalitik aktif özellik kazandırılmıştır.



**Şekil 4.39 :** Farklı Ti içerikli malzemelerin UV ışını altında zamana bağlı olarak fotokatalitik parçalanma grafiği.



**Şekil 4.40 :** Farklı Ti içerikli malzemelerin Vis ışını altında zamana bağlı olarak fotokatalitik parçalanma grafiği.

## 5. SONUÇ ve YORUM

Bu tez çalışmasında, hidrotermal yöntemle biyo bazlı nanoyapılı içi boş  $\text{TiO}_2$  mikroküreler üretilmesi ve bunların enerji ve çevre alanlarında multifonksiyonel kullanımlarına yönelik araştırmalar için yüzey alan parametreleri iyi olan *Piscatia* poleni seçilmiştir. Antep fıstığı araştırma enstitüsünden elde edilen *Pistacia* polenlerinden, SEK' ler iki aşamalı asidoliziz metoduyla yeşil mutakabata uygun olarak elde edilmiştir.

$\text{TiO}_2$  kaplaması için  $\text{Ti}(\text{OPri})_4$  ve 2-propanolü kullanarak yaptığımız çalışmada ortamdaki suyun,  $\text{TiO}_2$  indirgenmesini ve doğrudan çökelti oluşumunu hızlandırdığı, bu nedenle de SEK' lerin düzgün kaplanmadığı görülmüştür. Reaksiyon zamanını uzatmak ve ani  $\text{TiO}_2$  oluşumunu önlemek için, SEK' lerin yıkama prosedürü değiştirilmiş, ayrıca kaplama için susuz titanyum (IV) butoxide, n-butyl alcohol, asetik asit çözeltileri kullanılmıştır. İçi boş  $\text{TiO}_2$  mikrokapsüller yanında, hidrotermal banyoya konulan Ni foam üzerinde, bu yapıların büyümesi sağlanmıştır. Hem toz formda hem de Ni foam üzerinde elektrot tasarımı yapılmıştır.

Toz formdaki materyalden hazırlanmış beş farklı numune arasında, 430 °C de ısıtıl işlem görmüş numuneyi içeren TiSEK-430 elektrodun, 3 A/g' da spesifik kapasitansının yapılan uzun süreli ölçümlerde, maksimum 138.49 F/g değerine sahip olduğu görülmektedir. Ni foam üzerindeki, TiSEK/NF-430 yapının, 5 A/g da 5000 CD için 311.15 F/g' lık maksimum kapasitansa sahip olduğu ve 5000 çevrim sonunda bunun %16.4 lük bir kapasitans kaybı ile 260.05 F/g değerini aldığı bulunmuştur. Genel olarak değerlendirildiğinde Ni foam üzerinde büyütülen yapıların gerek hazırlama kolaylığı gerek çalışma potansiyel aralığı ve de kapasitans değeri açısından toz formdaki TiSEK' lerden elde edilen elektrotlara göre üstünlük taşıdığı görülmüştür. Ayrıca daha yüksek akım değerlerine dayanabilmektedirler. Isıl işlem sıcaklığının oluşturulan yapının performansını da önemli ölçüde belirlediği saptanmıştır. TiSEK toz formdaki ve Ni foam üzerinde büyütülen elektrotları için 430 °C' nin optimum sıcaklıklar olabileceği belirlenmiştir.

Elektrot iletkenliğini, elektrokimyasal performanslarını ve fotokatalitik özelliklerini iyileştirmek için,  $\text{TiO}_2$  yapıya Ni katkılama yapılmıştır. Titanyum çok çabuk yanma reaksiyonu gerçekleştirdiğinden, yapılan Ni katkılamanın prosedürün hangi aşamasında

yapılacağını belirlemek için iki farklı yöntem seçilmiştir. Katkılama prosedüründe seçilen yöntemin yüzey alan ve gözenek hacim miktarında önemli değişime yol açtığı gözlenmiştir.

1. Yöntemde elde edilen malzemenin en dış tarafında süperkapasitif özellikte etkin olan NiO yapısının çok daha büyük oranda olduğu XPS ölçümlerinden belirlenmiştir. Ni katkılamada, iki yöntem için farklı sıcaklıklarda üretilmiş elektrotlar arasında Ni<sub>1</sub>TiSEK/NF-430 elektrot, 20 A/g da maksimum spesifik kapasitansı 733 F/g olarak belirlenmiştir. 5000 CD' dan sonra, bu değer %93 ünü koruyarak 682 F/g değerini almıştır.

2. Yöntem ile elde edilen yapı fotokatalitik ölçümler için daha elverişli olacağı öngörülmüştür.

Elektrokimyasal performansı belirlenmiş elektrotlar arasında, TiSEK/NF-430 elektrodu, AC elektrotla bir araya getirilerek asimetrik süperkapasitör aygıt tasarımı gerçekleştirilmiştir. TiSEK/NF-430//AC, -0.2 ile 1.5 V potansiyel aralığında, 5 A/g' da, 20000' den fazla CD için yapılan ölçümlerde, başlangıçta 185.7 F/g olan maksimum spesifik kapasitans değerinin, ilk 350 çevrim sonunda 148 F/g değerine azaldığı, 3700 çevrim sonunda, 181.5 F/g değerine arttığı ve 15500 çevrim sonrasında ise, başlangıç kapasitans değerinin %81' ni koruyarak 150.3 F/g değere azaldığı bulunmuştur.

Fotokatalitik etki çalışmalarında, toz formdaki TiSEK ve Ni<sub>2</sub>TiSEK numuneler için çalışılmıştır. TiSEK malzemelerin hiçbirini görünür bölgede aktif olmadığı, bununla birlikte UV ışık altında yapılan çalışmalarda en iyi fotokatalitik parçalama oranı, RB5 boyası 300 dk da %99 parçalayan TiSEK-500 için bulundu. Ni katkılama ile birlikte, görünür bölgede fotoaktiflik kazanılmakla birlikte, UV bölgede az da olsa fotoaktifliğin düştüğü belirlenmiştir.

Co katkılama ile TiSEK malzemelerde gerek elektrot özelliklerinin gerekse fotokatalitik özelliklerin nasıl değişeceğini belirlemek ileriki çalışma konularımız arasındadır. Ayrıca gerek Ni katkılanmış gerekse, Co katkılanmış TiSEK elektrotların tam hücre çalışmalarını gerçekleştirmek hedeflerimiz arasında yer almaktadır.

## KAYNAKLAR

- [1] **Bu, D. ve Zhuang, H.** (2013). “Biotemplated synthesis of high specific surface area copper-doped hollow spherical titania and its photocatalytic research for degradating chlorotetracycline,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 265, pp. 677–685, doi: 10.1016/j.apsusc.2012.11.080.
- [2] **Zhang, Y. X., Liu, S., Wang, L. Li, ve Dou, S.** (2017 ). “Bio-Nanotechnology in High-Performance Supercapacitors,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, no. 21, pp. 1–23, doi: 10.1002/aenm.201700592.
- [3] **Atalay, F. E., Bingol, A., Kaya, H., Emre, Y., Bas, H. H. ve Culum, A. A.** (2020) “Juglans Sporopollenin for high-performance supercapacitor electrode design,” *ACS Omega*, vol. 5, no. 32, pp. 20417–20427, doi: 10.1021/acsomega.0c02355.
- [4] **Nguyen, N. T., Ozkan, S., Hwang, I., Zhou, X. ve Schmuki, P.** (2017). “Spaced TiO<sub>2</sub> nanotube arrays allow for a high performance hierarchical supercapacitor structure,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 5, pp. 1895–1901, doi: 10.1039/c6ta10179h.
- [5] **Guo et al., W.** (2017). “TiO<sub>2</sub> Nanowire Arrays on Titanium Substrate as a Novel Binder-free Negative Electrode for Asymmetric Supercapacitor,” *Electrochim. Acta*, vol. 229, pp. 197–207, doi: 10.1016/j.electacta.2017.01.135.
- [6] **Anandhi, P., Kumar, V. J. S. ve Harikrishnan, S.** (2017). “Enhanced capacitive characteristics of TiO<sub>2</sub> nanoflakes based electrode material for supercapacitor,” *J. Electr. Eng.*, vol. 17, no. 1, pp. 252–258.
- [7] **Ho, J., T Jow, R. ve Boggs, S.** (2010). “Historical introduction to capacitor technology,” *IEEE Electr. Insul. Mag.*, vol. 26, no. 1, pp. 20–25, doi: 10.1109/MEI.2010.5383924.
- [8] **Şan, A. M.** (2019). “Bir süperkapasitörün elektronik modellemesi”. Yüksek Lisans Tezi. YÖKTEZ veri tabanı (Tez No:611189)
- [9] **Ashraf, A.** (2017). “Nitrogen and sulfur – doped carbon nanofiber mixed oxides composites for supercapacitor applications college of arts and sciences nitrogen and sulfur – doped carbon nanofiber mixed oxides composites for supercapacitor applications by a Thesis Submitted to,” no. September, doi: 10.13140/RG.2.2.17783.32168.
- [10] **Pandolfo, A. G. ve Hollenkamp, A. F.** (2006). “Carbon properties and their role in supercapacitors,” *J. Power Sources*, vol. 157, no. 1, pp. 11–27, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.02.065.
- [11] **Raj, C. C. ve Prasanth, R.** (2018). “Review — Advent of TiO<sub>2</sub> Nanotubes as Supercapacitor Electrode,” vol. 165, no. 9, doi: 10.1149/2.0561809jes.
- [12] **Ragone\_plot.** (t.y.). Erişim: 6 Haziran 2020, “https://en.wikipedia.org/wiki/Ragone\_plot.” .
- [13] **Yıldırım, M. (2018).** “Karbon Bazlı Rutenyum (IV) Oksit Nanokompozit Sentezleri, Karakterizasyonları Ve Süperkapasitör Uygulamaları”. Yüksek Lisans Tezi. YÖKTEZ veri tabanı (Tez No:526683)
- [14] **Hamparyan, B.** (2015). “AAO Şablonlar içerisine nikel biriktirme ile yüksek kapasiteli hibrit kapasitör elektrotlarının üretimi” Yüksek Lisans Tezi. YÖKTEZ veri tabanı (Tez No:419050)

- [15] **Ellenbogen, J. C.** (2006 ).“Supercapacitors : A Brief Overview,” no. March.
- [16] **Kate, R. S., Khalate,S. A. ve Deokate, R. J.** (2018). “Overview of nanostructured metal oxides and pure nickel oxide (NiO) electrodes for supercapacitors: A review,” *J. Alloys Compd.*, vol. 734, pp. 89–111, doi: 10.1016/j.jallcom.10.262.
- [17] **Wang, G., Zhang, L. ve Zhang, J.** (2012). “A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 2, pp. 797–828, doi: 10.1039/c1cs15060j.
- [18] **Kim, J., Lee, J., You, J., Park, MS., Al Hossain, MS.** (2016). “Conductive polymers for next-generation energy storage systems: recent progress and new functions,” doi: <https://doi.org/10.1039/C6MH00165C>.
- [19] **Harankahawa, N., Weerasinghe, S., Vidanapathirana, K. ve Perera, K.** (2017). “Investigation of a pseudo capacitor with polyacrylonitrile based gel polymer electrolyte,” *J. Electrochem. Sci. Technol.*, vol. 8, no. 2, pp. 107–114, doi: 10.5229/JECST.2017.8.2.107.
- [20] **Yi, C. qi, peng Zou, J., zhi Yang, H. ve Leng, X.** (2018). “ Recent advances in pseudocapacitor electrode materials: Transition metal oxides and nitrides,” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 28, no. 10, pp. 1980–2001, doi: 10.1016/S1003-6326(18)64843-5.
- [21] **Cui et al., J.** (2018). “Surface Characteristic Effect of Ag/TiO<sub>2</sub> Nanoarray Composite Structure on Supercapacitor Electrode Properties,” *Scanning*, vol. 2018, doi: 10.1155/2018/2464981.
- [22] **Ada, F.** (2019). “Nano boyutlu titanyum dioksit (tio<sub>2</sub>) tozlarının ultraviyole ışık altında yüzeyel venlere etkilerinin tavşan modelinde araştırılması,” Yüksek Lisans Tezi. YÖKTEZ veri tabanı (Tez No:557098)
- [23] **Theivasanthi, T. ve Alagar, M.** (2013). “Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) Nanoparticles XRD Analyses: An Insight,”.
- [24] **Zallen, R . ve Moret, M. P.** (2006). “The optical absorption edge of brookite TiO<sub>2</sub>,” *Solid State Commun.*, vol. 137, no. 3, pp. 154–157, doi: 10.1016/j.ssc.2005.10.024.
- [25] **Şam, E. D., Ürgen, M. ve Tepehan, F. Z.** (2007). “TiO<sub>2</sub> Fotokatalistleri,” *İTÜ Derg.*, vol. 6, no. 5–6, pp. 81–92.
- [26] **Çakıroğlu, E.** (2011). “Titanyumdioksit Esaslı (TiO<sub>2</sub>) Fotokatalizör Kullanılarak Toksik Madde İçerikli Atık Suların Detoksifikasyonu” Yüksek Lisans Tezi. YÖKTEZ veri tabanı (Tez No:299085)
- [27] **Öztürk, A.** (2008). “Katkısız SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> İnce Filmlerin Elde Edilmesi Ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi,” Yüksek Lisans Tezi. YÖKTEZ veri tabanı (Tez No:233243)
- [28] **Wu et al., H.** (2014). “High-performance and renewable supercapacitors based on TiO<sub>2</sub> nanotube array electrodes treated by an electrochemical doping approach,” *Electrochim. Acta*, vol. 116, pp. 129–136, doi: 10.1016/j.electacta.2013.10.092.
- [29] **Guo et al., X. L.** (2016). “Engineering of three dimensional (3-D) diatom@TiO<sub>2</sub>@MnO<sub>2</sub> composites with enhanced supercapacitor performance,” *Electrochim. Acta*, vol. 190, pp. 159–167, doi: 10.1016/j.electacta.2015.12.178.
- [30] **Lu,X., Wang, G., Zhai, T., Yu, M., Gan, J., Tong, Y., Li, Y.** (2012). “Hydrogenated TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays for Supercapacitors,” vol. 2, no. c, pp. 2–7.

- [31] **Sun et al., X.** (2012). “ Atomic Layer Deposition of TiO<sub>2</sub> on Graphene for Supercapacitors ,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, no. 4, pp. A364–A369, doi: 10.1149/2.025204jes.
- [32] **Çakıroğlu, B. ve Özacar, M.,** (2018 ). “A self-powered photoelectrochemical glucose biosensor based on supercapacitor Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CNT hybrid on TiO<sub>2</sub>,” *Biosens. Bioelectron.*, vol. 119, no. July, pp. 34–41, doi: 10.1016/j.bios.2018.07.049.
- [33] **Xu et al., J.** (2014). “Integrated photo-supercapacitor based on Bi-polar TiO<sub>2</sub> nanotube arrays with selective one-side plasma-assisted hydrogenation,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 13, pp. 1840–1846, doi: 10.1002/adfm.201303042.
- [34] **He et al., X.** (2016 ). “Supercapacitor of TiO<sub>2</sub> nanofibers by electrospinning and KOH treatment,” *Mater. Des.*, vol. 106, pp. 74–80, doi: 10.1016/j.matdes.2016.05.025.
- [35] **Pazhamalai, P., Krishnamoorthy, K., Mariappan, V. K. ve Kim, S. J.** (2019). “Blue TiO<sub>2</sub> nanosheets as a high-performance electrode material for supercapacitors,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 536, pp. 62–70, doi: 10.1016/j.jcis.2018.10.031.
- [36] **SolveStudyTextbooks** (t.y.). Erişim: 19 Aralık 2021, <https://www.toppr.com/ask/question/briefly-explain-the-structure-of-pollen-grains/>
- [37] **Gonzalez-Cruz, P., Uddin, M. J., Atwe, S. U., Abidi, N. ve Gill, H. S.** (2018) “Chemical Treatment Method for Obtaining Clean and Intact Pollen Shells of Different Species,” *ACS Biomater. Sci. Eng.*, vol. 4, no. 7, pp. 2319–2329, doi: 10.1021/acsbomaterials.8b00304.
- [38] **Nyamukamba, P., Okoh, O., Mungondori, H., Taziwa, R. ve Zinya, S.** (2018 ). “Synthetic Methods for Titanium Dioxide Nanoparticles: A Review,” *Titan. Dioxide - Mater. a Sustain. Environ.*, doi: 10.5772/intechopen.75425.
- [39] **Byrappa, K. ve Yoshimura, M.** (2013). Handbook of hydrothermal technology, William Andrew, Oxford, United Kingdom, 51-70.”
- [40] **Mohammad Hasham, M. T.** (2020). “SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/VOX, SiO<sub>2</sub>/VOX nanoyapılarının hidrotermal yöntemle sentezi ve manyetik özelliklerinin araştırılması,” Yüksek Lisans Tezi. YÖKTEZ veri tabanı (Tez No:625247)
- [41] **S. Bilal,** (2014). *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*.
- [42] **Cyclic voltammetry** (t.y.). vikipedi. Erişim: 21 Ekim 2021 [https://en.wikipedia.org/wiki/Cyclic\\_voltammetry](https://en.wikipedia.org/wiki/Cyclic_voltammetry)
- [43] **Espinoza, E. M., Clark, J. A., Soliman, J., Derr, J. B., Morales, M. ve Vullev, V. I.** (2019). “Practical Aspects of Cyclic Voltammetry: How to Estimate Reduction Potentials When Irreversibility Prevails,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 166, no. 5, pp. H3175–H3187, doi: 10.1149/2.0241905jes.
- [44] **Yeşilbağ, Y. Ö.** (2016). “Metal Oksit (MnO<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) Süperkapasitör Elektrot Malzemelerinin Hidrotermal Yöntem İle Üretimi Ve Karakterizasyonu” Doktora Tezi. YÖKTEZ veri tabanı (Tez No:449373)
- [45] **Biber, Z. S.** (2019). “NiO içerikli süperkapasitör elektrotların hidrotermal yöntemle oluşturulması” Yüksek Lisans Tezi. YÖKTEZ veri tabanı (Tez No:539775)
- [46] **Pseudocapacitance** (t.y.). Erişim: 20 Haziran 2020, <https://www.wikiwand.com/en/Pseudocapacitance>



- [47] **Pandey, G. P. ve Rastogi, A.** (2012). “Graphene-Based All-Solid-State Supercapacitor with Ionic Liquid Gel Polymer Electrolyte,” doi: DOI:10.1557/opl.2012.1279.
- [48] **Garip, A.** (2019). “CuO sentezi, rGO/CuO/PEDOT nanokompozitlerinin süperkapasitör ve eşdeğer devre model uygulamaları” Yüksek Lisans Tezi. YÖKTEZ veri tabanı (Tez No:545242)
- [49] **Gerengi, H., Koçak, Y., Kurtay, M. ve Durgun, H.** (2016). “Diatomit ve Zeolit İkameli Beton İçerisindeki Donatı Korozyonunun Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Yöntemi ile İncelenmesi,” *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknol. Derg.*, vol. 4, pp. 661–671, [Online]. Available: <https://dergipark.org.tr/en/download/article-file/224824>.
- [50] **Libre Texts** (t.y). Erişim: 18 Aralık 2021, Electrochemical Impedance Spectroscopy, [https://eng.libretexts.org/Bookshelves/Materials\\_Science/Supplemental\\_Modules\\_\(Materials\\_Science\)/Insulators/Electrochemical\\_Impedance\\_Spectroscopy](https://eng.libretexts.org/Bookshelves/Materials_Science/Supplemental_Modules_(Materials_Science)/Insulators/Electrochemical_Impedance_Spectroscopy).”.
- [51] **Holbrook, R. D., Galyean, A. A., Gorham, J. M., Herzing, A. ve Pettibone, J.** (2015). “Overview of Nanomaterial Characterization and Metrology,” in *Frontiers of Nanoscience*, vol. 8, Elsevier, pp. 47–87.
- [52] **Nasrollahzadeh, M., Atarod, M., Sajjadi, M., Sajadi, S. M. ve Issaabadi, Z.** (2019). “Plant-Mediated Green Synthesis of Nanostructures: Mechanisms, Characterization, and Applications,” in *Interface Science and Technology*, vol. 28, Elsevier, pp. 199–322.
- [53] **Pourhakkak, P., Taghizadeh, A., Taghizadeh, M., Ghaedi, M. ve Haghdoust, S.** (2021). “Fundamentals of adsorption technology,” *Interface Sci. Technol.*, vol. 33, pp. 1–70, Jan. doi: 10.1016/B978-0-12-818805-7.00001-1.
- [54] **Parvez, K.** (2019). “Characterization Techniques of Two-Dimensional Nanomaterials,” *Biomed. Appl. Graphene 2D Nanomater.*, pp. 27–41, Jan. doi: 10.1016/B978-0-12-815889-0.00002-7.
- [55] **Taramalı eltron mikroskobu ile numunelerin karakterizasyonu** (t.y.). Erişim: 24 Ocak 2022, <https://depo.btu.edu.tr>
- [56] **Yan, Y.** (2019). “Tribology and tribocorrosion testing and analysis of metallic biomaterials,” *Met. Biomed. Devices*, pp. 213–234, Jan. doi: 10.1016/B978-0-08-102666-3.00007-9.
- [57] **Groarke, R., Vijayaraghavan, R. K., Powell, D., Rennie, A. ve Brabazon, D.** (2021). “Powder characterization—methods, standards, and state of the art,” *Fundam. Laser Powder Bed Fusion Met.*, pp. 491–527, Jan. doi: 10.1016/B978-0-12-824090-8.00006-8.
- [58] **Oğuz, H.** “Termal Analizler” Erişim: 24 Ocak 2022, [http://huseyinoguz.net/mysite/Termalanalizlerv3\\_17-02-07.pdf](http://huseyinoguz.net/mysite/Termalanalizlerv3_17-02-07.pdf).
- [59] **Termal analiz yöntemleri** (t.y.). Erişim: 24 Ocak 2022, [http://besergil.cbu.edu.tr/23\\_BOLUM\\_6.pdf](http://besergil.cbu.edu.tr/23_BOLUM_6.pdf).
- [60] **Bunaciu, A. A., Gabriela Udriștioiu, E., Aboul-Enein, H. Y. ve Udri, E. G.,** (2015). “Critical Reviews in Analytical Chemistry X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications,” *Crit. Rev. Anal. Chem.*, vol. 45, no. 4, pp. 289–299, doi: 10.1080/10408347.2014.949616.

- [61] **X-ray Powder Diffraction (XRD)** (t.y.). Erişim: 26 Ocak 2022, [https://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/XRD.html](https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html)
- [62] **X-Işınları Difraksiyon Laboratuvarı** (t.y.). Erişim:26 Ocak 2022, <https://merlab.metu.edu.tr/tr/system/files/Belgeler/TanitimBrosurleri/XRDL.pdf>,
- [63] **Akçe, M. A. ve Kadiođlu, Y. K.** (2020). “Raman Spektroskopisinin İlkeleri ve Mineral Tanımlamalarında Kullanılması,” *Nevşehir Bilim ve Teknol. Derg.*, vol. 9(2), pp. 99–115, [Online]. Available: <https://dergipark.org.tr/en/download/article-file/1233580>.
- [64] **Das, R. S. ve Agrawal, Y. K.** (2011). “Raman spectroscopy: Recent advancements, techniques and applications,” *Vib. Spectrosc.*, vol. 57, no. 2, pp. 163–176, Nov. doi: 10.1016/J.VIBSPEC.2011.08.003.
- [65] **Raman spektroskopisi** (t.y.). Vikipedi. Erişim: 24 Ocak 2022, [https://en.wikipedia.org/wiki/Raman\\_spectroscopy](https://en.wikipedia.org/wiki/Raman_spectroscopy)
- [66] **Pelaez et al., M.** (2012). “A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 125, pp. 331–349, doi: 10.1016/j.apcatb.2012.05.036.

## ÖZGEÇMİŞ

**Ad-Soyad** : Günay GÖKTÜRK

### ÖĞRENİM DURUMU:

- Lisans** : 2011, İnönü Üniversite, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü  
2020, İnönü Üniversite, Fen Edebiyat Fakültesi, Matematik Bölümü
- Yüksek Lisans** : 2022, İnönü Üniversitesi, Fizik Anabilim Dalı, Katı Hâl Fiziği

### MESLEKİ DENEYİM:

- 2017 yılında Malatya Odak Temel Lisesi’ nde Fizik Öğretmeni olarak çalıştım.
- 2020 yılından beri MEB’ de Fizik Öğretmeni olarak çalışıyor.

### PROJE DENEYİMİ

| PROJE ADI                                                                                                                                                                                    | KURUM   | TARİH                     | GÖREV       | PROJE TÜRÜ | ARDEB NO          |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|---------------------------|-------------|------------|-------------------|
| Farklı Bitki Sporopolenlerinin Kullanılması ile Elde Edilecek Poroz Nanoyapılı Metal Oksit/Hidroksit Malzemelerinin Elektrokimyasal Kapasitans ve Fotokatalitik Özelliklerinin Araştırılması | TÜBİTAK | 08.03.2021-<br>19.04.2022 | Bursiyer    | Ulusal     | 218M267           |
| Hidrotermal Yöntemle TiO <sub>2</sub> İçerikli Nanoyapılı Malzemelerin Sentezi ve Multifonksiyonel Kullanımlarının Araştırılması                                                             | BAP     | 05.06.2020-<br>-----      | Araştırmacı | Ulusal     | FYL-<br>2020-2196 |
| Fraxinus Excelsior Sporopolenlerinin Kullanılması ile Üç Boyutlu Mn İçerikli Mikroyapıların Eldesi ve Süperkapasitör Elektronlarının Geliştirilmesi                                          | BAP     | 10.08.2021-<br>-----      | Araştırmacı | Ulusal     | FDP-<br>2021-2500 |

### ULUSLARARASI KONFERANSLAR

- The 3rd International Conference on Physical Chemistry and Functional Materials (PCFM-2020), 22-24 September 2020, Malatya, Turkey.

## ULUSLARARASI HAKEMLİ DERGİLERDE YAYIMLANAN MAKALELER

- **Atalay, F. E., Culum, A. A., Kaya, H., Gokturk, G. & Yigit,E., (2022).** Different Plant Sporopollenin Exine Capsules and Their Multifunctional Usage, 2022. *ACS Appl. Bio Mater.*, 5 (3) , 1348–1360.

## ULUSLARARASI BİLDİRİLER

- **Gokturk, G., Bingol, A., Kaya, H., Emre, Y., Culum, A. A., Bas, H. H. & Atalay, F.E. (2020, September).** Cobalt Oxide Coated Different Plant based Microcapsules for Supercapacitor Application, The 3 rd International Conference on Physical Chemistry and Functional Materials (PCFM-2020), (pp.12), (Poster Presentation).
- **Emre, Y., Kaya, H., Culum, A. A., Bingol, A., Bas, H. H., Gokturk, G. & Atalay,F.E. (2020, September).** Pine Pollen Based Porous Carbon Production by CuCl<sub>2</sub> Activation, The 3rd International Conference on Physical Chemistry and Functional Materials (PCFM-2020), (pp.21), (Oral Presentation).
- **Gokturk, G., Kaya, H. & Atalay, F.E. (2021, August).** Hidrotermal Yöntemle Ti İçerikli Nanoyapılı Malzemelerin Eldesi ve Superkapasitör Elektrot Olarak Geliştirilmesi (ICAR-2021), (pp.20), (Oral Presentation).

## ALINAN ÖDÜLLER, SERTİFİKALAR VE BELGELER

- **Gokturk, G., Bingol, A., Kaya, H., Emre, Y., Culum, A. A., Bas, H. H. & Atalay,F.E. (2020, September).** Cobalt Oxide Coated Different Plant based Microcapsules for Supercapacitor Application, The 3 rd International Conference on Physical Chemistry and Functional Materials (PCFM-2020), (pp.12), **The Best 1st Poster Award.**
- 63280 nolu ve 14.01.2014 tarihli T. C. Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı İş Sağlığı ve Güvenliği Genel Müdürlüğü **İş Güvenliği Uzmanlığı Belgesi (C Sınıfı).**