



**SÜPERKAPASİTÖRLER İÇİN MXene ($Ti_3C_2T_x$)
VE $MnFe_2O_4$ KATKILI KOMPOZİT
ELEKTROTLARIN GELİŞTİRİLMESİ**

**2023
YÜKSEK LİSANS TEZİ
METALÜRJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ**

Nuri ERGÜL

**Tez Danışmanı
Doç. Dr. Safa POLAT**

**SÜPERKAPASİTÖRLER İÇİN MXene (Ti₃C₂T_x) VE MnFe₂O₄ KATKILI
KOMPOZİT ELEKTROTLARIN GELİŞTİRİLMESİ**

Nuri ERGÜL

**Tez Danışmanı
Doç. Dr. Safa POLAT**

**T.C.
Karabük Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

**KARABÜK
Kasım 2023**

Nuri ERGÜL tarafından hazırlanan “SÜPERKAPASİTÖRLER İÇİN MXene (Ti₃C₂T_x) VE MnFe₂O₄ KOMPOZİT ELEKTROTLARIN GELİŞTİRİLMESİ” başlıklı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylım.

Doç. Dr. Safa POLAT

İmzası

Tez Danışmanı: Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

.....

Bu çalışma, jürimiz tarafından Oy Birliği ile Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir. 22/11/2023

Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)

İmzası

Başkan : Prof. Dr. Hayrettin AHLATCI (KBÜ)

.....

Üye : Doç. Dr. Safa POLAT (KBÜ)

.....

Üye : Doç. Dr. Yüksel AKINAY (YYÜ)

Çevrimiçi

KBÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile, Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Doç. Dr. Zeynep ÖZCAN

.....

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”

Nuri ERGÜL

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SÜPERKAPASİTÖRLER İÇİN MXene ($Ti_3C_2T_x$) VE $MnFe_2O_4$ KATKILI KOMPOZİT ELEKTROTLARIN GELİŞTİRİLMESİ

Nuri ERGÜL

Karabük Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı:

Doç. Dr. Safa POLAT

Kasım 2023, 65 sayfa

Enerji depolama alanı gün geçtikçe daha önemli hale gelmektedir. Süperkapasitörler ise riski az olması ve düşük maliyetle üretilebilmesi sebebi ile tercih edilen önemli cihazlardır. 2D yapıları MXene ve bazı metal oksitler ise geniş yüzey alanı ile yüksek iletkenliğin sinerjik birleşimini sağlayarak bu cihazların performansını iyileştirmektedir. Bu çalışmada ise bu bilgiler ışığında süperkapasitörlerde anot malzemesi olarak kullanılmak üzere mangan ferrit ($MnFe_2O_4$) ve Ti_3AlC_2 (MXene) bazlı elektroaktif maddeler kullanılarak bir süperkapasitör elektrotu geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu bağlamda, bahsi geçen elektroaktif maddeler, akım toplayıcı nikel köpük yüzeyinde hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenmiştir. Sentezler, katkısız mangan ferrit ve sırasıyla 5 mg MXene, 10 mg MXene ve 20 mg MXene katkı mangan ferrit olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Üretilen elektrotların öncelikle karakterizasyonları ardından elektrokimyasal performansları ölçülmüştür. XRD, FTIR ve SEM analizleriyle gerçekleştirilen karakterizasyon sonuçlarına göre,

mangan ferrit bileşiminin nikel köpük yüzeyinde MXene ile birlikte 2D geometride başarılı bir şekilde oluştuğu ve duvar kalınlığının yaklaşık 50 nm olduğu gözlemlenmiştir. Ancak, düşük miktarda MXene eklenmesi durumunda mikroyapıda MXene varlığı tespit edilmemiştir; miktar bakımından en düşük 10 mg MXene eklemesi mikroyapıda belirgin hale gelmiştir. Ayrıca, MXene ilavesi arttıkça mangan ferrit kristallerinin boyutunun küçüldüğü ve topaksı bir yapıda iç içe geçmiş plaka görünümünün oluşmaya başladığı gözlenmiştir. Elektrokimyasal performans ölçümlerinde en yüksek spesifik kapasitansın 1273 mF/cm^2 olduğunu ve enerji-güç yoğunluğunun yaklaşık $15,9 \text{ mWh/cm}^2$ - 150 mW/cm^2 ile 20 mg MXene ilaveli mangan ferrit elektrodunda meydana geldiği gözlenmiştir. Bu değerler, katkısız mangan ferrit bazlı elektrota kıyasla spesifik kapasitans bakımından neredeyse üç kat, enerji yoğunluğu bakımından ise yaklaşık %83 daha yüksek olduğu hesaplanmıştır. MXene partiküllerinin yüksek iletkenlik ve muhtemelen geniş yüzey alanıyla ilişkilendirilerek elde edilen bu artış, literatürle karşılaştırıldığında süperkapasitörlere umut vadeden bir elektrot sunmaktadır.

Anahtar Kelimeler: MXene ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$), MAX ($\text{Ti}_3\text{Al}_2\text{C}_3$), MnFe_2O_4 , Süperkapasitör

Bilim Kodu: 91520

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

DEVELOPMENT OF MXene ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) AND MnFe_2O_4 ADDED COMPOSITE ELECTRODES FOR SUPERCAPACITORS

Nuri ERGÜL

Karabük University

Institute of Graduate Programs

Department of Metallurgical and Materials Engineering

Thesis Advisor:

Assoc. Prof. Safa POLAT

November 2023, 65 pages

The field of energy storage is becoming increasingly crucial, and supercapacitors stand out as significant devices due to their low risk and cost-effective production. 2D MXene structures and certain metal oxides contribute to enhancing the performance of these devices by providing a synergistic combination of large surface area and high conductivity. In this study, aiming to serve as an anode material for supercapacitors, an electrode is developed using electroactive materials based on manganese ferrite (MnFe_2O_4) and Ti_3AlC_2 (MXene) in light of these insights. In this context, the mentioned electroactive materials were synthesized on the current collector nickel foam surface using the hydrothermal method. The syntheses were carried out with pure manganese ferrite and manganese ferrite with respective additions of 5 mg MXene, 10 mg MXene, and 20 mg MXene. After the production, the electrodes were first characterized and then their electrochemical performances were measured. According to the characterization results obtained through XRD,

FTIR, and SEM analyses, the manganese ferrite compound successfully formed in a 2D geometry with MXene on the nickel foam surface, with an observed wall thickness of approximately 50 nm. However, in the case of a low amount of added MXene, the presence of MXene in the microstructure was not detected, becoming noticeable with a minimum addition of 10 mg MXene in terms of quantity. Additionally, it was observed that as the amount of MXene increased, the size of manganese ferrite crystals decreased, and a granular structure with nested plate appearance began to form. In the electrochemical performance measurements, the highest specific capacitance was observed at 1273 mF/cm², and the energy-power density was approximately 15.9 mWh/cm²-150 mW/cm² in the electrode with 20 mg added MXene. These values were calculated to be nearly three times higher in specific capacitance and approximately 83% higher in energy density compared to the electrode based on pure manganese ferrite. This increase, likely attributed to the high conductivity of MXene particles and possibly their large surface area, presents a promising electrode for supercapacitors when compared with the literature.

Key Word: MXene (Ti₃C₂T_x), MAX (Ti₃Al₂C₃), MnFe₂O₄, Supercapacitor

Science Code: 91520

TEŞEKKÜR

Bu tez alışmasının planlanmasında, araştırılmasında, yrtlmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, bilgi ve tecrbelerinden yararlandığım, ynlendirme ve bilgilendirmeler doğrultusunda alışmamı Őekillendiren danışman hocam sayın Do. Dr. Safa POLAT'a sonsuz teŐekkürlerimi sunarım.

Bu araştırma çalışmasının tamamlanmasında sevgileri, duaları ve ilgileriyle beni sürekli destekleyen aileme son derece minnettarım. Ayrıca eğitim kariyerim boyunca başından sonuna kadar bana inanarak her zaman yanımnda olan ve geleceğimi hazırlama konusundaki fedakarlıklarından dolayı babama teŐekkürlerimi sunuyorum. Karabük Üniversitesi Demir elik Enstitüsü Malzeme Araştırma ve Geliştirme Merkezi'nin (MARGEM) laboratuvar olanaklarını kullanmama olanak sağlayan tüm personele teşekkür ederim.

Beni bu günlere getiren, hayatımın her aşamasında bana g veren ve inanan, tüm süreç boyunca sürekli destek olan aileme ve arkadaşlarıma sonsuz teŐekkürlerimi sunarım. Son olarak yüksek lisans kariyerim boyunca benden emeğini esirgemeyen, meslek sevgisi ve sabrıyla bana yol gösteren sayın hocam Prof. Dr. Hayrettin AHLATCI'ya en kalbi duygularımla teŐekkürü borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xv
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
1.1. ENERJİ DEPOLAMA SİSTEMLERİ	1
1.2. SÜPERKAPASİTÖRLER	2
1.3. LİTYUM İYON PİLLER.....	6
BÖLÜM 2	9
SÜPERPASİTÖRLER	9
2.1. ELEKTROT MALZEMELERİ	9
2.1.1. MnFe ₂ O ₄ 'ün Elektrokimyasal Özellikleri.....	11
2.1.2. MXene Özellikleri.....	13
2.2. ELEKTROLİT BİLEŞENLERİ	14
BÖLÜM 3	17
NANOMALZEMELER.....	17
3.1. BUHAR FAZINDAN ÜRETİM YÖNTEMLERİ	17
3.1.1. Asal Gaz Yoğunlaşması	17
3.1.2. Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD).....	19
3.1.3. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD).....	19

	<u>Sayfa</u>
3.2. SIVI FAZDAN ÜRETİM YÖNTEMLERİ	21
3.2.1. Sol-Jel Tekniği ile Üretim.....	21
3.2.2. Hidrotermal Sentez.....	22
3.2.3. Elektro Depolama.....	23
3.3. KATI FAZLAN ÜRETİM YÖNTEMLERİ	23
3.3.1. Mekanik Aşındırma.....	23
3.3.2. Devitrifikasyon.....	25
BÖLÜM 4	26
LİTERATÜR ÖZETİ.....	26
4.1. FERRİT BAZLI BAZLI ELEKTROTLAR.....	26
BÖLÜM 5	33
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	33
5.1. KULLANILAN MALZEMELER	33
5.2. ELEKTROT MALZEMELER.....	33
5.2.1. MXene üretimi	33
5.2.2. MnFe ₂ O ₄ sentezi.....	34
5.2.3. Malzeme Karakterizasyonu.....	36
5.3. ELEKTROKİMYASAL ÖLÇÜMLER	37
BÖLÜM 6	39
DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	39
6.1. MALZEME KARAKTERİZASYON SONUÇLARI.....	39
6.1.1. FTIR Analizi Sonuçları	39
6.1.2. XRD Analiz Sonuçları	41
6.1.3. SEM analiz sonuçları	43
6.2. ELEKTROKİMYASAL ÖLÇÜM SONUÇLARI	45
6.2.1. Çevrimli Voltametri Ölçüm Sonuçları	45
6.2.2. Galvanostatik Şarj-Deşarj Ölçüm Sonuçları	47

	<u>Sayfa</u>
BÖLÜM 7	53
SONUÇLAR.....	53
KAYNAKLAR	54
ÖZGEÇMİŞ	65

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Süperkapasitörün yük transfer mekanizması	4
Şekil 1.2. Enerji depolama aygıtlarının Ragone eğrisi.....	6
Şekil 3.1. Asal gaz yoğunlaştırma yönteminin şematik görünümü.....	18
Şekil 3.2. Mekanik aşındırma işlemleri (a), (b) şematik görünüm ve (c) bilyalı öğütücü	24
Şekil 3.3. Mekanik aşındırma ile parçacıkların küçültülmesi	25
Şekil 5.1. Hidrotermal yöntemle üretim aşamaları	35
Şekil 5.2. Hidrotermal yöntemle üretim aşamaları	36
Şekil 5.3. Yapılan testlerin temsili	37
Şekil 5.4. PARSTAT 4000 potansiyometresi ve üç elektrotlu hücre sistemi	377
Şekil 6.1. MAX fazı ve MXene bileşenlerinin FTIR sonuçları	40
Şekil 6.2. Mangan ferrit bileşiklerinin FTIR sonuçları	41
Şekil 6.3. MXene'nin XRD sonuçları	42
Şekil 6.4. Mangan ferrit sentezi sonrası elde edilen ürünlerin XRD sonuçları.....	43
Şekil 6.5. Üretim öncesi (a) ve sonrası (b) saf nikel köpük SEM görüntüleri	44
Şekil 6.6. Saf $MnFe_2O_4$ numunesinin SEM görüntüleri.....	44
Şekil 6.7. 5 mg MXene katkılı $MnFe_2O_4$ numunesinin SEM görüntüleri.....	45
Şekil 6.8. 10 mg MXene katkılı $MnFe_2O_4$ numunesinin SEM görüntüleri.....	45
Şekil 6.9. 20 mg MXene katkılı $MnFe_2O_4$ numunesinin SEM görüntüleri.....	45
Şekil 6.10. 20 mg MXene katkısız mangan ferrit elektrodun çevrimli voltametri ölçüm sonuçları	46
Şekil 6.11. 20 mg MXene katkılı mangan ferrit elektrodun çevrimli voltametri ölçüm sonuçları	47
Şekil 6.12. M1 örneğinin galvanostatik şarj-deşarj eğrileri	48
Şekil 6.13. M1 örneğinin elektrotlarının spesifik kapasitans değerleri.....	49
Şekil 6.14. M1 örneğinin elektrotlarının enerji ve güç yoğunluğu	49
Şekil 6.15. M4 örneğinin galvanostatik şarj-deşarj eğrileri	51
Şekil 6.16. M4 örneğinin elektrotlarının spesifik kapasitans değerleri.....	51

Şekil 6.17. M4 örneğinin elektrotların enerji ve güç yoğunluğu 52

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1. Depolama teknolojilerinin özelliklerinin karşılaştırılması	5
Çizelge 1.2. Lityum iyon pillerin avantaj ve dezavantajları	8

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

A	: Amper
°C	: Santigrat derece
g	: Gram
mA	: Miliamper
mf	: Milifarad
mg	: Mligram
MnFe ₂ O ₄	: Manganez Ferrit
mW/cm ²	: Miliwatt bölü santimetre kare
mWh/cm ²	: Miliwatt saat bölü santimetre kare
s	: Saniye
Ti ₃ AlC ₂	: Max fazı
Ti ₃ C ₂ T _x	: MXene

KISALTMALAR

Cs	: Specific capacitance (Specific kapasitans)
CV	: Cyclic Voltammetry (Siklik voltametri)
E	: Energy density (Enerji yoğunluğu)
GGD	: Galvanostatic charge-discharge
P	: Power density (Güç yoğunluğu)
SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı electron mikroskobu)
XRD	: X-Ray Diffraction (X ışını kırınımı)

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1.ENERJİ DEPOLAMA SİSTEMLERİ

Enerjinin ihtiyaç anında kullanımı için rezerve edilmesi sürecine enerji depolama adı verilmektedir. Enerji kullanım alanlarında, atık materyallerin depolanması yoluyla enerji depolama yöntemleri uygulanabilmekte; aynı zamanda belirli periyotlarda, yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen enerjinin depolanarak mevcut enerji potansiyelindeki farkın düzenlenmesi hedeflenmektedir. Dünya genelinde ve Türkiye özelinde enerji kaynaklarının kısıtlı hale gelmesi, enerji depolama konseptinin önemini artırmıştır. Elektrik depolama, kimyasal depolama, biyolojik depolama, kinetik enerji, potansiyel enerji, kütleçekimsel potansiyel enerji gibi yöntemler, enerji depolama alanında çeşitli bilimsel yaklaşımları içermektedir (Kozak ve Kozak 2012).

Enerji depolama sistemleri, ekonomik açıdan avantajlı olan ve talep yükünün etkili bir şekilde kontrolünü sağlayabilen, kendini deşarj edebilen enerji depolama sistemleridir (Denholm vd, 2010). Ülkemizde nüfusun artması ve sanayileşmenin etkisiyle, enerji talebi mevcut kaynaklarla karşılanamamaktadır. Bu durum, enerji üretimi ile tüketimi arasındaki farkın her geçen gün artmasına neden olmaktadır. Bu artan enerji ihtiyacını karşılayabilmek için, yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen enerjinin etkin bir şekilde depolanması ve uygun dönüşümlerin geliştirilmesi yoluyla talebin karşılanabilir hale getirilmesi önem arz etmektedir (Sarı 2011).

Elektrik enerjisi, genellikle düşük maliyetle temin edilebilen ve geniş bir erişim sağlanabilen bir meta olarak öne çıkmaktadır. Ayrıca, uzun bir süredir toplumun ortak bir tüketim malı haline gelmiştir (Hussein 2008). Günümüzde, elektrik üretimi genellikle merkezi sistemlere dayanmaktadır. Yük dengelemesi, başlangıçta günlük

ve mevsimsel talep dalgalanmalarını karşılamak üzere, üretim kısıtlandığında termik ve hidrolik santraller gibi ikincil kaynakların avantajından yararlanmaktadır. Bu tesisler, depolanan enerjiyi pompalayan depolama tesislerinden suyun yanı sıra termik santrallerde kullanılan fosil yakıtları da kullanmayı amaçlamaktadır. Yerleştirilmiş elektrik üretimi ve değişken, dalgalı kaynakların (örneğin, rüzgâr türbinleri, güneş enerjisi vb.) piyasaya entegrasyonu, esasen arz ve talep dengesizliğinden kaynaklanan elektrik şebekesinin dengelenmesini zorlaştırmaktadır. Bu nedenle, enerji üretme, dönüştürme, iletim ve depolama yeteneklerinin geliştirilmesi, elektrik enerjisinin depolanmasını, özellikle normal durumların ötesinde, daha zorunlu hale getirmiştir (Rudell 2003).

Elektrik enerjisi depolama, günlük hayatımızda dizüstü bilgisayarlar, cep telefonları, kameralar, iPad'ler gibi birçok uygulama alanında merkezi bir rol oynayarak insanların hayatını kolaylaştırmaktadır. Örneğin, şarj edilebilir piller, elektrikli araçlarda içten yanmalı motorların yerini alarak güç sağlamaktadır. Ayrıca, elektrik dağıtımını dengelemek ve rüzgâr, güneş ve dalga gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen kesintili elektrik arzını çözmek amacıyla şebeke enerjisi depolama sistemlerine büyük bir ihtiyaç vardır. Farklı pil türleri için, elektrik enerjisi depolama cihazları daha kısa şarj süreleri, daha yüksek özgül kapasiteler, daha uzun pil ömrü ve yüksek hızda performans kapasitesi gibi özelliklere ihtiyaç duymaktadır. Bu ihtiyaçları karşılamak adına gelişen nanoteknoloji ve nanobilim, yeni ve devrim niteliğinde olanaklar sunarak bu alandaki hedeflere ulaşmada önemli bir rol oynamaktadır (Mai 2015).

1.2.SÜPERKAPASİTÖRLER

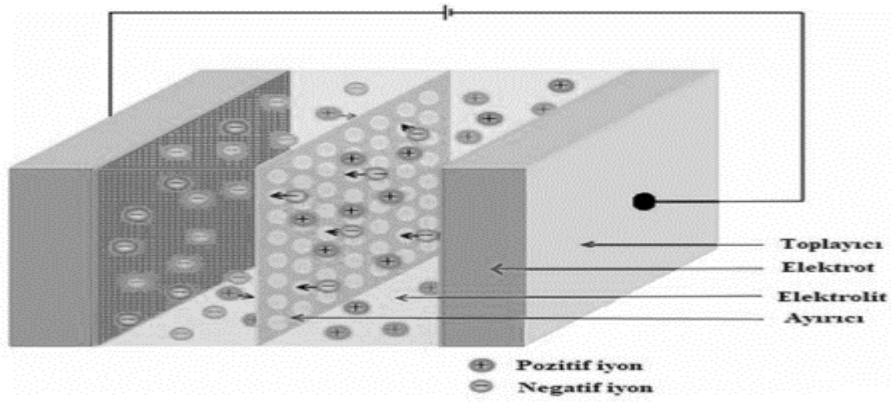
Süperkapasitörler, elektrolit-elektrot ara yüzeyindeki ara tabakaya yük transferi yoluyla elektrik enerjisi depolanmasını sağlayan enerji depolama cihazlardır. Elektrokimyasal kapasitör ya da ultra kapasitörler diye de tanımlanabilirler (Halper ve Ellenbogen, 2006; Sahay ve Dwivedi, 2009). Süperkapasitörler kullanım alanı olarak elektrikli ev aletleri, cep telefonu, kamera ve laptop gibi taşınabilir cihazlar olup hibrit elektrikli araçlar, vinç ve asansörlerde kesintisiz güç kaynakları ve güneş enerjisi depolamasında kullanılır. Kurulacak yeni pazarlarla ve artan gelişmeler

doğrultusunda süperkapasitörler gelecekte enerji depolama cihazları olarak hedeflenmektedir (Soloveichik 2011; Mallika ve Kumar 2011; Wang vd, 2012).

Son zamanlarda, teknolojik ve bilimsel alanlarda dikkat çeken enerji, daha etkin enerji depolama araçlarında popüler hale gelmiştir. Süperkapasitörler enerjiyi daha hızlı depolamaya ve aktarmaya çalışan elektrokimyasal depolama sistemlerinin en önemli sınıfıdır (Özen vd, 2021). Enerjiyi statik olarak depolayıp geleneksel kapasitörlere göre yüzlerce kat daha fazla enerji depolayabilirler. Elektro kimyasal pillere göre bu enerjiyi on kat hızlı aktarabilirler. Bunun yanı sıra kullanım süreleri daha fazladır. Uygun hücre tasarımıyla güç elde etmek ve yüksek enerji açığa çıkarmak mümkündür. Bu özelliklerinden dolayı taşınabilir elektronik cihazlarda, acil enerji uygulamalarında, bazı hibrit uygulamalarda ve endüstriyel güç gereksinimlerinde kullanılmaktadır (Pandolfo ve Hollenkamp 2006).

Teknolojinin her geçen gün gelişmesiyle petrol rezervlerinde azalma, mobil cihazların artması ve karbondioksit salınımının artmasıyla daha çevreci enerji depolama teknolojileri gerekli hale gelmiştir. Uygulama alanı olarak mobil teknoloji olan pillerin çevrim ömrü olarak kısa, şarj desarj süresi olarak uzun olması ve çevre dostu olmadıklarından dolayı alternatif olarak daha kısa sürede şarj deşarj süreli ve çevre dostu olan süperkapasitörlere talep artmıştır. Süperkapasitörler yüksek özgül kapasitesine sahip sistemlerdir. Yüksek enerji değerleri ve geniş güç yelpazeleri ile çeşitli uygulamalarda ve ulaşımda batarya ve yakıt hücrelerinin alternatifi olmuşlardır. Son zamanlarda cep telefonları, taşınabilir bilgisayarlar ve kamera cihazları, yeni üretilmiş hibrit ve elektrik motorlu vasıtalara olan ilginin büyümesiyle, çevreye duyarlı, yüksek kapasiteli ve enerji depolayan sistemler ihtiyaç haline gelmiştir. Bu sebeplerden, akademik faaliyetler yüksek kapasiteli kapasitörlerin ve küçük boyutlu farklı bataryaların elde edilmesine yoğunlaşmıştır (Burke 2000). Süper kapasitörler, güç kapasitörler, elektrokimyasal kapasitörler veya elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler diye tanımlanan süper kapasitörler geleneksel kondansatörlere kıyasla enerji yoğunluğu açısından fazla, kullanım süresi uzun ve dolun süresi olarak kısa gibi üstün özellikleri olan ideal güç depolayıcı sistemlerdir (Zhang ve Zhao 2009). Enerji depolama sistemlerine göre süperkapasitörleri üçe ayırırız. Bunlar; hibrit kapasitörler elektriksel çift tabaka

kapasitörler (EDLC) ve pseudokapasitörler. Şekil 1.1’de süperkapasitörün yük transfer mekanizması şematik olarak gösterilmiştir. Elektrokimyasal kapasitörler, elektrot/elektrolit ara yüzeyinde elektrokimyasal çift katman içinde enerjiyi depolayan cihazlardır. Bir süperkapasitör, ayırıcı adı verilen, Şekil 1.1’te verildiği gibi bir elektrolit ile iki elektrottan oluşmaktadır. Elektrolit pozitif ve negatif iyonlar içeren bir ortamdan oluşur. Kollektör yani toplayıcı adı verilen ince bir film, elektrotları elektronik devreye bağlamak için iki elektrotun dış yüzeyine kaplanır (Choudhary vd. 2020).



Şekil 1.1. Süperkapasitörün yük transfer mekanizması

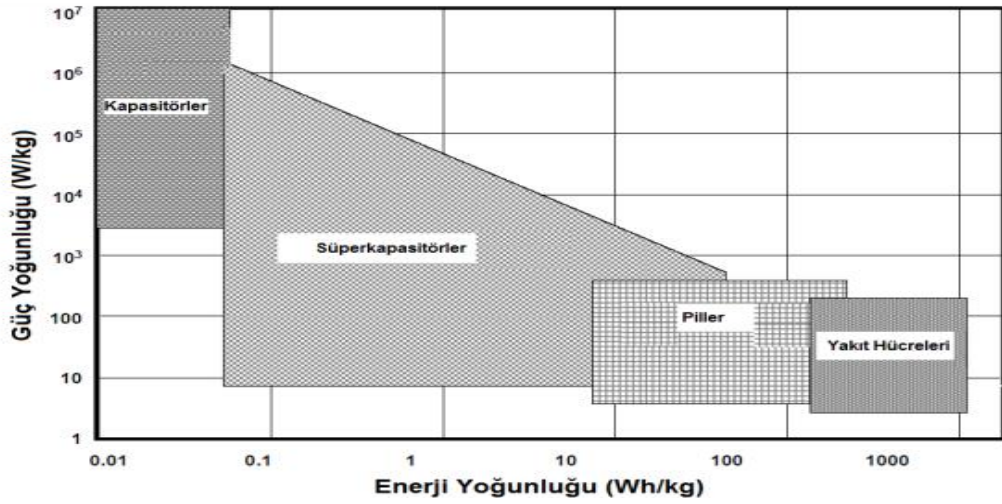
EDLC’ler, elektrolit iyonlarının elektrokimyasal olarak kararlı, yüksek yüzey alanlı karbon malzemeler üzerine tersinir adsorpsiyonu yoluyla yükü elektrostatik olarak depolamaktadır. Elektrot/elektrolit arayüzünde polarizasyon üzerine yük ayrımı meydana gelir ve bu durumu Helmholtz 1853’te çift katmanlı kapasitans olarak tanımlamıştır (Simon ve Gogotsi 2020). Süperkapasitörlerin yük depolama mekanizması iki temel prensibe dayanır: biri elektrolitin etkin yüzey alanı ve dielektrik sabiti tarafından belirlenen elektrot/elektrolit ara yüzeyindeki yük ayrımından üretilen elektriksel çift katmanlı kapasitans; diğeri ise elektrot malzemesinin hızlı faradik reaksiyonlarından üretilen pseudokapasitansdır (Tokgöz 2022). Kapasitörler (seramik, mika, plastik film, tantalyum, alüminyum elektrolitik gibi) elektrik enerjisini mikroyarad derecesinde depolarken, süperkapasitörler farad derecesinde depolama yapabilirler. Güç yoğunluğunun yüksek, döngü ömrü ve depolama ömrünün uzun, verimin yüksek ve çalışma sıcaklık aralığı geniş olmasıyla üstün özelliklerdedir. Süperkapasitörler pillere göre geniş güç yoğunluğu olduğundan dolayı elektrikli ve hibrit arabalarda ilk çalıştırılırken, frenleme, hızlanma, yokuş

kalkma ve start-stop için kullanılmaktadır. Kullanım olarak çok yüksek sıcaklıklara dayanıklı olup askeri amaçlarla da tercih edilmektedir. Bunlara ek olarak, kapasitörlerden yüksek enerji yoğunluğu olup pillerden ise düşüktür. Bundan sonraki araştırmalar enerji yoğunluğunda artış sağlayarak gelecek yıllarda ilk kullanılacak enerji depolama kaynağı olacağı ön görülmektedir. Dolum süresi pillerden daha kısa olup çok kısa sürede şarj edilebilirler. İç dirençleri düşük olduğundan dolayı bir pil le süperkapasitör arasında paralel bağlantı kurulduğunda yük taşıma kapasitesinde artış gerçekleştirilebilir. Maliyet olarak düşük diyebiliriz. Doğrusal desarj potansiyelinden dolayı bütün enerji direk kullanılmayıp self desarj edilmesi elektrokimyasal pillerden hız olarak daha yüksek dezavantajları arasındadır. Çizelge 1.1’de depolama teknolojilerinin özelliklerinin karşılaştırılmış hali verilmiştir (Douglas ve Pillay 2005).

Çizelge 1.1. Depolama teknolojilerinin özelliklerinin karşılaştırılması (Douglas ve Pillay 2005).

	Kurşun Asit Aküler	Süperkapasitörler	Kapasitörler
Şarj Zamanı	1-5 saat	0.3-30 saniye	10^3 - 10^6 saniye
Deşarj Zamanı	0.3-30 saat	0.3-30 saniye	10^3 - 10^6 saniye
Enerji (Wh/kg)	10-100	1-10	< 0.1
Döngü Ömrü	1.000	> 500.000	> 500.000
Spesifik Güç (W/kg)	<1.000	< 10.000	< 100.000
Şarj-Deşarj Verimi	0.7-0.85	0.85-0.98	> 0.95

Süperkapasitörlerde pillere göre güç yoğunluğu, kapasitörlere göre ise enerji yoğunluğu fazladır. Bundan dolayı enerjinin daha fazla olduğu uygulamalarda piller tercih edilirken az zamanda yüksek performans gerektiren uygulamalarda süperkapasitörler tercih edilir. Ragone eğrisi, depolama sistemlerinin enerji ve güç yoğunluğu ile alakalı bilgiler içeren eğrileridir (Chongfu 2006). En yüksek enerji ve güç yoğunluğunu elde etme amacıyla kullanılır. Şekil 1.2’de enerji depolama cihazları için Ragone eğrisini görülmektedir (Douglas ve Pillay 2005);



Şekil 1.2. Enerji depolama aygıtlarının Ragone eğrisi (Douglas ve Pillay 2005).

Süper kapasitörler, elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler ve standart kapasitörlerle piller arasındaki boşluğu doldurur (Kiehne 2003). Molekül yapısı gereğince kapasitörlerden üstündür (Chen vd, 2009). Statik şarjla birlikte süper kapasitörlerin enerji depolaması, elektrokimyasal pil sisteminkine aynı değildir. Grafen takviyesiyle kullanılan süper kapasitörlerin normalinden hafif ve kullanışlı olabilmektedir (Niftaliyeva 2018). Standart olarak kullanılan karbon süper kapasitörlere alternatif olması beklenen grafenin elektrostatik şarj kapasitesi yüzey alanı ile doğru orantılı bir şekilde değişkenlik gösterir. Kapasite olarak lityum iyon bataryalarla enerji depolamaları eşit olup çok yüksek miktarda şarj olma avantajı sağlamaktadır (URL 1). Grafen süper kapasitörler pazar ihtiyacını karşılamak için üretildiğinde enerji depolama konusunda büyük yenilik sağlamaktadır (URL 2).

1.3.LİTYUM İYON PİLLER

Pillerden sonra yaygın olarak kullanılan pil yapısı kurşun asittir. Günümüzde kullanılan lityum iyon piller geçmişteki pil teknolojilerine kıyasla daha çok gerilim üretebilmektedirler. Toksik madde içermediğinden ortadan kaldırılması daha rahattır. Yüksek gerilim ve haddinden fazla ısınmalarda zarar verme ihtimalinin olması dezavantajları arasındadır (Abraham 2020). Batarya ya da pil teknolojisinde daha önceleri lityum (Li) kullanılması daha üstün özellikli batarya keşfi çalışmalarında yoğun olarak mevcuttur. Sony şirketi ilk kez 1990 yılında açığa çıkartılan bu batarya türü günümüzde enerji yoğunluğunun yüksek olması talebiyle birden fazla

uygulamalarda kullanılmaktadır (Simon ve Gogotsi 2008). Lityum en hafif metal olma özelliğiyle birlikte, çok yüksek bir elektrokimyasal potansiyele sahip tek olarak sekonder batarya sistemlerinde tercih edilmez. Sekonder bataryalarda lityum'a alternatif olarak lityum'un iyon durumuna ait kimyasallar içermektedir. Şarj olma özelliğindeki lityum bataryalarda metalik olarak lityum içermez. Bu bataryalar laptop ve cep telefonlarında kullanılıp sanayi tipli lityum iyon sistemlerinde günümüzde hibrit cinsi elektrikli araçlarda mühim olan enerji kaynağını oluşturur. NiMH ya da NiCD bataryalarla Li-ion bataryalar ölçü olarak değişken olmamaktadır. Ayrıca bataryaların kullanım şartlarıyla şarj yöntemleri aynı değildir. Diğer batarya sistemlerine nazaran, Li-ion bataryaların içerisindeki aktif maddeler reaksiyon oluşturmaz. Buna ek olarak lityum iyonlarının şarj ve deşarj süreçleri sırasında negatif ve pozitif elektrotlarında aralıksız yer değişim mevcuttur. Li-ion bataryalarında enerji yoğunlukları büyük oranda katot maddesine bağlıdır. Bu nedenle günümüzde çoğunlukla kobalt oksit tercih edilir. Bu yöntemle üretilen Li Ni Co bataryalarında 240 Wh/kg düzeylerine doğru enerji yoğunluklarına erişilebilir (Cura ve Sarı 2015). Geri şarj edilebilir batarya sistemleri içerisinde Li-ion bataryaları hacim ve ağırlık temelinde yüksek enerji yoğunlukları içeren sistemlerdir. Örnek olarak enerji yoğunluğu olan klasik NiCd bataryalarına nispetle iki katı olup Li-ion bataryasının gerilimi 3,6-volt kademesinde olması büyük üstünlük sağlamaktadır (Cura ve Sarı 2015). Sekonder Batarya, geri şarj edilebilir batarya anlamındadır. NiMH ve NiCd bataryalara nispeten çevre dostu olup Li-ion bataryalarından üretim maliyeti olarak düşüktür. Li-ion bataryalarda, gerilim ve sıcaklık artışları, ısı algılayıcıları ve devre kesiciler gibi dış saklama mekanizması aracılığıyla devamlı kontrol edilir. Böylelikle batarya maliyeti arttırılmış olur (Cura ve Sarı 2015). Çizelge 1.2'te lityum iyon pillerin avantaj ve dezavantajları verilmiştir (Polat vd, 2012).

Çizelge 1.2. Lityum iyon pillerin avantaj ve dezavantajları (Polat vd, 2012).

Avantajlar	Dezavantajlar
Bakım gerektirmemesi Uzun ömürlü Uzun raf ömrü Çabuk şarj olabilme kabiliyeti Yüksek güçlü deşarj kapasitesi Yüksek enerji verimi Yüksek spesifik enerji ve yoğunluğu	Fiyatı Yüksek sıcaklıklarda bozunması Koruyucu devre ihtiyacının oluşu Aşırı şarjda kapasite kaybı Termal bozunma

BÖLÜM 2

SÜPERPASİTÖRLER

2.1.ELEKTROT MALZEMELERİ

Elektrotlar yüksek iletkenlik, uzun süreli kimyasal kararlılık, yüksek korozyon direnci ve oldukça geniş yüzey alanı gibi özelliklerde olması gerekiyor. Böylelikle kapasitans değerlerinin yüksek olmasına olanak sağlar. Ayrıca çevreye duyarlı ve maliyetinin düşük olması gerekir. Elektrolitler, katyonlara ve anyonlara ayrılmış bir çözücü ve çözülmüş kimyasalları oluşturan, elektriksel iletkenlikleri olan maddelerdir. Süperkapasitörlerde elektrolitler, iki elektrotun arasındaki elektriksel iletkenliği sağlamaktadırlar (Kötz vd, 2000; Hall vd, 2010; González vd, 2016).

Süperkapasitör uygulamaları için kullanılan elektrot malzemeleri süperkapasitörün depoladığı enerji ve kapasitans değeri süperkapasitörü kapsayan elektrot malzemelerine bağlıdır. Bu sebeple, süperkapasitörlerdeki amaç yeni tasarlanmış malzemelerin yüksek kapasitansda olması ve araştırmalardaki diğer malzemelere oranla daha güçlü performans sergilemesidir (Polat 2021a,b). Bu doğrultudaki özelliklere ait elektrot malzemelerinin aşağıdaki gibi özelliklerde olması hedeflenmektedir: Elektrokimyasal olarak geniş ulaşılabilir alan (elektrokimyasal aktif yüzey alanı), uygun morfolojik yapı, iyi yüzey ıslanabilirliği, elektriksel iletkenliğinin yüksek olması ve uzun döngü kararlılığıdır (Kim vd, 2015; Cai vd, 2018; Raza vd, 2018).

Günümüzde, süperkapasitör uygulamalarında kullanılan elektrot aktif malzemeleri karbon temelli malzemeler, iletken polimerler ve metal oksitler olarak üç sınıfta incelenmektedir (Xu vd, 2010). Genellikle karbon temelli malzemeler 200,00 F g⁻¹ ve daha düşük spesifik kapasitans değerindeyken, rutenyum (IV) oksit (RuO₂) 1000,00 F g⁻¹ spesifik kapasitans değeri sergilemektedir (Peng vd, 2008). İletken

polimerler de yüksek spesifik kapasitans değerde malzemelerdir. Sulu çözeltilerde uygulanan gerilim aralık değerlerine bakıldığında, karbon malzemelerin çok geniş bir gerilim aralığına sahip olduğu söylenebilmektedir (Peng vd, 2008). Karbon malzemeler, metal oksitler ve iletken polimerlere göre daha düşük spesifik kapasitans değerlerinde olmasına karşılık, büyük yüzey alanı ve uzun süreli şarj-deşarj döngülerinde yüksek kararlılık özelliklerinde ötürü süperkapasitör uygulamaları için genellikle kullanılmaktadırlar (Fu vd, 2012). Metal oksitler ve iletken polimerler için uzun süreli şarj-deşarj döngülerinde karbon malzemeler gibi kararlı değillerdir. Buna rağmen, spesifik kapasitansları bir hayli yüksek olmaktadır. Dolayısıyla, metal oksit ve iletken polimerler süperkapasitör uygulamaları için karbon malzemelerle beraber kullanılarak yüksek kapasitansa ve uzun çevrim ömürlü süperkapasitör elektrot aktif malzemeleri elde edilmektedir. Elektrot malzemeleri süperkapasitörlerin performansını belirlerken önemli bir role sahip olup elektrot malzemelerinde yapılan çalışmalar büyük önem arz etmektedir. Elektrokimyasal uygulamalar için kullanılan elektrotlar çoğunlukla daha yüksek yüzey alanına sahip olması gerekip, artan yüzey alanlarına da odaklanılarak nanoyapılı ve 3 boyutlu malzeme üretimiyle çalışmasını sağlamaktadır (Nayak vd, 2018). Enerji depolama cihazlarında yüksek yüzey alanına sahip elektrotlar, iyonların bir elektrotla elektrolit arasındaki kolay taşınmasına olanak sağlar (Li vd, 2014).

Süperkapasitör için kapasitans ve yük depolamayı, etkileyen parametrelerin biri olarak da kullanılan elektrot malzemesini söyleyebiliriz. Bundan dolayı, mevcut olan elektrot malzemeleri için yüksek kapasitans ve geliştirilmiş performans özelliğindeki yeni malzeme sentezlenmesi, geliştirilmesi ve birtakım zorlukların üstünden gelmesi için son derece önemlidir. Süperkapasitörlerin kapasitans değeri, elektrot malzemelerinin spesifik yüzey alanına büyük ölçüde bağlıdır. Elektrot malzemesi, elektrolitle temas ederken spesifik yüzey alanının tamamına elektrokimyasal olarak ulaşamadığından, farklı malzemeleri ölçülerek kapasitansının artan spesifik yüzey alanıyla doğrusal bir biçimde artış göstermez. Dolayısıyla, elektrokimyasal olarak ulaşılabilir ya da faydalı yüzey alanına ait elektrotlar sentezlenmesi son derece önem arz eder (Erdoğan vd, 2020). Elektrodun elektrokimyasal olarak aktif yüzey alanı olarak adlandırılan, elektrot kapasitans davranışını tanımlamak için daha doğru kabul edilebilir. Elektrot malzemenin gözenek boyutu, elektrokimyasal aktif yüzey

alanında büyük ölçüde önemlidir. Süperkapasitörler için yüksek kapasitansın geliştirilmesiyle ilgili olarak gözeneklilik, elektrot malzemenin belli bir spesifik alanında gözenek boyutlarını ve gözenek boyutunun dağılımını kapsayan basit bir değişken değildir. Bu sebeple, Süperkapasitörlerde kapasitans değeri, elektrolitin ulaşabildiği elektrotun yüzey alanına sıkı bir şekilde bağlıdır. Genellikle, süperkapasitörleri elektrot malzemeleri olarak 3 türde sınıflandırılabiliriz: iletken polimerler, karbon malzemeler ve metal oksitler/hidroksitler (Erdoğan vd, 2020). Elektrot malzemesi, süperkapasitörlerde genel olarak elektrokimyasal performansı düzenlemekte önemli bir bileşen olup elektrodun yüzey alanının büyük olmasıyla kapasitansı önemli ölçüde etkiler ve literatürde elektrot malzemesi olarak daha yüksek yüzey alanınlı sahip nikel köpük kullanılmıştır (Gupta vd, 2008).

2.1.1. MnFe₂O₄'ün Elektrokimyasal Özellikleri

Son zamanlarda birçok araştırma manyetik, elektriksel ve optik özelliklerinden ötürü metal oksit nanopartikül sentezine yoğunlaşmıştır (Li vd, 2004). Spinel yapıya sahip ferritler, MnFe₂O₄ (Mn, Co, Zn, Mg, vb.), yeni fiziksel özellikleri sayesinde son derece teknolojik değeri olan oksit ailesidir. Manyetik, yüksek frekanslı transformatör anten ve çeşitli mikrodalga ve radar cihaz üretiminde kullanılmaktadırlar (Tori vd, 1996; Liu vd, 2000; Singh vd, 2002). Bir spinel ferrit nanomateryal olan manganez ferrit (MnFe₂O₄) nanopartikülü, dikkat çekici hem kimyasal hem de fiziksel özellikleri olan manyetik metal oksit nanopartiküllerinden bir tanesidir. Bu nanopartikül, farklı metotlarla kontrolü sağlanan, istenilen morfoloji ve boyutta kolay yolla sentezlenmektedir. MnFe₂O₄ depolama cihazları, analitik ve biyomedikal uygulamaları olan etkileyici bir aday konumundadır. MnFe₂O₄'ün büyük uygulamaları için son olarak ve geleceğe yön veren araştırmalarla süper kapasitörlerde ve lityum-iyon pillerinde enerji dönüşümü ve depolama cihazlarında, sensörlerde 4 tabanlı nanoyapıları kapsamaktadır. Genel olarak burada MnFe₂O₄ nanopartiküllerinin farklı uygulamalar için sınırsız yeteneğini ayrıntılı olarak anlaşılmasını sağlamaktadır (Akhlaghi ve Ghasem 2021). Metal oksit NP'ler için (Nanopartikül), MnFe₂O₄, Fe ve Mn bazlı malzemelerin üstün özelliklerini birleştirmede faydalı ve ilginç spinel ferrit NP'lerden bir tanesidir (Mondal vd, 2019). Buna ek olarak, MnFe₂O₄ nanoparçacığı, düşük zorlayıcılık, yüksek manyetik

geçirgenlik ve orta dereceli doygunlukların sağlanmasıyla oluşmuş yumuşak manyetik özelliklerinden dolayı elektronik sistemler için büyük ilgisi olmuştur (Vamvakidis vd, 2014). NP'ler için üstün özellikler olarak kimyasal kararlılıklarının, kristal simetrisinin ve elektrik direncinin yüksek olması ayrıca hazırlamasının basit ve süperparamanyetik yapıda olması diyebiliriz (Vamvakidis vd, 2014; Asghar vd, 2020). Yüksek psödapasitif malzeme olan $MnFe_2O_4$ NP'ler için elektrot üzerinde iyon transferinde kullanışlı olup fazla miktarda aktif bölge sağlar. Karbonlu bileşikler ile birleşimi yapılan $MnFe_2O_4$ NP'leri kullanan hibrit kompozitleri sentezlemede, iki bileşiğin de özelliklerinin kombinasyonu ile süperkapasitörlerde uygulamak için elektrot malzemeleri olarak sorunları düzeltmede yüksek performans gösteren şarj depolama cihazlarını üretmede devrim niteliğindedir (Akhlaghi ve Ghasem 2021). Beraber ele alınırsa, Fe esaslı malzemeler olan $MnFe_2O_4$ bazlı nanoyapılar, biyolojik olarak parçalanması mümkün olmayan kirleticilerin arıtılmasında büyük katalitik aktiviteler göstermektedir; özellikle pratik uygulamalarda daha kullanışlı olan nötr pH'da. $MnFe_2O_4$ NP'lerin hidrofilik bileşikler ile kombinasyonu, NP'lerin agregasyon oluşmasını önleyecektir; Dolayısıyla, oksidanların aktivasyonunda mevcut aktif yüzey alanını artırmaktadır (Akhlaghi ve Ghasem 2021). Literatürde, $MnFe_2O_4$ 'ün elektrokimyasal özellikleri, lityum hücrelerde elektrot malzemesi olarak uygulama yapılabilecek yüksek oranda deşarj kapasitesi sağlayacağını göstermiştir (Zhang vd, 2006).

Kristalit boyutu, yüzey alanı, $MnFe_2O_4$ 'ün kalıntı içeriği ve tetrahedral bölgedeki Mn iyonlarının fraksiyonu karbonizasyon sıcaklığının yükselmesiyle artmıştır. En yüksek miktarlarda yüzey alanına, kristalit boyutuna, $MnFe_2O_4$ kalıntı içeriğine ve tetrahedral bölgedeki yüksek Mn^{2+} fraksiyonuna ait numunenin avantajları, geliştirilmiş enerji depolamak için zemin hazırlamaktadır. CNF/ $MnFe_2O_4$ kompozit nanoyapının büyüleyici elektrokimyasal özellikleri, onu yüksek performanslı enerji depolama cihazları için potansiyel bir aday haline getirmektedir (Nilmoung vd, 2018).

2.1.2. MXene Özellikleri

Genel kimyasal formülleri $M_{n+1}X_nT_x$ 'tir. Burada M bir geçiş metalini, X karbon ve/veya nitrojeni, T ise yüzey sonlandırma gruplarını ($-OH$, $-F$, $-O$, vb.) temsil eder. $Ti_3C_2T_x$, 2011'de rapor edilen ilk MXene'dir (Naguib vd, 2011). MAX/ $M_{n+1}AX_n$, n değerine (n = 1, 2, 3) bağlı olarak 3 gruba ayrılır. Bunlar aralarında M_2AX_1 (211), M_3AX_2 (312) ve M_4AX_3 (413) bulunur (Zhang vd, 2022). Gogotsi ve arkadaşları [53,54] öncülüğünde bir çok araştırma grupları, iki boyutlu ve katmanlı erken geçiş metal karbürleriyle karbonitrürlerden oluşan MXene, dikkat çekici fiziksel ve kimyasal özellikleri sayesinde son zamanlarda yoğun ilgi görmüştür (Ghidiu vd, 2014; Anasori 2017; Yang vd, 2018; Zhang vd, 2018; Xiong 2018; Tang vd, 2018; Pang vd, 2019). MXene'lerin benzersiz yapısının dışında, değişken oksidasyon sayısına ait geçiş metali M'den dolayı iletken ve yük transferinin yapılabilirliği, onları olağanüstü elektrokimyasal özellikler sunar. Ayrıca enerji depolama uygulamalarında dikkat çekmektedir (Maria vd, 2017). $Ti_3C_2T_x$, süper kapasitörler için en çok çalışılan MXene'lerden biridir (Thao vd, 2018). Yüksek performanslı MXene bazlı süper kapasitörler elde etmede kullanılan elektrolit ve karşı elektrotta önemli rol oynamaktadır. İyi değiştirilmiş MXene'ler ve uygun elektrolitler ve karşı elektrotlarla performansı sağlamak için daha fazla çalışma yapılabilir (Wang vd, 2020).

MXene'lerin elektriksel iletkenliği, elektrokimyasal kapasitör cihazlarının performansında son derece önemli olmakta ve bu da MXene'lerin elektriksel özelliklerinin araştırılmasını destekler. Saf MXene'ler MAX fazları gibi metaliktir (Xia vd, 2018). Ayrıca MXene'lerdeki kusurlar iletkenliklerini de etkiler. Karbon boşlukları Ti_2CT_2 'ye gelişmiş elektriksel iletkenlik kazandırmaktadır (Hu vd, 2017). En son araştırmalarda, etkileyici mekanik, yapısal ve elektriksel özellikli hibrit süperkapasitörler için yenilikçi elektrokatalizör geliştirmeye odaklanmışlardır. M = iki değerli metal iyonu (Co^{+2} , Ni^{+2} , Mn^{+2} , Cu^{+2} vb.) olan $MnFe_2O_4$ nano-kristal ferritler, manyetik ve elektrik alanlarındaki son derece önemli olmasından dikkat çekici maddeler olarak kabul görmüştür (Chand vd, 2017; Vara vd, 2017; Dippong vd, 2021; Dippong vd, 2022). İlk keşfedilen MXene- $Ti_3C_2T_x$ en iletken olanı olmayı sürdürüyor (Cheng vd, 2018; Naguib vd, 2012). Metalik $Ti_3C_2T_x$, süper

kapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanılma potansiyelindedir (Tao vd, 2017). Ferrit ve MXene'nin üstün özelliklerini birleştirmenin dışında, MnF/MXene kompoziti, pillerin özelliklerini sergileyen süper kapasitörlerin güç depolama kapasitesini ciddi oranda artırır (Yu vd, 2011). Kompozit fazdaki MnF nano yapısı, MXene katmanlarını bölerek iyonik ve elektriksel taşımayı kolaylaştırır (Song vd, 2022).

Süperkapasitör enerji yoğunluğunu iyileştirmesi için MXene'ler üzerinde çalışmalar yapılmaktadır (Li vd, 2020). HF aşındırma yoluyla hazırlanan Ti_3C_2Tx MXene'ler 1C hızında $107,2 \text{ mAh g}^{-1}$ kapasite değerindedir (Sun vd, 2014). Ti_3C_2Tx /polimer (örneğin PPy, Polyanilin), Ti_3C_2Tx/TiO_2 , ve Ti_3C_2Tx /Fe_2O_3 dahil olmakla birlikte kompozit Ti_3C_2Tx tabanlı elektrotları araştırmışlardır (Çetinkaya vd, 2011; Boota vd, 2016; Vahidmohammadi vd, 2018;). Özellikle, Ti_3C_2Tx hidrojel elektrotları 1500 F/cm^3 'e kadar yüksek hacimsel kapasitans göstermiştir (Lukatskaya vd, 2013). Sulu çözeltilerdeki Ti_3C_2Tx MXene kağıdına dayalı olan süperkapasitör elektrotları olağanüstü çevrilebilirlik ve $300-400 \text{ F/cm}^3$ depolama yeteneği sergilemektedir. Böylece aktif karbon ve grafen bazlı kapasitörlere nazaran üç katı kadar fazla enerjiye karşılık gelecektir (Lukatskaya vd, 2013). MXene, 10.000'den fazla şarj/deşarj döngü süresince kapasitansından hiçbir şey kaybetmeksizin 900 F/cm^3 hacimsel kapasitans göstermektedir. Sonuç olarak birim hacim başına diğer malzemelerden daha yüksek bir kapasitans sergileyeceği anlaşılmaktadır (Wang vd, 2019).

2.2.ELEKTROLİT BİLEŞENLERİ

Elektrolitler, elektrokimyasal uygulamalar için elektrotlar ile beraber önemli bir bileşendir (Wu vd, 2019). Süperkapasitörlerin performansını belirlemek için en kullanışlı faktörlerden biri kullanılan elektrot malzemelerin yüksek yüzey alanına ait olmasıdır. Süperkapasitörlerde elektrot malzemelerin dışında, separatör içinde ve aktif malzeme katmanlarının içerisinde bulunan elektrolit de en önemli bileşenlerindedir. Süperkapasitörlerde kullanılacak elektrolit, geniş voltaj aralığı, yüksek iyon konsantrasyonu, yüksek elektrokimyasal kararlılık, düşük uçuculuk, düşük özdirenç, düşük toksisite ve düşük viskozite gibi özellikleri olmalıdır. Buna ek

olarak ucuz ve yüksek saflıkta bulunabilir özelliklere ait olmalıdır (Erdoğan vd, 2023). Elektrolit, sisteme üç çeşit etki vermektedir: Elektrolit iletkenliği ve eşdeğer seri direnç, Elektrolit bazlı anyon veya katyon adsorpsiyonu, Dielektrik özelliklerle spesifik kapasitansın ve çift katmanın potansiyeline bağımlılığının belirlenmesidir (Aleksenskii vd, 2013).

Süperkapasitörlerde kullanılan elektrolitler organik elektrolitler, sulu elektrolitler ve iyonik sıvılar (IL'ler) olarak 3'e ayrılır. Sulu elektrolitler organik elektrolitlerle karşılaştırılırsa, sulu elektrolitlerin daha düşük direnç sağlarken daha yüksek iyonik konsantrasyonu gösterdiği görülmüştür. Süperkapasitörlerde elektrolit malzemesi olarak sulu elektrolitler kullanıldığında organik elektrolitlere nazaran daha yüksek güç ve daha yüksek kapasitans değeri gösterirler. Bunun sebebi sulu elektrolitlerin daha küçük iyon çapı ve yüksek iyonik konsantrasyon özelliğinden kaynaklanabilir. Sulu elektrolitler kolay yolla hazırlanıp kullanılabilir. Fakat yaklaşık olarak 1,2 V kadar düşük voltaj aralığı sunmaktadır. Organik elektrolitler, yüksek voltaj aralığı (3.5 V'a kadar) sunmaktadır (Erdoğan vd, 2023). Organik elektrolitlere propilen karbonat ve asetonyitril örnek gösterilebilir. Propilen karbonat temelli elektrolitler geniş potansiyel aralığı sunmaktayken çevreye zararları yoktur. Bunların yanı sıra, iyi iletkenlik ve geniş sıcaklık aralığına aittirler. Asetonyitril, diğer çözücülerle kıyaslanırsa daha fazla miktarda tuz çözebilir, fakat zehirli olması oldukça büyük sorun teşkil eder. Farklı olarak tetraetilfosfonyum, tetraetilamonyum ve trietilmetilamonyum tetrafloroboratlar gibi organik tuzlar da süperkapasitörlerde elektrolit olarak kullanılmışlardır. Simetrisi az olan tuzlar, daha düşük kristal enerjide olduklarından artan çözünürlüğe aittirler. Organik elektrolitlerdeki su içeriğinin yaklaşık 5 ppm'nin altında tutulması gerekmektedir (Erdoğan vd, 2023). Bunun aksi durumunda, süperkapasitörlerde kullanılan voltaj aralığını ciddi derecede düşürecektir. İyonik Sıvılar İyonik sıvılar (IL) tamamen iyonlardan oluşarak erime noktası 100 °C'nin altında olan bileşikler olarak tanımlanmaktadır (Erdoğan vd, 2023). İyonik sıvılar ısıtılarak eritilebilir, yani 'sıvılaştırılabilir'. İyonik sıvılar, büyük, asimetric organik katyonlardan ve genellikle bir inorganik anyondan oluşur. Moleküllerinin büyük boyutu ve anyonların kimyasal gruplarının doğası sebebiyle, bu tuzların iyonları üzerindeki yükler genellikle dağınık vaziyettedir. Bu tuzlardaki anyon ve katyon arasındaki azaltılmış elektrostatik kuvvetler ve asimetrici sonucunda

düzenli bir kristal yapı oluşturmak zor olup oda sıcaklığında sıvı olabilirler. İyonik sıvıların bazı yararlı özellikleri arasında düşük uçuculuk, yanmazlık ve organik bileşiklerle karışabilirlik sayılabilir. İyonik sıvılar ve bunların üretim yöntemleri, bazı durumlarda, mevcut alternatif çözücüler ve elektrolitlerle karşılaştırıldığında daha çevre dostu olarak kabul edilir. Bu özelliklerin yanı sıra yüksek termal ve kimyasal kararlılık, düşük buhar basıncı, düşük yanıcılık, geniş elektrokimyasal kararlılık ve geniş potansiyel pencere (2 ila 6 V arasında değişen) sunar. Böylelikle iyonik sıvılar süperkapasitör elektrolitleri için umut verici adaylar haline gelir (Erdoğan vd, 2023). İyonik sıvılar solvent içermediğinden, iyonik sıvılarda solvasyon kabuğu yoktur. Bu yüzden iyonik sıvılar iyi tanımlanmış bir iyon boyutuna sahiptir. Süperkapasitör uygulamalarında incelenen ana iyonik sıvılar, piperidinyum, imidazolyum ve ayrıca asimetrik, alifatik kuaterner amonyum tuzlarıdır. Oda sıcaklığındaki iyonik sıvılar, aromatik imidyum, piperidinyum, doymuş piperidinyum ve genellikle tetrakilamonyum $[R_4N]^+$ gibi kuaterner amonyum tuzlarıdır. Literatürde fosfonyum ve sülfonyum katyonlarına dayalı düşük sıcaklıkta erimiş tuzlar da incelenmişlerdir. İyonik sıvıların kimyasal ve fiziksel özellikleri, formda bulunan katyon ve anyon tipine güçlü vaziyette bağlıdır. Örnek olarak, alifatik kuaterner amonyum tuzu verilebilir. Ayrıca bu tuz 5 V'tan fazla potansiyel aralığı gösterir. Ancak 1-etil-3-metilimidazolyum bazlı iyonik sıvılarınkinden daha düşüktür. İyonik sıvılar, organik kimya, elektrokimya, analitik kimya ve inorganik kimya gibi kimyanın farklı alanlarında kullanılmıştır. Bir iyonik sıvı çeşidi olan derin ötektik sıvılar bu çalışmada kullanılmıştır. Derin ötektik çözücüler, iyonik sıvılara nazaran daha ekonomik ve ucuzdurlar. Derin ötektik çözücü olarak kolin klorür ile etilen glikolün karışımı olan Ethaline kullanılmıştır (Erdoğan vd, 2023).

BÖLÜM 3

NANOMALZEMELER

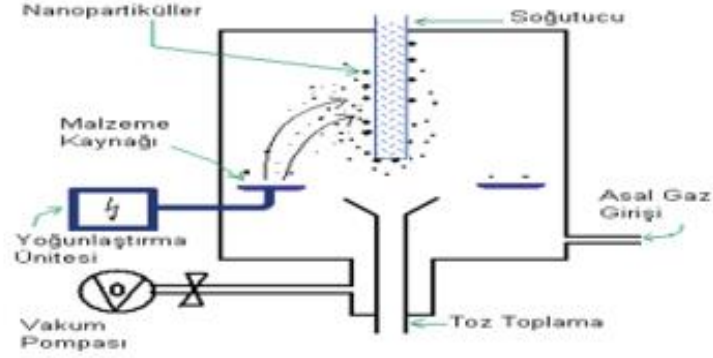
Küçük tane boyutlu polikristalli malzeme üretiminde kullanılan her yöntem nanokristalli malzeme üretmede de kullanımı mümkündür. Nanoyapılı malzeme üretiminde katı, sıvı ve buhar fazda başlayan çeşitli hazırlama yöntemleri mevcuttur (Çetinkaya 2011). Nanomalzeme üretimi için uygulanan yöntemler iki temel metot mevcuttur. Birinci olarak aşağıdan yukarıya yaklaşım: Büyük parçadan başlayıp adeta heykel yapımı gibi parçayı küçük boyutlu şekillendirme olarak tanımlayabiliriz. Atomik veya moleküler boyutlu yapıları kimyasal reaksiyonlarla büyütüp partikül oluşturmada gerçekleştirilmek (Kimyasal buhar kaplama, kimyasal buhar yoğunlaştırma, sol jel ve sprej piroliz). İkinci olarak yukarıdan aşağıya yaklaşım: küçük parçalardan başlayıp büyük olanı elde etmek ve hacimsel malzemeye dışarıdan mekaniksel ve kimyasal işlemlerle enerji vererek küçük parçalara ayrılmış nano boyutlu malzeme eldesi (aşındırma, mekanik öğütme) (URL 3, URL 4).

3.1. BUHAR FAZINDAN ÜRETİM YÖNTEMLERİ

3.1.1. Asal Gaz Yoğunlaşması

Asal Gaz Yoğunlaşması yönteminde, nano kristalin metal ve alaşımların doğrudan aşırı doymuş olan buhar fazından üretiminde kullanılan yöntemdir. Birringer ve arkadaşları tarafından ilk kez 1984'de nanopartikül üretiminde kullanılmış olan asal gaz yoğunlaştırma (IGC) metodu, nanokristalin metal ve alaşımlarının doğrudan aşırı doymuş buhar fazından üretiminde kullanılan en eski yöntemdir (Sergeev vd, 2006). Bu yöntem çok yönlü olmasıyla halen laboratuvar ölçekli nano-yapılı tozları sentezlemede kullanılmaktadır. Bu yöntemle seramik, kompozit ve metalik nanopartiküllerin üretiminin yanı sıra oksijen gibi bir reaktif gaz kullanılmasıyla

oksitler ya da diğer bileşiklerin üretimi de mümkündür (Bernard vd, 1998; Swihart vd, 2003). Gaz yoğunlaşması, tane boyutu çok ince veya amorf alaşımları, altlık sıcaklığı ve diğer şartlara bağlı olarak kullanılmış bir üretim yöntemi olarak bilinmektedir. Bu sebepten, bu teknik, nanoyapılı saf metallerin eldesinde kullanılmaktaydı. Daha sonraları bu yöntem geliştirildi (URL 5).



Şekil 3.1. Asal gaz yoğunlaştırma yönteminin şematik görünümü (URL 3)

Şekil 3.1'deki gibi asal gaz yoğunlaştırma metodu aşağıdaki gibi işlemlerden buhar oluşumu öncesi sistem vakuma alınarak 1–50 mbar asal gaz ile doldurulduktan sonra başlangıçta kullanılan malzeme ısı, lazer ya da elektron demeti gibi herhangi bir enerji kaynağı kullanılıp buharlaşması sağlanmalıdır. Buharlaşma W, Ta ya da Mo potalarında gerçekleştirilmesi gerekir. Buharlaşan atomlar ya da moleküllerin homojen vaziyette toparlanmasıyla ısı kaynağının yanında atom kümelerini oluşturmaktadır. Buhar kaynağının üstünde aşırı bir doygunluğa ulaşılarak başlangıç malzemesinin buharlaşan atomlarıyla sistemde olan gaz molekülleri çarpışmasıyla oluşan enerjilerini kaybederek çekirdeklenme ve partikül oluşumu sıvı metale yakın bir yerde gerçekleşecektir. Dolayısıyla yüksek gaz basınç varlığı çarpışmanın sayısını artıracak olup daha hızlı soğumasıyla çok ince partikülleri oluşturur. Sentezlenmiş nanopartikül boyutu sistemde kalma süreleri, başlangıç malzemesi buharlaşma hızını, ortam sıcaklığını, gaz basıncını ve asal gaz cinsini etkilemektedir. Kullanılan asal gaz kütlesi artışıyla partikül boyutunda da artış sağlamaktadır (URL 6).

3.1.2. Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD)

PVD, katı haldeki ham maddenin yüksek olan enerjisiyle plazma haline getirilip, kontrollü bir şekilde, kaplanacak malzemenin üstünde birikmesi işlemi olarak özetleyebiliriz (URL 6). Bu yöntem tanım olarak, fiziksel olarak buharlaştırılmış ya da kopartılan parçacıkların bir alttaş üstünde biriktirilmesidir. Çeşitli türleri olan bu yöntemlerin en çok kullanılanı buharlaşma ve sputter'dır. Bu yolla üretilmesi planlanan nano parçacıklar bir gaz fazı ortamından bir alttaş üstünde süblimleşip ya da toz halinde elde edilmektedirler. Bu yöntemin avantajlı kısmı kimyasal reaksiyonlar için gerekli olan farklı çözeltiler ortamlarına gerek duyulmadan, bir vakum ortamında parçacıkların kontrollü olarak üretilmesini sağlamaktır. Sonuç olarak parçacık kristallenmelerini, boyutlarını ve şekillerini kolaylıkla kontrol edilmektedirler. Burada parçacıkların özelliklerinin kontrolünü sağlayacak parametreler üretim ortamının basıncı, gaz akışları ve uygulanacak termal ısı değeri değerleridir (Ersöz vd, 2018).

PVD çok yönlü bir üretim metodu olup proses şartlarını dikkatli bir şekilde kontrol altında tutmak şartıyla atomik ya da nanometre boyutta ince filmler hazırlanabilmektedir. Buharlaşma, saçınım, lazer ısıtma ya da iyon demeti gibi buhar fazı çeşitlerinin oluşmasını kapsar. Oluşan buhar fazı çarpışma ve iyonlaşma evrelerini geçirmesiyle numune üstüne yoğunlaşır ardından bunu çekirdeklenme ve büyüme prosesleri takip edecektir. Diğer taraftan, saçınım, refrakter metaller ve seramikler gibi yüksek ergime noktasına sahip ve termal buharlaşma yoluyla üretimi çok zor olan malzeme tabakalarını oluşturmada kullanılmaktadır (URL 5).

3.1.3. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)

Kimyasal Buhar Biriktirme yöntemi (CVD) malzeme bilminde uzun bir süredir kullanılmakta olan bir malzeme üretim metodudur. İlk kez 1994 tarihinde Almanya'da geliştirilerek, yüksek oranda nanopartikül üretimi için uygun bir metottur. Bu yöntemde başlangıç malzemesi olarak metal organikler, karboniller, klorürler ve hidrürler gibi buhar fazına kolay yoldan geçen bileşikler kullanılır. Bu metodun en büyük üstün özelliği farklı kimyasal içeren başlangıç malzemelerinin

ticari olarak kolay temini olması neredeyse her çeşit malzemenin geniş bir kimyasal bileşimde üretimi olmasıdır. Bu metot genel olarak gaz fazındaki bir malzemenin katı formdaki halinin oluşturulması tekniğine dayanmaktadır. Genel olarak ince film şeklinde tanımlanan malzemelerin yüzey kaplamasında kullanılmaktadır. Bu metot gazlardan oluşan reaksiyona girmesi gereken malzemenin bir taşıyıcı gazla sıcaklık ve plazma gibi ortamlarda kimyasal reaksiyon yardımı ile belirlenmiş uygun altlıkların üstüne biriktirmesine dayanır. Bu metot her ne kadar bir malzemenin üstünde ince film üretmede kullanılıyor olsa da yüksek saflıktaki bulk malzeme, toz malzeme ve son zamanlarda nano malzeme oluşturmada da kullanılır. Sistemde sıcaklık, basınç, biriktirme süresi ve gerekli gaz akış gibi parametrelerin kontrolünün ardından nanometrik düzeyde malzeme üretimi gerçekleştirilmelidir. Özellikle son zamanlarda C allotropları olan yapay elmas, grafen ve karbon nanotüp üretiminde defalarca başvurulan üretim yöntemlerinden en önemlisidir. CVD metoduyla bir hayli geniş ölçekte farklı malzemelerin üretilmesi mümkündür (Ersöz vd, 2018).

Bu yöntemle üretimi yapılacak malzemeler sisteme gaz formda girerek ısıtılan katalizör olarak belirlenen bir altlık üstünde kimyasal bir buhar olarak biriktirilmektedir. Kimyasal reaksiyon sıcak yüzeyinde ya da yakınlarında gerçekleştirilmektedir. Oluşmuş buhar yüzeyinde birikecek altlık üstünde film tabakası oluşturulmaktadır. Reaksiyon sonucuyla ortaya çıkabilecek olan istenmeyen reaksiyonlar buhar şeklinde sistemden uzaklaştırılmaktadır (Ersöz vd, 2018). Standart bir CVD üretim metodunun basamakları: Reaktant gazları, taşıyıcı gazlar ve inert gazların karışımı belirli oran ve akış hızlarında reaksiyon oluşacak vakum odalarına gönderilmelidir, reaksiyon içine girecek gazlar katalizör olarak kullanılacak alttaşların üstüne doğru hareket etmelidir, reaktantlar alttaşların üstünde soğurulmalıdır, reaktantlar ve yüzey kimyasal reaksiyon sonucuyla yüzeyde ince film oluşturur. Reaksiyon içinde olmayan ürünler vakum odasından uzaklaştırılmalıdır. CVD yönteminin pek çok üstün özellikleri vardır. Üretilmiş olan ince filmler kalınlık ve madde miktarı olarak bakıldığında oldukça homojen dağılımdadır. Diğerlerine göre de kullanışlı yanı pek çok farklı malzemeler bu yolla oluşturulabilir. Üretilen malzemeler yeterince saf halde elde edilecektir. Bu yöntemde biriktirme hızı bir hayli yüksektir. Bu sebepten yüksek vakum değerlerine ihtiyaç yoktur (Ersöz vd, 2018).

3.2.SIVI FAZDAN ÜRETİM YÖNTEMLERİ

3.2.1. Sol-Jel Tekniği ile Üretim

Sol-jel teknolojisi, çözelti formundan yola çıkarak çeşitli uygulama alanlara yönelik olarak cam, kompozit ve seramik malzemelerde üretim yöntemidir (Bulut 2008). Metal alkoksit çözeltileri ya da metal tozları, nitratlar, hidroksitler ve oksitler gibi inorganik bileşiklerin belli oranlarda su ve asit katılıp birleştirilerek bir solüsyon oluşturmasıyla bu solüsyonun belli sıcaklıklar altında karıştırılarak solüsyon içine birbirini takip eden bir dizi kimyasal reaksiyon ve tanecikleri olan yüzey yüklerinin elektro kimyasal etkileşimleriyle bir ağ oluşturması (jelleşme) ve bu ağın giderek büyüyerek sistemdeki bütün noktalara ulaşıp komple bir yapı (jel) oluşturmasıdır (Güldoğan 2007).

Bu yöntemde ve diğer sıvı faz yöntemlerde de sıvı bir faz için katı metal tuzlarından oluşmuş süspansiyonun katalizör ve ortamdaki etkilerden faydalanarak katı bir jel oluşmasını esas almaktadır. Görüldüğü gibi “SOL” sıvı ve katı taneciklerden oluşan süspansiyonu temsil ederken, “JEL” ise bu süspansiyonun katıya dönüştükten sonraki şeklini temsil eder. Sol gel sentezlenmesi zamana bağlı bir dizi işlemlerden sonra oluşmaktadır. Bunlar çözelti oluşturma, hidroliz, polimerizasyon, yoğunlaşma, jelleşme, kurutma ve yaşlandırma. Kullanım alanları olarak cam üretimi, film, fiber, monolit, toz, kompozit, seramik ve nanotanecikdir. Sol-jel yönteminde polimerizasyon 3 aşamadan oluşur. Bunlar tanecik oluşumu, taneciklerin büyümesi, taneciklerin jelleşmesidir. Bu adımlar için etkili faktörler; pH, sıcaklık, reaksiyon süresi, konsantrasyon, katalizör ve miktarı, H₂O/Si molar oranı, yaşlandırma Sıcaklığı, yaşlandırma süresidir (Ersöz vd, 2018).

Yöntemin avantajları; Malzemelerin oksit bileşiği yapmasıyla organik ve inorganik malzemelerin üretimine imkân sağlamaktadır. Yoğunlaşma adımı dışında düşük sıcaklıklar için malzeme üretimi mümkün olup malzemenin termal açıdan bozunmasını engeller. Yüksek saflığa sahip malzeme üretimine izin verir. Yüksek gözenekli malzeme ve nanokristal üretimi sağlanır. Malzeme üretiminin sırasında her adım kontrolü yapıldığından üretilecek olan malzemenin partikül boyutu, gözenek

miktarı, yüzey pürüzlülüğü kontrolü sağlanabilir. Sıvı başlangıç maddeleri kullanıldığından malzemelerin ergitilmesine gerektirmeden, seramik malzeme dökümünde şekilde çeşitlilik sağlayarak ince film ve fiber üretimi mümkündür. Bu yöntem sonucu üretilmiş malzemelerin optik kalitesi iyi olması sayesinde optik parça üretimi için sıklıkla kullanılmaktadır (Ersöz vd, 2018).

Yöntemin dezavantajları; Ön başlangıç maddeleri maliyetli olup neme duyarlıdır. Bu, büyük ölçekteki optik kaplamalar gibi özel uygulamalar için kullanımı hatalara sebebiyet vermektedir. Yöntemin aşaması çok olduğundan aşırı zaman kaybı olur. Yaşlanma ve kurutma işlemi dikkatli bir şekilde titizlikle yapılmalıdır. Yaşlandırma ve kurutma sırasında boyuttaki değişimler ve gerilme çatlakları yüzünden istenen özellikler oluşturulamaz. Büyük ölçekli üretime izin vermemektedir (Ersöz vd, 2018). Sol- Jel yöntemi sıvı faz yöntemlerinin en fazla kullanılan yöntemidir. Maliyet düşük olup laboratuvar ortamında basit bir düzenek yardımıyla nanomalzeme üretimi mümkündür. Fakat büyük ölçekteki üretimlerde fazla işlem gerektirdiğinden maliyeti artırmaktadır. Farklı boyut ve şekillerde nanomalzeme üretimine imkân sağlamaktadır. Diğer yöntemlerle kıyaslandığında daha homojen yapıda nanomalzeme üretimi yapılması mümkündür. İşlemlerin titiz bir şekilde kontrolü sağlanıp üretilecek malzemenin şekil ve boyutu değiştirmektedir. Ayrıca, bu yöntemle karmaşık şekilli olanlara da yüzey kaplama işlemi yapılmaktadır (Ersöz vd, 2018).

3.2.2. Hidrotermal Sentez

Yüksek sıcaklık, ortam basıncı ve ortam sıcaklığından yüksek basınçlarda gerçekleşen sentez işlemidir. Hidrotermal metot, yüksek sıcaklık sulu çözeltilerinden yüksek basınçta kristalizasyonu kapsayan bir metottur. Otoklav 'da gerçekleşen bu yöntemde su katalizör ve bazı durumlarda katı fazların bir bileşeni olarak yer almaktadır (Sömiya ve Rustim 2000).

Sıcaklık ve maliyeti düşük, boyut ve şekil açısından potansiyel kontrol edilebilirliği olan üstün özellikleriyle dikkat çeken bu yöntem sayesinde beklenmeyen reaksiyonlar ve geleneksel yöntemlerle oluşmayan nano morfolojilerin üretimi

sağlanır (Jia ve Lian 2006; URL 8). Bu yöntem esnasında kullanılacak başlangıç malzemesinin partikül şekli üstündeki etkisiyle konsantrasyon ve saflığın yüksek olması gerekir. Yüksek saflıktaki malzemelerle oluşturulan çalışmalarla element, basit ya da karmaşık oksitler, karbonatlar, silikatlar gibi birçok farklı yapıda malzeme üretimi sağlanabilmektedir. Çözeltinin elektrik iletkenliğinde artışı çok yüksek miktardadır. Madde taşınımı kolay olup hızlıdır. Yüksek kristalinite ve tek kristal gibi özellikleri vardır (Suryanarayana vd, 2018).

3.2.3. Elektro Depolama

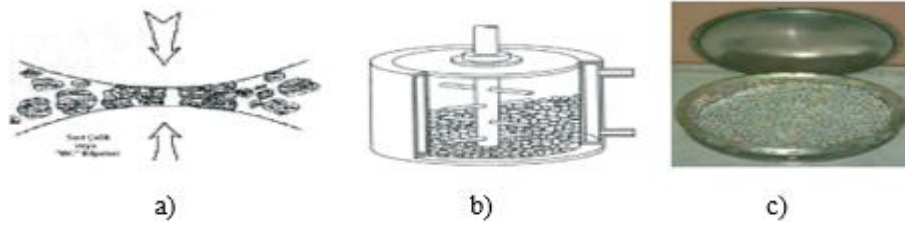
Çok katlı metallerin elektro depolanması, iki ya da daha fazla elektrolit kullanımıyla hareketlendirilerek elektriksel şartlarının kontrolüyle oluşmaktadır. Ayrıca üç boyutlu nano yapıları kristaller de bu metot sayesinde oluşturulabilir. Prosesler: (a) Kompozit, alaşım ve saf metal eldesinde uygulanabilir, (b) yüksek üretim oranları vardır, (c) birkaç boyut ve şekil sınırlaması olan ve (d) yatırım için gerekli başlangıç sermayesi düşük miktardadır (Suryanarayana vd, 2018). Bu metod hızlı, maliyeti düşük ve üretimi kolay gibi özellikleri sayesinde kompozit kaplamaları üretimde kullanılır (Koch 2007). Ayrıca bu yöntemle nanopartiküllerin ince film kaplama olarak üretimi diğer yöntemlere göre daha kolay ve ucuzdur. (Özdemir ve Korkmaz 2022).

3.3.KATI FAZLAN ÜRETİM YÖNTEMLERİ

3.3.1. Mekanik Aşındırma

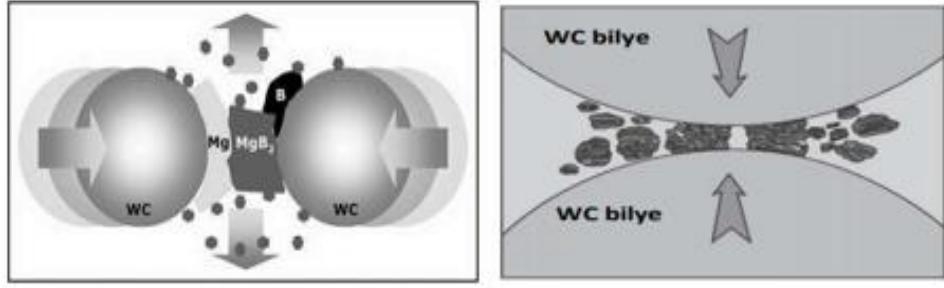
Mekanik Aşındırma metodu toz partiküllerin mekanik aşındırma (MA) yoluyla üretimi 1970'li senelerde endüstriyel amaçlı uygulamalarda geliştirilerek, yeni alaşımlar ve faz karışımlarının üretimi bu yol sayesinde başarılı bir şekilde gerçekleştirilmektedir. Yukarıdan aşağıya üretim tekniği olan bu metotta, nano yapılar atomik ya da moleküler seviyesinden kümesel toplanma şekli olarak değil fakat kaba taneli yapıların plastik deformasyonu sonucu ayrıştırılmasıyla elde edilir (Ebin 2008). Bu metotta alaşım, intermetalik, seramik ve kompozit gibi amorf ya da nano yapıları malzemeleri geniş bir bileşim aralığında üretimi gerçekleştirilebilir. Bu teknik

endüstriyel kullanım olarak işlem esnasında kolay yoldan kırılan sert özellikteki malzemelerle sınırlanmaktadır. Bu yolla kullanılacak bilyalı öğütücüler; aşındırma Öğütücüler, gezegen öğütücüler, titreşimli öğütücüler ve yüksek enerjili bilyalı değirmenlerdir. Tozların ince partikül boyutuna inmesinde gereken enerjiyi kullanılan yüksek frekans ve düşük genlikli titreşimlerden oluşmaktadır. Şekil 3.2’de mekanik aşındırma işleminin şematik görünümüyle bilyalı öğütücünün görünümü mevcuttur (Ebin 2008).



Şekil 3.2. Mekanik aşındırma işlemleri (a), (b) şematik görünüm ve (c) bilyalı öğütücü

Katı halden başlayıp nanokristalli malzemelerin sentezi, büyük miktarlarda üretim olanağı sağladığından kullanışlı bir metottur. Pek çok yol olmasına rağmen, mekanik aşındırma, en çok ilgi gören metot olmayı başarmıştır. Mekanik aşındırma, pek çok plastik deformasyon sonucuyla iri tanelerin yapısal dekompozisyonuyla nanoyapılı malzemeleri üretmek için kullanılmaktadır. Mekanik aşındırma, yüksek enerjili değirmenlerdeki toz partiküllerin tekrarlanan birleşme, kırılma ve tekrar birleşmesi adımlarını içerir. Bu prosesler ile birlikte saf metallerde, intermetalik bileşenlerde ve karışmaz alaşım sistemlerinde nanokristalli yapılar oluşturulur. Yeterli öğütme süresiyle beraber, herhangi bir malzemede nanometre boyutta taneler oluşturulduğu görülmüştür (URL 5). Şekil 3.3’de Mekanik aşındırma ile parçacıkların küçültülmesi şematik olarak gösterilmiştir (Ateş ve Bahçeci 2015);



Şekil 3.3. Mekanik aşındırma ile parçacıkların küçültülmesi

Katı haldeki nanoparçacıkların üretiminde bazı ısıtma (istenilen kristal yapısına ulaşmak için) ve öğütme adımlarından oluşmaktadır. Öğütme tekniğiyle 100 nm'in altında tanecik boyutuna inilememiş olması desteklense de Netzsch LMZ-25, Zeta II System ve Dyma-Mill CM gibi sistemler ile 30 nm parçacık boyutuna inilmesi raporlanmıştır. Fakat bilimsel açıdan bu mekanik öğütme işleminde safsızlık oluşumuna neden olacağından, boyut dağılımı ve yüzey özelliklerini kontrol edemeyeceği noktasında ebndişeler söz konusudur (URL 5).

3.3.2. Devitrifikasyon

Ardışık kristalografik düzenlenme ile amorf (camsı) katıların kristal halini almasına devitrifikasyon denir. Hızlı katılaştırma, mekanik asındırma, elektrodepolama ve buhar depolama gibi birçok proses, amorf (camsı) alaşımlar elde edilebilir. Bu amorf alaşımların kontrollü kristalizasyonu (çekirdeklenme oranını artırarak ve büyüme oranını azaltarak) nanoyapılı malzemeleri sentezlemede kullanılmaktadır. Manyetik malzemelerin sentezlenmesinde en yaygın kullanılan ortak yöntem, eriyik kompozisyonu hızlı katılaştırma ile amorf faz elde etmek ve daha düşük sıcaklıklarda camsı fazı kristallendirme sağlamaktır. Amorf malzemelerin (kristal latis içinde kısa-mesafeli düzen varlığı ve uzun-mesafeli düzen yokluğu ile karakterizedir) devitrifikasyonu, belirli bir kristalografik yapı (uzun-mesafeli düzen) ile başlangıçta nano ölçekli partiküllerin oluşumuna ve ardından büyümesine yol açar. Bu partiküllerin kimyasal bileşimi, ilk amorf fazın bileşimiyle aynı veya farklı olabilir. Böylelikle devitrifikasyon sırasında, farklı kimyasal bileşimli bir ya da birden fazla kristal faz oluşturabilir (URL 9).

BÖLÜM 4

LİTERATÜR ÖZETİ

4.1.FERRİT BAZLI BAZLI ELEKTROTLAR

Dana ve Safa, süper kapasitörler için anot malzemesi olarak kullanılması amacıyla Ni köpük yüzeyine farklı kombinasyonlarda CuFe_2O_4 'ü g- C_3N_4 ve GNP ile birlikte sentezlemişlerdir. Üretilmiş olan elektrotların karakterizasyonlarını XRD, FTIR ve SEM gerçekleştirirken, elektrokimyasal performanslarını ise CV ve GCD ile ölçmüşlerdir. Karakterizasyon sonuçları, Nano süngerimsi yapıda olan CuFe_2O_4 'ün g- C_3N_4 ve GNP ile beraber sentezlenmesi olumlu bir sonuç göstermiştir. Bu kombinasyonla 2 mA ölçümünde en yüksek özgül kapasitans değeri 989 mF/cm^2 olarak bulunmuştur. Elektrotun stabilite değeri 16 Ma için 1500 döngü sonrası %70 olurken enerji yoğunluğu 27.8 MWh/cm^2 ve güç yoğunluğu 300 mW/cm^2 hesaplanmıştır. ÇBS sonuçlarına göre karbon bazlı bileşenin elektrotların yük transferiyle difüzyon dirençlerini azaltıp Cs değerini artırdığını gözlemlenmiştir. Benzer literatürlerdekiyle karşılaştırılınca, Cs değeri çok yüksektir, fakat kararlılık düşük çıkmaktadır, dolayısıyla düşük devirli uygulamalar için kullanımı uygundur (Polat ve Dana 2022).

Lei Geng ve ekibinin araştırmasında, bimetalik oksitlerin süper kapasitörler için potansiyel adaylar olduğu vurgulanmaktadır. Yüksek elektrik iletkenliği ve düşük maliyet avantajları, bu materyallerin cazip hale gelmesine neden olmaktadır. Ancak, şarj-deşarj işlemleri sırasında nanoparçacıkların bir araya gelmesi ve hacminde meydana gelen büyük değişiklikler, kullanımını zorlaştırmaktadır. Bu zorluğu aşmak amacıyla, mikro emülsiyon yöntemi kullanılarak sentezlenen tek boyutlu (1D) $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{C}$ nanotelleri, özel bir ısıl işleme tabi tutulmuştur. Bu işlem sonucunda elde edilen yeni 1D yapı, çekirdek kabuk mimarisi ve yerinde karbon kaplama, materyalin elektrik iletkenliği ve gözeneklilik özelliklerini artırmaktadır. Bu üstün

özelliklerle donatılmış $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{C}$ elektrodu, $0,1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ hızında $824 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 'lik yüksek bir özgül kapasitansa sahiptir ve $5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ hızında dahi $476 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ olarak kalabilmektedir. Ayrıca, 10.000 döngü sonrasında $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{C}$ elektrodunun kapasitans tutma oranındaki %93,9'luk artış, bu malzemenin uzun ömürlü döngü kararlılığını göstermektedir (Geng vd, 2019).

Laleh ve arkadaşları manganez ferrit ve ultra kararlı simetrik süper kapasitöre elektrot malzemesi amacıyla kullanılan yeni manyetik polianilin (Mn-CPANI) katkı karbon malzemesi hazırlamak için polianilin manganez ferrit nanokompozitinin direkt olarak karbonizasyonu kullanılmıştır. Hazırlanmış olan numuneler yüzey morfolojisini, alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) ile incelenmiştir. Kömürleşmiş nanokompozit, ağırlıkça %8 civarı azot içermektedir. Elde edilmiş Mn-CPANI nanokompoziti, $329 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 'lik yüksek bir özgül kapasitans gösterir ve Mn-PANI nanokompozitine kıyasla daha kararlı olan 1 ila $10 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ arasında %83,2'lik mükemmel kapasitans tutma gösterir. Ayrıca, simetrik Mn-CPANI süperkapasitör hücresi, yaklaşık $246 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ ($1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 'de) spesifik bir kapasitans değerine ile mükemmel bir stabil döngüsel özelliğe sahiptir (10000 döngüden sonra spesifik kapasitansın sadece %3'ü azalmaktadır). Mn-CPANI nanokompozitinin etkileyici geliştirilmiş elektrokimyasal performansı, N katkı karbon malzemenin psödokapasitif MnFe_2O_4 ile elektriksel bir çift katmanlı kapasitör olarak kombinasyonu ile sinerjisinden kaynaklı olabilir. Böylece, yüksek performans özellikteki ultra kararlı enerji depolama cihazlarında yeni bir elektrot malzemesi geliştirildi (Ghadimi vd, 2018).

Numa Althubiti ve arkadaşları gelişmiş enerji uygulamaları çalışmaları yaparken, daha yüksek olan güçlü cihazların üstün özellikteki elektrot maddelerinin oluşturulmasını esas almıştır. Bilim camiası, en çok grafen/MY (M = Metal ve Ydouble Bağları, O, Se, N, P vb.) gibi iki boyutlu (katmanlı malzemeler) karşılaştırılınca, nadiren elektrokimyasal özelliklere sahip olduğundan son yıllarda MXene ilgi görmeye başlanmıştır. Ayrıca, MXene fonksiyonel olarak grup etkileşiminden ve katmanların yeniden paketlenmesinden elektrot malzemesi açısından performansını düşürür. Bu çalışmayla, burdaki olumsuz etkiyi önlemek için pile benzer bir hibrit süper kapasitör rolünde kullanmak yoluyla manganez ferrit

MnFe₂O₄ nanoyapılı (MnF) ve MXene kompozitlerini incelemeyi amaçlamıştır. Bu çalışmada MNF ile MXene nanosheet katmanları ara katmanın ara parçaları konumunda kullanılmıştır. Tek olarak MXene ya da MnF kıyaslandığında, elektrokimyasal araştırmalarda kompozit (MnF/MXene) elektrokimyasal özelliklerini geliştirdiği görülmektedir. MnF, MXene ve MNF/MXene kompozitlerinin, 1A g⁻¹ dolaylarında en yüksek (özgül kapasitans, Cs) değerleri sıralı olarak 594, 1046,25 ve 1268,75 F g⁻¹ dolaylarında hesaplanmıştır. MnF / MXene kompozitlerinin, yüzey alanı 975,3 cm²'lik yüksek değerde çıkararak sonuç olarak daha düşük yük taşıma direncini (R_{ct}) 0,25 Ω dolaylarına düşürerek 5000 döngü beraberince 50 saat süreyle kararlı davranış göstermiştir. Bu çalışmada, asimetrik bir sistemde karbon esaslı elektrotlardan daha iyi davranış sergileyen en etkili kapasitifolma özelliğinde elektrot 2D MXene bulundu. Elde edilen sonuçlarla, MXene ile beraber değişik substratlar üstünde üretilmiş hiyerarşik MnF yapıları, enerji depolamaya yarayan önemli bir malzemedir (Althubiti vd, 2023).

Chandu Muralee Gopi ve arkadaşları asimetrik süper kapasitör için (ASC) enerji yoğunluğunu geliştirmede, farklı elektroaktif malzemelerin hiyerarşik kombinasyonuna ait akıllı ve verimi yüksek pozitif ve negatif akım toplayıcısı geliştirmeyi amaçlamıştır. CuMn₂O₄-NiMn₂O₄ nanosheet dizilerine (Co-Ni-S np'ler / Cu-Ni-Mn-O nsa'lar) sabit konumda hiyerarşik Co₉S₈-Ni₃S₂ nanopartiküllerinin çok bileşenli bir entegrasyonu geliştirilip eşkenar dörtgen görünümünde MnFe₂O₄-ZnFe₂O₄ nanokristalleri, grafen mürekkebi nanosheetlerinde (Mn-Zn-Fe) büyütülür. - O / G-mürekkep), asc'lerin üstün bir bağlayıcısı olmadan anot ve katot elektrotu olarak etkiliyeci biçimde uygulandı. Hiyerarşik Co-Ni-S np'ler/Cu-Ni-Mn-O Nsa'lar ve Mn-Zn-Fe-O/G-mürekkep elektrot mimarisi yüzey alanı genişliği ve yüksek iletkenlik göstererek redoks reaksiyonlarında bol miktarda aktif bölgeler sağlar. Sonuç olarak, Co-Ni-S np'lerin/Cu-Ni-Mn-O Nsa'ların ve Mn-Zn-Fe-O/G-mürekkep elektrotları için elektrokimyasal özellikleri, ikisi için de olağanüstü spesifik kapasiteli olmasını sağlamaktadır (263 ve 149,44 mAh g⁻¹'de 2 A g⁻¹), yüksek hız yetenekleri (20 A g⁻¹'de bile %86,54 ve%92,64) ve önemli ölçüde döngü dayanıklılığı (5000 döngüde%97,39 ve%94,83). Buna ek olarak, pozitif elektrot olarak Co-Ni-S np'ler/Cu-Ni-Mn-O nsa'lar ve sulu KOH elektrolitli negatif elektrot olarak Mn-Zn-Fe-O/G-mürekkep kullanılmış. Asimetik süper kapasitörlerin enerji ve

güç yoğunlukları, elektroaktif malzemelerde ağırlığına bakılarak hesaplanır. Sonuç olarak, ASC, 75,65 WH kg⁻¹ ve 6629,53 W kg⁻¹ gibi ultra yüksek enerji ve güç yoğunlukları sağlamakla beraber, 5000 döngü boyunca columbic verimliliği %98,26'sı ile %96,89'luk değerlerle muhteşem döngü dayanıklılığı elde edilir. Farklı aktif malzemelerden ve uygun mimarili yapılardan oluşan kompozitlere ait, bağlayıcı olmadan gelişmiş akım toplayıcılarının bu olağanüstü sonuçları, yüksek performanslı asc'ler için yeni sınıf toplayıcıların mühendislik açısından önünü açmaktadır (Gopi vd, 2020).

Yalda Zolfaghari ve arkadaşları bu çalışmada, süperkapasitör cihazlarda uygulanma amaçlı basit hidrotermal metod kullanarak üçlü bir MnFe₂O₄/CNT/ZIF (MCZ) nanokompozit hazırlanarak sentezlenmiş nanokompozitin elektrokimyasal özelliklerini incelemek amacıyla kullanıldı. Bu sentezlenmiş malzemeler yüzey morfolojisiyle yüzey analizi araştırılarak yapısal analizinin sonuçları, ZIF-67 nanoküplerinin parçacık boyutu 500 nm'den küçük kristal yapılarla sentezlenen ve CNT ve MnFe₂O₄ nanoparçacıklarıyla çevrelendiği nanokompozitin oluşumunu ispatlamıştır. Numunelerin elektrokimyasal özelliklerini araştırmada dönüşümlü voltametri (CV), galvanostatik yük/deşarj (GCD) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) uygulanmıştır. Bu çalışma, MCZ nanokompozitinin, 389 F g⁻¹ (330 C g⁻¹) ölçülmüş özgül kapasitansı, 24,4 Wh kg⁻¹ enerji yoğunluğu, 265 W kg⁻¹ güç yoğunluğu ve iyi çevrim kararlılığıyla doğrulanmış olağanüstü elektrokimyasal performanslı olduğu görülmektedir (500'den sonra %107'de kalır diğer elektrotlar ile karşılaştırılınca, elektrokimyasal empedans spektroskopisinde en düşük direnç göstermiştir. Sonuç olarak, üçlü mcz'nin, yüksek performans özelliği ve kararlı enerji depolama cihazları oluşturmada süperkapasitör uygulamalarında yeni bir elektrot malzemesi olarak uygulama potansiyelinin olduğunu görülmektedir (Zolfaghari 2021).

Geçiş metali oksitleri (tmo'lar) süper kapasitörler için uygun olmakla birlikte, elektirik iletkenliğinin ve dayanıklılığının düşük olmasıyla büyük uygulamalarda engel teşkil eder. Tmo'ları yenilikçi nanoyapılı ve benzersiz özellikte yapabilmek için, bu gibi sınırlamaların üstünden gelerek elektrokimyasal özellikleri de artırmak için etkileyici bir yöntemdir. Bunları göze alarak, Akbar Mohammadi Zardkhoshoui

ve arkadaşları bu araştırmayla, CoS₂ nanosheets (HMFO-CSN olarak adlandırılır) tarafından oluşturulan içi boşluklu MnFe₂O₄ nanoküpler tasarlanarak hibrit süper kapasitörlerde katot elektrodu olarak kullanılan süperkapasitif performansı değerlendirilmektedir. Bu uygulamayla oluşturulan nano yapılar 3 adımda gerçekleşir (i) MnFe-Prusya mavisi analogu (MnFe-PBA) nanoküp oluşumu, (ii) mnfe-pba'nın MnFe₂O₄ içi boşluklu yapıları üretmek için kalsinasyonu ve (iii) son ürün elde etmede hidrotermal yöntemle ürün üzerinde büyüme sağlayan CoS₂ nanosheets. Etkileyici iskelet görevinde içi boşluklu MnFe₂O₄ nanoküp, elektron taşınması ve iyon difüzyonu hızını artırabilir. Aynı zamanda, mevcut gözenekli CoS₂ nanosheet, iletkenliği artırmada sadece etkileyici bir dış tabaka rolünde fayda sağlamak değil, aynı zamanda stabilite testi esnasında iç MnFe₂O₄ içi boş nanoküpün çökmesini ve bozulmamasını sağlamak için bir yapı koruyucusu görevindedir. Bu tür özelliklerden faydalanmak sentezlenen nanomalzeme, %76,2'lik bir hız kapasitesine (48 A g⁻¹'de 681,25C g⁻¹) sahip 1 A g⁻¹'de 894C g⁻¹ kapasitesini ve 10.000 döngüden sonra 12 A g⁻¹'de olağanüstü %90,5 kapasite tutma kapasitesini göstermektedir. Ayrıca, HMFO-csn'den (katot elektrodu) ve aktif karbondan (AC, anot elektrodu) yapılan hibrit süper kapasitör, 850 W kg⁻¹'de 63,75 Wh kg⁻¹'lik bir enerji yoğunluğu sağlayıp 12'de 10.000 döngüden itibaren %88,5'lik yüksek uzun ömre sahiptir. Geliştirilmiş sentetik yöntem, enerjiyle alakalı birçok uygulamalarda gelişen yapılara ait yüksek performans gösteren elektrot malzemelerinin üretiminde yeni fikir sunmaktadır (Zardkhoshoui vd, 2022).

S. Meena ve arkadaşları bu çalışmada, sıcaklığı, yapısal, optik, elektrokimyasal, manyetik ve algılama özellikleri olarak etkileyen süperkapasitör elektrot malzemesi olarak sentezlenmiş MnFe₂O₄ nanoparçacıklarının (np'ler) çözelti yanması üstünde etkisini araştırmaktadır. Bu sıcaklıktaki değişimler, sentezlenmiş np'lerin yapı ve morfolojisini etkilemekte ve bu durum Np'lerde kusur oluşturmaktadır. Toz X-ışını kırınım uygulamaları, kristallikde artışla birlikte kübik spinel yapıyı ve sıcaklık artışıyla da kristalit boyut varlığını desteklemektedir. Taramalı elektron mikroskopuyla analizde, Np'lerdeki morfoloji değişikliğini küreselden ağa, birbirlerine bağlamak gibi, daha yüksek sıcaklıkta çok yüzlü bir yapı eldesine kadar göstermektedir. Fotoluminesans, enerji dağıtıcı X-ışını analizinde, X-ışını fotoelektron spektroskopisi ve UV görünür dağınık yansıma spektroskopisi

uygulamaları, bant aralığının 2,9'dan 2,5 ev aralığına düşüğüyle yüzey oksijen boşluk konsantrasyonundaki artış vurgulanmaktadır. Elektrokimyasal uygulamalar, sentezlenmiş np'lerdeki olağanüstü performansını ve istenilen döngüsel stabilitesini gösterir. Bilhassa, sentezlenmiş np'lerin özgül kapasitansı, sıcaklık yükselmesiyle artacak ve cv'den en yüksek özgül kapasitans değerine ulaşmak, 0.1 M HCl için 297.7 F/g ve 500 °C'de sentezlenmiş np'ler için 0.1 M NaNO₃ elektrolitler için 158.85 F/g idi. Sentezlenmiş np'ler, yüksek kapasite tutmakla birlikte olağanüstü stabilite göstermektedir. Grafit modifiye elektrotu, Parasetamol ve d-Glikozu 1-5 mm olan çok düşük bir konsantrasyon değerinde algılamaktadır. Bu esnada, dar bant aralığıdaki yüzey oksijen boşluklarındaki konsantrasyon artışı sebebiyle güneş ışığında Metilen Mavisi ve Alizarin Kırmızısı bir boya rengini açmada çok iyi bir fotokatalist görevindedir. Sonuç olarak, sentezlenmiş MnFe₂O₄ NP, analiti çok düşük konsantrasyona rağmen algılamada olağanüstü stabilite ve geri dönüştürülebilirliğe ait potansiyel bir süperkapasitör elektrot olarak kullanılması mümkün ve manyetik doğanın yardımıyla çevre temizliğinde de yüksek geri dönüştürülebilirliğe ait bir fotokatalist görevi sağlayabilir (Meena vd, 2021).

Daosong Zha ve arkadaşları güvenilir elektrokimyasal performanslara (örneğin, yüksek hız kapasitesi ve yüksek çevrim ömrü) ve yapımı düşük maliyetli hibrit nanoyapılar, yeni nesil enerji depolama cihazlarında kapsamlı uygulamalar için tercih edilir. Burada, ucuz ticari karbon siyahı (CB) temelinde, üçlü mangan ferrit / karbon siyahı / polianilin (MCBP) melezi, kolay iki aşamalı bir yaklaşımla tasarlanıp sentezlenecektir. Bu güçlü bir biçimde bağlanan üçlü hibrit nanoyapıdaki sinerjik etkilerin, mükemmel derecede yüksek hız kabiliyeti (40 A g⁻¹'e kadar akım yoğunluğunda yaklaşık %98 kapasitans tutma) ve etkileyici döngü stabilitesi (yaklaşık %80 kapasitans tutma) olmak üzere elektrokimyasal performansları bir hayli artırmasını bulmuşlardır. 10.000 döngüden sonra 5'te bir g⁻¹). Simetrik bir süper kapasitör, etkileyici hız kapasitesi (10 A g⁻¹'de %94'ün üzerinde kapasitans tutma) ve yüksek çevrim ömrü (5 A g⁻¹'de 100.000 döngüden sonra yaklaşık %75 kapasitans tutma) sergileyen üçlü MCBP hibrit kullanılıp üretilecektir. Bu gibi düşük maliyetli olan bir entegre üçlü hibrit, süper kapasitörlerdeki ticari uygulamalarda gelecek vaat eden bir elektrot malzemesidir (Zha vd, 2015).

Weihua Cai ve arkadaşları bu çalışmada esnek elektrokimyasal kapasitörlerin yapımında hassas bir zorluğa, büyük özgül kapasitansa ve sağlam mekanik mukavemete sahip esnek elektrotların hazırlanmasını amaçlamışlardır. Burada, $MnFe_2O_4$ / grafen hibrit mürekkepleri esnek grafit tabakalara (akım toplayıcıları ve substratlar olarak) bırakılıp kızılötesi lambanın ışığıyla kurularak yüksek performanslı ve esnek yapıda elektrotlar üretmede basit bir yaklaşım belirtmişlerdir. $MnFe_2O_4$ /grafen hibrit mürekkepleri, kolay bir solvotermal yöntemle grafen nanosheets üzerinde $MnFe_2O_4$ mikrokürelerinin hareketsiz bırakılmasıyla sentezlenmektedir. Elektrokimyasal çalışmalarla, $MnFe_2O_4$ /grafenin, $0,3 \text{ A g}^{-1}$ akım yoğunluğunda 300 F g^{-1} yüksek kapasitans sergilemektedir. Ayrıca, polivinil alkol (PVA) - H_2SO_4 jel elektrolitiyle ayrılmış iki parça $MnFe_2O_4$ / grafen melezi modifiye elektrottan oluşmuş bir sandviç yapıdan oluşan bir süper kapasitörün etkileyici elektrokimyasal performansı daha çok araştırıldı. Çalışmalarında, $227 \text{ }\mu\text{m}$ kalınlıktaki esnek süperkapasitör cihazının, $0,1 \text{ A g}^{-1}$ akım yoğunluğundaki en yüksek 120 F g^{-1} özgül kapasitansa ve 5000 döngüden sonra %105 kapasitansı saklayan muhteşem döngü performansına sahip olacağını kanıtlamıştır. Sonuç olarak, hafif, kararlı, esnek ve yüksek performanslı enerji depolama cihazlarının yapımında etkili bir metod sunmuştur (Cai vd, 2014).

BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1.KULLANILAN MALZEMELER

Bu çalışmada süperkapasitörlerde kullanılmak üzere bir elektrot malzemesi geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla akım toplayıcı olarak Nanografi firmasından temin edilen 1,6 mm kalınlığındaki nikel köpük kullanılmıştır. Elektroaktif madde olarak ise mangan ferrit ($MnFe_2O_4$) ve MXene ($Ti_3C_2T_x$) partikülleri kullanılması planlanmıştır. Bu partiküllerin nikel köpük yüzeyine entegrasyonu hidrotermal yöntemle doğrudan sentez metodu ile gerçekleştirilmiştir. Mangan ferritin sentezi için gerekli olan $MnCl_2$, $FeCl_3$ ve Üre (CH_4N_2O) bileşikleri Rokkim firmasından temin edilmiştir. Hidrotermal yöntemle sentez için ise Teflon astarlı paslanmaz çelik otoklavlar kullanılmıştır. MXene ($Ti_3C_2T_x$) bileşiği ise Nanografi firmasından temin edilen MAX (Ti_3AlC_2) fazının hidroflorik asit (HF) ile etching işlemi sonrası elde edilmiştir. Bahsi geçen tüm deneyler Karabük Üniversitesi Demir Çelik Enstitüsü Malzeme Araştırma ve Geliştirme Merkezi bünyesinde yer alan Laboratuvar ekipmanları ile gerçekleştirilmiştir.

5.2.ELEKTROT MALZEMELER

5.2.1. MXene üretimi

MXene yapısı ($Ti_3C_2T_x$), katmanlı bir boşluk yapısı elde edilmesi için A tabakası'nın MAX fazından çıkarılması ile meydana gelmektedir. Bu özel yapıyı elde etmek için Mahmood ve arkadaşları tarafından uygulanan yöntem, dikkate alınmıştır [120]. Bu amaçla ilk olarak, 1-gram Ti_3AlC_2 tozu, kapaklı bir polietilen kabına transfer edilmiş ve bu toza yavaş yavaş 20 ml %40 konsantrasyonlu HF sıvısı eklenmiştir. Daha sonra kap kapatılarak, aşındırma işlemi, 24 saat boyunca 200 rpm'de çalışan bir

manyetik karıştırıcı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu işlemin ardından, ürünlerin pH'ı 7'ye ulaşana kadar karışım, 5 dakika boyunca 500 rpm'de santrifüj işlemine tabi tutularak damıtılmış su ile yıkanmıştır. Daha sonra, ürünler 10 saat boyunca 80 °C'deki bir fırında kurutulmuştur. Bu aşamalardan sonra, elektrot üretimi için uygun miktar alınarak, MXene tabakalarının delaminasyonu sağlanmıştır. Bu delaminasyon işlemi, 20 ml dimetil sülfoksit içinde 50 dakika boyunca ultrasonik bir karıştırıcı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

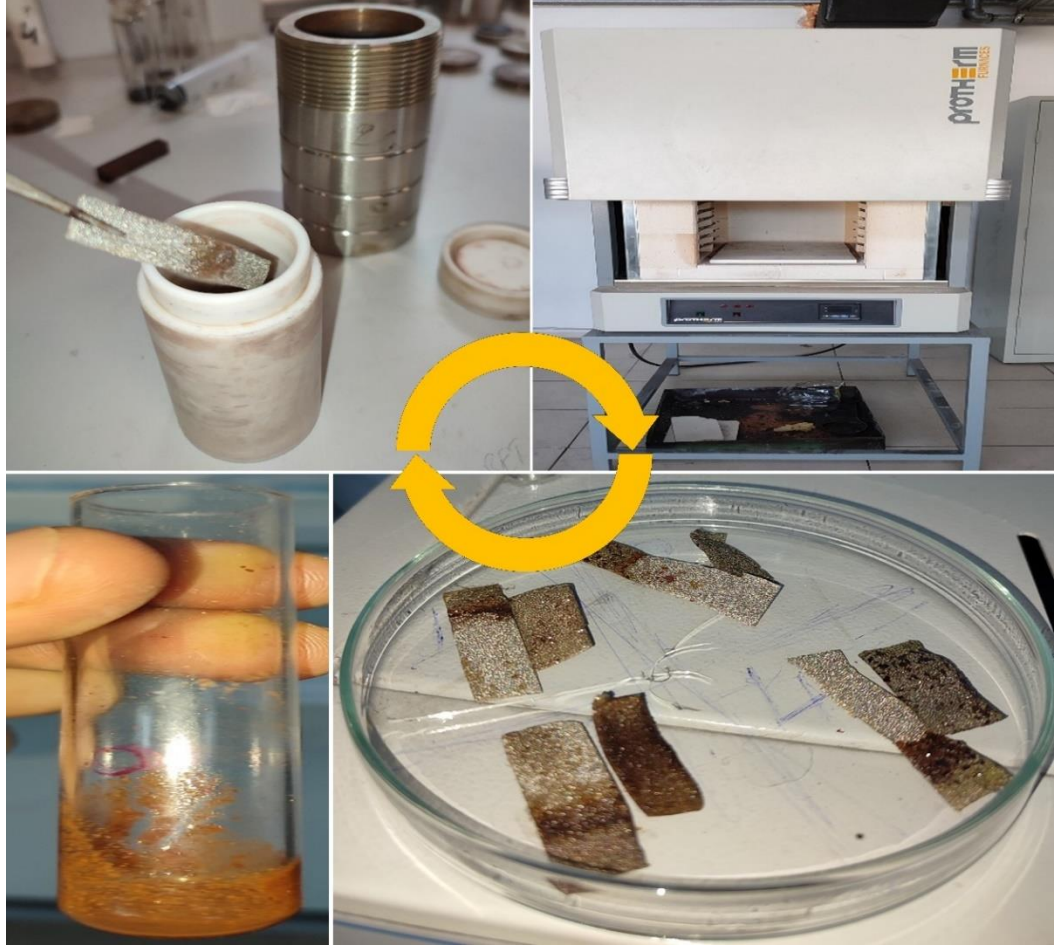
5.2.2. MnFe₂O₄ sentezi

Bu çalışmada elektroaktif madde olarak mangan ferrit (MnFe₂O₄) ile MXene kullanılması amaçlanmıştır. Bu amaçla öncelikle saf mangan ferrit sentezi gerçekleştirilmiş olup daha sonra farklı oranlarda MXene katkısı yapılmıştır. Tüm sentezlerde akım toplayıcı olarak ticari olarak satın alınan nikel köpük kullanılmıştır. Bu kapsamda, ilk olarak 30 mg MnCl₂ ve 15 mg FeCl₃, saf suda çözülmüştür. Ardından, teflon astarlı otoklava aktarılarak içine 1×2,5 cm ve 1×5 cm boyutlarında kesilmiş nikel köpük eklenmiştir. Teflon astarlı paslanmaz çelik otoklav, bir kül fırına aktarılarak 6 saat boyunca 150 °C'de bekletilmiştir. Bu işlemin tamamlanmasının ardından otoklavlar fırından çıkarılıp oda sıcaklığına kadar soğuması beklenmiştir. Soğuma süreci sona erdikten sonra, nikel köpük parçaları otoklavdan çıkarılıp yüzeylerindeki kalıntıları gidermek amacıyla saf su ile yıkanmıştır. Daha sonra, yüzeyinde mangan ferrit sentezi gerçekleşmiş olan nikel köpük parçaları bir saat boyunca cam üzerine yerleştirilip etüve aktarılmış ve bir gün boyunca 60 °C'de bekletilerek nemin giderilmesi sağlanmıştır. Bu sayede, MnFe₂O₄ katkılı nikel köpük elektrot üretimi başarıyla gerçekleştirilmiştir. Daha sonra bu sürece benzer şekilde üç farklı MnCl₂ ve FeCl₃ tuzlarından oluşan solüsyonlar hazırlanmış ve içlerine ayrı ayrı 5 mg, 10 mg ve 20 mg MXene partikülleri eklenmiştir. Daha sonra solüsyonlar MXene partiküllerinin karışması ve tuzların çözünmesi için ultrasonik banyoya aktarılmış ve bir saat boyunca karıştırılmıştır. Ardından üç farklı Teflon astara ve otoklavlara aktarılmıştır. Daha sonra her bir solüsyonun içine akım toplayıcı nikel köpük parçaları eklenmiş benzer süre ve sıcaklıkta bekletilerek üretimler gerçekleştirilmiştir. Bu bağlamda gerçekleştirilen işlemler şekil 5.1 ve şekil 5.2'de verilmiştir. Bu adımlar sonucunda elde edilen

elektrotlar, karakterizasyon ve elektrokimyasal performans değerlendirmesi için hazır hale getirilmiştir.



şekil 5.1. Hidrotermal yöntemle üretim aşamaları



Şekil 5.2. Hidrotermal yöntemle üretim aşamaları

5.2.3. Malzeme Karakterizasyonu

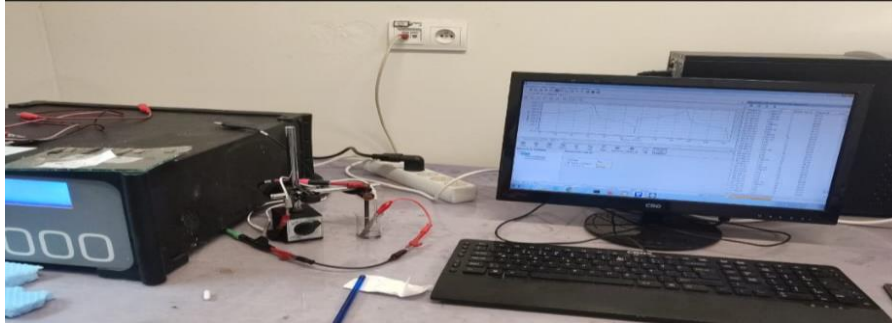
Üretilen elektrotların karakterizasyonları X ışını kırınım deseni analizi (XRD), fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla ilk olarak her bir elektrotun kristal yapısı Rigaku Ultima IV marka XRD cihazı ile 5–90° aralığında sabit bir monokromatörle 40 kV ve 40 mA'da Cu tabanlı X-ışınları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Üretilen metal oksitlerin kimyasal bağ yapıları ise Bruker Alpha Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi kullanılarak Attenuated Total Reflectance (ATR) cihazıyla 400 ila 4000 cm^{-1} dalga sayısında ve iletim modunda 2 cm^{-1} çözünürlükte incelenmiştir. Bu yapıların mikroyapısı ve morfolojik incelemesi ise Carl Zeiss tarama elektron mikroskobu ULTRA PLUS (SEM) kullanılarak analiz edilmiştir. Şekil 5.3'de ise bu teste kullanılan cihazlar verilmiştir.



Şekil 5.3. Yapılan testlerin temsili

5.3.ELEKTROKİMYASAL ÖLÇÜMLER

Üretilen elektrotların elektrokimyasal performansları, PARSTAT 4000 potansiyometre kullanılarak oda sıcaklığında çevrimli voltametri (CV) ve galvanostatik şarj/deşarj (GCD) ölçümleri ile analiz edilmiştir. Ölçümlerin yapıldığı cihaz ise şekil 5.4’de verilmiştir.



Şekil 5.4. PARSTAT 4000 potansiyometresi ve üç elektrotlu hücre sistemi

Tüm elektrokimyasal testlerde üç elektrotlu bir düzenek kullanılmıştır. Bu sistemde, çalışma elektrodu olarak üretilen elektrotlar, referans elektrodu olarak Ag/AgCl ve karşıt elektrot olarak grafit çubuk kullanılmıştır. Elektrolit sıvısı olarak deiyonize su ile hazırlanan 6 M KOH çözeltisi (18.25 Mohm) kullanılmıştır. Bu amaçla hazırlanan elektrotların $0.5 \times 1,5 \text{ cm}^2$ lik bir kısım elektrolit sıvısına daldırılmıştır. Daha sonra ilk olarak 0 ile 0,45 V aralığında CV ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ardından 1-32 mA akımlarda GCD ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilendeşarj süresine bağlı

olarak her bir elektrotun Elektrotların özgül kapasitansı (Cs), aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır (Mbebou vd, 2023; Lefdhill vd, 2023).

$$C_s = \frac{I \times \Delta t}{\Delta V \times S} \quad (1)$$

Bu denklemde, Cs milifarad cinsinden alan kapasitansını ifade eder, I miliamper cinsinden deşarj akım sabitini, t saniye cinsinden deşarj süresini, V volt cinsinden potansiyel penceresini ve S çalışma elektrodunun yüzey alanını santimetre kare cinsinden ifade eder. Ayrıca, Denklem 1'den elde edilen bilgiler temel alınarak elektrotun enerji (E) ve güç (P) yoğunlukları Denklem 2 ve 3 kullanılarak hesaplandı.

$$E = \frac{C_s \times V^2}{7.2} \quad (2)$$

$$P = \frac{3600 \times E}{\Delta t} \quad (3)$$

BÖLÜM 6

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

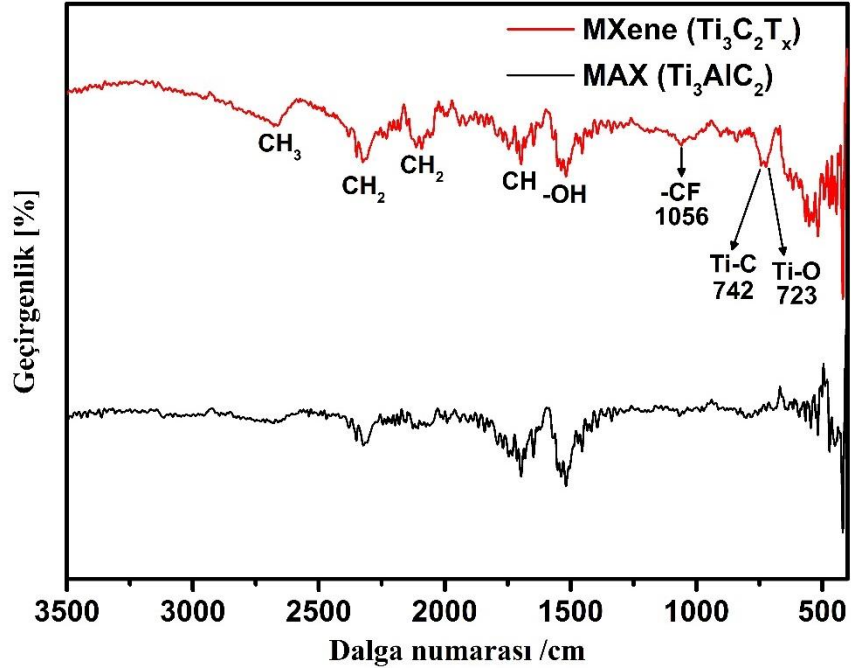
6.1.MALZEME KARAKTERİZASYON SONUÇLARI

6.1.1. FTIR Analizi Sonuçları

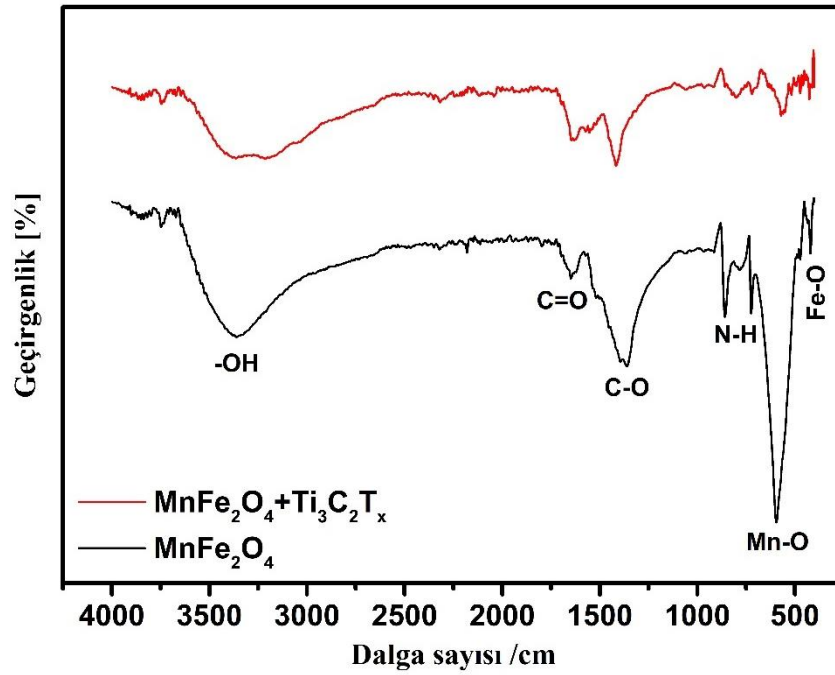
Mangan ferrit ve MXene bileşenlerini karakterize etmek için aynı zamanda FTIR analizleri de gerçekleştirilmiştir. Bu analizlerdeki temel amaç elde edilen ürünlerin kimyasal bağ yapılarını karakterize etmektir. Bu amaçla öncelikle MAX fazı ve MXene bileşenlerinin FTIR analizleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar şekil 6.1’de verilmiştir. Bu sonuçlara göre MXene için dalga sayısı 2300 ila 2700/cm aralığında CH₃ ve CH₂ gerilimlerine bağlı karakteristik pikler gözlenmiştir. 1500/cm civarında ise -OH gerilmesine yönelik bir pik gözlenmiştir. Ayrıca 1056/cm dalga sayısında ise -CF bağlanmasına yönelik gerilim piki gözlenmiştir. -OH ve -CF bağlanmaları MXene’nin dış kısmını oluşturan yapılardan kaynaklı olduğu düşünülmekte olup etching işleminden sonra meydana geldiği görülmektedir. Bunların dışında dalga sayısı yaklaşık 742 ve 723/cm’de gözlenen piklerin ise sırasıyla Ti-C ve Ti-O bağlanmalarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Böylece MAX (Ti₃AlC₂) fazının hidroflorik asit ile etching işlemi sonrası MXene (Ti₃C₂T_x)’ye dönüştüğü anlaşılmıştır.

Hidrotermal yöntemle üretilen mangan ferrit bileşiklerinin kimyasal bağ yapıları da FTIR analizleri ile incelenmiş olup elde edilen sonuçlar şekil 6.2’de verilmiştir. Bu sonuçlara göre MXene katkılı ve katkısız olan mangan ferrit bileşiklerinin dalga sayısı yaklaşık 3500/cm civarında -OH gerilmesine bağlı pikler meydana geldiği gözlenmiştir. Bunların dışında bariz olarak dalga sayısı 1500/cm ve 1700/cm civarında ise sırasıyla C-O ve C=O bağlarının varlığı gözlenmiştir. Dalga sayısı yaklaşık 1000/cm civarında ise N-H bağına ait gerilme piki gözlenmiştir. Meydana

gelen bu piklerin sentez esnasında çöktürücü reaksiyon vermesi amacıyla kullanılan karbon ve azot bazlı üre bileşiminin reaksiyona girmeyen kısımlarından kaynaklandığı düşünülmektedir. -OH bağının ise meydana gelen metal oksitlerin nemli olması ya da hidroksit yapısı içermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bunların dışında dalga sayısı yaklaşık 460/cm ve 540/cm civarında gözlenen Keskin piklerin ise sırasıyla Fe-O ve Mn-O bağlarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Yapı içerisinde her ne kadar -OH ve karbon bazlı safsızlıklar yer alsada da 460/cm ve 540/cm’lerde gözlenen metal oksit bağları arzu edilen bileşiklerin başarılı bir şekilde meydana geldiğini göstermektedir.



Şekil 6.1. MAX fazı ve MXene bileşenlerinin FTIR sonuçları

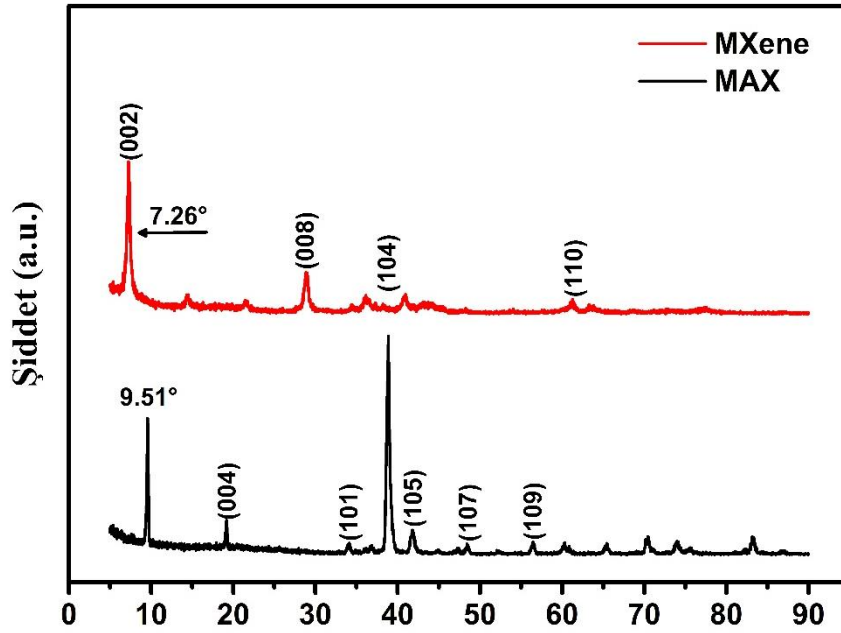


Şekil 6.2. Mangan ferrit bileşiklerinin FTIR sonuçları

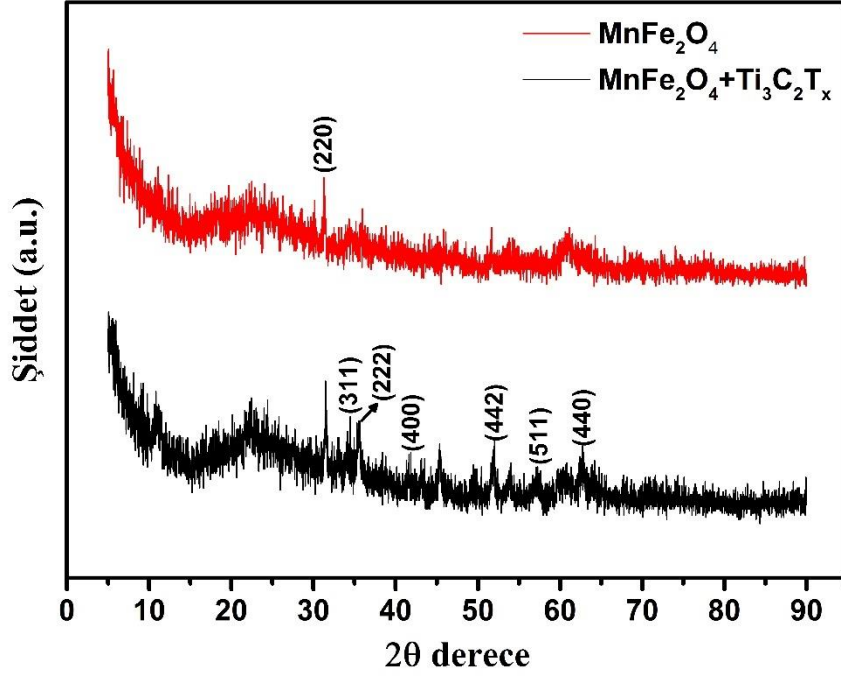
6.1.2. XRD Analiz Sonuçları

Bu çalışmada elektroaktif madde olarak mangan ferrit ve MXene partikülleri kullanılmıştır. Bu partiküllerden mangan ferrit olanı hidrotermal yöntemle nikel köpük yüzeyinde sentezlenirken MXene ise bu senteze farklı oranlarda eklenmiştir. MXene partikülleri ise MAX fazının hidroflorik asit ile bir gün boyunca muamele edilmesi ile elde edilmiştir. Bu işlemlerin ardından elde edilen her bir ürünün XRD analizleri ile karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Bu bağlamda öncelikli olarak şekil 6.3'te MAX fazından elde edilen MXene partiküllerinin XRD analiz sonuçları verilmiştir. Bu sonuçlara göre MAX fazının (Ti_3AlC_2) 2 teta değeri yaklaşık 9° , 19° , 34° , 38° , 42° , 48° ve 56° olan açılarda sırasıyla (002), (004), (101), (104), (105), (107) ve (109) düzlemleri gözlenmiştir (Ranjithkumar vd, 2019). Bu sonuçlar ticari olarak temin edilen Ti_3AlC_2 bileşimini doğrulamaktadır. Etching işleminin ardından elde edilen sonuçlara göre ise Al elementinin solüsyona geçmesinden kaynaklı pek çok pikin kaybolduğu gözlenmiştir. Bunların yanı sıra 2 teta değeri yaklaşık 27° 'de ise (008) düzleminin belirgin bir şekilde ortaya çıktığı gözlenmiştir. Ayrıca 9° 'de gözlenen (002) düzleminin ise yaklaşık 7° civarına kaydığı gözlenmiştir ki bu, Al elementinin solüsyona geçerek lamelli bir MXene yapısı elde edildiğinin göstergesi olarak kabul edilmektedir (Naguib vd, 2014).

Mangan ferrit sentezi sonrası elde edilen ürünlerin XRD analiz sonuçları ise şekil 6.4'te verilmiştir. Bu sonuçlara göre 2 teta değeri yaklaşık 31° , 34° , 36° , 42° , 52° , 57° ve 63° açılarında muhtemelen mangan ferrite ait sırasıyla (220), (311), (222), (400), (442), (511) ve (440) düzlemleri gözlenmiştir (Jyothi vd, 2019). Benzer pikler MXene katkılı olduğunda da gözlenmiştir fakat şiddetleri düşük olduğu için daha az belirgin haldedir. Bu analiz sonuçlarında MXene'nin görülmemesinin muhtemel sebebi ise mangan ferritin oldukça baskın ve yüksek şiddette piklerinin olmasından kaynaklıdır. Sonuç olarak arzu edilen mangan ferrit sentezinin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği söylenebilir. MXene sentezinin de MAX fazından başarılı bir şekilde elde edildiği söylenebilir.



Şekil 6.3. MXene'nin XRD sonuçları

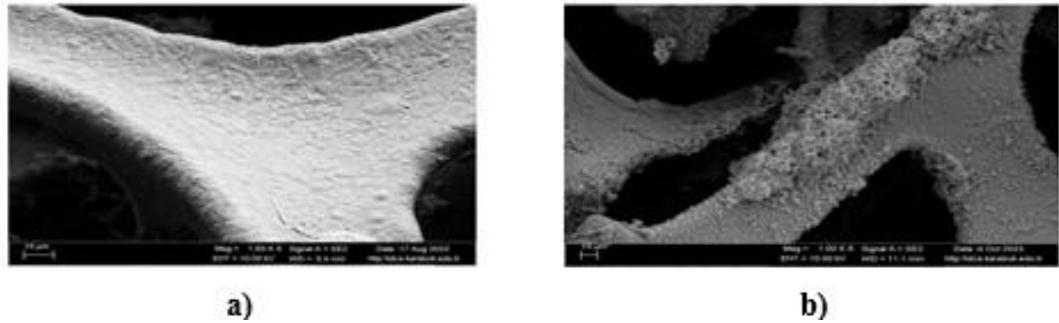


Şekil 6.4. Mangan ferrit sentezi sonrası elde edilen ürünlerin XRD sonuçları

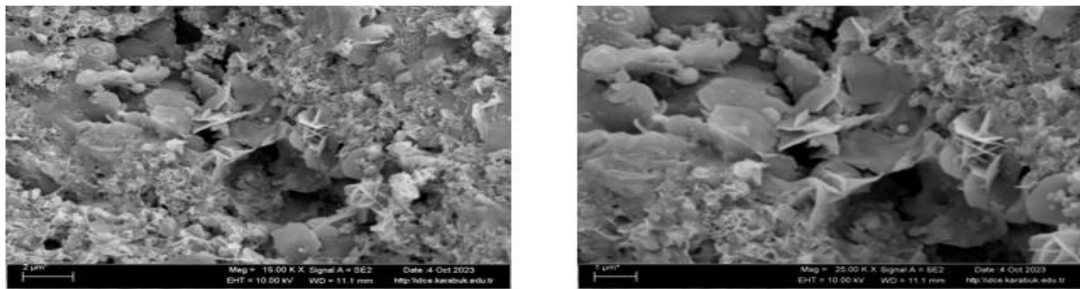
6.1.3. SEM analiz sonuçları

Çalışmanın bu kısmında hidrotermal yöntemle üretilen elektrotların taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile inceleme sonuçları verilmiştir. Elektrot üretimlerinde akım toplayıcı olarak nikel köpük kullanılmıştır. Öncelikli olarak şekil 6.5'te nikel köpüğün sentez öncesi makro görüntüsü verilmiştir. Bu görüntüde yüzeyinde herhanbi bir oluşum gözlenmediği anlaşılmaktadır. Bu şeklin ardından ise şekil 6.6'da mangan ferrit sentezi sonrası nikel köpüğün makro görüntüsü verilmiştir. Bu görüntüde ise yüzeyde çeşitli oluşumların meydana geldiği anlaşılmaktadır. Bu oluşumların ise daha ayrıntılı görüntülenmesi amacıyla her bir elektrotun farklı büyütmelemlerde görüntüleri alınmıştır. Şekil 6.9'da verilen görüntülerde ise yüzeyde meydana gelen yapıların nikel köpüğü neredeyse tamamen kapladığı gözlenmiştir. Ayrıca bu oluşumlara daha yüksek büyütmelemlerde bakıldığında ise yaklaşık 50 nm kalınlığında ve 2D geometride bir yapının meydana geldiği söylenebilir. Bu üretimlere 5 mg MXene eklendiğinde meydana gelen oluşumlar ise şekil 6.7'de verilmiştir. Burada ise MXene'nin miktarı bakımından az olması sebebi ile görüntülenemediği ancak mangan ferrit oluşumunun ise daha ince ve küçük

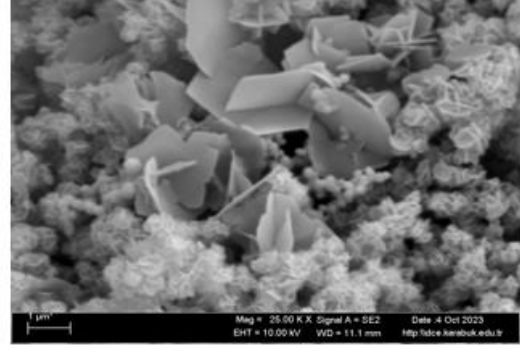
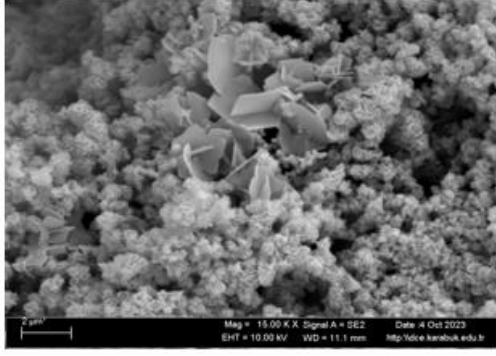
plakaların birleşerek topaksı bir yapı meydana getirdiği anlaşılmaktadır. Şekil 6.8'te verilen 10 mg MXene ilaveli numunede ise bu topaksı yapıdaki mangan ferritlerin arasında lamelli yapıda MXene yapılarının meydana geldiği gözlenmiştir. Lamelli yapıdaki MXene'lerin çok katmanlı olduğu anlaşılmaktadır. Ancak numunenin bazı bölgelerinde ve yüksek büyütmele incelemelerde mangan ferritin MXene yapısının yüzeyini kapladığı ve süngerimsi bir yapı meydana getirdiği anlaşılmaktadır. Şekil 6.9.'da verilen 20 mg MXene ilaveli numunede ise MXenenin tamamen mangan ferrit ile kaplanarak foam yüzeyine tutunduğu anlaşılmaktadır. MXene miktarına bağlı mangan ferritin plaka geometrisinin incelerak süngerimsi yapı oluşturması muhtemelen MXene tarafından çekirdeklenmeyi arttırmışından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çekirdeklenmenin artışı ise mangan ferrit gibi kristal yapıların MXene etrafında oluşarak bu yapıyı tamamen kaplamasına sebep olduğu düşünülmektedir. Benzer çalışmalar literatürde de bakır ferrit sentezi esnasında da gözlenmiştir (Polat ve Dana 2022).



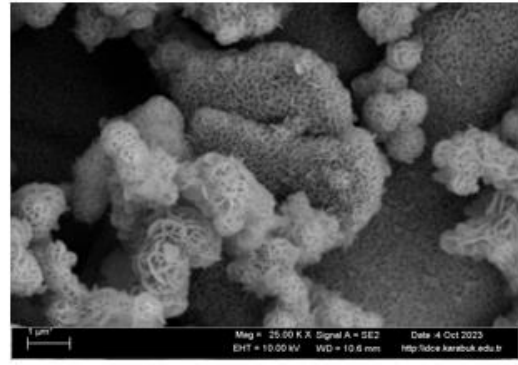
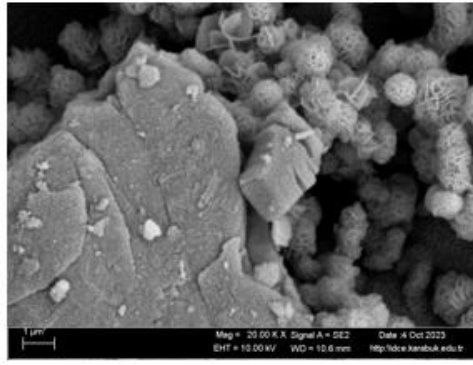
Şekil 6.5. Üretim öncesi (a) ve sonrası (b) saf nikel köpük SEM görüntüleri



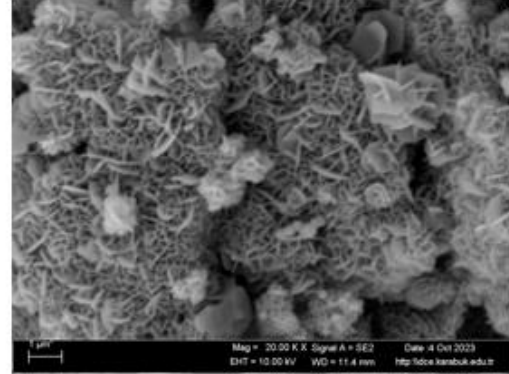
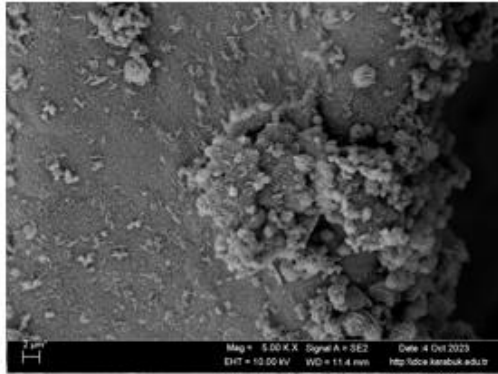
Şekil 6.6. Saf MnFe₂O₄ numunesinin SEM görüntüleri



Şekil 6.7. 5 mg MXene katkılı $MnFe_2O_4$ numunesinin SEM görüntüleri



Şekil 6.8. 10 mg MXene katkılı $MnFe_2O_4$ numunesinin SEM görüntüleri



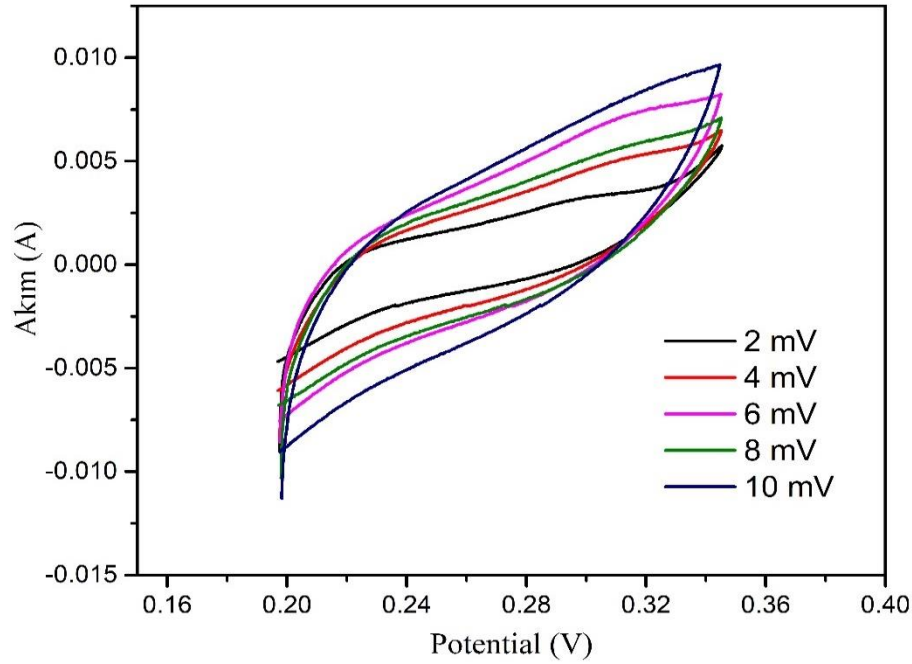
Şekil 6.9. 20 mg MXene katkılı $MnFe_2O_4$ numunesinin SEM görüntüleri

6.2.ELEKTROKİMYASAL ÖLÇÜM SONUÇLARI

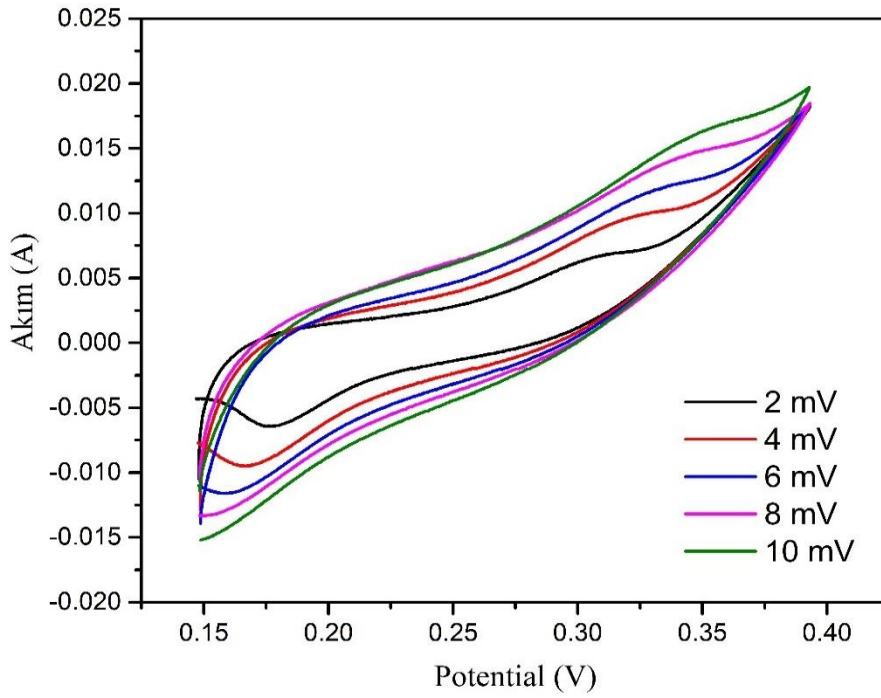
6.2.1. Çevrimli Voltametri Ölçüm Sonuçları

Üretilen elektrotların elektrokimyasal performanslarını belirlemek için ilk olarak çevrimli voltametri ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümler katkısız mangan ferrit ve 20 mg MXene katkılı mangan ferrit bazlı elektrotlar üzerinde gerçekleştirilmiş ve

elde edilen sonuçlar şekil 6.10 ve şekil 6.11’te verilmiştir. Bu ölçümlerde 2 mV/s, 4 mV/s, 6 mV/s, 8 mV/s ve 10 mV/s olarak uygulanmıştır. Katkısız mangan ferrit bazlı elektrotta potansiyel farkı 0,2 ile 0,35 V aralığında uygulanırken MXene katkılı olanda ise 0,15 ile 0,4 V aralığında uygulanmıştır. Katkısız olan mangan ferrit bazlı elektrotta potansiyel farkı genişletildiğinde polarizasyon olduğu gözlenmiştir. Bu sebeple daha yüksek potansiyellerde ölçüm gerçekleştirilememiştir. Bu sonuçlara göre anodik ve katodik bölgede uygulanan gerilimlerde geri dönüşlü sonuçların meydana geldiği gözlenmiştir. Ayrıca katodik bölgede yaklaşık 0,3V civarında ve anodik bölgede ise 0,17V civarında yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının meydana geldiği gözlenmiştir. Bu reaksiyonların muhtemelen Fe^{+2}/Fe^{+3} ya da Mn^{+2}/Mn^{+3} ’den kaynaklandığı düşünülmektedir (Alhubiti vd, 2023). Bu sonuçlara göre elektrotların sabit tarama hızında MXene katkılı elektrotun integral alanı katkısız mangan ferritin integral alanına kıyasla daha daha yüksektir. Bunun ise iletkenliğinin ya da yüzey alanının artarak daha fazla iyon tutabilmesi ile ilişkisi vardır. Ayrıca tarama hızı artışına bağlı bu alanın genişlemesi de elektrot yüzeyinde meydana gelen iyonların tutunma ve solüsyona geri dönme aşamasının geri dönüşlü bir şekilde meydana geldiğini göstermektedir (Alhubiti vd, 2023).



Şekil 6.10. 20 mg MXene katkısız mangan ferrit elektrodun çevrimli voltametri ölçüm sonuçları

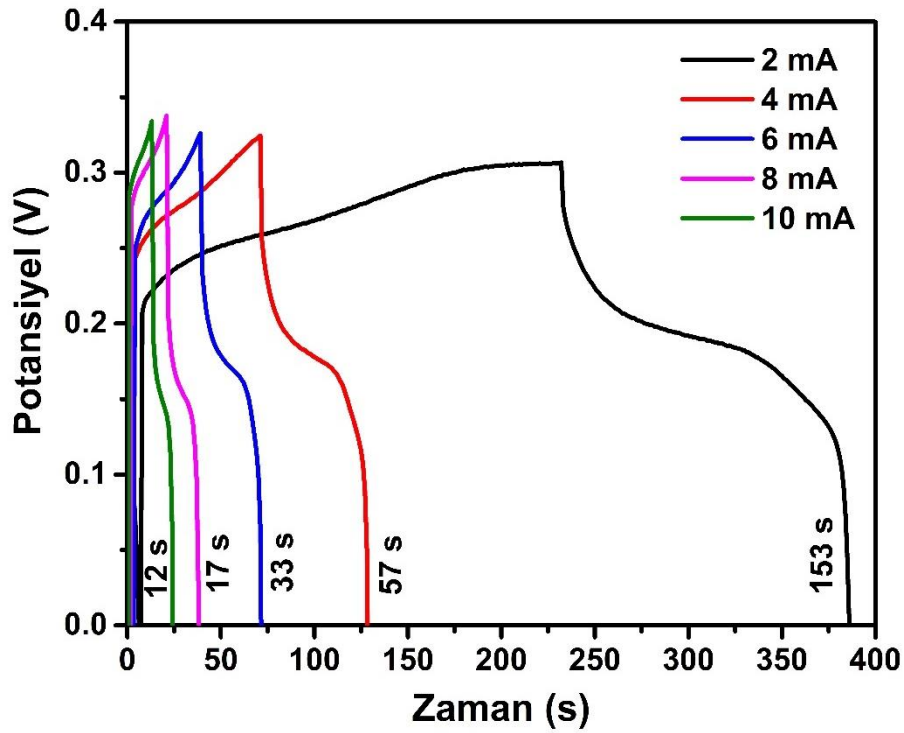


Şekil 6.11. 20 mg MXene katkılı mangan ferrit elektrodun çevrimli voltametri ölçüm sonuçları

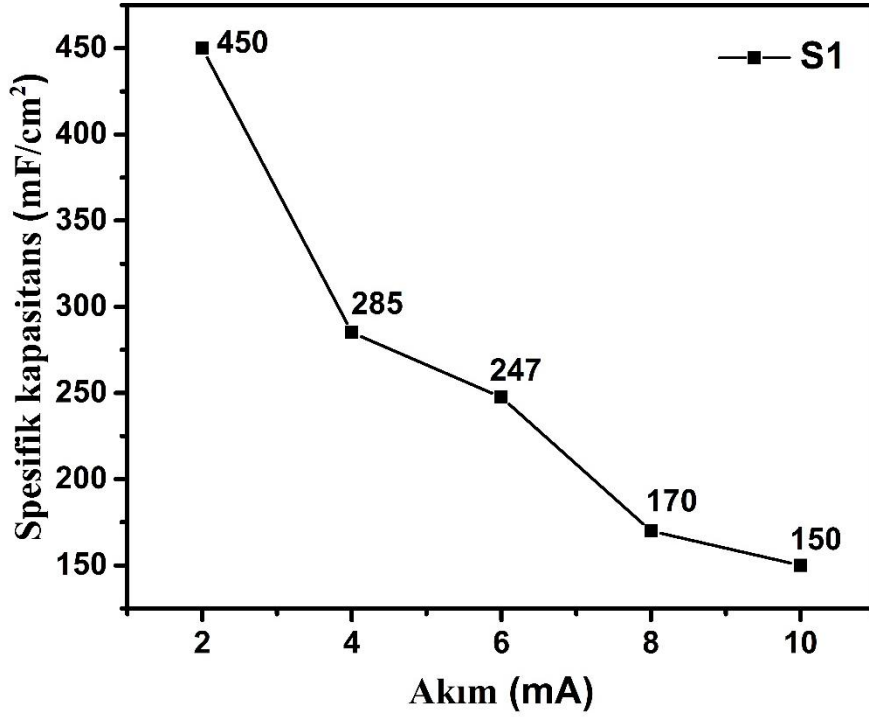
6.2.2. Galvanostatik Şarj-Deşarj Ölçüm Sonuçları

Hidrotermal yöntemle üretilen elektrotların elektrokimyasal performanslarının belirlenmesi için galvanostatik şarj-deşarj ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümler katkısız mangan ferrit ve 20 mg MXene katkılı mangan ferrit ile üretilen elektrotlar üzerinde gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla öncelikle katkısız mangan ferritin ölçümleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar şekil 6.12’de verilmiştir. Ölçümlerde 6 M KOH solüsyonuna elektrotun $0,5 \times 1 \text{ cm}^2$ ’lik bir alana sahip bir kısmı daldırılmış ve 2 mA, 4 mA, 6 mA, 8 mA ve 10 mA akımlar uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre en uzun deşarj süresi 153 sn ile 2 mA akım uygulandığında elde edilmiştir. Uygulanan akım miktarı kademeli olarak 4 mA, 6 mA ve 8 mA’ye çıkarıldığında ise deşarj süreleri sırasıyla 57 sn, 33 sn ve 17 sn sürmüştür. En düşük deşarj süresi ise 12 sn ile 10 mA akım uygulanıldığında elde edilmiştir. Düşük akım uygulandığında muhtelen elektrolit iyonları elektrot yüzeyinin iç kısımlarına kadar ulaşabilmek için vakit bulmaktadır. Bu sebeple deşarj süresi de daha uzun sürelerde gerçekleşmektedir. Ancak akım arttırıldığında iyonlar yüzeye hızlı bir şekilde toplanarak iyon filmi oluşturmakta ve iç bölgelere nüfuz etmesini engellediği düşünülmektedir. Öte yandan bu elektrotun her bir akımdaki deşarj sürelerine bağlı

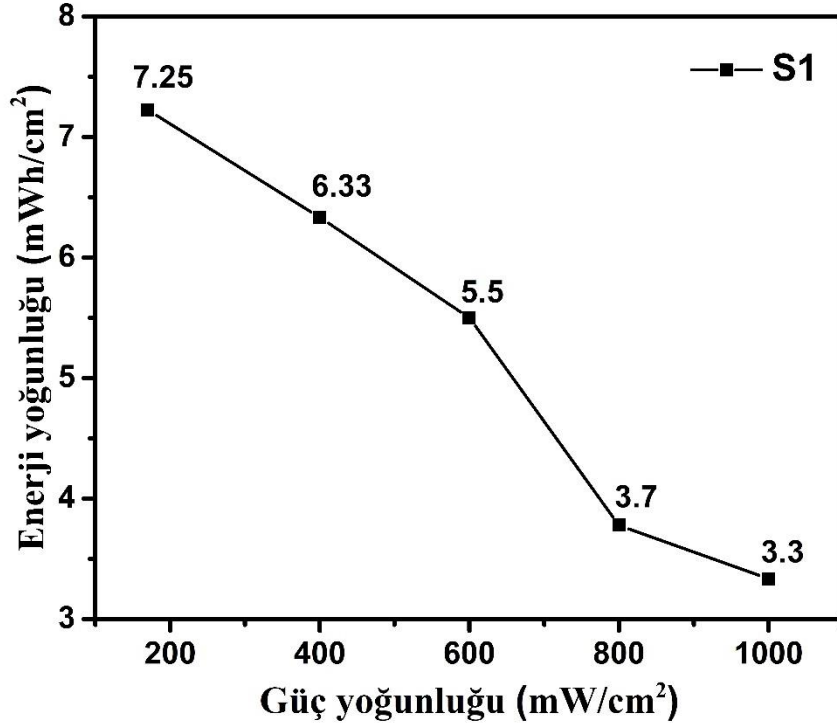
spesifik kapasitans değerleri hesaplanmış ve Şekil 6.13'de verilmiştir. Elde edilen sonuÇlara göre en yüksek spesifik kapasitans değeri 450 mF/cm^2 ile 2 mA akımda meydana gelmiştir. Akım değeri 4 mA , 6 mA ve 8 mA 'e kademeli olarak çıkarıldığında ise deşarj srelerindeki düŐüŐlere bağlı spesifik kapasitans değerleri sırasıyla 285 mF/cm^2 , 247 mF/cm^2 ve 170 mF/cm^2 olduğu hesaplanmıştır. En düşük spesifik kapasitans değeri ise deşarj süresi 12 sn süren 10 mA 'lik akımda 150 mF/cm^2 olarak gerçekleşmiştir. Bunların dışında her bir elektrotun aynı zamanda enerji ve güç yoğunluğu da hesaplanmış ve Şekil 6.14'de verilmiştir. En yüksek enerji yoğunluğu 2 mA akımda $7,25 \text{ mWh/cm}^2$ olarak elde edilmiştir. Daha sonra 4 mA , 6 mA ve 8 mA akımlardaki enerji yoğunlukları ise sırası ile $6,33 \text{ mWh/cm}^2$, $5,5 \text{ mWh/cm}^2$ ve $3,7 \text{ mWh/cm}^2$ olduğu hesaplanmıştır. En düşük enerji yoğunluğu ise 10 mA akımda 3.3 mWh/cm^2 olarak elde edilmiştir.



Şekil 6.12. M1 örneğinin galvanostatik Şarj-deşarj eğrileri



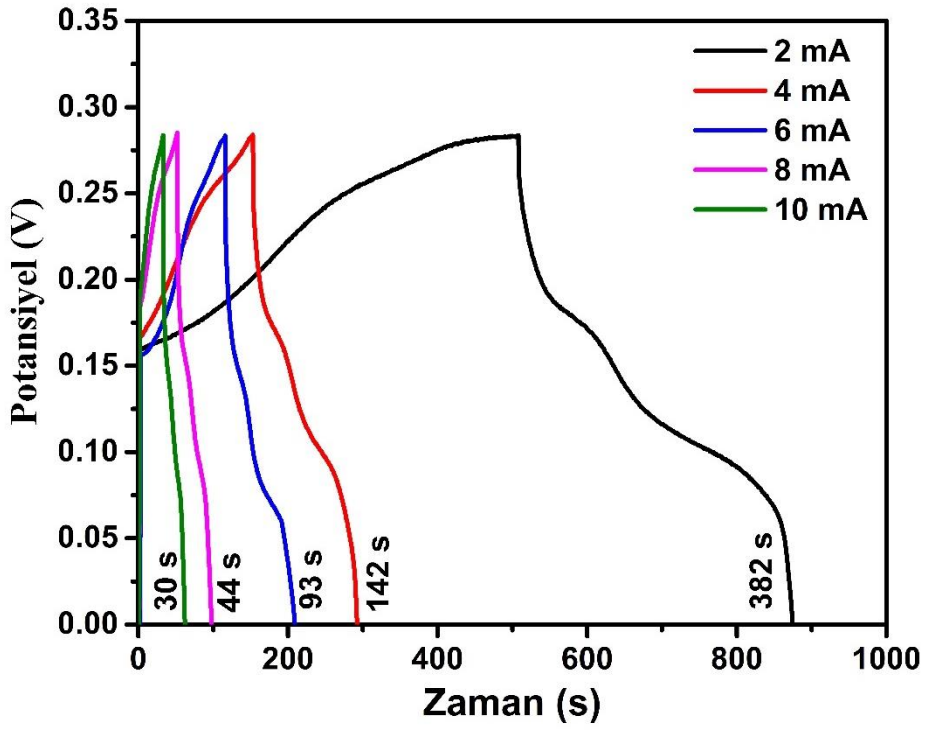
Şekil 6.13. M1 örneğinin elektrotlarının spesifik kapasitans değerleri



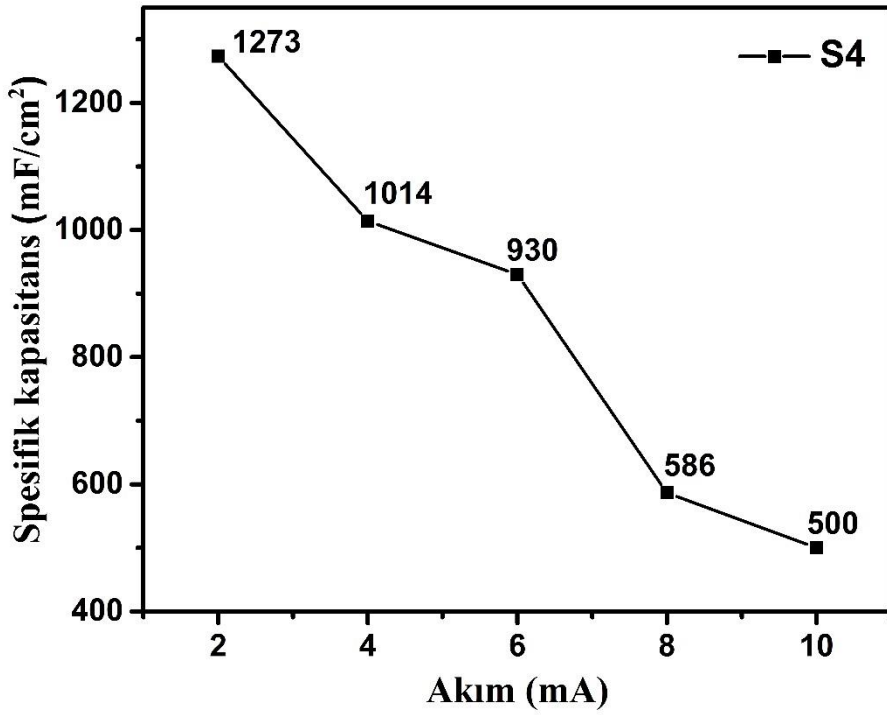
Şekil 6.14. M1 örneğinin elektrotlarının enerji ve güç yoğunluğu

Üretilen elektrotlardan 20 mg MXene eklenmiş mangan ferrit olanın galvanostatik şarj-deşarj ölçümleri ise aşağıdaki şekil 6.15'de verilmiştir. Buradaki sonuçlara göre en uzundeşarj süresi 382 sn ile 2 mA akım uygulandığında gözlenmiştir. Uygulanan

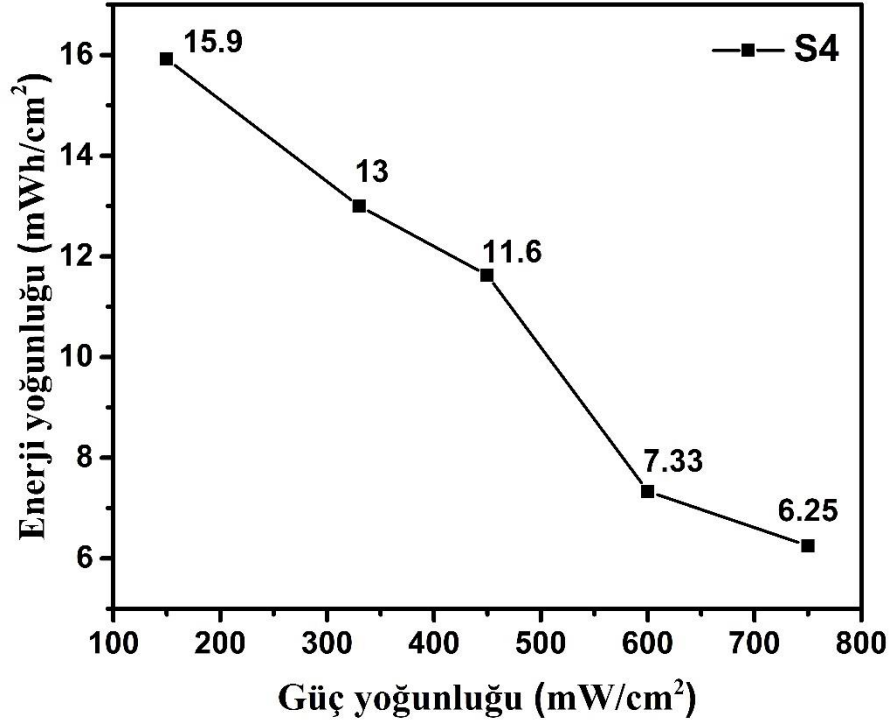
akım değeri kademeli olarak arttırılarak 4 mA, 6 mA ve 8 mA'ye çıkarıldığında ise deşarj süreleri de sırasıyla 142 sn, 93 sn ve 44 sn olarak ölçülmüştür. En düşük deşarj süresi ise 30 sn ile 10 mA akım uygulandığında gözlenmiştir. Akım arttıkça gözlenen deşarj süresi düşüşleri katkısız mangan ferritte belirtildiği gibi iyonların hızlı bir şekilde elektrotun yüzeyinde birikmesi ve içeriye nüfuz edecek vakit bulamaması ile ilişkilidir. Düşük akımlarda iyonlar daha yavaş bir şekilde elektrot yüzeyinde tutunmaktadır ki bu esnada iç kısımlara kadar ulaşarak daha fazla iyon biriktirebilmektedir. Bu bağlamda elektrokimyasal performansını değerlendirmek için spesifik kapasitans değeri hesaplanmış ve sonuçlar şekil 6.16'da verilmiştir. Bu sonuçlara göre en yüksek spesifik kapasitans değeri 1273 mF/cm² ile 2 mA akım uygulandığında elde edilmiştir. Akım miktarı kademeli olarak 4 mA, 6 mA ve 8 mA'ye arttırıldığında ise spesifik kapasitans değerleri sırasıyla 1014 mF/cm², 930 mF/cm² ve 586 mF/cm² olarak elde edilmiştir. En düşük kapasite değeri ise 500 mF/cm² ile 10 mA akım uygulandığında elde edilmiştir. Öte yandan bu elektrotun enerji ve güç yoğunluğu da hesaplanmış ve sonuçlar şekil 6.17'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre en yüksek enerji yoğunluğu 15,9 mWh/cm² olarak elde edilirken güç yoğunluğu ise yaklaşık 150 mW/cm² olarak elde edilmiştir. Uygulanan akım arttırıldıkça depolanan enerji miktarı da azaldığı gözlenmiştir. Bu azalış 4 mA, 6 mA ve 8 mA'de sırasıyla 13 mWh/cm², 11,6 mWh/cm² ve 7,3 mWh/cm² olarak gerçekleşmiştir. En düşük enerji yoğunluğu ise 10 mA akım uygulandığında 6,25 mWh/cm² olduğu hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre spesifik kapasitans bakımından 20 mg MXene ilavesi ile mangan ferrit bazlı elektrotun neredeyse üç kat daha yüksek performans sergilediği gözlenmiştir. Enerji yoğunluğu bakımından ise %83 daha yüksek performans sergilediği hesaplanmıştır. Bu artışın elektrotun muhtemelen yüzey alanı ve iletkenliğindeki artışla doğrudan ilişkisi olduğu düşünülmektedir. MXene bileşeni iki boyutlu ve yüzey alanı oldukça yüksek bir bileşendir. İletkenliği ise yaklaşık ($\approx 15100 \text{ S cm}^{-1}$) olduğu bilinmektedir [128]. Mangan ferrit ise iletkenlik bakımından oldukça düşük degree sahiptir ($5,34247 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$) [129]. Bu sebeple MXene'nin mangan ferritin iletkenliğini arttırarak daha fazla iyon çekme kabiliyeti kazandırdığı düşünülmektedir. Ayrıca geniş yüzey alanı sayesinde de daha fazla iyon tutabilecek yüzey alanı kazandırdığı da düşünülmektedir (Alhubiti vd, 2023).



Şekil 6.15. M4 örneğinin galvanostatik şarj-deşarj eğrileri



Şekil 6.16. M4 örneğinin elektrotlarının spesifik kapasitans değerleri



Şekil 6.17. M4 örneğinin elektrotların enerji ve güç yoğunluğu

BÖLÜM 7

SONUÇLAR

Bu çalışmada enerji depolama alanında kullanılmak üzere mangan ferrit bazlı MXene katkılı elektrotların geliştirilmesi üzerinde durulmuştur. Bu amaçla bahsi geçen elektroaktif maddeler akım toplayıcı nikel köpük yüzeyinde hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir. Sentezler katkısız mangan ferrit ve sırasıyla 5 mg MXene, 10 mg MXene ve 20 mg MXene katkılı mangan ferrit olarak gerçekleştirilmiştir. Üretilen bu elektrotların öncelikle karakterizasyonları daha sonra elektrokimyasal performansları ölçülmüştür. Karakterizasyonları XRD, FTIR ve SEM analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre mangan ferrit bileşiğinin nikel köpük yüzeyinde MXene ile birlikte 2D geometride yaklaşık 50 nm duvar kalınlığında başarılı bir şekilde meydana geldiği gözlenmiştir. Ancak düşük miktarda MXene eklentisi yapıldığında mikroyapıda varlığı gözlenmemiştir. Miktar bakımından en düşük 10 mg MXene ilavesi mikroyapıda gözlenmiştir. Ayrıca MXene varlığı arttıkça mangan ferritlerin kristallerinin boyutunun küçüldüğü ve topaksı yapıda iç içe geçmiş plaka görünümünde oluşmaya başladığı anlaşılmıştır. Elektrokimyasal performansları ölçüldüğünde ise 20 mg MXene ilaveli mangan ferrit elektrotunun spesifik kapasitesinin 1273 mF/cm² civarında olduğu enerji ve güç yoğunluğunun ise yaklaşık 15,9 mWh/cm² – 150 mW/cm² olduğu gözlenmiştir. Bu değerlerin katkısız mangan ferrit bazlı elektrota kıyasla spesifik kapasite bakımından neredeyse üç kat, enerji yoğunluğu bakımından ise yaklaşık %83 daha yüksek olduğu hesaplanmıştır. Bu artışın MXene partiküllerinin yüksek iletkenliği ve muhtemelen geniş yüzey alanıyla ilişkili olduğu düşünülmüştür. Ayrıca literatürle kıyaslandığında ise oldukça yüksek performansı sayesinde süperkapasitörlere için umut vadeci bir elektrot olduğu düşünülmüştür.

KAYNAKLAR

- Abraham, K. M., “How comparable are sodium-ion batteries to lithium-ion counterparts?”, *ACS Energy Letters*, 5 (11): 3544–3547 (2020).
- Akhlaghi, N. ve Najafpour-Darzi, G., “Manganese ferrite (MnFe_2O_4) Nanoparticles: From synthesis to application-A review”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 103: 292–304 (2021).
- Aleksenskii, A. E., Brunkov, P. N., Dideikin, A. T., Kirilenko, D. A., Kudashova, Y. V., Sakseev, D. A., Sevryuk, V. A., ve Shestakov, M. S., “Single-layer graphene oxide films on a silicon surface”, *Technical Physics*, 58: 1614–1618 (2013).
- Althubiti, N. A., Aman, S., ve Taha, T. A. M., “Synthesis of $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{MXene}/\text{NF}$ nanosized composite for supercapacitor application”, *Ceramics International*, (2023).
- Anasori, B., Lukatskaya, M. R., ve Gogotsi Y., “2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage.” *Nature Reviews Materials* 2.2 1-17 (2017).
- Asghar, K., Qasim, M., ve Das, D., “Preparation and characterization of mesoporous magnetic $\text{MnFe}_2\text{O}_4@m\text{SiO}_2$ nanocomposite for drug delivery application”, *Materials Today: Proceedings*, 26: 87–93 (2020).
- Ateş, H., ve Bahçeci, E., “Nano malzemeler için üretim yöntemleri.” *Gazi University Journal of Science Part C: Design and Technology* 3.2 483-499 (2015).
- Bernard, K. ve Ganesh. S., “Nanostructured Bulk Materials: Synthesis, Processing, Properties and Performance.” (1998).
- Boota, M., Anasori, B., Voigt, C., Zhao, M.-Q., Barsoum, M. W., ve Gogotsi, Y., “Pseudocapacitive electrodes produced by oxidant-free polymerization of pyrrole between the layers of 2D titanium carbide (MXene)”, *Advanced Materials*, 28 (7): 1517–1522 (2016).
- Bulut, Y. ve Sular, V., “Kaplama veya laminasyon teknikleri ile üretilen kumaşların genel özellikleri ve performans testleri”, *Tekstil Ve Mühendis*, 15.71 5-16 (2008).
- Burke, A., “Ultracapacitors: why, how, ve where is the technology”, *Journal of Power Sources*, 91 (1): 37–50 (2000).
- Cai, W., Lai, T., Dai, W., ve Ye, J., “A facile approach to fabricate flexible all-solid-state supercapacitors based on $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{graphene}$ hybrids”, *Journal of Power Sources*, 255: 170–178 (2014).

Çetinkaya, Ş., “Kimyasal buhar reaksiyon yöntemi ile nanokristal malzemelerin sentezi”, Doktora Tezi, **İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul, 5-10 (2011).

Chand, P., Vaish, S., ve Kumar, P., “Structural, optical and dielectric properties of transition metal (MFe₂O₄; M= Co, Ni and Zn) nanoferrites”, *Physica B: Condensed Matter*, 524: 53–63 (2017).

Chen, H., Cong, T. N., Yang, W., Tan, C., Li, Y., ve Ding, Y., “Progress in electrical energy storage system: A critical review”, *Progress in Natural Science*, 19 (3): 291–312 (2009).

Cheng, R., Hu, T., Zhang, H., Wang, C., Hu, M., Yang, J., ve Wang, X., “Understanding the lithium storage mechanism of Ti₃C₂T_x MXene.” *The Journal of Physical Chemistry C* 123.2 (2018): 1099-1109.

Choudhary, R. B., Ansari, S., ve Purty, B., ‘Robust electrochemical performance of polypyrrolle (PPy) and polyindole (Pln) based hybrid aelectrode materials for supercapacitor application: A review.’ *Journal of energy storage* 29 101302 (2020)

CURA, B. Y. ve SARI, H. T. D., “Aktif karbon ve grafen esaslı süperkapasitörlerin farklı deşarj akımı ve iyon türlerindeki elektrolitler ile gösterdiği performans değişimleri”, PhD Thesis, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı*, (2015).

Denholm, P., Ela, E., Kirby, B., ve Milligan, M., “Role of energy storage with renewable electricity generation”, *National Renewable Energy Lab. (NREL), Golden, CO (United States)*, (2010).

Dippong, T., Levei, E. A., ve Cadar, O., “Formation, structure and magnetic properties of MFe₂O₄@ SiO₂ (M= Co, Mn, Zn, Ni, Cu) nanocomposites”, *Materials*, 14 (5): 1139 (2021).

Dippong, T., Levei, E. A., ve Cadar, O., “Investigation of structural, morphological and magnetic properties of MFe₂O₄ (M= Co, Ni, Zn, Cu, Mn) obtained by thermal decomposition.” *International Journal of Molecular Sciences* 23.15 8483 (2022).

Douglas, H. ve Pillay, P., “Sizing ultracapacitors for hybrid electric vehicles” **Thirty-First Annual Conference of the Ieee Industrial Electronics Society**, Vols 1-3, 1599-1604, (2005).

Ebin, B., “Nano-partiküllerinin Ultrasonik Sprey Piroliz ve Hidrojen Redüksiyonu (usp-hr) Yöntemi İle Üretimi”, Yüksek Lisans Tezi, **İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul, (2008).

Erdogan, P. Y., Özdemir, N., Zengin, H., ve Yavuz, A., “Süperkapasitör Uygulamaları için Elektrodepolanmış Kobalt Temelli Filmin Nikel Köpük Elektrot Üzerine Sentezi”, *Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 7 (2): 638–648 (2020).

Erdoğan, P.Y., “Süperkapasitör uygulamaları için polianilin/metal oksit elektrotların hazırlanması ve karakterizasyonu”, Doktora Tezi, **Gaziantep Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Gaziantep, 10-20 (2023).

Ersöz, M., “Nano teknoloji 1 Nano teknolojinin temelleri.”, Çeviri Editörü/Editörleri, **Arzum ışıtan, Meltem Balaban**, Denizli, 111-121 (2018).

Fu, C., Zhou, H., Liu, R., Huang, Z., Chen, J., ve Kuang, Y., “Supercapacitor based on electropolymerized polythiophene and multi-walled carbon nanotubes composites”, **Materials Chemistry and Physics**, 132 (2–3): 596–600 (2012).

Geng, L., Yan, F., Dong, C., ve An, C., “Design ve regulation of novel MnFe₂O₄@C nanowires as high-performance electrode for supercapacitor”, **Nanomaterials**, 9 (5): 777 (2019).

Ghadimi, L. S., Arsalani, N., Tabrizi, A. G., Mohammadi, A., ve Ahadzadeh, I., “Novel nanocomposite of MnFe₂O₄ and nitrogen-doped carbon from polyaniline carbonization as electrode material for symmetric ultra-stable supercapacitor”, **Electrochimica Acta**, 282: 116–127 (2018).

Ghidiu, M., Lukatskaya, M. R., Zhao, M. Q., Gogotsi, Y., ve Barsoum, M. W., “Conductive two-dimensional titanium carbide ‘clay’ with high volumetric capacitance.” **Nature** 516.7529 78-81 (2014).

Gogotsi, Y., ve Babak A., “The rise of MXenes.” **ACS nano** 13.8 8491-8494 (2019).

González, A., Goikolea, E., Barrena, J. A., ve Mysyk, R., “Review on supercapacitors: Technologies and materials”, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 58: 1189–1206 (2016).

Gopi, C. V. M., Vinodh, R., Sambasivam, S., Obaidat, I. M., Singh, S., ve Kim, H.-J., “Co₉S₈-Ni₃S₂/CuMn₂O₄-NiMn₂O₄ and MnFe₂O₄-ZnFe₂O₄/graphene as binder-free cathode and anode materials for high energy density supercapacitors”, **Chemical Engineering Journal**, 381: 122640 (2020).

Güldoğan, Y., “Bayer gıbsiti ve alüminyum tuzlarından yüksek saflıkta alüminyum hidroksit ve alümina üretimi”, PhD Thesis, **Anadolu University (Turkey)**, (2015).

Gupta, V., Gupta, S., ve Miura, N., “Potentiostatically deposited nanostructured CoxNi1-x layered double hydroxides as electrode materials for redox-supercapacitors”, **Journal of Power Sources**, 175 (1): 680–685 (2008).

Hall, P. J., Mirzaeian, M., Fletcher, S. I., Sillars, F. B., Rennie, A. J., Shitta-Bey, G. O., Wilson, G., Cruden, A., ve Carter, R., “Energy storage in electrochemical capacitors: designing functional materials to improve performance”, **Energy & Environmental Science**, 3 (9): 1238–1251 (2010).

Halper, M. S. ve Ellenbogen, J. C., “Supercapacitors: A brief overview”, **The MITRE Corporation, McLean, Virginia, USA**, 1: (2006).

- He, Y., Zhang, Y., Li, X., Lv, Z., Wang, X., Liu, Z., ve Huang, X., “Capacitive mechanism of oxygen functional groups on carbon surface in supercapacitors.” **Electrochimica Acta** 282 618-625 (2018).
- Hu, T., Yang, J., ve Wang, X., “Carbon vacancies in Ti_2CT_2 MXenes: defects or a new opportunity?” **Physical Chemistry Chemical Physics** 19.47 31773-31780 (2017).
- Ibrahim, H., Ilinca, A., ve Perron, J., “Energy storage systems—Characteristics and comparisons”, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 12 (5): 1221–1250 (2008).
- Jia, B. ve Gao, L., “Synthesis ve characterization of single crystalline PbO nanorods via a facile hydrothermal method”, **Materials Chemistry and Physics**, 100 (2–3): 351–354 (2006).
- Jyothi, M. S., Angadi, V. J., Kanakalakshmi, T. V., Padaki, M., Geetha, B. R., ve Soontarapa, K., “Magnetic Nanoparticles Impregnated, Cross-Linked, Porous Chitosan Microspheres for Efficient Adsorption of Methylene Blue from Pharmaceutical Waste Water”, **Journal of Polymers and The Environment**, 27 (11): 2408–2418 (2019).
- Khitab, A., Ahmad, S., Munir, M. J., Kazmi, S. M. S., Arshad, T., ve Khushnood, R. A., “Synthesis and applications of nano titania particles: a review”, **Reviews on Advanced Materials Science**, 53 (1): 90–105 (2018).
- Kiehne, H. A., “Battery Technology Handbook”, **CRC Press**, (2003).
- Kim, B. K., Sy, S., Yu, A., and Zhang, J., “Electrochemical supercapacitors for energy storage and conversion”, **Handbook of Clean Energy Systems**, 1–25 (2015).
- Koch, C. C., “Structural nanocrystalline materials: an overview.” **Journal of Materials Science** 42 1403-1414 (2007).
- Koley, G. ve Cai, Z., “Growth of gallium nitride nanowires and nanospirals”, **MRS Online proceedings Library (OPL)**, 963: (2006).
- Kötz, R. ve Carlen, M., “Principles and applications of electrochemical capacitors”, **Electrochimica Acta**, 45 (15–16): 2483–2498 (2000).
- Kozak, M., “Enerji depolama yöntemleri.” **Uluslararası Teknolojik Bilimler Dergisi** 4.2 17-29 (2012).
- Lefdhil, C., Polat, S., ve Zengin, H. “Synthesis of Zinc Oxide Nanorods from Zinc Borate Precursor and Characterization of Supercapacitor Properties.” **Nanomaterials**, 13(17), 2423 (2023).
- Li, J.-J., Xu, W., Yuan, H.-M., ve Chen, J.-S., “Sol–gel synthesis and magnetization study of $Mn_{1-x}Cu_xFe_2O_4$ ($x= 0, 0.2$) nanocrystallites”, **Solid State Communications**, 131 (8): 519–522 (2004).

Li, Y., Cao, L., Qiao, L., Zhou, M., Yang, Y., Xiao, P., ve Zhang, Y., “Ni–Co sulfide nanowires on nickel foam with ultrahigh capacitance for asymmetric supercapacitors”, *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (18): 6540–6548 (2014).

Li, Y., Shao, H., Lin, Z., Lu, J., Liu, L., Duployer, B., Persson, P. O., Eklund, P., Hultman, L., ve Li, M., “A general Lewis acidic etching route for preparing MXenes with enhanced electrochemical performance in non-aqueous electrolyte”, *Nature Materials*, 19 (8): 894–899 (2020).

Liu, C., Zou, B., Rondinone, A. J., ve Zhang, Z. J., “Chemical control of superparamagnetic properties of magnesium and cobalt spinel ferrite nanoparticles through atomic level magnetic couplings”, *Journal of The American Chemical Society*, 122 (26): 6263–6267 (2000).

Lukatskaya, M. R., Kota, S., Lin, Z., Zhao, M. Q., Shpigel, N., Levi, M. D., ve Gogotsi, Y.,” Ultra-high-rate pseudocapacitive energy storage in two-dimensional transition metal carbides.” *Nature Energy* 2.8 1-6 (2017).

Lukatskaya, M. R., Kota, S., Lin, Z., Zhao, M.-Q., Shpigel, N., Levi, M. D., Halim, J., Taberna, P.-L., Barsoum, M. W., ve Simon, P., “Ultra-high-rate pseudocapacitive energy storage in two-dimensional transition metal carbides”, *Nature Energy*, 2 (8): 1–6 (2017).

Lukatskaya, M. R., Mashtalir, O., Ren, C. E., Dall’Agnese, Y., Rozier, P., Taberna, P. L., Naguib, M., Simon, P., Barsoum, M. W., ve Gogotsi, Y., “Cation intercalation and high volumetric capacitance of two-dimensional titanium carbide”, *Science*, 341 (6153): 1502–1505 (2013).

Mai, L. Q., “Semiconductor nanowire battery electrodes”, *Semiconductor Nanowires*, *Elsevier*, 441–469 (2015).

Mallika, S. and Kumar, R. S., “Review on ultracapacitor-battery interface for energy management system”, *System*, 1: 2 (2011).

Mbebou, M., Polat, S., ve Zengin, H. ‘‘Sustainable cauliflower-patterned CuFe₂O₄ electrode production from chalcopyrite for supercapacitor applications.’’ *Nanomaterials*, 13(6), 1105 (2023).

Meena, S., Anantharaju, K. S., Malini, S., Dey, A., Renuka, L., Prashantha, S. C., ve Vidya, Y. S., “Impact of temperature-induced oxygen vacancies in polyhedron MnFe₂O₄ nanoparticles: As excellent electrochemical sensor, supercapacitor and active photocatalyst”, *Ceramics International*, 47 (10): 14723–14740 (2021).

Mondal, D. K., Borgohain, C., Paul, N., ve Borah, J. P., “Tuning hyperthermia efficiency of MnFe₂O₄/ZnS nanocomposites by controlled ZnS concentration”, *Journal of Materials Research and Technology*, 8 (6): 5659–5670 (2019).

Naguib, M., Kurtoglu, M., Presser, V., Lu, J., Niu, J., Heon, M., ve Barsoum, M. W. “Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti₃AlC₂.” *Advanced Materials*, 23.37 4248-4253 (2011).

Naguib, M., Mashtalir, O., Carle, J., Presser, V., Lu, J., Hultman, L., ve Barsoum, M. W., “Two-dimensional transition metal carbides.” **ACS nano** 6.2 (2012): 1322-1331.

Naguib, M., Mochalin, V. N., Barsoum, M. W., ve Gogotsi, Y., “25th Anniversary Article: MXenes: A New Family of Two-Dimensional Materials”, **Advanced Materials**, 26 (7): 992–1005 (2014).

Naguib, M., Mochalin, V. N., Barsoum, M. W., ve Gogotsi, Y., “25th Anniversary Article: MXenes: A New Family of Two-Dimensional Materials”, **Advanced Materials**, 26 (7): 992–1005 (2014).

Nayak, S., Soam, A., Nanda, J., Mahender, C., Singh, M., Mohapatra, D., and Kumar, R., “Sol–gel synthesized BiFeO₃–graphene nanocomposite as efficient electrode for supercapacitor application”, **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 29: 9361–9368 (2018).

Niftaliyeva, A., Pehlivan, E., Polat, S., ve Avcı, A. “Chemical synthesis of single-layer graphene by using ball milling compared with NaBH₄ and hydroquinone reductants.” **Micro & Nano Letters**, 13(10), 1412-1416 (2018).

New Carbon Mater Li-feng, C., Jing, X., Jian-yu, H., Hong-ji, X., Fei, X., Ye-ru, L., Ruo-wen, F., ve Ding-cai, W., “Structure control of powdery carbon aerogels and their use in high-voltage aqueous supercapacitors”, **New Carbon Matter**, 32 (6): 550–556 (2017).

Nilmoung, S., Kidkhunthod, P., ve Maensiri, S., “The structural and electrochemical properties of CNF/MnFe₂O₄ composite nanostructures for supercapacitors”, **Materials Chemistry and Physics**, 220: 190–200 (2018).

Özdemir R., ve Korkmaz C. A., “Investigation of Structural and Magnetic Properties of Co, Ni and CoNi Alloy Thin Films by Fabricated with Electrodeposition.” **El-Cezeri** 9.3 1122-1135 (2022).

Özen, A., Ozel, F., Kınas, Z., Karabiber, A., ve Polat, S., “Spring assisted triboelectric nanogenerator based on sepiolite doped polyacrylonitrile nanofibers.” **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, 47, 101492 (2021).

Pandolfo, A. G. ve Hollenkamp, A. F., “Carbon properties and their role in supercapacitors”, **Journal of Power Sources**, 157 (1): 11–27 (2006).

Pang, J., Mendes, R. G., Bachmatiuk, A., Zhao, L., Ta, H. Q., Gemming, T., ve Rummeli, M. H., “Applications of 2D MXenes in energy conversion and storage systems.” **Chemical Society Reviews** 48.1 72-133 (2019).

Peng, C., Zhang, S., Jewell, D., ve Chen, G. Z., “Carbon nanotube and conducting polymer composites for supercapacitors”, **Progress in Natural Science**, 18 (7): 777–788 (2008).

- Polat, S. (2021). "Dielectric properties of GNPs@ MgO/CuO@ PVDF composite films." *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bilimleri Dergisi*, 37(3), 412-422.
- Polat, S. (2021). "Dielectric Properties of BN-ZnO-GNP Doped PU-EG Composites." *International Journal Of Engineering Research And Development*, 13(2), 635-644.
- Polat, B. D., ve Keleş, Ö., "Lityum iyon pil teknolojisi", *Metalurji Dergisi*, 162: 42–48 (2012).
- Polat, S. ve Faris, D., "Fabrication of CuFe₂O₄@ g-C₃N₄@ GNPs nanocomposites as anode material for supercapacitor applications", *Ceramics International*, 48 (17): 24609–24618 (2022).
- Polat, S. ve Mashrah, M., "Hydrothermal synthesis and electrochemical performance of GNPs-doped MgFe₂O₄ electrodes for supercapacitors." *Solid State Ionics* 391 (2023): 116107.
- Polat, S., ve Mashrah, M., "Synthesis and electrochemical performance of MgFe₂O₄ with g-C₃N₄ on Ni-foam as composite anode material in supercapacitors." *Journal Of Materials Science: Materials in Electronics* 33.30 23427-23436 (2022).
- Rabe, K. M., Ahn, C. H., ve Triscone, J.-M., "Physics of Ferroelectrics: Modern Perspective", *Springer Science & Business Media*, (2007).
- Rajalakshmi, R. ve Ponpandian, N., "Morphological design of MnFe₂O₄ facets (cube, flakes and capsules) for their role in electrical, magnetic and photocatalytic activity", *Materials Research Bulletin*, 164: 112242 (2023).
- Ranjithkumar, R., Arasi, S. E., Sudhahar, S., Nallamuthu, N., Devendran, P., Lakshmanan, P., & Kumar, M. K., "Enhanced electrochemical studies of ZnO/CNT nanocomposite for supercapacitor devices." *Physica B: Condensed Matter* 568 (2019): 51-59.
- Raza, W., Ali, F., Raza, N., Luo, Y., Kim, K.-H., Yang, J., Kumar, S., Mehmood, A., ve Kwon, E. E., "Recent advancements in supercapacitor technology", *Nano Energy*, 52: 441–473 (2018).
- Rudell, A., "Storage ve Fuel Cells. EPSRC SuperGen Workshop: Future Technologies for a Sustainable Electricity System", *University of Cambridge*, (2003).
- S Sergeev, B. E., "Nanochemistry, Elsevier B. V", *Nanochemistry Kitabı*, Çeviri Editörü/Editörleri, **Piotr Matczak, Stanislaw Romanowsk**, Amsterdam, (2006).
- Sahay, K. ve Dwivedi, B., "Supercapacitors energy storage system for power quality improvement: An overview", *J. Energy Sources*, 10 (10): 1–8 (2009).
- Sarı, A., "Faz Değişimi Yoluyla Isıl Enerjinin Depolanması ve Bu Alanda Yapılan Çalışmalar", *Kimya Lisans Öğrencileri Araştırma Projesi Çalıştayı*, 20: 28 (2011).

- Simon, P. ve Gogotsi, Y., “Materials for electrochemical capacitors”, *Nature Materials*, 7 (11): 845–854 (2008).
- Simon, P. ve Gogotsi, Y., “Perspectives for electrochemical capacitors and related devices.” *Nature materials* 19.11 (2020): 1151-1163.
- Singh, D. J., Gupta, M., ve Gupta, R., “First-principles investigation of MnFe_2O_4 ”, *Physical Review B*, 65 (6): 064432 (2002).
- Soloveichik, G. L., “Battery technologies for large-scale stationary energy storage”, *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 2: 503–527 (2011).
- Sōmiya, S. ve Roy, R., “Hydrothermal synthesis of fine oxide powders”, *Bulletin ff Materials Science*, 23: 453–460 (2000).
- Song, X., Wang, H., Li, Z., Du, C.-F., ve Guo, R., “A review of MnO_2 composites incorporated with conductive materials for energy storage”, *The Chemical Record*, 22 (10): e202200118 (2022).
- Sun, D., Wang, M., Li, Z., Fan, G., Fan, L.-Z., ve Zhou, A., “Two-dimensional Ti_3C_2 as anode material for Li-ion batteries”, *Electrochemistry Communications*, 47: 80–83 (2014).
- Suryanarayana, C. ve Koch, C. C., “Nanostructured materials”, Pergamon Materials Series, *Elsevier*, 313–344 (1999).
- Swihart, M. T., “Vapor-phase synthesis of nanoparticles”, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 8 (1): 127–133 (2003).
- Tang, H., Hu, Q., Zheng, M., Chi, Y., Qin, X., Pang, H., ve Xu, Q. “MXene–2D layered electrode materials for energy storage.” *Progress in Natural Science: Materials International* 28.2 133-147 (2018).
- Tao, Q., Dahlqvist, M., Lu, J., Kota, S., Meshkian, R., Halim, J., ve Rosen, J. “Two-dimensional $\text{Mo}_1.33\text{C}$ MXene with divacancy ordering prepared from parent 3D laminate with in-plane chemical ordering.” *Nature communications* 8.1 (2017): 14949.
- Tao, Y., Xie, X., Lv, W., Tang, D. M., Kong, D., Huang, Z., ve Yang, Q. H., “Towards ultrahigh volumetric capacitance: graphene derived highly dense but porous carbons for supercapacitors.” *Scientific reports* 3.1 2975 (2013).
- Tokgöz, SR. Grafen Oksit katkılı Polianilin (PANI) İnce Filmlerin Elektrokimyasal ve Süperkapasitör Özelliklerinin İncelenmesi. **Diss. Bursa Uludağ University** (Turkey), 2022.
- Torii, Y., Tsuzuki, A., Kato, K., Uwamino, Y., Choi, B. H., ve Lee, M. J., “Chemical processing and characterization of spinel-type thermistor powder in the Mn-Ni-Fe oxide system”, *Journal of Materials Science*, 31: 2603–2607 (1996).

URL 1: “Graphene Supercapacitors: Introduction and News | Graphene-Info”, <https://www.graphene-info.com/graphene-supercapacitors> (2023).

URL 2: “10 Alternatives to Lithium-Ion Batteries: Which New Tech Will Power the Future? » Green Authority”, <https://greenauthority.com/10-alternatives-to-lithium-ion-batteries-79/> (2023).

URL 3: Tmmob Metalurji Mühendisleri Odası, “Nanopartiküller ve Üretim Yöntemleri - 1”, https://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi150/d150_3138.pdf

URL4: Nanoteknoloji, “Nanomalzemelerin üretimi”, blog.aku.edu.tr/evcin/files/2020/11/6-Nanomalzemelerin-Üretim-Sureci.pdf (2020).

URL 5: Nanoteknoloji, “Nanopartiküllerin üretim yöntemleri”, <https://blog.aku.edu.tr/evcin/files/2020/11/7-Nanopartik%C3%BCI-%C3%BCretim-y%C3%B6ntemleri.pdf>

URL 6: Wikipedia, “Fiziksel buhar biriktirme”, https://tr.wikipedia.org/wiki/Fiziksel_buhar_biriktirme

URL 7: “Sol-Jel Yöntemi <https://blog.aku.edu.tr/evcin/files/2020/11/4-Sol-jel-y%C3%B6ntemi.pdf> (2020).

URL 8: “Supercritical Hydrothermal Synthesis.”, <http://www.suflux.com/EN/prod/hs.html> (2012).

URL 9: Prof. Dr. Bilsen Beşergil “Devitrifikasyon.”, <http://bilsenbesergil.blogspot.com/p/devitrifikasyon-devitrification.html>

Vahid Mohammadi, A., Moncada, J., Chen, H., Kayali, E., Orangi, J., Carrero, C. A., ve Beidaghi, M., “Thick and freestanding MXene/PANI pseudocapacitive electrodes with ultrahigh specific capacitance”, *Journal of Materials Chemistry A*, 6 (44): 22123–22133 (2018).

Vamvakidis, K., Katsikini, M., Sakellari, D., Paloura, E. C., Kalogirou, O., ve Dendrinou-Samara, C., “Reducing the inversion degree of MnFe₂O₄ nanoparticles through synthesis to enhance magnetization: evaluation of their 1 H NMR relaxation and heating efficiency”, *Dalton Transactions*, 43 (33): 12754–12765 (2014).

Vara Prasad, B., Ramesh, K. V., ve Srinivas, A., “Structural and magnetic studies of nano-crystalline ferrites MFe₂O₄ (M= Zn, Ni, Cu, and Co) synthesized via citrate gel autocombustion method”, *Journal Of Superconductivity And Novel Magnetism*, 30: 3523–3535 (2017).

Wang, G., Zhang, L., ve Zhang, J., “A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors”, *Chemical Society Reviews*, 41 (2): 797–828 (2012).

- Wang, X., Mathis, T. S., Li, K., Lin, Z., Vlcek, L., Torita, T., Osti, N. C., Hatter, C., Urbankowski, P., ve Sarycheva, A., “Influences from solvents on charge storage in titanium carbide MXenes”, *Nature Energy*, 4 (3): 241–248 (2019).
- Wang, Y., Xu, Y., Hu, M., Ling, H., ve Zhu, X., “MXenes: Focus on optical and electronic properties and corresponding applications.” *Nanophotonics* 9.7 1601-1620 (2020).
- Wu, H., Li, Y., Ren, J., Rao, D., Zheng, Q., Zhou, L., ve Lin, D., “CNT-assembled dodecahedra core@ nickel hydroxide nanosheet shell enabled sulfur cathode for high-performance lithium-sulfur batteries”, *Nano Energy*, 55: 82–92 (2019).
- Xia, Y., Mathis, T. S., Zhao, M. Q., Anasori, B., Dang, A., Zhou, Z., ve Yang, S., “Thickness-independent capacitance of vertically aligned liquid-crystalline MXenes.” *Nature* 557.7705 409-412 (2018).
- Xiong, D., Li, X., Bai, Z., ve Lu, S., “Recent advances in layered $Ti_3C_2T_x$ MXene for electrochemical energy storage.” *Small* 14.17 1703419 (2018).
- Xu, H., Cao, Q., Wang, X., Li, W., Li, X., ve Deng, H., “Properties and chemical oxidation polymerization of polyaniline/neutral red/ TiO_2 composite electrodes”, *Materials Science and Engineering: B*, 171 (1–3): 104–108 (2010).
- Yang, Q., Wang, Y., Li, X., Li, H., Wang, Z., Tang, Z., ve Zhi, C., “Recent Progress of MXene-Based Nanomaterials in Flexible Energy Storage and Electronic Devices.” *Energy and Environmental Materials* 1.4 183-195 (2018).
- Yu, G., Hu, L., Liu, N., Wang, H., Vosgueritchian, M., Yang, Y., Cui, Y., ve Bao, Z., “Enhancing the supercapacitor performance of graphene/ MnO_2 nanostructured electrodes by conductive wrapping”, *Nano Letters*, 11 (10): 4438–4442 (2011).
- Zardkhoshoui, A. M., Ameri, B., ve Davarani, S. S. H., “Fabrication of hollow $MnFe_2O_4$ nanocubes assembled by CoS_2 nanosheets for hybrid supercapacitors”, *Chemical Engineering Journal*, 435: 135170 (2022).
- Zha, D., Xiong, P., ve Wang, X., “Strongly coupled manganese ferrite/carbon black/polyaniline hybrid for low-cost supercapacitors with high-rate capability”, *Electrochimica Acta*, 185: 218–228 (2015).
- Zhang, D., Zhang, X., Ni, X., Song, J., ve Zheng, H., “Low-temperature fabrication of $MnFe_2O_4$ octahedrons: magnetic and electrochemical properties”, *Chemical Physics Letters*, 426 (1–3): 120–123 (2006).
- Zhang, J., Kong, N., Uzun, S., Levitt, A., Seyedin, S., Lynch, P. A., Qin, S., Han, M., Yang, W., Liu, J., Wang, X., Gogotsi, Y., ve Razal, J. M., “Scalable Manufacturing of Free-Standing, Strong $Ti_3C_2T_x$ MXene Films with Outstanding Conductivity”, *Advanced Materials*, 32 (23): 2001093 (2020).
- Zhang, L. L. ve Zhao, X. S., “Carbon-based materials as supercapacitor electrodes”, *Chemical Society Reviews*, 38 (9): 2520–2531 (2009).

Zhang, T., Zhang, L., ve Hou, Y., “MXenes: Synthesis strategies and lithium-sulfur battery applications”, **EScience**, 2 (2): 164–182 (2022).

Zhang, X., Zihong Z., ve Zhen Z., “MXene-based materials for electrochemical energy storage.” **Journal of energy chemistry** 27.1 73-85 (2018).

Zhou, C., “Carbon nanotube based electrochemical supercapacitors”, PhD Thesis, **Georgia Institute of Technology**, (2006).

Zolfaghari, Y., Ghorbani, M., ve Lashkenari, M. S., “Electrochemical study on zeolitic imidazolate framework-67 modified MnFe₂O₄/CNT nanocomposite for supercapacitor electrode”, **Electrochimica Acta**, 380: 138234 (2021).

ÖZGEÇMİŞ

Nuri ERGÜL, Karabük Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği lisans bölümünden 2020 yılında mezun oldu ve 2021-2022 Güz döneminde Karabük Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine başladı.