



**YÜKSEK PERFORMANSLI MoO/CNT HİBRİT
SÜPERKAPASİTÖR ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Selen TAMER

**2020
YÜKSEK LİSANS TEZİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ**

**Tez Danışmanı
Prof. Dr. Fatma MEYDANERİ TEZEL**

**YÜKSEK PERFORMANSLI MoO/CNT HİBRİT SÜPERKAPASİTÖR
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

Selen TAMER

**T.C.
Karabük Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında
Yüksek Lisans Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

**Tez Danışmanı
Prof. Dr. Fatma MEYDANERİ TEZEL**

**KARABÜK
Haziran 2020**

Selen TAMER tarafından hazırlanan “YÜKSEK PERFORMANSLI MoO/CNT HİBRİT SÜPERKAPASİTÖR ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Fatma MEYDANERİ TEZEL
Tez Danışmanı, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından Oy Birliği ile Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir. 15/06/2020

<u>Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)</u>	<u>İmzası</u>
Başkan : Doç. Dr. Murat LÜY (KKÜ)
Üye : Prof. Dr. Fatma MEYDANERİ TEZEL (KBÜ)
Üye : Dr. Öğr. Üyesi M. Emre TURAN (KBÜ)

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

Prof. Dr. Hasan SOLMAZ
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

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

Selen TAMER

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

YÜKSEK PERFORMANSLI MoO/CNT HİBRİT SÜPERKAPASİTÖR ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Selen TAMER

Karabük Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı:

Prof. Dr. Fatma MEYDANERİ TEZEL

Haziran 2020, 49 sayfa

Bu çalışmada, karbon nano tüplerin fonksiyonelleştirilmesinden sonra, MoO:CNT ince film süperkapasitör numuneleri Kimyasal Banyo Depolama (CBD) yöntemi ile farklı sıcaklıklarda (20 °C, 40 °C, 60 °C ve 80 °C) ticari cam ve Polimetilmetakrilat (PMMA) taban malzemeler üzerine üretilmiştir. Üretilen Cam/MoO:CNT ve PMMA/MoO:CNT ince film süperkapasitör yapılarının yüzey morfolojileri iki boyutlu ve üç boyutlu olarak sırası ile FESEM ve AFM ile analiz edilmiştir. Kimyasal bileşimleri EDX analizi ile belirlenmiştir. Oluşan kristal yapılar XRD ile titreşim bant aralıkları ise ATR ile analiz edilmiştir. Elektrokimyasal özellikleri ise Keithley 2400 sourcemeter yardımı ile her bir numune için -0,2 V ile 0,3 V aralığında 5 mV/s, 10 mV/s ve 20 mV/s tarama hızlarında zamana bağlı akım-voltaj (I-V) ölçümlerinden spesifik kapasitans, enerji ve güç yoğunlukları değerleri hesaplanmıştır. Buna göre maksimum spesifik kapasitans değeri 5 mV/s tarama hızında 80 °C’ de Cam/MoO:CNT için, 60 °C’ de PMMA/MoO:CNT için sırası ile

78,7 F/g ve 522 F/g olarak hesaplanmıştır. Taban malzemelerin yanı sıra depolama sıcaklıklarının da oldukça etkili olduğu görülmektedir.

Anahtar Sözcükler : İnce Film, Hibrid Nanoyapı, CBD Metot, Döngüsel Voltametri, Enerji Yoğunluğu

Bilim Kodu : 91521

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF MoO/CNT HYBRID SUPERCAPACITOR WITH HIGH PERFORMANCE

Selen TAMER

Karabük University

Institute of Graduate Programs

Department of Metallurgical and Materials Engineering

Thesis Advisor:

Prof. Dr. Fatma MEYDANERİ TEZEL

June 2020, 49 pages

In this study, after the functionalization of carbon nanotubes, MoO:CNT thin film supercapacitor samples were produced in different temperatures (20 °C, 40 °C, 60 °C and 80 °C) on commercial glass and Polymethylmethacrylate (PMMA) substrates by Chemical Bath Deposition (CBD) method. The surface morphologies of the produced Glass/MoO:CNT and PMMA/MoO:CNT thin film supercapacitor structures were analyzed in two and three dimensions by FESEM and AFM, respectively. Their chemical compositions were determined by EDX analysis. Formed crystal structures were analyzed by XRD and vibration band stretch by ATR. Electrochemical properties such as specific capacitance, energy densities and power densities were calculated from time-dependent current-voltage (I-V) measurements in the range of -0.2 V to 0.3 V at 5 mV/s, 10 mV/s and 20 mV/s scanning rates for each sample by using Keithley 2400 sourcemeter. Accordingly, the maximum specific capacitance values were calculated for Glass/MoO:CNT at 80 °C and

PMMA/MoO:CNT and 60 °C, at 5 mV/s scanning rate as 78.7 F/g and 522 F/g, respectively. In addition to the substrate materials, deposition temperatures are seen very effective.

Key Word : Thin Film, Hybrid Nanostructure, CBD Method, Cyclic Voltammetry, Energy Density

Science Code : 91521

TEŞEKKÜR

Bu tez alıőmasının planlanmasında, araőtırılmasında, yűrűtűlmesinde ve oluőumunda ilgi ve desteęini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrűbelerinden yararlandıęım, yűnlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalıőmamı bilimsel temeller ıőıęında őekillendiren Sayın Hocam Prof. Dr. Fatma MEYDANERİ TEZEL'e sonsuz teőekkűrlerimi sunarım.

Deneyleerin yapılmasında yardımlarını esirgemeyen, Erciyes Ŭniversitesi Eęitim Fakűltesi űęretim űyesi Doę. Dr. İőhak Afőin KARİPER'e teőekkűr ederim.

Bu alıőma Karabűk Ŭniversitesi Bilimsel Araőtırmalar Projeleri Birimi tarafından FYL-2019-2022 kodlu proje ile desteklenmiőtir. Finansal destekleri için KBŬ-BAP birimine teőekkűrlerimi sunarım.

Sevgili aileme maddi ve manevi hiçbir yardımı esirgemedен yanımda oldukları için tűm kalbimle teőekkűr ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

KABUL.....	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	7
LİTERATÜR TARAMASI.....	7
BÖLÜM 3	15
İNCE FİLM KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ.....	15
3.1. ALAN ETKİLİ TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (FESEM)	15
3.2. ENERJİ DAĞILIMLI X-IŞINI SPEKTROSKOPİSİ (EDX)	17
3.3. X-IŞINI KIRINIM CİHAZI (XRD)	17
3.4. ATOMİK KUVVET MİKROSKOBU (AFM)	18
3.5. AZALTIKILMIŞ TOPLAM REFLEKTANS (ATR)	18
3.6. KEITHLEY 2400 SOURCEMETER	19
3.7. DÖNGÜSEL VOLTAMETRİ	19
BÖLÜM 4	22
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	22
4.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER.....	22

	<u>Sayfa</u>
4.2. NUMUNELERİN HAZIRLANMASI VE DENEYİN YAPILIŞI	22
BÖLÜM 5	27
DENEYSEL SONUÇLAR	27
5.1. PMMA/MoO:CNT ve CAM/MoO:CNT İNCE FİLM HİBRİT SÜPERKAPASİTÖR YAPILARA AİT İKİ VE ÜÇ BOYUTLU YÜZEY MORFOLOJİLERİ.....	27
5.2. PMMA/MoO:CNT VE CAM/MoO:CNT İNCE FİLM HİBRİT SÜPERKAPASİTÖR YAPILARA AİT YAPISAL ÖZELLİKLER.....	31
5.3. PMMA/MoO:CNT VE CAM/MoO:CNT İNCE FİLM HİBRİT SÜPERKAPASİTÖR YAPILARA AİT ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLER.....	34
BÖLÜM 6	42
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	42
KAYNAKLAR	44
ÖZGEÇMİŞ	49

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Süperkapasitör şematik gösterimi.....	1
Şekil 1.2. EDLC' lerin, psödokapasitörlerin ve HSC' lerin enerji depolama mekanizmasının şeması.....	3
Şekil 1.3. Karbon nanotüp türleri; a) tek katmanlı, b) çok katmanlı nanotüpler.....	4
Şekil 1.4. SWNT' lerin katlanış şekillerine göre tipleri. a) Koltuk, b) Zig-zag, c) Kiral.....	5
Şekil 3.1. Taramalı elektron mikroskobu.....	16
Şekil 3.2. SEM de görüntü oluşumu.....	16
Şekil 3.3. Bragg Kanunu.....	17
Şekil 3.4. Atomik kuvvet mikroskobu.....	18
Şekil 3.5. ATR ölçümü; a) Tek yansımali, b) Çok yansımali.....	19
Şekil 3.6. Keithley 2400 sourcemeter cihazı.....	19
Şekil 3.7. a) Döngüsel voltamogram, b) Döngüsel voltametri de uyarma sinyali.....	20
Şekil 3.8. a) İdeal süperkapasitör, b) Pseudokapasitörün CV eğrileri.....	21
Şekil 4.1. a) Analitik Terazi b) HNO ₃ ve H ₂ SO ₄ ' den oluşan çözeltiye CNT ilavesi.....	23
Şekil 4.2. Geri Soğutucu.....	23
Şekil 4.3. Süzgeç kağıdına tutunan örnek(sağ) ve süzülme işlemi sonrası oluşan örnek(sol).....	24
Şekil 4.4. Fonksiyonelleştirme işlemi ile CNT yüzeyine molibdenin tutunması.....	25
Şekil 4.5. CBD Metodu ile MoO:CNT ince film üretimi; a) PMMA, b) Cam.....	26
Şekil 4.6. Etüv Fırını.....	26
Şekil 5.1. Cam/MoO:CNT ince film hibrit süperkapasitör numunelerin 40 °C, 60 °C ve 80 °C' deki FESEM görüntüleri ve EDX analizleri.....	27
Şekil 5.2. PMMA/MoO:CNT ince film hibrit süperkapasitör numunelerin 20 °C, 40 °C, 60 °C ve 80 °C' deki FESEM görüntüleri ve EDX analizleri.....	28
Şekil 5.3. Cam/MoO:CNT ince film hibrit süperkapasitör numunelerin 40 °C, 60 °C ve 80 °C' deki AFM görüntüleri.....	30
Şekil 5.4. Cam için 40 °C, 60 °C ve 80 °C' de ve PMMA için 20 °C, 40 °C, 60 °C ve 80 °C' de üretilen MoO:CNT ince film hibrit süperkapasitör yapıların XRD kırınım desenleri.....	32
Şekil 5.5. Cam/MoO ₃ :CNT ince film hibrit süperkapasitör yapıların 40 °C, 60 °C ve 80 °C' deki titreşim pikleri.....	33

- Şekil 5.6. PMMA/MoO₃:CNT ince film hibrit süperkapasitör yapıların 20 °C, 40 °C, 60 °C ve 80 °C’ deki titreşim pikleri..... 34
- Şekil 5.7. Cam/MoO₃:CNT ince film hibrit süperkapasitör yapıların a) 40 °C b) 60 °C ve c) 80°C de sıcaklığa bağlı döngüsel voltametri eğrileri. 35
- Şekil 5.8. PMMA/MoO₃:CNT ince film hibrit süperkapasitör yapıların a) 20 °C b) 40 °C c) 60 °C d) 80°C de sıcaklığa bağlı döngüsel voltametri eğrileri. .. 36

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

- Çizelge 5.1. CAM/MoO:CNT ince film hibrit süperkapasitör yapıların a) 40 °C
b) 60 °C c) 80°C' de sıcaklığa bağlı spesifik kapasitans,
enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu değerleri.....38
- Çizelge 5.2. PMMA/MoO:CNT ince film hibrit süperkapasitör yapıların a) 20
°C b) 40 °C c) 60 °C ve d) 80°C de sıcaklığa bağlı spesifik
kapasitans, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu değerleri.....39

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

Mo	: molibden
MoO	: molibden oksit
MoO ₂	: molibden dioksit
MoO ₃	: molibden trioksit
C	: karbon
O	: oksijen
Ni	: nikel
Fe	: demir
Co	: kobalt
N	: azot
H ₂	: hidrojen
nm	: nanometre
I	: akım
V	: voltaj
mV	: milivolt
W	: watt
S/cm	: simens/santimetre
C _s	: spesifik kapasitans
F	: farad
g	: gram
°	: santigrat derece
m	: metre
E	: enerji
P	: güç
Q	: yük
kg	: kilogram

g : gram

S : yüzey alanı

GPa : gigapascal

sccm : dakika başına standart santimetre küp

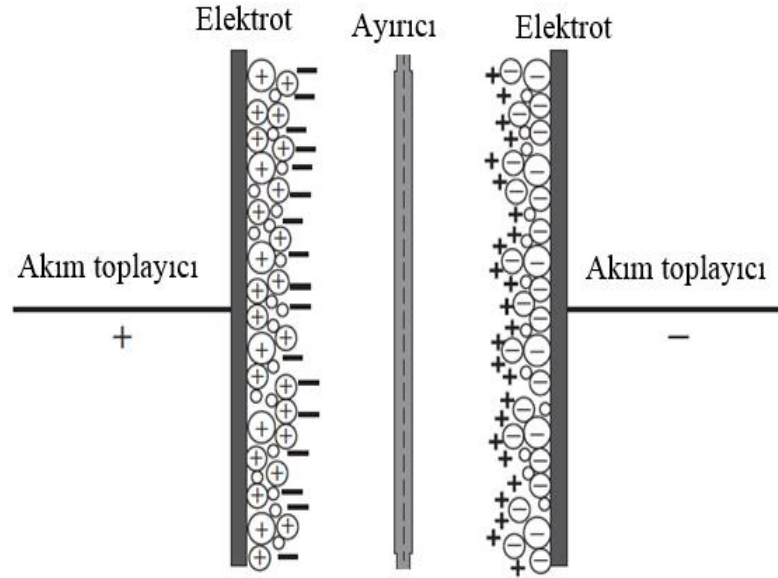
KISALTMALAR

- AFM : Atomic Force Microscopy (Atomik Kuvvet Mikroskobu)
ATR : Attenuated Total Reflection (Azaltılmış Toplam Reflektans)
CBD : Chemical Storage Method (Kimyasal Banyo Depolama)
CNT : Carbon Nanotube (Karbon Nanotüp)
C-V : Cyclic Voltammetry (Döngüsel Voltametri)
EDLC : Electrochemical Double Layer Capacitor (Elektrokimyasal Çift Tabakalı Kapasitör)
EDX : Energy Dispersive X-ray (Enerji Dağılımlı X-ışını)
GCD : Galvanostatic Charge / Discharge (Galvanostatik Şarj/Deşarj)
GO : Grafen Oksit
HSC : Hybrid Supercapacitor (Hibrit Süperkapasitör)
I-V : Akım-Voltaj Ölçümü
MWCN : Multi Walled Carbon Nanotube (Çok Duvarlı Karbon Nanotüp)
PMMA : Polimetilmetakrilat
RF : Radyo Frekansı
SEM : Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskobu)
SWCN : Single Walled Carbon Nanotube (Tek Duvarlı Karbon Nanotüp)
XRD : X-ray Diffraction (X-ışını Kırınımı)

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Son yıllarda, enerji dünyada bilimsel ve teknolojik açıdan ilgi çekmeye başlamıştır. Enerji depolamak için daha verimli araçlar geliştirilmeye başlanmıştır. Ultrakapasitörler veya elektrokimyasal kapasitörler olarak adlandırılan süperkapasitörler, elektrokimyasal enerji depolamada en önemli sistemleri oluşturmaktadır. Süperkapasitörler, klasik kapasitörlere kıyasla çok daha yüksek enerji depolayabilirler. Bataryalara göre ise az enerji ile, çok daha yüksek güç yoğunluğu sağlarlar. Ayrıca uzun ömürlü, kısa şarj zamanları, basit çalışmaları ve güvenli olmalarından ötürü tercih sebebidirler [1].



Şekil 1.1. Süperkapasitör şematik gösterimi [2].

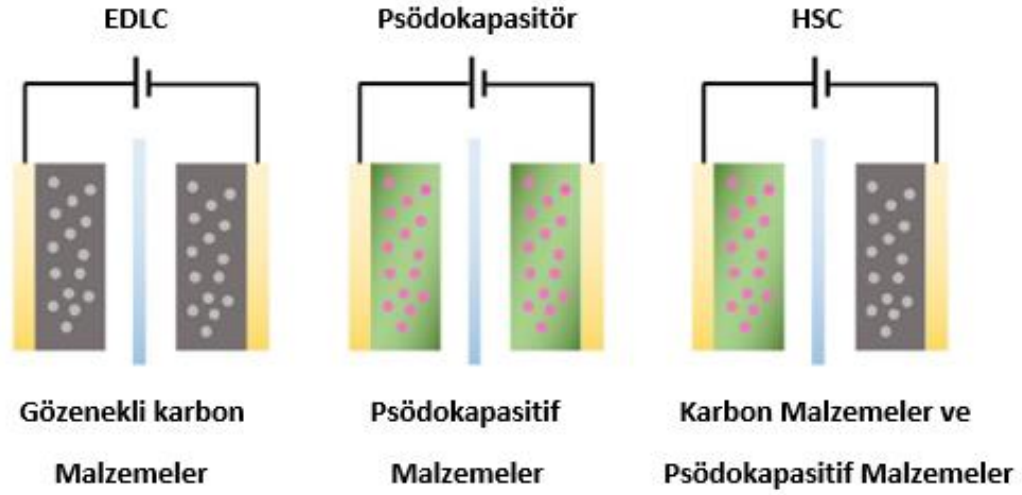
Süperkapasitörler, elektrokimyasal çift tabakalı kapasitörler (EDLC), pseudokapasitörler ve hibrit kapasitörler olarak üçe ayrılır. Bu sınıflandırma elektrot malzemesinin cinsine, enerji depolamanın Faradaik ve Faradaik olmayan çeşidine göre yapılabilir [2].

EDLC, elektrot olarak karbon veya karbon bazlı malzemelerin kullanıldığı bir süperkapasitör türüdür. Elektrokimyasal çift tabaka kapasitörler enerjiyi, zıt yüklerin ayrılması yoluyla depolamaktadırlar. Ayrıca yük depolama tamamen tersinir gerçekleşmektedir. Elektrolite daldırılan iki tane elektrottan oluşan elektrokimyasal çift tabaka kapasitörlerde, elektrotlar, ayırıcıyla birbirlerinden ayrılmaktadırlar. Yük depolaması elektrot-elektrolit ara yüzeyinde olur. Klasik kapasitörlerle kıyaslandıklarında yüzeyde çok daha fazla yük tutulabilir [1].

Psödokapasitörler depolama işlemini elektrot ve elektrolit arasında oluşan yük transferi ile yaparlar. Yük yüzeyde redox reaksiyonları ile, yüzeye yakın yerlerde ise adsorpsiyonla taşınır (Faradaik prosesler). Psödokapasitörler ile EDLC' ler kıyaslandığında, psödokapasitörlerin spesifik kapasitansının yanında enerji yoğunluğu da daha fazladır. Bunun nedeni ise faradik ve fiziksel yük depolama işleminin aynı sırada gerçekleşmesidir. Psödokapasitörlerde elektrot malzemesi olarak geçiş metal oksitleri (WO_3 , TiO_2 , MoO , MnO_2 , MoO_3 ,) veya iletken polimerler kullanılır [1]. Kapasitörlerdeki dezavantaj ise uzun süre çalışma şartlarında yeterli kararlılıkta olmamalarıdır [2].

Hibrit kapasitörler, diğer kapasitör türlerinden çok daha iyi performans göstermesi için geliştirilmiştir. Hibrit kapasitörlerde, elektrotlar karbon ile metal oksit veya iletken polimerlerin kompozit bir yapı elde edilmesiyle enerji depolanması sağlanır. Yüksek enerji ve güç yoğunluklarına ulaşmak, kapasitörün kararlılığını arttırmak, hibrit süperkapasitörlerin kullanım amaçlarındandır [3].

Son yıllarda, süperkapasitörler ile ilgili çalışmaların büyük bir kısmı hibrit elektrotlar üzerinedir. Bu amaçla, karbon nanotüpler, diğer karbon malzemelere göre düzenli gözenek yapıları ve üç boyutlu yük dağılımlarından dolayı sıkça tercih edilmektedir. Karbon malzemeler, metal oksitler veya iletken polimerlerle birlikte oldukça homojen elektrotlar hazırlanması için destek görevi görmektedir [1].



Şekil 1.2. EDLC'lerin, psödokapasitörlerin ve HSC'lerin enerji depolama mekanizasının şeması [4].

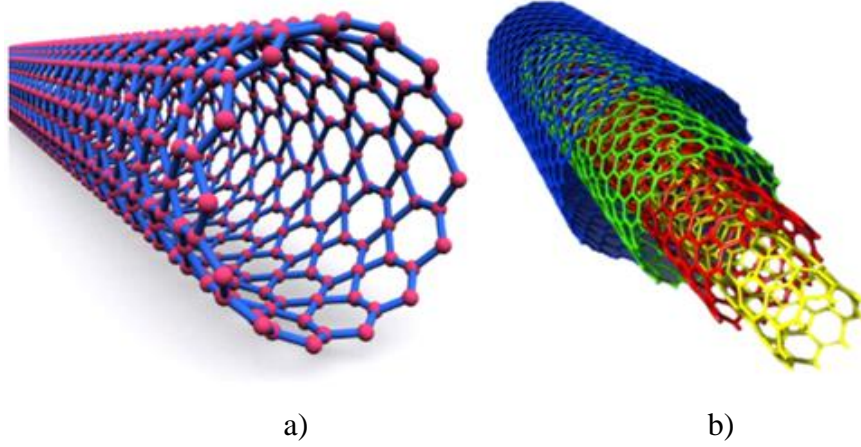
Süperkapasitörlerin kapasitans değeri ve yük depolama yetenekleri kullanılan elektrot malzemesine de oldukça bağlıdır. Metal oksitler, karbon malzemelerden daha fazla enerji yoğunluğu sağlamaktadır. Ayrıca polimer malzemelerden de daha iyi elektrokimyasal kararlılığa sahiptir. Yüksek spesifik kapasitans özellikleri sayesinde süperkapasitör üretimi sağlanmaktadır [5,6]. Geçiş metal oksitleri ilgi çekici özellikleri, farklı dokularından ötürü son yıllarda bilim ve teknoloji uygulamalarında istenilen malzemelerdendir. NiO, WO₃, MoO, ZnO en çok tercih edilen metal oksitlerdendir [7].

MoO düşük maliyeti, yüksek ergime sıcaklığı, elektriksel ve optiksel özellikleri nedeniyle geçiş metalleri arasında en ilgi çekici malzemelerden birisi olmuştur. Teknik MoO üretimi, en önemli molibden minerallerinden olan molibdenitin (MoS₂) kavurma işlemine tabi tutulması ile olur. Kavurma işlemi döner fırınlarda, akışkan yataklı fırınlarda, çok katlı fırınlarda yapılabilir [8].

Ayrıca, MoO₂ (molibden dioksit) ve MoO₃ (molibden trioksit) molibdenin en önemli bileşikleridir. Molibdeni, 700 °C ve üstü sıcaklıklarda su buharı, molibden dioksit oksitler. 600 °C' de ise metal molibden trioksitin içine okside olmaktadır [9]. Gaz sensörü, elektrokromik camlar, kapasitör, akıllı camlar vs gibi kullanım alanlarına sahiptir [7].

Süperkapasitörlerde kullanılan elektrot malzemesinin öneminden bahsetmiştik. Bu çalışmada süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak karbon nanotüpler kullanılmaktadır. Nanotüpler ilk olarak 1991 yılında, Lijima tarafından ark buharlaştırma yöntemiyle ortaya çıkarılmışlardır [3].

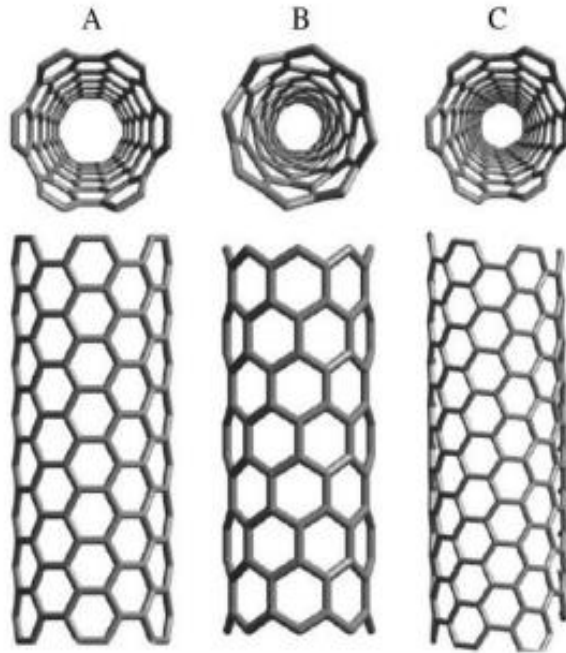
Karbonun birçok allotropu vardır. Bunlardan en iyi bilinenleri; elmas, grafit, grafen, karbon nanotüp ve fullerendir. Elmas, 3 boyutlu yarı iletkenidir. Karbon atomlarının sp^3 hibritleşmesi yaptığı görülmektedir. Fulleren, karbon atomlarının sp^2 hibritleşmesiyle oluşmuştur. Beşgen ve altıgen karbon halkalarının bir araya gelmesiyle oluşur. Mekanik ve elektronik özellik bakımından en iyi ve en dayanıklı olanı C₆₀' tır. Grafen 2 boyutlu, tek katmanlı yapılardır. Karbon atomlarının sp^2 hibritleşmesiyle oluşmaktadır. Grafit, grafen katmanlarının üst üste dizilmesi ile oluşan, 3 boyutlu yapılardır. Karbon nanotüpler ise, grafen tabakasının silindirik olarak yuvarlatılması ile oluşan yapıdır [10]. Karbon nanotüpler elastiklik modülü yüksek, çok hafif ve esnek malzemelerdir. Çelikten 10 kat daha sağlam yapılardır. Yoğunlukları çeliğin 1/6' sı kadardır. Ayrıca yarıiletkenlerdir. Üretim maliyetleri ise yüksektir. Karbon nanotüplerin 2 türü vardır. İlki tek katmanlı karbon nanotüpler (SWNT), grafenin tek tabakalı sarılması ile oluşmaktadır. Çapı genellikle bir nanometredir. İki ucu da kapalıdır. İkincisi ise çok katmanlı karbon nanotüpler (MWNT), aynı merkezli ayrı ayrı birkaç tabakadan oluşmaktadır. Katmanlar arasındaki mesafe ise yaklaşık 0,34 nm kadardır [11].



Şekil 1.3. Karbon nanotüp türleri; a) tek katmanlı, b) çok katmanlı nanotüpler [12].

Çok katmanlı karbon nanotüplerin kimyasallara karşı olan direncinin fazla olmasından dolayı tek katmanlı karbon nanotüplerden daha avantajlıdır. Ayrıca tek katmanlı karbon nanotüplerde reaksiyon sonucu bir karbon atomu koparsa delik oluşur. Fakat çok katmanlı karbon nanotüplerde bu durum olmaz çünkü alt katmandaki karbon açılan deliği kapatmış olur [10].

SWNT'lerin kullanım şekillerine göre 3 tip yapısı vardır. Bunlar koltuk (armchair) geometri, zig-zag geometri, kiral (chiral) geometridir.



Şekil 1.4. SWNT'lerin katlanmış şekillerine göre tipleri. a) Koltuk, b) Zig-zag, c) Kiral [11].

Karbon nanotüplerin üretim yöntemleri için uzun süren çalışmalar neticesinde belirli yöntemler ortaya çıkarılmıştır. Bu yöntemler değişik uygulama ve kullanım arzularına göre şekillendirilmiştir. En önemlileri; kimyasal buhar biriktirme (CVD), ark buharlaştırma, lazer buharlaştırmadır. Ark buharlaştırma ve lazer buharlaştırma yöntemlerinin üretimi açısından kapasiteleri sınırlı olmaktadır. Bundan dolayı sürekli işletim bakımından kimyasal buhar biriktirme (CVD) kullanımının daha iyi olacağı önerilmiştir. Ayrıca CVD yöntemi diğer yöntemlerle kıyaslandığında biraz daha basittir ve düşük maliyetlidir [13].

Kısacası, MoO:CNTs nanokompozitler, saf MoO nanopartiküllerine kıyasla daha iyi ve gelişmiş elektrokimyasal performans gösterirler. CNTs, kompozitin elektriksel iletkenliğini ve yapısal kararlılığını arttırırken, MoO nanopartikülleri daha yüksek bir kapasitans sağlayabilirler [14].

Oluşan bu hibrit yapının kullanım alanları; cep bilgisayarları, kamera flaşları, elektrik motorları, kapasitörler, hoparlörler, güneş lambaları video kaydediciler, kimyasal sensörler, güneş panelleri, hidrojen depolama üniteleri yapımı, TV uydu alıcıları, kesintisiz güç kaynakları, yakıt hücreler, taksi metreler, fotoğraf makineleri olarak sıralanabilir [1].

Bu çalışmada, kapasitörün yüksek enerji ve güç yoğunluğuna ulaştırılması ve kararlılığının artırılması hedeflenmiştir. Ekonomik ve uygulanması kolay olan Kimyasal Banyo Depolama Yöntemi ile MoO₃: CNT ince film hibrit süperkapasitör yapılar elde edilerek yapısal, yüzeysel ve elektrokimyasal karakterizasyonu araştırılmıştır. Elde edilen ince film hibrit nanoyapının yapısal özellikleri XRD ile, yüzeysel morfolojileri 2 boyutta SEM, 3 boyutta AFM ile görüntülenmiştir. Bileşimleri ise SEM' e bağlı EDX ile analiz edilmiştir. ATR ile yapıdaki bağların titreşim noktaları ve Mo' nun yapıya bağlanıp bağlanmama durumları ve oluşturdukları bağ yapıları incelenmiştir. Elektrokimyasal özellikleri ise Keithley 2400 sourcemeter yardımı ile -0,2 V ve 0,3 V voltaj aralığında, 5 mV/s, 10 mV/s ve 20 mV/s tarama hızlarında akım-voltaj (I-V) ölçümlerinden spesifik kapasitans, enerji ve güç yoğunlukları, yük miktarları hesaplanmıştır.

BÖLÜM 2

LİTERATÜR TARAMASI

Elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinde yer alan süperkapasitörler yüksek güç yoğunlukları, depolanan enerjinin kısa sürede salınımı, uzun kullanım ömrü ve stabil yapılarında dolayı önemli bir yere sahiptir. Bu çalışmada MoO₃:CNT hibrid süperkapasitör yapı elde edilecektir. Karbon nanotüp birçok üstün özelliğinden dolayı elektrot malzemesi olarak süperkapasitörlerde en çok tercih edilen malzemelerden biridir [1].

Literatürde süperkapasitörlerin performans özelliklerini arttırmak için çok sayıda yöntem geliştirilmiştir. Fakat MoO₃:CNT nano hibrit yapının kimyasal banyo depolama yöntemi ile yapılan çalışmaları sınırlı sayıdadır. Konuyla ilgili bazı çalışmalara aşağıda değinilmiştir.

Wei Zheng ve arkadaşları, MO₃/CNT/Fe (MCI) hibrid nanoyapıların sentezi ve ortam koşullarında MXene'nin mikrodalga ışıması yoluyla hızlı bir yaklaşım sergilemiştir. CNT, grafit (C) ve karbon fiber (Cf)' nin, MXene türevli metal oksitlerin üzerindeki karbon nanotüplerin büyümesi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Elde edilen MCI nanoyapıları, tümü LIB' lerde (Lityum- iyon batarya) anot olarak test edilmiştir. Bunların tümü, saf Ti₃C₂' den daha iyi elektrokimyasal performans sergilediği gözlemlenmiştir. Ayrıca CNT' lerin, MXen türevli MO' lar üzerindeki etkisi araştırıldı ve en iyi özelliklere Cf'nin sahip olduğu bulunmuştur [15].

Tae Hoon Lee ve arkadaşları, mezo gözenekli MnO₂/CNT ve MoO₃/CNT bağımsız filmlerle yüksek enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğunun geliştirilmesi için asimetrik süperkapasitörler kullanmışlardır. Elektrot malzemelerinin biri pseudokapasitör diğeri ise süperkapasitördür. Seçilen MnO₂/CNT ve MoO₃/CNT nanokompozitler, üç boyutlu gözenekli, sağlam, esnek yapılarıdır. Asimetrik süperkapasitör cihazında,

Na_2SO_4 sulu elektrolitinde 2 V' luk bir çalışma geriliminde yüksek enerji ve güç yoğunlukları sergilemişlerdir. İletkenlikleri sırasıyla 2.27 ve 10.82 S/cm' ye yükselmiştir. Çözeltideki metal oksit/CNT hibrit filmlerin kendiliğinden montajlı yaklaşımı ve hidrotermal ve tavlama yöntemlerinin kullanımı, yakın gelecekte güvenli, düşük maliyetli ve seri üretime yol açabileceği anlaşılmıştır [16].

Yuchuan Liu ve arkadaşları hidrojen çıkışı reaksiyonu için yüksek performanslı elektrokatalizör olarak $\text{MoO}_2/\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ heteroyapının hidrotermal sentezini gerçekleştirmişlerdir. Hidrojen çıkışı reaksiyonu için düşük maliyetli elektrokatalizler enerji dönüşümü ve depolama işlemleri için oldukça önemlidir. Burada, Mo tabanlı katalizlerin bir türü karbon kaynağı ve yapısal ajan olarak siklodekstrin (cyclodextrin) kullanılarak basit hidrotermal yöntem ile sentezlenmiştir. Bu siklodekstrin' in faydalı optimizasyonu, hem $\alpha\text{-MoO}$ hem de $\alpha\text{-MoC}$ yapıları faz bileşimi, morfolojisi ve gözenekliliği açısından kontrollü olarak sentezlenebilmektedir. $\text{MoO}_2/\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ heteroyapısında şaşırtıcı olan kısım şudur ki, bir elektrokataliz olarak böylesi bir yapı alkali elektrolit içinde 100 mV' luk potansiyel altında mükemmel hidrojen çıkışı reaksiyon performansı göstermektedir. Bu malzemenin spesifik aktivitesi şimdiye kadar rapor edilen en etkin Mo-tabanlı elektrokatalizlerin en üstünü olarak bulunmuştur ve Mo bileşiklerinin uygulamaları ve geleceği için yeni kapılar açacaktır [17].

Meng Lian ve arkadaşları, süperkapasitör için bir psödokapasitif elektrot malzemesi olarak, Polipirol (PPy) üzerine kaplanan MoS_2 hibrit yapısı teorik olarak mükemmel bir spesifik kapasitans değeri göstermiştir. Bununla birlikte, şarj-deşarj işlemi sırasında yapısal kararsızlık nedeniyle zayıf bir periyodik döngü stabilitesinden şikayetçidir. Bu çalışmada, çok katmanlı üç boyutlu yapıya sahip PPy/ MoS_2 ' nin arayer kompozitleri için yeni ve kolay bir hidrotermal yöntem geliştirilmiştir. Kompozit elektrot, 1 Ag^{-1} akım yoğunluğunda $895,6 \text{ Fg}^{-1}$ yüksek özgül bir kapasitans sergilemiştir. Ayrıca MoS_2 tabakası sadece elektrokimyasal özelliği arttırmaz. PPy'nin çevrimsel stabilite sırasında hacimsel olarak genişleme ve büzülmesini önlemektedir. Bu yüksek özgül kapasite ve çevrimsel stabilite ile enerji depolamanın umut verici olduğu gözlemlenmiştir [18].

Aylar Feizollahi Vahid, kuartz, cam, kaynaşmış silica, p- ve n- tipi silisyum 300 °C' de oksijen gaz akışı ortamında farklı Radyo Frekans (RF) güçleri ile büyütülmüştür. Radyo frekansının daha yüksek olduğu filmlerde daha iyi yapısal karakteristik ve optik özellik gösterdiği gözlemlenmiştir. Yapılan çalışmalarda oksijen akışının etkisini anlamak için radyo frekans gücü kaynağı 80 Watt' a sabit tutulmuştur. Oksijen akışı belirli aralıklarda değiştirilerek filmler büyütülmüştür. Filmlerin optiksel, kimyasal özellikleri incelenmiştir. XRD sonuçlarında, artan radyo frekans gücü miktarıyla filmlerdeki ara fazların azaldığı dolayısıyla oksijen eksikliğinden dolayı MoO₂ fazlarının ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. AFM sonuçlarına göre filmlerin tümü muntazam bir şekilde kaplanmıştır. Ayrıca yüzeylerde küreselleşmiş tanelerin olduğu gözlemlenmiştir. Filmlerdeki yüzey pürüzlülüğünün oksijen ve güç miktarı arttıkça arttığı gözlemlenmiştir. Sonuç olarak filmlerin en iyi yapısal ve optik özelliklerinin, radyo frekans gücü kaynağı 80 Watt, oksijen gaz akışının ise 1-1,25 sccm de elde edildiği gözlemlenmiştir [7].

Jin-Zhu Wu ve arkadaşları, MoO₂, MnO₂, Co₃O₄ ve NiO gibi geçiş metali oksitleriyle, yüksek özgül kapasiteleri nedeniyle geniş çapta çalışmışlardır. Bu metal oksitler arasında MoO₂, farklı molibden oksidasyon durumu, düşük maliyeti, düşük metalik rezistivitesi nedeniyle çok ilgi çekmiştir. Bunun yanında, metal oksitlerin stabilitelerinden dolayı çeşitli nanoyapıların hazırlanmasına ve montajlarının tasarlanmasına çok önem verilmiştir. MoO₂ ve CNT' den meydana gelen elektrot malzemelerinin hazırlanması, materyallerin elektrokimyasal özelliklerini geliştirebilmektedir. Bu çalışmada, nanoyapılı MoO₂/CNTs kompozitlerinin hidrotermal yöntemle tasarımı ve sentezi yapılmıştır. MoO₂/CNTs kompozitler, üç boyutlu nikel köpük alt tabaka üzerinde üretilir. Sentezlenen MoO₂/CNT kompozitlerinin süper kapasitörler için yüksek spesifik kapasitans özelliği sergilediğini göstermektedir. Bu elektrokimyasal özellik, MoO₂/CNT kompozitlerinde enerji depolama olayı için önemli bir nanoyapı olabileceğini anlatmaktadır [14].

Japonya' da hidrojen ekonomisini harekete geçirmek için hidrojen kullanımıyla ilgili çalışmalar 2014 yılında başlamıştır. H. Choi ve arkadaşları, H₂ üretmek için birçok yol olduğunu fakat ekonomik olarak en uygun teknolojinin, hidrokarbonların buharla

yeniden yapılandırılması ve parafinin kısmi oksidasyonu gibi fosil kaynaklardan geldiğini ortaya çıkarmıştır. Parafin adı verilen n-dodekanın H₂ üretmek için kısmi oksidasyonunda, bir katalizör olarak molibden oksit seçilmiştir. H₂ üretiminde yüzey alanı, saflık, dayanıklılık gibi özelliklere de ihtiyaç vardır. İstenilen kaliteye ulaşmak için MoO₂ fazına sahip mikro boyutlu küresel molibden oksitler, etilen glikol (EG) eklenmiş ultrasonik sprey pirolizinde elde edilmiştir. Bu çalışmada EG ile hazırlanan MoO₂ numunesi, ticari MoO₂ numunesinden daha yüksek yüzey alanı sergilemektedir. 750 °C' nin üzerinde artan reaksiyon sıcaklığı ile, C dönüşümünün düşük olması, muhtemelen zayıf kristalli karaktere ve mevcut örnekte Mo⁴⁺ ile düşük yüzey aktif sahalarla atfedilmiştir. Geliştirilmiş performans ise numunenin kristallliği artarsa elde edilmiştir [19].

L.S. Aravinda ve arkadaşları, MoO₃/çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) kompozitleri, Ar/O₂ atmosferinde Magnetron püskürtme ile hazırlanmıştır. MWCNT, MoO₃ ince filmlerin büyümesi için iyi destek sağlamıştır. Kaplama süresi ile belirli kapasitans değişimi de sistematik olarak çalışılmıştır. MWCNT (MT-3) elektrot malzemesi üzerinde biriktirilen MoO₃ tabakalı yapı, diğer kaplanmış numunelerle kıyaslandığında kapasitansın performansında önemli gelişmeler göstermektedir. Bu elektrot, 93 Fg⁻¹ özgül kapasitansı ve sulu olmayan elektrolit içindeki 7.28 Whkg⁻¹ iki elektrot konfigürasyonuna karşılık gelen bir enerji yoğunluğu göstermektedir. Bundan dolayı, bu bağlayıcı içermeyen, çevre dostu kompozit elektrotlar, gerçek zamanlı uygulamalar için potansiyel bir enerji depolama malzemesi olmuştur [20].

Güneş enerjisi depolama, elektronik kâğıt, optoelektronik anahtarlar gibi çeşitli uygulamalara yol açan geniş spektral aralıkta ışığı modüle eden ve elektrik enerjisini depolayan çok fonksiyonlu elektrokromik bir malzeme ilgi çekecektir. Böyle çok yönlü bir malzemenin geliştirilmesi, elektrokromik olaylar bir elektrokromik akü platformunda elektrik-kimyasal enerji dönüşümleriyle birleştirmeyi gerektirmektedir. Haizeng Lia ve arkadaşları, geçiş metali oksit elektrokromik pillerle ilgili bazı sorunlarla karşılaşmışlardır. Bu sorunlar; yüksek üretim maliyeti, zayıf enerji depolama, düşük optik kontrastır. Çözelti ile işlenmiş, tersinir anahtarlama elektrokromik pil elektrotları için bir tungsten molibden oksit (MoO₃-W_{0.71}Mo_{0.29}O₃)

matrisi içinde sulu nanokristal koloidal molibden oksit sentezini göstermektedir. Hibrit malzeme, geniş bir optik bant genişliği ve geliştirilmiş bir Columbic verimi üzerinde hem %50 optik kontrast modülasyonu sergilemektedir. Gelişmiş elektrokromik performans, geniş alan üretimi için çok yönlülük, yüksek enerji depolama kapasitesi, düşük maliyet ve basit işlenebilirliği, bu nanokristal $\text{MoO}_3\text{-W}_{0.71}\text{Mo}_{0.29}\text{O}_3$ kompozit malzemeyi enerji tasarruflu akıllı pencerede her yerde konuşlandırılma potansiyeli olan malzeme haline getirmektedir. Hibrid malzeme, MoO_3 'ün enerji depolaması için başarıyla kullanılan, gelişmiş elektrokromik performansı sergilemektedir [21].

Günümüzde enerji tüketimiyle beraber, enerjinin depolanarak kullanılabilceği sistemler ortaya çıkmaktadır. Bu sistemlerin başında süperkapasitörler gelmektedir. Süperkapasitörlerin güç yoğunlukları yüksektir, ömürleri uzundur, depolanan enerjiyi salabilme süreleri kısadır. Nilüfer, süperkapasitör elektrot malzemesi, solvotermal sentez yöntemi ile sentezlenen aktif karbon (%80), mikron altı karbon küreler (%10) ve PTFE (PoliTetraFloroEtilen) (%10)' nin harmanlanmasıyla oluşturmuştur. Döngüsel voltametri (CV), self-deşarj ve galvanostatik şarj/deşarj (GCD) metotlarıyla, 1M H_2SO_4 ' ün sıvı ve jel formları içinde elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Deney sonuçlarında ise, aktif karbonun iletkenliğini artırmak için elektrot bileşeni olarak grafit yerine mikron altı kürelerin kullanılabilceğini göstermektedir. Çünkü spesifik kapasite ve spesifik enerji yoğunluklarında daha iyi sonuçlar vermektedir. Şarj-deşarj sürelerinin, düşük akım yoğunluklarında daha uzun olduğu görülmektedir. Buna binaen şarj-deşarj sürelerindeki kısılma spesifik kapasitans değerlerinin de azalmasına neden olmuştur. Ölçüm sonucu, spesifik kapasite değerleri en düşük akım yoğunluğunda sırasıyla 103 F/g, 104 F/g olarak; yüksek akım yoğunluğunda ise 92 F/g, 87 F/g olarak ölçülmüştür. Kendi kendinedeşarj deneyi sonucunda, belirlenen sürede en iyi performans değerini jel formundaki elektrot vermiştir [3].

Cesar ve arkadaşları, süperkapasitör elektrotu için karbon nanofiberleri, KOH ile birlikte aktive ederek davranışları incelemişlerdir. Aktif edilmeyen karbon nanofiber elektrotlarla hazırlanan elektrotları, spesifik yüzey alanı ve gözenek dağılımlarına

göre karşılaştırmışlardır. Spesifik yüzey alanı aktivasyon işleminden sonra 13 m²/g' dan 212 m²/g' a yükselmektedir. 6 M KOH elektrolit olarak kullanılmıştır. Farklı tarama hızlarında çevrimsel voltametri testleri uygulanmıştır. Test sonucunda aktifleştirilmemiş karbon elektrotların spesifik kapasitans değerinin 1 F/g' dan düşük olduğu saptanmıştır. Aktifleştirilmiş numuneler için ise 60 F/g' a kadar yükseldiği görülmüştür. Spesifik yüzey alanı ve gözenekliliğin artması sonucu kapasitans değerinin de arttığını ifade etmişlerdir [22].

Emmenegger ve arkadaşları, elektrokimyasal çift tabakalı kapasitörlerin elektrokimyasal performanslarını belirlemek için testlere tabi tutmuşlardır. Elektrolit olarak tetraetilamonyum tetrafluoroborat (Et₄NBF₄), elektrot malzemesi olarak buhar biriktirme yöntemi ile üretilmiş karbon nanotüpler ve ticari aktif karbonu kullanılmıştır. Karbon nanotüplerin spesifik kapasitans değeri birim başına 0,8' den 280 F/cm²' ye kadar, aktif karbonların ise 0,4-3,1 F/cm² olarak değiştiği belirtilmiştir. Yüksek gravimetrik yoğunlukları nedeniyle aktif karbonun, çözünmüş iyonlarının yayılması için büyük bir erişilebilirlik, bundan dolayı da yüksek bir özgül kapasitans söz konusu olmuştur. BET (Brunauer, Emmett ve Teller) yüzey alanının ve aktif malzeme kalınlığının yüksek olduğu durumlarda sentezlenen aktif karbonun kapasitans değerinde en yüksek değerlerde olduğu gözlemlenmiştir. Yani kütle yoğunluğunun artmasıyla aynı zamanda yüzey alanına ve aktif madde kalınlığına göre de spesifik kapasitans değerinin değiştiği elde edilmiştir [23].

Emre, molibden katkılı elmas benzeri karbon filmlerin üretimini ve sonrasında karakterizasyon özelliklerini incelemiştir. Yüksek vakum ve belirli gaz ortamında çelik üzerine manyetik alanda sıçratma ve plazma kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle karbon matrikse, molibden katkılanması yapılmıştır. Uygulama metan ve argon gaz ortamında yapılmıştır hatta argon miktarını değiştirerek değişik molibden içerikleri meydana getirilmiştir. Üretilen filmlerin karakterizasyon değerleri Raman spektrometresi, EDS ve XRD ile incelenmiştir. Sertlik aşınma sürtünme özellikleri ise mikrosertlik ve disk ile top aşınma cihazıyla belirlenmiştir. Yapılan deney sonuçlarında; molibden katkısının belirli bir değere kadar sürtünme ve aşınma özelliklerini korurken, molibden katkısının artırılmasıyla kaplamalardaki bu

özelliklerin kötüleştiği görülmüştür. Aynı zamanda yapılan kaplamalardaki yapışma mukavemetlerinin de molibden katkısının artmasıyla azaldığı gözlemlenmiştir. Bir diğer değişen özellik ise sertliktir, molibden ilavesinin artırılmasıyla sertliklerinde artış olduğu belirlenmiştir [24].

Mortaza, çalışmasında ark fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle alaşım (Mo-Cu) katot kullanılarak Mo-N-Cu kaplı numuneler üretmiştir ve bu numunelerin özellikleri incelenmiştir. Bu numunelerin manyetik alanda sıçratma yöntemiyle de üretilebileceğini belirtmiştir. Yani bu iki yöntem karşılaştırılmıştır.

Ark fiziksel buhar biriktirme yönteminde katot olarak bakır kullanılmıştır. 450-500 °C sıcaklıklarda, farklı katot akımında, 5 mtorr azot basıncında uygulanmıştır. Taban malzeme olarak yüksek hız çeliği kullanılmıştır.

XRD sonuçlarında manyetik sıçratma yöntemiyle kaplanan malzemede, 100 A katot akımıyla yapılan kaplamalarda kübik Mo₂N yapısındadır. 120 A katot akımıyla yapılan kaplamalarda kübik Mo₂N ve hegzagonal MoN karışımı yapısında olduğu gözlemlenmiştir. EDS deneyi sonucunda ark fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile 120 A katot akımıyla yapılan numunede Cu oranının 100 A da yapılarına göre daha fazla olduğu anlaşılmıştır. Sertlik değerleri için ise Rockwell C sertlik deneyi kullanılmıştır. Ark fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle sentezlenen kaplamaların sertlikleri 26-28 GPa aralığındadır. Diğer yöntemle sentezlenen kaplamaların sertlikleri ise 19-20 GPa aralığında yani daha azdır. Yapışma özelliklerine bakıldığında ise iki yöntemle üretilen malzemelerinde yüzeye yapışma özellikleri iyidir. Yani bu sonuçlara bakılarak hem yöntemin hızlı olması hem de istenilen özelliklerde malzeme sentezi için fiziksel buhar biriktirme yöntemi kullanılabilir [25].

Meral, termal kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle üretilen karbon nanotüplerin (CNT) büyümesini etkileyen ana parametreleri araştırmıştır. İlk olarak silikon filmler üzerinde 800, 850, 900, 950 °C sıcaklıklarda karbon nanotüp büyümesi yapılmıştır. Fakat sadece silikon üzerinde büyümenin zor olduğu anlaşılmış bunun üzerine silikondioksit\ silikon yapının üzerine kataliz kaplanarak büyüme gerçekleştirilmiştir.

CNT'lerin ortalama çapının, kritik bir sıcaklık noktasına kadar azaldığı fakat kritik değer aşıldığında ortalama çapın arttığı gözlenmiştir. Co ve Fe katalizörler kullanıldığında da aynı sonuçlar elde edilmiştir. Bu kalınlaşma, yüzey gerilimiyle ilişkilendirilmiştir.

Sıcaklığın yanında katalizör kalınlığı da CNT büyüme parametrelerindedir. Bu durum için ise diğer parametreler sabit tutulup, üç farklı kalınlıkta (0,7 nm, 1,4 nm, 6 nm) Ni ince filmler kullanılmıştır. 0,7 ve 1,4 nm kalınlığındaki filmlerde daha iyi büyüme olduğu görülmüştür. Yüzey pürüzlülük değerinin ise kalınlığın artmasıyla arttığı anlaşılmıştır. Raman spektroskopisi ile sadece CNT'lerin türü hakkında değil aynı zamanda kalitesi hakkında da doğru bilgiler edinilebilmektedir. Ni ve Fe katalizörü ince filmler üzerinde üretilen büyütölmüş CNT'lerin çok düşük kusurlu yarı iletken davranış gösteren SWNT'ler olduğu, ancak Co biriktirilmiş katalizör ince filmlerinde MWNT'lerin olduğu gözlemlenmiştir [26].

Literatürdeki çalışmalara istinaden, bu çalışmada kimyasal banyo depolama yöntemi ile MoO:CNT hibrit süperkapasitör yapı elde edilmiştir. Saf MoO nanopartiküllerine kıyasla, MoO:CNTs nanokompozitler daha iyi elektrokimyasal performans gösterirler. Gelişmiş elektrokimyasal davranışlar temel olarak MoO nanopartiküllerin ve CNT'lerin birleştirilmesinin sinerjik etkisinden kaynaklanmaktadır. CNTs kompozitin elektriksel iletkenliğini ve yapısal stabilitesini geliştirirken, MoO nanopartikülleri daha yüksek spesifik kapasitans sağlayabilir. Kimyasal banyo depolama yöntemi ile ince film üretiminde çözelti sıcaklığı, depolama ortamı, depolama süresi gibi parametrelerinin yapısal özelliklere etkisi, üretilen hibrit nano yapıların fiziksel ve kimyasal özelliklerine etkisinin bilinmesi amaca uygun malzeme tespitinde çok büyük önem arz etmektedir. Bu nedenle bu projede öncelikle yeni nesil hibrit süperkapasitör oluşturmak için kimyasal banyo depolama yöntemi ile endüstriyel ve teknolojiye büyük öneme sahip olan hibrit nanokompozit yapı üretimi ve yapısal, yüzey, elektrokimyasal özelliklerinin ortaya konulması, geliştirilmesi ve uygulama alanlarının tespiti açısından oldukça önemlidir.

BÖLÜM 3

İNCE FİLM KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ

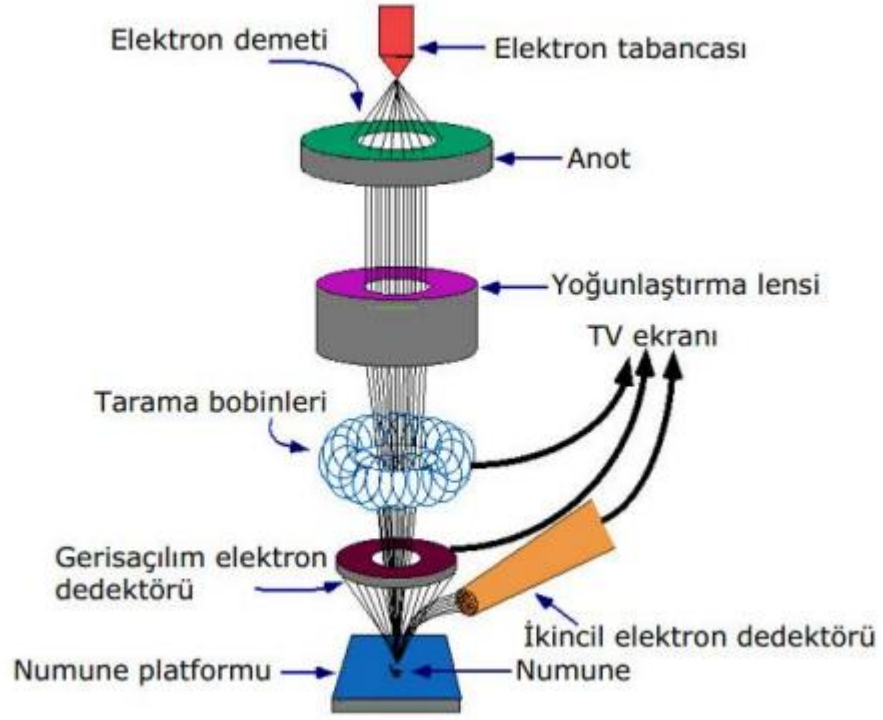
Ekonomik ve uygulanması kolay olan Kimyasal Banyo Depolama Yöntemi ile farklı sıcaklıklarda cam ve PMMA üzerine MoO/CNT hibrid süperkapasitör ince film yapılar elde edilerek yapısal, yüzeysel ve elektrokimyasal karakterizasyonları elde edilmiştir. Elde edilen ince film hibrid nanoyapıların yapısal özellikleri X-ışını kırınımı (XRD) ve azaltılmış toplam reflektans (ATR) ile incelenmiştir. İki boyutlu yüzey özellikleri ve bileşim analizi ise sırası ile alan etkili taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) ile araştırılmıştır. Üç boyutlu yüzey özellikleri ve yüzey pürüzlülükleri de atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile karakterize edilmiştir. Elektrokimyasal özelliklerini belirlemek için Keithley 2400 sourcemeter yardımı ile 5, 10 ve 20 mV/s tarama hızlarında (-0,2 ile +0,3 Volt) aralıklarda zamana bağlı olarak akım voltaj (I-V) değerlerinden yararlanarak C-V voltametrik döngü grafikleri elde edilmiştir.

3.1. ALAN ETKİLİ TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (FESEM)

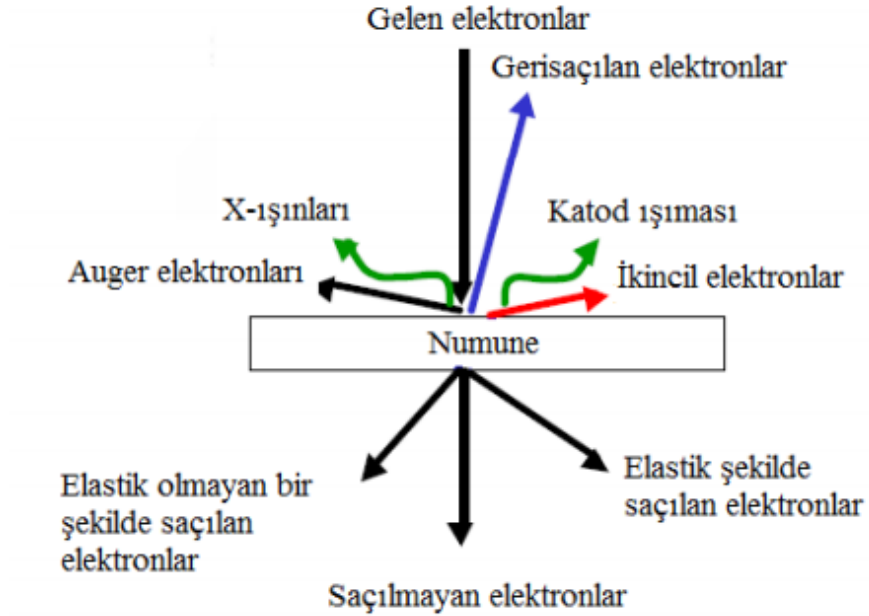
Nanomalzemeleri, görüntüleme ve kalitatif-kantitatif analizinde kullanılan en önemli karakterizasyon metotlarından birisidir. Bu mikroskop ile malzemenin fazı, kristal yapısı, yüzey morfolojisi ve ayrıca kimyasal bileşenlerini incelemek için kullanılır [2]. Görüntülerin çözünürlüğü elektron demeti varlığından dolayı diğer mikroskoplardan daha iyidir. Yüksek vakum ortamı gerektirmesi dezavantajıdır [27]. Hem avantajları hem de bazı dezavantajları olmasına rağmen, CNT'lerin analizinde kullanılan ilk karakterizasyon tekniğidir [26].

Bu cihazda görüntü, yüksek voltajla hızlandırılmış elektronlar numuneye odaklanır. Odaklanan elektron demetinin numunenin üzerinde taratılması esnasında elektron ve numune atomları arasında bir etkileşim meydana gelir. Sonrasında oluşan etkiler

algılayıcılarda toplanarak, sinyal güçlendiricilerinden geçirilir ve ekrana gönderilir [28].



Şekil 3.1. Taramalı elektron mikroskobu [27].



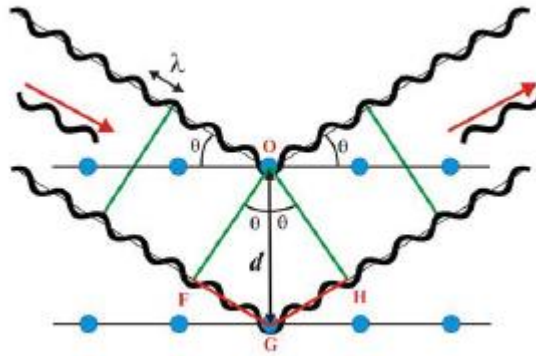
Şekil 3.2. SEM de görüntü oluşumu [28].

3.2. ENERJİ DAĞILIMLI X-IŞINI SPEKTROSKOPİSİ (EDX)

Malzemelerin kalitatif-kantitatif analizli yapılmaktadır. Bu teknik FESEM ile kombine şekildedir. Çalışma prensibi ise numuneyi yüksek enerjili elektronlarla bombardımana maruz bırakarak numunenin X-ışını emisyonunu ölçer. Bu çarpışmadan dolayı numunenin yüzeyinden bazı elektronlar kopar. Numunedeki atomlar böylece kararlılıklarını yitirir. Yörüngeden çıkan elektronların yerini, yüksek enerjili dış yörüngedeki elektronlar doldurur. Bundan dolayı enerji kaybederler. Bu enerji kaybı ise X-ışını olarak meydana gelmektedir. EDS cihazında bu ışınlarla enerji dağılım grafiği elde edilir. Aynı zamanda numunenin kimyasal bileşenleri ile ilgili veriler de elde etmemizi sağlar [7].

3.3. X-IŞINI KIRINIM CİHAZI (XRD)

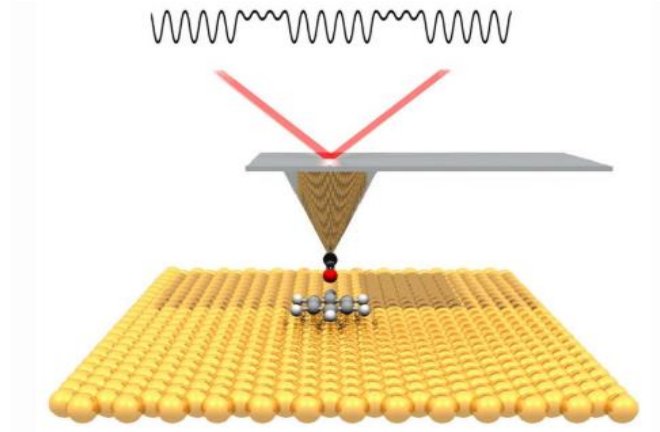
X-ışını kırınımı yöntemi, sadece ince filmlerin değil aynı zamanda toz numunelerin farklı fazlarının yapısal özelliklerini analiz ederken, tane büyüklüğü, kusurlar, faz gibi kristal malzemenin yapısı hakkında da bilgi verir [26]. Bu teknik, bir örneğe çarparak ve dağılmış bir açı, polarizasyon ve 0,5-2,0 Å dalga boyunda bir X-ışınları demetinin, örnekteki kristalin fazlar tarafından Bragg Yasası' na göre kırılmasıdır. Yöntem, süperiletkenler metaller, seramikler, alaşımlar, korozif maddeler, maden analizlerinde, safsızlık katkılanmış yarı iletkenlerde, inorganik polimerler gibi birçok konuda kullanım alanına sahiptir [29].



Şekil 3.3. Bragg Kanunu.

3.4. ATOMİK KUVVET MİKROSKOBU (AFM)

AFM ile malzemenin topografik bilgisini, elektriksel yük dağılımı, yüzeyin pürüzlülüğü hakkında bilgiler verir. Önemli avantajlarından birisi ise tüm malzeme ve yüzeyler için kullanılır [30,31]. Bu mikroskop türünde sivri bir uç vardır. Uç ile numune yüzeyi arasındaki etkileşimi ölçer. Hareketli uç ile malzeme arasında belli bir kuvvet uygulanır ve sabit tutulur. Gezici uç ise bir çukur veya çıkıntı ile karşılaştığında kuvveti sürekli dengelemek için hareket eder. Yani malzemenin yüzeyinin 3 boyutlu görüntüsü elde edilmiş olunur [7].



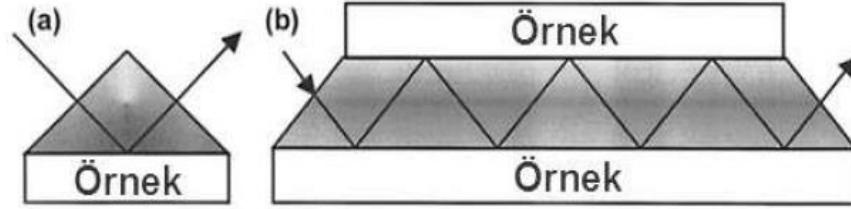
Şekil 3.4. Atomik kuvvet mikroskobu [32].

3.5. AZALTILMIŞ TOPLAM REFLEKTANS (ATR)

Belirlenen örneğin IR ışınıyla etkileşim sağlayabilmesi için ışının saydam kristallerin üzerlerinde absorpsiyon ölçümleri alınmalıdır. Numune üzerine gönderilen ışının açısı absorpsiyon pikinin şiddetini belirler [33,34]. ATR yöntemi; katı ve sıvı numuneler, filmler, iplikler, polimerler ve kumaşlar gibi maddelerin ölçümlerinde oldukça uygundur. Aynı zamanda tortulu olan ve gaz halindeki çözeltilere uygulanabilmeleri bakımından önemli avantaj sahibidirler [35].

ATR tekniğinde örnek ile kristal temas halinde olmalıdır. ATR kristali ile örneğin temas durumunda bulunan kenarına ışın gönderilir ve bu kenarlardan çeşitli

yansımalar meydana gelir. Bu yansımalar tekli veya çoklu olabilirler. Başlangıçtaki ışının açısının artmasıyla oluşan yansımanın sayısı azalacaktır [35].



Şekil 3.5. ATR ölçümü; a) Tek yansımalı, b) Çok yansımalı [35].

3.6. KEITHLEY 2400 SOURCEMETER

Elektrokimyasal özelliklerini belirlemek için Keithley 2400 sourcemeter kullanılır. Bu cihaz hassas voltaj ve akım kaynağı ile ölçüm yapmayı sağlar. Kararlı bir DC güç kaynağı vardır ve güç kaynağı özellikleri hassasiyet içermektedir. Kompakt, tek kanallı, DC parametrik bir test cihazıdır. Keithley 2400 sourcemeter ile (-, +) aralıklarda potansiyel uygulanarak zamana bağlı I-V döngü grafikleri elde edilir [36].

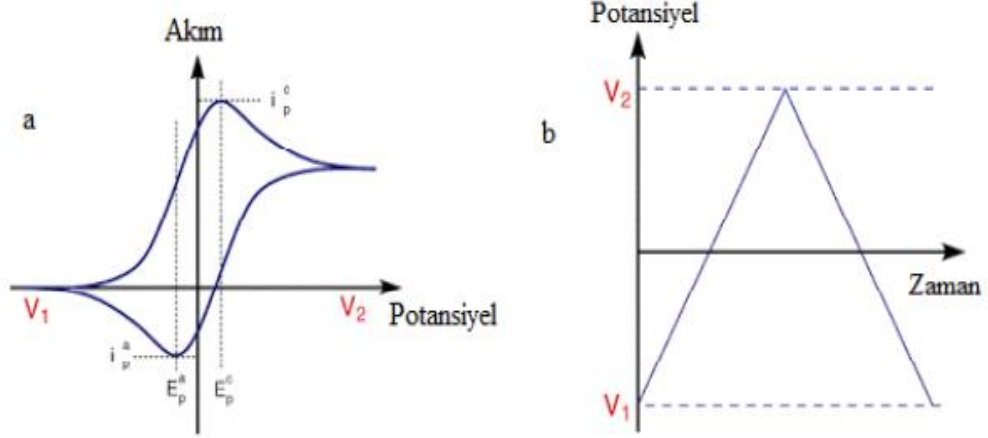


Şekil 3.6. Keithley 2400 sourcemeter cihazı [36].

3.7. DÖNGÜSEL VOLTAMETRİ

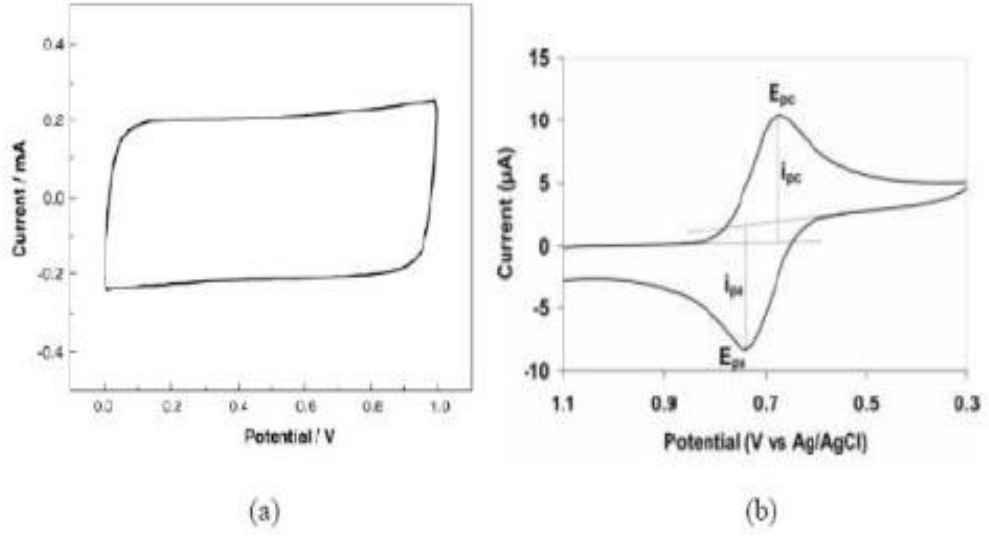
Elektrokimyasal özellikleri belirlemede en çok kullanılan yöntemdir. Bir sistemin hangi potansiyellerde indirgenip yükseltgendiğini, bir elektrot malzemesinin kapasitif olup olmadığını, tersinir olup olmadığını, tepkimede bulunan maddelerin yüzeye tutunup tutunmadığını anlamak için kullanılan yöntemdir [37]. CV, belirli bir

potansiyel aralığında, sabit bir potansiyel tarama hızında çalışan sistemdir. Elektrota uygulanan potansiyelle karşı akımın ölçüldüğü yöntemdir. Üçgen dalga şeklinde, çalışma elektroduna potansiyel tarama yapılır. Artan potansiyel en yüksek uca ulaştığında aynı hızla başlangıç noktasına geri döner [38].



Şekil 3.7. a) Döngüsel voltamogram, b) Döngüsel voltametri uyarma sinyali [38].

Oluşan eğriler elektrotların kapasitans değerlerini, çevrim ömürlerini belirleyebilmektedir. Ayrıca ideal, tersinir süperkapasitörün saf kapasitif durumuna bakıldığında dikdörtgensel eğri oluşur ve yüzeyde redoks reaksiyonu yoktur. Fakat psödokapasitörlerde redoks reaksiyonu olan kapasitans davranışı görülmektedir. Yani CV ile redoks reaksiyonlarının termodinamiği ve kinetiği hakkında da bilgiler edinebiliriz [39,40].



Şekil 3.8. a) İdeal süperkapasitör, b) Pseudokapasitörün CV eğrileri [1].

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

Karbon nanotüp (CNT), Kimyasal Buhar Depolama (CVD) yöntemiyle 3 mikron boyutunda, ODTÜ Kimya Laboratuvarı'nda üretilmiştir. Sigma-Aldrich firmasından Sodyum Molibdat ve Merck' ten satın alınan İzopropil Alkol (IPA) deneyler için kullanılmıştır. Kullanılan nitrik asit ve sülfürik asitte yine Merck' ten temin edilmiştir.

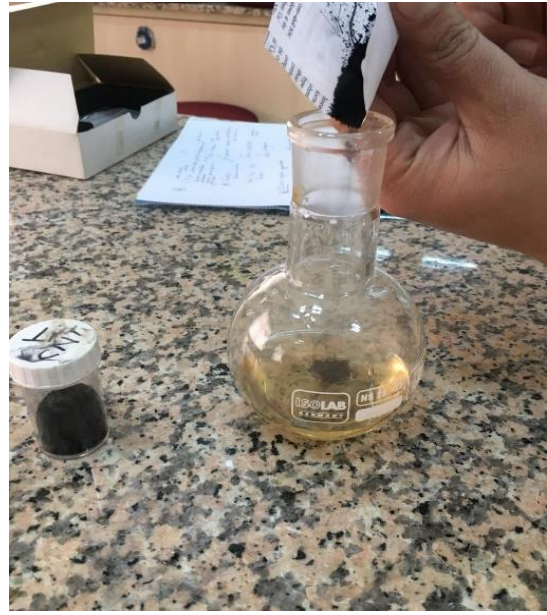
4.2. NUMUNELERİN HAZIRLANMASI VE DENEYİN YAPILIŞI

İnce film süperkapasitör üretimi için 2 farklı taban malzeme kullanılmıştır. Bunlardan biri ticari cam diğeri ise Polimetilmetakrilat (PMMA)'dır. PMMA ve cam lameller önce yıkanıp daha sonra damıtık suyla temizlenerek kurumaya bırakılmıştır. Taban malzemelere film kaplanmadan önce boş halleri hassas terazide tartılıp, kaydedilmiştir. Sıcaklığa bağlı olarak 20 °C, 40 °C, 60 °C ve 80 °C'lerde Kimyasal Banyo Depolama yöntemi ile cam ve PMMA taban malzemeler üzerine MoO:CNT depolanmıştır.

Başlangıç olarak CNT' lere fonksiyonelleştirme işlemi yapılmıştır. CNT' lerin yüzeyi karbon atomlarından ibaret olduğundan direkt bağlanmazlar. Bu yüzden yapıya fonksiyonel gruplar ilave edilmiştir. Bunlar; HNO₃ (nitrik asit) ve H₂SO₄ (sülfürik asit)' tür. Bu gruplar 1:1,6 (v/v) oranlarında alınmış olup 20 ml HNO₃, 32 ml H₂SO₄ kullanılmıştır [41]. Analitik terazide (Şekil 4.1a) ölçülen 0,1 gr CNT (Şekil 4.1b), oluşan çözeltiye ilave edilmiştir. İçerisine manyetik karıştırıcı miktans konularak geri soğutucuda (Şekil 4.2) 5 saat boyunca karıştırılıp, kaynatılmaya bırakılmıştır.



a)



b)

Şekil 4.1. a) Analitik Terazii b) HNO₃ ve H₂SO₄' den oluşan çözeltiye CNT ilavesi.



Şekil 4.2. Geri Soğutucu.

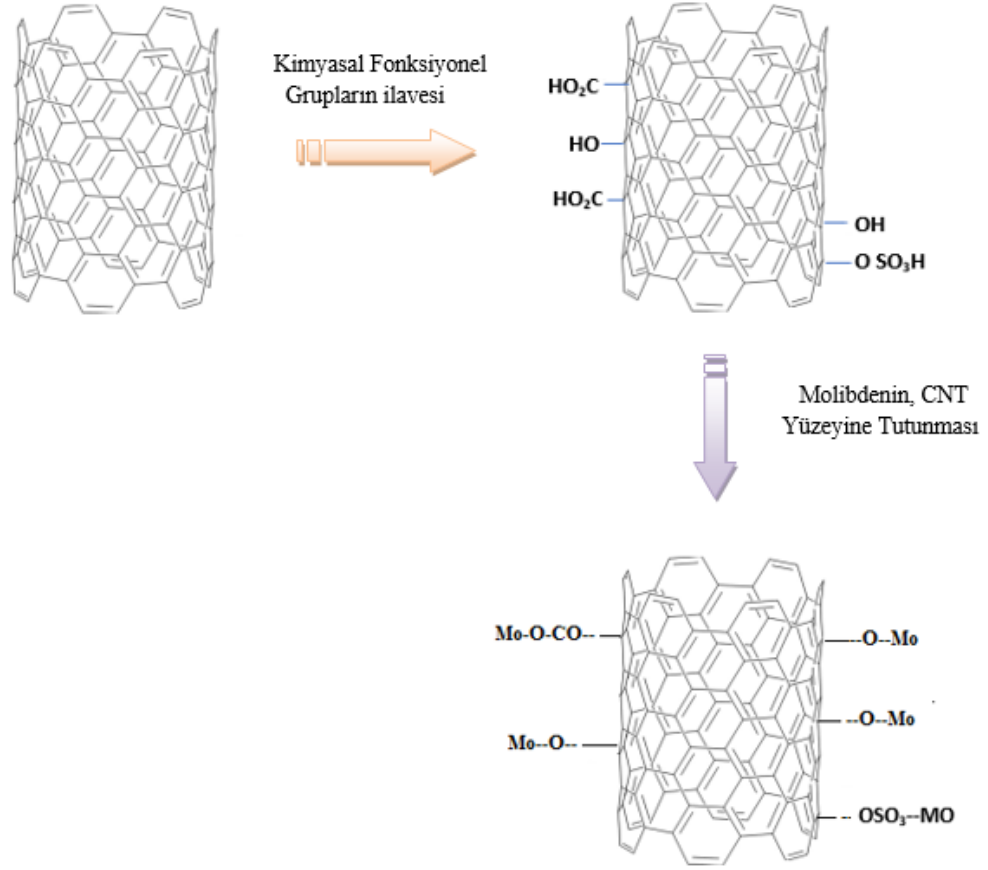
Geri soğutucunun dışından geçen su, buhardan geleni yine çözücüye verdiği için çözücünün uçup gitmesini engellemektedir. 5 saatin sonunda geri soğutucudan çıkan örnek süzülerek fonksiyonelli karbon nanotüpler çözülden ayrılmıştır (Şekil 4.3).

Daha sonra distile (saf) su ve sodyum molibdattan oluşan çözelti içerisinde, süzölen CNT' ler karıştırılmıştır.



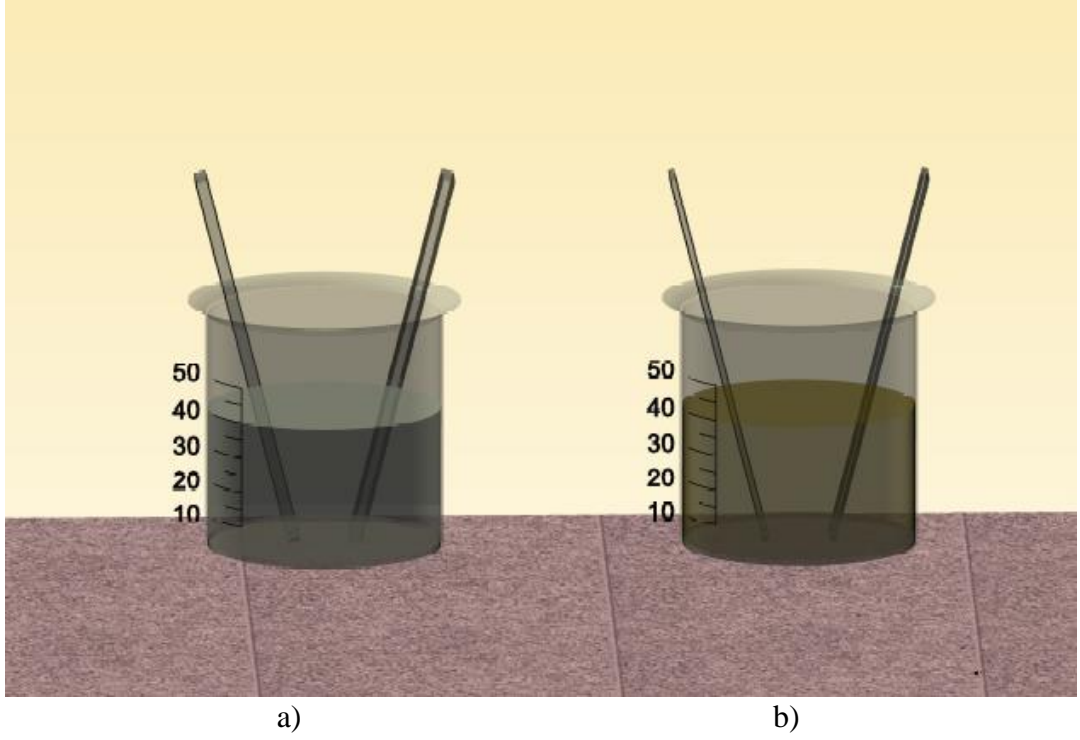
Şekil 4.3. Süzgeç kağıdına tutunan örnek(sağ) ve süzölme işlemi sonrası oluşan örnek(sol).

Oluşturan fonksiyonelleştirilmiş CNT' lerin ve MoO' lerin yüzeye tutunması şematik olarak Şekil 4.4' te verilmiştir.



Şekil 4.4. Fonksiyonelleştirme işlemi ile CNT yüzeyine molibdenin tutunması.

Deneyin ikinci aşamasında kimyasal banyo depolama yöntemi ile sodyum molibdat sulu çözeltisi hazırlanmıştır. Kimyasal banyo depolama yöntemini kullanmamızın sebebi; çözeltideki filmi oluşturacak iyonların reaksiyonlarının yavaşlatılmasına dayanmakla birlikte, uygulanması kolay ve ekonomik bir yöntemdir. Bu çalışmada 0,1 gr yani $4,86 \cdot 10^{-4}$ mol oranında sodyum molibdat kullanarak 100 ml' lik sulu çözeltisi hazırlanmıştır. Cam taban malzeme için PMMA dan farklı olarak daha fazla yüzeyi kaplamasından dolayı su, PMMA taban malzeme için ise IPA eklenmiştir. Çünkü PMMA yüzeyini yumuşatır ve tutunmayı daha kolay gerçekleştirir. Cam taban malzeme için 20 ml su, 10 ml CNT çözeltisi, 10 ml sodyum molibdat çözeltisi süzüntü CNT içeren beher içerisine eklenmiştir. PMMA taban malzemede ise 20 ml IPA, 10 ml CNT çözeltisi, 10 ml sodyum molibdat çözeltisi süzüntü CNT içeren diğer bir beher içerisine eklenmiştir (Şekil 4.5). Bu çözeltiler sırasıyla cam ve PMMA için 20 °C, 40 °C, 60 °C ve 80 °C' de, 1' er saat boyunca etüvde bekletilmiştir (Şekil 4.6).



Şekil 4.5. CBD Metodu ile MoO:CNT ince film üretimi; a) PMMA, b) Cam.



Şekil 4.6. Etüv.

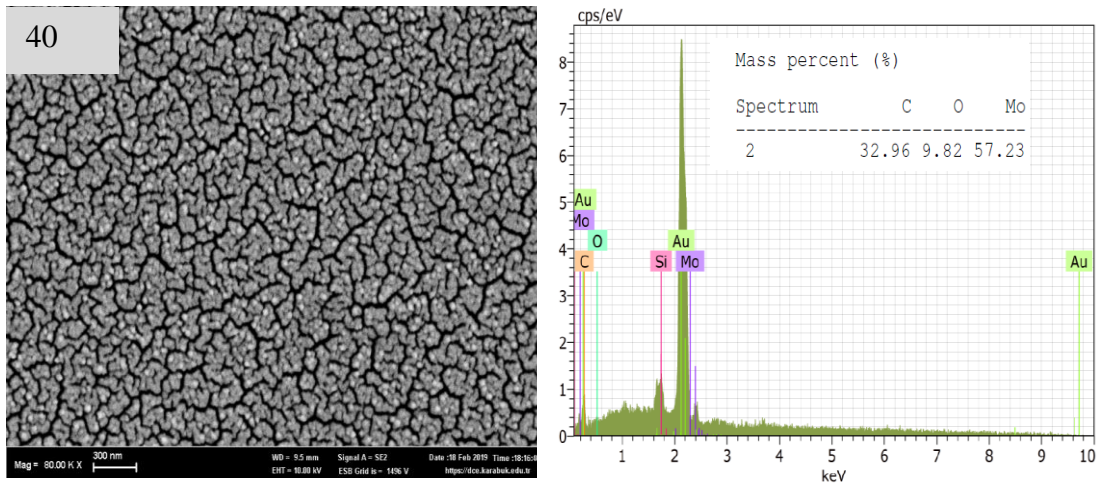
Etüvden alınan numuneler kurumaya bırakılmıştır. Sonrasında cam ve PMMA üzerine kaplanan ince film süperkapasitör yapıların ağırlıkları hassas terazide tartılmıştır ve kapasitans değerlerini Farad/gram cinsinden belirlemek için alanları hesaplanmıştır.

BÖLÜM 5

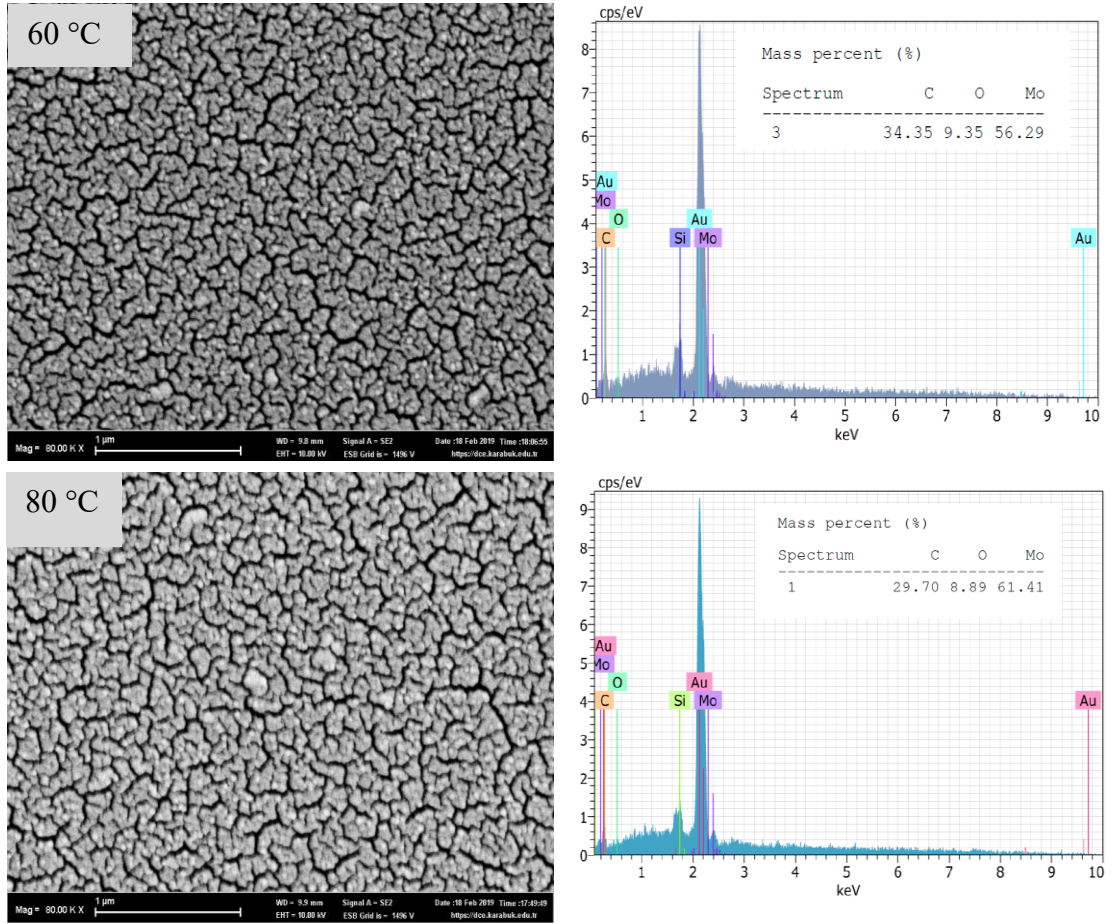
DENEYSEL SONUÇLAR

5.1. PMMA/MoO₃:CNT ve CAM/MoO₃:CNT İNCE FİLM HİBRİT SÜPERKAPASİTÖR YAPILARA AİT İKİ VE ÜÇ BOYUTLU YÜZEY MORFOLOJİLERİ

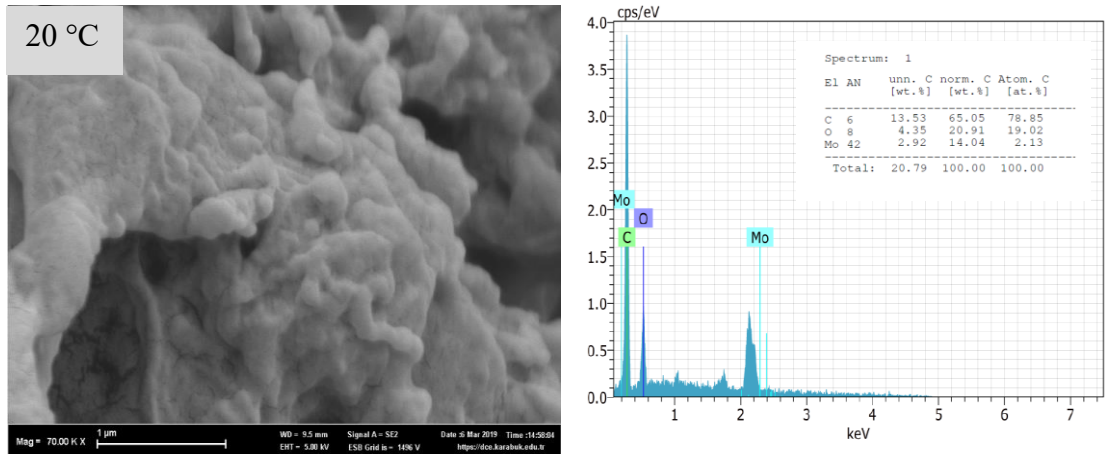
MoO₃:CNT filmlerin iki boyutlu yüzey morfolojileri ve kimyasal bileşimleri Karabük Üniversitesi MARGEM bünyesinde bulunan Carl Zeiss Ultra Gemini marka alan etkili taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ile incelenmiştir. 20 °C, 40 °C, 60 °C ve 80 °C’ üretilen Cam/MoO₃:CNT ve PMMA/MoO₃:CNT ince film süperkapasitör numunelerin FESEM görüntüleri sırasıyla Şekil 5.1 ve Şekil 5.2’ de verilmiştir, ancak 20 °C’ de Cam/MoO₃:CNT için değerler elde edilememiştir. Yine aynı sıcaklıklarda elde edilen numunelerin bileşim analizleri (EDX spektrumları) yine Şekil 5.1 ve Şekil 5.2’ de C, O, Mo elementleri cinsinden oranları verilmiştir.



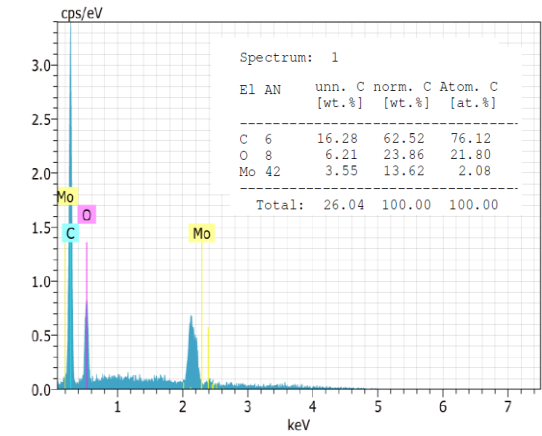
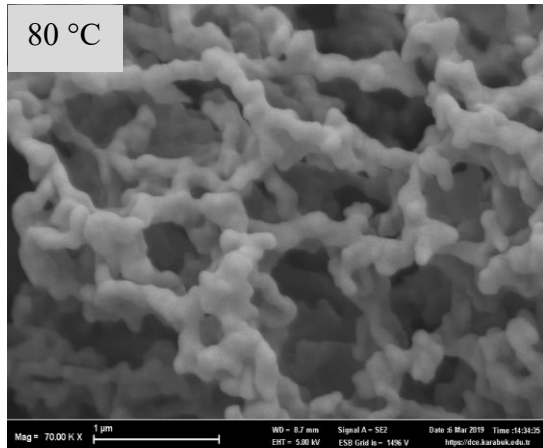
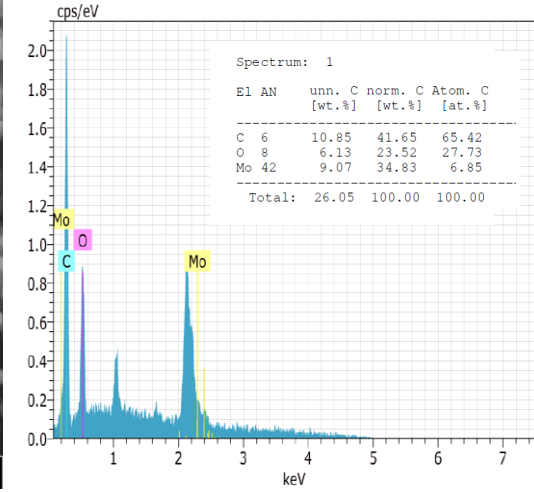
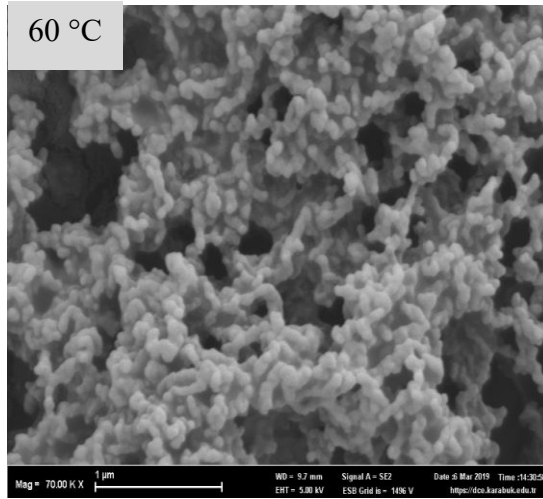
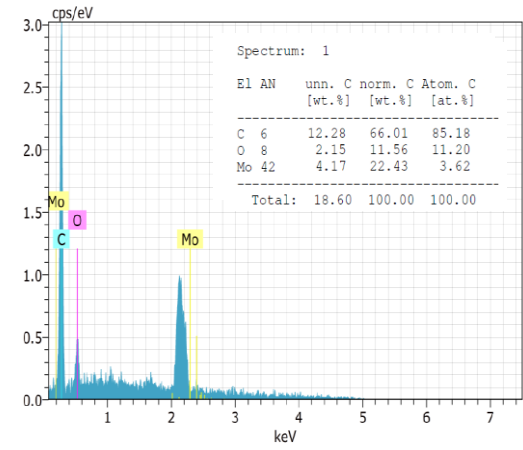
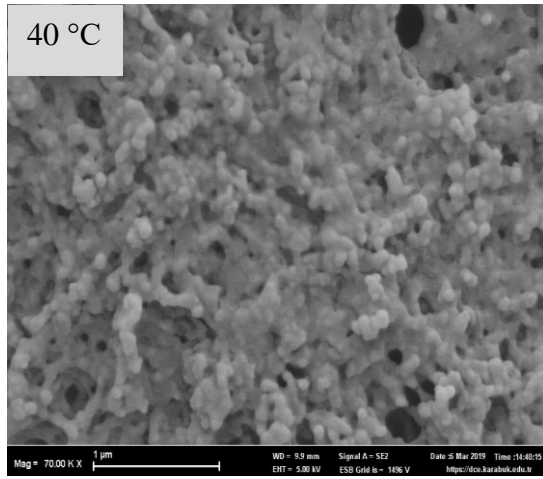
Şekil 5.1. Cam/MoO₃:CNT ince film hibrit süperkapasitör numunelerin 40 °C, 60 °C ve 80 °C’ deki FESEM görüntüleri ve EDX analizleri.



Şekil 5.1. (devam ediyor).



Şekil 5.2. PMMA/MoO₃:CNT ince film hibrit süperkapasitör numunelerin 20 °C, 40 °C, 60 °C ve 80 °C’deki FESEM görüntüleri ve EDX analizleri.

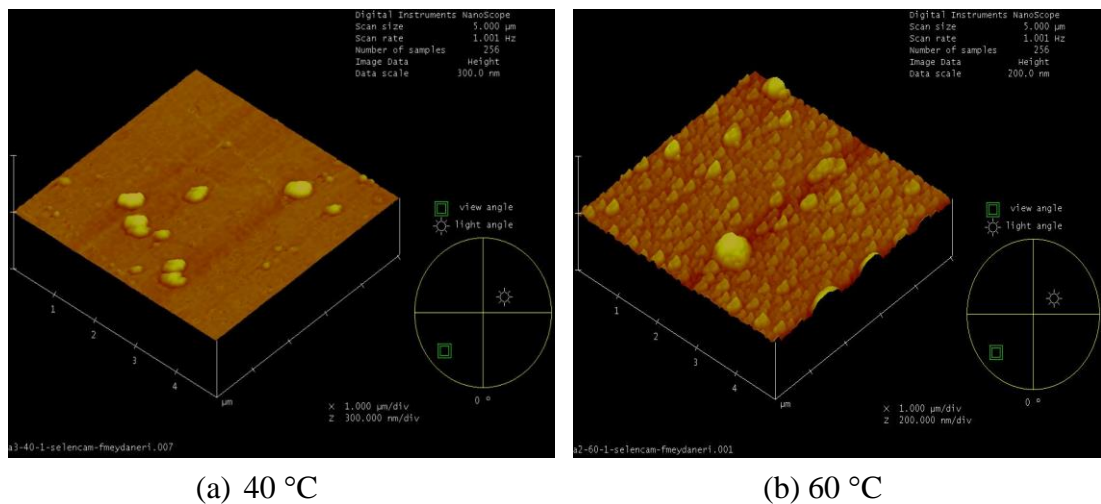


Şekil 5.2. (devam ediyor).

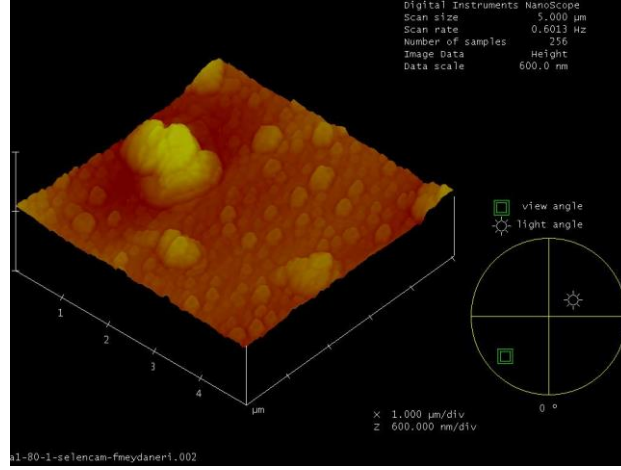
Cam ve PMMA taban malzemeler üzerine 20 °C, 40 °C, 60 °C ve 80 °C depolama sıcaklıklarına bağlı olarak üretilen MoO:CNT ince film hibrit süperkapasitör yapıların sadece sıcaklığa bağlı değil taban malzemenin cinsine de bağlı olarak yüzey morfolojilerinin değiştiği gözlemlenmiştir. Buna göre cam taban malzemeler üzerinde H₂O ile üretilen MoO/CNT yapıların partikül şeklinde kristallendiği, PMMA üzerine IPA ile üretilen MoO/CNT yapıların ise net bir şekilde sarmal ağ şeklinde büyüme gösterdiği gözlenmiştir. Ancak ince film süperkapasitör yapıların sıcaklığın artması ile sarmal yapılar arasındaki boşlukların daha da büyüdüğü görülmektedir.

Ayrıca, Cam/MoO:CNT ince film hibrit süperkapasitör yapıların EDX analizlerine bakıldığında (genel olarak FESEM görüntülerinde homojen bir yapı görülmekle beraber) sıcaklık düştükçe depolanan molibden (Mo) miktarının azaldığı, en yüksek Mo oranının 80 °C sıcaklıkta olduğu belirlenmiştir. Şekil 5.2’ de PMMA taban malzeme üzerine depolanan ince film hibrit süperkapasitör yapılarda ise 60 °C sıcaklıkta molibden (Mo) miktarı %34,83 ile diğer ince film hibrit süperkapasitör yapıların molibden miktarlarından daha yüksek olduğu görülmüştür.

40 °C, 60 °C ve 80 °C’ üretilen Cam/MoO:CNT ince film hibrit süperkapasitör numunelerin AFM ile üç boyutlu yüzey morfolojileri ve yüzey pürüzlülükleri analiz edilmiş olup Şekil 5.3’ de verilmiştir.



Şekil 5.3 Cam/MoO:CNT ince film hibrit süperkapasitör numunelerin 40 °C, 60 °C ve 80°C’ deki AFM görüntüleri.

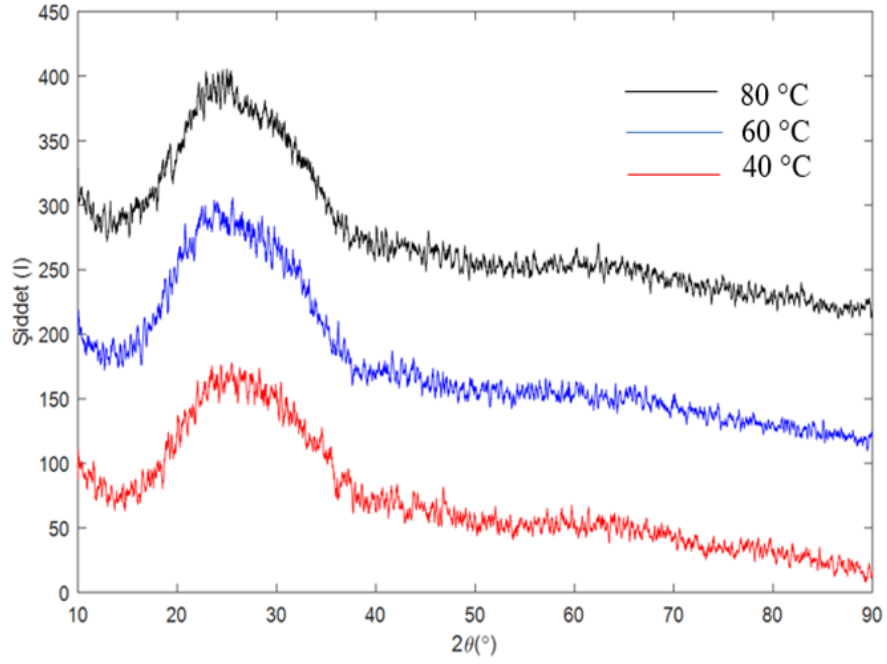


(c) 80 °C
Şekil 5.3. (devam ediyor).

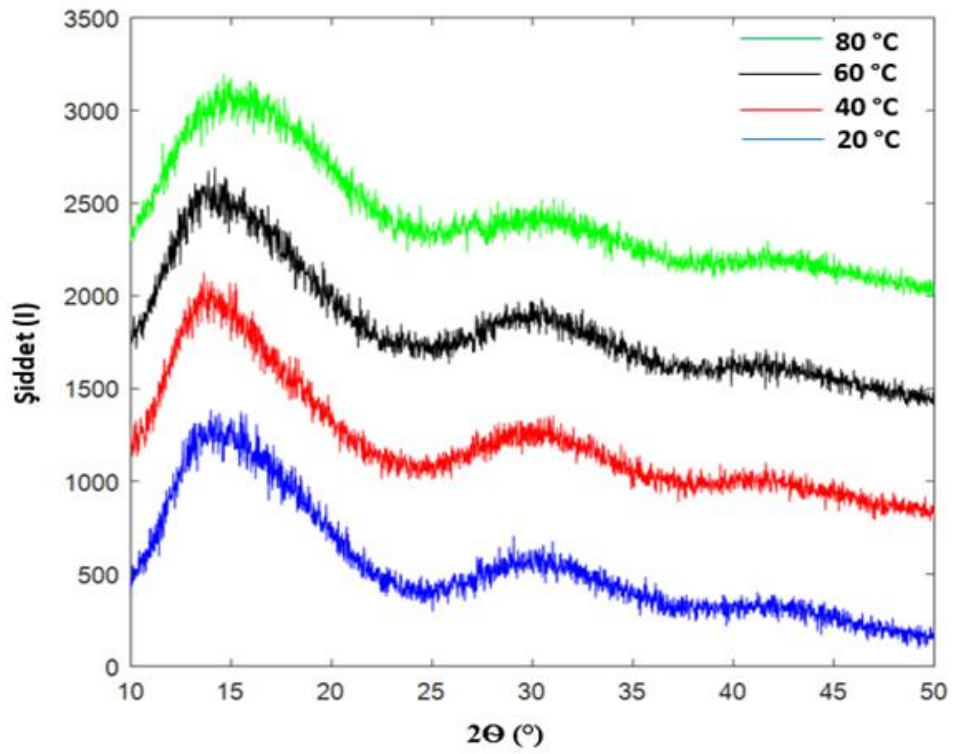
Cam/MoO:CNT ince film hibrit süperkapasitör yapılar için 40 °C, 60 °C ve 80 °C depolama sıcaklıklarında max. yüzey pürüzlülükleri sırası ile 38,42 nm, 49,19 nm ve 217,73 nm olarak ölçülmüştür. Cam/MoO:CNT ince filmlerin sıcaklıklarının artması ile yüzey pürüzlülüğü de artmıştır. PMMA/MoO:CNT ince film hibrit süperkapasitör yapılar için AFM numuneleri kesilirken parçalanmış ve yedek numune de olmadığı için AFM görüntüleri elde edilememiştir.

5.2. PMMA/MoO:CNT VE CAM/MoO:CNT İNCE FİLM HİBRİT SÜPERKAPASİTÖR YAPILARA AİT YAPISAL ÖZELLİKLER

MoO:CNT ince film hibrit süperkapasitör yapılara ait cam için 40 °C, 60 °C ve 80 °C ve PMMA için 20 °C, 40 °C, 60 °C ve 80 °C depolama sıcaklıklarına bağlı XRD desenleri Şekil 5.4' te verilmiştir. XRD desenlerine göre bu yapıların amorf şeklinde olduğu görülmektedir.



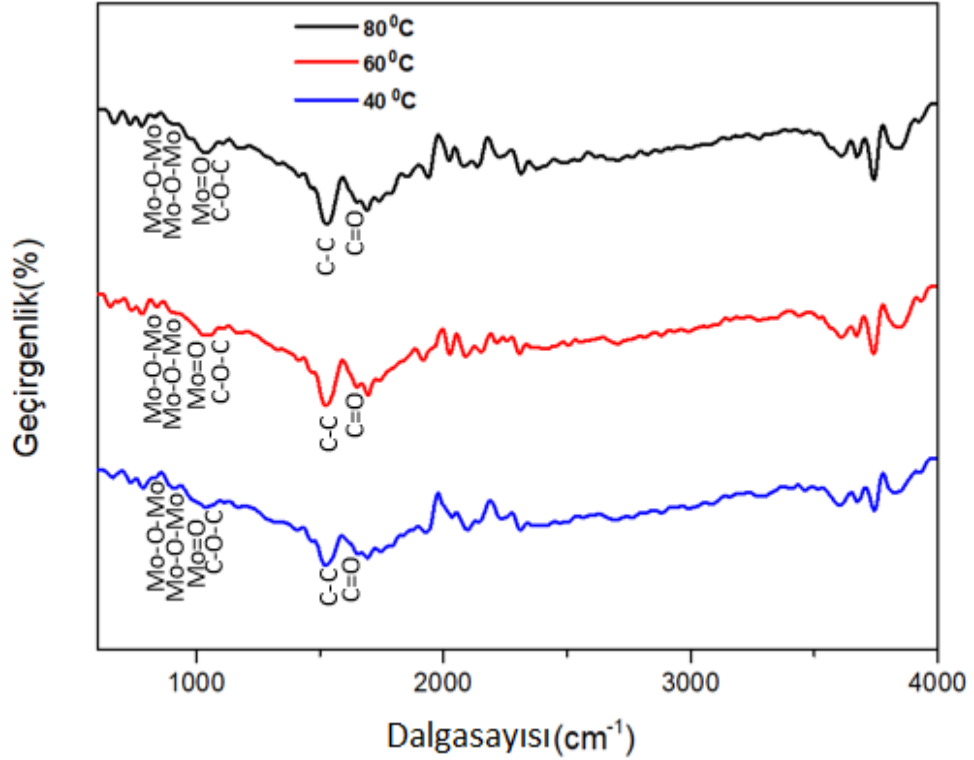
(a)



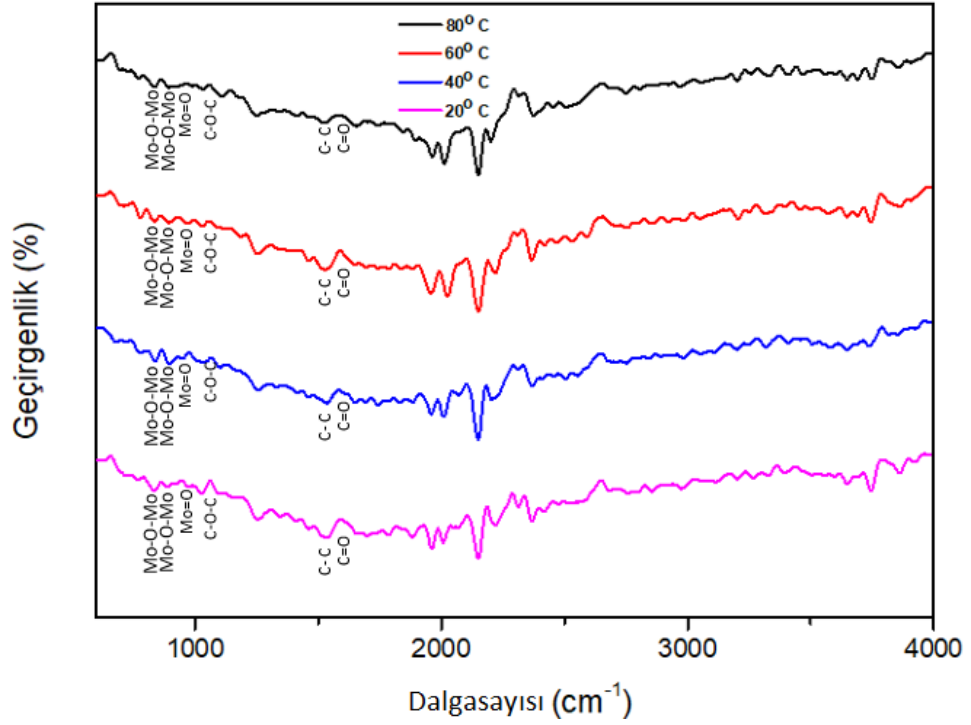
(b)

Şekil 5.4. (a) Cam için 40 °C, 60 °C ve 80 °C' de ve (b) PMMA için 20 °C, 40 °C, 60 °C ve 80 °C' de üretilen MoO₃:CNT ince film hibrit süperkapasitör yapılarının XRD kırınım desenleri.

MoO₃:CNT ince film hibrit süperkapasitör yapılarının ATR analizi, 600 ile 4000 cm⁻¹ aralığında ölçülmüştür. Şekil 5.5 ve Şekil 5.6’ da görüldüğü gibi 1049, 1506, 1602 cm⁻¹’deki pikler sırasıyla C-O-C, C-C, C=O titreşimlerini göstermektedir [41]. 1709-1698 cm⁻¹ arasında görülen pikler, karbonil ve karboksil grupları C=O’larına aittir. 990 cm⁻¹’deki pik, Mo=O titreşimlerini göstermektedir. 866 cm⁻¹’deki pik, Mo⁶⁺’nın Mo-O-Mo titreşimlerini gösterir. Ayrıca, 914 cm⁻¹’deki pik, Mo-O-Mo bükülme titreşiminden kaynaklanmaktadır. O iyonu üç Mo iyonuyla paylaşılmaktadır [42,43]. Bu çalışmada elde edilen ATR analizlerindeki, C-O, C=O, Mo=O ve Mo-O-Mo gerilme titreşimleri elde edilen filmlerin bileşimlerini doğrulamak için yapılmıştır.



Şekil 5.5. Cam/MoO₃:CNT ince film hibrit süperkapasitör yapıların 40 °C, 60 °C ve 80 °C’deki titreşim pikleri.



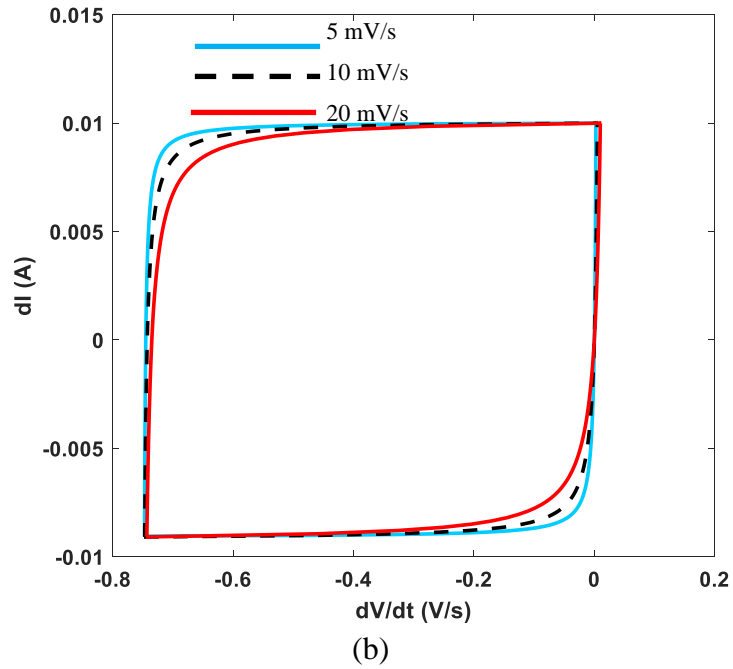
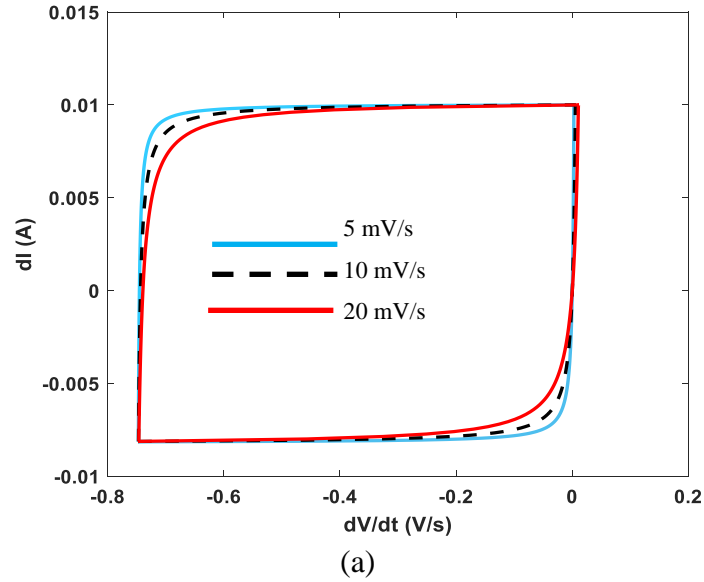
Şekil 5.6. PMMA/MoO₃:CNT ince film hibrit süperkapasitör yapıların 20 °C, 40 °C, 60 °C ve 80 °C’ deki titreşim pikleri.

5.3. PMMA/MoO:CNT VE CAM/MoO:CNT İNCE FİLM HİBRİT SÜPERKAPASİTÖR YAPILARA AİT ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLER

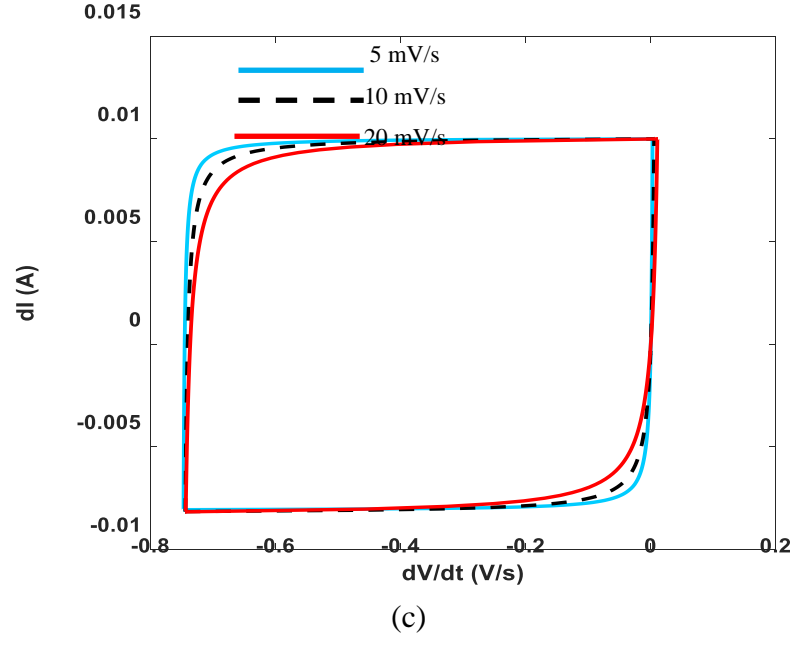
PMMA/MoO:CNT ve Cam/MoO:CNT ince film hibrit süperkapasitör yapıların zamana bağlı I-V ölçümleri Keithley 2400 sourcemeter yardımı ile two point probe metodu kullanılarak ölçülmüştür. Kullanılan probe’ların yarıçapları 0,5 mm’dir. İlk önce film yüzeyinde birbirine paralel 2 adet kontak alınmıştır ve sonra probe’lar arası mesafe 2 mm olacak şekilde ayarlanarak hafifçe contactlara dokundurulmuştur. Alttabanlar üzerine farklı sıcaklıklarda (20 °C, 40 °C, 60 °C ve 80 °C) depolanan film miktarları hassas terazi ile ölçülmüştür ve kapasitans değerlerinin hesabında kullanılmıştır. Bütün ölçümler -0,2 V’ dan 0,3 V’ a kadar 5, 10 ve 20 mV/s tarama hızlarında, oda sıcaklığında ve karanlık ortamda alınmıştır. Zamana bağlı akım-voltaj ve depolanan film kütlelerinden yararlanarak kapasitans değerleri Eşitlik 5.1 kullanılarak hesaplanmıştır. Cam/MoO:CNT ve PMMA/MoO:CNT ince film hibrit süperkapasitör yapıları için her bir tarama hızında döngüsel voltametri (cyclic voltammetry) eğrileri sırası ile Şekil 5.7 ve Şekil 5.8’ de gösterilmiştir.

$$C_s = \frac{I}{m \cdot \frac{dV}{dt}} \quad (5.1)$$

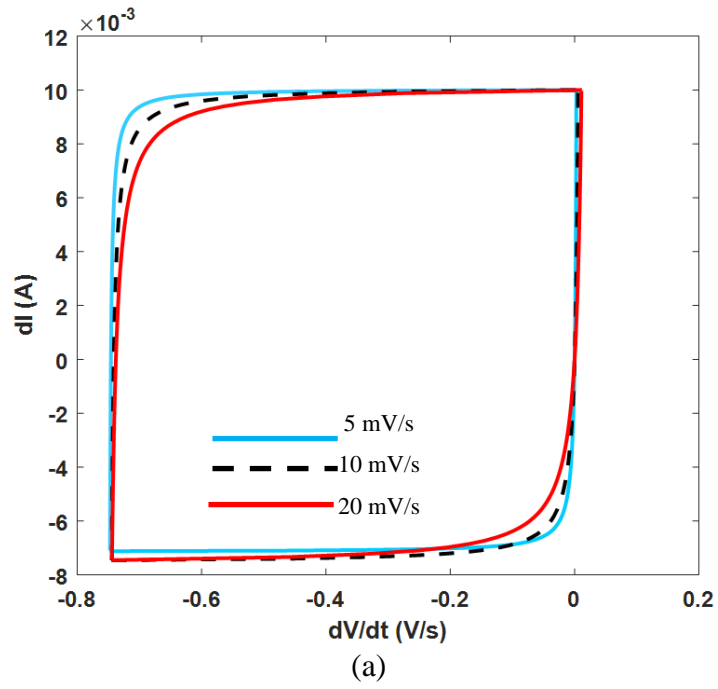
Burada C_s kapasitans (F/g), I akım (A), m ise kaplanan film miktarıdır (g).



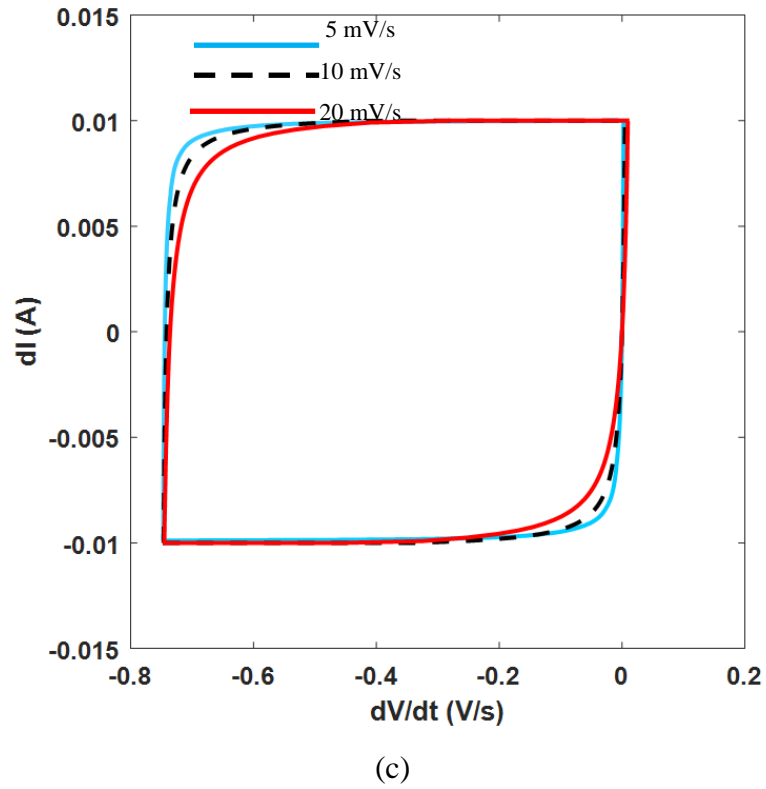
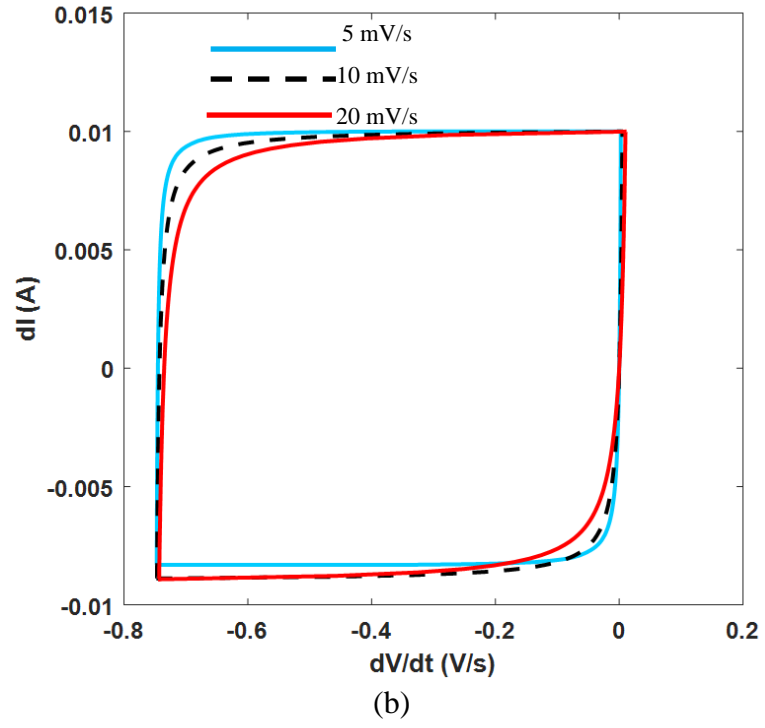
Şekil 5.7. Cam/MoO:CNT ince film hibrit süperkapasitör yapıların a) 40 °C b) 60 °C ve c) 80°C de sıcaklığa bağlı döngüsel voltametri eğrileri.



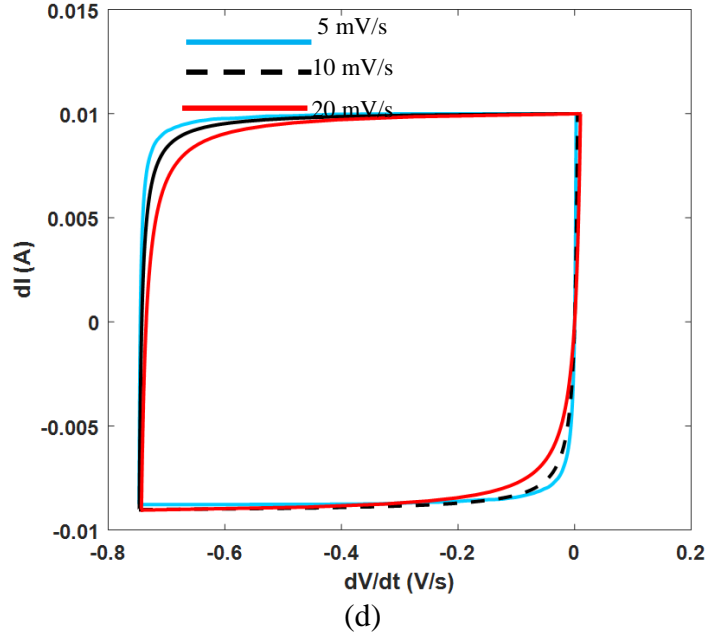
Şekil 5.7. (devam ediyor).



Şekil 5.8. PMMA/MoO₃/CNT ince film hibrit süperkapasitör yapıların a) 20 °C b) 40 °C c) 60 °C d) 80°C de sıcaklığa bağlı döngüsel voltametri eğrileri.



Şekil 5.8. (devam ediyor).



Şekil 5.8. (devam ediyor).

Ayrıca her bir depolama sıcaklığı için (20 °C, 40 °C, 60 °C ve 80 °C) elde edilen ince film süperkapasitör yapılarına ait enerji ve güç yoğunlukları sırası ile Eşitlik 5.2 ve 5.3' den hesaplanmıştır [44].

$$E = \frac{1}{2} C_s V^2 \quad (5.2)$$

$$P = Ex\left(\frac{3600}{t}\right) \quad (5.3)$$

burada C_s spesifik kapasitans (F/g), E enerji yoğunluğu (Wh.kg^{-1}), P güç yoğunluğu (W/kg), V potansiyel fark ve t zamandır. Farklı sıcaklıklarda üretilen Cam/MoO:CNT ve PMMA/MoO:CNT ince film hibrit süperkapasitör yapıların spesifik kapasitans, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu değerleri tarama hızlarına ve sıcaklığa bağlı olarak sırası ile Çizelge 5.1 ve Çizelge 5.2' de verilmiştir.

Çizelge 5.1. CAM/MoO:CNT ince film hibrit süperkapasitör yapıların a) 40 °C b) 60 °C c) 80°C de sıcaklığa bağlı spesifik kapasitans, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu değerleri.

	Tarama	C,	Enerji	Güç
	Hızı	Spesifik	Yoğunluğu	Yoğunluğu
	(mV/s)	Kapasitans (F/g)	(Wh/kg)	(W/kg)
40 ° C- CAM	5	74	9,25	996,40
	10	43,9	5,48	1186,28
	20	27,8	3,47	1473,11
	Tarama	C, Spesifik	EnerjiYoğunluğu	Güç
	Hızı	Kapasitans (F/g)	(Wh/kg)	Yoğunluğu
	(mV/s)			(W/kg)
60° C- CAM	5	72,6	9,07	977,01
	10	44,7	5,58	1207,93
	20	25,3	3,16	1341,50
	Tarama	C, Spesifik	EnerjiYoğunluğu	Güç
	Hızı	Kapasitans (F/g)	(Wh/kg)	Yoğunluğu
	(mV/s)			(W/kg)
80 ° C- CAM	5	78,7	9,83	1058,88
	10	58,5	7,31	1582,44
	20	34	4,25	1804,24

Çizelge 5.2. PMMA/MoO:CNT ince film hibrit süperkapasitör yapıların a) 20 °C b) 40 °C c) 60 °C ve d) 80 °C' de sıcaklığa bağlı spesifik kapasitans, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu değerleri.

20 ° C- PMMA	Tarama Hızı (mV/s)	C, Spesifik Kapasitans (F/g)	Enerji Yoğunluğu (Wh/kg)	Güç Yoğunluğu (W/kg)
	5	231	28,87	3109,87
10	179	22,37	4842,57	
20	104	13	5518,86	
40° C-PMMA	Tarama Hızı (mV/s)	C, Spesifik Kapasitans (F/g)	Enerji Yoğunluğu (Wh/kg)	Güç Yoğunluğu (W/kg)
	5	446	55,75	6005,38
10	284	35,5	7684,90	
20	159	19,87	8435,37	
60 ° C- PMMA	Tarama Hızı (mV/s)	C, Spesifik Kapasitans (F/g)	Enerji Yoğunluğu (Wh/kg)	Güç Yoğunluğu (W/kg)
	5	522	62,25	6705,56
10	440	55,00	11906,19	
20	323	40,37	17138,20	
80 ° C- PMMA	Tarama Hızı (mV/s)	C, Spesifik Kapasitans (F/g)	Enerji Yoğunluğu (Wh/kg)	Güç Yoğunluğu (W/kg)
	5	241	30,12	3244,52
10	173	21,62	4680,21	
20	101	12,62	5357,54	

Buna göre maksimum spesifik kapasitans değeri 5 mV/s tarama hızında 80 °C' de Cam/MoO:CNT için, 60 °C' de PMMA/MoO:CNT için sırası ile 78,7 F/g ve 522 F/g olarak hesaplanmıştır. Her iki taban malzemenin de amorf olmasının yanı sıra, depolama sıcaklıklarının da oldukça etkili olduğu görülmektedir.

Literatürdeki süperkapasitörlerle ilgili çalışmalarla, elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Shakir ve arkadaşları, iç içe geçmiş MoO₃/MWCNT nanokompozit yapının spesifik kapasitans değerini 210 F/g [45], Tao ve arkadaşları, homojen olarak dağılmış MoO₃ nanopartiküllerinin, karbon matrisi üzerindeki elektrokimyasal davranışlarını 179 F/g olarak elde etmişlerdir [46]. Aravinda ve arkadaşları, MoO₃/MWCNT kompozitleri Magnetron püskürtme ile üretmişlerdir. Bu kompozit yapının spesifik kapasitansı 93 F/g olarak ölçülmüştür [20]. Elde edilen sonuçların literatürdeki çalışmalardan daha verimli olduğu ve yöntem, kullanılan malzemenin MoO/CNT ince film hibrit yapının süperkapasitör özelliğini geliştirdiği görülmüştür.

BÖLÜM 6

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, cam ve PMMA olmak üzere 2 farklı taban malzeme üzerine Kimyasal Banyo Depolama (CBD) yöntemi ile MoO:CNT ince film süperkapasitörler yapıları üretilmiştir. İnce film süperkapasitör yapıların farklı taban malzemeler üzerine depolanmasına göre yüzeysel, yapısal ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Bu çalışma sonucunda;

1. Üretilen Cam/MoO:CNT ve PMMA/MoO:CNT ince film hibrit süperkapasitör yapıların 20 °C, 40 °C, 60 °C ve 80 °C' deki sıcaklıkları için spesifik kapasitans değerleri en düşük tarama hızı 5 mV/s' de elde edilmiştir.
2. Cam/MoO:CNT ince film hibrit süperkapasitörlerin 40 °C, 60 °C ve 80 °C' deki sıcaklıklarına bakıldığında 80 °C'de 5 mV/s tarama hızında 78,7 F/g olarak elde edilmiştir.
3. PMMA/MoO:CNT ince film hibrit süperkapasitörlerin 20 °C, 40 °C, 60 °C ve 80 °C' deki sıcaklıklarına bakıldığında ise 60 °C' de 5 mV/s tarama hızında 522 F/g olarak elde edilmiştir.
4. İnce film hibrit süperkapasitör yapılarının içindeki MoO:CNT miktarının sıcaklıkla artıp azalması kapasitans özelliklerini oldukça etkilemektedir.
5. Yapısal özelliklerine bakıldığında ise AFM sonuçlarında görülen yüzey pürüzlülüklerinin depolama sıcaklıklarına göre artıp azalması kapasitans ve ayrıca enerji, güç yoğunluğu değerlerini de etkilemektedir.
6. Kullanılan kimyasal banyo depolama yöntemi ve üretilen MoO:CNT hibrit süperkapasitör ince filmlerin süperkapasitiv uygulanması ile ilgili yeterli sayıda çalışmalar olmamasından dolayı bu çalışmanın önemi ortaya konulmuştur.

Bu alışma, CBD metoduyla, cam ve PMMA taban malzemelerine MoO:CNT kaplanarak elde edilen ince film hibrit süperkapasitör yapılarının elektrokimyasal özelliklerini geliştirdiğini göstermektedir. Çalışma, süperkapasitör uygulamaları üzerinde yüksek verimli performansların geliştirilebilmesi için diğer geçiş metal oksitlerine genişletilmelidir. Bunun yanı sıra ince film süperkapasitör üretim yöntemlerinde farklı metotlar kullanılarak kıyaslama yapılabilir.

KAYNAKLAR

1. Gürten İnal, İ., I., “Biyokütle temelli aktif karbonların elektrokimyasal çift tabaka kapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanımı”, Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 1-7 (2016).
2. Dehghanpour, H., “Süperkapasitörler için polipirel ve farklı yapılardaki karbon tabanlı nanokompozitlerin sentezi ve karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum, 10-11 (2015).
3. Yıldırım, N., “Mikron altı boyutlarda küresel karbon partiküllerin sentezi ve süperkapasitör elektrotlarında kullanımı”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 22 (2017).
4. Shi, X., Zheng, S., Wu, Z. and Bao, X., “Recent advances of graphene-based materials for high-performance and new-concept supercapacitors” *Journal of Energy Chemistry*, China, 27 (1): 25-42 (2017).
5. Sharma, P. and Bhatti, T.S., “A review on electrochemical double-layer capacitors”, *Energy Conversion and Management*, 51 (12): 2901-2912 (2010)
6. Wang, G., Zhang, L., and Zhang, J., “A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors”, *Chemical Society Reviews*, 41 (2): 797-828 (2012).
7. Feizollahi Vahid, A., “Molibden oksit ince filmlerin saçırma metodu ile büyütülmesi ve karakteristiklerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum, 1-34 (2016).
8. Benzeşik, K., “Molibden konsantrelerinin değerlendirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri*, İstanbul, 3-8 (2016).
9. İnternet: Eskier, U., “Molibden Nedir? (Özellikleri, Kullanımı), <https://www.makaleler.com/molibden-nedir-ozellikleri-kullanimi> (2017).
10. Hançer, S., “Çift duvarlı karbon nanotüplerin mekanik özelliklerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 11-15 (2010).
11. Yetim, A., “Karbon nano tüpler”, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, 1-16 (2011).

12. İnternet: Türkiye Cumhuriyeti Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı, “Nanomalzemeler”, <https://anahtar.sanayi.gov.tr/tr/news/nanomalzemeler/9683> (2018).
13. Mutlay, İ., “Karbon nanotüpler: özellikler ve uygulamalar”, *Grafen Kimya Endüstrisi*, Ankara, 51 (2014).
14. Wu, J. Z., Li, X., Zhu, Y., Yi, T., Zhang, J. and Xie, Y., “Facile synthesis of MoO_2/CNTs composites for high-performance supercapacitor electrodes”, *Ceramics International*, 42 (7): 9250-9256 (2016).
15. Zheng W., Zhang, P., Yang, L., Chen, J., Tian, W., Zhang, Y. and Sun, Z., “A fast approach to the synthesis of Mo/CNT/Fe hybrid nanostructures built on mxene for enhanced Li-ion uptake”, *Ceramics International*, 44 (18): 22456-22461 (2018).
16. Lee, T.H., Pham, D.T., Sahoo, R., Seok, J., Luu, T.H.T. and Lee, Y.H., “High energy density and enhanced stability of asymmetric supercapacitors with mesoporous $\text{MnO}_2@\text{CNT}$ and nanodot $\text{MoO}_3@\text{CNT}$ free-standing films”, *Energy Storage Materials*, 12: 223–231 (2018).
17. Liu, Y., Huang, B. and Xie, Z., “Hydrothermal synthesis of core-shell $\text{MoO}_2/\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ heterojunction as high performance electrocatalyst for hydrogen evolution reaction”, *Applied Surface Science*, 427 (A): 693–701 (2018).
18. Lian, M., Wu, X., Wang, Q., Zhang, W. and Wang, Y., “Hydrothermal Synthesis of polypyrrole / MoS_2 intercalation composites for supercapacitor electrodes”, *Ceramics International*, 43 (13): 9877–9883 (2017).
19. Choi, H., Yoon, S.P., Han, J., Kim, J. and Othman, M.R., “Continuous synthesis of molybdenum oxide microspheres by ultrasonic spray pyrolysis” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 47: 254-259 (2017).
20. Aravinda, L.S., Bhat, U. and Bhat, B.R., “Binder free $\text{MoO}_3/$ multiwalled carbon nanotube thin film electrode for high energy density supercapacitors”, *Electrochimica Acta*, 112: 663-669 (2013).
21. Li, H., McRae, L., Firby, C.J., Al-Hussein, M. and Elezzabi, A.Y., “Nanohybridization of molybdenum oxide with tungsten molybdenum oxide nanowires for solution-processed fully reversible switching of energy storing smart windows”, *Nano Energy*, (18): 2211-2855 (2017).
22. Merino, C., Soto, P., Vilaplana-Ortego, E., Gomez de Salazar, M., Pico, F. and Rojo, M., “Carbon nanofibres and activated carbon nanofibres as electrodes in supercapacitors” *Carbon*, 43 (3): 551–557 (2005).

23. Emmenegger, C., Mauron, P., Sudan, P., Wenger, P., Hermann, V. Gallay, R. and Züttel, A. "Investigation of electrochemical double-layer (ECDL) capacitors electrodes based on carbon nanotubes and activated carbon materials", *Journal Of Power Sources*, 124 (1): 321–329 (2003).
24. Alp, E., "Molinden katkılı elmas-benzeri karbon filmlerin üretimi, karakterizasyonu ve tribolojik özellikleri" Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 1-97 (2012).
25. Mohammadimoghajoughi, M., "Alaşım (Mo-Cu), katot kullanılarak (Mo-N-Cu) nanokompozit kaplamalar ark fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile üretimi ve karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 1-52 (2013).
26. Aksak, M., "Growth and characterization of carbon nanotubes by thermal chemical vapor deposition method", *The Graduate School of Engineering and Sciences of İzmir Institute of Technology*, İzmir, 1-52 (2008).
27. Yılmaz, R., Çelik M., Özkılıç, S., İskender, K., Şahin, İ., Bilen, A., Civelek T., Kelebek, G., Keskin, S., Oğuz, C. ve Öztürk, R., "Tekstil Fiziği Ders Sunumu", *Dokuz Eylül Üniversitesi Tekstil Mühendisliği*, İzmir.
28. Yavuz, F., "Kimyasal depolama yöntemi ile elde edilen PbS yarı iletken filmlerin yapısal ve optik özelliklerinin incelenmesi", Yüksek Lisans tezi, *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Burdur, 8-12 (2012).
29. Bulun, G., "3d-geçiş metali Ni katkılı Zn_{1-x} ve 4f-Lantanit Gd katkılı $Zn_{1-x}Gd_xO$ bileşiklerinin yapısal ve manyetik özellikleri" Doktora Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, 94-97 (2010).
30. Dağlıoğlu, Y. ve Özkan Yılmaz, H., "Nanopartikül karakterizasyon yöntemleri ve ekotoksisite deneylerindeki önemi", *Marmara Fen Bilimleri Dergisi*, 1: 1-17 (2018).
31. İnternet: ODTÜ Merkezi Laboratuvar, "Atomik Kuvvet Mikroskobu", <https://merlab.metu.edu.tr/tr/atomik-kuvvet-mikroskobu> (2017):
32. İnternet: Durakcan, Y.C., Doğa Bilimleri, "Atomik Kuvvet Mikroskobu Nedir, Nasıl Çalışır?", <https://bilimfili.com/atomik-kuvvet-mikroskobu-nedir-nasil-calisir/> (2017).
33. Oguzhan, Ö., "Langmuir blodget metodu kullanılarak Triazin türevi ile ITO yüzeyinin modifikasyonu", Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 32-33 (2011).

34. Moraes, L.G., Rocha, R.S., Menegazzo, L.M., Araujo, E.B., Yukimito, K., Moraes, J.C., "Infrared spectroscopy: a tool for determination of the degree of conversion in dental composites", *J Appl Oral Sci*, 16(2):145-9 (2008).
35. Pakır, M., E., "Protiyonamid molekülünün titreşim spektrumlarının ve yapılarının incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul (2011).
36. İnternet: Farnel, "Source meter/ 2400 Series/ Current, Resistance, Voltage Measure", <https://tr.farnell.com/keithley/2400/source-meter-200v-1a-20w/dp/2772525> (2019).
37. Aydoğan, H., "Bazı antibiyotiklerin voltametrik davranışlarının incelenmesi ve kantitasyon koşullarının belirlenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Aydın, 7-9 (2014).
38. Kurşun Ayazlı, S., "Bazı iletken polimerik nanokompozit modifiye elektrotların hazırlanması ve dna tayininde kullanılanabilirliğinin incelenmesi", Doktora Tezi, *İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Malatya, 7-8 (2016).
39. Chang, L. and Hang Hu, Y., "Supercapacitors", *Michigan Technological University*, Houghton, United States, 664-695 (2018).
40. Gültepe, O., "Al/p-Si schottky kontak yapıların sıcaklığa bağlı akım gerilim (i-v) karakteristiklerinin incelenmesi" Yüksek Lisans Tezi, *Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzincan, 29-31 (2012).
41. Kanbur, Y., Küçükyavuz, Z., "Surface modification and characterization of multi-walled carbon nanotube", *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*, 19: 497-504 (2011).
42. Bhattacharya, S., Dinda, D., K Sha, S., "Role of trap states on storage capacity in a graphene/MoO₃ 2D electrode material", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 48 (14): 22 (2015).
43. Bai, S., Chen, C., Luo, R., Chen, A., Li, D., "Synthesis of MoO₃/reduced graphene oxide hybrids and mechanism of enhancing H₂S sensing performances", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 216: 113-120 (2015).
44. Korkmaz, S., "GO/Seramik Esaslı Süperkapasitör Üretimi ve Karakterizasyonu", Doktora Tezi, *Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Karabük, 96-101 (2018).

45. Shakira, I., Shahida, M., Cherevkob, S., Chungb, C-H., Joon Kanga, D., “Ultrahigh-energy and stable supercapacitors based on intertwined porous MoO₃–MWCNT nanocomposites”, *Electrochimica Acta*, 58: 76-80 (2011).

46. Tao, T., Chen, Q.Y., Hu, H.P., Chen, Y., “MoO₃ nanoparticles distributed uniformly in carbon matrix for supercapacitor applications”, *Materials Letters*, 66 (1): 102-105 (2012).

ÖZGEÇMİŞ

Selen TAMER 1994 yılında Artvin/Hopa' da doğdu; ilk, orta öğrenimini bu şehirde tamamladı. Hopa Nuri Vatan Anadolu Lisesi Fen Bölümünden mezun oldu. 2012 yılında Karabük Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü' nde öğrenime başlayıp 2017 yılında iyi ortalama ile mezun oldu. 2018 yılında Karabük Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Yüksek Lisans programına başladı ve halen öğrenimi devam etmektedir.

ADRES BİLGİLERİ

Adres : Ortahopa Mah. Sahil Cad.

Hopa/Artvin

Tel : 0544 494 6108

E-posta : selenntamer@gmail.com