

**NİKEL-OKSİT YAPILARIN BÜYÜTÜLMESİ ve
KAPASİTİF DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**
Mine DURMUŞ



T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NİKEL-OKSİT YAPILARIN BÜYÜTÜLMESİ ve KAPASİTİF
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

Mine DURMUŞ
0000-0003-0201-1152

Prof. Dr. Mürsel ALPER
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

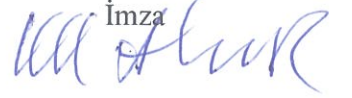
BURSA – 2019

TEZ ONAYI

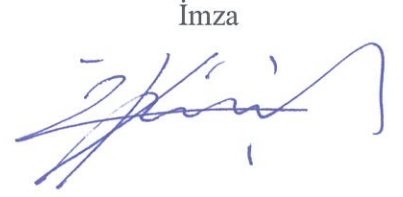
Mine DURMUŞ tarafından hazırlanan “NİKEL-OKSİT YAPILARIN BÜYÜTÜLMESİ ve KAPASİTİF DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Mürsel ALPER

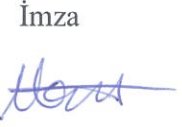
Başkan : Prof. Dr. Mürsel ALPER
Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi
Fizik Anabilim Dalı
0000-0001-8220-6851

İmza


Üye : Prof. Dr. İlker KÜÇÜK
Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi
Fizik Anabilim Dalı
0000-0002-5751-7057

İmza


Üye : Doç. Dr. Hilal KURU
Balıkesir Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi
Fizik Anabilim Dalı
0000-0001-6673-9666

İmza


Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN
Enstitü Müdürü

05/08/2019


Bilimsel Etik Sayfası

B.U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

05/09/2019

Mine DURMUŞ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

NİKEL-OKSİT YAPILARIN BÜYÜTÜLMESİ ve KAPASİTİF DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Mine DURMUŞ

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mürsel ALPER

Bu çalışmada grafit alttabaka üzerine elektrodpozisyon yöntemiyle NiO ince filmler üretildi. Bu filmlerin hepsi farklı pH değerlerine sahip $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisi kullanılarak elde edildi. İstenilen pH değerleri NH_3 çözeltisi ile ayarlandı ve filmler bu pH değerlerinde üretildi (4,1; 4,6; 5,1; 5,6 ve 6,3). Büyütme sonrası, filmler 1 saat, 2 saat ve 3 saat boyunca tavlandı ve kapasitif davranışları farklı pH değerlerinde, farklı kapasitif çözeltileri için incelendi (H_2SO_4 , Na_2SO_4 ve KOH). Bu tavlama süreleri arasında, en yüksek spesifik kapasitans değeri (65 mF/cm^2), 2 saat boyunca tavlanan filmde elde edildi. Bu farklı pH değerleri için en yüksek spesifik kapasitans değeri, $9,6 \text{ mF/cm}^2$ ile $\text{pH}=4,6$ değerinde bulundu. Bu farklı kapasitif çözeltileri içerisinde, en yüksek spesifik kapasitans değeri (65 mF/cm^2) KOH çözeltisi için bulunmuştur. Filmlerin yapısal analizleri ise Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi ve X-Işınları Difraksiyonu (XRD) desenleri kullanılarak gerçekleştirildi. Morfolojik yapıların incelenmesi için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve yüzey haritalama teknikleri kullanıldı. Filmlerin kimyasal analizleri ise Enerji Ayırmalı X-Işını Spektroskopisi (EDX) yöntemi ile belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Nikel-oksit, elektrodpozisyon, metal oksit, kapasitif özellik, süperkapasitör, enerji yoğunluğu, güç yoğunluğu, spesifik kapasitans
2019, ix + 76 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

GROWTH of NICKEL-OXIDE STRUCTURES AND INVESTIGATION of CAPACITIVE BEHAVIOR

Mine DURMUŞ

Bursa Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

Supervisor: Prof. Dr. Mürsel ALPER

In this study, NiO thin films were produced on graphite substrate by the electrodeposition method. All these films were grown from $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ solutions with different pH values. The desired pH values were adjusted with NH_3 solution and the films were produced at these pH values (4,1; 4,6; 5,1; 5,6 and 6,3). After growth, the films were annealed for 1 hour, 2 hours and 3 hours and their capacitive behaviors were examined at different pH values for different capacitive solutions (H_2SO_4 , Na_2SO_4 and KOH). Among these annealing times, the highest specific capacitance (65 mF/cm^2) value was obtained in the film annealing for 2 hours. For these different pH values, the highest specific capacitance value was found as 9.6 mF/cm^2 at 4.6 pH values. Among these different capacitive solutions, the highest specific capacitance value (65 mF/cm^2) was found for KOH solution. The structural analysis of the films was performed using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and X-Ray Diffraction (XRD) patterns. The Scanning Electron Microscopy (SEM) and surface mapping techniques were used to study morphological structures. The chemical analyses were determined by Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX) method.

Key words: Nickel-oxide, electrodeposition, metal oxide, capacitive property, supercapacitor, energy density, power density, specific capacitance.

2019, ix + 76 pages.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının her aşamasında yanımda olup bilgi birikimi ,tecrübesi, yardımları ve deneyimleriyle beni aydınlatan danışman hocam Prof. Dr. Mürsel ALPER' e teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım başta olmak üzere bütün zorlu tez sürecinde her zaman yanımda olan ve yardımlarını benden hiç esirgemeyen Doç. Dr. Mürşide HACIİSMAİLOĞLU' na sonsuz teşekkür ederim.

Ayrıca filmlerin XRD ölçümlerinin alınmasında bizlere yardımcı olan Balıkesir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi'nden Prof. Dr. Hakan KOÇKAR' a, FTIR ölçümleri için Uludağ Üniversitesi Kimya Bölümü' nden Doç. Dr. Bilgen OSMAN' a, SEM ve EDX ölçümleri için Eskişehir Anadolu Üniversitesi Bitki, İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi (AÜBİBAM)' ne ve filmlerin tavlamaındaki yardımları için Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi' nden Araş. Gör. Cüneyt HACIİSMAİLOĞLU ve Araş. Gör. Kağan ŞARLAR' a teşekkür ederim.

Bütün hayatım boyunca olduğu gibi yüksek lisans çalışmalarımda da benden maddi ve manevi hiçbir desteği esirgemeyip her zaman benim yanımda olan babam İsmail DURMUŞ' a, annem Gülten DURMUŞ' a, kardeşlerim Müge ve Eslem DURMUŞ' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mine DURMUŞ
05/09/2019

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL BİLGİLER	3
2.1. Süperkapasitörler.....	3
2.1.1. Kapasitans	5
2.1.2. Enerji ve Güç Yoğunluğu	6
2.1.3. Elektrokimyasal Çift Katmanlı Kapasitörler (EDLC).....	10
2.1.4. Hibrit Kapasitörler	12
2.1.5. Pseudokapasitörler	13
2.2. Metal Oksit.....	14
2.3. Elektrokimyasal Depozisyon	19
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	24
3.1. Çözeltilerin Hazırlanması.....	24
3.2. Alttabakanın Hazırlanması.....	24
3.3. Elektrodepozisyon.....	25
3.4. Elektrokimyasal Karakterizasyon	26
3.4.1. Empedans Spektroskopisi Tekniği (EIS)	26
3.4.2. Dönüşümlü Voltametri Tekniği (CV)	27
3.4.3. Yükleme ve Boşaltma Tekniği (CD)	32
3.5. Yapısal Analiz.....	32
3.5.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi	32
3.5.2. X-Işınları Difraksiyonu (XRD).....	35
3.5.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	37
3.6. Kimyasal Analiz.....	39
4.BULGULAR ve SONUÇLAR.....	40
4.1. Giriş.....	40
4.2. NiO Filmlerin Üretilmesi	40
4.3. Elektrokimyasal Karakterizasyon	41
4.3.1. Dönüşümlü Voltametri.....	41
4.3.2. Akım-Zaman Geçişleri.....	44
4.4. Yapısal Analiz.....	43
4.4.1 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR).....	43
4.4.2 X-Işınları Difraksiyonu (XRD).....	44
4.5. Kapasitif Davranış.....	46
4.6. Morfolojik Yapı	61
4.6.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	61
4.6.2 Yüzey Haritalama.....	62
4.7. Kimyasal Analiz.....	64
5. TARTIŞMA	68
KAYNAKLAR	70
ÖZGEÇMİŞ	75

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
W	Açısal frekans
I	Akım
M_a	Bağıl atomik kütle
ϵ_0	Boşluğun geçirgenliği
N	Değerlik elektron sayısı
C_d	Difüz tabaka kapasitansı
R	Direnç
ϵ	Elektriksel geçirgenlik
E_ϵ	Elektrolit çözeltinin geçirgenliği
e^-	Elektron yükü
E	Enerji
F/g	Farad/gram
F/cm ²	Farad/santimetrekaare
F	Faraday sabiti
P	Güç
G_a	Grafitin alanı
C_H	Helmholtz kapasitansı
d_H	Helmholtz tabaka kalınlığı
R	İdeal gaz sabiti
t	Kalınlık
C	Kapasitans
keV	Kiloelektron volt
C_c	Kompakt çift tabaka kapasitansı
m	Kütle
ϵ_r	Malzemenin dielektrik sabiti
M	Metal atomu
M^{n+}	Metal iyonu
a_{iyon}	Metal iyonunun aktiflik sayısı
E	Metalin denge elektrot potansiyeli
m ² /g	Metrekare/gram
d	Plakalar arası kalınlık
V	Potansiyel
cm	Santimetre
cm ²	Santimetrekaare
T	Sıcaklık
W/kg	Watt/kilogram
Wh/kg	Watt-saat/kilogram
r	Yarıçap
ρ	Yoğunluk
Q	Yük
A	Yüzey alanı
fcc	Yüzey merkezli kübik yapı

Kısaltmalar	Açıklama
ÇE	Çalışma elektrodu
CV	Dönüşümlü voltametri
EDLC	Elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler
EDX	Enerji ayırmalı x-ışını spektroskopisi
EIS	Empedans spektroskopisi
FTIR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
Ni(OH) ₂	Nikel hidroksit
NiO	Nikel oksit
NHE	Normal hidrojen elektrodu
RE	Referans elektrot
SEP	Standart elektrot potansiyeli
SHE	Standart hidrojen elektrodu
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
XRD	X-Işınları difraksiyonu
YE	Yardımcı elektrot
CD	Yükleme-boşaltma

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Kapasitörün temel yapısı	3
Şekil 2.2. Leyden kavanozu	4
Şekil 2.3. Kapasitörün çalışma prensibi	5
Şekil 2.4. Enerji depolama cihazları için enerji ve güç yoğunlukları	7
Şekil 2.5. Süperkapsitörlerin sınıflandırılması	10
Şekil 2.6. (a) Helmholtz model, (b) Gauy-Chapman model ve (c) Stern model.....	12
Şekil 2.7. Metal oksit malzemelerin kullanım alanları	14
Şekil 2.8. NiO için kristal yapı modeli.....	17
Şekil 2.9. Üç elektrotlu elektrokimyasal depolama sistemi	23
Şekil 3.1. (a) İdeal kapasitör empedans grafiği (b) Gerçek kapasitör empedans grafiği	27
Şekil 3.2. Dönüşümlü voltamogramın elde edilmesinde kullanılan potansiyelin zamanla değişimi, (b) Bu potansiyele karşılık gelen akım değişimi	28
Şekil 3.3. 0,04M 04M CuSO ₄ içeren çözeltinin CV eğrisi	29
Şekil 3.4. Elektrodpozisyon yöntemi için kullanılan düzeneğin şeması	30
Şekil 3.5. (a) İdeal bir kondansatörün, (b) Gerçek bir kondansatörün CV eğrisi	31
Şekil 3.6. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi	33
Şekil 3.7. FTIR'ın şematik görüntüsü.....	34
Şekil 3.8. NiO için örnek FTIR spektroskopisi	34
Şekil 3.9. Bragg kırınımı yasası	36
Şekil 3.10. SEM'in şematik görüntüsü	38
Şekil 4.1. Ni(NO ₃) ₂ çözeltisinde elde edilen potansiyel-zaman grafiği	41
Şekil 4.2. Potansiyel değişimine karşılık gelen akım yoğunluğu-zaman grafiği	42
Şekil 4.3. Farklı pH değerlerinde Ni(OH) ₂ film üretimi sırasında kaydedilen akım yoğunluğu-zaman grafikleri	43
Şekil 4.4. Grafit Alttabakanın, Nikel-hidroksit ve Ni-oksit filmlerin FTIR spektrumu	44
Şekil 4.5. Farklı pH değerleri için XRD desenleri	45
Şekil 4.6. 78,5 °C' de farklı pH değerleri için XRD desenleri	45
Şekil 4.7. Grafit alttabaka için kapasitans grafiği	47
Şekil 4.8. (a) Tavlanmayan filme ait akım yoğunluğu-potansiyel grafiği, (b) Akım yoğunluğu-potansiyel grafiğinden elde edilerek hesaplanan spesifik kapasitans grafikleri	48
Şekil 4.9. (a) 300 °C' de 1 saat tavlanan filme ait akım yoğunluğu-potansiyel grafiği (b) Akım yoğunluğu potansiyel grafiğinden elde edilerek hesaplanan spesifik kapasitans değeri	49
Şekil 4.10. (a) 300 °C' de 2 saat tavlanan filme ait akım yoğunluğu-potansiyel grafiği, (b) Akım yoğunluğu potansiyel grafiğinden elde edilerek hesaplanan spesifik kapasitans değeri	49
Şekil 4.11. (a) 300 °C' de 3 saat tavlanan filme ait akım yoğunluğu-potansiyel grafiği, (b) Akım yoğunluğu potansiyel grafiğinden elde edilerek hesaplanan spesifik kapasitans değeri	50
Şekil 4.12. (a) pH = 4,1 değerine sahip filmin KOH çözeltisinde kapasitif davranışı (b) pH = 4,1 değerine sahip filmin KOH çözeltisindeki kapasitif davranışından edilen grafikten hesaplanan spesifik kapasitans değerleri	51
Şekil 4.13. (a) pH = 4,1 değerine sahip filmin Na ₂ SO ₄ çözeltisinde kapasitif davranışı (b) pH = 4,1 değerine sahip filmin Na ₂ SO ₄ çözeltisindeki kapasitif davranışından elde edilen grafikten hesaplanan spesifik kapasitans değerleri	51

Şekil 4.14. (a) pH = 4,1 değerine sahip filmin H_2SO_4 çözeltisinde kapasitif davranışı	
(b) pH = 4,1 değerine sahip filmin H_2SO_4 çözeltisindeki kapasitif davranışından elde edilen grafikten hesaplanan spesifik kapasitans değerleri	52
Şekil 4.15. (a) pH = 6,3 değerine sahip filmin KOH çözeltisinde kapasitif davranışı	
(b) pH = 6,3 değerine sahip filmin KOH çözeltisindeki kapasitif davranışından elde edilen grafikten hesaplanan spesifik kapasitans değerleri	53
Şekil 4.16. (a) pH = 6,3 değerine sahip filmin Na_2SO_4 çözeltisinde kapasitif davranışı	
(b) pH = 6,3 değerine sahip filmin Na_2SO_4 çözeltisindeki kapasitif davranışından elde edilen grafikten hesaplanan spesifik kapasitans değerleri	53
Şekil 4.17. (a) pH = 4,1 değerine sahip filmin Na_2SO_4 çözeltisinde kapasitans grafiği	
(b) pH = 4,1 değerine sahip filmin Na_2SO_4 çözeltisindeki kapasitif davranışından elde edilen grafikten hesaplanan spesifik kapasitans değerleri	54
Şekil 4.18. (a) pH = 4,6 değerine sahip filmin Na_2SO_4 çözeltisinde kapasitans grafiği	
(b) pH = 4,6 değerine sahip filmin Na_2SO_4 çözeltisindeki kapasitif davranışından elde edilen grafikten hesaplanan spesifik kapasitans değerleri	55
Şekil 4.19. (a) pH = 5,1 değerine sahip filmin Na_2SO_4 çözeltisinde kapasitans grafiği,	
(b) pH = 5,1 değerine sahip filmin Na_2SO_4 çözeltisindeki kapasitif davranışından elde edilen grafikten hesaplanan spesifik kapasitans değerleri	55
Şekil 4.20. (a) pH = 5,6 değerine sahip filmin Na_2SO_4 çözeltisinde kapasitans grafiği,	
(b) pH = 5,6 değerine sahip filmin Na_2SO_4 çözeltisindeki kapasitif davranışından elde edilen grafikten hesaplanan spesifik kapasitans değerleri	56
Şekil 4.21. pH = 6,3 değerine sahip filmin Na_2SO_4 çözeltisinde kapasitans grafiği,	
(b) pH = 6,3 değerine sahip filmin Na_2SO_4 çözeltisindeki kapasitif davranışından elde edilen grafikten hesaplanan spesifik kapasitans değerleri	56
Şekil 4.22. 500 döngü için spesifik kapasitans değerleri	57
Şekil 4.23. (a) Grafit, (b) pH = 4,1 (c) pH = 5,1(d) pH = 6,3 değişimlerinde elde edilen SEM görüntüleri.....	61
Şekil 4.24. Grafit alttabakaya ait yüzey haritalama modelleri	62
Şekil 4.25. pH = 4,1 değerine sahip filmin yüzey haritalama görüntüleri	63
Şekil 4.26. pH = 5,1 değerine sahip filmin yüzey haritalama görüntüleri	63
Şekil 4.27. pH = 6,3 değerine sahip filmin yüzey haritalama görüntüleri	64
Şekil 4.28. Grafit alttabakaya ait EDX grafiği	65
Şekil 4.29. pH = 4,1 değerine sahip filmin EDX grafiği	66
Şekil 4.30. pH = 5,1 değerine sahip filmin EDX grafiği	66
Şekil 4.31. pH = 6,3 değerine sahip filmin EDX grafiği	67

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1. Kapasitör ve bataryaların karşılaştırılması.....	8
Çizelge 2.2. 25 °C’ de sulu çözelti içindeki bazı metaller için volt (V) olarak NHE ve SCE’ ye göre standart elektrot potansiyelleri (SEP).....	21
Çizelge 4.1. Farklı pH değerlerinde üretilmiş fimlerin XRD desenlerinden elde edilen örgü sabitleri.....	46
Çizelge 4.2. Kapasitif davranışları incelemek için kullanılan çözeltiler ve elektrokimyasal hücre şartları.....	47
Çizelge 4.3. Na ₂ SO ₄ çözeltisinde farklı pH değerleri için enerji ve güç yoğunlukları ..	58
Çizelge 4.4. Farklı tavlama süreleri için enerji ve güç yoğunlukları ..	59
Çizelge 4.5. Farklı kapasitif çözeltileri için enerji ve güç yoğunlukları ..	60

1. GİRİŞ

Enerji, günümüzde nüfusun hızlı bir şekilde artması, fosil yakıtların tükenmesi ve küresel ısınmaya ilişkin çevresel problemler nedeniyle insan hayatını ve dünyayı önemli ölçüde etkileyen kritik bir toplumsal sorun haline gelmiştir. Küresel enerji tüketimi ileriki yıllarda da artarak devam edecektir. Ayrıca, hızlı bir şekilde tükenen fosil yakıtları ülkeler arasında bir takım politik çatışmalara da yol açabilir. Bütün bunların sonucunda enerji sorunlarının çözülmesi en büyük zorluklardan birisi haline geldi. Bu zorluğu aşmak için alternatif olarak sürdürülebilir ve temiz enerji kaynakları bilim insanları için yoğun araştırmaların konusu olmuştur (Wang ve ark. 2012, Sahoo ve ark. 2017, Singu ve ark. 2017, Barai ve ark. 2017). Enerji teknolojisi genel olarak enerji depolaması ve enerji dönüşümü olmak üzere iki gruba ayrılabilir. Enerji dönüşümünde enerjinin rüzgâr enerjisi santralleri, nükleer enerji santralleri ve güneş pilleri gibi farklı enerji türlerini verimli bir şekilde elektriğe dönüştürme sistemine dayanır. Güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi gibi enerjiler tamamen iklim koşullarına bağlı olarak kullanılabilir. Bu nedenle mevcut durumda bulunan elektriği depolamak ve bunu ihtiyaç olduğunda kullanabilmek için depolama sistemleri büyük önem taşımaktadır. Bu enerji depolama ise batarya ve elektrokimyasal kapasitör gibi aygıtlara enerjinin depolanmasıdır. Enerji, bu aygıtlara kimyasal olarak depolanabilir ve doğrudan elektrik enerjisine dönüştürülebilir. Bu enerji depolama sistemlerinde verimin yüksek olması, maliyetin uygunluğu, uzun çevrim ömrü ve yüksek depolama kapasitesi gibi farklı parametreler büyük önem taşır.

Süperkapasitörler diğer enerji depolama cihazlarına göre yüksek enerji yoğunluğu ve yüksek güç yoğunluğuna sahiptir. Bundan dolayı diğer enerji depolama cihazlarına göre daha çok tercih edilmektedir (Zhang ve ark. 2009, Wang ve ark. 2012). Bir süperkapasitörün temel bileşeni elektrot malzemesidir. Süperkapasitör için kullanılacak olan elektrot malzemesinin yüksek iletkenlik, işlenebilirlik ve uyumluluk, yüksek sıcaklık koruma kararlılığı ve maliyetinin uygun olması gibi özelliklere sahip olması önemli etkenlerdir. Yüksek kapasitif değerine sahip olan ve maliyeti uygun olan metal oksitler bu konuda dikkat çekmiştir (Lokhande ve ark. 2011). Bu metal oksitler arasında en yüksek spesifik kapasitans değerine sahip olan rutenyum oksit olmasına rağmen maliyetinin yüksek olmasından dolayı çok tercih edilmemektedir. Maliyetinin uygun olması, doğa dostu olması ve teorik olarak yüksek spesifik kapasitans değerine sahip

olmasından dolayı nikel oksit (NiO) en çok araştırılan metal oksitlerden birisidir. Bu tez çalışması da elektrodpozisyon tekniği ile üretilen NiO ince filmlerin grafit alttabaka üzerine büyütülmesi, kapasitif , kimyasal ve yapısal özelliklerinin incelenmesi ile ilgilidir.

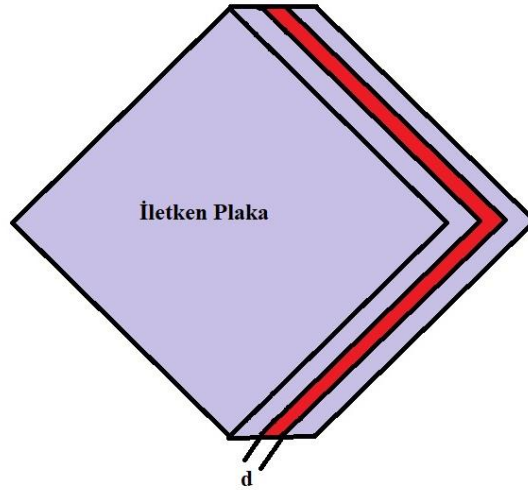
Bu tez, Giriş, Kuramsal Bilgi, Materyal ve Yöntem, Araştırma Sonuçları ve Tartışma olmak üzere beş kısımdan meydana gelmektedir. Giriş kısmında neden bu konu ile ilgili çalışıldığı ve tezin bölümleri anlatılmaktadır. Kuramsal bilgi bölümünde ise süperkapasitörler, enerji ve güç yoğunlukları, metal oksit malzemeler, nikel oksit ve elektrokimyasal depozisyon hakkında kuramsal bilgiler verilmiştir. Materyal ve yöntem kısmında, çözeltilerin hazırlanması, filmlerin üretilmesi, elektrokimyasal karakterizasyon yöntemleri, yapısal analiz için Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi ve X-Işınları Difraksiyonu (XRD); filmlerin yapısal analizleri için Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR); morfolojik yapıların incelenmesi için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve yüzey haritalama teknikleri; filmlerin kimyasal analizleri için de Enerji Ayırmalı X-Işını Spektroskopisi (EDX) yöntemleri açıklanmıştır. Araştırma sonuçları kısmında üretilen NiO ince filmlerin araştırılan özelliklerinden elde edilen sonuçlar, grafikler, hesaplamalar ve yorumlar açıklanmıştır. Tartışma kısmında ise yapılan çalışmaların geniş bir özet hali verilmiştir.

2. KURAMSAL BİLGİLER

2.1. Süperkapasitörler

Enerji depolamakta en yaygın şekilde kullanılan aygıt kapasitörler diğer adıyla kondansatörlerdir. Bir kapasitör elektrik enerjisi depolayan en basit elektronik devre elemanıdır.

Bir kapasitörün basit hali Şekil 2.1’de gösterilmiştir. Kapasitör; iki adet iletken plaka (Şekil 2.1’de mor renk ile verilen plakalar) arasına yalıtkan bir malzemenin (Şekil 2.1’de kırmızı renk ile verilen plaka) yerleştirilmesiyle elde edilir. Kapasitörler, elektrik alan yardımı ile elektrik enerjisi depolamaya yarayan iki uca sahip devre elemanlarıdır. Birimi Farad (F) olan kapasitörler devrelerde ya da denklemlerde C harfi ile gösterilir.



Şekil 2.1. Kapasitörün temel yapısı

‘Süperkapasitör’ teriminin geçmişi oldukça ilginçtir. 18. yüzyılda Leyden Üniversitesinde üretilen Leyden kavanozları ile başlamıştır. Bu kavanozun resmi Şekil 2.2 ile verilmiştir. İnce ve gümüş bir folyo ile kaplanmış olan Leyden kavanozları bir elektrik enerjisi kaynağı olarak kullanılmaya başlanmıştır. 1957 yılında ise bir grup elektrik mühendisi elektrikli çift katmanlı kapasitör etkisini fark ettikleri zaman gözenekli karbon elektrot kullanan cihazları deneyimliyordu. O sırada enerjinin karbon gözeneklerinde depolandığını ve olağanüstü yüksek kapasitans gösterdiğini

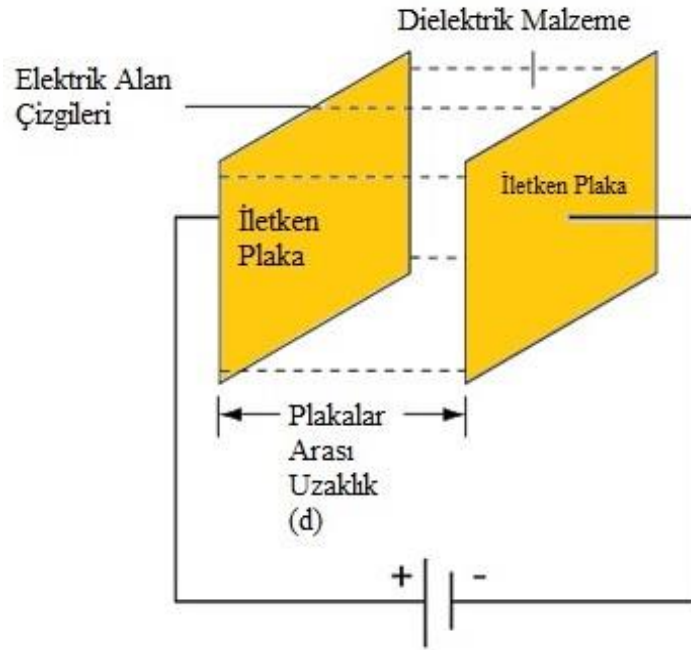
gözlemlendiler. Kapasitörde enerji depolanması için elektrostatik çekim önerisi General Electric şirketinden araştırmacı 1957 yılında H.I. Becker tarafından (ABD - 2.800.616 numaralı patent) sunulmuştur. Daha sonra, 1966 yılında Ohio'nun da içerisinde bulunduğu bir grup araştırmacı yakıt hücresi tasarımları üzerinde çalışırken etkiyi yeniden keşfetti. Hücre tasarımları gözenekli ve ince bir yalıtkanla ayrılmış iki katman aktif kömürden yapılmış olup, mekanik tasarım bugüne kadar çoğu elektrikli çift katmanlı kapasitör için aynı kalmıştır. 1978 yılında ise NEC (Nippon Electric Company) bilgisayar belleğini korumak için yedek güç sağlaması uygulamasıyla 'süperkapasitör' terimini kullandı. Süperkapasitörler aynı zamanda ultra kapasitörler olarak da adlandırılırlar (Conway 1999).



Şekil 2.2. Leyden kavanozu (<https://www.wired.com/2017/01/the-physics-of-leyden-jars/>)

2.1.1 Kapasitans

Şekil 2.3 ile verildiği gibi basit bir kapasitörün çalışma prensibi, bir gerilim uygulandığı zaman iletken plakalar birbirlerine göre ters ve eşit değere sahip elektrik yükü ile yüklenmesine dayanır. Oluşan bu durum plakaların arasında bir elektrik alana sebep olur. Bu iki plaka arasında yalıtkan maddeden dolayı herhangi bir yük akışı gözlenmez.



Şekil 2.3. Kapasitörün çalışma prensibi (Kılıç 2014)

Bir kapasitörün kapasitans değeri Eşitlik 2.1 ile verilir.

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

Bu denklemde Q (Coulomb) plakaların arasındaki elektrik yükünü, V (Volt) ise plakalar arasında oluşan gerilimi ifade etmektedir.

Bir kondansatör yüzey alanı A olan iki paralel plakadan ve elektriksel geçirgenliği ϵ ve kalınlığı d olan bir dielektrik malzemeden oluşuyor ise bu kondansatörün voltaj değeri (V) Eşitlik 2.2 ile verilen şekilde elde edilir.

$$V = \frac{Qd}{\epsilon A} \quad (2.2)$$

Böylece kapasitans hesabı Eşitlik 2.3 ile verilen denklemden bulunabilir.

$$C = \frac{\epsilon A}{d} \quad (2.3)$$

$$\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r \quad (2.4)$$

Eşitlik 2.4 ile verilen denklemde ise ε_0 boş alanın geçirgenliğini, ε_r ise plakaların arasındaki malzemenin dielektrik sabitini ifade eder. Eşitlik 2.3 ve Eşitlik 2.4 ile verilenlerden yola çıkarak kapasitörün kapasitans değerinin, paralel plakaların yüzey alanına, dielektrik malzemenin kalınlığına ve kullanılan dielektrik malzemenin elektriksel geçirgenliğine bağlı olduğu söylenebilir.

2.1.2. Enerji ve Güç Yoğunluğu

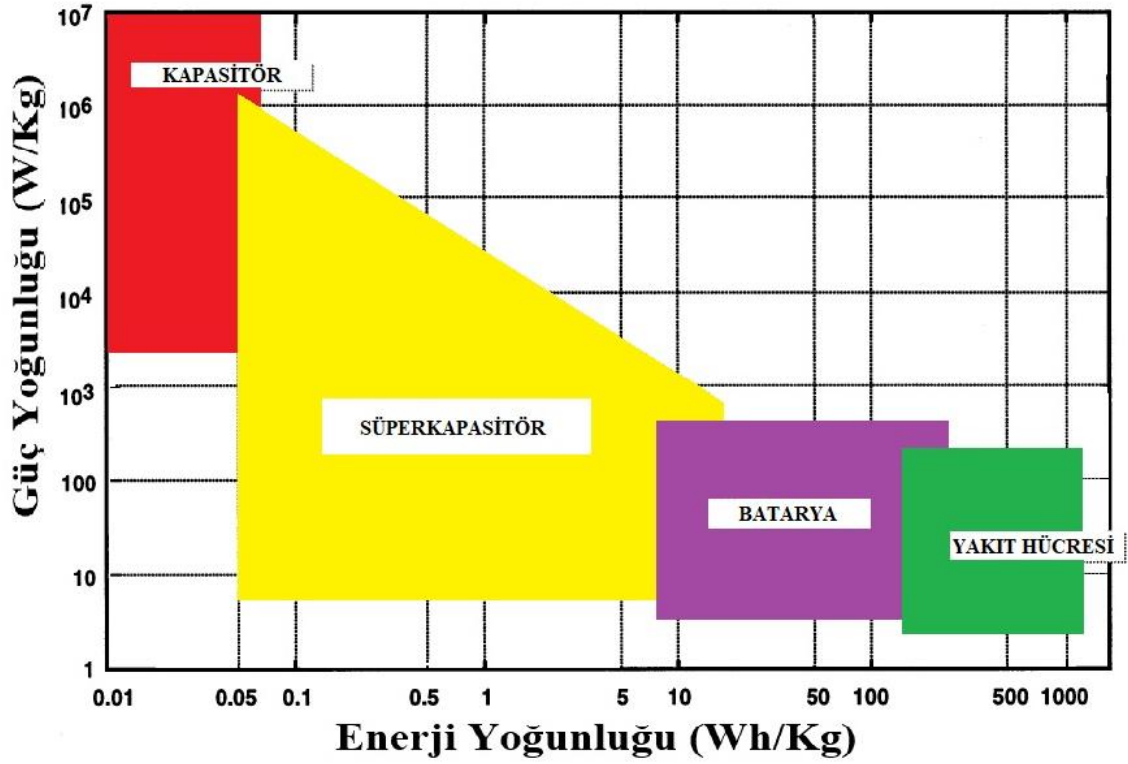
Enerji depolama cihazı olarak kullanılan kapasitörler için enerji yoğunluğu (spesifik enerji) ve güç yoğunluğu (spesifik güç) parametreleri de önemli birer etkidir. Enerji yoğunluğu birim kütle başına enerji olarak tanımlanır ve birimi Watt-Saat/Kilogram (Wh/kg)'dır. Güç yoğunluğu ise birim kütle başına güç olarak tanımlanır ve birimi Watt/Kilogram (W/kg)'dır. Bir kondansatörde depolanan enerji (E) Eşitlik 2.5 kullanılarak hesaplanabilir.

$$E = \frac{1}{2} CV^2 = \frac{Q^2}{2C} \quad (2.5)$$

Eşitlik 2.5'ten yola çıkarak enerji yoğunluğunun maksimum değeri; kapasitans ve voltajın maksimum olduğu durumlarda hesaplanabilir. İdeal Elektrokimyasal Çift Katmanlı Kapasitör (EDLC)'lerde geçerli olan bu hesaplama teorik maksimum enerji yoğunluğuna karşılık gelir (Conway 1999).

Güç yoğunluğunun hesaplanabilmesi için kondansatörü deşarj etmek için gereken süreyi (∂t) belirleyerek hesaplayabiliriz. Güç yoğunluğu da Eşitlik 2.6 ile verilen denklem kullanılarak hesaplanabilir.

$$P = \frac{\partial E}{\partial t} = \frac{1}{2} EI \quad (2.6)$$



Şekil 2.4. Enerji depolama cihazları için enerji ve güç yoğunlukları (Kotz 1994)

Şekil 2.4’ te bazı enerji depolama cihazları için verilen grafikte batarya ve yakıt pillerinin kapasitör ve süperkapasitörlere göre daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip olduklarını buna karşılık ise daha düşük güç yoğunluklarına sahip olduklarını ifade edilebilir. Buradan da görüldüğü gibi süperkapasitörler diğer enerji depolama cihazlarına göre daha fazla enerji ve güç yoğunluğuna sahiptir. Bu durum da süperkapasitörlerin diğer cihazlara göre neden daha fazla tercih edildiğini açıklar. Süperkapasitörlerin kullanım alanlarını; büyük endüstriyel ekipmanlar, yenilenebilir enerji santralleri, hibrit elektrikli araçlar, hafıza yedekleme cihazları ve tramvaylarda elektrik seçimi olarak sıralayabiliriz (Zhang ve ark. 2009, Wang ve ark. 2012). Güç yoğunlukları gibi avantajlara sahip olan süperkapasitörler, pillere göre daha üstündür fakat enerji yoğunlukları, yakıt hücreleri ve pillerin altında olduğundan araştırmacılar enerji yoğunluğunu arttırmak için daha fazla çaba harcar. Süperkapasitörler, geleneksel kapasitörler ve piller arasındaki boşluğu kapatan yüksek özgül güce ve uzun çevrim ömrüne sahiptir (Moniruzzaman 2016). Yakıt pili veya pillerle birlikte kullanılan süperkapasitörler, enerjiyi frenlemeden korumak için yüksek güç kapasitesi sağlayan geçici enerji depolama cihazları olarak kullanılabilirler (Zhang ve ark.2009, Li ve ark. 2013).

Çizelge 2.1. Kapasitör ve bataryaların karşılaştırılması (Kate ve ark. 2018)

Kapasitör	Batarya
• Kendine özgü şarj vedeşarj eğrisine sahiptir. • Nispeten zayıf enerji yoğunluğuna sahiptir. • Yüksek güç yoğunluğuna sahiptir. • Yüksek döngü ömrüne sahiptir.	• İdeal olarak sabit şarj vedeşarj eğrisine sahiptir. • Malzemenin eşdeğer ağırlıkları ve elektrot potansiyellerine bağlı olarak orta veya iyi enerji yoğunluğuna sahiptir. • Düşük güç yoğunluğuna sahiptir. • Düşük döngü ömrüne sahiptir.

Çizelge 2.1’de kapasitörler ve bataryalar karşılaştırılmıştır. Kapasitörlerin kendine özgü şarj vedeşarj eğrileri olması, iyi güç yoğunluğuna sahip olması ve döngü ömrünün daha uzun olması bataryalardan daha çok tercih edilmesine sebep olmuştur.

Süperkapasitörler; 2 tane çalışma mekanizması ile enerji depolar:

Faradaik olmayan: Yük birikimi elektrolit-elektrot ara yüzeyindeki bulunan pozitif ve negatif yüklü iyonların elektroda difüzenerek elektrik çift tabakada yük birikmesi ile gerçekleşir. Faraday yasalarına uymayan yani faradaik olmayan süreçtir (Conway 1999). Faradaik: Yük aktarımı, Faraday’ın elektrot potansiyeli ile ilgili kanununa göre bir elektron transferi ile elde edilir. Bir elektrotta elektrokimyasal tepkime sonucunda oluşan madde miktarı, Faraday yasalarına göre elektrokimyasal hücreden geçen yük miktarı ve maddelerin eşdeğer kütleleri ile doğru orantılıdır. Enerji depolaması dolaylıdır ve bir batarya ile aynıdır (Conway 1999).

Süperkapasitör; bir elektrolit, akım toplayıcı, ayırıcı ve elektrotlardan oluşur. Elektrot malzemesi süperkapasitörlerin temel bileşenidir (Erwin ve ark. 2012, Pope ve ark. 2013). Süperkapasitör için kullanılacak olan elektrot malzemesinin özellikleri olarak iyi korozyon direnci, yüksek yüzey alanı aralığı ($1 > 2000 \text{ m}^2/\text{g}$), kontrollü gözenek yapısı, uyumluluk ve işlenebilirlik, yüksek iletkenlik, yüksek sıcaklık koruma kararlılığı ve düşük maliyete sahip olması öne çıkar. İyi kapasitif değere sahip olan ve maliyeti uygun olan metal oksitler bu konuda dikkat çekmiştir (Lokhande ve ark. 2011). Bu nedenle, karbon nanotüpler (Frackowiak 2000, An ve ark. 2001), çeşitli metal oksitler, karbon fiberler (Kim ve ark. 2004, Leitner ve ark. 2006), polimerler (polianilin (PANI) gibi)

(Moniruzzaman ve ark. 2014) ve grafen (Dreyer ve ark. 2010, Navarro ve ark. 2010) elektrot malzemeleri olarak kullanılmıştır. Bu karbon esaslı malzemelerin hepsinde metal oksitler ve iletken polimerler en belirgin malzemelerdir. Düşük direnç ve yüksek özgül kapasitansları nedeniyle elektrot malzemesi olarak metal oksitler kullanılır. İletken polimerlerin elektrot olarak kullanılması durumunda ise yükü depolamak ve boşaltmak için indirgenme-oksidasyon işlemi yapılır (Sharma ve ark. 2010). Ticari karbon bazlı EDLC'lerin enerjisi 3-5 Wh/Kg'dır. Bu düşük enerji yoğunluğu, güneş enerjisi santralleri, rüzgâr santralleri ve araçlar için enerji depolanması ihtiyacını karşılayamaz (Zhi ve ark. 2013). Bu sebepten dolayı enerji yoğunluğu ve spesifik kapasitansı geliştirmek amacıyla geçiş metali oksitler araştırılmaktadır. Nikel oksit (NiO), kalay oksit (SnO_2), manganez oksit (MnO_2), iridyum oksit (IrO_2), rutenyum oksit (RuO_2), kobalt oksit (Co_3O_4), demir oksit (Fe_2O_3), tungsten oksit (WO_3) ve bakır oksit (CuO) gibi geçiş metali oksitler araştırılmıştır (Patake ve ark. 2009, Wei ve ark. 2011 Yan ve ark. 2012). Bütün bu metal oksitler arasından rutenyum oksitin en aktif elektrot malzemesi olduğu bilinmekte fakat maliyetinin yüksek olması kullanılmasını engellemektedir (Moniuzzaman ve ark. 2016). Ancak süperkapasitör uygulamalarında kullanmak için yalnız metal oksitleri değil hem karbon hem de geçiş metali oksitleri içeren bir kompozit elektrot geliştirmeye de gereksinim vardır. Aynı zamanda rutenyum oksit hariç diğer metal oksitlerin birçoğunun iletkenliğinin düşük olması da metal oksitler için bir dezavantajdır. Düşük güç yoğunluğu sayesinde yüzey alanı ve gözenekliliğin metal oksitlerde korunması zordur (Chen ve ark. 2013, Nie ve ark. 2016, Xu ve ark. 2017).

Süperkapasitörlerde sınıflandırma işlemi enerji depolama mekanizmasına dayanır. Bu enerji depolama mekanizmasına bakılarak Şekil 2.5 ile verildiği gibi üç sınıfa ayrılabilir:

- 1-Elektrokimyasal Çift Katmanlı Kapasitörler (EDLC)
- 2-Hibrit Kapasitörler
- 3-Pseudokapasitörler



Şekil 2.5. Süperkapasitörlerin sınıflandırılması

2.1.3. Elektrokimyasal Çift Katmanlı Kapasitörler (EDLC)

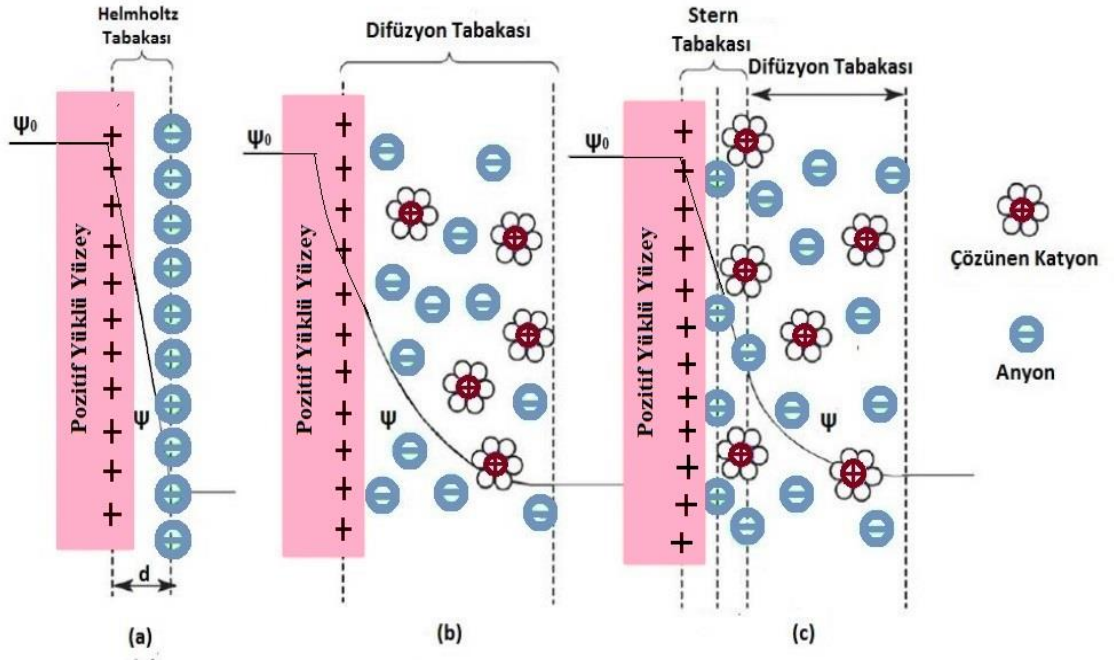
Elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörlerin araştırılması von Helmholtz'un kolloidal süspansiyonlar üzerindeki çalışmalarıyla başlamıştır (Helmholtz 1853). Elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler, geleneksel kapasitörlere benzer özellikler gösterirler. Bu kapasitörler, enerji depolamak için elektro-kimyasal bir çift şarj katmanı kullanırlar. Enerji depolama mekanizması ise faradaik olmayan süreçtir. Gerilim uygulandığı zaman, elektrot yüzeylerinde yük birikmesi gerçekleşir, potansiyel farklılığından dolayı ters yüklerin çekiciliği vardır, bunlar ayırıcı üzerinde yayılan elektrolit iyonları ve karşıt yüklü elektrotların gözenekleri üzerinde sonuçlanır. İyonların elektrotlarda yeniden kombinasyonunu önlemek için iki katı şarj oluşur. Spesifik yüzey alanındaki artış ve elektrotlar arasındaki mesafe azaldıkça birleştirilen çift katman, EDLC'lerin daha yüksek enerji yoğunluğuna ulaşmalarını sağlar. Elektrot ve elektrolit arasındaki sınır boyunca hiçbir şarj transferi yoktur (Wang 2012). Helmholtz modeli EDLC'yi elektrot ve elektrolit ara yüzeyinde iki ayrı zıt yük tabakasının bir mesafeye ayrılmış olarak oluşturduğu basit bir kapasitör olarak görür. Bu yüzden, pozitif yüklü tarafta, bir doğrusal elektrik potansiyel profili oluşturan yüzeyde bir anyon tabakası yüzeye tutunur. Helmholtz katmanının kapasitansı Eşitlik 2.7 ile verilir.

$$C_H = \frac{E_\zeta}{d_H} \quad (2.7)$$

Bu denklemde E_ζ elektrolit çözeltinin geçirgenliği, d_H ise Helmholtz tabakasının kalınlığını ifade eder Helmholtz modelinin eksiklikleri ise; iyonların difüzyonu, yüzeyin tutunma olasılığı, çözücü dipol momentleri ile elektrot arasındaki etkileşimi hesaba katmamasıdır (Yang 2013). Helmholtz modeli daha sonra Gouy ve Chapman tarafından tekrar düzenlenerek, elektrik potansiyelinin azalmasına neden olan bir iyon tabakasının varlığını önerdi. Gouy ve Chapman modellerinin eksikliği ise iyonların ve moleküllerin boyutlarını içermediğinden dolayı, yüzey kapasitansı ile yüzey potansiyeli arasındaki ilişki, özellikle yüksek yüzey potansiyelinde doğru bir şekilde tanımlanamaz. Bu sorunu çözmek için Stern, şarj alanını iki parçaya ayıran Helmholtz, Gouy ve Chapman teorilerini birleştirerek yeni bir model kurdu. Bu modelde, Gouy ve Chapman tarafından açıklanan elektrolit iyonlarının ve dağınık tabakanın emilmesini sağlayan ve kompakt katman olarak isimlendirdiği katmanın varlığıdır (Conway 1999). Böylece toplam kapasitans değerini veren ifade Eşitlik 2.8 ile verilen denklemden elde edilir.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_c} + \frac{1}{C_d} \quad (2.8)$$

Bu denklemde C toplam kapasitans, C_c kompakt çift tabaka kapasitansı ve C_d ise difüz tabaka kapasitansıdır. Elektrikli çift katmanlı teoriye göre, bir elektrotun daha büyük yüzey alanı elektrolit ile temas edebiliyorsa ve elektrot üzerine daha fazla şarj emilebilirse, bir süperkapasitör daha yüksek kapasitans değerine sahip olabilir. Bu nedenle, geniş spesifik yüzey alanına sahip ve oldukça iletken olan gözenekli malzemeler (örneğin aktif karbon), elektrot malzemeleri için ideal süperkapasitörlerdir. Gözenekli elektrottaki her gözenegın geleneksel bir paralel elektrot kapasitör olarak çalıştığını hayal etmek mümkündür (Okamura 1996). Bu kapasitörlerin avantajı; uzun çevrim ömrüne sahip olması (fiziksel yük transferi gerçekleştiği için) dezavantajı ise düşük özgül kapasitans, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğudur (Kate 2018).



Şekil 2.6. (a) Helmholtz model (b) Gouy ve Chapman model (c) Stern model (Conway 1999)

2.1.4. Hibrit Kapasitörler

Hibrit kapasitörler genellikle bir süperkapasitör tipi ve yarıya tipi elektrottan, yani yükü depolayan iki elektrotun kombinasyonundan oluşur. Yükü depolamak için hem faradaik hem de faradaik olmayan işlemleri uygulayarak, hibrit kapasitörler, döngüsel sabitliği kaybetmeden EDLC'lerden daha yüksek enerji ve güç yoğunlukları elde etmişlerdir. Cihazın çalışma potansiyelini genişletmek amacıyla asimetrik tiplerde farklı elektrot kombinasyonları kullanılır. Bu kapasitörlerde; EDLC kapasitif kompozitleri ve redoks malzemeleri elektrot malzemesi olarak kullanılır (Lokhande ve ark. 2016). Hibrit kapasitörler, yüksek enerji yoğunluğu, yüksek güvenilirlik, büyük anot kapasitesi, yüksek güç yoğunluğu ve düşük kendiliğinden boşalma nedeniyle yüksek hücre kapasitesine sahiptir (Kate 2018).

Hibrit süperkapasitörler elektrot konfigürasyonuna bağlı olarak asimetrik hibritler, kompozit hibritler ve batarya tipi hibritler olarak üç farklı sınıfa ayrılır.

Asimetrik hibritler; bir EDLC ve pseudokapasitör elektrottan oluşur. Faradaik ve faradaik olmayan süreçler birlikte gerçekleşir. EDLC elektrotlarından aktif karbon negatif

elektrodu ile pseudokapasitör elektrotlarından iletken polimer pozitif elektrotu kullanılarak elde edilen asimetrik hibritler daha çok dikkat çekmiştir.

Kompozit hibritler; karbon malzemeleri ile metal oksit veya iletken polimer ile yük depolama mekanizmalarını tek bir elektrotta birleştirir. Faradaik süreçten dolayı pseudokapasitif malzemeler kompozit elektrotun kapasitansını artırırken karbon malzemeleri ise çift tabakada yük biriktirmeyi kolaylaştırır (Frackowiak 2006)

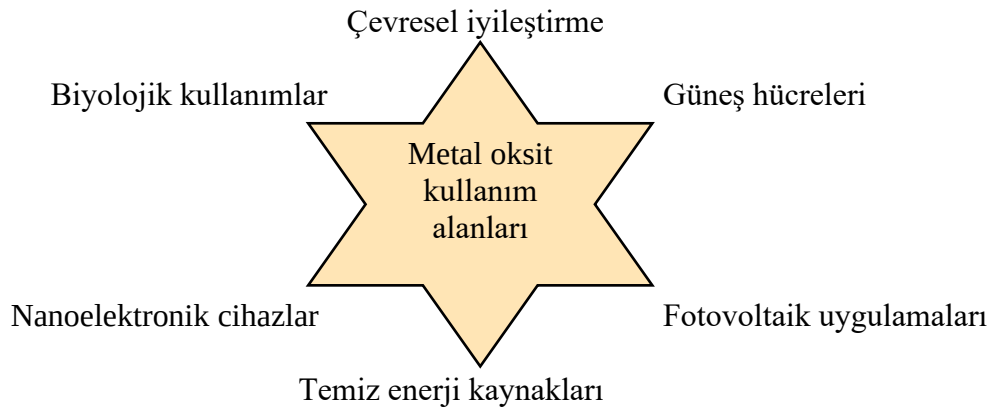
Batarya tipi hibritler ise asimetrik hibritlerle benzer olarak iki farklı elektrottan oluşur. Asimetrik hibritlerde her iki elektrotta süperkapsitörden oluşurken batarya tipi hibritlerde ise bir elektro süperkapsitörden bir elektrot ise bataryadan meydana gelir. Batarya tipi hibritler; yüksek güç yoğunluğu, hızlı şarj-deşarj ve yüksek şarj-deşarj döngü ömrü özellikleri olan süperkapsitörler ile bataryaların yüksek enerji yoğunluğunu birleştirir (Li 2005).

2.1.5. Pseudokapasitörler

Elektrokimyasal kapasitörler, elektrotların yüzeyinde hızlı ve geri dönüşümlü olarak bir reaksiyona girebilen aktif maddeler kullanılarak tasarlanmıştır. Elektrokimyasal kapasitörlerde de akülerle benzer olarak faradaik reaksiyonların varlığından söz edilebilir, bundan dolayı da faradaik süperkapsitörler olarak da adlandırılırlar. Bu sebepten elektrokimyasal kapasitörlere yapay (pseudo) kapasitörlerde denir ve elektrokimyasal kapasitörün kapasitansı pseudodokapaseite olarak tanımlanır. Elektrokimyasal kapasitörlerin iki elektrotuna bir voltaj uygulandığı zaman elektrolit ve elektrotlar arasındaki yükleri aktarmak için elektrotun yüzeyinde faradaik redoks reaksiyonu meydana gelir ve elektrokimyasal kapasitörler sisteminde devre oluşturur. Bu redoks reaksiyonlarını gerçekleştirmek için ise; rutenyum oksit (RuO_2), mangan oksit (MnO_2), nikel oksit (NiO) gibi geçiş metali oksitler ve iletken polimerler kullanılır (Sugimoto ve ark. 2004, Dong ve ark. 2006, Yu ve ark. 2012). Bu kapasitörlerin avantajları; yüksek kapasitans değerine sahip olması, enerji yoğunluğu, güç yoğunluğu ve geniş sıcaklık aralığında çalışmasıdır. Dezavantajları ise; yüksek fiyat, yüksek kaçak akım ve düşük enerjiye sahip olmasıdır (Kate 2018).

2.2. Metal Oksit

Metal; ısı ve elektriği çok iyi ileten ve kendine özgü parlaklığı olan malzemelerdir. Oksit ise; elementlerin oksijen ile oluşturdıkları bileşiklerdir. Metal oksitler, bir metal katyonu ve bir oksit anyonu içeren kristalli katılardır. Genel olarak, bazlar oluşturmak için suyla veya tuzlar oluşturmak için asitlerle reaksiyona girerler. Metal oksitler için metallerin oksijenle oluşturdıkları bileşiklerdir demek mümkündür. Metal oksitler, elektronik ve çevresel iyileştirmede büyük teknolojik öneme sahiptir. Bunun nedeni ise; yeterli miktarda enerji ile uyarıldıkları zaman şarj taşıyıcı üretme kabiliyetleridir (Khan 2015).



Şekil 2.7. Metal oksit malzemelerin kullanım alanları

Metal oksitler Şekil 2.7 ile de verildiği gibi çevresel iyileştirme, güneş hücreleri, fotovoltaik uygulamalar, temiz enerji üretimi, biyolojik kullanım ve nanoelektronik cihazlar olmak üzere birçok farklı kullanım alanına sahiptir (Khan 2015).

Nikel Oksit

1751 yılında Baron Axel Fredrik Cronstedt tarafından tanımlanan ve elementler arasındaki yerini alan nikelin modern anlamda ilk nikel üretimi ise 1848 yılında Norveç'te gerçekleştirilmiştir. Periyodik cetvelde Ni sembolü ile ifade edilen nikelin atom numarası ise 28' dir. Elektron dizilişi, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$ şeklindedir. $4s^2$ seviyesindeki iki elektron en yüksek enerjiye sahiptir. Bu reaksiyon için elektrot potansiyeli +0,231 V' tur. Kuvvetli asitlerle reaksiyona girerek reaksiyon sonucu tuz ve hidrojen meydana gelir. Kaynama noktası 2900 °C, erime noktası 1455 °C, özgül ısısı 118 °C' de 0,1095 cal/g°C ve atom ağırlığı ise 58,71' dir. Nikel, manyetik özelliğe sahiptir ve bu özelliğini 360 °C

ye kadar koruyabilir. Yoğunluğu $8,908 \text{ g/cm}^3$, $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ' deki elektriksel direnci ise $69,3 \text{ n}\Omega\text{m}$ ve örgü sabiti $a=0,352 \text{ nm}$ ' dir (<http://www.turkcebilgi.com/Nikel>).

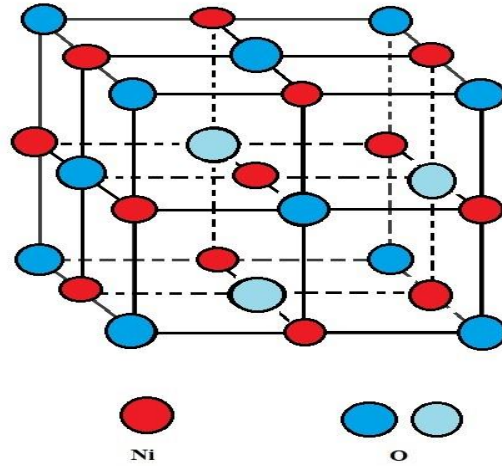
Nikel (II) oksit, NiO formülüne sahip kimyasal bileşiktir. Bazik bir metal oksit olarak sınıflandırılır. NiO birçok farklı yöntem ile hazırlanabilmektedir. Bu yöntemlerin arasında en basit ve en başarılı hazırlama yöntemi ise açık yeşil bir toz veren hidroksit, nitrat ve karbonat gibi bir nikel (II) bileşiklerinin pirolizidir (Greenwood ve ark.1994). NiO $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ' nin üzerinde ısıtıldığı zaman nikel tozu NiO verecek şekilde oksijenle reaksiyona girer. Bazı ticari işlemlerde, bir nikel tozu ve su karışımının $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de ısıtılmasıyla yeşil nikel oksit yapılabilir ve gerekli olduğu durumlarda bu reaksiyonun oranı NiO ilave edilerek arttırılabilir (Paradyot 2002). NiO, oktahedral Ni^{+2} ve O^{2-} bölgeleriyle NaCl yapısına yani kaya tuzu yapısına benzer. Diğer birçok ikili metal oksit gibi NiO' de genelde stokiyometrik değildir. Stokiyometri, bir kimyasal tepkimeye giren maddeler ile tepkime sonucunda oluşan maddeler arasındaki kütle oranını inceleyen kimya bilim dalıdır. Nikel oksitin stokiyometrik olmaması, Ni ve O oranının 1:1'den sapması anlamına gelir. Nikel oksitin rengini ise bu stokiyometri belirler. Stokiyometrik olarak doğru NiO yeşil renkte iken stokiyometrik olmayan NiO ise siyah renktedir. NiO, birçok farklı uygulama alanına sahiptir. Özel uygulamalar için saf bir malzeme olan kimyasal sınıf ile alaşım üretimi için kullanılan metalürji sınıfı arasında ayrım yapan uygulamaları içerir. Seramik endüstrisinde kızartma, ferrit ve porselen sır yapımında kullanılır. Charles Edouard Guillaume, invar (benzersiz düşük termal genleşme katsayısı için göze çarpan bir nikel-demir alaşımı) ve elinvar (sıcaklık değişimlerinde fazla değişmeyen elastikiyet modülüne sahip olmasıyla dikkat çeken nikel-demir alaşımı). olarak adlandırdığı nikel çelik alaşımlarındaki çalışmalarından dolayı 1920 Nobel Fizik Ödülü'nü kazanmıştır. NiO aynı zamanda Edison Batarya olarak da bilinen nikel-demir bataryada ve yakıt hücrelerinde bir bileşendir. Katalizörler ve özel kimyasallar olarak kullanılmak üzere pek çok nikel tuzunun da öncüsü olmuştur. NiO birçok elektronik cihazda bulunan NiCd şarj edilebilir pilleri yapmak için kullanıldı. Ayrıca yakın zamanlarda ise çevresel olarak üstün olan NiMH pilin geliştirilmesinde de kullanıldı (Paradyot 2002). Yıllık yaklaşık olarak 4000 ton kimyasal sınıf NiO üretilmektedir. Mineral asitlerle işlemiden kaynaklanan nikel tuzlarının öncüsü ise siyah renkli olan NiO'tir. NiO'in hidrojen, karbon ya da karbon monoksitle ısıtılması metalik nikel

indirgenir. Karşılık gelen nikelatı oluşturmak için yüksek sıcaklıklarda ($> 700\text{ }^{\circ}\text{C}$) potasyum ve sodyum oksitleriyle birleşir.

Farklı metal oksitler arasında NiO, uygun maliyet, yüksek teorik kapasitans (0,5 V; 2573 F/g), kolay bulunuşluk, iyi kimyasal özelliklere sahip olması ve pseudokapastif davranışından dolayı daha çok tercih edilen metal oksitlerden birisidir (Huang ve ark. 2010, Zhang ve ark. 2009). Nikel oksit; p tipi bir yarıiletken malzeme olmakla birlikte 3,6-4,0 eV bant aralığına sahip bir metal oksittir (Venter 2011). 1996 yılında yapılan bir çalışmada Liu ve Anderson gözenekli bir NiO hazırlayıp kapasitans değerini 50-64 F/g olarak belirtmişlerdir (Liu ve Anderson. 1996).

Bir geçiş metali olan nikelin kristal yapısı ise Şekil 2.8 ile de gösterilen yüzey merkezli kübik yapıdır (fcc).

Şekil 2.8 ile verilen NiO'nin kristal yapısındaki kırmızı renkli atomlar Ni atomlarını, mavi renkli atomlardan ise açık mavi olanlar küpün arka yüzeyindeki atomları koyu mavi renkli olanlar ise küpün ön yüzeyindeki O atomlarını temsil etmektedir.



Şekil 2.8. NiO için kristal yapı modeli

Nikel (II) hidroksit, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ formülüne sahip olan inorganik bir bileşiktir. Aminlerde ve amonyakta ayrışma ile çözülen ve asitlerin saldırdığı yeşil renkli bir katıdır. Elektroaktif bir bileşiktir. Ni (II) oksi-hidroksite dönüştürülmesi şarj edilebilir pillerde yaygın olarak kullanıldığını sağlar (Chen ve ark. 1999). Nikel (II) hidroksit, α ve β olmak üzere iki

tane iyi karakterize edilmiş polimorfa sahiptir. α yapısı su ile Ni(OH)_2 katmanlarından veya iç içe geçmiş anyonlardan oluşur (Oliva ve ark. 1982, Jeevanandam ve ark. 2001). Suyun varlığında α polimorfu tipik olarak β forma yeniden kristalleşir (Oliva ve ark. 1982, Shukla ve ark.1994). α ve β polimorflarına ek olarak, çok daha büyük tabakalar arası mesafelere sahip kristal yapılar ile ayırt edilebilen birkaç nikel hidroksit tanımlanmıştır (Oliva ve ark. 1982). Teofrastit olan Ni(OH)_2 'nin mineral formu ilk kez 1980 yılında Kuzey Yunanistan'ın Vermion bölgesinde tanımlandı. Doğal olarak, klorit kristallerinin sınırlarının yakınında ince tabakalarda oluşturulmuş yarı saydam bir zümrüt yeşili kristal olarak bulundu (Marcopoulos ve ark. 1980). İskoçya'nın Unst adasındaki Hagdale'de daha önce mineralin bir nikel magnezyum varyantı keşfedilmişti. Elektrikli otomobil akülerinde Ni(OH)_2 sık olarak kullanılmaktadır (Oliva ve ark. 1982). Spesifik olarak, Ni(OH)_2 genellikle bir metal hidrürün bir indirgenme reaksiyonu ile, nikel oksihidroksite (NiOOH) kolay bir şekilde okside olur (Oyshinsky ve ark. 1993). α veya β olan iki polimorftan, α - Ni(OH)_2 daha yüksek bir teorik kapasiteye sahip olduğu için genellikle elektrokimyasal uygulamalarda daha çok tercih edilir. Endüstriyel uygulamalar için aynı zamanda alkali çözeltilerde β - Ni(OH)_2 'ye dönüşerek stabilize edilmiş α - Ni(OH)_2 elektrotları olasılığına yönelik farklı araştırmalara da yol açmıştır (Shukla ve ark. 1994).

Günümüzde insanlar yüksek kapasitans değerlerine sahip olduklarından dolayı nikel oksit (NiO) (0,5 V; 2573 F/g) ve nikel hidroksit (Ni(OH)_2) (0,5 V; 2082 F/g) ile ilgilenmektedirler (Pang ve ark. 2009, Zhao ve ark. 2015). Fakat NiO yarı iletkeninin elektrik iletkenliği yüksek hızlı süperkapasitörler için gerekli olan hızlı elektron taşınmasını desteklemeyecek kadar düşüktür (Moniuzzaman ve ark. 2016).

NiO malzeme elde etmek için sol-gel yöntemi, ıslak kimyasal sentez, hidrotermal yöntem, katı hal termal ayrışma ve mikrodalga yöntemi olmak üzere birkaç farklı yöntem kullanılabilir.

Sol-gel yöntemi; bu yöntemde sistem sıvı fazdan (sol) katı faza geçiş yapar. Ana malzeme çözücü içerisinde çözünüp art arda tepkimelerin ardından sole dönüşmesidir. Bu yöntemle nano yapıli malzeme elde edilmesi çok faydalı ve kolay bir yöntemdir (Yang 2005).

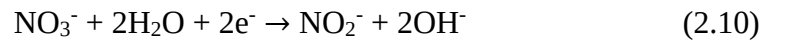
Islak kimyasal sentez; nanoyapılı malzemelerin büyük ölçüde sentezlenmesi için kolay ve faydalı olan bir yağış yöntemidir (Paulose 2017).

Hidrotermal yöntem; nanoyapılı malzemeyi elde etmek için yüksek sıcaklık ve basınç altında meydana gelen heterojen bir reaksiyondur (Byrappa 2007).

Katı hal termal ayıştırma; katı haldeki bir malzemeyi uygun olan bir sıcaklık değerinde oksitleyerek nano partikülleri sentezlemek için kullanılan bir yöntemdir.

Mikrodalga; ısıtma yöntemidir. Mikrodalga ışıınımı kullanılarak kolaylıkla sentezlenebilir. Yüksek verimlilik, hızlı bir şekilde nano partikül oluşumu gibi nedenlerle diğer yöntemlere göre daha avantajlıdır (Krishanakumar 2009).

Bu yöntemlerden farklı olarak NiO üretmenin bir diğer yolu da elektrokimyasal depozisyon yöntemidir. Biz de tezimizde yüksek depozisyon hızlarına sahip olması, maliyetinin uygun olması, oda sıcaklığında ve vakum ortamı gerektirmeden depozisyon yapılabilmesi gibi avantajlarından dolayı bu yöntemi kullanmayı tercih ettik. Bu yöntemde ilk aşamada nikel nitrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$) çözeltisinden Eşitlik 2.9, 2.10 ve 2.11 ile verilen reaksiyonlar sonucu nikel-hidroksit ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) yapıda malzeme ürettik. Daha sonra $\text{Ni}(\text{OH})_2$ yapıda olan bu malzemeyi 300 °C’ de 2 saat tavlayarak bu yapının NiO yapıya dönüşmesini sağlayarak farklı parametrelerde inceledik.



2.3. Elektrokimyasal Depozisyon (Elektrodepozisyon)

Elektrokimya, elektronik bir iletken ile iyonik bir iletken ara yüzeyinde gerçekleşen yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarını inceleyen bir bilim dalıdır. Elektrokimyasal depozisyon olayı ise elektrokimyasal hücre, anot ve katottan oluşan bir sistemde gerçekleşir. Elektrokimyasal hücre; yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları olarak adlandırılan redoks tepkimelerinin gerçekleştiği kaplardır. Bu hücre, elektrolit, 2 ya da daha fazla sayıda elektrot ve bu elektrotları birbirine bağlayan bir dış devreden oluşur.

Elektrokimyasal hücreleri elektrolitik hücre ve galvanik (voltaik) hücre olarak 2 grupta incelemek mümkündür. Elektrolitik hücre; dışarıdan elektrik enerjisi verilerek tepkimelerin gerçekleştirildiği hücrelerdir. Galvanik hücre; dışarıdan herhangi bir elektrik enerjisi verilmeksizin tepkimelerin kendiliğinden gerçekleşerek elektrik akımının üretildiği hücrelerdir. Elektrolit hücre ve galvanik hücrenin arasındaki bir diğer fark ise; elektrolitik hücrede katot potansiyeli anoda göre negatif galvanik hücrede ise katot potansiyeli anoda göre daha pozitifdir (Kılıç ve ark. 1998). Elektrolit; serbest iyon içeren ve elektriksel iletkenliğe sahip çözeltilerdir. Elektrolitin bulunduğu ortam ile tepkimeye girmemesi önemlidir. Bu yüzden elektrolit olarak kullanılacak malzemede bu özelliğe dikkat edilmelidir. Elektrolitler zayıf ve kuvvetli olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Kuvvetli elektrolitler suda tamamen iyonlaşırken zayıf elektrotlar ise suda kısmen iyonlarına ayrılmaktadır. Anot; redoks tepkimelerinde yükseltgenme olayının gerçekleştiği elektrot olarak adlandırılırken katot ise redoks tepkimelerinde indirgenme olayının gerçekleştiği elektrottur.

Elektrodepozisyon olayı bir çözeltinin içerisindeki metal iyonlarının elektron alarak metale indirgenmesi sonucu gerçekleşmektedir. Elektrokimyasal hücrenin katotunda meydana gelen bu tepkime Eşitlik 2.12 ile verilir ve tepkime



şeklinde gerçekleşmektedir. Bu tepkimede M^{n+} metal iyonunu, n değerlik elektron sayısını, e^{-} elektron yükünü, M ise metal atomunu ifade etmektedir. Bir elektrokimyasal hücre; anot ve katot olmak üzere iki tane elektrottan oluşabilirken, bir tane de referans elektrot ilave edilerek toplam üç elektrotlu bir sistem haline de dönüştürülebilir. Üç elektrotlu sistem iki elektrotlu sisteme göre daha fazla tercih edilir. Bunun sebebi ise iki elektrotlu sistemde çözeltiden akım geçtiği zaman elektrot potansiyellerinin değişmesidir.

Bu elektrokimyasal hücrenin potansiyel farkı, anot ile katot arasındaki potansiyel farka eşittir. Bu hücrenin potansiyeli voltmetre ile ölçülebilir fakat bir elektrot reaksiyonu olan ve katotta meydana gelen bir indirgenme reaksiyonu olan yarı hücre reaksiyonlarının potansiyeli voltmetre ile ölçülemezler. Her metalin sahip olduğu ve çözeltideki iyon derişimine bağlı olduğu bir indirgenme potansiyeli mevcuttur. Standart elektrot potansiyeli (SEP) olarak adlandırılan bu potansiyel; derişim bir mol olduğu zaman

elektrot gerilimi bilinen bir referans elektrot yardımı ile ölçülür. Bu referans elektrodu; bütün sıcaklıklarda standart potansiyeli sıfır olarak kabul edilen standart hidrojen elektrodu (SHE) ya da normal hidrojen elektrodu (NHE) olarak tanımlamak mümkündür. Bir elektrodu ideal elektrot olarak adlandırabilmemiz için kullanılan çözelti ile herhangi bir etkileşime girmemesi ve kullanımı kolay olmalıdır. Bu nedenlerden dolayı SHE'nin yerine doymuş kalomel elektrot (SCE) daha yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. SCE'nin potansiyeli 25 °C SHE'ye göre 0,242 Volt' tur (Kılıç ve ark. 1998).

Çizelge 2.2 de bazı metallerin SCE ve SHE 'ye göre standart elektrot potansiyelleri (SEP) verilmiştir (Bard ve Faulkner 1980). Standart elektrot potansiyeli daha pozitif olan metal, daha soy metal olarak bilinmektedir. Verilen elektrot potansiyellerine göre Cu; Pt, Ag ve Au'dan daha az soy bir metal olduğu anlaşılırken Co, Ni ve Fe' den daha soy bir metal olduğu görülmektedir. Yine benzer bir şekilde Çizelge 2.2' deki verilerden yola çıkarak Ni metalinin Co metaline göre daha soy bir metal olduğunu söylemek mümkündür (Paunovic ve Schlesinger 2006, Skoog ve ark. 1998).

Çizelge 2.2. 25 °C' de sulu çözelti içindeki bazı metaller için volt (V) olarak NHE ve SCE' ye göre standart elektrot potansiyelleri (SEP)

Reaksiyon	SHE'ye göre SEP (V)	SCE'ye göre SEP(V)
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$	0,7996	0,5581
$\text{Cu}^{++} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$	0,3402	0,0987
$\text{Ni}^{++} + 2\text{e}^- = \text{Ni}$	-0,2300	-0,4715
$\text{Co}^{++} + 2\text{e}^- = \text{Co}$	-0,2800	-0,5215
$\text{Fe}^{++} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$	-0,4090	-0,6505
$\text{Zn}^{++} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$	-0,7628	-1,0043
$\text{Au}^{++} + \text{e}^- = \text{Au}$	1,6800	1,1438
$\text{Pt}^+ + \text{e}^- = \text{Pt}$	1,2000	0,9585
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	0,0000	-0,4150

Bir ya da daha fazla metal iyonu içeren elektrolitlerde daha soy olan metallerin iyonları daha az soy iyonlara göre daha fazla indirgenir. Bu sebepten dolayı ise daha soy olan metallerin çözelti içindeki derişimleri, daha az soy olanlara göre düşük olsa bile depozit içindeki derişimleri daha yüksek olabilir. Ayrıca Fe, Co ve Ni gibi demir grubu

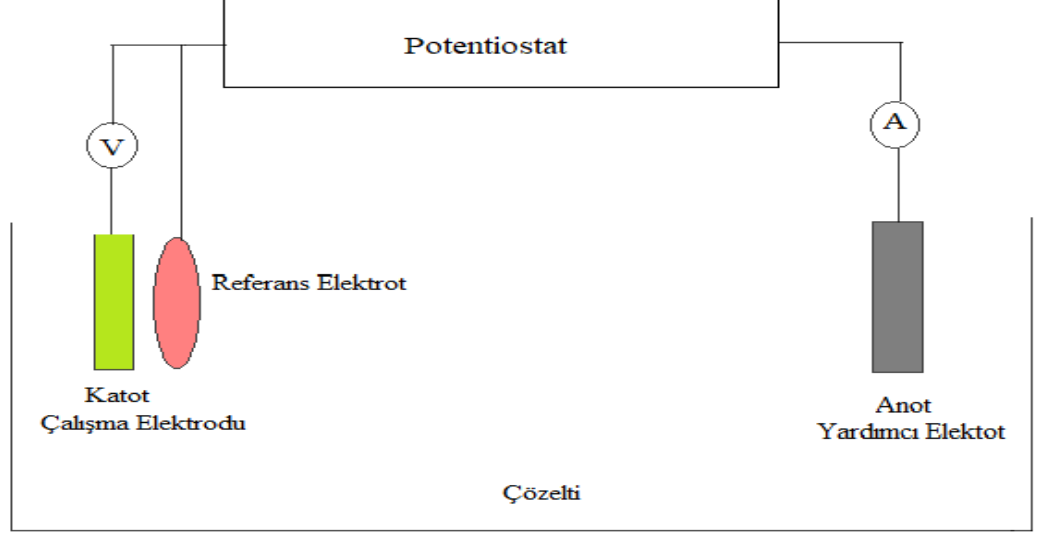
elementlerin bir ya da daha fazlasını içeren çözeltilerden depozit edilen alaşımlarda gözlenen ve anormal birlikte depozisyon olarak adlandırılan bu olayda daha soy metalin depozisyonunun fazla olması beklenirken, daha az soy olan metal daha fazla depozit olur (Brenner 1963). Bu olay; NiZn, FeNi, NiCo, gibi alaşımlarda gözlenir (Dahms ve Croll 1965, Zech ve ark. 1999, Alper ve ark. 2004). Croll ve Dahms geliştirdikleri modelde anormal birlikte depozisyonu, depozisyon sırasında hidrojen gazı (H₂) çıkışına bağlı olarak metal-çözelti ara yüzeyindeki pH'da bir artış meydana geldiğini ve bu nedenle de daha az soy metalin hidroksitinin, elektrot yüzeyine tutunarak daha soy metalin depozisyonunu engellediği şeklinde açıklamışlardır (Dahms ve Croll 1965). Bir metalin denge elektrot potansiyeli (E), çözeltideki iyonların derişime bağlı olarak değişebilmektedir. Çözelti içerisindeki iyon derişimi ve denge elektrot potansiyeli arasındaki bu ilişki Nerst bağıntısı ile verilir. Bu bağıntı da Eşitlik 2.13 ile verilmiştir.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{iyon} \quad (2.13)$$

Bu denklemde E metalin denge elektrot potansiyeli, E^0 standart elektrot potansiyeli, R ideal gaz sabiti, T sıcaklık, n değerlik elektron sayısı, F Faraday sabiti (96.500), a_{iyon} ise metal iyonunun aktiflik sayısını göstermektedir. Hücre içerisinde net bir akım oluşabilmesi için elektroda, onun denge değerinden farklı bir potansiyel uygulanması gerekmektedir. Elektrodepozisyon olayının gerçekleşmesi için uygulanan elektrot potansiyelinin, denge potansiyelinden daha negatif olması ve bu şekilde katodik akımın geçmesi ile mümkündür. Eğer uygulanan elektrot potansiyeli, denge potansiyelinden daha pozitif ise anodik akım geçer.

Eğer elektrodepozisyon olayının gerçekleştiği elektrokimyasal hücre Şekil 2.9'da verildiği gibi üç tane elektrottan oluşan bir sistem ise bu sistem; anot yardımcı elektrot (YE), katot çalışma elektrodu (alt tabakanın hücrede bağlandığı ve metallerin indirgenmesinin gerçekleştiği elektrot) (ÇE) ve referans elektrottan (sabit bir potansiyel sağlayan elektrot) (RE) oluşmaktadır. Elektrokimyasal hücrelerde metalik iletkenler gibi yük akışına bir direnç gösterirler. Oluşan bu direnci azaltmak için; elektrokimyasal hücrede referans elektrot mümkün olduğunca çalışma elektrotuna yakın bir yere yerleştirilir. Çalışma elektrodu ve yardımcı elektrot arasındaki potansiyelin değişimi ve kontrolü için elektrokimyasal hücrede potentiostat kullanılmaktadır (Alper 1995, Kılıç ve

ark. 1998). Katotta indirgenmenin oluşabilmesi için uygulanan depozisyon potansiyelinin kullanılan referans elektroda göre belirlenmesi gerekmektedir (Alper 2003).



Şekil 2.9. 3 elektrotlu elektrokimyasal depozisyon sistemi

Elektrokimyasal depozisyon esnasında depozit edilen madde miktarını bulmak istediğimiz zaman Faraday Yasası kullanılabilir. Bu yasa;

$$q = N n F \quad (2.14)$$

şeklinde ifade edilir. Eşitlik 2.14’ de verilen ifadelerden; q devreden geçen yük miktarı, N depozit edilen maddenin mol sayısı, n ise metalin değerliğidir. Depozit edilen film kalınlığı ise bağıl atomik kütle (M_a), kütle (m) ve depozit edilen metalin mol sayısı ile bulunabilir (Paunovic 2000). Bu verilere göre kalınlık (t) ifadesi Eşitlik 2.15 kullanılarak hesaplanabilir.

$$t = \frac{q M_a}{A \rho F n} \quad (2.15)$$

Bu eşitlikte; A filmin yüzey alanı, ρ depozit edilen metalin yoğunluğudur. Bu verilen ifadeler kullanılarak depozit edilen madde miktarı ve film kalınlığı hakkındaki bilgilere ulaşılabilir.

3.MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Çözeltilerin Hazırlanması

İlk aşamada filmi üretmek için kimyasal formülü $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ olan nikel nitrat malzemesinden gerekli olan çözelti hazırlandı. Daha sonra üretilen filmin kapasitif davranışını incelemek için sodyum sülfat (Na_2SO_4), potasyum hidroksit (KOH) ve sülfirik asit (H_2SO_4) çözeltileri ayrı ayrı hazırlandı. Bu çalışmada farklı pH değerlerinde çalışıldığı için pH ayarlamasında kullanılmak üzere amonyak (NH_3) çözeltisi de hazırlandı.

3.2. Alttabakanın Hazırlanması

Elektrodepozisyon tekniğinde alttabakanın seçimi ve hazırlanması alttabaka üzerinde biriktirilecek filmin özellikleri üzerinde etkin rol oynamaktadır. Bu nedenle film üretiminde kullanılacak olan alttabakanın dikkatli bir şekilde temizlenmesi gerekmektedir. Bu tez çalışmasında alttabaka olarak yarıçapı 0,3 cm olan grafit kullanılmıştır. Grafit ilk aşamada sırasıyla 1200, 1500 ve 2000 dereceli zımparalar ile mekaniksel olarak parlatılır. Kalın zımpara kâğıtları alttabakanın yüzeyindeki kirleri temizlerken, ince olan zımpara kâğıtları ise kalın zımparanın yüzeyde oluşturduğu çizikleri gidermeye çalışır. Önce normal su ve ardından saf su ile yıkanıp kurulama kâğıdı ile güzelce kurulanır. Daha sonra alttabaka depozit edilecek olan yüzey hariç özel bir yalıtkan bant ile güzel bir şekilde kaplanır. Kullanılan grafit için alan hesabı Eşitlik 3.1 kullanılarak hesaplanabilir.

$$G_A = \pi r^2 \quad (3.1)$$

$\pi = 3$ ve $r = 0,3$ cm olarak alındığı zaman $G_A = 0,28 \text{ cm}^2$ olarak bulunur.

Bantlama işleminden sonra iyice temizlenmesi için tekrar saf su ile yıkanıp kurulanır. Alttabaka bant ile kaplanırken alttabakanın çalışma elektrotuna bağlanabilmesi için arka yüzeyine bakır bir tel ile tutturulur. Bütün bu işlemler bittiği zaman alttabaka hemen depozisyon çözeltisine daldırılır ve elektrodepozisyon işlemi başlatılır.

3.3. Elektrodepozisyon

Elektrodepozisyon yöntemi ile film üretmek için kullanılan sistemin şeması şekilde gösterildiği gibidir. Şekil 3.3' de görüldüğü gibi bu depozisyon işlemi için üç elektrotlu elektrokimyasal hücre kullanılmıştır. Bu hücre kabında, yüzey alanı $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$ olan platin levha yardımcı elektrot olarak (Y.E.), doymuş kalomel elektrot olan referans elektrot (R.E.) ve çalışma elektrodu olan grafit alttabaka kullanılmıştır. Y.E. kullanılmasının amacı, Ç.E.' nin elektrotunun yüzey üzerindeki akım dağılımını sağlamasıdır. Bu sebepten dolayı homojen bir akım ve potansiyel dağılımı için Y.E., Ç.E.' nin uzağına ve tam karşısına yerleştirildi. Potansiyel düşmesini önlemek amacı ile R.E. Ç.E.' nin mümkün olduğunca yakınına yerleştirildi. Yapılan deneyler esnasında Ç.E. ile R.E. arasında $\sim 2 \text{ cm}$ ve Ç.E. ile Y.E. arasında $\sim 9 \text{ cm}$ mesafe vardır. ADC ve DAC bilgisayar ile P/G arasındaki iletişimi sağlar. ADC ve DAC bilgisayar tarafından gönderilen sayısal sinyali bir analog sinyale (voltaja) dönüştürür ve bu sinyali de Ç.E.' nin R.E.'ye göre potansiyeli olarak P/G'ye gönderilir. ADC ise P/G'den gelen analog sinyalleri sayısal sinyale çevirerek bilgisayara gönderir. Bilgisayar, M. Alper tarafından Pascal programlama dilinde yazılmış olan bir program ile elektrodepozisyonu kontrol eder (Alper 2002). Elektrodepozisyonu kontrol ederken de Y.E. ile Ç.E. arasındaki yük miktarını elde etmek için akım değerlerini toplar. Yük miktarını, Eşitlik 2.4.'te yerine koyarak tabaka kalınlığını hesaplar. Bilgisayar, bir tabaka için istenilen kalınlığa ulaştığı zaman bu tabaka için uygulanan potansiyeli durdurarak, diğer tabakanın depozisyonu için girilen potansiyel değerini uygulamaya başlar. Bu döngü istenilen tabaka kalınlığı elde edilene kadar devam eder. Bu durumda tabaka kalınlıkları hesabı %100 akım verimliliğine göre yapılır. Bu kalınlıklara beklenen (nominal) tabaka kalınlıkları denir. Ancak akım verimliliği; ara ürün oluşumu, hidrojen çıkışı ve depozisyon esnasında uygulanan potansiyel gibi istenmeyen bazı olaylar nedeniyle düşer. Bundan dolayı gerçek tabaka kalınlıkları, akım verimliliği ile beklenen tabaka kalınlıklarının çarpımından bulunmalıdır. Elektrodepozisyon işlemine başlamadan önce çözeltinin sıcaklığı kontrol edilip, pH değeri ölçülür. Bu bilgiler ile; depozisyon potansiyeli, tabaka kalınlığı ve istenilen diğer bilgiler bilgisayara girildikten sonra gerekli olan bağlantılar yapılarak deney başlatılır. Depozisyon işlemi bittiği zaman ise vakit kaybetmeden alttabaka çözeltiden çıkartılmalıdır. Deney bittiği zaman yapılacak diğer işlemler için alttabakadaki özel yalıtkan bantlar çıkartılır. Bantlar çıkartıldıktan sonra alttabaka bir cam levha

üzerinde fırında 300 °C’ de 2 saat tavlansaktadır. Tavlanan filmler fırının içerisindeyken fırının kendiliğinden tekrardan oda sıcaklığına düşmesi beklenmektedir. Fırın oda sıcaklığına düştüğü zaman filmler çıkartılıp yalıtkan bant ile tekrardan güzelce bantlanır ve kapasitif özelliklerine bakmak için gerekli olan deney düzeneği kurulur. Kapasitif davranış için film üretimi ile aynı işlemler sırasıyla yapılır. Kapasitif davranış da farklı olarak Na_2SO_4 , KOH ve H_2SO_4 çözeltilerinden uygun olan kullanılır.

3.4. Elektrokimyasal Karakterizasyon

Süperkapasitörleri karakterize etmek için 3 farklı elektrokimyasal teknik vardır. Bunlar;

1-Empedans Spektroskopisi (EIS)

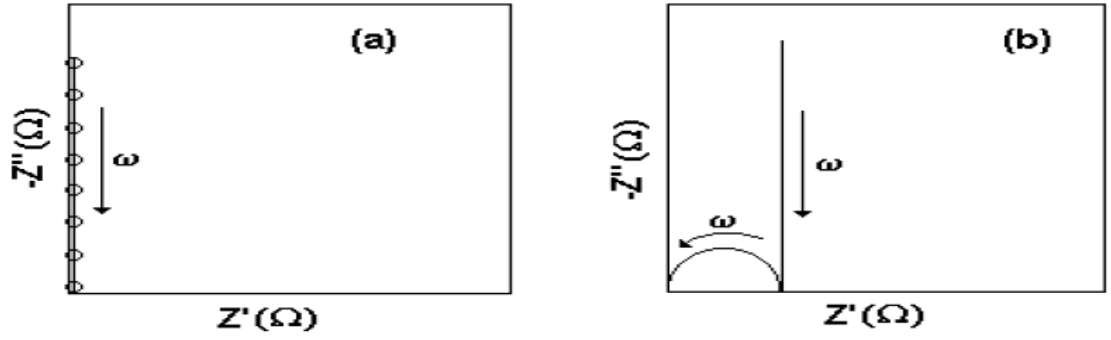
2-Dönüşümlü Voltametri(CV)

3-Yüklem-Boşaltma (CD)

3.4.1. Empedans Spektroskopisi (EIS)

Empedans spektroskopi yöntemi elektrokimyasal bir cihazdaki iyon taşıma mekanizmalarını açıklamak için kullanılan iyi bir karakterizasyon tekniğidir. Elektrokimyasal sistemler hakkında kinetik ve mekanistik olarak doğru sonuçlar vermektedir. Bu nedenle metal kaplama çalışmalarında, iletken polimerlerin özelliklerinin incelenmesinde, biyosensörlerde, bataryalarda ve elektrokaplama gibi birçok alanda kullanılır. Bu yöntemde dışarıdan uygulanan gerilimin etkisini azaltarak doğru akım (DC) yerine alternatif akım (AC) ve sabit gerilim uygulanmasıyla yüzey yapısını fazla bozmadan hızlı sonuçlar alınmasını mümkündür. Bu ölçümler farklı alternatif akım frekanslarında gerçekleştirilir. Empedans spektroskopisi çok hassas bir tekniktir dolayısıyla çok dikkatli kullanılması gerekmektedir. Empedans spektroskopisi, seri ve paralel kombinasyonlarında gerçek sistem (R, L ve C elektrik bileşenlerinde oluşan) ile ideal eşdeğer devre arasında doğrudan bağlantı yapmayı sağlar.

İdeal bir kapasitörün empedansı Şekil 3.1’ den görüldüğü gibi dik bir yükselme gösterirken gerçek bir kapasitörün empedansı yarım bir daire şeklindedir.



Şekil 3.1. (a) İdeal kapasitör empedans grafiği (b) Gerçek kapasitör empedans grafiği
https://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/27434/12/12_chapter%202.pdf

Bu teknikte elde edilen kapasitansı değerini hesaplayabilmek için Eşitlik 3.2'deki denklem kullanılabilir.

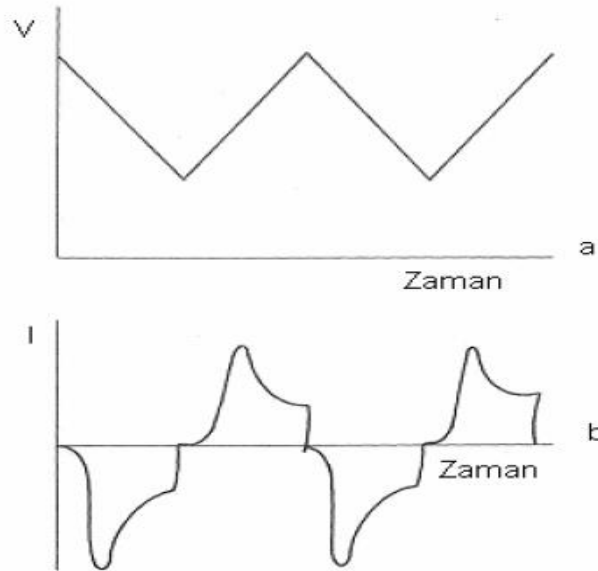
$$C = -\frac{1}{wZ''} \quad (3.2)$$

Bu denklemde w açısal frekans ve Z'' ise düşük frekans aralığındaki farazi olarak ölçülen toplam empedansı ifade eder.

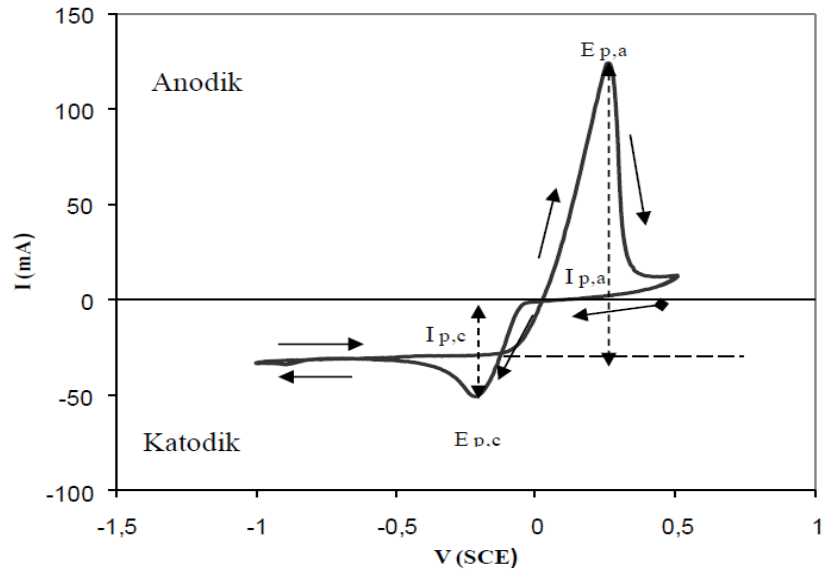
3.4.2. Dönüşümlü Voltametri (CV)

Voltametri, incelenmesi istenilen malzemenin bazı elektrokimyasal özelliklerini araştırmak için kullanılan bir yöntemdir. Uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülen akıma dayanan bir tekniktir. Elektrokimyasal hücreye denge potansiyelinden farklı olmak koşulu ile dışarıdan herhangi bir potansiyel uygulandığı zaman hücre içerisinde gerçekleşen tepkime tekrardan denge haline dönmeye çalışır ve bu esnada sistemden akım geçer. Bu potansiyel ve akımdaki değişimlerle elde edilerek çizilen grafiklere voltamogram denir. Eğer bu potansiyel taraması ileri yönde belli bir potansiyel değerine ulaştıktan sonra yine doğrusal olarak azalacak şekilde tersine çevrilirse, bu yönteme dönüşümlü voltametri (Cyclic Voltametry-CV) denir. Voltametrik ölçümler, zamana bağlı olarak potansiyeli doğrusal olarak değişen çalışma elektrodu, potansiyeli deney boyunca sabit kalan referans elektrot ve elektriğin sinyal kaynağından mikro elektroda aktarılmasını sağlayan karşıt elektrot olmak üzere üç elektrotlu bir hücrede gerçekleşir. Karşıt elektrot olarak genelde platin kullanılır. Bu yöntemde, uygulanan potansiyel üçgen dalga şekilli bir potansiyeldir (Kılıç ve ark. 1998). Dönüşümlü

voltametri tekniğinde; limit akım bölgeleri, geri çözünme potansiyeli ve depozisyon potansiyeli belirlenebilir. Bu teknikte ileri ve geri yöndeki gerilim tarama hızları aynı olabildiği gibi farklı tarama hızları da kullanılabilir (Carlierz ve ark. 2005). Bu şekilde gerçekleşen tersinir tarama işlemi bir kez yapılabildiği gibi birçok kez de gerçekleştirilebilir. Dönüşümlü voltamogramlar sayesinde; hücrede yükseltgenme ve indirgenme işlemlerinin kaç adımda ve hangi potansiyel değerlerinde gerçekleştiği, ürünlerin kararlı olup olmadığı, tersinir olup olmadığı, elektrot tepkimesinde yer alan maddelerin yüzeye tutunup tutunmadıkları gibi bilgiler elde edilen CV eğrileri yardımı ile öğrenilebilir. Şekil 3.2 a’da dönüşümlü voltamogram elde etmek için uygulanan potansiyel biçimi ve Şekil 3.2 b’de potansiyele karşılık gelen akım değişimi verilmiştir.



Şekil 3.2. (a) Dönüşümlü voltamogramın elde edilmesinde kullanılan potansiyelin zamanla değişimi
(b) Bu potansiyele karşılık gelen akım değişimi (Hibbert 1993)



Şekil 3.3. 0,04 M CuSO₄ içeren çözeltinin CV eğrisi (Şafak 2005)

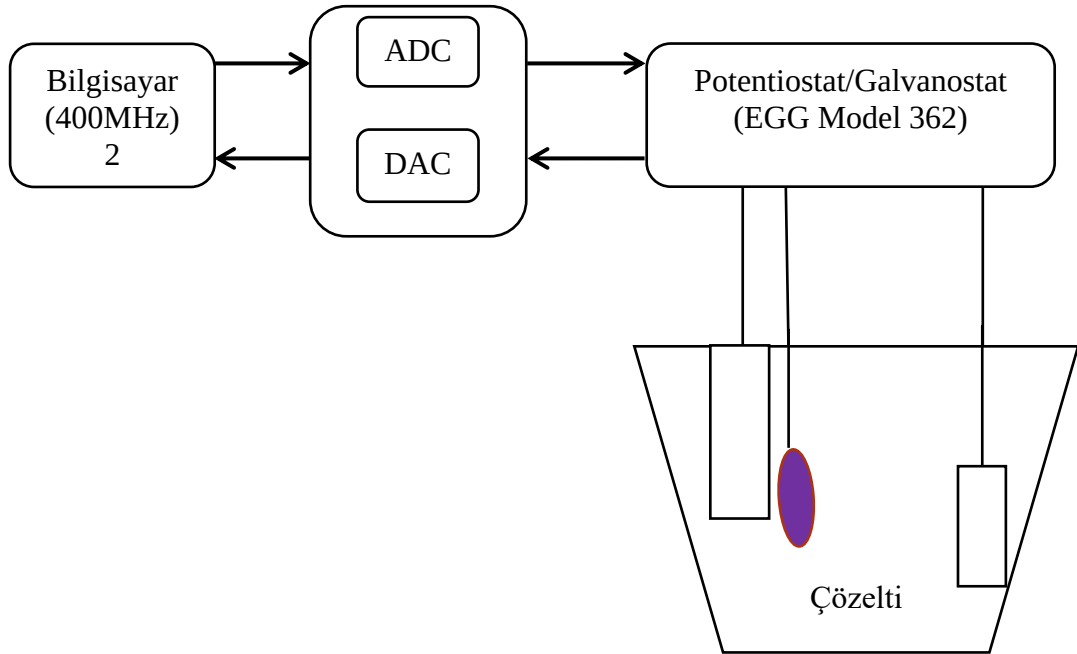
Şekil 3.3'teki eğri oda sıcaklığında 0,04 M CuSO₄ içeren bir çözeltinin CV eğrisidir. Elde edilen bu eğri katot potansiyeli +0,5 V ile -0,1 V (SCE'ye göre) değerleri arasında, 20 mV/s tarama hızıyla taranmıştır. Katodik olan bölgede 0,05 V değerinden sonra akım artmaya başlar ve -0,2 V yakınlarında bir I_p pik değerine ulaşır. Bu pik, Cu iyonlarının depozit olduğu anlamına gelir. -0,2 V' tan sonra (E_{pc}) elektrot yüzeyine yakın Cu iyonlarının azalmasından dolayı akım düşerek Cu iyonlarının sınırlı difüzyonundan dolayı -0,5 V ile -1,0 V arasında sabit bir değerde kalır. -1,0 V' dan sonra tarama yönü ters çevrilmiştir. Akım -1,0 V ile -0,1 V arasında kalan bölgede aynı potansiyel değerinde kalır. -0,1 V civarında anodik akım geçmeye başlayarak +0,25 V yakınlarında I_{pa} ile gösterilen maksimum değerine ulaşır. Anodik olan bölgede oluşan bu pik Cu' ın geri çözünmesine karşılık gelir ve Cu tamamen çözünene kadar anodik akım geçişi devam eder. Cu'nun tamamen çözünmesi ile anodik akım azalır (Hibbert 1993). CV eğrilerinde E_{pa} , E_{pc} , I_{pa} ve I_{pc} değerleri oldukça önemlidir. I_{pa} , anodik olan bölgedeki akımın en yüksek olduğu değer iken I_{pc} ise katodik olan bölgedeki akımın en yüksek olduğu değeri yani pik değerlerini verir. Pik akımı, Nernst denkleminden yararlanılarak Eşitlik 3.3 ile ifade edildiği gibi yazılabilir:

$$I_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} v^{1/2} C_0 \quad (3.3)$$

Bu denklemde n reaksiyondaki elektron sayısını, A elektrotun yüzey alanının (m^2), D difüzyon katsayısını (m^2/s), v potansiyel tarama hızını (V/s) ve C_0 ise çözeltideki maddelerin konsantrasyonunu (m^{-3}) ifade eder. E_{pa} , anodik olan bölgedeki E_{pc} ise katodik olan bölgedeki akımların maksimum olduğu zaman uygulanan potansiyel değerleridir. E_{pa} ve E_{pc} arasındaki bağıntı ise Eşitlik 3.4 ile verilir.

$$E_{pa} - E_{pc} = 2,303 R T / n F = 0,059 / n \quad (3.4)$$

Bu denklemde R ideal gaz sabiti, T mutlak sıcaklık, n reaksiyondaki elektronların sayısı ve F Faraday sabitini ifade eder (Bard ve Faulkner 1980, Hibbert 1993).



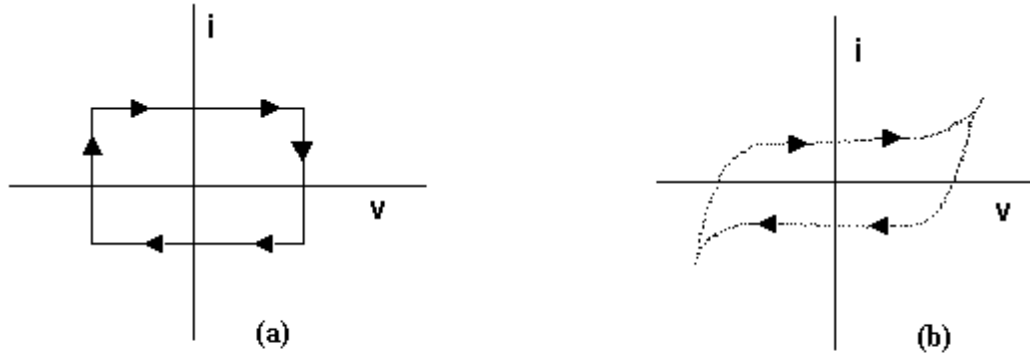
Şekil 3.4. Elektrodepozisyon yöntemi için kullanılan düzeneğin şeması

Bu tezde, NiO iyonlarını içeren çözeltinin elektrokimyasal karakteristiği CV tekniği ile incelenmiştir. Laboratuvarımızda kurulan ve CV elde etmek için kullandığımız deneysel düzeneğin şeması Şekil 3.4’te verilmiştir.

Şekildeki deneysel düzenek, bilgisayar, analog dijital çevirici (ADC) – dijital analog çevirici (DAC), potentiostat/galvanostat (P/G) ve üç elektrotlu elektrokimyasal hücre kabı ile kurulur. Elektrokimyasal hücre kabının içerisinde bulunan referans elektrot (R.E.) doymuş kalomel elektrot (SCE), anot (yardımcı elektrot, Y.E.) platin levha elektrot ve

katot (alışma elektrotu, .E.) platin tel elektrottur. Yardımcı elektrot olarak platinin tercih edilmesinin sebebi çözeltideki iyonlar ile reaksiyona girmemesidir. Elektrokimyasal hücreye istenilen aralıkta potansiyel değeriinin uygulanması ise P/G yardımıyla gerçekleşir. ADC ve DAC ise bilgisayar ile P/G arasındaki iletişimi sağlar. Bu deney, M. Alper tarafından geliştirilen aynı zamanda Pascal programlama dilinde olan bir program ile bilgisayarda kontrol edilir (Alper 2002).

Şekil 3.5’ de ise ideal bir kondansatör ile gerçek bir kondansatörün CV eğrileri gösterilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi direnci ihmal edilebilir olan ideal bir kondansatörün CV grafiğı mükemmel bir dikdörtgen şekli gösterir.



Şekil 3.5. (a) İdeal bir kondansatörün CV eğrisi (b) Gerçek bir kondansatörün CV eğrisi

(https://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/27434/12/12_chapter%202.pdf)

Bu teknikle elde edilen kapasitansı değeriini hesaplayabilmek için Eşitlik 3.5 kullanılabilir.

$$C = \frac{1}{m\mathcal{V}(V_a - V_c)} \int_{V_a}^{V_c} I(V) dV \quad (3.5)$$

Bu denklemde m üretilen filmin kütlesi, $\mathcal{V}$ tarama hızını, V_a başlangıçta uygulanan potansiyel değeriini, V_c bitiş potansiyel değeriini ve I ise akımı ifade etmektedir.

3.4.3. Yükleme ve Boşaltma Tekniğı (CD)

Galvanostatik şarj-deşarj tekniğı (yükleme-boşaltma) malzemelerin elektrokimyasal kapasitansını değeriendirmek için kullanılan diğeri güvenilir bir yöntemdir. Bu yöntemde CV yönteminden farklı olarak akım kontrol edilerek voltaj ölçülür. Kronopotansiyometri

olarak da adlandırılan bu teknik süperkapasitör alanında en yaygın kullanılan yöntemlerden birisidir. Bu yöntemde, potansiyelin zamanla değişim eğrilerinden spesifik kapasitans değeri hesaplanabilir. Bu kapasitans değeri Eşitlik 3.6 ile verilen denklemden kullanılarak hesaplanabilir.

$$C_m = \frac{Ix\Delta t}{mx\Delta v} \quad (3.6)$$

Bu denklemde I boşalma akımını, Δt deşarj süresini, Δv boşalma gerilimini ve m aktif maddenin kütlesini ifade etmektedir.

3.5. Yapısal Analiz

3.5.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

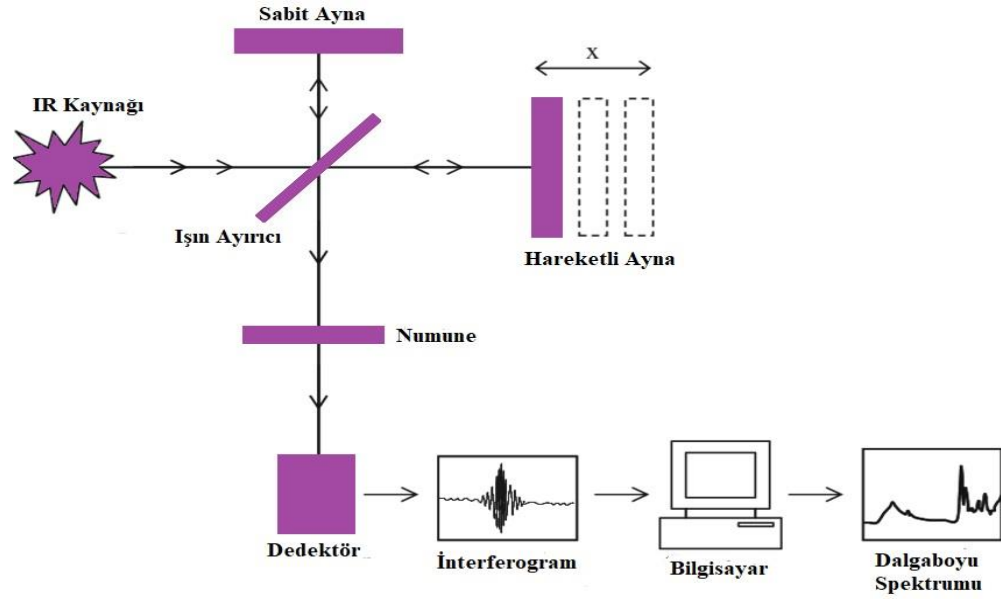
Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrum (FTIR) cihazları ile yapılan ölçümler ile malzemenin organik veya inorganik bileşiklerinin karakterize edilmesini sağlamaktadır (Ono ve ark. 2011). Elektromanyetik spektrumda görünür bölge ile mikrodalga arasındaki bölgeyi ($450 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) kapsayan kızılötesi spektroskopisi ile filmlerin spektroskopik analizleri yapılır. Bu kızılötesi radyasyonun yoğunluğu dalga boyunun veya frekansın bir fonksiyonu olarak ölçülür.



Şekil 3.6. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi

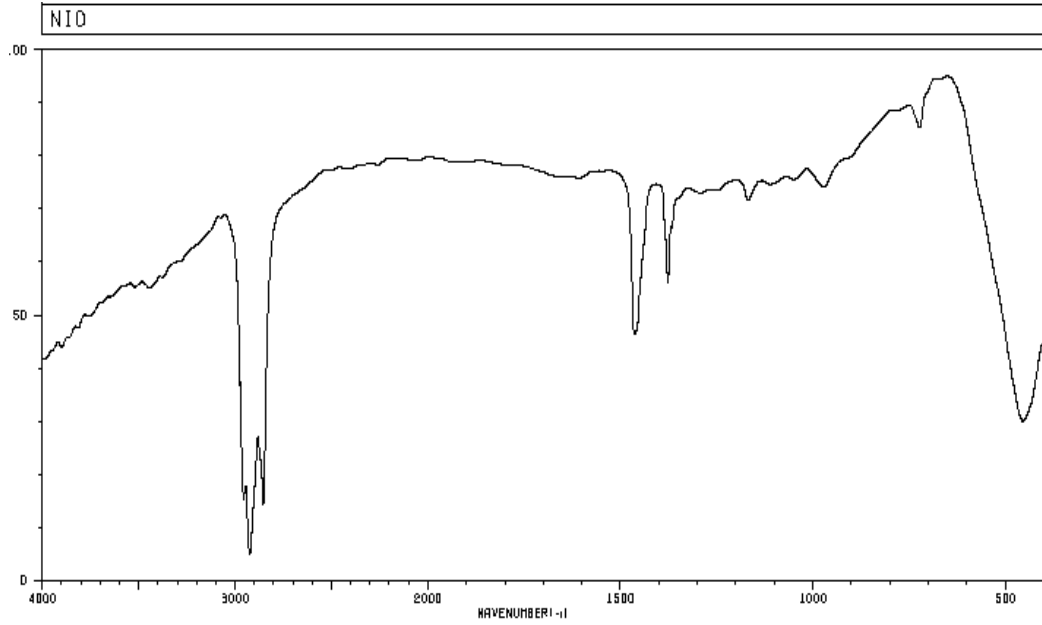
Katı, sıvı, gaz veya çözelti halinde bulunan filmlerin IR spektrumları elde edilebilir. Optik izomerlerin dışında her madde kendine özel bir spektruma sahiptir. FTIR spektroskopisi ile yapıdaki bağların durumu, bağlanma yeri, bağ karakterizasyonu, katı, sıvı, gaz

halindeki organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar ve yapının aromatik olup olmadığı belirlenir. Şekil 3.6 ile ölçümümüzü aldığımız FTIR cihazının resmi verilirken Şekil 3.7’de ise FTIR için şematik görüntü verilmiştir. FTIR ile ölçüm alınmadan önce elmas yüzey alkol ile güzelce temizlenerek hava ile kalibrasyonu yapılır. Elmasın üzerine koyulan film üzerinden sıkıştırılarak grafik elde edilir.



Şekil 3.7. FTIR şematik görüntüsü

Şekil 3.8’de NiO için örnek bir FTIR spektroskopisi verilmiştir. Bu tez çalışması kapsamında filmlerin FTIR ölçümleri Bursa Uludağ Üniversitesi Kimya bölümünde bulunan Perkin Elmer Spectrum 100 cihazında alınmıştır.



Şekil 3.8. NiO için FTIR spektroskopisi (https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre_index.cgi)

3.5.2. X-Işınları Difraksiyonu (XRD)

X ışınları, 1985 yılında Alman Fizik profesörü Wilhelm Röntgen tarafından keşfedilmiştir. X ışınları 0,125 ile 125 keV enerji aralığında ve 0,01 ile 10 nm arasında dalga boyuna sahip elektromanyetik dalgalardır. X ışınlarının küçük dalga boyuna ve yüksek enerji değerlerine sahip olması yüzeyden oldukça derinlere inmelerine olanak sağlar. Yüksek enerjiye sahip olmaları ve malzemeye zarar vermeyen tahribatsız bir yöntem olmasından dolayı filmlerin yapısal özelliklerinin belirlenebilmesi için en sık kullanılan yöntemdir. Bu teknik ile malzemenin kristal yapısı, örgü sabiti, düzlemler arasındaki mesafe, düzlemlerden yansıyan ışımaya ait pik konumları, tercihli yönelim ve tane büyüklüğü gibi özelliklerini belirlemek mümkündür.

X-ışını kırınımının temelinde Bragg Yasası bulunmaktadır. Katı maddelerin sahip olduğu atomlar belirli ve kendini tekrarlayan bir düzene sahip ise bu madde kristal bir yapıya sahiptir. Kristale gönderilen bir ışın bu kristaldeki atomların oluşturduğu düzlem tabakalardan yansıma yapar. Bu yansıma olayı, yansıma açısının geliş açısına eşit olduğu bir düzlem aynadaki gibidir. Farklı tabakalardan yansıyan dalgaların girişimi sonucunda ise kırınım olayı gerçekleşir. Bu durumda yansıma esnasında x-ışınlarının enerjilerinin değişmediği varsayılır. Paralel örgü düzlemlerinin aralarında d mesafesi bulunacak

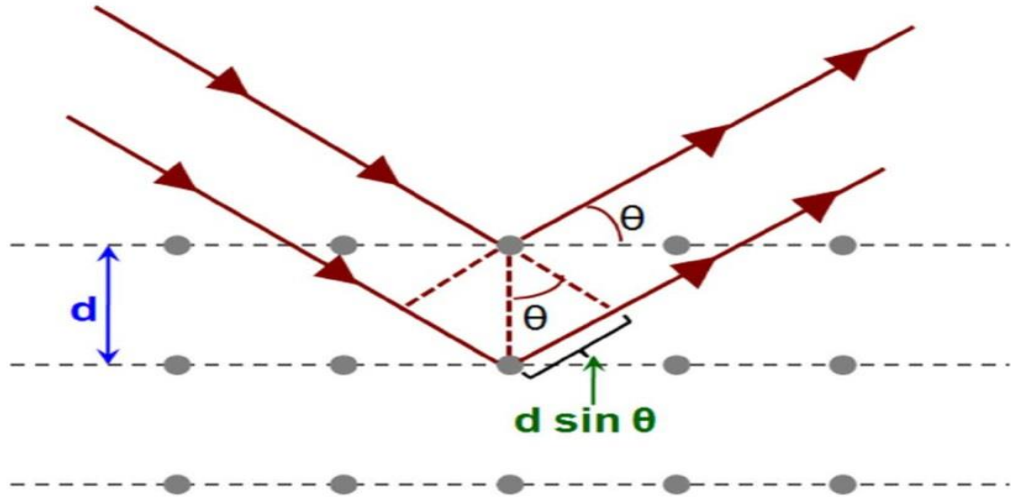
şekilde sıralandığını düşünelim. Bu durumda komşu iki düzlemden yansıyan ışınların arasındaki yol farkı ise Eşitlik 3.7 ile verildiği gibi

$$2d\sin\theta \quad (3.7)$$

olur. Bu ifadede d örgü düzlemleri arasındaki mesafe, θ gelen ışın demetinin düzlemle yaptığı açıdır. Yapıcı girişim olayının gerçekleşmesi için ardışık düzlemlerden yansıyan bu ışınlar arasındaki yol farkının dalgaboyunun tam katları olması gerekmektedir. Bu durum bize gösterilen Bragg yasasını vermektedir (Kittel, 1996).

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3.8)$$

Eşitlik 3.8 ile verilen denklemde n yansıma mertebesini, λ gelen ışının dalga boyunu ifade etmektedir. Bragg yasasının gerçekleşmesi için iki tane faktörün bulunması gerekir. Bunlardan birincisi, gelen ışın, yansıtıcı düzlemin normali ve difraksiyon demeti her zaman aynı düzlemdedir. İkincisi ise difraksiyon demeti ile geçen demet arasındaki açı her zaman 2θ 'dır. Bu açıya difraksiyon açısı denir.



Şekil 3.9. Bragg kırınımı

Kübik yapılarda örgü sabitini (a) ile kristaldeki düzlemler arasındaki uzaklık (d) arasında Eşitlik 3.9 ile verilen bağıntı vardır. Bu bağıntıda hkl düzlemin miller indisleridir. XRD deseninde gözlenen pik sayıları 3'ten daha az ise süperörgünün örgü sabiti Eşitlik 3.9 ile

verilen denklemde yerine yazılarak bulunur. Bu denklemde d yerine de Eşitlik 3.8 ile hesaplanan değer konulur (Cullity,1978).

$$a = d * \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (3.9)$$

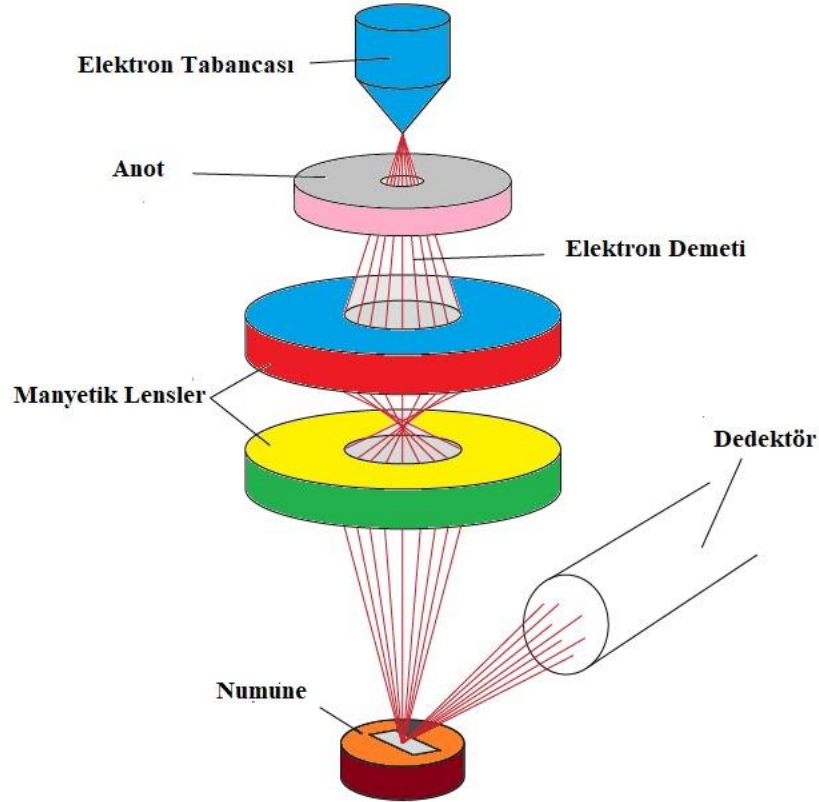
Bu tez çalışması için filmlerin XRD spektrumları Balıkesir Üniversitesi Araştırma Laboratuvarı'ndaki Philips Analytical marka x ışını difraktometresi ile elde edildi. Ni ve O için beklenen yansıma değerleri 20°-100° arasında olduğundan ölçümler 2θ=20°-100° arasındaki açılarda, 0,02° adımlar halinde, Cu Kα (λ= 0,15406 nm) ışıması kullanılarak gerçekleştirildi.

3.5.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning electron microscopy, SEM), ile malzemenin kristal yapısı, morfolojisi, topografik özellikleri, faz dağılımı, kusurları ve kristal yönelimi tayin edilir. Elektron mikroskoplarında, elektronlar yüksek enerjilere çıkabildiğinden ve ışıktan daha kısa dalga boylarına sahip olmaları nedeni ile ayırma güçlükleri optik mikroskoplara göre daha yüksek olmaktadır. SEM'in şematik yapısı Şekil 3.10' da verilmiştir.

Genellikle katot olarak tungstenden yapılan filament kullanılır. Bu filamente akım uygulayarak ısıtıldığı zaman elektron demeti oluşturulur. Isınan elektronları ise anot kuvvetli bir şekilde kendisine çeker. Hızlanan elektronları odaklayıp yayılma miktarlarını kontrol etmek için Wehnelt silindiri kullanılır. Elektron demeti, elektron tabancasından ayrıldıktan sonra elektromanyetik veya elektrostatik alanlar yardımı ile odaklanır. Elektron demetinin çapını azaltıp yoğunlaşmasını sağlayan yoğunlaştırıcı lensler ile yoğunlaşan demetin filmin istenilen noktasına odaklanmasını sağlayan objektif lensler bulunur. Bu lensler sayesinde SEM'de görüntü derinliği ve büyütmenin sınırları ayarlanır. Objektif lenslerin içerisinde ya da yakınına yerleştirilen tarama bobinlerine tarama jeneratörü yardımı ile değişken voltajlar uygulanarak manyetik alan oluşturulur. Oluşturulan bu manyetik alanı kontrol ederek yüzeyde tarama yapmasını sağlar. Gaz ile dolu olan bir ortamda elektron demeti üretilip korunamadığından SEM'de görüntü elde edebilmek için vakum ortamında çalışılır. Gaz, elektron demeti ile tepkimeye girerek yanmaya sebep olur ya da demetteki elektronlar iyonize olur. Filmin yüzeyine çarpan

elektron demeti ile elastik ya da inelastik etkileşme yapar. Elastik etkileşmede elektron demeti enerji kaybına uğramadan yön değiştirirken, inelastik etkileşmede ise enerji demetten filme aktarılır. Elektron demetinin film ile etkileşmesinden dolayı x ışını, ikincil elektronlar, geri saçılma elektronları, auger elektronları ve katotlimunisans açığa çıkar. İkincil elektronlar ve geri saçılma elektronları yüzey topografisi hakkında bilgi verir (Chandler 2003) <http://www.mse.iastate.edu/microscopy/home.html> 2010).



Şekil 3.10. SEM'in şematik görüntüsü

Bu tez çalışması için filmlerin SEM görüntüleri Eskişehir Anadolu Üniversitesi Bitki, İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi (AÜBİBAM)'nde alınmıştır.

3.6. Kimyasal Analiz

Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi

Bazı SEM cihazlarına elektron spektrometresi ya da x ışını gibi aparatlar ilave edilerek enerji dağılımlı x ışını spektrometresi (EDX) analizleri yapılır. Bu enerji dağılım x ışını dedektörü sayesinde filmde yayınlanan x ışınları toplanır. Bir malzemeye yüksek hızla bir elektron demeti gönderildiği zaman o malzeme karakteristik bir x ışını yayınlar. Bu da filmde bulunan malzemeler ve bunların oranları hakkında bilgi edinilmesini sağlar.

Bu tez çalışması için filmlerin EDX sonuçları Eskişehir Anadolu Üniversitesi Bitki, İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi (AÜBİBAM)'nde alınmıştır.

4. BULGULAR ve SONUÇLAR

4.1. Giriş

Bu tezde Nikel-oksit (NiO) malzeme üretimi için kimyasal formülü $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ($M_a = 290,81 \text{ g/mol}$) olan nikel nitrat çözeltisinden kullanıldı. 0,5 M olacak şekilde gerekli miktarda nikel nitrat ve 100 ml saf su kullanılarak hazırlanan çözelti NiO üretimi için kullanıldı. Ayrıca kapasitif davranışları incelemek için ise 0,5 M Na_2SO_4 ($M_a = 142,04 \text{ g/mol}$), 0,1 M H_2SO_4 ($M_a = 98,08 \text{ g/mol}$), 2,5 M KOH ($M_a = 56,11 \text{ g/mol}$) çözeltileri hazırlandı. Kullandığımız farklı pH değerlerini elde etmek için ise 0,1 M NH_3 ($M_a = 14,031 \text{ g/mol}$) çözeltisi hazırlandı. Bütün filmler -0,9 V potansiyel ve 400 mC yük miktarı kullanılarak 1 μm kalınlığında hazırlandı. 1 μm olarak hesaplanan nominal kalınlık değeri; 2. kısımda verilen Eşitlik 2.15' de $q = 0,4 \text{ C}$, $M_a = 92,6922 \text{ g/mol}$ ($\text{Ni}(\text{OH})_2$), $A = 0,28 \text{ cm}^2$, $d = 4,1 \text{ g/cm}^3$ $F = 96500 \text{ C/mol}$ ve $n = 2$ değerleri kullanılarak hesaplandı. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisinden ilk aşamada $\text{Ni}(\text{OH})_2$ filmler üretildi. Literatüre göre tavladıktan sonra ise filmlerde %40' lık bir kütle kaybı görülmektedir (Srinivasan 2000). Bu yüzden film kalınlığı hesaplanırken $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 'in sahip olduğu M_A değeri kullanıldı. Ayrıca meydana gelen kütle kaybı da hesaba katılarak $m = 1,92 \times 10^{-4} \text{ g}$ için hesaplamalar gerçekleştirildi.

4.2. NiO Filmlerin Üretilmesi

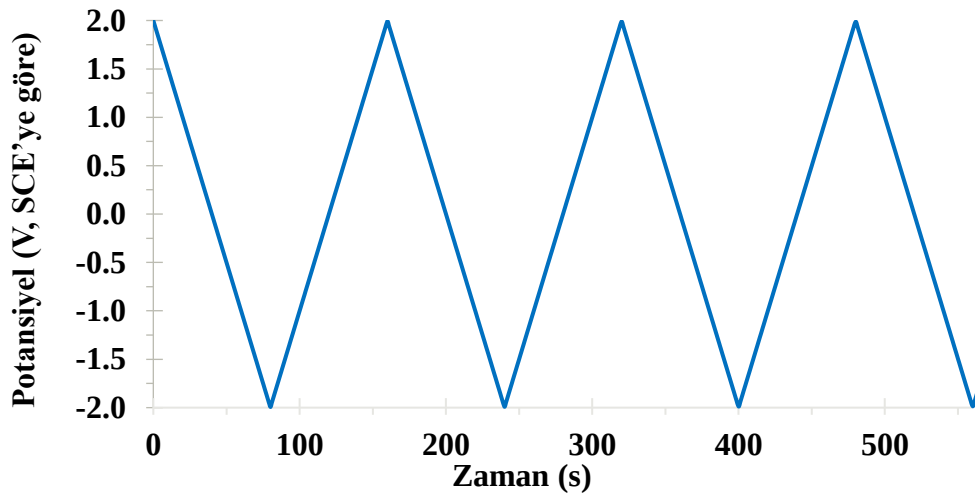
Daha önce bölüm 3.2 de anlatıldığı gibi kullanacağımız alt tabaka olan grafit gerekli şartlar da hazırlandı. Kullanacağımız $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisinin pH değeri oda sıcaklığında $\text{pH} = 4,1$ olarak pH metre ile ölçüldü Daha önce 3. Bölüm ve Şekil 3.4 ile anlatıldığı gibi oda sıcaklığında elektrokimyasal hücre içerisine referans elektrot, yardımcı elektrot ve grafit yerleştirilerek deney düzeneği hazırlandı. 400 mC ve -0,9 V olarak kullanacağımız değerler programda yerlerine yazılarak deney başlatıldı. Başlangıçta 4,1 olarak ölçülen pH değeri gerekli miktarlarda NH_3 ilave edilerek 4,6; 5,1; 5,6 ve 6,3 olacak şekilde yeni çözeltiler hazırlandı. Diğer bütün deney şartları sabit tutulup yeni ve farklı pH değerlerinde hazırlanan çözeltiler kullanılarak farklı pH değerlerine sahip yeni filmler üretildi. Elektrodpozisyon yöntemi kullanılarak elde edilen $\text{Ni}(\text{OH})_2$ yapıya sahip olan film 300 °C' de 2 saat tavlansak yapının NiO malzemeye dönüşmesi sağlanmıştır (Mani ve Neufville, 1988; Vazquez ve ark. 1995). Daha sonra fırının kendiliğinden soğuyarak oda sıcaklığına gelmesi beklendi. Ertesi gün fırından çıkarılan filmler nötr ortam

(Na₂SO₄); asidik ortam (H₂SO₄) ve bazik ortam (KOH) olan çözeltilerinden hangisi kullanılmak istenirse o çözelti kullanılarak kapasitif davranışları incelendi.

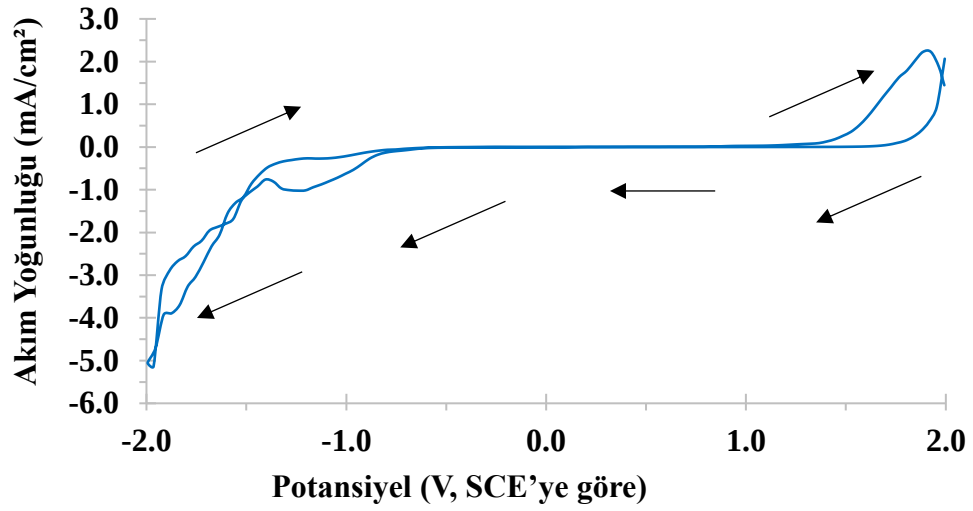
4.3. Elektrokimyasal Karakterizasyon

4.3.1. Dönüşümlü Voltametri (CV)

Oda sıcaklığında ve 4,1 pH değerine sahip 100 ml Ni(NO₃)₂ çözeltisinin elektrokimyasal karakterizasyonu daha önce bölüm 3.4.2’de anlatılan dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanılarak yapıldı. Bu CV eğrilerini elde etmek için yardımcı elektrot olarak 0,6 mm çapına sahip grafit kullanıldı. Grafit tercih edilmesinin sebebi diğer bileşenlerle tepkimeye girmemesi ve alttabaka olarak da grafit kullanmamızdır. Dönüşümlü voltamogramları elde etmek için potansiyel taraması pozitif potansiyelden (SCE’ye göre +2,0 V’ tan), negatif potansiyele doğru (SCE’ye göre -2,0 V’ a) 50 mV/s’ lik bir tarama hızı ile gerçekleştirildi. Şekil 4.1 ile verilen grafikte ise uygun çalışma potansiyel değerinin bulunması için Ni(NO₃)₂ çözeltisi ile -2,0 V ile +2,0 V arasında gerçekleştirilen üçgen dalga şekilli potansiyel taraması verilmiştir. Şekil 4.2’ de ise bu potansiyel taramasına karşılık gelen CV grafiği verilmiştir. Bu grafikte yaklaşık -1,2 V değerinde gözlenen katodik pik Ni veya Ni(OH)₂ oluşumuna karşılık gelmektedir. -1,0 V ile 1,0 V arasında akımın hemen hemen sıfır olduğu ve herhangi bir pik olmadığı görülmektedir. Bu durum ise bu potansiyel aralıklarında herhangi bir metal depozisyonun gerçekleşmediğini ve bizim çalışma potansiyeli olarak neden -0,9 V kullandığımızı gösterir.



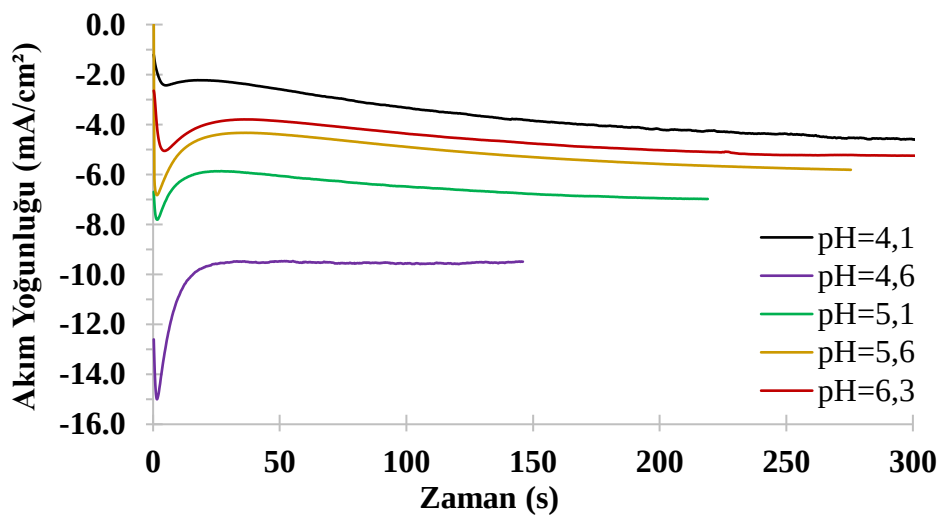
Şekil 4.1. Ni(NO₃)₂ çözeltisinde elde edilen potansiyel-zaman grafiği



Şekil 4.2. Potansiyel değişimine karşılık gelen akım yoğunluğu-zaman grafiği

4.3.2. Akım-Zaman Geçişleri

Farklı pH değerlerinde $\text{Ni}(\text{OH})_2$ film üretimi sırasında kaydedilen akım yoğunluğu-zaman grafikleri Şekil 4.3 ile verilmektedir. Bu grafikte en düşük akım yoğunluğu -2 mA/cm^2 ve 4,1 pH değerine sahip olan fresh çözelti içerisinde film üretimi 300 saniyede gerçekleşmektedir. pH değerinin 4,6 olarak ayarlanması ile akım yoğunluğunun ani bir artma göstererek -14 mA/cm^2 olması ile filimin üretim süresi de 150 saniyeye düşmektedir. Daha sonra artan pH değerlerinde akım yoğunluğunun tekrar azalmasına bağlı olarak filmin üretimi süreside artarak fresh çözeltiye yaklaşmaktadır.

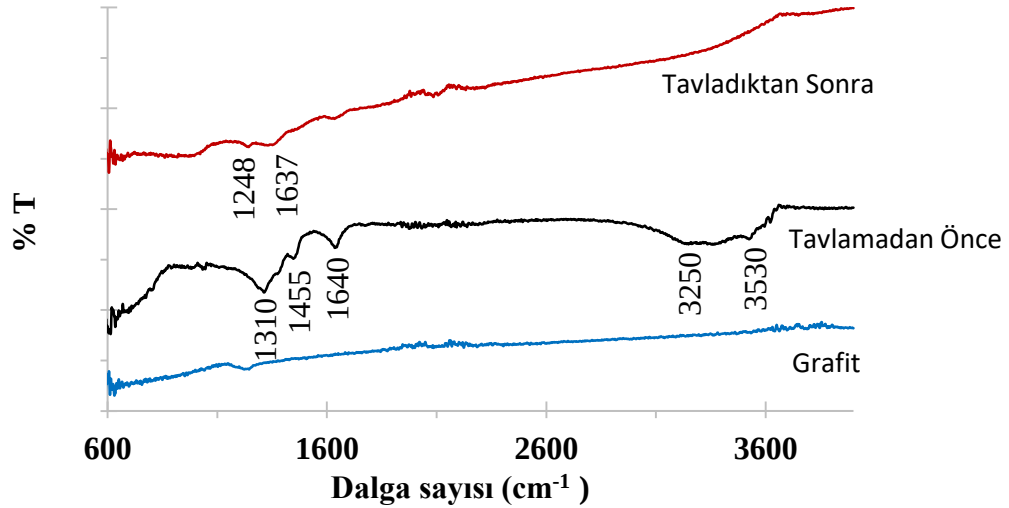


Şekil 4.3. Farklı pH değerlerinde $\text{Ni}(\text{OH})_2$ film üretimi sırasında kaydedilen akım yoğunluğu-zaman grafikleri

4.4. Yapısal Analiz

4.4.1. Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektrumu (FTIR)

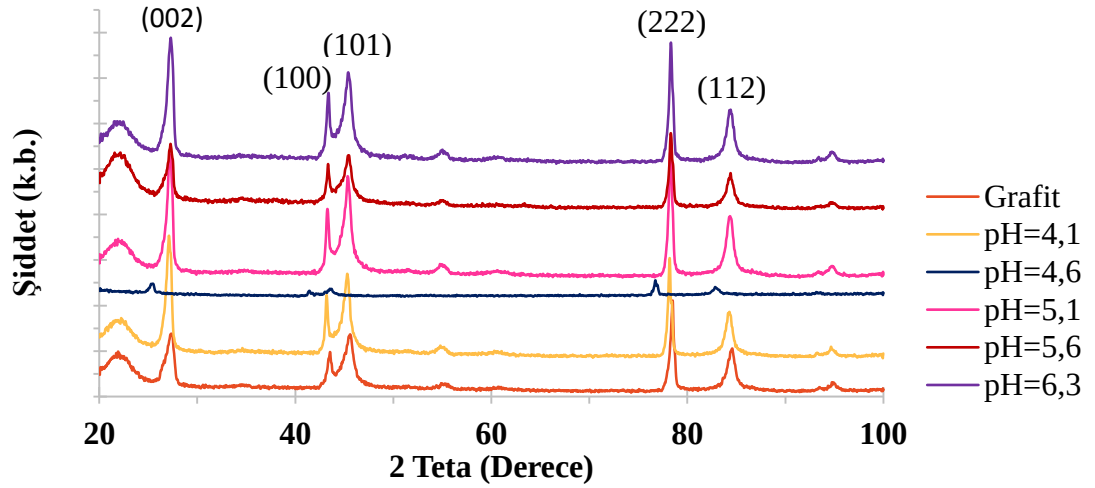
Şekil 4.4’ te alttabaka olarak kullandığımız grafit, Ni(OH)₂ ve NiO filmlere ait Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektrumu (FTIR) verilmiştir. Şekil 4.4 ile verilen IR spektrumunda görüldüğü gibi grafit alttabakada herhangi bir pik gözlenmemiştir. 1050-1300 arasındaki pikler C-O; 1600-1800 arasındaki pikler C=O; C=C; C=N ve 3000-3500 arasındaki pikler ise O-H arasındaki bağlara aittir. IR spektrumunda tavlamadan önce gözlenen O-H arasındaki bağa ait piklerin tavladıktan sonra kaybolduğu gözlenmiştir. Bu durum bize tavlamadan önceki Ni(OH)₂ olan yapının 300 °C’ de 2 saat tavlandıktan sonra NiO yapıya dönüştüğünü göstermektedir.



Şekil 4.4. Grafit Alttabakanın, Nikel-hidroksit ve Ni-oksit filmlerin FTIR spektrumu

4.4.2. X-Işınlari Difraksiyonu (XRD)

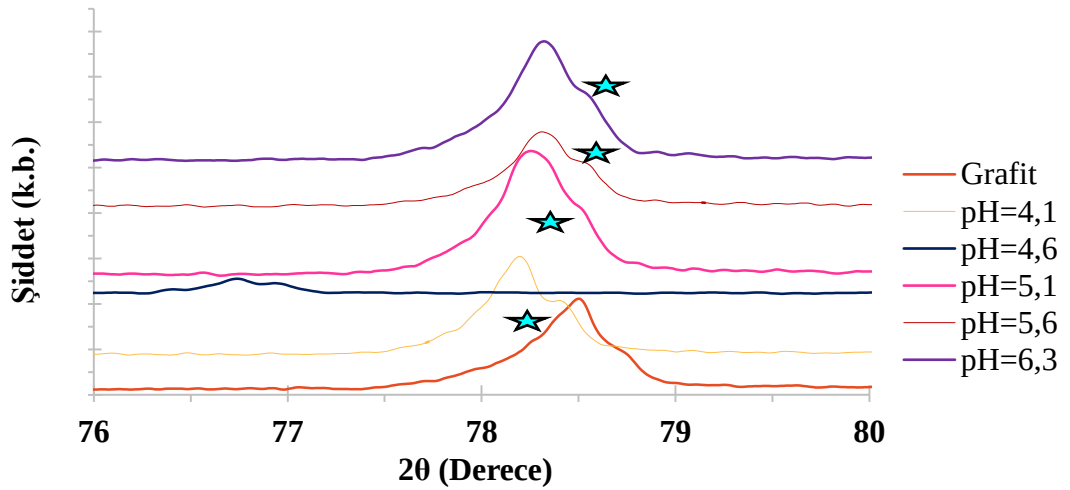
Şekil 4.5 ile grafit alttabaka ile farklı pH değerlerine sahip filmler için XRD spektrumları verilmiştir. Spektrumda gözlenen pik konumlarından yapıya farklı pH değerlerinde üretilen 5 tane filmin de fcc yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. Grafit alttabaka hegzagonal yapıya sahip olmasına rağmen grafit alttabaka üzerine üretilen filmler fcc yapıdadır. Kullanılan grafit alttabakalar 2 mm - 3 mm arasında bir kalınlığına sahiptir. Bunun yanı sıra üretilen filmler ise 1 µm nominal kalınlığına sahiptir. Elde edilen filmlerin kalınlıkları grafit alttabakanın kalınlığından çok incedir. Bu sebepten dolayı elde edilen XRD desenlerinde grafitin pikleri baskın olarak gözlenmektedir.



Şekil 4.5. Farklı pH değerleri için XRD desenleri

Şekil 4.5 ile verilen XRD desenindeki pik konumları ise literatürdeki sonuçlar yardımıyla belirlenmiştir (Zhou ve ark. 2017).

Fakat Şekil 4.6 ile verilen grafikte 78,5 °C civarında olan piklere yakından bakıldığında zaman yıldız ile gösterilen bölümlerde NiO pikleri görülmektedir.



Şekil 4.6. 78,5 °C’de farklı pH değerleri için XRD desenleri

En küçük kareler yöntemi kullanılarak her bir film için ayrı ayrı hesaplanan örgü sabitleri Çizelge 4.1 ile verilmiştir. Bu örgü sabitleri 78,5 °C’de görülen 222 yönelimi için hesaplanmıştır.

Çizelge 4.1. Farklı pH değerlerinde üretilmiş filmlerin XRD desenlerinden elde edilen örgü sabitleri

pH	Örgü Sabiti (nm) $a \pm \Delta a$
4,1	$0,4231 \pm 0,0104$
4,6	$0,4238 \pm 0,0105$
5,1	$0,4229 \pm 0,0104$
5,6	$0,4226 \pm 0,0104$
6,3	$0,4225 \pm 0,0104$

Hesaplanan örgü sabitleri, 0,4204 (nm) olan teorik değere oldukça yakındır (<https://materialsproject.org/materials/mp-19009/>).

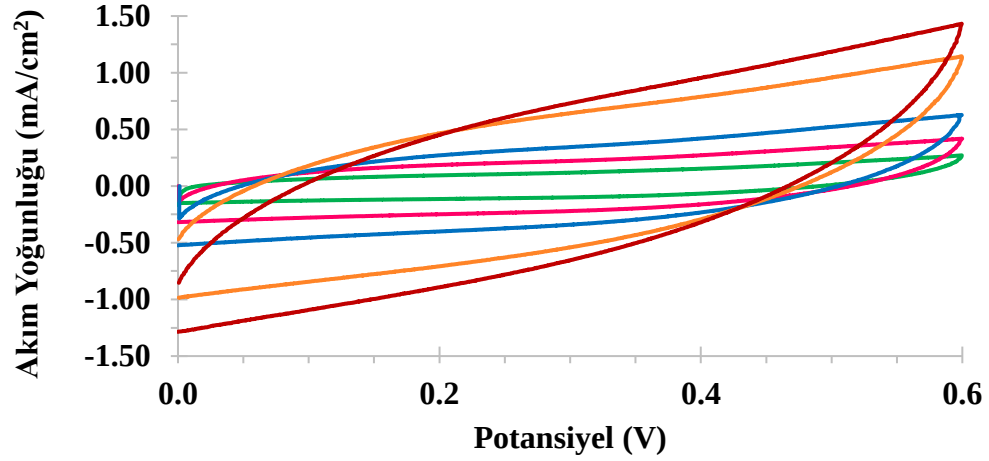
4.5. Kapasitif Davranış

Elektrodepozisyon yöntemi ile elde edilen filmlerin kapasitif davranışları; tavlama süreleri, farklı pH değerleri ve farklı çözeltiler için incelenmiştir. Kapasitif davranışları incelemek için kullanılan çözelti ve elektrodepozisyon şartları ise Çizelge 4.2 ile verilmiştir.

Çizelge 4.2. Kapasitif davranışları incelemek için kullanılan çözeltiler ve elektrokimyasal hücre şartları

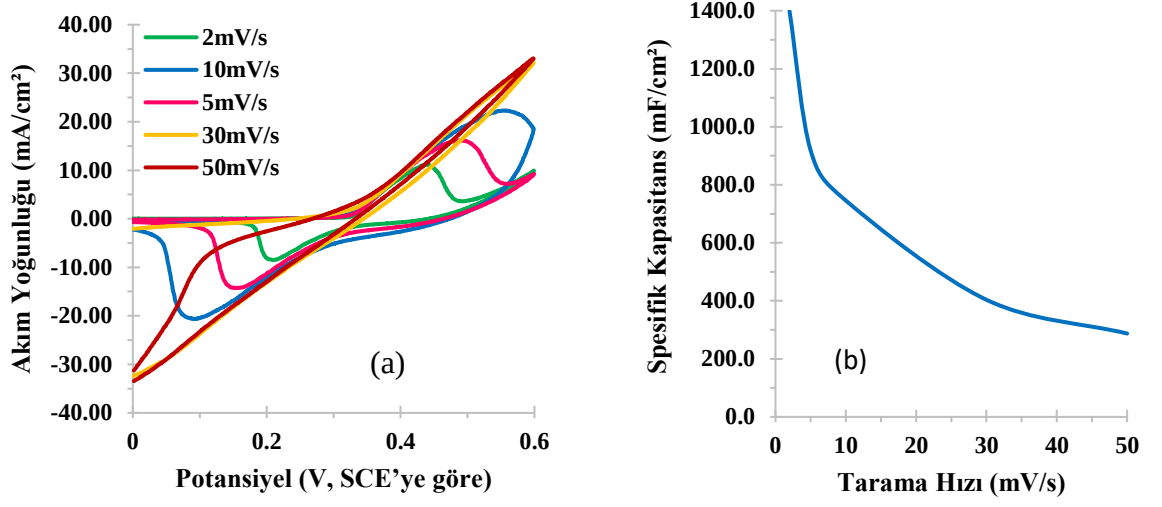
Çözelti	pH	Sıcaklık (°C)	Potansiyel (V, SCE)	Çalışma Elektrodu
KOH	$14 \pm 0,1$	25	0-0,6	Grafit / NiO
Na ₂ SO ₄	$5,8 \pm 0,1$	25	0-0,6	Grafit / NiO
H ₂ SO ₄	$1,1 \pm 0,1$	25	0-0,6	Grafit / NiO

Kapasitif çalışmalarımız için ilk önce Şekil 4.7’de verildiği gibi grafit alttabakaya ait kapasitans grafiği verilmiştir. Bu kapasitans grafiğinden ise spesifik kapasitans hesabı yapılmıştır. Yapılan spesifik kapasitans hesapları grafit alttabaka artı NiO olarak hesaplanmıştır.

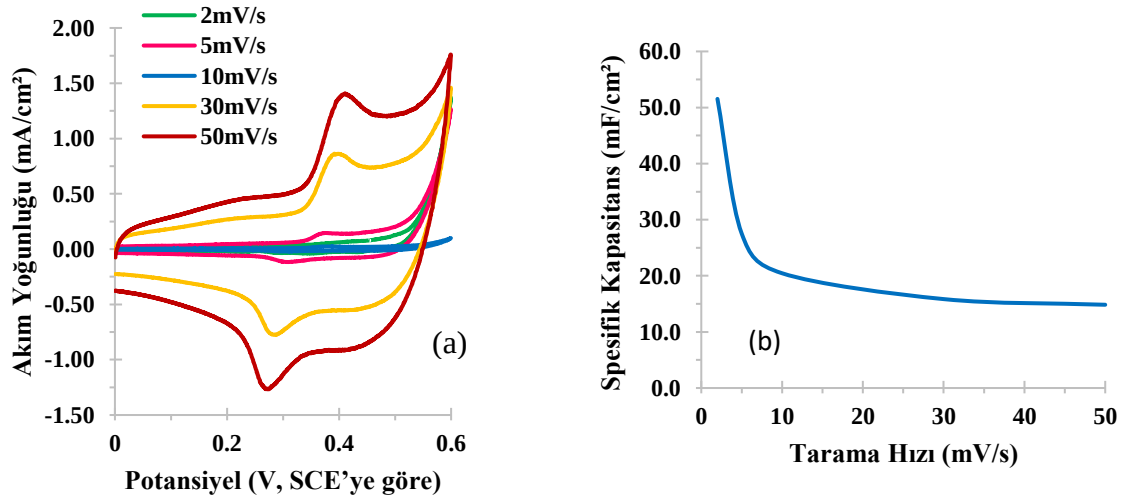


Şekil 4.7. Grafıt alttabaka için kapasitans grafiği

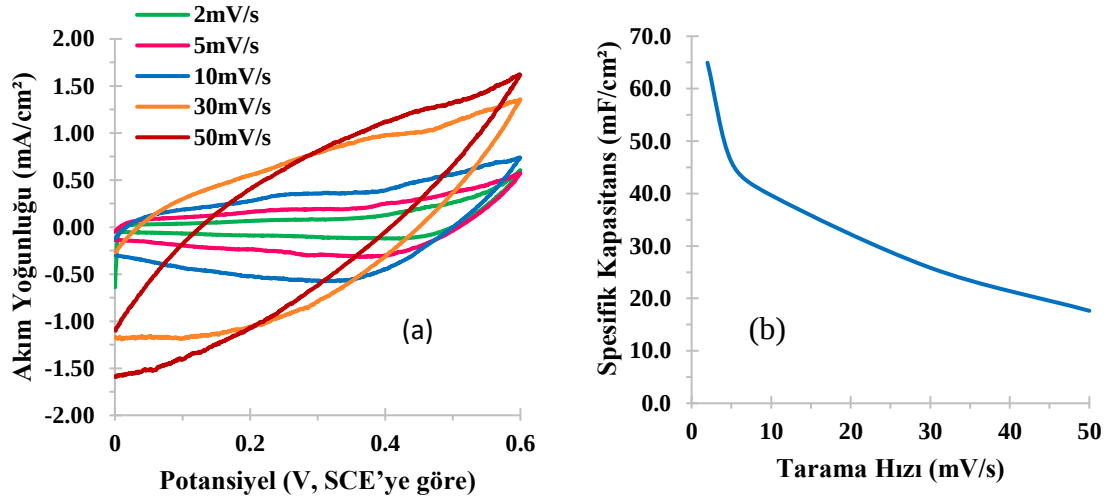
Tavlanmayan film için Şekil 4.8 (a), 300 °C’ de 1 saat tavlanan Şekil 4.9 (a), 300 °C’ de 2 saat tavlanan Şekil 4.10 (a) ve 300 °C’ de 3 saat tavlanan filmler için Şekil 4.11 (a) ile kapasitans davranış grafikleri verilmiştir. Bu grafiklerde tarama hızları 2 mV/s; 5 mV/s; 10 mV/s; 30 mV/s ve 50 mV/s olarak kullanılmıştır. Farklı tarama hızları kullanılarak elde edilen grafikten yola çıkılarak ise Şekil 4.8 (b), Şekil 4.9 (b), Şekil 4.10 (b) ve Şekil 4.11 (b) ile verilen spesifik kapasitans değerleri hesaplanmıştır. Bu kapasitans değerleri daha önce 3. kısımda verilen Eşitlik 3.5 kullanılarak hesaplanmıştır. Kapasitif davranışı elde etmek için ise KOH çözeltisi kullanılmıştır. Tavlanmayan ve 1 saat tavlanan filmlerin kapasitif grafiklerinde faradaik geçişler gözlenmektedir. 2 saat tavlanan filmde ise hiçbir faradaik geçiş gözlenmemektedir. 3 saat tavlanan filmde de yapı bozulduğu için faradaik geçişler tekrar gözlenmektedir. Bu nedenle bu çalışmadaki bütün filmler 300 °C’ de 2 saat tavlanmıştır.



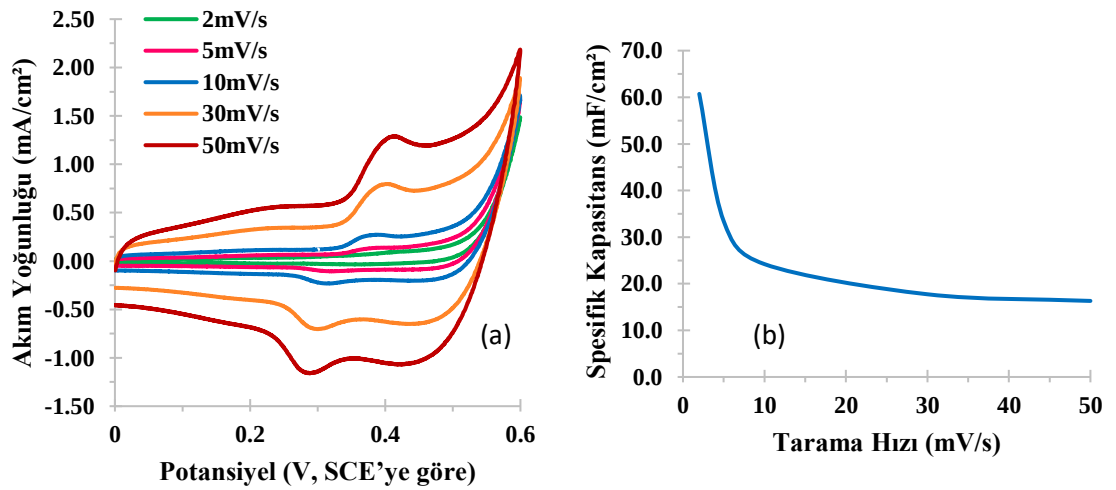
Şekil 4.8. (a) Tavlanmayan filme ait akım yoğunluğu-potansiyel grafiği
(b) Akım yoğunluğu-potansiyel grafiğinden elde edilerek hesaplanan spesifik kapasitans grafikleri



Şekil 4.9. (a) 300 °C' de 1 saat tavlanan filme ait akım yoğunluğu-potansiyel grafiği
(b) Akım yoğunluğu potansiyel grafiğinden elde edilerek hesaplanan spesifik kapasitans değeri

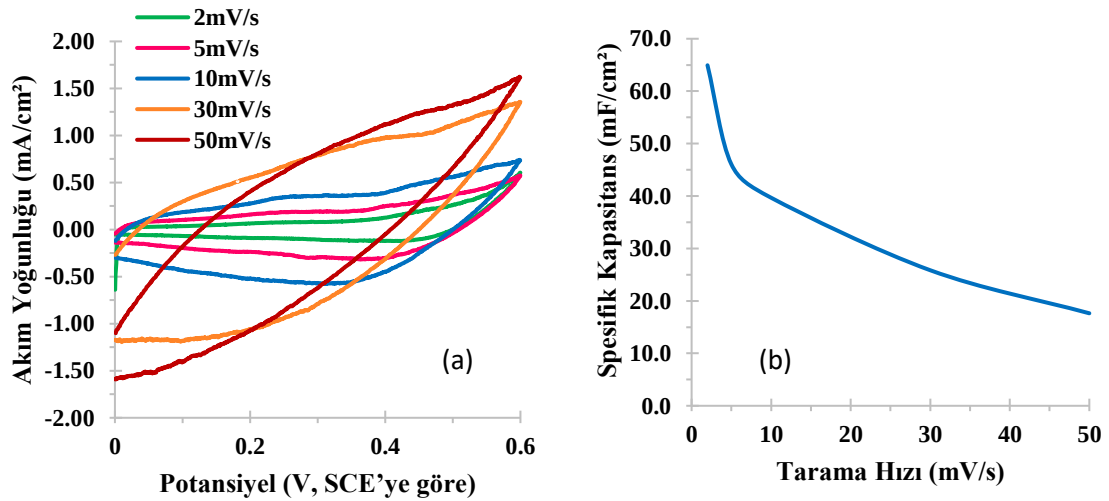
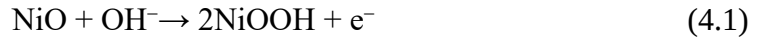


Şekil 4.10. (a) 300 °C' de 2 saat tavlanan filme ait akım yoğunluğu-potansiyel grafiği
(b) Akım yoğunluğu potansiyel grafiğinden elde edilerek hesaplanan spesifik kapasitans değeri

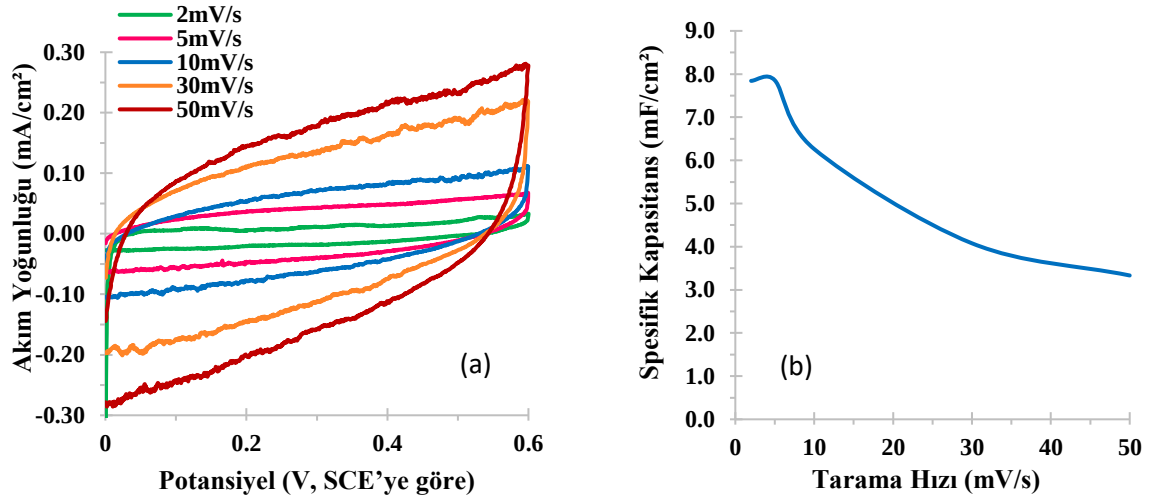


Şekil 4.11. (a) 300 °C' de 3 saat tavlanan filme ait akım yoğunluğu-potansiyel grafiği
(b) Akım yoğunluğu potansiyel grafiğinden elde edilerek hesaplanan spesifik kapasitans değeri

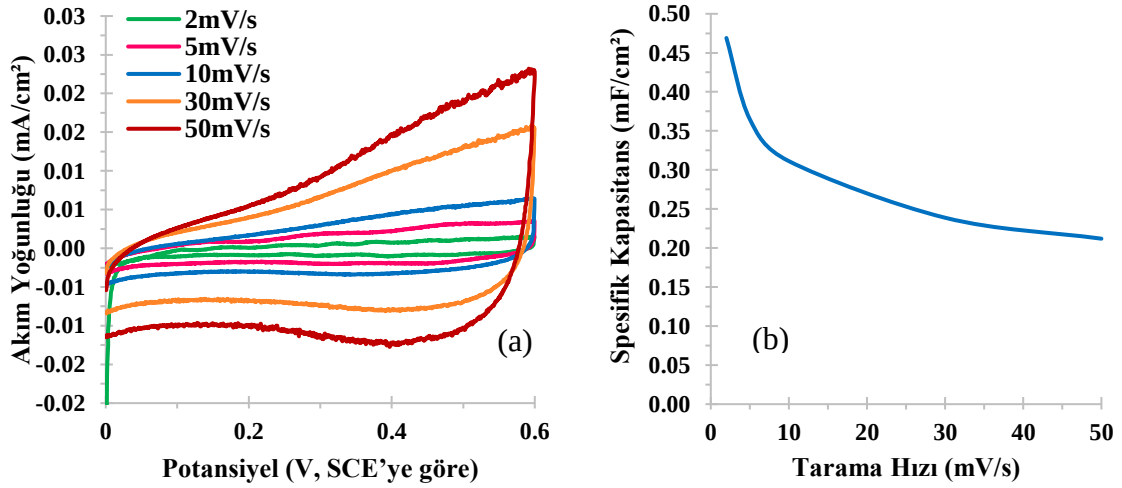
Aynı pH değerine sahip filmler içinde bazik çözelti (KOH), nötr çözelti (Na₂SO₄) ve asidik çözelti (H₂SO₄) olmak üzere farklı çözeltilerde de kapasitif davranışlar incelenmiştir. pH = 4,1 değerine sahip filmin KOH çözeltisi içerisindeki kapasitif davranışı Şekil 4.12 (a); Na₂SO₄ çözeltisi içerisindeki kapasitif davranışı Şekil 4.13 ve H₂SO₄ çözeltisi içerisindeki kapasitif davranışı ise Şekil 4.14 (a) ile verilmiştir. Verilen bu grafiklerden elde edilen KOH çözeltisi için spesifik kapasitans değerleri Şekil 4.12 (b) Na₂SO₄ çözeltisi için spesifik kapasitans değerleri Şekil 4.13 (b) ve H₂SO₄ çözeltisi için spesifik kapasitans değerleri Şekil 4.14 ile verilmiştir. Bu farklı çözeltiler içerisinde en iyi spesifik kapasitans değeri 2 mV/s tarama hızında 65 mF/cm² ile KOH çözeltisinde elde edilmiştir. Bunun nedeni de Eşitlik 4.1 ile verilen denklemde görüldüğü gibi OH iyonlarının varlığıdır.



Şekil 4.12. (a) pH = 4,1 değerine sahip filmin KOH çözeltisinde kapasitif davranışı
(b) pH = 4,1 değerine sahip filmin KOH çözeltisindeki kapasitif davranışından edilen grafikten hesaplanan spesifik kapasitans değerleri

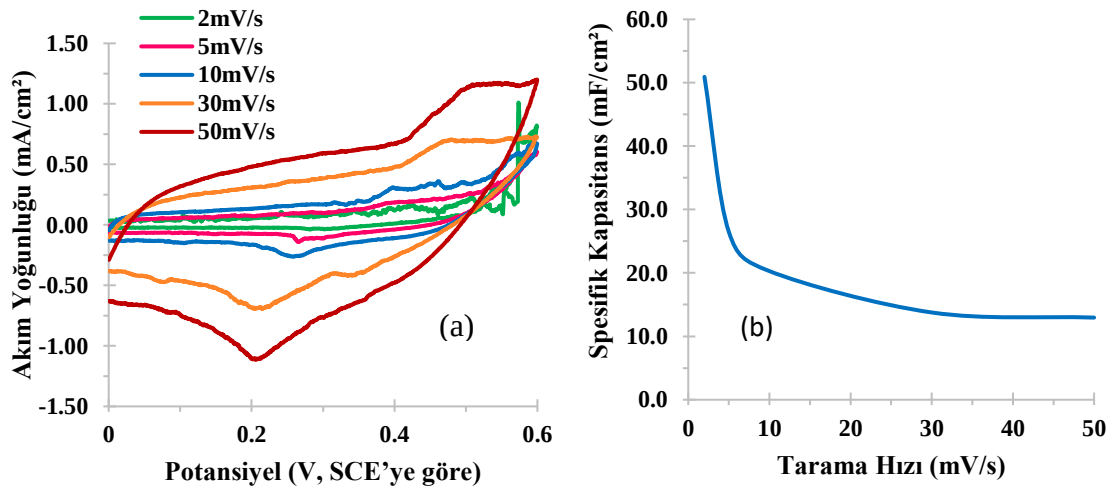


Şekil 4.13. (a) pH = 4,1 değerine sahip filmin Na_2SO_4 çözeltisinde kapasitif davranışı
(b) pH = 4,1 değerine sahip filmin Na_2SO_4 çözeltisindeki kapasitif davranışından elde edilen grafikten hesaplanan spesifik kapasitans değerleri

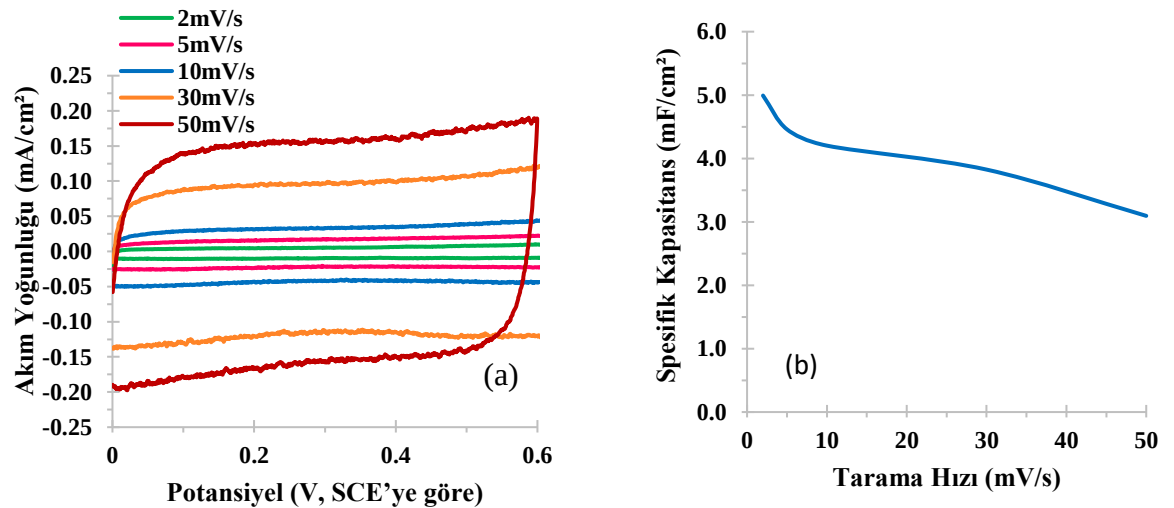


Şekil 4.14. (a) pH = 4,1 değerine sahip filmin H_2SO_4 çözeltisinde kapasitif davranışı
(b) pH = 4,1 değerine sahip filmin H_2SO_4 çözeltisindeki kapasitif davranışından elde edilen grafikten hesaplanan spesifik kapasitans değerleri

pH = 6,3 değerine sahip film için KOH çözeltisi içerisindeki kapasitif davranışı Şekil 4.15 (a) ve Na₂SO₄ çözeltisi içerisindeki kapasitif davranışı Şekil 4.16 (a) ile verilmiştir. Verilen bu grafiklerden KOH çözeltisi için elde edilen spesifik kapasitans grafiği Şekil 4.15 (b) ile, Na₂SO₄ çözeltisi için spesifik kapasitans grafiği de Şekil 4.46 (b) ile verilmiştir. Yüksek pH değerleri için H₂SO₄ çözeltisi içerisinde kapasitif davranış elde edilememiştir.

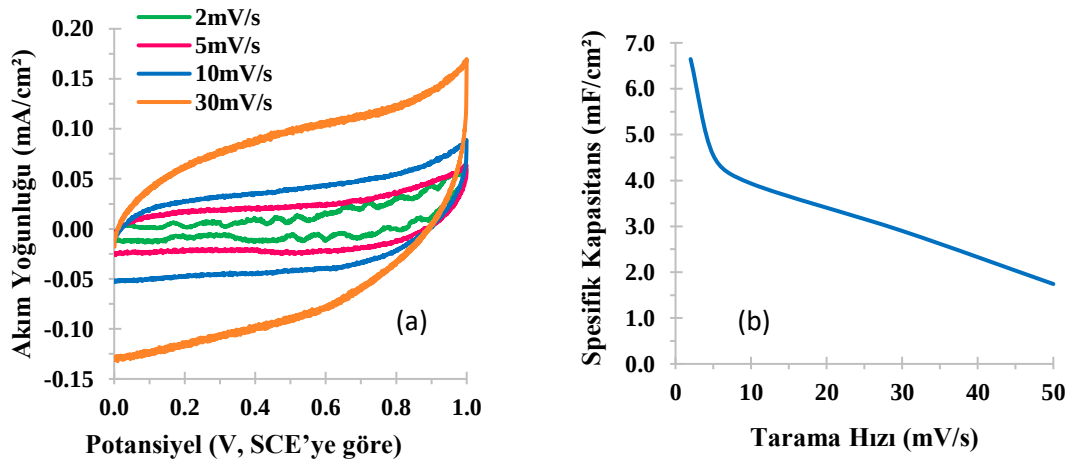


Şekil 4.15. (a) pH = 6,3 değerine sahip filmin KOH çözeltisinde kapasitif davranışı
(b) pH = 6,3 değerine sahip filmin KOH çözeltisindeki kapasitif davranışından edilen grafikten hesaplanan spesifik kapasitans değerleri

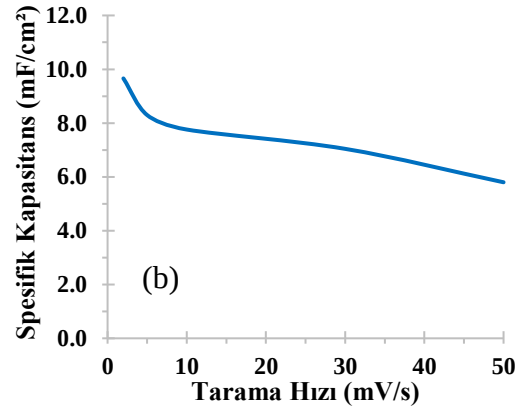
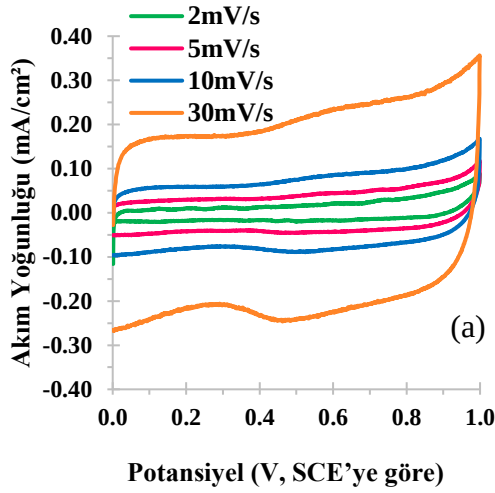


Şekil 4.16. (a) pH = 6,3 değerine sahip filmin Na₂SO₄ çözeltisinde kapasitif davranışı
(b) pH = 6,3 değerine sahip filmin Na₂SO₄ çözeltisindeki kapasitif davranışından edilen grafikten hesaplanan spesifik kapasitans değerleri

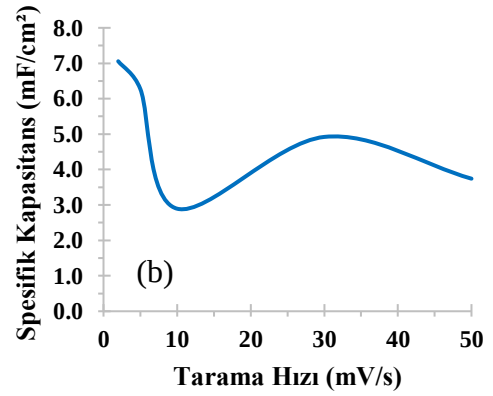
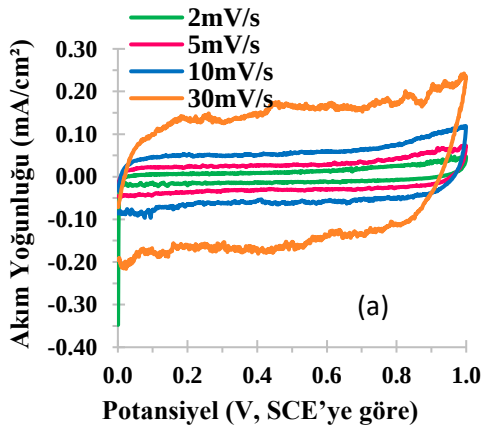
Ayrıca farklı pH değerlerine ait filmlerin Na_2SO_4 çözeltisi içerisindeki kapasitif davranışları da incelenmiştir. Kapasitif davranışların grafikleri pH = 4,1 değeri için Şekil 4.17 (a) ve buna karşılık gelen spesifik kapasitans değerleri Şekil 4.17 (b); pH = 4,6 için Şekil 4.18 (a) ve 4.18 (b); pH = 5,1 için Şekil 4.19 (a) ve 4.19 (b); pH = 5,6 için Şekil 4.20 (a) ve 4.20 (b); pH = 6,3 için de Şekil 4.21 (a) ve 4.21 (b) ile verilmiştir. Bu kapasitans grafikleri için tarama hızları 2 mV/s, 5 mV/s, 10 mV/s ve 30mV/s olarak seçilmiştir. Herhangi bir faradaik geçiş olmadığından dolayı potansiyel aralığı da 0 V–1,0 V olarak belirlenmiştir.



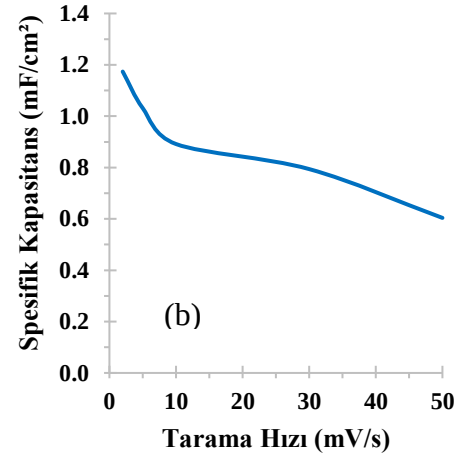
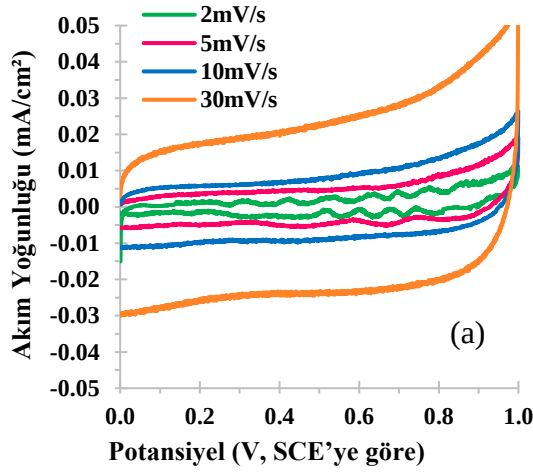
Şekil 4.17. (a) pH = 4,1 değerine sahip filmin Na_2SO_4 çözeltisinde kapasitans grafiği
(b) pH = 4,1 değerine sahip filmin Na_2SO_4 çözeltisindeki kapasitif davranışından edilen grafikten hesaplanan spesifik kapasitans değerleri



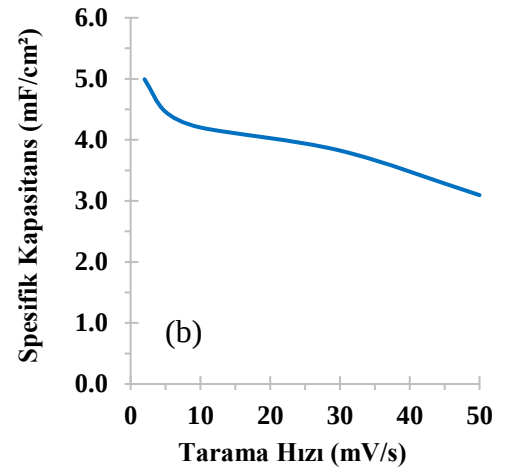
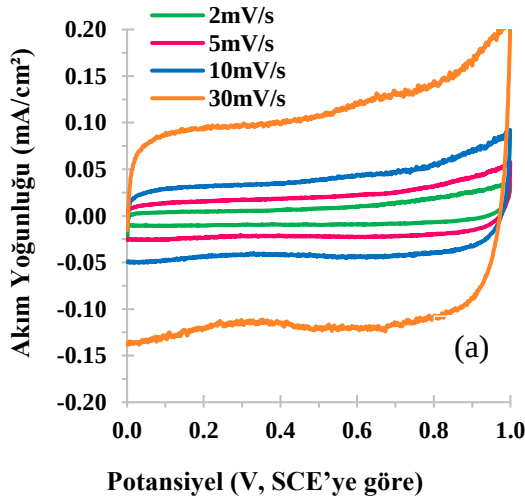
Şekil 4.18. (a) pH = 4,6 değerine sahip filmin Na_2SO_4 çözeltisinde kapasitans grafiği
(b) pH = 4,6 değerine sahip filmin Na_2SO_4 çözeltisindeki kapasitif davranışından edilen grafikten hesaplanan spesifik kapasitans değerleri



Şekil 4.19. (a) pH = 5,1 değerine sahip filmin Na_2SO_4 çözeltisinde kapasitans grafiği
(b) pH = 5,1 değerine sahip filmin Na_2SO_4 çözeltisindeki kapasitif davranışından edilen grafikten hesaplanan spesifik kapasitans değerleri



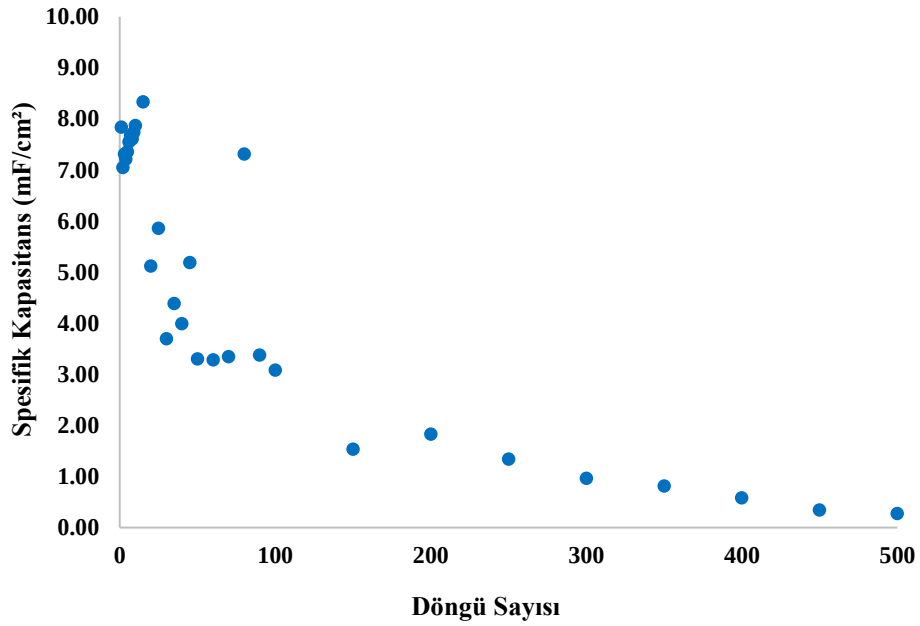
Şekil 4.20. (a) pH = 5,6 değerine sahip filmin Na_2SO_4 çözeltisinde kapasitans grafiği
(b) pH = 5,6 değerine sahip filmin Na_2SO_4 çözeltisindeki kapasitif davranışından edilen grafikten hesaplanan spesifik kapasitans değerleri



Şekil 4.21. (a) pH = 6,3 değerine sahip filmin Na_2SO_4 çözeltisinde kapasitans grafiği
(b) pH = 6,3 değerine sahip filmin Na_2SO_4 çözeltisindeki kapasitif davranışından edilen grafikten hesaplanan spesifik kapasitans değerleri

Farklı pH değerine sahip filmlerin Na_2SO_4 çözeltisi içerisindeki kapasitif davranışları da araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre kapasitif davranışların pH değerine göre çok fazla değişim göstermediği belirlenmiştir. İncelenen farklı pH değerleri arasında en yüksek spesifik kapasitans değeri ise 2 mV/s tarama hızında $9,6 \text{ mF/cm}^2$ ile $\text{pH} = 4,6$ çözeltisinde elde edilmiştir.

Kapasitörler birer enerji depolama cihazları olarak kullanıldıklarından döngü sayısı, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu parametreleri önemlidir. Bundan dolayı döngü sayısına bağlı spesifik kapasitans değerleri, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu parametrelerinin hesaplamaları da yapılmıştır. Şekil 4.22 ile 500 döngü sayısına kadar elde edilen spesifik kapasitans değerleri verilmiştir. Başlangıçta 7 mF/cm^2 olan spesifik kapasitans değeri döngü sayısı arttıkça azalmıştır. 500 döngünün sonunda $0,28 \text{ mF/cm}^2$ değerine kadar düşmüştür.



Şekil 4.22. 500 döngü sayısı için spesifik kapasitans değerleri

Çizelge 4.3 ile Na_2SO_4 çözeltisinde farklı pH değerleri için enerji ve güç yoğunluğu hesaplamaları verilmiştir. Enerji ve güç yoğunluğu hesaplamaları için F/cm^2 ile verilen spesifik kapasitans değerleri F/g cinsinden hesaplanmıştır. Bu birim dönüştürme işlemi için akım verimliliği %100 kabul edilerek elde edilen hesaplanan nominal kalınlık kullanılmıştır. En yüksek sonuçlar da $\text{pH}=4,2$ değerinde elde edilmiştir.

Çizelge 4.3: Na₂SO₄ çözeltisinde farklı pH değerleri için enerji ve güç yoğunlukları

pH	Tarama Hızı (mV/s)	Enerji Yoğunluğu(Wh/kg)	Güç Yoğunluğu(W/kg)
pH = 4,1	2	1,385	5,901
	5	0,948	4,038
	10	0,820	3,493
	30	0,604	2,575
pH = 4,6	2	2,013	8,576
	5	1,729	7,367
	10	1,617	6,889
	30	1,468	6,252
pH = 5,1	2	1,470	6,265
	5	1,308	5,571
	10	0,603	2,571
	30	1,025	4,369
pH = 5,6	2	0,245	1,042
	5	0,215	0,916
	10	0,186	0,792
	30	0,165	0,705
pH = 6,3	2	1,040	4,433
	5	0,929	3,959
	10	0,876	3,731
	30	0,797	3,396

Çizelge 4.4 ile farklı tavlama sürelerinde enerji ve güç yoğunluğu hesaplamaları verilmiştir. Farklı tavlama sürelerinde enerji yoğunluğu tarama hızı arttıkça azalmıştır. Fakat güç yoğunluğu 1 saat ve 3 saat tavlanan filmlerde tarama hızı arttıkça azalırken 2 saat tavlanan filmde tarama hızı arttıkça artmıştır. Enerji ve güç yoğunluğu için en iyi sonuçlar 2 saat tavlanan film için elde edilmiştir.

Çizelge 4.4. Farklı tavlama süreleri için enerji ve güç yoğunlukları

Tavlama Süresi	Tarama Hızı (mV/s)	Enerji Yoğunluğu(Wh/kg)	Güç Yoğunluğu(W/kg)
1 Saat Tavlama	2	3,866	27,185
	5	2,066	14,528
	10	1,535	10,791
	30	1,189	8,360
	50	1,113	7,829
2 Saat Tavlama	2	4,872	29,230
	5	3,455	51,820
	10	2,976	89,294
	30	1,939	174,550
	50	1,323	198,496
3 Saat Tavlama	2	4,555	32,030
	5	2,507	17,626
	10	1,817	12,773
	30	1,331	9,358
	50	1,224	8,605

Çizelge 4.5 ile farklı kapasitif çözeltilerinde enerji ve güç yoğunluğu hesaplamaları verilmiştir. Bu çözeltiler içerisinde en yüksek enerji ve güç yoğunluğu değerleri KOH çözeltisi için elde edilmiştir.

Çizelge 4.5. Farklı kapasitif çözeltileri için enerji ve güç yoğunlukları

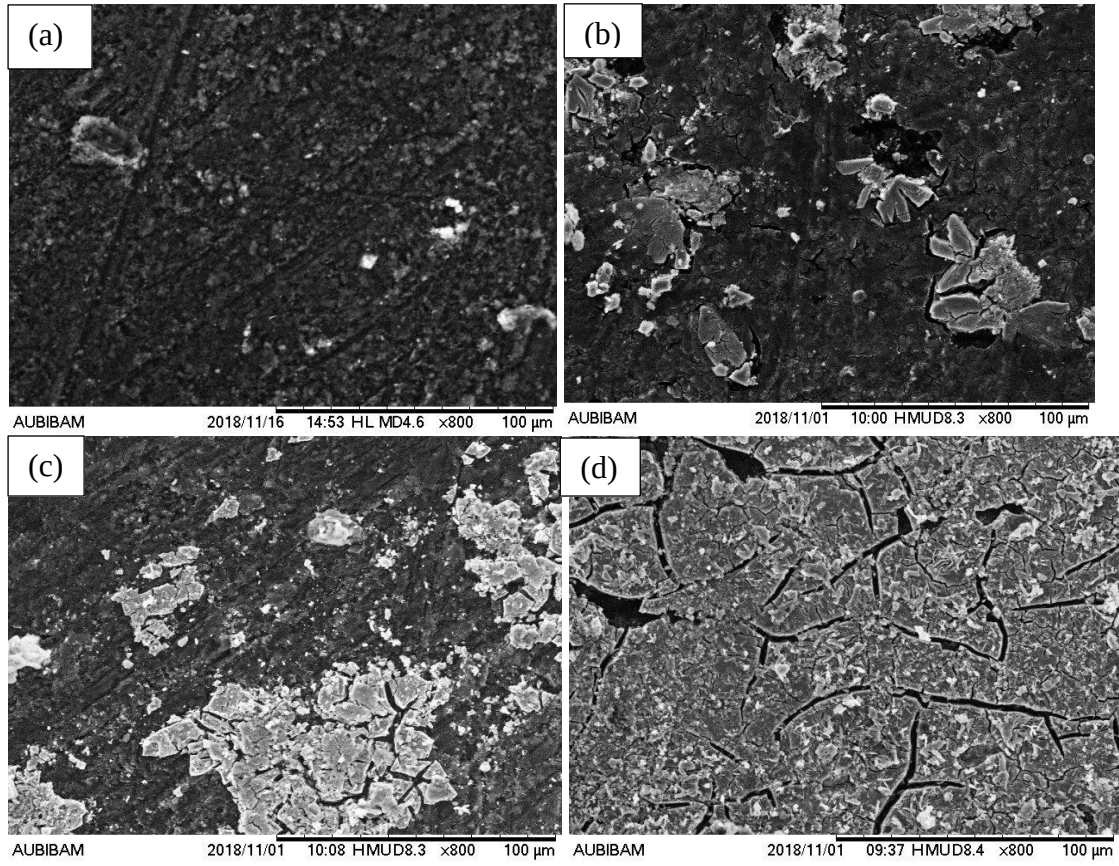
Çözelti	Tarama Hızı (mV/s)	Enerji Yoğunluğu(Wh/kg)	Güç Yoğunluğu(W/kg)
pH = 4,1 Na ₂ SO ₄	2	0,589	4,144
	5	0,588	4,137
	10	0,470	3,304
	30	0,306	2,151
	50	0,250	1,758
pH = 4,1 H ₂ SO ₄	2	0,035	0,247
	5	0,027	0,193
	10	0,023	0,164
	30	0,018	0,126
	50	0,016	0,112
pH = 4 ,1 KOH	2	4,872	29,230
	5	3,455	51,820
	10	2,976	89,294
	30	1,939	174,550
	50	1,323	198,496
pH = 6,3 Na ₂ SO ₄	2	1,040	4,433
	5	0,929	3,959
	10	0,876	3,731
	30	0,797	3,396
	50	0,232	0,989
pH = 6,3 KOH	2	3,821	26,864
	5	1,987	13,969
	10	1,522	10,703
	30	1,032	7,259
	50	0,972	6,834

Enerji yoğunluğu daha önce verilen Eşitlik 2.5 ile güç yoğunluğu ise daha önce verilen Eşitlik 2.6 denklemlerinde gerekli birim dönüştürmeleri yapılarak hesaplanmıştır.

4.6. Morfolojik Yapı

4.6.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

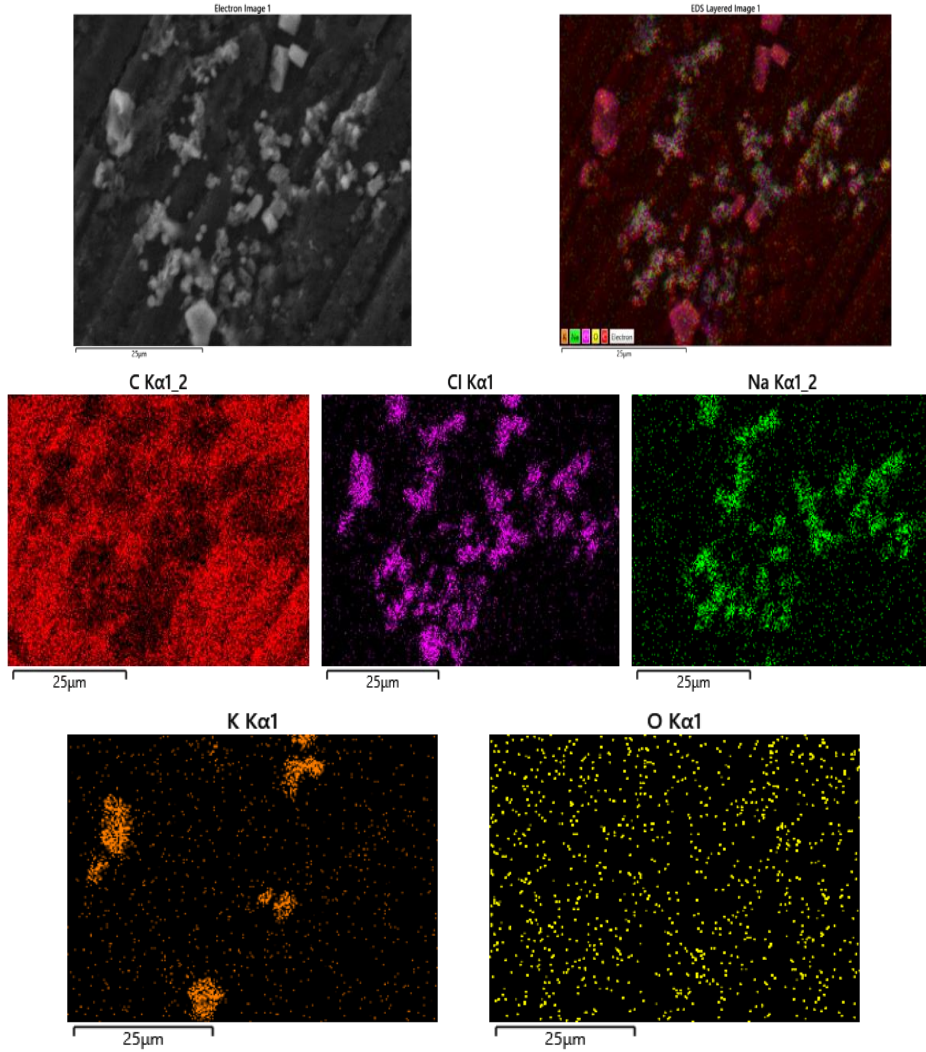
Grafit alttabakanın ve farklı pH değerine sahip filmlerin 100 μm ' lik alanlarından 800 büyütmedeki değişimleri Şekil 4.23 ile verilmiştir. Grafit alttabaka için granürlü bir yapı gözlenirken farklı pH değerindeki filmlerde ise pH değeri arttıkça yüzeydeki beyazlanmanın arttığı da görülmektedir. Bu beyazlanmanın fazla olması da filmlerde oksitlenmenin pH arttıkça arttığını göstermektedir.



Şekil 4.23. (a) Grafit; (b) pH = 4,1; (c) pH = 5,1 ve (d) pH = 6,3 değişimlerinde elde edilen SEM görüntüleri

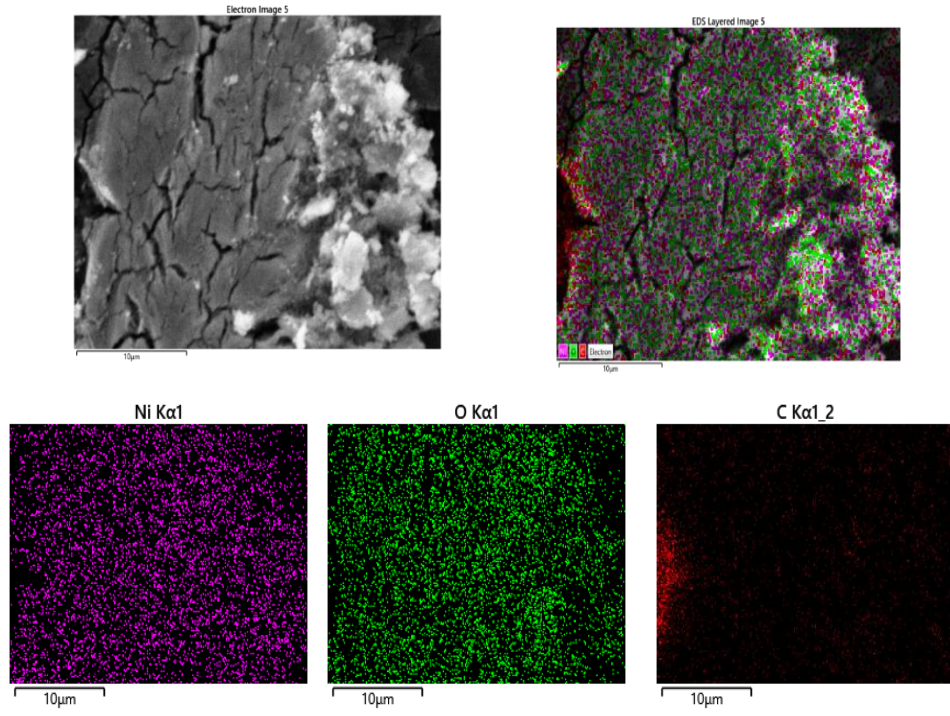
4.6.2. Yüzey Haritalama

Şekil 4.24 ile yüzey haritalama görüntüleri kullanılarak grafit alttabakanın karbonca (C), klorca (Cl), sodyumca (Na), potasyumca (K) ve oksijence (O) zengin olan bölgeleri verilmiştir.

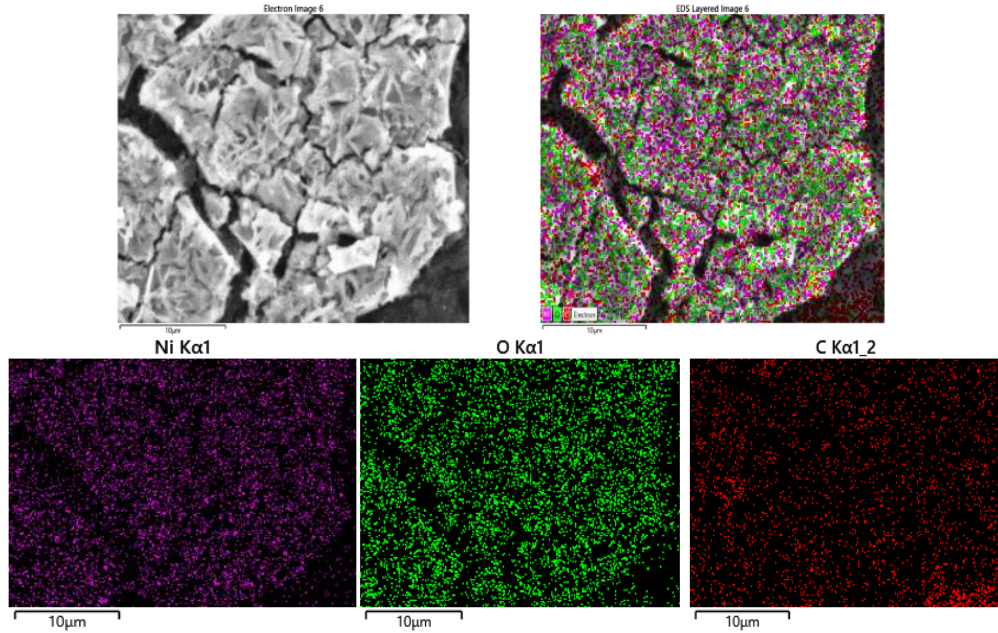


Şekil 4.24. Grafit alttabakaya ait yüzey haritalama modelleri

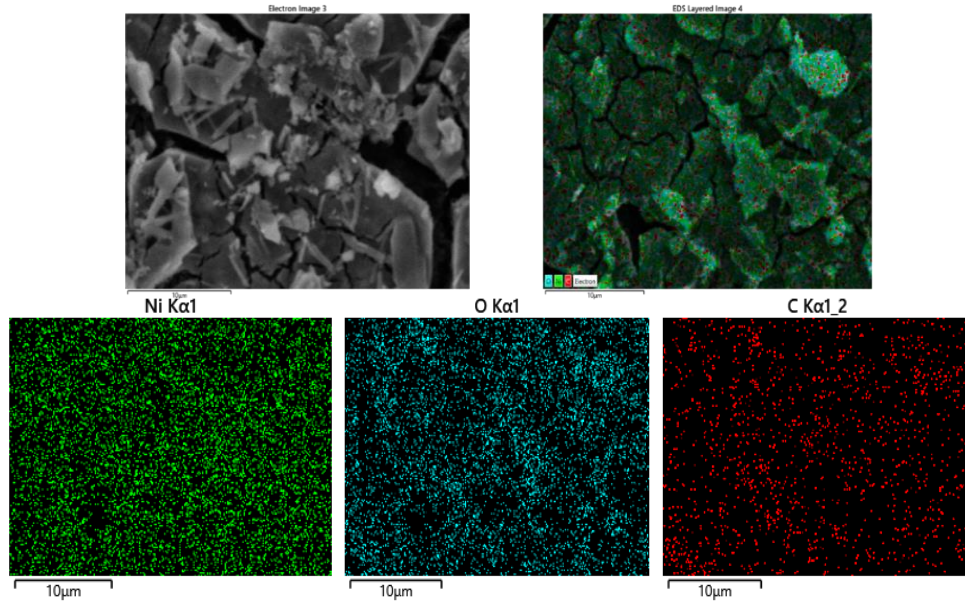
pH = 4,1 değeri için Şekil 4.25; pH = 5,1 değeri için Şekil 4.26 ve pH = 6,3 değeri için Şekil 4.27 ile yüzey haritalama görüntüleri kullanılarak Nikelce (Ni), Oksijence ve Karbonca zengin olan bölgeleri verilmiştir.



Şekil 4.25. pH = 4,1 değerine sahip filmin yüzey haritalama görüntüleri



Şekil 4.26. pH = 5,1 değerine sahip filmin yüzey haritalama görüntüleri



Şekil 4.27. pH = 6,3 değerine sahip filmin yüzey haritalama görüntüleri

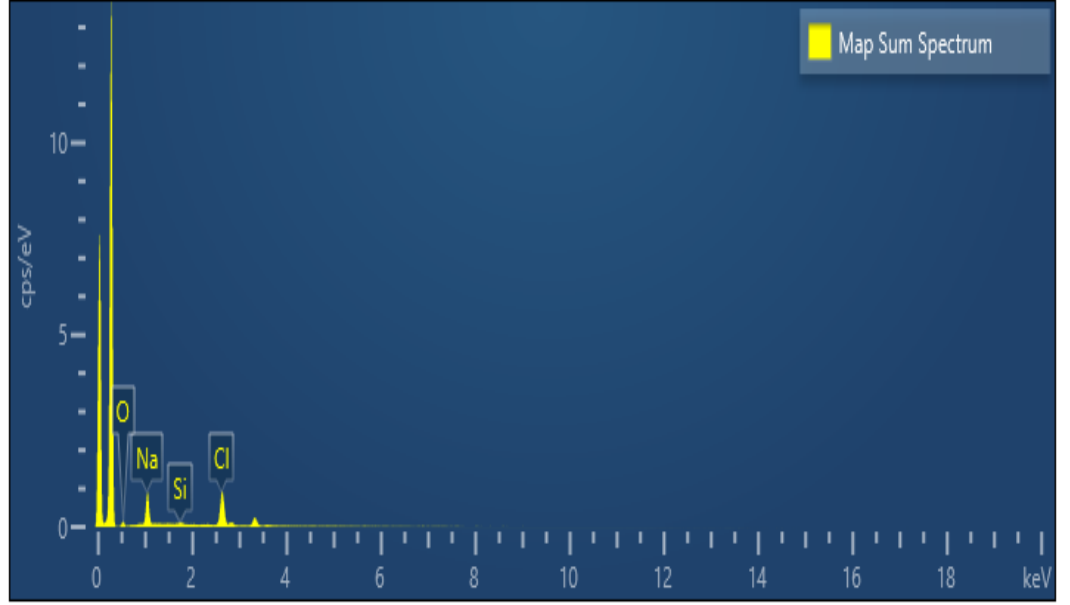
4.7. Kimyasal Analiz

Yapılan EDX ölçümlerinin sonucunda grafit alttabakanının %95,83 C; %1,17 Na; %0,91 Cl; %0,78 O; %0,28 K ve %0,03 Si elementlerini içerdiği bulunmuştur. Ayrıca grafit alttabaka ve farklı pH değerlerine sahip filmlerin EDX sonuçları da Çizelge 4.4 ile verilmektedir.

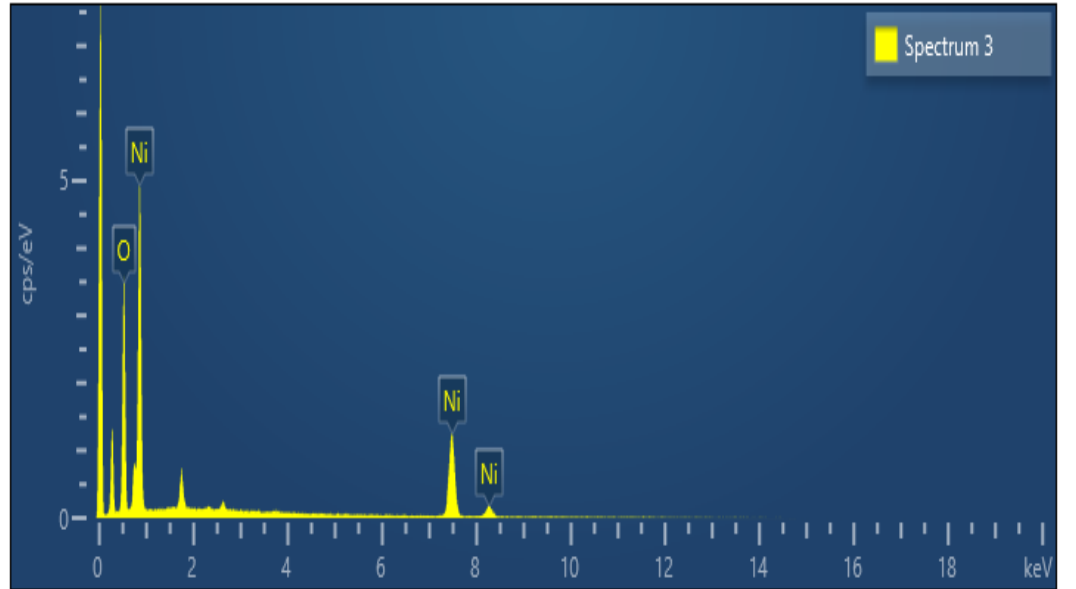
Çizelge 4.4. Grafit ve farklı pH değerlerine sahip filmlerin EDX sonuçları

Çözelti	pH	% Ni	% O	% C
Grafit	-	-	1,78	95,83
Ç1	4,1	17,88	39,70	42,42
Ç2	5,1	17,76	32,87	49,37
Ç3	6,3	27,46	38,13	34,41

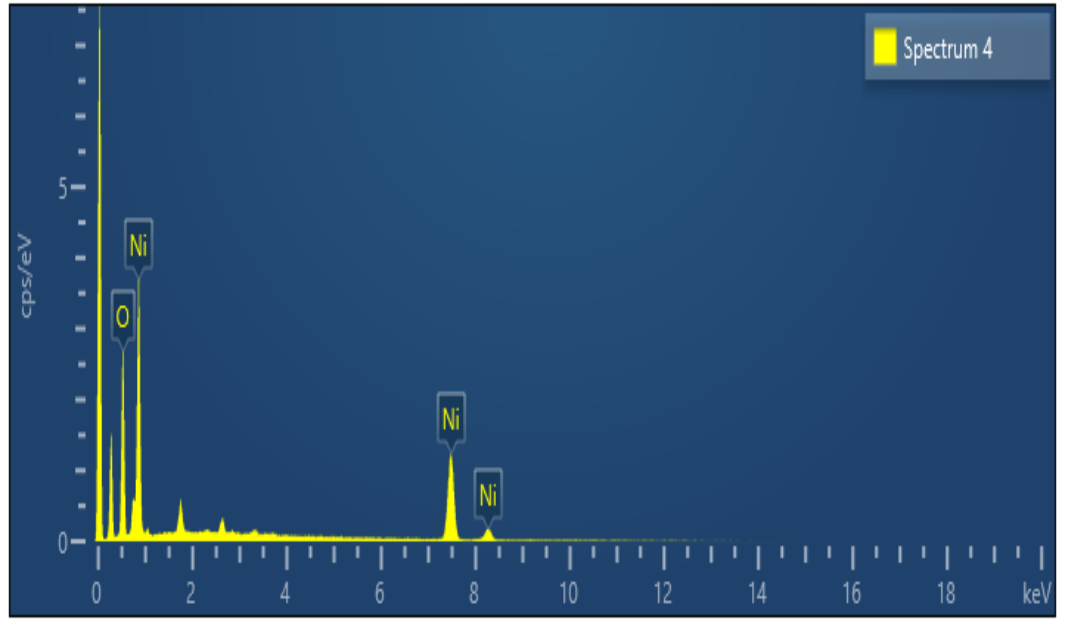
Şekil 4.28 ile verilen EDX grafiğinde grafit alttabakada bulunan C, Na, Cl, O ve Si elementlerinin pikleri verilmektedir. pH = 4,1 değeri için Şekil 4.29; pH = 5,1 değeri için Şekil 4.30 ve pH = 6,3 değeri için Şekil 4.31 ile verilen grafiklerde değerine Ni ve O pikleri verilmiştir. Grafikte görülen diğer pikler ise grafit alttabakadan kaynaklanan piklerdir.



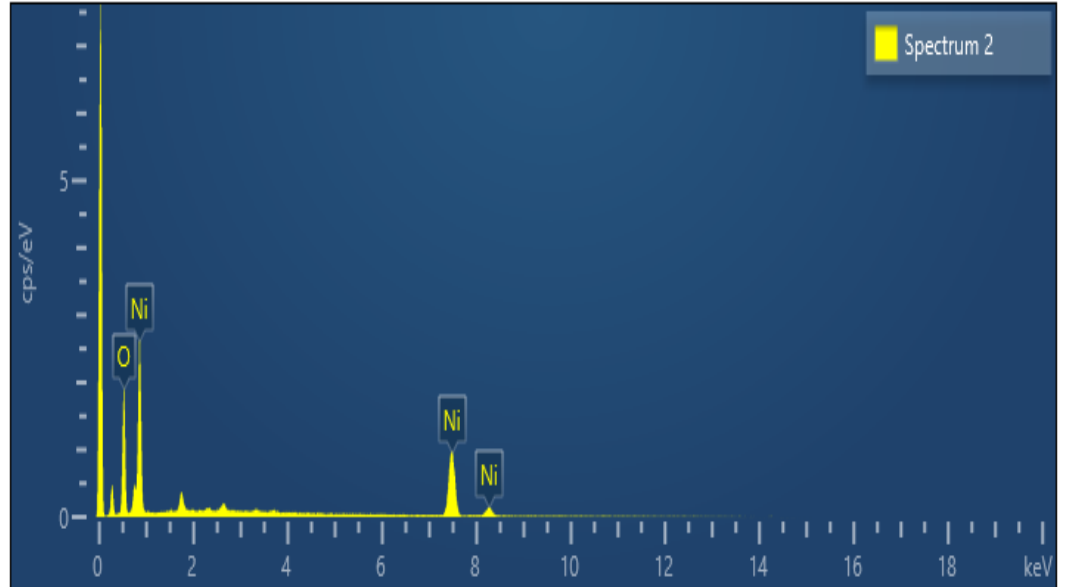
Şekil 4.28. Grafit alttabakaya ait EDX grafiği



Şekil 4.29. pH=4,1 değerine sahip filmin EDX grafiği



Şekil 4.30. pH = 5,1 değerine sahip film için EDX grafiği



Şekil 4.31. pH = 6,3 değerine sahip film için EDX grafiği

5. TARTIŞMA

Bu tez çalışması kapsamında ilk aşamada grafit alttabaka üzerine 1 µm kalınlığına sahip Ni (OH)₂ ince filmler elektrodepozisyon yöntemi kullanılarak üretildi. İkinci aşamada ise üretilen bu filmlerin 300 °C’ de 2 saat tavlanaarak Ni(OH)₂ yapıdan NiO yapıya dönüşmesi sağlandı. Daha sonra bazı parametrelerin bu filmlerin kapasitif davranışlarına etkisi araştırıldı. Bu parametreler; tavlama süreleri (1,2 ve 3 saat), farklı pH değerleri (4,1; 4,6; 5,1; 5,6 ve 6,3) ve farklı kapasitif çözeltileridir (H₂SO₄, Na₂SO₄ ve KOH).

Filmlerin elektrokimyasal karakterizasyonu Dönüşümlü Voltametri (CV) tekniği ve akım zaman geçişleri kullanılarak gerçekleştirildi. Dönüşümlü voltamogramlar +2,0 V ile -2,0 V potansiyel değerleri arasında 50 mV/s tarama hızı ile gerçekleştirildi. Bu CV eğrilerinden yararlanılarak depozisyonun işlemi için çalışma potansiyel değeri tayin edildi. Akım zaman geçiş grafikleri kullanılarak ise filmlerin depozisyon süreçleri analiz edildi. Farklı pH değerine sahip filmler için akım zaman grafikleri incelendi. pH=4,1 değerine sahip fresh çözeltinin 2 mA/cm² ile en düşük akım yoğunluğuna sahip olduğu gözlenmiştir. Bu akım değerinde depozisyon işlemi 300 saniyede gerçekleşmiştir.

Filmlerin yapısal analizleri ise Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi ve X-Işınları Difraksiyonu (XRD) desenleri kullanılarak gerçekleştirildi. FTIR analizi ile atomlar arasındaki bağlar tespit edildi. Grafit alttabaka, tavlanamayan ve 300 °C’ de 2 saat tavlanaan filmlerin IR spektrumları incelendi. Grafit alttabaka için olması gerektiği gibi hiçbir pik gözlenmedi. Bu incelemede 400-600 cm⁻¹ arasında olması beklenen Ni ve O arasındaki pik gözlenemedi. Bunun nedeni ölçüm aldığımız cihazın gürültü aralığına denk gelmesidir. Bu nedenle araştırma için 3000-3500 cm⁻¹ arasında bulunan pikler kullanıldı. Tavlanamayan filmde bulunan O-H arasındaki bağların tavlandıktan sonra gözlenmemesi bize yapının Ni (OH)₂’ten NiO dönüştüğünü göstermektedir. Elde ettiğimiz filmler grafit alttabakadan ayrılmamaktadır. Bu sebeple XRD ölçümlerimiz alttabakayla birlikte alınmıştır. Alttabakanın kalınlığı üretilen filmlerin kalınlığından çok fazla olduğu için XRD desenlerinde alttabakanın pikleri daha baskın görülmektedir. Bütün pikler ayrıntılı bir şekilde incelendiğinde 78,5 °C’ de NiO pikleri görülmektedir. Bu XRD desenlerinden de yola çıkılarak yapının yüzey merkezli kübik yapıya sahip olduğu belirlendi.

Filmlerin kapasitif davranışları farklı tavlama süreleri, farklı pH değerleri ve farklı çözeltiler içerisinde ayrı ayrı incelenmiştir. Farklı tavlama süreleri içerisinde filmler en iyi kapasitif davranışı 300 °C’ de 2 saat tavlandığında göstermiştir. Bu nedenle tavlama için bu sıcaklık değeri ve zaman kullanılmıştır. Na₂SO₄ çözeltisinde farklı pH değerleri için bakılan kapasitif davranışlardan en iyi sonuç 9 mF/cm² ile 4,6 pH değerinde elde edilmiştir Farklı çözeltiler kullanılarak incelenen kapasitif davranışlarda ise en iyi spesifik kapasitans değeri ise OH iyonlarının varlığından dolayı 65 mF/cm² (97 F/g) ile KOH çözeltisi için elde edilmiştir. Sonuçlar, literatürde bulunan değerler ile uyumlu çıkmıştır. Liu ve Anderson. 1996 yılında yaptıkları çalışmada NiO için spesifik kapasitans değerini 50-64 F/g olarak, Srinivasan ve Weidner 1997 yılındaki çalışmalarında 59 F/g, Wu ve ark. 2007 yılındaki çalışmalarında 167 F/g Nam ve Kim 2002 yılındaki çalışmalarında 277 F/g olarak hesaplamışlardır.

Filmlerin morfolojik yapıların incelenmesi için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve yüzey haritalama teknikleri kullanıldı. SEM görüntülerinde grafitin granürlü bir yapıya sahip olduğu ve pH değerinin arttıkça yüzeydeki beyazlıkların yani oksitlenmenin arttığı gözlenmiştir. Yüzey haritalama görüntülerinde ise filmlerin nikelce ve oksijence zengin olan bölgeleri verilmiştir.

Filmlerin kimyasal analizleri Enerji Ayırmalı X-Işını Spektroskopisi (EDX) yöntemi ile belirlenmiştir. Kimyasal analiz sonuçlarında grafitin %95,83 karbon elementinden oluştuğu belirlenmiştir. Üretilen filmlerin içerdikleri Ni ve O oranları bulunmuştur. Daha sonraki zamanlarda bu çalışma ilerletilerek grafen veya karbonnano tüp gibi düşük boyutlu, karbon içeren yapılar ile NiO üretildiğinde ne gibi sonuçların çıkacağı da araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- Alper, M. 1995.** Electrodeposited Magnetic Supperlattices. *Ph. D Thesis*, University of Bristol, Science Faculty, Physics, U.K.
- Alper, M. 2002.** Electrodeposition of Multilayered Nanostructures: Nanostructured Magnetic Materials and Their Applications, Ed.: Shi, D., Aktas, B., Pust, L., Mikailov, F., Lecture notes in Physics, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp: 111-128.
- Alper, M. 2003.** Manyetik Süperörgülerin Elektrokimyasal Olarak Sentezlenmesi. TÜBİTAK Raporu, TBAG-1771 nolu proje raporu (yayınlanmamış), Bursa.
- Alper, M., Baykul, M.C., Peter, L., Toth, J., Bakonyı, I. 2004.** Preparation and characterisation of electrodeposited Ni–Cu/Cu multilayers. *Journal of Applied Electrochemistry*, 34: 841-848.
- An, K.H., Kim, W.S., Park, Y.S., Choi, Y.C., Lee, S.M., Chung, D.C., Bae, D.J., Lim, S.C., Lee, Y.H. 2001.** Supercapacitors using single-walled carbon nanotube electrodes. *Advanced Materials*, 13: 497-500.
- Anonim, 2018.** Let's greek out on the physics of leyden jars. (<https://www.wired.com/2017/01/the-physics-of-leyden-jars/>)-(Erişim tarihi:15.02.2019).
- Anonim, 2018.** Nikel. (<http://www.turkcebilgi.com/Nikel>)-(Erişim tarihi: 20.02.2019).
- Anonim, 2019.** Microscopy. (<http://www.mse.iastate.edu/microscopy/home.html> 2010)-(Erişim tarihi: 23.07.2019).
- Anonim, 2019.** NiO. (<https://materialsproject.org/materials/mp-19009>)-(Erişim tarihi: 23.07.2019).
- Anonim, 2019.** Spectral Database for Organic Compounds SDBS. http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi (Erişim tarihi: 01.08.2019).
- Anonim, 2019.** Experimental Techniques. (https://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/27434/12/12_chapter%202.pdf)-(Erişim tarihi: 20.08.2019).
- Barai, H., Banerjee, A., Joo, S. 2017.** Improved electrochemical properties of highly porous amorphous manganese oxide nanoparticles with crystalline edges for superior supercapacitors. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 56: 212-224.
- Bard, A.J. , Faulkner, L.R. 1980.** Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, New York, 718 pp.
- Brenner, A. 1963.** Electrodeposition of Alloys. Academic Press, New York, 734 pp.

Byrappa, K., Adschiri, T. 2007. Hydrothermal technology for nanotechnology. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 53: 117-166.

Carlierz, D. Terrier, C., Arm, C., Ansermet, J. 2005. Ph“Preparation and Magnetic Properties of Fe₃O₄ Nanostructures Grown by Electrodeposition”, *Electrochemical. and Solid-State Letters*, (3): 43-46.

Chandler, G.W. 2003. Electron techniques: Characterization of Materials, Ed.: E.N. Kaufmann, John Wiley&Sons, New Jersey, pp: 1049-1063.

Chen, J., Bradhurst, D.H., Dou, S.X., Liu, H.K. 1999. Nickel hydroxide as an active material for the positive electrode in rechargeable alkaline batteries. *Journal of Electrochemical Society*, 146 (10): 3606-3612.

Chen, X., Chen, C., Zhang, Z., Xie, D., Deng, X., Liu, J. 2013. Nitrogen-doped porous carbon for supercapacitor with long-term electrochemical stability. *Journal Power Sources*, 230: 50-58.

Conway, B.E. 1999. Electrochemical supercapacitors scientific fundamentals and technological applications. Plenum Publishers , New York, 366 pp.

Cullity, B.D., 1978. Elements of X-Ray Diffraction. Addison-Wesley, London, 555 pp.

Dahms, H., Croll, I.M. 1965. The anomalous codeposition of iron-nickel alloys. *Journal Electrochemical Society*, 112 (8): 771-775.

Dong, X., Shen, W., Gu, J., Xiong, L., Li, H., Shi, J. 2006. MnO₂ embedded-in-mesoporous-carbon-wall structure for use as electrochemical capacitors. *The Journal of Physical Chemistry*, 110 (12): 6015-6019.

Dreyer, D.R., Park, S., Bielawski, C.W., Ruoff, R.S.2010. The Chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Review*, 39: 228-240.

Ervin, M.H., Miller, B.S., Hanrahan, B., Mailly, B., Palacios, T. 2012. A comparison of single-wall carbon nanotube electrochemical capacitor electrode fabrication methods. *Electrochimica Acta*, 65:37-43.

Frackowiak, E. 2000. Supercapacitor electrodes from multiwalled carbon nanotubes, *Applied Physics Letters*, 77: 2421-2423.

Frackowiak, E., Khomenko, V. 2006. Supercapacitors based on conducting polymers/nanotubes composites. *Journal of Power Sources*, 153: 413-418.

Greenwood, N., Earnshaw, Alan. 1984. Chemistry of the elements, Oxford: Pergamon Press, UK, 1600 pp.

Helmholtz, V.1853. On the laws of the distribution of electrical currents in material conductors with application to experiments in animal electricity. *Annalen der Physik (Leipzig)*, 89: 211-233.

Hibbert, D.B. 1993. Introduction to Electrochemistry. The Macmillan Pres Ltd., London, 350 pp.

Huang, J., Wang, K., Wei, Z. 2010. Conducting polymer nanowire arrays with enhanced electrochemical performance. *Journal of Materials Chemistry*, 20: 1117-1121.

Jeevanandam, P., Koltypin, Y., Gedanken, A. 2001. Synthesis of nanosized α -Nickel hydroxide by a sonochemical methods. *Nano Letters*, 1(5):263-266.

Kate, R.S.,Khalate, A.S., Deokate, J. 2018. Overview of nanostructured metal oxides and pure nickel oxide (NiO) electrodes for supercapacitors: A review, *Journal of Alloys and Compounds*, 734: 89-111.

Khan, M., Tahir, M.N., Adil, S.F., Khan, H.U., Siddiqui, M.R.H., Al-warthan A.A., Tremel, W. 2015. Graphene based metal and metal oxide nanocomposites: synthesis, properties and their applications, *Royal Society of Chemistry*, 3: 18753-18808.

Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H 1998. Enstrümantal Analiz Teknikleri. Bilim Yayıncılık, Ankara, 1038 s.

Kılıç, R. 2014. Farklı elektrokimyasal yöntemlerle sentezlenen poli (1-5 diaminonaftalin) filmlerinin süperkapasitör özelliklerinin incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Eskişehir.

Kim, C., Choi, Y., Lee, W., Yang, K. 2004. Supercapacitor performances of activated carbon fiber webs prepared by electro spinning of PMDA-ODA poly (amic acid) solutions. *Electrochimica Acta*, 50: 883-887.

Kittel C. 1996. Introduction to Solid State Physics. John Wiley High Education, USA, 704 pp.

Kotz, R., Carlen, M. 1999. Principles and applications of electrochemical capacitors, *Electrochimia Acta*, 45: 2483-2498.

Krishnakumar, T., Jayaprakash, R., Pinna, N., Singh, V.N., Mehta, B.R:Phani, A.R. 2009. Microwave-asisted synthesis and Characterization of flower shaped zinc oxide nanostructures. *Materials Letters*, 63: 242-245.

Leitner, K., Lerf, A., Winter, M., Besenhard, S., Rodil, S., Garcia, F., Alonso, A.M., Tascon, J.M.D. 2006. Nomex-derived activated carbon fiber as electrode materials in carbon based supercapacitors. *Jornal of Power Sources*, 153:419-423.

Li, H.Q., Cheng, L. 2005. A hybrid electrochemical supercapacitor based on a 5 V Li-ion battery cathode and active carbon. *Electrochemical and Solid State Letters*, 8 (9): A433-A436.

Liu, K.C., Anderson, M.A. 1996. Porous nickel oxide/nickel films for electrochemical capacitors. *Journal Electrochemical Society*, 143: 124-130.

Lokhande, C.D., Dubal, D.P., Joo, S. 2011. Metal oxide thin film based supercapacitors. *Current Applied Physics*, 11: 255-270.

Lokhande, V.C., Lokhande, A.C., Lokhande, C.D., Kim, J.H., Jia, T. 2016. Supercapacitive composite metal oxide electrodes formed with carbon. *Journal Alloys Compounds*, 682: 381-403.

Marcopoulos, T., Economou, M. 1980. Theophrastite, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, a new mineral from northern Greece. *American Mineralogist*, 66: 1020-1021.

Moniruzzaman, M.S., Yue, C.Y., Ghosh, K., Jena, R. 2016. Review on advances in porous nanostructured nickel oxides and their composite electrodes for high supercapacitors, *Journal Power Sources*, 308: 121-140.

Moniuruzzaman, M., Yue, C.Y., Jena, R. 2014. Facie growth of heparin-controlled porous polyaniline nanofiber networks and their application in supercapacitors. *Royal Society of Chemistry Advanced*, 4:5188-5197.

Nam, W.K., Kim, K.B. 2002. A study of the preparation of NiO_x electrode via electrochemical route for supercapacitor applications and their charge storage mechanism. *Journal of the Electrochemical Society*, 149: A346-A354.

Navarro, C.G., Meyer, J.C., Sundaram, R.S., Chuvilin, A., Kurasch, S., Burghard, M., Kern, K., Kaiser, U. 2010. Atomic structure of reduced graphene oxide. *Nano Letters*, 10: 1144-1148.

Nie, Y.F., Wang, Q., Chen, X.Y., Zhang, Z. 2016. Nitrogen and oxygen functionalized hollow carbon materials: the capacitive enhancement by simply incorporating novel redox additives into H_2SO_4 electrolyte. *Journal Power Sources*, 320: 140-152.

Okamura, M. 1996. A basic study on power storage capacitor systems. *Electrical Engineering in Japan*, 1996. 116(3): 40-51.

Oliva, P., Leonardi, J., Laurent, J.F. 1982. Review of the structure and the Electrochemistry of nickel hydroxides and oxy-hydroxides. *Journal of Power Sources*, 8(2):229-255.

Ono, D., Bamba, T., Oku, Y., Yonetani, T., Fukusaki, E. 2011. Application of Fourier transform near-infrared spectroscopy to optimization of green tea steaming process conditions. *Journal of Bioscience Bioengineering*, 112 (3): 247-251.

Ortiz, A.L., Virginia, H., Martinez, C., Escobar, C.A., Gallardo, S.G., Contreras, E.A. 2008. Protection of NiO nanoparticles against leaching in acid medium by grafting of polyacrylic acid. *Materials Chemistry and Physics*, (109): 306-310.

Ovshinsky, S.R., Fetcenko, M.A., Ross, J. 1993. A nickel metal hydride battery for Electric vehicles. *Science*, 260(5105): 176-181.

- Pang, H., Lu, Q., Li, Y., Gao, F. 2009.** Facile synthesis of nickel oxide nanotubes and their antibacterial, electrochemical and magnetic properties. *Chem. Commun*, 48: 7542-7544.
- Paradyot, P. 2002.** Handbook of inorganic chemicals. McGraw-Hill Publications, USA, 1125 pp.
- Patake, V.D., Lokhande, C.D., Joo, O.S. 2009.** Electrodeposited ruthenium oxide thin films for supercapacitor: effect of surface treatments. *Applied Surface Science*, 255: 4192-4196.
- Paulose, R., Mohan, R., Parihar, V. 2017.** Nanostructured nickel oxide and its electrochemical behaviour-A brief review. *Nano-Structure and Nano-Objects*, 11:102-111.
- Paunovic, M. 2000.** Fundamental considerations electrochemical aspects: Modern electroplating, Ed.: M. Schlesinger, M. Paunovic., John Wiley&Sons Inc, New York, pp: 1-56.
- Paunovic, M., Schlesinger, M., 2006.** Fundamentals of electrochemical deposition. John Wiley&Sons.Inc, New York, 373 pp.
- Pope, M.A., Korkut, S., Punckt, C., Aksaya, I.A. 2013.** Supercapacitor electrodes produced through evaporative consolidation of graphene oxide-water-ionic liquid gels. *Journal of the Electrochemical Society*, 160: A1653-A1660.
- Sahoo, S., Shim, J. 2017.** Nanostructured 3D zinc cobaltite/nitrogen doped reduced graphene oxide composite electrode for supercapacitor applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 54: 205-217.
- Sharma, P., Bhatti, T.S. 2010.** A review on electrochemical double-layer capacitors. *Energy Conversion and Management*, 51: 2901-2912.
- Shukla, A.K., Kumar, V.G., Munichandriah, N. 1994.** Stabilized α -Ni(OH)₂ as electrode material for alkaline secondary cells. *Journal of Electrochemical Society*, 141(11): 2956-2959.
- Singu, B., Erkek, U., Srinivasan P., Yoon, K. 2017.** Preparation and performance of polyaniline-multiwall carbon nanotubes-titanium dioxide ternary composite electrode material for supercapacitors. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 49: 82-87.
- Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A. 1998.** Principles of Instrumental Analysis (fifth edition), Thomson Learnin Inc., California, 849 pp.
- Sugimoto, W., Iwata, H., Murakami, Y., Takasu, Y. 2004.** Electrochemical capacitor behavior of layered ruthenic acid hydrate. *Journal of The Electrochemical Society*, 151: A1181-A1187.

- Srinivasan, V., Weidner, J.W. 1997.** An electrochemical route for making porous nickel-oxide electrochemical capacitors. *Journal of the Electrochemical Society*, 144: 8.
- Srinivasan, V., Weidner, J.W. 2000.** Studies on the capacitance of nickel-oxides films: effect of heating temperature and electrolyte concentration. *Journal of the Electrochemical Society*. 147: 880-885.
- Şafak, M. 2005.** Co-Cu alaşım filmlerinin elektrodpozisyonu ve özelliklerinin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, (Yayınlanmamış).
- Venter, A., Botha, J.R. 2011.** Optical and electrical properties of NiO for possible dielectric applications. *South African Journal of Science*, 107: 1-8.
- Wang, G., Zhang, L., Zhang, J. 2012.** A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors, *Chemical Society Review*, 41: 798-828.
- Wang, H., Wang, Y., Wang, X. 2012.** Pulsed laser Deposition of the porous nickel oxide thin film at room temperature for high-rate pseudocapacitive energy storage. *Electrochemistry Communications* 18: 92-95.
- Wei, W., Cui, X., Chen, W., Ivey, D.G. 2011.** Manganese oxide-based materials as electrochemical supercapacitor electrodes. *Chemical Society Review*, 40: 1697-1721.
- Wu, M.S., Huang, Y.A., Yang, C.H., Jow, J.J. 2007.** Electrodeposition of nanoporous nickel oxide film for electrochemical capacitors. *Science Direct*, 32: 4153-4159.
- Xu, D., Hu, W., Sun, X., Cui P.P., Chen, X. 2017.** Redox additives of Na₂MnO₄ and KI: synergistic effect and the improved capacitive performances for carbon-based supercapacitors. *Journal Power Sources*, 341: 448-456.
- Yan, D., Guo, Z., Zhu, G., Yu, Z., Xu, H., Yu, A. 2012.** MnO₂ film with three-dimensional structure prepared by hydrothermal process for supercapacitor. *Journal Power Sources*, 199: 409-412.
- Yang, H., 2013.** Graphene-based supercapacitors for energy storage applications. *Master Thesis*, The Ohio State University, Electrical and computer Science, USA.
- Yang, Q., Sha, J., Ma, X., Yang, D. 2005.** Synthesis of NiO nanowires by a sol-gel process. *Materials Letters*, 59: 1967-1970.
- Yu, A., Chen, Z. 2012.** Electrochemical supercapacitors. *Electrochemical Technologies for Energy Storage and Conversion*, 1: 317-382.
- Zech, N., Podlaha, E.J. Landolt, T.D. 1999.** Anomalous codeposition of iron group metals. I. Experimental Results. *Journal of Electrochemical Society*, 146: 2891-2892.
- Zhang, L., Zhao, X.S. 2009.** Carbon-based materials as supercapacitors electrodes, *Chemical Society Review*, 38: 2520-2531.

Zhang, Y., Feng, H., Wu, X., Wang, L., Zhang, A., Xia, T., Dong, H., Li, X., Zhang, L. 2009. Progress of electrochemical capacitor electrode materials: a review. *International. Journal of Hydrogen Energy*, 34: 4889-4899.

Zhao, J., Zheng, M., Run, Z., Xia, J., Sun, M., Pang, H. 2015. 1D $\text{Co}_{2.18}\text{Ni}_{0.82}\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ architectures assembled by ultrathin nanoflakes for high-performance flex-ible solid-state asymmetric supercapacitors. *Journal. Power Sources*, 285: 85-392.

Zhi, M., Xiang, C., Li, M., Wu, N. 2013. Nanostructured carbon-metal oxide composite electrodes for supercapacitors: a review. *Scale*, 5: 72-78.

Zhou, Z., Bouwman, W.G., Schut, H., Staveren, T.O., Heijna, M.C., Pappas, C. 2017. Influence of neutron irradiation on the microstructure of nuclear graphite: An X-ray diffraction study. *Journal of Nuclear Materials*, 487: 323-330.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Mine DURMUŞ
Doğum Yeri ve Tarihi : Yenişehir / 02.08.1991
Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum / Yıl)

Lise : Bursa Yıldırım Beyazıt Lisesi / 2008
Lisans : Eskişehir Anadolu Üniversitesi / 2014
Yüksek Lisans : Bursa Uludağ Üniversitesi / -

Çalıştığı Kurum / Yıl : Bursa Uludağ Üniversitesi - Fizik Belletmenliği / 2018-2019

İletişim (e-posta) : minedurmus@anadolu.edu.

ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ

TEZ ÇOĞALTMA VE ELEKTRONİK YAYIMLAMA İZİN FORMU

Yazar Adı Soyadı	Mine Durmuş
Tez Adı	Nikel-Oksit Yapıların Büyütülmesi ve Kapasitif Özelliklerinin İncelenmesi
Enstitü	Fen Bilimleri
Anabilim Dalı	Fizik
Tez Türü	Yüksek Lisans Tezi
Tez Danışman(lar)ı	Prof. Dr. Mürsel ALPER
Çoğaltma (Fotokopi Çekim) izni	☐ Tezimden fotokopi çekilmesine izin veriyorum ☐ Tezimin sadece içindekiler, özet, kaynakça ve içeriğinin % 10 bölümünün fotokopi çekilmesine izin veriyorum ☒ Tezimden fotokopi çekilmesine izin vermiyorum
Yayımlama izni	☒ Tezimin elektronik ortamda yayımlanmasına izin Veriyorum

Hazırlamış olduğum tezimin belirttiğim hususlar dikkate alınarak, fikri mülkiyet haklarım saklı kalmak üzere Uludağ Üniversitesi Kütüphane ve Dokümantasyon Daire Başkanlığı tarafından hizmete sunulmasına izin verdiğimi beyan ederim.

Tarih : 05/09/2019

İmza : 