

T.C.
KIRKLARELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SÜPERKAPASİTÖR VE KATALİZ UYGULAMALARI İÇİN
KOORDİNASYON POLİMERLERİ KULLANILARAK İKİLİ
METAL OKSİTLERİN HAZIRLANMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Akın SARIOĞLU

ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Fatih SEMERCİ

HAZİRAN 2020

T.C.
KIRKLARELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SÜPERKAPASİTÖR VE KATALİZ UYGULAMALARI İÇİN
KOORDİNASYON POLİMERLERİ KULLANILARAK İKİLİ
METAL OKSİTLERİN HAZIRLANMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Akın SARIOĞLU

1178204104

ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Fatih SEMERCİ

HAZİRAN 2020

ÖNSÖZ

Yenilenebilir yöntemlerle üretilen elektriğin ihtiyaç duyulduğunda kullanılabilmesi için depolanmasını gerektirmektedir. Lityum iyon pilleri cep telefonları, dizüstü bilgisayarlar ve elektrikli otomobillerde kullanılmakla birlikte güç yoğunluğu ve şarj-deşarj kararlılığı istenilen seviyede değildir. Süperkapasitörlerin güç yoğunluğu ve şarj-deşarj kararlılıkları yüksek ancak enerji yoğunlukları istenen düzeyde değildir. Bu sebeple güçlü oldukları güç yoğunlukları ve şarj-deşarj kararlılıklarını kaybetmeden enerji yoğunluklarının geliştirilmesi gerekmektedir. Süperkapasitörlerde metal oksitlerin kullanımı ile EDLC mekanizması yerine psedokapasitans mekanizması üzerinde yoğunlaşarak güç yoğunluğundan feragat etmeden enerji yoğunluğunu arttırmak için çalışmalar yapılmaktadır.

Başlangıç maddelerini birleştirerek hedef uygulama için yeni malzemeler tasarlamak malzeme biliminin önemli bir uğraşdır. Yeni bir malzeme sınıfı olarak koordinasyon polimerleri, uygun ligant ve metal iyonu seçimi neticesinde istenilen uygulama için malzemeyi tasarlama olanağı sunmaktadır.

Tez çalışması çerçevesinde çeşitli sentez yöntemleriyle çeşitli morfolojilerde ve bileşimlerde yeni iki farklı metal iyonu içeren koordinasyon polimerleri sentezlenmiş, karakterize edilmiştir. Ardından onların termal bozunmasıyla psödokapasitif özellikte çeşitli bileşim ve morfolojide farklı iki metal iyonu içeren oksitlerden süperkapasitör elektrotları hazırlanmış ve elektrokimyasal özellikleri detaylı olarak incelenmiştir.

Bu tez kapsamında, bilgi ve tecrübesiyle bana sunduğu katkıdan dolayı büyük emeği geçen danışman hocam Doç. Dr. Fatih SEMERCİ'ye, bu süreçte bilgi ve yardımlarını esirgemeyen çalışma arkadaşlarım Kevser GÜNDUGAR, Yunus GÜÇLÜ ve Asena ÇİFTLİK'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hazırlanan metal oksitlerin karakterizasyonu ve elektrot hazırlanması, elektrokimyasal ölçümlerinin alınması konusunda bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım Prof. Dr. Funda ATALAY ve Dr. Öğr. Üyesi Harun KAYA'ya teşekkür ederim. FE-SEM ölçümlerinde bilgisine başvurduğumuz Öğr. Gör. Halil EŞGİN'e ICP-OES analizlerinde yardımcı olan Barış Can KÖRÜKÇÜ'ye teşekkür ederim. Bu Tez çalışması 118Z594 numaralı proje çerçevesinde desteklenmiştir. Projeye sağladığı maddi katkı ve destekleriyle, bana ve tezime akademik anlamda büyük katkı sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2020

Akın SARIOĞLU
Kimya Mühendisi

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGELER LİSTESİ	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ	xiii
ÖZET	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
1.1. Süperkapasitörler	2
1.2. Koordinasyon Polimerleri	6
2. LİTERATÜR ÖZETİ	9
3. MATERYAL METOT	33
3.1 Kullanılan Kimyasallar	33
3.2 Malzemelerin Sentezi	33
3.2.1. Koordinasyon polimerlerinin sentezi	33
3.2.2 Metal oksit nanomalzemelerin hazırlanması	36
3.3. Sentezlenen malzemelerin karakterizasyonu	36
3.4. Elektrokimyasal Ölçümler	37
3.5. Katalitik Ölçümler	38
4. BULGULAR	41
4.1. Sentez	41
4.2. Koordinasyon Polimerlerinin Karakterizasyonu	42
4.2.1. Tek Kristal Analizi	42
4.2.2. Elementel, ICP-OES analizi ve FT-IR spektrumları	43
4.2.3. Toz XRD Analizi	49
4.2.4. Termal Analiz	50
4.2.5. FE-SEM Analizi	53
4.3. İkili Metal Oksitlerin Karakterizasyonu	55
4.3.1. ICP-OES analizi	55
4.3.2. Toz XRD Analizi	58
4.3.3. FT-IR Analizi	59
4.3.4. Yüzey Alanı Analizi	60
4.3.5. FE-SEM Analizi	62
4.4. Elektrokimyasal Çalışmalar	66
4.5. Katalitik Etkinliğin İncelenmesi	90
5. TARTIŞMA/SONUÇ	95
KAYNAKLAR	101
EKLER	115
ÖZGEÇMİŞ	151

KISALTMALAR

AC	: Aktif Karbon (Activated Carbon)
AMP	: Aminofenol (Aminophenol)
ASC	: Asimetrik Süperkapasitör (Asymmetrical Supercapacitor)
BET	: Brunauer-Emmett-Teller
H₃BTC	: Benzen 1,3,5-Trikarboksilik Asit
CE	: Karşıt Elektrot (Counter Electrode)
CP	: Kronopotansiyometri (Chronopotentiometry)
CTAB	: Setil Trimetil Amonyum Bromür (Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide)
CV	: Döngülü Voltametri (Cyclic Voltammetry)
DMF	: Dimetilformamit
EDLC	: Elektrokimyasal Çift Tabaka Kapasitörü (Electrochemical Double Layer Capacitor)
EG	: Etilenglikol
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (Electrochemical Impedance Spectroscopy)
FE-SEM	: Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (Field Emission Scanning Electron Microscope)
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
GCD	: Galvanostatik şarj-deşarj (Galvanostatic Charge-Discharge)
H₂BDC	: Benzen-1,4-dikarboksilik Asit
ICP-OES	: İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (Inductively Coupled Optic Emission Spectrometry)
MİM	: 2-Metilimidazolat
MOF	: Metal Organik Kafes (Metal Organic Framework)
MW	: Mikrodalga (Microwave)
MWNT	: Çok Duvarlı Karbon Nanotüp (Multi-Walled Carbon Nanotube)
NMP	: N-Metil-2-Prolidon
NP	: Nitrofenol (Nitrophenol)
PANI	: Polianilin
PC	: Propilen Karbonat (Propylene Carbonate)
PMCz	: Polimetil Karbazol
PVDF	: Polivinilidindiflorür
PVP	: Polivinil Prolidon
pydcH₂	: Piridin-2,3-dikarboksilik Asit
PXRD	: Toz X-Işını Difraktometresi (Powder X-Ray Diffractometer)
RE	: Referans Elektrot (Reference Electrode)
rGO	: İndirgenmiş Grafen Oksit (Reduced Graphene Oxide)
SWNT	: Tek Duvarlı Karbon Nanotüp (Single Walled Carbon Nanotube)
US	: Ultrasonik (Ultrasonic)
UV-VİS	: Ultraviyole-Görünür (Ultraviolet-Visible)

WE : Çalışma Elektrotu (Working Electrode)

ÇİZELGELER LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Çeşitli süperkapasitör elektrot malzemelerinin kapasitans ve çevrim dayanımı değerlerinin karşılaştırılması.....	12
Çizelge 2.2 : Bazı Cu-Co oksitlerin yapısal ve elektrokimyasal özellikleri.....	17
Çizelge 2.3 : Bazı Ni-Cu oksitlerin yapısal ve elektrokimyasal özellikleri.....	19
Çizelge 2.4 : Bazı Cu-Co ve Cu-Ni oksitlerden oluşturulan süperkapasitörlerin elektrokimyasal özellikleri.....	21
Çizelge 2.5 : MOF'lardan elde edilen bazı metal oksit ve metal oksit kompozitlerinin elektrokimyasal özellikleri.....	28
Çizelge 2.6 : Çeşitli metal oksit/oksit kompozitlerinin 4-NP'nin 4-AMP'ye katalitik indirgenme reaksiyonundaki katalitik performansı.	32
Çizelge 4.1 : Komplekslerin elementel ve ICP analizi.	44
Çizelge 4.2 : Komplekslerin karakteristik IR titreşim değerleri (cm ⁻¹)*	48
Çizelge 4.3 : Komplekslerin Termal Analizi.	52
Çizelge 4.4 : ICP-OES analizine göre metal oksitlerin metal iyonu bileşimleri.	58
Çizelge 4.5 : Metal oksitlerin gözenek özellikleri.	62
Çizelge 4.6 : CoCuOx-tipi malzemelerin farklı tarama hızlarında hesaplanan spesifik kapasitans değerleri.....	71
Çizelge 4.7 : NiCuOx-tipi malzemelerin farklı tarama hızlarında hesaplanan spesifik kapasitans değerleri.....	71
Çizelge 4.8 : CoCuOx-tipi malzemelerin farklı akım yoğunluklarındaki spesifik kapasitans değerleri.....	76
Çizelge 4.9 : NiCuOx-tipi malzemelerin farklı akım yoğunluklarındaki spesifik kapasitans değerleri.....	76
Çizelge 4.10 : CoCuOx ve NiCuOx malzemelerin 10 A/g akım yoğunluğundaki çevrim performansları.	80
Çizelge 4.11 : Metal oksitler ve AC//CoCuOx-HT ASC aygıtının maksimum güç yoğunluğundaki enerji yoğunluğu değerlerinin karşılaştırılması.	89
Çizelge 4.12 : 4-NP'ün NaBH ₄ ile 4-AMP'ye dönüşüm reaksiyonunda katalizör olarak kullanılan malzemelerin katalitik aktiviteleri.	93

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1 : Ragone çizelgesi.....	2
Şekil 1.2 : Süperkapasitör çeşitlerinin gösterimi.....	3
Şekil 1.3 : 9F'lık ticari EDLC'nin a) şarj/deşarj eğrileri b) döngülü voltagramı.....	3
Şekil 1.4 : EDLC ve psödokapasitörlerin şematik gösterimi.....	4
Şekil 1.5 : MOF'lar'ın oluşumu ve gözenekli metal oksit nanoyapıların üretimi ile ilgili şematik gösterim.....	7
Şekil 2.1 : EDLC ve psödokapasitörlerde kullanılan bazı elektrot malzemelerinin spesifik kapasitans değerlerinin karşılaştırılması.....	11
Şekil 2.2 : Farklı morfolojilerdeki NiCo ₂ S ₄ 'ün FESEM görüntüleri (a) denizkestanesi, (b) çiçek-, (c) tüp-, (d) kübik yapılı NiCo ₂ S ₄	13
Şekil 2.3 : Farklı Ni/Cu oranlarındaki örneklerin (a) 2,5 A/g akım yoğunluğundakideşarj eğrileri (b) 4 A/g akım yoğunluğunda 5000 çevrimlik performansı.....	14
Şekil 2.4 : Farklı Ni/Co bileşimlerinin (a) 1 A/g'daki GCD (b) 1 mV/s'deki CV eğrileri.....	15
Şekil 2.5 : CuCo ₂ O ₄ @CuCo ₂ O ₄ ve CuCo ₂ O ₄ nanotellerin (a) 5 mV/s tarama hızındaki CV eğrileri (b) akım yoğunluğuna bağlı spesifik kapasitanslarındaki değişim.....	16
Şekil 2.6 : 20 mV/s tarama hızında 0,5 M KOH, NaOH, Na ₂ SO ₄ elektrolitlerinde NiO@CuO@Cu çift-katmalı elektrotun CV eğrileri.....	18
Şekil 2.7 : 2 M KOH elektrolit ile farklı tarama hızlarında yapılan a) CuCo ₂ O ₄ /CuO'nin CV eğrisi b) RGO/Fe ₂ O ₃ 'ün CV eğrisi c) CuCo ₂ O ₄ /CuO//RGO/ Fe ₂ O ₃ asimetric süperkapasitörün CV eğrisi d) CuCo ₂ O ₄ /CuO//RGO/ Fe ₂ O ₃ ASC'nin diğer raporlanan ASC'lerle karşılaştırıldığı ragone diyagramı.....	20
Şekil 2.8 : NiCo ₂ O ₄ -dekore edilmiş MWCNTs'nin ısı işlem öncesi ve sonrası a) 1 M KOH elektrolitte 5 mV/s'deki voltagramları b) adsorpsiyon izotermi.....	22
Şekil 2.9 : Farklı sıcaklıklarda sentezlenen malzemelerin (a) farklı tarama hızlarındaki spesifik kapasitans değerleri (b) şarj-deşarj eğrileri.....	22
Şekil 2.10 : a) Çeşitli hidrotermal sıcaklıklarda 0,5 A/g'da 30 saatte oluşan Cu:Ni= 1:3'ün şarj-deşarj eğrisi b) farklı hidrotermal reaksiyon zamanlarında oluşan Cu:Ni= 1:3'lerin 1 A/g'daki şarj-deşarj eğrileri.....	23
Şekil 2.11 : (a) Doğrudan çöktürülerek elde edilen nanorod (b) PVP ile sentezlenen mikroküp (c) ve (d) mikro-arrowhead SEM görüntüleri.....	24
Şekil 2.12 : Farklı PVP konsantrasyonlarındaki (g/L) CuFe ₂ O ₄ -GN'nin SEM görüntüleri (a) 0 (b) 50 (c) 100 (d) 150.....	25
Şekil 2.13 : CuFe ₂ O ₄ elektrotun farklı akım yoğunluklarındaki (a)deşarj eğrileri (b) spesifik kapasitans değerleri.....	26

Şekil 2.14 : MOF'lar'dan türetilen metal/ikili metal oksitlerin yüzey alanlarının karşılaştırılması.	27
Şekil 2.15 : a) Langmuir-Hinshelwood mekanizması (b) spinel CuCo_2O_4 katalizör ile P-NP'ün P-AMP'ye katalitik indirgenmesinin şematik gösterimi.....	29
Şekil 2.16 : P-NP'nin P-AMP'ye katalitik indirgenme reaksiyonunda kullanılan (a) 400 °C (b) 500 °C (c) 600 °C (d) 700 °C'de kalsine edilen CuCo_2O_4 katalizörlerin UV-vis spektrumu. (e) farklı kalsinasyon sıcaklıklarındaki CuFe_2O_4 katalizörlerin katalitik aktiviteye etkisi (f) farklı kalsinasyon sıcaklıklarındaki CuCo_2O_4 katalizörlerin $\ln(\text{Ct}/\text{C0})$ vs. reaksiyon süresi doğrusu.....	30
Şekil 2.17 : a) 30 mg/ml CuO katalizör kullanılarak 4-nitrofenolat iyonlarının belirli zamanlardaki UV-spektrumu b) farklı CuO katalizör miktarlarının 4-NP indirgenme reaksiyonuna etkisi	31
Şekil 3.1 : Üç elektrotlu ölçümün gösterimi	38
Şekil 3.2 : ASC aygıtın şematik gösterimi.....	38
Şekil 4.1 : $\{\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pydc})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin koordinasyon geometrisi.....	41
Şekil 4.2 : $\{[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cu}(\text{pydc})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin (a) gösterimi ve (b) supramolekül yapısı.....	43
Şekil 4.3 : Komplekslerin FT-IR spektrumları.	47
Şekil 4.4 : Pydc'nin komplekslerdeki koordinasyon biçiminin gösterimi.	49
Şekil 4.5 : Komplekslerin XRD desenleri.	50
Şekil 4.6 : Komplekslerin termal analiz eğrileri.	51
Şekil 4.7 : CoCupydc-tipi malzemelerin FE-SEM görüntüleri.....	56
Şekil 4.8 : NiCupydc-tipi malzemelerin FE-SEM görüntüleri.	57
Şekil 4.9 : Metal oksitlerin PXRD desenleri.....	59
Şekil 4.10 : CoCuOx-RT ve NiCuOx-RT'nin IR spektrumları.	60
Şekil 4.11 : Metal oksitlerin N_2 gazı adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri.	61
Şekil 4.12 : CoCuOx tipi metal oksitlerin FE-SEM görüntüleri.....	64
Şekil 4.13 : NiCuOx tipi metal oksitlerin FE-SEM görüntüleri.	65
Şekil 4.14 : CoCuOx tipi elektrot malzemelerinin CV eğrileri.....	67
Şekil 4.15 : NiCuOx tipi elektrot malzemelerinin CV eğrileri.	68
Şekil 4.16 : a) CoCuOx tipi ve b) NiCuOx tipi elektrot malzemelerinin 1 mV/s tarama hızındaki CV eğrileri.....	69
Şekil 4.17 : a) CoCuOx tipi ve b) NiCuOx tipi malzemelerinin pik akımlarına karşı tarama hızlarının karekökü doğrusu.....	70
Şekil 4.18 : a) CoCuOx b) NiCuOx içerikli malzemelerin 100 mV/s tarama hızındaki CV eğrileri.	71
Şekil 4.19 : CoCuOx tipi malzemelerin şarj/deşarj eğrileri.	73
Şekil 4.20 : NiCuOx tipi elektrot malzemelerinin şarj/deşarj eğrileri.	74
Şekil 4.21 : (a) CoCuOx tipi malzemelerin 1 A/g ve b) NiCuOx tipi malzemelerin 10 A/g akım yoğunluğundaki şarj/deşarj eğrileri.....	77
Şekil 4.22 : a) CoCuOx ve b) NiCuOx tipi malzemelerin akım yoğunluğuna bağlı spesifik kapasitans değerlerindeki değişimler.	79
Şekil 4.23 : a) CoCuOx ve b) NiCuOx tipi malzemelerin 10 A/g akım yoğunluğundaki 3000 devamlı çevrim için çevrim dayanımları.	80
Şekil 4.24 : CoCuOx ve NiCuOx tipi malzemelerin Nyquist ve Bode faz açısı diyagramları.	82
Şekil 4.25 : CoCuOx tipi malzemelerinin ilk ve 3000.döngünün Nyquist diyagramlarının karşılaştırılması.	83

Şekil 4.26 :	NiCuOx tipi malzemelerinin ilk ve 3000. döngünün Nyquist diyagramlarının karşılaştırılması.	84
Şekil 4.27 :	NiCuOx ve CoCuOx tipi malzemelerinin 3000 çevrim sonrasında Bode faz açısı diyagramları.	85
Şekil 4.28 :	CoCuOx-HT ve AC'un 6 M KOH elektolitte, 200 mV/s tarama hızında karşılaştırılması.	85
Şekil 4.29 :	Aktif karbon ve CoCuOx-HT ile hazırlanan asimetrik süperkapasitörün (a) CV eğrileri (b) şarj/deşarj eğrileri (c) 10 A/g akım yoğunluğundaki çevrim ömrü analizi (d) Nyquist eğrisi.	87
Şekil 4.30 :	a) Metal oksitler ve AC//CoCuOx-HT ASC aygıtın b) elektrokimyasal kapasitörlerin enerji ve güç yoğunluklarının karşılaştırıldığı Ragone diyagramı.	89
Şekil 4.31 :	4-NP, 4-nitrofenolat ve 4-AMP iyonlarının UV-vis absorpsiyon spektrumu.....	90
Şekil 4.32 :	4-NP'ün NaBH ₄ ile 4-AMP'e indirgenmesinin şematik gösterimi.	91
Şekil 4.33 :	4-NP'ün farklı katalizörlerle indirgenmesinin UV-vis absorbans spektrumları.	92
Şekil 4.34 :	ln (At/A0)'a karşı zaman doğrusunun çizimi.	93

SÜPERKAPASİTÖR VE KATALİZ UYGULAMALARI İÇİN KOORDİNASYON POLİMERLERİ KULLANILARAK İKİLİ METAL OKSİTLERİN HAZIRLANMASI

ÖZET

Taşınabilir elektroniklerin ve elektrikli araçların yaygınlaşmasıyla elektrik enerjisinin depolanması daha önemli hale gelmiştir. Süperkapasitörler elektrokimyasal olarak elektrik enerjisi depolayabilen cihazlardır. Redoks aktif metal iyonu içeren geçiş metallerinin oksitleriyle yüksek enerji yoğunluğuna sahip süperkapasitörler hazırlanabilmektedir. Bu tez çalışmasında yeni iki farklı metal iyonu içeren koordinasyon polimerlerinden metal oksitler hazırlanmış karakterize edilmiş ve elektrokimyasal özellikleri detaylı olarak araştırılmıştır.

Tez kapsamında ilk aşamada $\{K_2[Cu(pydc)_2] \cdot 3H_2O\}_n$ (pydc = piridin-2,3-dikarboksilat) ve $Co(Ace)_2 \cdot 4H_2O$ veya $Ni(Ace)_2 \cdot 4H_2O$ (Ace = asetat) kullanarak oda sıcaklığında, hidrotermal, mikrodalga ve ultrasonik sentez yöntemleriyle çeşitli morfolojilerde ve formüllerde iki farklı metal iyonu içeren koordinasyon polimerleri sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Koordinasyon polimerleri 400 °C'de durgun hava atmosferinde kalsine edilerek iki farklı metal iyonu içeren metal oksitler hazırlanmıştır. Metal oksitlerin çeşitli bileşimlerde ve morfolojilerdeki $CuCo_2O_4/CuO$ ve NiO/CuO kompozitleri olduğu belirlenmiştir. Metal oksitlerin süperkapasitör özellikleri elektrokimyasal yöntemlerle araştırılmıştır. Döngüsel voltametri testleriyle ikili metal oksitlerinde gerçekleşen redoks reaksiyonlarının tersinirliğinin yüksek olduğu görülmüştür. Metal oksitlerin spesifik kapasitans değerleri deşarj eğrilerinden edinilen bilgiyle hesaplanmıştır. Buna göre $CoCuOx$ 'ler arasında en yüksek kapasitans değerine hidrotermal (HT) yöntemle hazırlanan $CoCuOx-HT$ ile 629 F/g değerine ulaşılmıştır. Benzer şekilde $NiCuOx-HT$ 367 F/g ile $NiCuOx$ 'ler arasında en yüksek kapasitansa ulaşan metal oksit olmuştur. Döngü kararlılığında ise 10 A/g'da 3000 döngü sonrasında en kararlı metal oksit %79 kararlılıkla mikrodalga (MW) yöntemiyle hazırlanan $CoCuOx-MW$ iken $NiCuOx$ 'ler içinde ise %99 kararlılıkla $NiCuOx-RTP$ olarak belirlenmiştir. Aktif karbon ile $CoCuOx-HT$ kullanılarak asimetrik cihaz tasarlanmış ve cihazın kapasitansı 1 A/g'de 36,11 F/g ile gerçekleşirken güç yoğunluğu 38,87 kW/kg, enerji yoğunluğu 42,65 Wh/kg olduğu belirlenmiştir.

Endüstriyel ve zirai atık sularda bulunabilen nitrofenol ve türevleri organik bir kirletici olduğu kabul edilmekte ve arıtımı oldukça maliyetli olduğu bilinmektedir. Nitrofenoller $NaBH_4$ varlığındaki metal oksit nanokatalizörler ile indirgenerek ilaç ve çeşitli yeni bileşiklerin başlangıç maddesi olan aminofenollere dönüştürülebilmektedir. Tez kapsamında hazırlanan metal oksitler nitrofenollerin aminofenollere dönüşüm reaksiyondaki katalitik aktivitesi araştırılmıştır. UV-VİS spektrofotometresiyle takip edilen reaksiyonda, katalitör olarak oda sıcaklığında PVP ile hazırlanan $NiCuOx-RTP$ kullanıldığında reaksiyon %100 dönüşümle gerçekleşmiş ve katalitik reaksiyona ilişkin hız sabitinin $1,3963 dk^{-1}$ olduğu belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Koordinasyon polimerleri, İkili metal oksitler, Süperkapasitör, Nitrofenol, Katalizör

PREPARATION OF BINARY METAL OXIDES DERIVED FROM COORDINATION POLYMERS FOR SUPERCAPACITOR AND CATALYSIS APPLICATIONS

SUMMARY

With the spread of portable electronics and electric vehicles, storage of electrical energy has become more important. Supercapacitors are devices that can store electrochemically electrical energy. Supercapacitors with high energy density can be prepared with transition metals oxides containing redox active metal ions. In this thesis, metal oxides are prepared from coordination polymers containing two different metal ions and their electrochemical properties are investigated in detail.

In this thesis, coordination polymers containing two different metal ions by using $\{K_2[Cu(pydc)_2] \cdot 3H_2O\}_n$ (pydc = pyridine-2,3-dicarboxylate) and $Co(Ace)_2 \cdot 4H_2O$ or $Ni(Ace)_2 \cdot 4H_2O$ (Ace = acetate) were synthesized at room temperature, hydrothermal, microwave and ultrasonic assisted synthesis methods in various morphologies and formulas. Metal oxides containing two different metal ions were prepared by calcination of coordination polymers at 400 °C in a static air atmosphere. Metal oxides are determined as $CuCo_2O_4/CuO$ and NiO/CuO composites in various compositions and morphologies. Supercapacitor properties of metal oxides were investigated by electrochemical methods. According to CV tests, the reversibility of redox reactions was found to be high in binary metal oxides. Specific capacitance values of metal oxides are calculated by using discharge curves. The highest capacitance value among $CoCuOx$ materials was achieved with $CoCuOx-HT$ (629 F/g), which was prepared by hydrothermal method. Similarly, $NiCuOx-HT$ reached the highest capacitance among the $NiCuOx$ with 367 F/g. In cycle stability tests, the most stable metal oxides was determined as 79% for $CoCuOx-MW$ and 99% for $NiCuOx-RTP$. Asymmetric device was designed using $CoCuOx-HT$ and activated carbon, and the capacitance of the device was determined as 36.11 F/g at 1 A/g, while the power density was 38.87 kW/kg and the energy density was 42.65 Wh/kg.

Nitrophenol and its derivatives, which can be found in industrial and agricultural wastewater, are considered to be an organic pollutant and their treatment is very costly. Nitrophenols can be reduced by using metal oxide nanocatalysts in the presence of $NaBH_4$ and converted to aminophenols which is a starting material of some drugs and various compounds. The catalytic activities of some metal oxides were tested with the model reaction of nitrophenol reduction. When $NiCuOx-RTP$ used as a catalyst the reaction took place with 100% conversion and it was determined that the rate constant for the catalytic reaction was 1.3963 min^{-1} .

Key words: Coordination polymers, binary metal oxides, supercapacitors, nitrophenol, catalyst

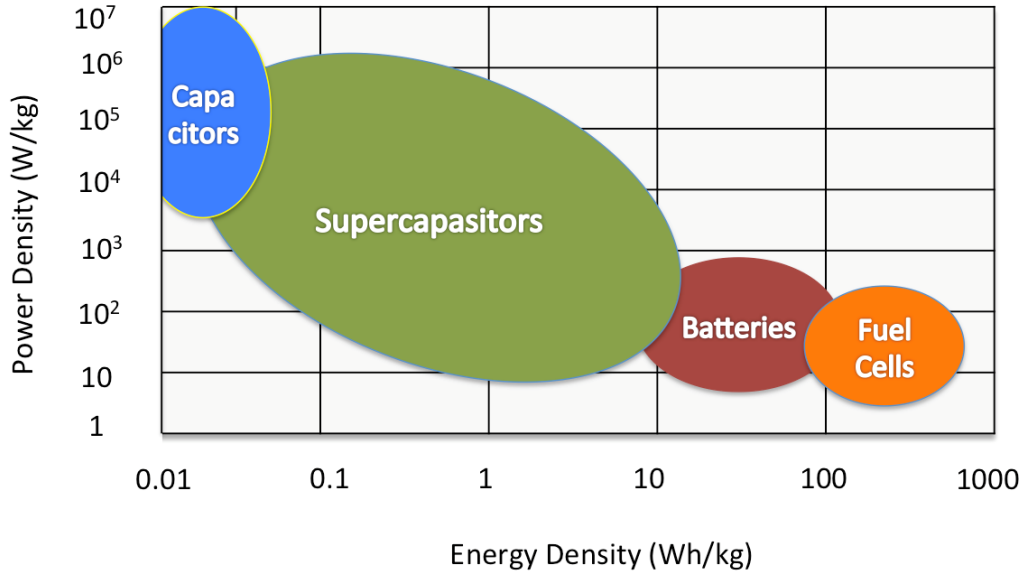
1. GİRİŞ

Fosil yakıtlar tüketildiğinde çevreye zarar veren gazlar açığa çıkmaktadır. Bu sebeple doğa ile uyumlu ve sürdürülebilir enerji teknolojilerinin geliştirilmesi gerekmektedir [1]. Yenilenebilir enerji kaynakları yaygınlaşmakta ve düşük CO₂ emisyonuna sahip elektrikli/hibrit elektrikli araçlara ilgi her geçen gün artmaktadır. Ancak, yenilenebilir enerji kesintili bir doğaya sahiptir. Güneşten geceleri enerji üretilmez, rüzgâr enerjisinin üretilmesi de meteorolojik olaylara bağlıdır. Bu nedenle yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen enerjinin depolanması gerekmektedir [2]. Elektronik bilimindeki gelişmelere paralel olarak birçok araç ceplerimize girecek kadar küçülmüş ve taşınabilir hale gelmiştir. Bununla birlikte söz konusu elektronik araçların tükettikleri enerjiyi de beraberinde taşımaları gerekmektedir.

Şarj edilebilir piller ve süperkapasitörler, iki önemli elektrokimyasal elektrik enerjisi depolama aracıdır. Elektrokimyasal kapasitörler olarak da bilinen süperkapasitörler; yüksek güç yoğunlukları, uzun çevrim ömürleri ve hızlı bir biçimde yeniden şarj edilebilme yeteneklerinden dolayı ilgi çekmektedirler [3].

Enerji depolama sistemlerini spesifik enerji ve spesifik güç değerleri açısından karşılaştırmak için Ragone grafikleri kullanılmaktadır [4] (Şekil 1.1). Bu grafiklere göre genel olarak piller oldukça yüksek spesifik enerjiyi (120-200 Wh/kg) depolarken, düşük spesifik güç (0,4-3 kW/kg) değerlerine sahiptir. Diğer yandan, kapasitörler oldukça düşük spesifik enerji (< 0,1 Wh/kg) değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Süperkapasitörler ise şarj edilebilir pillere kıyasla daha fazla güç yoğunluğuna (5-55 kW/kg) sahipken daha az enerji yoğunluğuna (4-8 Wh/kg) sahip oldukları bilinmektedir [5]. Süperkapasitörler, lityum-iyon pillerine kıyasla daha yüksek güç yoğunlukları, daha hızlı şarj/deşarj, daha yüksek etkinlik ve daha uzun çevrim yeteneğinden dolayı enerji depolama aygıtları içinde önemi giderek artmaktadır. Buna rağmen, enerji yoğunlukları lityum iyon pillere göre hala önemli ölçüde düşüktür. Bundan dolayı, süperkapasitörlerin enerji yoğunluklarının iyileştirilmesiyle yüksek

performanslı elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesi hedeflenmektedir.

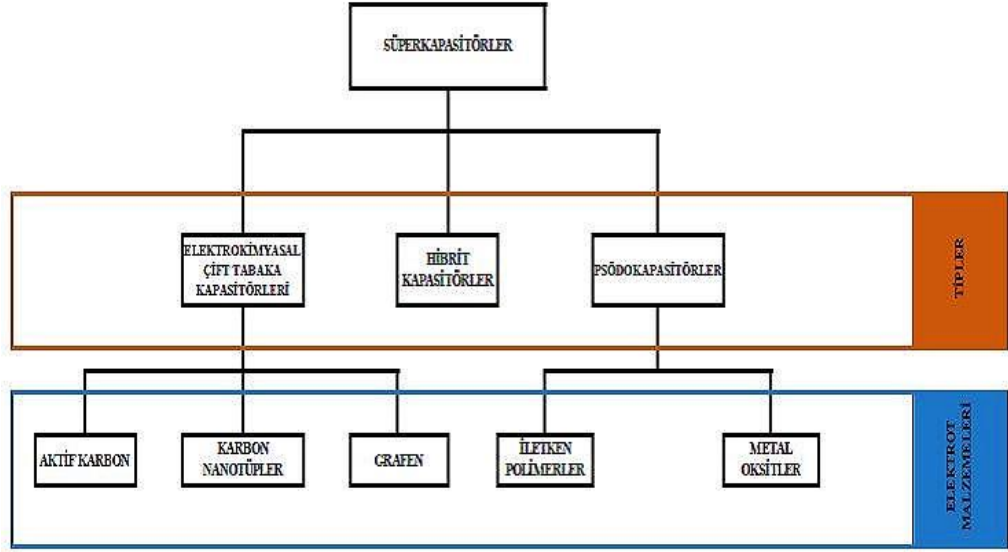


Şekil 1.1 : Ragone çizelgesi.

1.1. Süperkapasitörler

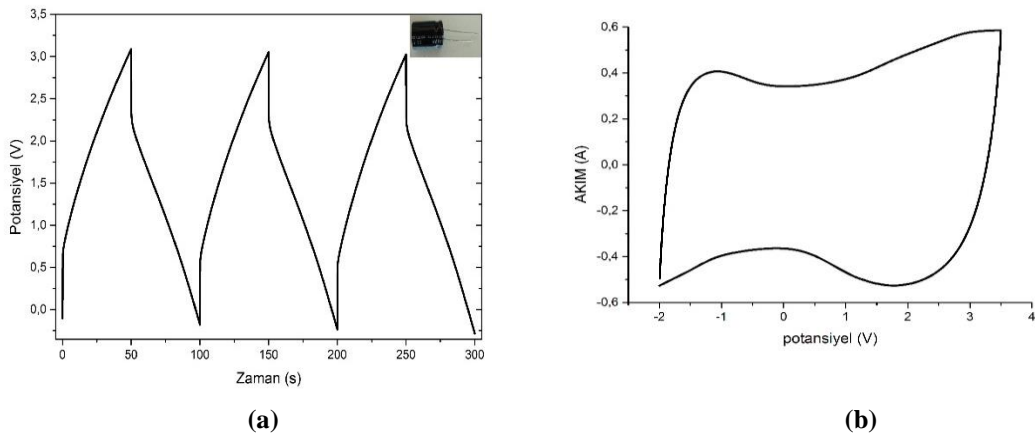
Süperkapasitörler (diğer bir ifadeyle elektrokimyasal kapasitörler) üzerindeki ilk çalışmalar 19.yy'da Von Helmholtz tarafından, ilk pratik uygulamaları ise General Elektrik firması tarafından gerçekleştirilmiştir. 1957'de Becker, elektrot olarak yüksek yüzey alanına sahip karbon, akım toplayıcı olarak bir metal yüzey ve elektrolit olarak sülfürik asit çözeltisi kullanarak yeni bir süperkapasitör cihaz geliştirmiştir. NEC (Nippon Electric Company) firmasının 1971'de geliştirdiği elektrolit olarak sulu çözeltiler içeren cihazlar ticari süperkapasitörlerin başlangıcı olarak değerlendirilebilir. Süperkapasitörler ulaşımda kullanılan elektrikli veya hibrit araçlarda, yenilenebilir enerji üretiminde ve uzay sanayisindeki uygulamalarıyla bilinmektedirler [2].

Süperkapasitörler, elektriği iki mekanizma ile depolamaktadır. Bunlar, elektriksel çift tabaka ve faradayik proseslerdir [6]. Süperkapasitörler, elektriği depolama mekanizmalarına ve kullanılan elektrot malzemelerine göre Şekil 1.2'de görüldüğü gibi sınıflandırılabilir.



Şekil 1.2 : Süperkapasitör çeşitlerinin gösterimi.

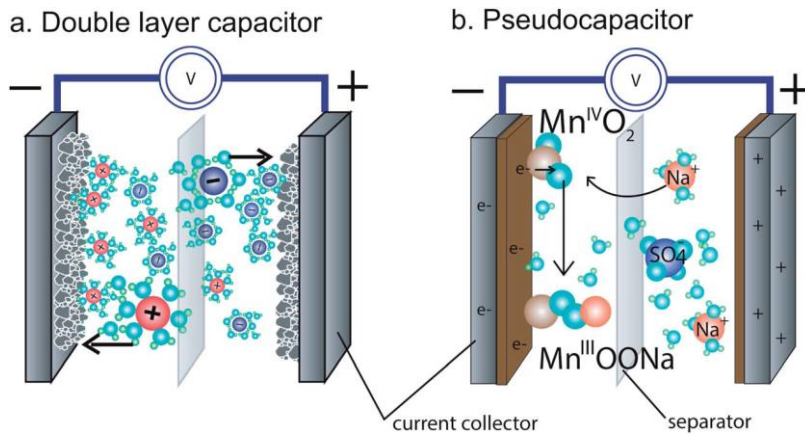
EDLC (Elektrokimyasal çift tabaka kapasitörü)'lerde elektriksel enerji, elektrolit iyonlarının yüksek yüzey alanına sahip elektrot malzemelerine adsorpsiyonu ile meydana gelen elektrostatik şarj mekanizması ile depolanmaktadır. Elektrolit iyonları elektrot üzerinde birikmesiyle şarj süreci gerçekleşir. EDLC'lerde faradayik (redoks) reaksiyonlar gerçekleşmez. Bu yüzey depolama mekanizmasından dolayı, şarj/deşarj süreçleri çok hızlı gerçekleşir ve daha iyi güç performansına olanak sağlar [6]. EDLC'lerin gelişmesinde; aktif karbon, mezogözenekli karbon, karbon nanotüpler, karbon nanofiberler ve grafen yaygın biçimde kullanılmaktadır. 9 F kapasiteye sahip EDLC tipi ticari bir süperkapasitörün ideal CV (döngüsel voltametri) ve şarj/deşarj eğrileri Şekil 1.3'de verilmiştir.



Şekil 1.3 : 9F'lık ticari EDLC'nin **a)** şarj/deşarj eğrileri **b)** döngüsel voltagramı.

Psödokapasitörler, elektrot üzerinde gerçekleşen redoks reaksiyonları sayesinde yük depolarlar. Bu elektrotlarda, çeşitli oksidasyon basamaklarına ve hızlı redoks yeteneğine sahip aktif malzemeler kullanılabilir. Psödokapasitif aktif malzemelere örnek olarak geçiş metal oksitleri (MnO_2 , NiO , RuO_2 gibi), hidroksitleri, sülfürleri, nitritlerinden veya iletken polimerler (Polianilin, polipirol, poli(3,4-etilendioksitiyofen) gibi) verilebilir [7-9]. EDLC'ler ve psödokapasitörlerin çalışma mekanizması (Şekil 1.4)'de gösterilmiştir.

Elektrotun yüzeyinde gerçekleşen hızlı redoks reaksiyonlarından dolayı psödokapasitörler, EDLC'lere göre daha fazla spesifik kapasitans sergileyebilmektedir. Bu psödokapasitif aktif malzemeler arasında performans olarak en yüksek olanı RuO_2 olarak bilinmektedir [10]. Ancak RuO_2 'nin çok pahalı olması ve yerkürede az bulunması nedeniyle benzer performansa sahip ancak daha ekonomik aktif malzemeler araştırılmaktadır [11].



Şekil 1.4 : EDLC ve psödokapasitörlerin şematik gösterimi [12].

Süperkapasitörlerin düşük enerji yoğunluklarını geliştirmek için hibrit hücre konfigürasyonları olarak bilinen asimetrik süperkapasitörler de geliştirilmiştir. Asimetrik süperkapasitörler, bir hücrede farklı tipteki elektrot malzemelerinin kullanıldığı, enerji ve güç yoğunluklarının simetrik kapasitörlerden daha yüksek olabildiği hücre konfigürasyonları olarak bilinmektedir.

Süperkapasitörler başlıca dört hücre elemandan oluşmaktadır. Bunlar, elektrolit, pozitif elektrot, negatif elektrot ve elektrotları birbirinden ayıran separatörlerdir. Aşağıda süperkapasitörlerin hücre elemanları kısaca ifade edilmiştir.

Süperkapasitörler, elektrolit içerisindeki çözünmüş iyonların elektrotlarda biriktirilmesiyle enerji depoladığından söz edilmiştir [13]. Süperkapasitörlerde kullanılan elektrolitlerin geniş gerilim penceresi, yüksek elektrokimyasal kararlılık, yüksek iyonik iletkenlik, küçük çaplı çözünmüş iyonlar, düşük viskozite, düşük uçuculuk ve düşük elektriksel dirençle sahip olması beklenmektedir. Elektrolitler sulu elektrolitler, organik elektrolitler ve iyonik sıvılar olmak üzere üç grupta sınıflandırılabilir. Sulu elektrolitlere, H_2SO_4 , KOH , Na_2SO_4 ve NH_4Cl 'lerin sulu çözeltileri örnek gösterilebilir [14, 15]. Sulu elektrolitler, organik elektrolitlere göre daha küçük iyonik çapa sahiptirler ayrıca yüksek iyonik konsantrasyon ve düşük direnç sağlamaktadırlar. Organik elektrolit içeren süperkapasitörlerden daha yüksek kapasitans değerlerine ulaşabilmektedirler. Bununla birlikte, sulu elektrolitlerin görece olarak oldukça dar (yaklaşık 1,2 V) gerilim penceresi hem enerji hem de güç yoğunluğunu kısıtlamaktadır. Organik elektrolitler yaklaşık 3,5 V gibi yüksek bir gerilim penceresine sahip olabilirler. Propilen karbonat (PC)'in asetonitril çözeltisi organik elektrolitlere tipik bir örnektir [16]. PC gibi elektrolitler; geniş gerilim penceresi, geniş aralıkta çalışma sıcaklığı ve iyi iletkenlik gibi özellikler sergilemektedirler. Bununla birlikte tetraetilamonyum tetrafloroborat, tetraetilfosfonyum tetrafloroborat ve trietilmetilamonyum tetrafloroborat gibi organik tuzların asetonitrildeki çözeltileri de elektrolit olarak kullanılabilir [17]. Oda sıcaklığında sıvı fazda olan tuzlar iyonik sıvı olarak tanımlanmakta ve iyonik sıvılar süperkapasitörlerde elektrolit olarak kullanılabilir [18]. İyonik sıvılar; düşük buhar basıncı, yüksek termal ve kimyasal kararlılık, düşük alevlenebilirlik, 2 – 6 V arasında geniş gerilim penceresi gibi özellikleriyle dikkat çekmektedirler. İyonik sıvıların elektrolitik iletkenliğinin düşük olması yaygın uygulamaları önündeki önemli bir engeldir. İmidazolyum, piridinyum, alifatik kuaterner amonyum katyonlarıyla tetrafloroborat, triflorometansülfat, hekzaflorofosfat gibi anyonların tuzlarından oluşan iyonik sıvılar süperkapasitör uygulamalarında elektrolit olarak kullanılabilir [19, 20].

Süperkapasitör elektrotları hazırlanırken metalik iletkenliğe sahip akım toplayıcılar kullanılmaktadır. Sentezlenen aktif malzemeler bu akım toplayıcılar üzerine kaplanarak elektrokimyasal özellikleri test edilir. Süperkapasitör elektrotlarının iç dirençleri çok düşük olması gerekirken birlikte akım toplayıcı ile aktif malzeme arasındaki temas direnci düşük olacak biçimde tasarlanmaktadır [21]. Akım toplayıcı

olarak nikel köpük, paslanmaz çelik, titanyum folyo gibi metallerin yanı sıra karbon kumaş gibi karbon içeren akım toplayıcılar da kullanılmaktadır [22].

Separatör, elektrotlar arasına yerleştirilen ve elektrotların elektriksel olarak birbirinden ayrılmasını sağlayan yalıtkan malzemelerdir. Bununla birlikte, separatörler elektrolitte yer alan iyonların transferine olanak sağlaması gerekmektedir ve separatörlere örnek olarak nafyon filmler, selülozik kağıtlar ve camsı fiber filmler gösterilebilir [23].

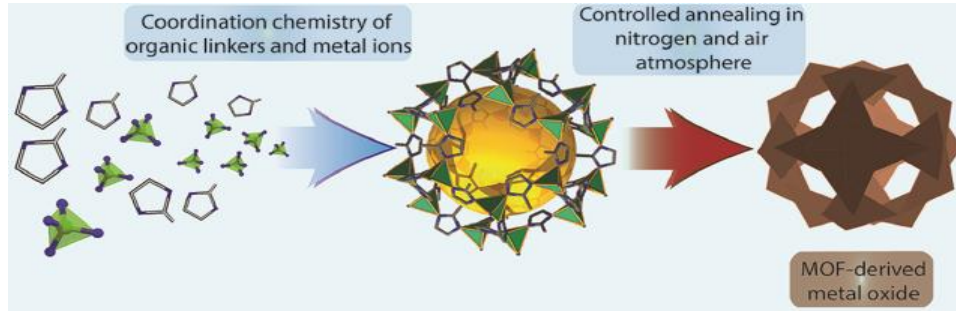
1.2. Koordinasyon Polimerleri

1990'ların sonlarında keşfedilen koordinasyon polimerleri veya diğer ismiyle metal organik kafesler metal iyonu veya kümelerinin organik ligantlar ile birbirine koordinasyon bağları ile bağlanmasıyla oluşmaktadır [24]. Potansiyel olarak gözenekli oldukları için gaz adsorpsiyonu/ayırımı gibi uygulamaları yoğunlukla araştırılmıştır. Hedef uygulama için metal iyonları ve ligantlar seçilerek koordinasyon polimerleri inşa edilebilmektedir. Metal iyonu ve ligantın doğru seçimiyle hazırlanan koordinasyon polimerleriyle hedeflenen gözenek yapısı elde edilebilmektedir. Koordinasyon polimerleri inşa edilirken kobalt(II), nikel(II) ve bakır(II) gibi redoks aktif geçiş metal iyonları sıklıkla kullanılmaktadır. Koordinasyon polimerlerindeki metal iyonlarını birbirine bağlayan organik ligantlar genellikle karboksilat veya azot verici atoma sahip piridin ve imidazol uçlara sahip organik bileşiklerdir.

Koordinasyon polimerlerinin sentezinde oda sıcaklığında sentez yöntemi, hidro(solvo)termal yöntem, mikrodalga sentez yöntemi, ultrasonik sentez yöntemi kullanılabilir. Bununla birlikte bu yöntemlerle; çözücü, başlangıç maddelerinin oranı ve konsantrasyonu, metal tuzlarının seçimi, sıcaklık, pH gibi reaksiyon parametreleri de uygulanarak yeni koordinasyon polimerleri elde edilebilmektedir. [3, 25,27]. Ayrıca koordinasyon polimerlerinin nano ölçekte sentezlenebilmesi ve onların çeşitli uygulamalarıyla ilgili çalışmalar da devam etmektedir [28, 29].

Koordinasyon polimerleri lityum iyon pillerinde ve süperkapasitör elektrotlarında aktif malzeme olarak görev alabilmektedir [30]. Ayrıca koordinasyon polimerleri piroliz edilmesiyle elde edilen karbon türleri ve kontrollü olarak yakılmasıyla elde edilen metal oksitler, elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinde elektrot malzemesi olarak kullanımı araştırılmaktadır [31, 32].

Metal oksitler, elektrolitin erişebileceği bir yüzey yapısına ve içerdiği metal iyonlarının tersinir olarak indirgenip yükseltgenme yeteneklerine sahip olmasından dolayı yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Yüksek yüzey alanına sahip metal oksitlerin elde edilebilmesi ve yanma sırasında koordinasyon polimerlerinin yapısının muhafaza edilebilmesinden dolayı koordinasyon polimerlerinden metal oksitlerin hazırlanması avantajlar sağlamaktadır (Şekil 1.5) [33]. Koordinasyon polimerlerinden elde edilen çeşitli metal oksitler hazırlanmasına karşın, bu metal oksitler çoğunlukla tek türde metal iyonu içerdiği görülmüştür [34-36]. İki farklı metal iyonu içeren koordinasyon polimerlerinden ikili metal oksitlerin sentezi, iki metalli koordinasyon polimerlerinin sentezinde karşılaşılan güçlüklerden dolayı daha az araştırılmıştır [37, 38].



Şekil 1.5 : MOF'lar'ın oluşumu ve gözenekli metal oksit nanoyapıların üretimi ile ilgili şematik gösterim [39].

Süperkapasitörlerin performansını belirleyen en önemli etken elektrotta yer alan aktif malzemedir. Süperkapasitörlerde aktif karbon tipi malzeme içeren elektrotların kullanılması durumunda EDLC tipi süperkapasitörler elde edilirken, metal oksit veya iletken polimerler kullanıldığında ise psödokapasitör tipi süperkapasitörler elde edilebilmektedir. Aktif malzeme olarak metal oksitlerin redoks reaksiyonları sayesinde daha yüksek spesifik kapasitans değerlerine ulaşabilmektedir [40]. Bununla birlikte redoks grupları içeren aktif malzemeye sahip elektrotlar ile hazırlanan bir süperkapasitörün redoks reaksiyonlarının tersinirliğinin zamanla azalmasından dolayı EDLC tipi elektrotlara kıyasla şarj/deşarj ömürleri kısalabilmektedir.

Elektrolit çözeltisinin süperkapasitör elektrotlarıyla en iyi biçimde etkileşebilmesi için elektrottaki aktif malzemenin yüksek yüzey alanına ve uygun bir morfolojiye sahip olması beklenmektedir [41]. Geçiş metali oksitleri yüksek elektrokimyasal reaksiyon verimlerinden dolayı süperkapasitör ve lityum iyon pillerinde aktif malzeme olarak kullanılmaları araştırma konusu olmuştur [39]. Son zamanlarda, iki farklı metal iyonu

içeren metal oksitler de birçok redoks reaksiyonu ve yüksek elektrik iletkenliği sağlayarak etkileyici bir elektrokimyasal performans sergilediği belirlenmiştir [3]. Koordinasyon polimerleri uygun sıcaklıklarda yakılmasıyla, koordinasyon polimerinin organik bölümü, karbondioksit, su buharı ve azot oksitlere parçalanarak uzaklaşır, metal iyonları ise metal oksitlere dönüşürler. Nano ölçekte hazırlanan koordinasyon polimerleri yakılarak nano formda metal oksitler hazırlanabilmekte ve süperkapasitör uygulamalarında kullanımı araştırılmaktadır [39].

Koordinasyon polimerlerinden elde edilen metal oksitlerinin, çeşitli reaksiyonlarda katalizör olarak kullanımı araştırılmıştır [42]. Nitrofenol ve türevi bileşikler, endüstriyel ve zirai atık sularda organik kirleticiler olarak görülmektedir. Atık sulardan nitrofenol arıtımı süreçlerinde mikrobiyal bozunma, fotokatalitik bozunma, mikrodalga-yardımlı katalitik oksidasyon, elektro-fenton metodu, elektrokoagülasyon, elektrokimyasal işlemlerden faydalanılabilmektedir [43]. Reaksiyon ürünü olan 4-AMP ise, çeşitli ilaçların üretiminde kullanılabilmektedir. 4-AMP'ün sentezi yüksek sıcaklık ve basınçta gerçekleştiği için yüksek miktarda enerji harcanmaktadır. Enerjinin etkili kullanılması için sulu 4-NP çözeltisinin daha az enerji gerektiren ve daha az kirletici malzemeler kullanılarak 4-AMP'e dönüşümü önemlidir. Atık olarak görülen 4-NP'den 4-AMP elde edilmesi ise çevre dostu bir süreçtir [44].

Söz konusu indirgeme reaksiyonu, nanokatalizörler varlığında daha kısa sürede gerçekleştirilebilmektedir. Katalizör olarak kullanılan nano metal oksit parçacıklar, indirgenme reaksiyonunun aktivasyon enerjisini düşürerek elektron transferinin gerçekleşmesini sağlamaktadır [44].

Tez çalışması kapsamında piridin-2,3-dikarboksilat ligantı ile iki farklı metal iyonu içeren koordinasyon bileşikleri oda sıcaklığı, hidrotermal, mikrodalga, ultrasonik sentez yöntemleriyle nano/mikro boyutta sentezlenerek karakterize edilmiştir. Ardından hazırlanan koordinasyon bileşikleri durgun hava ortamında yakılarak iki farklı metal iyonu içeren metal oksitler hazırlanmıştır. Hazırlanan metal oksitlerin karakterizasyonları tamamlandıktan sonra elektrokimyasal özellikleri araştırılmıştır. Ayrıca sentezlenen bazı ikili geçiş metal oksit malzemelerinin katalitik etkinlikleri 4-nitrofenolün (4-NP), NaBH₄ varlığında 4-aminofenole (4-AMP) indirgenme model reaksiyonunda araştırılmıştır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Süperkapasitörler elektrokimyasal enerji depolama araçlarıdır. Süperkapasitörler psödokapasitör ve elektriksel çift tabaka kapasitörü (EDLC) olmak üzere iki farklı mekanizma ile elektrik yüklerini depolayabilmektedir. Çift tabaka kapasitörlerinde elektrolit iyonları karbon temelli malzemelerin gözeneklerinde fiziksel olarak depolanabilmektedir [45]. Karbon malzemelere; aktif karbon, karbon aerojel, karbon fiber, grafit, karbon nanotüp ve grafen örnek verilebilir [45]. Aktif karbon türü malzemelerin spesifik kapasitans değerleri gözenekliliğine ve yüzeylerinde yer alan fonksiyonel gruplara bağlı olarak sulu elektrolitlerde genellikle 100-200 F/g aralığında yer almaktadır [46]. Karbon nanotüpler çok duvarlı (MWNT) ve tek duvarlı (SWNT) karbon nanotüp biçiminde hazırlanabilmektedir. Niu ve arkadaşları tarafından yapılan araştırmada MWNT süperkapasitör elektrotları H₂SO₄ elektrolitte 113 F/g spesifik kapasitans değerine sahip olduğu ölçülmüştür [47]. Bir başka çalışmada ise H₂O₂ yardımıyla hidrotermal olarak hazırlanan üç boyutlu grafen oksit, sulu elektrolitte 310 F/g gravimetrik kapasitans sergilediği bildirilmiştir [48].

Psödokapasitörler, EDLC'ler ile karşılaştırıldıklarında faradayik reaksiyonlar sayesinde daha yüksek kapasitans ve enerji yoğunluğu sergileyebilirler [49]. İletken polimerler esnekliği, düşük maliyeti, kolay sentez gibi özelliklere sahiptirler ve redoks aktif malzemeler olmaları sayesinde elektrokimyasal özellikleri de incelenmiş ve kapasitif olarak enerji depolayabileceği belirlenmiştir [50]. Örneğin rGO (indirgenmiş grafen oksit) için 10 mA sabit akımda spesifik kapasitansı 359,06 F/g iken polimetilkarbozolün (PMCz) 350 F/g, PMCz/rGO nanokompozitinin 526,85 F/g olarak ölçülmüştür [51]. PANI (polianilin)/grafen nanokompozitleri yalnızca PANI ile karşılaştırıldığında elektriksel iletkenliği, yüzey alanı ve çevrim dayanımında gelişme sağladığı tespit edilmiştir [52].

Psödokapasitör hazırlanırken RuO₂, MnO₂, NiO, Co₃O₄ gibi metal oksitler de kullanılabilir. Geniş yüzey alanına sahip metal oksitlerin hızlı ve tersinir faradayik reaksiyonlar gerçekleştirilmesiyle elektrokimyasal enerji

depolanabilmektedir. Metal oksitler arasında RuO₂ yüksek spesifik kapasitans, düşük direnç, yüksek kimyasal kararlılığından dolayı en iyi elektrot malzemelerinden biri olduğu düşünülmektedir [10]. Zheng ve arkadaşları tarafından Sol-gel yöntemiyle RuO₂ hazırlanmış ve 150 °C'de toz formda 720 F/g gibi yüksek bir spesifik kapasitans değerine ulaştığı görülmüştür [53]. Ming ve arkadaşları Birnesite-tipi MnO₂ nanoküreler mikrodalga destekli hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir. 1 M Na₂SO₄ elektrolitte 200 mA/g akım yoğunluğunda 210 F/g spesifik kapasitans sergileyen MnO₂ nanoküreler 1,6 A/g'da 3000 çevrim sonrası spesifik kapasitansta %96 kararlılık sergilediği bildirilmiştir [54] (Çizelge 2.1).

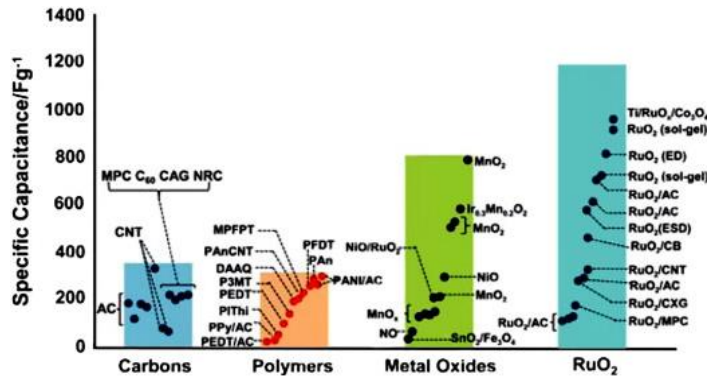
NiO sahip olduğu yüksek teorik kapasitesinden (2584 F/g) dolayı süperkapasitör uygulamalarında ilgi çekmiştir. Örneğin Yuan ve grubunun hazırladığı hiyerarşik gözenekli NiO nano/mikro yapılar 1 A/g'da 710 F/g kapasitans yeteneği ve 2000 devamlı şarj/deşarj'dan sonra ilk kapasitans değerinin %98'ini muhafaza ettiği tespit edilmiştir [55]. NiO'in düşük iletkenliği ve çevrimler boyunca agromele olmuş nanoyapılarından dolayı metal oksitlerin karbon içeren malzemelerle kompozitleştirilmesi onların elektrokimyasal performansını büyük oranda geliştirdiği belirlenmiştir. Grafen levhaların yüzeylerinde tek formda dispers olan NiO/grafen nanopartiküllerin spesifik kapasitansı 0,4 A/g'da 429,7 F/g olarak hesaplanmıştır, yalnızca NiO için ise 125,3 F/g olarak belirlenmiştir [56]. Aynı şekilde Co₃O₄ malzemeler de 3560 F/g olarak hesaplanan yüksek teorik spesifik kapasitans değerlerinden dolayı süperkapasitör uygulamalarında araştırılmıştır. Metal oksitler, karbonlar, iletken polimerler ve bunların kompozitlerini içeren elektrotların spesifik kapasitans değerlerinin karşılaştırılması Şekil 2.1'de gösterilmiştir.

Elektrolit iyonlarının ve elektronların daha kolay hareket edebildiği mezogözenekli malzemelerin spesifik kapasitansının daha yüksek olduğu düşünülmektedir [57]. Örneğin mezogözenekli Ni(OH)₂ nanotabakalar 2675 F/g'lık çok yüksek bir kapasitans ve %96-98 tersinirlik sergilediği bildirilmiştir [58]. Hiyerarşik Co₃O₄ nanotabaka@nanotel katmanlar 715 F/g'lık yüksek bir kapasitans sergilediği rapor edilmiştir. Ayrıca malzemenin oldukça yüksek hız yeteneğine ve uzun çevrim ömrüne sahip olduğu ölçülmüştür [59]. Çok katmanlı Co₃O₄ örneğinin spesifik kapasitans değerleri 4, 8, 16, 32, 64 akım yoğunluğunda sırasıyla 604, 548, 474, 359, 167 F/g bulunmuştur [60]. Du ve arkadaşlarının hazırladığı box yapılı Co₃O₄'ün spesifik kapasitansı 1 A/g'da 216 F/g olarak ölçülmüştür [61].

Metal oksitlerin kullanımıyla EDLC'ye göre daha yüksek kapasitans değerlerine ulaşılmış olmasına rağmen yine de deneysel kapasitans değerleri onların teorik kapasitans değerlerinin altında olduğunu göstermektedir [45]. Metal oksitlerin teorik kapasitansına ulaşmak için yapılan çalışmalardan biri de ikili metal oksitlerin kullanımınıdır. Literatürde yaygın olarak araştırılan ikili metal oksitlere örnek olarak $ZnCo_2O_4$, $NiCo_2O_4$, $CuCo_2O_4$, NiO/CuO verilebilir [3].

2010 yılında Wei et al. tarafından hazırlanan iki farklı metal iyonu içeren $NiCo_2O_4$, 1 M NaOH çözeltisinde 0,04 – 0,52 V gerilim penceresinde 25 mV/s tarama hızında 1400 F/g gibi yüksek bir spesifik kapasitans ölçülmüştür [11]. Yuan ve grubu tarafından hazırlanan mezogözenekli nanotel yapıları $NiCo_2O_4$ elektrot 1 A/g'da 401 F/g spesifik kapasitans ve yüksek çevrim dayanımı (5000 çevrim sonra sadece %10 kapasitans kaybı) sergilediği bildirilmiştir [62].

Xu ve arkadaşları tarafından hazırlanan $MnCo_2O_4$ ve $CoMn_2O_4$ elektrotları 4000 şarj-deşarj çevriminden sonra sırasıyla 2108 ve 1342 F/g maksimum spesifik kapasitansa ulaştığı bildirilmiştir. Ayrıca, %100'lük koulombik etkinlik ve döngüsel performans, uzun ömürlü elektrokimyasal dayanım özellikleriyle birlikte süperkapasitör uygulamaları için geniş bir potansiyel içerdiği belirtilmiştir [63].



Şekil 2.1 : EDLC ve psödokapasitörlerde kullanılan bazı elektrot malzemelerinin spesifik kapasitans değerlerinin karşılaştırılması [63].

Bir boyutlu nanoyapılar diğer nanoyapılar ile karşılaştırıldıklarında; yüksek yüzey alanı ve iyon difüzyonu için daha kısa yola sahip olduğu düşünülmektedir. Liu ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada $ZnCo_2O_4$ nanoçubuk yapısı, yüksek spesifik kapasitans (1 A/g'da 1400 F/g) ve oldukça uzun şarj/deşarj kararlılığı sergilediği raporlanmıştır [64]. Karbon nanofiber ile $NiCo_2O_4$ nanoçubuklar içeren iki farklı morfolojideki bir boyutlu yapıların süperkapasitör performansı Zhang and Lou

tarafından incelenmiş ve NiCo₂O₄ nanotabakaların NiCo₂O₄ nanoçubuklardan daha yüksek spesifik kapasitans ve çevrim ömrü sergilediği belirlenmiştir [65]. Farklı yükseltgenme basamağına sahip spinel yapıların süperkapasitör elektrot malzemesi olarak araştırılması ümit verici olduğu keşfedilmiştir [66]. Örneğin Pang ve grubu tarafından gözenekli NiMn₂O₄'ün %92,8 hız yeteneğiyle birlikte 180 F/g spesifik kapasitans sergilediği bulunmuştur [67].

Çizelge 2.1 : Çeşitli süperkapasitör elektrot malzemelerinin kapasitans ve çevrim dayanımı değerlerinin karşılaştırılması.

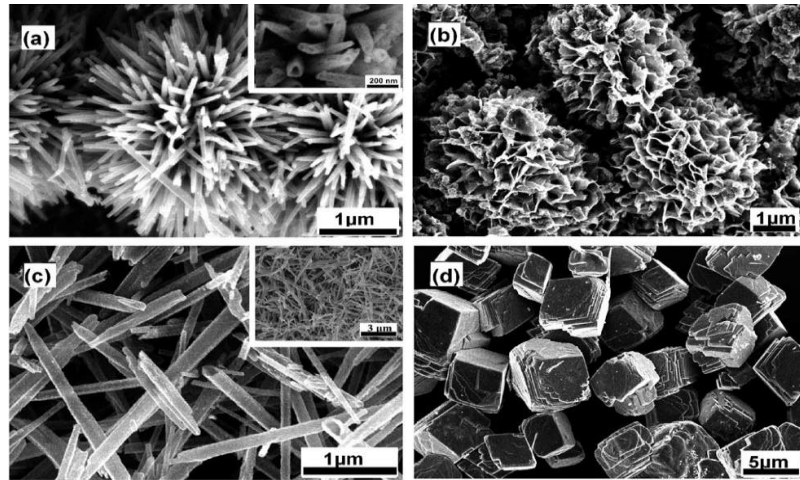
Malzeme ismi	Sentez metodu	Kapasitans (F/g ⁻¹)/ Tarama hızı (Elektrolit)	Çevrim sayısı/ Kararlılık(%) (Akım yoğunluğu)	Kaynak
RuO ₂	Sol-gel	720/5 mA (0,5 M H ₂ SO ₄)	4000/95 (5 mA)	[53]
RuO ₂ /PANI	Elektrobiriktirme	474/50 mV/s (0,5 M H ₂ SO ₄)	1000/88 (50 mV/s)	[68]
MnO ₂	Template yöntemi	297/0,5 mA (0,1 M Mg(ClO ₄) ₂)	200/95 (-)	[69]
NiCo ₂ O ₄ /Ni	Hidrotermal ve tavlama işlemi	2623/1 A/g (3 M KOH)	3000/68 (10 A/g)	[70]
Co ₃ O ₄ /MWCNT	Kimyasal ile çöktürme	418/0,625 A/g (2 M KOH)	2000/91 (1,25 A/g)	[71]
Co ₃ O ₄ -carbon ASC	Çöktürme	101/2 A/g (3 M KOH)	2000/89 (5 A/g)	[71]
Mn ₂ O ₃ nanosütunlar	Solvotermal ve kalsinasyon prosesi	221/5 A/g (3 M KOH)	1000/88 (10 A/g)	[72]
Cr ₂ O ₃ @C nanoboncuklar	Furfuril alkol/MIL-101 karbonizasyonu	103/2 A/g (6 M KOH)	3000/95,5 (1 A/g)	[73]
Co ₃ O ₄ /3D-graphene network/Ni foam	CVD ve Ni köpükte tavlama işlemi	307/5 A/g (6 M KOH)	2000/88 (10 A/g)	[74]
NiO nanoçiçekler	Hidrotermal ve tavlama	480/0,5 A/g (2 M KOH)	N/A/90 (2 A/g)	[75]
NiS ₂ nanoküpler	Mikrodalga	695/1,25 A/g (3 M KOH)	3000/93,4 (1,25 A/g)	[76]
PANI/GO	Oda koşullarında polimerizasyon	79,5/0,2 A/g (1 M Na ₂ SO ₄)	1000/80,6 (2 A/g)	[77]
Fe ₃ O ₄ /C spindle-gibi	Hidrotermal	74/5 A/g (1 M KOH)	1000/88 (2 A/g)	[78]
ZnCo ₂ O ₄	Kristalizasyon ve kalsinasyon prosesi	368/20 A/g (6 M KOH)	1500/97,9 (2 A/g)	[9]
Carbon kumaş üzerinde NiCo ₂ O ₄ nanokablolar	Hidrotermal	245/1 A/g (1 M KOH)	1000/116,3 (10 A/g)	[79]
Co ₂ Ni ₃ ZnO ₈	Hidrotermal	1115/4 A/g (6 M KOH)	2000/90 (4 A/g)	[80]

Çizelge 2.1 (devam) : Çeşitli süperkapasitör elektrot malzemelerinin kapasitans ve çevrim dayanımı değerlerinin karşılaştırılması.

WO ₃ /CC	Hidrotermal	521/1 A/g (1 M H ₂ SO ₄)	2000/100 (3 A/g)	[81]
CoO/PPy dizisi	Hidrotermal	2223/1 mA/cm ² (3 M NaOH)	2000/99,8 (20 mA/cm ²)	[82]
CuCo ₂ O ₄ nanopartiküller	Kimyasal çöktürme ve kalsinasyon prosesi	290/2 mA/cm ² (1 M KOH)	1000/92 (10 mA/cm ²)	[83]

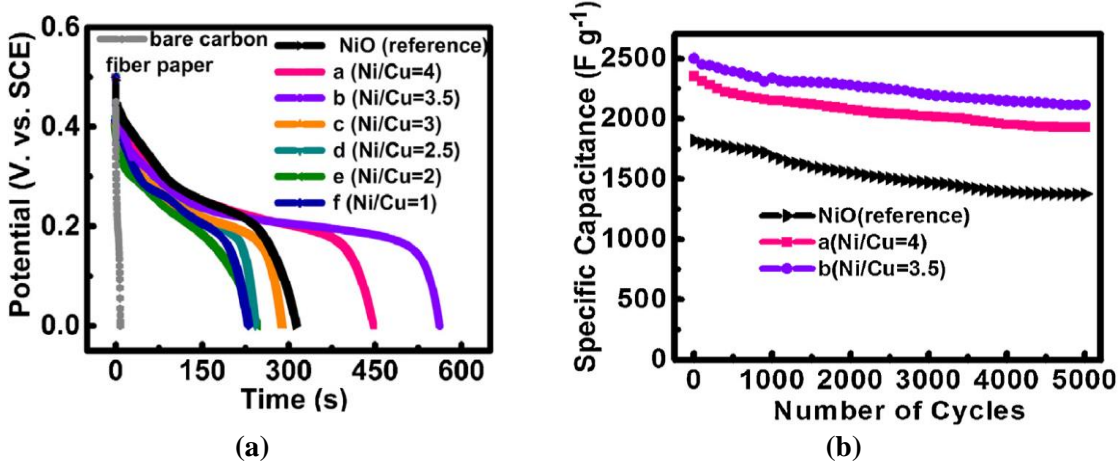
Çok katmanlı mikrokürelerin katman ve gözenek yapısı sayesinde yüksek performanslı süperkapasitörler için önemli morfolojiler olabileceği düşünülmüştür. Katmanları ve optimize edilmiş bileşimleri, yüksek elektroaktif yüzey alanı sağlamaktadır. Mezogözenekli katmanlar, elektrolitin aktif malzeme ile olan difüzyon prosesinin iyi bir şekilde gerçekleşmesini sağlayarak, metal iyonları ile etkileşimlerini artırır ve daha çok redoks reaksiyonuna katkı sağlamaktadır. Bunun sonucunda ise yüksek güç yoğunluğu ve hız yeteneğine katkı sağladığı düşünülmüştür. Katmanlı yapılara örnek olarak Ni-Co_{1,5}-O elektrodu, 3 A/g'da 1884 F/g'lık çok yüksek bir spesifik kapasitans ve hız kapasitesi (3 A/g'dan 30 A/g'a %77 kalan kapasitans) gösterdiği belirlenmiştir [84].

Farklı malzeme morfolojilerinin elektrokimyasal performansa etki ettiği bilinmektedir. Örneğin; bazı tüp, deniz kestanesi, çiçek ve kübik NiCo₂S₄ yapılarının spesifik kapasitans değerleri 0 – 0,4 V gerilim penceresinde 6 A/g akım yoğunluğundaki deşarj eğrilerinden sırasıyla 1050, 795, 450, 195 F/g olarak hesaplanmıştır [85] (Şekil 2.2).



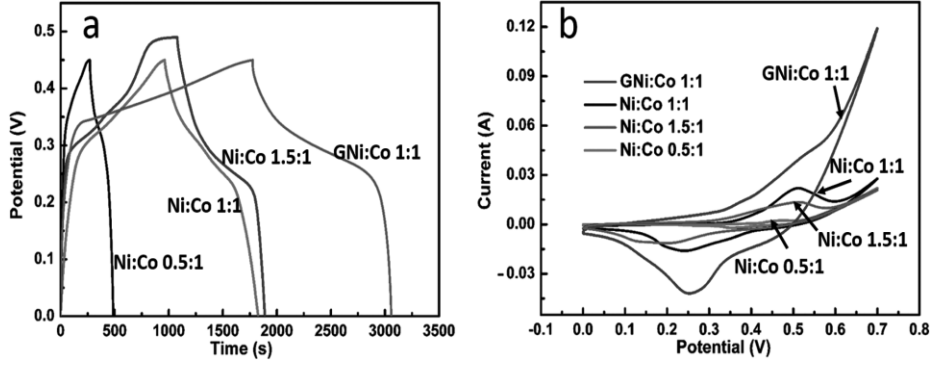
Şekil 2.2 : Farklı morfolojilerdeki NiCo₂S₄'ün FESEM görüntüleri (a) deniz kestanesi, (b) çiçek-, (c) tüp-, (d) kübik yapıları NiCo₂S₄ [86].

Metal oksitlerin içerdiği metallerin türü ve bileşimi süperkapasitör özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Süperkapasitör performansları büyük ölçüde, seçilen elektrot malzemesinin yapısına ve bileşimine bağlıdır. Özellikle ikili metal oksitlerin spesifik kapasitanslarının yüksek oranda bileşime bağlı olduğu kanıtlanmıştır. Zhang ve grubu Cu(II) katkılı NiO sentezleyerek katılan Cu(II) miktarının süperkapasitör etkisini araştırmışlardır. CV eğrileri ve kapasitans değerleri, Cu/Ni oranının 0'dan 1/3,5'e artırılması ile performans artışı gerçekleşmiş ancak bu orandan daha fazla Cu(II) eklenmesi, süperkapasitör performansını düşürdüğü belirlenmiştir. 5 A/g gibi yüksek bir akım yoğunluğunda 1/3,5'lük bileşim 1711 F/g'lık yüksek bir kapasitans sergilemiştir. Şekil 2.3'de görüldüğü gibi 4 A/g'da 5000 şarj-deşarj çevrimi sonunda Ni/Cu = 3,5 bileşimindeki kapasitans düşüşü sadece %15'tir [86].



Şekil 2.3 : Farklı Ni/Cu oranlarındaki örneklerin (a) 2,5 A/g akım yoğunluğundakideşarj eğrileri (b) 4 A/g akım yoğunluğunda 5000 çevrimlik performansı [86].

Benzer biçimde çeşitli Ni/Co bileşimlerine sahip metal oksit / grafen hidrojel kompozitlerinin elektrokimyasal özellikleri 2 M KOH elektrolit çözeltisinde araştırılmıştır. En yüksek spesifik kapasitans GNi/Co = 1 olan kompozit hidrojel için 2870 F/g, ardından gelen ise Ni/Co = 1 olan kompozitin kapasitans değeri 1931 F/g'dır (Şekil 2.4). Ayrıca, GNi/Co = 1 olan kompozitin 5000 çevrim sonunda %81 kalan kapasitansıyla çevrim ömrü açısından önemli bir iyileşme de gösterdiği bildirilmiştir [87].

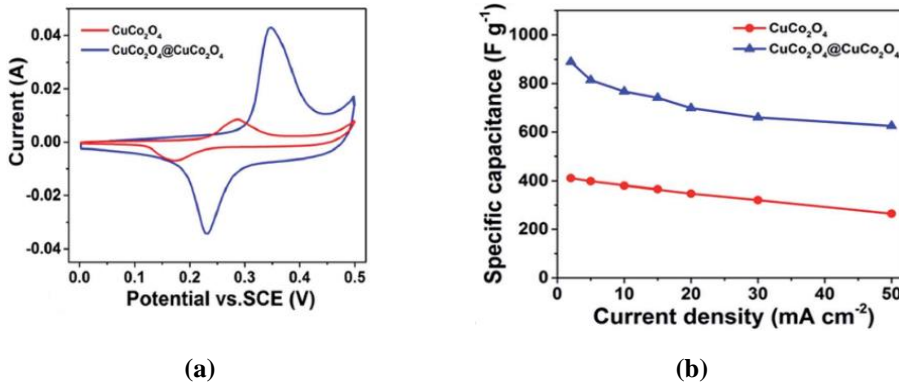


Şekil 2.4 : Farklı Ni/Co bileşimlerinin (a) 1 A/g'daki GCD (b) 1 mV/s'deki CV eğrileri.

Vijayakumar ve grubunun hazırladığı CuCo_2O_4 nanoçubuk yapıları malzemenin BET (Branauer-Emmett-Teller) yüzey alanı $33,43 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dır. Gözenek boyut dağılımına göre de mezogözenekli bir yapıya sahiptir ve gözenek çapı $6,2 \text{ nm}$ 'dir. Bu yüksek yüzey alanlı mezogözenekli yapı, CuCo_2O_4 nanoçubuklara elektrolit iyonlarının difüzyonunu artırarak daha yüksek elektrokimyasal performans sağlamıştır. CuCo_2O_4 nanoçubukların, $2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ akım yoğunluğunda $809 \text{ F}/\text{g}$ spesifik kapasitansa sahip olduğu hesaplanmıştır. Başlangıç kapasitans değerine göre %127'lik yüksek kalan kapasitans değeri gözlenmiştir [88]. $2 - 18 \text{ nm}$ arasındaki çaplarda gözeneğe ve birkaç noktada bulunan makrogözeneklerin varlığında BET yüzey alanı ölçümü $157 \text{ m}^2/\text{g}$ olan Ni köpük/Cu/Ni, saf Ni köpük ile karşılaştırıldığında büyük ölçüde arttığı gözlenmiştir. Hazırlanan Ni köpük/Cu/NiO kompozit elektrotta maksimum spesifik kapasitans $1 \text{ A}/\text{g}$ 'da $398 \text{ F}/\text{g}$ olarak ölçüldüğü ifade edilmiştir. Malzemelerin yüksek yüzey alanı daha yüksek kapasitans sağlayabilmektedir. Çünkü, yüzey alanı bir malzemenin elektrokimyasal özelliklerini etkileyen anahtar etmenlerden birisi olduğu düşünülmektedir. Örneğin, nanoçubuk morfolojisindeki malzemenin spesifik yüzey alanı BET yöntemiyle $90,6 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlenmiştir. Kalsine edilmiş tabaka yapıları malzeme, çubuk morfolojili yapıdan daha üstün elektrokimyasal özellikler gösterdiği görülmüştür. $2 \text{ A}/\text{g}$ akım yoğunluğunda spesifik kapasitanslarının sırasıyla $163,2$ ve $139,6 \text{ F}/\text{g}$ olarak ölçülmüştür [100].

Cu/Co ve Cu/Ni içeren elektrot malzemelerinin elektrokimyasal performanslarıyla ilgili çalışmalar incelendiğinde, Vijayakumar ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen diğer bir çalışmada Ni köpük akım toplayıcı üzerine hidrotermal işlemin ardından durgun hava atmosferinde kalsine edilerek hazırlanan çiçek morfolojisindeki CuCo_2O_4 'ün şarj-deşarj ölçümleri sonucunda $1 \text{ A}/\text{g}$ 'daki spesifik kapasitesi $645,1$

C/g olarak bulunmuştur. 2000 şarj/deşarj çevrimi sonunda başlangıçtaki spesifik kapasitenin %9 daha fazla arttığı ve bu durumun aktivasyon prosesinin sonucu olarak, elektrolitin şarj/deşarj sürecinde daha fazla elektroaktif alana ulaşılmasından kaynaklandığı düşünülmüştür.[89]. 3,5-bis-((piridin-3-metil)amino) benzoik asit ligandı, $\text{Co}(\text{Ace})_2$ ve CuSO_4 eklenerek yapılan çöktürme işlemini ardından kalsine edilerek oluşturulan hollow $\text{CuO}/\text{Co}_3\text{O}_4$ hibritlerinin 0,125 A/g'daki spesifik kapasitansı 181 F/g ölçülerek, aynı yöntemle hazırlanan Co_3O_4 'ün spesifik kapasitansından daha yüksek olduğu tespit edilmiştir [90]. Hidrotermal olarak Cu köpük üzerinde oluşturulan ve kalsine edilen CuCo_2O_4 nanoçim yapıları elektrotun 2 A/g akım yoğunluğundaki spesifik kapasitansı 796 F/g ve 5000 çevrim sonunda elektrotun başlangıç kapasitans değerinin %94,7'sini koruduğu görülmüştür [91]. Ni köpük üzerine hidrotermal sentez ve ardından yapılan kalsinasyon işlemi sonucunda $\text{CuCo}_2\text{O}_4@/\text{CuCo}_2\text{O}_4$ hiyerarşik nanoteller hazırlanmıştır. CuCo_2O_4 nanotellerin elektrokimyasal özellikleri 5 mV/s tarama hızında 0 – 0,5 V gerilim penceresinde CV eğrileri ile ölçülmüştür. $\text{CuCo}_2\text{O}_4@/\text{CuCo}_2\text{O}_4$ hiyerarşik nanotellerin, orijinal CuCo_2O_4 nanotellerden daha geniş bir CV alanına sahip olduğu belirlenmiştir. $\text{CuCo}_2\text{O}_4@/\text{CuCo}_2\text{O}_4$ nanotellerin 2 mA/cm² akım yoğunluğunda 888,9 F/g spesifik kapasitans sergilediği tespit edilmiştir (Şekil 2.5) [92]. Literatürde bulunan bazı bakır-kobalt oksitlerin yapısal ve elektrokimyasal özellikleri Çizelge 2.2'te gösterilmiştir.



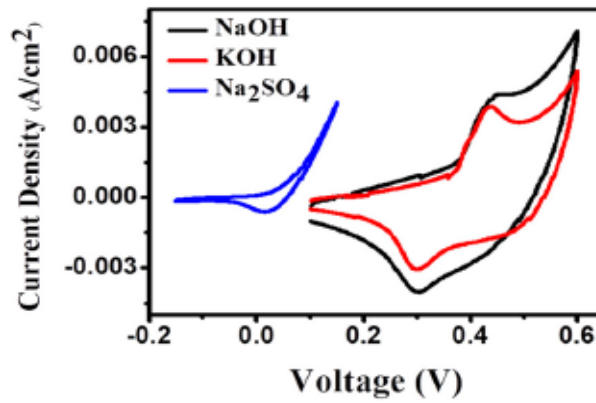
Şekil 2.5 : $\text{CuCo}_2\text{O}_4@/\text{CuCo}_2\text{O}_4$ ve CuCo_2O_4 nanotellerin (a) 5 mV/s tarama hızındaki CV eğrileri (b) akım yoğunluğuna bağlı spesifik kapasitanslarındaki değişim [92].

Çizelge 2.2 : Bazı Cu-Co oksitlerin yapısal ve elektrokimyasal özellikleri.

Aktif malzeme ve morfolojisi	Sentez yöntemi	Elektrolit	Spesifik Kapasitans (F/g)/ Akım yoğunluğu (A/g)	Kaynak
Bir boyutlu hiyerarşik CuCo_2O_4 nanokemer	Hidrotermal	2 M KOH	809/0,667	[88]
CuCo_2O_4 çiçek/Ni köpük	Hidrotermal	2 M KOH	692,4/1	[89]
Maguey yapılı nanotel CuCo_2O_4	Hidrotermal	3 M KOH	982/1,5	[93]
CuCo_2O_4 nanotabaka/ITO	Elektrobiriktirme	6 M KOH	100/1	[94]
Graphite kâğıdı üzerinde çiçek benzeri bakır kobaltit nanoküreler	Hidrotermal	6 M KOH	1131/1	[95]
$\text{CuO-Cu}_3\text{O}_4$ kompozit nanotel	Elektrospinning	6 M KOH	1242/2	[96]
Çim yapılı CuCo_2O_4 nanotel	Hidrotermal	2 M KOH	611/1,7	[97]
Üç boyutlu gözenekli CuCo_2O_4	Elektrospinning	3 M KOH	796/2	[98]
Mezogözenekli CuCo_2O_4 nanoçim	Hidrotermal	2 M KOH	796/2	[91]
Nanogözenekli CuCo_2O_4 çift kabuklu içi boş mikroküreler	Hidrotermal	3 M KOH	1472/4	[99]
$\text{CuCo}_2\text{O}_4@ \text{CuCo}_2\text{O}_4$ hiyerarşik nanotel diziler	Hidrotermal	2 M KOH	888,9/2	[100]
$\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{CuO}$ nanotel diziler	Hidrotermal	2 M KOH	469,5/4	[101]
Nikel tel üzerinde CuCo_2O_4 nanoteller	Hidrotermal	PVA/KOH jel	11,09/0,002 (cihaz)	[95]

Huang ve arkadaşları tarafından hidrotermal olarak sentezlenen NiO/CuO kompozitinin 1 A/g'daki deşarj eğrilerinden spesifik kapasitansı 280 F/g olarak hesaplanmıştır. 5 A/g akım yoğunluğundaki 3000 şarj-deşarj çevrimi sonunda

NiO/CuO kompozitinin spesifik kapasitansının, başlangıç değerine göre %91,4 oranında korunduğu belirlenmiştir [102]. CuO@Cu ve 0,05 M NiCl₂ çözeltisi kullanılarak elektrobiriktirme yöntemiyle Ni-hidroksit@CuO@Cu hazırlanmıştır. Sonrasında hava ile kalsine edilen mazlemenin NiO@CuO@Cu çift-katmanlı formda meydana geldiği belirlenmiştir. Üç farklı elektrolitle (0,5 M NaOH, KOH, Na₂SO₄) 20 mV/s tarama hızında yapılan CV çalışmasında NaOH'te 30,04 F/g, KOH'ta 24,44 F/g ve Na₂SO₄'te 2,93 F/g spesifik kapasitans elde edilmiştir (Şekil 2.6). NaOH elektrolitle 0,7 mA/cm² akım yoğunluğunda deşarj eğrilerinden spesifik kapasitansının 37,06 F/g olarak hesaplanmıştır [103].



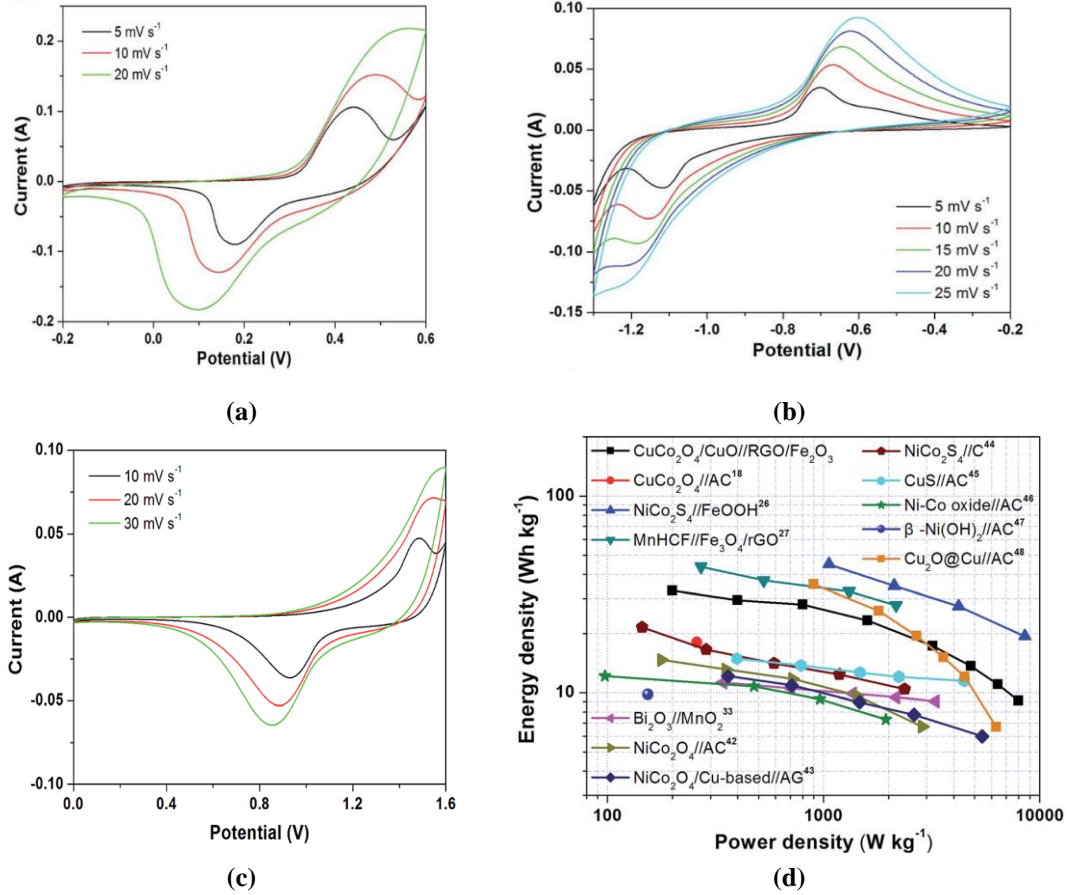
Şekil 2.6 : 20 mV/s tarama hızında 0,5 M KOH, NaOH, Na₂SO₄ elektrolitlerinde NiO@CuO@Cu çift-katmanlı elektrotun CV eğrileri.

Eugenio ve arkadaşları tarafından hazırlanan elektrobiriktirme yöntemiyle yeni nikel-bakır köpükler hazırlanmıştır. 1 mA/cm² akım yoğunluğunda spesifik kapasitansı en yüksek olan elektrot malzemesi, 180 s'de sentezlenen elektrot olarak 105 F/g bulunmuştur. Ni-Cu köpükler 10 mA/cm² akım yoğunluğundaki 10000 çevrim sonunda yaklaşık %90 oranındaki kalan kapasitans değeriyle etkileyici bir çevrim dayanımı sergilemiştir [104]. Literatürde bulunan bazı nikel bakır oksitlerin yapısal ve elektrokimyasal özellikleri Çizelge 2.3'te gösterilmiştir.

Çizelge 2.3 : Bazı Ni-Cu oksitlerin yapısal ve elektrokimyasal özellikleri.

Numune	Sentez yöntemi	Elektrolit	Spesifik Kapasitans (F/g) /Akım yoğunluğu (A/g)	Kaynak
NiO nanopul kaplı CuO çiçek	Hidrotermal	6 M KOH	280/1	[102]
CuO köpük üzerinde NiO nanoteller	Hidrotermal	PVA/KOH jel	2309/0,002	[105]
Nikel-bakır köpük	Elektrobiriktirme	1 M KOH	105/0,001	[104]
Nikel-bakır oksit nanoteller	Hidrotermal	1 M KOH	1497/0,001	[8]
Nikel-bakır oksit (Ni _{0.75} Cu _{0.25} O)	Hidrotermal	6 M KOH	225,67/1	[106]

Harilal ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada CuO-Co₃O₄ nanokompozit nanoteller anot olarak ve aktif karbon katot olarak, cam mikrofiber filtre seperatör ve 6 M KOH elektrolit olarak kullanılarak bir asimetrik süperkapasitör (ASC) hücresi oluşturulmuştur. İkili hücre konfigürasyonunda yapılan ölçümlerde, 10 A/g akım yoğunluğunda 130 F/g spesifik kapasitans değeri elde edilmiştir [96]. Bir başka çalışmada, CuCo₂O₄//CuCo₂O₄ simetrik hücre konfigürasyonu kurularak 3 M KOH elektrolitle yapılan ölçümlerde, 1 A/g akım yoğunluğundaki GCD (galvanostatik şarj-deşarj) ölçümü ile 118,5 F/g spesifik kapasitans değerine sahip olduğu belirlenmiştir. Hazırlanan aygıtın 0,513 kW/kg güç yoğunluğunda, en yüksek enerji yoğunluğunun 16,87 Wh/kg olduğu hesaplanmıştır. 2000 çevrim sonunda 4 A/g akım yoğunluğunda aygıtın başlangıçtaki spesifik kapasitans değerinin %82 korunduğu ölçümüştür [93]. Wang ve arkadaşları, pozitif elektrot olarak CuCo₂O₄/CuO nanotel dizileri ve negatif elektrot olarak rGO/Fe₂O₃ kullanılarak hazırlanan asimetrik süperkapasitör'ün 0,25 A/g akım yoğunluğundaki spesifik kapasitansının 93 F/g olduğu belirlenmiştir. ASC, 200 W/kg güç yoğunluğunda 33 Wh/kg'lık yüksek bir enerji yoğunluğu sergilemiştir. Asimetrik süperkapasitör'ün CV eğrileri ve Ragone diyagramı Şekil 2.7'de gösterilmiştir [101].



Şekil 2.7 : 2 M KOH elektrolit ile farklı tarama hızlarında yapılan **a)** CuCo₂O₄/CuO'nin CV eğrisi **b)** RGO/Fe₂O₃'ün CV eğrisi **c)** CuCo₂O₄/CuO//RGO/ Fe₂O₃ asimetrik süperkapasitörün CV eğrisi **d)** CuCo₂O₄/CuO//RGO/ Fe₂O₃ ASC'nin diğer raporlanan ASC'lerle karşılaştırıldığı ragone diyagramı.

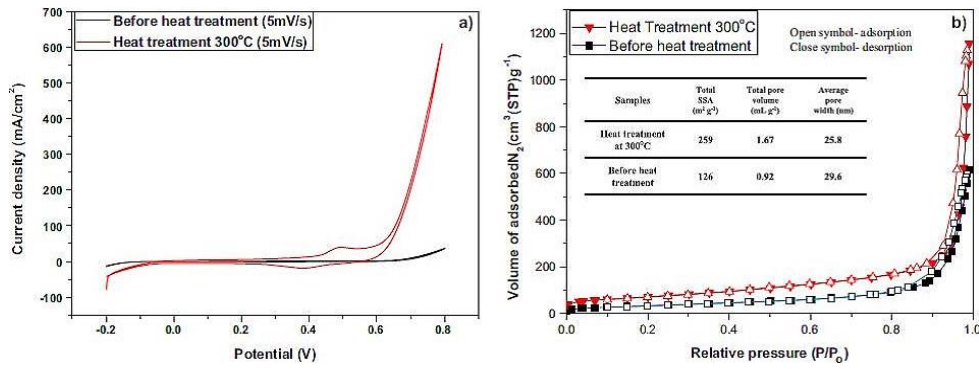
Zhang ve arkadaşları tarafından bakır köpüğün üzerinde Cu_{0.2}Ni_{0.8}O ve rGO (indirgenmiş grafen oksit) ile hazırlanan asimetrik süperkapasitör (ASC) aygıtının KOH/PVA jel elektrolit kullanılarak yapılan elektrokimyasal ölçüm sonuçlarına göre, 5 mA/cm² akım yoğunluğundaki spesifik kapasitansı 148 F/g olarak hesaplanmıştır. Tam hücrenin, 1445 W/kg güç yoğunluğunda, enerji yoğunluğu 53 Wh/kg olarak bulunmuştur [105]. Literatürde, pozitif elektrot olarak bakır-kobalt ve bakır-nikel oksitlerle oluşturulan bazı süperkapasitör aygıtlarının enerji depolama özellikleri Çizelge 2.4'te gösterilmiştir.

Çizelge 2.4 : Bazı Cu-Co ve Cu-Ni oksitlerden oluşturulan süperkapasitörlerin elektrokimyasal özellikleri.*

Aygıt bileşimi Ve konfigürasyon Elektrolit	Spesifik kapasitans /Akım yoğunluğu	Enerji yoğunluğu /Güç yoğunluğu	Kaynak
CuCo ₂ O ₄ //CuCo ₂ O ₄ (Simetrik) 3 M KOH	118,5/1	16,87/0,513	[93]
CuO-Co ₃ O ₄ //AC (Asimetrik) 6 M KOH	130/10	44/14	[96]
CuCo ₂ O ₄ //AC(Asimetrik) 3 M KOH	467 mF/cm ² /10 mV/s	0,81 mWh/cm ³ /7,48 mW/cm ³	[98]
CuCo ₂ O ₄ //AC(Asimetrik)	119,4 mF/cm ² /20 mA/cm ²	37,3/1,5	[99]
CuCo ₂ O ₄ @CuCo ₂ O ₄ //AC (Asimetrik) 3 M KOH	57,6/2 mA/cm ²	18/0,125	[100]
CuCo ₂ O ₄ /CuO//RGO/Fe ₂ O ₃ (Asimetrik) 2 M KOH	0,25/93	9,1/8	[101]
GW-CuCo ₂ O ₄ //rGO (Asimetrik) 3 M KOH	144,6/2	45,2/1,5	[107]
Ni(OH) ₂ -Cu//RGO (Asimetrik) 2 M KOH	7,95 F/cm ² /2 mA/cm ²	0,57 mWh/cm ² /44,78 mW/cm ²	[108]
Cu _{0,2} Ni _{0,8} O/Cu foam//RGO (Asimetrik) KOH/PVA	148/5 mA/cm ²	53/1,445	[105]
*Aksi belirtilmedikçe spesifik kapasitans birimi F/g, akım yoğunluğu birimi A/g, enerji yoğunluğu birimi Wh/kg, güç yoğunluğu kW/kg olarak verilmiştir.			

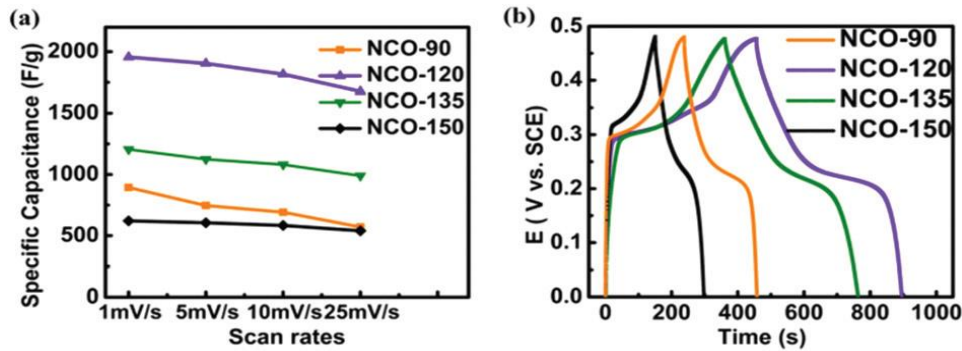
Padmanathan ve grubunun çeşitli sıcaklıklardan MnCo₂O₄ sentezlemişlerdir. 300 °C’de hazırlanan MnCo₂O₄ yapısının kötü kristal dağılımıyla birlikte belirsiz bir morfoloji sergilediği belirlenmiştir. 400 °C’deki kalsinasyonunda ise, tek formda partikül dağılımına sahip MnCo₂O₄ nanotabakalar oluşturuldu. 300 ve 400 °C’de ısıtma işlemi görmüş spinel oksitlerin spesifik yüzey alanı ve gözenek hacmi sırasıyla; 27,43 m²/g ve 0,125 cm³/g, 49,58 m²/g ve 0,162 cm³/g olduğu belirlenmiştir. Gözenek boyutu ve dağılımı özellikle sulu elektrolitlerde elektrotun spesifik kapasitansına doğrudan katkı sağladığı tespit edilmiş ve 300 °C, 400 °C’de sırasıyla 189, 346 F/g olarak bulunmuştur [109]. ZIF-67 partiküllerine iki basamaklı kalsinasyon

uygulanarak Co_3O_4 parçacıkları hazırlanmıştır. Sentezlenen gözenekli Co_3O_4 çok yüzünün 5 mV/s tarama hızında en yüksek kapasitans değeri 504 F/g olarak hesaplanmıştır [39]. Başka bir çalışmada ise ısıl işleme tabi tutulan $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{MWCNT}$ 'nin redoks pik akım yoğunluğu ısıl işlem görmemiş $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{MWCNT}$ 'den iki kat daha yüksek olduğu görülmüştür. Bunu sebebi ısıl işlem ile yüzey alanının genişlemesi olarak açıklanmıştır. Isıl işleme tabi tutulan $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{MWCNT}$ süperkapasitörün 822 F/g spesifik kapasitans değerine ulaştığı ve 1000 çevrim sonrasında %88,1'lik iyi bir şarj/deşarj kararlılığı sergilediği tespit edilmiştir (Şekil 2.8) [110].



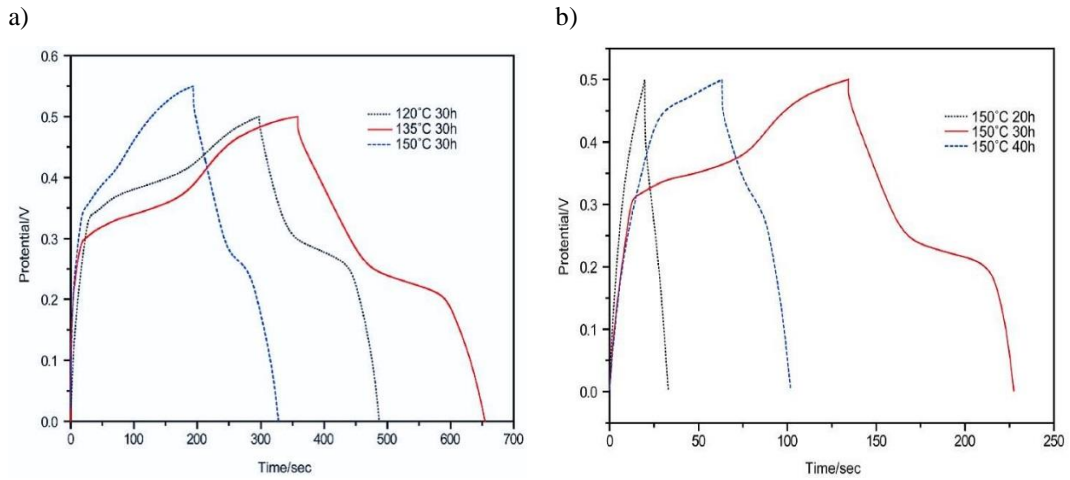
Şekil 2.8 : NiCo_2O_4 -dekore edilmiş MWCNTs'nin ısıl işlem öncesi ve sonrası a) 1 M KOH elektrolitte 5 mV/s'deki voltagramları b) adsorpsiyon izotermi.

$\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}$ farklı reaksiyon sıcaklıklarında hidrotermal olarak sentezlenmiştir. 90 °C'de kübik yapı, 120 °C'de nanoteller, 135 °C'de ise nanotel yapılarının büyüyen tellerin kalınlaştığı, 150 °C'deki ürünlerin bir boyutlu demetler halinde çubuk ve küp biçiminde iki farklı morfoloji sergilediği bildirilmiştir. 10 mA sabit akımdaki şarj-deşarj ölçümleri sonucunda, 1497 F/g spesifik kapasitans ölçülerek en yüksek kapasitans değerini nanotel morfolojinin sağladığı belirlenmiştir (Şekil 2.9) [8].



Şekil 2.9 : Farklı sıcaklıklarda sentezlenen malzemelerin (a) farklı tarama hızlarındaki spesifik kapasitans değerleri (b) şarj-deşarj eğrileri.

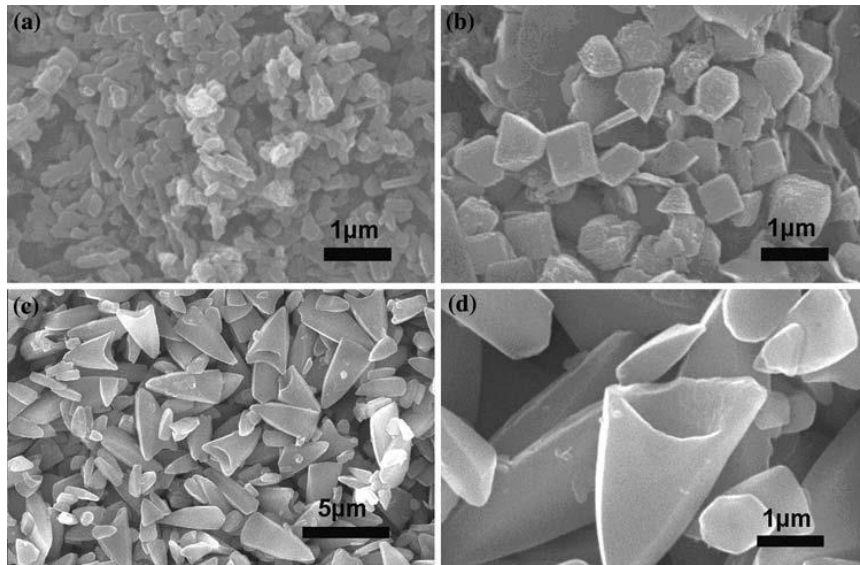
Senthilkumar ve arkadaşları tarafından hazırlanan nanoboyutlu α -NiMoO₄ 1,2 A/g akım yoğunluğunda 1517 F/g gibi yüksek bir kapasitans sergilemiştir [111]. Zhang ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada farklı reaksiyon süresi, sıcaklığı ve ısıtma hızı partikül morfolojilerinin büyümesinde oldukça etkili olduğu belirlenmiştir. Solvotermal yöntemle 120, 135, 150 °C’lerde sentezlenen malzemelerden 150 °C’de hazırlanan NiO/CuO kompozitinin kapasitansının daha yüksek olduğu görülmüştür ve 1 A/g akım yoğunluğunda spesifik kapasitansı 225,67 F/g olarak belirlenmiştir (Şekil 2.10). Ayrıca 150 °C 30 saatte hazırlanan kompozit, diğer örneklerden daha derin gözeneklilik, daha pürüzlü yüzey ve düşük kristalliğe sahip olduğu bulunmuştur [106]. Carriazo ve arkadaşları NiCo₂O₄ nanotel-grafen oksit kompozitini mikrodalga yöntemiyle sentezlemiştir. Oluşan kompozit, 33 A/g’da 735 F/g civarında yüksek bir spesifik kapasitans sergilediği ölçülmüştür [112].



Şekil 2.10 : a) Çeşitli hidrotermal sıcaklıklarda 0,5 A/g’da 30 saatte oluşan Cu:Ni= 1:3’ün şarj-deşarj eğrisi b) farklı hidrotermal reaksiyon zamanlarında oluşan Cu:Ni= 1:3’lerin 1 A/g’daki şarj-deşarj eğrileri.

Farklı sentez yöntemlerinin MOF yapılarının morfolojileri üzerindeki etkisi araştırılmaktadır. Örneğin Sarawade ve arkadaşları tarafından mikrodalga yöntemiyle sentezlenen Co-MOF örneklerinde, sıcaklık 120 °C’den 160 °C’e yükseltilmesi sürenin de 5 dakikadan 30 dakikaya arttırılmasıyla küçük dikdörtgenel nanoçubukların, mikrometre boyutundaki nanoçubuklara dönüştüğü görülmüştür [113].

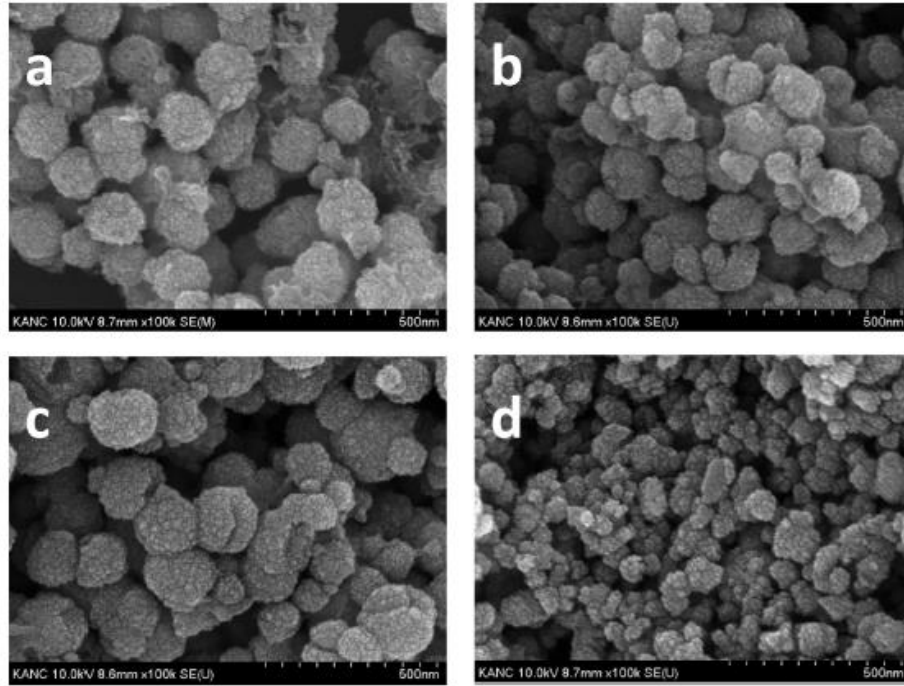
Nanomalzemelerin sentezinde, sürfaktanların varlığının malzemenin boyut ve morfolojisi üstünde etkili olduğu belirlenmiştir [114]. Polivinilpirolidon (PVP), nanoparçacık sentezinde kullanılan yaygın bir sürfaktandır. Örneğin Sun ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada $[Gd(1,4-BDC)_{1.5}(H_2O)_2]$ nanoyapılarının oluşumunda PVP'nin önemli bir rol oynadığı bulunmuştur. PVP yokluğunda spindle-yapılı parçacıkların oluştuğu PVP varlığında ise straw-shef yapılı ve spindle-yapılı nanoyapıların tek formda nanorodlardan meydana geldiği görülmüştür. PVP miktarının arttırılmasıyla, PVP'nin hem $[Gd(1,4-BDC)_{1.5}(H_2O)_2]$ nanobirimlerinin büyümesini hem de hiyerarşik yapıların kurulumunu yönetmesinde yapı yönetici bir işlevi olmasından dolayı iyi dispers olmuş parçacıkların oluştuğu belirlenmiştir [115]. PVP kullanılarak nano/mikro $\{[Cu(en)_2][KFe(CN)_6]\}_n$ kristallerinin oluşumu araştırılmıştır. Hazırlanan $K_3[Fe(CN)_6]$ sulu çözeltisine PVP'nin eklenmesiyle nanokristallerin morfolojileri nanoçubuktan nanoküpe değişmiştir. 20 mM PVP ile sentezlenen örneklerde 700 nm ortalama çaplarda düzenli mikroküplerin oluşumu gözlenmiştir. Reaksiyon ultrasonik yöntemle gerçekleştirildiğinde ise düzenli mikro-ok ucuna benzer yapıların oluştuğu görülmüştür (Şekil 2.11). Bundan dolayı, PVP varlığının merkezci büyümenin yavaşlamasına neden olarak daha geniş kristallerin oluşmasını sağladığı görülmüştür. Ayrıca, PVP/ $K_3[Fe(CN)_6]$ oranının arttırılmasıyla mikro ok ucu benzeri yapıların köşe ve kenarları daha belirgin hale geldiği gözlenmiştir [116].



Şekil 2.11 : (a) Doğrudan çöktürülerek elde edilen nanoçubuk (b) PVP ile sentezlenen mikroküp (c) ve (d) mikro ok ucu yapılarının SEM görüntüleri.

Ming ve arkadaşları PVP ile prusya mavisi (PB) nanopartiküllerinin sentezinde, farklı pH ve PVP oranlarının malzeme morfolojisi üzerine etkisi araştırılmıştır. Asidik koşullarda düşük PVP ve yüksek $K_3[Fe(CN)_6]$ konsantrasyonlarında küçük prusya mavisi nanopartiküllerinin oluştuğu gözlenmiştir. Ayrıca, pH değerinin 0'dan 2'ye arttıkça malzeme boyutlarının arttığı da tespit edilmiştir [117].

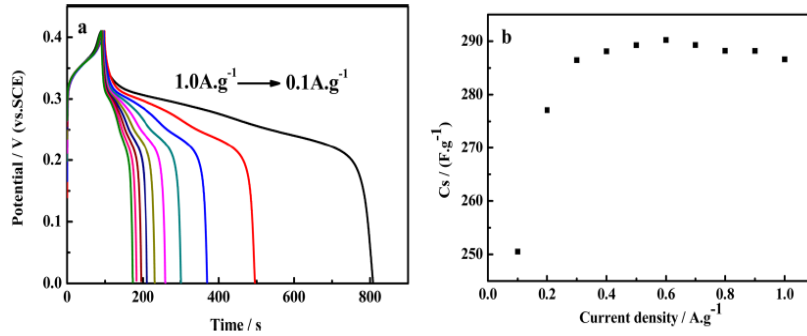
Zhang ve arkadaşlarının hazırladıkları $CuFe_2O_4$ /grafen kompozitinin morfolojisi üzerine PVP'nin etkisi araştırılmıştır. Farklı miktarlarda PVP ile hidrotermal olarak sentezlenen $CuFe_2O_4$ nanopartiküllerin PVP'nin artırılmasıyla boyutunun azaldığı ve küçük nanokürelerin meydana geldiği görülmüştür. Ayrıca, $CuFe_2O_4$ 'lerin boyut dağılımı da genişlemiştir (Şekil 2.12). PVP'nin yüksek konsantrasyonları, güçlü bir kaplama etkisi sağlamıştır. 3 M KOH elektrolit ile yapılan elektrokimyasal çalışmalarda, 1 A/g akım yoğunluğunda $CuFe_2O_4$ -GN'nin spesifik kapasitansı 576,6 F/g bulunmuştur. Kompozitin 1 A/g'da 1000 devamlı şarj-deşarj çevrimi sonrasında spesifik kapasitesinin %85'inin korunduğu görülmüştür [118].



Şekil 2.12 : Farklı PVP konsantrasyonlarındaki (g/L) $CuFe_2O_4$ -GN'nin SEM görüntüleri (a) 0 (b) 50 (c) 100 (d) 150.

Diao ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada PVP ile 60 nm'lik nanoküre formunda $CuFe_2O_4$ elde edilmiştir. Çalışmada, farklı PVP miktarlarının 160 °C 24 saatlik hidrotermal sentez sonucunda malzeme morfolojisi ve yapısına etkisi de

araştırılmıştır. PVP bulunmadığı durumda nanokürelerin oluşmadığı daha çok birbiri üzerine yığılmış yapıların meydana geldiği belirlenmiştir. Düşük PVP konsantrasyonunda ise küre gibi 200 nm büyüklükteki düzensiz yapıların oluştuğu tespit edilmiştir. PVP'nin miktarı arttırıldığında, PVP'nin template etkisini içeren gözenekli yapılar meydana geldiği görülmüştür. CuFe₂O₄ nanokürelerin 0,6 A/g akım yoğunluğunda gerçekleştirilen elektrokimyasal ölçümler sonucunda, en büyük kapasitans değeri olarak 289,5 F/g'a ulaştığı belirlenmiştir (Şekil 2.13) [119].

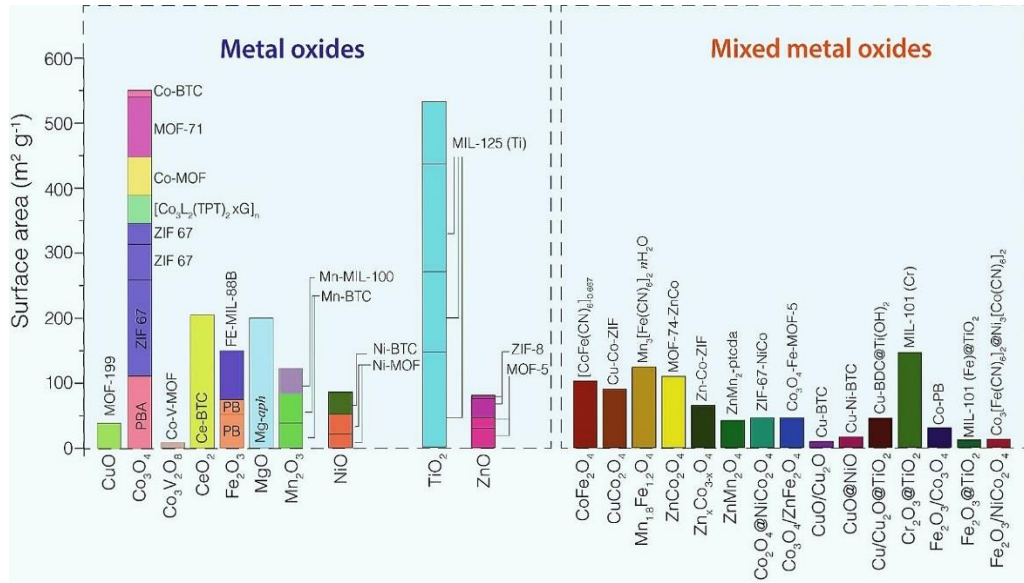


Şekil 2.13 : CuFe₂O₄ elektrotun farklı akım yoğunluklarındaki (a) deşarj eğrileri (b) spesifik kapasitans değerleri.

Koordinasyon polimerleri ile hazırlanan bazı metal oksitlerin elektrokimyasal özellikleri incelendiğinde, Mn(NO₃)₂·6H₂O ve H₃BTC (benzene-1,3,5-trikarboksilik asit) ile 120 – 160 °C sıcaklıklarında solvotermal olarak hazırlanan Mn-BTC ardından 650 °C'de 3 saat boyunca kalsine edilerek mezogözenekli nanoçubuk yapıları Mn₂O₃ elde edilmiştir. Hazırlanan Mn₂O₃'ün spesifik yüzey alanı 44 m²/g olarak belirlenmiş ve Mn₂O₃ nanoçubukların spesifik kapasitansı 0,2 A/g'da 250 F/g olduğu ölçülmüştür [72]. Ni(NO₃)₂·6H₂O ve DMF/formik asit ile 24 saatte 100 °C'de hazırlanan Ni-MOF (Ni₃(format)₆) 3 saat 400 °C'de kalsine edilerek NiO'e dönüştürülmüştür. Yüzey alanı 34 m²/g olan NiO çokyüzlü yapınının 1 A/g akım yoğunluğundaki spesifik kapasitansınının 322 F/g olduğu tespit edilmiştir [120]. Zhang ve arkadaşları tarafından ZIF-67 kullanılarak elde edilen çok yüzlü Co₃O₄ yapınının 1,25 A/g akım yoğunluğundaki spesifik kapasitansınının 1100 F/g olduğu bildirilmiştir [121]. Chen ve arkadaşları tarafından yapılan bir araştırmada, BTC ligantı ve DMF/trietilamin çözeltisi kullanılarak 80 °C'de JUC-155 (ZnCo₂O(BTC)₂(DMF)·H₂O) sentezlenmiş ve ardından 2 saat 400 °C'de kalsine edilerek 55 m²/g'lık yüzey alanına sahip ZnCo₂O₄ ikili metal oksiti elde edilmiştir. Elde edilen ZnCo₂O₄'ün 1 A/g akım yoğunluğundaki spesifik kapasitansı 457 F.g⁻¹ olduğu bulunmuştur [9]. Benzendikarboksilik asit

(H₂BDC) ligantı, nikel ve çinko nitrat tuzları kullanılarak DMF-etilen glikol çözeltisinde 150 °C’de 6 saatte solvotermal olarak sentezlenen heterometalik Ni/Zn-MOF örneği 500 °C’de 20 dakika kalsine edilmiştir. Kalsinasyon sonucunda elde edilen çift katmanlı NiO/ZnO hollow kürelerin 1,3 A/g akım yoğunluğunda 497 F/g spesifik kapasitansa sahip olduğu bildirilmiştir [38].

Metal organik kafeslerin termal bozunmasından elde edilen metal oksitlerin yüzey alanlarının karşılaştırması Şekil 2.14’de ve MOF’lardan elde edilen bazı metal oksit ve metal oksit kompozitlerinin elektrokimyasal özellikleri Çizelge 2.5’de verilmiştir [39].



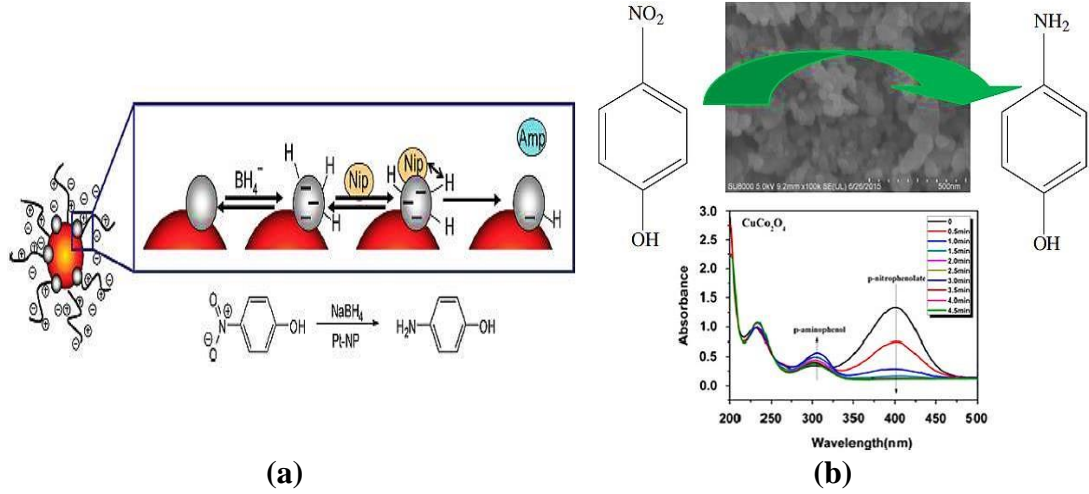
Şekil 2.14 : MOF’lar’dan türetilen metal/ikili metal oksitlerin yüzey alanlarının karşılaştırılması.

Çizelge 2.5 : MOF'lardan elde edilen bazı metal oksit ve metal oksit kompozitlerinin elektrokimyasal özellikleri.

MOF	MOF-türevi malzeme	Yüzey alanı (m ² /g)	Akım yoğunluğu/tarama hızı	Spesifik Kapasitans (F/g ⁻¹)	Elektrolit	Kaynak
Fe-MIL-88B-NH ₂	Fe ₃ O ₄ /karbon	37,7	0,5 A/g	139	1 M KOH	[78]
ZIF-67	Co ₃ O ₄	128	1,25 A/g	1100	3 M KOH	[121]
JUC-155	ZnCo ₂ O ₄	0,55	5 mV/s	451	6 M KOH	[122]
Ni-MOF	NiO	102,7	2,5 mV/s	1609	3% wt KOH	[123]
Ni/Zn-MOF	NiO/ZnO	36,4	1,3 A/g	497	3 M KOH	[38]
Ni-ZIF-8	C/NiO nanotabaka	138	5 A/g	414	1 M LiPF ₄	[124]
ZIF-67	Ni-Co LDH nanokafes	196	1 A/g	1203	1 M KOH	[125]
MOF-74-NiCo	Ni _x Co _{3-x} O ₄	92	1 A/g	797	6 M KOH	[126]
CNF@Co-Mn	Co-Mn-HTS	60,8	2 A/g	1093	2 M KOH	[127]
Ni-Co-MOF	Ni _x Co _{3-x} O ₄	77,339	1 A/g	1479	2 M KOH	[128]

Koordinasyon polimerleri kullanılarak hazırlanan metal oksitlerin katalitik özellikleri araştırma konusu olmuştur. Özellikle söz konusu metal oksitlerin, 4-nitrofenol'ün (4-NP) NaBH₄ ile 4-aminofenol'e (4-AMP) indirgenme reaksiyonundaki etkinliği bilinmektedir. 4-Nitrofenol'ün indirgenmesinde metal oksit katalizörler bir platform rolü oynamaktadır. Metal veya metal oksit nanoparçacıklar ile sodyum borhidrür varlığında 4-NP'nin indirgenme reaksiyonunun mekanizması Langmuir ve Hinshelwood tarafından araştırılmıştır [129]. Bu model reaksiyonun mekanizması kısaca aşağıdaki gibi açıklanabilir; önce nanokatalizör yüzeyinde BH₄⁻ iyonları ve 4-nitrofenol adsorplanır. Daha sonra ise 4-nitrofenol'ün nitro grubuna BH₄⁻'deki H⁺ iyonları transfer olarak amino grubuna dönüşür ve böylece 4-aminofenol sentezlenmiş olur. Reaksiyonda NaBH₄ derişimi, 4-nitrofenol'ün derişiminden daha yüksek olarak alınmaktadır. Bu yüzden, 4-nitrofenol'ün indirgenme reaksiyonunun hız sabiti yalancı-birici dereceden kinetik kullanılarak değerlendirilmektedir [130]. 4-nitrofenol'ün katalitik indirgenme tepkimesi ultraviyole görünür bölge (UV/Gör) spektroskopisi ile takip edilebilmektedir. 4-nitrofenol'ün sulu çözeltisinin rengi açık sarıdır. Bununla birlikte, NaBH₄'ün sulu çözeltisinin ortama eklenmesiyle reaksiyon başladığından 4-nitrofenolat'ın oluşumunun sonucu olarak çözeltinin rengi koyu sarıya dönüşmektedir. UV/Gör spektrumunda çözeltide 4-nitrofenolat iyonlarının

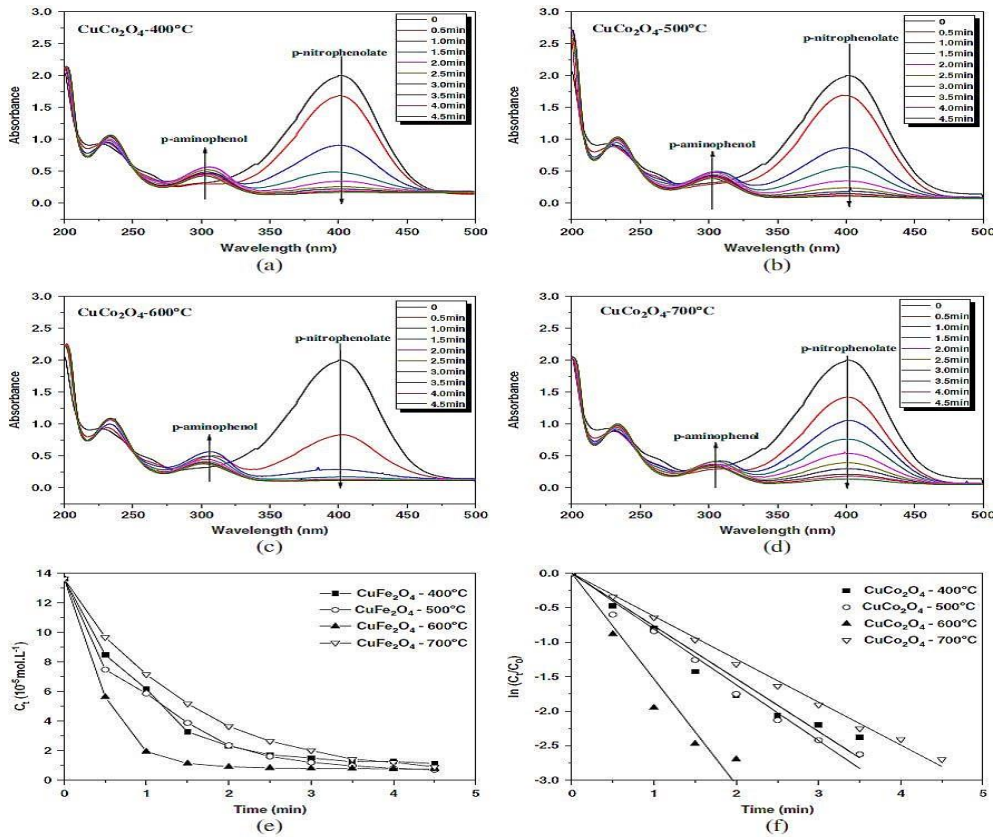
varlığından kaynaklanan ve 400 nm’de gözlenen absorpsiyon piki’nin ortama katalizör ilavesi ile birlikte zamanla azalması, indirgenme reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca 4-nitrofenol’ün indirgenmesiyle oluşan 4-aminofenol, UV/Gör spektrumunda maksimumu 317 nm’de görülen yeni bir bant oluşturmaktadır [131]. (Şekil 2.15b).



Şekil 2.15 : a) Langmuir-Hinshelwood mekanizması [132] (b) spinel CuCo_2O_4 katalizör ile P-NP’ün P-AMP’ye katalitik indirgenmesinin şematik gösterimi [131].

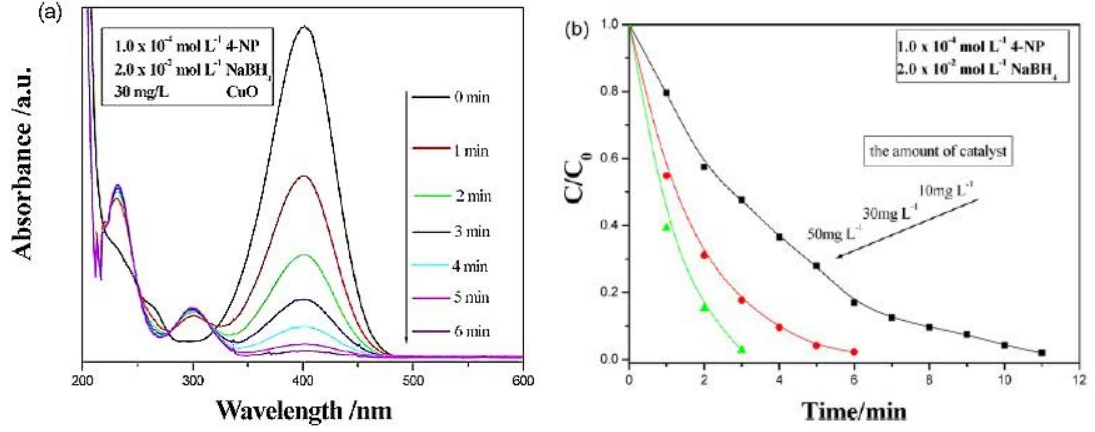
4-nitrofenol’ün indirgenme reaksiyonunda katalizör olarak kullanılan metal oksitlerin literatürü incelendiğinde, Jie Feng ve grubunun hazırladığı CuFe_2O_4 nanoparçacıkların (3 mg/mL) 1 mL NaBH_4 (0,1 M) varlığında 0,1 mL 4-NP (0,005 M)’ü 40 saniyede indirgediği tespit edilmiştir [130]. Ankita Goyal ve arkadaşları MFe_2O_4 (M = Ni, Cu, Zn) formülünde çeşitli nanoferrit bileşiklerini sol-jel yöntemiyle sentezlemiş ve nitrofenolün aminofenole indirgeme tepkimesindeki katalitik etkisi incelenmiştir. Gerçekleştirdikleri deneyde 20 mL 0,036 M 4-NP sulu çözeltisine 1,36 g NaBH_4 (1:50) eklenerek karıştırılmış ve 1 dakika sonra MFe_2O_4 (M=Ni, Cu, Zn) katalizörlerinden %30 mol oranında eklenmiştir. Ardından, reaksiyon karışımından 0,1 mL alınarak 2 M HCl çözeltisinden 5 mL eklenmiş ve UV/Gör spektrumuyla reaksiyonun ilerlemesi takip edilmiştir. CuFe_2O_4 kullanıldığında 3 dakika sonunda 4-nitrofenolün %100’ünü, NiFe_2O_4 kullanıldığında ise, 16 dakikanın sonunda 4-nitrofenolün %98,8’ini 4-aminofenole dönüştürdüğü tespit edilmiştir [133]. Charanjit Singh ve arkadaşları $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (0,0-1,0) nanoparçacıklar sentezlemiş ve çeşitli nitroaromatik bileşiklerin indirgenmesindeki katalitik aktivitelerini incelemiştir. 20 mL 0,036 M 4-NP sulu çözeltisine 1,37 g NaBH_4 eklenerek çözüldü ve 1 dakika sonra mol olarak

%30 katalizör ilave edilmiştir. İndirgeme reaksiyonunun yalancı birinciden gerçekleştiği tespit edilmiştir. NiFe_2O_4 ve $\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ kullanıldığında katalitik reaksiyona ilişkin hız sabitlerinin sırasıyla 9,9 ve 10,3 dk^{-1} olduğu hesaplanmıştır [134]. Shiduo Zhao ve arkadaşları sol-jel yöntemiyle spinel özellikte CuCo_2O_4 sentezleyerek elde edilen metal oksit katalizörlerin sentezinde kalsinasyon sıcaklığının önemini araştırmışlardır. Böylece hazırlanan metal oksitleri, 4-nitrofenolün 4-aminofenole dönüşüm tepkimesinde incelemişlerdir. 0,0209 g/L sulu çözeltiden 3 mL 4-NP ve 10,025 g/L NaBH_4 çözeltisinden 0,1 mL alınarak standart bir kuartz küvette karıştırılmıştır. Ardından 5,068 g/L katalizörden 100 μL ilave edilmiştir. Farklı sıcaklıklarda hazırlanan metal oksitlerden 600 °C’de hazırlanan CuCo_2O_4 ’ün 2 dakikada 4-nitrofenolün %93,20’sini dönüştürdüğü belirtilmiştir. Ayrıca, benzer koşullarda hazırlanan CuCo_2O_4 yapısının, CuFe_2O_4 ’den daha yüksek katalitik aktivite sergilediği görülmüştür (Şekil 2.16) [131].



Şekil 2.16 : P-NP’nin P-AMP’ye katalitik indirgenme reaksiyonunda kullanılan (a) 400 °C (b) 500 °C (c) 600 °C (d) 700 °C’de kalsine edilen CuCo_2O_4 katalizörlerin UV-vis spektrumu.(e) farklı kalsinasyon sıcaklıklarındaki CuFe_2O_4 katalizörlerin katalitik aktiviteye etkisi (f) farklı kalsinasyon sıcaklıklarındaki CuCo_2O_4 katalizörlerin $\ln(C_t/C_0)$ vs. reaksiyon süresi doğrusu [131].

Başka bir çalışmada, Yue Ma ve grubu başlangıç malzemesi olarak Cu-pydc (pydc = pirdin-2,3-dikarboksilat) koordinasyon polimeri sentezlemiş ve ardından 350 °C'de gerçekleştirilen kalsinasyon işlemiyle nanoçiçek yapıları CuO sentezlemişlerdir. 50 mg/mL CuO katalizörü kullanılarak, 4-nitrofenol 3 dakika içerisinde indirgenmiş bulunmuştur [135] (Şekil 2.17).



Şekil 2.17 : a) 30 mg/ml CuO katalizör kullanılarak 4-nitrofenolat iyonlarının belirli zamanlardaki UV-spektrumu b) farklı CuO katalizör miktarlarının 4-NP indirgenme reaksiyonuna etkisi [135].

Literatürde bulunan 4-NP'nin 4-AMP'e indirgenme reaksiyonunda katalizör olarak kullanılan bazı metal oksit/oksit kompozitlerinin performansları Çizelge 2.6'da özetlenmiştir.

Çizelge 2.6 : Çeşitli metal oksit/oksit kompozitlerinin 4-NP'nin 4-AMP'ye katalitik indirgenme reaksiyonundaki katalitik performansı.

Katalizör	Katalizör miktarı	Hız sabiti (k)	Kaynak
CuFe ₂ O ₄	3 mg/ml	0,12 s ⁻¹	[130]
CuFe ₂ O ₄	30 mol%	0,846 dk ⁻¹	[133]
NiFe ₂ O ₄	30 mol%	0,118 dk ⁻¹	
NiFe ₂ O ₄	30 mol%	9,965 dk ⁻¹	[134]
Ni _{0,6} Co _{0,4} Fe ₂ O ₄	30 mol%	10.328 dk ⁻¹	
Co _{1,29} Ni _{1,71} O ₄ /Co ₃ S ₄ /Co ₃ O ₄	1,5 mg	4,2 dk ⁻¹	[136]
CuCo ₂ O ₄	5,068 g/l	0,0255 s ⁻¹	[131]
Fe ₃ O ₄ @Cu	0,036 mg	0,04574 s ⁻¹	[137]
TiO ₂ /mol% 1 Pd	0,02-0,7 mg	0,19 dk ⁻¹	[138]
CuO	0,1 mg	0,019 s ⁻¹	[139]
Co ₃ O ₄	0,1 mg	0,013 s ⁻¹	
Au/Fe ₃ O ₄	5 mol%	0,284 dk ⁻¹	[140]

3. MATERYAL METOT

3.1 Kullanılan Kimyasallar

Analitik saflıkta satın alınan piridin-2,3-dikarboksilik asit (pydcH₂), potasyum hidroksit, dimetilformamit (DMF), metalik bakır tozu, Co(NO₃)₂·6H₂O, Co(CH₃COO)₂·4H₂O, Ni(NO₃)₂·6H₂O, Ni(CH₃COO)₂·4H₂O, polivinilpirolidon (PVP, K₃₀ M_w =40000), karbon siyahı, polivinildiflorür (PVDF), metanol, etanol, aseton, N-metil-2-pirolidon (NMP), hidroklorik asit, 4-nitrofenol (4-NP), NaBH₄, ayrıca saflaştırılmadan kullanılmıştır.

3.2 Malzemelerin Sentezi

3.2.1. Koordinasyon polimerlerinin sentezi

{K₂[Cu(pydc)₂].3H₂O}_n kompleksinin sentezi

Farklı iki metal iyonu içeren koordinasyon polimerlerinin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılan {K₂[Cu(pydc)₂].3H₂O}_n kompleksi literatürde yer alan yöntemde bazı modifikasyonlar gerçekleştirilerek sentezlenmiştir [141]. 10,00 g (59,84 mmol) piridin-2,3-dikarboksilik asit (pydcH₂) ve 6,71 g (119,82 mmol) KOH, su-DMF (30:5) karışımında çözüldü. 3,8 g (59,79 mmol) metalik bakır tozu çözeltiye eklenerek 80 °C'de 12 saat karıştırıldı. Çözeltinin rengi zaman içinde mavi olduğu görüldü. Sonrasında reaksiyona girmeyen metalik bakır tozları süzülerek çözülden ayrıldı ve çözelti oda koşullarında bekletilerek kristallendirildi.

CoCupydc-SC'in sentezi

0,25 g (0,47 mmol) {K₂[Cu(pydc)₂].3H₂O}_n ile 0,12 g (0,41 mmol) Co(NO₃)₂·6H₂O 20 mL suda oda koşullarında 3 saat karıştırıldı. Ardından oluşan ürün süzüldü. Süzüntü oda koşullarında 3 gün bekletilerek CoCupydc-SC kristallendirildi.

NiCupycd-SC'in sentezi

1 g (5,98 mmol) piridin-2,3-dikarboksilik asit ve 0,67 g (11,96 mmol) KOH 30 mL suda çözüldü. Çözeltiye 0,38 g (5,98 mmol) metalik bakır tozu eklendi. 1 saat boyunca 80 °C'de karıştırılan çözelti mavi rengini aldı ve çözeltiye 0,50 g (1,72 mmol) Ni(NO₃)₂·6H₂O eklenerek 2 saat daha karıştırıldı, oluşan turkuaz çözelti cam reaktöre alınarak ağzı sıkıca kapatıldı 100 °C'ye ısıtılmış etüve yerleştirildi. 20 saatin ardından NiCupycd-SC kristalleri süzülerek alındı.

CoCupycd-RT'in sentezi

1 g (1,90 mmol) {K₂[Cu(pydc)₂]·3H₂O}_n 10 mL saf suda çözüldü. Başka bir beherde 0,47 g (1,88 mmol) Co(CH₃COO)₂·4H₂O 10 mL suda çözüldü. Hazırlanan çözeltiler damla damla ilave edilerek oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldı. Oluşan mor renkli çökelek saf su ve metanol ile santrifüj yapılarak yıkandı ve 80 °C'deki etüvde kurutuldu.

NiCupycd-RT'in sentezi

CoCupycd-RT ile aynı yöntemle sentezlenmiş yalnızca Co(CH₃COO)₂·4H₂O yerine Ni(CH₃COO)₂·4H₂O kullanılmış ve turkuaz renkli çökelek elde edilmiştir.

CoCupycd-RTP'in sentezi

1 g (1,90 mmol) {K₂[Cu(pydc)₂]·3H₂O}_n ve 2,4 g PVP 15 mL saf suda çözüldü. Başka bir beherde 0,5 g (2,00 mmol) Co(CH₃COO)₂·4H₂O 10 mL suda çözüldü. Hazırlanan çözeltiler damla damla ilave edilerek oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Oluşan çözelti 12 saat boyunca oda koşullarında bekletildi. Oluşan mor renkli çökelek saf su ve metanol ile santrifüj yapılarak yıkandı ve 80 °C'deki etüvde kurutuldu.

NiCupycd-RTP'in sentezi

CoCupycd-RTP ile aynı yöntemle sentezlenmiş yalnızca Co(CH₃COO)₂·4H₂O yerine Ni(CH₃COO)₂·4H₂O kullanılmıştır ve turkuaz renkli çökelek elde edilmiştir.

CoCupycd-HT'nin sentezi

0,05 M {K₂[Cu(pydc)₂]·3H₂O}_n ve Co(CH₃COO)₂·4H₂O sulu çözeltisi hazırlandı. Bu çözeltiler damla damla ilave edilerek 3 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Meydana gelen çökelek süzüldü. Mor renkli süzüntüye 1 g PVP eklenerek homojen çözelti

meydana gelinceye kadar karıştırıldı. Oluşan çözelti cam reaktöre alınarak 100 °C'ye ısıtılmış etüvde 12 saat boyunca bekletildi. Meydana gelen çökelek santrifüj yapılarak ayrıldı ve saf su, metanolde defalarca yıkandı, 80 °C'lik etüvde kurutuldu.

NiCupydc-HT'nin sentezi

CoCupydc-HT ile benzer şekilde sentezlenmiş yalnızca $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ yerine $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kullanılmıştır.

CoCupydc-MW'nin sentezi

0,263 g (0,50 mmol) $\{\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pydc})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ ve 0,125 g (0,50 mmol) $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 20 mL suda çözülerek oda koşullarında 3 saat karıştırıldı. Oluşan çökelek süzülerek ayrıldı. Süzüntüye 5 g PVP ilave edildi. 600 W mikrodalga gücü uygulayarak 30 dakika sonra 130 °C'ye çıkarıldı. Ardından bu sıcaklıkta 1 saat boyunca bekletildi ve soğutuldu. Oluşan çökelek santrifüjle ayrıldı, saf su ve metanolle defalarca yıkandı ve kurutuldu.

NiCupydc-MW'nin sentezi

1 g (1,90 mmol) $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pydc})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve 0,47 g (1,89 mmol) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 20 mL suda çözülerek oda koşullarında 3 saat karıştırıldı. Oluşan çökelek süzülerek ayrıldı. Süzüntüye 1 g PVP ilave edildi. 600 W mikrodalga gücü uygulayarak 15 dk içinde 100 °C'ye çıkarıldı. Ardından bu sıcaklıkta 15 dakika boyunca bekletildi ve soğutuldu. Oluşan çökelek santrifüjle ayrıldı, saf su ve metanolle defalarca yıkandı ve kurutuldu.

CoCupydc-US'nin sentezi

1 g (1,90 mmol) $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pydc})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 'nın 15 mL'de sulu çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan çözeltiye 2,4 g PVP eklenerek 860 W güçte çalışan ultrasonik banyoda 15 dk boyunca sonikasyon işlemi uygulandı. Aynı bir beherde 0,5 g (2 mmol) $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'nın 10 mL'lik çözeltisi hazırlandı. Metal tuzu çözeltisi damla damla $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pydc})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ çözeltisine ilave edildi. 2 saat boyunca oda koşullarında sonikasyon sürdürüldü. Elde edilen malzeme saf su ve metanol ile birkaç kez santrifüj edilerek yıkandı ve kurutuldu.

NiCupydc-US'nin sentezi

CoCupydc-US ile benzer şekilde sentezlenmiş yalnızca $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ yerine $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kullanılmıştır.

CoCupydc-EG'nin sentezi

15 mL etilen glikolde $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pydc})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,5 g) ve PVP (0,815 g) çözülerek hazırlanan karışım $170\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ısıtılmıştır. Ardından 10 mL etilen glikol/su (1:1) karışımına 0,17 g $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ eklenerek hazırlanan çözelti, sıcak halde karışan $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pydc})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ /PVP çözeltisine 0,25 ml/dk hızla ilave edildi ve 1 saat daha $170\text{ }^\circ\text{C}$ 'de karıştırıldı. Sonrasında, çözeltinin sıcaklığı $80\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye düşürüldü ve 1 saat daha karıştırıldı. Çözelti soğutulduktan sonra, elde edilen malzeme saf su ve metanol ile birkaç kez santrifüj edilerek yıkandı ve kurutuldu.

NiCupydc-EG'nin sentezi

CoCupydc-EG ile benzer şekilde sentezlenmiş yalnızca $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ yerine $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kullanılmıştır.

3.2.2 Metal oksit nanomalzemelerin hazırlanması

Sentezlenen koordinasyon bileşikler karakterizasyon işlemlerinin ardından porselen krozede kül fırını içerisine alındı. Durgun hava atmosferindeki fırının sıcaklığı $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{dk}$ hızla arttırılarak oda sıcaklığından $400\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ulaşıldı ve bu sıcaklıkta iki saat süresince bekletildi. Ardından yavaşça oda sıcaklığına soğutuldu. Porselen krozede metal oksit tozları ultra saf su ile iki kez santrifüj edilerek yıkandı ve $80\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki etüvde kurutuldu.

3.3. Sentezlenen malzemelerin karakterizasyonu

Sentezlenen koordinasyon polimerlerinin elementel analizleri (C, H ve N) Leco Truspec Microelementel marka cihazla gerçekleştirilmiştir. FT-IR spektroskopisi çalışmaları Bruker Tensor 27 FT-IR Spektrometresinde KBr ile disk hazırlanarak $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$ 'de kaydedilmiştir. Termal Analiz çalışmaları SETERAM marka termogravimetrik analiz cihazında referans olarak Al_2O_3 ile $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{dakika}$ ısıtma hızında kuru hava atmosferinde gerçekleştirilmiştir. CoCupydc-SC, X-ışınları tek kristal yöntemi ile Bruker APEX II Quazar difraktometresi kullanılarak yapılmıştır.

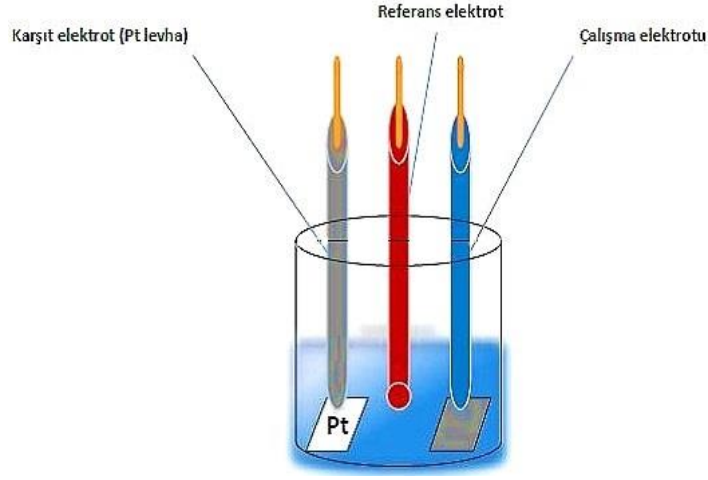
Toz XRD alışmaları Rigaku smartlab marka cihazla gerçekleştirilmiştir. FE-SEM analizleri Tescan marka cihazla incelenmiştir.

3.4. Elektrokimyasal lümler

Akım toplayıcı olarak kullanılan nikel köpük (~ 1 cm²) sırasıyla aseton, 1 M HCl, etanol ve ultra saf su ile 15'er dakika sonikasyon işlemi yapılarak üzerinde oluşan oksit tabaka giderilmiştir.

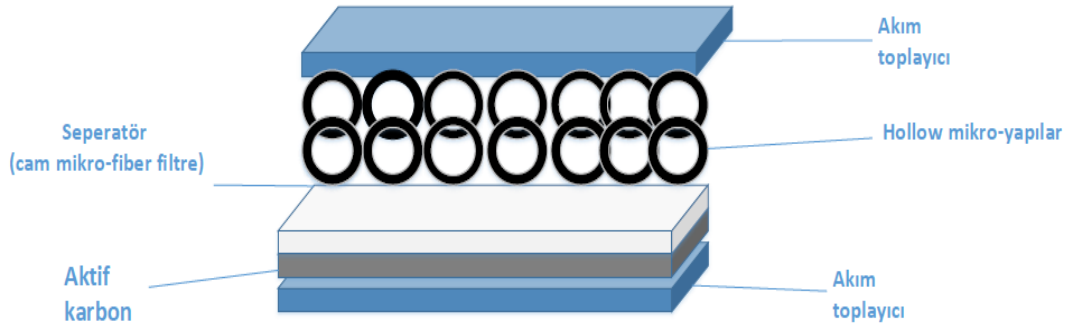
Aktif malzeme, iletkenliği sağlayan karbon siyahı ve bağlayıcı olarak kullanılan PVDF kütlege 8:1:1 oranlarında tartıldı. Agat havan'a alınan karışım üzerine çözücü olarak N-metil-2-pirolidon ilave edilerek homojen bir çamur halini alıncaya kadar karıştırıldı. Çamur bir pipet yardımıyla nikel köpük üzerine damlatıldı. Hazırlanan elektrotlar 80 C'lik etüvde 12 saat bekletilerek kurutuldu ve 20 MPa basınçta hidrolik pres ile preslendi. Elektrotlara kaplanan aktif malzeme miktarlarının 3-10 mg/cm² aralığında olduğu belirlendi. Son olarak elektrotlar 6 M KOH elektrolit içerisine daldırılarak 1 gece bekletilmiştir.

Nikel köpük üzerine hazırlanan metal oksit malzemelerin elektrokimyasal performansı, Gamry potentiostat/galvanostat Reference 600 model cihaz ile döngüsel voltametri (CV), kronopotansiyometri (CP) ve potentiostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) teknikleri kullanılarak test edildi. Ölçümler hem üç elektrotlu konfigürasyon (yarı hücre) hem de iki elektrotlu konfigürasyon (tam hücre) ile gerçekleştirildi. Üç elektrotlu konfigürasyonda; çalışma elektrotu (WE) nikel foam üzerine aktif malzeme, referans elektrot (RE) Ag/AgCl, karşıt elektrot (CE) platin levha (1 cm²) kullanıldı. Elektrokimyasal hücrede elektrolit olarak bütün testlerde 6 M KOH ile çalışılmıştır (şekil 3.1).



Şekil 3.1 : Üç elektrotlu ölçümün gösterimi.

Asimetrik süperkapasitör (ASC) CoCupyc-HT'nin termal bozunmasından elde edilen CoCuO_x-HT (5CuO/CuCo₂O₄)'den oluşan bir katot (pozitif elektrot), kahveden elde edilen bir aktif karbondan (AC) anot (negatif elektrot) ile üretilmiştir. Anot ve katotun aktif malzeme miktarları, üçlü konfigürasyonda test edilen şarj/deşarj eğrilerinden hesaplanan kapasitans değerleriyle şarj dengesi kurulacak şekilde ayarlanmıştır. Oluşturulan aygıtta nikel foam akım toplayıcı üzerine kaplanan anot ve katot arasına seperatör olarak mikrofiber glass filtre, elektrolit olarak ise 6 M KOH kullanılmıştır. ASC'nin elektrokimyasal testleri diğer ölçümlerden farklı olarak iki elektrotlu konfigürasyonda ve oda koşullarında gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 : ASC aygıtın şematik gösterimi.

3.5. Katalitik Ölçümler

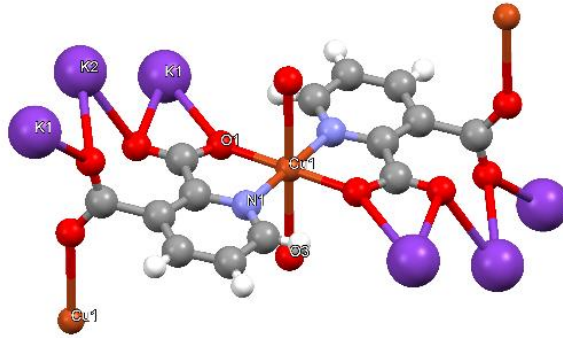
Sentezlenen bazı metal oksitlerin katalizör olarak kullanılarak 4-nitrofenolün (4-NP), NaBH₄ varlığında 4-aminofenole (4-AMP) indirgenme reaksiyonundaki katalitik etkinliği literatürde yer alan çalışmalara benzer yöntemlerle oda koşullarında

gerçekleştirilmiştir [130]. Reaksiyon için 1 mM 4-NP ve 0,1 M NaBH₄ sulu çözeltileri reaksiyondan hemen önce hazırlanmıştır. UV-Gör spektroskopisinde kullanılan kuvarz küvetlere 1 mM 4-NP'den 1 mL koyularak üzerine kullanılan katalizörlerden 0,75 mg (~0,2 mg/mL) tartılarak eklendi. Sonrasında, 2,5 mL ultra saf su karışıma eklenerek, adsorpsiyon-desorpsiyon dengesinin sağlanması ve homojen bir dağılımın sağlanması için ultrasonik banyoda birkaç dakika bekletildi. 0,1 M NaBH₄ çözeltisinden 100 µl alınarak reaksiyon karışımına eklenerek reaksiyon başlatılmıştır. Reaksiyon karışımı ultrasonik banyoda 30 saniye daha bekletilerek ilk ölçüm alındı. İlerleyen ölçümler için belirli zaman periyotlarında, karıştırma işlemi yapılmadan UV-2600 model SHIMADZU UV-VIS spektrofotometre cihazıyla 200-500 nm dalga boyu aralığında ölçümler alınarak reaksiyon takip edilmiştir.

4. BULGULAR

4.1. Sentez

Tez çalışmasında, iki aşamalı sentez yöntemiyle iki farklı metal iyonu içeren koordinasyon polimerlerinin sentezlenmesi hedeflenmiştir. İlk aşamada başka bir çalışmada sentezlenen $\{K_2[Cu(pydc)_2] \cdot 3H_2O\}_n$ [141] hazırlanmış ardından bu komplekste yer alan K^+ iyonları $Co(II)$ veya $Ni(II)$ iyonlarıyla yer değiştirilerek iki farklı metal iyonu içeren koordinasyon polimerlerinin hazırlanması planlanmıştır. $\{K_2[Cu(pydc)_2] \cdot 3H_2O\}_n$ koordinasyon polimerinde $Cu(II)$ ve $pydc$ ligantının koordinasyon bağı ile sıkıca bağlı olduğu ve bu bağın ikinci metalin yapıya dahil olmasıyla korunacağı ve bu sayede yeni koordinasyon polimerlerinin sentezi öngörülmüştür (Şekil 4.1). Nitekim benzer yöntemle başka bir çalışmada iki farklı metal iyonu içeren ($Cu(II)$ ve $Ag(I)$, $Cu(II)$ ve $Cd(II)$) koordinasyon polimerleri rapor edilmiştir [142]. Yeni hazırlanması planlanan koordinasyon polimerlerinin tek kristal formda sentezlenmesi ve yapı çözümü ile iki farklı metal iyonu içeren koordinasyon polimerlerinin yapı karakterizasyonunun yapılması planlanmıştır.



Şekil 4.1 : $\{K_2[Cu(pydc)_2] \cdot 3H_2O\}_n$ kompleksinin koordinasyon geometrisi [141].

$\{K_2[Cu(pydc)_2] \cdot 3H_2O\}_n$ kompleksi literatürdeki yöntemle göre kristal formda sentezlenmiştir [141]. $\{K_2[Cu(pydc)_2] \cdot 3H_2O\}_n$ kompleksinin sulu çözeltisine çeşitli koşullarda $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ ve $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ tuzlarının sulu çözeltileri ilave edilerek iki farklı metal iyonu içeren mikro/nano formda iki farklı metal iyonu içeren koordinasyon polimerleri ayrıca tek kristal formda da 30 – 50 μm boyutlarında

sentezlenmiştir. Co(II) iyonu içeren kompleksin tek kristalinin yapı çözümü gerçekleştirilebilmiş olmasına karşın Ni(II) iyonu içeren kompleksin tek kristalinin yapı çözümü yüksek miktarda disorder içermesinden dolayı gerçekleştirilememiştir. Sentezlenen Co(II) kompleksinin kapalı formülü elementel analiz, termal analiz ve X-ışını tek kristal analizinden edinilen bilgiler ışığında önerilmiştir.

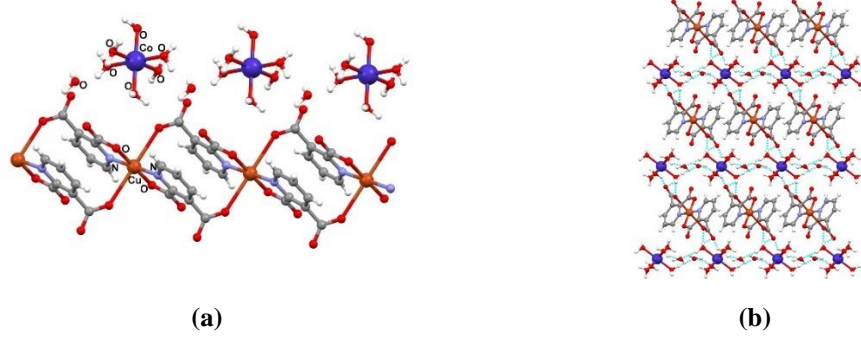
4.2. Koordinasyon Polimerlerinin Karakterizasyonu

Sentezlenen koordinasyon polimerleri elementel analiz ile yapılarında yer alan C, H ve N miktarları, ICP-OES analizi ile Cu(II), Co(II), Ni(II) miktarları belirlenmiş, FT-IR analizi ile komplekslerin yapılarında yer alan karboksilat grubu titreşimleri ile karboksilat gruplarının koordinasyon davranışı ile ilgili bilgi edinilmiştir ve bu sayede komplekslerin kapalı formülleri önerilmiştir. Hedeflenen her iki kompleks içinde tek kristal formunda malzeme sentzlenebilmiş olmasına rağmen yalnızca CuCopydc-SC kompleksinin yapısı çözülebilmıştır. Toz XRD analizi ile kristallikleri, termogravimetrik analiz ile komplekslerin bozunma sıcaklıkları, FE-SEM analizi ile yüzey görüntüleri ve morfolojileri hakkında bilgi edinilerek karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Koordinasyon polimerlerinin karakterizasyonlara ait tartışma ve grafikler bu bölümde yer almaktadır.

4.2.1. Tek Kristal Analizi

CoCuppydc-SC ve NiCuppydc-SC komplekslerin tek kristal formda sentzlenebilmiş olmasına rağmen yalnızca CoCuppydc-SC'nın yapı çözümü gerçekleştirilebilmiştir. CoCuppydc-SC kompleksi triklinik birim hücreye ve $P\bar{1}$ uzay grubunda kristallenmiştir. Birim hücre parametrelerinin $a = 6,9597(15)$ $b = 7,4967(14)$ $c = 11,248(3)$ Å, $\alpha = 85,062(9)$, $\beta = 72,410(9)$ ve $\gamma = 66,018(8)^\circ$ olduğu belirlenmiştir. CoCuppydc-SC kompleksinde $[\text{Cu}(\text{pydc})_2]^{2-}$ biriminde pydc ligantı Cu(II) iyonuna piridin azotu ve 2-konumundaki karboksilat oksijeninden şelat formda koordine olduğu 3-konumundaki karboksilat oksijen atomuyla komşu birimdeki Cu(II) iyonuna koordine olarak çift zincir yapısını oluşturmaktadır. Pydc kompleksleri literatürü incelendiğinde Cu(II) kompleksleri için $[\text{Cu}(\text{pydc})_2]^{2-}$ formu yaygın olarak görülmektedir. Co(II) iyonu ile pydc arasında bir koordinasyon bağının bulunmadığı Co(II) iyonlarının hekzaakuakobalt(II) iyonu olarak kristalin boşluklarında yer alarak tamamlayıcı katyon görevini üstlendiği belirlendi. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ile $[\text{Cu}(\text{pydc})_2]^{2-}$

hidrojen bağları ile kristalin supramoleköl yapısını oluşturduğu görölmüştür (Şekil 4.2). Ni(II)/Cu(II) kompleksinin ise tek kristal yapısı çözülemediği için pydc'nin Ni(II) ve Cu(II) komplekslerindeki yaygın davranışları ve hazırlanan kompleksin elementel, termal ve FT-IR analizleri göz önüne alınarak kompleksler için yapı önerisi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.2 : {[Co(H₂O)₆Cu(pydc)₂]·H₂O}_n kompleksinin (a) gösterimi ve (b) supramoleköl yapısı.

4.2.2. Elementel, ICP-OES analizi ve FT-IR spektrumları

Komplekslerin kapalı formüllerinin önerilmesinde elementel, ICP-OES analizi ve FT-IR spektrumları dikkate alınmıştır ve bu sebeple üç analiz yöntemi bu bölümde birlikte tartışılmıştır. Koordinasyon polimerlerinin elementel analiz ve ICP-OES analizlerine ilişkin bilgiler Çizelge 4.1'de yer almaktadır.

Komplekslerin tek kristal formda sentezinin ardından mikro/nano formda sentezi için oda sıcaklığında (RT), oda sıcaklığında PVP yardımıyla (RTP), hidrotermal (HT), mikrodalga (MW) ve ultrasonik (US) sentez yöntemleriyle farklı parçacık büyüklüğünde ve biçiminde koordinasyon polimerlerinin hazırlanması hedeflenmiştir. Planlandığı biçimde farklı parçacık büyüklüğünde koordinasyon polimerleri hazırlanmasına karşın sentezlenen koordinasyon polimerlerinin sürpriz biçimde farklı içeriğe de sahip olduğu görölmüştür. Tek kristal formda sentezlenen bileşiklerin elementel analiz sonuçlarına göre kapalı formülleri {[Co(H₂O)₆Cu(pydc)₂]·H₂O}_n (CoCupydc-SC) ve {[Cu(pydc)][Ni(pydc)]·6H₂O}_n (NiCupydc-SC) biçiminde önerilebilir. CoCupydc-SC kompleksinin kapalı formülünde tek kristal analizi ile desteklenmiştir. Kristal analizi ile ifade edildiği biçimde kapalı formülle pydc ligantları yalnızca Cu(II) iyonu ile koordinasyona katılmış ve [Cu(pydc)₂]²⁻ zincirini meydana getirmiştir. [Co(H₂O)₆]²⁺ ise yük denkliğini sağlayarak kristal boşluklarında yer almıştır. {[Cu(pydc)][Ni(pydc)]·6H₂O}_n kompleksinin yapısı tek kristal analizi ile

aydınlatılamamıştır. Literatürü incelendiğinde pydc liganının d bloğu metal iyonlarıyla en yaygın koordinasyon biçiminin piridin azotu ve 2-konumundan metal iyonlarına şelat biçiminde ve 3-konumundaki karboksilat oksijeni ile komşu birimdeki metal iyonu ile bağlanmak suretiyle koordinasyon polimeri meydana getirme olduğu görülmüştür [143] [144, 145]. Sözkonusu koordinasyon biçimi ile komplekslerin elementel analizinin birbiri ile uyumlu olduğu hesaplanmıştır. Bu sebeple NiCupydc-SC kompleksinin kapalı formülü $\{[\text{Cu}(\text{pydc})][\text{Ni}(\text{pydc})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ olarak önerilmiştir.

Çizelge 4.1 : Komplekslerin elementel ve ICP analizi.

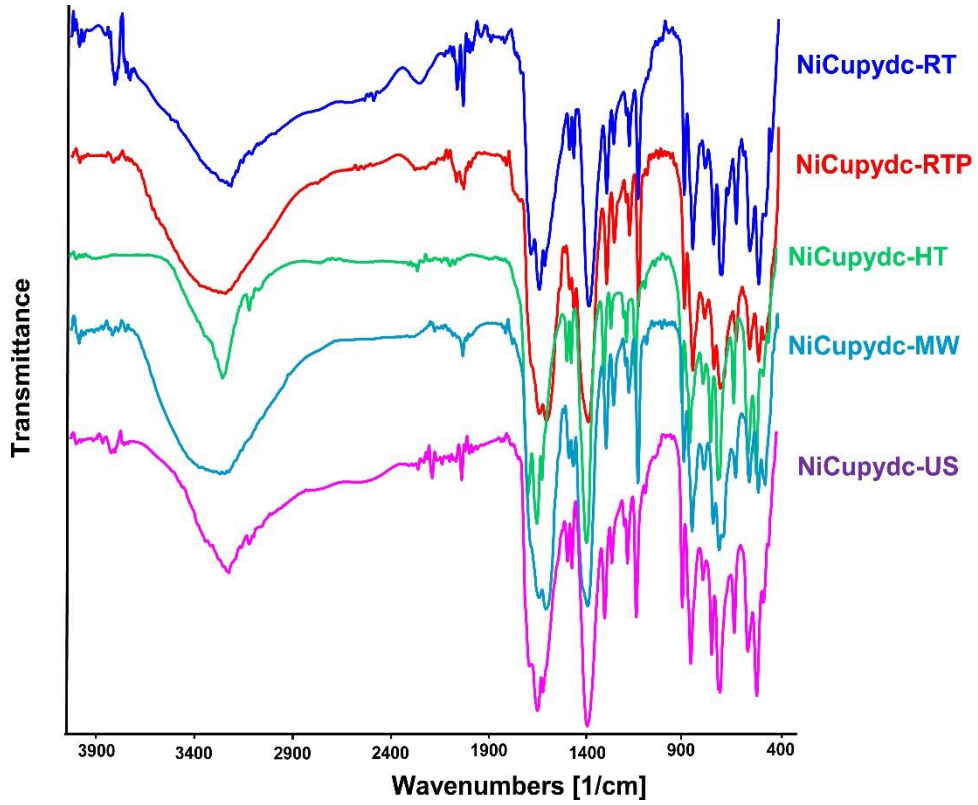
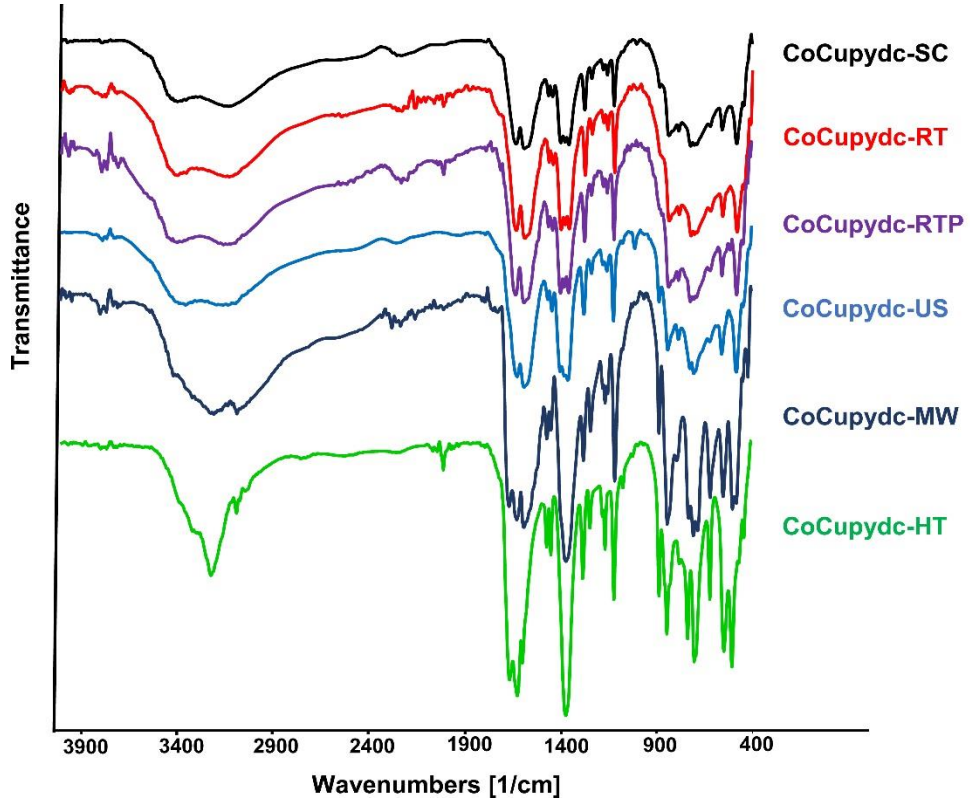
Kompleksin önerilen kapalı formülü	%C	%H	%N	Cu/M (ICP) (M = Co veya Ni)
CoCupydc-SC $\{[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cu}(\text{pydc})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$	28.08 (29.05)	3.51 (3.48)	4.67 (4.84)	
NiCupydc-SC $\{[\text{Cu}(\text{pydc})][\text{Ni}(\text{pydc})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$	28.79 (30.00)	3.11 (3.24)	4.88 (5.00)	
CoCupydc-RT $\{[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cu}(\text{pydc})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$	28.32 (29.05)	3.62 (3.48)	4.68 (4.84)	1,04 (1,08)
NiCupydc-RT $\{[\text{Cu}(\text{pydc})]_6[\text{Ni}(\text{pydc})] \cdot 9\text{H}_2\text{O}\}_n$	32.54 (33.48)	2.33 (2.24)	5.29 (5.58)	6,50 (6,49)
CoCupydc-RTP $\{[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cu}(\text{pydc})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$	28.19 (29.05)	3.57 (3.48)	4.64 (4.84)	1,00 (1,08)
NiCupydc-RTP $\{[\text{Cu}(\text{pydc})]_4[\text{Ni}(\text{pydc})] \cdot 9\text{H}_2\text{O}\}_n$	29.57 (32.32)	2.87 (2.56)	4.77 (5.38)	4,43 (4,33)
CoCupydc-HT $\{[\text{Cu}(\text{pydc})]_3[\text{Co}(\text{pydc})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$	34.19 (34.24)	2.03 (2.05)	5.64 (5.71)	3,56 (3,23)
NiCupydc-HT $\{[\text{Cu}(\text{pydc})]_9[\text{Ni}(\text{pydc})]_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}\}_n$	32.98 (33.35)	2.08 (2.31)	5.51 (5.56)	2,69 (2,44)
CoCupydc-MW $\{[\text{Cu}(\text{pydc})]_2[\text{Co}(\text{pydc})]_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$	32.99 (33.01)	2.37 (2.45)	5.48 (5.50)	0,692 (0,719)
NiCupydc-MW $\{[\text{Cu}(\text{pydc})]_7[\text{Ni}(\text{pydc})]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}\}_n$	33.60 (33.20)	2.45 (2.39)	5.26 (5.53)	3,67 (3,79)
CoCupydc-US $\{[\text{Cu}(\text{pydc})][\text{Co}(\text{pydc})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$	30.53 (29.99)	3.03 (3.24)	4.95 (5.00)	1,13 (1,08)
NiCupydc-US $\{[\text{Cu}(\text{pydc})]_6[\text{Ni}(\text{pydc})] \cdot 15\text{H}_2\text{O}\}_n$	32.32 (34.45)	2.42 (2.62)	5.28 (5.74)	6,53 (6,50)

Oda sıcaklığında (RT), oda sıcaklığında PVP varlığında (RTP), hidrotermal (HT), mikrodalga (MW) ve ultrasonik sentez (US) yöntemleriyle hazırlanan komplekslerin kapalı formülleri elementel analiz ve ICP-OES analizleriyle önerilmiştir. CoCupydc-RT, CoCupydc-RTP ve CoCupydc-US komplekslerin kapalı formülleri tek kristal analizine benzer şekilde $\{[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cu}(\text{pydc})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ olarak önerildi. Ancak hidrotermal sentezle hazırlanan CoCupydc-HT ve mikrodalga sentez yöntemiyle hazırlanan CoCupydc-MW kompleksinin farklı bir kapalı formüle sahip olduğu hesaplanmış ve sırasıyla $\{[\text{Cu}(\text{pydc})]_3[\text{Co}(\text{pydc})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ ve

$\{[\text{Cu}(\text{pydc})]_2[\text{Co}(\text{pydc})]_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$ biçiminde önerilmiştir. Bu komplekslerde pydc ligantı üç dişli olarak (piridin azotu, iki konumundaki karboksilat oksijeni ve üç konumundaki karboksilat oksijeni) metal iyonları arasında koordinasyon polimeri oluşturduğu söylenebilir. Söz konusu komplekslerde pydc ligantı aynı koordinasyon biçimine sahip olmasına rağmen çift zincir geometrisine sahip $[\text{Cu}(\text{pydc})_2]_n^{2-}$ kompleksinde Cu(II)-O(3-konumundaki karboksilat grubuna ait) bağı uzunluğu diğer Cu(II)-O'daki (2-konumundaki karboksilat grubuna ait) Cu(II) ile pydc'nin 3-konumundaki karboksilat oksijeninin bağ uzunluğundan Jahn-Teller bozulmasından dolayı daha uzun olması beklenmektedir [146].

Komplekslerin FT-IR spektrumları Şekil 4.3.de seçilen gerilme titreşimleri Çizelge 4.2'de verilmiştir. Komplekslerin FT-IR spektrumlarından yararlanarak pydc ligantının yapısında yer alan karboksilat grubunun koordinasyon davranışları hakkında bilgi edinilebilir. Komplekslerin $1650 - 1550 \text{ cm}^{-1}$ 'de piridin-2,3-dikarboksilat grubuna ait karboksilat gruplarından kaynaklanan asimetric gerilme titreşimleri ve yine karboksilat gruplarına ait simetric gerilme titreşimleri $1405 - 1350 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. İlgili gerilme titreşimlerinin dalga sayısı, karboksilat gruplarının bağ uzunluklarına bağlı olarak değişebilmektedir. Karboksilatın metal iyonu koordinasyonu ile meydana gelen farklı koordinasyon biçimleri dolayısıyla farklı bağ uzunlukları oluşabilmekte bu da karboksilat grubu titreşimlerini değiştirebilmektedir. Karboksilat grubu içeren koordinasyon bileşiklerinin FT-IR spektrumları ile karboksilat gruplarının bağlanma biçimi veya bağ uzunluklarıyla ilgili bilgi edinilebilmektedir [147]. $\{[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cu}(\text{pydc})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ kapalı formülüne sahip CoCupydc-RT, CoCupydc-RTP ve CoCupydc-US IR spektrumlarında karboksilat gruplarının asimetric gerilme titreşimlerinin ve simetric gerilme titreşimlerinin ikiye yarıldığı gözlenmiştir. Sırasıyla $\{[\text{Cu}(\text{pydc})]_3[\text{Co}(\text{pydc})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ ve $\{[\text{Cu}(\text{pydc})]_2[\text{Co}(\text{pydc})]_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$ formülleriyle gösterilen CoCupydc-HT ve CoCupydc-MW komplekslerinin ise karboksilat gruplarının asimetric gerilme titreşimlerinin üçe, simetric gerilme titreşimlerinin ise bire yarıldığı gözlenmiştir. Bu bilgiler ışığında, CoCupydc-HT ve CoCupydc-MW komplekslerinde birbirinden bağımsız ve farklı miktarlarda $[\text{M}(\mu\text{-pydc})]_n$ zincirlerinin bulunduğu şeklinde yorumlanabilir.

Benzer çerçeveden bakıldığı zaman NiCupydc-RT, NiCupydc-RTP, NiCupydc-RTP, NiCupydc-HT, NiCupydc-MW ve NiCupydc-US komplekslerinin IR spektrumlarının tümünde karboksilat gruplarının asimetric gerilme titreşimlerinin üçe, simetric gerilme titreşimlerinin ise bire yarıldığı gözlenmiştir. Bu sebeple elementel analiz ve ICP-OES analizinden edililen bilgiler ile kapalı formüllerin sırasıyla $\{[\text{Cu}(\text{pydc})]_6[\text{Ni}(\text{pydc})] \cdot 9\text{H}_2\text{O}\}_n$ $\{[\text{Cu}(\text{pydc})]_4[\text{Ni}(\text{pydc})] \cdot 9\text{H}_2\text{O}\}_n$ $\{[\text{Cu}(\text{pydc})]_9[\text{Ni}(\text{pydc})]_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}\}_n$ $\{[\text{Cu}(\text{pydc})]_7[\text{Ni}(\text{pydc})]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}\}_n$ ve $\{[\text{Cu}(\text{pydc})]_6[\text{Ni}(\text{pydc})] \cdot 15\text{H}_2\text{O}\}_n$ biçiminde olduğu önerilmektedir. Cu/Ni komplekslerinin tümünde farklı miktarda bir boyutlu $[\text{M}(\text{pydc})]_n$ zincirleri bulunduğu öngörülmektedir (Şekil 4.4.). Buna göre komplekslerden CoCupydc-SC, CoCupydc-RT, CoCupydc-RTP ve CoCupydc-US A tipi koordinasyon biçimine, CoCupydc-HT ve CoCupydc-MW B tipi koordinasyon biçimine sahiptir. NiCupydc komplekslerinin tamamı ise B tipi koordinasyon biçimine sahip olduğu belirlenmiştir.

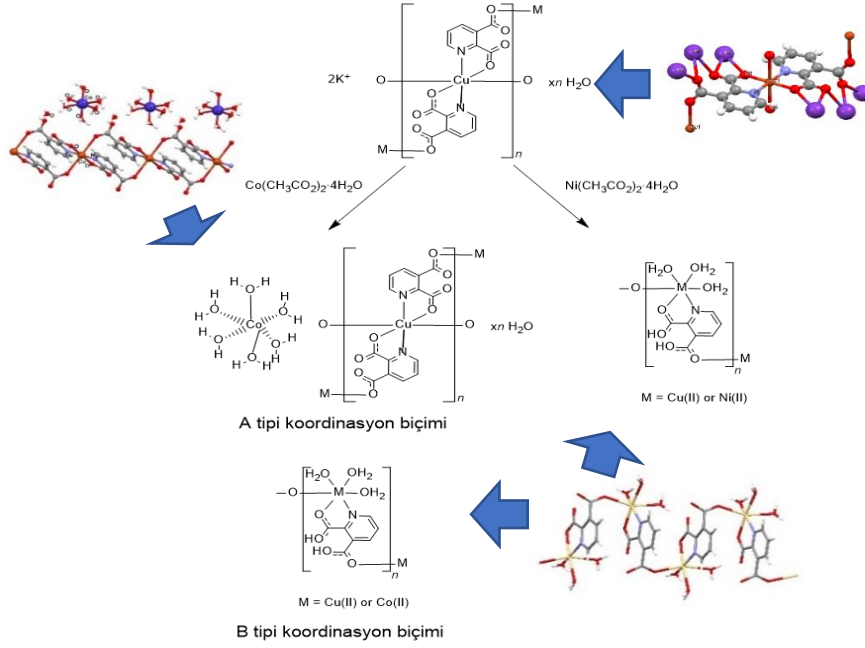


Şekil 4.3 : Komplekslerin FT-IR spektrumları.

Çizelge 4.2 : Komplekslerin karakteristik IR titreşim değerleri (cm⁻¹)*.

PydcH₂/ Kompleksler	v(OH)	v_{asim}(COO)	v_{sim}(COO)
PydcH₂	3424(y)	1603, 1583(ş)	1364(ş)
CoCupydc-SC	3394(y), 3128	1630, 1586	1397, 1356
CoCupydc- EG	3168(y)	1640, 1550	1404, 1356
CoCupydc- RT	3405, 3131	1632, 1588	1398, 1356
CoCupydc- RTP	3405, 3131	1632, 1588	1398, 1356
CoCupydc-US	3360	1622, 1586	1397, 1358
CoCupydc- HT	3216	1660, 1618, 1591	1366
CoCupydc- MW	3200	1662, 1622, 1586	1366
NiCupydc-SC	3250	1626, 1566	1400, 1374
NiCupydc-EG	3209	1622, 1620, 1592	1366
NiCupydc-RT	3197	1662, 1619, 1592	1367
NiCupydc- RTP	3218	1662, 1619, 1582	1370
NiCupydc-HT	3220	1662, 1619, 1592	1367
NiCupydc- MW	3272	1660, 1619, 1582	1370
NiCupydc-US	3194	1660, 1619, 1591	1366

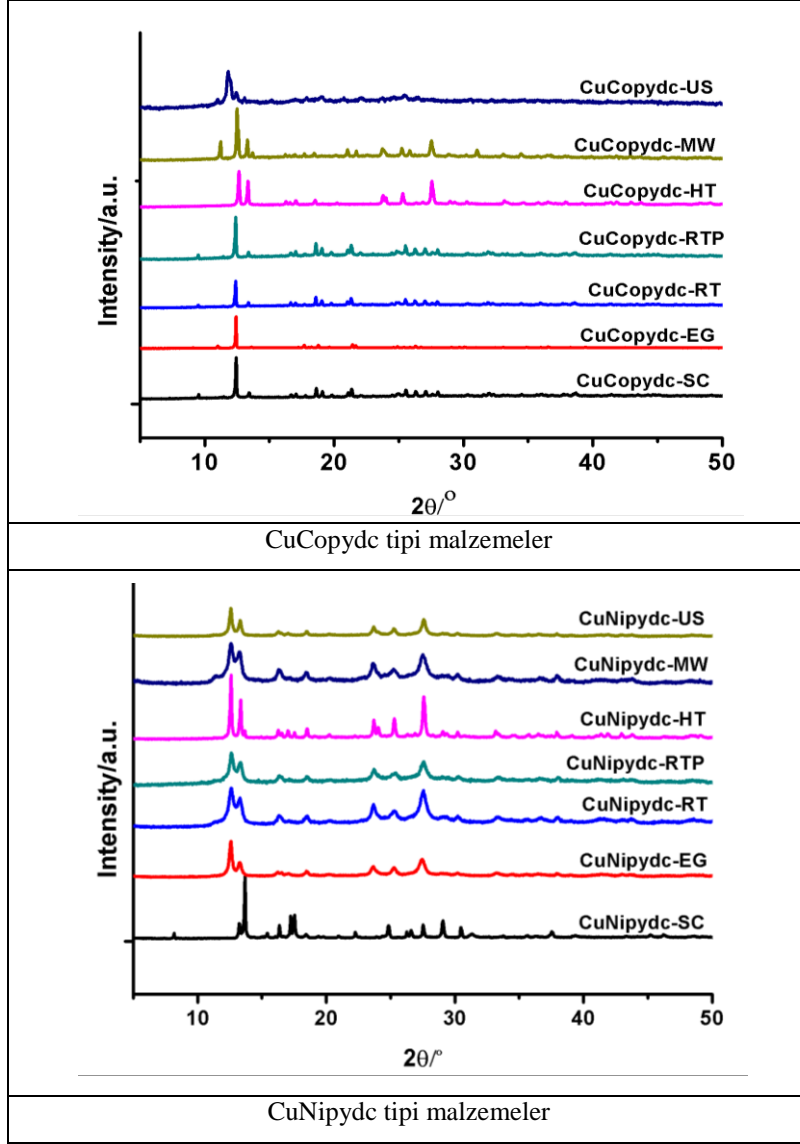
*o = orta; ş = şiddetli; y = yayvan



Şekil 4.4 : Pydc'nin komplekslerdeki koordinasyon biçiminin gösterimi.

4.2.3. Toz XRD Analizi

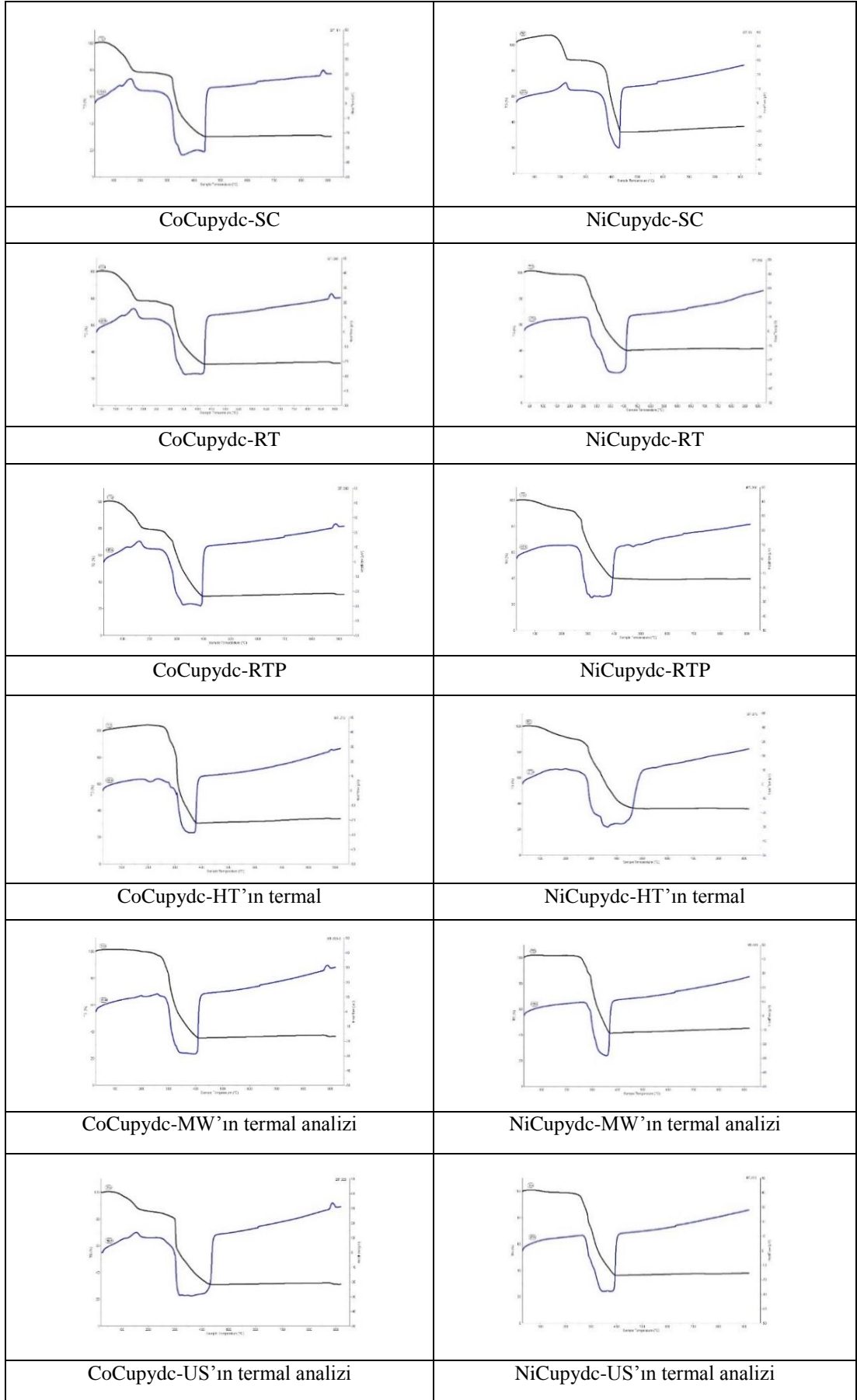
Koordinasyon bileşiklerinin toz XRD analizi gerçekleştirilerek kristallikleri ve örgü yapıları hakkında bilgi edinilebilmektedir. Toz XRD analizleri incelenerek sentezlenen tüm komplekslerin kristal yapılı olduğu olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.5'den görüldüğü gibi CoCupydc-SC, CoCupydc-RT, CoCupydc-RTP ve CoCupydc-US komplekslerinin toz XRD desenleri birbiri ile uyumlu olduğu, CoCupydc-HT ve CoCupydc-MW kompleksinin XRD desenleri ise kendi aralarında uyumlu olduğu görülmüştür. Buradan birbiri ile uyumlu desenlere sahip komplekslerin aynı kristal örgüsüne sahip olduğu düşünülebilir. Benzer şekilde Şekil 4.5'de verilen NiCupydc komplekslerinin oldukça benzer kristal örgüsüne sahip olduğu düşünülmüştür. Komplekslerin toz XRD desenlerinden elde edilen bilgiler ile FT-IR ve elementel analiz'den edinilen bilgilerin birbiriyle uyumlu olduğu görülmüştür.



Şekil 4.5 : Komplekslerin XRD desenleri.

4.2.4. Termal Analiz

Sentezlenen komplekslerin termogravimetrik analizleri ve diferansiyel termal analizleri 30-900 °C aralığında alümina kroze kullanılarak kuru hava atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Komplekslerin termal bozunmalarında ilk aşamada yapılarında yer alan su molekülleri uzaklaşmıştır. İkinci aşamada ise komplekslerin yapılarında yer alan pydc ligantları yanarak uzaklaşmaktadır. Komplekslerin termal bozunmalarına ilişkin veriler Şekil 4.6.'da ve Çizelge 4.3'de verilmiştir. Komplekslerin termal bozunma ürünlerinin CuO/NiO veya CuO/CuCo₂O₄ kompozitleri olduğu hesaplanmıştır. Ayrıca, komplekslerin büyütülmüş termal analiz eğrileri EK B'de sunulmuştur.



Şekil 4.6 : Komplekslerin termal analiz eğrileri.

Çizelge 4.3 : Komplekslerin Termal Analizi.

Kompleksin adı ve önerilen formülü	[[Co(H ₂ O) ₆][Cu(pydc) ₂]·H ₂ O] _n (CoCupydc-SC)			[[Cu(pydc)][Ni(pydc)]·6H ₂ O] _n (NiCupydc-SC)		
	Sıcaklık (°C)	Hesaplanan %	Deneysel %	Sıcaklık (°C)	Hesaplanan %	Deneysel %
H ₂ O	42-222	21,78	22,47	147-247	19,26	19,16
Pydc	222-444	50,14	47,89	247-441	53,22	56,01
Son kütle	444	28,08	29,64	441	27,51	24,83
	[[Co(H ₂ O) ₆][Cu(pydc) ₂]·H ₂ O] _n (CoCupydc-RT)			[[Cu(pydc)] ₆ [Ni(pydc)]·9H ₂ O] _n (NiCupydc-RT)		
	Sıcaklık (°C)	Hesaplanan %	Deneysel %	Sıcaklık (°C)	Hesaplanan %	Deneysel %
H ₂ O	47-247	19,26	19,16	49-366	59,38	60,33
Pydc	247-441	53,22	56,01			
Son kütle	441	27,51	24,83	366	40,62	39,67
	[[Co(H ₂ O) ₆][Cu(pydc) ₂]·H ₂ O] _n (CoCupydc-RTP)			[[Cu(pydc)] ₄ [Ni(pydc)]·9H ₂ O] _n (NiCupydc-RTP)		
	Sıcaklık (°C)	Hesaplanan %	Deneysel %	Sıcaklık (°C)	Hesaplanan %	Deneysel %
H ₂ O	33-202	22,27	20,76	35-399	65,64	61,18
Pydc	202-398	50,13	50,13			
Son kütle	398	27,60	29,11	399	34,36	38,82
	[[Cu(pydc)] ₃ [Co(pydc)]·4H ₂ O] _n (CoCupydc-HT)			[[Cu(pydc)] ₉ [Ni(pydc)] ₄ ·18H ₂ O] _n NiCupydc-HT)		
	Sıcaklık (°C)	Hesaplanan %	Deneysel %	Sıcaklık (°C)	Hesaplanan %	Deneysel %
H ₂ O	47-383	68,07	73,61	35-233	9,88	10,09
Pydc				233-455	59,15	54,14
Son kütle	383	31,92	26,39	455	30,97	35,77

Çizelge 4.3 (devam) : Komplekslerin Termal Analizi.

[[Cu(pydc)] ₂ [Co(pydc)] ₃ ·8H ₂ O] _n (CoCupydc-MW)			[[Cu(pydc)] ₇ [Ni(pydc)] ₂ ·12H ₂ O] _n (NiCupydc-MW)			
	Sıcaklık (°C)	Hesaplanan %	Deneysel %	Sıcaklık (°C)	Hesaplanan %	Deneysel %
H ₂ O	30-408	67,96	65,57	30-372	59,27	60,26
Pydc						
Son kütle	408	32,03	34,43	372	40,72	39,74
[[Cu(pydc)][Co(pydc)]·6H ₂ O] _n (CoCupydc-US)			[[Cu(pydc)] ₆ [Ni(pydc)]·15H ₂ O] _n (NiCupydc-US)			
	Sıcaklık (°C)	Hesaplanan %	Deneysel %	Sıcaklık (°C)	Hesaplanan %	Deneysel %
H ₂ O	40-424	71,01	69,29	51-397	63,57	64,71
Pydc						
Son kütle	424	28,99	30,71	397	36,42	35,29

4.2.5. FE-SEM Analizi

Komplekslerin yüzey özellikleri FE-SEM analizi ile belirlenmiştir (Şekil 4.7 ve Şekil 4.8). CoCupydc-RT kompleksinin FE-SEM görüntüsü incelendiğinde yaklaşık 2 µm boyutlarında düzensiz mikroparçacıklardan oluştuğu ve bu parçacıkların bir bölümünün yüzeylerinde kırıklar olduğu görülmüştür. PVP varlığında sentezlenen CoCupydc-RTP kompleksinin FE-SEM görüntüsü incelendiğinde parçacıkların benzer morfolojide ve düzensizlikte dağıldığının ancak boyutlarının küçüldüğü ve daha pürüzsüz bir yüzeye sahip parçacıkların oluştuğu görülmüştür. Hidrotermal yöntemle sentezlenen CoCupydc-HT'nin FE-SEM görüntüsü incelendiğinde 500 nm düzeyinde nanotabakaların oluştuğu ve bu yapıların birbirini ile paralel olarak istiflendiği gözlenmiştir. Mikrodalga yöntemle sentezlenen CoCupydc-MW'nin FE-SEM görüntüsü incelendiğinde 600 nm düzeyinde iki boyutlu nanotabakaların oluştuğu ve bu yapıların birbirine zigzag ve rastgele olarak birbirine geçtiği gözlenmiştir. Ultrasonik yöntemle sentezlenen CoCupydc-US'nin FE-SEM görüntüsünde 500 nm'lik nanotabakaların oluştuğu söz konusu tabakaların CoCupydc-MW'm aksine düzenli olarak istiflenerek 5 µm düzeyinde mikroblok yapıları oluşturduğu belirlenmiştir. NiCupydc-RT kompleksinin FE-SEM görüntüsü

incelendiğinde nanoboyutlarda iğne yapılı parçacıklardan oluştuğu bu parçacıkların düzensiz olarak istiflendiği gözlenmiştir. PVP varlığında hazırlanan NiCupycd-RTP kompleksi ile NiCupycd-RT'nin yüzey görüntülerinin birbirinden oldukça farklı olduğu gözlenmiştir. NiCupycd-RTP kompleksinin yüzey görüntüsü incelendiğinde küresel ve yumuşak köşeli yapıların bulunduğu parçacıkların 50 nm civarında olduğu tespit edilmiştir. PVP'nin NiCupycd üzerine kaplanmış olma ihtimalinden söz edilebilir. Ancak yapılan elementel analiz, termal analiz ve FT-IR'de yapıda PVP varlığına ilişkin bilgi edinilememiştir. NiCupycd-HT'nin FE-SEM görüntüsü incelendiğinde 300 nm boyutlarında nanotabakalardan oluştuğu gözlenmiş ancak bu nanotabakaların organize yapılar oluşturduğu söylenemez. NiCupycd-MW'nin FE-SEM görüntüsü incelendiğinde 500 nm boyutlarında iğneye benzeyen yapılardan oluştuğu gözlenmiş ancak bu söz konusu iğne yapılı yapılar yeniden organize olarak 1-2 µm boyutlarında deniz kestanesini andıran bir morfolojiyi meydana getirmiştir. NiCupycd-US'nin FE-SEM görüntüsü incelendiğinde 500 nm boyutlarında bükülmüş iğneli yapılardan oluştuğu gözlenmiş ayrıca bükülmüş iğnelerin yeniden organize olarak 2 µm boyutlarında küresel mimaride yapılar meydana getirdiği gözlenmiştir. CoCupycd ve NiCupycd-tipi malzemelerin büyütülmüş FE-SEM görüntüleri ayrıca EK C'de gösterilmiştir.

Ayrıca mikrodalga ve ultrasonik sentez yöntemleri kullanılarak; güç, süre, sıcaklık, PVP miktarı ve başlangıç maddelerinin miktarlarının malzeme morfolojisine etkisi incelenmiştir. PVP varlığında aynı koşullarda sentezlenen örneğe göre, CoCupycd-US daha büyük parçacık boyutuna sahip olduğu görülmüştür. Ultrasonik banyo sıcaklığının 80 °C'ye çıkarılması malzeme oluşumunu olumsuz etkilemiştir. NiCupycd'lere bakıldığında, oda koşullarında sentezlenen NiCupycd-US bükülmüş iğneli yapılar PVP'nin katkısı ile tek formda ve düzenli yapıların oluştuğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, sıcaklık 80 °C'e arttırıldığında CoCupycd'lerde olduğu gibi sonikasyon işlemi iyi bir şekilde gerçekleşmeyerek oldukça büyük düzensiz yapıları meydana getirmiştir (EK D).

Mikrodalga ışınlımla sentezlenen malzemelerin sentez şartları (EK E)'de özetlenmiştir. Buna göre, CoCupycd'lerde MW ışınlımına maruz kalma süresinin, sıcaklığın ve PVP miktarlarının değiştirilmesinin morfoloji üstünde bir etki yaratmadığı gözlemlenmiştir. Yalnızca, PVP kullanılmadan yapılan sentezlerden ürün elde edilememesi PVP'nin sentezlerde yüzey gerilimini etkileyerek malzeme

oluşumuna katkı sağladığını göstermektedir. NiCupycd'lerde ise sürenin artırılması ile yapı büyüyerek organize olduğu görülmektedir. Ayrıca, sıcaklığın artırılmasıyla da yapı organize olarak deniz kestanesi gibi bir morfolojiye dönüşmüştür. PVP kullanılmadan oluşturulan yapıda ise yeterince iyi organize olmamış ve homojen dağılmayan yapılardan söz edilebilir (EK E).

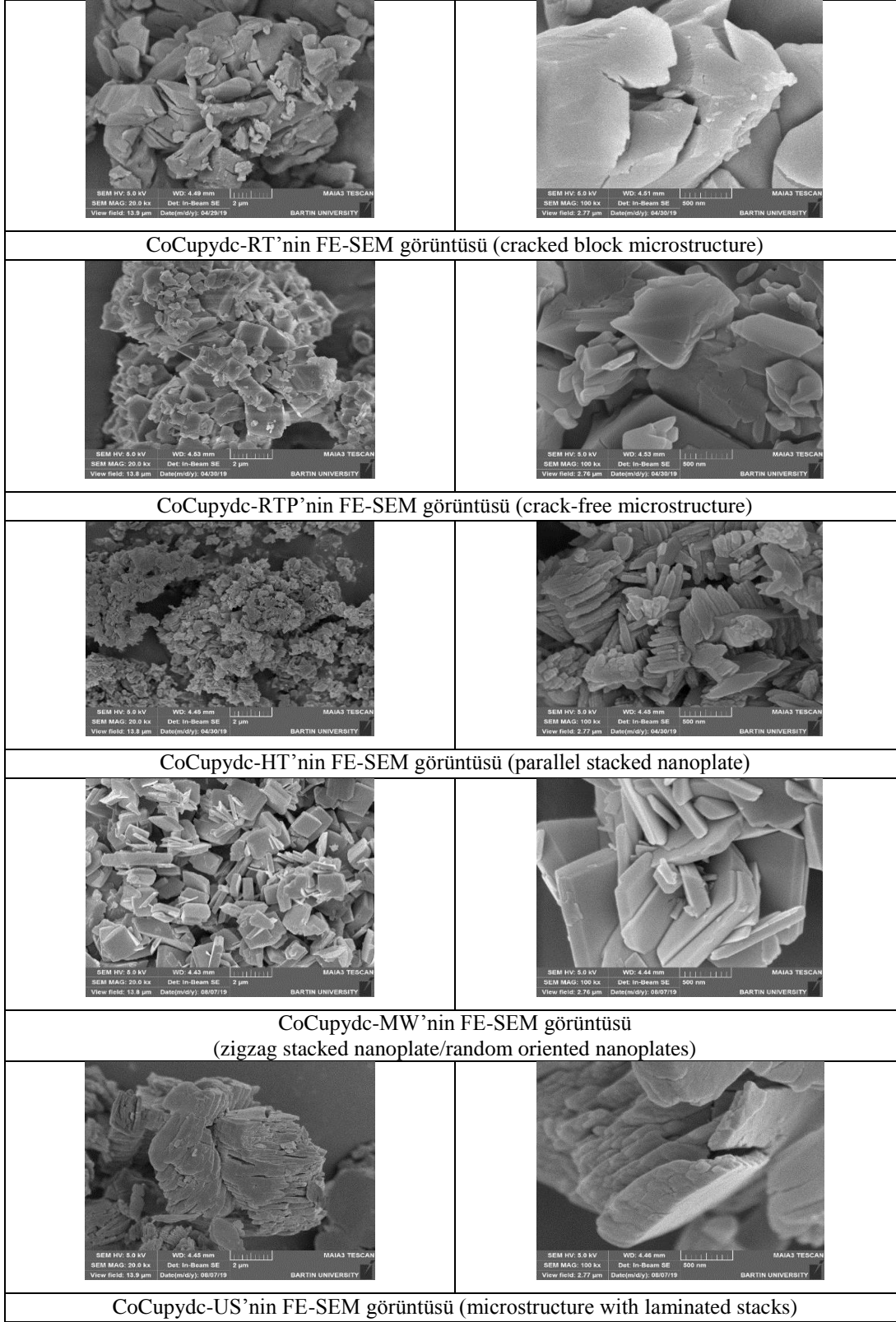
Ayrıca, tez çalışmasında çözücü etkisini gözlemleyebilmek için etilenglikol (EG) kullanılarak CoCupycd ve NiCupycd'ler sentezlenmiştir. EG kullanıldığında mikroyutta yapılar meydana geldiği belirlenmiştir. EG ile sentezlenen CoCupycd-EG prizmatik mikroyapı, NiCupycd-EG ise nanotabakalardan oluşan bir çiçek formunda oluşmuştur (EK F).

4.3. İkili Metal Oksitlerin Karakterizasyonu

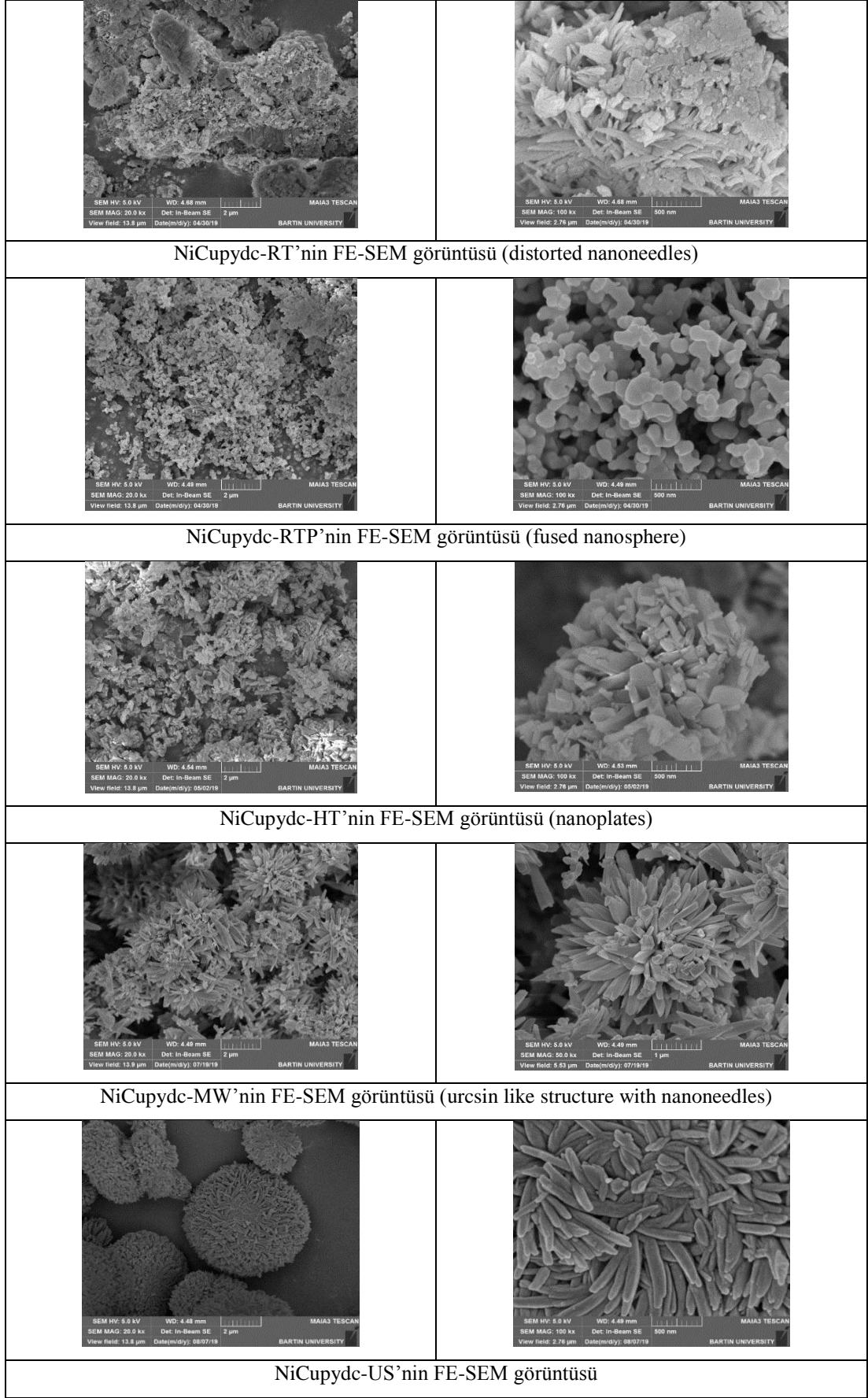
4.3.1. ICP-OES analizi

İkili metal oksitlerin CoCuOx'ler için CuO ve CuCo₂O₄ fazlarının kompoziti NiCuOx'lerin ise CuO ve NiO fazlarının kompoziti olduğu PXRD analizleriyle belirlendikten sonra bu fazların hangi miktarda bulunduğu ICP-OES analizleriyle araştırılmıştır. Analiz sonuçlarına göre deney koşullarının değişmesiyle kompozitlerin oldukça farklı bileşimlerde olduğu tespit edilmiştir. Hazırlanan koordinasyon polimerleri içerisindeki metal iyonu miktarlarıyla metal oksitlerdeki metal iyonlarının miktarının birbiri ile aynı olduğu görülmüştür.

CoCuOx-RT, CoCuOx-RTP ve CoCuOx-US'in yapısında birer tane CuO ve CuCo₂O₄ içerdiği hesaplanmıştır. Ancak CoCuOx-HT'de CuCo₂O₄'e göre beş kat daha fazla CuO bulunmuştur. CoCuOx-MW'de ise CuO'e göre iki kat CuCo₂O₄ bulunmaktadır. NiCuOx kompozitlerinde ise tümünde CuO miktarının NiO miktarından daha fazla olduğu tespit edilmiştir. NiCuOx-RT ve NiCuOx-US elde edilen oksitlerde NiO'e göre altı kat CuO olduğu, daha sonra bu oranın sırasıyla NiCuOx-RTP, NiCuOx-MW ve NiCuOx-HT'de azaldığı gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4'de özetlenmiştir.



Şekil 4.7 : CoCupycd-tipi malzemelerin FE-SEM görüntüleri.



Şekil 4.8 : NiCupdc-tipi malzemelerin FE-SEM görüntüleri.

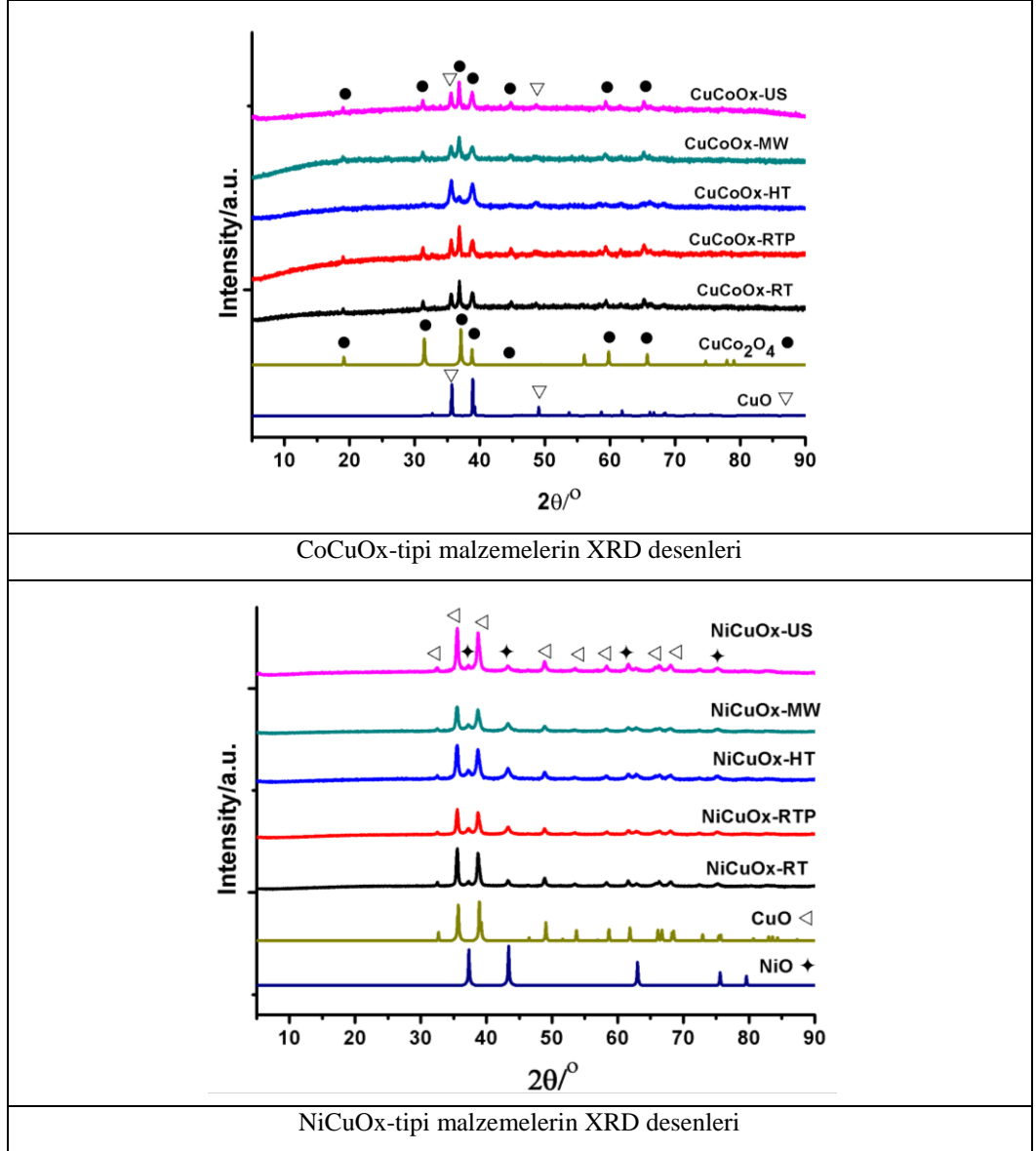
Çizelge 4.4 : ICP-OES analizine göre metal oksitlerin metal iyonu bileşimleri.

Numune İsmi	Cu ppm	Co ppm	Önerilen Formül (Deneysel/Teorik)	Numune İsmi	Cu ppm	Ni ppm	Önerilen Formül (Deneysel/Teorik)
CoCuOx-RT	0,4	0,396	CuO/CuCo ₂ O ₄ 1,01/1,07*	NiCuOx-RT	0,733	0,118	6CuO/NiO 6,21/6,49*
CoCuOx-RTP	0,367	0,379	CuO/CuCo ₂ O ₄ 0,97/1,07	NiCuOx-RTP	0,684	0,141	4CuO/NiO 4,85/4,33
CoCuOx-HT	0,643	0,181	5CuO/CuCo ₂ O ₄ 3,55/3,23	NiCuOx-HT	0,615	0,254	9CuO/4NiO 2,42/2,43
CoCuOx-MW	0,392	0,528	CuO/2CuCo ₂ O ₄ 0,74/0,80	NiCuOx-MW	0,689	0,178	7CuO/2NiO 3,87/3,79
CoCuOx-US	0,434	0,412	CuO/CuCo ₂ O ₄ 1,05/1,07	NiCuOx-US	0,715	0,108	6CuO/NiO 6,62/6,49

*Cu/Co veya Cu/Ni oranı

4.3.2. Toz XRD Analizi

Hazırlanan ikili metal oksitlerin PXRD desenleri ile faz analizi ve faz saflıkları araştırılmıştır. CuCoOx ve CuNiOx'lerin toz XRD desenleri Şekil 4.9'da verilmiştir. PXRD analizinden elde edilen sonuçlara göre CuCoOx'lerin iki ayrı fazdan oluştuğu bunların CuO ve CuCo₂O₄ olduğu tespit edilmiştir. Literatürde gerçekleştirilen Rietveld analizine göre CuCo₂O₄'nin kübik yapıya sahip $F\bar{d}3m$ uzay grubunda ($a = b = c = 8,08$ (1) Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) CuO'nun ise monoklinik yapıda $C2/c$ uzay grubuna sahip ($a = 4,6851(1)$ $b = 3,4241(6)$ $c = 5,134(1)$ Å, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 99,39(1)^\circ$) olduğu belirlenmiştir. CuCo₂O₄'in ICSD kodu 36356 ve CuO'nun ICSD kodu 16025 ile karşılaştırılarak Şekil 4.9'da verilmiştir [148]. CuNiOx XRD desenleri incelendiğinde iki farklı fazın bulunduğu tespit edilmiştir. Söz konusu fazların CuO ve NiO fazları olduğu belirlenmiştir (NiO için ICSD 87108). Sonuçların literatürle uyumlu olduğu tespit edilmiştir [102].

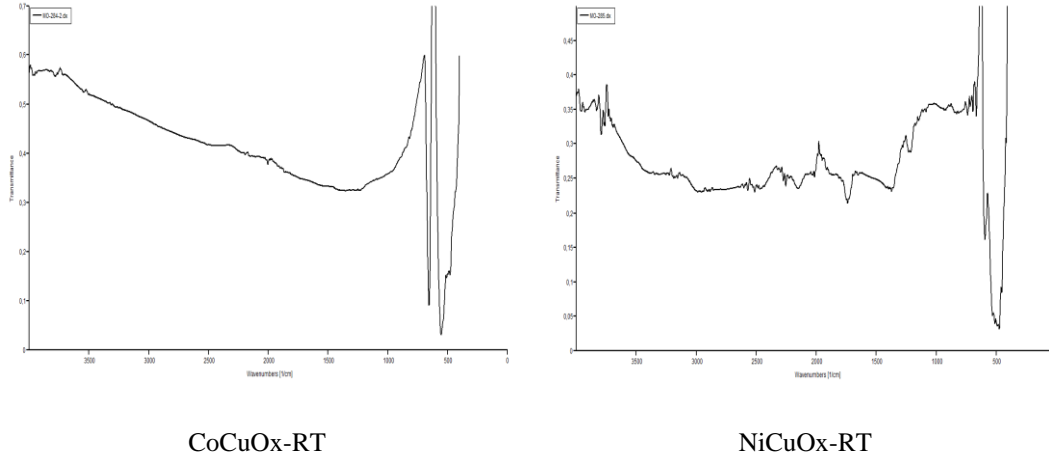


Şekil 4.9 : Metal oksitlerin PXRD desenleri.

4.3.3. FT-IR Analizi

Sentezlenen koordinasyon polimerlerinin termal bozunmasından CuCo₂O₄/CuO ve NiO/CuO kompozitleri elde edilmiştir. Şekil 4.10'da CuCo₂O₄/CuO ve NiO/CuO 4000-400 cm⁻¹'de KBr ile pelet hazırlanarak analiz edilen kompozitlerin FT-IR spektrumları verilmiştir. Kompozitlerin FT-IR spektrumları birbirine oldukça benzer olduğu için yalnızca oda sıcaklığı yöntemiyle hazırlanan metal oksitlerin FT-IR spektrumları verilmiştir. Metal oksitlerin FT-IR spektrumlarının 800 – 500 cm⁻¹ aralığındaki parmak izi bölgesinde metal-oksijen bağına ilişkin şiddetli pikler bulunduğu bilinmektedir [149]. CuCo₂O₄/CuO'un FT-IR spektrumlarında 554 ve 654 cm⁻¹'de gözlenen şiddetli pikler sırasıyla Co(III)-O²⁻ ve Cu(II)-O²⁻ gerilme

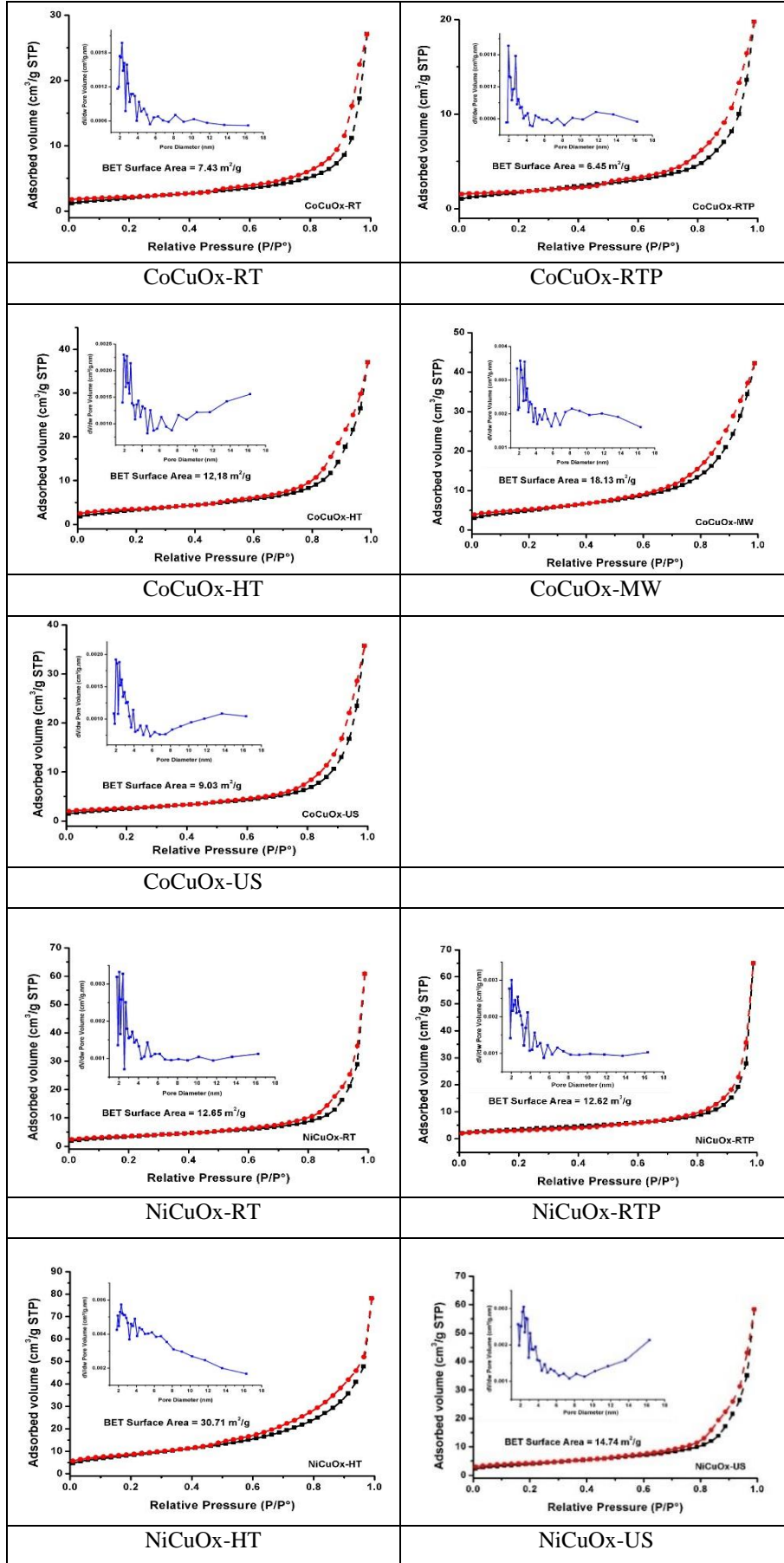
titreşimlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir [150]. NiO/CuO'ler de ise 594 cm^{-1} 'de gözlenen şiddetli pik Cu(II)-O²⁻, 476 cm^{-1} 'de gözlenen pik ise Ni(II)-O²⁻ gerilme titreşimlerine ait olabileceği düşünülmektedir. Sonuçların literatürdeki metal oksitlerin IR spektrumlarıyla uyumlu olduğu görülmüştür. [151, 152]. CoCuOx-RT ve NiCuOx-RT'nin büyütülmüş IR spektrumları ayrıca EK A'da gösterilmiştir.



Şekil 4.10 : CoCuOx-RT ve NiCuOx-RT'nin IR spektrumları.

4.3.4. Yüzey Alanı Analizi

Metal oksitlerin süperkapasitif performanslarının metal oksitin yüzey alanı ve gözenek özellikleri ile ilişkili olduğu bilinmektedir. Süperkapasitif performanslarının belirlenmesinde elektrot ve elektrolit etkileşiminin çok önemli olması, yüzey alanı artan elektrotların mevcut elektrolit ile daha iyi etkileşeceği fikrini ortaya çıkarmıştır. Bununla birlikte elementel analiz ve ICP-OES sonuçlarına göre metal oksitler aynı bileşimde değildir. Bu sebeple yüzey özelliklerinin önemli olmasının yanında süperkapasitif özelliğe etki eden tek değişken olmadığı düşünülmektedir. Hazırlanan ikili metal oksit kompozitlerinin yüzey özellikleri 77 K 'de N_2 gazı adsorpsiyonu-desorpsiyonu yöntemiyle araştırılmış, yüzey alanları Brunauer–Emmett–Teller (BET) yöntemine göre gözenek hacmi dağılımı ise adsorpsiyon analizinden yararlanarak Barrett–Joyner–Halenda (BJH) yöntemine göre hesaplanmış ve izotermeler Şekil 4.11'de yüzey alanları ise Çizelge 4.5'de verilmiştir.



Şekil 4.11 : Metal oksitlerin N₂ gazı adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri.

77 K'de N₂ gazı adsorpsiyonu-desorpsiyonu deneylerinden elde edilen sonuçlar ile BET yöntemine göre yüzey alanları hesaplanmıştır. Metal oksitlerin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri incelendiğinde, mezogözenekli malzemelerin histeresis loop'u içeren karakteristiği IUPAC'a göre tip IV olarak sınıflandırılan izotermeler olduğunu düşündürmüştür. CoCuOx yüzey alanları 6,45 – 18,13 m²/g aralığında gerçekleşmekle birlikte NiCuOx'ların ise 12,65 – 30,71 m²/g aralığında gerçekleştiği hesaplanmıştır. Ortalama gözenek çaplarının 8,31 – 12,90 nm aralığında olduğu hesaplanmıştır. RT ve RTP yöntemleriyle sentezlenen metal oksitlerin gözenek dağılımları 2 – 6 nm aralığına olduğu HT, MW ve US yöntemleriyle ayrıca 10 nm'den daha büyük gözeneklerde içerdiği belirlenmiştir. Nanoparçacıkların boyutlarının ise 195,36 – 930,08 nm aralığında olduğu hesaplanmıştır. Metal oksitlerdeki sözkonusu gözeneklerin spesifik yüzey alanını güçlendirdiği ve elektrolitin aktif malzemenin yüzeyine olan difüzyon mesafesini en aza indirebileceği düşünülmektedir. Elde edilen sonuçların CuO, NiO ve CuCo₂O₄ literatürü ile uyumlu olduğu görülmüştür [99, 107, 153].

Çizelge 4.5 : Metal oksitlerin gözenek özellikleri.

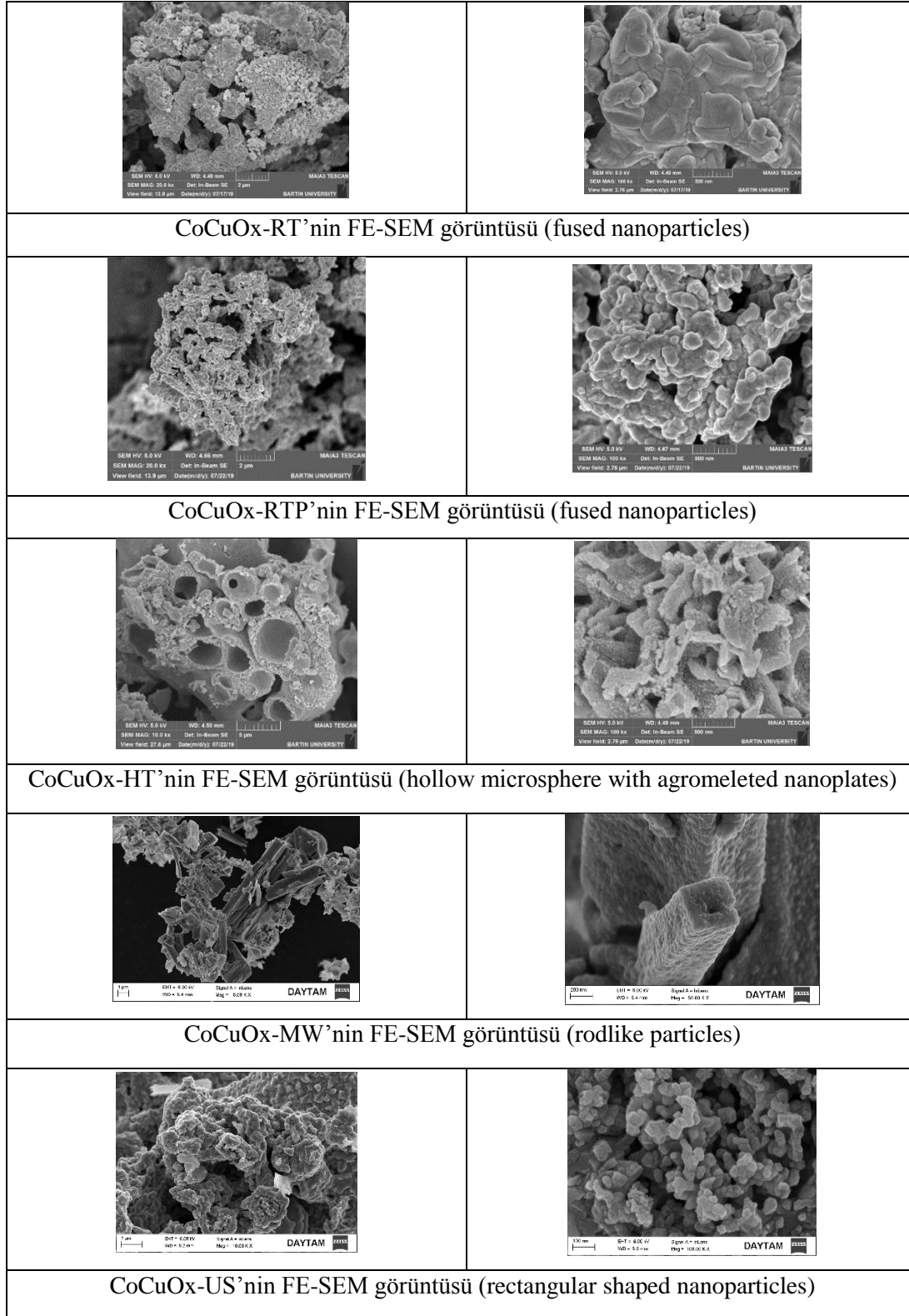
	BET Yüzey Alanı (m²/g)	Toplam gözenek hacmi (cm³/g)	Ortalama Gözenek Çapı (nm)	Ortalama Nanoparçacık Boyutu (nm)
CoCuOx-RT	7,4249	0,020186	10,87483	808,0932
CoCuOx-RTP	6,4510	0,017201	10,66565	930,0816
CoCuOx-HT	12,1797	0,035525	11,66684	492,6238
CoCuOx-MW	18,1347	0,047972	10,58114	330,8566
CoCuOx-US	9,0306	0,029139	12,90688	664,4074
NiCuOx-RT	12,6532	0,033331	10,53684	474,1869
NiCuOx-RTP	12,6236	0,029618	9,38498	475,3006
NiCuOx-HT	30,7121	0,063836	8,31410	195,3627
NiCuOx-US	14,7379	0,043696	11,85944	407,1123

4.3.5. FE-SEM Analizi

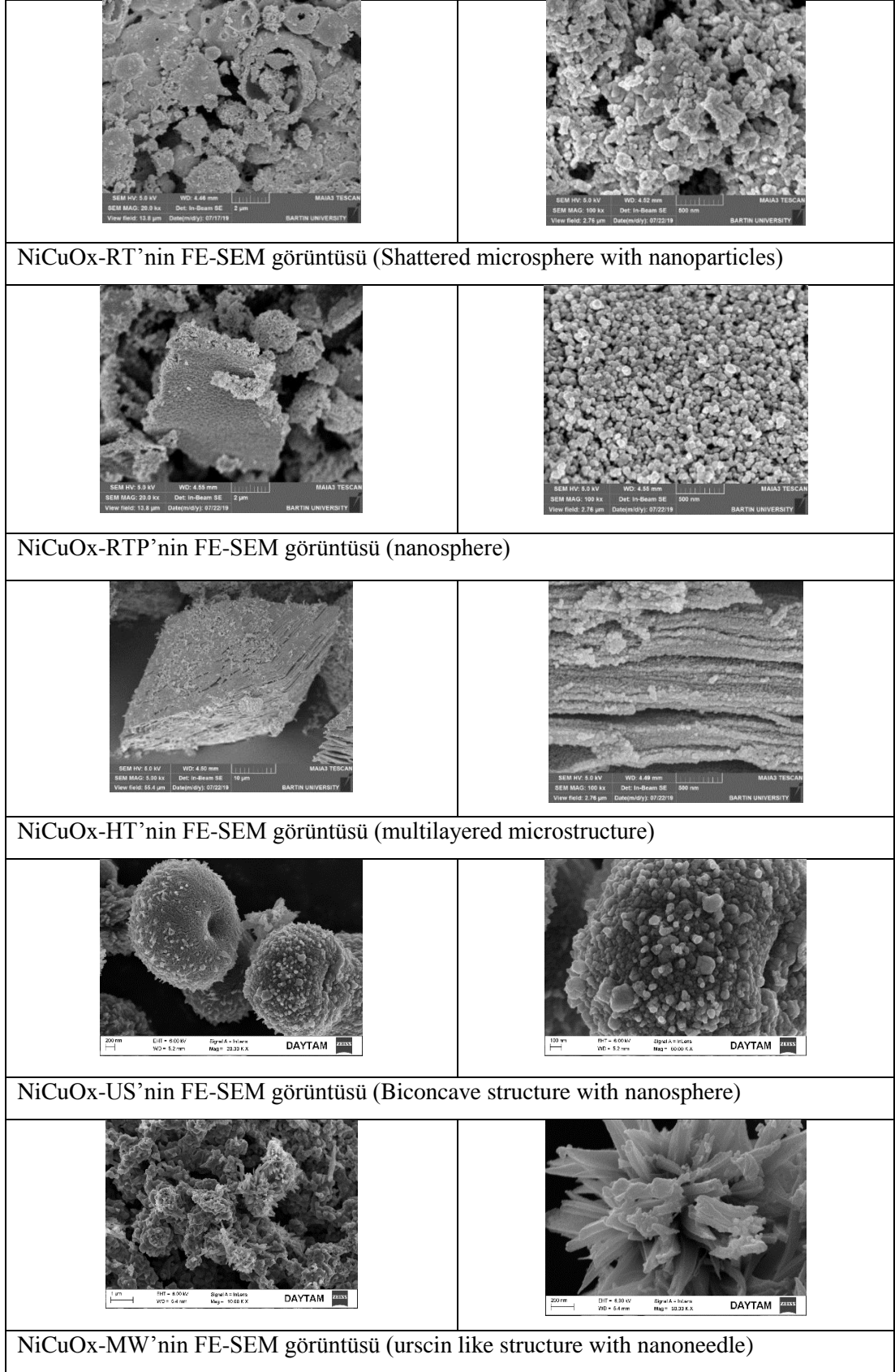
Hazırlanan metal oksitlerin yüzey görüntüleri FE-SEM analizi ile kaydedilmiştir (Şekil 4.12 ve Şekil 4.13). Genel itibariyle metal oksitlerin yüzey görüntülerinin metal kompleksinin yüzey görüntüleriyle ilişkili olduğu gözlenmiştir. CoCuOx-RT'nin yüzey görüntüsü incelendiğinde yaklaşık 400 nm'lik parçacıkların düzensiz biçimde

birbirine kaynaştığı görülmüştür. PVP varlığında hazırlanan CoCuOx-RTP'nin görüntüsünde ise sözkonusu parçacıkların birbirinden ayrıldığı ve daha belirgin hale geldiği tespit edilmiştir. CoCuOx-HT'nin yüzey görüntüsüne göre yaklaşık 5 µm boyutunda hollow mikrokürelerin olduğu ancak bunların parçalandığı görülmüştür. Söz konusu mikrokürelerin yine 500 nm'lik daha küçük parçacıkların birleşiminden meydana geldiği düşünülmektedir. CoCuOx-MW'de mikroçubuk yapıları malzemelerin olduğu görülmüştür. CoCuOx-US'de 50 nm boyutlu dikdörtgen köşeli nano yapıların olduğu gözlenmiştir.

NiCuOx-RT'nin SEM görüntüsüne göre 2 µm kırılmış formda mikrokürelerden olduğu görülmüştür. Büyüme oranı artırıldığında ise mikrokürelerin 100 nm'lik parçacıkların birleşmesinden olduğu düşünülmektedir. PVP varlığında sentezlenen koordinasyon polimerinin termal bozunmasından elde edilen NiCuOx-RTP'de ise NiCuOx-RT'ye göre daha düzenli 100 nm'nin altındaki nanokürelerin olduğu ve bu nanokürelerin kendi aralarında orgazine olarak daha büyük yapılar meydana getirdiği görülmüştür. NiCuOx-HT SEM görüntüsü ise NiCuOx-RT ve NiCuOx-RTP'ye göre oldukça farklı ve ilginçtir. Bu yapıda, nanokürelerin 2D tabakalar oluşturacak biçimde istiflendiği görülmüştür. Tabakalar arasında yaklaşık 10 nm'lik boşluklar oluşmuştur. Söz konusu tabakaların birleşmesi ile 3D yapılar meydana geldiği gözlenmiştir. Tabakalı yapılarda elektrolit etkileşiminin artması ve bu sayede daha yüksek kapasitif özellikler sergilemesi beklenmektedir. NiCuOx-MW'de küresel nanoparçacıkların olduğu, bu parçacıkların ise yeniden organize olarak bikonkav yapıları meydana getirdiği görülmüştür. NiCuOx-US'de ise nanoiğne yapıların organize olarak deniz kestanesi biçiminde yapılar oluşturduğu tespit edildi. Ayrıca, CoCuOx ve NiCuOx tipi metal oksitlerin büyütülmüş FE-SEM görüntüleri EK C'de sunulmuştur.



Şekil 4.12 : CoCuOx tipi metal oksitlerin FE-SEM görüntüleri.



Şekil 4.13 : NiCuOx tipi metal oksitlerin FE-SEM görüntüleri.

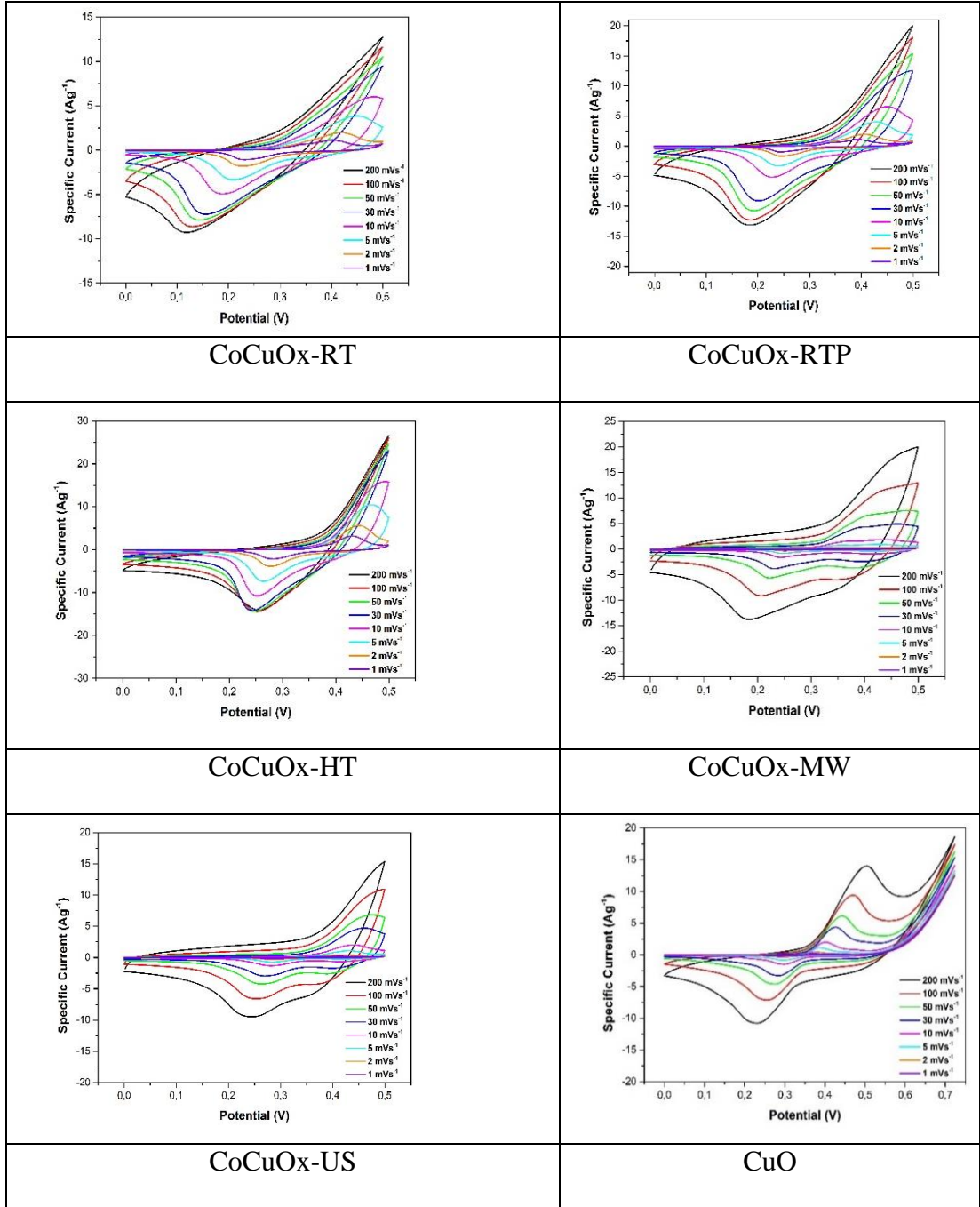
4.4. Elektrokimyasal Çalışmalar

Koordinasyon polimerlerinin termal bozunmasından elde edilen ikili metal oksitlerin (CoCuOx ve NiCuOx), elektrokimyasal süperkapasitör performansı; döngülü voltametri (CV), kronopotansiyometri (CP) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) kullanılarak araştırıldı. Döngülü voltametri testleri, 6 M KOH elektrolit kullanılarak farklı tarama hızlarında (1, 2, 5, 10, 30, 50, 100, 200 mV/s) gerçekleştirildi. Döngülü voltametri ölçümü CoCuOx tipi malzemeler için 0-0,5 V (Şekil 4.14), NiCuOx tipi malzemeler için 0-0,7 V (Şekil 4.15). Ayrıca, karşılaştırma yapabilmek için $\{K_2[Cu(pydc)_2] \cdot 3H_2O\}_n$ ve $Cu(Ace)_2 \cdot 4H_2O$ 'nin oda sıcaklığında sentezinden oluşturulan ürünün termal bozunmasıyla hazırlanan CuO için 0 – 0,725 V'luk gerilim penceresinde (Şekil 4.15) çalışılmıştır.

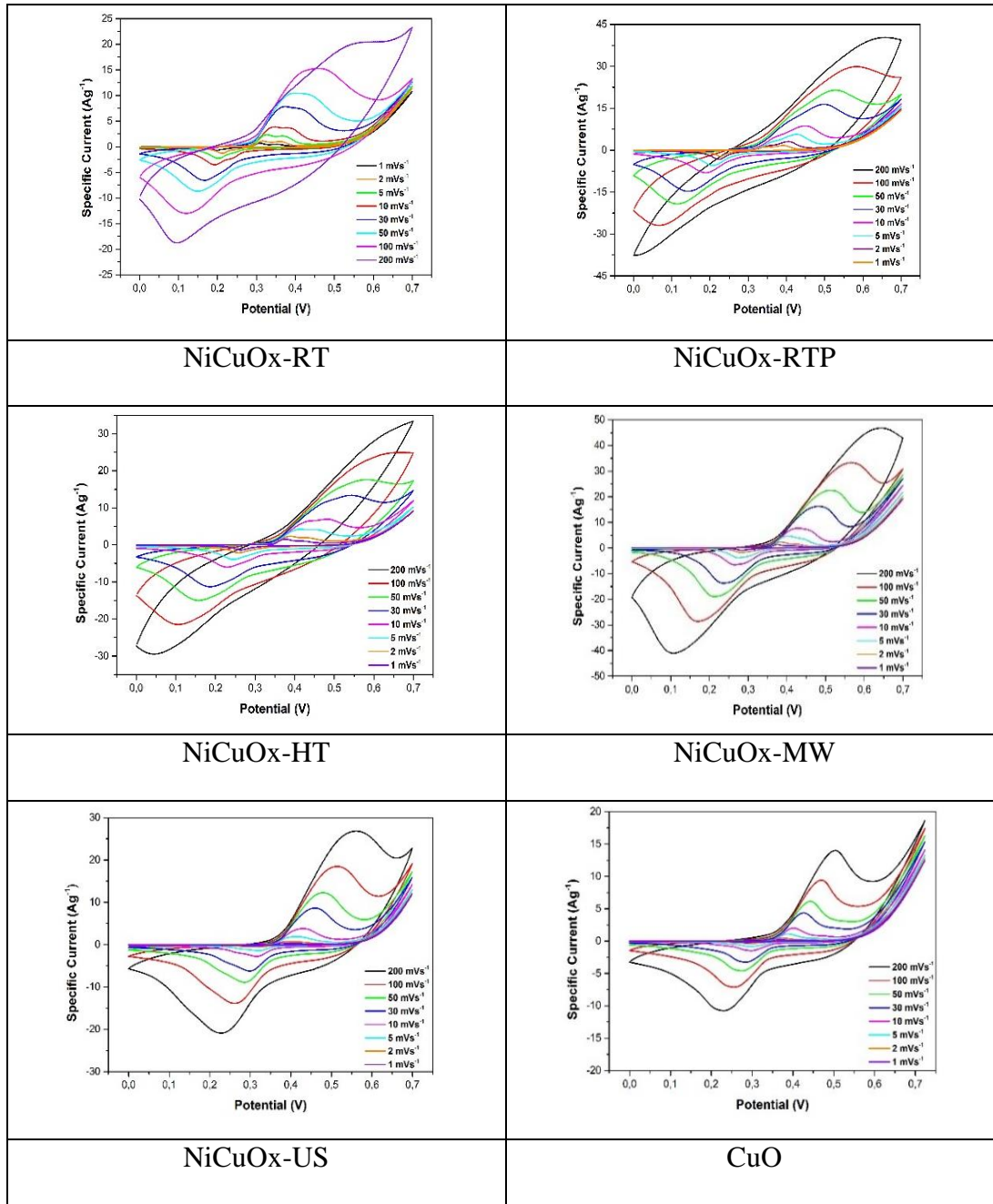
Hazırlanan metal oksitlerin CV eğrileri incelendiğinde, ideal çift tabaka kapasitörlerinin dikdörtgen biçimindeki CV eğrilerinden farklı olarak redoks piklerinin meydana geldiği görülmüştür [154]. Söz konusu redoks piklerinin şarj depolama mekanizmasındaki elektrot yüzey/arayüzlerinde meydana gelen redoks reaksiyonlarından kaynaklanmakta olduğu dolayısıyla elektrot malzemelerinin psedokapasitif davranış sergilediği anlaşılmaktadır [155]. Bu mekanizmanın; elektrolitteki hidroksit (OH⁻) iyonlarının katkısıyla, yapıdaki metal merkezlerinin hızlı ve tersinir faradayik redoks reaksiyonlarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bundan dolayı, 1 mV/s tarama hızındaki CV eğrilerinde de redoks pik çiftleri görülmektedir (Şekil 4.16).

Voltagramların pozitif akım bölgesindeki kısım yükseltgenme reaksiyonlarının (anodik), negatif akım bölgesindeki kısım indirgenme reaksiyonlarına (katodik) karşılık gelen elektroaktif malzemenin şarj ve deşarj olduğu proseslerdir. CoCuOx ve NiCuOx tipi metal oksitler için gerçekleşen redoks reaksiyonları aşağıdaki gibi önerilmiştir [88, 153];



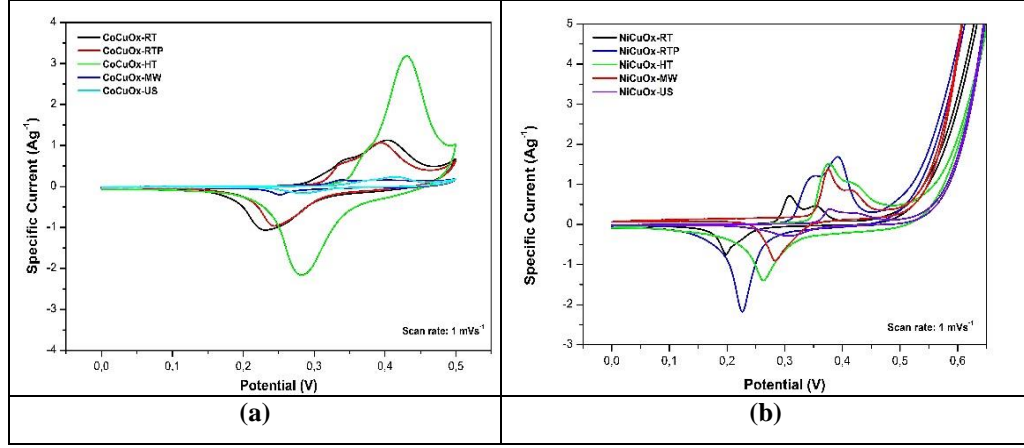


Şekil 4.14 : CoCuOx tipi elektrot malzemelerinin CV eğrileri.



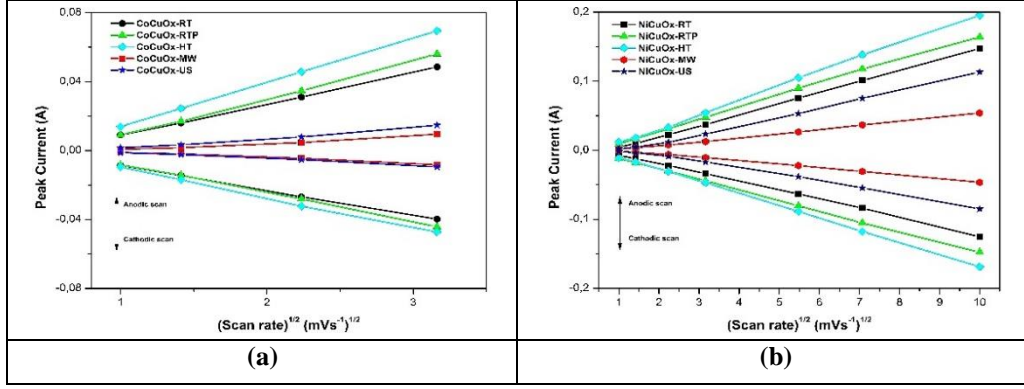
Şekil 4.15 : NiCuOx tipi elektrot malzemelerinin CV eğrileri.

CoCuOx tipi metal oksitlerde redoks reaksiyonlarının $\text{Co(III)} \leftrightarrow \text{Co(IV)}/\text{Cu(I)} \leftrightarrow \text{Cu(II)}$, NiCuOx tipi metal oksitlerde ise, $\text{Ni(II)} \leftrightarrow \text{Ni(III)}/\text{Cu(I)} \leftrightarrow \text{Cu(II)}$ biçiminde OH^- iyonlarının katkısıyla tersinir olarak gerçekleştiği öngörülmektedir [88, 153].



Şekil 4.16 : a) CoCuOx tipi ve b) NiCuOx tipi elektrot malzemelerinin 1 mV/s tarama hızındaki CV eğrileri.

Metal oksitlerin 1 – 200 mV/s tarama hızındaki voltagramlarında, tarama hızı arttıkça CV eğrilerinin biçimlerinin değişmemesi redoks reaksiyonlarının tersinirliğinin iyi olduğunu göstermektedir. Tarama hızı arttıkça; anodik ve katodik CV integral alanlarının artması, sırasıyla anodik ve katodik piklerin daha yüksek ve daha düşük redoks potansiyellerine kayması redoks reaksiyonları boyunca elektrot yüzeyindeki elektrolit iyonlarının kinetik tersinmezliğinden, polarizasyon ve ohmik dirençten kaynaklanabilir [156]. Yani, redoks pikleri arasındaki potansiyel fark ne kadar küçük olursa faradayik reaksiyonun tersinirliği o kadar fazladır. Bununla birlikte, en yüksek kapasitansa sahip CoCuOx-HT, Şekil 4.14’de de görüldüğü gibi yüksek tarama hızlarındaki anodik ve katodik piklerdeki kaymalar diğer malzemelere göre oldukça azdır ve tersinirliğinin diğer malzemelere göre daha yüksek olduğunu göstermektedir. Tüm malzemelerin CV eğrilerinde pozitif akım yoğunluğundaki eğrinin, negatif akım yoğunluğundaki eğri ile simetrik olması tersinirliği gösteren ideal bir psödokapasitif davranıştır. Şekil 4.17’de görüldüğü gibi malzemelerin pik akımlarının artan tarama hızlarının karekökü ile olan lineer ilişkisi elektrokimyasal reaksiyonun difüzyon-kontrollü gerçekleştiğini göstermektedir.

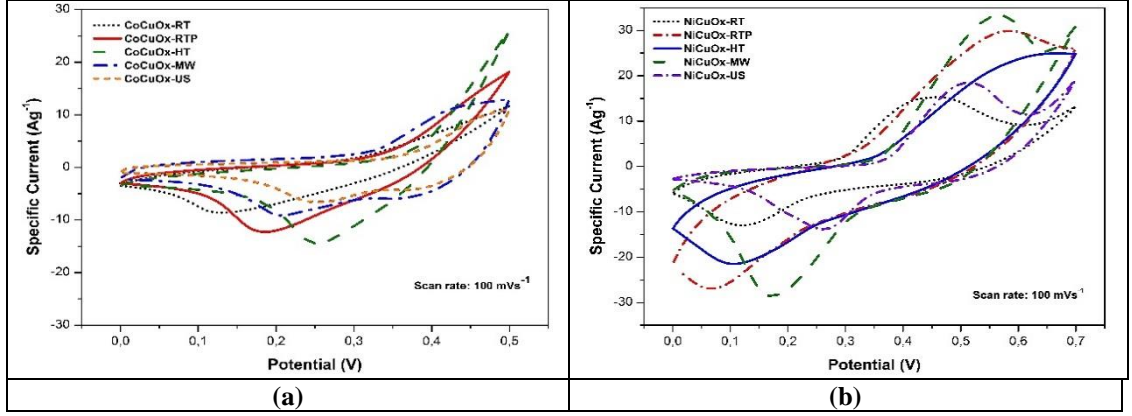


Şekil 4.17 : a) CoCuOx tipi ve b) NiCuOx tipi malzemelerinin pik akımlarına karşı tarama hızlarının karekökü doğrusu.

CV eğrilerinden yararlanarak metal oksitlerin spesifik kapasitans (C_s) değerleri **denklem (4.6)**'daki formül kullanılarak hesaplanmıştır [154].

$$C_s = \frac{1}{m\theta(V_c - V_a)} \int_{V_a}^{V_c} I(V)dV = \frac{Q}{m\Delta V} \quad (4.6)$$

Burada; $(V_c - V_a) = \Delta V$ (volt) gerilim penceresi, I (amper) akım değeri, m elektroaktif malzemenin kütlesi (g), θ tarama hızı (V/s), Q (coulomb) şarj yüküdür. 100 mV/s tarama hızında; CoCuOx-RT, CoCuOx-RTP, CoCuOx-HT, CoCuOx-MW, CoCuOx-US kullanılarak hazırlanan elektrotların spesifik kapasitans değerleri sırasıyla; 63, 78, 112, 50 ve 31 F/g olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.18'de de görüldüğü gibi en geniş integral alanına sahip malzenin hidrotermal yöntemle sentezlenen malzeme olduğu belirlendi. Aynı şekilde; NiCuOx-RT, NiCuOx-RTP, NiCuOx-HT, NiCuOx-MW, NiCuOx-US spesifik kapasitansları sırasıyla 111, 220, 186, 227, 128 F/g olarak hesaplanmıştır. Aynı zamanda Şekil 4.18'de de en geniş alana sahip mikrodalgayardımlı yöntemle sentezlenen malzemenin CV eğrisi olarak gözükmektedir.



Şekil 4.18 : a) CoCuOx b) NiCuOx içerikli malzemelerin 100 mV/s tarama hızındaki CV eğrileri.

Farklı tarama hızlarındaki spesifik kapasitans değerlerinin tümü CoCuOx malzemeleri için Çizelge 4.6’te ve NiCuOx malzemeleri için Çizelge 4.7’de gösterildiği gibidir.

Çizelge 4.6 : CoCuOx-tipi malzemelerin farklı tarama hızlarında hesaplanan spesifik kapasitans değerleri.

Malzeme	Tarama hızı (mV/s)							
	200	100	50	30	10	5	2	1
CoCuOx-RT	38	63	106	154	277	351	445	522
CoCuOx-RTP	45	78	128	176	260	321	390	450
CoCuOx-HT	59	112	205	318	627	800	952	1028
CoCuOx-MW	40	50	57	62	68	66	67	82
CoCuOx-US	24	31	37	41	50	54	62	87

Çizelge 4.7 : NiCuOx-tipi malzemelerin farklı tarama hızlarında hesaplanan spesifik kapasitans değerleri.

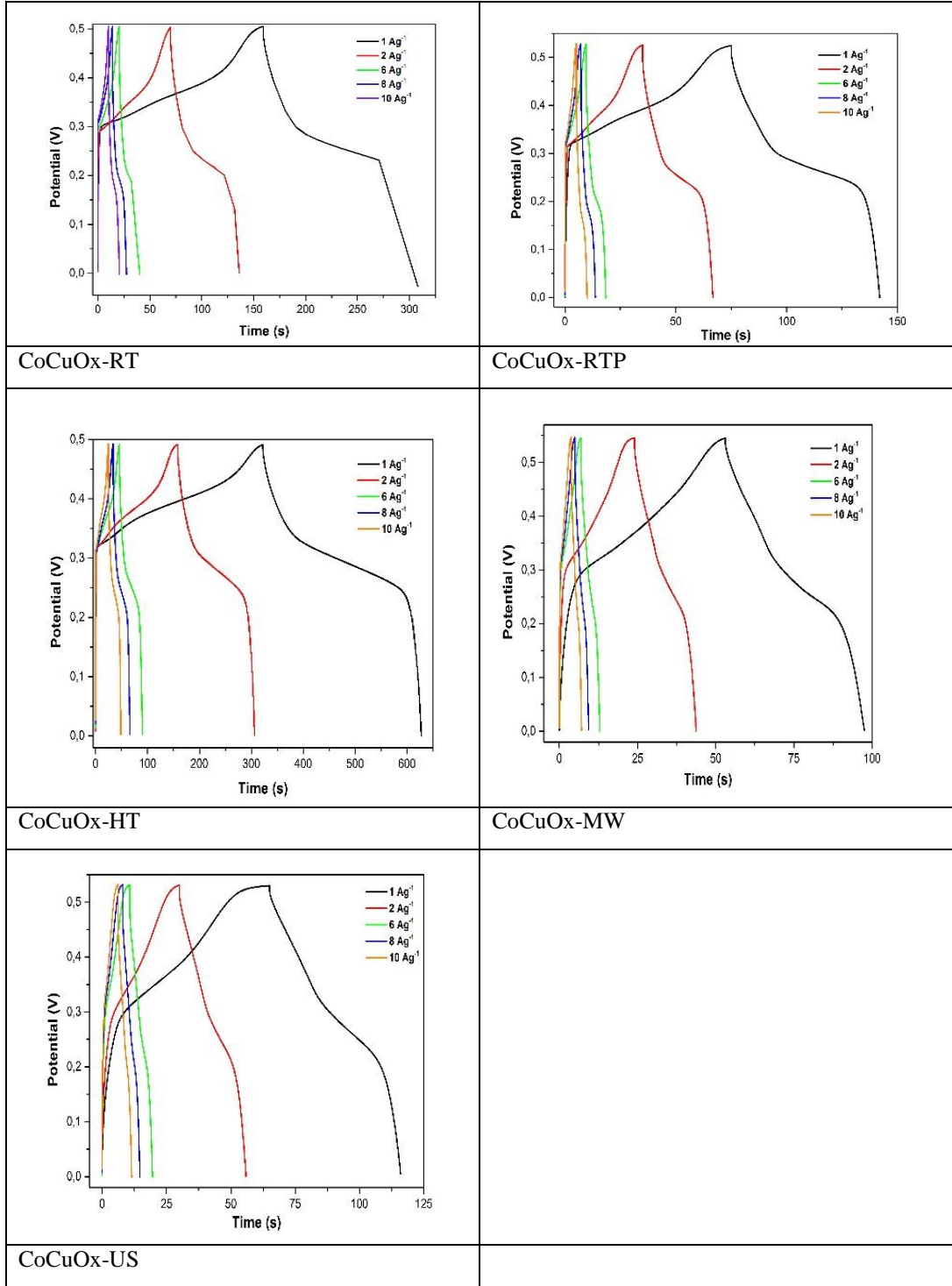
Malzeme	Tarama hızı (mV/s)							
	200	100	50	30	10	5	2	1
NiCuOx-RT	82	111	162	225	493	813	1838	3493
NiCuOx-RTP	150	220	318	421	828	1358	2831	5125
NiCuOx-HT	125	186	272	358	653	931	1669	2763
NiCuOx-MW	155	227	334	442	813	1060	2093	3787
NiCuOx-US	92	128	181	235	459	707	1414	2323

Çizelge 4.6 ve 4.7’den de görüldüğü gibi, artan tarama hızlarıyla spesifik kapasitans değerleri azalmaktadır. Yüksek tarama hızlarındaki düşük spesifik kapasiteler, OH⁻

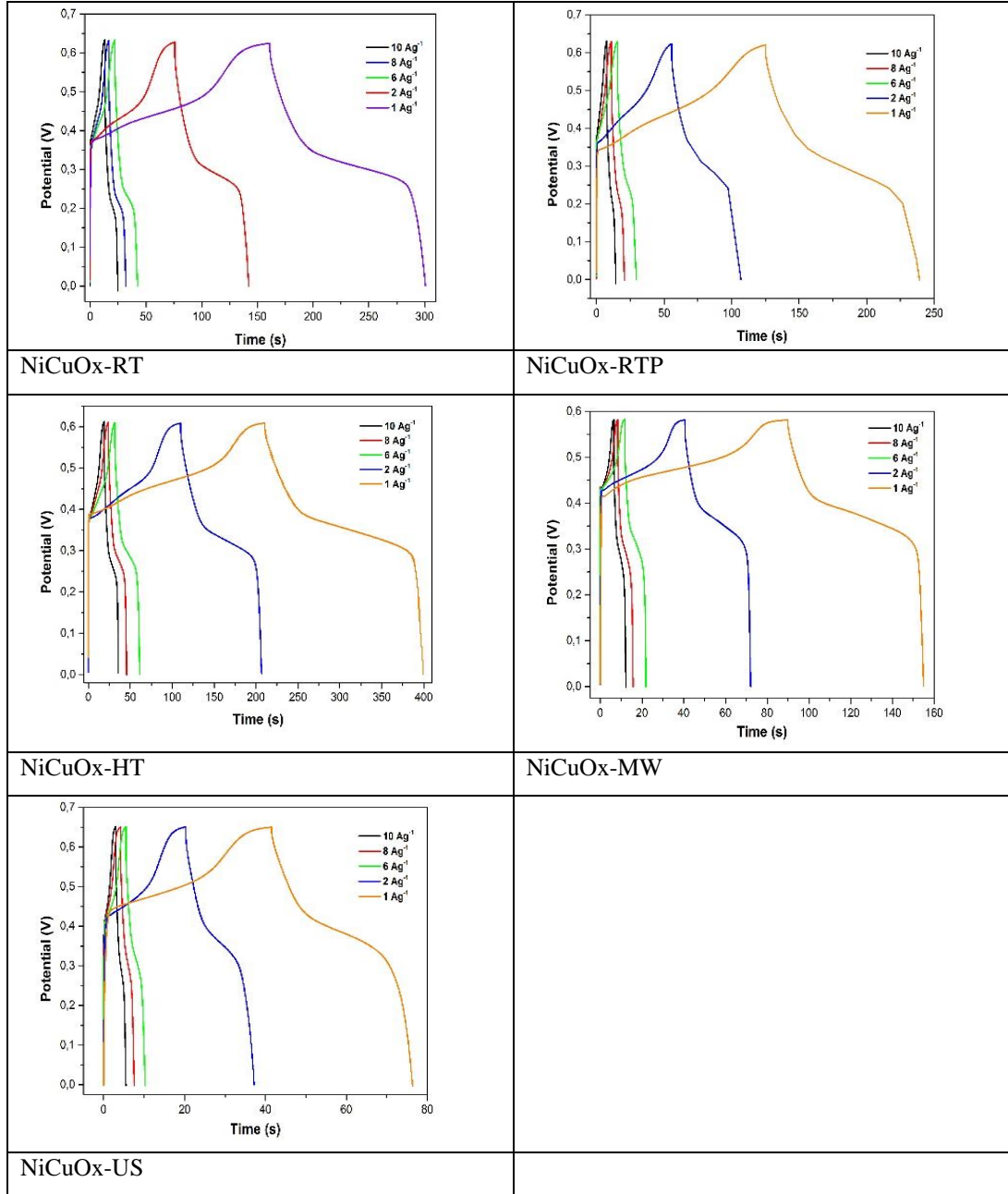
iyonlarının elektroaktif malzemeler ile etkileşiminin kısa sürelerle sınırlı olmasından dolayı meydana gelmektedir [157]. Düşük tarama hızlarında ise, iyonlar elektroaktif malzemenin iç ve dış yüzeylerine ulaşabilmesi için yeterli süreye sahiptir, bu yüzden de yüksek spesifik kapasiteler meydana gelmektedir. Ayrıca daha önce de belirtildiği gibi yüksek tarama hızlarında tersinirliğin daha düşük olması da iyon/elektrot etkileşiminin yetersiz olması ve polarizlenememe sorunlarından ileri gelmektedir.

Diğer yandan, iki farklı metal iyonu içeren metal oksitlerde ikincil metalin etkisini araştırmak için CoCuOx-RT ve NiCuOx-RT ile aynı yöntem kullanılarak CuO hazırlanmıştır. Hazırlanan CuO'nun 100 mV/s tarama hızındaki spesifik kapasitans değeri 79 F/g olarak ölçülmüştür. Bu değer CoCuOx-RT ve NiCuOx-RT için ölçülen değerlerden (100 mV/s tarama hızındaki) daha düşüktür. Dolayısıyla, ikinci bir metal iyonunun yapıya eklenmesi, morfolojik olarak yapıda elektroaktif bir oksidasyon merkezinin daha varolmasını sağlayarak redoks reaksiyonları açısından sinerjik bir etki yaratmış ve psödokapasitansı arttırmıştır [3].

Metal oksitlerin hız kabiliyeti ve ardarda yapılan şarj-deşarj döngülerindeki kararlılığı kronopotansiyometri (CP) yöntemi ile araştırılmıştır. Ayrıca CP yöntemi, spesifik kapasitans değerlerinin belirlenmesinde daha güvenilir bir metot olduğu belirtilmektedir [158]. CP analizi ile, farklı akım yoğunluklarında (1, 2, 6, 8 ve 10 A/g) şarj-deşarj testi her bir malzeme için gerçekleştirilmiştir. Şarj-deşarj ölçümleri CoCuOx (Şekil 4.19) için 0 – 0,5 V, NiCuOx (Şekil 4.20) için 0 – 0,65 V, CuO için ise 0 – 0,725 V gerilim penceresi aralıklarında test edilmiştir. EDLC tipi süperkapasitörlerin şarjdeşarj eğrileri üçgen biçiminde ve lineer olması beklenmektedir. Hazırlanan metal oksitlerin şarj/deşarj eğrileri lineer olmadığı görülmüştür. Bu durum malzemelerin faradayik redoks reaksiyonlarından kaynaklanan psödokapasitif davranış sergilediğinin göstergesidir. Ayrıca şarj/deşarj eğrilerinin simetrik şekli de malzemelerin tersinirliğinin iyi olduğunu göstermektedir [159].



Şekil 4.19 : CoCuOx tipi malzemelerin şarj/deşarj eğrileri.



Şekil 4.20 : NiCuOx tipi elektrot malzemelerinin şarj/deşarj eğrileri.

Şarj/deşarj eğrilerinden spesifik kapasitans (C_s) değerleri **denklem (4.7)**'e göre hesaplanmıştır [160];

$$C_s = \frac{I * \Delta t}{m * \Delta V} \quad (4.7)$$

Burada; I (A) uygulanan sabitdeşarj akımı, Δt (s)deşarj süresi, m (g) elektroaktif malzemenin kütlesi, ΔV (V) gerilim penceresidir. Farklı akım yoğunluklarında tüm malzemeler için hesaplanan değerler Çizelge 4.8 ve 4.9'da verilmiştir. CoCuOx tipi

malzemeler; CoCuOx-RT, CoCuOx-RTP, CoCuOx-HT, CoCuOx-MW ve CoCuOx-US için 1 A/g akım yoğunluğundaki spesifik kapasitans değerleri sırasıyla 287, 131, 629, 83 ve 99 F/g olarak hesaplanmıştır. En yüksek spesifik kapasitans değeri CV eğrilerinden de hesaplandığı gibi hidrotermal olarak sentezlenen CoCuOx-HT olarak bulunmuştur. NiCuOx tipi metal oksitler; NiCuOx-RT, NiCuOx-RTP, NiCuOx-HT, NiCuOx-MW ve NiCuOx-US için 1 A/g akım yoğunluğunda spesifik kapasitans değerleri sırasıyla 272, 250, 367, 134 ve 65 F/g olarak hesaplanmıştır ve şarj-deşarj eğrileri Şekil 4.21’de gösterildiği gibidir.

CoCuOx’ler için CV ile hesaplanan spesifik kapasitans değerlerinin CP yöntemiyle hesaplanan yöntem ile hesaplanan spesifik kapasitans değerleriyle uyumlu olduğu görülmüştür. Ancak NiCuOx’lerin CV ve CP yöntemleriyle hesaplanan spesifik kapasitans değerlerinin birbiriyle uyumlu olmadığı tespit edilmiştir. Bu farkın nedeni şu şekilde açıklanabilir. CP ölçümlerinde OH⁻ iyonlarının elektroaktif malzemenin yüzey/arayüzlerine ulaşabilirliği daha zordur. Bu durum redoks reaksiyonlarının kinetiğini kısıtlamaktadır. CV ölçümlerinde ise, tarama hızlarıyla elektroaktif malzemenin tüm yüzeyinden yararlanılarak mükemmel faradayik redoks reaksiyonları ve daha yüksek spesifik kapasitans değerleri elde edilmektedir [60]. Aynı şekilde şarj/deşarj eğrilerinde uygulanan akım yoğunluğu arttıkça, kapasitans değerlerinde de azalma görülmektedir. Bu azalma, yüksek akım yoğunluklarında metal oksitlerin yapılarında gerçekleşen redoks reaksiyonlarının daha yetersiz gerçekleşmesinden kaynaklanabilmektedir. Bununla birlikte,deşarj eğrilerindeki iç dirence bağlı ani voltaj düşüşü ($V_{IR\ drop}$) uygulanan akım yoğunluğunun artmasıyla artmaktadır, kapasitans değerlerindeki düşüşün de sebebi olan $V_{IR\ drop}$ artışı elektrokimyasal reaksiyon boyunca elektrolit iyonlarının metal merkezlerine ulaşımını etkilemektedir [161]. Bu yüzden düşük akım yoğunluklarında $V_{IR\ drop}$ düşüktür ve iyonlar daha fazla aktif metal merkezine ulaşabilmektedir. Bu bilgiler doğrultusunda, aynı akım yoğunluğundakideşarj eğrilerinden bulunan $V_{IR\ drop}$ değerleri CoCuOx tipi malzemelerde; CoCuOx-HT < CoCuOx-US < CoCuOx-MW < CoCuOx-RT < CoCuOx-RTP < CuO sırasında artmaktadır. Bu sıralama bize hidrotermal koşullarla sentezlenen CoCuOx-HT’nin en düşük $V_{IR\ drop}$ değerine sahip olduğunu dolayısıyla diğer malzemelere göre daha çok metal merkezinin elektrokimyasal reaksiyona katkıda bulunduğunu ifade etmektedir. NiCuOx tipi malzemelerde ise $V_{IR\ drop}$ değeri NiCuOx-HT < NiCuOx-MW < NiCuOx-RT < NiCuOx-RTP < NiCuOx-US < CuO

şeklinde artmakta olup, en yüksek spesifik kapasitansa sahip NiCuOx-HT'ün en düşük “ani voltaj düşüşü” değerine sahip olduğu dolayısıyla metal merkezleri ile iyonların etkileşiminin diğer malzemelere göre daha iyi olduğu görülmektedir.

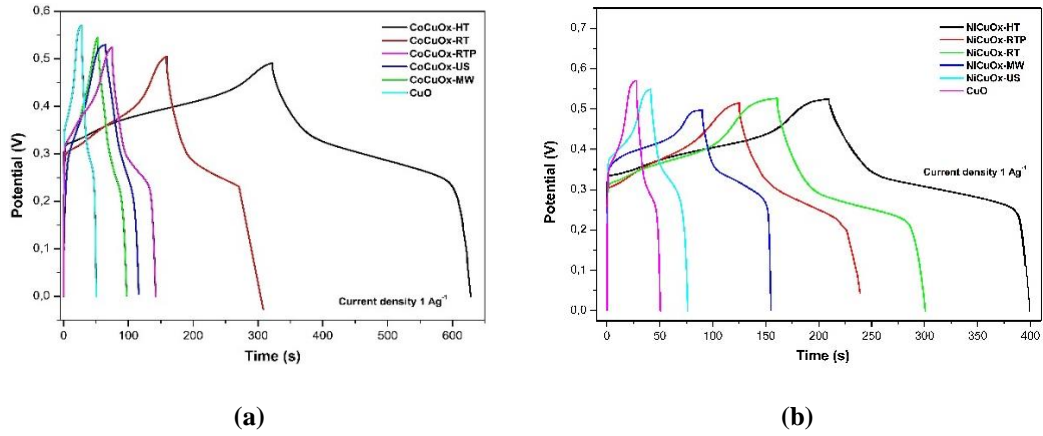
Çizelge 4.8 : CoCuOx-tipi malzemelerin farklı akım yoğunluklarındaki spesifik kapasitans değerleri.

Akım yoğunluğu Malzeme	1 A/g	2 A/g	6 A/g	8 A/g	10 A/g
CoCuOx-RT	285,63	280,20	239,23	219,96	211,15
CoCuOx-RTP	131,15	122,85	106,78	106,28	101,11
CoCuOx-HT	628,93	587,54	514,14	497,51	476,20
CoCuOx-MW	83,13	71,55	65,04	62,80	60,28
CoCuOx-US	98,91	97,23	98,36	98,07	97,94

Çizelge 4.9 : NiCuOx-tipi malzemelerin farklı akım yoğunluklarındaki spesifik kapasitans değerleri.

Akım yoğunluğu Malzeme	1 A/g	2 A/g	6 A/g	8 A/g	10 A/g
NiCuOx-RT	271,74	251,63	232,30	231,35	226,30
NiCuOx-RTP	250,44	206,63	161,70	154,38	136,02
NiCuOx-HT	366,57	356,89	326,80	316,83	319,39
NiCuOx-MW	133,76	126,04	121,06	199,51	116,17
NiCuOx-US	64,60	61,14	50,63	46,98	44,60

Süperkapasitörlerde yüksek kapasitansa ulaşabilmek için elektrottaki aktif malzemenin elektrolitle etkileşiminin maksimum olması gerekmektedir [162]. Bu sebeple aktif malzemenin yüzey alanı ve morfolojisi anahtar rol üstlenir. Başka bir deyişle araştırmacılar, aktif malzemelerin morfolojilerini redoks reaksiyonlarının maksimum düzeyde gerçekleşecek biçimde tasarlamaya çalışmaktadır. Spesifik kapasitans değerleri yüksek olan hidrotermal sentez ile elde edilen CoCuOx-HT ve NiCuOx-HT malzemelerine bakıldığında; NiCuOx-HT'teki çok katmanlı mikro yapının OH⁻ iyonları ile daha çok etkileşimde bulunarak yüzey redoks tepkimelerine yarar sağlamaktadır. CoCuOx-HT'deki (hollow) içi boş mikro yapı ise OH⁻ iyonlarının hollow morfolojisinden yararlanarak yapının iç yüzeylerine daha iyi difüzlenebilmesini sağlayarak redoks reaksiyonlarının etkin olarak gerçekleşmesini sağlamıştır. Bundan dolayı, morfolojinin elektrokimyasal performansa katkı sağladığı düşünülebilir.



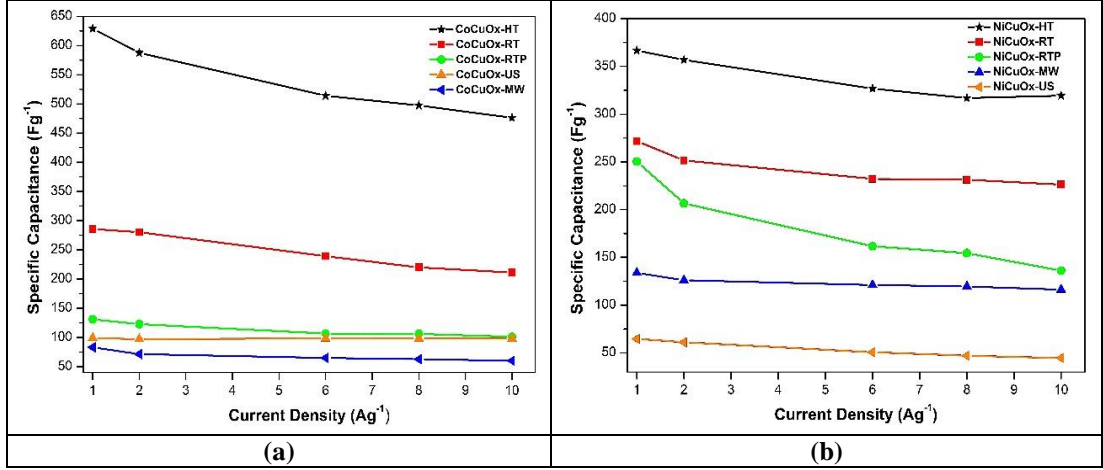
Şekil 4.21 : (a) CoCuOx tipi malzemelerin 1 A/g ve b) NiCuOx tipi malzemelerin 1 A/g akım yoğunluğundaki şarj/deşarj eğrileri.

İkili metal oksit nanoyapılardaki metal oranları incelendiğinde, CoCuOx tipi malzemelerde en yüksek Cu/Co oranına sahip CoCuOx-HT (Cu/Co = 3,55) malzemesinde spesifik kapasitans en yüksek, en düşük Cu/Co oranına sahip olan CoCuOx-MW (Cu/Co = 0,74) malzemesinde ise en düşük kapasitans değeri gözlemlenmiştir. CuO/NiO malzemeleri için kapasitansla ilişkilendirilebilen optimum bir bileşim oranı belirlenemese de Cu/Ni oranının 1'e yakın olduğunda kapasitansın en yüksek olması beklenmektedir. NiCuOx'lerin Cu/Ni oranı 6,49 – 2,42 aralığında değişmekle birlikte en düşük Cu/Ni orana sahip malzemenin NiCuOx-HT olduğu tespit edilmiş (Cu/Ni = 2,42) ve NiCuOx'ler arasında en yüksek spesifik kapasitans değerine sahip olan malzeme olduğu belirlenmiştir (1 A/g'da 366,57 F/g). Aynı başlangıç malzemeleri ile oda sıcaklığı koşullarında hazırlanan ancak ikincil metalin bulunmadığı CuOx-RT (CuO), benzer yöntemle oluşturulan NiCuOx-RT (6CuO/NiO) ve CoCuOx-RT (CuO/CuCo₂O₄)'ye göre daha düşük spesifik kapasitansa sahip olduğu hesaplanmıştır. Kapasitans değerleri CuO'nun 1 A/g akım yoğunluğunda 41 F/g, CuO/CuCo₂O₄'ün 285 F/g, 6CuO/NiO'nun ise 272 F/g olarak bulunmuştur. İki metalli oksitlerden oluşturulan elektrotların süperkapasitör performansı tek metal içeren metal oksite göre oldukça fazladır ve kapasitans değeri yaklaşık 7 kat artmıştır. Bununla birlikte yüzey alanı, morfoloji ve iletkenlik gibi süperkapasitör performansını belirleyen parametreleri doğrudan etkilemiştir.

Yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı da süperkapasitör elektrot malzemeleri için oldukça önemlidir [46]. Gözenek boyut dağılımı, elektrolit iyonların malzemenin iç duvarlarına ulaşabilirliğini belirleyen bir parametredir. Burada hem gözenek çapı hem de çözülebilen elektrolit iyonlarının çapı önemlidir. Çünkü, gözenekler iyonlardan

daha küçük olduğunda iyonların gözenek iç duvarlarına difüzyonu zorlaşacaktır. Bu yüzden, mikrogözenekli (<2 nm) gözenekler iyon transferine olumsuz etki yaratmaktadır. Buna karşılık, mezogözenekli (2 – 10 nm) gözenekler daha kısa difüzyon mesafelerinden dolayı elektrot yüzeyine daha hızlı ve kolay iyon transferini sağlamaktadır. Metal oksitler için gözenek dağılımını ayarlamak zor olsa da, çoğunlukla mezogözenekli ve gözenek hacimleri büyük olan malzemelerin kapasitans değerleri daha yüksek çıkmıştır. Yüzey alanı en yüksek malzeme CoCuOx-MW olsa da makrogözenekliliğe (>10 nm) bağlı yüzey alanı oldukça yüksektir. Bundan dolayı, her iki malzeme grubu için CoCuOx-HT ve NiCuOx-HT'nin yüksek spesifik kapasitansı mezogözenek hacimlerinin büyük olmasından kaynaklıdır. Aynı şekilde, mezogözenekliliğin baskın olduğu metal oksitlerde iyon difüzyonu daha iyi gerçekleşmektedir. Bu durumun EIS ölçümleri sonucunda, Bode ve Nyquist diyagramlarıyla uyumlu olduğu görülmüştür.

Gözenek boyut dağılımıyla ilgili bir diğer konu ise gözeneklerin düzenli dağılımıdır. Dar bir gözenek dağılımı iyonların etkinliğini azaltabilir [160]. Ancak, mezogözenekler arası etkileşimlerin varlığı elektrot boyunca mikrogözeneklere iyonların etkili bir şekilde yayılmasını sağlayarak yüksek hız kabiliyeti oluşturacaktır. Süperkapasitörler için istenen hız kabiliyeti, yüksek akımlara çıkıldığında kapasitansdaki değişimin az olduğu malzemeler için iyi olduğu söylenebilir. CoCuOx-tipi malzemelerden CoCuOx-RT, CoCuOx-RTP, CoCuOx-HT, CoCuOx-MW, CoCuOx-US için akım yoğunluğu 1 A/g'dan 10 A/g'a arttırıldığında kapasitans değerlerindeki azalmalar sırasıyla; %26, %23, %24, %27, %1 olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.22). Aynı şekilde, NiCuOx-tipi malzemelerde NiCuOx-RT, NiCuOx-RTP, NiCuOx-HT, NiCuOx-MW, NiCuOx-US için akım yoğunluğu 1'den 10 A/g'e arttırıldığında kapasitans değerlerindeki değişimler sırasıyla; %16,72, %45,70, %12,87, %13,15, %30,96 olarak gözlemlenmiştir. Sonuçlara bakıldığında, hız kabiliyetinin yüksek olduğu malzemeler, gözenek boyutları hem mikro hem mezogözenekliliğe sahiptir. Ayrıca, NiCuOx'lerin CoCuOx'lere göre hız kabiliyetinin daha iyi olduğu da gözlemlenmiştir.



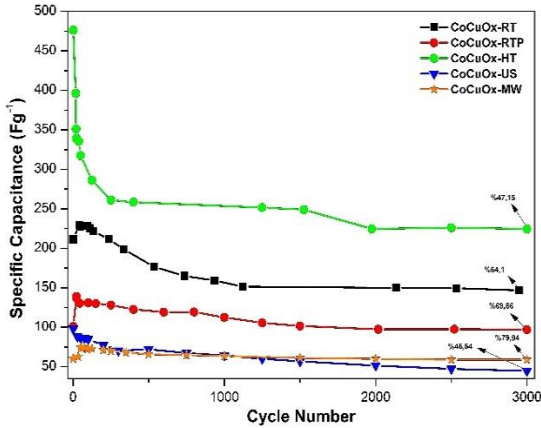
Şekil 4.22 : a) CoCuOx ve b) NiCuOx tipi malzemelerin akım yoğunluğuna bağlı spesifik kapasitans değerlerindeki değişimler.

Süperkapasitörler, diğer elektrokimyasal depolama aygıtlar ile karşılaştırıldığında elektrot malzemelerinin uzun şarj-deşarj döngülerinde daha kararlı olduğu bilinmektedir. Bu yüzden, elektrot malzemelerinin herbiri 10 A/g gibi elektroaktif malzemeyi yıpratabilen yüksek bir akım yoğunluğunda 3000 devamlı şarj/deşarj çevrimine maruz bırakılarak çevrim ömürleri test edilmiştir. Başlangıçta malzemelerin neredeyse hepsinde, spesifik kapasitans değerleri Çizelge 4.10'da belirtilen çevrim sayılarına kadar artmıştır. Bunun sebebi, başlangıçta elektrot malzemesindeki aktivasyon sürecidir. Aktivasyon süreci, devamlı çevrimlerle birlikte elektroaktif yüzey alanının genişlemesiyle ilgilidir. Çevrim ömrü analizi sonuçlarına göre mikrogözenekliliğe kısmen de olsa sahip yapıların ilerleyen çevrimlerde aktifleşerek spesifik kapasitansı artmıştır. Özellikle NiCuOx-RTP malzemesi, 2000 devamlı çevrim boyunca aktifleşerek 154 F/g'dan 219 F/g'a kapasitans değeri artmıştır. Sonrasında azalmaya başlayarak 3000 çevrim sonunda kapasitans değerinin yaklaşık %99'unu korumuştur. Başlangıçtaki kapasitans değerine göre ise %140,7 oranında kalan kapasitans değeriyle en iyi çevrim performansını gerçekleştiren malzeme olmuştur. Diğer malzemelerin de çevrim performansı Şekil 4.23'de verilmiştir. Malzemenin gözenek boyut ve hacmi ile birlikte parçacık boyutunda stabiliteyi arttıran bir etki yarattığı düşünülmektedir. Ayrıca ilk çevrim öncesinde ve 3000 şarjdeşarj döngüsü sonunda malzemelerin Nyquist eğrilerine bakıldığında da kapasitans artışı göstererek uzun çevrimlerde yüksek dayanım gösteren NiCuOx-RTP, NiCuOx-MW, NiCuOx-US ve CoCuOx-MW malzemelerinin şarj transfer rezidansının (R_{ct}) düştüğü görülmektedir. Yani aktivasyon süreci, elektrot-elektrolit arası etkileşim direncinin ilerleyen çevrimler sonunda azalmasının da gösterdiği gibi elektroaktif

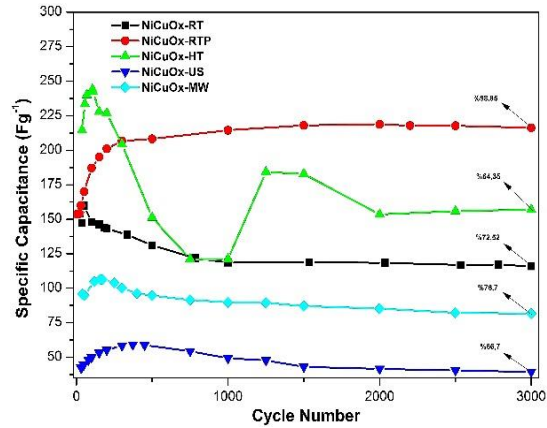
bölgelerin daha geniş bir alana yayılarak daha verimli faradayik redoks reaksiyonlarının gerçekleştiği anlamını taşımaktadır.

Çizelge 4.10 : CoCuOx ve NiCuOx malzemelerin 10 A/g akım yoğunluğundaki çevrim performansları.

Malzeme	Max.kapasitans değeri (F/g)/ ulaştığı çevrim sayısı	3000 çevrim sonunda (10 A/g) Kalan kapasitans (%)
CoCuOx-RT	228,676/85	64,10
CoCuOx-RTP	138,97/23	69,86
CoCuOx-HT	476,2/1	47,15
CoCuOx-MW	74,51/50	78,94
CoCuOx-US	97,943/1	45,54
NiCuOx-RT	159,744/50	72,52
NiCuOx-RTP	218,722/2000	98,85
NiCuOx-HT	243,962/106	64,35
NiCuOx-MW	106,34/157	76,7
NiCuOx-US	59,1/372	66,7



(a)



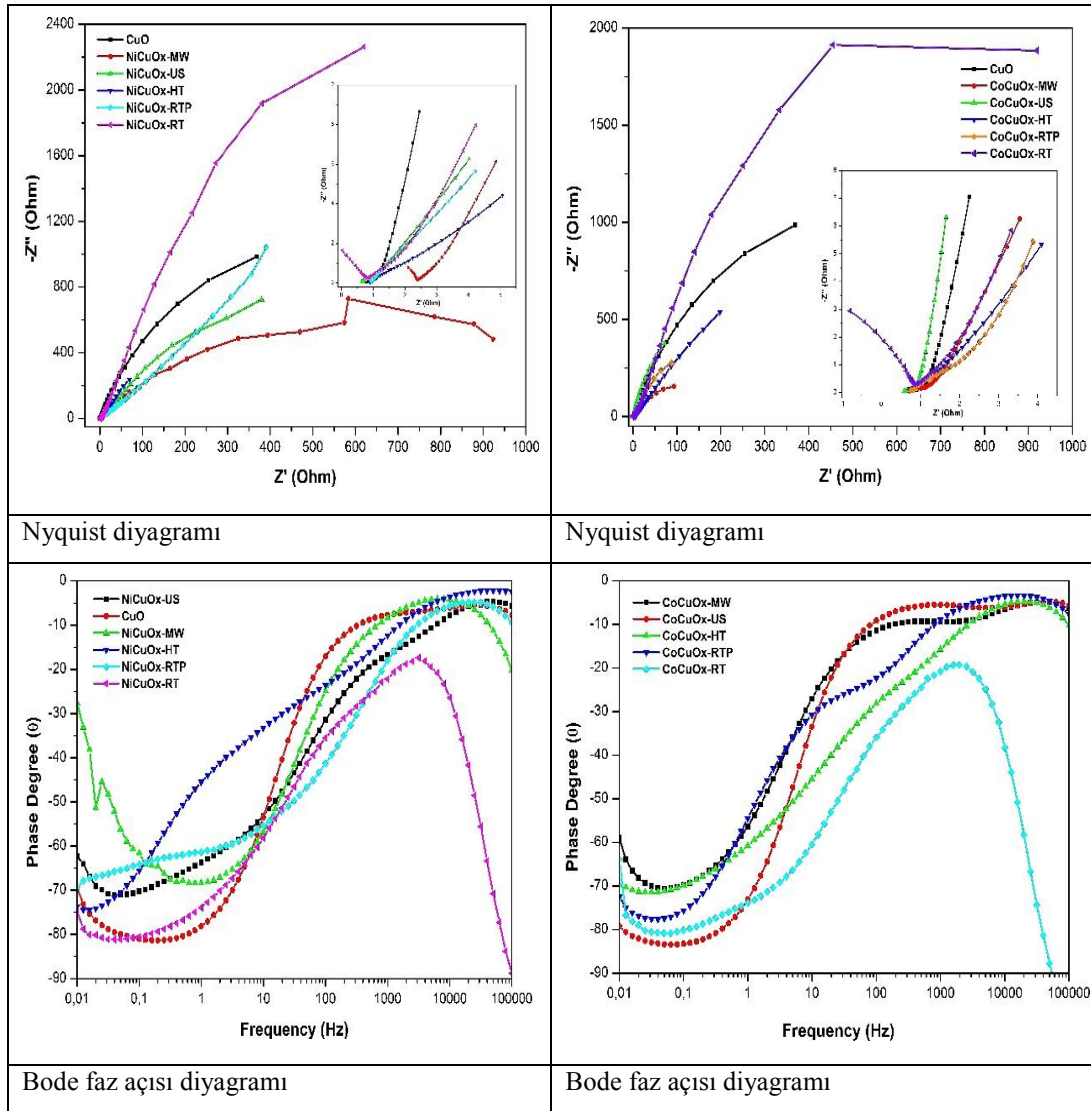
(b)

Şekil 4.23 : a) CuCoOx ve b) CuNiOx tipi malzemelerin 10 A/g akım yoğunluğundaki 3000 devamlı çevrim için çevrim dayanımları.

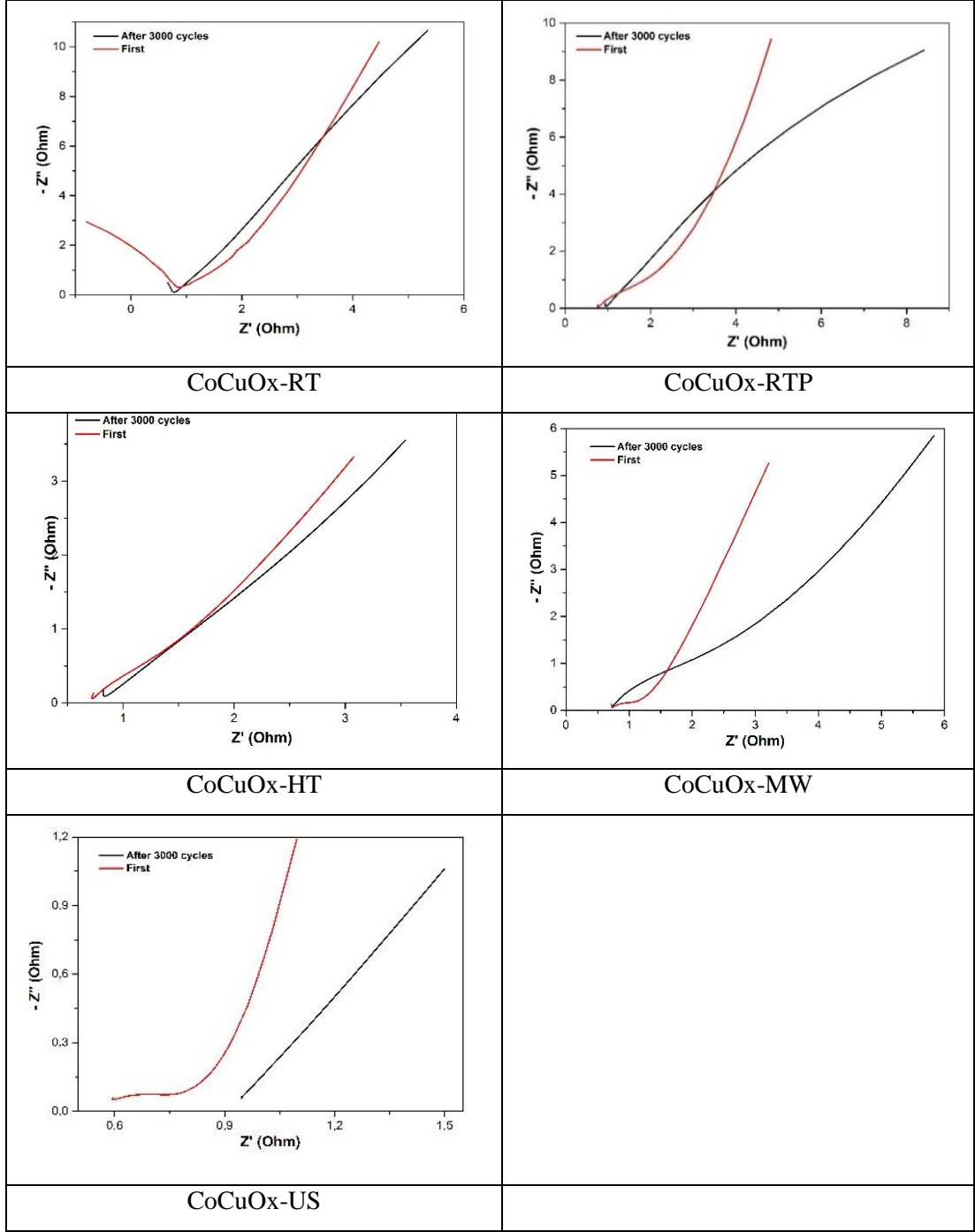
Psödokapasitörlerde kullanılan elektrot malzemelerinde, yüksek spesifik kapasitansa ve düşük elektrik direncine sahip malzemeler tercih edilmektedir. Metal oksit elektrot malzemelerinin elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri, 0,01-100000 Hz frekans aralığında, 10 mV AC genlikte (polarizasyon gerilimi) ve açık devre

geriliminde (DC voltajı = 0) gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.24, 4.25, 4.26 ve 4.27’de hazırlanan ikili metal oksit içeren elektrot malzemelerinin oluşturulan Nyquist ve Bode diyagramları gösterilmiştir. Elektrotların Nyquist eğrilerinde, Randle devrelerinde de gözlenen yüksek frekans bölgesindeki yarım daire şekli gözlenmemiştir. Nyquist eğrilerinde Z'' (imaginary) değerinin sıfır olduğu noktadaki Z' (gerçek) değeri elektrotların çözelti direnci (R_s) olarak ifade edilebilir. Elektrotların R_s değeri elektroaktif malzemenin direnci, elektrolitin iyonik direnci ve aktif malzeme ile akım toplayıcı arasında meydana gelen temas direncinin toplamı olarak düşünülmektedir. Ayrıca, yüksek frekans bölgesinden elde edilen şarj transfer direnci (R_{ct}), elektrot-elektrolit arayüzündeki elektrolit iyonlarının transferinde karşılaşılan direnci göstermektedir. Metal oksit malzemelerin iç dirençlerini gösteren R_s ve R_{ct} değerlerinin 1 ohm’un altında olduğu Nyquist eğrilerinden gözlemlenmiştir. Daha önceden de belirtilen sebeplerle malzemelerin gösterdikleri dirençler tartışılmıştır ve Nyquist eğrilerine bakıldığında dikkat çeken bir başka nokta ise hem NiCuOx hem de CoCuOx temelli malzemelerden ultrasonik olarak sentezlenen malzemelerin direncinin en düşük değere sahip olmasıdır. Sonuçlara bakıldığında bu durumun malzeme bileşiminde bulunan CuO miktarlarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Öyle ki CuO’in elektriksel iletkenliğinin yüksek olmasından dolayı direncinin diğer ikili metal oksit ve metal oksit kompozitlerinden daha düşük olması beklenmektedir. Ancak CoCuOx-US ve NiCuOx-US malzemeleri sürpriz bir şekilde saf CuO’dan bile daha düşük bir direnç göstermiştir.

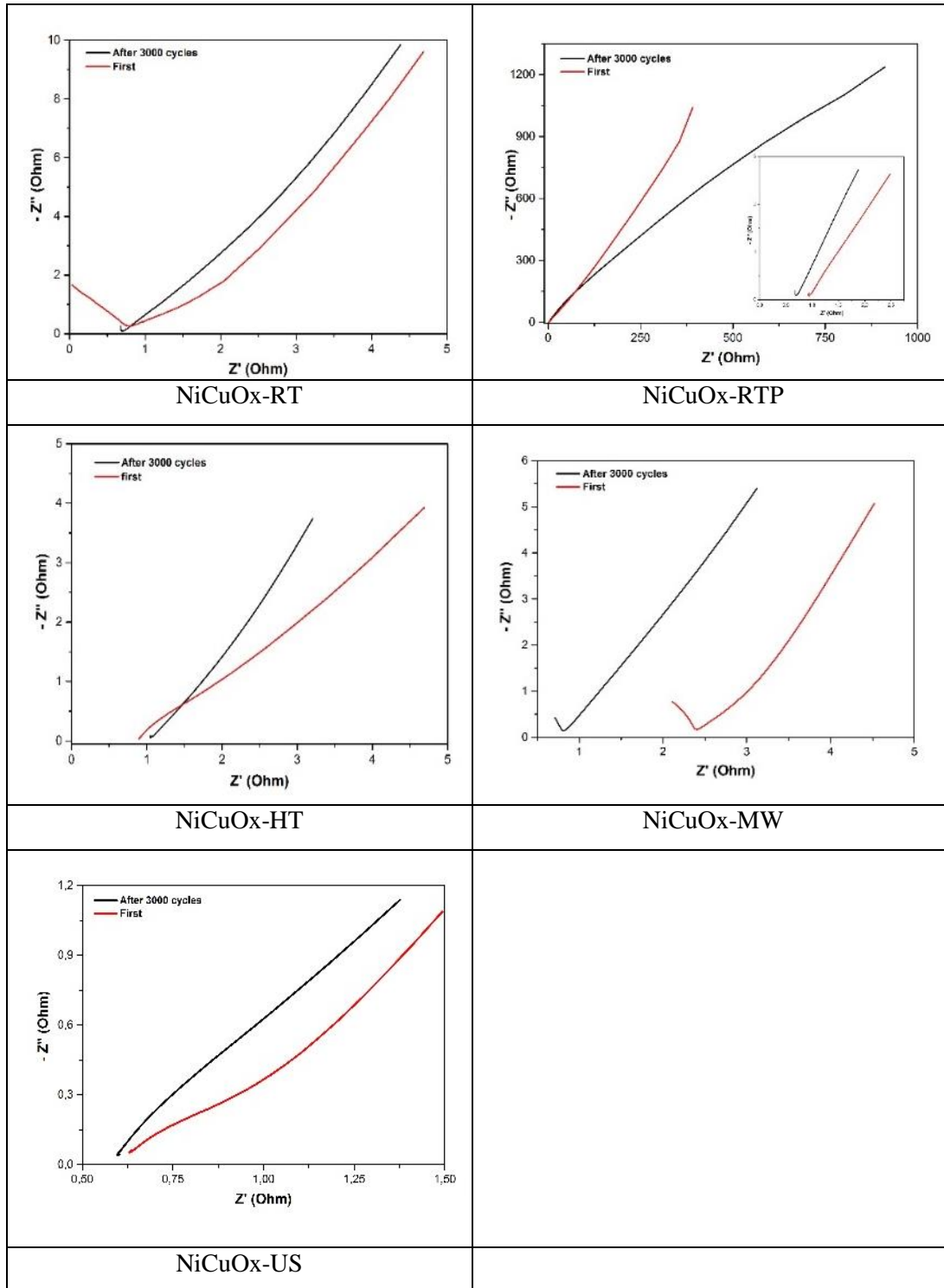
Düşük frekans ile orta frekans bölgesi arasındaki lineer doğrunun açısının 45° ’den büyük olması aktif malzemenin kimyasal davranışının difüzyon tarafından engellenmediğini ve yüklerin elektrot yüzeyine kapasitif olarak biriktirildiğini göstermektedir. Söz konusu açının büyümesiyle Warburg direnci olarak da isimlendirilen difüzyon direncinin azaldığı sonucu çıkmaktadır. Hazırlanan metal oksitlerde düşük – orta frekans bölgesindeki açı genellikle $70 - 80^\circ$ civarında olduğu bode diyagramlarından belirlenmiştir. Fakat 3000 şarj/deşarj döngüsünün ardından söz konusu açının küçüldüğü gözlenmiştir (Şekil 4.25, 4.26 ve 4.27). Bu durum, bazı gözeneklerin şarj/deşarj döngülerinin ardından tersinmez bir şekilde bozulduğu ve elektrolit tarafından yeniden kullanılmadığı biçiminde yorumlanabilir.



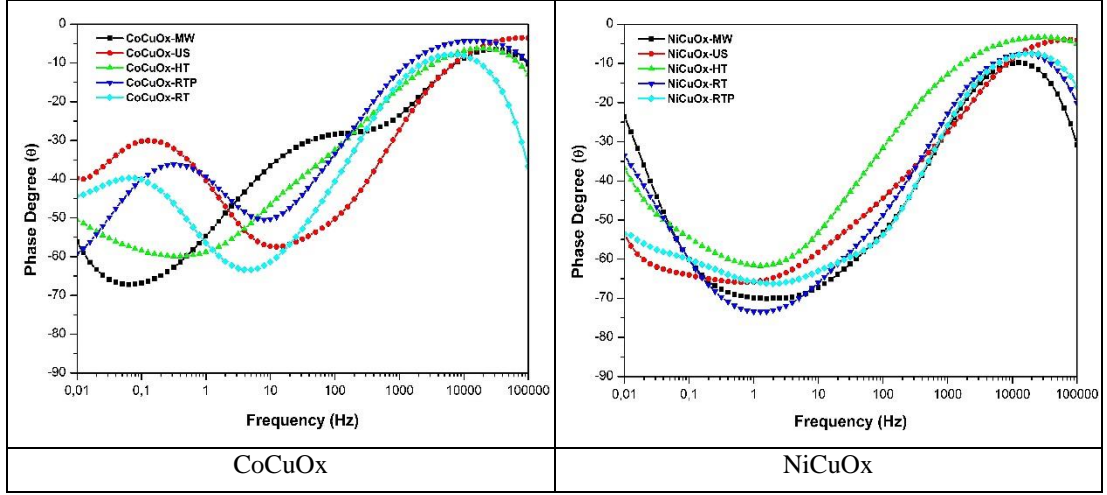
Şekil 4.24 : CoCuOx ve NiCuOx tipi malzemelerin Nyquist ve Bode faz açısı diyagramları.



Şekil 4.25 : CoCuOx tipi malzemelerinin ilk ve 3000. döngünün Nyquist diyagramlarının karşılaştırılması.

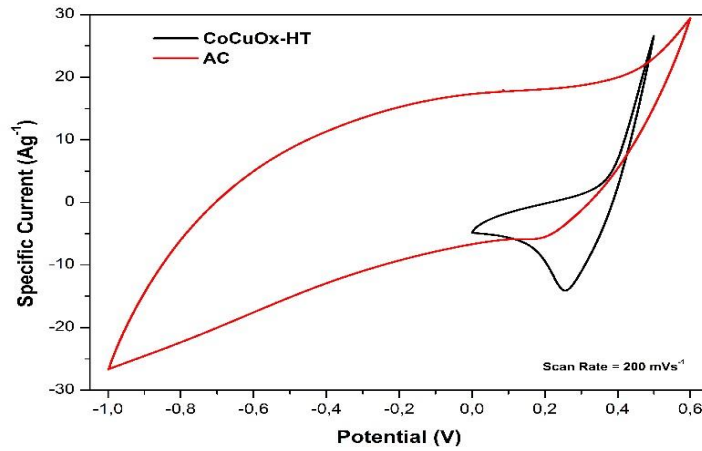


Şekil 4.26 : NiCuOx tipi malzemelerinin ilk ve 3000. döngünün Nyquist diyagramlarının karşılaştırılması.



Şekil 4.27 : NiCuOx ve CoCuOx tipi malzemelerin 3000 çevrim sonrasında Bode faz açısı diyagramları.

Farklı kimyasal yapıya sahip pozitif ve negatif elektrot malzemelerinin asimetrik konfigürasyonda hazırlanması, süperkapasitörlerin enerji yoğunluğunu genişletmek için etkili bir yoldur. Bu çalışmada da iyi bir pozitif elektrot özelliği gösteren ve psödokapasitif davranış sergileyen $5\text{CuO}/\text{CuCo}_2\text{O}_4$ (CoCuOx-HT) hollow mikroküreler katot malzemesi olarak, kahveden elde edilen aktif karbon (AC) ise anot malzemesi olarak kullanıldı. Kullanılan AC negatif özellik gösteren (üçlü elektrot konfigürasyonundaki ölçümünde $-1 - 0,6$ V gerilim penceresi performansı sergilemiştir) ve Şekil 4.28’de de görüldüğü gibi 200 mV/s tarama hızındaki CV eğrilerinden de görüldüğü gibi, redoks pikleri bulunmayan dikdörtgenel şekli ile EDLC davranışı göstermektedir.



Şekil 4.28 : CoCuOx-HT ve AC’un 6 M KOH elektolitte, 200 mV/s tarama hızında karşılaştırılması.

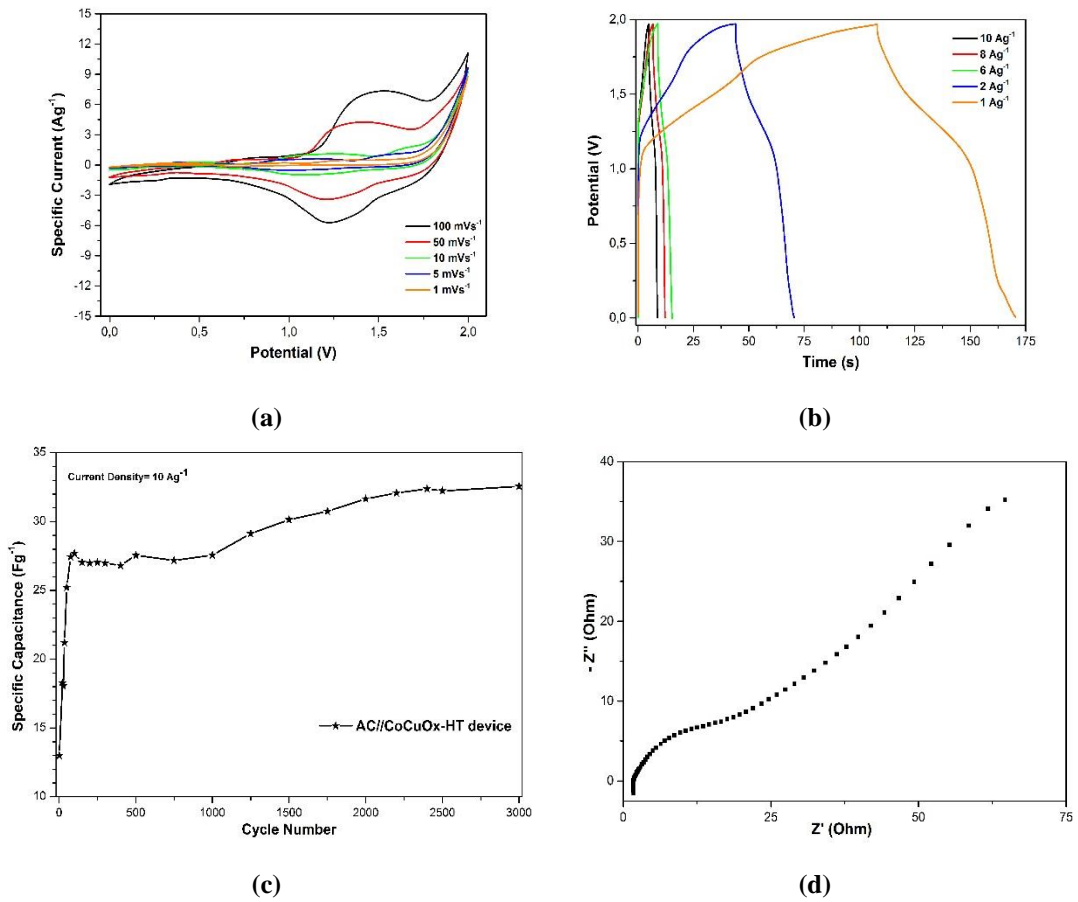
Asimetrik süperkapasitör (ASC) aygıtın performansını optimize etmek için iki elektrotun aktif malzeme kütleleri, şarj dengesini sağlamak için üçlü konfigürasyondaki sonuçlar kullanılarak denklem (4.9)'a göre tespit edilmiştir.

$$Q_+ = Q_- \quad (4.8)$$

$$\frac{m_+}{m_-} = \frac{C_s(\text{EDLC}) * \Delta V_-}{C_s(\text{PS}) * \Delta V_+} \quad (4.9)$$

Burada; Q_+ , m_+ , $C_s(\text{PS})$, ΔV_+ sırasıyla katot malzemesinin şarj miktarı, aktif malzeme miktarı, spesifik kapasitans değeri ve gerilim penceresidir. Q_- , m_- , $C_s(\text{EDLC})$, ΔV_- ise sırasıyla anot malzemesi olarak kullanılan AC'nin şarj miktarı, aktif malzeme miktarı, spesifik kapasitans değeri ve gerilim penceresidir. Teorik olarak hesaplanan $\frac{m_+}{m_-}$ oranı 0,2 olarak bulunmuştur. İkili konfigürasyonda ölçüm için kullanılan elektrotların oranı ise ~0,24 olarak bulunmuştur. ASC aygıtın CV ölçümleri sonucunda, CV eğrisinin şekli AC'den dolayı bozulmuş dikdörtgen olduğu görülmüş ve CoCuOx-HT'deki Co(II) ve Cu(II) elektroaktif merkezlerden dolayı redoks pikleri gözlenmiştir. Bu durum, hibrit süperkapasitörün hem EDLC hem de psödokapasitif davranış sergilediğini göstermektedir. Ayrıca, ASC aygıtın gerilim penceresi artarak 0 – 2 V aralığına genişlemiştir. ASC aygıtın farklı tarama hızlarında (1, 5, 10, 50 ve 100 mV/s) 6 M KOH elektrolitte gerçekleştirilen CV eğrileri Şekil 4.29'da gösterilmiştir. CV eğrilerinin şekillerinde artan tarama hızlarıyla birlikte küçük kaymaların yaşanması ve eğrinin büyük ölçüde aynı kalması, aygıtın iyi bir hız yeteneğine ve tersinirliğe sahip olduğunu göstermektedir. CV ölçümleri sonucunda 1, 5, 10, 50, 100 mV/s tarama hızlarında hesaplanan spesifik kapasitans değerleri sırasıyla; 1273,24, 320,14, 178,66, 65,40 ve 47,37 F/g olarak bulunmuştur. ASC aygıtın şarj/deşarj analizi 1, 2, 6, 8, 10 A/g akım yoğunluklarında 0 – 2 V gerilim penceresinde test edilmiştir (Şekil 4.29). Aygıtın şarj/deşarj eğrilerinin şekilleri de hem EDLC hem de psödokapasitif davranış sergilendiğini ortaya koymaktadır. Ayrıca şarj/deşarj eğrilerinin şekillerinin simetrik olması, iyi bir elektrokimyasal tersinirliğe sahip olduğunu göstermektedir. 10, 8, 6, 2, 1 A/g akım yoğunluklarında ölçülen spesifik kapasitans değerleri sırasıyla; 21,97, 24,25, 21,50, 29,70 ve 36,11 F/g olarak hesaplanmıştır. ASC aygıtın CP ölçümü ile 10 A/g akım yoğunluğunda gerçekleştirilen çevrim ömrü ölçümleri sonucunda başlangıçta 13 F/g olan spesifik kapasitans değeri 3000 çevrim sonunda başlangıçtaki değere göre %150 artarak 32,56 F/g olmuştur. Kapasitanstaki bu değişim, elektrotların

yüzey aktivasyonlarından kaynaklanmaktadır. AC//CoCuO_x-HT ASC aygıtın Nyquist eğrisi ve çevrim dayanımı testi Şekil 4.29'da gösterilmiştir.



Şekil 4.29 : Aktif karbon ve CoCuO_x-HT ile hazırlanan asimetrik süperkapasitörün (a) CV eğrileri (b) şarj/deşarj eğrileri (c) 10 A/g akım yoğunluğundaki çevrim ömrü analizi (d) Nyquist eğrisi.

Süperkapasitör performansı için enerji ve güç yoğunluğu iki önemli faktördür [1, 163-165]. Bu yüzden üçlü konfigürasyonda tüm malzemelerin ve full-cell olarak ASC aygıtın enerji ve güç yoğunlukları şarj/deşarj ölçüm sonuçlarına göre denklem (4.10) ve (4.11) ile hesaplanmıştır;

$$E \text{ (Wh/kg)} = \frac{1}{2} C \Delta V^2 \quad (4.10)$$

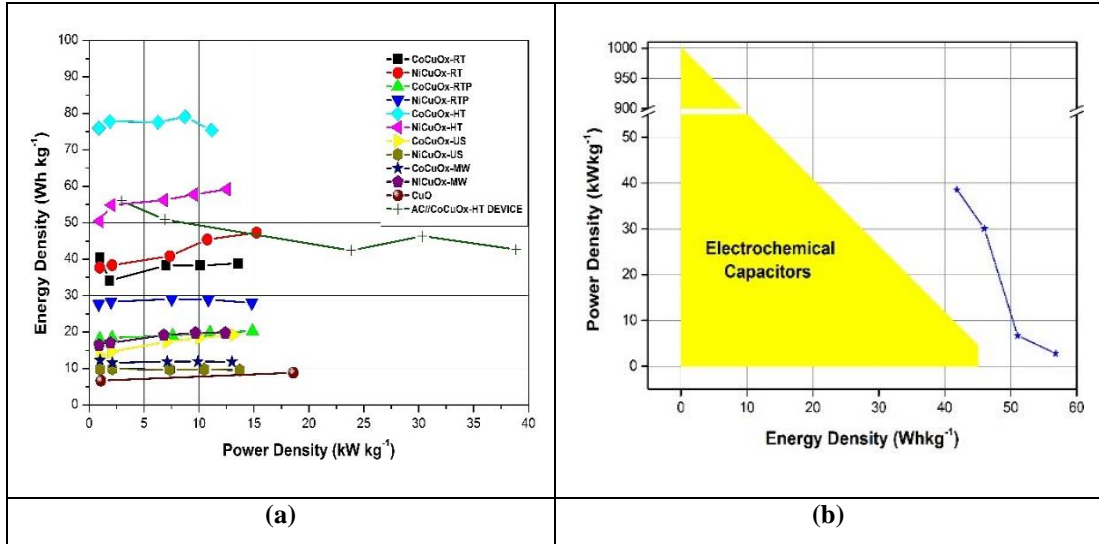
$$P \text{ (kW/kg)} = \frac{E * 3,6}{\Delta t_d} \quad (4.11)$$

Burada; E enerji yoğunluğu, C spesifik kapasitans, ΔV gerilim farkı, P güç yoğunluğu, Δt_d deşarj süresidir. Yarı-hücre sisteminde (üçlü konfigürasyon) test edilen malzemelerin en yüksek güç yoğunluğundaki enerji yoğunluğu değerleri Çizelge

4.11'deki gibidir. Enerji yoğunluğu en yüksek malzeme CoCuO_x-HT olup, 11.167 kW/kg maksimum güç yoğunluğunda 75,38 Wh/kg olarak hesaplanmıştır. Güç yoğunluğunun en yüksek olduğu malzemenin ise P_{max} değeri 18,59 kW/kg'da 8,83 Wh/kg'lık en düşük enerji yoğunluğu değeri ile tek geçiş metali içeren CuO malzemesinin olmuştur. Tüm malzemeler ile aygıtın enerji ve güç yoğunluğu ilişkisinin gösterildiği ragone diyagramı Şekil 4.30'da verilmiştir. Kısacası, tek metal içerikli malzeme diğer ikili metal oksitlere göre daha az redoks aktif malzeme içerdiğinden hem enerji yoğunluğu düşüktür hem de bu sebepten dolayı redoks tepkimelerinin daha hızlı gerçekleşmesiyle birlikte anlık enerji salınımı yüksek olduğundan güç yoğunluğu da daha yüksek olarak bulunmuştur. Aynı şekilde, karbon malzemelerin şarj mekanizmaları genelde elektrostatik yüklenmeye bağlı olduğundan deşarj süreleri, faradayik redoks tepkimeleri gerçekleşen metal oksit malzemelere göre daha kısadır. Bu yüzden, güç yoğunlukları da metal oksit malzemelere göre daha yüksektir. Üretilen AC//CoCuO_x-HT ASC aygıtında AC'den dolayı maksimum güç yoğunluğu, CoCuO_x-HT malzemesinin üstüne çıkararak 38,87 kW/kg⁻¹ olarak bulunmuştur. Enerji yoğunluğu ise AC'den dolayı azalarak, 42,65 Wh/kg olarak bulunmuştur. ASC aygıtın daha önceden raporlanan bazı simetrik ve asimetric aygıtlara göre performansı Şekil 4.30'daki Ragone diyagramında görüldüğü gibi, daha iyi enerji ve güç yoğunluklarına sahiptir.

Çizelge 4.11 : Metal oksitler ve AC//CoCuOx-HT ASC aygıtının maksimum güç yoğunluğundaki enerji yoğunluğu değerlerinin karşılaştırılması.

Malzeme İsmi	En Yüksek Güç Yoğunluğundaki (kW/kg) Enerji Yoğunluğu (Wh/kg)
CoCuOx-RT	13,576/38,841
NiCuOx-RT	15,244/47,3
CoCuOx-RTP	14,873/20,243
NiCuOx-RTP	14,81/27,976
CoCuOX-HT	11,167/75,378
NiCuOx -HT	12,526/59,15
CoCuOx-US	13,157/19,26
NiCuOx -US	13,713/9,523
CoCuOx--MW	13/11,885
NiCuOx-MW	12,4/19,77
CuO	18,59/8,83
AC// CoCuOx-HT	38,872/42,65

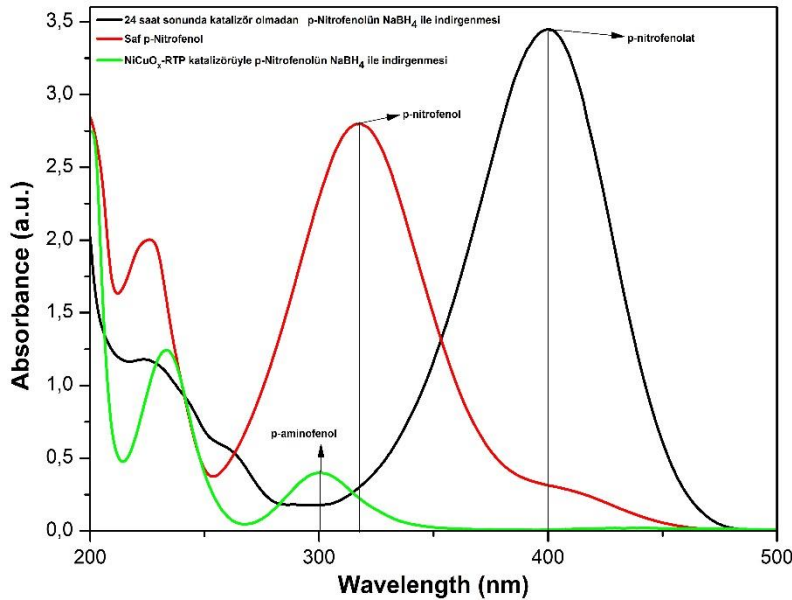


Şekil 4.30 : a) Metal oksitler ve AC//CoCuOx-HT ASC aygıtın b) elektrokimyasal kapasitörlerin enerji ve güç yoğunluklarının karşılaştırıldığı Ragone diyagramı.

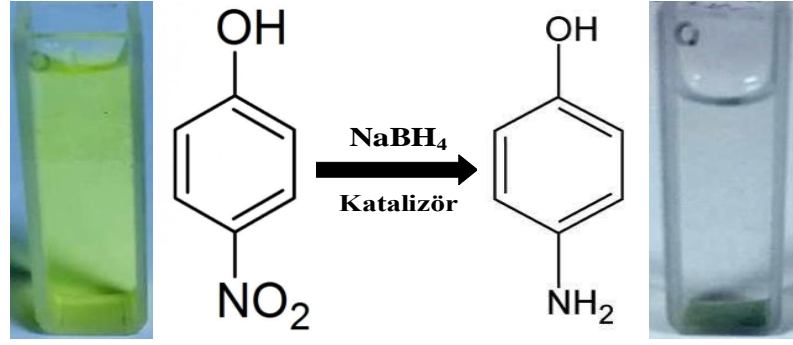
4.5. Katalitik Etkinliğin İncelenmesi

4-NP'ün NaBH_4 ile 4-AMP'e indirgenme reaksiyonunda sentezlenen ikili metal oksit bileşiklerinden morfoloji, partikül boyutu, gözenek yapısı açısından farklı özellikleri bulunan dört tanesi seçilerek (CoCuOx-RT, NiCuOx-RT, CoCuOX-HT ve NiCuOx-RTP) katalitik aktiviteleri araştırılmıştır.

Şekil 4.31 ve Şekil 4.32'deki UV/Gör spektrumu ve şematik gösterimde görüldüğü gibi 4-NP'ün absorpsiyon piki 317 nm ve sulu çözeltisinin rengi açık sarıdır. Karışıma NaBH_4 'ün eklenmesiyle birlikte karışımın rengi koyu sarıya döner ve 4-NP'ün OH^- gruplarından hidrojenin ayrılmasıyla absorpsiyon piki 400 nm'ye kaymaktadır. Bu kaymanın sebebi, NaBH_4 'ün eklenmesiyle çözeltinin bazikliğinin artarak, 4-nitrofenolat iyonlarının oluşumu olarak açıklanabilir. Ortamda katalizör bulunmadığı durumda 24 saat boyunca NaBH_4 ile 4-NP'ün indirgenmediği görülmüştür. Bu yüzden, reaksiyon yalnızca katalizör vasıtasıyla ilerleyebilmektedir. Katalizör kullanıldığında ise zamana bağlı olarak, 400 nm'deki 4-nitrofenolat iyonlarının absorpsiyon piki azalarak 300 nm'de zamana bağlı olarak artan yeni bir pik meydana gelmektedir. Bu pik reaksiyonda ürün olarak 4-AMP oluştuğunu göstermektedir. Aynı şekilde reaksiyon karışımının koyu sarı rengi de zamanla kaybolarak, son olarak renksiz bir çözelti haline gelmektedir.



Şekil 4.31 : 4-NP, 4-nitrofenolat ve 4-AMP iyonlarının UV-vis absorpsiyon spektrumu.



Şekil 4.32 : 4-NP'ün NaBH_4 ile 4-AMP'e indirgenmesinin şematik gösterimi.

Katalitik reaksiyonun kinetik çalışmasında, reaksiyon karışımındaki NaBH_4 konsantrasyonu 4-NP'e göre çok yüksek olduğundan, NaBH_4 konsantrasyonu reaksiyon boyunca sabit olarak kabul edilebilir. Bu yüzden, bu reaksiyon 4-NP'ün konsantrasyonuna bağlı olarak ilerleyen yalancı birinci dereceden bir reaksiyon olarak kabul edilmelidir. Katalitik reaksiyon, $\ln(A_t/A_0)$ 'ın zamana karşı lineer ilişkisinden dolayı da birinci derece olarak tanımlanmıştır ve denklem (4.12), (4.13) ve (4.14)'e göre reaksiyon hız sabiti "k" hesaplanmıştır.

$$\vartheta = \frac{dc}{dt} = -k * C^n \quad (4.12)$$

n = 1 kabul edilerek;

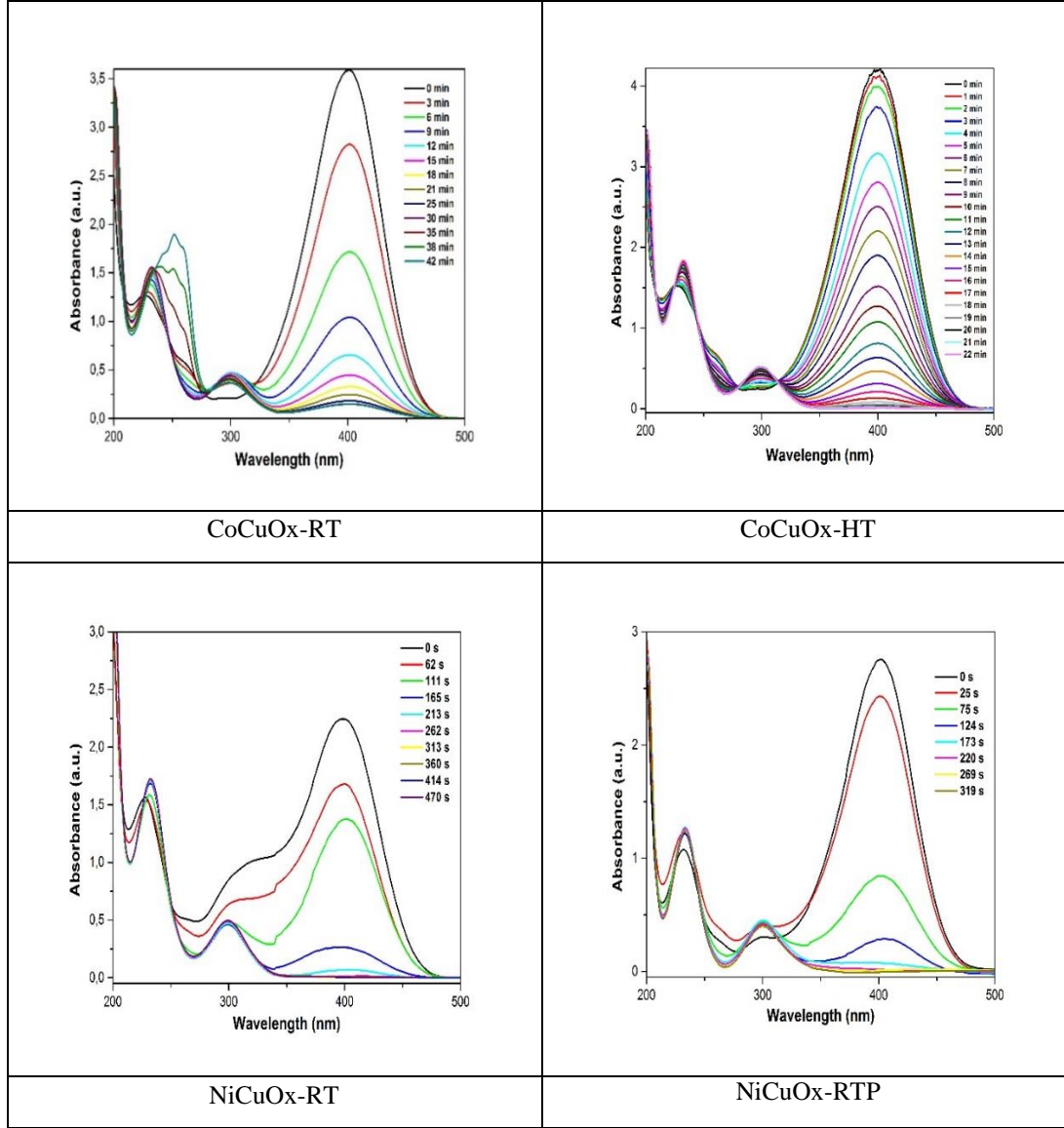
$$\int_{C_0}^{C_t} \frac{dc}{c} = -k \int_0^t dt \quad (4.13)$$

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = \ln\left(\frac{A_t}{A_0}\right) = -k * t \quad (4.14)$$

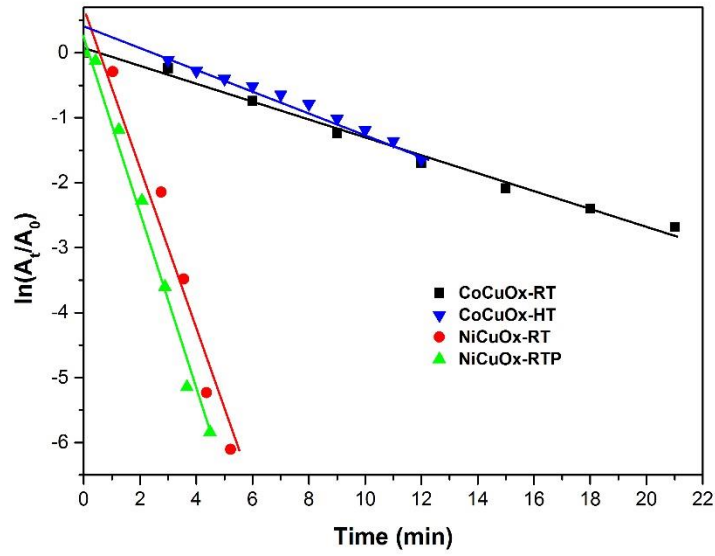
Burada; ϑ reaksiyon hızı, n reaksiyon derecesi, C_t zamana bağlı konsantrasyon, C_0 başlangıç konsantrasyonu, k reaksiyon hız sabiti, t zaman, A_t zamana bağlı absorbans değeri, A_0 t = 0 iken absorbans değeridir. Konsantrasyon değerlerindeki azalma, UV spektrumundan 400 nm'deki 4-nitrofenolat iyon pikinin absorbans değerlerindeki düşüş üstünden saptanmıştır.

CoCuOx-RT, NiCuOx-RT, CoCuOX-HT ve NiCuOx-RTP malzemelerinin katalitik aktivitesi araştırılmıştır ve herbir katalizör için 4-NP'nin 4-AMP'ye dönüşümünü gösteren UV spektrumları Şekil 4.33'de gösterildiği gibidir. Spektrumlardan elde edilen 4-NP dönüşüm oranları; CoCuOx-RT, CoCuOX-HT, NiCuOx-RT ve NiCuOx-RTP için sırasıyla; %95,90, %100 %99,77, %100 olarak bulunmuştur. Spektrumlardan elde edilen absorbans değerleriyle, Şekil 4.34.'teki gibi çizilen $\ln(A_t/A_0)$ 'a karşı zaman lineer doğrularının eğiminden hız sabiti k değerleri CoCuOx-RT, CoCuOX-

HT, NiCuOx-RT ve NiCuOx-RTP katalizörleri için sırasıyla 0,1351, 0,163, 1,2418, 1,3963 dk⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, doğruların korelasyon sabitleri ve 4-NP'nin indirgenme süreleri Çizelge 4.12.'de özetlenmiştir.



Şekil 4.33 : 4-NP'ün farklı katalizörlerle indirgenmesinin UV-vis absorbans spektrumları.



Şekil 4.34 : $\ln (A_t/A_0)$ 'a karşı zaman doğrusunun çizimi.

Çizelge 4.12 : 4-NP'nin NaBH_4 ile 4-AMP'ye dönüşüm reaksiyonunda katalizör olarak kullanılan malzemelerin katalitik aktiviteleri.

Malzeme	Zaman (dk)	Dönüşüm oranı (%)	Reaksiyon hız sabiti k (min^{-1})	Korelasyon sabiti R^2
CoCuOx-RT	35	95,9	0,1351	0,9915
NiCuOx-RT	7,8333	99,777	1,2418	0,96
NiCuOx-RTP	5,3166	100	1,3963	0,988
CoCuOx-HT	22	100	0,163	0,985

Katalizör olarak kullanılan malzemelerin katalitik aktiviteleri kıyaslandığında, NiCuOx'lerin CoCuOx'lerden katalitik aktivitesi oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir. Bunun sebebinin 4-NP'nin NiCuOx partiküllerinin yüzeyine daha yüksek mezogözenekli hallerinden dolayı daha iyi adsorplanmasıyla BH_4^- iyonlarından 4-NP'e elektron transferinin daha hızlı olmasını sağlamalarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Kinetik hız sabiti değerleri; CuCuOx malzemelerde CoCuOx-HT > CoCuOx-RT, NiCuOx malzemeler arasında ise NiCuOx-RTP > NiCuOx-RT şeklinde sıralanmaktadır. Malzemeler arasındaki bu sıralama ve NiCuOx-RTP'nin en iyi katalitik aktiviteye sahip olmasının nedeni, FE-SEM görüntülerinden görüldüğü gibi partikül boyutunun küçük olmasından

kaynaklanabilir. Katalizörlerin varlığında, metal oksit malzemelerin yüzeyleri aracılığıyla BH_4^- iyonlarından 4-nitrofenole elektron transferi gerçekleşmektedir. Plieth'nin çalışmasına göre, daha küçük partikül boyutlarına sahip katalizörlerin E_p redoks potansiyelleri denklem (4.15)'e göre negatife kaymaktadır ve reaksiyon ilerlemektedir;

$$E_p = (E_{bulk} - \frac{2*\gamma*v_M}{Z*F*r}) \quad (4.15)$$

Burada; γ yüzey gerilimi, v_M molar hacim, F faraday sabiti, Z en düşük valens bloğu ve r katalizör partiküllerin yarıçapıdır [166]. Bu çalışmada da NiCuOx-RTP en küçük partikül yarıçapına sahip olduğundan en düşük redoks potansiyelinin de sahibidir. Sonuç olarak, NiCuOx-RTP katalizörünün yüzeyinde daha hızlı elektron transferi gerçekleşmiştir ve bunun sonucunda da daha yüksek katalitik aktivite sergilediği görülmüştür.

5. TARTIŞMA/SONUÇ

1-Tez kapsamında hedeflenen kompleksler için başlangıç maddesi olarak $\{K_2[Cu(pydc)_2] \cdot 3H_2O\}_n$ (pydc = piridin-2,3-dikarboksilat), pydc, KOH ve $Cu(Ace)_2 \cdot 4H_2O$ kullanılarak başarılı bir şekilde gram skalasında sentezlenmiştir.

2-Başlangıç maddesi olarak $\{K_2[Cu(pydc)_2] \cdot 3H_2O\}_n$ kompleksi kullanılarak $Cu(II)/Co(II)$ ve $Cu(II)/Ni(II)$ iki farklı metal içeren koordinasyon polimerleri tek kristal formda 30-50 µm boyutlarında sentezlenmiştir. Tek kristal formda sentezlenen komplekslerden $CoCupydc-SC$ yapısı çözülebilmıştır. $CoCupydc-SC$ kompleksinde pydc ligantları $Cu(II)$ iyonuna piridin azotu ve 2- konumundaki karboksilat grubu oksijeninden şelat formda koordine olduğu ayrıca 3-konumundaki karboksilat grubu oksijeninden de komşu birimdeki $Cu(II)$ iyonuna koordine olarak bir koordinasyon polimeri zinciri meydana getirdiği gözlenmiştir. $Co(II)$ iyonları ise hekzaakuakobalt(II) iyonu olarak kristal boşluklarında yer aldığı tespit edilmiştir. Tüm çabalara rağmen $NiCupydc-SC$ kompleksinin yapısı çözülememiştir. Literatürdeki pydc'nin yaygın koordinasyon biçimleri, elementel analiz ve FT-IR bilgileri göz önüne alınarak pydc'nin $Cu(II)$ ve $Ni(II)$ iyonlarıyla piridin azotu ve 2-konumundaki karboksilat grubu oksijeninden şelat formda ve 3-konumundaki karboksilat grubu oksijeninden de komşu birimdeki metal iyonuna koordine olarak bir koordinasyon polimeri zinciri meydana getirdiği önerilmiştir. $NiCupydc-SC$ kompleksinin kapalı formülü $\{[Cu(pydc)][Ni(pydc)] \cdot 6H_2O\}_n$ olarak önerilmiştir.

3-Koordinasyon polimerleri ayrıca oda sıcaklığında ($CoCupydc-RT$ ve $NiCupydc-RT$), oda sıcaklığında PVP varlığında ($CoCupydc-RTP$ ve $NiCupydc-RTP$), hidrotermal ($CoCupydc-HT$ ve $NiCupydc-HT$), mikrodalga ($CoCupydc-MW$ ve $NiCupydc-MW$), ultrasonik sentez ($CoCupydc-US$ ve $NiCupydc-US$) yöntemleriyle mikro/nano boyutlarda sentezlenmiştir. Sentezlenen koordinasyon polimerlerinin kapalı formülleri elementel analiz, ICP-OES, FT-IR ile $CoCupydc-RT$ için $\{[Co(H_2O)_6Cu(pydc)_2] \cdot H_2O\}_n$, $NiCupydc-RT$ için $\{[Cu(pydc)]_6[Ni(pydc)] \cdot 9H_2O\}_n$, $CoCupydc-RTP$ için $\{[Co(H_2O)_6Cu(pydc)_2] \cdot H_2O\}_n$, $NiCupydc-RTP$ için $\{[Cu(pydc)]_4[Ni(pydc)] \cdot 9H_2O\}_n$, $CoCupydc-HT$ için $\{[Cu(pydc)]_3[Co(pydc)] \cdot 4H_2O\}_n$, $NiCupydc-HT$ için $\{[Cu(pydc)]_3[Co(pydc)] \cdot 4H_2O\}_n$.

$\{[\text{Cu}(\text{pydc})]_9[\text{Ni}(\text{pydc})]_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}\}_n$	NiCupydc-US	için
$\{[\text{Cu}(\text{pydc})]_6[\text{Ni}(\text{pydc})] \cdot 15\text{H}_2\text{O}\}_n$,	CoCupydc-US	için
$\{[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cu}(\text{pydc})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$,	NiCupydc-MW	için
$\{[\text{Cu}(\text{pydc})]_7[\text{Ni}(\text{pydc})]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}\}_n$,	ve CoCupydc-MW	için

$\{[\text{Cu}(\text{pydc})]_2[\text{Co}(\text{pydc})]_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$ olarak önerilmiştir. Ayrıca termal özellikleri termogravimetrik analiz ile araştırılmış ve elementel analiz ile uyumlu olduğu görülmüştür. CoCupydc-SC, CoCupydc-RT, CoCupydc-RTP ve CoCupydc-US pydc ligantları benzer koordinasyon davranışına sahip olduğu düşünülmüştür. Diğer CoCupydc komplekslerde ise pydc ligantının $[\text{Cu}(\text{pydc})]_n$ ve $[\text{Co}(\text{pydc})]_n$ olmak üzere farklı sayıdaki bir boyutlu koordinasyon polimerlerinden oluştuğu düşünülmektedir. Tüm NiCupydc komplekslerinde pydc ligantının $[\text{Cu}(\text{pydc})]_n$ ve $[\text{Ni}(\text{pydc})]_n$ olmak üzere farklı miktardaki bir boyutlu polimerik zincirlerden oluştuğu düşünülmüştür.

4-Sentezlenen koordinasyon polimerlerinin termal analizi gerçekleştirilmiş ilk aşamada çözücülerin ikinci aşamada ise pydc ligantı yanarak bozunmuştur. Komplekslerin bozunma ürünü metal oksitler olduğu belirlenmiştir.

5-Koordinasyon polimerlerinin toz X ışını analizi gerçekleştirilmiş ve komplekslerin kristal olduğu belirlenmiştir. CoCupydc komplekslerinden, CoCupydc-SC, CoCupydc-RT, CoCupydc-RTP ve CoCupydc-US'in aynı kristal yapısına sahip olduğu görülmüştür. CoCupydc-HT ve CoCupydc-MW komplekslerinin ise birbiri ile aynı kristal yapısına sahip olduğunu göstermektedir. CoCupydc-SC, CoCupydc-RT, CoCupydc-RTP ve CoCupydc-US'in $\{[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cu}(\text{pydc})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ CoCupydc-HT ve CoCupydc-MW'nin $\{[\text{Co}(\text{pydc})][\text{Cu}(\text{pydc})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ ise kapalı formülüyle gösterilebilmektedir. Tüm nikel kompleksleri ise aynı kristal fazında olduğu belirlenmiştir.

6-FE-SEM analizi ile koordinasyon polimerlerinin yüzey görüntüleri belirlenmiş ve nano/mikro boyutlarda parçacıklara sahip oldukları belirlenmiştir. CoCupydc-RT'ın çatlak içeren blok mikroyapıya, CoCupydc-RTP çatlak içermeyen mikroyapıya, CoCupydc-HT'in paralel olarak istiflenmiş nanotabakalara, CoCupydc-MW'in zigzag olarak istiflenmiş nanotabakalardan, CoCupydc-US ise lamine formda mikroyapıya sahip olduğu belirlenmiştir. NiCupydc-RT rastgele düzenlenmiş nanoiğnelerden, NiCupydc-RTP birbirine kaynamış nanokürelerden, NiCupydc-HT nanotabakalardan, NiCupydc-MW yıldız biçimindeki nanoiğnelerden, NiCupydc-

US ise eğilmiş nanoiğnelerin düzenlenerek oluşturduğu küresel mikroyapıdan oluştuğu tespit edilmiştir.

7-İkili metal oksitler, koordinasyon polimerlerinin 400 °C’de iki saat bekletilmesi ile hazırlanmıştır. Metal oksitlerin içerikleri ICP-OES analizi ile belirlenmiştir. CoCuOx-RT, CoCuOx-RTP ve CoCuOx-US termal bozunmasından CuO/CuCo₂O₄, CoCuOx-HT’den 5CuO/CuCo₂O₄, CoCuOx-MW’den CuO/2CuCo₂O₄, NiCuOx-RT ve NiCuOx-US’nin termal bozunmasından 6CuO/NiO, NiCuOx-RTP’den 4CuO/NiO, NiCuOx-HT’den 9CuO/4NiO ve NiCuOx-MW’den 7CuO/2NiO oluştuğu belirlenmiştir.

8-İki farklı metal içeren metal oksitlerin toz XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. CoCuOx’de CuO ve CuCo₂O₄ fazlarının bulunduğu, NiCuOx’ler de ise CuO ve NiO fazlarının bulunduğu belirlenmiştir.

9-Metal oksitlerin FT-IR spektrumlarında 800 – 400 cm⁻¹ bölgesinde Cu-O, Ni-O ve Co-O gruplarının gerilme titreşimleri gözlenmiştir.

10- Metal oksitleri yüzey alanı analizleri 77 K’de N₂ gazı adsorpsiyon desorpsiyon analizi ile gerçekleştirilmiştir. Buna göre CoCuOx-RT 7,4249, CoCuOx-RTP, 6,4510, CoCuOx-HT 12,1797, CoCuOx-MW 18,1347, CoCuOx-US 9,0306, NiCuOx-RT 12,6532, NiCuOx-RTP 12,6236, NiCuOx-HT 30,7121, NiCuOx-US 14,7379 m²/g yüzey alanına sahip olduğu ölçülmüştür.

11- Metal oksitlerin FE-SEM analizinden koordinasyon polimerinin morfolojisini çoğunlukla korunduğu görülmüştür. CoCuOx-RT’nin ve CoCuOx-RTP’nin kaynamış nanoparçacıklardan oluştuğu, CoCuOx-HT’nin agromele olmuş nanoparçacıkların içi boş mikroküreler oluşturduğu, CoCuOx-MW’nin FE-SEM görüntüsü incelendiğinde mikroçubuk mimarisinde malzemelerin oluştuğu gözlenmiştir. CoCuOx-US’nin ise köşeli yapılara sahip nanoparçacıkların oluştuğu, NiCuOx-RT’nin nanoparçacıkların orgazine olarak mikroküreler meydana getirdiği, NiCuOx-RTP’nin nanokürelerden oluştuğu, NiCuOx-HT’nin çok katmanlık mikroyapıdan oluştuğu, NiCuOx-MW’nin bikonkav mikroyapılar görülürken, NiCuOx-US’nin FE-SEM görüntüsünde deniz kestanesi morfolojisinin oluştuğu görülmüştür.

12-Hazırlanan metal oksitlerin elektrokimyasal özellikleri döngülü voltametri (CV), kronopotansiyometri (CP) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)yöntemleriyle ölçülmüştür. Farklı tarama hızlarında ölçülen CV eğrilerinde gözlenen şiddetli redoks piklerinin malzemelerin psödokapasitif özelliğe sahip

olduğunu göstermektedir. Ayrıca tarama hızı değiştikçe eğrilerin biçiminin değişmemesi redoks reaksiyonlarının tersinirliğinin iyi olduğunu göstermiştir. Metal oksitlerin spesifik kapasitans değerleri CV eğrileri kullanılarak hesaplanmıştır. Buna göre CoCuOx tipi oksitler için 10 mV/s tarama hızındaki spesifik kapasitans değerleri (F/g) olarak bu şekilde gerçekleştiği hesaplanmıştır: CoCuOx-HT (627 F/g) > CoCuOx-RT (277 F/g) > CoCuOx-RTP (260 F/g) > CoCuOx-MW (68 F/g) > CoCuOx-US (50 F/g). 10 mV/s NiCuOx tipi metal oksitlerin ise yine 10 mV/s tarama hızındaki spesifik kapasitansları CV eğrileri kullanılarak hesaplanmıştır. NiCuOx-RTP (828 F/g) > NiCuOx-MW (813 F/g) > NiCuOx-HT (653 F/g) > NiCuOx-RT (493 F/g) > NiCuOx-US (459 F/g).

13- Kronopotansiyometri yöntemi ile süperkapasitörlerin şarj/deşarj mekanizmaları belirlenebilmektedir. Ayrıca kronopotansiyometri ile spesifik kapasitans hesaplanabilmekte ve CV ile hesaplanan spesifik kapasitans sonucuna göre daha güvenilir bulunmaktadır. Metal oksitlerin şarj/deşarj eğrilerinden malzemelerin psödokapasitif davranış sergilediği anlaşılmıştır. 1 A/g akım yoğunluğunda CoCuOx tipi malzemeler için spesifik kapasitans sıralamasının aşağıdaki gibi olduğu ölçülmüştür. CoCuOx-HT (629 F/g) > CoCuOx-RT (286 F/g) > CoCuOx-RTP (131 F/g) > CoCuOx-US (99 F/g) > CoCuOx-MW (83 F/g). NiCuOx tipi malzemeler için ise 1 A/g akım yoğunluğunda aşağıdaki sıralamada gerçekleştiği belirlenmiştir: NiCuOx-HT (367 F/g) > NiCuOx-RT (272 F/g) > NiCuOx-RTP (250 F/g) > NiCuOx-MW (134 F/g) > NiCuOx-US (65 F/g).

14- Metal oksitlerin döngü kararlılıkları 10 A/g'da ve 3000 şarj/deşarj döngüsü için araştırılmıştır. NiCuOx'lerin genel olarak CoCuOx'lere göre daha kararlı bir şarj/deşarj döngüsü izlediği belirlenmiştir. Metal oksitlerin döngü kararlılıklarının aşağıdaki sıralama ile gerçekleştiği ölçülmüştür: CoCuOx-MW (%79) > CoCuOx-RTP (%70) > CoCuOx-RT (%64) > CoCuOx-HT (%47) > CoCuOx-US (%46) ve NiCuOx-RTP (%99) > NiCuOx-MW (%77) > NiCuOx-RT (%73) > NiCuOx-US (%67) > NiCuOx-HT (%64).

15- İkili metal oksitlerin elektrokimyasal empedans spektrumlarıyla direnç ölçümleri alınmış ve malzemelerin gösterdikleri dirençler tartışılmıştır. Nyquist eğrilerine göre NiCuOx ve CoCuOx tipi metal oksitler arasından ultrasonik yöntemle sentezlenen metal oksitlerin direncinin en düşük olduğu tespit edildi. Bu durumun malzeme bileşiminden bulunan CuO miktarlarının yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Nyquist eğrilerindeki düşük-orta frekans bölgesindeki açının 70-

80° aralığında olduğu Bode diyagramlarından belirlenmiştir. Fakat 3000 şarj/deşarj döngünün ardından söz konusu açının küçüldüğü gözlenmiştir. Bu durum bazı gözeneklerin şarj/deşarj döngüleri ardından tersinmez bir şekilde bozulduğu ve elektrolit tarafından yeniden kullanılmadığı biçiminde yorumlanmıştır.

16- Aktif karbon ile CoCuOx-HT kullanılarak asimetrik cihaz tasarlanmış ve cihazın kapasitansı 1 A/g'de 36,11 F/g ile gerçekleşirken güç yoğunluğu 38,87 kW/kg, enerji yoğunluğu 42,65 Wh/kg olduğu belirlenmiştir. Asimetrik cihazın 3000 döngü sonrasında spesifik kapasitansında cihazın aktifleşmesine karşılık gelen %150 artış meydana geldiği ölçülmüştür.

17- Metal oksit malzemeler 4-nitrofenolün NaBH₄ ile 4-aminofenol'e indirgenme tepkimesinde katalizör olarak kullanılarak araştırılmıştır. Buna göre, CoCuOx-RT, CoCuOX-HT, NiCuOx-RT ve NiCuOx-RTP katalizörlerinin 4-nitrofenölü 4-aminofenole dönüştürme oranları sırasıyla; %95,9, %100, %99,777, %100 olarak bulunmuştur. Metal oksit katalizörlerin reaksiyon hız sabitleri belirlenmiştir. Reaksiyon hız sabitinin aşağıdaki sıralamayla gerçekleştirildiği belirlenmiştir: NiCuOx-RTP (1,3963 dk⁻¹) > NiCuOx-RT (1,2418 dk⁻¹) > CoCuOX-HT (0,163 dk⁻¹) > CoCuOx-RT (0,1351 dk⁻¹).

KAYNAKLAR

- [1] **Rahmanifar M.S., Hemmati M., Noori A., El-Kady M.F., Mousavi M.F., Kaner R.B.** (2019). Asymmetric supercapacitors: An alternative to activated carbon negative electrodes based on earth abundant elements, *Materials Today Energy*, **12**, 26-36.
- [2] **Simon P. ve Gogotsi Y.** (2008). Materials for electrochemical capacitors, *Nature Materials*, **7**, 845-854.
- [3] **Zhang Y., Li L., Su H., Huang W., Dong X.** (2015). Binary metal oxide: advanced energy storage materials in supercapacitors, *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 43-59.
- [4] Ragone D.V., Review of Battery Systems for Electrically Powered Vehicles, in, SAE International, 1968.
- [5] **HO M.Y., KHIEW P.S., ISA D., TAN T.K., CHIU W.S., CHIA C.H.** (2014). A REVIEW OF METAL OXIDE COMPOSITE ELECTRODE MATERIALS FOR ELECTROCHEMICAL CAPACITORS, *Nano*, **09**, 1430002.
- [6] **Salanne M., Rotenberg B., Naoi K., Kaneko K., Taberna P.-L., Grey C.P., Dunn B., Simon P.** (2016). Efficient storage mechanisms for building better supercapacitors, *Nature Energy*, **1**, 16070.
- [7] **Liu T., Finn L., Yu M., Wang H., Zhai T., Lu X., Tong Y., Li Y.** (2014). Polyaniline and polypyrrole pseudocapacitor electrodes with excellent cycling stability, *Nano letters*, **14**, 2522-2527.
- [8] **Zhang L., Tang C., Gong H.** (2014). Temperature effect on the binder-free nickel copper oxide nanowires with superior supercapacitor performance, *Nanoscale*, **6**, 12981-12989.
- [9] **Chen S., Xue M., Li Y., Pan Y., Zhu L., Zhang D., Fang Q., Qiu S.** (2015). Porous ZnCo₂O₄ nanoparticles derived from a new mixed-metal organic framework for supercapacitors, *Inorganic Chemistry Frontiers*, **2**, 177-183.
- [10] **Hu C.-C., Chang K.-H., Lin M.-C., Wu Y.-T.** (2006). Design and tailoring of the nanotubular arrayed architecture of hydrous RuO₂ for next generation supercapacitors, *Nano letters*, **6**, 2690-2695.
- [11] **Wei T.Y., Chen C.H., Chien H.C., Lu S.Y., Hu C.C.** (2010). A cost-effective supercapacitor material of ultrahigh specific capacitances: spinel nickel cobaltite aerogels from an epoxide-driven sol-gel process, *Advanced materials*, **22**, 347-351.
- [12] **Jost K., Dion G., Gogotsi Y.** (2014). Textile energy storage in perspective, *Journal of Materials Chemistry A*, **2**, 10776-10787.

- [13] **Zhong C., Deng Y., Hu W., Qiao J., Zhang L., Zhang J.** (2015). A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors, *Chemical Society Reviews*, **44**, 7484-7539.
- [14] **Du X., Wang C., Chen M., Jiao Y., Wang J.** (2009). Electrochemical performances of nanoparticle Fe₃O₄/activated carbon supercapacitor using KOH electrolyte solution, *The Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 2643-2646.
- [15] **Khomenko V., Raymundo-Pinero E., Frackowiak E., Beguin F.** (2006). High-voltage asymmetric supercapacitors operating in aqueous electrolyte, *Applied Physics A*, **82**, 567-573.
- [16] **Lewandowski A., Olejniczak A., Galinski M., Stepniak I.** (2010). Performance of carbon-carbon supercapacitors based on organic, aqueous and ionic liquid electrolytes, *Journal of Power Sources*, **195**, 5814-5819.
- [17] **Pohlmann S., Olyschläger T., Goodrich P., Vicente J.A., Jacquemin J., Balducci A.** (2015). Mixtures of azepanium based ionic liquids and propylene carbonate as high voltage electrolytes for supercapacitors, *Electrochimica Acta*, **153**, 426-432.
- [18] **Balducci A., Dugas R., Taberna P.-L., Simon P., Plee D., Mastragostino M., Passerini S.** (2007). High temperature carbon-carbon supercapacitor using ionic liquid as electrolyte, *Journal of Power Sources*, **165**, 922-927.
- [19] **Galiński M., Lewandowski A., Stepniak I.** (2006). Ionic liquids as electrolytes, *Electrochimica acta*, **51**, 5567-5580.
- [20] **Van Aken K.L., Beidaghi M., Gogotsi Y.** (2015). Formulation of ionic- liquid electrolyte to expand the voltage window of supercapacitors, *Angewandte Chemie International Edition*, **54**, 4806-4809.
- [21] **Yu J., Wu J., Wang H., Zhou A., Huang C., Bai H., Li L.** (2016). Metallic fabrics as the current collector for high-performance graphene-based flexible solid-state supercapacitor, *ACS applied materials & interfaces*, **8**, 4724-4729.
- [22] **Du J., Zhou G., Zhang H., Cheng C., Ma J., Wei W., Chen L., Wang T.** (2013). Ultrathin porous NiCo₂O₄ nanosheet arrays on flexible carbon fabric for high-performance supercapacitors, *ACS applied materials & interfaces*, **5**, 7405-7409.
- [23] **Karabelli D., Lepretre J.-C., Alloin F., Sanchez J.-Y.** (2011). Poly (vinylidene fluoride)-based macroporous separators for supercapacitors, *Electrochimica Acta*, **57**, 98-103.
- [24] **Li H., Eddaoudi M., O'Keeffe M., Yaghi O.M.** (1999). Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework, *nature*, **402**, 276.
- [25] **Seoane B., Castellanos S., Dikhtiarenko A., Kapteijn F., Gascon J.** (2016). Multi-scale crystal engineering of metal organic frameworks, *Coordination Chemistry Reviews*, **307**, 147-187.

- [26] **Tiekink E.R.** (2017). Supramolecular assembly based on “emerging” intermolecular interactions of particular interest to coordination chemists, *Coordination Chemistry Reviews*, **345**, 209-228.
- [27] **Aguado S., Canivet J., Farrusseng D.** (2011). Engineering structured MOF at nano and macroscales for catalysis and separation, *Journal of Materials Chemistry*, **21**, 7582-7588.
- [28] **Zheng W., Hao X., Zhao L., Sun W.** (2017). Controllable Preparation of Nanoscale Metal–Organic Frameworks by Ionic Liquid Microemulsions, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **56**, 5899-5905.
- [29] **Kaneti Y.V., Tang J., Salunkhe R.R., Jiang X., Yu A., Wu K.C.W., Yamauchi Y.** (2017). Nanoarchitected design of porous materials and nanocomposites from metal- organic frameworks, *Advanced materials*, **29**, 1604898.
- [30] **Wang L., Han Y., Feng X., Zhou J., Qi P., Wang B.** (2016). Metal–organic frameworks for energy storage: Batteries and supercapacitors, *Coordination Chemistry Reviews*, **307**, 361-381.
- [31] **Guan B.Y., Kushima A., Yu L., Li S., Li J., Lou X.W.** (2017). Coordination Polymers Derived General Synthesis of Multishelled Mixed Metal-Oxide Particles for Hybrid Supercapacitors, *Advanced materials*, **29**, 1605902.
- [32] **Zhang G., Hou S., Zhang H., Zeng W., Yan F., Li C.C., Duan H.** (2015). High-performance and ultra- stable lithium- ion batteries based on MOF-derived ZnO@ ZnO quantum Dots/C core–shell nanorod arrays on a carbon cloth anode, *Advanced Materials*, **27**, 2400-2405.
- [33] **Li Y., Xu Y., Yang W., Shen W., Xue H., Pang H.** (2018). MOF- Derived Metal Oxide Composites for Advanced Electrochemical Energy Storage, *Small*, **14**, 1704435.
- [34] **Li T.-T., Qian J., Zheng Y.-Q.** (2016). Facile synthesis of porous CuO polyhedron from Cu-based metal organic framework (MOF-199) for electrocatalytic water oxidation, *RSC Advances*, **6**, 77358-77365.
- [35] **Wang Y., Wang B., Xiao F., Huang Z., Wang Y., Richardson C., Chen Z., Jiao L., Yuan H.** (2015). Facile synthesis of nanocage Co₃O₄ for advanced lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, **298**, 203-208.
- [36] **Zhang L., Wu H.B., Madhavi S., Hng H.H., Lou X.W.** (2012). Formation of Fe₂O₃ microboxes with hierarchical shell structures from metal–organic frameworks and their lithium storage properties, *Journal of the American Chemical Society*, **134**, 17388-17391.
- [37] **Yang J., Ye H., Zhang Z., Zhao F., Zeng B.** (2017). Metal–organic framework derived hollow polyhedron CuCo₂O₄ functionalized porous graphene for sensitive glucose sensing, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **242**, 728-735.
- [38] **Li G.-C., Liu P.-F., Liu R., Liu M., Tao K., Zhu S.-R., Wu M.-K., Yi F.-Y., Han L.** (2016). MOF-derived hierarchical double-shelled NiO/ZnO hollow spheres for high-performance supercapacitors, *Dalton Transactions*, **45**, 13311-13316.

- [39] **Salunkhe R.R., Kaneti Y.V., Yamauchi Y.** (2017). Metal–organic framework-derived nanoporous metal oxides toward supercapacitor applications: progress and prospects, *ACS nano*, **11**, 5293-5308.
- [40] **Xu J., Liu S., Liu Y.** (2016). Co₃O₄/ZnO nanoheterostructure derived from core–shell ZIF-8@ ZIF-67 for supercapacitors, *RSC Advances*, **6**, 52137-52142.
- [41] **Maiti S., Pramanik A., Mahanty S.** (2014). Extraordinarily high pseudocapacitance of metal organic framework derived nanostructured cerium oxide, *Chemical Communications*, **50**, 11717-11720.
- [42] **Chen Y.-Z., Zhang R., Jiao L., Jiang H.-L.** (2018). Metal–organic framework-derived porous materials for catalysis, *Coordination Chemistry Reviews*, **362**, 1-23.
- [43] **Dong Z., Le X., Liu Y., Dong C., Ma J.** (2014). Metal organic framework derived magnetic porous carbon composite supported gold and palladium nanoparticles as highly efficient and recyclable catalysts for reduction of 4-nitrophenol and hydrodechlorination of 4-chlorophenol, *Journal of Materials Chemistry A*, **2**, 18775-18785.
- [44] **Chang Y.-C. ve Chen D.-H.** (2009). Catalytic reduction of 4-nitrophenol by magnetically recoverable Au nanocatalyst, *Journal of hazardous materials*, **165**, 664-669.
- [45] **Wang Y., Guo J., Wang T., Shao J., Wang D., Yang Y.-W.** (2015). Mesoporous transition metal oxides for supercapacitors, *Nanomaterials*, **5**, 1667-1689.
- [46] **Obreja V.V.** (2008). On the performance of supercapacitors with electrodes based on carbon nanotubes and carbon activated material—a review, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, **40**, 2596-2605.
- [47] **Niu Z., Dong H., Zhu B., Li J., Hng H.H., Zhou W., Chen X., Xie S.** (2013). Highly stretchable, integrated supercapacitors based on single-walled carbon nanotube films with continuous reticulate architecture, *Advanced Materials*, **25**, 1058-1064.
- [48] **Xu Y., Lin Z., Zhong X., Huang X., Weiss N.O., Huang Y., Duan X.** (2014). Holey graphene frameworks for highly efficient capacitive energy storage, *Nature communications*, **5**, 4554.
- [49] **Conway B.E., Birss V., Wojtowicz J.** (1997). The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors, *Journal of Power Sources*, **66**, 1-14.
- [50] **Shi Y., Peng L., Ding Y., Zhao Y., Yu G.** (2015). Nanostructured conductive polymers for advanced energy storage, *Chemical Society Reviews*, **44**, 6684-6696.
- [51] **Ates M. ve Özten E.** (2017). The comparison of capacitor behaviors of polymethylcarbazole and polymethylcarbazole/graphene, *Journal of Alloys and Compounds*, **714**, 433-442.

- [52] **Moussa M., El-Kady M.F., Zhao Z., Majewski P., Ma J.** (2016). Recent progress and performance evaluation for polyaniline/graphene nanocomposites as supercapacitor electrodes, *Nanotechnology*, **27**, 442001.
- [53] **Zheng J., Cygan P., Jow T.** (1995). Hydrous ruthenium oxide as an electrode material for electrochemical capacitors, *Journal of the Electrochemical Society*, **142**, 2699-2703.
- [54] **Ming B., Li J., Kang F., Pang G., Zhang Y., Chen L., Xu J., Wang X.** (2012). Microwave-hydrothermal synthesis of birnessite-type MnO₂ nanospheres as supercapacitor electrode materials, *Journal of Power Sources*, **198**, 428-431.
- [55] **Yuan C., Zhang X., Su L., Gao B., Shen L.** (2009). Facile synthesis and self-assembly of hierarchical porous NiO nano/micro spherical superstructures for high performance supercapacitors, *Journal of Materials Chemistry*, **19**, 5772-5777.
- [56] **Ruan Y., Wang C., Jiang J.** (2016). Nanostructured Ni compounds as electrode materials towards high-performance electrochemical capacitors, *Journal of Materials Chemistry A*, **4**, 14509-14538.
- [57] **Yang Q., Lu Z., Liu J., Lei X., Chang Z., Luo L., Sun X.** (2013). Metal oxide and hydroxide nanoarrays: Hydrothermal synthesis and applications as supercapacitors and nanocatalysts, *Progress in Natural Science: Materials International*, **23**, 351-366.
- [58] **Lu Z., Chang Z., Zhu W., Sun X.** (2011). Beta-phased Ni(OH)₂ nanowall film with reversible capacitance higher than theoretical Faradic capacitance, *Chemical Communications*, **47**, 9651-9653.
- [59] **Yang Q., Lu Z., Chang Z., Zhu W., Sun J., Liu J., Sun X., Duan X.** (2012). Hierarchical Co₃O₄ nanosheet@ nanowire arrays with enhanced pseudocapacitive performance, *RSC Advances*, **2**, 1663-1668.
- [60] **Meher S.K. ve Rao G.R.** (2011). Ultralayered Co₃O₄ for high-performance supercapacitor applications, *The Journal of Physical Chemistry C*, **115**, 15646-15654.
- [61] **Du W., Liu R., Jiang Y., Lu Q., Fan Y., Gao F.** (2013). Facile synthesis of hollow Co₃O₄ boxes for high capacity supercapacitor, *Journal of Power Sources*, **227**, 101-105.
- [62] **Yuan C., Li J., Hou L., Yang L., Shen L., Zhang X.** (2012). Facile template-free synthesis of ultralayered mesoporous nickel cobaltite nanowires towards high-performance electrochemical capacitors, *Journal of Materials Chemistry*, **22**, 16084-16090.
- [63] **Xu Y., Wang X., An C., Wang Y., Jiao L., Yuan H.** (2014). Facile synthesis route of porous MnCo₂O₄ and CoMn₂O₄ nanowires and their excellent electrochemical properties in supercapacitors, *Journal of Materials Chemistry A*, **2**, 16480-16488.
- [64] **Zhou G., Zhu J., Chen Y., Mei L., Duan X., Zhang G., Chen L., Wang T., Lu B.** (2014). Simple method for the preparation of highly porous ZnCo₂O₄

nanotubes with enhanced electrochemical property for supercapacitor, *Electrochimica Acta*, **123**, 450-455.

- [65] **Zhang G. ve Lou X.W.D.** (2013). Controlled growth of NiCo₂O₄ nanorods and ultrathin nanosheets on carbon nanofibers for high-performance supercapacitors, *Scientific reports*, **3**, 1470.
- [66] **Lu Q., Chen Y., Li W., Chen J.G., Xiao J.Q.,Jiao F.** (2013). Ordered mesoporous nickel cobaltite spinel with ultra-high supercapacitance, *Journal of Materials Chemistry A*, **1**, 2331-2336.
- [67] **Pang H., Deng J., Wang S., Li S., Du J., Chen J.,Zhang J.** (2012). Facile synthesis of porous nickel manganite materials and their morphology effect on electrochemical properties, *Rsc Advances*, **2**, 5930-5934.
- [68] **Li X., Gan W., Zheng F., Li L., Zhu N.,Huang X.** (2012). Preparation and electrochemical properties of RuO₂/polyaniline electrodes for supercapacitors, *Synthetic Metals*, **162**, 953-957.
- [69] **Devaraj S., Gabriel G., Gajjela S.,Balaya P.** (2012). Mesoporous MnO₂ and its capacitive behavior, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **15**, A57-A59.
- [70] **Zhou Q., Xing J., Gao Y., Lv X., He Y., Guo Z.,Li Y.** (2014). Ordered assembly of NiCo₂O₄ multiple hierarchical structures for high-performance pseudocapacitors, *ACS applied materials & interfaces*, **6**, 11394-11402.
- [71] **Lang J., Yan X.,Xue Q.** (2011). Facile preparation and electrochemical characterization of cobalt oxide/multi-walled carbon nanotube composites for supercapacitors, *Journal of Power Sources*, **196**, 7841-7846.
- [72] **Maiti S., Pramanik A.,Mahanty S.** (2016). Electrochemical energy storage in Mn₂O₃ porous nanobars derived from morphology-conserved transformation of benzenetricarboxylate-bridged metal-organic framework, *CrystEngComm*, **18**, 450-461.
- [73] **Ullah S., Khan I.A., Choucair M., Badshah A., Khan I.,Nadeem M.A.** (2015). A novel Cr₂O₃-carbon composite as a high performance pseudocapacitor electrode material, *Electrochimica Acta*, **171**, 142-149.
- [74] **Deng X., Li J., Zhu S., He F., He C., Liu E., Shi C., Li Q.,Zhao N.** (2017). Metal-organic frameworks-derived honeycomb-like Co₃O₄/three-dimensional graphene networks/Ni foam hybrid as a binder-free electrode for supercapacitors, *Journal of Alloys and Compounds*, **693**, 16-24.
- [75] **Kim S.-I., Lee J.-S., Ahn H.-J., Song H.-K.,Jang J.-H.** (2013). Facile route to an efficient NiO supercapacitor with a three-dimensional nanonetwork morphology, *ACS applied materials & interfaces*, **5**, 1596-1603.
- [76] **Pang H., Wei C., Li X., Li G., Ma Y., Li S., Chen J.,Zhang J.** (2014). Microwave-assisted synthesis of NiS₂ nanostructures for supercapacitors and cocatalytic enhancing photocatalytic H₂ production, *Scientific reports*, **4**, 3577.

- [77] **Zhu J., Chen M., Qu H., Zhang X., Wei H., Luo Z., Colorado H.A., Wei S., Guo Z.** (2012). Interfacial polymerized polyaniline/graphite oxide nanocomposites toward electrochemical energy storage, *Polymer*, **53**, 5953-5964.
- [78] **Meng W., Chen W., Zhao L., Huang Y., Zhu M., Huang Y., Fu Y., Geng F., Yu J., Chen X., Zhi C.** (2014). Porous Fe₃O₄/carbon composite electrode material prepared from metal-organic framework template and effect of temperature on its capacitance, *Nano Energy*, **8**, 133-140.
- [79] **Wang H. ve Wang X.** (2013). Growing nickel cobaltite nanowires and nanosheets on carbon cloth with different pseudocapacitive performance, *ACS applied materials & interfaces*, **5**, 6255-6260.
- [80] **Liu Q., Yang B., Liu J., Yuan Y., Zhang H., Liu L., Wang J., Li R.** (2016). Application of chemical doping and architectural design principles to fabricate nanowire Co₂Ni₃ZnO₈ arrays for aqueous asymmetric supercapacitors, *ACS applied materials & interfaces*, **8**, 20157-20167.
- [81] **Gao L., Wang X., Xie Z., Song W., Wang L., Wu X., Qu F., Chen D., Shen G.** (2013). High-performance energy-storage devices based on WO₃ nanowire arrays/carbon cloth integrated electrodes, *Journal of Materials Chemistry A*, **1**, 7167-7173.
- [82] **Zhou C., Zhang Y., Li Y., Liu J.** (2013). Construction of high-capacitance 3D CoO@ polypyrrole nanowire array electrode for aqueous asymmetric supercapacitor, *Nano letters*, **13**, 2078-2085.
- [83] **Silambarasan M., Padmanathan N., Ramesh P., Geetha D.** (2016). Spinel CuCo₂O₄ nanoparticles: facile one-step synthesis, optical, and electrochemical properties, *Materials Research Express*, **3**, 095021.
- [84] **Li X., Wang L., Shi J., Du N., He G.** (2016). Multishelled nickel–cobalt oxide hollow microspheres with optimized compositions and shell porosity for high-performance pseudocapacitors, *ACS applied materials & interfaces*, **8**, 17276-17283.
- [85] **Zhang Y., Ma M., Yang J., Sun C., Su H., Huang W., Dong X.** (2014). Shape-controlled synthesis of NiCo₂S₄ and their charge storage characteristics in supercapacitors, *Nanoscale*, **6**, 9824-9830.
- [86] **Zhang L. ve Gong H.** (2017). Unravelling the correlation between nickel to copper ratio of binary oxides and their superior supercapacitor performance, *Electrochimica Acta*, **234**, 82-92.
- [87] **Jayakumar A., Antony R.P., Wang R., Lee J.M.** (2017). MOF- derived hollow cage Ni_xCo_{3-x}O₄ and their synergy with graphene for outstanding supercapacitors, *Small*, **13**, 1603102.
- [88] **Vijayakumar S., Lee S.-H., Ryu K.-S.** (2015). Hierarchical CuCo₂O₄ nanobelts as a supercapacitor electrode with high areal and specific capacitance, *Electrochimica Acta*, **182**, 979-986.
- [89] **Vijayakumar S., Nagamuthu S., Ryu K.-S.** (2017). CuCo₂O₄ flowers/Ni-foam architecture as a battery type positive electrode for high performance hybrid supercapacitor applications, *Electrochimica Acta*, **238**, 99-106.

- [90] **Wang K., Lv B., Wu H., Luo X., Xu J., Geng Z.** (2016). Soft-template-synthesis of hollow CuO/Co₃O₄ composites for pseudo-capacitive electrode: A synergetic effect on electrochemical performance, *Journal of Solid State Chemistry*, **244**, 75-83.
- [91] **Cheng J., Yan H., Lu Y., Qiu K., Hou X., Xu J., Han L., Liu X., Kim J.-K., Luo Y.** (2015). Mesoporous CuCo₂O₄ nanograsses as multi-functional electrodes for supercapacitors and electro-catalysts, *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 9769-9776.
- [92] **Zhang Y., Xu J., Zheng Y., Zhang Y., Hu X., Xu T.** (2017). Construction of CuCo₂O₄@CuCo₂O₄ hierarchical nanowire arrays grown on Ni foam for high-performance supercapacitors, *RSC Advances*, **7**, 3983-3991.
- [93] **Liao L., Zhang H., Li W., Huang X., Xiao Z., Xu K., Yang J., Zou R., Hu J.** (2017). Facile synthesis of maguery-like CuCo₂O₄ nanowires with high areal capacitance for supercapacitors, *Journal of Alloys and Compounds*, **695**, 3503-3510.
- [94] **Naik K.K., Sahoo S., Rout C.S.** (2017). Facile electrochemical growth of spinel copper cobaltite nanosheets for non-enzymatic glucose sensing and supercapacitor applications, *Microporous and Mesoporous Materials*, **244**, 226-234.
- [95] **Gu S., Lou Z., Ma X., Shen G.** (2015). CuCo₂O₄ nanowires grown on a Ni wire for high-performance, flexible fiber supercapacitors, *ChemElectroChem*, **2**, 1042-1047.
- [96] **Harilal M., Vidyadharan B., Mison I.I., Anilkumar G.M., Lowe A., Ismail J., Yusoff M.M., Jose R.** (2017). One-dimensional assembly of conductive and capacitive metal oxide electrodes for high-performance asymmetric supercapacitors, *ACS applied materials & interfaces*, **9**, 10730-10742.
- [97] **Chen H., Chen X., Zeng Y., Chen S., Wang J.** (2015). Grass-like CuCo₂O₄ nanowire arrays supported on nickel foam with high capacitances and desirable cycling performance, *RSC Advances*, **5**, 70494-70497.
- [98] **Wang Q., Chen D., Zhang D.** (2015). Electrospun porous CuCo₂O₄ nanowire network electrode for asymmetric supercapacitors, *RSC Advances*, **5**, 96448-96454.
- [99] **Kaverlavani S.K., Moosavifard S.E., Bakouei A.** (2017). Self-templated synthesis of uniform nanoporous CuCo₂O₄ double-shelled hollow microspheres for high-performance asymmetric supercapacitors, *Chemical Communications*, **53**, 1052-1055.
- [100] **Zhang Y., Xu J., Zheng Y., Zhang Y., Hu X., Xu T.** (2017). Construction of CuCo₂O₄@CuCo₂O₄ hierarchical nanowire arrays grown on Ni foam for high-performance supercapacitors, *RSC Advances*, **7**, 3983-3991.
- [101] **Wang Y., Shen C., Niu L., Li R., Guo H., Shi Y., Li C., Liu X., Gong Y.** (2016). Hydrothermal synthesis of CuCo₂O₄/CuO nanowire arrays and RGO/Fe₂O₃ composites for high-performance aqueous asymmetric supercapacitors, *Journal of Materials Chemistry A*, **4**, 9977-9985.

- [102] **Huang M., Li F., Zhang Y.X., Li B., Gao X.** (2014). Hierarchical NiO nanoflake coated CuO flower core-shell nanostructures for supercapacitor, *Ceramics International*, **40**, 5533-5538.
- [103] **Ahmed A.-O., Samer B.S., Jadhav V.V., Nakate U.T., Mane R.S., Naushad M.** (2017). NiO@ CuO@ Cu bilayered electrode: two-step electrochemical synthesis supercapacitor properties, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **21**, 2609-2614.
- [104] **Eugénio S., Silva T., Carmezim M., Duarte R., Montemor M.** (2014). Electrodeposition and characterization of nickel-copper metallic foams for application as electrodes for supercapacitors, *Journal of Applied Electrochemistry*, **44**, 455-465.
- [105] **Zhang L. ve Gong H.** (2015). Partial conversion of current collectors into nickel copper oxide electrode materials for high-performance energy storage devices, *ACS applied materials & interfaces*, **7**, 15277-15284.
- [106] **Zhang X., Li C., Ji Q.** (2016). Preparation of Electrode of Copper-Nickel Composite Material and Its Capacitance Performance, *World Journal of Nano Science and Engineering*, **6**, 165.
- [107] **Kaverlavani S.K., Moosavifard S., Bakouei A.** (2017). Designing graphene-wrapped nanoporous CuCo₂O₄ hollow spheres electrodes for high-performance asymmetric supercapacitors, *Journal of Materials Chemistry A*, **5**, 14301-14309.
- [108] **Shi D., Zhang L., Yin X., Huang T., Gong H.** (2016). A one step processed advanced interwoven architecture of Ni(OH)₂ and Cu nanosheets with ultrahigh supercapacitor performance, *Journal of Materials Chemistry A*, **4**, 12144-12151.
- [109] **Padmanathan N. ve Selladurai S.** (2014). Mesoporous MnCo₂O₄ spinel oxide nanostructure synthesized by solvothermal technique for supercapacitor, *Ionics*, **20**, 479-487.
- [110] **Ko T.H., Radhakrishnan S., Choi W.-K., Seo M.-K., Kim B.-S.** (2016). Core/shell-like NiCo₂O₄-decorated MWCNT hybrids prepared by a dry synthesis technique and its supercapacitor applications, *Materials Letters*, **166**, 105-109.
- [111] **Senthilkumar B., Sankar K.V., Selvan R.K., Danielle M., Manickam M.** (2013). Nano α -NiMoO₄ as a new electrode for electrochemical supercapacitors, *Rsc Advances*, **3**, 352-357.
- [112] **Carriazo D., Patiño J., Gutiérrez M.C., Ferrer M.L., del Monte F.** (2013). Microwave-assisted synthesis of NiCo₂O₄-graphene oxide nanocomposites suitable as electrodes for supercapacitors, *RSC Advances*, **3**, 13690-13695.
- [113] **Sarawade P., Tan H., Polshettiwar V.** (2013). Shape- and Morphology-Controlled Sustainable Synthesis of Cu, Co, and In Metal Organic Frameworks with High CO₂ Capture Capacity, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **1**, 66-74.
- [114] **Kumar S. ve Aswal V.** (2010). Tuning of nanoparticle-surfactant interactions in aqueous system, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **23**, 035101.

- [115] **Jin L.-N., Liu Q., Lu Y., Sun W.-Y.** (2012). Ultrasonic-assisted solution-phase synthesis of gadolinium benzene-1, 4-dicarboxylate hierarchical architectures and their solid-state thermal transformation, *CrystEngComm*, **14**, 3515-3520.
- [116] **Wu S., Shen X., Cao B., Lin L., Shen K., Liu W.** (2009). Shape- and size-controlled synthesis of coordination polymer {[Cu(en)₂][KFe(CN)₆]}_n nano/micro-crystals, *Journal of materials science*, **44**, 6447-6450.
- [117] **Ming H., Torad N.L., Chiang Y.-D., Wu K.C.-W., Yamauchi Y.** (2012). Size- and shape-controlled synthesis of Prussian Blue nanoparticles by a polyvinylpyrrolidone-assisted crystallization process, *CrystEngComm*, **14**, 3387-3396.
- [118] **Zhang W., Quan B., Lee C., Park S.-K., Li X., Choi E., Diao G., Piao Y.** (2015). One-step facile solvothermal synthesis of copper ferrite-graphene composite as a high-performance supercapacitor material, *ACS applied materials & interfaces*, **7**, 2404-2414.
- [119] **Zhu M., Meng D., Wang C., Diao G.** (2013). Facile fabrication of hierarchically porous CuFe₂O₄ nanospheres with enhanced capacitance property, *ACS applied materials & interfaces*, **5**, 6030-6037.
- [120] **Han Y., Zhang S., Shen N., Li D., Li X.** (2017). MOF-derived porous NiO nanoparticle architecture for high performance supercapacitors, *Materials Letters*, **188**, 1-4.
- [121] **Zhang Y.-Z., Wang Y., Xie Y.-L., Cheng T., Lai W.-Y., Pang H., Huang W.** (2014). Porous hollow Co₃O₄ with rhombic dodecahedral structures for high-performance supercapacitors, *Nanoscale*, **6**, 14354-14359.
- [122] **Chen S., Xue M., Li Y., Pan Y., Zhu L., Zhang D., Fang Q., Qiu S.** (2015). Porous ZnCo₂O₄ nanoparticles derived from a new mixed-metal organic framework for supercapacitors, *Inorganic Chemistry Frontiers*, **2**, 177-183.
- [123] **Pang H., Zhang B., Du J., Chen J., Zhang J., Li S.** (2012). Porous nickel oxide nanospindles with huge specific capacitance and long-life cycle, *RSC Advances*, **2**, 2257-2261.
- [124] **Xia Y., Wang B., Wang G., Wang H.** (2015). Easy access to nitrogen-doped mesoporous interlinked carbon/NiO nanosheet for application in lithium-ion batteries and supercapacitors, *RSC Advances*, **5**, 98740-98746.
- [125] **Jiang Z., Li Z., Qin Z., Sun H., Jiao X., Chen D.** (2013). LDH nanocages synthesized with MOF templates and their high performance as supercapacitors, *Nanoscale*, **5**, 11770-11775.
- [126] **Chen S., Xue M., Li Y., Pan Y., Zhu L., Qiu S.** (2015). Rational design and synthesis of Ni_xCo_{3-x}O₄ nanoparticles derived from multivariate MOF-74 for supercapacitors, *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 20145-20152.
- [127] **Guo Y., Yu L., Wang C.Y., Lin Z., Lou X.W.** (2015). Hierarchical Tubular Structures Composed of Mn- Based Mixed Metal Oxide Nanoflakes with Enhanced Electrochemical Properties, *Advanced Functional Materials*, **25**, 5184-5189.

- [128] **Wang X., Yan C., Sumboja A., Lee P.S.** (2014). High performance porous nickel cobalt oxide nanowires for asymmetric supercapacitor, *Nano Energy*, **3**, 119-126.
- [129] **Antonels N.C. ve Meijboom R.** (2013). Preparation of well-defined dendrimer Encapsulated ruthenium nanoparticles and their evaluation in the reduction of 4-nitrophenol according to the Langmuir–Hinshelwood approach, *Langmuir*, **29**, 13433-13442.
- [130] **Feng J., Su L., Ma Y., Ren C., Guo Q., Chen X.** (2013). CuFe₂O₄ magnetic nanoparticles: A simple and efficient catalyst for the reduction of nitrophenol, *Chemical engineering journal*, **221**, 16-24.
- [131] **Zhao S., Li Q., Li F., Liang Z.** (2017). Synthesis of spinel CuCo₂O₄ nanoparticles and its application in p-nitrophenol reduction, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **81**, 544-555.
- [132] **Wunder S., Polzer F., Lu Y., Mei Y., Ballauff M.** (2010). Kinetic analysis of catalytic reduction of 4-nitrophenol by metallic nanoparticles immobilized in spherical polyelectrolyte brushes, *The Journal of Physical Chemistry C*, **114**, 8814-8820.
- [133] **Goyal A., Bansal S., Singhal S.** (2014). Facile reduction of nitrophenols: Comparative catalytic efficiency of MFe₂O₄ (M= Ni, Cu, Zn) nano ferrites, *International journal of hydrogen energy*, **39**, 4895-4908.
- [134] **Singh C., Goyal A., Singhal S.** (2014). Nickel-doped cobalt ferrite nanoparticles: efficient catalysts for the reduction of nitroaromatic compounds and photo-oxidative degradation of toxic dyes, *Nanoscale*, **6**, 7959-7970.
- [135] **Ma Y., Ni Y., Guo F., Xiang N.** (2015). Flowerlike copper (II)-based coordination polymers particles: Rapid room-temperature fabrication, influencing factors, and transformation toward CuO microstructures with good catalytic activity for the reduction of 4-nitrophenol, *Crystal Growth & Design*, **15**, 2243-2252.
- [136] **Wang F.-Y., Fan Y.-L., Ni J.-J., Xu T.-T., Song J.-M.** (2016). Co-based ternary nanocomposites: synthesis and their superior performances for hydrogenation of p-nitrophenol and adsorption for methyl blue, *Journal of Nanoparticle Research*, **18**, 20.
- [137] **Tang M., Zhang S., Li X., Pang X., Qiu H.** (2014). Fabrication of magnetically recyclable Fe₃O₄@ Cu nanocomposites with high catalytic performance for the reduction of organic dyes and 4-nitrophenol, *Materials Chemistry and Physics*, **148**, 639-647.
- [138] **Jin Z., Xiao M., Bao Z., Wang P., Wang J.** (2012). A general approach to mesoporous metal oxide microspheres loaded with noble metal nanoparticles, *Angewandte Chemie International Edition*, **51**, 6406-6410.
- [139] **Mandlimath T.R. ve Gopal B.** (2011). Catalytic activity of first row transition metal oxides in the conversion of p-nitrophenol to p-aminophenol, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **350**, 9-15.

- [140] **Woo H., Kim J.W., Kim M., Park S., Park K.H.** (2015). Au nanoparticles supported on magnetically separable Fe₂O₃-graphene oxide hybrid nanosheets for the catalytic reduction of 4-nitrophenol, *RSC Advances*, **5**, 7554-7558.
- [141] **Semerci F., Yeşilel O.Z., Soylu M.S., Yerli Y., Dal H.** (2014). Two new pyridine-2,3-dicarboxylate coordination polymers prepared from zerovalent metal precursor: Syntheses, luminescent and magnetic properties, *Journal of Solid State Chemistry*, **210**, 224-231.
- [142] **Semerci F., Yeşilel O.Z., Keskin S., Darcan C., Taş M., Dal H.** (2013). Construction of homo- and heterometallic-pyridine-2, 3-dicarboxylate metallosupramolecular networks with structural diversity: 1D T5 (2) water tape and unexpected coordination mode of pyridine-2, 3-dicarboxylate, *CrystEngComm*, **15**, 1244-1256.
- [143] **Turner D.R. ve Batten S.R.** (2007). catena-Poly[[copper(II)-bis([mu]-3-carboxypyridine-2-carboxylato)-[kappa]3N,O2:O3;[kappa]3O3:N,O2] methanol disolvate], *Acta Crystallographica Section E*, **63**, m452-m454.
- [144] **Yang H., Zhang Z., Guo J., Lu Y.** (2006). Hydrothermal Synthesis and Crystal Structure of a Coordinated Polymer: [Ni(pda)(H₂O)₃]_n (pda = Pyridine-2, 3-dicarboxylate), *CHINESE JOURNAL OF STRUCTURAL CHEMISTRY*, **25**, 689.
- [145] **Sun L.-P., Niu S.-Y., Jin J., Yang G.-D., Ye L.** (2006). Crystal structure and surface photovoltage of a series of Ni(II) coordination supramolecular polymer, *Inorganic Chemistry Communications*, **9**, 679-682.
- [146] **Roy S., Mitra P., Patra A.K.** (2011). Cu(II) complexes with square pyramidal (N₂S) CuCl₂ chromophore: Jahn-Teller distortion and subsequent effect on spectral and structural properties, *Inorganica Chimica Acta*, **370**, 247-253.
- [147] **Nakamoto K.** (2006). Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, *Handbook of Vibrational Spectroscopy*.
- [148] **Tomar A., Singh J., Singh S.P., Rai A.K.** (2020). Designed synthesis of CuCo₂O₄/CuO nano-composite as a potential anode material for lithium ion batteries, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, **116**, 113736.
- [149] **Wachs I.E.** (1996). Raman and IR studies of surface metal oxide species on oxide supports: Supported metal oxide catalysts, *Catalysis Today*, **27**, 437-455.
- [150] **Shanmugavani A. ve Selvan R.K.** (2016). Improved electrochemical performances of CuCo₂O₄/CuO nanocomposites for asymmetric supercapacitors, *Electrochimica Acta*, **188**, 852-862.
- [151] **Hassanpour M., Safardoust H., Ghanbari D., Salavati-Niasari M.** (2016). Microwave synthesis of CuO/NiO magnetic nanocomposites and its application in photo-degradation of methyl orange, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **27**, 2718-2727.
- [152] **Hosseini S.G. ve Abazari R.** (2015). A facile one-step route for production of CuO, NiO, and CuO-NiO nanoparticles and comparison of their catalytic

- activity for ammonium perchlorate decomposition, *Rsc Advances*, **5**, 96777-96784.
- [153] **Yin J. ve Park J.** (2014). A nickel foam supported copper core/nickel oxide shell composite for supercapacitor applications, *Microporous and Mesoporous Materials*, **200**, 61-67.
- [154] **Iro Z.S., Subramani C., Dash S.** (2016). A brief review on electrode materials for supercapacitor, *Int. J. Electrochem. Sci*, **11**, 10628-10643.
- [155] **Zhi M., Xiang C., Li J., Li M., Wu N.** (2013). Nanostructured carbon–metal oxide composite electrodes for supercapacitors: a review, *Nanoscale*, **5**, 72-88.
- [156] **Anwar A.W., Majeed A., Iqbal N., Ullah W., Shuaib A., Ilyas U., Bibi F., Rafique H.M.** (2015). Specific capacitance and cyclic stability of graphene based metal/metal oxide nanocomposites: a review, *Journal of Materials Science & Technology*, **31**, 699-707.
- [157] **Zhao C. ve Zheng W.** (2015). A review for aqueous electrochemical supercapacitors, *Frontiers in Energy Research*, **3**, 23.
- [158] **Omar F.S., Numan A., Duraisamy N., Ramly M.M., Ramesh K., Ramesh S.** (2017). Binary composite of polyaniline/copper cobaltite for high performance asymmetric supercapacitor application, *Electrochimica Acta*, **227**, 41-48.
- [159] **Zhang Y., Yu S., Lou G., Shen Y., Chen H., Shen Z., Zhao S., Zhang J., Chai S., Zou Q.** (2017). Review of macroporous materials as electrochemical supercapacitor electrodes, *Journal of Materials Science*, **52**, 11201-11228.
- [160] **González A., Goikolea E., Barrena J.A., Mysyk R.** (2016). Review on supercapacitors: technologies and materials, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **58**, 1189-1206.
- [161] **Devillers N., Jemei S., Péra M.-C., Bienaimé D., Gustin F.** (2014). Review of characterization methods for supercapacitor modelling, *Journal of Power Sources*, **246**, 596-608.
- [162] **Chen S.-M., Ramachandran R., Mani V., Saraswathi R.** (2014). Recent advancements in electrode materials for the high-performance electrochemical supercapacitors: a review, *Int. J. Electrochem. Sci*, **9**, 4072-4085.
- [163] **Muzaffar A., Ahamed M.B., Deshmukh K., Thirumalai J.** (2019). A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **101**, 123-145.
- [164] **Zhang J., Jiang J., Li H., Zhao X.** (2011). A high-performance asymmetric supercapacitor fabricated with graphene-based electrodes, *Energy & Environmental Science*, **4**, 4009-4015.
- [165] **Wang D.-W., Li F., Cheng H.-M.** (2008). Hierarchical porous nickel oxide and carbon as electrode materials for asymmetric supercapacitor, *Journal of Power Sources*, **185**, 1563-1568.

[166] **Plieth W.** (1982). Electrochemical properties of small clusters of metal atoms and their role in the surface enhanced Raman scattering, *The Journal of Physical Chemistry*, **86**, 3166-3170.

EKLER

EK A: FT-IR analiz sonuçları

EK B: TG/DTA eğrileri

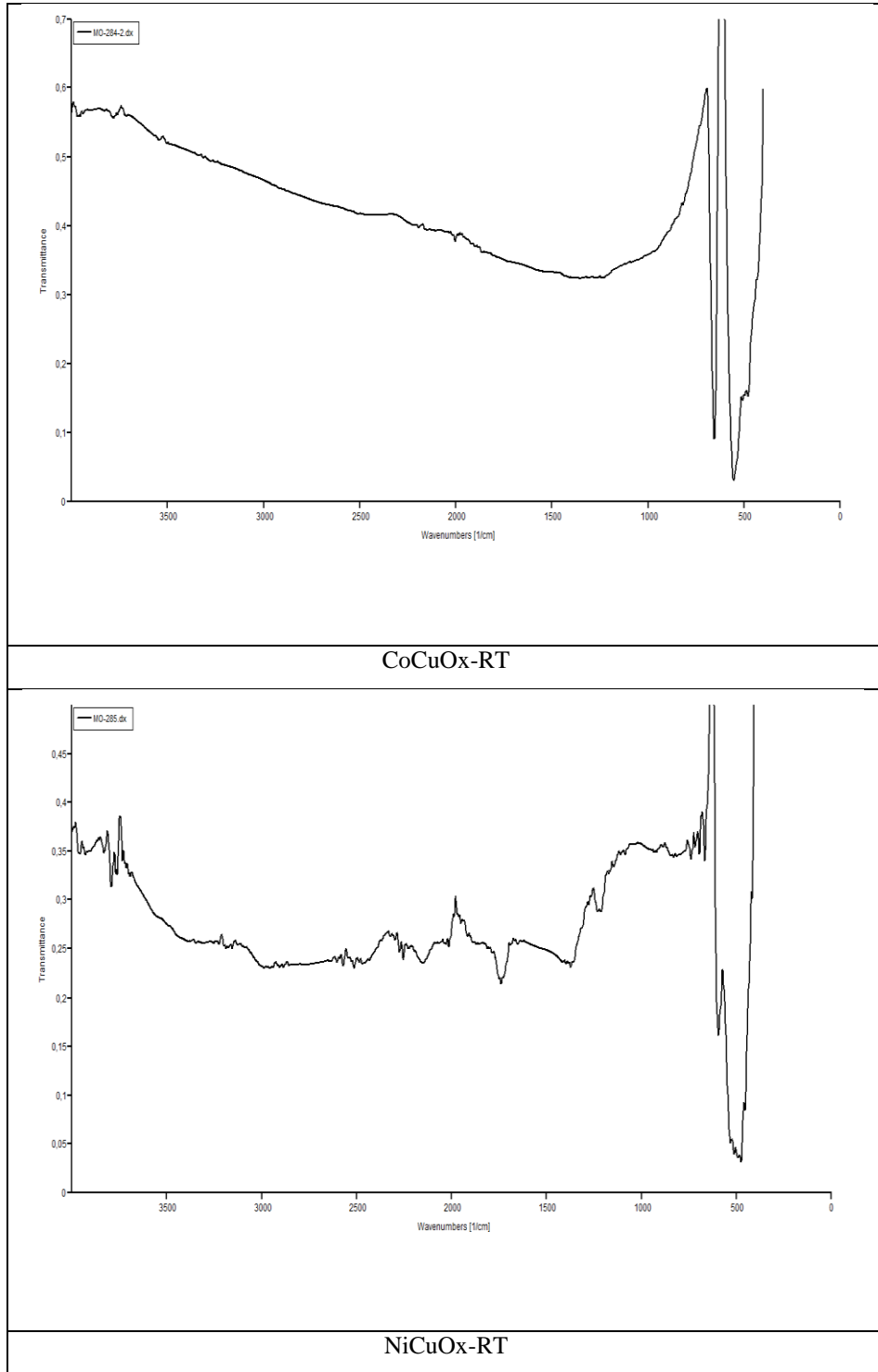
EK C: Malzemelerin büyütülmüş FE-SEM görüntüleri

EK D: Ultrasonik olarak sentezlenen malzemelerin FE-SEM görüntüleri

EK E: Mikrodalga sentez koşulları ve FE-SEM görüntüleri

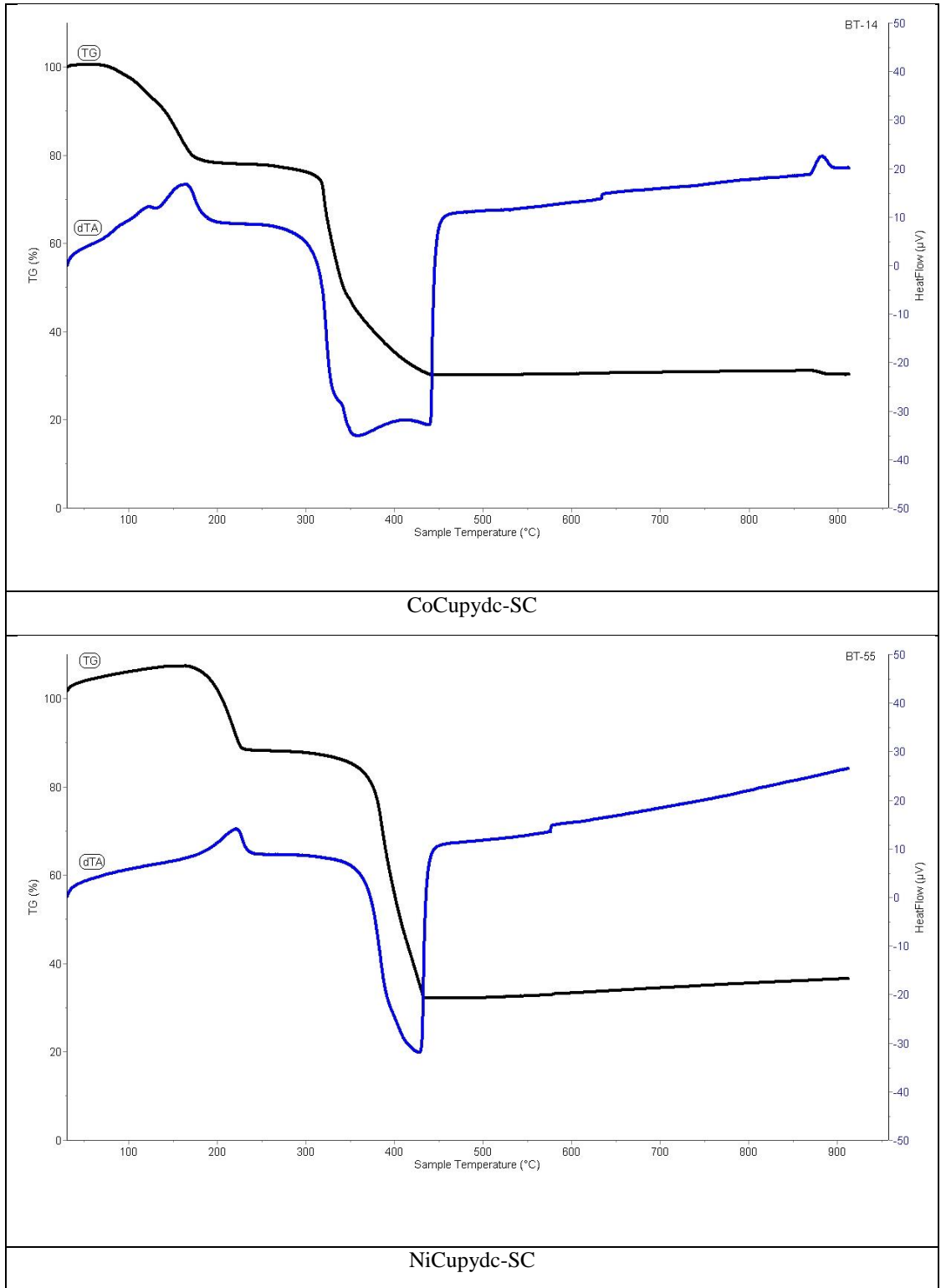
EK F: EG ile sentezlenen malzemelerin FE-SEM görüntüleri

EK A

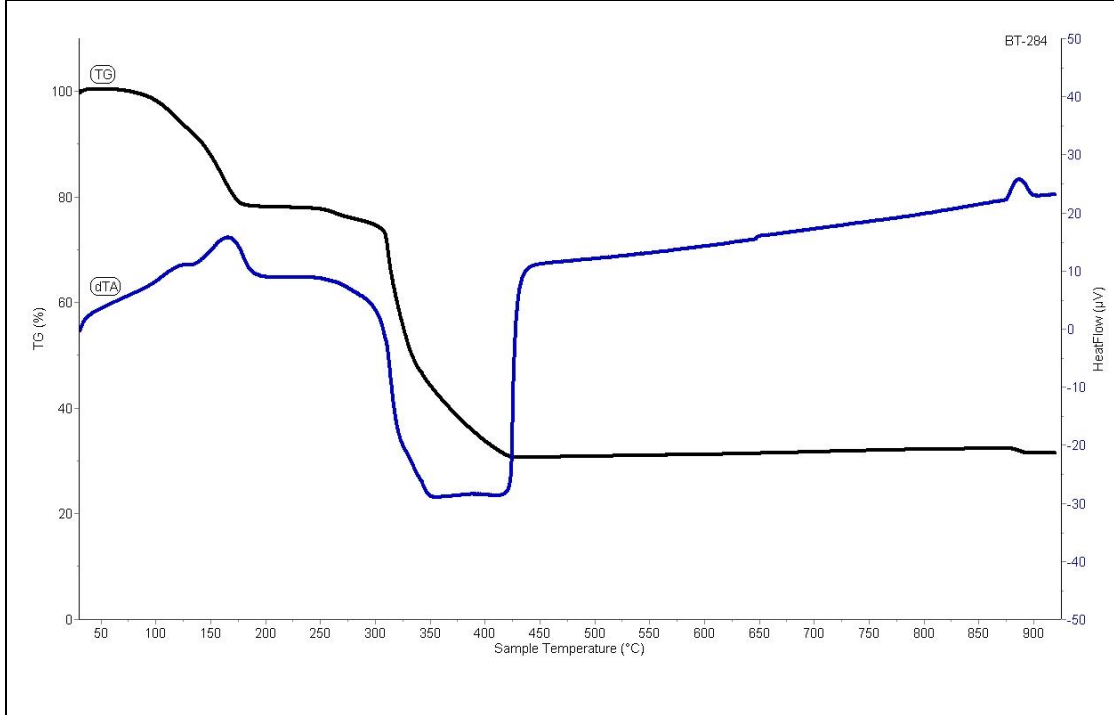


Şekil A.1 : CoCuOx-RT ve NiCuOx-RT'nin büyütülmüş IR spektrumları.

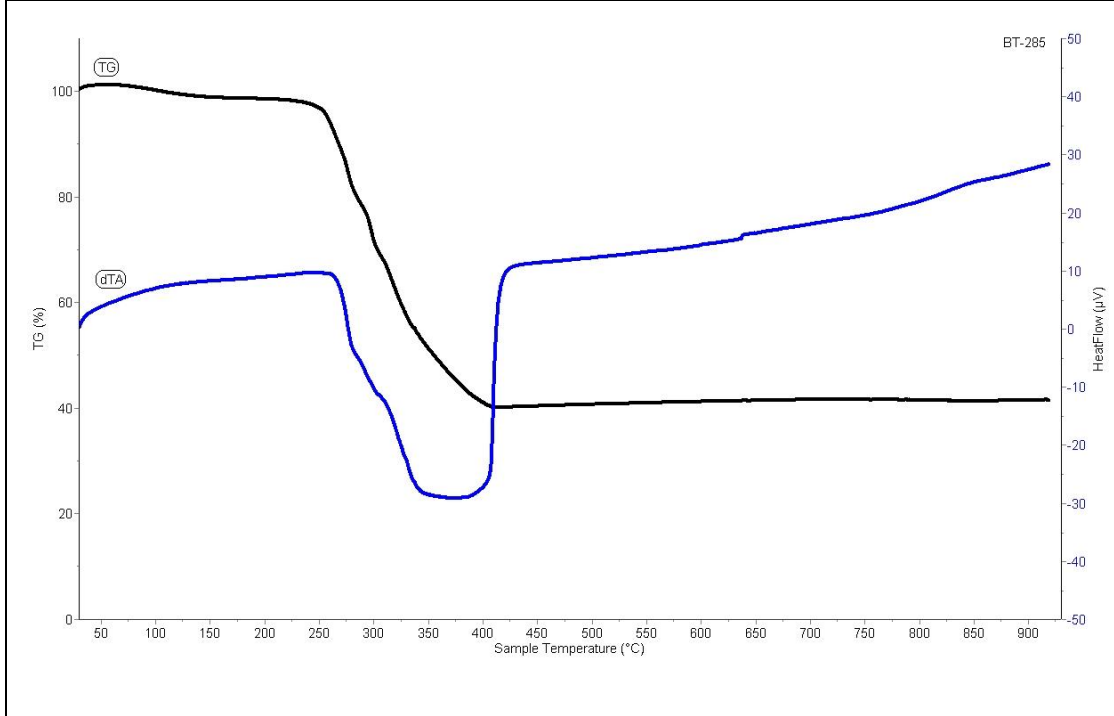
EK B



Şekil B.1 : Komplekslerin büyütülmüş termal analiz eğrileri.

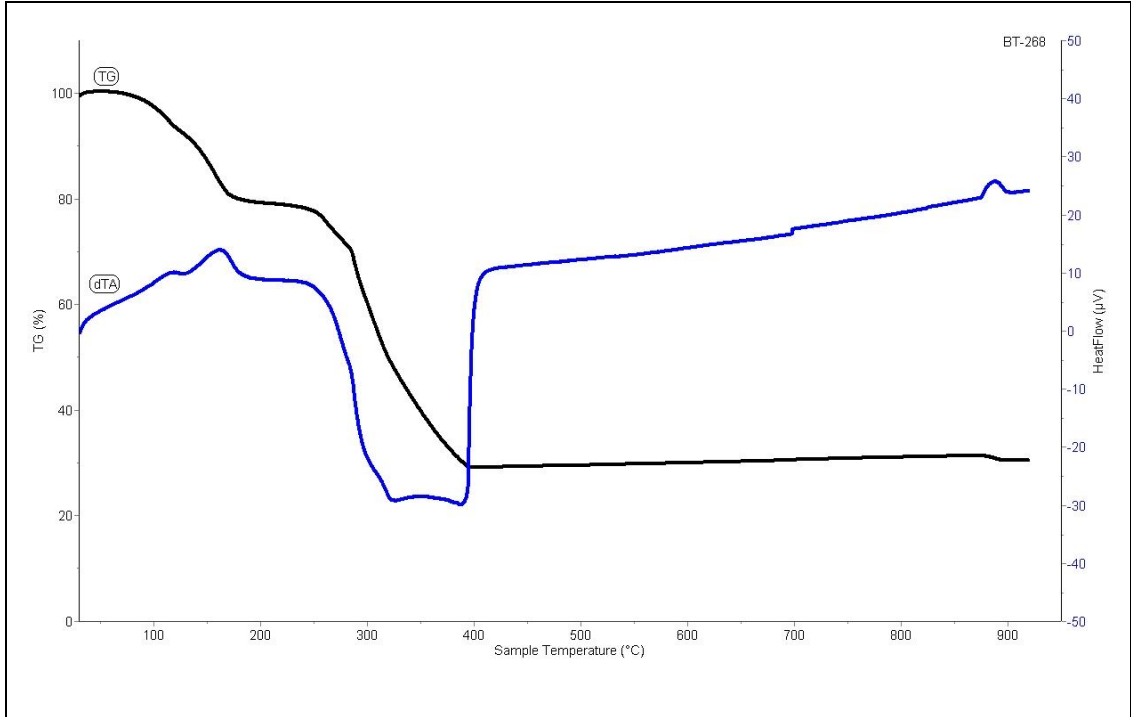


CoCupycd-RT

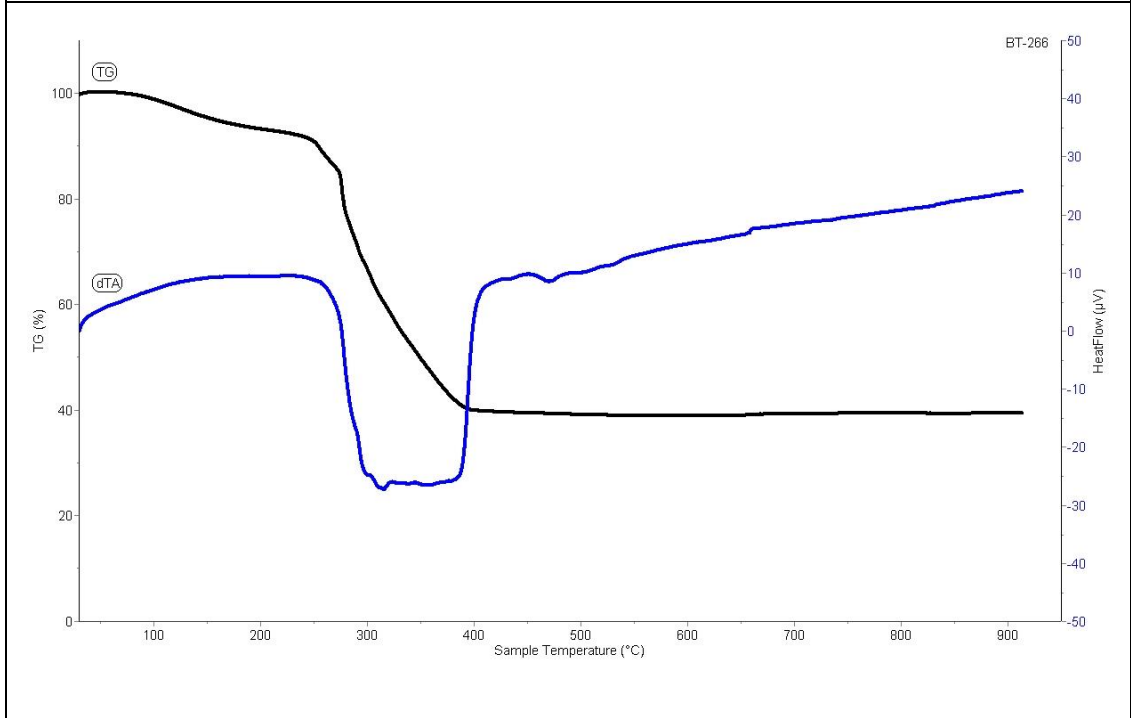


NiCupycd-RT

Şekil B.1 (devam): Komplekslerin büyütülmüş termal analiz eğrileri.

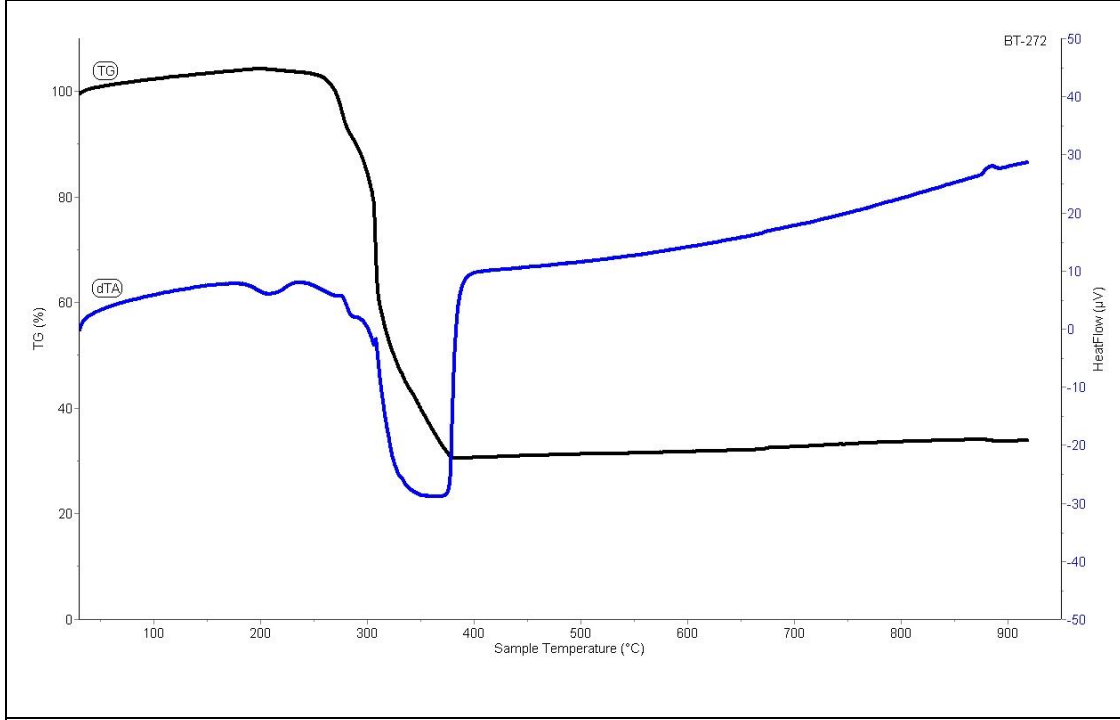


CoCupyc-RTP

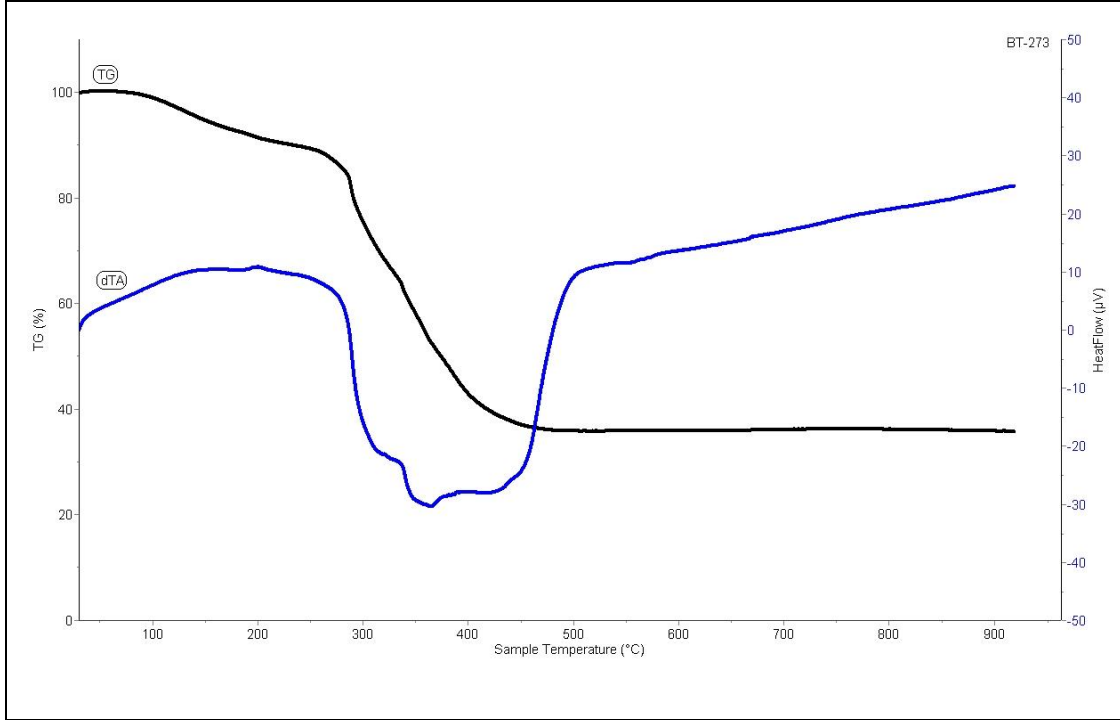


NiCupyc-RTP

Şekil B.1 (devam): Komplekslerin büyütülmüş termal analiz eğrileri.

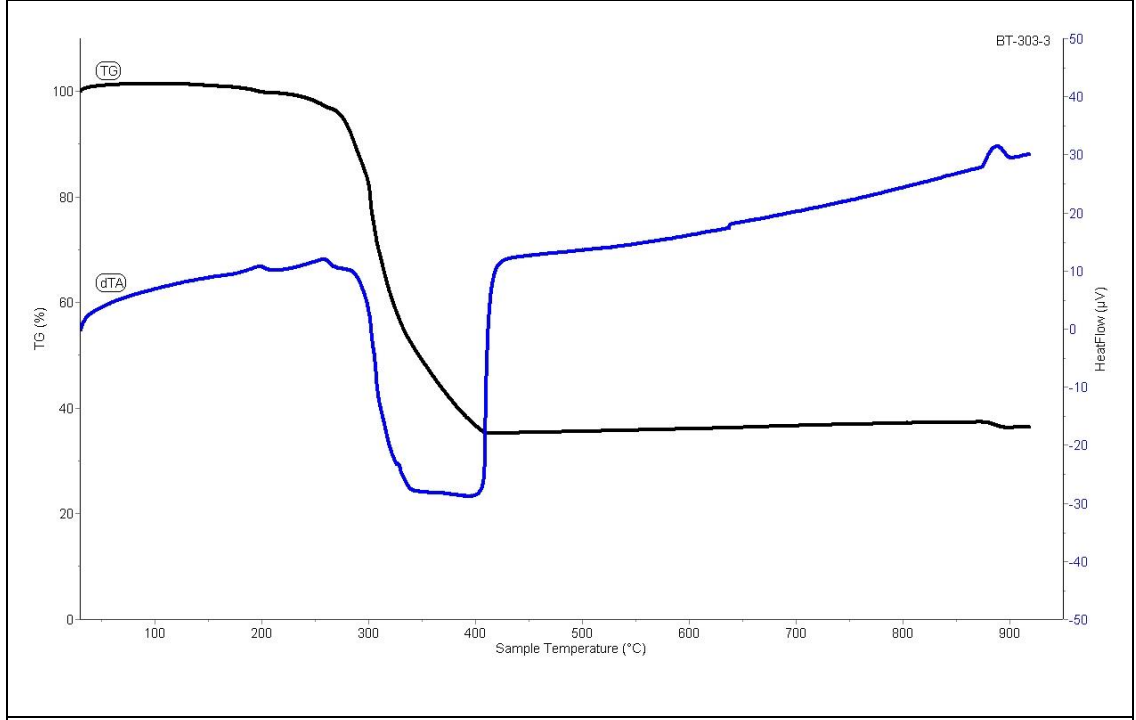


CoCupyc-HT

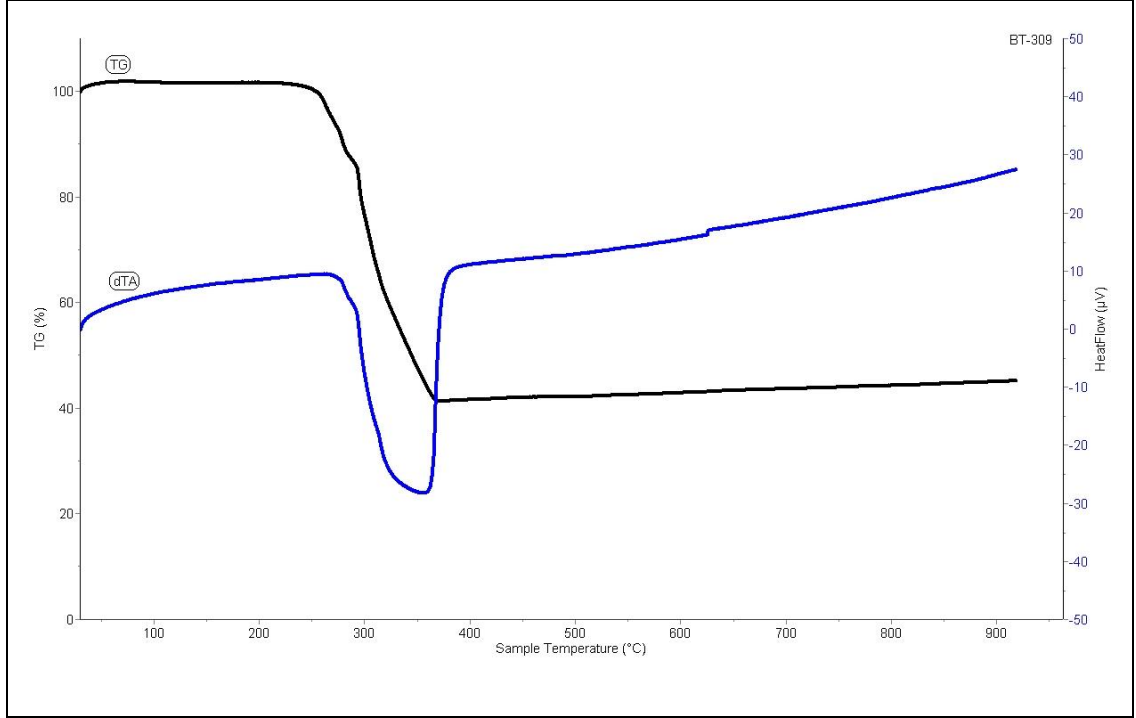


NiCupyc-HT

Şekil B.1 (devam): Komplekslerin büyütülmüş termal analiz eğrileri.

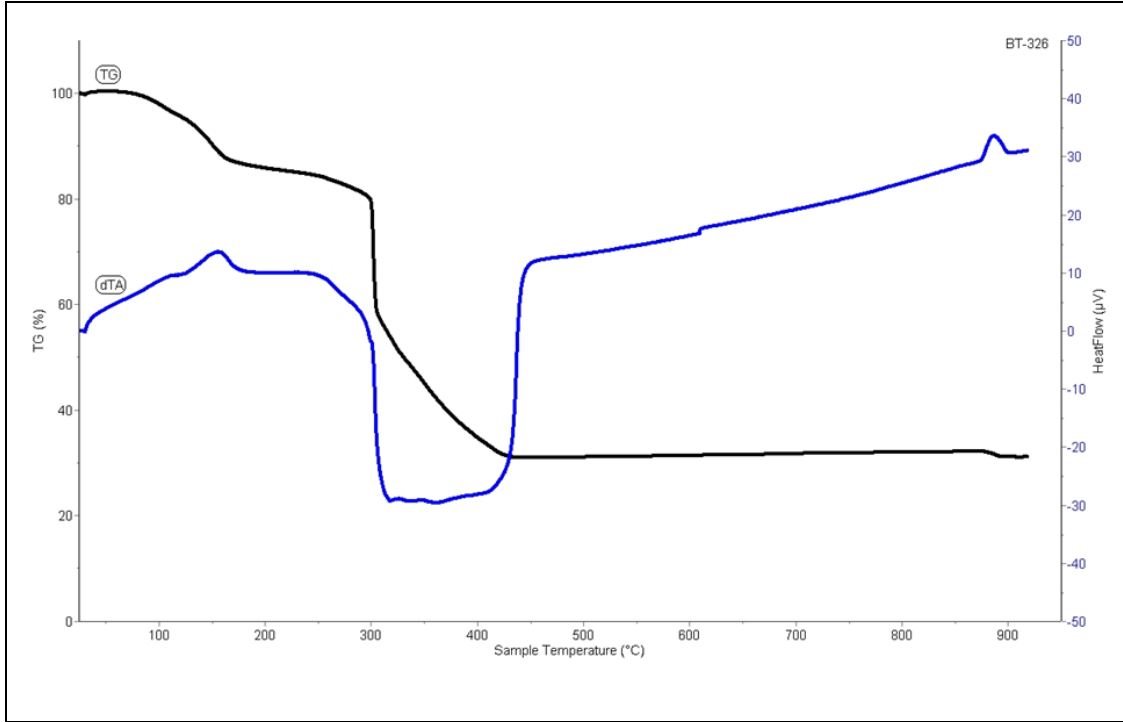


CoCupyc-MW

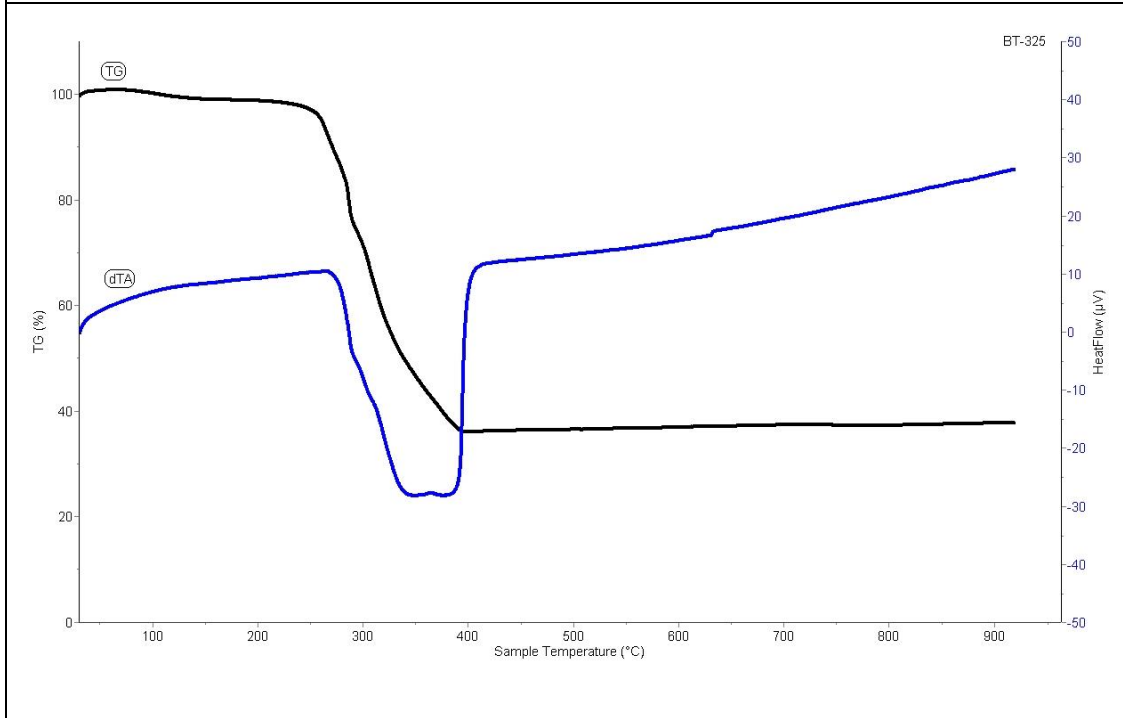


NiCupyc-MW

Şekil B.1 (devam): Komplekslerin büyütülmüş termal analiz eğrileri.

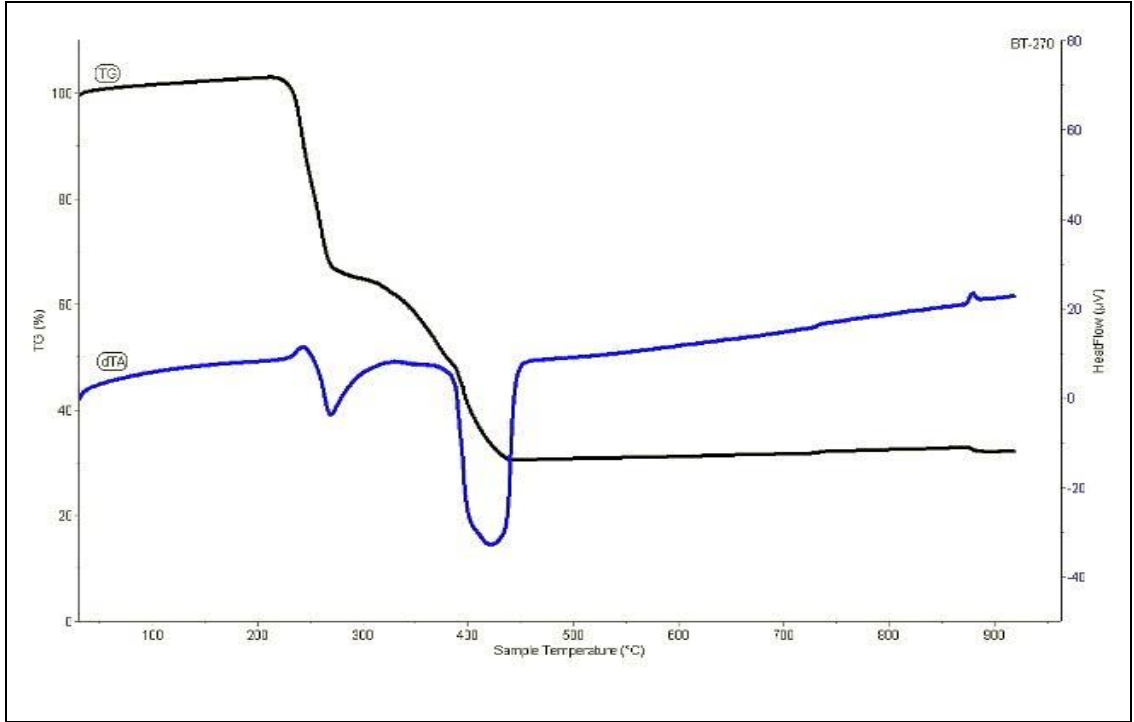


CoCupyc-US

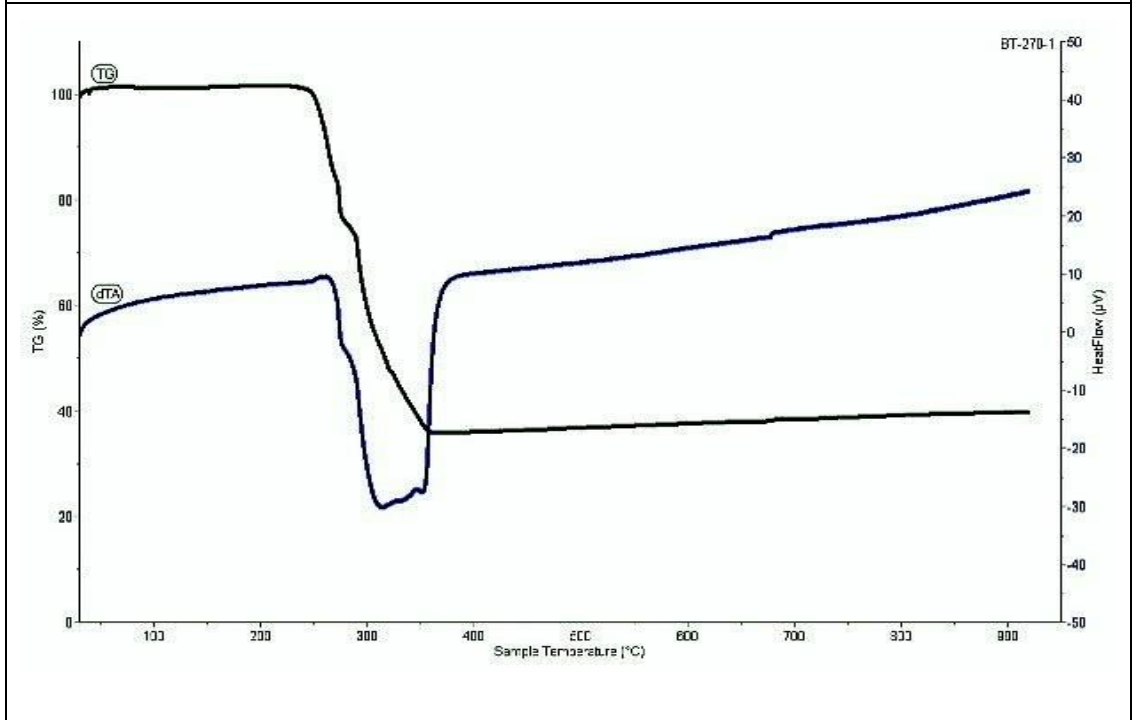


NiCupyc-US

Şekil B.1 (devam): Komplekslerin büyütülmüş termal analiz eğrileri.



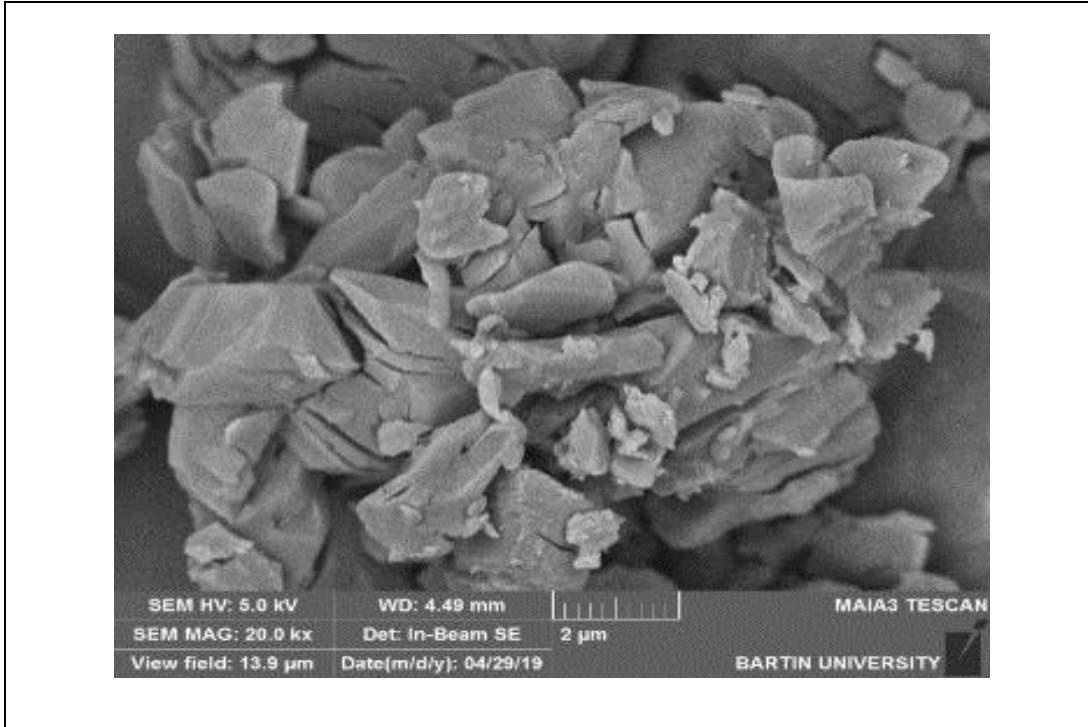
CoCuPydc-EG



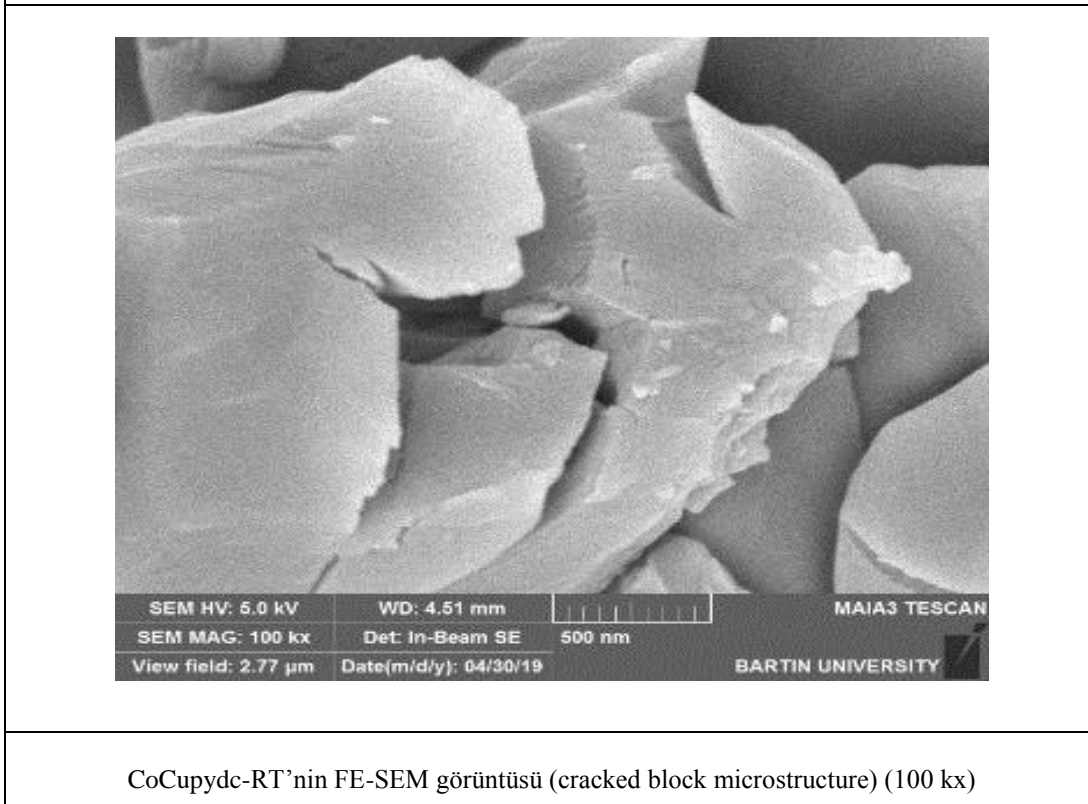
NiCuPydc-EG

Şekil B.2 : EG ile sentezlenen ikili metal oksit malzemelerin TG/DTA eğrileri.

EK C

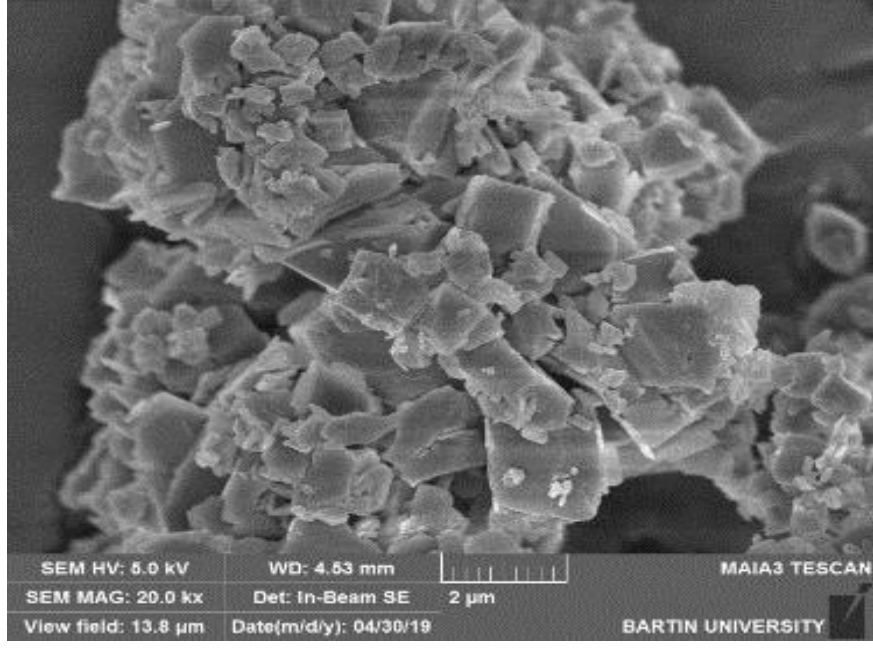


CoCupyc-RT'nin FE-SEM görüntüsü (cracked block microstructure) (20 kx)

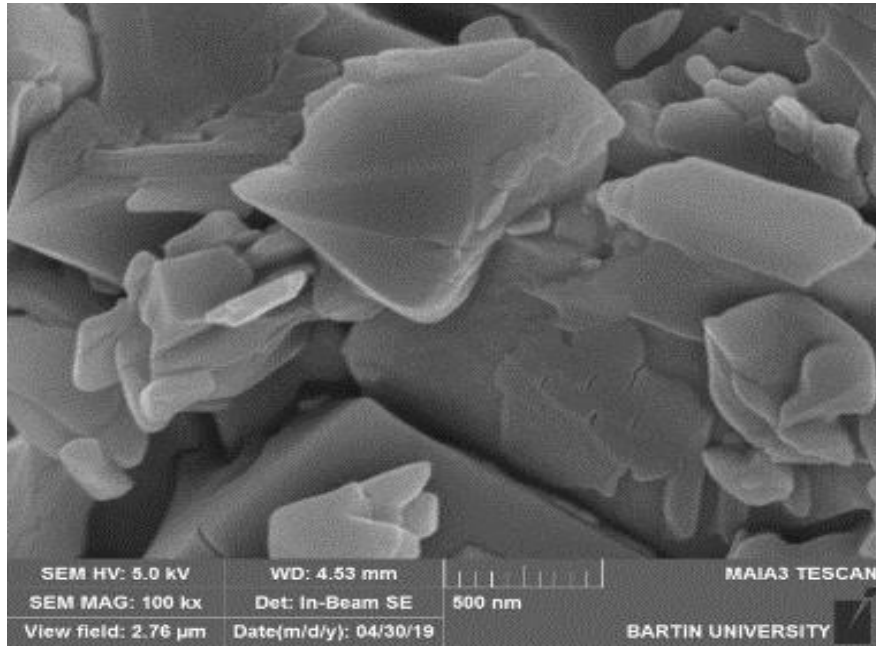


CoCupyc-RT'nin FE-SEM görüntüsü (cracked block microstructure) (100 kx)

Şekil C.1 : CoCupyc-tipi malzemelerin büyütülmüş FE-SEM görüntüleri.

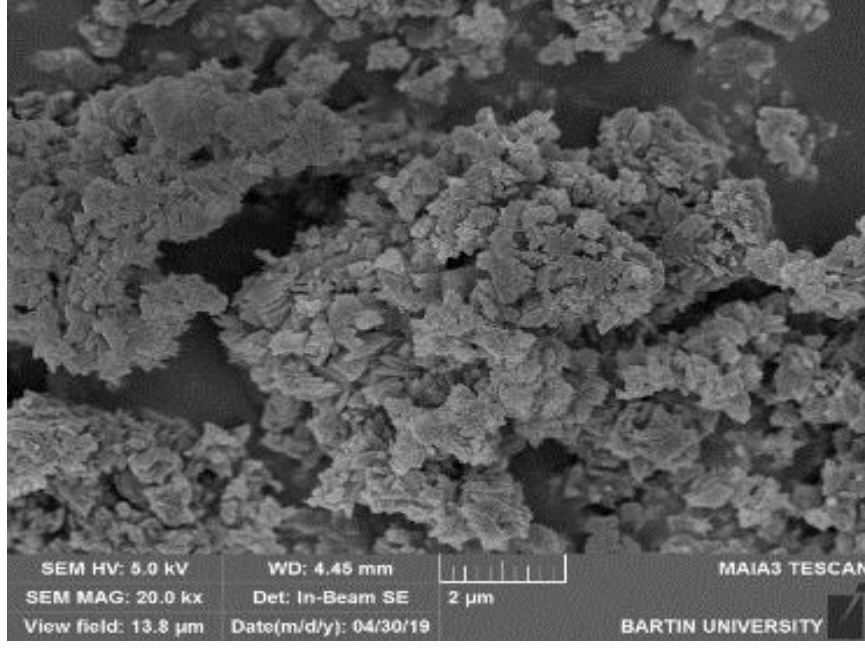


CoCupycd-RTP'nin FE-SEM görüntüsü (crack-free microstructure) (20 kx)

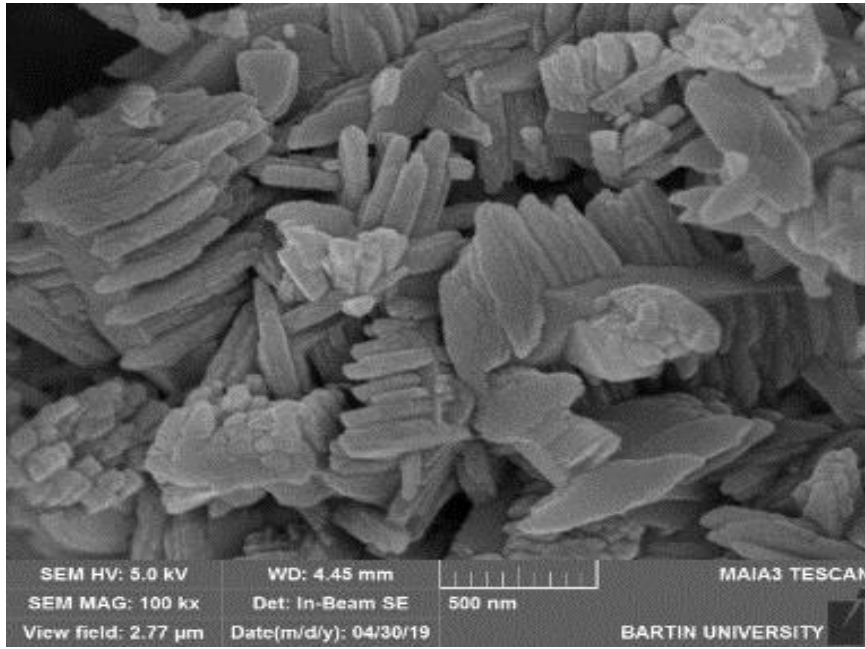


CoCupycd-RTP'nin FE-SEM görüntüsü (crack-free microstructure) (100 kx)

Şekil C.1 (devam): CoCupycd-tipi malzemelerin büyütülmüş FE-SEM görüntüleri.

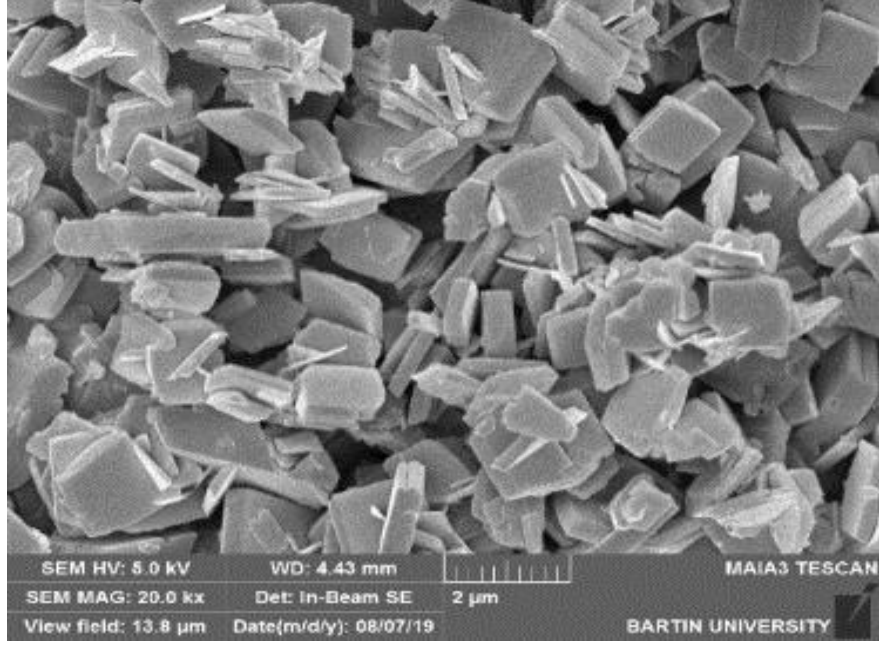


CoCupyc-HT'nin FE-SEM görüntüsü (parallel stacked nanoplate) (20 kx)

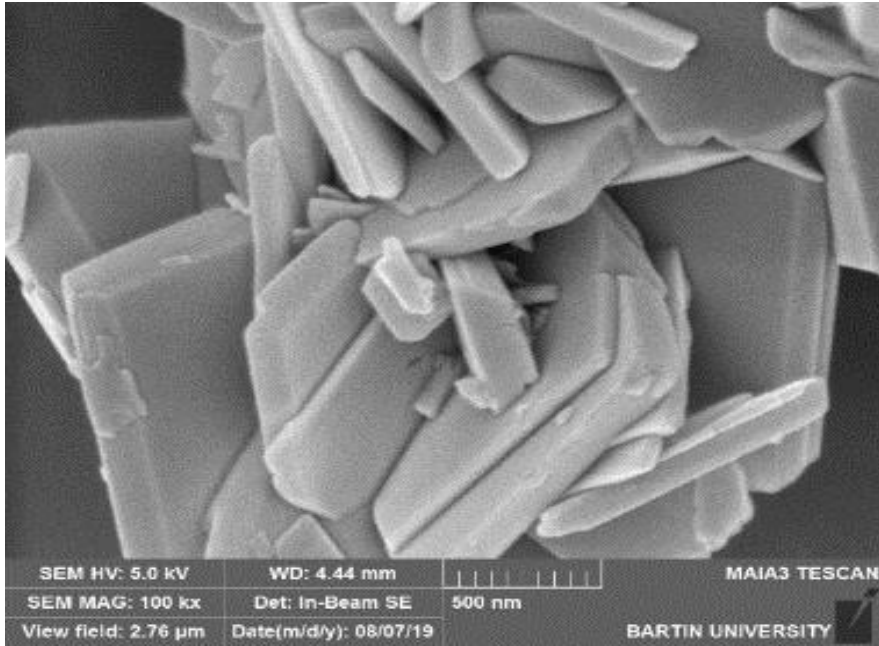


CoCupyc-HT'nin FE-SEM görüntüsü (parallel stacked nanoplate) (100 kx)

Şekil C.1 (devam): CoCupyc-tipi malzemelerin büyütülmüş FE-SEM görüntüleri.

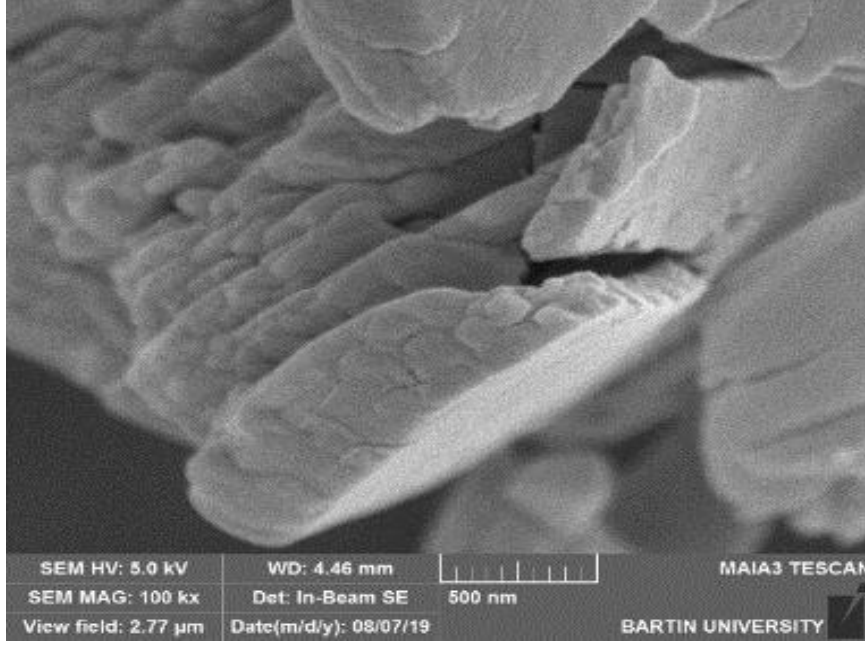


CoCupyc-MW'nin FE-SEM görüntüsü
(zigzag stacked nanoplata/random oriented nanoplates)

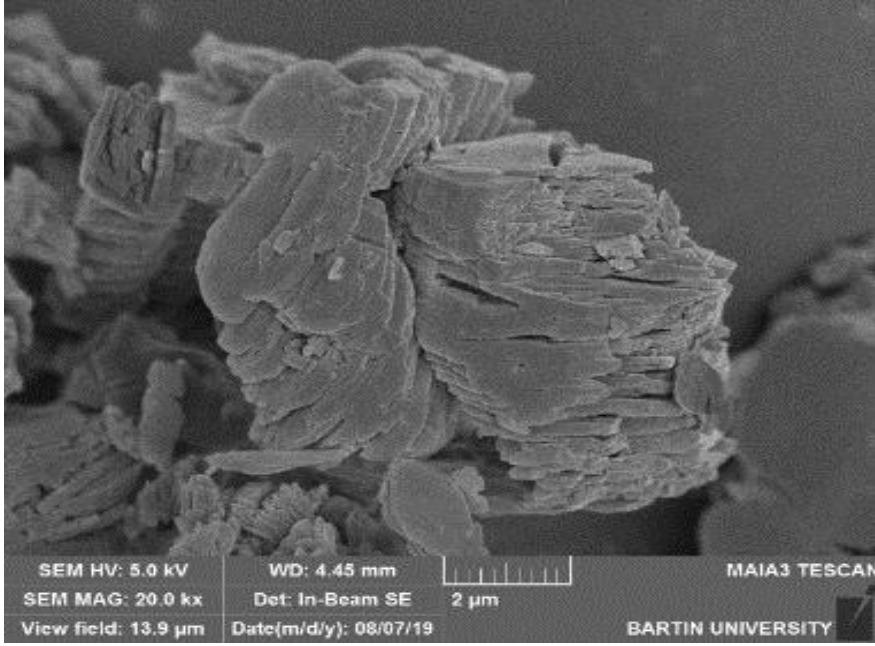


CoCupyc-MW'nin FE-SEM görüntüsü
(zigzag stacked nanoplata/random oriented nanoplates)

Şekil C.1 (devam): CoCupyc-tipi malzemelerin büyütülmüş FE-SEM görüntüleri.

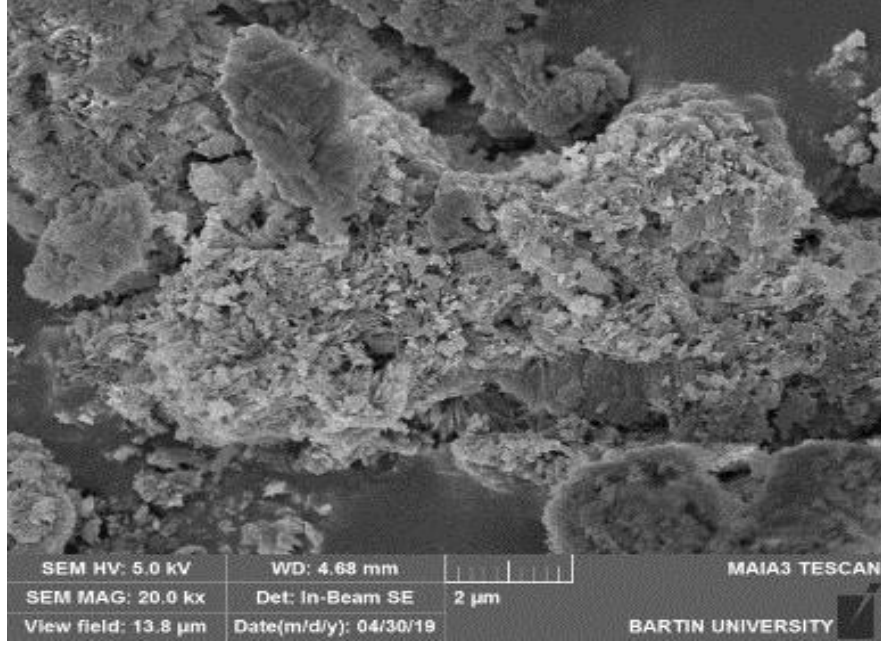


CoCupyc-US'nin FE-SEM görüntüsü (microstructure with laminated stacks) (20 kx)

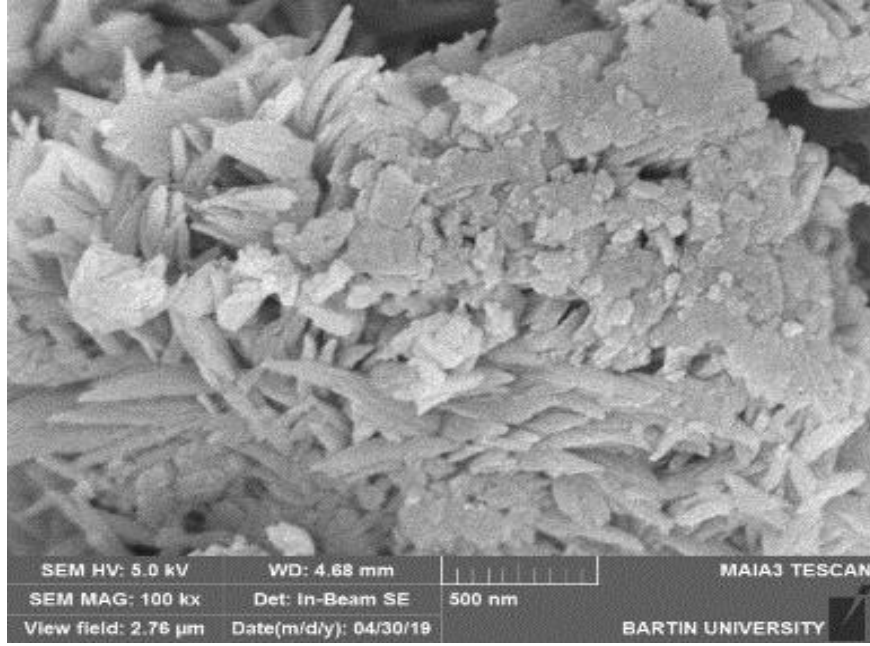


CoCupyc-US'nin FE-SEM görüntüsü (microstructure with laminated stacks) (100 kx)

Şekil C.1 (devam): CoCupyc-tipi malzemelerin büyütülmüş FE-SEM görüntüleri.

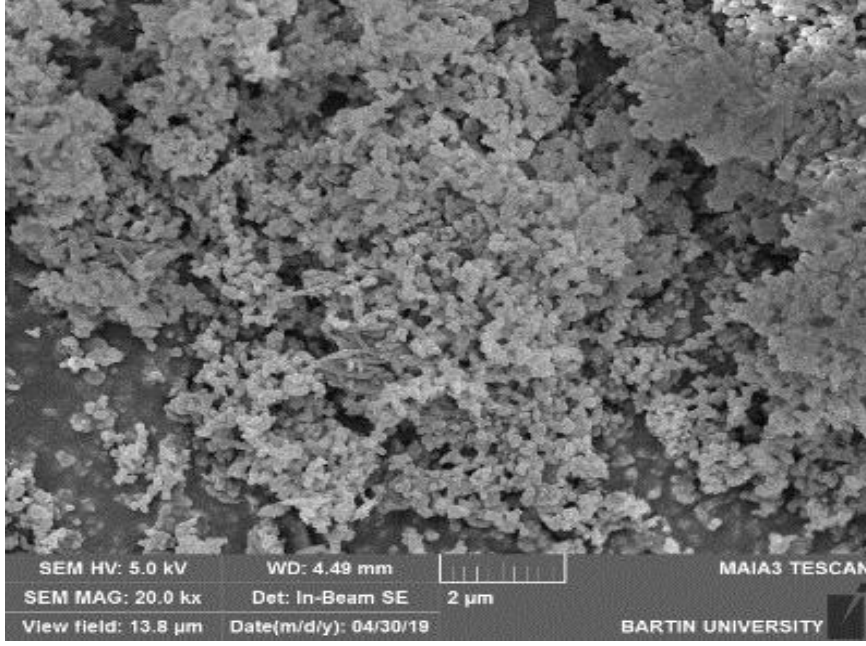


NiCupycd-RT'nin FE-SEM görüntüsü (distorted nanoneedles) (20 kx)

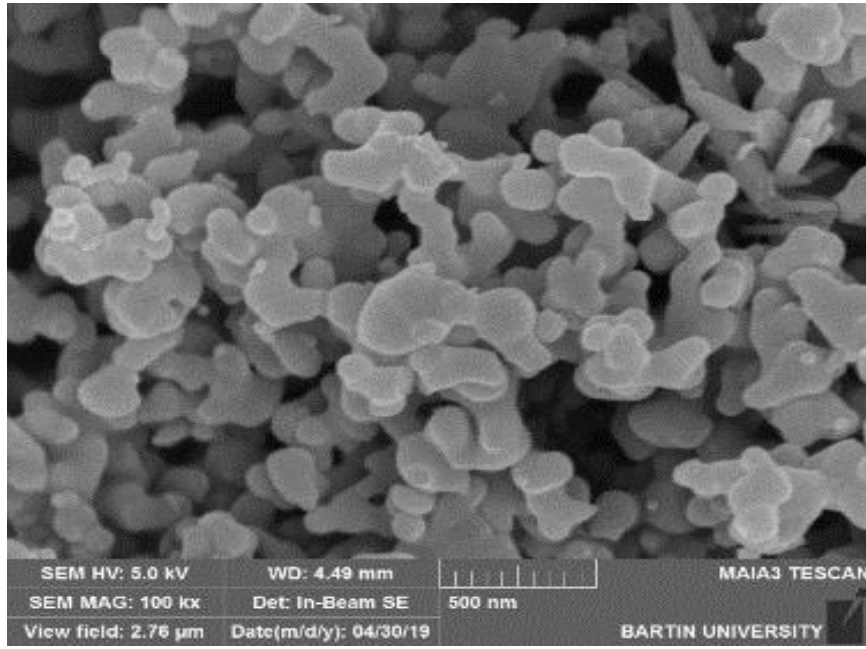


NiCupycd-RT'nin FE-SEM görüntüsü (distorted nanoneedles) (100 kx)

Şekil C.2 : NiCupycd-tipi malzemelerin büyütülmüş FE-SEM görüntüleri.

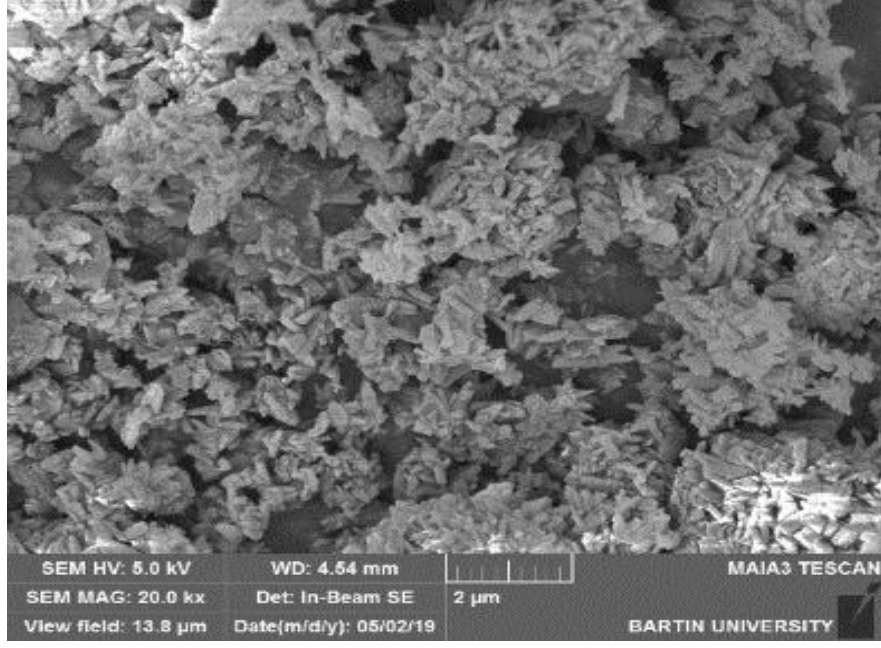


NiCupycd-RTP'nin FE-SEM görüntüsü (fused nanosphere) (20 kx)

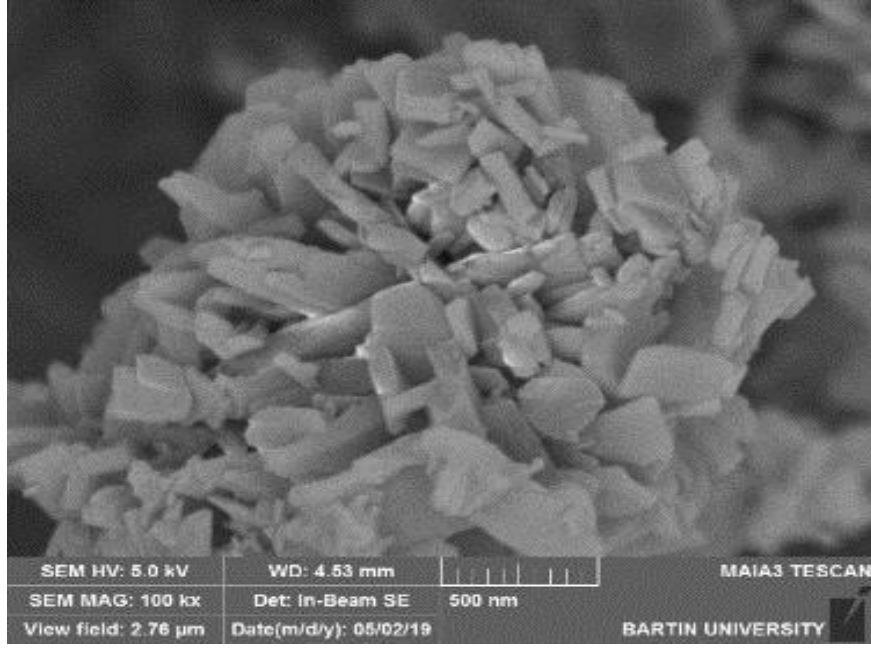


NiCupycd-RTP'nin FE-SEM görüntüsü (fused nanosphere) (100 kx)

Şekil C.2 (devam): NiCupycd-tipi malzemelerin büyütülmüş FE-SEM görüntüleri.

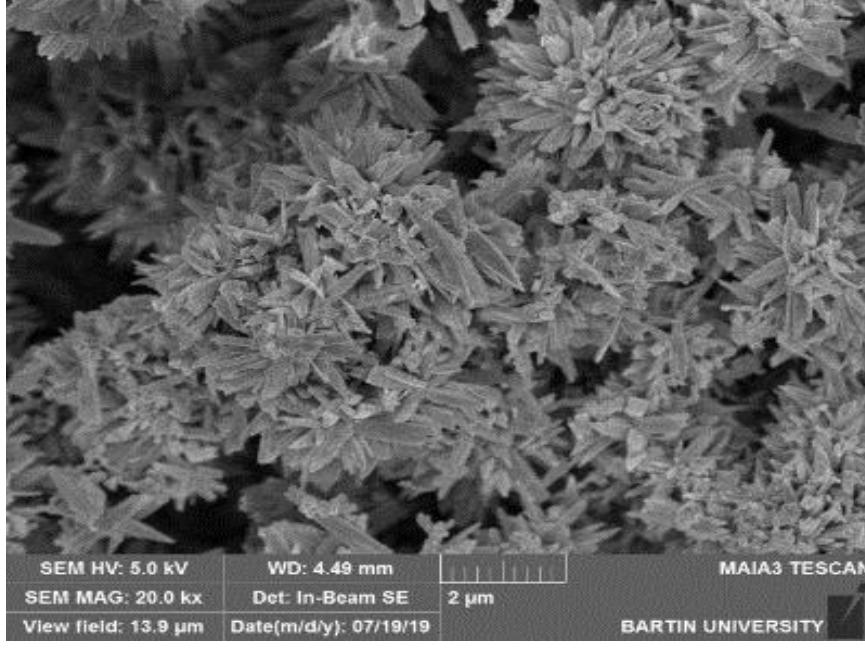


NiCupycd-HT'nin FE-SEM görüntüsü (nanoplates) (20 kx)

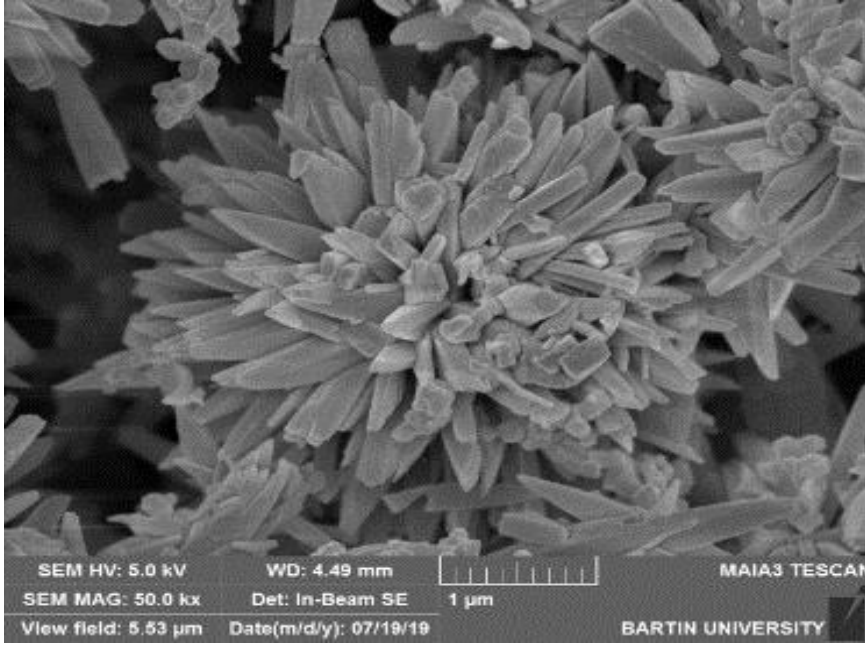


NiCupycd-HT'nin FE-SEM görüntüsü (nanoplates) (100 kx)

Şekil C.2 (devam): NiCupycd-tipi malzemelerin büyütülmüş FE-SEM görüntüleri.

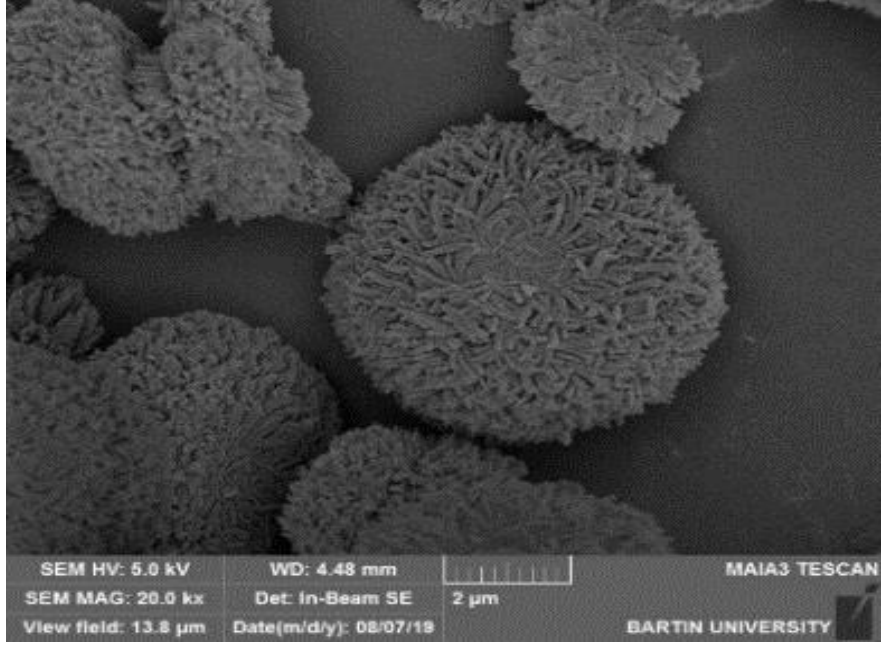


NiCupyc-MW'nin FE-SEM görüntüsü (urcsin like structure with nanoneedles) (20 kx)

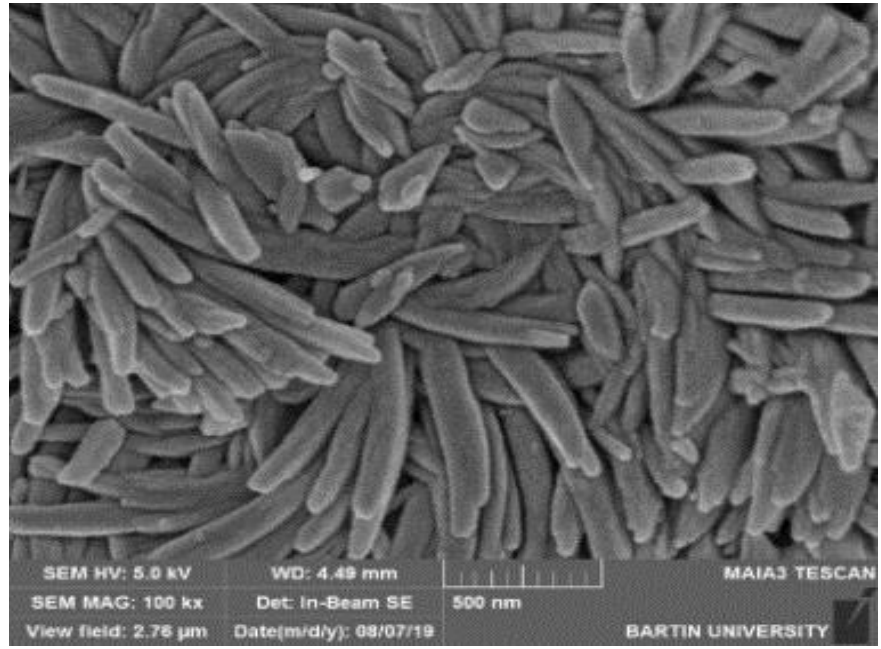


NiCupyc-MW'nin FE-SEM görüntüsü (urcsin like structure with nanoneedles) (100 kx)

Şekil C.2 (devam): NiCupyc-tipi malzemelerin büyütülmüş FE-SEM görüntüleri.

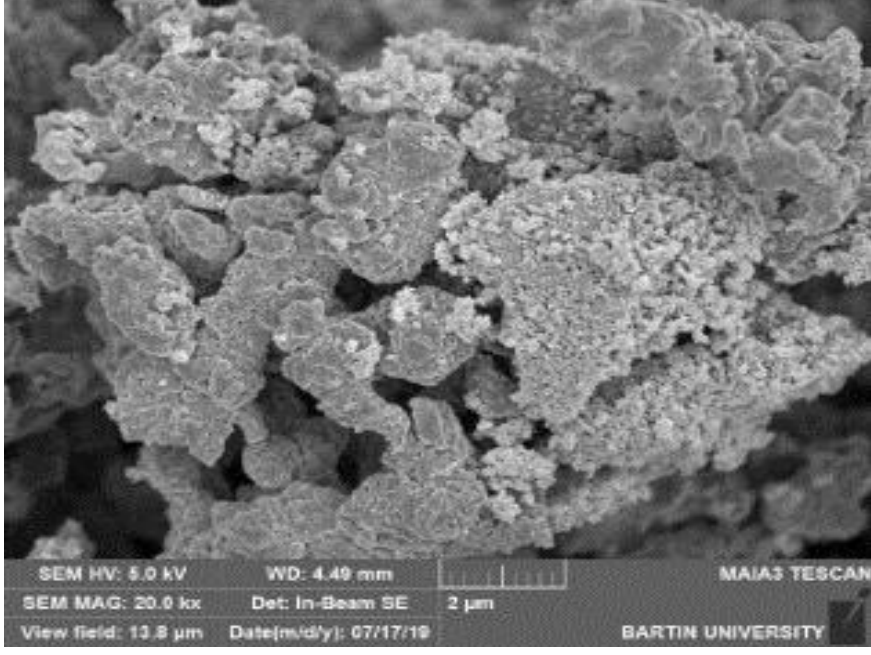


NiCupyc-US'nin FE-SEM görüntüsü (20 kx)

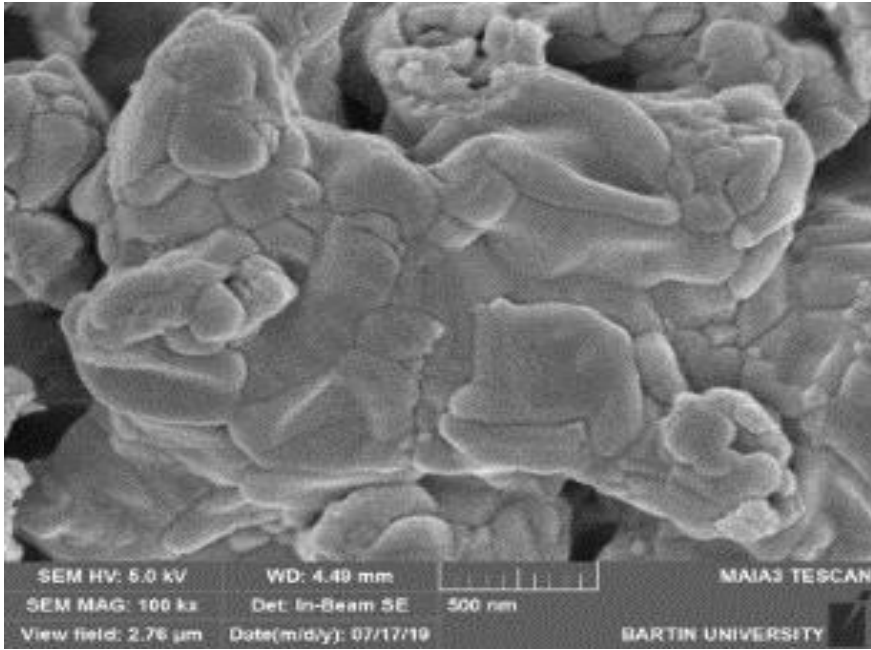


NiCupyc-US'nin FE-SEM görüntüsü (100 kx)

Şekil C.2 (devam): NiCupycd-tipi malzemelerin büyütülmüş FE-SEM görüntüleri.

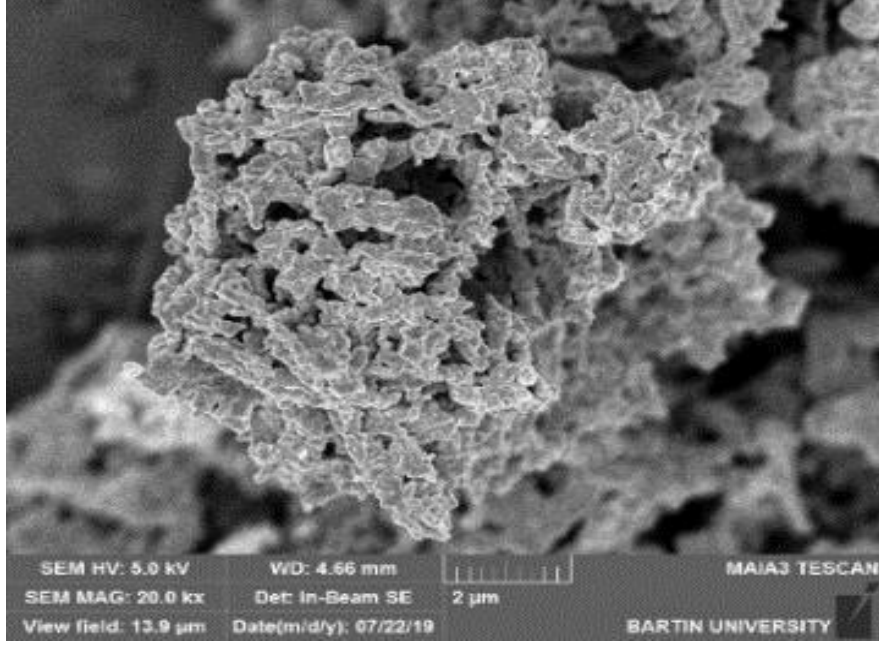


CoCuOx-RT'nin FE-SEM görüntüsü (fused nanoparticles) (20 kX)

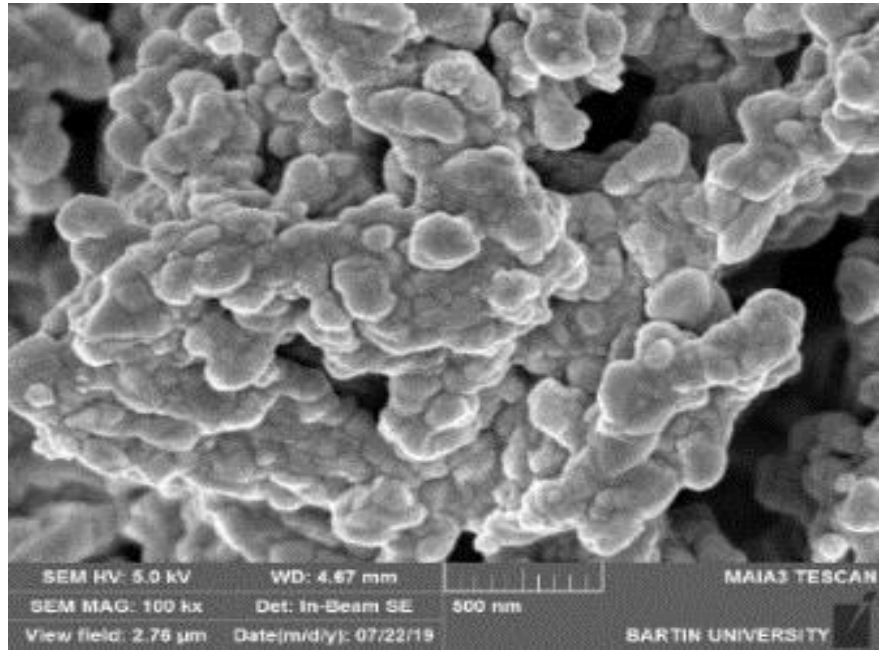


CoCuOx-RT'nin FE-SEM görüntüsü (fused nanoparticles) (100 kX)

Şekil C.3 : CoCuOx tipi metal oksitlerin büyütülmüş FE-SEM görüntüleri.

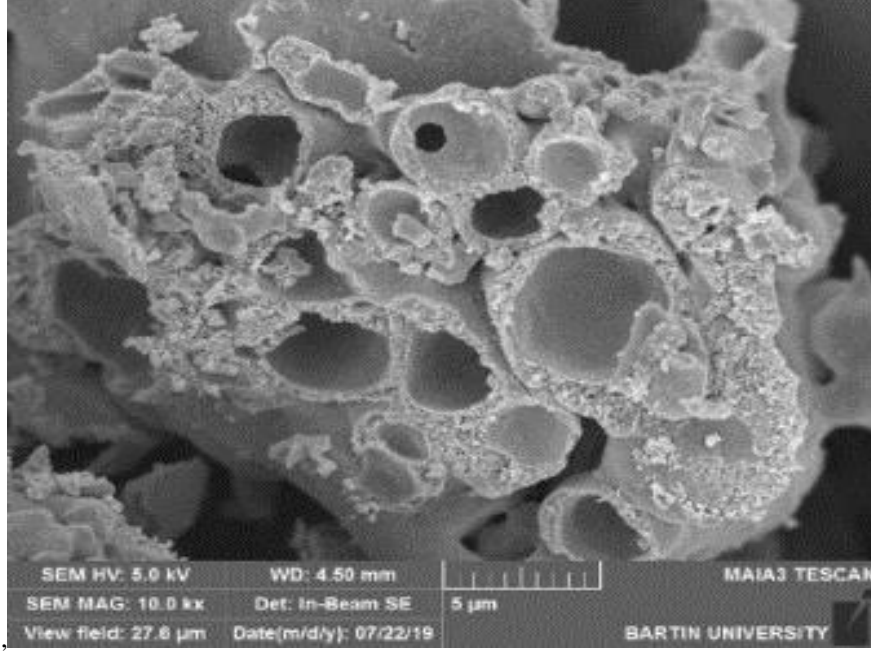


CoCuOx-RTP'nin FE-SEM görüntüsü (fused nanoparticles) (20 kX)

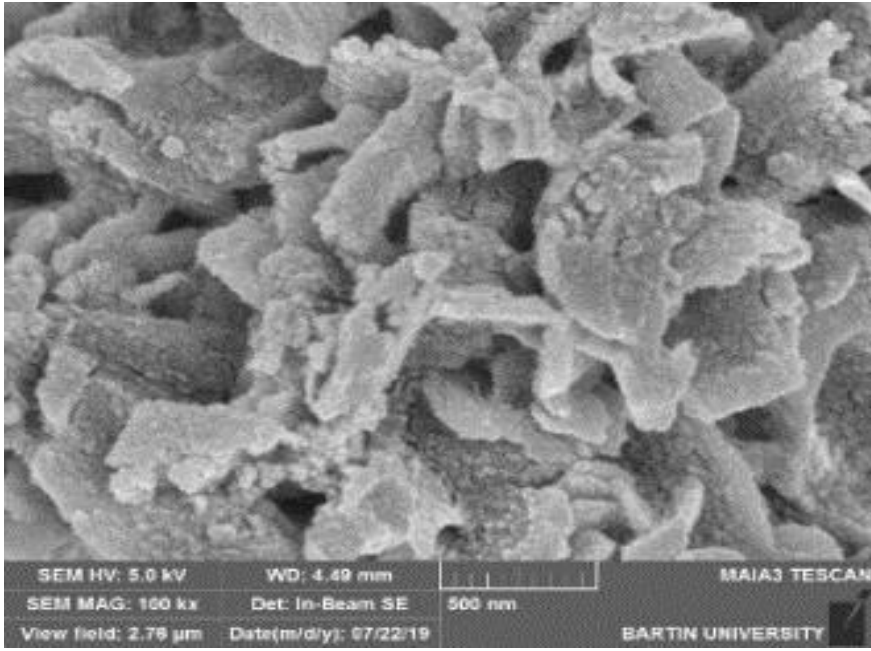


CoCuOx-RTP'nin FE-SEM görüntüsü (fused nanoparticles) (100 kX)

Şekil C.3 (devam): CoCuOx tipi metal oksitlerin büyütülmüş FE-SEM görüntüleri.

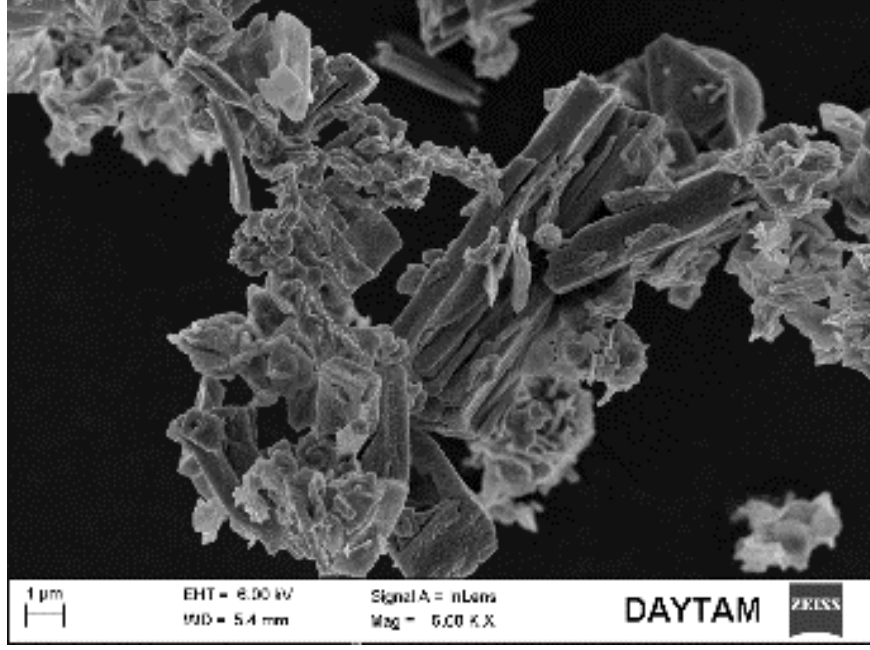


CoCuOx-HT'nin FE-SEM görüntüsü (hollow microsphere with agglomerated nanoplates)
(10 kX)

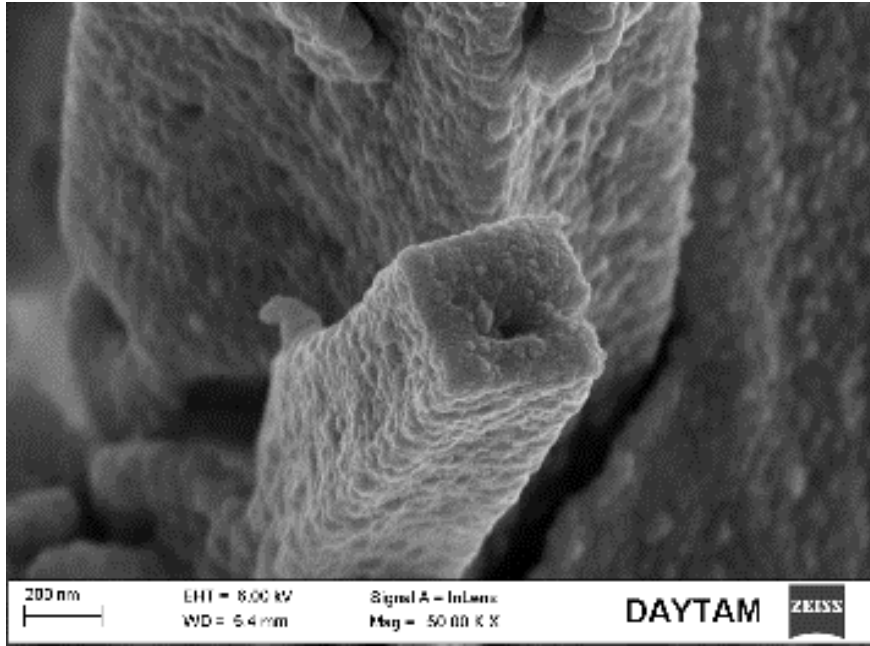


CoCuOx-HT'nin FE-SEM görüntüsü (hollow microsphere with agglomerated nanoplates)
(100 kX)

Şekil C.3 (devam): CoCuOx tipi metal oksitlerin büyütülmüş FE-SEM görüntüleri.

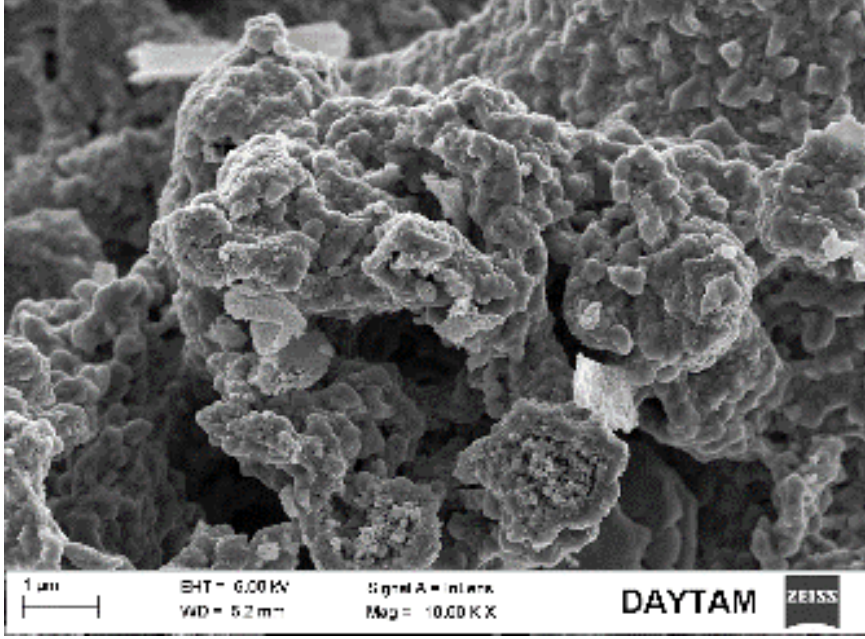


CoCuOx-MW'nin FE-SEM görüntüsü (rodlike particles) (10 kx)

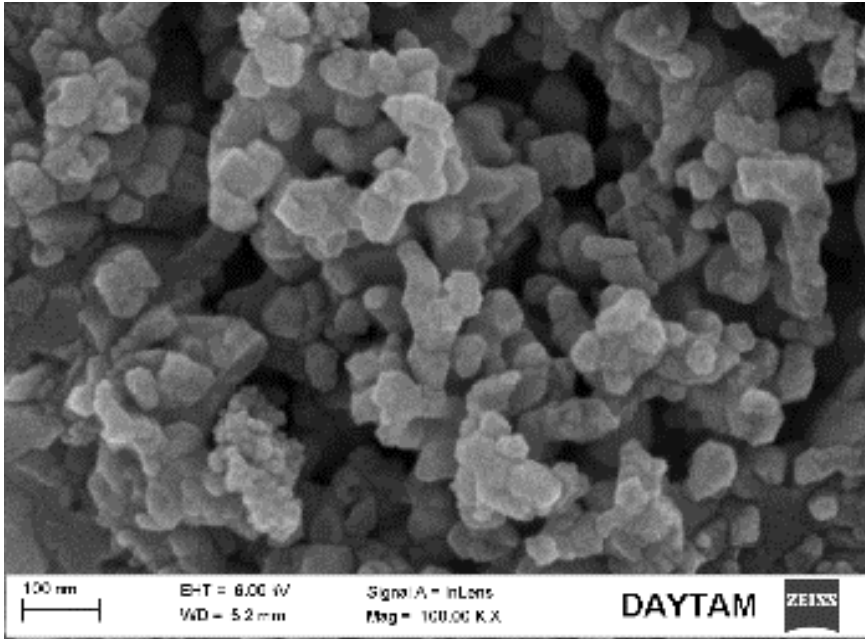


CoCuOx-MW'nin FE-SEM görüntüsü (rodlike particles) (50 kx)

Şekil C.3 (devam): CoCuOx tipi metal oksitlerin büyütülmüş FE-SEM görüntüleri.

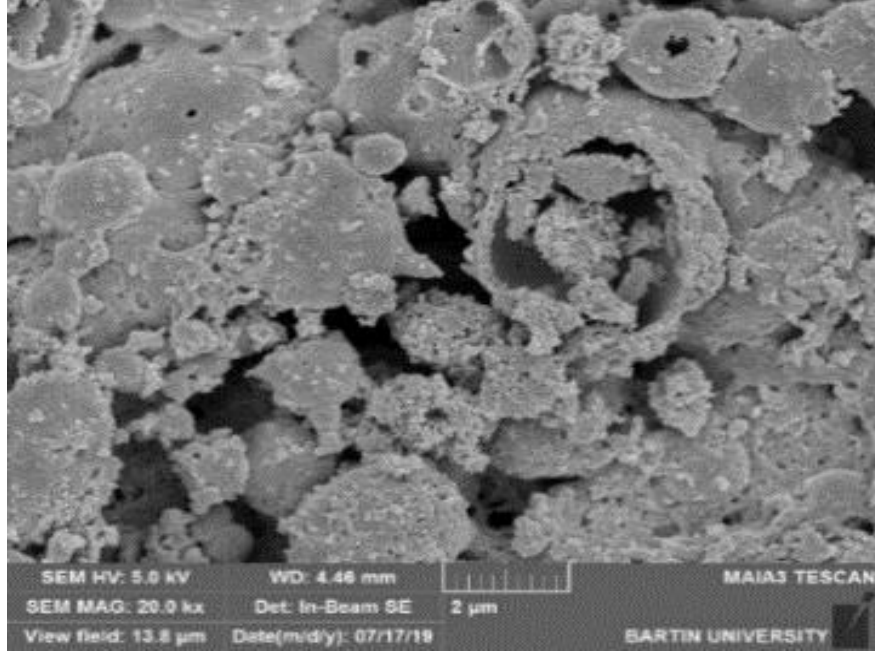


CoCuOx-US'nin FE-SEM görüntüsü (rectangular shaped nanoparticles) (10 kx)

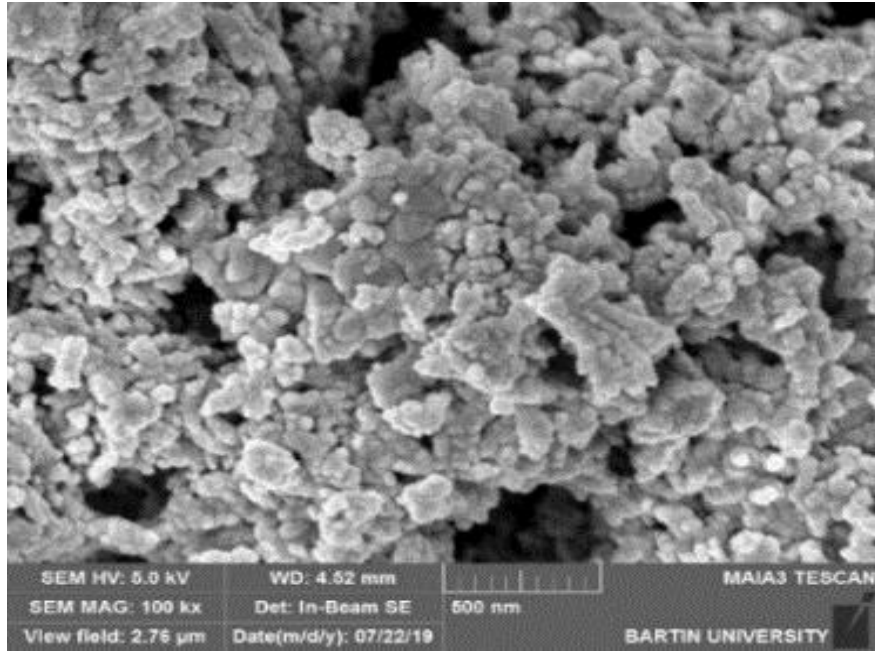


CoCuOx-US'nin FE-SEM görüntüsü (rectangular shaped nanoparticles) (100 kX)

Şekil C.3 (devam): CoCuOx tipi metal oksitlerin büyütülmüş FE-SEM görüntüleri.

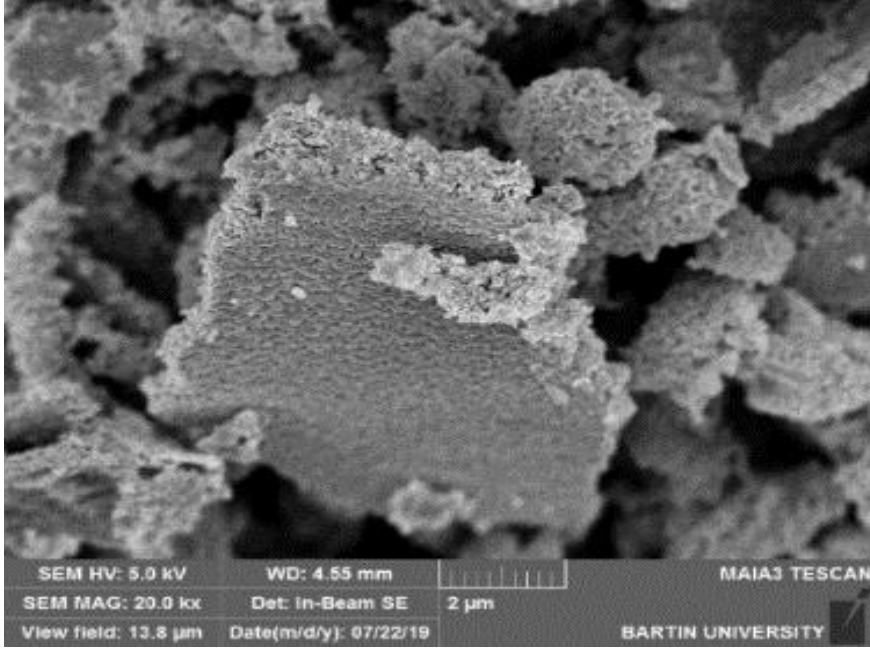


NiCuOx-RT'nin FE-SEM görüntüsü (Shattered microsphere with nanoparticles) (20 kX)

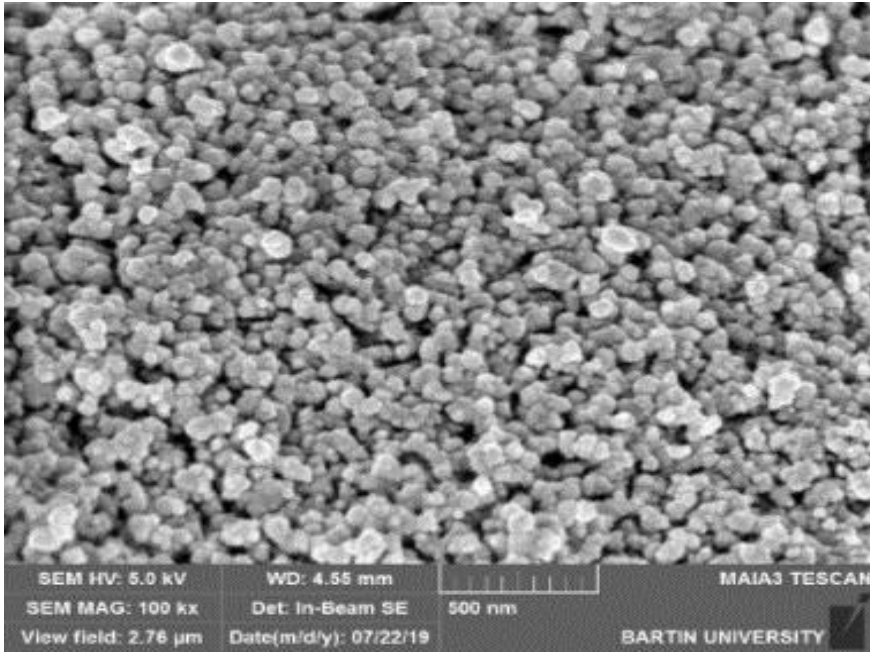


NiCuOx-RT'nin FE-SEM görüntüsü (Shattered microsphere with nanoparticles) (100 kx)

Şekil C.4 : NiCuOx tipi metal oksitlerin büyütülmüş FE-SEM görüntüleri.

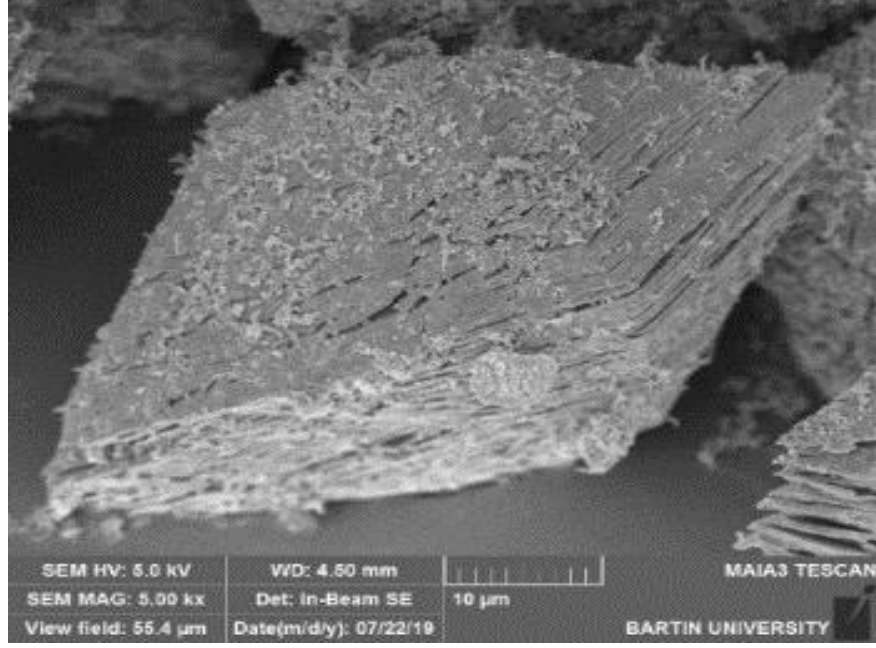


NiCuOx-RTP'nin FE-SEM görüntüsü (nanosphere) (20 kx)

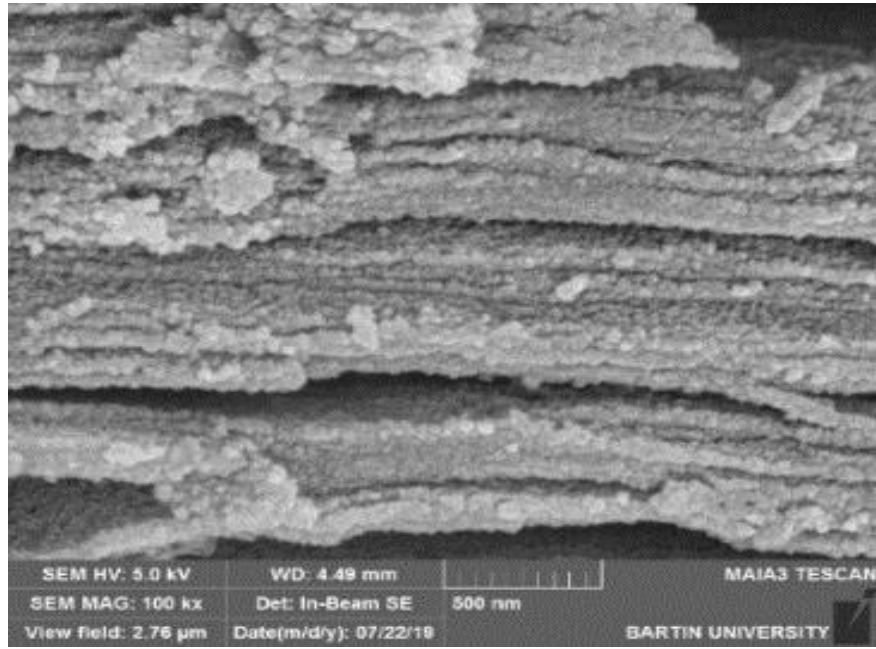


NiCuOx-RTP'nin FE-SEM görüntüsü (nanosphere) (100 kx)

Şekil C.4 (devam): NiCuOx tipi metal oksitlerin büyütülmüş FE-SEM görüntüleri.

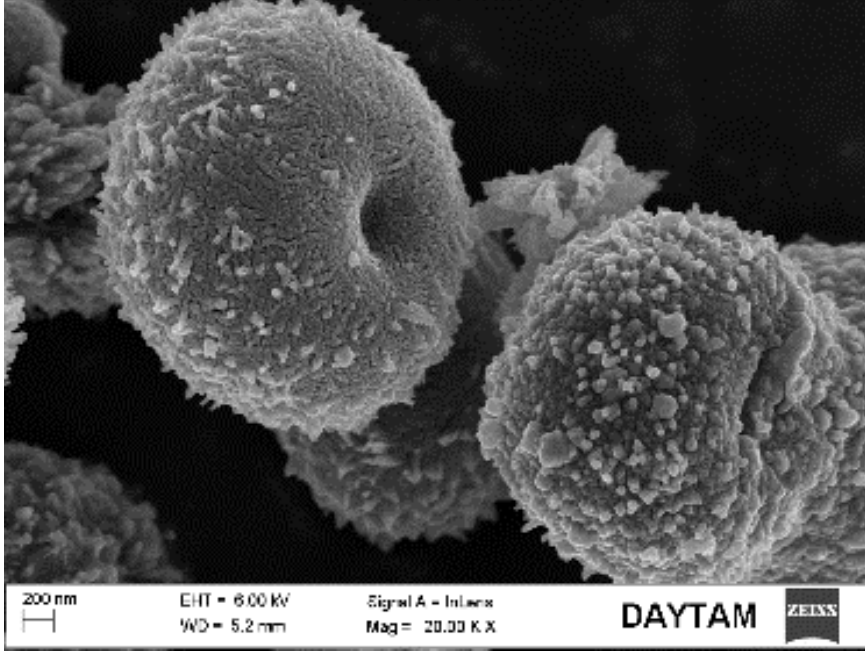


NiCuOx-HT'nin FE-SEM görüntüsü (multilayered microstructure) (5 kx)

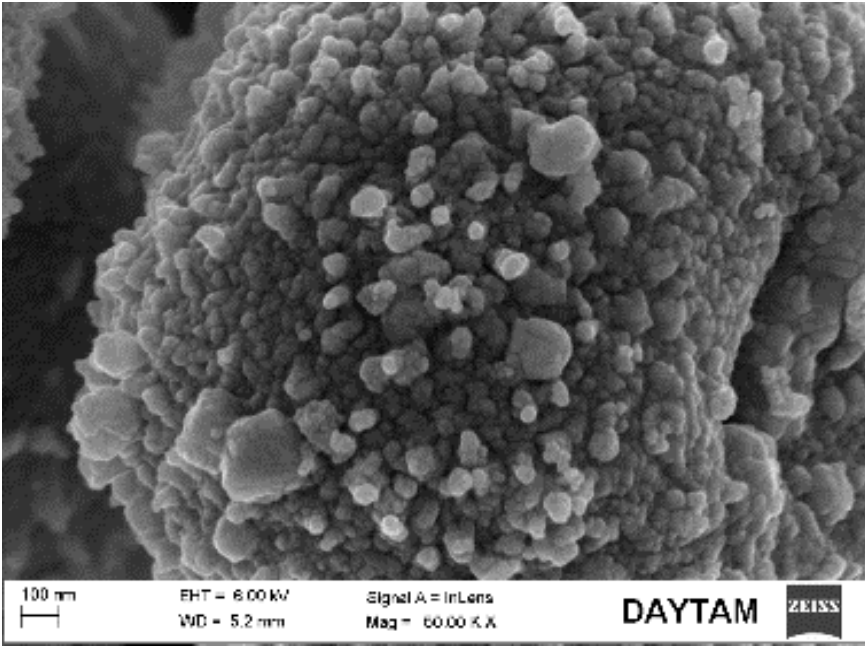


NiCuOx-HT'nin FE-SEM görüntüsü (multilayered microstructure) (100 kX)

Şekil C.4 (devam): NiCuOx tipi metal oksitlerin büyütülmüş FE-SEM görüntüleri.

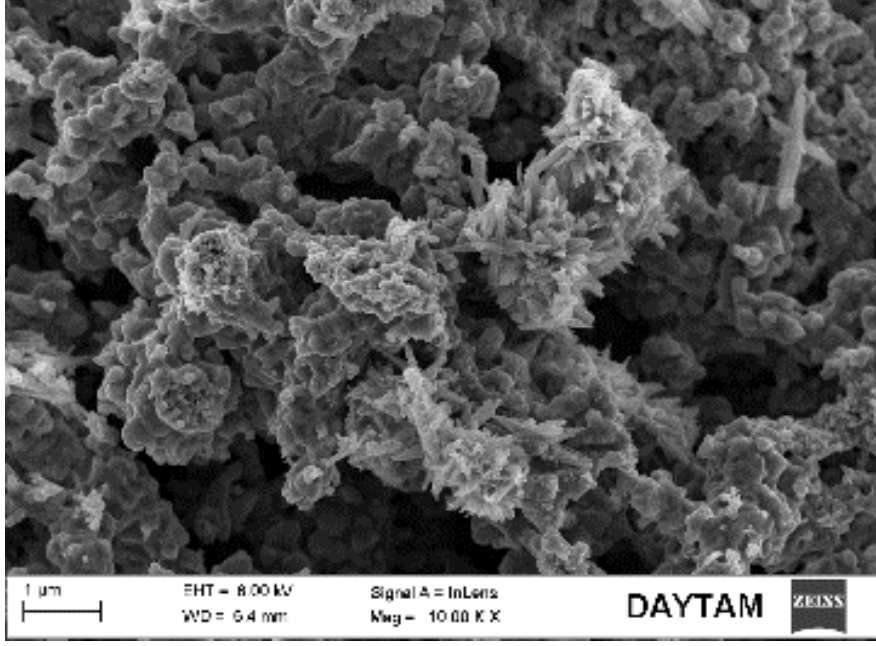


NiCuOx-US'nin FE-SEM görüntüsü (Biconcave structure with nanosphere) (20 kx)

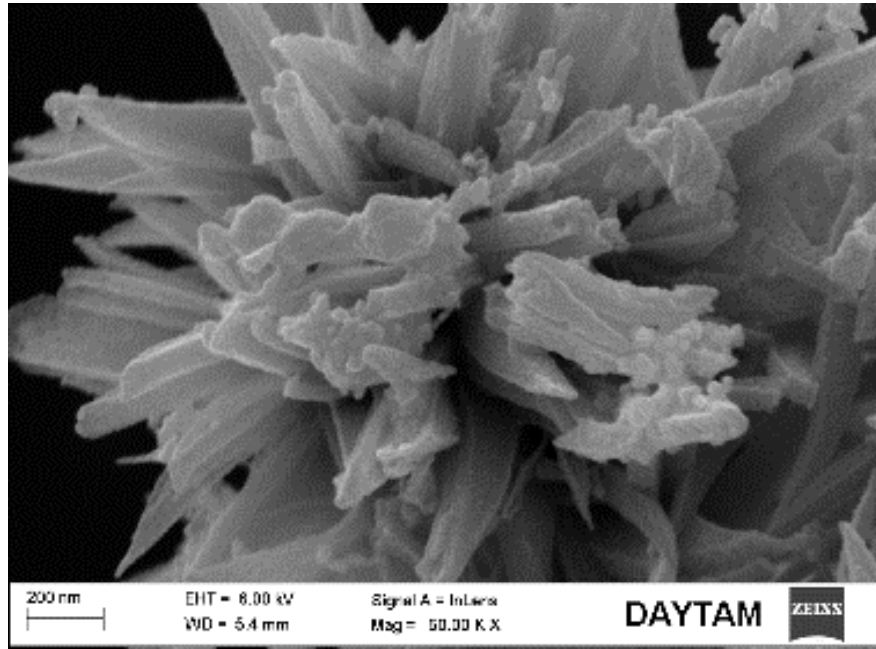


NiCuOx-US'nin FE-SEM görüntüsü (Biconcave structure with nanosphere) (50 kx)

Şekil C.4 (devam): NiCuOx tipi metal oksitlerin büyütülmüş FE-SEM görüntüleri.



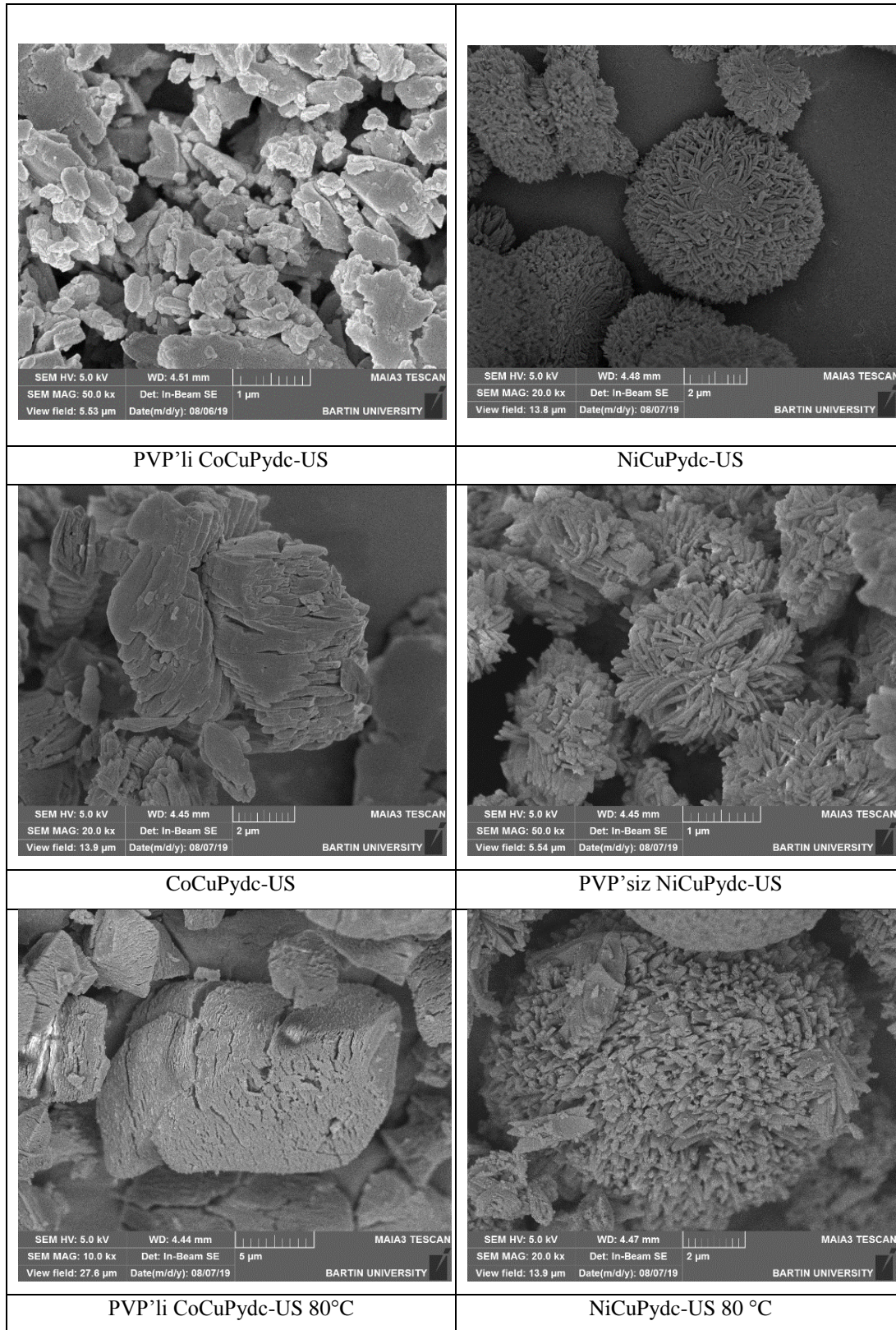
NiCuOx-MW'nin FE-SEM görüntüsü (urscin like structure with nanoneedle) (10 kx)



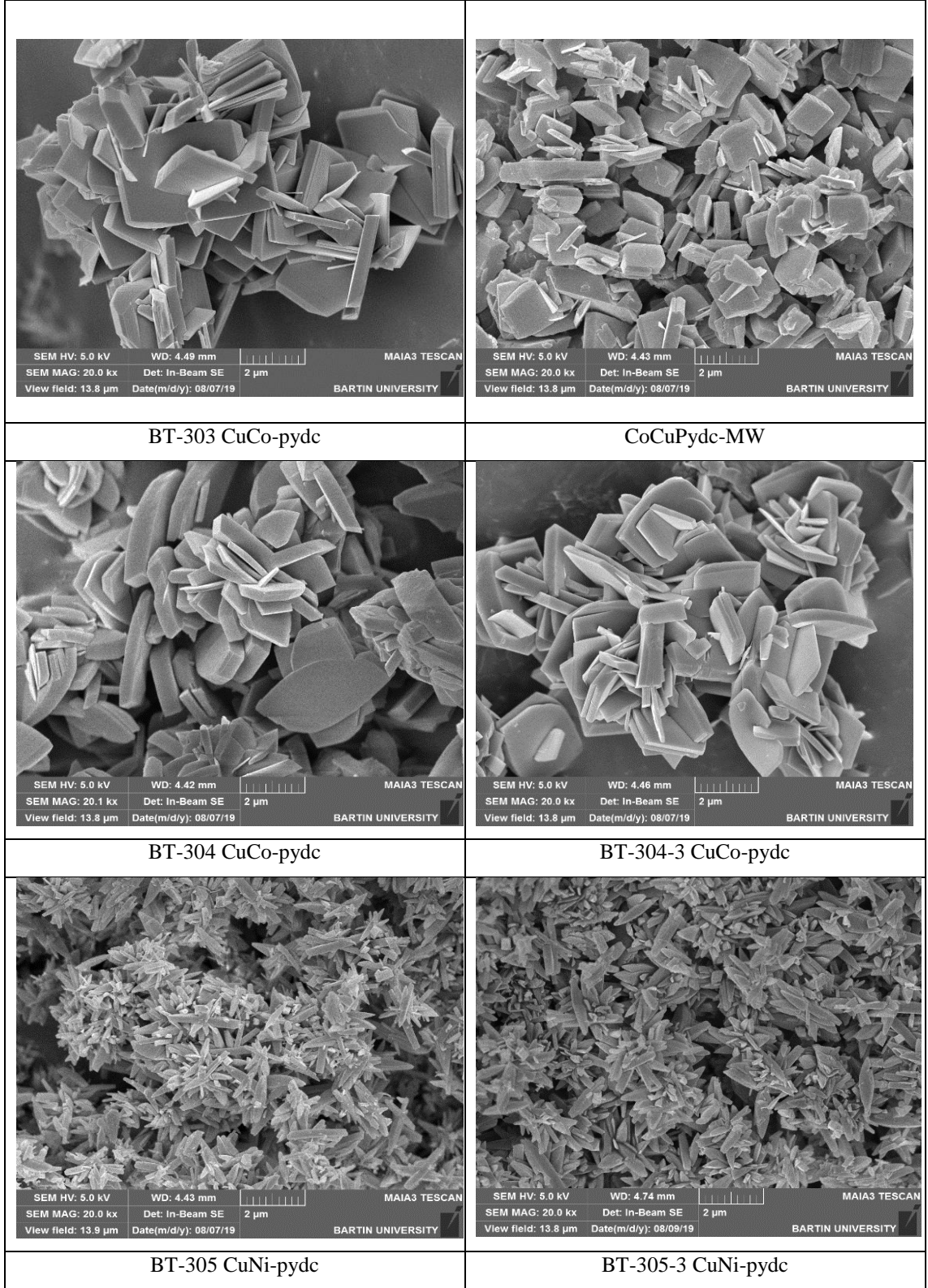
NiCuOx-MW'nin FE-SEM görüntüsü (urscin like structure with nanoneedle) (50 kx)

Şekil C.4 (devam): NiCuOx tipi metal oksitlerin büyütülmüş FE-SEM görüntüleri.

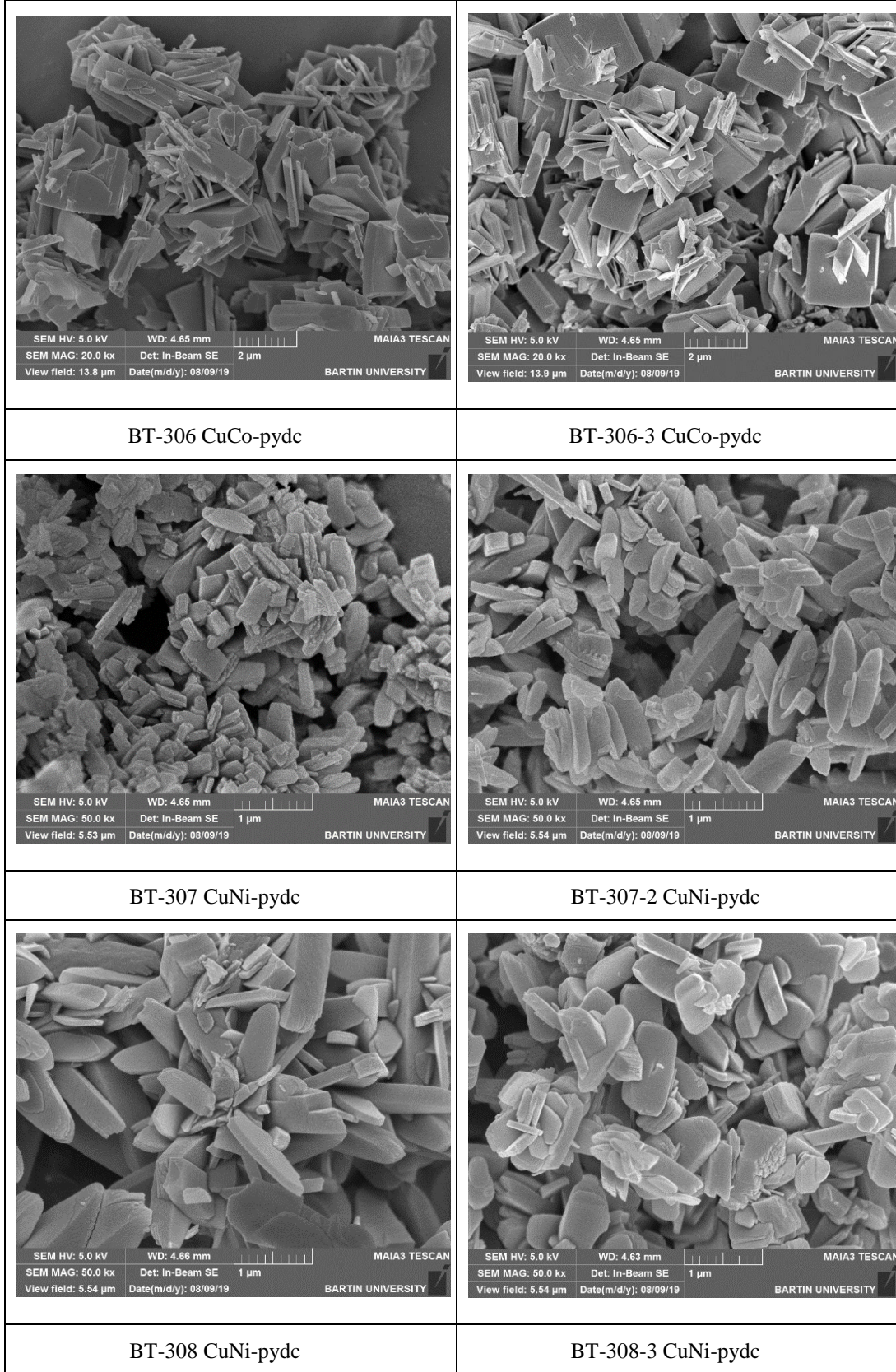
EK D



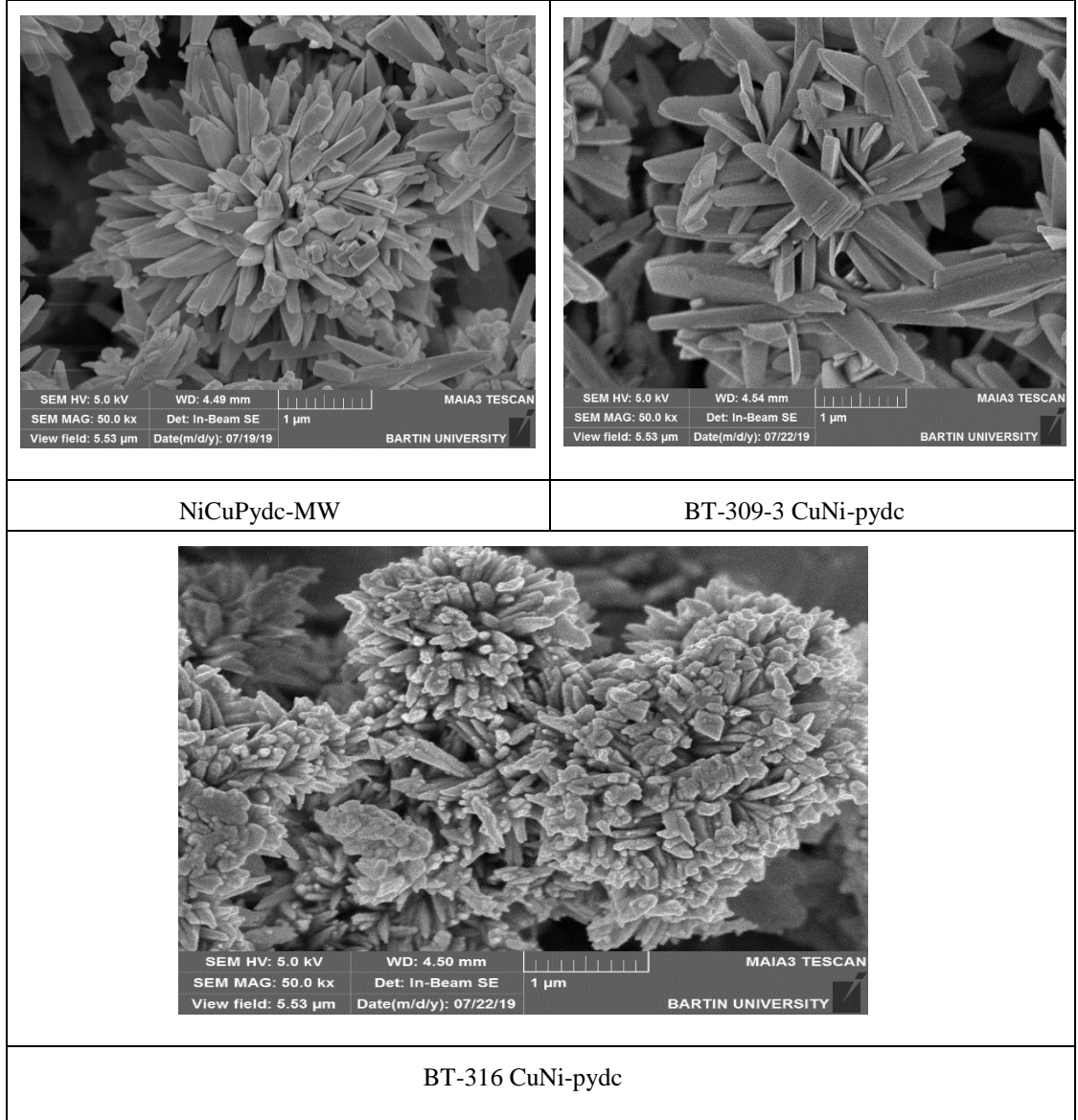
Şekil D.1 : ultrasonik olarak sentezlenen koordinasyon polimerlerinin FE-SEM görüntüleri.



Şekil E.1 : mikrodalga yöntemiyle sentezlenen koordinasyon polimerlerinin FE-SEM görüntüleri.



Şekil E.1 (devam): mikrodalga yöntemiyle sentezlenen koordinasyon polimerlerinin FE-SEM görüntüleri.

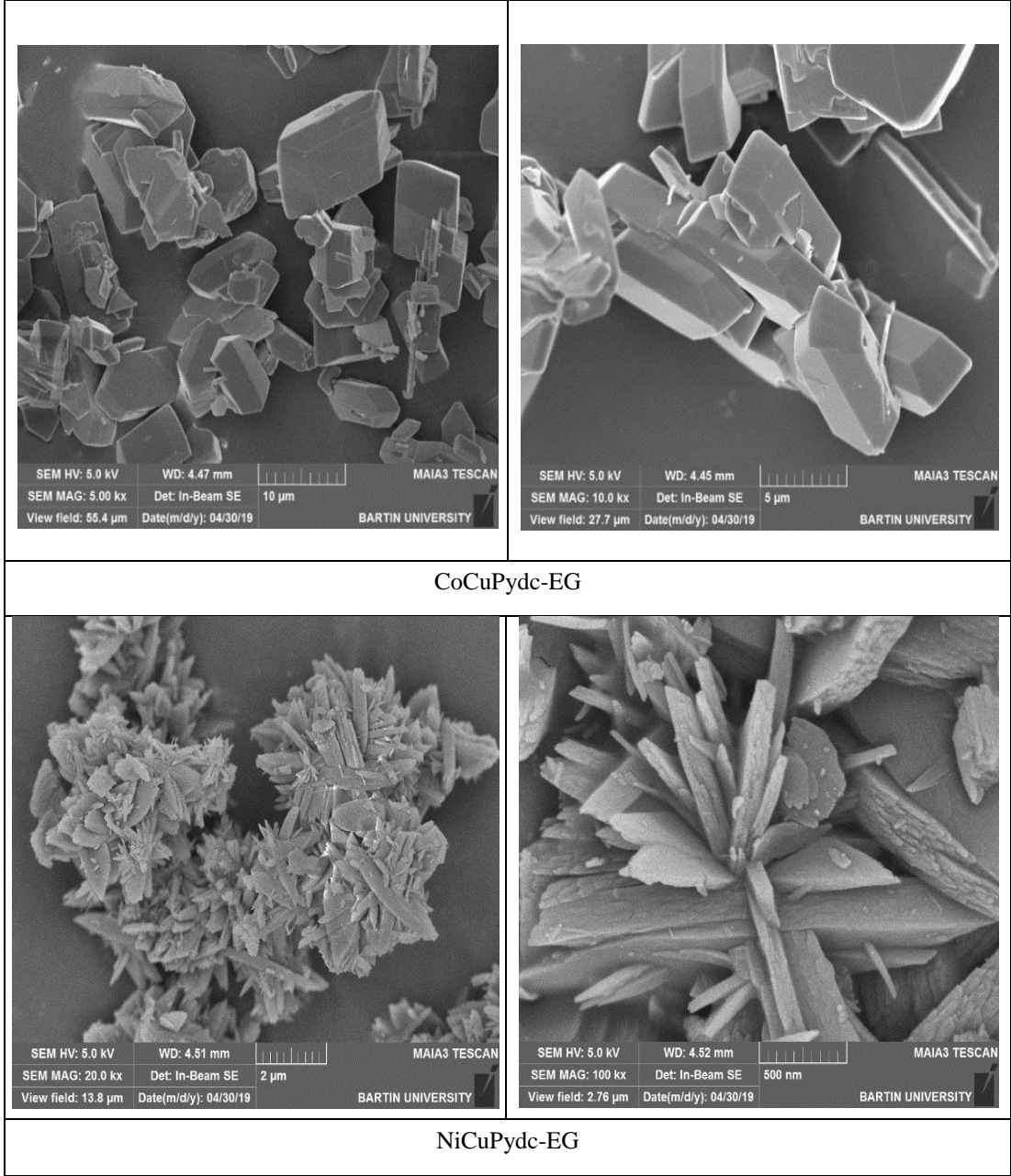


Şekil E.1 (devam): mikrodalga yöntemiyle sentezlenen koordinasyon polimerlerinin FE-SEM görüntüleri.

Çizelge E.1 : mikrodalga yöntemiyle sentezlenen koordinasyon polimerlerinin sentez koşulları.

SENTEZ BİLEŞENLERİ (g)			SENTEZ KOŞULLARI		MALZEME KODU
$K_2[Cu(pydc)_2] \cdot 3H_2O$	CoAce/NiAce	PVP	Sıcaklık (°C)	ZAMAN (dk/sa)	
0,263	0,125	1/5	100	15+15 dk	BT-304/304-3
0,263	0,125	1/5	100	15+15 dk	BT-305/305-3
1	0,47	1/5	100	15+15 dk	NiCuPydc-MW/309-3
1	0,47	-	100	15+15 dk	BT-316
0,263	0,125	1/5	130	30 dk + 1 sa	BT-303/ CoCuPydc-MW
0,263	0,125	1/5	130	15+15 dk	BT-306/306-3
0,263	0,125	1/4	130	15+15 dk	BT-307/307-2
0,263	0,125	1/5	130	30 dk + 1 sa	BT-308/308-3

EK F



Şekil F.1 : EG ile sentezlenen koordinasyon polimerlerinin FE-SEM görüntüleri.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad : Akın SARIOĞLU
Doğum Yeri ve Tarihi : KIRKLARELİ 03.04.1993
E-Posta : akinsarioglu10@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2016, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- Yalçın Tekstil Çerkezköy OSB Tekirdağ Boyahane Şef Yardımcısı (04.06.2018 – 27.11.2018)
- TÜBİTAK Proje Bursiyeri (12 Ay) 118Z594 numaralı 1002 kodlu TÜBİTAK Projesi Proje Yürütücüsü: Doç. Dr. Fatih SEMERCİ Proje Araştırmacısı: Prof. Dr. Funda ATALAY (01.12.2018 – 01.12.2019)

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Sarioğlu A., Semerci F., Eşgin H., Kaya H., Atalay F.E., 2019. Coordination Polymer Derivatived Binary Metal Oxides Nanostructures Prepared by Direct Precipitation Method For Süpercapacitor Applications. International Congress – *International Natural Science, Engineering and Material Technologies Conference (NEM 2019)*, September 09-10, 2019 Istanbul, Turkey.