T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ENDODONTİDE KULLANILAN NİKEL-TİTANYUM DÖNER EĞE ATIKLARINDAKİ METALİK DEĞERLERİN GERİ KAZANIMI

Berk ÇOBAN

DANIŞMAN
Dr. Öğr. Üyesi Mert ZORAĞA
(danışman imzalı olacaktır)
II. DANIŞMAN
Doç. Dr. Metin GENÇTEN

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği, Tezli Yüksek Lisans Programı

Haziran, 2024

TEZ KABUL VE ONAYI

Berk ÇOBAN tarafından, **Dr. Öğr. Üyesi Mert ZORAĞA** danışmanlığında hazırlanan **"ENDODONTİDE KULLANILAN NİKEL-TİTANYUM DÖNER EĞE ATIKLARINDAKİ METALİK DEĞERLERİN GERİ KAZANIMI"** başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından **11/06/2024** tarihinde yapılan sınav sonucunda **oy birliği** ile başarılı bulunarak **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

		İmza	**Sonuç**
DANIŞMAN	Dr. Öğr. Üyesi Mert ZORAĞA İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Prof. Dr. Gökhan ORHAN İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Doç. Dr. Burak BİROL Yıldız Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret

Aileme ithaf ediyorum…

BÜTÇE DESTEKLERİ

ENDODONTİDE KULLANILAN NİKEL-TİTANYUM DÖNER EĞE ATIKLARINDAKİ METALİK DEĞERLERİN GERİ KAZANIMI

Bu tez çalışması için herhangi bir kurumdan bütçe desteği alınmamıştır.

TEŞEKKÜR

Öncelikle lisans eğitimimden itibaren bana olan desteklerini hiç esirgemeyen hocam Dr. Öğr. Üyesi Mert Zorağa'ya en içten teşekkürlerimi sunmak istiyorum.

Yıldız Teknik Üniversitesi'nde araştırma görevlisi olarak çalışmaya başladığım tarihten itibaren her türlü konuda bana yardımcı olan hocalarım Doç. Dr. Metin Gençten ve Doç. Dr. Burak Birol'a teşekkür ediyorum.

Laboratuvar çalışmalarım sırasındaki yardımları dolayısıyla hocam Doç. Dr. Sedat İlhan ve meslektaşlarım Arş. Gör. Ozan Aydın, Arş Gör. Elif Güloğlu ve Arş gör. Sezgin Yaşa' ya teşekkürlerimi iletiyorum.

Yıldız Teknik Üniversitesindeki görevime başladığımdan tarihten itibaren bana verdikleri destek ve motivasyondan dolayı Arş. Gör. Ozan Aydın, Arş. Gör. Oğuler Sazcı ve Kamil Kutlu'ya teşekkür ediyorum.

2210-Yurt İçi Yüksek Lisans Burs Programı kapsamında tez çalışmama destekte bulunan TÜBİTAK-Bilim İnsanı Destekleme Daire Başkanlığı'na (BİDEB) teşekkür ederim.

En önemlisi de benim bu günlere gelmemi ve karakterimin şekillenmesini sağlayan aileme şükran ve minnetlerimi sunuyorum.

Haziran 2024 Berk ÇOBAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ KABUL VE ONAYI ..... **ii**
BÜTÇE DESTEKLERİ ..... **iv**
TEŞEKKÜR ..... **v**
İÇİNDEKİLER ..... **vi**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **viii**
TABLO LİSTESİ ..... **x**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xi**
ÖZET ..... **xiii**
ABSTRACT ..... **xv**
1. GİRİŞ **1**
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE **4**
2.1. NİTİNOL 4
2.1.1. Nitinol Üretimi 4
2.2. SÜPERKAPASİTÖR 8
2.2.1. Süperkapasitör Türleri 10
3. YÖNTEM **13**
3.1. KULLANILAN MALZEME VE KİMYASALLAR 13
3.2. DENEYLERİN YAPILIŞI 13
3.2.1. Hammaddelerin Hazırlanması 14
3.2.2. Liç Deneyleri 15
3.2.3. Çöktürme 16
3.2.4. Dehidratasyon ve Kalsinasyon 17
3.2.5. Süperkapasitör Üretimi 18
4. BULGULAR **22**
4.1. HAMMADELERİN HAZIRLANMASI 22
4.2. LİÇ DENEYLERİ 22
4.2.1. Asit Konsantrasyonunun ve Sıcaklığın Etkisi 22
4.2.2. Katı/Sıvı Oranının Etkisi 26

4.3. ÇÖKTÜRME 27
4.4. DEHİDRATASYON VE KALSİNASYON 32
4.5. SÜPERKAPASİTÖR ÜRETİMİ 40
4.5.1. Süperkapasitörlerin Elektrokimyasal Karakterizasyonu 40
5. TARTIŞMA 53
5.1. HAMMADDELERİN HAZIRLANMASI 53
5.2. LİÇ DENEYLERİ 53
5.3. ÇÖKTÜRME 54
5.4. KALSİNASYON 55
5.5. Süperkapasitörler 55
6. SONUÇ VE ÖNERİLER 58
KAYNAKLAR 60

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Nikel-titanyum faz diyagramı [22] 6

Şekil 2.2 Farklı enerji depolama sistemlerinin Ragone çizelgesi [30] 9

Şekil 2.3 Süperkapasitör türleri 10

Şekil 3.1 Yapılan Deneylerin Akış Şeması 14

Şekil 3.2 Nitinol eğelerin görüntüleri a) bütün hali, b) tutucu kısım ve delici ucun ayrılmış hali ve c) delici ucun ufak parçaları ayrılmış hali 15

Şekil 3.3 Liç deneylerinin gerçekleştirildiği düzenek 16

Şekil 3.4 a) Çöktürme sonrası oluşan görüntü, b) süzme işleminin yapıldığı düzenek, c) çöken $Ni(OH)_2$ katısı ve d) çöken TiO_2 katısı 17

Şekil 3.5 Kalsinasyon işlemlerinin gerçekleştirildiği fırın 18

Şekil 3.6 Film aplikatör cihazı 20

Şekil 3.7 Pil kapatma cihazı 21

Şekil 3.8 Elektrokimyasal testlerin gerçekleştirildiği cihaz 21

Şekil 4.1 Farklı H_2SO_4 konsantrasyonlarda yapılan liç deneyleri sonucu elde edilen verim grafikleri a) 85 °C sabit sıcaklıkta, b) 70 °C sabit sıcaklıkta, c) 55 °C sabit sıcaklıkta 23

Şekil 4.2 Sıcaklığın liç verimlerine etkisi a) 1 M H_2SO_4 konsantrasyonunda, b) 3 MH_2SO_4 konsantrasyonunda, c) 5 M H_2SO_4 konsantrasyonunda 26

Şekil 4.3 Farklı katı/sıvı oranlarında yapılan liç deneyleri sonrası elde nikel ve titanyum verimi 27

Şekil 4.4 Nikel ve titanyumun potansiyel/pH diyagramı [45] 28

Şekil 4.5 pH=3'te çöktürülen katının XRD analizi 29

Şekil 4.6 pH=10'da çöktürülen katının XRD analizi 30

Şekil 4.7 Çöktürülen $Ni(OH)_2$ tozunun SEM görüntüleri ve mapping analiz sonucu 31

Şekil 4.8 $Ni(OH)_2$ tozunun TG-DTA analizi 33

Şekil 4.9 450 °C'de kalsine edilen $Ni(OH)_2$ tozunun XRD görüntüleri 33

Şekil 4.10 650 °C'de kalsine edilen $Ni(OH)_2$ tozunun XRD görüntüleri 34

Şekil 4.11 850 °C'de kalsine edilen $Ni(OH)_2$ tozunun XRD görüntüleri 35

Şekil 4.12 450 °C'de kalsine edilen $Ni(OH)_2$ tozunun SEM görüntüleri ve mapping analiz sonucu 36

Şekil 4.13 650 °C'de kalsine edilen $Ni(OH)_2$ tozunun SEM görüntüleri ve mapping analiz sonucu 37

Şekil 4.14 850 °C'de kalsine edilen $Ni(OH)_2$ tozunun SEM görüntüleri ve mapping analiz sonucu 38

Şekil 4.15 Farklı numunelerin yüz bin büyütmede elde edilen FE-SEM görüntüleri a) $Ni(OH)_2$, b) 450 °C, c) 650 °C ve d) 850 °C'de kalsine edilmiş $Ni(OH)_2$..... 39

Şekil 4.16 Farklı potansiyel aralıklarında elde edilen CV eğrileri a) N1, b) N2, c) N3 ve d) N4 42

Şekil 4.17 Farklı tarama hızlarında elde edilen CV eğrileri a) N1, b) N2, c) N3 ve d) N4 43

Şekil 4.18 Süperkapasitörlerin farklı akım yoğunluklarında yapılan galvanostatik şarj-deşarj analizleri a) N1, b) N2, c) N3 ve d) N4..... 44

Şekil 4.19 N1 süperkapasitörünün 5000 döngü performansı 45

Şekil 4.20 N2 süperkapasitörünün 5000 döngü performansı 46

Şekil 4.21 N3 süperkapasitörünün 5000 döngü performansı 47

Şekil 4.22 N4 süperkapasitörünün 5000 döngü performansı 48

Şekil 4.23 Süperkapasitörlerin kolombik verimleri a) N1, b) N2, c) N3 ve d) N4..... 49

Şekil 4.24 Eşdeğer devre [48]..... 50

Şekil 4.25 Süperkapasitörlerden EIS sonucu elde edilen Nyquist Eğrileri a) N1, b) N2, c) N3 ve d) N4..... 51

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 3.1 Çalışmada kullanılan kimyasallar 13

Tablo 3.2 Hazırlanan elektrotların kompozisyonları 19

Tablo 4.1 Atık Ni-Ti eğelerin XRF analizi 22

Tablo 4.2 1/50 k/s oranında farklı H_2SO_4 konsantrasyonlarında ve farklı sıcaklıklarda elde edilen verim değerleri 24

Tablo 4.3 Üretilen süperkapasitör elektrodlarının içerikleri 40

Tablo 4.4 Süperkapasitörlerin 10 $mV.s^{-1}$ tarama hızındaki spesifik kapasitans değerleri 43

Tablo 4.5 Süperkapasitörlerin 0.25 $mA.cm^{-2}$ akım yoğunluğunda ölçülen spesifik kapasitans değerleri..... 45

Tablo 4.6 Süperkapasitörlerin 5000 döngü sonrası % kapasitans değerleri..... 48

Tablo 4.7 Süperkapasitörlerin 5000 döngü sonrası % kolombik verim değerleri 50

Tablo 4.8 EIS analizi sonucu elde edilen değerler..... 52

Tablo 5.1 Literatürdeki çalışmalarda NiO elektrotlardan elde edilen spesifik kapasitans değerleri..... 56

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler **Açıklama**

° : Derece

R_s : Çözelti Direnci

C_{dl} : Çift Katman Kapasitansı

R_{ct} : Yük Transfer Direnci

W : Warburg Empedansı

Kısaltmalar **Açıklama**

Ni-Ti : Nikel titanyum alaşımı

EDLC : Elektrikli Çift Katmanlı Kapasitör

PVDF : Polivinilidin Florür

NMP : N-Metil-2-Pirrolidon

XRF : X Işını Floresansı

XRD : X Işını Difraktometresi

TG-DTA : Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz

FE-SEM : Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskopisi

ICP-OES : İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi

CV **:** Döngüsel Voltametri

EIS **:** Elektrokimyasal Empedans Spektrokospisi

RPM **:** Dakikada Dönüş Sayısı

Ti **:** Titanyum

Ni **:** Nikel

C **:** Karbon

NiO-450 **:** $Ni(OH)_2$ Tozunun 450 °C'de Kalsine edilmesiyle Elde Edilen Toz

NiO-650 **:** $Ni(OH)_2$ Tozunun 650 °C'de Kalsine edilmesiyle Elde Edilen Toz

NiO-850 **:** $Ni(OH)_2$ Tozunun 850 °C'de Kalsine edilmesiyle Elde Edilen Toz

N1 **:** $Ni(OH)_2$ Tozuyla Üretilen Süperkapasitör Elektrodu

N2 **:** $Ni(OH)_2$ Tozunun 450 °C'de Kalsine edilmesiyle Elde Edilen Tozla Üretilen Süperkapasitör Elektrodu

N3 **:** $Ni(OH)_2$ Tozunun 450 °C'de Kalsine edilmesiyle Elde Edilen Tozla Üretilen Süperkapasitör Elektrodu

N4 **:** $Ni(OH)_2$ Tozunun 450 °C'de Kalsine edilmesiyle Elde Edilen Tozla Üretilen Süperkapasitör Elektrodu

VGN **:** Dikey Grafen Nanotabakalar

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ENDODONTİDE KULLANILAN NİKEL-TİTANYUM DÖNER EĞE ATIKLARINDAKİ METALİK DEĞERLERİN GERİ KAZANIMI

Berk ÇOBAN

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği, Tezli Yüksek Lisans Programı

Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Mert ZORAĞA

II. Danışman : Doç. Dr. Metin GENÇTEN

Birçok endüstride popüler olan bir nikel titanyum alaşımı olan nitinolün efektif bir geri dönüşüm prosesi bulunmamaktadır. Süperkapasitörler hızlı şarj-deşarj süreleri, uzun döngü dayanımları ve yüksek güç yoğunlukları dolayısıyla bir enerji depolama sistemi olarak popüler bir araştırma konusu olmaktadır. Bu çalışmada biz, endodontik bir atık olan nitinol döner eğelerden metal değerlerini bir hidrometalurjik yöntemle metal oksit ve hidroksitleri halinde geri kazanıp bu oksit ve hidroksitleri kullanarak asimetrik süperkapasitörler üretilmiştir.

Döner eğeler bir geri soğutmalı liç düzeneği kullanılarak liç işlemine tabi tutularak metal değerleri geri kazanılmaktadır. Liç ajanı olarak H_2SO_4 kullanılmakta ve optimum koşullarda, titanyum için %94.75 ve nikel için %88.66 liç verimi elde edilmektedir. Başarılı bir liç işleminden sonra nikel ve titanyum değerleri ayrı ayrı farklı formlarda çöktürülmektedir. Titanyum TiO_2 olarak ve nikel ise $Ni(OH)_2$ olarak çöktürülmektedir.

$Ni(OH)_2$ süperkapasitör üretimi için uygun bir aktif malzeme olmakla birlikte NiO da uygun bir malzeme olarak göze çarpmaktadır. Bu sebepten dolayı elde edilen $Ni(OH)_2$'yi NiO'ya

dönüştürmek için kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. Kalsinasyon işlemi için gerekli sıcaklıklar uygulanan TG-DTA analiziyle 450°C, 650°C ve 850°C olarak belirlenmiştir.

Süperkapasitör elektrotlarının üretimi için farklı sıcaklıklarda kalsinasyon işlemleriyle elde edilen NiO tozları ve $Ni(OH)_2$ ayrı ayrı kullanılmakta ve dört farklı elektrot üretilmiştir. Üretilen asimetrik süperkapasitörlerin elektrokimyasal davranışları iki elektrotlu bir sistemde 10 $mV.s^{-1}$ tarama hızında incelenmiştir. Ni(OH)2, NiO-450, NiO-650 ve NiO-850 tozlarından üretilen elektrotlar için sırasıyla 58.01 $mF.cm^{-2}$, 87.91 $mF.cm^{-2}$, 73 $mF.cm^{-2}$ ve 61.41 $mF.cm^{-2}$ spesifik kapasitans değerleri elde edilmiştir. Spesifik kapasitans değerleri hesaplandıktan sonra 1 $mA.cm^{-2}$ akım yoğunluğunda uzun döngü testleri gerçekleştirilmekte ve kapasitans koruma değerleri sırasıyla %126.24, %103.47, %94.45 ve %122 olarak bulunmuştur.]

Haziran 2024 , [80] sayfa.

Anahtar kelimeler: [Ni-Ti, Süperkapasitör, hidrometalurji, geri dönüşüm]

ABSTRACT

M.Sc. THESIS

RECOVERY OF METALLIC VALUES IN NICKEL-TITANİUM ROTARY FILE WASTES USED IN ENDODONTICS

Berk ÇOBAN

İstanbul University-Cerrahpaşa

Institute of Graduate Studies

Department of Metallurgy and Materials Engineering

Metallurgy and materials Engineering, Master's Program

Supervisor : Assist. Prof. Dr. Mert ZORAĞA

Co-Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Metin GENÇTEN

Nitinol, a nickel titanium alloy which has been very popular throughout various industries, has almost no efficient way of recycling. In this study we tried to recover metallic values as their oxides and hydroxides from endodontical waste nitinol rotary files through a hydrometallurgical method and use the recovered metallic values to produce asymetrical supercapacitors. Supercapacitors has been a popular research subject as an energy storage system because of their fast charge-decharge times, long cycle numbers and high power densities. For these reasons we tried to use the recycled products to produce electrodes to be used in supercapacitors.

Metallic values from the rotary files has been recovered as a reflux system was used to perform the leaching experiments. H_2SO_4 has been used as an leaching agent and leaching efficiencies of %94.75 for titanium and %88.66 for nickel has been achieved in optimum conditions. After successfull leaching of the waste product titanium and nickel has been precipitated seperately. Titanium has been precipitated as TiO_2 and nickel has been precipitated as $Ni(OH)_2$.

Nickel oxide has been a popular subject for the use of electrode material for supercapacitors. Since NiO was a suitable final product for a supercapacitor electrode in order to convert the precipitated $Ni(OH)_2$ to NiO it was calcinated at the temperatures of 450°C, 650°C and 850°C according to the TG-DTA data that was acquired from the analysis.

For the production supercapacitor electrodes, nickel oxide powders obtained after different calcination temperatures and nickel hydroxide was used seperately. The electrochemical behaviour of the asymmetric type coin cell supercapacitors with different electrodes were investigated in a two-electrode system at a scanning rate of 10 $mV.s^{-1}$. For the electrodes which have been produced from the powders of $Ni(OH)_2$, NiO-450, NiO-650 and NiO-850 the specific capacitance values of 58.01 $mF.cm^{-2}$, 87.91 $mF.cm^{-2}$, 73 $mF.cm^{-2}$ and 61.41 $mF.cm^{-2}$ were obtained respectively. After calculating the specific capacitance values, long cycle stability tests were performed on the supercapacitors at 1 $mA.cm^{-2}$ current density and capacitance retention results were %126.24, %103.47, %94.45 and %122 respectively.]

June 2024, [80] pages.

Keywords: [Ni-Ti, supercapacitor, hydrometallurgy, recycling]

1. GİRİŞ

Bir nikel titanyum alaşımı olan nitinol neredeyse 36 yıldır endodontide kullanılmaktadır. 1988'de ilk kez bir kök kanal tedavisinde kullanıldığından beri süperelastik Ni-Ti endodontik enstrümanlar geleneksel paslanmaz çelik enstrümanlara göre daha yüksek esneklik ve burulma dayanımları sayesinde yüksek bir popülariteye ulaşmıştır [1,2]. Nitinolün içindeki empüritelerin varlığı dönüşüm sıcaklığı ve mekanik özellikleri etkileyebilmektedir. Çoğu empürite dönüşüm sıcaklığını düşürmektedir. Bu empüriteler titanyumla reaksiyona girip çökelti oluştururlar ve bu sebepten dolayı da alaşımdaki nikel oranı artmaktadır. Nikel oranının artması da dönüşüm sıcaklığını düşürmektedir. Örneğin titanyum oksijen, azot ve karbonla etkileşime girip; oksitleri, oksinitrürleri ve karbürleri oluşturmaktadır. Bu sebeplerden dolayı ergitme metodu bu tür çökeltileri azaltmak amacıyla büyük bir titizlikle seçilmektedir. Bakır ve niyobyum ise dönüşüm sıcaklıklarını etkilememekle beraber bakırın faz dönüşümlerine etkisi bulunmakta ve niyobyumun ise Ni-Ti fazında çözünürlüğü bulunmamaktadır [3].

Günümüz dünyasında atık metallerin geri dönüşümünün çok önemli olduğu bir gerçektir. Lityum ve kobalt gibi yeryüzü kabuğunda sınırlı miktarda bulunan metaller veya alüminyum ve demir gibi fazlasıyla bulunan metallerin rezerv durumları fark etmeksizin hem çevre kirliliğinin engellenmesi için hem de sınırlı olan kaynakların tükenmesini engellemek için neredeyse hepsinin geri dönüşümleri için mevcut geri dönüşüm prosesleri bulunmakta ve mevcut proseslerin de optimizasyonu için uğraşılmakta veya geri dönüşümüyle uğraşılmayan atıklar için yeni çalışmaların sayısı her geçen gün artmaktadır. Nitinol yüksek maliyeti sebebiyle özellikle diş kliniklerini kök kanal tedavisinde kullanılan döner eğeleri sterilize ederek yeniden kullanmaya itmiştir. Yeniden kullanılması nedeniyle tekrarlı bir şekilde mekanik strese uğraması, korozif vücut sıvılarına ve sterilizasyona uğratılması hem yüzeyde oksit tabakası oluşmasına yol açmıştır ve hem de uğradığı mekanik stresle de soğuk işlemden geçmiş gibi bir hal aldığından dolayı belli bir süre sonra kırılmakta olduğu için bu yolla da sürekli bir şekilde kullanılamamaktadır [4]. Her ne kadar nitinol farklı sektörlerde kullanımı artsa da (özellikle endodontide) nitinolün geri dönüşümü üzerine çok çalışılan bir konu olmamıştır. Bunun sebeplerinden biri oluşan oksit tabakaları, özellikle oluşan $Ni_2Ti_4O_x$ nitinolün mekanik özelliklerini olumsuz etkilemektedir. NiTi alaşımının mekanik özelliklerini

koruyabilmesi için üretiminde yüksek saflık gerekmekte olduğu için kullanılmış ve korozyona uğramış parçaların yeniden ergitilip dökülmesi vakum ortamında yapılsa bile malzemedeki empüriteler çok fazla olacağından kullanılabilecek kalitede olmayacağından bu uygulanan bir yöntem değildir [5].

Bahsedilen sebeplerden ötürü atık nitinol parçaların yeniden ergitilerek dökülmesi birincil üretiminden hem daha maliyetli olacaktır hem de üretilen ürünün kalitesi istenen seviyelere ulaşamayacaktır. Bu sebeplerden dolayı bu çalışmada bir endodontik atık olan nitinol döner eğelerden metal değerleri hidrometalurjik yollarla geri kazanılması amaçlanmıştır.

Son yıllardaki önemli araştırma konularında birisi enerji depolama sistemleridir. Artık birçok taşıma aracının elektrikli motorlara geçmesi ve günlük hayatta kullandığımız telefon, tablet, dizüstü bilgisayar vb. elektronik aletlerin hepsinde batarya kullanılması ve bu kullanılan bataryaların geliştirilmesi veya halihazırda kullanılan Li-ion bataryalar yerine kullanılabilecek alternatifler önemli bir araştırma konusu olmuştur.

Bu alternatif araştırma konularından birisi de süperkapasitörler olarak öne çıkmaktadır. Süperkapasitörler yüksek güç yoğunlukları ve uzun şarj-deşarj döngü ömürleriyle öne çıkmaktadırlar [6]. Süperkapasitörler yüksek yüzey alanına sahip elektrotları ve ince elektrolitik dielektirikleri sayesinde geleneksel kapasitörlerden daha yüksek kapasitans değerlerine ulaşabilmektedir [7].

Süperkapasitörler yük depolama mekanizmalarına göre üçe ayrılmaktadırlar. Bunlar; elektrikli çift katmanlı kapasitörler (EDLC), pseudo kapasitörler ve hibrit kapasitörlerdir. EDLC'ler yüksek hızlı bir elektrostatik prosesle yük depolarken, pseudo kapasitörler ise ağırlıklı olarak faradik elektrokimyasal proseslerle yük depolamaktadır. Bu iki prosesi birleştirerek daha iyi performans elde etmeyi amaçlayan süperkapasitörlere de hibrit kapasitörler denmektedir [8].

EDLC'ler yüksek yüzey alanlı, iyi elektrik iletkenlik özelliği olan ve farklı şekillerde (toz, tüpler, folyolar, aerojeller ve kompozitler) bulunabilen karbon bazlı, aktif karbon, grafen ve karbon nanotüpler gibi materyalleri elektrot malzemesi olarak kullanılmaktadır [9,10]. Pseudo kapasitörler ise metal oksitleri ve iletken polimerleri elektrot malzemesi olarak kullanmaktadırlar [11–13]. Hibrit kapasitör elektrotları da EDLC ve pseudo kapasitör malzemelerinin ortaklaşa kullanılmasından oluşmaktadır [14].

Özellikle pseudo kapasitörlerde ve hibrit kapasitörlerde kullanılan metal oksit malzemelerin pahalı olması seri üretimlerindeki önemli etkenlerden bir tanesidir. Bu çalışmada endodontide kullanılan Ni-Ti döner eğe atıklarından metalik değerlerini kazanmak ve kazanılan metallik değerlerden uygun olanlarıyla asimetrik tip süperkapasitör üreterek hem geri dönüşümü gerçekleştirilmeyen bir atığın geri dönüşümünü gerçekleştirmek ve aynı zamanda yüksek maliyetli süperkapasitörlerin üretim maliyetlerinin düşürülebilmesi için alternatif bir proses tasarlamak amaçlanmıştır.

2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE

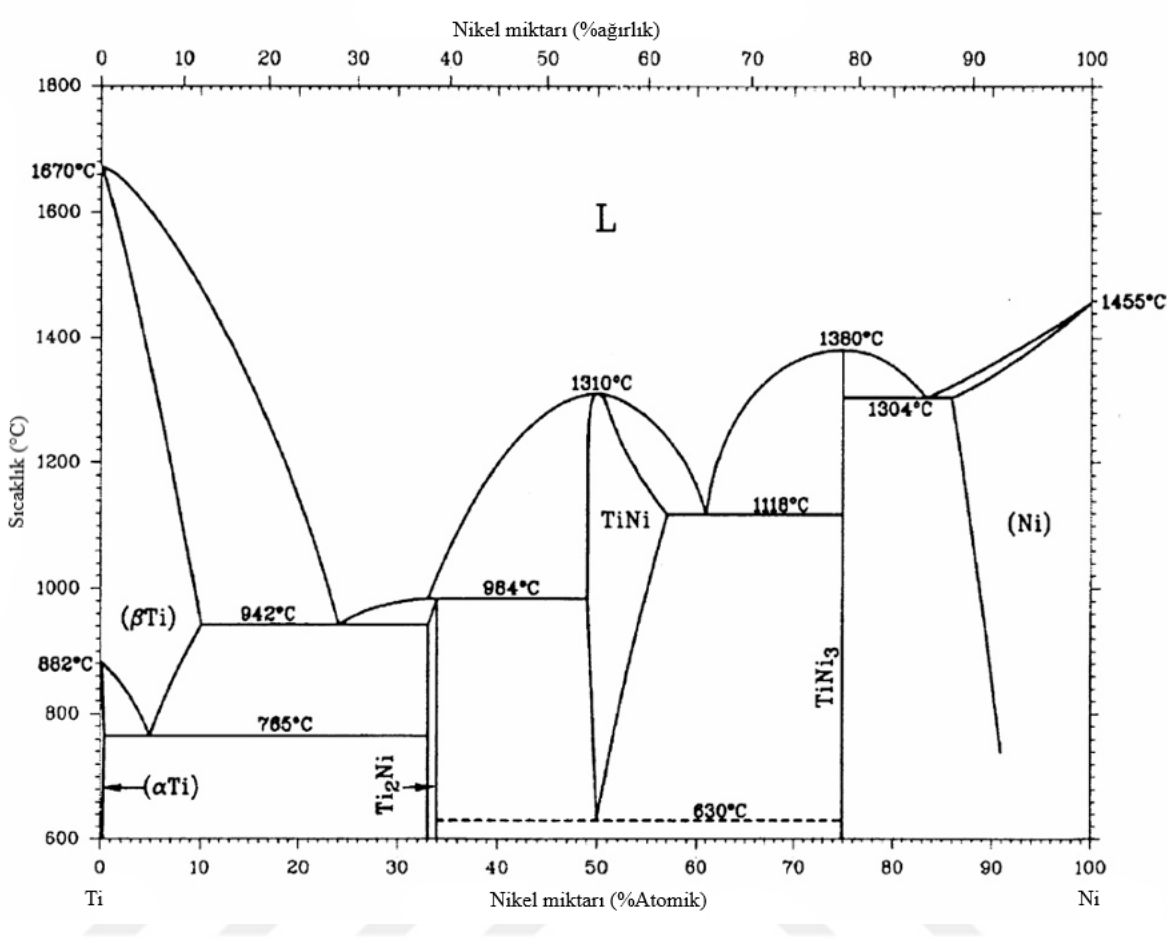
2.1. NİTİNOL

Adını bileşimini oluşturan metallerden ve keşfedildiği laboratuvardan alan nitinol (Nikel Titanyum Deniz Nizam Laboratuvarı) 1959'da William J. Buehler tarafından bulunmuş ve sonrasında Frederick E. Wang ve Buehler birlikte bu alaşımın gelişimini devam ettirmişlerdir [15,16]. Nitinol süperelastisite ve şekil hafıza efekti özellikleri dolayısıyla fazlasıyla bilinen ve farklı sektörlerde yeni malzemelerde kullanılmaya çalışılan bir alaşımdır. Mükemmel eğilme dayanımı, biyouyumluluk özelliği ve manyetik rezonans görüntüleme (MRI) uyumlu oluşu sayesinde, bu alaşım özellikle bir biyomalzeme olarak öne çıkmıştır ve medikal alanda ortodontik tel, kök tedavisinde kullanılan eğeler, medikal rehber telleri, stentler, filtreler ve bazı minimal invaziv cerrahi cihazların parçalarında kullanılmaktadır [17,18]. Nitinolden üretilen malzemelerin ve parçaların kalitesini ve üretimdeki tutarlılığı sağlamak için nitinolün üretiminde kullanılan bazı prosesleri ve bu proseslerin son ürünün performans ve özelliklerine dair olan etkilerini anlamak gerekmektedir. Aynı zamanda üretim proseslerinin limitlerini anlamak ve bu limitlere göre yeni parça ve malzemeler tasarlanmalıdır [19]. Bu proseslerin getirdiği sınırlamaları aşmak için ise nitinolün popülerliği sayesinde de yeni üretim prosesleri geliştirilmeye çalışılmaktadır. Genel olarak tüm nitinol parçalar benzer temel üretim proseslerinden geçmektedir. Basit malzeme şekillerini (tel, ingot, levha, boru vb.) üretmek için nitinol hammaddeleri vakum ergitme, sıcak işlem veya soğuk işlem ve ardından ısıl işlemden geçirilerek istenen özellikler elde edilmeye çalışılmaktadır. Aynı zamanda son ürünü elde etmek için üretilen basit malzemeye sonrasında sıcak şekillendirme, kesme, taşlama, lazerle kesme, kaynaklama ve yüzey işlemleri gibi prosesler uygulanabilmektedir. Birçok farklı final ürünü elde edilebiliyor olsa da nitinolün temel üretim prosesleri benzer olmaktadır. Proseslerdeki ufak detayların özellikleri etkisi ise özellikle medikal malzemeler için önemli olmaktadır [19].

2.1.1. Nitinol Üretimi

Nitinolün şekil hafıza efekti ve süperelastisite özellikleri, daha yüksek derecelerdeki bir östenit fazı ile östenitten daha düşük derecelerde oluşan bir martenzit fazı arasındaki alaşım faz dönüşümünden kaynaklanmaktadır. Nitinolün son ürün özellikleri bu faz dönüşümlerinin

malzemeyi ısıtırken veya soğuturken hangi sıcaklıklarda gerçekleştiğine bağlı olmaktadır. Şekil 2.1'de nikel-titanyum faz diyagramı görülebilmektedir. Ni-Ti üretimini ilgilendiren sıcaklıklardan biri ısıtma sonrasında faz dönüşümünün bittiğini ifade eden östenit bitiş sıcaklığıdır. Ni-Ti alaşımının faz dönüşüm sıcaklığını yapı içerisindeki Ni ve Ti oranı belirlemekte ve bu sıcaklıklar bu orandaki en ufak değişimlere fazlasıyla hassastır. Nikel veya titanyum oranındaki %1'lik oynamalar bile alaşımın faz dönüşüm sıcaklığını 100℃ kadar etkileyebilmektedir. Endüstrideki birçok uygulama nitinolün faz dönüşüm sıcaklığının en fazla ±5 ℃ oynamasını kabul edebilmektedir, yani alaşımın Ni ve Ti oranlarının en fazla %0,05 oranındaki oynamaları kabul edilebilmektedir [19]. Nitinolün içindeki empüritelerin varlığı dönüşüm sıcaklığı ve onunla birlikte mekanik özellikleri etkileyebilmektedir. Çoğu empürite dönüşüm sıcaklığını düşürmektedir. Bu empüriteler titanyumla reaksiyona girip çökelti oluştururlar ve bu sebepten dolayı da alaşımdaki nikel oranı artmaktadır. Nikel oranının artması da dönüşüm sıcaklığını düşürmektedir. Örneğin titanyum oksijen, azot ve karbonla etkileşime girip; oksitleri, oksinitrürleri ve karbürleri oluşturmaktadır. Bu sebeplerden dolayı ergitme metodu bu tür çökeltileri azaltmak amacıyla büyük bir titizlikle seçilmektedir. Bakır ve niyobyum ise dönüşüm sıcaklıklarını etkilememekle beraber bakırın faz dönüşümlerine etkisi bulunmakta ve niyobyumun ise Ni-Ti fazında çözünürlüğü bulunmamaktadır [20]. Krom, kobalt ve demir ise kristal yapıda nikelin yerin alabilmekte olduğundan dolayı dönüşüm sıcaklıklarına katkıları olmaktadır. Bu empüritelerin birçoğu üretilen ingotun sertliğini arttırmakta olup aynı zamanda sünekliğini de düşürmektedirler. Medikal alanda kullanılan nitinol alaşımları için bu empüriteler sınırları oldukça sınırlıdır. [21].



Şekil 2.1: Nikel-titanyum faz diyagramı [22]

2.1.1.1. Nitinolün Ergitme Yoluyla Üretimi

Alaşım ergitme metotlarını seçerken dönüşüm sıcaklıklarının alaşım kompozisyonuna karşı olan hassasiyeti önemli bir odak noktasıdır. Herhangi bir miktardaki herhangi bir empürite var olan fazların kimyasını ve miktarını etkileyecektir, bu yüzden üretilen malzemeyi kullanılamaz halde elde etme ihtimali bulunmaktadır. Bu sebepler dolayısıyla, hem alaşımı ergitmek için kullanılan yöntemi hem de alaşımda kullanılan hammaddeleri en üst düzey saflığı sağlaması için özenle seçmek gerekmektedir. Aynı zamanda ingotun homojenliğini ve yapısal istikrarını sağlamak için seçilen ergitme metodunda ergimiş materyalin yeterince iyi karıştığından emin olunmalıdır. İngotların olabildiğince saf olmasını sağlamak için tüm ergitme işlemleri vakumlu veya inert bir atmosferde yapılmalıdır. Nitinol alaşımlarındaki titanyum ergitme sıcaklıklarında fazlasıyla reaktiftir; bu yüzden, eğer ki alaşım inert değil de reaktif bir atmosferde ergitilirse elde edilen ingotun özellikleri veya kompozisyonu belirlenen hedeflerden uzaklaşmaktadır. Ergitme işlemi için kullanılan en popüler yöntemler; vakum indüksiyon ergitme ve vakum ark yeniden ergitme yöntemleridir [19]. Bu bahsedilen yöntemler haricinde ise elektron ışını ile

ergitme ve plazma ark ergitme yöntemleri de her ne kadar vakum indüksiyon ergitme ve vakum ark yeniden ergitme yöntemleri kadar popüler olmasa da kullanılmaktadır.

2.1.1.2. Toz Metalurjisi Yöntemleriyle Nitinol Üretimi

Nitinol üretimi için kullanılan toz metalurjisi prosesleri geleneksel proseslerin haricinde katmanlı imalat gibi daha yeni prosesleri de içermektedir [22]. Klasik sinterleme, sıcak izostatik presleme, kıvılcım(spark) plazma sinterleme, metal enjeksiyon kalıplama ve kendi kendine yayılan yüksek sıcaklık sentezi gibi yöntemler kullanılan geleneksel toz metalurjisi yöntemlerine örnek verilebilmektedir [23]. Katmanlı imalat toz metalurjisi proseslerine ise seçici lazer ergitme, lazerle net şekillendirme, elektron ışını ile ergitme ve seçici lazer sinterleme prosesleri örnek verilebilmektedir [22]. Her ne kadar nitinol üretimi için döküm prosesleri daha popüler olsa bile, özellikle medikal uygulamalar için, toz metalurjisi bazı sektörlerde döküm prosesleriyle aynı performansı ya da daha iyi performans gösterebileceğine dair umut ışığı göstermiştir, buna üretilen malzemenin izotropik fiziksel ve mekanik özelliklere sahip olmasını da sağlayan segregasyona uğramadan daha yüksek alaşım bileşimleri elde edebilmek de dahildir [22]. Toz metalurjisi ile ilişkili olan hızlı katılaşma da bazen nitinolün fiziksel ve mekanik özelliklerini geliştirici etkisi görülebilmektedir. Zincirleme bir etki yarattığı için bu olay önemlidir. Örnek olarak, tüm parça boyunca var olan aynı ince taneli yapı işlenebilirliği arttırırken, parçanın toz metalurjisi ile üretilmesi sayesinde elde edilen süneklik haddeleme, ekstrüzyon ve dövme gibi sıcak ve soğuk işlem proseslerinin performansını arttırmaktadır [23]. Genel olarak bakıldığında geliştirilmiş malzeme özellikleri üretilen parçanın raf ömrünü arttırmaktadır. Elde edilen alaşımın homojenliğinin artması için elementel haldeki tozlar yerine alaşımlı haldeki tozlar üretim için tercih edilmektedir. Toz metalurjisi aynı zamanda dönüşüm sıcaklıklarını kontrol etmek için de kullanılabilmektedir [24]. Endüstriyel olarak toz metalurjisi poroz nitinol üretmek için kullanılmıştır. Sıcak izostatik presleme, metal enjeksiyon kalıplama ve kendi kendine yayılan yüksek sıcaklık sentezi gibi farklı metotlar ile üretilen nitinol ürünler, nitinolün poroz olmasını gerektiren implantlar için gerekli şartları sağlamaktadır. Bu gerekli şartlar, açık ve birbirine bağlı %30-80 arası porozitelilik, 100-600 μm arası gözenek boyutu, yüksek dayanıklılık, düşük Young modülü ve yüksek toparlanma gerilimidir [25]. Ancak, medikal alanda kullanılan nitinol ürünlerde toz metalurjisinin tamamen kullanılmasını engelleyen bazı sınırlar vardır. Toz metalurjisi ile üretilen normal nitinol parçalarda 3000 ppm seviyesine kadar oksijen görülmekte olduğundan dolayı parçalardaki oksijen kontrolü sıkıntı yaratmaktadır. Her ne kadar oksijen seviyesi 1500 ppm seviyelerine indirilebilse de bu seviyelerdeki oksijenin malzeme sünekliği ve yorgunluğunda bıraktığı

etkiler endişe konusu olmaktadır [24–26]. Buna ek olarak yüksek porozite dolayısıyla açığa çıkan yüksek yüzey alanı sebebiyle nikel liçlemesinin hücresel hassaslık, genotoksisite ve sitotoksisite gibi ciddi problemler yaratması da ayrı bir endişe konusu olmaktadır [27]. Aynı zamanda Li ve diğ. [28] yaptığı çalışmaya göre gözenekler nitinolün korozyon direncini düşürmekte ve Jiang ve Rong [29] yaptığı çalışmalarda aynı zamanda kendi kendine yayılan yüksek sıcaklık sentezi yöntemiyle üretilmiş işlem görmemiş poroz nitinolden nikel çıkışını gözeneklerin etkilediği görülmüştür [22].

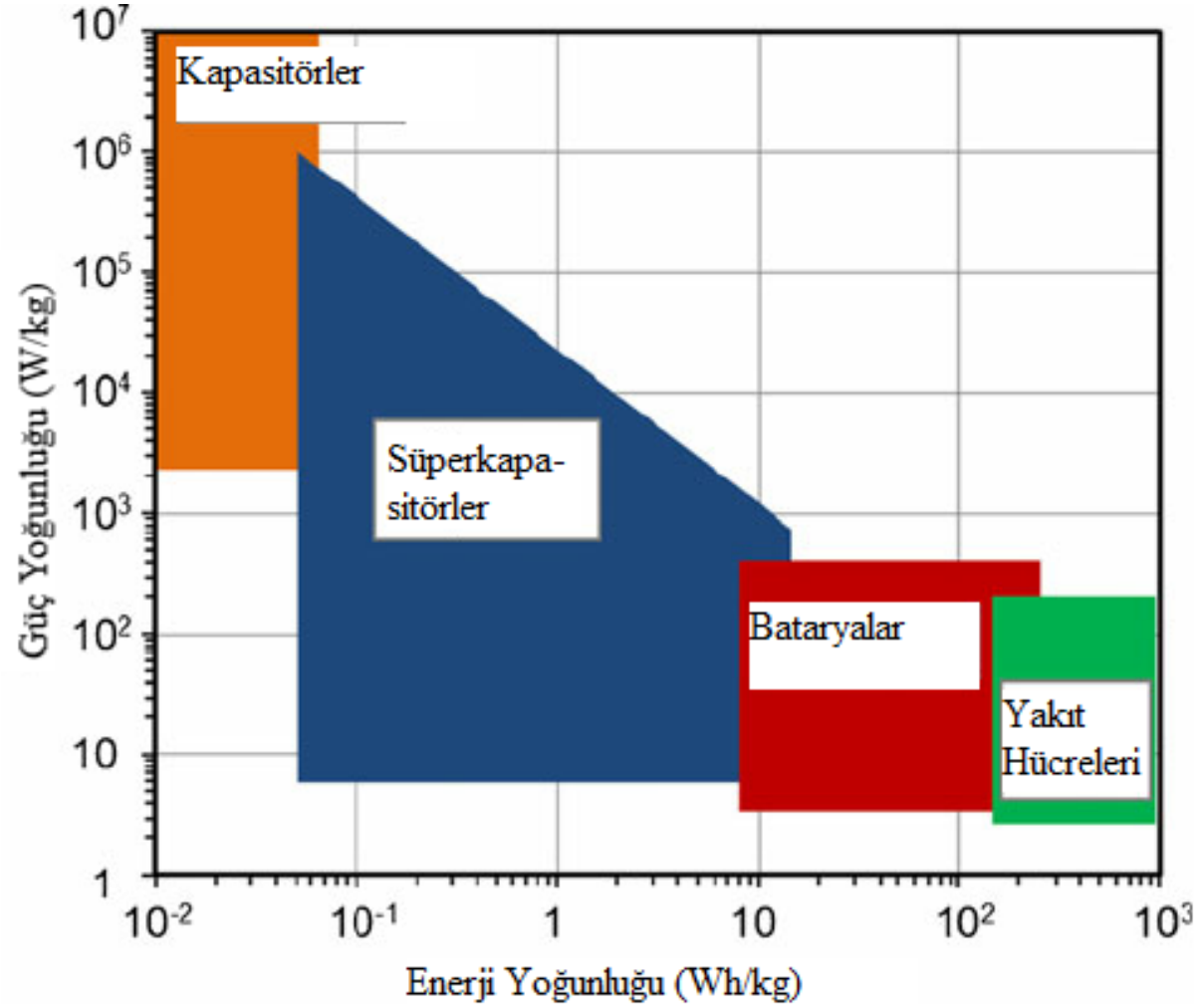
2.2. SÜPERKAPASİTÖR

Artan yakıt fiyatları, küresel ısınma ve jeopolitik sıkıntılar günümüz dünyasının fosil yakıtlara bağımlı olması dolayısıyla açığa çıkan problemlerden bazılarıdır. Açığa çıkan bu problemleri çözüme ulaştırmak önemli bir araştırma konusu haline gelmekte ve bu çözüm diğer enerji kaynaklarının ve enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesi ile başarılabilir. Bu sebepten dolayı da yüksek güç ve yüksek enerji yoğunluğu sağlayan enerji depolama sistemlerine gittikçe artan bir ilgi oluşmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının daha yaygın kullanımı ve ulaşım araçlarının daha verimli hale getirilmesi bu problemin çözülmesi için yapılan araştırmalarda incelenen iki önemli nokta olarak göze çarpmaktadır [6].

Yenilenebilir enerji kaynaklarının kesintili çalışma yapılarını aşabilmek ve şebekeye iletilen gücü arttırmak için enerji depolama sistemleri önemli bir rol oynamaktadır. Her ne kadar bu işlemler düşük güçlü bataryalarla gerçekleştirilmiş olsa bile verimliliği arttırmak için yüksek güç depolama kapasiteli süperkapasitörler gibi diğer sistemlerin kullanılmasını gerektirmektedir. Süperkapasitörler yüksek güç kabiliyetleri ve uzun şarj-deşarj döngü ömürleri dolayısıyla önemli bir alternatif olarak araştırılmaya devam edilmektedir [6].

Süperkapasitörler, yüksek yüzey alanlı elektrot malzemeleri ve ince elektrolitik dielektirikler aracılığıyla geleneksel kapasitörlerden çok daha yüksek oranlarda kapasitans değerlerine ulaşabilmektedir. Bu sayede, süperkapasitörler geleneksel kapasitörlerin yüksek güç yoğunluğunu korurken daha yüksek enerji yoğunluklarına ulaşabilmektedir [7]. Şekil 2.2'de süperkapasitörlerin geleneksel kapasitörler, bataryalar ve yakıt hücreleri ile karşılaştırıldığında nasıl bir fark olduğu görülebilmektedir. Şekilden de görülebildiği üzere geleneksel kapasitörlerin güç yoğunluğu değerlerine ulaşırken çok daha yüksek enerji yoğunluklarına

ulaşabilmektedirler. Bataryalara göre ise enerji yoğunluğunda biraz geride kalsalar da çok daha yüksek güç yoğunluğu değerlerine ulaşabilmektedirler.



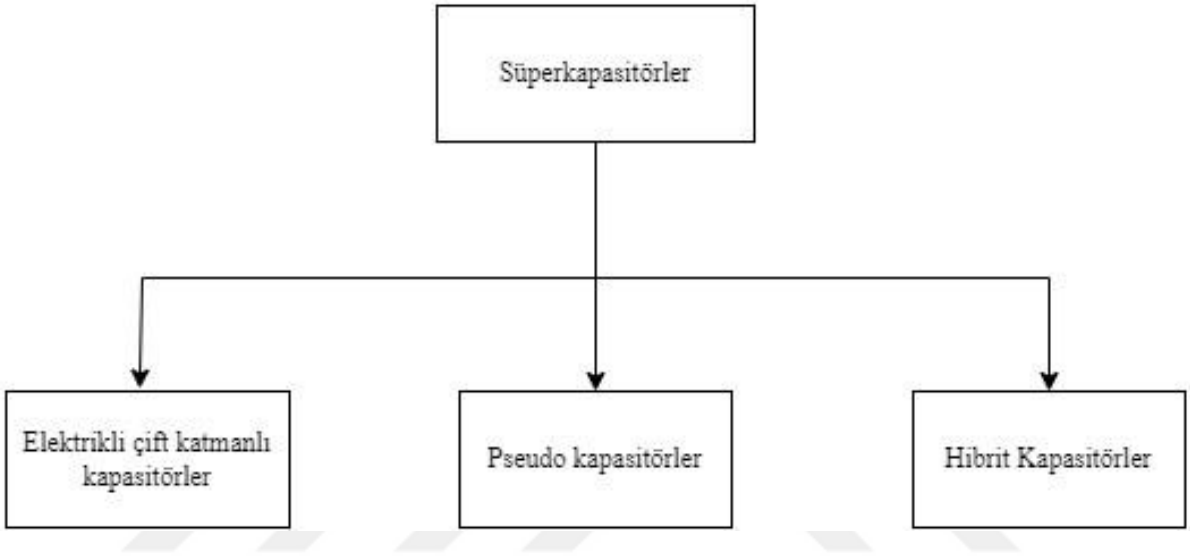
Şekil 2.2 Farklı enerji depolama sistemlerinin Ragone çizelgesi [30]

Süperkapasitörler yüksek hızlı elektrostatik veya Faradik elektrokimyasal proseslerle enerji depolamalarına göre karakterize edilebilmektedir. Yük genellikle aktif malzemelerin elektrot-elektrolit arayüzeyinde depolanmaktadır. Bu aktif malzemelere; yüksek yüzey alanlı poroz karbonlar, metal oksitler veya iletken polimerler örnek verilebilmektedir. Süperkapasitörler genel olarak elektronik olarak yalıtkan iyon geçirgenliği olan bir membran tarafından ayrılan bir pozitif ve bir negatif elektrottan oluşmaktadır. Her ne kadar süperkapasitörlerin yük depolama mekanizması ve performans prensipleri geleneksel kapasitörlere benzese dahi süperkapasitörlerin spesifik kapasitansları ve enerji yoğunlukları klasik kapasitörlerden yüz bin kat ve hatta daha da yüksek oranlarda iyi olduğu bilinmektedir. Bu aradaki fark bin kat daha yüksek yüzey alanlı aktif elektrot malzemelerinin kullanılması, nano ölçekte dielektrik

mesafeleri ve hızlı Faradik reaksiyonlarla sağlanan ek pseudo kapasitans ile gerçekleştirilmektedir [8].

2.2.1. Süperkapasitör Türleri

Süperkapasitörleri yük depolama mekanizmalarına göre üç kategoriye ayırabilmekteyiz. Şekil 2.3 'te de görülebildiği üzere süperkapasitörler elektrikli çift katmanlı kapasitörler (EDLC), pseudo kapasitörler ve hibrit kapasitörler olarak farklı kategorilere ayrılmaktadır.



Şekil 2.3 Süperkapasitör türleri

2.2.1.1. Elektrikli çift katmanlı kapasitörler (EDLC)

EDLC'lerde yük elektrostatik çekimin bir sonucu olarak iyonların elektrolitten yüzeysel adsorpsiyonu mekanizmasıyla depolanır ve böylece iki adet yüklü katman (çift katman) oluşturmaktadır. Süperkapasitörlerde elektrodu oluşturan aktif maddeler yüksek bir önem taşımaktadır. EDLC elektrotlarında yüksek yüzey alanı, hızlı şarj-deşarj süreleri ve yüksek iletkenlik gibi kriterler aranmaktadır. Birçok durumda EDLC'lerde yüksek yüzey alanı, kontrollü porozite, iyi elektrik iletkenlik ve tozlar, tüpler, kompozitler, folyolar ve aerojeller gibi farklı formlarda bulunabildiğinden dolayı karbon bazlı elektrot malzemeleri (poroz karbon, karbon nanotüp ve grafen) tercih edilmektedir [9,10].

2.2.1.2. Pseudo kapasitörler

Pseudo kapasitans kelimesi David C. Grahame'ın 1941'de elektrik çift tabakanın oluşumuyla ilişkisi olmayan elektrokimyasal olarak tersinir kapasitenin tanımında kullanılan pseudo kapasite kelimesinden gelmektedir [31]. Pseudo kapasitans daha sonrasında Conway ve Gileadi'nin [32] erken 1960'larda yaptıkları yüzey adsorpsiyonuyla işleyen elektrokimyasal

yük transferini anlamak için yaptıkları çalışmalarda kullanılmıştır [32,33]. Kapasitansın elektrokimyasal olarak aktif türlerin tek katmanda gerçekleşen faradik reaksiyonlardan kaynaklaması dolayısıyla pseudo kapasitans sadece elektrostatik olan çift katman kapasitansı ve tipik bataryalardan çok kolay bir şekilde ayırt edilebilmektedir [34].

Pseudo kapasitörler enerji depolama sistemlerinin arasında güçlü adaylar olarak dikkat çekmektedirler [34]. Pseudo kapasitörlerin yük depolama kabiliyetleri EDLC'lerden bile daha iyi olmasıyla öne çıkmaktadır [35–37]. Pseudo kapasitörlerde elektrot materyali olarak genellikle geçiş metali oksitleri ve iletken polimerler kullanılmaktadır [11–13].

Pseudo kapasitörlerin çalışma prensibi hem faradik hem de faradik olmayan proseslerin üretilen kapasitörün işlevselliğinde katkısı olmasıyla gerçekleşmektedir. Elektrik çift katman arayüzde elektrostatik olarak yük toplamakta, uygulanan potansiyel tarafından etkilenen elektrot, elektrodun aktif yüzeyi ve elektrolitik çözelti içerisindeki elektroaktif türler arasında hızlı ve tersinir bir redoks reaksiyonu gerçekleşmesine sebep olmaktadır [38]. Bir başka deyişle, aktif türlerin adsorpsiyonuyla elektrot- elektrolit arayüzeyinde ve elektrot yüzeyi yakınında faradik bir yük transferi gerçekleşmektedir [13,35].

Pseudo kapasitans kendi içinde üç yük depolama mekanizmasına ayrılabilmektedir. Bunlar; düşük potansiyelde depolama, redoks pseudo kapasitansı ve interkalasyon pseudo kapasitansı olarak adlandırılmaktadır. Tüm bu mekanizmaları birbirinden ayıran farklı özellikler mevcuttur [13].

2.2.1.3. Hibrit kapasitörler

Hibrit süperkapasitörler grafen, grafit, metal oksitler, iletken polimerler ve aktif karbon gibi farklı redoks ve EDLC materyallerinin birleştirilmesiyle oluşmaktadır. Bu birleşim fikri konvansiyonel EDLC ve pseudo kapasitörlerin enerji yoğunluk faktörlerini aşabilmek için atılmış ve bununla birlikte batarya tipi (faradik) elektrod ve kapasitör tipi (faradik olmayan) elektrotları birlikte içeren bir hibrit sistemin kullanılmasına yol açmıştır [14,39–42]. Bu birleşmenin sayesinde daha yüksek bir çalışma potansiyeli elde edilebilmekte ve EDLC, pseudo kapasitör ve geleneksel kapasitörlerin iki veya üç katı daha fazla kapasitans değerleri görülebilmektedir [14,43].

Hibrit kapasitörlerin depolama prensibi EDLC ve pseudo kapasitörlerin depolama prensiplerinin birleşiminden oluşmaktadır. EDLC'lerin performansını sınırlayan faktörler

pseudo kapasitörlerde olmadığı gibi pseudo kapasitörlerdeki sınırlayıcı faktörlerde EDLC'lerde olmamaktadır. Hibrit kapasitörler sayesinde hem EDLC'nin hem de pseudo kapasitörlerin bu performanslarını kısıtlayıcı faktörler aşılabilmekte ve olumlu yönlerinin birleştirerek daha yüksek kapasitans değerleri elde edilebilmesini sağlamaktadır. Hibrit kapasitörler parçaların nasıl birleştirildiğine bağlı olarak simetrik veya asimetrik olmaktadırlar. İki farklı malzemeden üretilen iki farklı elektrottan oluşan hibrit kapasitörler tek bir tip elektrottan oluşanlara göre daha iyi bir elektrokimyasal davranış sergileyebilmektedir. Pseudo kapasitörlerde limitleyici bir faktör olan maliyetler ve döngüsel stabilite hibrit kapasitörlerde aşılabilmektedir. EDLC'lere göre ise hibrit kapasitörler daha yüksek spesifik kapasitans değerlerine ulaşabilmekte ve aynı daha yüksek voltaj ve daha yüksek özgül enerji değerlerine ulaşabilmektedir [14,41].

3. YÖNTEM

3.1. KULLANILAN MALZEME VE KİMYASALLAR

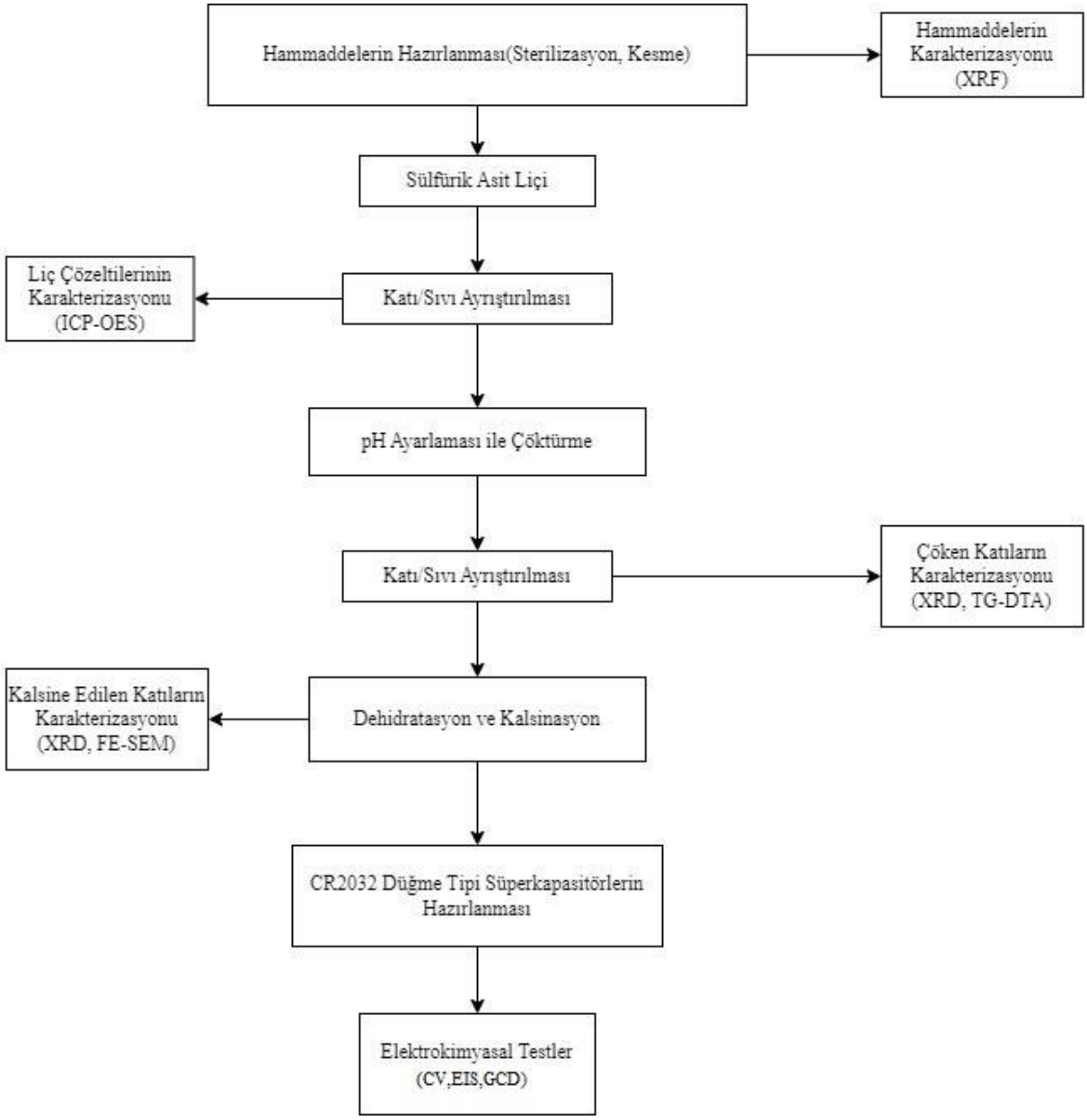
Tez çalışması sırasında yapılan çeşitli deneyler boyunca atık malzeme olarak farklı diş kliniklerinden toplanan döner başlıklı nitinol eğeler ve bu eğelerden kazanılan metal değerleri kullanılmıştır. Deneyler sırasında kullanılan kimyasallar ise tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1 Çalışmada kullanılan kimyasallar

İsim	Formül	Saflık (%)
Sülfürik asit	H_2SO_4	95-98
Sodyum hidroksit	NaOH	98
Potasyum hidroksit	KOH	85
Grafit	C	99.9
Karbon karası	C	99.9
PVDF	$(CH_2CF_2)_n$	99.9
NMP	C_5H_9NO	99

3.2. DENEYLERİN YAPILIŞI

Bu tez çalışması kapsamında yapılan deneyler ve karakterizasyon işlemleri Şekil 3.1'de verilen akış şemasında görülebilmektedir.



Şekil 3.1 Yapılan Deneylerin Akış Şeması

3.2.1. Hammaddelerin Hazırlanması

Farklı diş kliniklerinden toplanılan endodontik tedavilerde kullanılan döner nitinol eğe atıkları ilk başta sterilize edilmektedir. Sterilizasyon işlemleri sonrasında eğelerin ilk öncelikle yan keski yardımıyla tutma kısmı ve gövdesi birbirinden kesilerek ayrılmıştır. Daha sonrasında tane boyutlarının küçültülebilmesi için mekanik yollarla her bir eğe daha küçük parçalara ayrılmaktadır. Eğeleri daha küçük parçalara ayırmak için bir yan keski yardımıyla eğelerin ufak parçalar halinde kesilmesi tercih edilmiştir. Eğelerin ilk hali, gövde ve tutma kısımlarının birbirinden ayrılmış hali ve ufak tanelere küçültülmüş hali Şekil 3.2'de görülebilmektedir. Malzemenin karakterizasyonu XRF analizi ile yapılmıştır.

a) b) c)



Şekil 3.2 Nitinol eğelerin görüntüleri a) bütün hali, b) tutucu kısım ve delici ucun ayrılmış hali ve c) delici ucun ufak parçaları ayrılmış hali

3.2.2. Liç Deneyleri

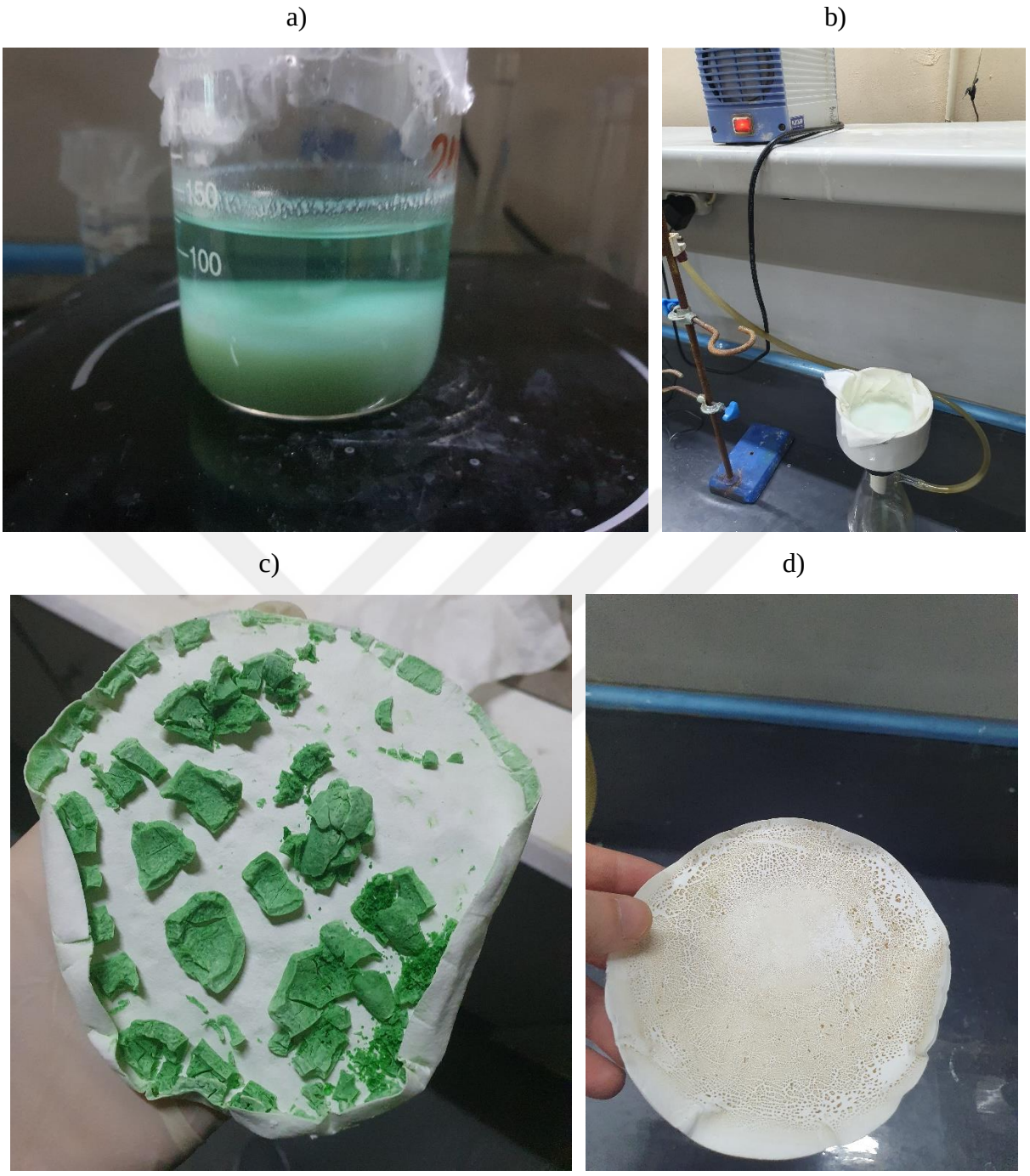
Liç deneyleri için hazır hale getirilen atık eğeler farklı sülfürik asit konsantrasyonlarında (1-5 M arası), farklı katı/sıvı oranlarında (1/10-1/50 arası), farklı sıcaklıklarda (55-85 °C arası) ve tüm deneyler sabit olarak 1000 rpm karıştırma hızında ve sabit olarak üç saatlik bir sürede tamamlanmaktadır. Liç deneylerinin gerçekleştirildiği geri soğutmalı liç düzeneği Şekil 3.3'te görülebilmektedir. Liç işlemi sonrası çözünmeyen katı parçacıkları çözeltiden ayırmak amacıyla çözeltiler filtre kağıtlarından bir vakum pompası yardımıyla geçirilmektedir. Çözeltiler süzüldükten sonra gerekli oranlarda seyretme işlemleri tamamlanıp ICP-OES (Spectra Cirus Vision) cihazı ile seyreltilmiş çözeltilerin kimyasal karakterizasyonları yapılmaktadır. Karakterizasyon sonucu elde edilen veriler incelenmekte olup sonrasında optimum liç koşulları belirlenmektedir.



Şekil 3.3 Liç deneylerinin gerçekleştirildiği düzenek

3.2.3. Çöktürme

Çöktürme işlemleri için optimum parametrelerde yapılan deneylerden elde edilen çözeltiler seçilmektedir. Liç işlemi sonrası vakum pompası yardımıyla süzülen çözelti öncelikle bir beherin içine boşaltılıp manyetik karıştırıcı üzerine alınmaktadır. Manyetik karıştırıcıda sabit 500 rpm hızda ve oda sıcaklığında karıştırılmaya başlanan çözeltinin pH'ı anlık olarak ölçülmekte ve yavaş bir şekilde çözeltinin üzerine sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi eklenmeye başlanmaktadır. Farklı pH'larda birbirinden ayrı ayrı çöktürülen titanyum dioksit (TiO_2) ve nikel hidroksit ($Ni(OH)_2$) tozlarının karakterizasyonu XRD, FE-SEM ve analizleriyle yapılmaktadır. Şekil 3.4'te çöktürme deneylerinin farklı aşamalarında oluşan görüntüler görülebilmektedir.



Şekil 3.4 a) Çöktürme sonrası oluşan görüntü, b) süzme işleminin yapıldığı düzenek, c) çöken $Ni(OH)_2$ katısı ve d) çöken TiO_2 katısı

3.2.4. Dehidratasyon ve Kalsinasyon

Elde edilen tozlardan öncelikle titanyum dioksitin dehidratasyonu yapılmakta iken çöktürülen bir diğer toz olan nikel hidroksit için ise TG-DTA analizi yapılmakta ve bu analizin sonucunda elde edilen verilere bakılarak gerekli sıcaklıklarda kalsinasyon işlemleri gerçekleştirilmektedir. Kalsinasyon işlemi sonrası elde edilen katıların karakterizasyonu XRD ve FE-SEM analizleri

yapılmaktadır. Kalsinasyon işlemleri şekil 3.5'te görülen Protherm marka PTF 15/50/250 model fırında yapılmaktadır.



Şekil 3.5 Kalsinasyon işlemlerinin gerçekleştirildiği fırın

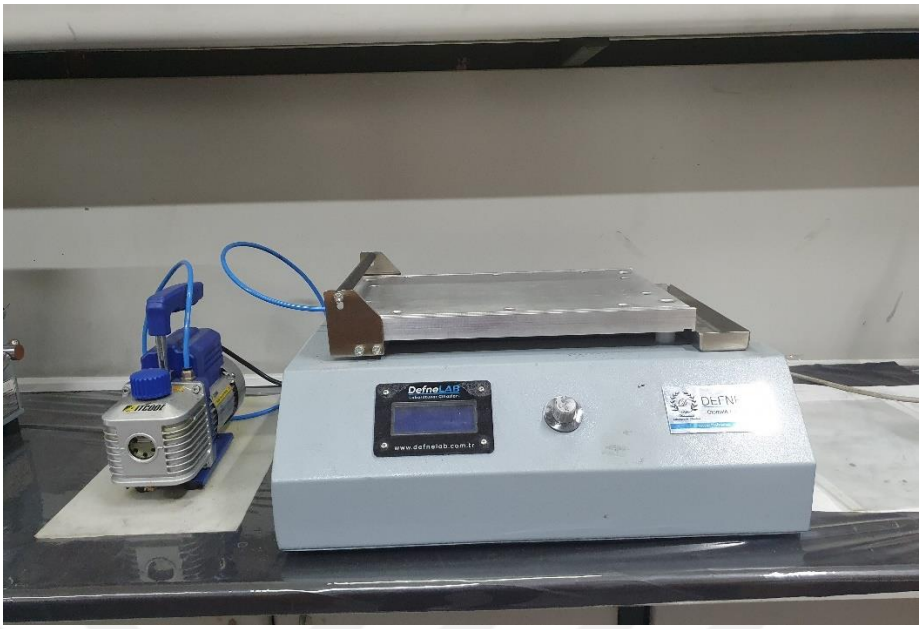
3.2.5. Süperkapasitör Üretimi

Nikel oksit ve nikel hidroksit süperkapasitör elektrotları olarak popüler bir tercih olduğundan dolayı bu çalışmada da çöktürme sonucu elde edilen $Ni(OH)_2$ ve onun farklı sıcaklıklardaki kalsinasyonu sonucu elde edilen nikel oksitler karbon karası ile karıştırılarak anot olarak kullanılmakta ve katot olarak da grafit kullanılarak asimetrik tip hibrit süperkapasitörler üretilmektedir. Üretilen elektrotların kompozisyonları Tablo 3.2'de verilmektedir.

Tablo 3.2 Hazırlanan elektrotların kompozisyonları

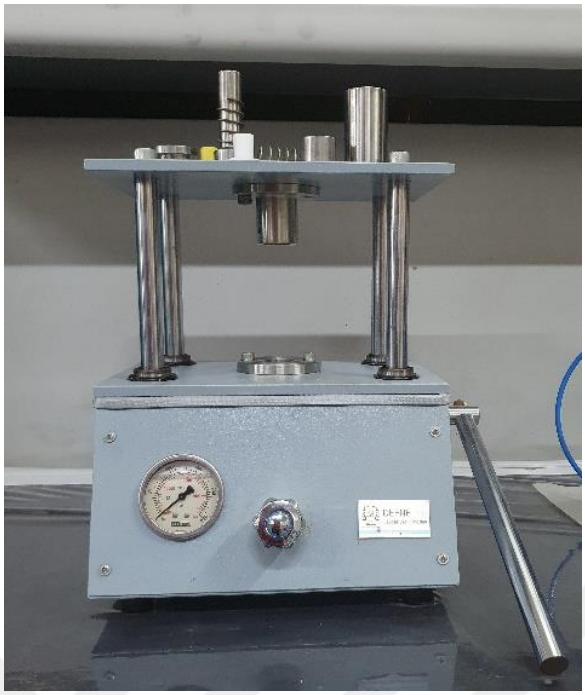
Elektrod türü	Elektrod ağırlığı (g)	Ana aktif madde	Ana aktif madde ağırlığı (g)	Karbon karası (g)	PVDF (g)
Anot	0.50	$Ni(OH)_2$	0.40	0.05	0.05
Anot	0.50	NiO-450	0.40	0.05	0.05
Anot	0.50	NiO-650	0.40	0.05	0.05
Anot	0.50	NiO-850	0.40	0.05	0.05
Katot	0.50	Grafit	0.45	0	0.05

Hazırlanan anot elektrotlar ana aktif madde, karbon karası ve bağlayıcı olarak kullanılan PVDF'den oluşmaktadır. Tablo 3.2'deki oranlarda hazırlandıktan bir havan yardımıyla iyice öğütülen ve karışmaları sağlanan maddeler bir behere aktarılmakta ve üstüne 1 mL NMP eklenmektedir. NMP eklendikten sonra beherdeki maddeler bir manyetik karıştırıcı yardımıyla 500 rpm karıştırma hızında 30 dakika boyunca karıştırılarak homojen bir yapı elde edilmeye çalışılmaktadır. Karıştırma işlemi bittikten sonra karışım Şekil 3.5'te görülen film aplikatör cihazı aracılığıyla grafit folyo üzerine 200 mikron kalınlığında serilmektedir. Hazırlanan filmler daha sonrasında 90 °C sıcaklıkta 12 saat boyunca kurutulmaktadır. Kurutma işlemi tamamlandıktan sonra CR2032 düğme tipi hücrelerde kullanılmak üzere filmlerden 16 mm çapında elektrotlar kesilmektedir. Katotlar da kompozisyon ve kullanılan madde farklılıkları hariç aynı adımlardan geçerek hazırlanmıştır.

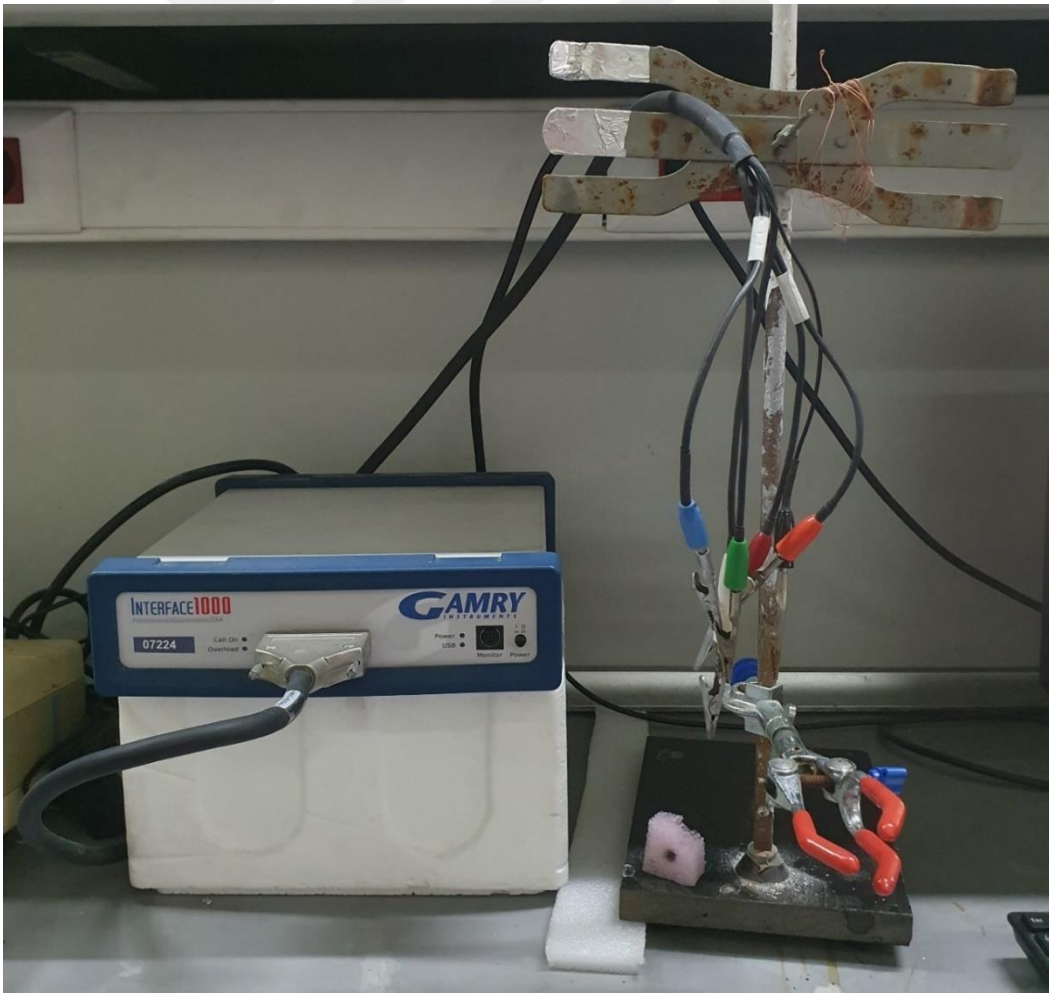


Şekil 3.6 Film aplikatör cihazı

Elektrotların hazırlanmasıyla birlikte düğme tipi süperkapasitör üretimine geçilmektedir. İlk öncelikle kesilen elektrotların tartımı yapılmakta ve sonrasında aynı boyutlarda kesilen boş grafit folyoların ağırlıkları ölçülerek elektrotlardaki total aktif madde ağırlığı belirlenmektedir. Hazırlanan elektrotlar 25 µm kalınlığındaki Whatman tipi bir membran yardımıyla ayrılmaktadır. Sisteme elektrolit olarak 6 M potasyum hidroksit çözeltisinden 1 mL kadar eklenmektedir. Tüm bu işlemler tamamlandıktan sonra sistem basınç altında Şekil 3.7'de görülen cihazda kapatılarak düğme tipi süperkapasitör elde edilmektedir. Üretilen süperkapasitörlerin elektrokimyasal karakterizasyonu Şekil 3.8'de görülen Gamry Interface 1000 Potansiyostat-Galvanostat cihazında gerçekleştirilen döngüsel voltametri (CV), galvanostatik şarj-deşarj ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) analizleriyle gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.7 Pil kapatma cihazı



Şekil 3.8 Elektrokimyasal testlerin gerçekleştirildiği cihaz

4. BULGULAR

4.1. HAMMADELERİN HAZIRLANMASI

Diş kliniklerinden temin edilen atık Ni-Ti döner eğelerin tutucu kısımları kesildikten geriye kalan Ni-Ti uçların XRF analizi yapılmıştır. Yapılan XRF analizinin sonuçları tablo 4.1'de görülebilmektedir. Analiz sonuçlarından da görülebileceği üzere medikal düzeydeki Ni-Ti alaşımları yüksek saflıkta olmaktadır. Malzemenin yüksek saflıkta olması ileride yapılacak olan liç ve çöktürme deneylerinde sağlayacağı kolaylık açısından bu çalışma çerçevesinde yüksek önem taşımaktadır.

Tablo 4.1 Atık Ni-Ti eğelerin XRF analizi

Element	Ni	Ti	Zn	Au	Fe
% Ağırlık	56.62	43.19	0.13	0.01	0.05

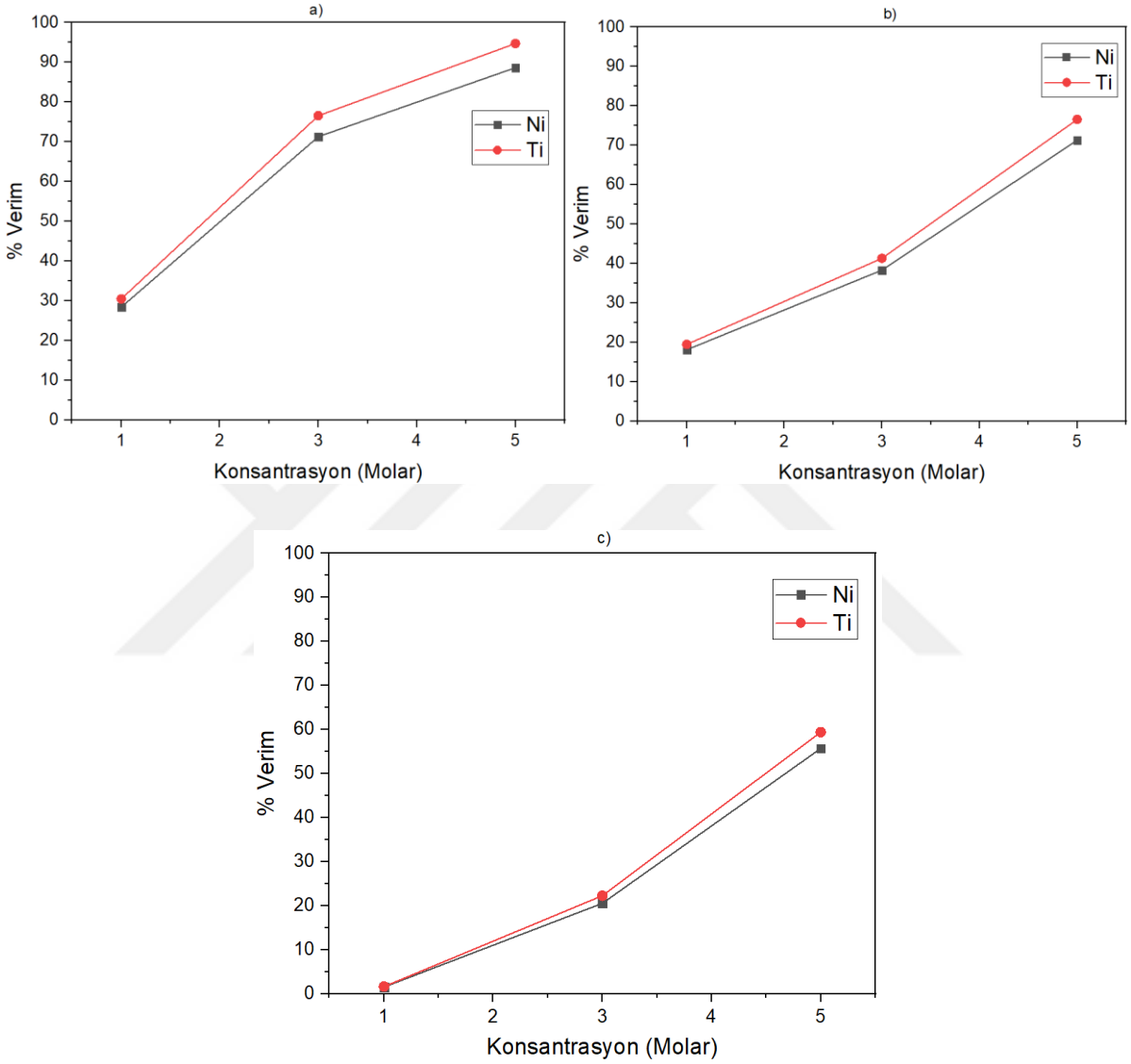
Analiz sonrası eğeler liç çözeltisine alınacak olan katıya empüriteler eklenmeden tane boyutlarının küçültülmesi amacıyla bir yan keski yardımıyla her bir eğenin Ni-Ti uçları yaklaşık olarak 15 parçaya bölünmektedir. Bunun yapılmasının sebebi ise Özgün ve diğ. [44] yaptığı çalışmalarda farklı asit çözeltilerinde (HNO_3, HCl ve H_2SO_4) Ni-Ti eğelerin yalnızca tutucu kısmını ayırdıktan sonra yaptıkları deneylerde en etkili sonucu veren asit olan H_2SO_4 liçinde bile 5 M konsantrasyonda beş gün boyu 100 rpm karıştırma hızı ve 80 °C sıcaklık koşullarında sadece %14'ün üstünde bir liç verimi elde edilebilmektedir. Elde edilen verimdeki bu düşüklüğü aşabilmek için malzemenin empürite miktarını olabildiğince arttırmadan tane boyutunu küçültmek ve reaksiyon yüzey alanını arttırmak için mekanik yollarla yan keski kullanılarak malzemenin Ni-Ti ucu daha küçük parçalara ayrılmaktadır.

4.2. LİÇ DENEYLERİ

4.2.1. Asit Konsantrasyonunun ve Sıcaklığın Etkisi

Asit konsantrasyonunun ve sıcaklığın atık Ni-Ti eğelerin liç deneylerinde etkisini incelemek için deneyler, 55 °C, 70 °C ve 85 °C sıcaklıklarda, 1, 3 ve 5 molar H_2SO_4 konsantrasyonlarında,

3 saat deney süresi, 1/50 katı/sıvı oranı, 50 mL çözelti hacminde ve 1000 rpm karıştırma hızında incelenmiştir. 1, 3 ve 5 M sülfürik asit konsantrasyonları ve 55 °C, 70 °C ve 85 °C sıcaklıklar denenerek asit konsantrasyonunun ve sıcaklığın liç deneyleri sonucunda elde edilen nikel ve titanyum çözeltiye alınma verimlerine dair etkileri incelenmiştir.



Şekil 4.1 Farklı H_2SO_4 konsantrasyonlarda yapılan liç deneyleri sonucu elde edilen verim grafikleri a) 85 °C sabit sıcaklıkta, b) 70 °C sabit sıcaklıkta, c) 55 °C sabit sıcaklıkta

Atık Ni-Ti eğelerin farklı sülfürik asit konsantrasyonlarında çözümlendirilmesi sonucu elde edilen liç verimleri incelenecek olursa, Tablo 4.2'de verilen değerlere bakıldığında 85 °C'de yapılan deneyler sonucunda 5 molar sülfürik asit konsantrasyonunda nikel için %88.66 ve titanyum için %94.75, 3 molar sülfürik asit konsantrasyonunda nikel için %71.30 ve titanyum için %76.57 ve 1 molar sülfürik asit konsantrasyonunda nikel için %28.43 ve titanyum için

%30.50 değerleri elde edilmektedir. Bu değerlerin sonucunda Şekil 4.1 c)'da liç veriminin 5 M asit konsantrasyonu değerinde bile çözeltinin doygunluğa ulaşmadığı görülmekte ve hala hızlı bir şekilde arttığı görülebilmektedir. 70 °C'de yapılan deneyler sonucunda 5 M sülfürik asit konsantrasyonunda nikel için %70.21 ve titanyum için %76.57, 3 M sülfürik asit konsantrasyonunda nikel için %38.33 ve titanyum için %41.36 ve 1 molar sülfürik asit konsantrasyonunda nikel için %18.14 ve titanyum için %19.51 değerleri elde edilmektedir. 55 °C'de yapılan deneyler sonucunda 5 M sülfürik asit konsantrasyonunda nikel için % 55.71 ve titanyum için %59.41, 3 M sülfürik asit konsantrasyonunda nikel için %20.56 ve titanyum için %22.28 ve 1 molar sülfürik asit konsantrasyonunda nikel için %1.55 ve titanyum için %1.65 değerleri elde edilmektedir.

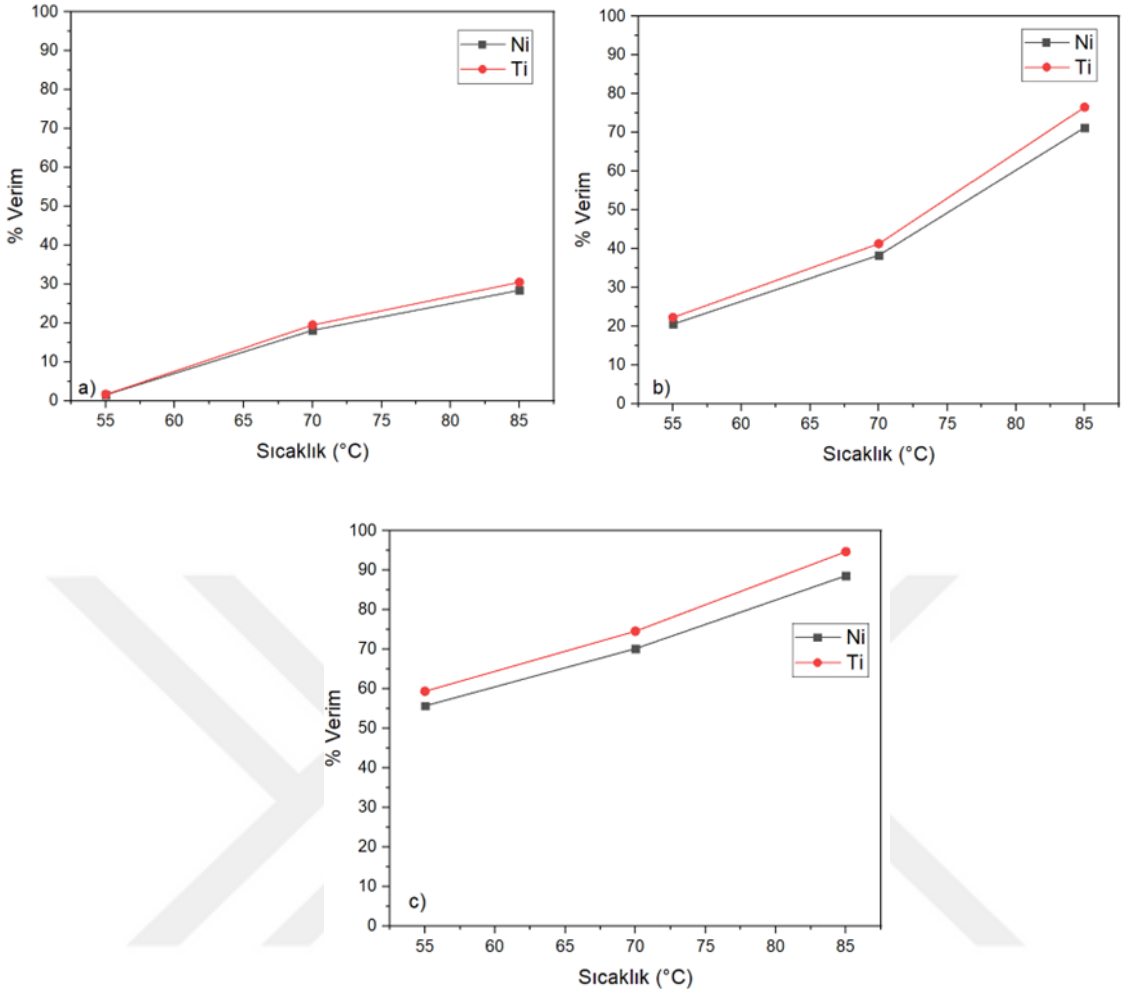
Tablo 4.2 1/50 k/s oranında farklı H_2SO_4 konsantrasyonlarında ve farklı sıcaklıklarda elde edilen verim değerleri

Sıcaklık (°C)	Asit Konsantrasyonu (M)	Ni Verimi (%)	Ti Verimi (%)
85	5	88.66	94.75
85	3	71.30	76.57
85	1	28.43	30.50
70	5	70.21	74.61
70	3	38.33	41.36
70	1	18.14	19.51
55	5	55.71	59.41
55	3	20.56	22.28
55	1	1.55	1.65

85 °C'deki sonuçlarının incelenmesinin ardından 70 °C ve 55 °C'de elde edilen sonuçlara ve Şekil 4.1'e bakıldığında sıcaklığın asit konsantrasyonunun liç verimine etkisinin düşük olduğu görülmektedir. Elbette ki düşük sıcaklıklarda daha düşük liç verimleri elde edilmektedir ancak

Şekil 4.1'deki eğrilere de hem nikel hem titanyum verimi için konsantrasyon arttıkça yaklaşık olarak aynı oranlarda bir artış gösterdiği görülmektedir. 85 °C'de elde edilen verim eğrilerine bakıldığında ise eğrinin özellikle 3 M'dan 5 M'a geçerken eğrinin daha yataylaştığı görülebilmektedir. Onun ise sebebinin çözeltinin doygunluk seviyelerine yaklaşmakta olması ile açıklanabilir.

Sıcaklığın nikel titanyum liç verimlerine etkisi Şekil 4.2'de gösterilmiştir. 1, 3 ve 5 M yapılan deneyler sonucu şekil 4.2'de de gözlemlenebildiği üzere sıcaklık artışı farklı sabit konsantrasyonlarda aynı şekilde liç verimine olumlu bir etki yarattığı gözlemlenebilmektedir. 85 °C'de yapılan deneyler sonucunda 5 M sülfürik asit konsantrasyonunda nikel için %88.66 ve titanyum için %94.75 liç verimleri el edilirken 70 °C'de yapılan deneyler sonucunda 5 molar sülfürik asit konsantrasyonunda nikel için %70.21 ve titanyum için %76.57, 55 °C'de yapılan deneyler sonucunda 5 M sülfürik asit konsantrasyonunda nikel için % 55.71 ve titanyum için %59.41 elde edildiği gözlemlenebilmektedir. Şekil 4.2' de gösterilen deney sonuçlarına göre sıcaklığın liç verimlerinde etkisinin yüksek olduğu görülmektedir. Her bir sıcaklık kademesi arasında verimlerde önemli bir artış görüldüğünden çözünme davranışının sıcaklığa bağımlılığı yüksektir.



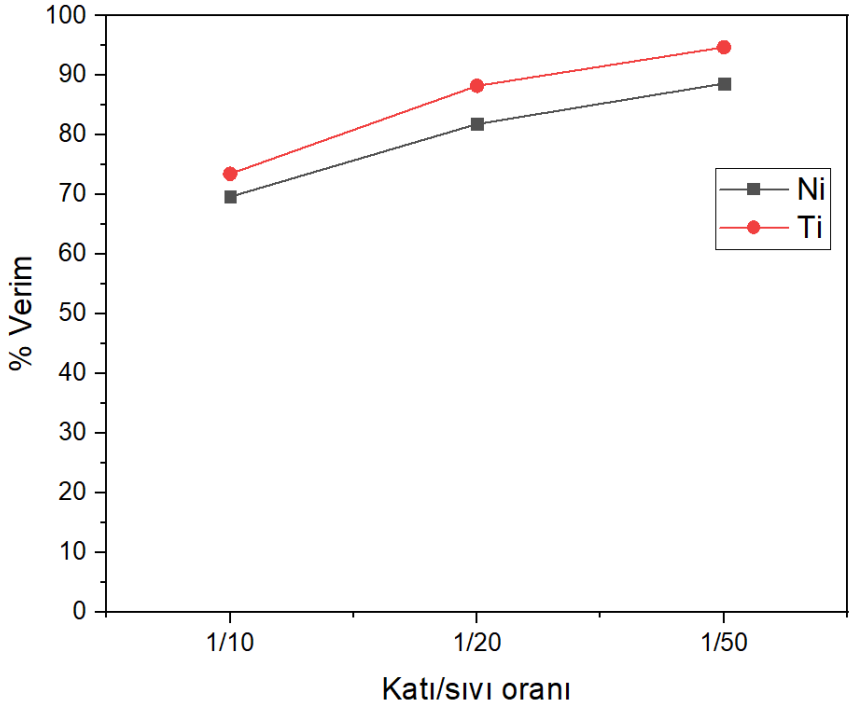
Şekil 4.2 Sıcaklığın liç verimlerine etkisi a) 1 M H_2SO_4 konsantrasyonunda, b) 3 MH_2SO_4 konsantrasyonunda, c) 5 M H_2SO_4 konsantrasyonunda

4.2.2. Katı/Sıvı Oranının Etkisi

Katı/sıvı oranının bu çalışma bazındaki atık Ni-Ti eğelerin liç deneylerinde etkisini incelemek için deneyler 1/10, 1/20 ve 1/50 katı sıvı oranlarında ve sabit olarak, 50 ml çözelti hacmi, beş molar sülfürik asit konsantrasyonu, 85 °C sıcaklık, 1000 rpm karıştırma hızı ve üç saat süren liç işlemi sonrasında nikel ve titanyumun çözeltiye geçme verimleri incelenmektedir. Elde edilen katı/sıvı-% verim grafiği Şekil 4.2'de verilmiştir.

Farklı katı sıvı oranlarındaki liç deneylerinde nikel ve titanyum için elde edilen liç verimlerine bakarsak; 1/10 katı/sıvı oranında nikel için %69.67 ve titanyum için %73.50, 1/20 katı/sıvı oranında nikel için %81.84 ve titanyum için %88.26 ve 1/50 katı/sıvı oranında nikel için % 88,66 ve titanyum için %94.75 liç verimleri elde edilmektedir. Bu liç verimliliği değerlerine ve şekil 4.2'ye bakıldığında özellikle 1/10 katı sıvı oranı ve 1/20 katı/sıvı oranı arasında ciddi bir liç verimliliği artışı görülebilmektedir. 1/20 ve 1/50 katı/sıvı oranı arasında pozitif yönde bir liç

verimi artışı görülebilse bile aradaki farkın 1/10 ve 1/20 arasındaki kadar olmadığı görülebilmektedir. Bu verilerden yola çıkarak en yüksek verimin beklenildiği gibi en düşük katı/sıvı oranı olan 1/50'de edildiğini söyleyebiliriz, ancak 1/20 ve 1/10'da elde edilen liç verimleri de oldukça yüksektir.



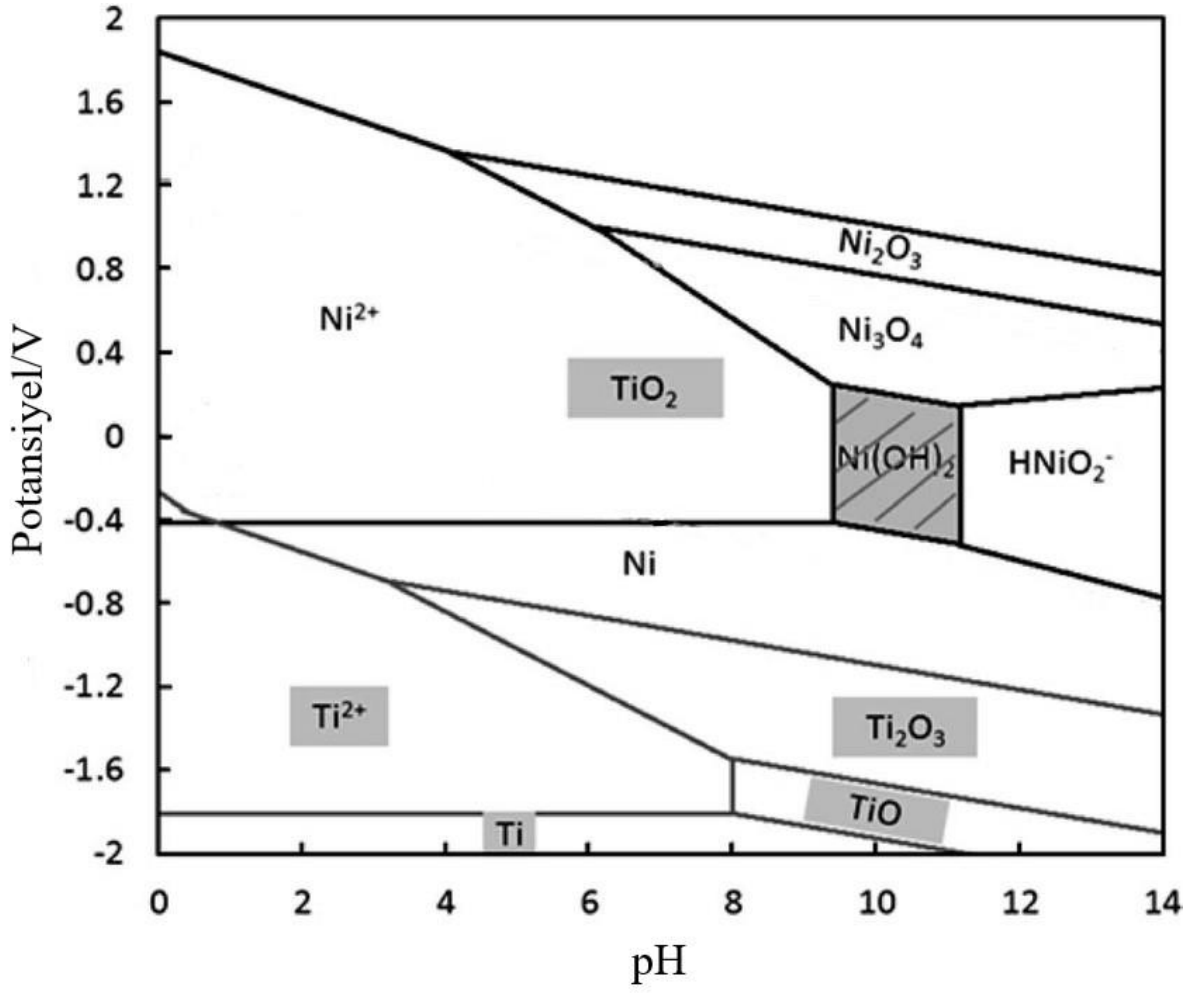
Şekil 4.3 Farklı katı/sıvı oranlarında yapılan liç deneyleri sonrası elde nikel ve titanyum verimi

4.3. ÇÖKTÜRME

Atık Ni-Ti döner eğelerin başarılı bir şekilde liç işlemi sonrası metal değerlerinin çözeltiye alınmasından sonra bu metal değerlerin farklı bileşikler halinde yeniden bir katı olarak çöktürme aşaması gelmektedir. Çözeltiye alınan nikel ve titanyum iyonlarını çöktürürken birbirinde ayrı bir şekilde, farklı katılar halinde çöktürmeyi amaçlamaktayız.

Şekil 4.4'te Sasaki ve Yonaiyama'nın [45] nikel titanat üretme amacıyla çalışmada kendilerine çöktürme aşamasında yardımcı olması amacıyla çizdikleri nikel ve titanyum potansiyel/pH diyagramı gözükmektedir. Her ne kadar Sasaki ve Yonaiyama [45] nikel ve titanyumu iki farklı çözelti halinde ve saf nikel ve saf titanyum tozlarından hazırlamış olsalar da sonrasında iki çözeltiyi birleştirip iyonların aynı ortamda bulunmasını sağladıkları için bu çalışmadaki çözelti ortamıyla aynı olmasa bile benzer koşullar oluşmaktadır [45]. Şekil 4.4'ten de görülebileceği üzere potansiyelin 0 olduğu durumlarda çözeltideki titanyum iyonları TiO_2 bileşiği olarak

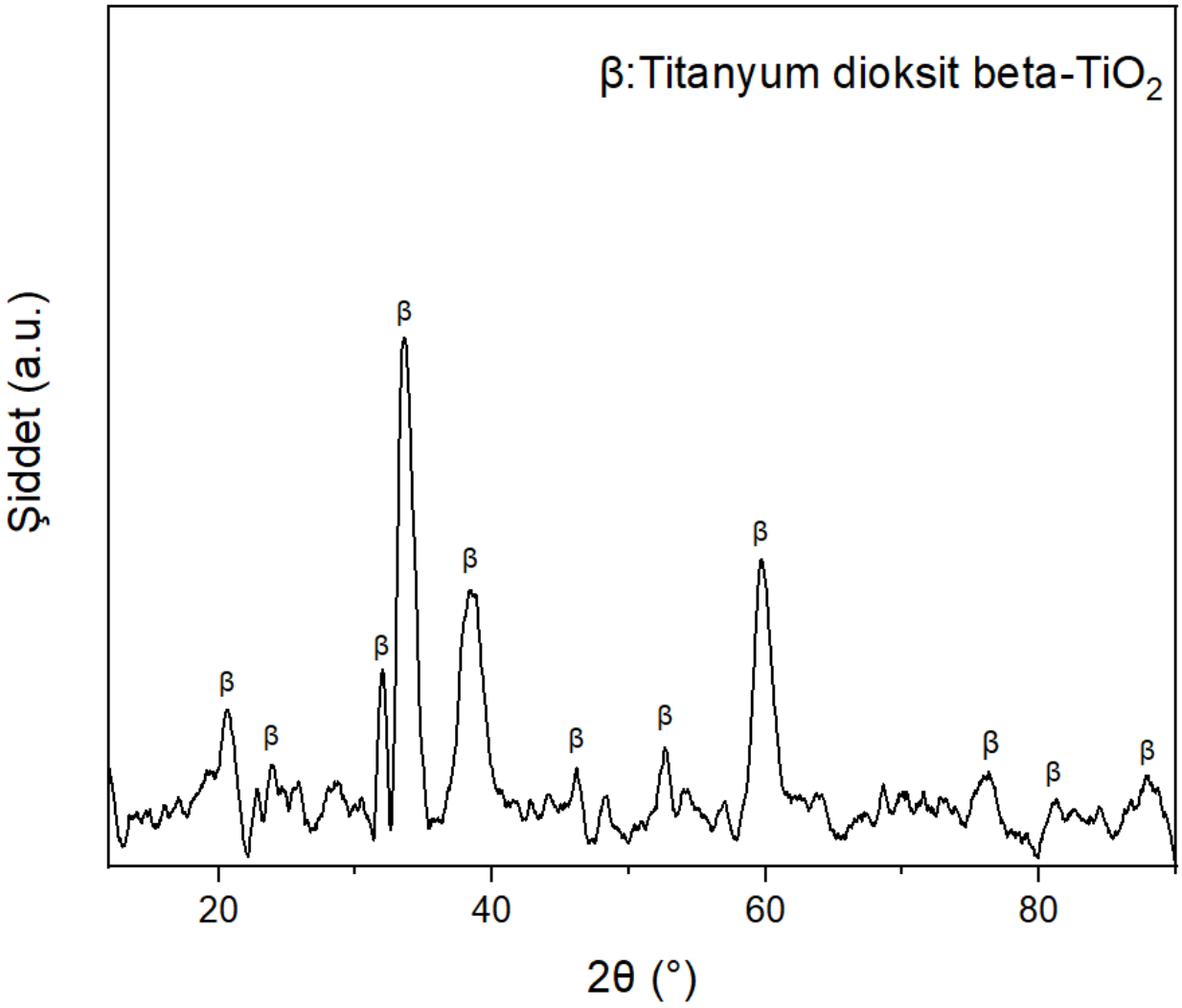
pH=0-8 arası çökerken, çözeltideki nikel iyonları $Ni(OH)_2$ bileşiği olarak pH=10-11 aralığında çökmektedir.



Şekil 4.4 Nikel ve titanyumun potansiyel/pH diyagramı [45]

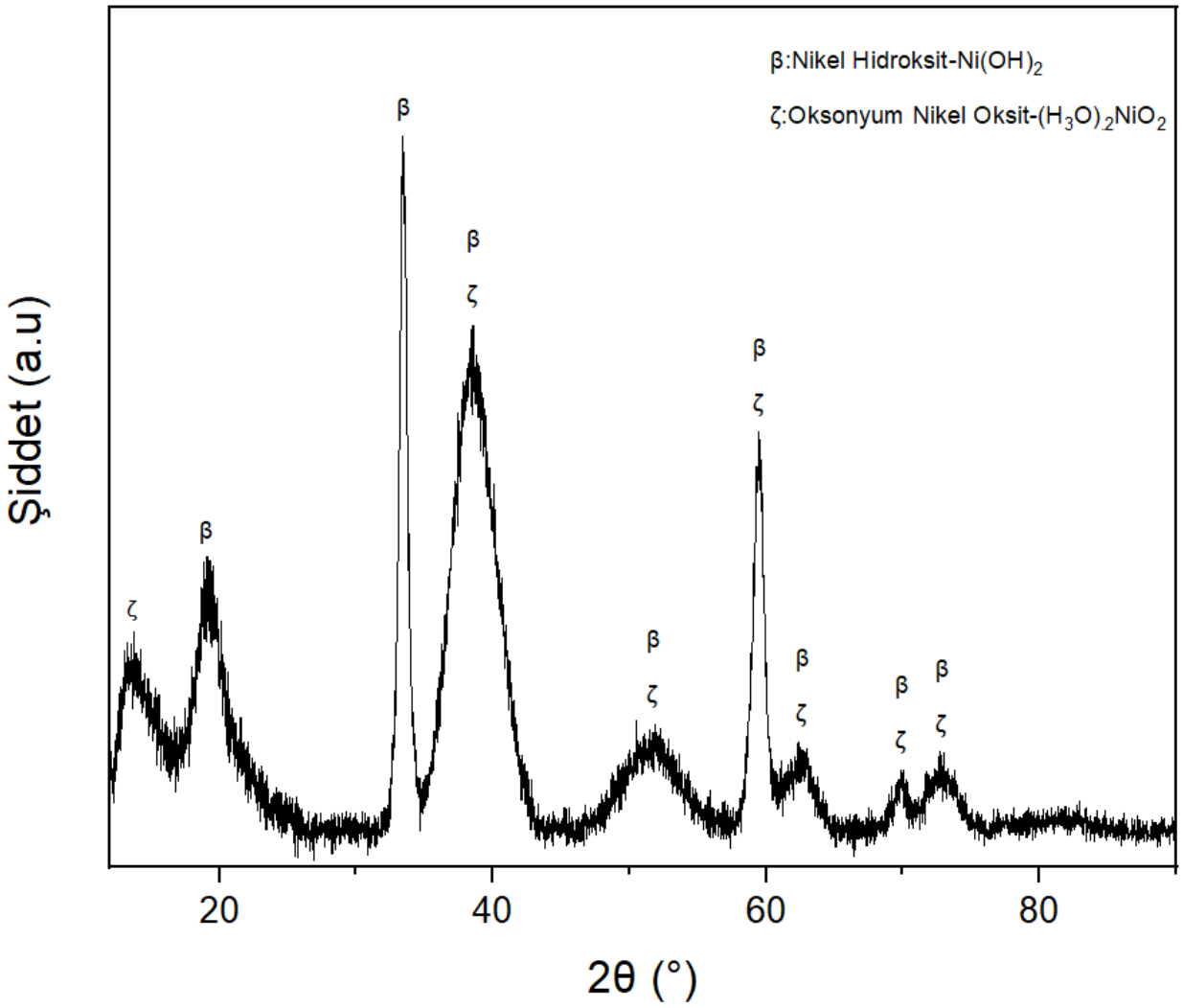
Çözeltideki iyonların hangi pH değerleri aralığında, hangi bileşikler halinde çöktüğü belirlendikten sonra çöktürme deneylerine başlanmıştır. Çöktürme deneyleri için hazırlanan liç çözeltisi, 5 molar H_2SO_4 çözeltisinde, 1/20 katı/sıvı oranında, 85 °C sıcaklıkta, 1000 rpm karıştırma hızında ve 3 saat süren liç sonrasında süzülüp, çözünmeyen katılardan ayrıştırılarak hazır hale gelmektedir. Çözeltinin pH'ını ayarlamak için 5 molar sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi hazırlanmaktadır. Hazırlanan NaOH çözeltisi liç çözeltisine eklenmeye başlamadan önce liç çözeltisi bir beher içinde manyetik karıştırıcının üzerine alınarak 600 rpm'de karıştırılmaya başlanmaktadır. Çözelti karıştırılmaya başlandıktan sonra 5 molarlık NaOH çözeltisi bölgesel ani pH artışlarını engellemek ve istenmeyen çökelmelerin gerçekleşmesini engellemek amacıyla yavaş bir şekilde damıtma yöntemiyle eklenmeye başlanmaktadır.

Çözeltinin pH'ı pH metre ile çöktürme işlemi süresince sürekli olarak ölçülmektedir. Çözelti pH'ı 3'ü bulduğunda titanyum iyonlarının TiO_2 olarak çöktürülmesi gerçekleşmiştir. Çözelti pH'ı 10'u bulduğundaysa nikel iyonlarının $Ni(OH)_2$ olarak çöktürülmesi gerçekleşmiştir. Bu sayede nikel ve titanyumun bileşiklerinin birbirinden ayrı bir şekilde çöktürülmesi sağlanmıştır. Çöktürülen katılar daha sonrasında vakum pompalı süzgeç yardımıyla süzüldükten sonra saf su ve etanol ile yıkanıp 100 °C sıcaklıkta 2 saat boyunca etüvde kurutulmaktadır.



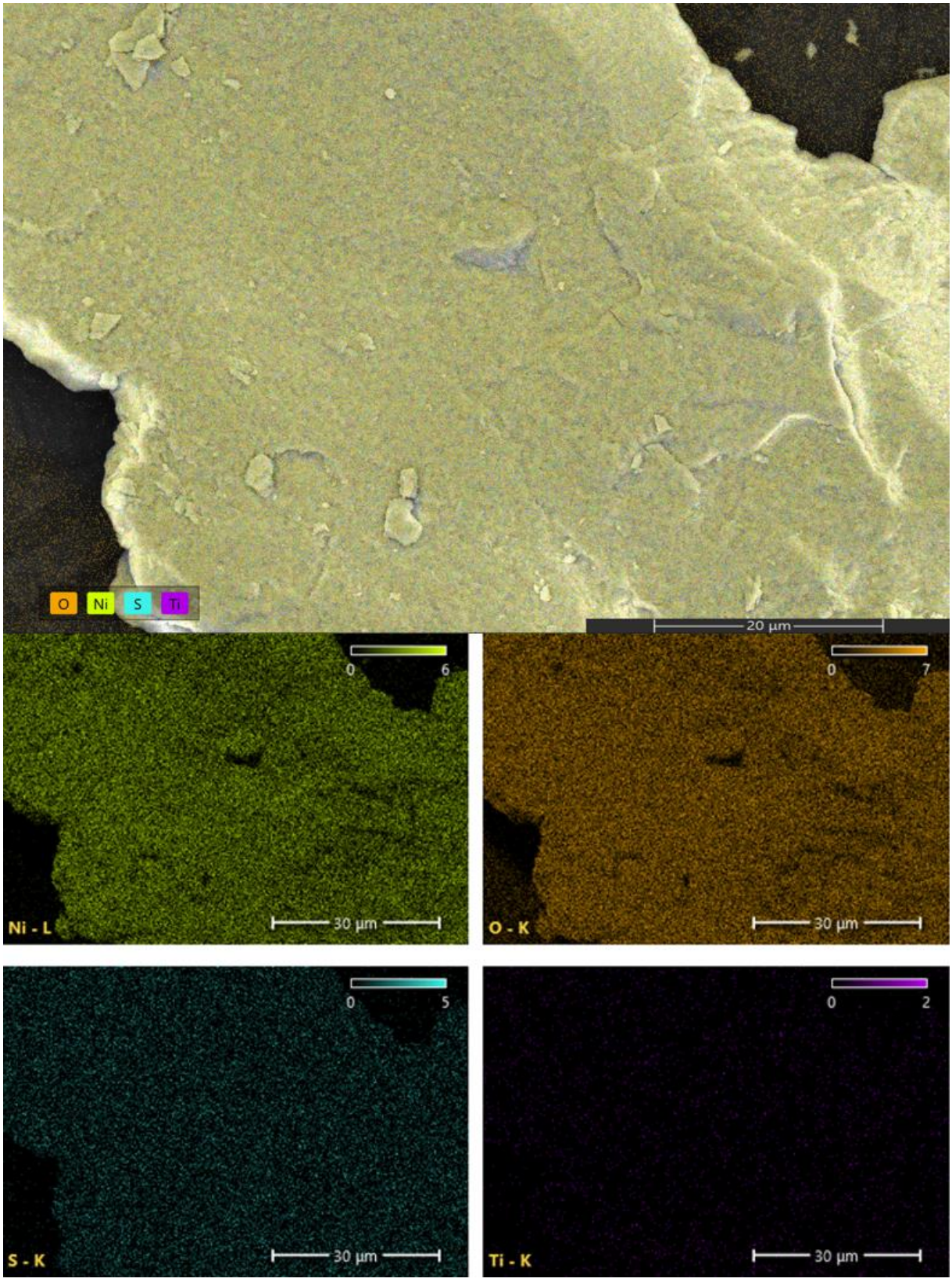
Şekil 4.5 pH=3'te çöktürülen katının XRD analizi

Çöktürülen katılara yapılan XRD analizi sonucuna bakıldığında şekil 4.5'e bakıldığında pH=3'te çöktürülen katının titanyum dioksit (anatas fazı) olduğu görülmektedir. Şekil 4.6'ya bakıldığında ise pH=10'da çöktürülen katının tek bir piki hariç hepsinin $Ni(OH)_2$ ile uyuştuğu görülmekte ve uyuşmayan pikin ise oksonyum nikel oksitle uyuştuğu görülmektedir.



Şekil 4.6 pH=10'da çöktürülen katının XRD analizi

Şekil 4.7'de görüldüğü üzere çöktürülen $Ni(OH)_2$ tozunda nikel ve oksijenin ağırlıklı olarak bulunduğu, liç çözeltisi kaynaklı olarak katı faza geçen bir sülfür varlığı ve eser miktarda da titanyum bulunduğu görülmüştür.

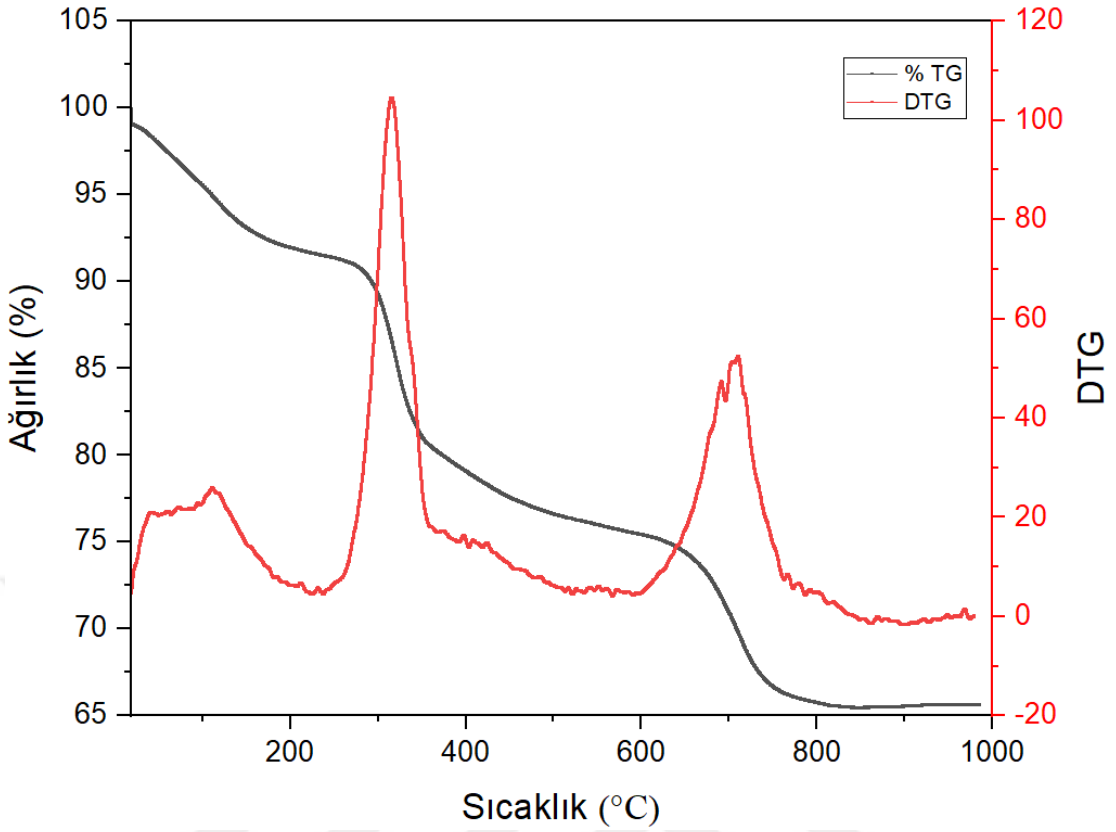


Şekil 4.7 Çöktürülen $Ni(OH)_2$ tozunun SEM görüntüleri ve mapping analiz sonucu

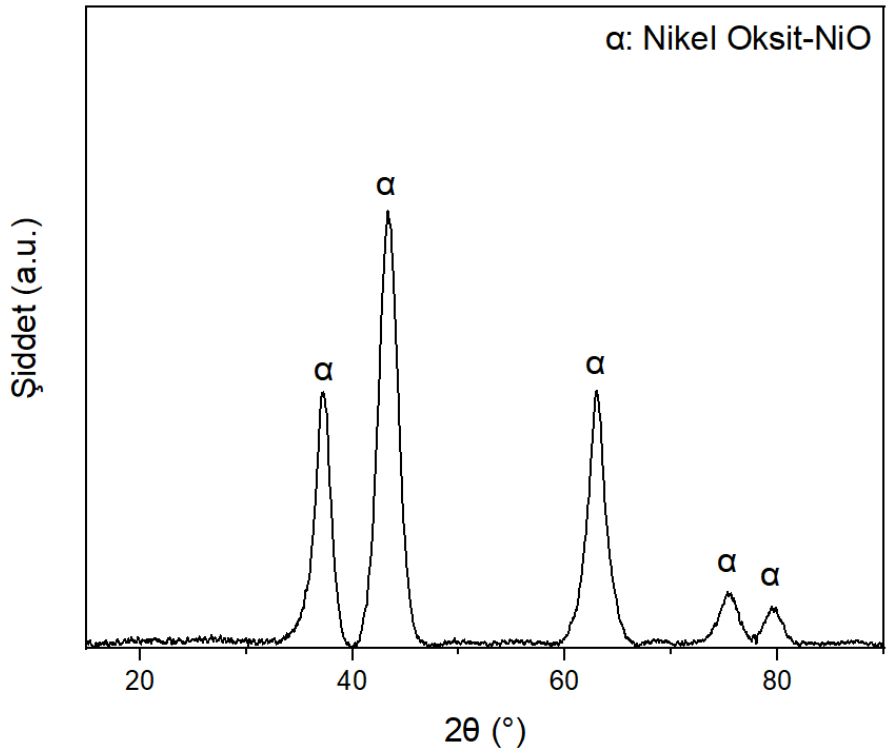
4.4. DEHİDRATASYON VE KALSİNASYON

pH=3'te çöktürdüğümüz TiO_2 (anatas fazı) katısı hidroksit olmadığından dolayı süzme işlemleri tamamlandıktan kurutmak için etüvde 100 °C sıcaklıkta 2 saat bekletmekteyiz. Çöktürme sonucu pH=10'da elde edilen nikel hidroksit tozunun ise nikel oksite dönüştürebilmek için kalsinasyon işlemlerini gerçekleştirmemiz gerekmektedir. $Ni(OH)_2$ çökeleğinin kalsinasyonunu gerçekleştirebilmemiz için hangi sıcaklıklarda yüksek kütle kayıplarının gerçekleştiğini ve malzemenin kütle kaybının hangi sıcaklıkta bittiğini öğrenmemiz gerekmektedir. Bu bilgileri öğrenebilmemiz için TG-DTA grafiğine ihtiyaç duymaktayız. Bu amaçla çöktürülen $Ni(OH)_2$ katısına yapılan TG-DTA analizi şekil 4.4'te görülmektedir. TG-DTA analizi azot gazı atmosferinde ve 10 °C/dk. ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir.

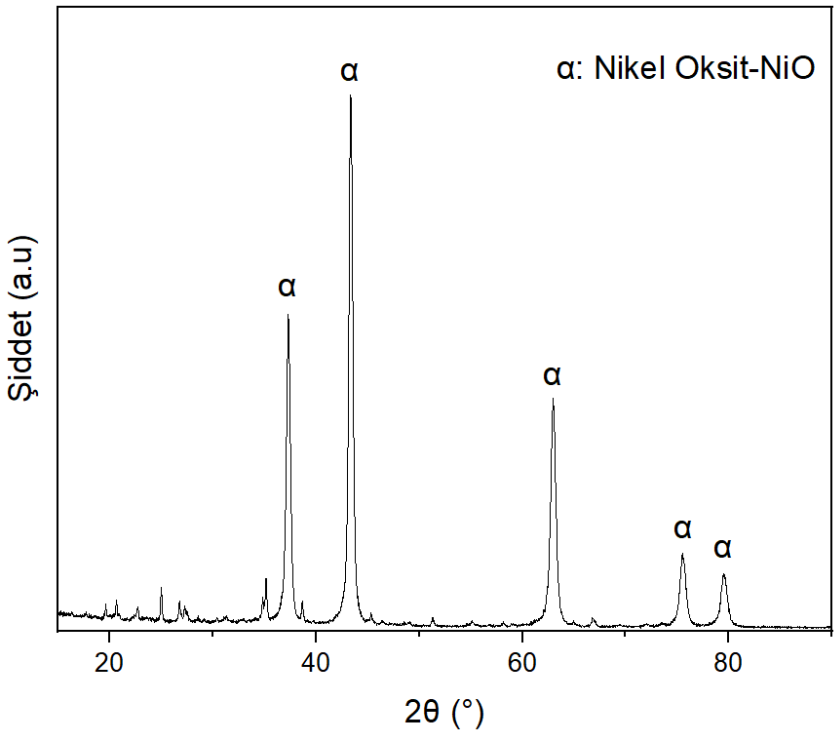
Elde edilen TG-DTA grafiğine bakıldığında özellikle 300-400 °C arası ve 650-800 °C arası ciddi bir kütle kaybı olduğu görülebilmektedir. 400 °C'ye kadar toplamda %20.84 kütle kaybı gerçekleşmekteyken bu total kütle kaybının %10.82'si 300-400 °C arasında gerçekleşmektedir. 400 °C'den sonra 800 °C'ye kadar ise %13.39'luk daha bir kütle kaybı gerçekleşmekte ve bu kaybın %8,65'i 650-800 °C arasındaki sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Bu kütle kayıplarından yola çıkılarak kalsinasyon işlemleri için üç farklı sıcaklık tercih edilmektedir. 450 °C, 650 °C ve 850 °C sıcaklıklarında $Ni(OH)_2$ katısının kalsinasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bu sıcaklıkların tercih edilmesinin altında yatan sebep ise yukarıda da belirtildiği üzere 400 °C ve 800 °C'ye kadar gerçekleşen keskin kütle düşüş pikleri nedeniyle 450 °C ve 850 °C tercih edilmekte ve bu iki sıcaklığın arasında yer alması sebebiyle de 650 °C tercih edilmektedir. Kalsinasyon sıcaklıkları belirlendikten sonra çöktürülen nikel hidroksit tozu fırına belirlenen sıcaklıklarda atılmakta ve fırın belirlenen sıcaklığa ulaştıktan sonra numune ayrıca 2 saat o sıcaklıkta bekletilmektedir.



Şekil 4.8 $Ni(OH)_2$ tozunun TG-DTA analizi

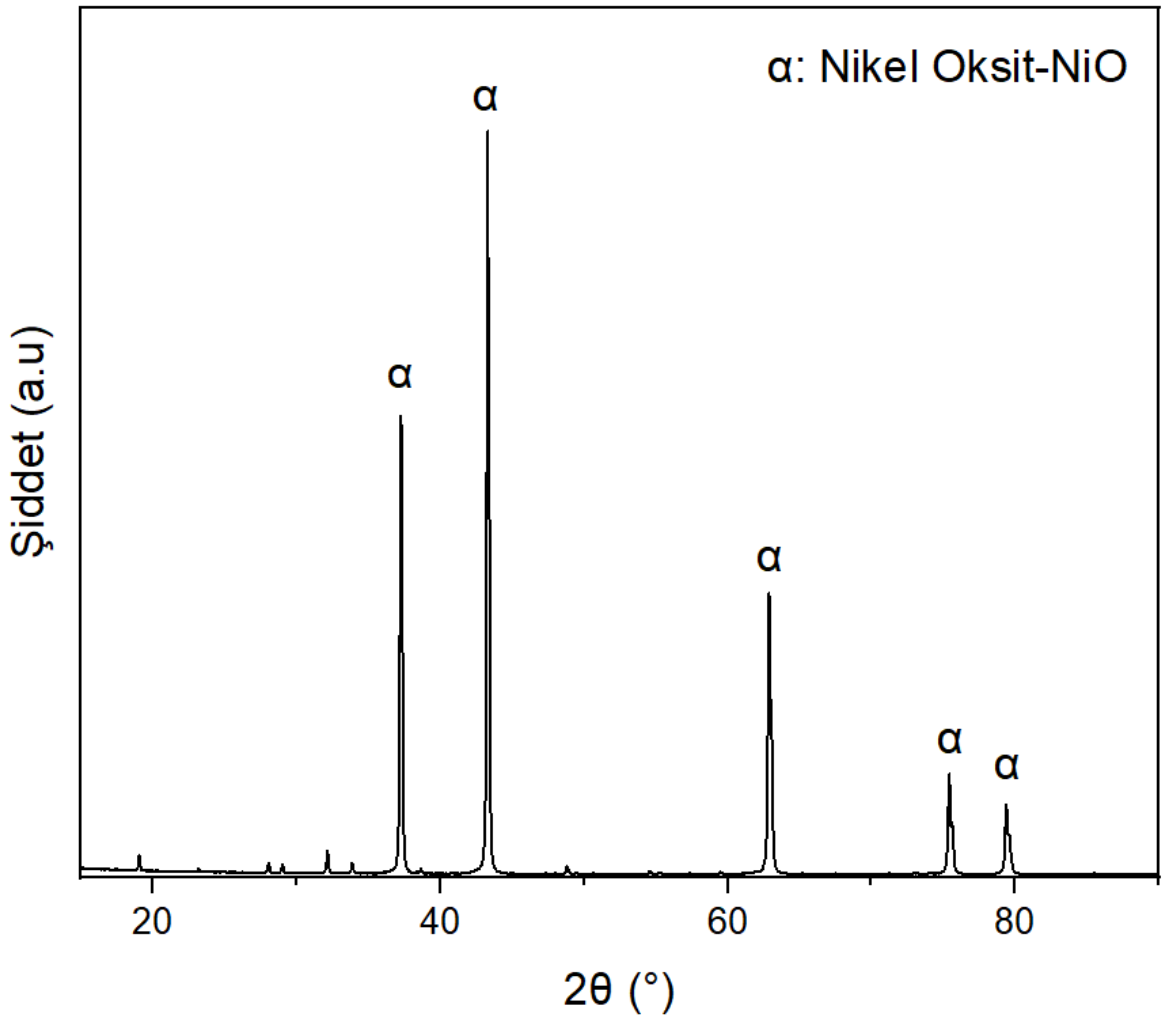


Şekil 4.9 450 °C'de kalsine edilen $Ni(OH)_2$ tozunun XRD görüntüleri



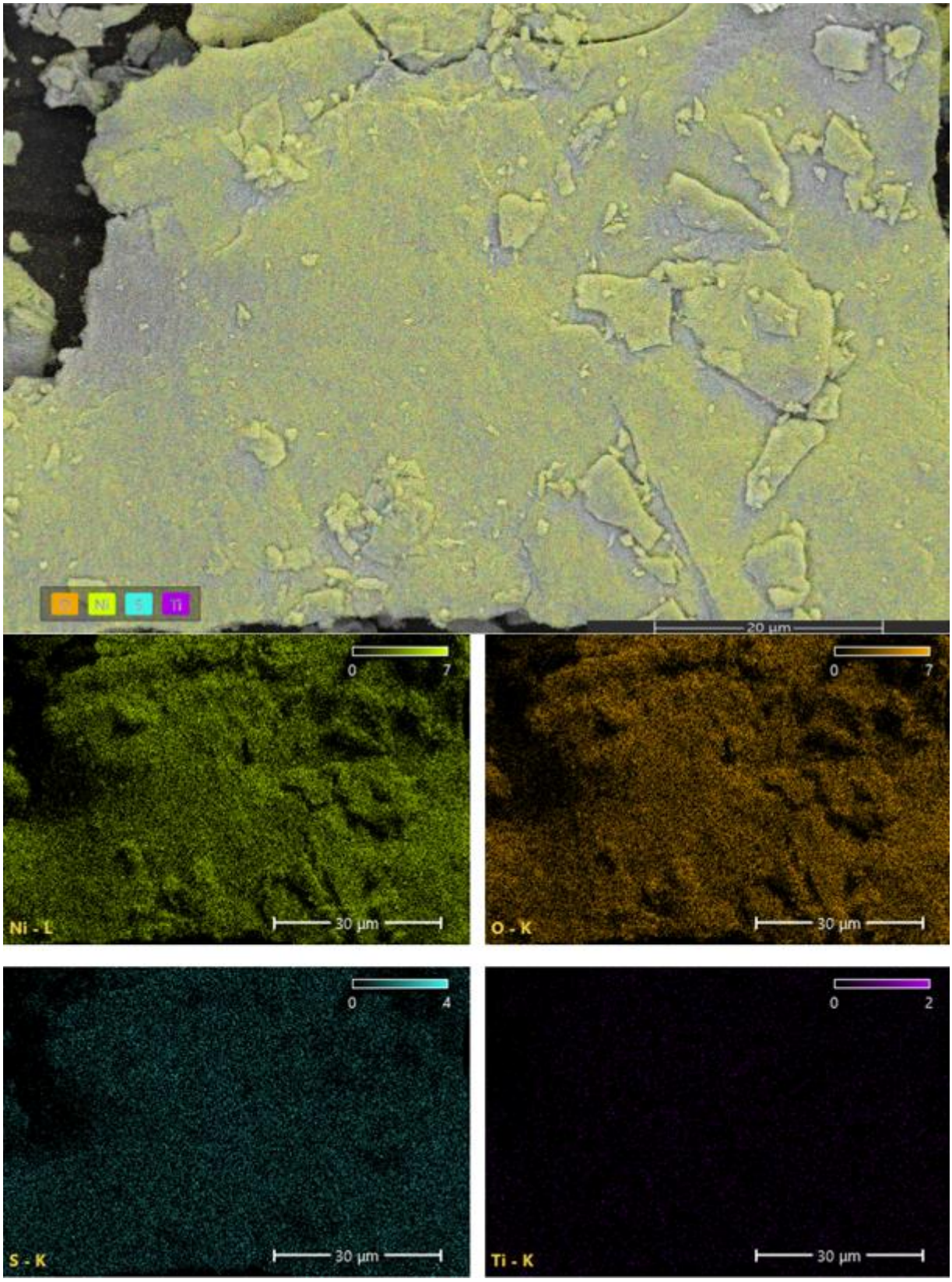
Şekil 4.10 650 °C'de kalsine edilen $Ni(OH)_2$ tozunun XRD görüntüleri

Şekil 4.9'da 450 °C'de 2 saat boyunca kalsine edilen $Ni(OH)_2$ tozundan oluşan nikel oksitin (NiO-450) XRD görüntüleri, Şekil 4.10'da 650 °C'de 2 saat boyunca kalsine edilen $Ni(OH)_2$ tozundan oluşan nikel oksitin (NiO-650) XRD görüntüleri ve Şekil 4.11'da 850 °C'de 2 saat boyunca kalsine edilen $Ni(OH)_2$ tozundan oluşan nikel oksitin (NiO-850) XRD görüntüleri görülmektedir. Şekil 4.9'de de görülebildiği üzere XRD analizinde açığa çıkan piklerin hepsi NiO pikleriyle eşleşmektedir. Şekil 4.10'a bakıldığında ise piklerin yeniden NiO pikleriyle eşleştiği görülmekte ve Şekil 4.8'deki piklerle aynı derecelere denk geldiği görülmektedir. Şekil 4.9 ve Şekil 4.10 arasındaki fark ise görüntülere de bakıldığında çok açık bir şekilde görülmekte olduğu üzere Şekil 4.10'daki XRD görüntülerindeki piklerdeki gürültülerin fazlasıyla azaldığı açık şekilde belli olmaktadır. Şekil 4.11'a geldiğimizde piklerin tekrar Şekil 4.9 ve 4.10 ile eşleştiği görülmekte ve artık TG-DTA grafiğine göre de $Ni(OH)_2$ tozunun son net şekilde görülür kütle kaybını yaşadığı sıcaklıklarda kalsinasyon işlemi olduğundan dolayı ve XRD görüntülerindeki gürültülerin artık çok daha düşük bir seviyeye geldiği görülmektedir.

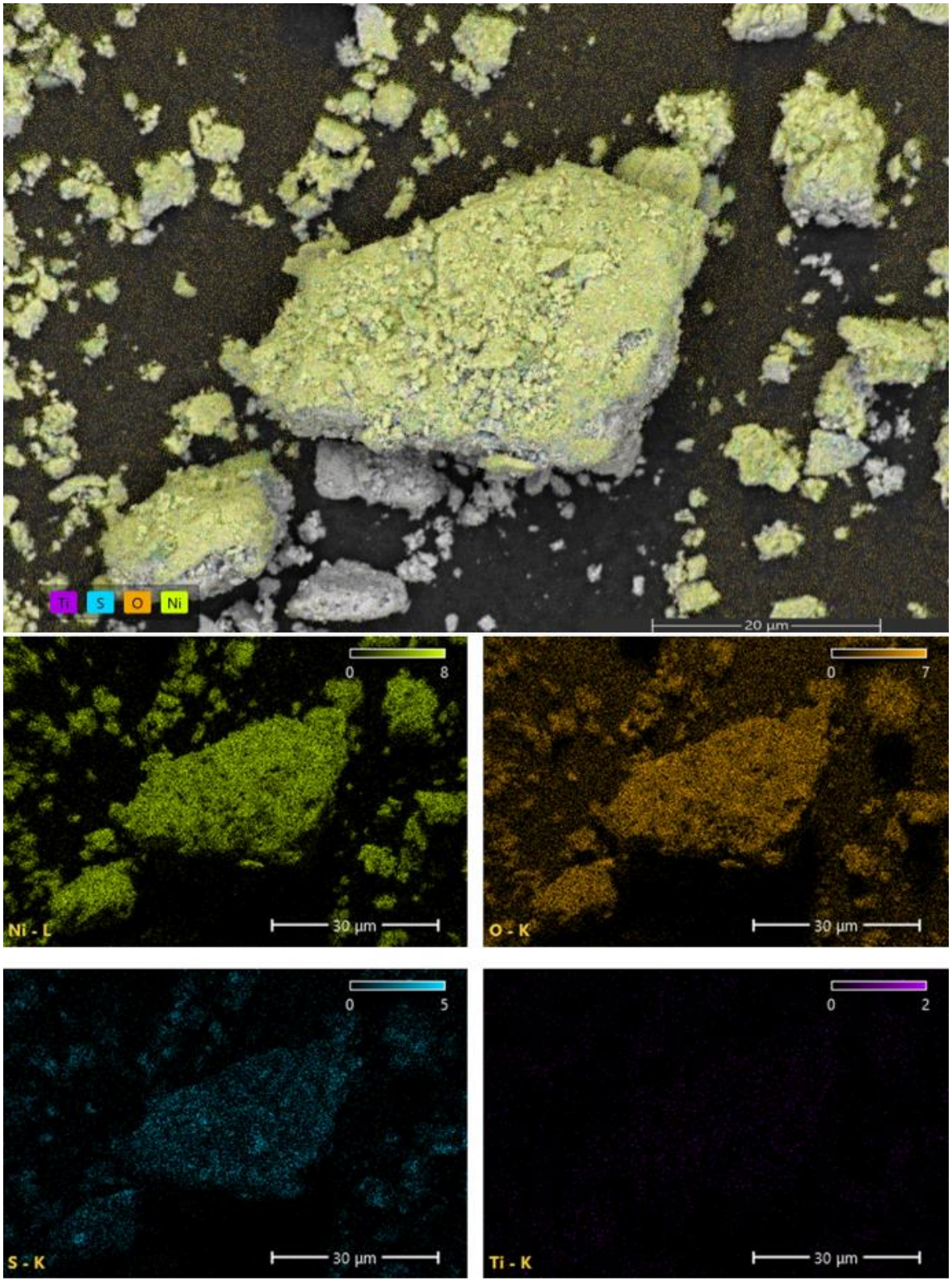


Şekil 4.11 850 °C'de kalsine edilen $Ni(OH)_2$ tozunun XRD görüntüleri

Şekil 4.12'de ise 450 °C'de kalsine edilen $Ni(OH)_2$ tozundan elde edilen SEM görüntüleri ve mapping analizi sonuçları görülmektedir. Nikel ve oksijen'in yoğunlukta olduğu görülmekte, az bir miktarda sülfür ve eser miktarda titanyum olduğu görülebilmektedir. Kalsine edilmeden önce alınan $Ni(OH)_2$ tozunun SEM görüntüleri ve mapping analiz sonuçları ile karşılaştırdığımızda elemental dağılım olarak gözle görülebilir bir fark gözlemlenmektedir. Buradan 450 °C'de yapılan kalsinasyon işlemi sonucu yapıda bulunan az miktardaki sülfürden kurtulamadığımıza karar verebilmekteyiz. Sülfürün giderilmesi için daha yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulduğuna kanaat getirebilmekteyiz.



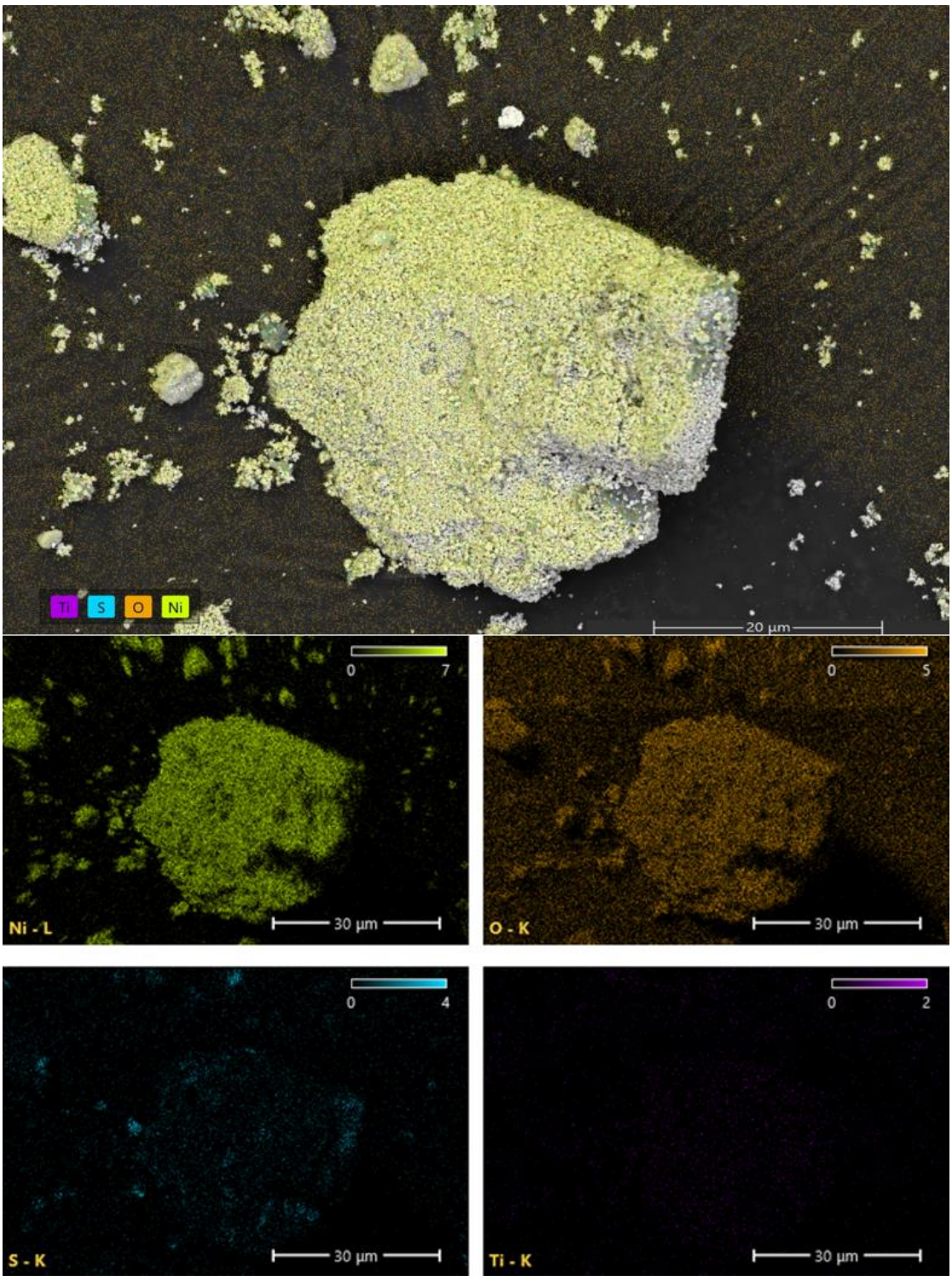
Şekil 4.12 450 °C'de kalsine edilen $Ni(OH)_2$ tozunun SEM görüntüleri ve mapping analiz sonucu



Şekil 4.13 650 °C'de kalsine edilen $Ni(OH)_2$ tozunun SEM görüntüleri ve mapping analiz sonucu

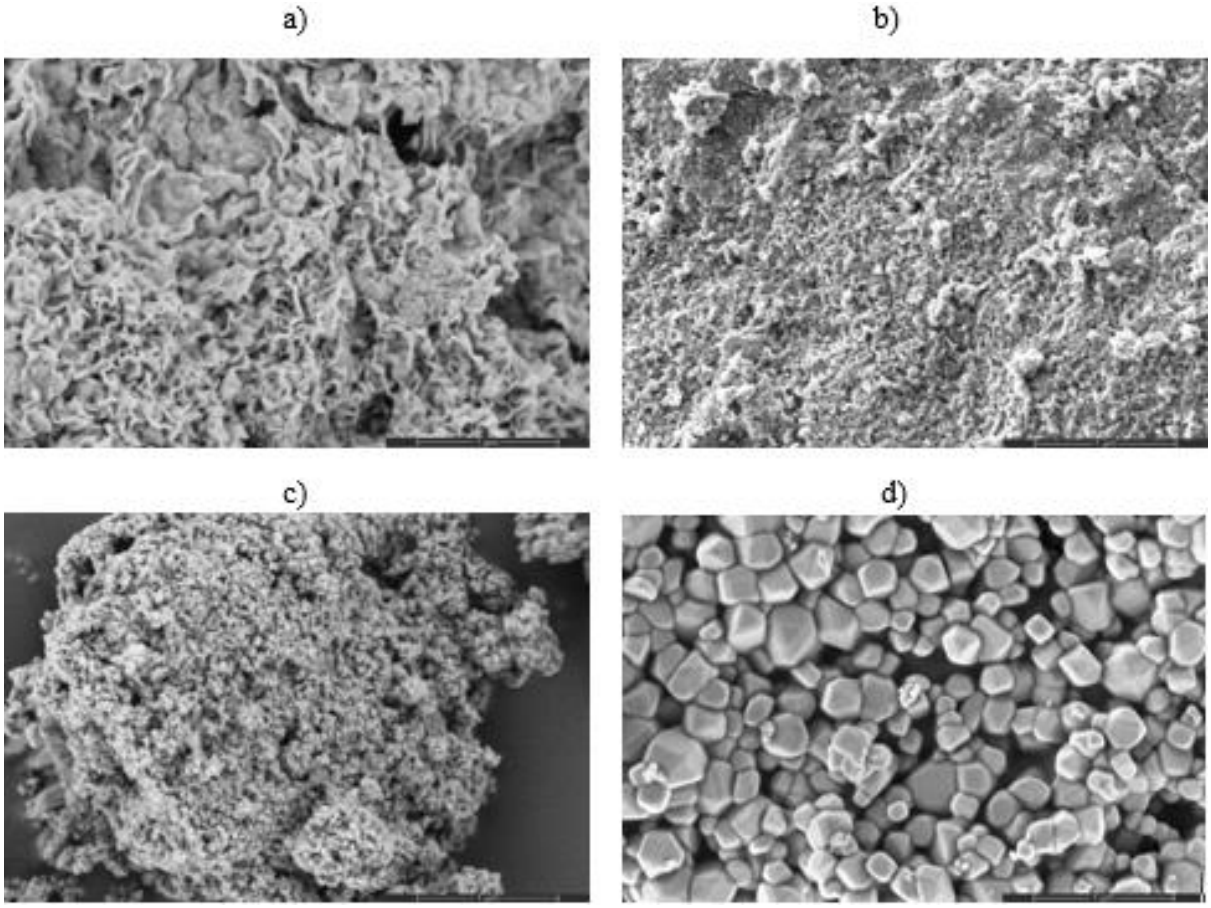
Şekil 4.13'de ise 650 °C'de kalsine edilen $Ni(OH)_2$ tozundan elde edilen SEM görüntüleri ve mapping analizi sonuçları görülmektedir. Nikel ve oksijen'in yoğunlukta olduğu görülmekte,

az bir miktarda sülfür ve eser miktarda titanyum olduğu görülebilmektedir. Kalsine edilmeden önce alınan $Ni(OH)_2$ tozunun ve 450 °C'de kalsine edilen $Ni(OH)_2$ tozunun SEM görüntüleri ve mapping analizi sonuçları ile karşılaştırdığımızda elemental dağılım olarak gözle görülebilir bir fark gözlemlenmektedir.



Şekil 4.14 850 °C'de kalsine edilen $Ni(OH)_2$ tozunun SEM görüntüleri ve mapping analiz sonucu

Şekil 4.14'de ise 650 °C'de kalsine edilen $Ni(OH)_2$ tozundan elde edilen SEM görüntüleri ve mapping analizi sonuçları görülmektedir. Nikel ve oksijen'in yoğunlukta olduğu görülmekte, çok daha az bir miktarda sülfür ve tekrardan eser miktarda titanyum olduğu görülebilmektedir. Kalsine edilmeden önce alınan $Ni(OH)_2$ tozunun ve 450 °C ve 650 °C'de kalsine edilen $Ni(OH)_2$ tozunun SEM görüntüleri ve mapping analizi sonuçları ile karşılaştırdığımızda elemental dağılım olarak belli derecede bir fark gözlemlenmektedir. Elde edilen tüm bu mapping analizi sonuçlarına baktığımız zaman özellikle 850 °C'de kalsinasyon işlemi sonucu sülfür miktarında net bir azalım gözlemlenmektedir. Buradan sülfür giderme işlemi için ideal sıcaklığın 850 °C olduğu çıkarımını yapabilmekteyiz.



Şekil 4.15 Farklı numunelerin yüz bin büyütmede elde edilen FE-SEM görüntüleri a) $Ni(OH)_2$, b) 450 °C, c) 650 °C ve d) 850 °C'de kalsine edilmiş $Ni(OH)_2$

Şekil 4.15'te $Ni(OH)_2$ ve farklı sıcaklıklarda kalsine edildikten sonra elde edilen NiO numunelerin FE-SEM görüntüleri görülmektedir. 450 °C'de elde edilen numunenin görüntüsü ile $Ni(OH)_2$'den elde edilen görüntüye baktığımızda kalsinasyon sonrası yapıda bir dönüşüm gerçekleştiğini gözlemleyebilmekteyiz. 650 °C'de elde edilen numuneye baktığımızda ve 450

°C ile karşılaştırdığımızda ise 450 °C'de başlayan bu dönüşümün hemen hemen tamamlandığını görebilmekteyiz. 850 °C'de elde edilen numunenin görüntülerine baktığımızda ise dönüşümünü çoktan tamamlamış olan numunelerin artık yüksek sıcaklıklarda sinterlemeye uğradığını görebilmekteyiz.

4.5. SÜPERKAPASİTÖR ÜRETİMİ

Bu çalışma kapsamında üretilecek olan farklı süperkapasitörlerde 4 farklı anot kullanılmıştır ve her bir süperkapasitörde aynı tür katot kullanılmaktadır. Anot malzemelerinin aktif madde içerikleri Tablo 4.3'de verilmektedir. Üretilen süperkapasitörlerin hepsinde elektrolit olarak 6 molar KOH kullanılmaktadır.

Tablo 4.3 Üretilen süperkapasitör elektrodlarının içerikleri

Anot	Anot içeriği	Katot	Katot içeriği
$Ni(OH)_2$	$Ni(OH)_2$ ve karbon karası	Grafit	Grafit
NiO-450	NiO-450 ve karbon karası	Grafit	Grafit
NiO-650	NiO-650 ve karbon karası	Grafit	Grafit
NiO-850	NiO-850 ve karbon karası	Grafit	Grafit

4.5.1. Süperkapasitörlerin Elektrokimyasal Karakterizasyonu

Üretilen süperkapasitörlerin elektrokimyasal karakterizasyonu iki elektrotlu bir sistemde, döngüsel voltametri (CV), galvanostatik şarj-deşarj ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) analizleri gerçekleştirilerek yapılmaktadır.

4.5.1.1. Döngüsel Voltametri

Döngüsel voltametri analizi yardımıyla üretilen süperkapasitörlerin karakterizasyonu yapılmakta ve bu karakterizasyon sonucu süperkapasitörlerin çalışabildiği voltaj aralıkları, spesifik kapasitans hesaplamaları ve yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarının varlığı saptanmaktadır. $Ni(OH)_2$ ve NiO'nun yük depolama mekanizması önerilen reaksiyonlar aşağıda (1) ve (2) reaksiyonlarında görülebilmektedir [46]. CV analizleri incelendiğinde N1, N3 ve N4 süperkapasitörlerinin tek aşamalı bir redoks reaksiyonu ile yük depoladığı gözlemlenebilmektedir. N2 süperkapasitörünün ise iki adet redoks reaksiyonu gerçekleşmesiyle yük depoladığı görülmektedir. Gerçekleşen reaksiyonların 1 ve 3 numaralı reaksiyonlar olduğu anlaşılmaktadır.

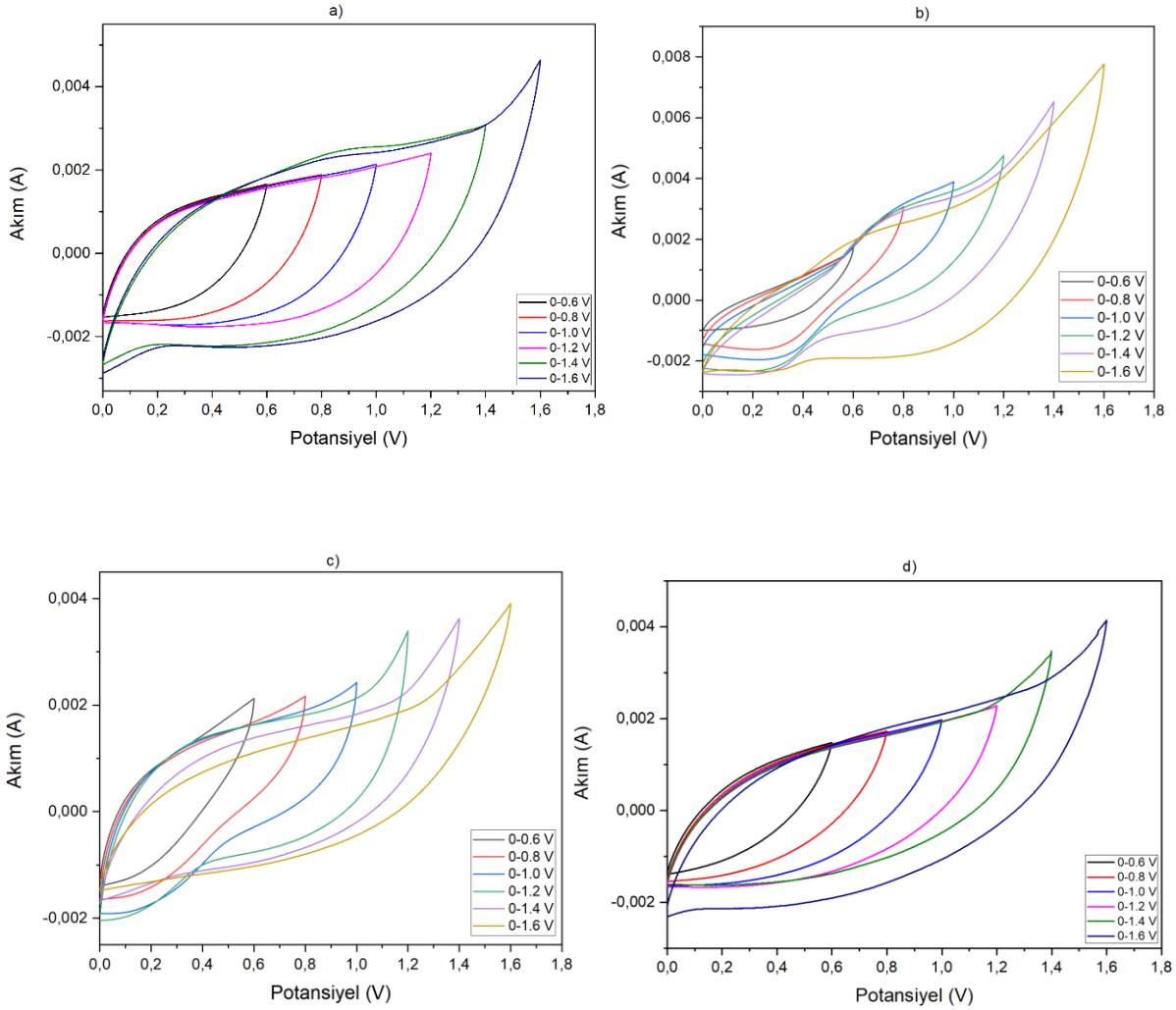
$$NiO + OH^- \leftrightarrow NiOOH + e^- \quad (1)$$

$$Ni(OH)_2 + OH^- \leftrightarrow NiOOH + H_2O + e^- \quad (2)$$

$$NiOOH + OH^- \leftrightarrow NiO_2 + H_2O + e^- \quad (3)$$

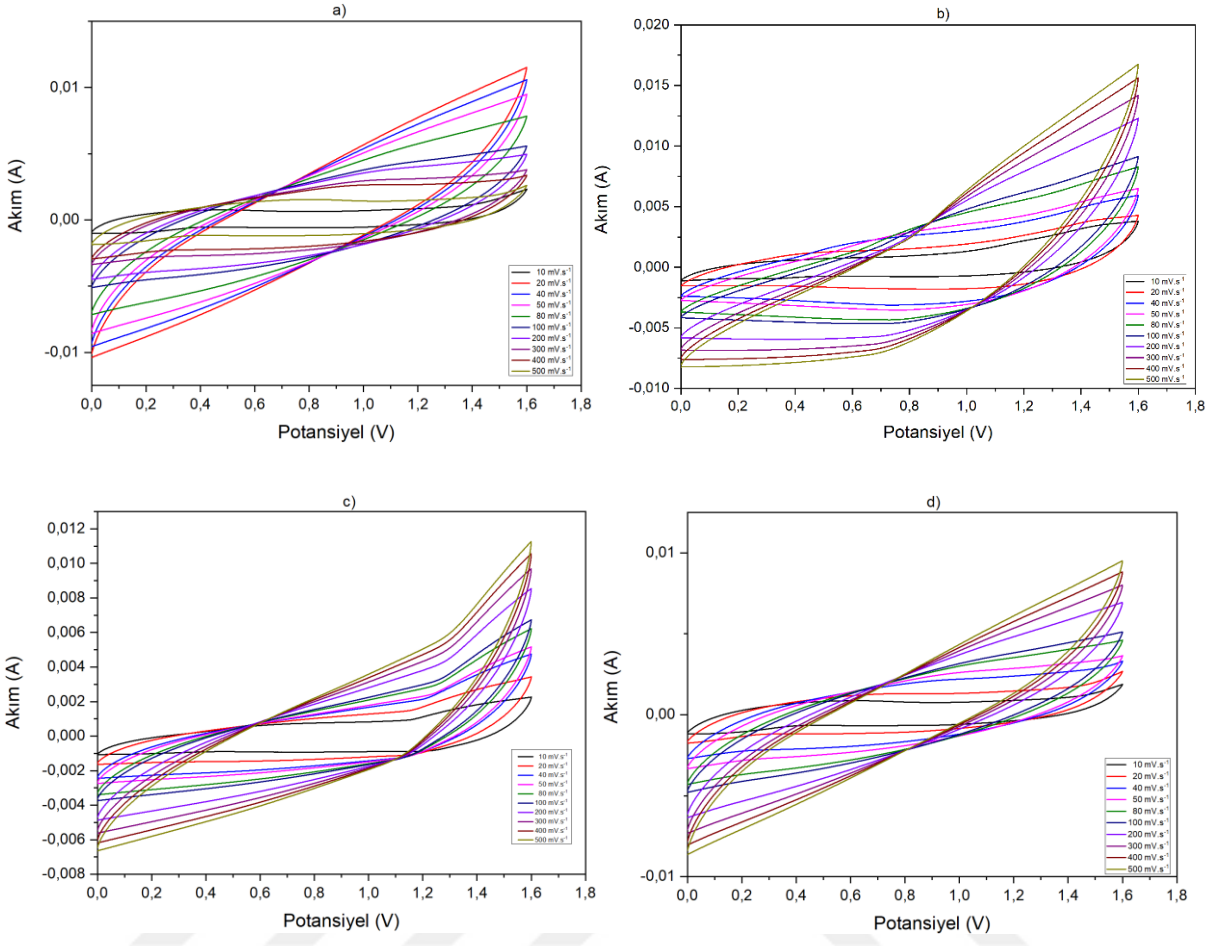
Üretilen tüm süperkapasitörler için CV analizleriyle farklı potansiyel voltaj aralıkları (0-0.6 V, 0-0.8 V, 0-1 V, 0-1.2 V, 0-1.4 V ve 0-1.6 V) sabit 50 $mV.s^{-1}$ tarama hızında denenerek süperkapasitörlerin potansiyel çalışma aralıkları belirlenmiştir.

Şekil 4.16'de gösterilen üretilen farklı süperkapasitörler için yapılan farklı potansiyel aralıklarda yapılan CV analizleri sonucu belirlenen potansiyel çalışma aralığında tüm süperkapasitörlerin stabil bir performans verdiği gözlemlenmektedir. Şekil 4.16'de ayrıca göze çarpan bir diğer nokta ise tüm süperkapasitörlerin, özellikle N2 ve N3, CV eğrilerinde yükseltgenme ve indirgenme pikleri görülebilmektedir. Faradik yük aktarımı olduğunu ve süperkapasitörler için baskın olan yük transferi metodu olduğunu göstermektedir. Bundan çıkarabileceğimiz sonuç ise süperkapasitörlerin baskın olarak pseudo kapasitatif özellik göstermekte olduğudur.



Şekil 4.16 Farklı potansiyel aralıklarında elde edilen CV eğrileri a) N1, b) N2, c) N3 ve d) N4

Şekil 4.17'de de süperkapasitörlerin 0-1.6 V potansiyel aralığında farklı tarama hızlarında (10, 20, 40, 50, 80, 100, 200, 300, 400 ve 500 $mV.s^{-1}$) gerçekleştirilen analizler sonrası elde edilen CV analizi sonuçları görülmektedir. N1, N2, N3 ve N4 anotlarıyla üretilen süperkapasitörler için düşük tarama hızlarında daha düşük eğimli eğriler elde edildiği görülmekte ve bu da anyonların elektrot yüzeyine erişmesi için daha fazla süre tanımakta ve istenilen ideal kapasitatif davranışı sağlamıştır. Artan tarama hızıyla tüm süperkapasitörler için katodik ve anodik pikler sırasıyla daha yüksek ve daha düşük potansiyel değerlerine gitmiş ve redoks reaksiyonlarının yarı-tersinir özelliğini göstermiştir. Tarama hızının artışıyla akım aralığının düzenli olarak artması süperkapasitörlerdeki kütle transferinin ağırlıklı olarak difüzyon kontrollü olduğunu göstermiştir [47]. Tablo 4.4'te 10 $mV.s^{-1}$ tarama hızında elde edilen spesifik kapasitans değerleri görülmektedir. Tablo 4.4'ten de anlaşılabildiği üzere en iyi kapasitatif performansı N2 süperkapasitörü vermiştir.



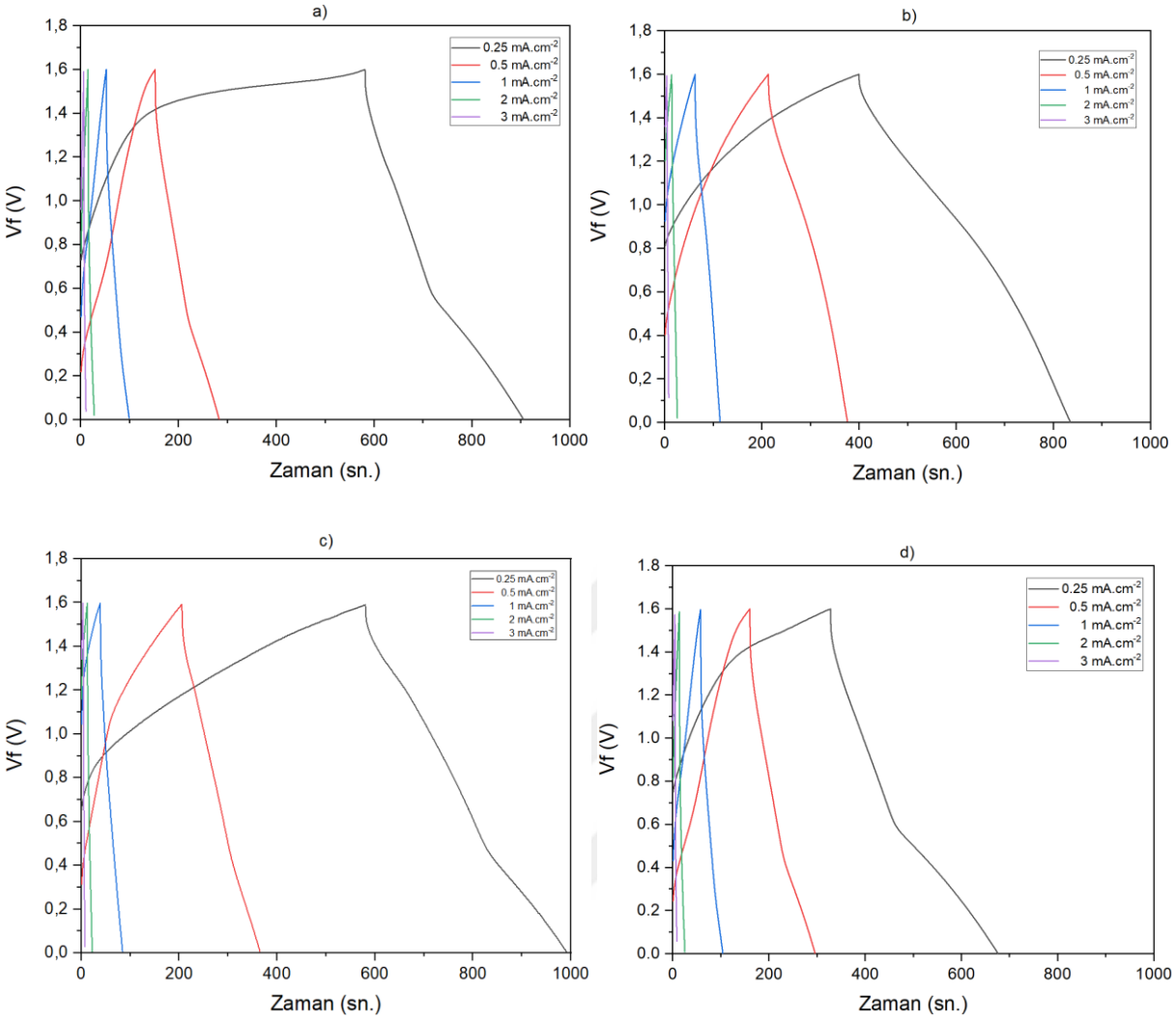
Şekil 4.17 Farklı tarama hızlarında elde edilen CV eğrileri a) N1, b) N2, c) N3 ve d) N4

Tablo 4.4 Süperkapasitörlerin 10 mV.s^{-1} tarama hızındaki spesifik kapasitans değerleri

Süperkapasitör	N1	N2	N3	N4
Spesifik kapasitans (mF.cm^{-2})	58.011	87.918	73.008	61.411

4.5.1.2. Galvanostatik Şarj Deşarj

Galvanostatik şarj-deşarj analizi ile süperkapasitörlerin elektrokimyasal karakterizasyonu 0.25 mA.cm^{-2}, 0.5 mA.cm^{-2}, 1 mA.cm^{-2}, 2 mA.cm^{-2} ve 3 mA.cm^{-2} akım yoğunluklarında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen galvanostatik şarj-deşarj eğrileri ile oluşturulan grafikler şekil 4.13'de gösterilmektedir.



Şekil 4.18 Süperkapasitörlerin farklı akım yoğunluklarında yapılan galvanostatik şarj-deşarj analizleri a) N1, b) N2, c) N3 ve d) N4

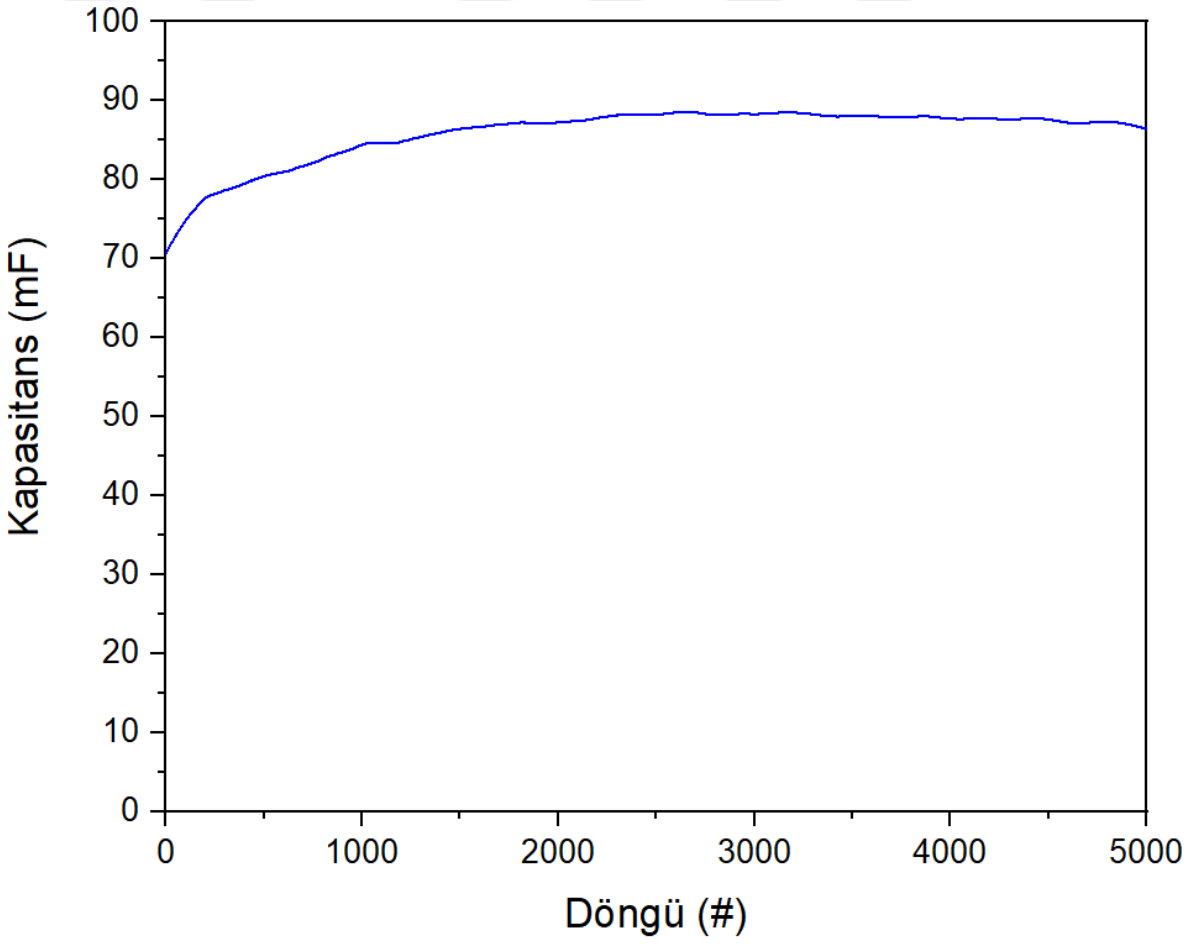
Şekil 4.18'e bakıldığında görülen galvanostatik şarj-deşarj eğrilerinde N3 süperkapasitörünün diğer süperkapasitörlerden daha uzun şarj deşarj süresine sahip olduğu anlaşılmaktadır, ancak sadece deşarj sürelerine bakıldığında N2 süperkapasitörünün daha uzun sürede deşarj olduğu görülmektedir. Şekil 4.18 a) ve şekil 4.18 b)'ye bakıldığında ise her ne kadar daha uzun şarj deşarj süresine sahip olsa da N1 ve N4 süperkapasitörlerinin deşarj sürelerinin birbirlerine çok yakın olduğu görülmektedir.

Tablo 4.5'e bakıldığında üretilen süperkapasitörlerin 0.25 $mA.cm^{-2}$ akım yoğunluğunda ölçülen spesifik kapasitans değerleri görülebilmektedir. Ölçülen değerlerin büyüklük olarak sıralamalarında baktığımızda 10 $mV.s^{-1}$ tarama hızında ölçülen spesifik kapasitans değerleri ile uyuştukları gözlemlenmektedir. Yani galvanostatik şarj-deşarj ve CV analizleriyle yapılan ölçümler birbirleriyle uyumlu çıkmaktadır.

Tablo 4.5 Süperkapasitörlerin 0.25 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda ölçülen spesifik kapasitans değerleri

Süperkapasitör	N1	N2	N3	N4
Spesifik kapasitans (mF.cm^{-2})	53.25	69.70	67.05	57.80

Şekil 4.19'da N1 süperkapasitörünün uzun döngü galvanostatik şarj-deşarj testleri sonrası gösterdiği kapasite koruma performansı gösterilmektedir. Başlangıçta daha düşük başlayan kapasitansın zamanla arttığı gözlemlenmekte ve artışın durmasıyla birlikte de stabil bir performans verdiği görülmektedir.

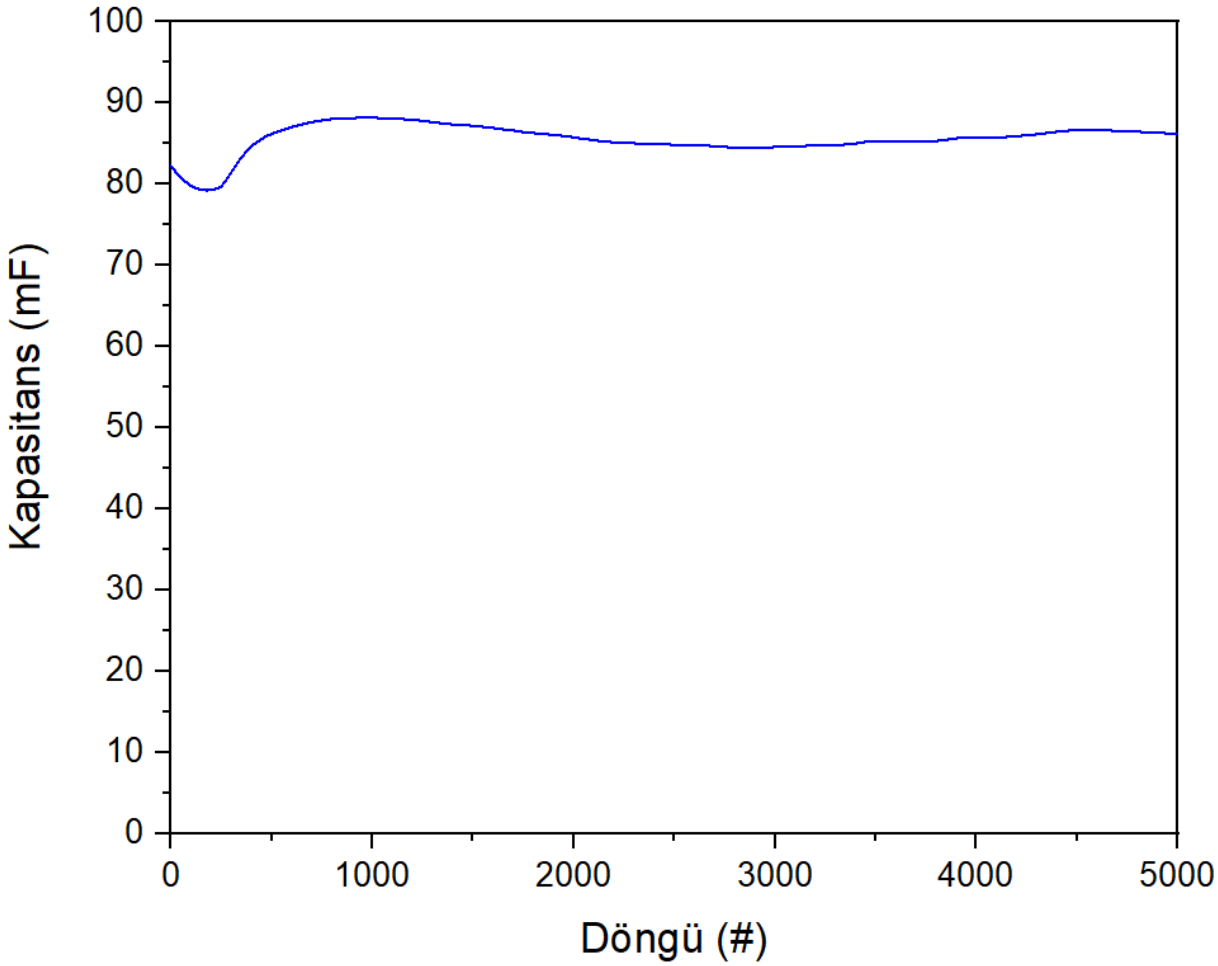


Şekil 4.19 N1 süperkapasitörünün 5000 döngü performansı

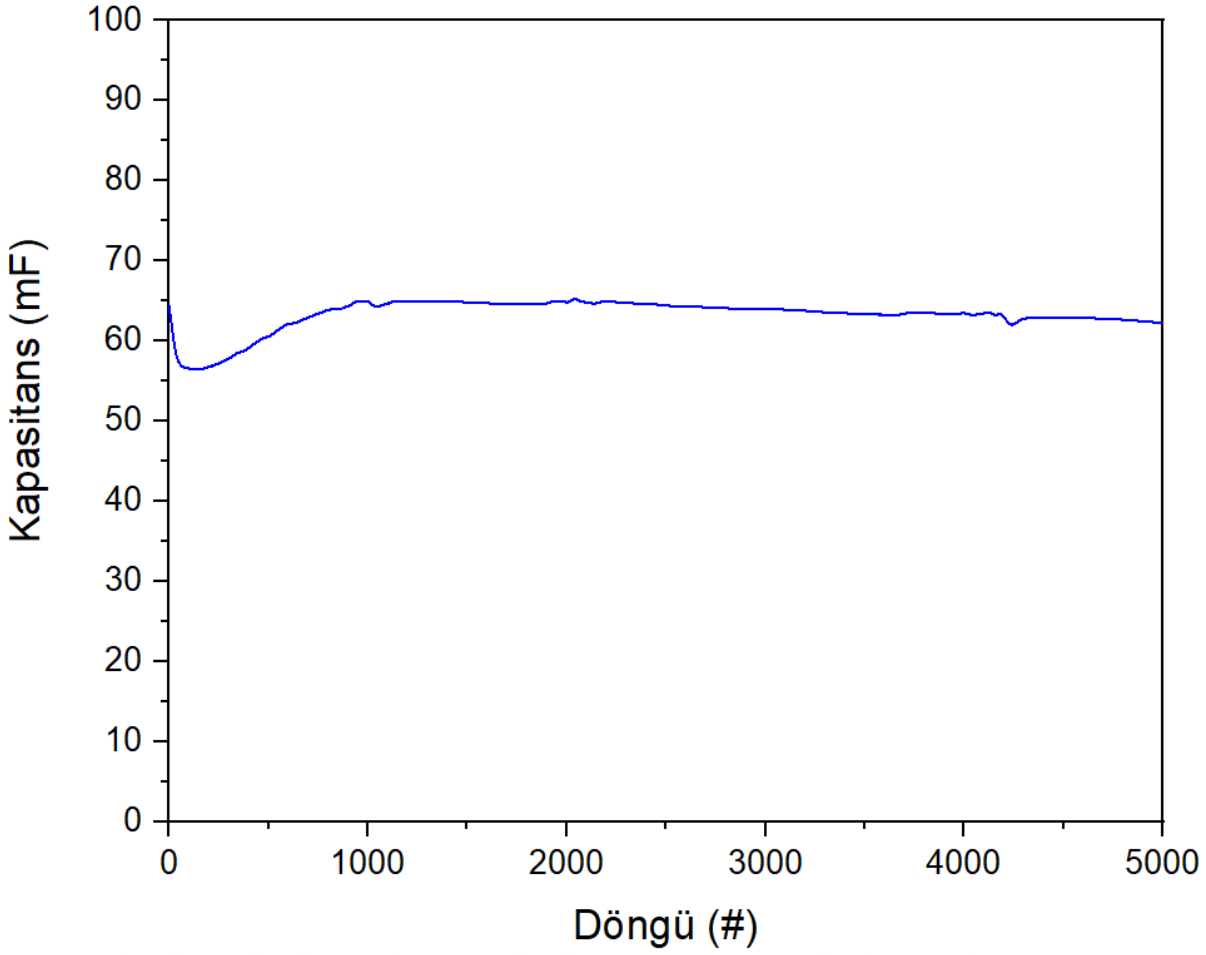
Şekil 4.20'de N2 süperkapasitörünün uzun döngü galvanostatik şarj-deşarj testleri sonrası gösterdiği kapasite koruma performansı gösterilmektedir. Başlangıçta kapasitansın düşme eğilimi gösterdiği görülürken bir süre sonra kapasitansın geri artmaya başladığı başlangıçtaki

seviyeyi geçerek arttığı görülmektedir. Kısa bir süre sonrasında bu artış durup N2 süperkapasitörünün N1'e benzer bir şekilde stabil bir performans verdiği gözlemlenmektedir.

Şekil 4.21'de N3 süperkapasitörünün uzun döngü galvanostatik şarj-deşarj testleri sonrası gösterdiği kapasite koruma performansı gösterilmektedir. N3 süperkapasitörünün N2 ile benzer bir davranış gerçekleştirdiğinin görmek mümkündür.

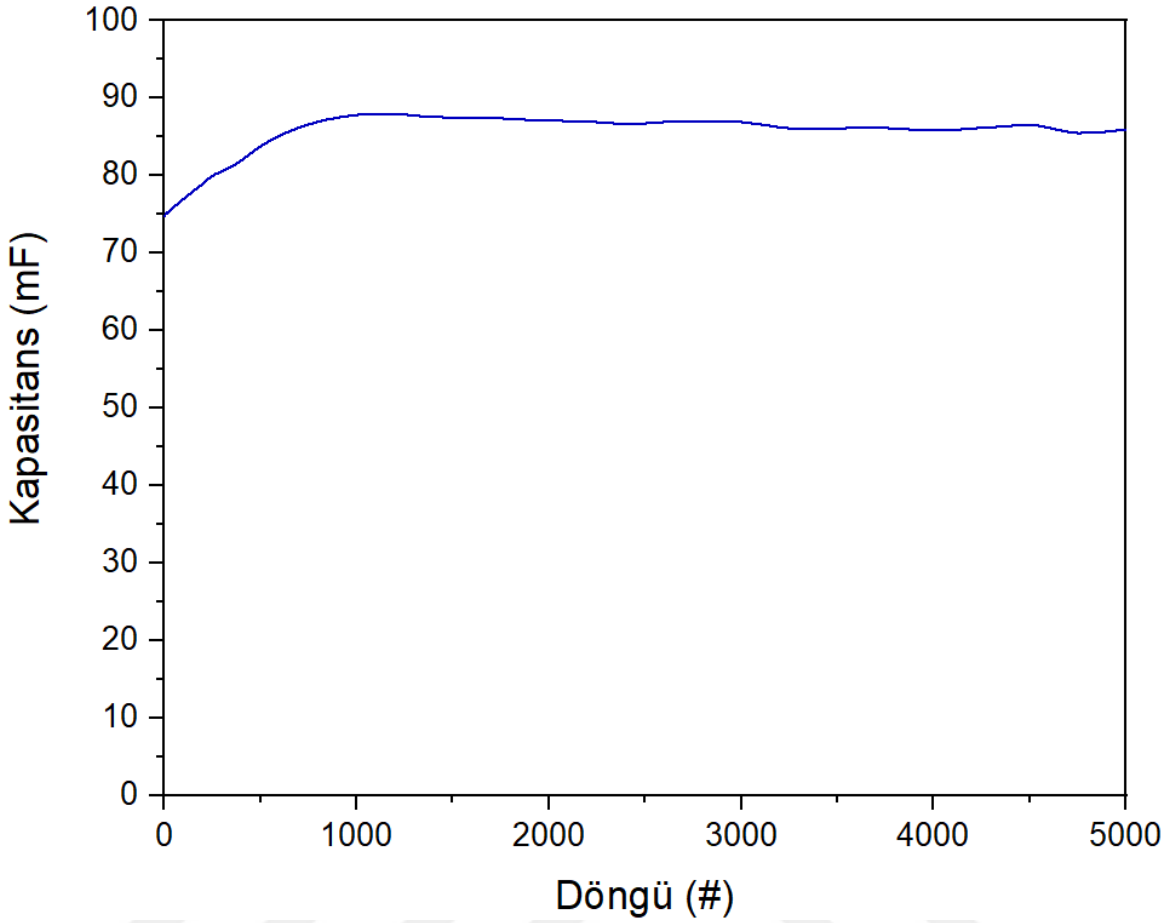


Şekil 4.20 N2 süperkapasitörünün 5000 döngü performansı



Şekil 4.21 N3 süperkapasitörünün 5000 döngü performansı

Şekil 4.22'de N4 süperkapasitörünün uzun döngü galvanostatik şarj-deşarj testleri sonrası gösterdiği kapasite koruma performansı gösterilmektedir. N4 süperkapasitörünün N1 ile benzer bir davranış gösterdiği görülmektedir.

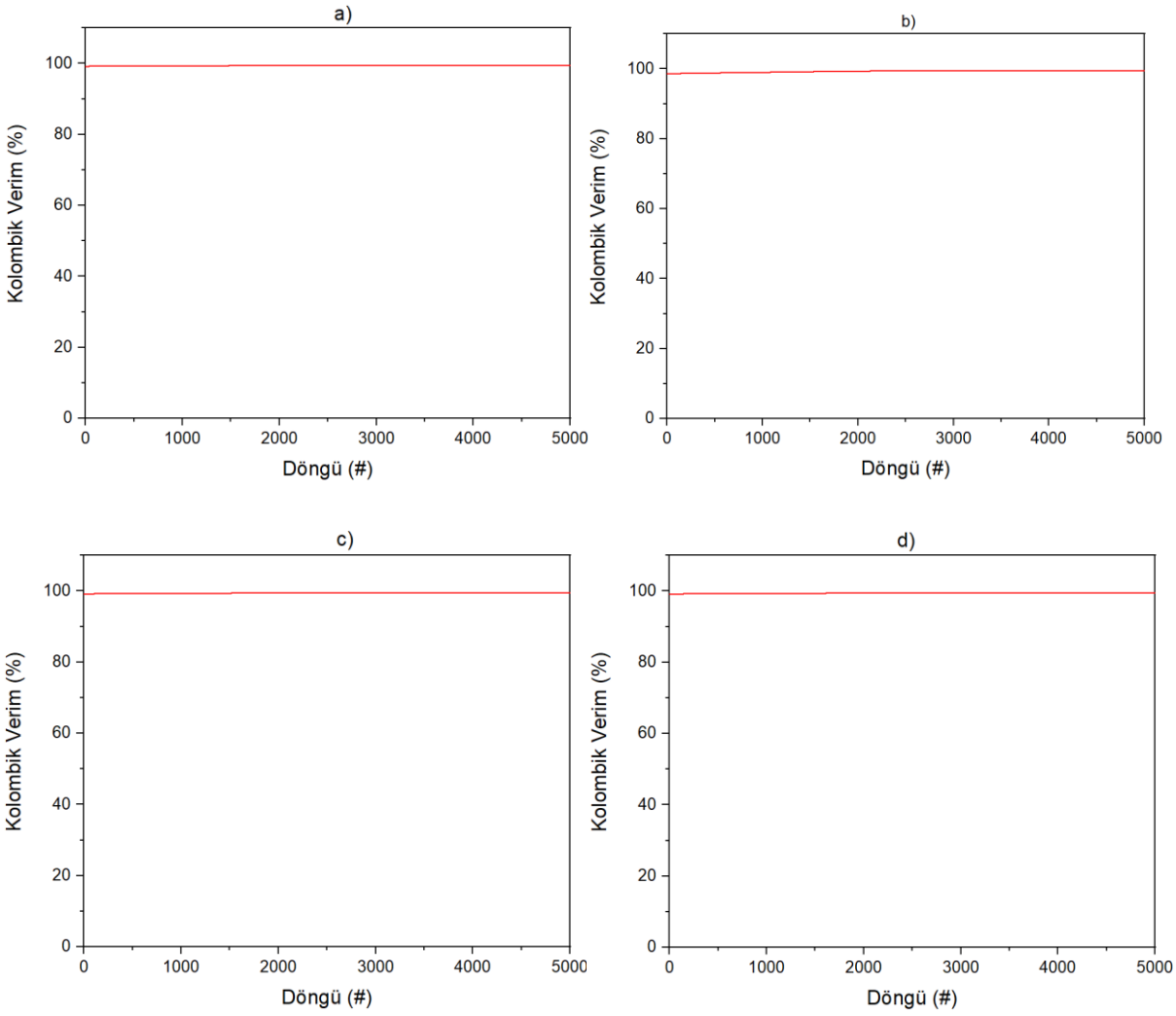


Şekil 4.22 N4 süperkapasitörünün 5000 döngü performansı

Tablo 4.6'da süperkapasitörlere gerçekleştirilen uzun döngü galvanostatik şarj-deşarj testleri sonrası elde edilen % kapasitans değerleri görülmektedir. N1, N2 ve N4 kapasitörlerinin %kapasitans değerleri artarak %100'ün üstüne çıkarken N3 süperkapasitörünün % kapasitans değerinin düştüğü gözlemlenmiştir.

Tablo 4.6 Süperkapasitörlerin 5000 döngü sonrası % kapasitans değerleri

Süperkapasitör	N1	N2	N3	N4
% Kapasitans	126.24	103.47	94.45	122.00



Şekil 4.23 Süperkapasitörlerin kolombik verimleri a) N1, b) N2, c) N3 ve d) N4

Şekil 4.23'te üretilen farklı süperkapasitörlerin uzun döngü galvanostatik şarj-deşarj testleriyle elde edilen kolombik verimlilikleri görülmektedir. Şekillerden görülebildiği üzere bütün süperkapasitörlerin uzun döngü galvanostatik şarj-deşarj testleri boyunca çok stabil bir şekilde kolombik verim eğrisi çizdiği gözlemlenmiştir.. Süperkapasitörlerin 5000 döngü sonrası en son ölçülen kolombik verimleri Tablo 4.7'de verilmiştir. Tablo 4.7'den de görülebildiği üzere 5000 döngü sonrasında bile süperkapasitörlerin kolombik verimlilikleri %100'e çok yakın çıkmıştır. Buradan anlayabileceğimiz üzere üretilen süperkapasitörlerin enerji verimliliği oldukça yüksek çıkmıştır [47].

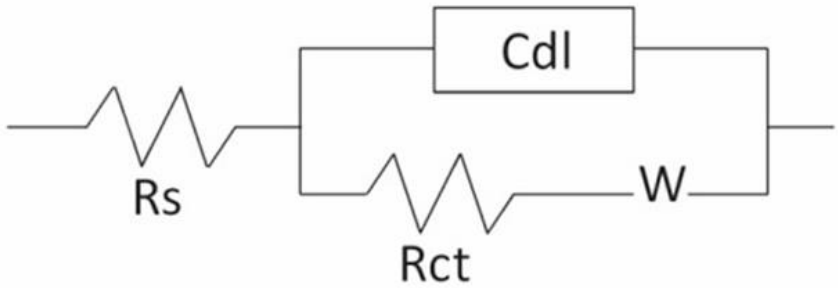
Tablo 4.7 Süperkapasitörlerin 5000 döngü sonrası % kolombik verim değerleri

Süperkapasitör	N1	N2	N3	N4
Kolombik verim (%)	99.61	99.47	99.52	99.48

4.5.1.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

N1, N2, N3 ve N4 süperkapasitörlerinin kapasitif davranışlarının daha da ileri şekilde incelenebilmeleri için uzun döngü galvanostatik şarj-deşarj testleri öncesi ve sonrasında 10 kHz ile 10 mHz aralığında EIS analizleri gerçekleştirilmiştir.

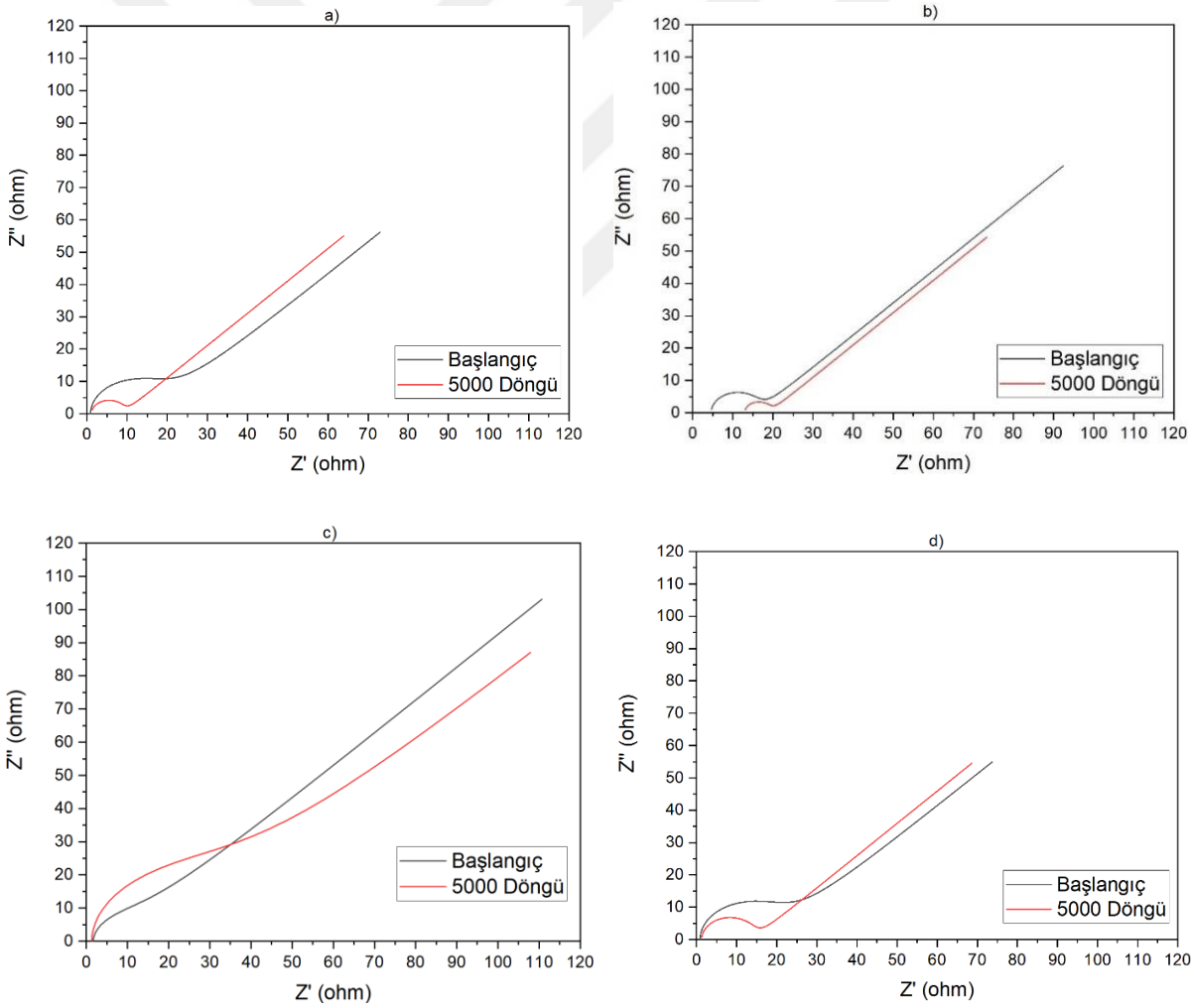
Elde edilen EIS sonuçları şekil 4.24'deki görülen eşdeğer devreye göre düzenlenmiştir. Süperkapasitörlerin Nyquist eğrileri şekil 4.25'da görülebilmektedir.



Şekil 4.24 Eşdeğer devre [48]

Tablo 4.8'de süperkapasitörlere uzun döngü testleri öncesi ve sonrası uygulanan EIS analizi sonucunda elde edilen çeşitli değerler görülmektedir. R_s çözelti direncini, R_{ct} yük transfer direncini, C_{dl} çift tabaka kapasitansını ve W ise Warburg empedansını ifade etmektedir. N1, N2 ve N4 numunelerinde R_{ct} değerlerinin başlangıçta daha yüksek ve 5000 döngü sonrasında daha düşük olduğu gözlemlenirken, N3 süperkapasitöründe bunun tam tersi bir durum olduğu gözlemlenmektedir. R_s değerlerine bakıldığında N1, N2 ve N4 numunelerinde 5000 döngü sonrası artış görülürken N3 numunesinde düşüş gözlemlenebilmektedir. C_{dl} değerlerine bakıldığında ise N1, N2 ve N4 numunelerinde 5000 döngü sonrası başlangıca göre bir düşüş

gözlemlenmekteyken N3 numunesinde bir artış olduğu gözlemlenmektedir. Yani N1, N2 ve N4'ün pseudo kapasitif performansı artmaktayken N3'ün düşmektedir. Bu da kapasitans koruma performansındaki farkları oluşturan sebeplerden biridir. Görülebileceği üzere N1, N2 ve N4 numunelerinin 5000 döngü sonrasında hepsinin çözelti dirençleri artarken yük transfer direnci düşmekte ve çift tabaka kapasitansları düşmektedir. N3 numunesinde çözelti direnci düşerken yük transfer direnci artmakta ve çift tabaka kapasitansı artmaktadır. Tablo 4.8 incelendiğinde özellikle N2 numunesinin çözelti direncinde yüksek bir artış görülmektedir. Bunun sebebi CV analizleri sırasında gördüğümüz üzere N2 süperkapasitörünün 2 adımlı redoks reaksiyonları ile yük depolaması gerçekleştirmesi dolayısıyla çözeltideki hidroksil iyonlarının diğer süperkapasitörlere göre daha hızlı şekilde tüketilmesinden dolayı gerçekleşmektedir.



Şekil 4.25 Süperkapasitörlerden EIS sonucu elde edilen Nyquist Eğrileri a) N1, b) N2, c) N3 ve d) N4

Tablo 4.8 EIS analizi sonucu elde edilen değerler

Numune	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)	$C_{dl}*10^{-3}$ (F)	W
N1 (başlangıç)	0.896	17.48	0.238	0.0159
N1 (5000 döngü sonrası)	1.144	7.834	0.014	0.0159
N2 (başlangıç)	4.619	11.61	0.016	0.0117
N2 (5000 döngü sonrası)	12.97	6.18	0.015	0.0164
N3 (başlangıç)	1.670	10.33	0.286	0.0087
N3 (5000 döngü sonrası)	1.304	30.40	0.718	0.0105
N4 (başlangıç)	0.873	19.46	0.233	0.0164
N4 (5000 döngü sonrası)	1.285	12.92	0.017	0.0164

5. TARTIŞMA

5.1. HAMMADDELERİN HAZIRLANMASI

Mineral ve hammaddelere tane küçültme amaçlı uygulanan ön işlemler genellikle reaktiviteyi arttırmaktadır [49]. Bu çalışmada atık Ni-Ti döner eğelere uygulanan mekanik yollarlar tane küçültme işlemi de bu amaçla uygulanmaktadır. Özgün ve diğ. [44] yaptığı çalışmalarda farklı asit çözeltilerinde (HNO3, HCl ve H2SO4) Ni-Ti eğelerin yalnızca tutucu kısmını ayırdıktan sonra yaptıkları deneylerde en etkili sonucu veren asit olan H_2SO_4 liçinde bile 5 M konsantrasyonda beş gün boyu 100 rpm karıştırma hızı ve 80 °C sıcaklık koşullarında sadece %14'ün üstünde bir liç verimi elde edilebilmektedir. Bu çalışmada ise yapılan ön işlemler sonucu liç deneylerinde 5 M H_2SO_4 konsantrasyonunda, 85 °C sıcaklıkta, üç saatte ve 1000 rpm karıştırma hızında nikel için %88.66 ve titanyum için %94.75 liç verimleri elde edilebilmektedir.

5.2. LİÇ DENEYLERİ

Ön işlemlerden geçirilen hammaddelerin liçi sırasında bu çalışma boyunca sıcaklık, katı/sıvı oranı ve sülfürik asit konsantrasyonunun etkileri incelenmiştir. Liç deneyleri için çözücü olarak sülfürik asit seçilmiştir. Çeşitli nikel, titanyum cevher ve atıklarında sülfürik asidin tercih edilmesi ve yüksek verim elde edilmesinden dolayı sülfürik asit tercih edilmektedir [50–52].

Liç reaksiyonları difüzyon mekanizması üzerinden ilerlediği için sıcaklık, asit konsantrasyonu ve reaksiyon yüzey alanı gibi parametreler liç verimini fazlasıyla etkileyebilmektedir [53]. Yapılan çalışmalar sonucu özellikle sıcaklığın etkisinin çok yüksek olduğu gözlemlenmektedir. Katı/sıvı oranının etkisinin de yüksek olduğu ancak bir noktadan sonra azaldığı görülmektedir. Özgün ve diğ. [44] yaptığı otoklavda liç çalışmalarında da katı/sıvı oranıyla ilgili benzer eğri görülebilmekte, yaptıkları çalışmalarda azalan katı/sıvı oranıyla verimin arttığını görmekle beraber 1/7'den 1/9 arası geçişte artık çok az bir miktarda verim artışı gözlemlenmektedir. Bizim yaptığımız çalışmalarda da benzer bir durum söz konusudur. 1/20 katı/sıvı oranından 1/50'ye geçerken beklenenden daha düşük bir verim artışı gerçekleşmektedir. İki çalışma

arasındaki katı/ sıvı oranlarındaki yüksek fark ise Özgün ve diğ. [44] çalışmalarını otoklavda yüksek basınç ve çok yüksek sıcaklıklarda (en yüksek 250 °C) gerçekleştirmekteyken, bizim çalışmalarımızda ise geri soğutmalı bir liç sisteminde ve çok daha düşük sıcaklıklarda (85 °C) çalışılmaktadır.

Bu çalışma kapsamında incelenen bir diğer parametre olan sıcaklığın ise etkisinin denenen üç farklı sıcaklıktaki sonuçlar incelendiğinde her artışla birlikte verimin kuvvetli bir şekilde arttığı gözlemlenmektedir. 5 molar asit konsantrasyonu, 70 °C ve 3 molar asit konsantrasyonu ve 85 °C' de yapılan deneyleri kıyaslayacak olursak tablo 4.2'ye bakıldığında H_2SO_4 konsantrasyonlarında büyük bir fark olmasına rağmen elde edilen verim değerlerinin birbirine çok yakın olduğu gözlemlenmektedir. Buradan aynı zamanda asit konsantrasyonunun 3'ten 5'e çıkması ile sıcaklığın 70 °C'den 85 °C'ye çıkmasının benzer miktarlarda liç verimi performanslarını arttırdıklarını gözlemleyebilmekteyiz. Aynı sıcaklıklarda (85 °C) 3 molarlık H_2SO_4 liçiyle 5 molarlık H_2SO_4 liçi sonucunda nikel için aradaki fark %17.36 iken titanyum için % 18.19 olduğu görülmektedir. Aynı H_2SO_4 konsantrasyonlarında (5 molar) 85 °C ve 70 °C'de yapılan liç deneyleri arasındaki fark ise nikel için %18.45 ve titanyum için %20.14 olduğu gözlemlenmektedir. Sayılara bakıldığında da tekrardan görülebildiği üzere test edilen parametrelerde sıcaklık ve konsantrasyon benzer performanslar göstermektedir. Özgün ve diğ. [44] yaptığı çalışmalarda da sıcaklık artışıyla birlikte stabil bir liç verimi artışı gözlemlenmektedir.

Konsantrasyonun etkisi incelendiğinde ise daha önce de bahsedildiği gibi sıcaklık ile benzer bir eğri çizmektedir. Bu yüzden konsantrasyon artışıyla birlikte verimin yüksek bir oranda arttığını söyleyebilmekteyiz. Özgün ve diğ. [44] yaptığı çalışmalarda da sıcaklıkta da olduğu gibi asit konsantrasyonu için de benzer bir şekilde gittikçe stabil bir şekilde artan liç verimi performansı görülmektedir.

5.3. ÇÖKTÜRME

Yapılan çalışmalarda liç çözeltisi alınmakta ve Sasaki ve Yonaiyama'nın [45] yaptığı çalışmalarda elde ettiği nikel ve titanyum potansiyel/pH diyagramının yardımıyla çöktürme deneylerinin gerçekleştirileceği yaklaşık pH değerleri belirlenmiş ve metallerin oksitleri ve hidroksitleri halinde çöktürülmeleri başarıyla gerçekleştirilmiştir. Öncesinde titanyum TiO_2 olarak ve sonrasında nikel $Ni(OH)_2$ olarak çöktürülmektedir. Song ve diğ. [54] yaptığı farklı

pH değerlerinde nikel hidroksit çöktürme deneylerinde de benzer pH aralıklarında nikel hidroksit çöktüğü gözlemlenmiş ve çöken hidroksitin β-$Ni(OH)_2$ olduğu belirtilmektedir. Bizim yaptığımız çalışmalarda elde ettiğimiz $Ni(OH)_2$ için yapılan XRD analizi görüntüleri ile Song ve diğ. [54] yaptığı çalışmalarda elde ettiği XRD görüntülerinin birbirine fazlasıyla benzediği görülmektedir. Buradan çöken Ni(OH)2 katısının β fazında olduğunu söyleyebilmekteyiz. Özgün ve diğ. [22] de çalışmalarında Ni-Ti çözeltisinin çöktürme işlemlerinde yakın pH değerlerinde deneme yaptıkları ve başarılı oldukları görülmektedir.

5.4. KALSİNASYON

Elde edilen TG-DTA grafiğinden öğrenildiği üzere iki adet büyük kütle düşüşünün olduğu bölgeler görülmektedir. Bunlar 200 °C ve 450 °C arası ile 650 °C ve 850 °C arasındaki bölgelerdir. Malzemede 200 °C'ye kadar %6.94 kütle kaybı görülmektedir. Bu kütle kaybının çoğunluğu nem ve hidratlardan kaynaklanmaktadır. 200 °C ile 450 °C arasında ise total kütle kaybının %14.56'sı gerçekleşmektedir. Sonrasında 650 °C'ye kadar ise %3.20'lik bir kütle kaybı daha gerçekleşmektedir. Bu aralıklardaki kütle kayıplarından 200 °C ile 450 °C arasındaki kaybın hidroksitin nikel oksitleri dönüşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Wang ve diğ. [55] yaptıkları çalışmalarda hidroksite dönüşümün gerçekleşmesinden sonra yani 200 -350 °C arası sıcaklıklardan sonra oluşan nikel oksitin NiO_x olduğu düşünülmektedir. Bu sebeple 350-650 °C arasındaki dönüşümün satabil olmayan nikel oksitlerin NiO'ya dönüşmesinden kaynaklanmaktadır [55]. Literatürdeki diğer çalışmalara [56–58] bakıldığında 650 °C'ye kadar TG-DTA eğrilerinin benzer olduğu görülmektedir, fakat 650-850 °C arası gerçekleşen ve toplam kütlenin %9.03'lük kısmı bizim çalışmamızda gözlemlenirken diğer çalışmalarda görülmemektedir. Bunun sebebi ise sülfürik asit liçi sonrası çözeltideki sülfat iyonlarının hidroksitin yanında nikel sülfat olarak çökmesinden kaynaklanmaktadır. Rana ve Jeevanahdam'ın [59] yaptığı yüzey aktif madde interkalasyonlu nikel hidroksit ürettikleri çalışmalarında sodyum dodesil sülfat kullandıkları için nikel sülfat oluşmakta ve bizim çalışmamızdakine benzer bir kütle kaybı 650-850 °C arasında gerçekleşmektedir.

5.5. Süperkapasitörler

Üretilen süperkapasitörlerin CV eğrilerine baktığımızda N2 süperkapasitöründe iki adet pik olduğunu görebilmekteyiz, yani bu bize iki adımlı bir redoks reaksiyonu gerçekleştiğini ifade etmektedir. Diğer süperkapasitör CV'lerinde ise tek bir pik görebilmekteyiz, yani tek adımlı bir

redoks reaksiyonu olduğunu söyleyebilmekteyiz. Buradan aynı zamanda en yüksek pseudo kapasitatif performansı N2 süperkapasitöründen gördüğümüzü de söyleyebilmekteyiz. CV'lere bakıldığında akım skalasının en geniş olduğu süperkapasitörün N2 olduğunu sonrasındaysa N3 olduğunu ve N1 ile N4'ün akım skalalarının birbirine benzer olduğu görülebilmektedir. Yani spesifik kapasitans değerlerinin sıralamasının da bu sırada olması gerekmektedir. 10 $mV.s^{-1}$ tarama hızında elde edilen CV analizinden yapılan hesaplamalar sonrası da sıralamanın doğru olduğunu görebilmekteyiz. Aynı zamanda 0.25 $mA.cm^{-2}$ akım yoğunluğunda yapılan galvanostatik şarj-deşarj testleri sonucu elde edilen spesifik kapasitans değerleri de CV eğrileriyle elde edilen sonuçları doğrulamaktadır. Spesifik kapasitans değerleri N2 için 87.918, N3 için 73.008, N4 için 61.411 ve N1 için 58.011 $mF.cm^{-2}$ olarak hesaplanmıştır. Bu üretilen farklı süperkapasitörler arasındaki en büyük fark ise ilk olarak N1'de aktif madde olarak nikel hidroksit kullanılmakta iken diğer süperkapasitörlerde nikel oksit kullanılmaktadır. İkinci olarak N2, N3 ve N4 arasındaki fark ise aktif maddelerin farklı kalsinasyon sıcaklıklarında elde edilen oksitler olmasıdır. Literatürde [57,58,60] bulunan diğer çalışmalarda da kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla beraber spesifik kapasitans değerlerinde bir düşüş görülmektedir. Zhao ve diğ. [57] yaptıkları çalışmada sırasıyla 300, 400 ve 500 °C'de kalsine edilen numuneler için 2 $mV.s^{-1}$ tarama hızında 365, 230 ve 105 $F.g^{-1}$ spesifik kapasitans değerlerinin elde etmiş bulunmaktadırlar. Vijayakumar ve diğ. [60] ise çalışmalarında 300, 400 ve 500 °C sıcaklıkta kalsine edilen numunelerin sırasıyla spesifik kapasitans değerlerini 263, 216 ve 179 $F.g^{-1}$ olarak ölçmüş bulunmaktadırlar.

Tablo 5.1 Literatürdeki çalışmalarda NiO elektrotlardan elde edilen spesifik kapasitans değerleri

Elektrot	Elektrolit	Spesifik kapasitans	Karakterizasyon koşulları	Referans
NiO/C	1 M KOH	248 $mF.cm^{-2}$	1 $mA.cm^{-2}$	[61]
NiO nanoflakes	1 M KOH	74.8 $mF.cm^{-2}$	10 $mV.s^{-1}$	[62]
NiO/VGN	1 M KOH	129 $mF.cm^{-2}$	10 mV.s-1	[63]
NiO/VGN	1 M KOH	16.8 $mF.cm^{-2}$	10 mV.s-1	[64]

NiO/C	6 M KOH	87.918 $mF.cm^{-2}$	10 $mV.s^{-1}$	Bu çalışma
NiO/C	6 M KOH	69.7 $mF.cm^{-2}$	0.25 $mA.cm^{-2}$	Bu çalışma

Bu çalışma boyunca üretilen süperkapasitörlerin uzun döngü performansına bakıldığında N3 hariç tüm süperkapasitörlerin uzun döngü sonunda % kapasitanslarının arttığı gözlemlenmektedir. Buradan anlaşılabileceği üzere N1, N2 ve N4 süperkapasitörlerinin elektrodlarının kapasitanslarının, elektrolit ve elektrotlar arasında daha iyi bir etkileşim gerçekleşmesi ve sonucunda daha fazla aktif yüzeyin elektrokimyasal reaksiyonlara katılmasıyla bir self-aktivasyon süreci geçirmeleri sebebiyle arttığı görülmektedir [65,66].

N1, N2 ve N4 süperkapasitörlerinin kapasitanslarının artış ve N3'ün kapasitansının düşüş davranışları EIS analizi sonuçlarına bakıldığında da açıklanabilmektedir. R_{ct} değerleri incelendiğinde N1, N2 ve N4 için 5000 döngü sonrası düşüş gözlemlenirken N3 için artış gözlemlenmekte ve buradan görebileceğimiz üzere N1, N2 ve N4'ün yük taşıma dirençleri düştüğünden dolayı uzun döngü performanslarının %100 üzeri çıkmasını ve N3 için de %100'ün altında çıkmasını doğal karşılayabilmekteyiz [67]. N2 ve N3 süperkapasitörlerinin Warburg empedanslarının arttığını N1 ve N4 'ün ise sabit kaldığını görmekteyiz. Warburg empedansının artışı N2 ve N3 süperkapasitörlerinde porozitenin arttığını işaret edebilmektedir. 5000 döngü sonrası galvanostatik şarj deşarj testi sonrası en yüksek Warburg empedansı değerleri ise N2 ve N4 çok yakın değerlerde is N1 görülmektedir. Böylece porozite oranının üretilen süperkapasitörler arasında en yüksek bu üçünde olduğunu söyleyebilmekteyiz [68].

Tablo 5.1 bize süperkapasitörlerde NiO aktif maddesinin kullanıldığı farklı çalışmalarda elde edilen spesifik kapasitans değerlerini göstermektedir. Kendi elde ettiğimiz değerleri diğer çalışmalarla karşılaştırdığımızda elde ettiğimiz spesifik kapasitans değerlerinin literatürde elde edilen değer aralığında olduğunu gözlemleyebilmekteyiz. Buradan yola çıkarak, atık Ni-Ti döner eğelerden elde edilen $Ni(OH)_2$ ve NiO ile üretilen süperkapasitörlerin birincil yöntemlerle elde edilen hammaddelerle üretilen süperkapasitörlerin yerine kullanılabileceği kanısına varılabilmektedir.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada endodontik bir atık olan Ni-Ti döner eğelerden metalik değerleri kazanmak amaçlanmaktaydı ve bu hidrometalurjik bir proses aracılığıyla gerçekleştirilebilmiştir. Sonrasında ise kazanılan metalik değerler ile farklı performanslar veren farklı süperkapasitörler üretilmektedir.

Ni-Ti alaşımı geri soğutmalı bir sistemde liç işlemine tabi tutulmuştur. Liç ajanı olarak H_2SO_4 kullanılmaktadır. Farklı katı/sıvı oranlarının (1/10, 1/20 ve 1/50), farklı sıcaklıkların (55 °C, 70 °C ve 85 °C) ve farklı H_2SO_4 konsantrasyonlarının (1, 3 ve 5 M) liç verimine etkileri incelenmiştir. Nikel ve titanyumun liç verimleri ICP-OES analizi ile belirlenmiştir.

5 M H_2SO_4 konsantrasyonu, 1/50 katı/sıvı oranı ve 85 °C sıcaklık optimum liç koşulları olarak belirlenmiştir. Optimum koşullarda Nikel için %88.66 ve titanyum için %94.75 liç verimliliği elde edilmektedir.

TiO_2 ve $Ni(OH)_2$ ayrı ayrı çöktürülmesi NaOH çözeltisi yardımıyla bir pH ayarlaması prosesiyle gerçekleştirilmiştir. Çöktürülen katıların bileşimleri XRD analizi yardımıyla belirlenmiştir.

$Ni(OH)_2$ TG-DTA analizinden elde edilen bilgilere dayanılarak farklı sıcaklıklarda (450 °C, 650 °C ve 850 °C) kalsine edilmektedir. Kalsine edilen $Ni(OH)_2$ katısının dönüşümüyle oluşan katıların bileşimleri XRD analizi yardımıyla belirlenmektedir. $Ni(OH)_2$ ve kalsinasyon sonucu elde edilen katıların morfolojik incelemesi FE-SEM analiziyle yapılmıştır.

Dört farklı asimetrik düğme tipi süperkapasitör üretilmiştir. $Ni(OH)_2$ ve onun kalsine edilmesiyle elde edilen NiO, karbon karası ve PVDF ile karıştırılarak dört farklı süperkapasitör anotu üretilmektedir. Süperkapasitörlerin hepsi için tek bir tip katot kullanılmakta olup bu katot, grafit ve PVDF'in karıştırılmasıyla üretilmektedir. Elektrolit olarak 6 M KOH kullanılmaktadır. Üretilen süperkapasitörlerin elektrokimyasal analizleri EIS, CV ve galvanostatik şarj-deşarj testleri ile yapılmıştır.

Tüm süperkapasitörler içinde, 10 $mV.s^{-1}$ tarama hızında 87.918 $mF.cm^{-2}$ spesifik kapasitans değerlerine ulaşarak N2 süperkapasitörü en iyi spesifik kapasitans değerlerini vermektedir.

En iyi kapasitans koruma performansına sahip süperkapasitör ise %126.24'lık performans ile N1 süperkapasitörü olarak belirlenmiştir.

Üretilen süperkapasitörler literatürdeki benzer çalışmalarda üretilen süperkapasitörlerden elde edilen spesifik kapasitans sonuçlarıyla karşılaştırıldığında elde edilen değerlerin beklenen aralıklarda olduğu net bir şekilde söylenebilmektedir.

Sonuç olarak, hidrometalurjik bir proses aracılığıyla endodontik bir atık olan Ni-Ti döner eğelerden geri dönüştürülerek elde edilen metalik değerlerle üretilen farklı süperkapasitörlerin, birincil kaynaklardan elde edilen aktif materyallerle üretilen süperkapasitörlere başarılı bir şekilde alternatif olabileceğini kanıtlamış bulunmaktayız.

KAYNAKLAR

[1]. Walia, H., Brantley, W.A., Gerstein, H., 1988, An initial investigation of the bending and torsional properties of nitinol root canal files, *Journal of endodontics*, 14, 346–351.

[2]. Thompson, S.A., 2000, An overview of nickel–titanium alloys used in dentistry, *International endodontic journal*, 33, 297–310.

[3]. Pelton, A.R., Russell, S.M., DiCello, J., 2003, The physical metallurgy of nitinol for medical applications, *JOM*, 55, 33–37.

[4]. Kulshrestha, R., 2019, Recycling of Nickel Titanium Alloy Wires in Orthodontics.

[5]. Kai, W.-Y., Chang, K.-C., Wu, H.-F., Chen, S.-W., Yeh, A.-C., 2019, Formation mechanism of Ni2Ti4O in NITI shape memory alloy, *Materialia*, 5, 100194.

[6]. González, A., Goikolea, E., Barrena, J.A., Mysyk, R., 2016, Review on supercapacitors: Technologies and materials, *Renewable and sustainable energy reviews*, 58, 1189–1206.

[7]. Poonam, Sharma, K., Arora, A., Tripathi, S.K., 2019, Review of supercapacitors: Materials and devices, *Journal of energy storage*, 21, 801–825.

[8]. Shao, Y., El-Kady, M.F., Sun, J., Li, Y., Zhang, Q., Zhu, M., Wang, H., Dunn, B., Kaner, R.B., 2018, Design and Mechanisms of Asymmetric Supercapacitors, *Chemical reviews*, 118, 9233–9280.

[9]. Zhang, L.L., Zhao, X.S., 2009, Carbon-based materials as supercapacitor electrodes, *Chemical society reviews*, 38, 2520.

[10]. Choudhary, N., Li, C., Moore, J., Nagaiah, N., Zhai, L., Jung, Y., Thomas, J., 2017, Asymmetric Supercapacitor Electrodes and Devices, *Advanced materials*, 29, 1605336–1605366.

[11]. Mohd Abdah, M.A.A., Azman, N.H.N., Kulandaivalu, S., Sulaiman, Y., 2020, Review of the use of transition-metal-oxide and conducting polymer-based fibres for high-performance supercapacitors, *Materials & design*, 186, 108199.

[12]. Delbari, S.A., Ghadimi, L.S., Hadi, R., Farhoudian, S., Nedaei, M., Babapoor, A., Sabahi Namini, A., Le, Q. Van, Shokouhimehr, M., Shahedi Asl, M., Mohammadi, M., 2021, Transition metal oxide-based electrode materials for flexible supercapacitors: A review, *Journal of alloys and compounds*, 857, 158281.

[13]. Khot, M., Kiani, A., 2022, A review on the advances in electrochemical capacitive charge storage in transition metal oxide electrodes for pseudocapacitors, *International journal of energy research*, 46, 21757–21796.

[14]. 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.

[15]. KAUFFMAN, G.B., MAYO, I., 1997, The Story of Nitinol: The Serendipitous Discovery of the Memory Metal and Its Applications, *The chemical educator*, 2, 1–21.

[16]. Mohd Jani, J., Leary, M., Subic, A., Gibson, M.A., 2014, A review of shape memory alloy research, applications and opportunities, *Materials & design (1980-2015)*, 56, 1078–1113.

[17]. Pelton, A.R., Dicello, J., Miyazaki, S., 2000, Optimisation of processing and properties of medical grade Nitinol wire, *Minimally invasive therapy & allied technologies*, 9, 107–118.

[18]. Stoeckel, D., 2000, Nitinol medical devices and implants, *Minimally invasive therapy & allied technologies*, 9, 81–88.

[19]. Hodgson, D., Russell, S., 2000, Nitinol melting, manufacture and fabrication, *Minimally invasive therapy & allied technologies*, 9, 61–65.

[20]. Pelton, A.R., Russell, S.M., DiCello, J., 2003, The physical metallurgy of nitinol for medical applications, *Journal of the minerals*, 55, 33–37.

[21]. ASTM, F., 2002, 2063-00 Standard Specification for Wrought Nickel-Titanium Shape Memory Alloys for Medical Devices and Surgical Implants,.

[22]. Elahinia, M.H., Hashemi, M., Tabesh, M., Bhaduri, S.B., 2012, Manufacturing and processing of NiTi implants: A review, *Progress in materials science*, 57, 911–946.

[23]. Mwangi, J.W., Nguyen, L.T., Bui, V.D., Berger, T., Zeidler, H., Schubert, A., 2019, Nitinol manufacturing and micromachining: A review of processes and their suitability in processing medical-grade nitinol, *Journal of manufacturing processes*, 38, 355–369.

[24]. Moravej, M., Mantovani, D., 2011, Biodegradable Metals for Cardiovascular Stent Application: Interests and New Opportunities, *International journal of molecular sciences*, 12, 4250–4270.

[25]. Bansiddhi, A., Sargeant, T.D., Stupp, S.I., Dunand, D.C., 2008, Porous NiTi for bone implants: A review, *Acta biomaterialia*, 4, 773–782.

[26]. Shrivastava Sanjay et al., ed., 2004, Medical device materials: Proceedings from the materials & processes for medical devices conference 2003, 8-10 september 2003, in: ASM International, California, .

[27]. Bram, M., Ebel, T., Wolff, M., Cysne Barbosa, A.P., Tuncer, N., 2013, Applications of powder metallurgy in biomaterials, in: Advances in Powder Metallurgy, Elsevier, : pp. 520–554.

[28]. Li, Y.-H., Rao, G.-B., Rong, L.-J., Li, Y.-Y., Ke, W., 2003, Effect of pores on corrosion characteristics of porous NiTi alloy in simulated body fluid, *Materials science and engineering: a*, 363, 356–359.

[29]. Jiang, H.C., Rong, L.J., 2006, Effect of hydroxyapatite coating on nickel release of the porous NiTi shape memory alloy fabricated by SHS method, *Surface and coatings technology*, 201, 1017–1021.

[30]. Meng, C., Gall, O.Z., Irazoqui, P.P., 2013, A flexible super-capacitive solid-state power supply for miniature implantable medical devices, *Biomedical microdevices*, 15, 973–983.

[31]. Grahame, D.C., 1941, Properties of the Electrical Double Layer at a Mercury Surface. I. Methods of Measurement and Interpretation of Results, *Journal of the american chemical society*, 63, 1207–1215.

[32]. Conway, B.E., Gileadi, E., 1962, Kinetic theory of pseudo-capacitance and electrode reactions at appreciable surface coverage, *Transactions of the faraday society*, 58, 2493.

[33]. Srinivasan, S., Gileadi, E., 1966, The potential-sweep method: A theoretical analysis, *Electrochimica acta*, 11, 321–335.

[34]. Fleischmann, S., Mitchell, J.B., Wang, R., Zhan, C., Jiang, D., Presser, V., Augustyn, V., 2020, Pseudocapacitance: From Fundamental Understanding to High Power Energy Storage Materials, *Chemical reviews*, 120, 6738–6782.

[35]. Bakker, M.G., Frazier, R.M., Burkett, S., Bara, J.E., Chopra, N., Spear, S., Pan, S., Xu, C., 2012, Perspectives on supercapacitors, pseudocapacitors and batteries, *Nanomaterials and energy*, 1, 136–158.

[36]. Wang, Y., Song, Y., Xia, Y., 2016, Electrochemical capacitors: mechanism, materials, systems, characterization and applications, *Chemical society reviews*, 45, 5925–5950.

[37]. Wang, Y., Guo, J., Wang, T., Shao, J., Wang, D., Yang, Y.-W., 2015, Mesoporous Transition Metal Oxides for Supercapacitors, *Nanomaterials*, 5, 1667–1689.

[38]. Lu, Q., Chen, J.G., Xiao, J.Q., 2013, Nanostructured Electrodes for High-Performance Pseudocapacitors, *Angewandte chemie international edition*, 52, 1882–1889.

[39]. Wang, Q., Yong, F.N., Xiao, Z.H., Chen, X.Y., Zhang, Z.J., 2016, Simply incorporating an efficient redox additive into KOH electrolyte for largely improving electrochemical performances, *Journal of electroanalytical chemistry*, 770, 62–72.

[40]. Duffy, N.W., Baldsing, W., Pandolfo, A.G., 2008, The nickel–carbon asymmetric supercapacitor—Performance, energy density and electrode mass ratios, *Electrochimica acta*, 54, 535–539.

[41]. Machida, K., Suematsu, S., Ishimoto, S., Tamamitsu, K., 2008, High-Voltage Asymmetric Electrochemical Capacitor Based on Polyfluorene Nanocomposite and Activated Carbon, *Journal of the electrochemical society*, 155, A970.

[42]. Wang, Q., Nie, Y.F., Chen, X.Y., Xiao, Z.H., Zhang, Z.J., 2016, Controllable synthesis of 2D amorphous carbon and partially graphitic carbon materials: Large improvement of electrochemical performance by the redox additive of sulfanilic acid azochromotrop in KOH electrolyte, *Electrochimica acta*, 200, 247–258.

[43]. Naoi, K., Nagano, Y., 2013, Li-Ion-Based Hybrid Supercapacitors in Organic Medium, in: Supercapacitors, Wiley, : pp. 239–256.

[44]. Özgün, M.İ., Terlemez, A., Açma, M., Eker, Y., Batıbay, A., 2020, Recovering of Disposed Nickel – Titanium Rotary Endodontic Files via Sulfuric Acid Leaching Treatments, *El-cezeri fen ve mühendislik dergisi*, 8, 1–10.

[45]. Sasaki, D., Yonaiyama, Y., 2018, Synthesis of double oxide NiTiO3 using dissolution phenomena of titanium and nickel, *Journal of japan institute of light metals*, 68, 73–76.

[46]. Sun, H., Ma, Z., Qiu, Y., Liu, H., Gao, G., 2018, Ni@NiO Nanowires on Nickel Foam Prepared via “Acid Hungry” Strategy: High Supercapacitor Performance and Robust Electrocatalysts for Water Splitting Reaction, *Small*, 14, 1800294–1800306.

[47]. Aydin, O., Birol, B., Gencten, M., 2023, Production of ZnS based supercapacitor electrode material from ferrochrome ash waste, *Ionics*, 29, 3335–3352.

[48]. Zhu, J., Xiang, L., Xi, D., Zhou, Y., Yang, J., 2018, One-step hydrothermal synthesis of flower-like CoS hierarchitectures for application in supercapacitors, *Bulletin of materials science*, 41, 54.

[49]. Baláž, P., 2003, Mechanical activation in hydrometallurgy, *International journal of mineral processing*, 72, 341–354.

[50]. Kursunoglu, S., Kaya, M., 2016, Atmospheric pressure acid leaching of Caldag lateritic nickel ore, *International journal of mineral processing*, 150, 1–8.

[51]. Önal, M.A.R., Topkaya, Y.A., 2014, Pressure acid leaching of Çaldağ lateritic nickel ore: An alternative to heap leaching, *Hydrometallurgy*, 142, 98–107.

[52]. Pinto, I.S.S., Soares, H.M.V.M., 2013, Microwave-assisted selective leaching of nickel from spent hydrodesulphurization catalyst: A comparative study between sulphuric and organic acids, *Hydrometallurgy*, 140, 20–27.

[53]. Free, M.L., 2022, Hydrometallurgy, Springer International Publishing, Chambridge, .

[54]. Song, Q., Tang, Z., Guo, H., Chan, S.L.I., 2002, Structural characteristics of nickel hydroxide synthesized by a chemical precipitation route under different pH values, *Journal of power sources*, 112, 428–434.

[55]. Wang, C.-B., Gau, G.-Y., Gau, S.-J., Tang, C.-W., Bi, J.-L., 2005, Preparation and characterization of nanosized nickel oxide, *Catalysis letters*, 101, 241–247.

[56]. Vijayakumar, S., Nagamuthu, S., Muralidharan, G., 2013, Porous NiO/C Nanocomposites as Electrode Material for Electrochemical Supercapacitors, *ACS sustainable chemistry & engineering*, 1, 1110–1118.

[57]. Zhao, J., Liu, H., Zhang, Q., 2017, Preparation of NiO nanoflakes under different calcination temperatures and their supercapacitive and optical properties, *Applied surface science*, 392, 1097–1106.

[58]. Li, Q., Ni, H., Cai, Y., Cai, X., Liu, Y., Chen, G., Fan, L.-Z., Wang, Y., 2013, Preparation and supercapacitor application of the single crystal nickel hydroxide and oxide nanosheets, *Materials research bulletin*, 48, 3518–3526.

[59]. Rana, P., Jeevanandam, P., 2023, Synthesis of NiO Nanoparticles via Calcination of Surfactant Intercalated Layered Nickel Hydroxides and their Application as Adsorbent, *Journal of cluster science*, 34, 517–533.

[60]. Vijayakumar, S., Nagamuthu, S., Muralidharan, G., 2013, Supercapacitor Studies on NiO Nanoflakes Synthesized Through a Microwave Route, *ACS applied materials & interfaces*, 5, 2188–2196.

[61]. Luan, F., Wang, G., Ling, Y., Lu, X., Wang, H., Tong, Y., Liu, X.-X., Li, Y., 2013, High energy density asymmetric supercapacitors with a nickel oxide nanoflake cathode and a 3D reduced graphene oxide anode, *Nanoscale*, 5, 7984.

[62]. Chen, Y., Wang, Y., Sun, P., Yang, P., Du, L., Mai, W., 2015, Nickel oxide nanoflake-based bifunctional glass electrodes with superior cyclic stability for energy storage and electrochromic applications, *Journal of materials chemistry a*, 3, 20614–20618.

[63]. Kumar, V.M., Polaki, S.R., Krishnan, R., Sarguna, R.M., Mathews, T., 2023, Binder-free vertical graphene nanosheets templated NiO petals for high-performance supercapacitor applications, *Journal of alloys and compounds*, 931, 167420.

[64]. Sahoo, G., Polaki, S.R., Pazhedath, A., Krishna, N.G., Mathews, T., Kamruddin, M., 2021, Synergetic Effect of NiO_x Decoration and Oxygen Plasma Treatment on Electrochemical Capacitor Performance of Vertical Graphene Nanosheets, *ACS applied energy materials*, 4, 791–800.

[65]. Yao, B., Yuan, L., Xiao, X., Zhang, J., Qi, Y., Zhou, J., Zhou, J., Hu, B., Chen, W., 2013, Paper-based solid-state supercapacitors with pencil-drawing graphite/polyaniline networks hybrid electrodes, *Nano energy*, 2, 1071–1078.

[66]. Yasa, S., Birol, B., Donmez, K.B., Gencten, M., 2024, Recovery of cobalt based materials from spent Li-ion batteries and their use as electrode material for supercapacitor, *Journal of energy storage*, 81, 110291.

[67]. Mondal, M., Das, B., Howli, P., Das, N.S., Chattopadhyay, K.K., 2018, Porosity-tuned NiO nanoflakes: Effect of calcination temperature for high performing supercapacitor application, *Journal of electroanalytical chemistry*, 813, 116–126.

[68]. Arvas, M.B., Gürsu, H., Gencten, M., Sahin, Y., 2021, Preparation of different heteroatom doped graphene oxide based electrodes by electrochemical method and their supercapacitor applications, *Journal of energy storage*, 35, 102328.