T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GÖZENEKLİ ELEKTROTLARDAN SÜPERKAPASİTÖR ÜRETİLMESİ VE ELEKTROKİMYASAL PERFORMANSLARININ ARAŞTIRILMASI

Kübra Begüm TANGİL

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Fizik Anabilim Dalı
Fizik Programı

Danışman
Doç. Dr. Önder YARGI

Temmuz, 2021

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GÖZENEKLİ ELEKTROTLARDAN SÜPERKAPASİTÖR ÜRETİLMESİ VE ELEKTROKİMYASAL PERFORMANSLARININ ARAŞTIRILMASI

Kübra Begüm TANGİL tarafından hazırlanan tez çalışması 13/07/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Fizik Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Önder YARGI
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Önder YARGI, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Baki AKSAKAL, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Dr. Öğretim Üyesi Hakan ERKOL, Üye
Boğaziçi Üniversitesi _____

Danışmanım Doç. Dr. Önder YARGI sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Gözenekli Elektrotlardan Süperkapasitör Üretilmesi ve Elektrokimyasal Performanslarının Araştırılması başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Kübra Begüm TANGİL

İmza

Bu tezi tüm sevdiklerime ve kolektife ithaf ediyorum.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın oluşturulması ve tamamlanması süreci boyunca yol gösterici olan tez danışmanım Doç.Dr.Önder YARGI' ya süreç boyunca gösterdiği destek ve anlayışı için çok teşekkür ederim.Ayrıca çalışma süreci boyunca ne zaman ihtiyacım olsa her durumda yardımlarını esirgemeyen İbrahim YILMAZ'a,manevi desteğini esirgemeyen aileme,her umutsuzluğa düştüğümde yanımda olan sevgili Serpil Berat TEZGÖR' e ve yanımda olan tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Kübra Begüm TANGİL

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ vii

KISALTMA LİSTESİ viii

ŞEKİL LİSTESİ xii

TABLO LİSTESİ xiii

ÖZET xiv

ABSTRACT xv

1 GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti 1

1.2 Tezin Amacı 5

1.3 Hipotez 5

2 LİTERATÜR TARAMASI 7

2.1 Süperkapasitör Türleri 7

2.1.1 Elektriksel Çift Tabakalı Kapasitörler 8

2.1.2 Pseudokapasitörler 9

2.1.3 Hibrit Kapasitörler 10

2.2 Süperkapasitör Özellikleri 11

2.3 Süperkapasitör Bileşenleri 12

2.4 Süperkapasitörlerin Temel Çalışma Prensipleri 13

2.5 Elektrot 14

2.5.1 Karbon Esaslı Elektrotlar 14

2.5.2 Metal Oksit Elektrotlar 17

2.6 Elektrolit 22

2.6.1 Ayırıcı 25

2.7 Hibrit Süperkapasitörler 25

2.7.1 Kompozit Hibritler 26

2.7.2 Asimetrik Hibritler 27

2.7.3 GO/Metal Nanopartikül Bazlı Nanokompozitler 28

2.8 Elektrokimyasal Yöntemler 29
2.8.1 Cycling Voltametri 30
2.8.2 Galvanostatik Şarj-Deşarj 30
2.8.3 Kronoamperometri ve Kronopotansiyometri 31

3 DENEYSEL ÇALIŞMALAR 32
3.1 PAAM Hidrojel 32
3.2 Ni ve Cu Köpüklerin Grafen Kaplanması 32
3.3 Coin Cell Tasarımı 32
3.4 Karakterizasyon 33

4 SONUÇ VE ÖNERİLER 34

KAYNAKÇA 44

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR 58

SİMGE LİSTESİ

ε_r	Bağıl dielektrik sabiti
ε_0	Boşluğun permitivitesi
ε	Yalıtkan malzemenin dielektrik katsayısı

KISALTMA LİSTESİ

A	Levha alanı
AAm	Akrilamid
AC	Aktif karbon
ACN	Asetonitril
Ag	Gümüş
AK	Aktif karbon
APS	Amonyum persürfat
Au	Altın
BAAm	Metilen bisakrilamit
C	Kapasitans
CA	Kronoamperometri
cm	santimetre
CNT	Karbon nanotüp
Co	Kobalt
CO_2	Karbon dioksit
Co_3O_4	Kobalt oksit
CP	Kronopotansiyometri
Cr	Krom
Csp	Spesifik kapasitans
CV	Çevrimli voltametri
CVD	Kimyasal buhar biriktirme
d	Elektrotlar arası uzaklık
dk	dakika

E	Enerji
EDL	Elektriksel çift tabaka
EDLC	Elektriksel çift tabakalı kapasitör
EIS	Elektrokimyasal empedans spektropisi
$EMIMBF_4$	1-etil-3-metilimidazolyum tetrafloroborat
ESR	Eşdeğer sei direnç
ESS	Enerji depolama sistemi
F	Farad
F/g	Spesifik kapasitans
g/cm^2	g/cm^2
GCD	Galvonostatik şarj-deşarj
GMO	Geçiş metali oksit
H^+	Hidrojen iyonu
H_2O	Su
H_2SO_4	Sülfirik asit
Hc	Hibritkapasitör
HCl	Hidrokliorik asit
HNO_3	Nitrit asit
IL	İyonik sıvı
$KClO_3$	Potasyum klorat
$KMnO_4$	Potasyum permanganat
KNT	Karbon türevli karbon
KTK	Karbür türevli karbon
$LiAlH_4$	Lityum alüminyum hidrür
$LiCLO_4$	Lityum perklorat
$LiSO_4$	Lityum tetrakloroalüminat
M	Molarite
mA	Miliamper
mA/g	mA/g

mg	Miligram
mL	Mililitre
Mn	Mangan
MnO2	Mangan oksit
MTMO	Karışık geçiş metal oksit
mV/sn	mV/sn
MWCNT	Çok duvarlı karbon nanotüp
$MxCo_3 - xO_4$	Spinel metal kobaltit
N	Azot
Na_2SO_3	Sodyum sülfit
Na_2SO_4	Sodyum sülfat
$NaBH_4$	Sodyum borhidrit
NaH	Sodyum hidrür
NaH	Sodyum hidrür
NEC	Nippon Electric Company
$Ni(OH)_2$	Nikel hidroksit
NiO	Nikel oksit
nm	Nanometre
OH^-	Hidroksil iyonu
PAAM	Poliakrilamid
PAN	Poliakrilonitril
PANI	Polianilin
Pb	Kurşun
PC	Propilen karbonat
Pc	Pseudokapasitör
Pd	Paladyum
Q	Elektriksel yük
rGO	Grafen oksit
Ru(IV)	Rutenyum4

Ru(ll)	Rutenyum2
RuO_2	Rutenyum oksit
RuO_4	Rutenyum tetraoksit
S	Kükürt
Sc	Süperkapasitör
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SWCNT	Tek duvarlı karbon nanotüp
$TEABF_4$	Tetraetilamonyum tetrafloroborat
TEMED	Tetrametil etilen diamin
TFMS	Triflorometansülfonil
TMO	Geçiş metal oksit
V	Potansiyel fark
V_2O_5	Vanadyum(V) oksit
W/kg	Güç yoğunluğu
Wh/kg	Enerji yoğunluğu
Zn	Çinko
µm	Mikrometre

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Süperkapasitör türleri 7
Şekil 2.2 Elektriksel çift tabaka modelleri 8
Şekil 2.3 Pseudokapasitif şarj mekanizmaları 10
Şekil 2.4 Ragone Plot 11
Şekil 2.5 Süperkapasitör temel tasarımı 12
Şekil 2.6 Karbon nanotüp 17
Şekil 2.7 Hibrit süperkapasitörlerin sınıflandırılması 25
Şekil 2.8 Elektrokimyasal indirgeme metodu 28
Şekil 4.1 Grafen nano plakalara ait SEM görüntüsü (a) ve Raman spektrumu (b) 34
Şekil 4.2 Grafen tane boyutu dağılımı 35
Şekil 4.3 Cu (a,c) ve grafen kaplı Cu köpüğe (b,d) ait SEM görüntüleri 35
Şekil 4.4 Grafen kaplı bakır köpüğün EDS spektrumu 36
Şekil 4.5 Ni (a,c) ve grafen kaplı Ni köpüğe (b,d) ait SEM görüntüleri 36
Şekil 4.6 Grafen kaplı Ni elektrotun EDS spektrumu 37
Şekil 4.7 Simetrik Sc'lerin farklı tarama hızlarındaki CV grafigi 38
Şekil 4.8 Simetrik ve asimetrik Sc'lerin CV grafiği-200 mv/sn 38
Şekil 4.9 Simetrik Sc'lerin GCD eğrileri 39
Şekil 4.10 Simetrik ve asimetrik Sc'lerin GCD eğrileri-0.5mA 39
Şekil 4.11 Süperkapasitörlerin farklı akım seviyelerindeki gravimetrik spesifik kapasitans grafiği 40
Şekil 4.12 Simetrik ve asimetrik Sc'lerin Ragone Plot üzerinde gösterimi 41
Şekil 4.13 G-Ni/G-Ni ve G-Ni/G-Cu Sc'lerin çevrim kararlılığı-5000 çevrim 42

TABLO LİSTESİ

Tablo 4.1 G-Cu/G-Cu, G-Ni/G-Ni ve G-Cu/G-Ni süperkapasitörlerin performansı 41

ÖZET

Gözenekli Elektrotlardan Süperkapasitör Üretilmesi ve Elektrokimyasal Performanslarının Araştırılması

Kübra Begüm TANGİL

Fizik Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Önder YARGI

Süperkapasitörler yüksek güç performansına ve uzun kullanım ömrüne sahip enerji depolama sistemleridir. Yapısında kullanılan bileşenlere bağlı olarak özellikleri değişiklik göstermekte ve arzu edilen kullanım yerine göre kolayca tasarlanabilmektedir. Grafen esaslı süperkapasitörler, yüksek güç ve yüksek çevrim kararlılığına sahiptir. Bu özellikleri sayesinde geniş kullanım alanlarına sahip olmaktadır. Bir süperkapasitörün özellikleri kullanılan bileşenlerin özelliklerine ek olarak bileşenlerin birbiri arasındaki uyuma bağlıdır. Bu uyum elektrot ile elektrolit arasındaki etkileşimi kuvvetlendirici yönde olması durumunda çok yüksek performans sağlamaktadır. Buradan hareketle grafen esaslı süperkapasitör üretimi sırasında altlık olarak seçilen bakır ve nikel malzemeler ile grafen uyumu, ayırıcı ile elektrolit uyumu ve bunun sonucunda ortaya çıkacak elektrokimyasal özellikler bu çalışmanın araştırma konusunu oluşturmaktadır. Bu çalışmada nikel-grafen, bakır-grafen elektrot üretimi, yüksek iyon geçirgenliğine sahip poliakrilamid jel ayırıcı sentezi çalışmış ve iyonik bis (trifloraметansülfonil) imid (bisimid) ile etkileşimleri değerlendirmiş, CR2032 standardında tam bir süperkapasitör üretilmiş ve üretilen süperkapasitörlerin elektrokimyasal performans ölçümleri yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: süperkapasitör, karbon esaslı, ayırıcı

ABSTRACT

Production of Supercapacitors from Porous Electrodes and Investigation of Electrochemical Performances

Kübra Begüm TANGİL

Department of Physics
Master of Science Thesis

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Önder YARGI

Supercapacitors are energy storage systems with high power performance and long lifetime. Its properties vary depending on the components used in its structure and can be easily designed according to the desired use. Graphene-based supercapacitors have high power and high cycle stability. Thanks to these features, it has wide usage areas. The properties of a supercapacitor depend on the properties of the components used, as well as the compatibility between the components. This compatibility provides very high performance if the interaction between the electrode and the electrolyte is in the direction of strengthening. From this point of view, the compatibility of copper and nickel materials with the copper and nickel materials chosen as the substrate during the production of graphene-based supercapacitors, the compatibility of the separator with the electrolyte, and the electrochemical properties that will emerge as a result are the research subjects of this study. In this study, nickel-graphene, copper-graphene electrode production, high ion permeability polyacrylamide gel separator synthesis was studied and the interactions with ionic bis (trifluoromethanesulfonyl) imide (bisimide) were evaluated, a complete supercapacitor was produced in CR2032 standard and electrochemical performance measurements of the produced supercapacitors were made.

Keywords: supercapacitor, carbon based, seperator

YILDIZ TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF SCIENCE AND ENGINEERING

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Dünya nüfusunun artması ve ekonominin gelişmesi ile beraber devamlı olarak artan enerji ihtiyacının karşılanmasında fosil yakıtlar temel enerji kaynağıdır. Fosil yakıtların kullanımı ile ortaya çıkan sera gazları küresel ısınma ve iklim değişiklerine neden olmaktadır. Daha yaşanabilir bir geleceğe sahip olmak için yenilenebilir enerji kaynaklarının (güneş, rüzgâr, dalga, biyokütle vb.) elektrik enerjisi üretimindeki payı hızla artmaktadır. Ancak yenilenebilir kaynaklar iklim şartlarından dolayı stabil enerji üretememektedirler. Bundan dolayı devamlı enerji gerektiren enerji nakil hatlarına entegre edilmeleri konusunda problemler çıkmaktadır ve hem yüksek enerji yoğunluğu hem de yüksek güç yoğunluğuna sahip enerji depolama sistemlerine gereksinim vardır. Batarya ve süperkapasitörler (Sc) enerji depolama sistemleri değişken enerji ihtiyaçları için çözümler oluşturur (Sinan, 2016) .

Sc'ler, yüksek güç performansları ve uzun ömürlü olmaları sebebiyle popülerdir. Bundan dolayı farklı uygulamalar için daha gelişmiş hibrit enerji depolama sistemleri (ESS) ortaya çıkmıştır (González ve diğ., 2016). Süperkapasitör terimi ilk kez 1957'de, gözenekli karbon elektrot kullanan cihazlar ile çalışma yapan General Elektrik mühendisleri tarafından keşfedildi. Yaptıkları çalışmadan elde ettikleri sonuçlardan dolayı enerjinin karbon gözeneklerinde depolandığı düşünülüyordu.Bu mekanizmanın o sırada "olağanüstü yüksek kapasitans" sergilediğine inanılmaktaydı (Krishna sailaja ve Jyothika, 2015).

1966'da Standart Oil of Ohio şirketinde yapılan araştırmalar sonucunda yakıt hücreleri üzerinde yaptıkları bir çalışmada benzer etkiler görülmüştür.Her iki araştırma grubunun da yaptığı bu çalışmalarda elde edilen sonuçlar çift tabaka etkisinin sonucudur. O günlerde Çift tabaka etkisi tam olarak açıklanamamış olsa da elektriksel çift tabakanın (EDLC) bulunmasını sağlamıştır (Hossain, 2017),(Iro, 2016). 1970'lere gelindiğinde Nippon Electric Company (NEC) bilgisayar hafızaları için geliştirdiği bir uygulama sonrasında "süperkapasitör" kavramını ilk defa tanımlamış ve literatürde

artık süperkapasitör adıyla kullanılmıştır (Iro,2016),(Namisnyk, 2003). 21.yüzyılda Maxwell Technologies, ELNA, Natsushita, ESMA, Cap-XX gibi birçok firma EDLC üretimi yapmaya devam etmektedir. Geleneksel kapasitörlerde elektriksel yük, aralarında dielektrik bir malzeme bulunduran iki iletken paralel levha arasında gerilim uygulanmasıyla oluşan elektriksel yük şeklinde ortaya çıkmaktadır (McCaffrey ve diğ., 2018). Geleneksel kapasitörlerden farklı olarak, süperkapasitörler genellikle dielektrik malzemeye sahip değildir.EDLC ' lerde çift katmanda, etkin dielektrik katman oldukça incedir ve karbonun gözenekli yapısından dolayı yüzey alanı oldukça yüksektir.Bu durum neticesinde çok yüksek kapasitanslara ulaşılabilir. EDLC'nin yüksek kapasitansı, anot ve katotlar arasındaki gerilim sonucu arayüzeyde depolanan yükten kaynaklı oluşur (Layer, 1966),(Conte, 2010),(krishna sailaja ve Jyothika, 2015).

EDLC araştırmalarından sonra yapılan birçok yeni çalışmalar sonrasında metal oksit ve iletken polimer elektrotlar kullanılmış ve elektrokimyasal kapasitörler ortaya çıkmıştır (Conte, 2010). 1975-1980 arası Brian Evans rutenyum oksit kullanarak yaptığı deneyler sonucunda elektrokimyasal kapasitörleri geliştirmiştir. Bu araştırmaların ardından Evans ek olarak elektrokimyasal kapasitörlerin bataryalardan farkını da ortaya atmıştır (Hossain, 2017). Elektrokimyasal kapasitörlerde eletkrot-elektrolit arasında biriktirilen Faradik yük ile enerji depolanır. Faradik etkileşimler, elektrot yüzeyinde redoks tepkimelerinin oluşmasını sağlar. Elektrokimyasal kapasitörlerde yük Helmholtz çift tabaka etkisi ve elektrot- elektrolit arasındaki pozitif-negatif yük transferi (psodokapasitans) ile oluşur.Elektrokimyasal kapasitörlerdeki temel prensip redoks tepkimeleri, eklenme (intercalation) ve eletkro-absorbsiyon'dur. (Afif ve diğ., 2019). Elektrokimyasal kapasitörler psodokapasitör ya da ultrakapasitör olarak isimlendirilebilir. 1994 yılına gelindiğinde David A. Evans, tantal elektrolit psodokapastör üzerine çalıştı.Daha önce üretilenlere göre tantal elektrolit psodokapasitöre çok daha yüksek voltajlarda gerilim (200V) yüklenebilmekte. Tantal elektrolit psodokapasitör rutenyum oksite göre 5 kat fazla kapasitansa sahiptir.Fakat üretim maliyetinin yüksek olmasından dolayı uygulanabilirliği zordu (Hossain, 2017). 2007 yılında ise lityum iyon takviyeli karbon elektrotlar üzerine çalışmalar yapıldı. Bu elektrokimyasal kapasitörler yüksek kapasitans değerlerine ulaşabilmekteydi.Bununla beraber diğerlerine göre yüksek ve kararlı bir hücre çıkış potansiyeli elde edilebilmektedir (Wang ve diğ., 2013). Bütün bu gelişmelerle beraber ticari olarak süperkapasitör üretimine başlanmıştır (Simon ve Burke,2008),(González ve diğ., 2016).

Süperkapasitörler, geleneksel kapasitörler ile bataryalar arasında oluşan performans eksikliğini tamamlarlar. Geleneksel kapasitörlere kıyasla daha fazla enerji yoğunluğu ve bataryalara kıyasla ise daha fazla güç yoğunluğu performansı gösterirler.

Süperkapasitörlerin enerji depolama mekanizmaları tamamıyla elektrostatiktir. Bataryalarda ise bu mekanizma yavaş elektron transfer reaksiyonları içerir. Bundan ötürü süperkapasitörler çok yüksek güç yoğunluğu (10 kW kg-1) ve uzun çevrim ömrü (>105 çevrim) sağlayabilmelerine rağmen enerji yoğunlukları düşüktür (5–10 Wh kg-1). Lityum iyon bataryalara bakarsak yoğun miktarda enerji depolayabilme özelliklerine sahiptir (150–200 Wh kg-1), ancak düşük güç yoğunlukları (<1000 W kg-1) ve çevrim ömürlerinin azlığı (<1000 çevrim) kullanım alanlarının sınırlanmasına sebep olur (Zhang ve diğ., 2013). Geleneksel kapasitörlere kıyasla fazla enerji yoğunluğu ve bataryalara kıyasla da fazla güç yoğunluğuna ve ek olarak da daha yüksek çevrim ömrüne sahip olmalarından dolayı süperkapasitörler, yenilenebilir enerji kaynaklarından sabit olmayan zamanlarda üretilen enerjinin çok kısa zamanda depolanıp/aktarıldıktan sonra enerji transfer hatlarına bağlanabilmesi için efektif bir çözüme ulaştırır (Zhang ve diğ., 2013),(Lu ve diğl., 2015). Süperkapasitörler, enerji transfer hatlarına çözüm sunmanın dışında, elektrikli/hibrit araçlarda, giyilebilir elektronik cihaz teknolojileri gibi yüksek teknoloji uygulamalarında kullanılmak üzere de yeni çözüm yollarına kolaylıklar sağlamaktadır (Simon ve Gogotsi, 2008),(Lu, Yu, Wang, Tong ve Li, 2014). Enerji depolama sistemlerinde sistemin performans oranını etkileyerek belirleyen ana bileşen, sistemde kullanılan elektrotların malzemesidir. Elektrot malzemesinin yanında ise gözeneklilik,iletkenlilik,yüzey alanı vb. gibi parametreler göz önünde bulundurulup uygun koşullar oluşturularak kullanılan elektrotların ara yüzey kalitesinin arttırılması yeni nesil enerji depolama cihazlarının daha yüksek performansa ulaşması ve geliştirilebilmeleri için çok önemlidir.Süperkapasitörlerde kullanılan ana elektrot malzemesi yüksek elektriksel iletkenliğe sahip,geniş yüzey alanlı,kolay üretilebilen ve ucuz olmalarından dolayı tercih edilen aktif karbonlardır. Karbon yapıya sahip malzemeler elde edilen enerjiyi elektrot-elektrolit ara yüzeyinde meydana gelen elektriksel çift tabakada (EDL) depolarlar ve bununla beraber EDL kapasitanslar yüzey alanıyla sınırlanır (Fic, Meller ve Frackowiak, 2014). Yüksek enerji ve güç yoğunluğu taşıyan yeni nesil kapasitörlerin ileri adımlara taşınabilmesi için sahip olunan enerji kullanılan elektrotun yüzeyinin üzerinde meydana gelen tersnir ve hızlı redoks reaksiyonları ile enerji depolayabilme özelliğine sahip olan ve pseudo-kapasitif enerji depolama mekanizması bulunan malzemelerin kullanımı ile elektriksel çift tabaka kapasitansının iyileştirilmesine gereksinim vardır.

Pseudo-kapasitif özelliği bulunan malzemelerin enerji depolama mekanizmaları ile bataryaların enerji depolama mekanizmaları birbirinden farklıdır.Redoks reaksiyonları bataryalarda bulk malzemede oluştuğu için difüzyon kısıtlı ve oldukça yavaştır. Pseudo-kapasitif özellik bulunan malzemelerde ise redoks reaksiyonları malzemenin yüzeyinin üzerinde oluşur ve difüzyon sınırlaması bulunmadığından dolayı tersinir

ve hızlıdır. Ancak, pseudo-kapasitif malzemelerle karbon esaslı malzemelerin kıyaslanması durumunda pseudo-kapasitif malzemelerin bazı dezavantajları vardır. Bunlardan bazıları; yüksek maliyetli üretim yöntemleri,enerji depolama mekanizmasının daha kararsız oluşu, daha yüksek iç direnc ve daha kısa çevrim ömrüne sahip olmaktır.Bu dezavantajların ortadan kaldırılabilmesi için karbon içerikli malzemeler (AC, CNT, grafen vb.) ve pseudo-kapasitif metal oksit/iletken polimerlerin birleştirilmesinin sonucunda kompozit elektrotlar üretilebilmiş ve daha fazla çevrim ömrü ve kapasitans sonuçları EDL ve psuodo-kapasitans arasındaki sinerjik etki sayesinde elde edilmiştir. Karbon bazlı malzemeler kompozit yapı ile elektrolit ve aktif malzemenin arasında bulunan temasın arttırılmasıyla yüksek yüzey alanlı matrisi oluşturur. Pseudo-kapasitif malzemeler ise faradaik reaksiyonlar sonucunda spesifik kapasitansı arttırır. Doğa dostu malzemeler ve ucuz yöntemler birleştirilerek yeni jenerasyon kompozit malzemelerin üretiminin artması kompozit elektrotların yaygınlaşıp ticarileşebilmesi için çok önemli bir faktördür. Süper kapasitörlerin ana kullanım alanlarından bazıları şunlardır; diz üstü bilgisayarlar,dijital kamerlar,endustride kullanılan kontrol panelleri,hibrit/elektrikli otomobiller,güç kaynağı oluşturan cihazlar,kesintisiz güç kaynakları,elektronik otomobillerde kullanılan parçalar,metrolar,tramvaylar,cep telefonları,uçakların acil çıkış kapılarında kullanılan elektronik devreler, kablosuz iletişim araçları,taşınabilir elektronik cihazlar. Süper kondansatörlerde kullanılan elektrotlar yük depolar. Bundan dolayı süper kapasitörler hakkındaki çalışmaların çoğunluğu kullanılan elektrot malzemesinin geliştirilmesiyle beraber kondansatör kapasitesi ile güç yoğunluğunun arttırılması üzerinedir. Süper kapasitörlerde en fazla tercih edilen elektrot malzemesi gözenekli yapıya sahip karbon esaslı malzemelerdir (grafen gibi). Metal oksit ile iletken polimerler kullanılarak üretilen süperkapasitörlerin karbon esaslı süper kapasitörlerle kıyaslandığında daha fazla oranda kapasitans değerine ulaştığı görülmüştür.Ancak yapılan çalışmalarda; yüksek kapasitans özelliğine sahip metal oksitlerin (RuO_2) yüksek ücretli ve düşük iletkenliğe sahip olması, iletken polimerlerin (NiO, MnO_2 gibi) ise döngü ömürlerinin düşük olması gibi nedenlerden dolayı karbon esaslı elektrotlar üzerine odaklanılmıştır. Spesifik olarak asidik-bazik ortamlarda ve geniş bir sıcaklık aralığında kusursuz kimyasal kararlığa sahip olmaları ve doğa dostu olmalarından dolayı karbon esaslı malzemeler, elektrokimyasal enerji üreten cihazlarda kullanılan ana elektrot malzemesi olarak popüler hale gelmiştir (Hou ve ark., 2011). Ancak grafen elektrot malzemesi olarak tercih edildiğinde kümeleştiği için buna bağlı olarak yüzey alanı daralmaktadır (Wu ve ark., 2010). Bununla beraber kullanılan çoğu grafen elektrot tek bir tabaka olarak üretilememekte ve üretilen grafen tabakalarda yüksek oranda kimyasal ve topolojik bozukluklar bulunmaktadır. Bu bozuklukları ortadan kaldırmak ve dezavantajları ortadan kaldırmak için farklı gruplardaki malzemelerin en iyi özelliklerini birleştirmek veya

yeni bir özellik yaratmak için bu malzemeler bir araya getirilerek kompozit malzemeler üretilebilmektedir. Yani, bu malzemeler birbirlerinde bulunan zayıf yönleri düzelterek üstün özelliklere sahip yeni malzemelere üretebilmek için farklı tür ya da farklı fazlardan meydana gelen malzemeler birleştirilir. Grafen metal oksit kompozit malzemelerinin oluşturulma sebebi,grafen ve metal oksitlerin tek başına sahip oldukları özellikleri arttırabilmektir. Bunun sonucunda elde edilen yeni kompozit malzemeler süper kapasitörlerde kullanılan elektrot malzemelerde sinerjik bir etki oluşturur.Oluşan bu etki sayesinde süper kapasitörlerin elektrokimyasal özelliklerinde önemli ölçüde artış meydana gelmiştir. Kompozit malzemelerin birçok üretilme yöntemi bulunmaktadır.Bu yöntemlerden bazıları şu şekildedir: Nano boyutlu metal oksit partiküllerinin sentezi için; anorganik tuzların hidrolizi,sol-jel,ultrasonik teknik, mikroemülsiyon ve hidrotermal yöntem gibi, polar ve apolar çözücü sistemlerinin kullanıldığı birçok farklı üretim yöntemi literatürde bulunmaktadır. Hidrotermal yöntem dışında kalan diğer sentez yöntemlerinde, kristal formda nano boyutlu metal oksit partiküllerinin sentezi çok yüksek sıcaklıklarda oluşturulmaktadır (>500 °C). Hidrotermal yöntem öteki yöntemlerle kıyaslandığında, tamamen saf ve kristal yapıya sahip, 3 homojen tanecik boyutunda ve en etkin fotokatalitik aktivitesi bulunan nano metal oksit partiküllerinin düşük sıcaklıkta ve kısa sürede sentezlenmesine izin verdiği için,yapılan bu tez çalışmasında nano boyutlu metal oksit partiküllerinin sentez edilebilmesi için “hidrotermal yöntem” uygun görülmüş ve kullanılmıştır.

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmada gözenekli metal elektrotlara uygulanan yüzey modifikasyonlarının bir süperkapasitörün elektrokimyasal özelliklerine etkisi ve elektrolit ve ayırıcı uyumunun süperkapasitör özellikleri açısından etkileri üzerine bir çalışma amaçlanmıştır. Çalışmada CR2032 standardında bir süperkapasitör elde etmek için gözenekli metal elektrotlar grafen kaplanmış, organik iyonik çözelti, elektrolit olarak kullanılmış ve yüksek iyon geçirgenliğüine sahip jel ayırıcı sentezlenerek bileşenlerin uyumu çalışılmıştır.

1.3 Hipotez

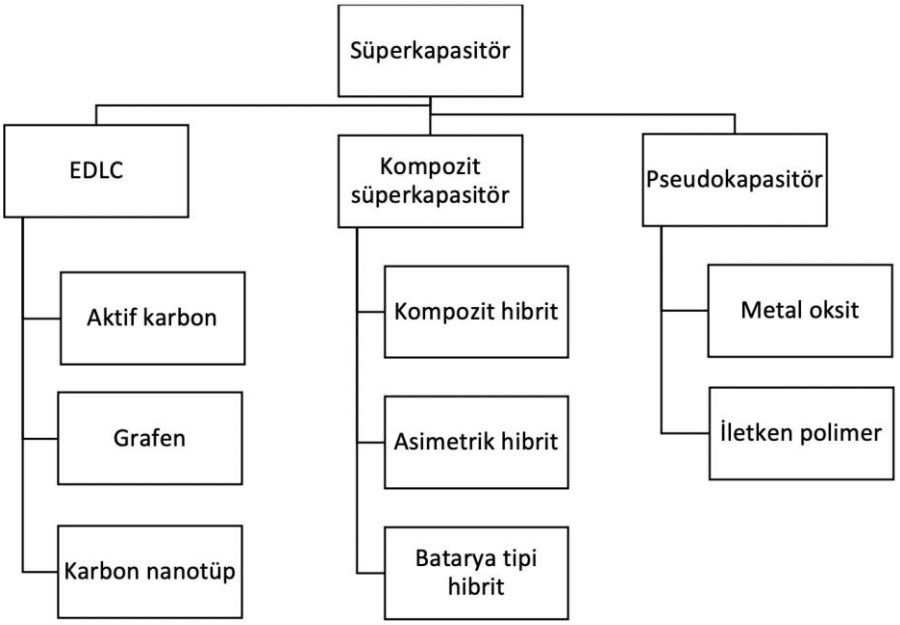
Bir süperkapasitörün nihai özellikleri yapısındaki bileşenlerin özelliklerine bağlı olarak ortaya çıkmaktadır. Bu durum özellikle elektrolit ve elektrot arasındaki etkileşim ile ilişkilendirilir. Etkileşimin iyileştirilmesi yüksek süperkapasitör performanslarına ulaşılmasını sağlar. Standart ticari bir süperkapasitör içerisinde kullanılan elektrolitin etkinliği; elektrot ile arsındaki etkileşime ek olarak ayrıca ayırıcı ile elektrolit uyumuna bağlı olarak meydana gelmektedir. Bu uyum ve etkileşimden hareketle; elektrot-

elektrolit etkileşimini iyileştirmek ve elektrolit- ayırıcı uyumunun yüksek olmasını sağlamak süperkapasitör özelliklerinin geliştirilmesinde etkili olacaktır.

2
LİTERATÜR TARAMASI

2.1 Süperkapasitör Türleri

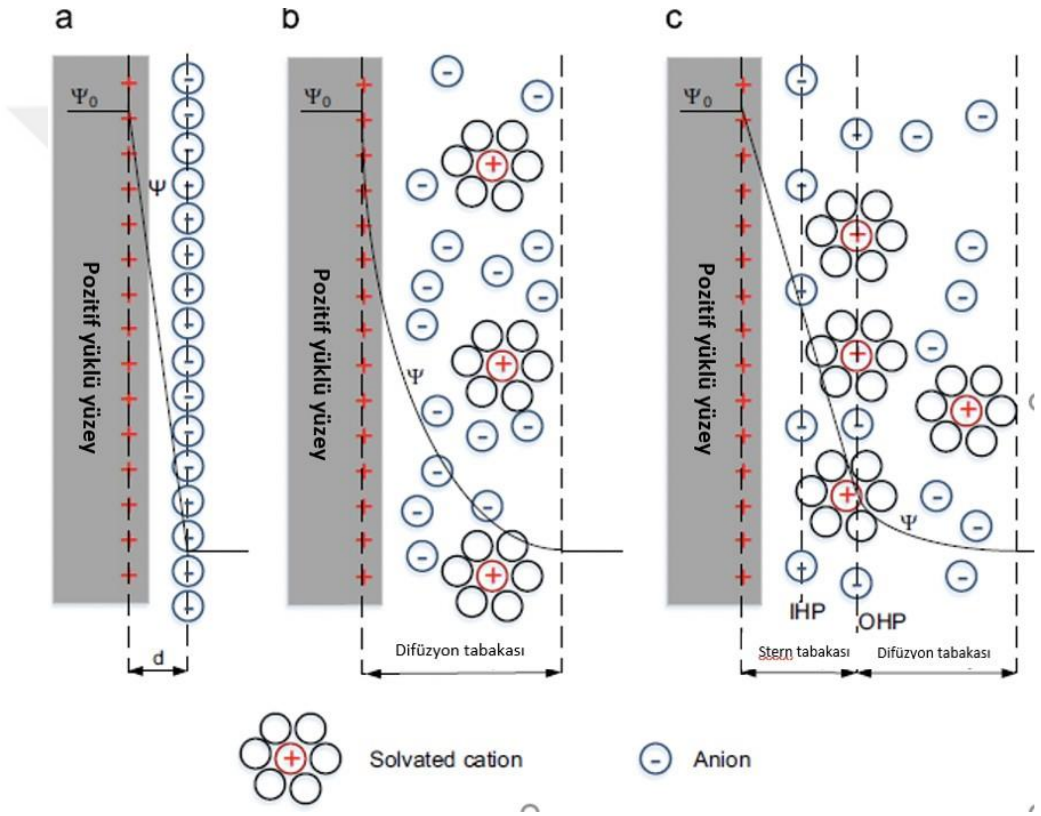
Süperkapasörlerin isimlendirilmesi; çalışma prensiplerine ve elektrot-elektrolit arası etkileşim prensibine bağlıdır. Süperkapasitörlerin elektrolitleri ile elektrodları arasında iki farklı etkileşim türü bulunur. Bulunan bu etkileşim türlerinden ilki EDLC süperkapasitörlerde meydana gelen elektrostatik etkileşim, ikincisi de pseodukapasitörler(Pc) şeklinde isimlendirilen ve elektrot ile elektrolit arasında oluşan elektrokimyasal tepkimelerdir. Temel prensipte iki çeşit olmak üzere buna ek olarak iki farklı elektrotun iki farklı davranışı beraber sergiledikleri hibridkapasitörler (HC) olmak üzere totale bakıldığında üç farklı türde süperkapasitör modeli vardır (González ve diğ., 2016),(Krishna Sailaja ve Jyothika, 2015).



Şekil 2.1 Süperkapasitör türleri

2.1.1 Elektriksel Çift Tabakalı Kapasitörler

Elektriksel çift tabakalı kapasitörler,elektrikli bir çift katman yüklü bir nesnenin bir sıvıya yerleştirildiğinde ortaya çıkmasıyla oluşan bir yapıdır (Raza ve diğ., 2018). Malzemedeki bulunan bu yüke karşı elektrolitik sıvıda bulunan karşıt yüklü iyonların yüzeye doğru hareket etmesi sonucu ortaya çıkar. Yüzeye doğru harekette bulunan yüklü iyon miktarı malzemenin yüzey şekline ve yükün toplanacağı alanın büyüklüğü gibi tamamen malzemenin fiziksel etkilerine bağlıdır (Zhang ve Zhao , 2009). Bir katı ile bir sıvı arasında bulunan bu ara yüzey için birkaç teori/model vardır (McCaffrey ev diğ., 2018). Sırasıyla açıklamak gerekirse şekildeki modellemeler; a) Helmholtz b) Gouy-Chapman c) Stern elektriksel çift tabaka modellemesi olarak adlandırılır.



Şekil 2.2 Elektriksel çift tabaka modelleri

Helmholtz modelini incelersek elektriksel iletken ve yüklü bir malzeme belirli bir atomik uzaklıkta negatif yüklü iyonları kendisine doğru çekmektedir. Helmzholtz modeli düzlemler arasında çift tabakayı açıklayabilmesine rağmen süperkapasitörlerin üretiminde kullanılan nano gözenekli elektrotlarda bulunan gerçek yük dağılımını açıklamak için yetersiz kalmaktadır (Endo ve diğ., 2001). Gouy-Chapman teorisi incelendiğinde ise, sıvı içinde bulunan yüklü iyonlar yüklü katı faz yüzeyinde bulunan zıt yüklü atomların etrafını sarabilmekte ve yük uygulaması devam ettiği süre boyunca iyonların difüzyonla katı fazın yüzeyine doğru hareket eğiliminde olduğunu,iyonların difüzyon tabakası içinde Boltzman dağılımına uygun olacak şekilde hareket ettiğini

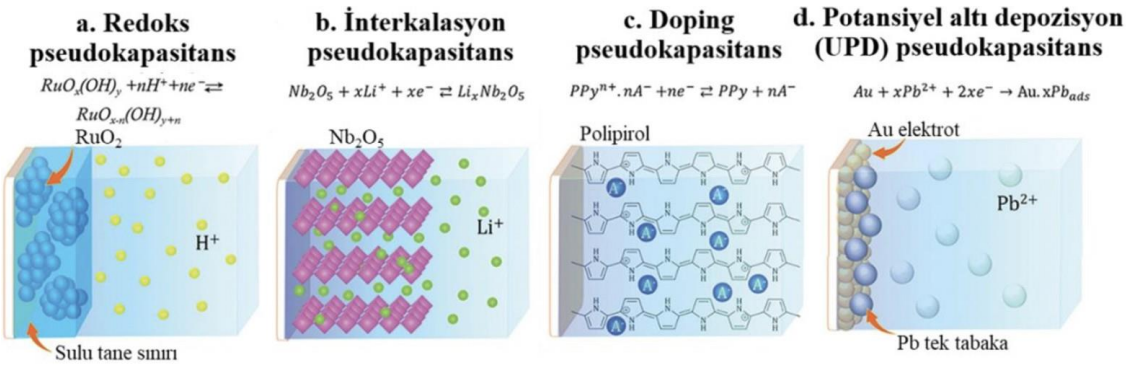
ve bu iyonların kinetik enerjisini difüzyon tabakasının kalınlığına bağlı olduğunu göstermektedir (Bagotsky, V. S. (Ed.).,2005). Gouy-Chapman teorisini geliştirip farklı bir açıklama getiren Stern'in teorisine göre ise yüklü iyonlar yüzeyden belirli bir uzaklıkta (Stern tabakası) dizilmiştir.Buna ek olarak da Helmholtz'un teorisinin aksine iyonlar büyük yoğunlukta elektrot tarafından adsorblanmıştır (Zhang ve Zhao, 2009).

Gözenekli ortamda meydana gelen iyon elektrosorpsiyonunun özellikleri, yük depolanması sürecini oldukça zor bir hale getirir ve bununla birlikte nanoporlardaki iyonların davranışı günümüzde de hala acıklanamamıştır. Bir süperkapasitör yüklendiği zaman,bulunan elektronlar pozitif elektrottan negatif elektroda doğru olacak şekilde harici bir devre yardımıyla geçişe zorlanır. Bunun sonucunda, elektrolit içinde bulunan katyonlar negatif elektrotta yoğunlaşır ve pozitif elektrotta bulunan anyonlar harici yük dengesizliğini dengeye getiren bir çift tabaka oluşumunu gerçekleştirir.(Raza ve diğ., 2018). Süperkapasitörün deşarjı sırasında bulunan elektronlar negatif elektrottan yine harici bir devre yardımıyla pozitif elektrot içine doğru gider ve gözeneklerde bulunan her iki iyon türünün de hücre tamamen boşalıncaya kadar tekrar karışması sağlanır. İyonların hareketi, sıvı elektrolitin içerisinde elektrot malzemesinin gözeneklerinde olduğu şekilde değildir.İyonların gözeneklere taşınmasını en fazla etkileyen parametre gözenek boyutudur.Eğer bu çok küçükse gözeneklere erişimi engeller ve çift katmanın kapasitansa katkısı olmaz.(González ve diğ., 2016),(Ha ve diğ., 2010). Elektriksel çift tabakalı kapasitörler (EDLC), elektrostatik adsorbsiyon ile elektrik yükünü depolarlar. Birbirinden farklı teoriler ortaya atılarak açıklanmaya çalışan EDLC sisteminde geleneksel kapasitörlerle karşılaştırıldığında yüksek enerji yoğunluğu elde edildiği görülmektedir. Yüksek yüzey alanı ve elektriksel iletkenlik içeren karbon tabanlı elektrotlar EDLC de kullanılmak için öncelikli tercihtir. Farklı formlarda sentezi mümkün olan karbon tabanlı elektrotlar elektriksel iletkenlik, yüksek spesifik yüzey alanı,yüksek elektrokimyasal kararlılık ve düşük maliyetlerle üretilebilmesinden dolayı çok tercih edilen bir malzeme grubudur. EDLC sulu çözeltilerde 150-300 F/g, organik elektrolitlerde 100-120 F/g spesifik kapasitans değerine sahiptir (Simon ve Gogotsi, 2008), (Jurewicz ve diğ., 2003), (Cai ve diğ., 2011).

2.1.2 Pseudokapasitörler

Pseudokapasitörler(Pc), yüksek ve hızlı miktarda geri dönüşlü yüzey ya da yüzeye yakın oluşan redoks tepkimelerine bağlı faradik şarj depolama mekanizmalarıdır. Pseudokapasitif özelliğe sahip bir malzemenin elektriksel tepkisi ideal olarak çift katmanlı bir kapasitörün elektriksel tepkisi ile aynıdır, şarj durumu ise sabit değildir ve potansiyel olarak sürekli değişime uğrar. Pseudokapasitif malzemeden yapılmış

bir elektrotta, potansiyel altı depolama, geçiş metal oksitlerinin redoks tepkimeleri, interkalasyonlu pseudokapasitans ve bunlara ek olarak ise iletken polimerlerde geri dönüşümlü elektrokimyasal doping ve dökümü şeklinde farklı şarj mekanizmaları da görülür (Noori ve diğ., 2019).



Şekil 2.3 Pseudokapasitif şarj mekanizmaları

Bu türlerdeki elektrotları oluşturmak için karbonlar, metal oksitler ve iletken polimerler genellikle kullanılan malzemelerdir. EDL şarj biriktirmesinin sonucunda oluşan Faradik süreçler, bir elektrotun spesifik kapasitansının artmasına yardımcı olur. Pc'lerin kapasitansı bir EDLC'nin kapasitansına göre 10 ile 100 kat arasında daha yüksek olabilir.Ayrıca, bir PC'nin güç performansı, çoğunlukla daha yavaş olan Faradik süreçler nedeniyle EDLC'lerin performansına kıyasla oldukça düşük performanstadır. Pseudokapasitif özelliğe sahip elektrotlar, şarj ve deşarj döngüsünde şişme ve küçülmeye daha eğilimlidir; bundan dolayı daha az mekanik sabitlik ve daha az çevrim ömrü sorunu meydana gelmektedir. Pc'lerde kullanılan elektrotlar farklı metal oksitler ya da iletken polimerlerden meydana gelir. Her iki elektrot türünde de redoks tepkimeleri ve oksitlenme ya da indirgenme tepkimeleri sonucunda elektrot ve elektrolit ilişkisine bağlı yük depolama olayı oluşur (Gonzsález ve diğ., 2016)(Iro ve diğ., 2016).

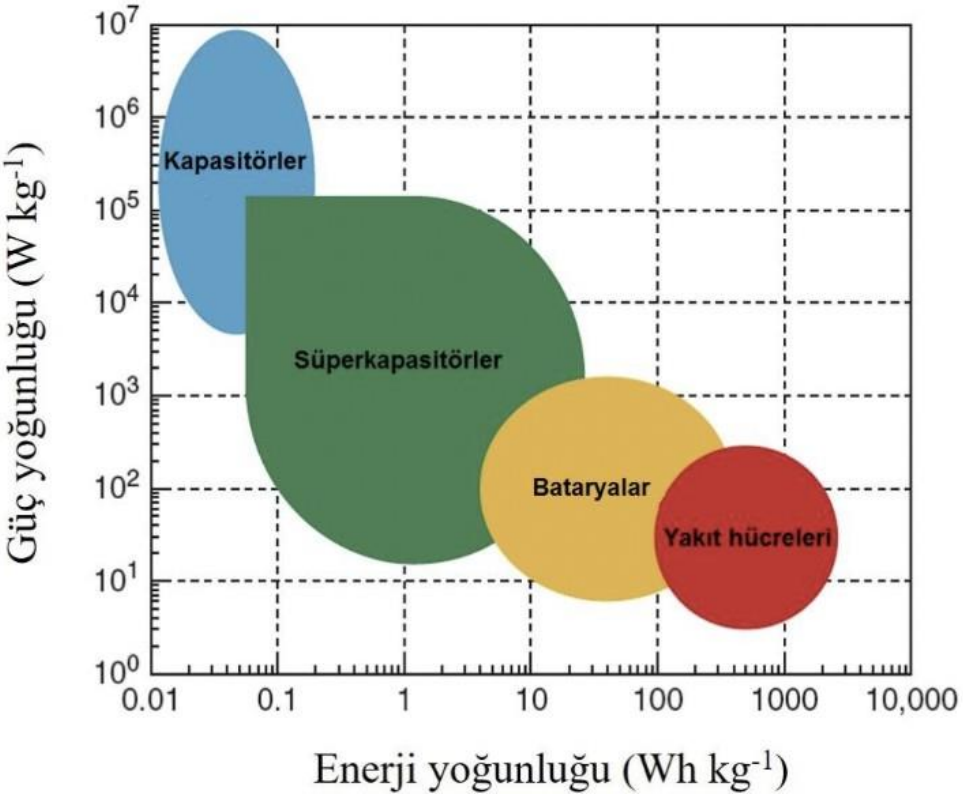
2.1.3 Hibrit Kapasitörler

Hibrit kapasitörler EDLC ile PC elektrotlarının ortak bir süperkapasitör içinde beraber kullanılmasıyla meydana gelmektedir. Bu elektrotların beraber kullanımı,elektrotların karşılıklı PC ve EDLC gibi davrandığı ve her iki davranış şeklinin de aynı elektrotlar üstünde gerçekleştiği sistemler şeklinde oluşabilir.Oluşan bu davranış farklarına göre HC kompozit ve asimetrik kapasitör şeklinde adlandırılırlar (Iro ve diğ., 2016). Yüksek enerjiye ve güç yoğunluğuna ihtiyaç duyan uygulamalar için kullanımı uygundur. Bu süperkapasitörlerde kullanımı uygun olan malzeme gruplarının, daha düşük çevrim kararlılığı, daha düşük spesifik kapasitans, daha uzun şarj dolum süresi ve daha düşük güç yoğunluğu gibi güçsüz yönlerini başka malzeme gruplarının birlikteliğine bağlı

uyumları ile çözümler sağlamaktadır.

2.2 Süperkapasitör Özellikleri

Bilinen bütün enerji depolama sistemleri için istenen ana özelliklerin en başında enerji biriktirme miktarı, enerjinin dolum ve boşalım performansı, kararlılık ve düşük iç direnç (ESR) gibi özellikler gelir. Bilinen bütün enerji depolama sistemleri için oluşturulan "Ragon Plot" sistemlerin enerji yoğunlukları ile güç yoğunlukları üzerinden bir sistemin karakteristik davranışını gösterir.



Şekil 2.4 Ragone Plot

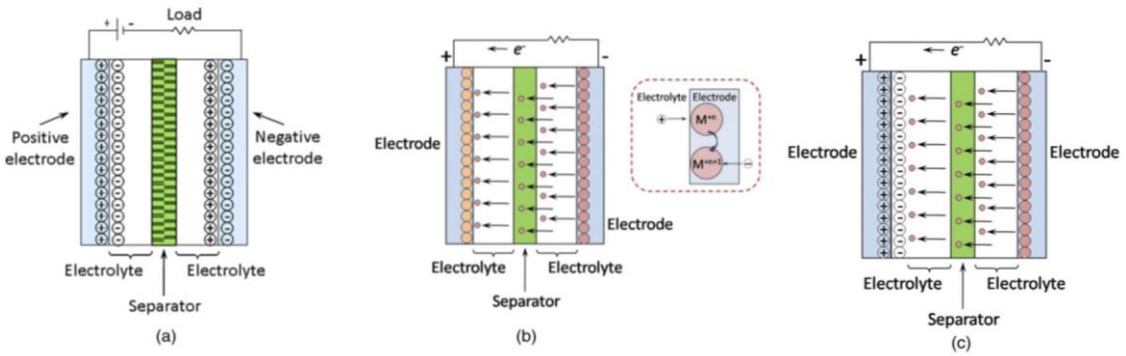
Süperkapasitörlerin şarj-deşarj hızları bataryalara göre çok daha hızlıdır, kısa süreler içinde tamamen dolabilirler. Fakat hızlı şarj-deşarj olmalarına rağmen enerjiyi bataryalar kadar depolayamazlar. Bununla beraber kapasitörlerde görüldüğü gibi enerjiyi milisaniyeler içinde boşaltabilme yeteneğine sahip olmamasına rağmen oldukça hızlı değerlere sahiptir.

Sc'ler kullanım ömürleri kıyaslandığında bataryalardan çok daha uzun süre kullanım imkanına sahiptir ve buna ek olarak kararlılıkları kıyaslandığında da çok daha yüksek

değerlere sahiptir. On binlerce kez kullanımından sonra bile ilk günkü kararlılık değerlerine çok yakın performans sergilerler.ESR değerlerinin düşük olması sebebiyle ESS'ler içinde enerji verimliliği bakımından ayrışmaktadır. Ayrıca ısınma sorunu yoktur. Çok düşük sıcaklıklarda bile iyi performansta çalışabilmekte olup ve ısıl kararlılığa sahip olmaya devam etmektedir.Sahip olduğu bu özellikler sayesinde farklı önemli ve özel uygulamalar için ilgi çekici sistemlerdir.

2.3 Süperkapasitör Bileşenleri

Sc'leri oluşturan bileşenler geleneksel kapasitörleri oluşturan bileşenlere benzemekle beraber dielektrik malzeme yerine iyonik iletken bir elektrolit bulundurur.Buna ek olarak elektrotları ayırmak ve kısa devreleri engellemek için elektrolitle birlikte ayırıcı kullanılır. Tüm Sc türlerinde kullanılan bileşenler şekilde gösterildiği gibidir. Şekiller sırasıyla a) EDLC b)Pc, c)HC'e aittir.



Şekil 2.5 Süperkapasitör temel tasarımı

Sc araştırmalarının çoğu elektrotlar ile ilgilidir. Sc'lerin farklı özelliklere sahip olmasındaki en önemli etken elektrotlardır.Kullanılan malzemelerin Sc kapasitansına direk etkisi mevcuttur.Bu etki net bir şekilde ifade edilemiyor olsa da malzemenin kendisine has değeridir. Bir metal diğer bir metale göre yüksek güç yoğunluğu gösterebilirken başka bir metal ise yüksek kararlılık ve hızlı şarj-deşarj özelliği ile öne çıkmaktadır. Bundan dolayı farklı malzemeler için farklı geliştirme ve iyileştirme yapılarak zayıf yönlerin geliştirilmesi istenir. Bunlarla beraber organik atıklardan da elektrot malzemeleri geliştirilmiştir. Bu atıklar bir dizi işleme tabi tutularak geniş yüzey alanı sunmaktadır. (González ve diğ, 2016). Sahip oldukları yüzey alanı elektrot ve elektrolit etkileşimi bakımından geniş alan sağlamaktadır. Kondansatörlerden de bilindiği üzere kapasitans ile yüzey alanı arasında direk bir ilişki mevcuttur.

2.4 Süperkapasitörlerin Temel Çalışma Prensipleri

Kondansatörler bir dielektrik tabaka ile ayrılmış iki elektrottan meydana gelir. İki elektrodun arasına voltaj uygulayarak oluşturulan elektrik alan sayesinde kapasitörün şarj olması sağlanır. Elektrik alan sayesinde pozitif ve negatif yükler ayrışırlar ve elektrot yüzeyinde birikirler. Güç kaynağı uzaklaştırıldıktan sonra dahi yükler ayrışmış halde kalır ve bu kapasitörün şarj olmuş hali şeklinde adlandırılır (Yu ve diğ., 2015). Kapasitans (C, Farad) her bir elektrotta biriken elektriksel yükün (Q) elektrotlar arasındaki potansiyel farka (V) bölümüyle hesaplanır:

$$C = Q/V \tag{2.1}$$

Geleneksel kapasitörlerde kapasitans (C), levhaların alanı (A) ve kullanılan malzemenin bağıl dielektrik sabiti (ε_r) ile doğru , elektrotlar arasındaki uzaklık (d) ile ters orantılıdır (Frackowiak, Abbas ve Béguin, 2013).

$$C = \varepsilon_0.\varepsilon_r.A/d \tag{2.2}$$

Burada; ε_r, bağıl dielektrik sabiti, ε_0 boşluğun permitivitesi,ε ise yalıtkan malzemenin dielektrik katsayısı olarak isimlendirilir.

Kondansatörlerden farklı olarak süperkapasitörler yalıtkan tabakaya sahip değildirler, gözenekli, büyük yüzey alanına sahip (1000-2000 m^2/g) aktif malzemeyle kaplanan iki elektrodun elektrolit sıvıya batırılarak seperatör olarak adlandırılan ayırıcı ve gözenekli iyon geçirgen bir malzemeyle ayrışması sonucu oluşur. Şarj işlemi esnasında yükler elektrostatik olarak ayrışırlar. Eşitlik 2.2'deki d elektrot ya da elektrolit arayüzeyinde meydana gelen elektriksel çift tabakanın efektif kalınlığını (kullanılan elektrolitin çeşidine bağlı olarak birkaç Angstrom ifade eder (Frackowiak ve Béguin, 2001). Geniş iç yüzey alanı ve nanometre mertebesindeki çift tabaka kalınlığı sebebi ile şarj kapasiteleri kondansatörlerin neredeyse 10000 katı değerindedir ve binlerce Faradlık (F) enerji depolayabilmektedirler. Pseudo-kapasitörlerde ise yük transferine bağlı olarak Faradaik redoks reaksiyonları gözlenir. Pseudo-kapasitörler EDL kapasitöre kıyasla 10 ile 100 kat arasında daha fazla spesifik kapasitans buna bağlı olarak da daha fazla enerji yoğunluğu sağlamaktadırlar (Conway, Birss ve Wojtowicz, 1997). Buna rağmen redoks reaksiyonlarından dolayı pseudo-kapasitörler uzun süreli şarj-deşarj çevrimlerinde daha az kararlı davranırlar,bundan dolayı çevrim ömürleri EDL kapasitörlerle kıyaslandığında daha kısa olmaktadır. Buna ek olarak Faradaik reaksiyonların hızı yavaş olduğu için pseudo-kapasitörler EDL kapasitörlerle

kıyaslandığında daha düşük güç yoğunluğu sergiler (Shi, Li, Wang, Gu ve Tu, 2014).

2.5 Elektrot

Farklı tür yapılarda ve farklı özelliklere sahip elektrot üretmek mümkündür. Üretilen bu elektrotlar ile de Sc'ler üretilebilir. Kullanılan elektrotların malzemelerini EDLC ve Pc için genelleştirmek ve bu gelişmiş halde sunmak özelliklerin anlaşılmasına yardımcı olmakla beraber tercih edilmesini sağlayacağı için daha efektif olacaktır.

2.5.1 Karbon Esaslı Elektrotlar

Elektrikli çift tabakalı kapasitörler (EDLC)'ler, yüksek güç yoğunluğuna sahip olmaları, kısa sürede şarj olabilme ve sınırsız döngüsel çevrime sahip olma özellikleri nedeniyle hibrit elektrikli araçlar, yeni jenerasyon elektrikli araçlar, askeri ekipmanlar,uzay ekipmanları ve taşınabilir hafıza depolama sistemlerinde kullanılabilirliklerinden dolayı öncelikli tercih edilen enerji kaynaklarının başında gelmektedirler. Enerji depolayabilme özelliğine sahip piller ile kıyaslandığında yüksek miktarda gücü biriktirebildiği ve enerjiyi oldukça hızlı iletilebildiği görülmektedir. Elektrikli çift tabakalı kapasitörlerde (EDLC), enerji depolama ve boşaltma işlemi sırasında içerisinde yeterli miktarda enerji yoğunluğunu koruyabilmektedir.Yüksek hızda gerçekleştirdiği enerji depolama ve boşaltma süreci sayesinde yüksek güç yoğunluğunu oluşturan sınırsız döngüsel çevrimi tekrarlayabilirler (Yan, Ju, Hsich, Lin ve Hsieh, 2019).

Elektrikli çift tabakalı kapasitörler (EDLC) çoğu zaman geniş gözenekli yapıya sahip nano karbon bazlı elektrotlar ve sıvı elektrolitin arasında kalan ara yüzeyde biriken iyonlar sayesinde meydana gelen elektriksel çift tabakada elektriksel yükü tabaka içinde hapsederek enerjiyi depolama işi için üretilen cihazlardır (Miller ve Simon, 2008). Elektrikli çift tabakalı kapasitörlerde (EDLC) kullanılması düşünülen elektrotları oluşturan malzeme özellikleri çok mühimdir. Çünkü elektrikli çift tabakalı kapasitörlerde (EDLC) büyük enerji yoğunluklarına erişilebilmesi için geniş bir spesifik yüzey alana sahip elektrotların kullanması gerekir. EDLC'lerde uygulanan en yüksek voltaj değerinde biriken enerji miktarı ile aktif malzemeli elektrotların kapasitans kapasiteleri arasında doğru orantı vardır ve bu orantı değeri direkt olarak malzemenin özelliklerinden kaynaklanır. Bu sebeple EDLC'ler oluşturulurken karbon bazlı malzemelerden elde edilen elektrotlar en fazla tercih edilen elektrot çeşididir.

EDLC'lerde elektrot malzemesi olarak kullanılan aktif karbonun yüzey alanında birikebildiği maksimum kapasitans miktarı gram başına yüzlerce metrekarede Farad değerine karşılık iken yalıtkan malzemeli kapasitörlerdeyse gram başına mikroFarad

değerine karşılık gelir (Ji vd., 2014). Öteki bir neden ise birçok gözeneğe sahip olması ile beraber büyük yüzey alanlarına ulaşabilmesinin sonucunda oldukça yüksek miktarda spesifik kapasitanslara çıkabilme yeteneği ve yüksek miktarda dirençli mekanik mukavemete sahip oluyor oluşlarıdır. EDLC'lerde kapasitans hesaplama yöntemi denklem 2.2 'de verilmiştir (Chmiola, Yushin, Portet, Simon ve Taberna, 2006).

Aktif karbon tabanlı elektrotlar, asidik ve bazik yapıya sahip sulu elektrolitler, organik yapılı elektrolitler ve iyonik sıvılar (IL'ler) gibi birçok elektrolit çeşitleri ile birlikte araştırmalar yapılmaktadır (Frackowiak ve Beguin, 2001; Wang, Mu, Zhang, Wang ve Zhang, 2020).

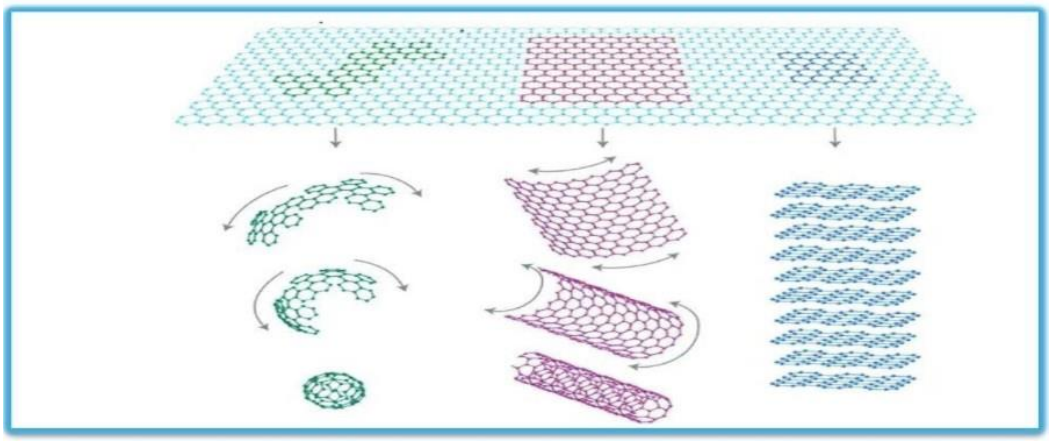
Elektrikli çift tabakalı kapasitörlerin (EDLC)'lerin negatif yanlarından biri de elektrotları oluşturan malzemelerin çeşitlerindeki sınırlılıktır. Bu negatifliği tersine çevirmenin yollarından biri de yüksek iletkenliğe sahip elektrotların kullanılmasıdır. Bu sebepten dolayı metal iyon artışı sağlayan demir (Fe), mangan (Mn), krom (Cr) ve kobalt (Co) gibi katkılar kullanılarak,kullanılan elektrot malzemesinin elektriksel iletkenliği arttırılarak kapasitansının artması da sağlanır (Kwon, Kim, Jung, Lee ve Choi, 2018). EDLC'ler şarj-deşarj olma süresi boyunca Faradaik olmayan tepkimelerden dolayı enerjiyi depolayabildiği için geri dönüşüm yüksek miktarda meydana gelir.Bu durumla beraber 106 hatta daha yüksek devirlere ulaşana kadar oldukça kararlı bir davranışta bisiklet kabiliyeti, yüksek şarj-deşarj mitarı ve bunlara ek olarak minimum bozulma olduğu saptanmıştır (Anothumakkool v.d., 2016). Karbon yapıya sahip malzemeler morfoloji, hibridizayon ve yapısal kusurları bakımından üç farklı özelliğe sahip olan EDLC'ler şeklinde çeşitlere ayrılır.Bu çeşitler; Karbon aerojelleri (nanoporlar), karbon köpükleri (mikroporlar) ve karbür türevli karbon (KTK) (kontrol edilebilir gözenek boyutu) şeklinde isimlendirilir.(Sun, Xu ve Gao, 2015) Karbon nanotüpler (KNT'ler) ve grafen (Geim ve Novoselov, 2007) Aktif karbon (Zhang, vd., 2018)

Grafen (G) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO), karbür türevli karbon (KNT), karbon köpükleri gibi karbon bazlı malzemeler EDLC'lerin genel özellikleri ile aynı özellikleri göstermektedirler.Buna ek olarak Elektrikli çift katmanlı kapasitörlerde ise (EDLC)'lerin üretiminde kullanılan malzemelerdeki maddelerin redoks tepkimelerinde aktif maddelerle beraber hibritleşmesi sonucunda daha yüksek miktarda enerji yoğunluğuna ulaşılabilmektedir (Zang, Shen, Sanghadas ve Lin, 2018).

2.5.1.1 Grafen ve Karbon Nanotüpler

Grafen, sigma bağı ile beraber 2D sp^2 şeklinde bir yapıya sahip olan düz karbon atomunun bir tabakasının adıdır. Grafen, grafit malzemeler arasında temel bir yapıtaşının ifadesidir. İleri seviyede elektriksel iletkenliğine sahiptir, yüksek boyutlara ulaşabilen yüzey alanı mevcuttur ve oldukça yüksek miktarda elektrokimyasal kararlılıgı bulunur.Sahip olduğu bu özelliklere bağlı olarak grafen, indirgenmiş grafen oksit (rGO) aktif madde olarak enerji biriktirme cihazlarında ve iletken katkı maddesi olarak en çok tercih edilen malzemedir (Gao vd.,2015). Grafen çeliğe göre 100 kat daha sağlamlığı bulunan bir malzeme çeşididir. Grafen, diğer tüm boyutlardaki karbon malzemelere göre bakıldığında 2 boyutlu bir yapı malzemesidir ve 0 boyuta sahip buckyball'lara sarılabilir, 1 boyutlu nanotüplere yuvarlanabilir ya da 3boyutlu grafite dizelenebilir (Geim ve Novoselov, 2007). Süperkapasitörlerin üretiminde kullanılan grafen malzemeler ile beraber sulu elektrolitler kullanıldığında 120 F/g ve 205 F/g değeri kadar kapasitans değerlerine çıkabildiği gözlenmiştir (Wang vd., 2009). Buna ek olarak organik elektrolitlerde incelendiğinde 75 F/g kapasitans değerine ulaşılabildiği gözlemlenmiştir (Vivekchand, Rout, Subrahmanyam, Govindaraj ve Rao, 2008). Karbon nanotüpler, sp^2 şeklinde hibritleşme yapısı bulunan silindirik bir karbonlu yapı olmakla beraber altıgen tertipli hibridize karbon atomlarından oluşmaktadır. Karbon nanotüp (KNT) fazla miktarda spesifik yüzey alanına, istenen elektroniksel iletkenliğe ulaşabildiğini, yüksek korozyon direncine ve mükemmel mekanik dengeye sahip olduğunu kanıtlamaktadır. Bunlara ek olarak karbon nanotüpler elektrik enerjisini kendi yüzeyi üzerinde tutabilme özelliğine de oldukça yüksek miktarda sahiptir. Sahip olduğu bu özellikler sayesinde karbon nanotüpler nanoelektronik yapısı için oldukça tercih sebebidir (Zhang, Cao ve Yang, 2009). Bunun dışında, yüksek yüzey alanı değerine sahip olması ve iyi iletkenlik özelliği sayesinde, karbon nanotüp son yıllarda yapılan çalışmalarda, psodokapaktif malzemeleri desteklemek ve destek için eklenen malzemelerin kapasitif performans değerini yükseltmek için temel yapıtaşı olarak tercih edilme sebebidir.

Karbon nanotüpler grafen yapılı tek duvarlı karbon nanotüpler (SWCNT) ve çok duvarlı karbon nanotüplerin (MWCNT) bir araya gelmesi ile oluşmaktadır (Yuan vd., 2011). Karbon nanotüp (CNT) ve polimer kompozit malzemelerin birleştirilmesi, karbon nanotüpleri aygıtların içine yerleştirilebilmeleri için etkili bir yöntemdir (Chen, 2000). İletken polimerlerin eşsiz özellikleri ile karbon nanotüplerin birleşmesi sonucu bu malzemeler süperkapasitör (Zheng vd., 2011), sensör (Harper ve Anderson, 2010), transistor (Kim, Lee ve Kim, 2019), fotovoltaik hücre (Ayoub ve Lagowski, 2019) gibi farklı uygulama alanlarında oldukça yüksek bir potansiyel olarak kullanılmaları mümkündür (Baıbarac vd., 2006).



Şekil 2.6 Karbon nanotüp

2.5.1.2 Aktif Karbon

Aktif karbonlar (AK) üstün elektrokimyasal performansa sahip olmaları, geniş yüzey alanlarının olması ve oksitleyeci özelliklerinin bulunması sebebiyle EDLC süperkapasitörlerin üretiminde başlıca elektrot çeşidi olarak tercih sebebidir. Gözenek boyut dağılımı, spesifik yüzey alanı ve karbon elektrotun yüzey özellikleri, süperkapasitörlerin elektrokimyasal performansı üzerinde önemli bir role sahiptir (Zhang, vd., 2018). Yüksek yüzeye sahip karbon yüzey alanı elektriksel çift katmanı oluştururken, gözenek büyüklüğü dağılımı ise iyon difüzyon yollarını saptar.(Zhao vd., 2015).

2.5.2 Metal Oksit Elektrotlar

Pseudokapasitör olarak adlandırılan kapasitörler, metal oksit malzemeler ile iletken polimer malzemelerin beraber kullanılarak enerjiyi depolama işlemini gerçekleştirirler.Depolanan bu enerji metal oksit malzemeler ile iletken polimer malzemelerin arasında bulunan elektrot ve elektrolitin ortasında oluşan Faradik tepkimelere bağlı olarak bulunan iyonların ayrışması sonucu yüklerin birikmesi işlemidir (Zhang vd., 2009). Birçok farklı yöntem kullanılması sonucu redoks tepkimeleri ile birleşmeleri sağlanır. Faradik tepkimeler enerji yoğunlukları bakımından diğer tepkime çeşitlerinden daha yüksek enerjiye sahiptirler. Pseudokapasitörlerin avantajı ise düşük potansiyel aralıklarda çalışabilme özellikleridir (Vangari, Pryor ve Jiang, 2013).

Pseudokapasitörlerin üretiminde metal oksit elektrotların tercih edilmesiyle beraber; EDLC'lerin üretiminde kullanılan karbon elektrotlarla eşit yüzey alanı bulunan metal oksit elektrotların yük depolama kapasitesinin 3 kat fazlası olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bu sonuca bağlı olarak elektriksel çift katmanlı kapasitörler ile

pseudokapasitörlerde eşit kapasitansa bulunacak şekilde hücre oluşturulduğunda, psödokapasitörlerin EDLC'lere kıyasla %40 daha az olacak şekilde düşük bir hacme sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır (Nathan, 2008). EDLC ve pseudpkapasitörlerin birleşmesiyle meydana gelen bu sistemlere hibrit süperkapasitörler adı verilir.

Pseudokapasitörlerin üretiminde iletken polimer malzeme olarak tercih edilen karbon tabanlı malzemelerin yüzeyinde birçok oksijen grubu bakımından zengin olan hidroksil, karboksil ve karbonil grubu bulunmaktadır (Zielke, Huttinger ve Hoffman, 1996). Malzemenin yüzeyinde bulunan hidroksil ve karbonil gruplarının görevi elektrolit iyonlar ile etkileşerek pseudokapasitörün spesifik kapasitansını elde etmektir (Figuerido, Pereira, Freitas ve Orfao, 1999). Karbon tabanlı malzemeler elektriksel iletkenlik bakımından metal oksitlerden daha iyi iletkenliğe sahiptir. Karbon tabanlı malzemelerin elektriksel iletkenlikleriinin yüksek değerlere sahip olmasından dolayı spesifik kapasitans değerleri diğerlerine göre daha yüksek değerlerdir (Zhu, Wang, Yang ve Yang, 2011). Bu duruma bir örnek gösterilecek olursa polianilin (PANI) malzemenin elektrot olarak tercih edilmesi, düşük maliyetli olması, sentezinin kolay olması, elektriksel iletkenlik bakımından yüksek olması ve kolaylıkla farklı özelliklerle karıştırılabilir olma özelliklerinin bulunmasından dolayı en fazla tercih edilen iletken polimerlerdendir. Ek olarak spesifik kapasitans değeri 500-222 F/g'dir (Bhadra, Khastgir, Singha ve Lee, 2009). Pseudokapasitörlerin yüksek performanslı olmaları ve oldukça fazla şarj edilebilme özelliklerine sahip olmalarından dolayı çok uzun yıllar hayatımızda yer edinebilecek aygıtlardır. Pseudokapasitörlerin geniş kullanım alanları vardır.Bunlardan bazı kullanım alanları güç kaynağı olarak, dizüstü (taşınabilir) bilgisayarlarda parça olarak, iletişim araçları üretimi gibidir (Zhou vd., 2014).

Pc'lerin üretiminde elektrot çeşidi olarak tercih edilirler. Gözenekli metal plakaların yüzeylerinde bulunan metal ile elektrolit arasındaki redoks tepkimesi sonucu oluşan oksit tabakası nedeniyle bu şekilde isimlendirilirler. Potansiyel altında meydana gelen oksit tabakaya potansiyel uygulanmadığı zamanlarda kendi kendine indirgenmesi sonucu bulunan serbest elektrotların elektrik enerjisi üretmesine neden olur.

Elektrot malzemesi olarak birçok farklı metal seçme şansımız vardır.Seçebileceğimiz başlıca metaller Ru, Mn, Ni, Al, Fe, Co ve Mo'dur. Bu metallerin oldukça yüksek spesifik enerji değerleri mevcuttur.Örneğin 1000 F/g değerine ulaşılabimektedir (González ve diğ., 2016). Yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmalarının yanı sıra bununla beraber metal oksit elektrotlar yüksek çevrim ömrüne sahip olma ve yüksek ısıl kararlılık özelliğine sahip olma avantajı sağlamaktadır. Bune ek olarak ESR değerleri ise oldukça düşük değerlerdir.(Ha ve diğ., 2010).

Taşıdığı özelliklere bağlı olarak yüksek spesifik kapasitans değerine sahip olmasından

dolayı geçiş metal oksitleri (TMO) en ideal elektrot malzemeleridir.En yaygın TMO çeşitleri ise;NiO, MnO_2, RuO_2, Co_3O_4 ve V_2O_5 'dir (Yi, 2018).

Yüksek spesifik kapasitans değerlerine ulaşması,oldukça yüksek iletkenlik ve termal kararlılık özelliklerine sahip olmasından dolayı Pc elektrot malzemesi olarak rutenyum oksit (Ru_2O) tercih edilmesi oldukça uygundur. (Wang ve diğ., 2015).Bununla beraber düşük potansiyel değerlerinde (1.2 V) üç farklı oksidasyon tepkimesi mevcuttur. Her ne kadar yüksek kapasitans değerlerine sahip olsa da elektrot olarak kullanmak için RuO_2 oldukça pahalıdır.Bununla beraber enerjinin dolumu ve boşalımı esnasında RuO_2 partikülleri topaklandığı için çevrim kararlılığı oldukça düşüktür (Xu ve diğ., 2015). Zehirlenmeye sebep olması ve diğer geçiş metalleri ile kıyaslandığında daha az bulunması gibi dezavantajlardan dolayı havacılık ve askeriye alanları dışında kullanımı yaygın değildir (Kate ve diğ., 2018).

RuO_2 asidik ve alkali yapıdaki 2 farklı çözelti çeşidinde birbirinden farklı pseudokapasitif tepkimeler oluşturmaktadır (Zheng ve diğ., 1995). Asidik yapıdaki çözeltilerde tersinir tepkimeler ve elektro-adsorbsiyon tepkimeleri diğer tepkimelere göre oldukça hızlı gerçekleşir. Yüzeyde bulunan Ru(ll) atomu oksidasyon tepkimesi esnasında Ru(lV) atomuna dönüşür.Bu tepkime sonucunda 600 F/g spesifik kapasitans değerine ulaşılır (Kim İ, ve Kim K., 2006). Fakat bu sistemin kullanılabilmesi ve sonuç alınabilmesi için Ru içeriğine sahip sulu çözeltilere ihtiyaç vardır.Fakat bu şekilde oluşturulan bir sistemin maliyetinin yüksek olması ve sulu çözeltilerdeki limitli çalışma (1V) dan ötürü daha küçük elektronik sistemler için kullanıma uygundur. Alkali çözeltilerde oluşan oksidasyon tepkimeleri yüklenme esnasında RuO_4^{-2}, RuO_4^{-1} ve RuO_4 olarak gerçekleşirken boşalım esnasında RuO2 şeklinde dönüşüme uğramaktadır (Wu ve diğ., 2002).

Pc'lerde şarj tepkimeleri yüzeyde meydana geldiğinden rutenyum oksit esaslı Pc'lerde spesifik yüzey alanını büyütebilmek için kullanılan elektrot yüzeyinde RuO_2 birikimiyle yüzey alanını büyütmek, altlık yüzeyine büyük yüzey alanlı bir malzeme olan RuO2 ile ince film kaplamak ya da nanometre mertebesinde boyutu olan oksit elektrotlar kullanmak gibi çalışmalar gerçekleştirilmektedir (Zheng ve diğ., 2008), (Yu ve diğ, 2006),(Zheng ve diğ., 2008). Nano boyuta sahip RuO_2/karbon elektrotları kullanarak yapılan bir araştırmada karbon yüzeyinde düşük miktarlarda $RuO2$ birikmesi sağlanmış ve bunun sonucunda spesifik kapasitans değerinin 850-1200 F/g değerlerine kadar ulaşabilmesi sağlanmıştır (Hu ve diğ., 2004). Bu çalışmayla ortak yönlü olarak maliyeti düşürerek daha ulaşılabilir kılmak için SnO_2 elektrotunun üzerinde yaş çöktürme yöntemi kullanılarak RuO2 birikmesi sağlama sonucunda 720 F/g spesifik kapasitans değerine ulaşılmıştır (Wu ve diğ., 2002). RuO_2 yapılı yüksek performansa sahip Pc üretiminde kullanılan en favori yöntemlerden biri ise üçlü

hibrit kompozit elektrot malzemeleridir. Bu yöntem kullanılarak yapılan bir çalışma sonucunda çift duvarlı karbon nanofiber-RuO_2-polybenzimidazol üçlü hibrit kompozit elektrot kullanılmıştır ve bu kullanım sonucunda 1060 F/g spesifik kapasitans değeri oluşturulmuştur. (Balan ve diğ., 2013).

Mangan oksit (MnO_2) çevreye uyumlu olması,diğer malzemelere göre oldukça geniş çalışma aralığına sahip olması ve ucuz olmasından dolayı RuO_2'ye alternatif olarak tercih edilme sebebidir.Bu avantajların yanında dezavantaj olarak elektriksel ve iyonik iletkenliğinin düşük olmasından dolayı sınırlı kapasitans değı mevcuttur (Qu ve diğ., 2014). Pseudokapasitif özellikler MnO_2'nin hem fiziksel hem kimyasal özelliklerinden dolayı değişim göstermektedir. Malzemedeki mikroyapısal özellikler çevrim kararlılığını etkilerken,kimyasal özellikler ise spesifik kapasitans değerini etkilemekte ve değeri değiştirmektedir. Üretim sürecinden doğrudan etkilenerek değişen morfoloji, mikroyapı ve bileşim özellikleri MnO_2'nin malzemesel özelliklerini belirlerler.(Chang ve diğ., 2009). alfa-MnO_2 fazı için spesifik kapasitans değeri 195-275 F/g iken gama-MnO2 fazı için 20-30F/g, sigma-MnO_2 fazı için 236-350 F/g değerlerini alır.(Brousse ve diğ., 2006),(Ghaemi ve diğ., 2008).

Malzemelerin spesifik kapasitans değerinin kalınlık artışıyla düşmesi ve MnO_2'nin iletkenliğinin düşük olmasından dolayı spesifik kapasitans değeri 400'den 177 F/g 'ye düşer (Nagarajan ve diğ., 2007). Bundan dolayı MnO2 ile üretilen elektrotlar ince film üretim teknikleri kullanılarak üretilen ve bu elektrotlar kullanılarak yapılan çalışmalarda 600 F/g spesifik kapasitans değeri görülmüştür.(Hu ve Wang, 2003). Mezoporoz MnO_2 ve dikey yönlendirilmiş karbon nanofiberin kullanımı sonucu elde edilen çekirdek-kabuk (core-shell) nanopartikül kompozit malzemenin kullanımıyla ise 473 F/g spesifik kapasitans değerine ulaşılabildiği görülmüştür (Klankowski ve diğ., 2015).

Nikel oksit (NiO) kullanılarak üretilen Sc'ler TMO grubu içinde bulunan ve yüksek teorik kapasitans,hem fiziksel hem kimyasal kararlılığa sahip oluşu ,yüksek yüzey alanlı olması,uygun fiyatlı ve çevre dostu olmasından dolayı diğer metal oksitlere göre daha avantajlı ve buna bağlı olarak da tercih sebebidir. Birbirinden farklı morfolojilerde (nanoribbon, nanosheet, nanowire, nanoflake ve nanoparticle)kolay üretilebilir ve bununla beraber birçok birbirinden farklı yöntemle (hidrotermal,kimyasal daldırma, solvotermal, mikrodalga yardımlı hidrotermal, elektrokimyasal biriktirme) üretimi mümkündür (Mohd Abdah ve diğ., 2020). 1996 yılında ilk kez NiO elektrotlar Pc malzemesi olarak denenmiş ve 200-256 F/g spesifik kapasitans değeri elde edilmiştir (Liu ve Anderson, 1996). Nanotüp NiO formunda bulunan bu elektrot malzemesine artı olarak elektrospinning yöntemi kullanılarak elde edilen nanowire NiO elektrotlar 670 F/g spesifik kapasitans değerine ulaşmıştır

(Vidhyadharan ve diğ., 2014). Diğerlerine kıyasla yüksek olmasına rağmen hala yetersiz bulunan nanowire formu kullanmaktansa araştırmacılar aktif yüzey alanını arttırmaya yönelik çalışmalar yapmış ve polen şekilli NiO nanoparçaçıkların üretimini başarmıştır. Üretilen bu form ile beraber 1589 F/g değeri gözlenmiştir (Wang ve diğ., 2017). İstenirse NiO kullanmak yerine ise 2081 F/g teorik spesifik kapasitans değeri olan nikel hidroksit ($Ni(OH)_2$) elektrotlarda kullanıma uygundur. Hali hazırda $Ni(OH)_2$'nin farklı iki fazının kullanımı yaygındır. Daha yüksek oksidasyon potansiyeline sahip olmasından dolayı yüksek kapasitans değerleri sağlamasına rağmen kararlılığı daha azdır ve alkali elektrotlar kullanıldığında başlangıç formlarına geri dönme eğilimi gösterirler. (Shi ve diğ. 2017) NiO ve $Ni(OH)_2$'ye ait redoks reaksiyonları şu şekildedir:

$$NiO + OH^- \Leftrightarrow NiOOH \tag{2.3}$$

$$Ni(OH)_2 + OH^- \Leftrightarrow NiOOH + H_2O + e \tag{2.4}$$

NiO'nun şarj etme sistemi yüzey adsorsiyonu ve hidroksil (OH^-) iyonuyla gerçekleştirdiği redoks tepkimesi sonucu oluşurken; $Ni(OH)_2$'nin enerji depolama mekanizması H^+ iyonu interkalasyonu sayesinde oluşmaktadır. H^+ iyonunun çapının daha küçük olmasından dolayı yayılabilmesinin daha kolay olmasına rağmen iki türdeki elektrotta da iletkenlikten dolaylı sınırlamalar meydana gelmektedir. Elekrot üretme malzemesi olarak nanopartikül yapılar tercih edilerek ya da yüksek gözeneğe sahip elektrotlar tercih edilerek spesifik yüzey alanı arttırmak mümkündür. Buna bağlı olarak elektrolit temasının artışı, difüzyon yolu mesafesinin azalması ve iyon elektron transfer oran miktarının artışı gerçekleştirilebilir (Srinivasan ve diğ., 2000).

Ni yapıdaki elektrotların pseudokapasitif karakterizasyonlarını geliştirmek için tercih edilen öteki bir yöntem de nanokompozit formlardır. NiO şeklinde oluşturulmuş karbon nanopatlak (nanoflake) forma sahip kompozit mazlemeler 1181 F/g değerinde spesifik kapasitans ile %66,2 değerinde kapasitans kararlılığı göstermektedir (Jing ve diğ., 2015). Bununla beraber CVD metoduyla Ni köpük altlık üzerinde direk olarak büyütülen NiO/CNT kompozit elektrot 3300 F/g değerinde spesifik kapasitans değerine sahiptir (Tang ve diğ., 2012).

Vanadyum oksit (V_2O_5) karakteristik katmanlı yapısı ve geniş potansiyel aralığında çalışabilme yeteneği ve farklı oksit değerliklerine ($+2$, $+5$) sahip olması gibi özelliklerinden dolayı TMO arasında Pc elektrotu olarak kullanılabilmeye oldukça elverişlidir (Xu ve diğ., 2018). Yüksek porozite içeren GO/V_2O_5 kompozit malzeme

kullanılarak oluşturulan nanofiber yapılı elektrotların kullanımı ile oluşturulan spesifik kapasitans değeri 453 F/g'dır (Thangappan ve diğ., 2014). Elektrospinning yöntemi kullanılarak oluşturulan birden fazla kanallı CNF üzerine büyütülmüş amorf V_2O_5 kompozit malzeme uygulanan çalışma sonucunda 739 F/g spesifik kapasitans değerine ulaşılmıştır. Oluşturulan bu yapı ek avantaj olarak elektrot ve elektrolit arasında gerçekleşen etkileşimin artışını sağlamış ve yük transfer direncini düşürmüştür (Huang ve diğ., 2016).

Kobalt oksit (Co_3O_4) kendine has özelliği olan redoks tepkimelerine bağlı olarak Pc elektrot malzemesi olarak kullanıma uygun bir malzemedir. Teorik bilgi olarak oldukça yüksek spesifik kapasitans değeri vardır. (Meng ve diğ., 2013). Co_3O_4 malzemesinin kapasitif özellikleri malzemenin kendine has yapısal morfolojisi ve Co atomunun değerliği ile ilgili olarak değişiklik gösterir. Elektrokimyasal kararlılık ile elektriksel iletkenlik değerini arttırmak için hibrit/kompozit elektrotlar üretimi uygun bir yöntemdir. Co_3O_4 yapılı nanopartiküllerin kullanımı ile CNF üzerinde büyütme yöntemi ile oluşturulan kompozit bir elektrot (483 m2/g) değerinde spesifik yüzey alanı değerine sahip olabilir. Bu yapıdaki bir malzeme ile yapılan çalışmada 911 F/g değerinde spesifik kapasitans ve %78 oranında şarj kararlılığına (1000 çevrim) ulaşılmıştır. (Iqbal ve diğ., 2016),birçok farklı çeşitteki nanopartikül formları ile farklı kompozit elektrotların dışında birçok farklı metal oksit malzemelerin de beraber kullanımıyla oluşturulan yeni elektrot türleri vardır. Karışık geçiş metal oksitleri (MTMO) şeklinde isimlendirilen bu yeni jenerasyon malzemeler oldukça farklı formlarda üretilebilmekte ve diğerlerine kıyasla daha yüksek performanslar göstermektedirler. Tek tip TMO ile karşılaştırılırsa MTMO yapılı malzemelerin elektron transferi için diğerlerinden oldukça düşük aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyduğu görülür. Bundan ötürü hem daha yüksek elektriksel iletkenlik değerine hem de daha yüksek spesifik kapasitans değerlerine kolayca ulaşılabilir. Spinel metal kobaltitler ($M\ x\ Co_{3-}\ x\ O_4$), Co_3O_4'ün malzeme yapısından dolayı süperkapasitör uygulamalarında kullanmak için uygundur.Çok yüksek cevrim kararlılığı değerlerine ulaşabilmektedir (Kate ve diğ., 2018). Kobalt metali gibi Ni,Mn,V,Zn,Fe vb. TMO'lerinde karışık formlarda sentezlenmesi gerçekleşebilir (Low ve diğ., 2018)

2.6 Elektrolit

Süperkapasitörlerde depo edilebilen enerji miktarı ve depolanan bu enerjinin aktarım hızı kullanılan elektrolit malzemenin termodinamik kararlılığına doğrudan bağlı olduğundan dolayı elektrolit malzeme seçimi çok büyük önem taşımaktadır. Süperkapasitörlerin sahip olduğu enerji yoğunluğu ile çalışma potansiyel aralığının

(V) karesi arasında doğru orantı vardır.

$$E = 1/2CV^2 \quad (2.5)$$

Bundan dolayı potansiyel aralığı geniş olduğunda kararlılık sergileyen ve iyonik iletkenliği yüksek olan elektrolitlerin kullanımı tercih edilir. Süperkapasitör uygulamalarında üç çeşit elektrolit öncelikli tercih edilmektedir: (i) organik elektrolitler, (ii) sulu elektrolitler, (iii) iyonik sıvılar (HO ve diğ., 2014).

Organik elektrolitler geniş potansiyel aralıklarında (2-4 V) oldukça stabil ve kararlı performansa sahip olduklarından endüstriyel EDL kapasitörlerde tercih sebebidir. Kullanılan en gözde organik elektrolit 1M Et_4NBF_4 (veya $TEABF_4$, tetraetilamonyum tetrafloroborat)' tır (Simon Gogotsi, 2012). Çözücü olarak ise asetonitril (ACN) ya da propilen karbonat (PC) tercih edilmektedir. Organik çözücülerin uçucu ve toksik yapıya sahip olmaları hem çevre hem de güvenlik bakımından dezavantajlı bir durumdur.Bununla beraber organik elektrolitlerin iletkenliklerinin düşük olması ile büyük iyon boyutuna sahip olmaları (15-20 Å) gözeneklerin içinde oluşan difüzyonu zorlaştırarak iç direncin yükselmesine neden olur (ESR) ve bu nedenden ötürü ulaşılabilecek en yüksek spesifik kapasitans değeri ile güç yoğunluğunun kısıtlanmasını sağlar.

Öteki bir taraftan sulu elektrolitler 1 V potansiyel aralığında çalışabilme yeteneğine sahiptirler.Bunun nedeni suyun termodinamiksel açıdan kararlı olduğu potansiyel aralığın 25 °C' de 1.23 V olmasıdır. Bu potansiyel aralığın dışındaki değerlerde su elektrolize uğrar ve bunun sonucunda H_2 ile O_2 gaz çıkışları meydana gelir. Derişik asit ve baz çözeltilerinin (H_2SO_4 ve KOH) tercih edilme sebebi yüksek iyonik iletkenlikleri ve güç yoğunluğunu arttırmak bunun sonucunda da iç direnci düşürme hedefidir. Kuvvetli asit ve bazlardaki proton (H^+) ve hidroksit (OH^-) iyon derişiminin yüksek olması kaynaklı yüksek iletkenliğe sahip olmaları ve bunun dolayısıyla düşük iç direnç sağlamasıdır. Organik elektrolitlere kıyasla daha küçük olan iyon boyutları (5-10 Å) sayesinde daha yüksek spesifik kapasitans değerine ulaşılmasını sağlar. Ancak korozif özelliklerinin bulunması ticarileşmeyi zorlaştırmakta hatta engellemektedir.Bunun nedeni oldukça pahalı ve korozyona dayanabilen akım kolektörlerine (altın, platin gibi) ihtiyaç duyulmaktadır (Fic, Lota, Meller Frackowiak, 2012).

Derişik yapılı asit ve baz elektrolitlerin kullanılması sonucunda çevrim ömrü kısıtlanır.Ayrıca elektrot malzemesi seçimi de kısıtlanır.Bunun nedeni metal oksitlerin çoğunun derişik çözeltilerde bozunmaya uğramalarıdır (HO et al., 2014). Bunun dışında asit ve baz elektrolitlerin çalışabildiği potansiyel aralığın

0.7-0.8 V olduğu görülmüştür. Bundan dol az farkla olsa da daha geniş potansiyel aralıkta çalışabildiği gözlenen nötr Na_2SO_4, Na_2SO_3 ve Li_2SO_4 çözeltileri günümüzde popülerleşmiştir. Çalışabildikleri potansiyel aralığa bağlı olarak enerji yoğunlukları organik elektrolitlere göre çok düşüktür fakat çalışırken inert ortam gereksinimi duymadıklarından uygun maliyetli olmaları, çözücü kullanılma gereksinimi olmadığından ötürü için çevreye duyarlı olmalarından ötürü sulu elektrolitler endüstriyel açıdan oldukça avantajlı olmaktadırlar. Bu sebeple sulu elektrolitlerle beraber çalışan süperkapasitörlerin geliştirilmesi ve endüstriye kazandırılması amacına odaklanılmıştır. Bunun için de birçok farklı çalışma yapılmaktadır.

İyonik sıvılara bakarsak tamamı anyon ve katyonlardan meydana gelen ve oda sıcaklığında erimiş formda olan çözücü ihtiyacı olmayan tuzlardır. İmidazolyum tuzları mesela $EM\ I\ MBF_4$ (1-etil-3-metilimidazolyum tetrafloroborat) süperkapasitör uygulamalarında kullanılmak üzere oldukça fazla çalışma yapılan iyonik sıvı çeşitlerinden biridir. İyonik iletkenliklerinin oda sıcaklığında çok düşük olmasından dolayı genellikle yüksek sıcaklıklarda kullanımı tercih edilir. Çalışma voltaj aralıklarının geniş olmasından dolayı (4.5 V) yakın dönem araştırmalarında kendilerine yer bulabilirler. Ancak maliyetlerinin pahalı olması ve iyonik iletkenliklerinin düşük olmasından dolaylı olarak büyük ölçekteki süperkapasitör uygulamalarında kullanılması uygun değildir.

Süperkapasitör performanslarının belirlenmesinde elektrotlar oldukça önemli bir role sahiptir. Kullanılan elektrolitin konsantrasyonu, süperkapasitörün şarj olduğu esnada spesifik olarak organik elektrolitin "elektrolit açlık etkisi" bakımından tükenme sorunlarının yaşanmaması için yüksek değerli olmak zorundadır. Elektrolit alma kapasitesi, büyük elektrot yüzeyiyle kıyaslandığında daha küçük ise, süperkapasitörün bir hücresinin performans kapasitesi azalacaktır. Elektrolitlerde önemsenmesi zorunlu olan en mühim özellikler şu şekildedir;sıcaklık katsayısı ve bir süperkapasitörün ESR'sini saptayan iletkenlik değeri. Bunların dışında gereken özelliklerden bazıları ise;geniş voltaj aralığı, yüksek elektrokimyasal stabilite, yüksek iyonik konsantrasyon, düşük çözülmüş iyon yarıçapı, düşük viskozite, düşük uçuculuk, düşük toksisite, uygun fiyatlılık ve yüksek saflıkta bulunabilirliktir (Pal ve diğ. 2019)

Bir çözeltinin spesifik iletkenliğinin ampirik optimizasyonu, karışık çözücülerin seçilmesi, iyonların çözülmesi ve çözeltinin viskozitesinin değiştirilmesi sonucunda sağlanabilir.(Xu, 2004) Bunların dışında en önemli etkenlerden biri ise; termodinamik potansiyel elektro-kimyasal stabilite aralığıdır.Bu aralığın çok önemli olmasının sebebi sulu olmayan elektrolitler için sulu çözeltilerden daha yüksek olmasıdır.Oldukça önemli etkenlerden bir diğeri de elektrotların ve akım toplayıcıların korozyonudur. Bu durum, elektrolitlerin ve pH üzerindeki sulu elektrolitlerin doğal yapıları ile

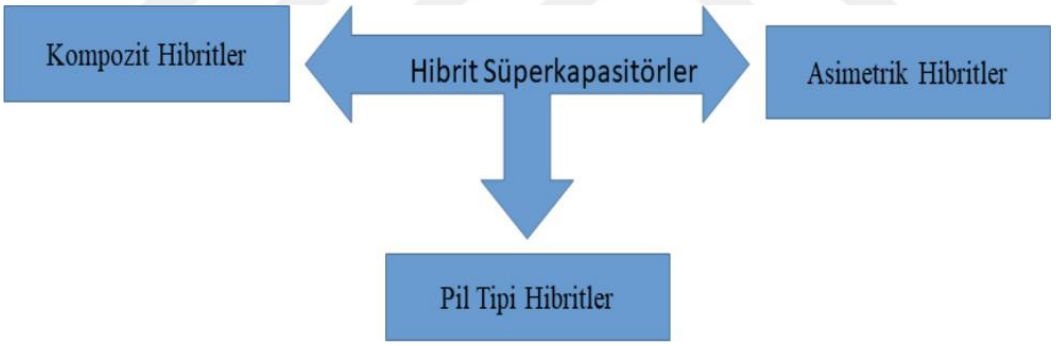
ilişkilidir. Kullanılacak sistemleri uygulanabilir kılmak için kullanılacak her malzeme ve elektrolit ikilisine özel olarak potansiyel güvenli ve geri dönüşümlü çalışma aralığı ile ilgili ön araştırma ve çalışmalar yapılmalıdır.(González ve diğ., 2016)

Birçok farklı elektrolit grubu bulunmaktadır.Bu gruplardan bazıları şu şekildedir;sulu elektrolit, inorganik elektrolit, organik elektrolit, redoks-aktif elektrolit, katı-yarı katı elektrolit gruplarıdır.

2.6.1 Ayırıcı

Süperkapasitör elektrotlarının biribirine temas etmesine engel olması ve elektrolit iyonlarının geçmesine müsaade ederek şarj ve deşarjın sağlanması bakımından biribirinden farklı ayırıcı türleri önem arz etmektedir. Elektrot ve ayırıcı hakkında oldukça fazla çalışma yapılıyor olmasına rağmen ayırıcılar ticari olarak dışarıdan satın alınmaktadır.Ayırıcı türlerine örnek olarak seramik ve polimer türdeki ayırıcılar verilebilir.

2.7 Hibrit Süperkapasitörler



Şekil 2.7 Hibrit süperkapasitörlerin sınıflandırılması

Geçmiş zamanlarda üretilmiş ve kullanımı yapılan süperkapasitörlerin özelliklerinin üzerine daha fazla bilgi ekleyerek bir üst seviyedeki model oluşturmak ve üretim maliyetlerindeki gider miktarını daha da azaltabilmek için son dönemlerde süperkapasitörler hakkında oldukça fazla çalışma araştırmacılar tarafından yapılmış ve bu çalışmalar hala günümüzde devam etmektedir. Bu çalışmalar sonucunda araştırmacıların elde ettikleri sonuçlar ve yeni bilgiler ile hali hazırdaki süperkapasitörler daha fazla geliştirilerek daha üstün ve farklı modeller üretilip farklı modeller birleştirilerek hibrit süperkapasitör çeşitleri elde edilmeye çalışılmıştır.

EDLC'lerde çevrim döngüsünün oldukça fazla sayıda tekrarlanması sonucu ilerletmesi,güç yoğunluğu açısından daha yüksek değerlere ulaşması ve

pseudokapasitörlerin üretimindeki maliyeti mümkün olan minimum değere indirmeyi ve buna bağlı olarak enerji yoğunluğunu daha yüksek değerlere çıkarması hedeflenmektedir (Conte,2010).

Birbirinden oldukça farklı özelliklere sahip olan pseudokapasitörler ve elektrikli çift katmanlı kapasitörler (EDLC) sahip oldukları özelliklere bağlı olan performanslarının birbirleriyle karıştırılması sonucu elde edilmiş süperkapasitör çeşididir. Bunun sonucuna bağlı olarak hibrit süperkapasitörlerin en önemli avantajı kendini sergilemektedir.Bu avantaja sahip olan kapasitörlerin sahip olduğu özellikler şu şekildedir;yüksek enerji ve güç yoğunluğuna sahip olmaları ve bunun yanında aynı zamanda yüksek stabiliteye sahip olma özellikleridir (Du, Wang, Chen, Jiao ve Wang, 2009; Zhao vd., 2010).

Hibrit süperkapasitörlerde (HSC'de), birbirinden farklı iki malzemeden oluşan elektrotlar kullanılmaktadır. Kullanılan elektrotlardan biri negatif ve öbürü pozitif elektrottur.Geçiş metali oksitler (GMO) pozitif elektrot olarak tercih edilir.Geçiş metallerinin kullanılma nedenleri kuvvetli tersinir oksidasyon ve düşürme tepeleri bulunan farklı yapı ile fazlara sahip olmalarıdır. Karbon bazlı elektrotlar ise negatif elektrot olarak kullanılır. Karbon bazlı maddeler sahip oldukları oldukça fazla gözenekli yapısına bağlı olarak elektrolit iyonlarının yüzey alanına ulaşarak kolayca tutunabildikleri için yüksek elektriksel iletkenlik özelliğine sahiptir. Bu özelliklere ek olarak sahip olduğu öteki bir özelliği ise potansiyel penceresini ile şarj transfer sürecini genişletebiliyor olmasıdır.Bu özellik sayesinde enerji yoğunluğunda artma meydana getirilebilir (Kshetri vd., 2019).

Iletken polimerler ile birleştirme yöntemi ile üretilen karbon nanotüp (KNT) kompozit malzemeler hibrit süperkapasitör çeşitlerine örnek olarak verilebilir (Liu vd., 2020; Wei, Bi, Jiao ve He, 2020). Bu malzemelerin popüler olma sebebi ise enerji yükleme ve boşaltım depolama mekanizmalarıdır (Wu vd., 2005). Hibrit kapasitörler çalışma mekanizmalarıyla sınıflandırılırsa 3 farklı sınıfa ayrılır.

Bu sınıflar şu şekildedir ; Kompozit hibritler (Zhi, Xiang, Li, Li ve Wu, 2013). Asimetrik hibritler (Najib ve Erdem, 2019).Pil tipi hibritler (Hong ve Lin, 2019).

2.7.1 Kompozit Hibritler

Kompozit hibritler, pozitif ve negatif elektrotların birleşimiyle elde edilerek tek tip elektrot malzemesi olarak tercih edilmesidir. Kompozit hibrit malzemelerin üretimi diğer malzemelere göre oldukça yüksek spesifik kapasitans değerine,daha kararlı ve daha iletken bir yapıya sahip olması beklentisinden dolayı karbon yapılı ve metal

oksit yapılı malzemelerin özelliklerinin karıştırılması ile olur (Zhi, Xiang, Li, Li ve Wu, 2013).

Karbon bazlı malzemeler, kuvvetli mekanik dayanım özelliğine sahip olmaları,dirençlerinin daha az olması ve geniş yüzey alanına sahip olmalarından ötürü yük transferi gerçekleştirmek oldukça kolaydır. Metal oksitlerin redoks tepkimelerinden yardım alarak yüksek enerji yoğunluğu ve spesifik kapasitansa ulaşması sağlanır.Bu işlem sonucunda enerji kendi yapısının içinde hapsedebilmektedir (Zhu vd., 2018).

2.7.2 Asimetrik Hibritler

Asimetrik süperkapasitörlerin üretiminde birbirinden farklı iki adet elektrot kullanılır. Bu elektrotlardan ilki Faradik olmayan çift katmanlı süperkapasitör ikincisi ise yalancı süperkapasitördür. Bu birbirinden farklı iki elektrodun aynı anda çalıştırılması sonucunda enerji ve güç yoğunluğu değerlerinin elde edilmesi bu sistemin çalışma mekanizmasını sergiler. Negatif elektrot tercihinde çoğu zaman karbon bazlı malzemeler seçilir ancak bazı zamanlarda metal oksitler de anot olacak şekilde seçim yapılabilir. Zaman zaman nadiren de olsa metal oksitlerin anot olarak seçilmesinin sebebi ise yüksek iç hacimsel kapasiteye sahip olmasının sonucu olarak enerji yoğunluklarında da yükselmelerin meydana gelebilme ihtimalidir (Najib ve Erdem, 2019).

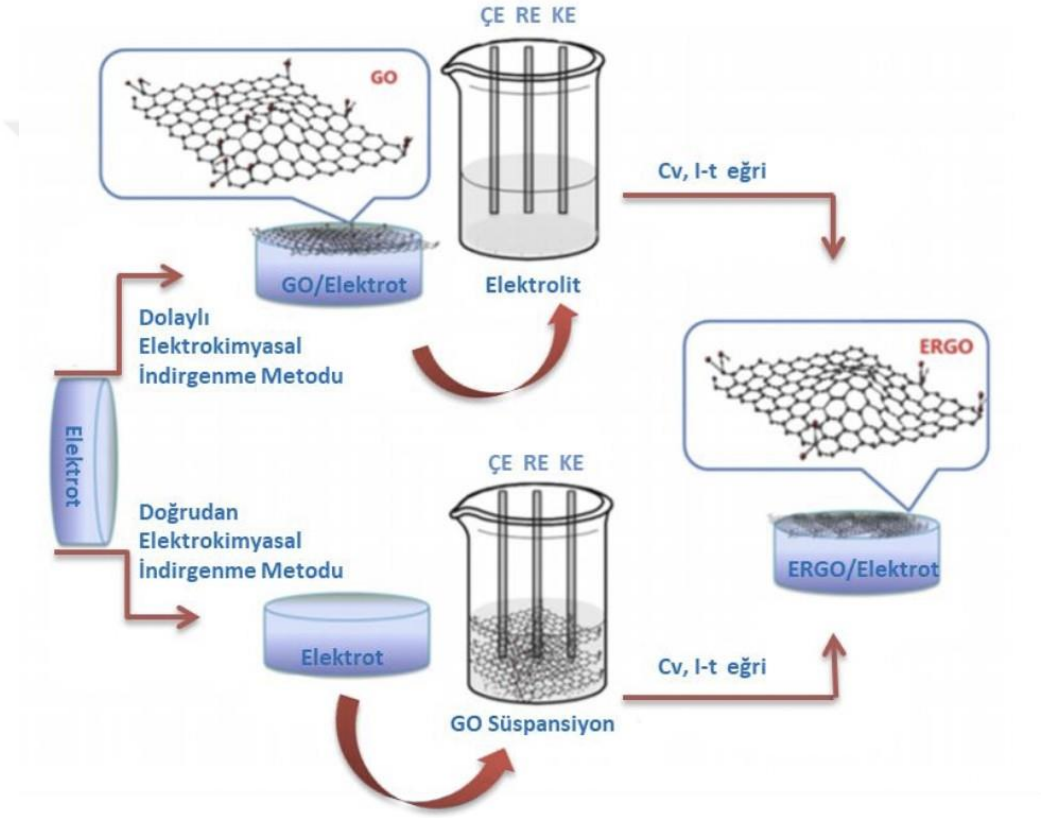
Süperkapasitörlerin sebepsiz bir şekilde aniden şarjlarının normalden hızlı deşarj olması olayı tercihen istenmeyen bir olaydır. İstenmeyen bu olayı çözüme ulaştırmanın en uygun çözüm yöntemi basit sallanan sandalye mekanizması kullanılarak bunun üstünden asimetrik süperkapasitör sisteminin çalıştırılmasıdır. Basit sallanan sandalye mekanizmasının bulunduğu yerde sıfır akım değerinde maksimum değerlerde potansiyel üretilebilir. Bununla beraber karbon yapıya sahip negatif elektrotlarda yolun kullanımı sayesinde yapılan çalışma voltaj aralığı genişletilerek öncekilere kıyasla oldukça yüksek enerji ve güç yoğunluk değerlerine ulaşılabilir (Yoo vd., 2016).

Asimetrik süperkapasitörler ise enerji ve güç yoğunluk değerleri kıyaslanırsa EDLC'e kıyaslasahip oldukları değerler oldukça yüksektir. Bu bilginin yanında ek olarak asimetrik süperkapasitörlerin yalancı süperkapasitörlerden daha yüksek döngüsel çevrim stabilitesine sahip olduğu görülmüştür (Gao, Xiao, Ching ve Duan, 2012). Sulu elektrolit çözeltisi kullanarak işlem yapan simetrik kapasitörler: tip I simetrik kapasitörler, organik elektrolit kullanarak işlem yapan simetrik kapasitörler ise tip II simetrik kapasitörler şeklinde isimlendirilirler. Buna ek olarak sulu elektrolit kullanan asimetrik kapasitörler tip III asimetrik kapasitörler şeklinde ve organik elektrolit

kullananları ise tip IV sitmetrik kapasitörler şeklinde isimlendirilir ve piyasada yukarıdaki bu isimlerle bilinirler (Conway, 1996).

2.7.3 GO/Metal Nanopartikül Bazlı Nanokompozitler

Teknolojisindeki gelişmeler sonrasında metal malzemeler yerine, kompozit malzemeler kullanılmaya başlanmıştır. Özellikle nanokompozitlerin kuantum boyut etkisi, elektroniksel yapıdaki boyuta bağımlılık ve yüksek yüzey/hacim oranı sebebiyle daha yüksek özellikler edilde edilmesi sağlanabilir.



Şekil 2.8 Elektrokimyasal indirgeme metodu

Özellikle grafen yüksek yüzey alanı diğer malzeme türlerinin yüzeyine tutunabilmesi sebebiyle yüksek avantaja sahiptir.. Bu sayede yüksek performans sergileyen hibrit yapılar sentezlenebilmesi sağlanır. Au, Ni, Ag, Pd, Cu, Pb ve Zn gibi metaller ile modifiye edilen yüzeyleri, ana malzeme ile kıyaslandığında gelişmiş özellikler göstermektedir.Bu yöntemde karışımdan sürekli kompozit yapısının elde edilmesi zordur ve başka bir malzeme yüzeyine transfer edilmesinin güçtür.

Sol-gel yönteminde, sistem sıvı fazdan (sol) katı faza (jel)bir dönüşüm vardır . “Sol” için başlangıç malzemeleri genellikle inorganik yapılı metal tuzları içermektedir.

Bu yöntemde bir çzöücü ile çözdürülmüş malzeme hidroliz ve polimerizasyon tepkimeleriyle kolloidal bir yapı olan “sol”e dönüştürülür. “Sol”ün ince filmler üzerine kaplanmasıyla kompozit yapılar elde edilir.

Bu yöntemin dezavantajları ise yüksek sıcaklık uygulaması esnasında meydana gelen malzeme kayıpları, yüksek maliyet ve kullanılan kimyasalların zararlı olmasıdır. Hidrotermal/solvotermal sentez ise, maddelerin bir otoklav içerisinde yüksek sıcaklık ve basınç altındagirdikleri reaksiyonları içerir.. Hidrotermal yöntemde sulu çözelti, solvotermal yöntemde su içermeyen çözelti kullanılır. Grafen-metal kompozitlerinin fiziksel özellikleri, rsıcaklık, zaman ve çözücü çeşidi gibi deneysel parametreler değiştirilerek kontrol edilebilir. Bu yöntemde yüksek basınç gereksinimi ve dentritik yapıların oluşabilmesi yöntemi kısıtlamaktadır.

Kendi kendine birikme yöntemi (self-assembly) ise, malzemelerin etkileşiminin bir sonucu olarak sıralı veya desen şeklinde yapıların kendi kendilerine oluştuğu bir süreçtir. Bu metodun temeli elektrostatik çekime dayalıdır. Elektrostatik etkileşime sahip olmayan malzemeler bu yöntemde istenen sonuçları vermemektedir.

Kompozit sentezi için en avantajlı yöntemlerden biri elektrokimyasal depozisyondur. Bu yöntem basit, hızlı, ekonomik ve çevre dostudur. İletken elektrotlar üzerine gerilim uygulayarak kompozit malzemeler sentezlenebilir. Ayrıca Süre kontrol edilerek film kalınlığı değiştirilebilir(Xie ve diğ., 2014; Ren ve diğ., 2015).

Grafen takviyeli kompozitlerin iyi boyut kontrolü ve morfoloji ile kolayca sentezlenebilmesi pratik uygulamalar için kritik olup, bu nanokompozitlerBirçok ileri teknoloji alanında kullanılmaktadır (Mondal and Jana 2014; Khan ve diğ., 2015; Khalil ve diğ., 2018).

2.8 Elektrokimyasal Yöntemler

Süperkapasitörlerin çalışması elektrot ile elektrolit arasında oluşan etkileşimlerle doğrudan ilgilidir. Oluşan bu etkileşe bağlı olarak ortaya çıkan redoks tepkimeleri sonrasında enerji depolanması ya da aktarılması sonucuna ulaşılır. Elektrokimyasal ilkelerle alakalı olarak ortaya çıkan bu tepkimelerin sonucunda meydana gelen elektrot ile elektrolit etkileşimlerini araştırmak, Sc karakteristik özelliklerini gözlemlemek için bazı yöntemler mevcuttur. Potansiyel, akım, yük ile bağdaştırılabilen bu metotlar sayesinde Sc içerisindeki etkileşimler hakkında yorum yapıolabilmektedir.

2.8.1 Cycling Voltametri

Cycling (çevrimli,dönüşümlü) voltametri (CV)yöntemi uygulanan elektrokimyasal yöntemler arasında en populer yöntemlerden biridir. Bu yöntemde kullanılan anot ile katot arasında limit olarak belirlenen potansiyel değerleri arasında tarama hızı kontrollü bir şekilde meydana gelen akımın ve akımdaki değişimin incelenmesi ile değerlendirmeler yapılır (Lv, Pan ve diğ., 2020).

CV yöntemin de zaman da oldukça önemli bir parametredir. Önceden belirlenen potansiyel aralık değeri, yine önceden ayarlanmış değere sahip bir tarama hızı ile (volt/saniye) gerilimde değişim meydana getirir. İki veya üç elektrot ile ölçüm yapmak mümkündür. Üç elektrottan oluşan mekanizma ile elektrotların elektrokimyasal performanslarını, iki elektrottan oluşan mekanizma ile ise Sc cihaz performansını ölçmek mümkündür (Noori ve diğ., 2019)

CV yöntemi elektrot ile elektrolit arasında meydana gelen redoks tepkimelerini değerlendirmek için oldukça uygundur. Çevrim esnasında gerçekleşen pozitif yönde farklılaşan potansiyel oksidasyon tepkimelerini, negatif yönde oluşan fark da redüksiyon tepkimelerini sergiler. Bunların yanında ortaya çıkan grafiğin şekli ise Sc davranış modelinin incelenmesini ve yorumlanmasını da kolaylaştırmaktadır (Dai ve diğ., 2015). EDLC ve Pc'nin sergiledikleri davranışlar, hücrede meydana gelen olaylar birbiri ile aynı olmadığından CV yöntemi kullanılarak elde edilen sonuçlarda birbirinden farklı karakteristik davranışlar göstermektedir.

2.8.2 Galvanostatik Şarj-Deşarj

Galvanostatik şarj- deşarj (GCD) metodu,cycling şarj-deşarj (CCD) olarak da isimlendirilmektedir. Bu yöntemde sabit bir akım uygulanarak dolum veya boşalım sırasında gerçekleşen potansiyel değişimin karakteristik davranışını da göstermektedir. (Salazar ve diğ., 2012). Oluşan bu grafik şarj ve deşarj eğrisi olarak birbirinden farklı iki eğriden meydana gelmektedir. Sabit akımda gerçekleşen bu işlemde elektrotlar istenen süre boyunca veya istenen potansiyellere gelene kadar sürecek şekilde limitlendirilir.

Enerji depolama kapasitesini belirlemede kullanmak için Sc oldukça uygun yöntemlerden biridir. CCD yönteminde EDLC davranışı lineer Pc ve Hc için doğrusal olmayan eğriler meydana gelmektedir (Roldán ve diğ., 2015). Bu metot ile bir ESS'nin ne kadar kullanılabileceği ve çevrim kararlılığı da gözlemlenebilmektedir (Noori ve diğ., 2019). Kapasitans ölçmek için elektrokimyasal hücre modelinin iki elektrotlu tercih edilmesi gerekmektedir.

2.8.3 Kronoamperometri ve Kronopotansiyometri

Kronoamperometri (CA) ve kronopotansiyometri CP) elektrotlar arasındaki akım ve gerilim değişiminin ölçüldüğü yöntemlerdir. CA sabit bir potansiyelde ölçülen akımın, CP sabit bir akımda ölçülen potansiyelin ölçümüdür (Lv ve diğ., 2020). Uygulanan akım veya gerilim sonucunda meydana gelen reaksiyonlar sayesinde, hücre içi elektriksel etkileşimler takip edilebilmektedir (M. Paunovic, M. Schlesinger, 2001). Bu yöntemler ayrıca spesifik kapasitans, kendiliğinden boşalma (self discharge) özelliklerinin hesaplaması için de kullanılabilmektedir (Noori ve diğ., 2019).

3
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 PAAM Hidrojel

Ticari olarak temin edilen Akrilamid (AAm, Merck), N N-metilenbis (akrilamid)(BAAm, Merck) amonyum persürfat (APS, Merck) N, N, N0, N0 tetrametil etilen diamin (TEMED, Merck) kullanılmıştır. APS ve TEMED ile hazırlanan stok çözelti, 0.16 g APS ve 0.50 mL TEMED 20 mL saf su içerisinde çözdürülerek elde edilmiştir. 2mL AA/BAAm ve 1 mL TEMED 6 mL saf su içerisinde karıştırıldı.çözelti içerisinden 20 dk boyunca azot gazı geçirilerek deoksidasyon işlemi gerçekleştirildi ve ardından 1mL APS eklendi. Nihai çözeltiden 1,5 mL alınarak teflon kalıplara döküldü ve polimerizasyon için oda sıcaklığında 24 saat bırakıldı. Oluşan hidrojeller kalıptan alınarak ayırıcı malzemesi olarak kullanılmak üzere muhafaza edildi.

3.2 Ni ve Cu Köpüklerin Grafen Kaplanması

İki elektrotlu sistem kullanılarak gerçekleştirilecek olan biriktirme işlemi için herbiri yüzey alanı $350 g/cm^2$, kalınlığı 0.08 mm, %99,99 saflıkta ve %70-80 gözenek oranına sahip Ni ve Cu altlıklar kullanıldı. Karşık elektrot olarak Pt kullanıldı. Depozisyon işleminden önce yüzeydeki kir ve oksitlerin temizlenmesi için %37'lik HCl çözeltisi içerisinde elektrotlar ultrasonik banyoda 5dk boyunca temizlendi ve vakum fırında kurutuldu(100 C). Grafen depozisyonu için 1M $LiClO_4$-grafen süspansiyonu kullanıldı.1000 çevrim CV işlemi uygulanarak grafen dopozisyonu gerçekleştirildi.CV için potansiyel aralığı -0.3 - 1 V olarak belirlendi ve 200 mV/sn tarama hızında işlem gerçekleştirildi.1000 çevrim sonucunda aktif grafen miktarı 1.5 mg olarak ölçüldü.

3.3 Coin Cell Tasarımı

Süperkapasötür tasarımı için gerekli olan tüm bileşenler sırasıyla (alt kapak,spacer,akım toplayıcı nikel folyo, elektrot, PAAM ayırıcı, ielektrot, akım toplayıcı, spacer, üst kapak) yerleştirildi. İyonik sıvı bis(triflorometansülfonil)imide

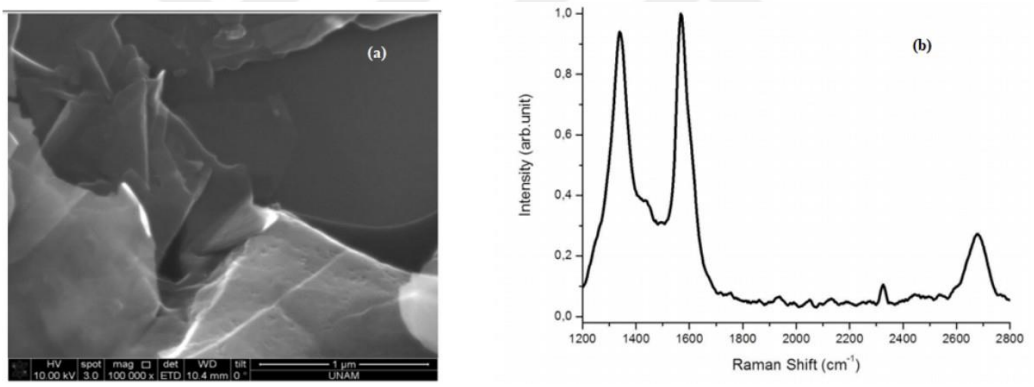
(TFMS) her bir bileşen eklendiğinde yüzeyine damlatıldı. Tüm bileşenler sırasıyla CR2032 boyutlarındaki süperkapasitor içine yerleştirilerek pres makinesi ile kapatıldı.

3.4 Karakterizasyon

Malzeme karakterizasyonları için birden fazla yöntem kullanıldı. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM, Zeiss Ultra Plus Field SEM) ile köpük malzemelerin yüzey morfolojisi, Horiba Scientific Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer LA-960V2 ile grafen plakalarının boyutsal dağılımı, Raman spektrumu (Enspectr R532, Olympus BX43) ile grafen formu incelendi. Elektrokimyasal ölçümler Gamry 1010 Potansiyostat kullanıldı.

4
SONUÇ VE ÖNERİLER

Grafen nano plakalara ait SEM görüntüsü ve Raman spektrumu şekilde verilmiştir. Şekil 4.1'de (a) SEM görüntüsünde grafenin ortalama boyutu 1.5 mikron olarak görülmektedir. Raman spektrumunda ise (Şekil 4.1 b) çok katmanlı grafene ait 1570 ve 1328 cm^{-1} pikler elde edilmiştir. Ayrıca 2680 cm^{-1} noktasındaki küçük pik çok katmanlı grafen formunu desteklemektedir.



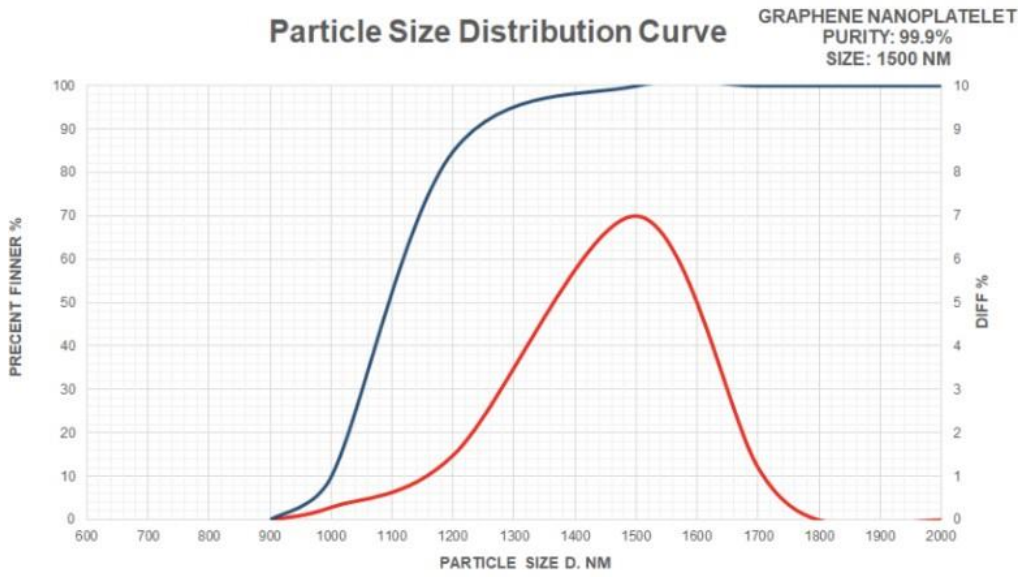
Şekil 4.1 Grafen nano plakalara ait SEM görüntüsü (a) ve Raman spektrumu (b)

Grafenin tane boyutu dağılımı Şekil 4.2'de verilmiştir. Ortalama tane boyutu 1.5 µm olarak ölçülmüştür ve bu durum SEM görüntüsü ile desteklenmiştir ve SEM görüntüleri Şekil 4.3'teki gibidir.

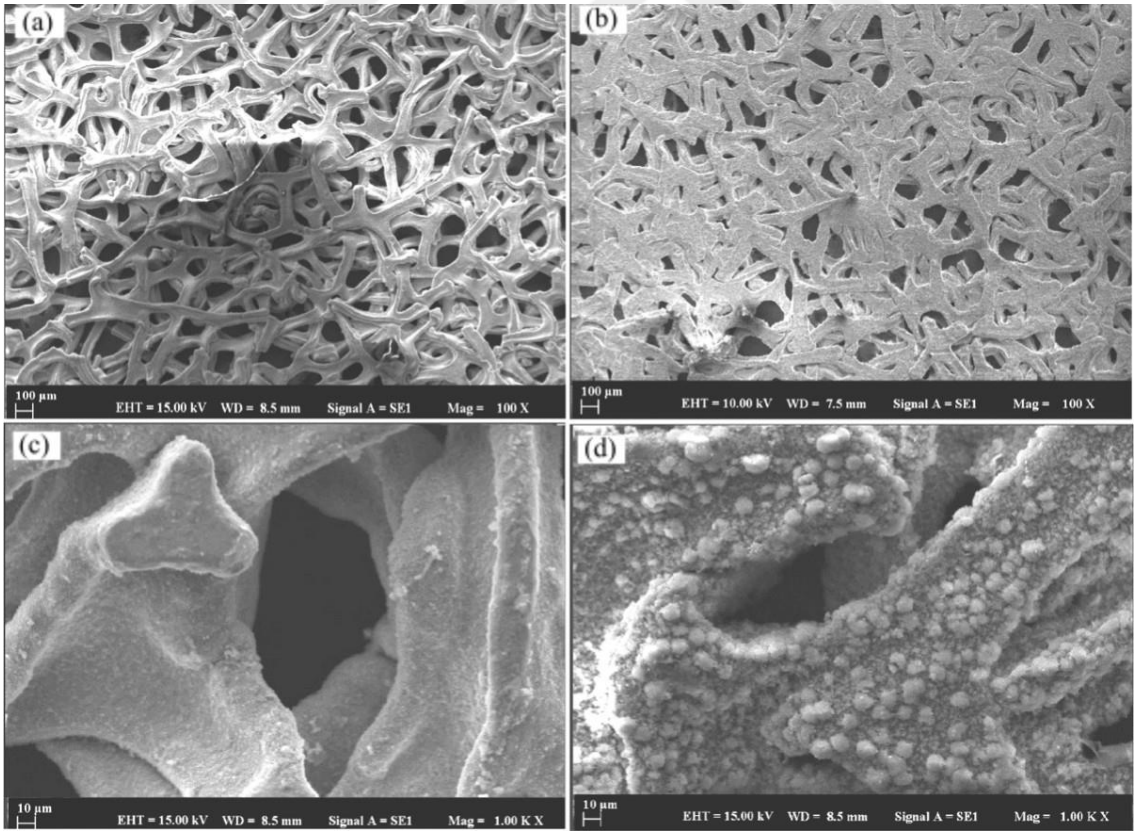
Bakır köpük ve grafen kaplı bakır köpüğe ait SEM görüntüleri şekilde verilmiştir. Şekil4.3'te görüldüğü üzere grafenin bakır üzerinde biriktiği görülmektedir.

G-Cu elektrota ait elementel analiz için yapılan EDS spektrumu şekil 4.4'te verilmiştir. Karbonun kütlece olaranı %5.1 olarak hesaplanıştır. Buradan bakır yüzeyinin karbon ile kaplandığı görülmektedir.

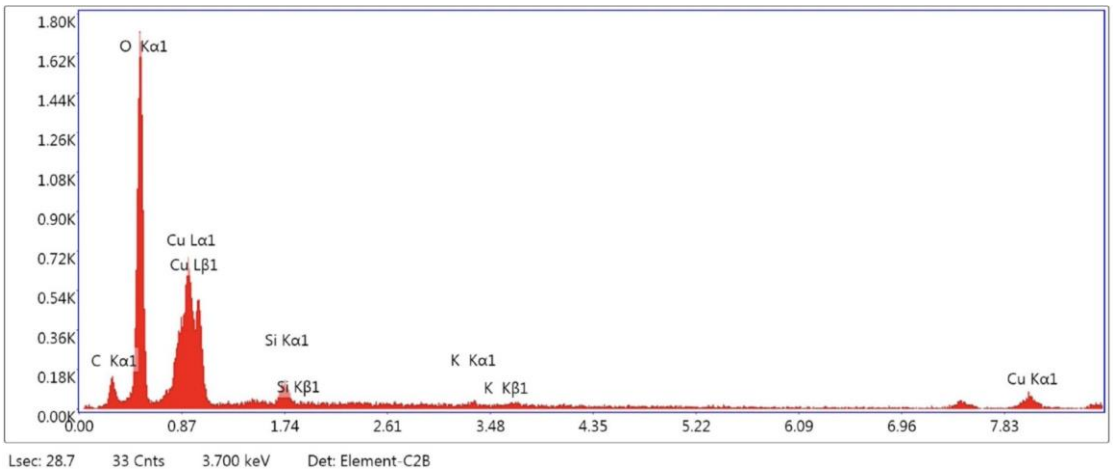
Şekil 4.5'te nikel ve grafen kaplı nikel köpüğe ait SEM görüntüleri verilmiştir. Grafenin elektrot üzerinde biriktiği görülmektedir.



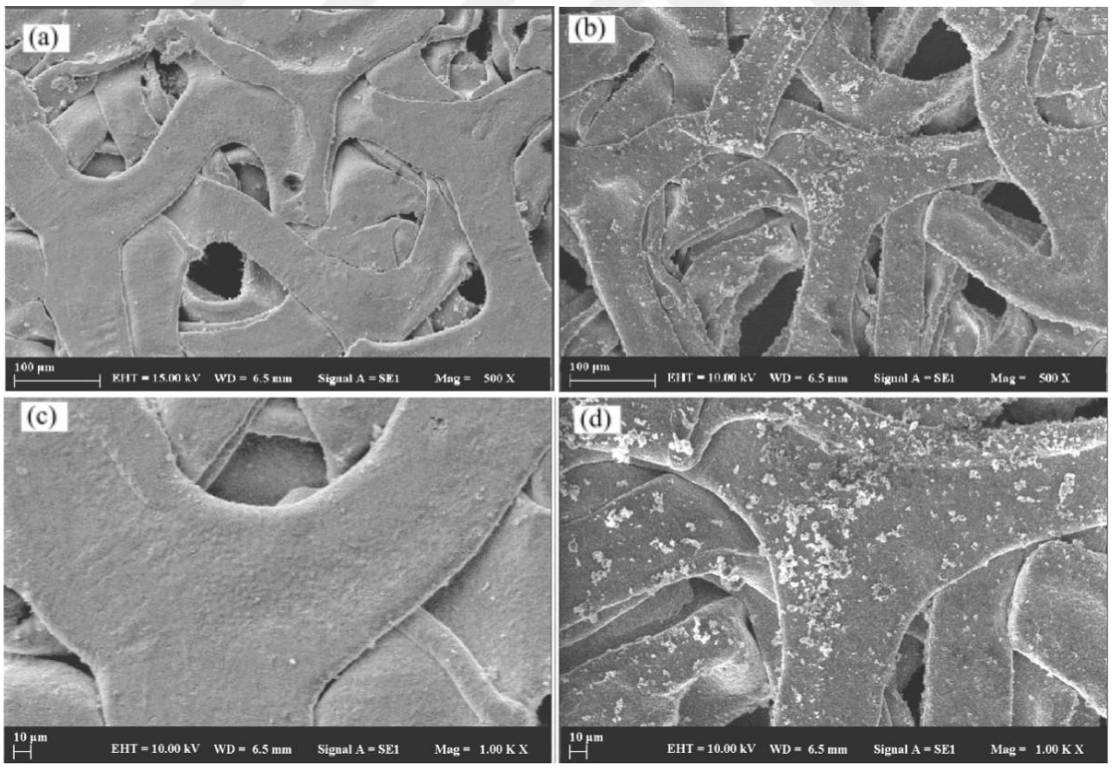
Şekil 4.2 Grafen tane boyutu dağılımı



Şekil 4.3 Cu (a,c) ve grafen kaplı Cu köpüğe (b,d) ait SEM görüntüleri

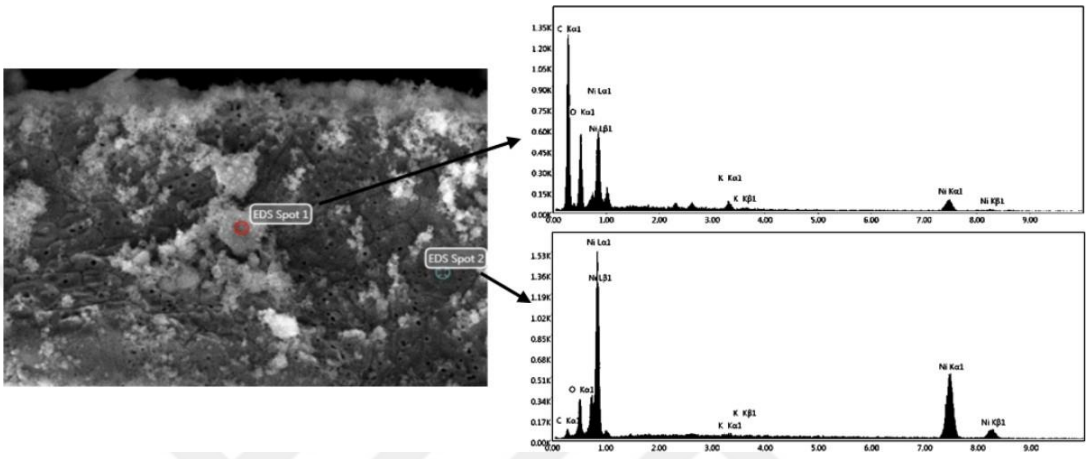


Şekil 4.4 Grafen kaplı bakır köpüğün EDS spektrumu



Şekil 4.5 Ni (a,c) ve grafen kaplı Ni köpüğe (b,d) ait SEM görüntüleri

Grafen kaplı nikel elektrotun iki farklı noktasından alınan EDS spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.6) beyaz bölgede karbon oranının kütlece %51'e kadar çıktığı siyah bölgede ise %1.7 oranında olduğu tespit edilmiştir. Nikel ve bakıra ait SEM ve EDS görüntüleri incelendiğinde (Şekil 4.3 ve Şekil 4.5) grafenin herhangi bir bağlayıcı olmaksızın başarılı bir şekilde kaplandığı görülmektedir.



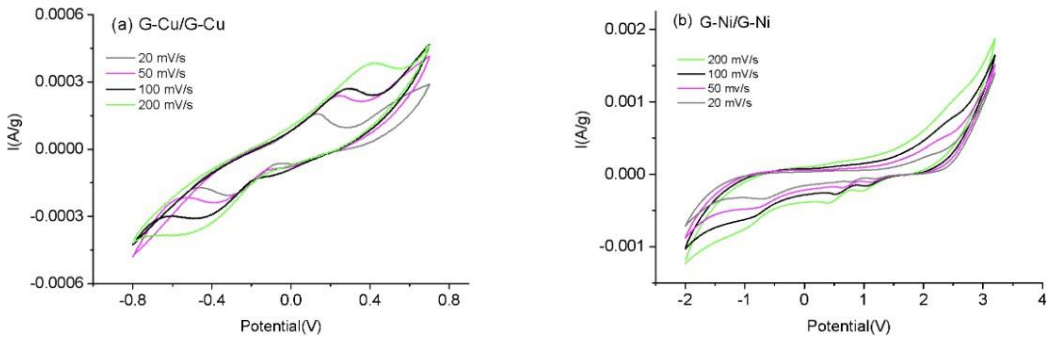
Şekil 4.6 Grafen kaplı Ni elektrotun EDS spektrumu

Simetrik süperkapasitörlere ait (G-Cu/G-Cu ve G-Ni/G-Ni) CV grafikleri Şekil 4.7'deki gibidir. G-Cu/G-Cu sistemi için potansiyel aralığı -0.8 V, 0.7 V, G-Ni/G-Ni sistemi için potansiyel aralığı -2.0 V, 3.2 V olarak belirlenmiştir. Herbir sistem için tarama hızları 20, 50, 100 and 200 mV/s olarak seçildi. Grafikler incelendiğinde tarama hızının artmasıyla akım yoğunluğu artmakta ve buna bağlı olarak difüzyon direnci azalmaktadır. Yüksek tarama hızlarında PAAM ayırıcı grafen biriktirilmiş Ni ve Cu elektrotlar için yeterli iyon transferini sağlayabilmektedir.

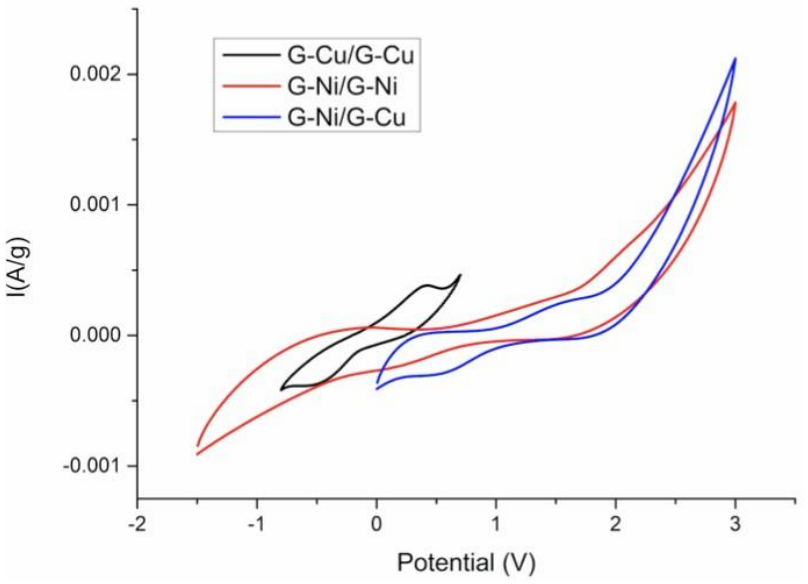
Şekil 4.7'de Cu ve Ni'ye ait oksidasyon de redüksiyon pikleri görülmektedir. Cu oksidasyon pikinin Ni ile kıyaslandığında daha küçüktür. G-Ni elektrotun kapasitif davranışı daha çok EDLC tipinde iken G-Cu elektrotun kapasitif davranışı pseudokapasitiftir. Bune ek olarak G-Ni elektrotun potansiyel aralığı, akım yoğunluğu ve çevrim içerisindeki alanı daha yüksektir.

Simetrik ve asimetrik süperkapasitörlerin CV özellikleri Şekil 4.8'de verilmiştir. Asimetrik yapının daha çok G-Ni ile benzer karakteristiğe sahip olduğu tespit edilmiştir.Ancak G-Ni/G-N ile kıyaslandığında potansiyel aralığının daha dar olduğu görülmektedir.

Her iki simetrik süperkapasitöre ait farklı akımlardaki GCD grafikleri Şekil 4.9'daki gibidir. Her iki sistemde de akım arttıkça şarj ve deşarj süresi azalmaktadır.

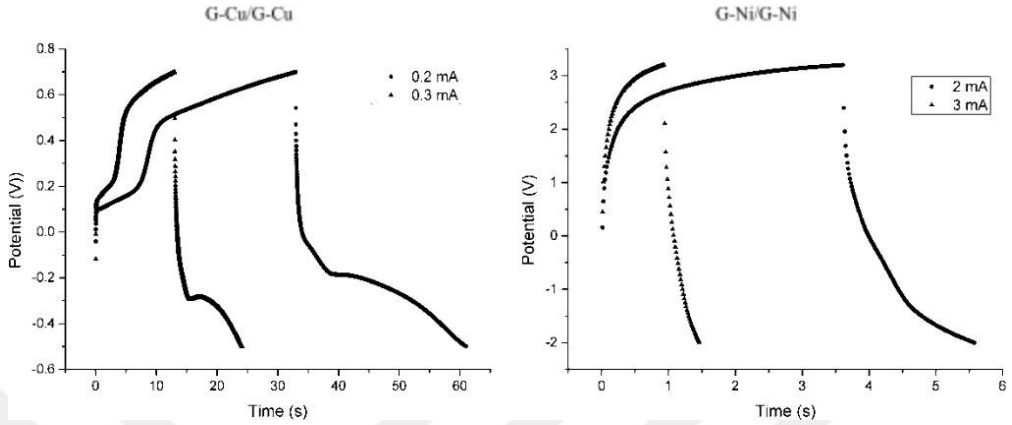


Şekil 4.7 Simetrik Sc'lerin farklı tarama hızlarındaki CV grafigi



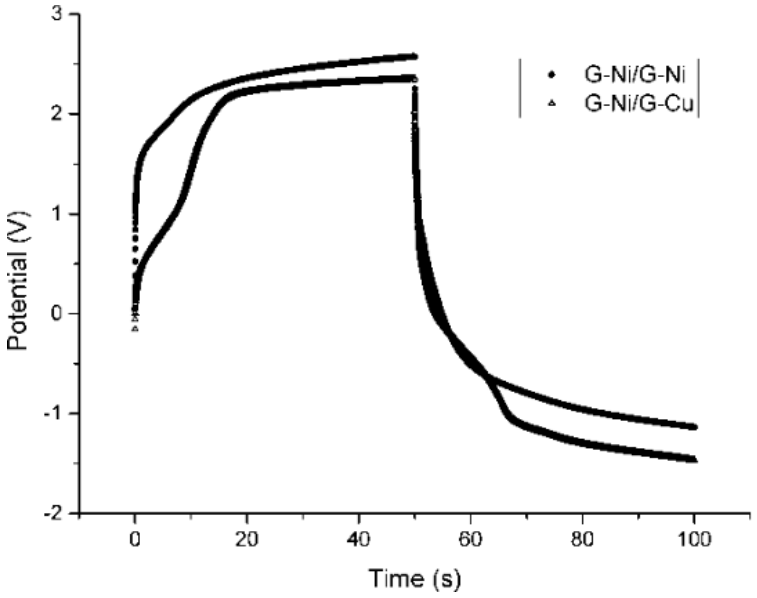
Şekil 4.8 Simetrik ve asimetrik Sc'lerin CV grafiği-200 mv/sn

Deşarj eğrisinin eğimi her bir akım değerinde farklılık göstermektedir. Bu durum süperkapasitörün elektort ile iyon arasındaki faradik reaksiyonların bir etkisi olarak pseudokapasitif davranışından kaynaklı olarak ortaya çıkmaktadır.



Şekil 4.9 Simetrik Sc'lerin GCD eğrileri

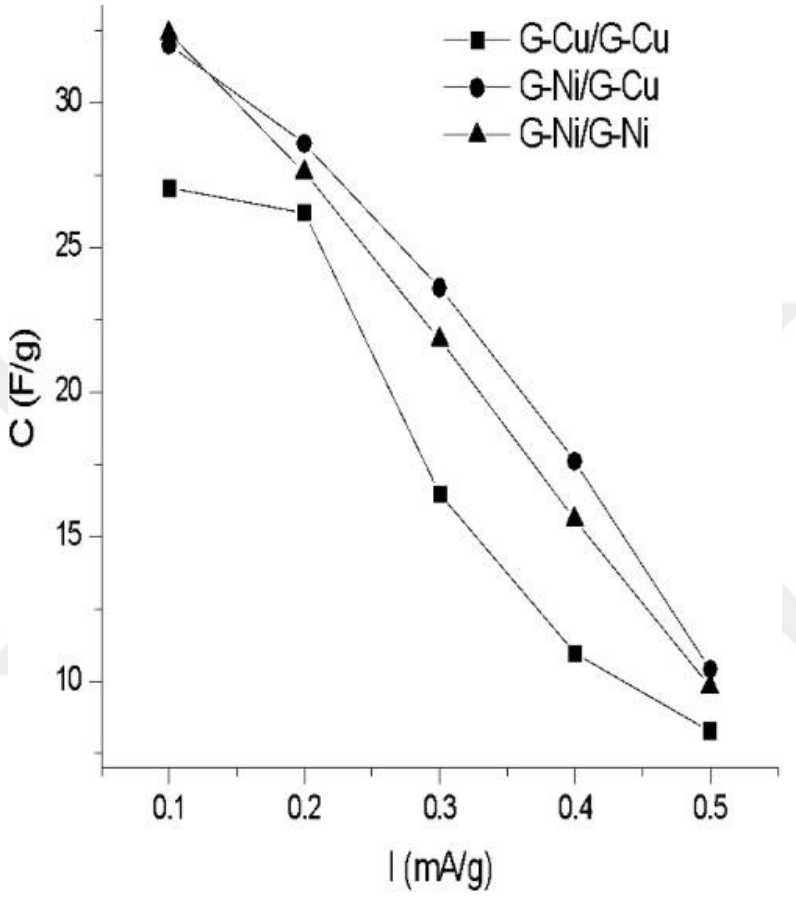
Simetrik (G-Ni/G-Ni) ve asimetrik (G-Ni/G-Cu) süperkapasitörlerin 0.5 mA akımda GCD eğrileri Şekil 4.10'da verilmiştir. İki eğri arasında çok az bir fark bulunmaktadır. Şarj ve deşarj eğrilerinin şekilleri oldukça benzerdir.



Şekil 4.10 Simetrik ve asimetrik Sc'lerin GCD eğrileri-0.5mA

Gravimetrik spesifik kapasitans değeri herbir süperkapasitör için 0.1-0.5 mA/g aralığında GCD grafiklerindeki deşarj eğrileri kullanılarak hesaplanmıştır. Sonuçlar Şekil 4.11'de gösterilmiştir. Burada görülmektedir ki G-Cu/G-Cu coincell

süperkapasitör en düşük kapasitans değerlerine sahiptir. Düşük akım yoğunluklarında ise simetrik ve asimetrik süperkapasitörlerin kapasitansları birbirine yakındır. 0.5 mA/g akım yoğunluğu üzerine çıkıldığında kapasitans oldukça düşmektedir. bu durum elektrotlardaki difüzyon mekanizması ile açıklanmaktadır. Düşük akım yoğunluklarında elektrolit içerisindeki iyonlar gözenekli yapının içerisine girebilmekte ve daha yüksek spesifik kapasitans sağlayabilmektedir.

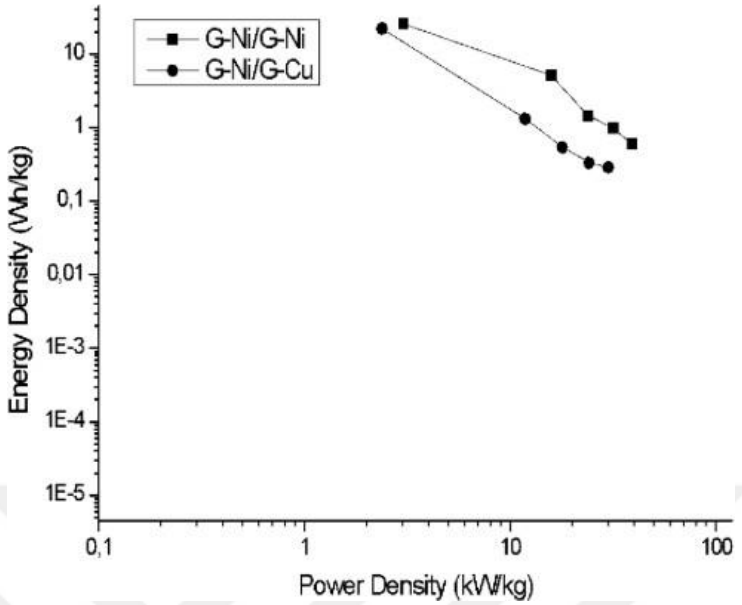


Şekil 4.11 Süperkapasitörlerin farklı akım seviyelerindeki gravimetrik spesifik kapasitans grafiği

Düşük kapasitans elde edilmesi grafenin saf halde kullanılması ve yüksek potansiyel değerlerinde çalışılmış olmaktan dolayı kaynaklanmaktadır. Grafen elektrolit ile etkileşiminden dolayı kolayca topaklanmakta ve kapasitansı düşürmektedir. Bu durumun önüne geçmek için grafen genellikle kompozit olarak sentezlenir ve kullanılır.

Düşük kapasitansın bir diğer nedeni yüksek potansiyeldir. İyonik sıvı nanoporoz PAAM jel içerisinde hapsolduğu için potansiyel aralığını genişletir. Bu durum organik elektrolitlerde sıklıkla gözlemlenen bir durumdur.

Enerji ve güç yoğunluğu hesaplanan simetrik ve asimetrik süperkapasitörlerin



Şekil 4.12 Simetrik ve asimetrik Sc'lerin Ragone Plot üzerinde gösterimi

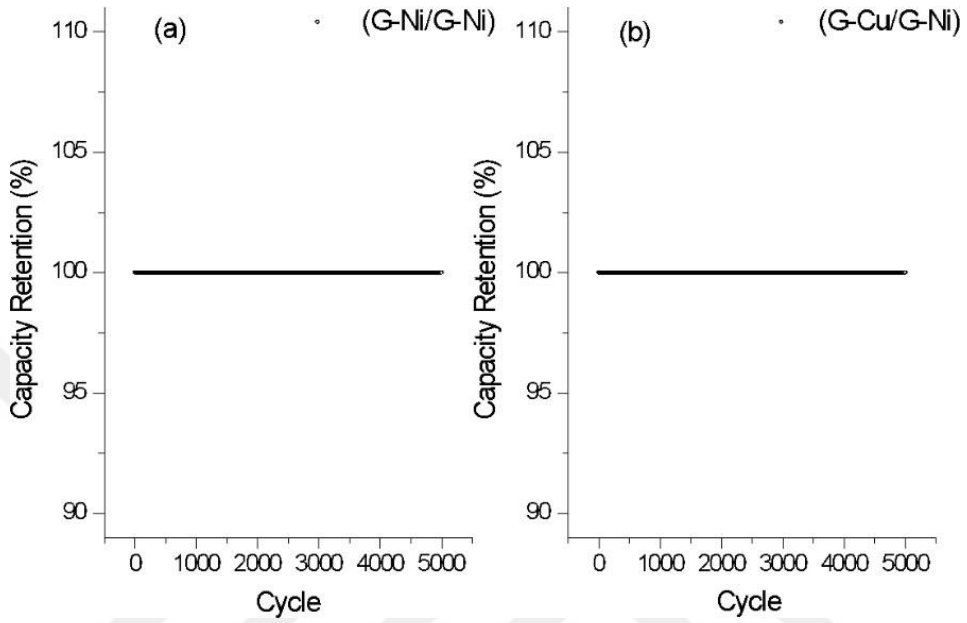
değerleri Ragone Plot üzerinde (Şekil 4.12) gösterilmiştir. Bu değerler Tablo 4.1'deki değerler dikkate alınarak matematiksel olarak hesaplanmıştır. Tablo 4.1 ve Şekil 4.12 birlikte değerlendirildikten sonra elde edilen enerji ve güç yoğunluğu değerleri literatürde verilen aralıklarda yer almaktadır.

Tablo 4.1 G-Cu/G-Cu, G-Ni/G-Ni ve G-Cu/G-Ni süperkapasitörlerin performansı

	G-Cu/G-Cu			**G-Ni/G-Ni**			**G-Ni/G-Cu**		
I	C	E	P	C	E	P	C	E	P
(mA/g)	(F/g)	Wh/kg	kW/kg	(F/g)	Wh/kg	kW/kg	(F/g)	Wh/kg	kW/kg
0,1	27,0	0,7	0,1	32,4	0,1	0,2	32,0	1,2	0,2
0,2	26,2	1,5	0,4	27,6	4,6	0,8	28,6	5,0	0,6
0,3	16,5	1,1	0,6	21,8	10,7	1,4	23,6	11,0	1,2
0,4	10,9	0,8	0,8	15,6	17,8	2,1	17,6	17,5	1,8
0,5	8,3	0,6	1,0	9,8	25,7	3,0	10,4	22,0	2,4
2,0	-	-	-	6,4	5,2	15,8	3,6	1,3	11,8
3,0	-	-	-	0,2	1,2	23,8	2,0	0,5	17,9
4,0	-	-	-	0,2	1,0	31,6	1,6	0,3	24,2
5,0	-	-	-	0,1	0,6	39,2	1,3	0,3	29,9

Simetrik G-Ni/G-Ni sisteminin enerji ve güç yoğunluğu G-Cu/G-Cu sisteminden daha yüksektir. Asimetrik süperkapasitör ile kıyaslandığında ise enerji yoğunluğunun neredeyse aynı olduğu sonucuna ulaşılmıştır. buna karşın güç yoğunluğu nispeten daha yüksektir. 0.5 mA üzerinde G-Ni/G-Ni sisteminin enerji ve güç yoğunluğu

açısından G-Ni/G-Cu sisteminden çok daha yüksektir. Bu durumun yüksek akım yoğunluklarına çıkıldığında bakır köpük üzerindeki kapasitif olmayan faradik reaksiyonların bir sonucu olarak ortaya çıktığı söylenebilir.



Şekil 4.13 G-Ni/G-Ni ve G-Ni/G-Cu Sc'lerin çevrim kararlılığı-5000 çevrim

G-Ni/G-Ni ve G-Ni/G-Cu sistemlerinin çevrim kararlığının tespit edilmesi için her bir sistem 0.2 mA akım yoğunluğunda 5000 çevrim GCD işlemine tabi tutuldu. Şekil 4.13'te görüldüğü gibi her iki sistemde de mükemmel çevrim kararlılığı elde edildi. PAAM jel ayırıcı ve TFMS elektrolit yüksek uyum ve kararlılık göstermektedir. İyonlar ayırıcının yapısını bozmaksızın elektrotlar arasında kolayca hareket edebilmektedir. Bu sayede kararlılık 5000 çevrim sonrasında bile %100 olarak kalmaktadır.

Bu çalışmada $LiClO_4$ içerisindeki grafen elektrokimyasal yöntemle nikel ve bakır köpük üzerinde biriktirildi. Esnek ve nano yapılı PAAM jel sentezlendi ve yüksek iyon geçirgenliğine sahip olduğu görüldü. Çalışma neticesinde elde edilen sonuçlar şu şekildedir:

Elektrokimyasal yöntemle başarılı bir şekilde sentezlenen elektrotlar ile üç farklı Cr2032 coin cells standardında süperkapasitör üretilmiş ve çalışılmıştır.

Çalışma sonucunda elde edilen kapasitans, enerji ve güç yoğunluğu değerleri literatürde verilen değerlerle uyumludur.

Hem simetrik hem asimetrik sistemlerde 5000 çevrim sonrasında bile mükemmel çevrim kararlılığı elde edilmiştir.

Bakır elektrot ile yüksek akımlara ulaşmak mümkün olmasa da nikel elektrot ile 5 mA akımda çalışmak nikel elektrot ile mümkündür.

PAAM ve TFMS çifti son derece uyumlu bir yapıya sahiptir. Daha önceki araştırmalarda PAAM, KOH çözeltisi içerisinde bozunurken, bu çalışmada TFMS ile uzun süreler (4 ay boyunca) uyumlu bir şekilde çalıştığı gözlemlenmiştir.

KAYNAKÇA

Aashish, A., Ramakrishnan, R., Sudha, J. D. (2016). Self-assembled hybrid polyvinyl/carbazole – titania nanotubes as an efficient photoanode for solar energy horvesting. Solar Energy Materials and Solar Cells, 151, 169-178.

Aashish, A., Ramakrishnan, R., Sudha, J. D., Sankaran, M., Krishnapriya, G. (2016).Self- assembled hybrid polyvinylcarbazole-titania nanotubes as an efficient photoanode for solar energy harvesting. Solar Energy Materials Solar Cells, 151, 169–178.

Afif, A., Rahman, S., Tasfiah Azad, A., Zaini, J., Islan, M., ve Azad, A. (2019). Advanced materials and technologies for hybrid supercapacitors for energy storage– A review. Journal Of Energy Storage, 25, 100852. doi: 10.1016/j.est.2019.100852

Anothumakkool, B., Torris, A.T., Veeliyath, S., Vijayakumar, V., Badiger, M.V., Kurungot, S. (2016). High-performance flexible solid-state supercapacitor with an extended nanoregime ınterface through in situ polymer electrolyte generation. ACS Applied Materials ve Interfaces, 1233-1241.

Ayoub, S. A., Lagowski, J. B. (2019). Side chain effect on conjugated polymer/ fullerene interfaces in organic solar cells: a DFT study. Physical Chemistry Chemical Physics, 21, 23978-23995.

Bahceci, S., Esat, B. (2013). A polyacetylene derivative with pendant tempo group as cathode material for rechargeable batteries. Journal Power Sources, 242, 33-40.

Baibarac, M., Gomez-Romero, P., Lira-Cantu, M., Casan Pastor, N., Mestres, N., Lefrant, S. (2006). Electrosynthesis of The Poly(N-Vinyl Carbazole)/Carbon Nanotubes Composite for Applications in The Supercapacitors Field. European Polymer Journal, 42, 10, 2302-2312.

Balan, B., Chaudhari, H., Kharul, U., ve Kurungot, S. (2013). Carbon

nanofiber–RuO2–poly(benzimidazole) ternary hybrids for improved supercapacitor performance. RSC Advances, 3(7), 2428. doi: 10.1039/c2ra22776b

Bhadra, S., Khastgir, D., Singha, N.K., Lee, J.H. (2009). Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. Progress Polymer Science, 34, 783-810.

Bing Zhao, Hua Zhuang, Tao Fang, Zheng Jiao, Ruizhe Liu, Xuetao Ling, Bo Lu, Yong Jiang, 2014, Self-assembly of NiO/graphene with three-dimension hierarchical structure as high performance electrode material for supercapacitors. Journal of Alloysand Compounds, 597:291–298.

Brousse, T., Toupin, M., Dugas, R., Athouël, L., Crosnier, O., ve Bélanger, D. (2006). Crystalline MnO[sub 2] as Possible Alternatives to Amorphous Compounds in Electrochemical Supercapacitors. Journal Of The Electrochemical Society, 153(12), A2171. doi: 10.1149/1.2352197

CAI, Y., QIN, Z., ve CHEN, L. (2011). Effect of electrolytes on electrochemical properties of graphene sheet covered with polypyrrole thin layer. Progress In Natural Science: Materials International, 21(6), 460-466. doi: 10.1016/s1002-0071(12)60083-5

Chang, J., Huang, C., Lee, M., Tsai, W., Deng, M., ve Sun, I. (2009). Physicochemical factors that affect the pseudocapacitance and cyclic stability of Mn oxide electrodes. Electrochimica Acta, 54(12), 3278-3284. doi: 10.1016/j.electacta.2008.12.042

Chen, G. Z., Shaffer, M. S. P., Coleby, D., Dioxan , G., Zhou, W., Fray, D. J., Windle,
A. H. (2000). Carbon nanotube and polypyrrole composites: coating and doping. Advanced Materials, 12, 522-526.

Chmiola, J., Yushin, G., Portet, C., Simon, P., Taberna, L. P. (2006). Anomalous increasein carbon capacitance at pore sizes less than one nanometer. Science, 313, 1760 - 1763. Conte, M. (2010). Supercapacitors technical reguirements for new applications. Fuel Cells Wiley-VCH Verlag, 10, 806 - 818.

Conte, M. (2010). Supercapacitors Technical Requirements for New Applications. Fuel Cells, 10(5), 806-818. doi: 10.1002/fuce.201000087

Conway, B. (1991). Transition from “Supercapacitor” to “Battery” Behavior in Electrochemical Energy Storage. Journal Of The Electrochemical Society, 138(6), 1539-1548. doi: 10.1149/1.2085829

Conway, B., Birss, V., ve Wojtowicz, J. (1997). The role and utilization of

pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors. Journal Of Power Sources, 66(1-2), 1-14. doi: 10.1016/s0378-7753(96)02474-3

Conway, B.E. (1996). Supercapacitor behavior resulting from pseudocapacitance associated with redox processes. In: Proceedings of the symposium electrochemical capacitors. Journal Electrochemical Science, 17–8.

Dai, Z., Peng, C., Chae, J., Ng, K., ve Chen, G. (2015). Cell voltage versus electrode potential range in aqueous supercapacitors. Scientific Reports, 5(1). doi: 10.1038/srep09854

Du, X., Wang, C. Y., Chen, M. M., Jiao, Y., Wang, J. (2009). Electrochemical Performances of Nanoparticle Fe3O4/Activated Carbon Supercapacitor Using KOH Electrolyte Solution. The Journal of Physical Chemistry, 113, 2643-2646.

Fic, K., Lota, G., Meller, M., ve Frackowiak, E. (2012). Novel insight into neutral medium as electrolyte for high-voltage supercapacitors. Energy Environ. Sci., 5(2), 5842-5850. doi: 10.1039/c1ee02262h

Fic, K., Meller, M., ve Frackowiak, E. (2014). Strategies for enhancing the performance of carbon/carbon supercapacitors in aqueous electrolytes. Electrochimica Acta, 128, 210-217. doi: 10.1016/j.electacta.2013.11.047

Figuerido, J. L., Pereira, M. F. R., Freitas, M. M. A., Orfao, J. J. M. (1999). Modification of the surface chemistry of activated carbons. Carbon, 37, 379-1389.

Frackowiak, E., ve Béguin, F. (2001). Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. Carbon, 39(6), 937-950. doi: 10.1016/s0008-6223(00)00183-4

Frackowiak, E., Abbas, Q., ve Béguin, F. (2013). Carbon/carbon supercapacitors. Journal Of Energy Chemistry, 22(2), 226-240. doi: 10.1016/s2095-4956(13)60028-5

Frackowiak, E., Beguin, F. (2001). Carbon materials fort he electrochemical storage of energy in capacitors. Carbon, 39, 937-950.

Gao, H., Xiao, F., Ching, C. B. ve Duan, H. (2012). High-performance asymmetric supercapacitor based on graphene hydrogel and nanostructured MnO2. ACS Applied Materials ve Interfaces, 4 (5), 2801–2810.

Geim, A. K., Novoselov,K. S. (2007). The rise of graphene. Nature Materials, 6, 183-191.

Ghaemi, M., Ataherian, F., Zolfaghari, A., ve Jafari, S. (2008). Charge storage mechanism of sonochemically prepared MnO2 as supercapacitor electrode: Effects of physisorbed water and proton conduction. Electrochimica Acta, 53(14), 4607-4614. doi: 10.1016/j.electacta.2007.12.040

Glover, A. J., Cai, M., Overdeep, K.R., Kranbuehl, D.E. and Schniepp, H. C., 2011. In Situ Reduction of Graphene Oxide in Polymers. Macromolecules, 44, 9821-9829.

González, A., Goikolea, E., Barrena, J. A., ve Mysyk, R. (2016). Review on supercapacitors: Technologies and materials. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 58, 1189–1206. https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.249

Groenendaal, L. B., Zotti, G., Aubert, P. H., Waybright, S. M., Reynolds, J. R. (2003). Electrochemistry of poly(3,4-alkylenedioxythiophene) derivatives. Advanced Materials, 15, 855 – 879.

Ha, P. T., Moon, H., Kim, B. H., Ng, H. Y., ve Chang, I. S. (2010). Determination of charge transfer resistance and capacitance of microbial fuel cell through a transient response analysis of cell voltage. Biosensors and Bioelectronics, 25(7), 1629–1634. https://doi.org/10.1016/j.bios.2009.11.023

Harper, A., Anderson, M. R. (2010). Electrochemical glucose sensors-developments using electrostatic assembly and carbon nanotubes for biosensor construction. Sensors, 10, 8248 - 8274.

HO, M., KHIEW, P., ISA, D., TAN, T., CHIU, W., ve CHIA, C. (2014). A REVIEWOF METAL OXIDE COMPOSITE ELECTRODE MATERIALS FOR ELECTROCHEMICAL CAPACITORS. Nano, 09(06), 1430002. doi: 10.1142/s1793292014300023

HO, M., KHIEW, P., ISA, D., TAN, T., CHIU, W., ve CHIA, C. (2014). A REVIEWOF METAL OXIDE COMPOSITE ELECTRODE MATERIALS FOR ELECTROCHEMICAL CAPACITORS. Nano, 09(06), 1430002. doi: 10.1142/s1793292014300023

Hong, W. L., Lin, L. Y. (2019). Design of nickel cobalt oxide and nickel cobalt oxide nickel molybdenum oxide battery-type materials for flexible solid- state battery supercapacitor hyrids. Journal of Power Sources, 435, 30.

Hossain, A., Bandyopadhyay, P., Guin, P., ve Roy, S. (2017). Recent developed different structural nanomaterials and their performance for supercapacitor

application. Applied Materials Today, 9, 300-313. doi: 10.1016/j.apmt.2017.08.010

Hu, C., ve Wang, C. (2003). Nanostructures and Capacitive Characteristics of Hydrous Manganese Oxide Prepared by Electrochemical Deposition. Journal Of The Electrochemical Society, 150(8), A1079. doi: 10.1149/1.1587725

Huang, G., Li, C., Bai, J., Sun, X., ve Liang, H. (2016). Controllable-multichannel carbon nanofibers-based amorphous vanadium as binder-free and conductive-free electrode materials for supercapacitor. International Journal Of Hydrogen Energy, 41(47), 22144-22154. doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.09.136

Iqbal, N., Wang, X., Ge, J., Yu, J., Kim, H., ve Al-Deyab, S. et al. (2016). Cobalt oxide nanoparticles embedded in flexible carbon nanofibers: attractive material for supercapacitor electrodes and CO2 adsorption. RSC Advances, 6(57), 52171-52179. doi: 10.1039/c6ra06077c

Iro, Z. S., Subramani, C., ve Dash, S. S. (2016). A brief review on electrode materials for supercapacitor. International Journal of Electrochemical Science, Vol. 11, pp. 10628–10643. https://doi.org/10.20964/2016.12.50

J.B. Hou, Y.Y. Shao, M.W. Ellis, R.B. Moore, B.L. Yi, 2011, Physical Chemistry Chemical Physics 13:15384–15402.

Jana, M., Saha, S., Samanta, P., Murmu, N C., Kim, N. H., Kulia, T., Lee, J. H. (2017).A successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method to fabricate layer-b layer (LBC) MnO2 – reduced grapheene oxide assembly for supercapacitor application.Journal of Power Sources, 340, 380 - 392.

Jin, L., Wang, T., Feng, Z. Q., Leach, M. K., Wu, J. H., Mo, S. J., Jiang, Q. (2013). A facile approach for the fabrication of core-shell PEDOT nanofiber mats with superior mechanical properties and biocompatibility. Journal of Materials Chemistry, 1, 1818

Jing, M., Wang, C., Hou, H., Wu, Z., Zhu, Y., Yang, Y., ... ve Ji, X. (2015). Ultrafine nickel oxide quantum dots enbedded with few-layer exfoliative graphene for an asymmetric supercapacitor: Enhanced capacitances by alternating voltage. Journalof Power Sources, 298, 241-248.

Ju, H., Xia, B., Elioff, M. S. (2016). A new terthiophene derivative as a fluorescent sensor for protein detection. Journal of Luminescence, 173, 57 - 65.

Jurewicz, K., Vix-Guterl, C., Frackowiak, E., Saadallah, S., Reda, M., ve Parmentier,

J. et al. (2004). Capacitance properties of ordered porous carbon materials prepared by a templating procedure. Journal Of Physics And Chemistry Of Solids, 65(2-3), 287-293. doi: 10.1016/j.jpcs.2003.10.024

Kate, R., Khalate, S., ve Deokate, R. (2018). Overview of nanostructured metal oxides and pure nickel oxide (NiO) electrodes for supercapacitors: A review. Journal Of Alloys And Compounds, 734, 89-111. doi: 10.1016/j.jallcom.2017.10.262

Khalil, I., Rahmati, S., Muhd Julkapli, N., Yehye, W. A., 2018. Graphene metal nanocomposites-Recent progress in electrochemical biosensing applications. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 59,225-239.

Khan, M., Tahir, M. N., Adil, S. F., Khan, H. U., Siddiqui, M. R. H., Al-Warthan, A. A.,Tremel, W., 2015. Graphene based metal and metal oxide nanocomposites:synthesis,properties and their applications. J. Mater. Chem. A, 3, 18753-18808.

Kim, D. K., Lee, M., Kim, B. (2019). Low-voltage, high- performance polymeric field-effect transistors based on self- assembled monolayer- passivated Hfox di electrics: Carrelation between trap density, carrier mobility and operation voltage. Organic Electronics, 74, 135 - 143.

Kim, I., ve Kim, K. (2006). Electrochemical Characterization of Hydrous Ruthenium Oxide Thin-Film Electrodes for Electrochemical Capacitor Applications. Journal OfThe Electrochemical Society, 153(2), A383. doi: 10.1149/1.2147406

Klankowski, S., Pandey, G., Malek, G., Thomas, C., Bernasek, S., Wu, J., ve Li, J. (2015). Higher-power supercapacitor electrodes based on mesoporous manganese oxide coating on vertically aligned carbon nanofibers. Nanoscale, 7(18), 8485-8494. doi: 10.1039/c5nr01198a

Kong, W., Zhu, J., Zhang, M., Liu, Y., Hu, J. (2018). Three-dimensional N- and S-codoped graphene hydrogel with in-plane pores for high performance supercapacitor. Microporous and Mesoporous Materials, 268, 260 – 267.

Krishna sailaja, A., ve Jyothika, M. (2015). A Review on Supercapacitors. CIBTech Journal of Pharmaceutical, 4(2), 26–33. https://doi.org/10.1109/ACCESS.2018.2808326

Kshetri. T., Tren, D. T., Nguyan, D. C., Kim, N. H., Lau, K. T., Lee, J. H. (2019). Ternary graphene- carbon nanofibers-carbon nanotubes structure for hybrid supercapacitor. Chemical Engineering Journal, 380, 122543.

Kwon, S.J., Kim, T., Jung, B.M., Lee, S.B., Choi, U.H. (2018). Multifunctional epoxy-based

solid polymer electrolytes for solid- state supercapacitors. ACS Applied Materials ve Interfaces, 10, 35108 - 3517.

Layer, E. D. (1966). What is an Ultracapacitor? Tecate Group.

Liu, G., Chen, Y., Li, R. W., Zhang, B., Kong, E. T., Wang, C., Zhuang, X. D. (2014). Resistance-Switchable Graphene Oxide-Polymer Nanocomposites for Molecular Electronics. ChemElectrochem,1, 514 – 519.

Liu, K. C., ve Anderson, M. A. (1996). Porous nickel oxide/nickel films for electrochemical caVidhyadharan, B., Zain, N. K. M., Misnon, I. I., Abd Aziz, R., Ismail, J., Yusoff, M. M., ve Jose, R. (2014). High performance supercapacitor electrodes from electrospun nickel oxide nanowires. Journal of alloys and compounds, 610, 143-150.

Liu, W. Y., Li, L. P., Gui, Q. Y., Deng, B. H., Li, Y. Y, Liu, J. P. (2020). Novel hyrib supercapacitors based on nanoorray electrodes. Acta Physico- Chimica Sinica, 36, UNSP 1904049.

Low, W. H., Khiew, P. S., Lim, S. S., Siong, C. W., ve Ezeigwe, E. R. (2018). Recent development of mixed transition metal oxide and graphene/mixed transition metal oxide based hybrid nanostructures for advanced supercapacitors. Journal of Alloys and Compounds. doi:10.1016/j.jallcom.2018.10.102

Lu X., Yu M., Wang G., Tong Y., Li Y., Flexible solid-state supercapacitors: design, fabrication and applications, Energy ve Environmental Science, 2014, 7, 2160.

Lu, K., Li, D., Gao, X., Dai, H., Wang, N., ve Ma, H. (2015). An advanced aqueous sodium-ion supercapacitor with a manganous hexacyanoferrate cathode and a Fe3O4/rGO anode. Journal Of Materials Chemistry A, 3(31), 16013-16019. doi: 10.1039/c5ta04244e

Lu, X., Yu, M., Wang, G., Tong, Y., ve Li, Y. (2014). Flexible solid-state supercapacitors: design, fabrication and applications. Energy ve Environmental Science, 7(7), 2160. doi: 10.1039/c4ee00960f

Lv, H., Pan, Q., Song, Y., Liu, X., ve Liu, T. (2020). A Review on Nano-/Microstructured Materials Constructed by Electrochemical Technologies for Supercapacitors. Nano-Micro Letters, 12(1). doi: 10.1007/s40820-020-00451-z

M. Paunovic, M. Schlesinger, (2001). Fundamentals of Electrochemical Deposition (Wiley, New York, 1998)

Ma, T., Yang, H., ve Lu, L. (2015). Development of hybrid battery–supercapacitor

energy storage for remote area renewable energy systems. Applied Energy, 153, 56-62.doi: 10.1016/j.apenergy.2014.12.008

Mao, J., Zhou, T., Zheng, Y., Gao, H., Liu, H. K., Guo, Z., 2018. Two-dimensional nanostructures for sodium-ion battery anodes. Journal of Materials Chemistry A, 6,3284-3303.

McCaffrey, Z., Van Mulders, F., Van Mierlo, J., Van den Bossche, P., ve Timmermans, J.-M. (2018). Supercapacitor Enhanced Battery Traction Systems – Concept Evaluation. World Electric Vehicle Journal, 2(2), 120–133. https://doi.org/10.3390/wevj2020120

Meng, F., Fang, Z., Li, Z., Xu, W., Wang, M., ve Liu, Y. et al. (2013). Porous Co3O4 materials prepared by solid-state thermolysis of a novel Co-MOF crystal and their superior energy storage performances for supercapacitors. Journal Of Materials Chemistry A, 1(24), 7235. doi: 10.1039/c3ta11054k

Miller, J. M., Dunn, B., Tran, T.D., Pekala, R.W. (1997). Deposition of ruthenium nanoparticle on carbon aerogels for high energy density supercapacitor elecrodes. Journal of the Electrochemical Society, 144, L309 - L311.

Mohd Abdah, M., Azman, N., Kulandaivalu, S., ve Sulaiman, Y. (2020). Reviewof the use of transition-metal-oxide and conducting polymer-based fibres for high-performance supercapacitors. Materials ve Design, 186, 108199. doi: 10.1016/j.matdes.2019.108199

Mondal, A., and Jana, N. R., 2014. Graphene-Nanoparticle Composites and Their Applications in Energy, Environmental and Biomedical Science. Reviews in Nanoscience and Nanotechnology, 3, 177-192.

Nagarajan, N., Cheong, M., ve Zhitomirsky, I. (2007). Electrochemical capacitance of MnOx films. Materials Chemistry And Physics, 103(1), 47-53. doi: 10.1016/j.matchemphys.2007.01.005

Najib, S., Erdem, E. (2019). Current progress achieved in novel materials for supercapacitor electrodes; mini review. Nanoscale Advances, 1, 2817 - 28247.

Namisnyk, A., ve Zhu, J. (2003). A survey of electrochemical super-capacitor technology. In Australian Universities Power Engineering Conference. University of Canterbury, New Zealand.

Nathan, T. (2008). Comparison of mesoporous carbon/carbon supercapacitor and NiO/mesoporous carbon hybrid electrochemical capacitor. (Yüksek lisans tezi). Sains Malezya Üniversitesi, Malezya.

Noori, A., El-Kady, M. F., Rahmanifar, M. S., Kaner, R. B., Mousavi, M. F., 2019. Towards establishing standard performance metrics for batteries, supercapacitors and beyond.Chem. Soc. Rev., 48, 1272-1341.

Noori, A., El-Kady, M., Rahmanifar, M., Kaner, R., ve Mousavi, M. (2019). Towards establishing standard performance metrics for batteries, supercapacitors and beyond. Chemical Society Reviews, 48(5), 1272-1341. doi: 10.1039/c8cs00581h

Pal, B., Yang, S., Ramesh, S., Thangadurai, V., ve Jose, R. (2019). Electrolyte selection for supercapacitive devices: A critical review. Nanoscale Advances. doi:10.1039/c9na00374f

Qu, J., Shi, L., He, C., Gao, F., Li, B., ve Zhou, Q. et al. (2014). Highly efficient synthesis of graphene/MnO2 hybrids and their application for ultrafast oxidative decomposition of methylene blue. Carbon, 66, 485-492. doi: 10.1016/j.carbon.2013.09.025

Raza, W., Ali, F., Raza, N., Luo, Y., Kim, K., ve Yang, J. et al. (2018). Recent advancements in supercapacitor technology. Nano Energy, 52, 441-473. doi: 10.1016/j.nanoen.2018.08.013

Ren, Z., Meng, N., Shehzad, K., Xu, Y., Qu, S., Yu, B., Luo, J. K., 2015. Mechanical properties of nickel-graphene composites synthesized by electrochemical deposition.Nanotechnology, 26(6), 065706.

Roldán, S., Barreda, D., Granda, M., Menéndez, R., Santamaría, R., ve Blanco, C.(2015). An approach to classification and capacitance expressions in electrochemical capacitors technology. Physical Chemistry Chemical Physics, 17(2), 1084-1092. doi: 10.1039/c4cp05124f

Salazar, R., Lévy-Clément, C., ve Ivanova, V. (2012). Galvanostatic deposition of ZnO thin films. Electrochimica Acta, 78, 547-556. doi: 10.1016/j.electacta.2012.06.070

Shi, F., Li, L., Wang, X., Gu, C., ve Tu, J. (2014). Metal oxide/hydroxide-based materials for supercapacitors. RSC Adv., 4(79), 41910-41921. doi: 10.1039/c4ra06136e

Simon P, Burke A. Nanostructured carbons: double-layer capacitance and more. Electrochem. Soc. Interface 2008;17(1):38–44

Simon P., Gogotsi Y., Materials for electrochemical capacitors, Nature Materials, 2008, 7, 845.

Simon, P., ve Gogotsi, Y. (2008). Materials for electrochemical capacitors. Nature Materials, 7(11), 845-854. doi: 10.1038/nmat2297

Simon, P., ve Gogotsi, Y. (2012). Capacitive Energy Storage in Nanostructured Carbon–Electrolyte Systems. Accounts Of Chemical Research, 46(5), 1094-1103. doi: 10.1021/ar200306b

Sinan, N. (2016). Yüksek performanslı karbon/metal-oksit nanokompozit süperkapasitörlerin üretim ve karakterizasyonu (Master's thesis, Bursa Teknik Üniversitesi).

Singh, R. K., Kumar, R., Singh, D. P., 2016. Graphene oxide: Strategies for synthesis, reduction and frontier applications. RSC Advances, 6, 64993-65011

Srinivasan, V., ve Weidner, J. W. (2000). Studies on the capacitance of nickel oxide films: effect of heating temperature and electrolyte concentration. Journal of the Electrochemical Society, 147(3), 880.

Sun, H., Xu, Z., Gao, C. (2015). Multifunctional, ultra-flyweight, synergistically assembled carbon aerogels. Advanced Materials, 25, 2554 - 2560.

Tang, Z., Tang, C. H., ve Gong, H. (2012). A high energy density asymmetric supercapacitor from nano-architectured Ni (OH) 2/carbon nanotube electrodes. Advanced Functional Materials, 22(6), 1272-1278.

Thangappan, R., Kalaiselvam, S., Elayaperumal, A., ve Jayavel, R. (2014). Synthesis of graphene oxide/vanadium pentoxide composite nanofibers by electrospinning for supercapacitor applications. Solid State Ionics, 268, 321-325. doi: 10.1016/j.ssi.2014.10.025

Vangari, M., Pryor ,T., Jiang, L. (2013). Supercapacitors: Review of materials and fabrication methods. Journal of Energy Engineering, 139, 72 - 79.

Vivekchand, S. R. C., Rout, C. S., Subrahmanyam, K. S., Govindaraj, A., Rao, C .N. R. (2008). Graphene based electrochemical supercapacitors. Journal of Chemical Sciences, 120, 9 - 13.

Wang, D., Ni, W., Pang, H., Lu, Q., Huang, Z., ve Zhao, J. (2020). Preparation of mesoporous NiO with a bimodal pore size distribution and application in electrochemical capacitors. Retrieved 13 December 2020,

Wang, E. Q., Mu, J. C., Zhang, Y. L., Wang, Q. N., Zhang, L. P. (2020). Superier capacitive performance of active carbons derived from loofah sperge, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 20, 2416 - 2422.

Wang, Y., Guo, J., Wang, T., Shao, J., Wang, D., ve Yang, Y. (2015). Mesoporous Transition Metal Oxides for Supercapacitors. Nanomaterials, 5(4), 1667-1689. doi: 10.3390/nano5041667

Wang, Y., Shi, Z., Huang, Y., Ma, Y., Wang, C., Chen, M., Chen, Y. (2009).Supercapacitor devices based on graphene materials. Journal of Physical Chemistry,113, 13103 - 13107.

Wang,Q., Yan, J.,Fan, Z. (2016). Carbon materials for high volumetric performance supecapacitors:design,progress, challenges and opportunities. Energy ve Environmental Science, 9, 729-762.

Wang,Y., Chen, S., Cao, D., Wang, G., Yin, J. (2015). Mesoporous transition metal oxide for supercapacitors. Nanomaterials, 5, 1667 - 1689.

Wu, M. Q., Snook, G. A., Gupta, V., Shaffer, M., Fray, D. J., Chen, G. Z. (2005). Electrochemical Fabrication and Capacitance of Composite Films of Carbon Nanotubes and Polyaniline, Journal Materials Chemistry, 15, 23, 2297 - 2303.

Wu, N., Kuo, S., ve Lee, M. (2002). Preparation and optimization of RuO2-impregnated SnO2 xerogel supercapacitor. Journal Of Power Sources, 104(1), 62-65. doi: 10.1016/s0378-7753(01)00873-4

Wua, Z.S., Zhoua, G., Yina , L.C., Rena , W., Lia , F. and Chenga, H.M., 2011.Graphene metal oxide composite electrode materials for energy storage. Nano Energy, 1, 107-131.

Xiaoyan Yan, Xili Tong, Jian Wang, Changwei Gong, Mingang Zhang, Liping Liang, 2013 Hydrothermal-synthesized NiO nanowall array for lithium ion batteries. Journal of Alloys and Compounds, 556:56–61.

Xie, G., Forslund, M., Pan, J., 2014. Direct electrochemical synthesis of reduced graphene oxide (rGO)/copper composite films and their electrical/electroactive properties. ACS Appl. Mater. Interfaces, 6, 10, 7444-7455.

Xie, J., Yang, P., Wang, Y., Qi, T., Lie, Y., Li, M. (2018). Puzzles and confusions in supercapacitor and battery: theory and solutions. Journal of Power Sources, 40, 213- 223.

Xu, K. (2004). Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. Chemical Reviews, 104(10), 4303-4418. doi: 10.1021/cr030203g

Yan, J., Wang, Q., Wei, T., Fan, Z. (2014). Recent advances in design and fabrication of electrochemical supercapacitors with high energy densities. Advanced Enegry Materials, 4, 133816.

Yan, P. Y., Ju, S. P., Hsich, H. S., Lin, J. S., Hsieh, J. Y. (2019). Electrolytic molecule in-pore structure and capacitance of supercapacitors with nanoporous carbon electrodes: a coarse-grained molecular dynamics study. Computational Materials Science, 166, 293 - 302.

Yoo, D., Kim, J., Kim J. H. (2014). Direct synthesis of highly conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(4-styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)/graphene composites and their applications in energy harvesting systems. Nano Research, 7, 717 - 730.

Yoo, H. D., Han, S. D., Bayliss, R. D., Gewirth, A. A. , Genorio, B., Raiput, N. N., Persson, K. A., Burrell, A. K., Cabana, J. (2016). Rocking-Chair-Type metal hybrid supercapacitors. ACS Applied Materials ve Interfaces, 8, 30853 - 30862.

Yu, A., Chen, Z., Maric, R., Zhang, L., Zhang, J., ve Yan, J. (2015). Electrochemical supercapacitors for energy storage and delivery: Advanced materials, technologies and applications. Applied Energy, 153, 1-2. doi: 10.1016/j.apenergy.2015.05.054

Yuan, C. Z., Gao, B., Shen, L. F., Yang, S. D., Hao L., Lu, X. J., Zhang, F., Zhang, L. J., Zhang, X. G. (2011). Hierarchically structured carbon- based composites: design, synthesis and their application in electrochemical capaciyors. Nanoscale, 3, 529 - 545.

Z.S. Wu, D.W. Wang, W.Ren, J.Zhao, G. Zhou, F. Li, H.M. Cheng, 2010, Anchoring Hydrous RuO2on Graphene Sheets for High-Performance Electrochemical Capacitors, Advanced Functional Materials , 20:3595-3602.

Zhang, B., Liu, L., Wang, L. X., Liu, B., Tian, X. Y., Chen Y. (2018). Covalent modification of graphene oxide with poly(N-vinylcarbazole) containing pendant azobenzene chromophores for nonvolatile ternary memories. Carbon, 134, 500-506.

Zhang, B., Liu, L., Wang, L. X., Liu, B., Tian, X. Y., Chen Y. (2018). Covalent modification of graphene oxide with poly(N-vinylcarbazole) containing pendant azobenzene chromophores for nonvolatile ternary memories. Carbon, 134, 500-506.

Zhang, H., Cao, G., Yang, Y. (2009). Carbon nanotubes arrays and their composites for electrochemical capacitors and lithium-ion batteries. Energy ve Environmental

Science, 2 - 932.

Zhang, L., ve Zhao, X. (2009). Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. Chemical Society Reviews, 38(9), 2520. doi: 10.1039/b813846j

Zhang, S., ve Pan, N. (2014). Supercapacitors Performance Evaluation. Advanced Energy Materials, 5(6), 1401401. doi: 10.1002/aenm.201401401

Zhang, X., Shen, C., Sanghadas, M., Lin, L. (2018). High-voltage supercapacitors based on aqueous electrolytes. Chemeelectrochem, 6, 976 – 988.

Zhang, X., Zhang, D., Chen, Y., Sun, X. and Ma, Y.,2012. Electrochemical reduction of graphene oxide films: preparation, characterization and their electrochemical properties. Chin.Sci.Bull., 57, 3045.

Zhang, Y., Feng, H., Wu, X., Wang, L., Zhang, L. (2009). Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review. International Journal of Hydrogen Energy, 34, 4889 - 4899.

Zhao, J., Lai, H., Lyu, Z., Jiang, Y., Xie, K., Wang, X., Wu, Q., Yang, L., Jin, Z., Ma,Y., Hu, Z. (2015). Hyrdrophilic hierarchical nitrogen-dopend carbon nanocages for ultrahigh supercapacitive performance. Advanced Materials, 27, 3541 - 3545.

Zhao, X., Zhang, Q., Chen, C. M., Zhang, B., Reiche, S., Wang, A., Zhang, T., Schlogl, R., Su, D. S. (2012). Aromatic sulfide, sulfoxide, and sulfone mediated mesoporous carbon monolith for use in supercapacitor. Nano Energy, 1, 624 – 630

Zhao, Y., Qin, Z. Y., Li, L., Zhang, Y., Wei, Y. L., Wang, L. F., Zhu, M. F. (2010). Polyaniline/multi-walled carbon nanotube composites with core-shell structures as supercapacitor electrode materials. Electrochim. Acta, 55, 12, 3904 - 3908.

Zheng, J., Cygan, P., ve Jow, T. (1995). Hydrous Ruthenium Oxide as an Electrode Material for Electrochemical Capacitors. Journal Of The Electrochemical Society, 142(8), 2699-2703. doi: 10.1149/1.2050077

Zheng, L., Wang, X. Y., An, H. F., Wang, X. Y., Yi, L. H., Bai, L. (2011). The preparation and performance of flocculent polyaniline/carbon nanotubes composite electrode material for supercapacitors. Journal of Solid State Electrochemistry, 15, 4, 675 - 681.

Zhi, M., Xiang, C., Li, J., Li, M., Wu, N. (2013). Nanostructured carbon-meral oxide composite electrodes for supercapacitors: a review. Nanoscale, 5, 72 - 88.

Zhi, M., Xiang, C., Li, J., Li, M., Wu, N. (2013). Nanostructured carbon-meral oxide

composite electrodes for supercapacitors: a review. Nanoscale, 5, 72 - 88.

Zhou, K., Jeong, M. G., Shin, M. S., Chun, W. W., Bae, J. W., Yoo, P.J., Chung, C. H. (2014). Morphological variation of highly porous Nİ-SN foams fabricated by electro- deposition in hydrogen- bubble templates and their performance as pseudo-capacitors.Applied Surface Science, 322, 15 - 20.

Zhu, H., Wang, X. L., Yang, F., Yang, X. R. (2011). Promising carbons for supercapacitors derived from fungi. Advanced Materials, 23, 2745 - 2748.

Zhu, Y., Huang, Z., Hu, Z., Xi, L., Ji, X. ve Liu, Y. (2018). 3D interconnected ultrathin cobalt selenide nanosheets as cathode materials for hybrid supercapacitors. Electrochimica Acta, 269, 30 - 37.

Zielke, U., Huttinger, K.J., Hoffman, W.P. (1996). Surface-oxidized carbon fibers.I.Surface structure and chemistry. Carbon, 34, 983 - 998.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirisi

1. Tangil, K. B. , ve Yargı, Ö., (2020). Production of High Performance Supercapacitors From Porous Electrodes . The 9th international scientific research congress, science and engineering, Ankara, Turkey