T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

# FARKLI TÜRDEN GRAFEN BAZLI SÜPERKAPASİTÖR ELEKTROTLARININ ÜRETİLMESİ, KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROKİMYASAL PERFORMANSLARININ BELİRLENMESİ

Canberk SARDOĞAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Programı

Danışman

Doç. Dr. Önder YARGI

Haziran, 2022

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

# FARKLI TÜRDEN GRAFEN BAZLI SÜPERKAPASITÖR ELEKTROTLARININ ÜRETİLMESİ, KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROKİMYASAL PERFORMANSLARININ BELİRLENMESİ

Canberk SARDOĞAN tarafından hazırlanan tez çalışması 30.06.2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Malzeme 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. Oğuz Kaan ÖZDEMİR, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Dr. Hakan ERKOL, Üye
Boğaziçi Üniversitesi _____

Danışmanım Doç. Dr. Önder YARGI sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Farklı Türden Grafen Bazlı Süperkapasitör Elektrotlarının Üretilmesi, Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Performanslarının Belirlenmesi 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.

Canberk SARDOĞAN

İmza

*Dedicated to my mother…*

# TEŞEKKÜR

Yüksek lisans sürecinde, bilgi ve tecrübelerini hiçbir zaman benden esirgemeyen ve her zaman destek olan kıymetli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Önder YARGI'ya,

Bu süreçte her zaman yanımda olan sevgili annem Nuray SARDOĞAN'a, biricik kardeşim Ceren SARDOĞAN'a, değerli meslektaşım İbrahim YILMAZ'a, laboratuvar imkanlarını kullanmama imkân sağlayan şirketim Ford Otomotiv Sanayi A.Ş' ye ve karakterizasyon testlerinde kıymetli yardımlarını esirgemeyen iş arkadaşım ve değerli meslektaşım Gül ÇEVİK'e, en içten teşekkürlerimi sunarım.

Canberk SARDOĞAN

# İÇİNDEKİLER


**TEŞEKKÜR** iv
**İÇİNDEKİLER** v
**SİMGE LİSTESİ** vi
**KISALTMA LİSTESİ** vii
**ŞEKİL LİSTESİ** viii
**TABLO LİSTESİ** x
**ÖZET** xi
**ABSTRACT** xiii
**1 GİRİŞ** 1
1.1 Literatür Özeti ... 2
1.1.1 Süperkapasitör Çeşitleri ... 2
1.1.2 Süperkapasitörlerin Özellikleri ... 9
1.1.3 Kapasitör, Batarya, Süperkapasitörlerin Karşılaştırılması ... 13
1.1.4 Süperkapasitör Bileşenleri ... 14
1.1.5 Elektrokimyasal Performans Yöntemleri ... 20
1.2 Tezin Amacı ... 25
1.3 Hipotez ... 25
**2 DENEYSEL ÇALIŞMALAR** 26
2.1 Poroz Ni Altlıkların Hazırlanması ... 26
2.2 Ni-Zn Çözeltisinin Hazırlanması ... 27
2.3 Grafen Oksit Dispersiyonun Hazırlanması ... 27
2.4 Elektrokimyasal Depozisyon ... 27
2.5 Elektrolitlerin Hazırlanması ... 30
2.6 (Çevrimli, Döngüsel) Voltametri (CV) ... 30
2.7 Galvanostatik Şarj Deşarj (GCD/CCD) ... 30
**3 SONUÇ VE ÖNERİLER** 31
**KAYNAKÇA** 51
**TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR** 55

# SİMGE LİSTESİ

| | |
|---|---|
| I | Akım |
| A | Amper |
| Zn | Çinko |
| rGO | İndirgenmiş grafen oksit |
| C | Kapasitans |
| CO2 | Molarite |
| LiPO4 | Karbon dioksit |
| mV/s | Milivolt/saniye |
| M | Molarite |
| nm | Nanometre |
| n | Negatif |
| Ni | Nikel |
| PVA | Polivinil alkol |
| V | Volt |
| W | Watt |
| Wh/kg | Watt.saat/kilogram |
| W/kg | Watt/kilogram |

# KISALTMA LİSTESİ

| | |
|---|---|
| CA | Kronoamperometri |
| CCD | Döngüsel Şarj-Deşarj |
| CE | Karşıt elektrot |
| CP | Kronopotansiyometri |
| CV | Cyclic voltametri |
| EDL | Elektriksel Çift Tabaka |
| EDLCs | Elektriksel Çift Tabakalı Kapasitörler |
| EIS | Elektrokimyasal empedans spektrometresi |
| ESR | Eşdeğer seri direnç |
| G | Grafen |
| GCD | Galvanostatik şarj-deşarj |
| HC | Hibrit süperkapasitör |
| IHP | Iç Helmholtz Düzlemi |
| OHP | Dış Helmholtz Düzlemi |
| PC | Pseudokapasitör |
| PE | Polietilen |
| PVA | Polivinil alkol |
| SCs | Süperkapasitörler |

# ŞEKİL LİSTESİ

**Şekil 1.1** Süper kapasitörlerin hiyerarşik olarak sınıflandırılması ..... 2

**Şekil 1.2** Elektrostatik kapasitör (a), elektrikli çift katmanlı kapasitör (EDCL)(b), pseudokapasitör (c) ve hibrit kapasitörün (d) şarj mekanizması ..... 3

**Şekil 1.3** Elektriksel çift katmanlı kapasitörlerin şematik gösterimi ..... 4

**Şekil 1.4** Elektriksel çift tabaka modellerinin gösterimi (González ve diğ., 2016) ..... 5

**Şekil 1.5** Pseudokapasitörlerin (PCs) şematik olarak gösterilmesi..... 6

**Şekil 1.6** Pseudokapasitörlerin farklı tür oluşturduğu redoks sarj mekanizmaları ..... 7

**Şekil 1.7** Hibrit süperkapasitörlerin yük depolama prensibi şematik gösterimi .. 8

**Şekil 1.8** Konvansiyonel kondansatörü (a), EDLC (b) ve konvansiyonel boşalan pilin şematik görüntüsü (c) (Lai ve Thomas, 2021) ..... 9

**Şekil 1.9** Süperkapasitörler için Ragone Plot diyagramı..... 10

**Şekil 1.10** Uygulamada kullanılan elektrotlara örnek malzemeler..... 15

**Şekil 1.11** Elektrokimyasal süperkapasitörler için elektrolitlerin taksonomisi..... 17

**Şekil 1.12** İdeal kondansatör(a), çift katmanlı kapasitör(b) ve pseudokapasitif (c) malzemelerin, döngüsel voltamogram (CV) eğrilerin şeması..... 21

**Şekil 1.13** (a) EDLC ve (b) pseudokapasitif malzemenin galvanostatik yük-deşarj diyagramı(Kim ve diğ., 2015) ..... 23

**Şekil 2.1** Elektrokimyasal hücre sistemi (a), Gambry 1000 potansiyostat (b)... 26

**Şekil 2.2** Ni (a)(b)(c), Ni-G (d)(e)(f) ve Ni-Zn-G (g)(h)(j) elektrotlarına ait SEM görüntüleri..... 28

**Şekil 2.3** Ni (a), Ni-G (b) ve Ni-Zn-G (c) elektrotlarına ait SEM-EDS grafikleri 29

**Şekil 3.1** Ni elektrotun $LiClO_4$ (a) ve $LiClO_4$ + PVA (b) çözeltileri içerisindeki farklı tarama hızlarındaki CV grafikleri..... 31

**Şekil 3.2** Ni-G elektrotun $LiClO_4$ (a) ve $LiClO_4$ + PVA (b) çözeltileri içerisindeki farklı tarama hızlarındaki CV grafikleri..... 33

**Şekil 3.3** NiZnG elektrotun $LiClO_4$ (a) ve $LiClO_4$ +PVA (b) çözeltileri içerisindeki farklı tarama hızlarındaki CV grafikleri..... 35

**Şekil 3.4** Ni, Ni-G, Ni-Zn-G elektrotların $LiClO_4$ (a) ve $LiClO_4$ + PVA (b) çözeltileri içerisinde 200 mV/s tarama hızında CV grafikleri..... 36

**Şekil 3.5** Ni elektrotun $LiClO_4$ (a) ve $LiClO_4$ + PVA çözeltileri içerisinde farklı akım yoğunluklarındaki GCD grafikleri..... 38

**Şekil 3.6** Ni-G elektrotun LiClO4 (a) ve LiClO4 + PVA (b) çözeltileri içerisinde farklı akım yoğunluklarındaki GCD grafikleri..... 40

**Şekil 3.7** Ni-Zn-G elektrotun $LiClO_4$ (a) ve $LiClO_4$ (b) çözeltileri içerisinde farklı akım yoğunluklarındaki GCD grafikleri ..... 41

**Şekil 3.7** Ni-Zn-G elektrotun $LiClO_4$ (a) ve $LiClO_4$ (b) çözeltileri içerisinde farklı akım yoğunluklarındaki GCD grafikleri (devamı) ..... 42

**Şekil 3.8** Ni, Ni-G ve Ni-Zn-G elektrotun $LiClO_4$ çözeltisi içerisinde 0,1 mA yoğunluğundaki GCD grafiği ..... 43

**Şekil 3.9** Ni, Ni-G ve Ni-Zn-G elektrotun $LiClO_4$ + PVA çözeltisi içerisinde 2500 çevrim sonundaki çevrim kararlılığı ..... 44

**Şekil 3.10** Ni-G elektrotun $LiClO_4$ (a), $LiClO_4$ + PVA (b) çözeltileri içindeki spesifik kapasitans değerleri ..... 45

**Şekil 3.11** Ni-Zn- G elektrotun $LiClO_4$ (a), $LiClO_4$ + PVA (b) çözeltileri içindeki spesifik kapasitans değerleri ..... 46

# TABLO LİSTESİ

**Tablo 1.1** Süperkapasitör türlerinin karşılaştırılması (Zhong ve diğ., 2015) ..... 12

**Tablo 1.2** Geleneksel kapasitör, süperkapasitör, batarya temel özellikleri ..... 14

**Tablo 3.1** Ni-G + Ni-Zn-G elektrotların, $LiClO_4$ ve $LiClO_4$ + PVA çözeltilerindeki güç ve enerji yoğunlukları ..... 48

# ÖZET

## Farklı Türden Grafen Bazlı Süperkapasitör Elektrotlarının Üretilmesi, Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Performanslarının Belirlenmesi

Canberk SARDOĞAN

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Önder YARGI

Bu çalışmada süperkapasitörlerde kullanılmak üzere gözenekli ve ince yapıya sahip nikel köpük elektrot seçilmiş ve elektrot yüzeyi kronamperometri yöntemi ile sırasıyla grafen (Ni-G) ve kronapotansiyometri yöntemi ile çinko-grafen (Ni-Zn-G) kaplanmıştır. Sonrasında sırası ile grafen ve nikel + grafen kaplı elektrotların özellikleri kaplı olmayan nikel elektrot ile birlikte karşılaştırılmıştır. Elektrotların hazırlanmasının ardından elektro kimyasal özellikleri iki farklı türde elektrolit içerisinde incelenmiş ve birbirlerine göre farklılıkları karşılaştırılmıştır. Grafen kaplama, Grafen-Lityum Perklorat (G-$LiClO_4$) dispersiyonu, Zn kaplama işlemi çinko tuzları kullanılarak hazırlanan çözelti kullanılarak yapılmıştır. Ni, Ni-G ve NiZn-G elektrotlar iyonik ($LiClO_4$) ve iyonik + organik ($LiClO_4$ + PVA) elektrolitler içerisinde elektrokimyasal ölçümlere tabi tutulmuştur. Sırasıyla 25, 50, 100 ve 200 mV/s tarama hızlarında dönüşümlü voltametri (CV) ve 1, 2, 3, 5, 10 mA sabit akımlarında galvanostatik şarj / deşarj işlemi (GCD) uygulanmıştır. Elektrokimyasal ölçümler çözelti ortamında gerçekleştirilmiş ve ölçümler için 2 elektrotlu hücre sistemi kullanılmıştır. Ni, Ni-G ve Ni-Zn-G elektrotlar çalışma elektrotu, Pt karşıt elektrot olarak kullanılmıştır.

Ni, Ni-G ve NiZn-G elektrotların, $LiClO_4$ ve $LiClO_4$ + PVA elektrolitleri içerisindeki spesifik kapasitans, şarj ve deşarj karakteristiği, enerji ve güç yoğunluğu değerleri

hesaplanmıştır. Bu çalışma ile birlikte, elektrot yüzeyinde yapılan modifikasyonlar ve çözeltinin değiştirilmesi ile süperkapasitörün kapasitans, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu gibi değerlerin artırılabileceği anlaşılmıştır.
**Anahtar Kelimeler:** Enerji depolama, kapasitans, süperkapasitör

# ABSTRACT

## Production, Characterization and Determination of Electrochemical Performance of Different Types of Graphene-Based Supercapacitor Electrodes

Canberk SARDOĞAN

Department of Metallurgical and Material Science Engineering

Master of Science Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Önder YARGI

In this study, porous and thin nickel foam surface as supercapacitor electrode was coated with graphene (Ni-G) and zinc-graphene (Ni-Zn-G), respectively, using the chronopotentiometry and chronoamperometry method and their properties were compared. Graphene coating was made with the solution prepared using graphene-$LiClO_4$ dispersion, Zn coating was implemented by using zinc salts. At the same time, Ni, Ni-G and NiZn-G electrodes were subjected to electrochemical measurements in ionic ($LiClO_4$) and ionic + organic ($LiClO_4$ + PVA) electrolytes. Cyclic voltammetry (CV) at scanning rates of 25, 50, 100 and 200 mV/s and galvanostatic charge-discharge treatment (GCD) at constant currents of 1, 2, 3, 5, 10 mA were applied, respectively. Electrochemical measurements performed in a solution which has 2-electrode cell system. Ni, Ni-G and NiZn-G electrodes used as working electrode and Pt as counter electrode.

Specific capacitance, charge and discharge characteristics, energy and power density values of Ni, Ni-G and NiZn-G electrodes in $LiClO_4$ and $LiClO_4$ + PVA electrolytes were calculated. It has been understood that with the modifications made on the electrode surface and changing the solution, the values such as capacitance, energy density and power density of the supercapacitor can be increased and as a result of this study, the specified outputs are presented.

**Keywords:** Energy storage, capacitance, supercapacitor

# 1
# GİRİŞ

Dünyada sürekli olarak artan nüfusun ve teknolojinin hızlı bir şekilde gelişmesi sebebiyle, toplumun enerji ihtiyaçları doğru oranda artmaktadır. Bu nedenle doğada sınırlı olarak bulunan fosil yakıtlarının talep karşısında baz yükü taşıyamama ve ek olarak tükenme sorunuyla karşılaşmaktadır. Bunun sonucunda yenilenebilir enerji kaynakları sayesinde, sürdürülebilir enerji kaynaklarının (hidroelektrik, rüzgâr enerjisi santralleri vb.) yaygınlaştırılması amaçlanmış olup, üretilen enerjinin dönüşümü esnasında mümkün olan en az kayıpla bu enerjinin depolanabilmesi için yeni teknolojilerin geliştirilmesi ihtiyacı doğmuştur ve bu sebeple hidroelektrik, rüzgâr enerjisi santralleri gibi birçok enerji üretim tesisleri kurulmuştur. Fakat yenilenebilir enerji kaynaklarının doğası gereği yer ve mevsim değişikliğine göre stabil olarak bir enerji aktarımı sağlayamaz. Ek olarak, buradaki depolama sorununu çözebilmek ve sistemin verimlilik düzeyini arttırmak için, sistemin yavaş çalışmaya başladığında veya durma konumuna geldiğinde kinetik enerjinin bir şekilde bir yerde depolanması gerektiği görülmüştür. Bu ihtiyacı karşılayabilmek için mevcut enerji depolama sorunlarına çözüm olabilecek olan süperkapasitörler; yüksek enerji ve yüksek güç yoğunluklarına sahip olan, yüksek hızlarda şarj/deşarj olabilme yetenekleri sayesinde birçok alanda ve uygulamalarda verimli olarak kullanılabilecek, sürekli -devamlı- enerji gerektiren enerji transfer hatlarına entegre edilebilme özelliklerine sahip elektrokimyasal enerji depolama sistemleridir(Afif ve diğ., 2019c; Zhang ve Pan, 2015b).

SC'lerin birçok kullanım ve uygulama alanları mevcuttur; Kesintisiz güç kaynaklarında (UPS), marş motorlarının çalışma mekanizmalarında, akü sistemlerinin iyileştirilmesi sayesinde, sistemin ömrünü uzatarak uzun kullanıma sahip olması amacıyla, güneş panelleri ve rüzgâr türbinlerinde, yakıt ve enerji tasarruf edebilmek için elektrikli ulaşım araçlarında ve bunun gibi birçok alanda süperkapasitörler kullanılmaktadır. SC'lerde, en çok araştırma yapılan kısım elektrotlardır, bunun nedeni ise elektrotların çeşitliliğinin çok olması ve bu sayede

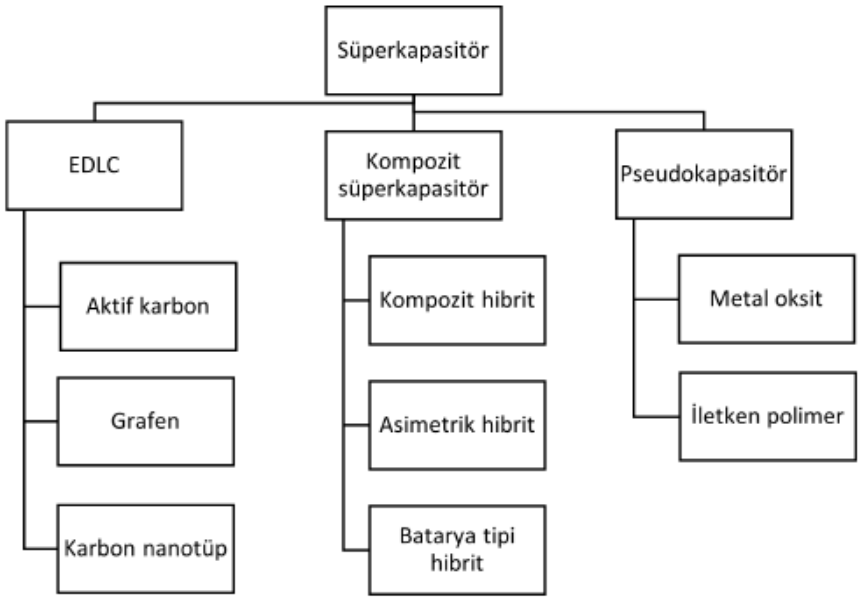
malzemenin istenilen özelliklere ulaşabilmesini sağlayacak araştırmaların yapılabilmesidir (Mone ve diğ., 2022).

Bu tez kapsamında, gözenekli ve ince yapıya sahip olan nikel köpük elektrotun yüzeyi kronamperometri yöntemi ile grafen, kronapotansiyometri yöntemi ile çinko-grafen kaplanmıştır. Elde edilen elektrotların karakterizasyonu taramalı elektron mikroskobu (SEM) aracılığı ile ve yine bu elektrotların elektrokimyasal özellikleri iki farklı elektrolit içerisinde ($LiClO_4$, $LiClO_4$ + PVA) CV ve GCD yöntemleri kullanılarak incelenmiştir.

## 1.1 Literatür Özeti

### 1.1.1 Süperkapasitör Çeşitleri

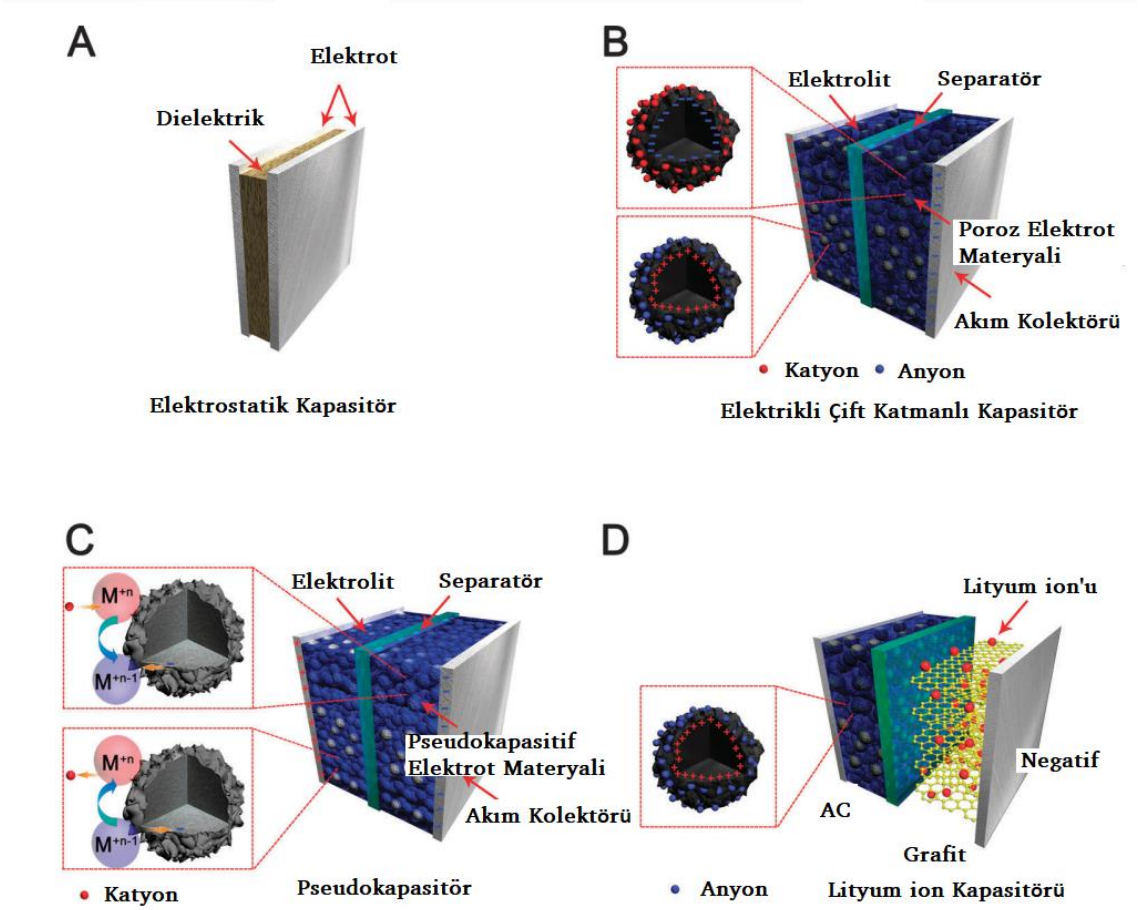
Süperkapasitör enerji depolama sistemleri, ek olarak ultra-kapasitörler veya elektro-kimyasal çift katmanlı kapasitörler olarak da adlandırılmaktadır. Süperkapasitörler, enerji depolama prensiplerine ve kullanacakları elektrot malzemenin türlerine göre sınıflandırılır (Bagotskiĭ, 2006). Süperkapasitörlerin taksonomisi Şekil 1.1' de gösterildiği gibi üç farklı tipten meydana gelmektedir.




**Şekil 1.1** Süper kapasitörlerin hiyerarşik olarak sınıflandırılması

Süperkapasitörlerde enerji depolamanın temeli esasen bir yüzey olgu biçimidir, ki bu da elektrot-elektrolit ara yüzeyindeki şarj ve deşarj işlemine dayandırılmaktadır (Karthikeyan ve diğ., 2020; Mone ve diğ., 2022). Bu enerji

depolama temellerine göre iki farklı etkileşim ortaya çıkmaktadır. Yük, bir superkapasitörde elektrokimyasal ve elektrostatik şeklinde depolanır. Her ikisi de esasen birkaç ayrım ile kapasitörlerin toplamda olusan kapasidansına faydada bulunur. Burada oluşan, elektrostatik (Helmholtz tabaka) olarak etkileşen Elektrostatik çift katmanlı kapasitörler (EDLCs), elektrokimyasal (Faradayik) olarak etkileşim özelliğine sahip olan Pseodukapasitörler (PCs) ve bu iki etkileşimin bir arada gösterebilme yeteneğine sahip olan hibrit kapasitörler (HCs) bulunmaktadır (Noori ve diğ., 2019). Bu oluşan yapılar Şekil 1.2'de şematik olarak çalışma mekanizmaları bir arada gösterilmiş olup ilerideki adımlarda özel olarak anlatılacaktır.

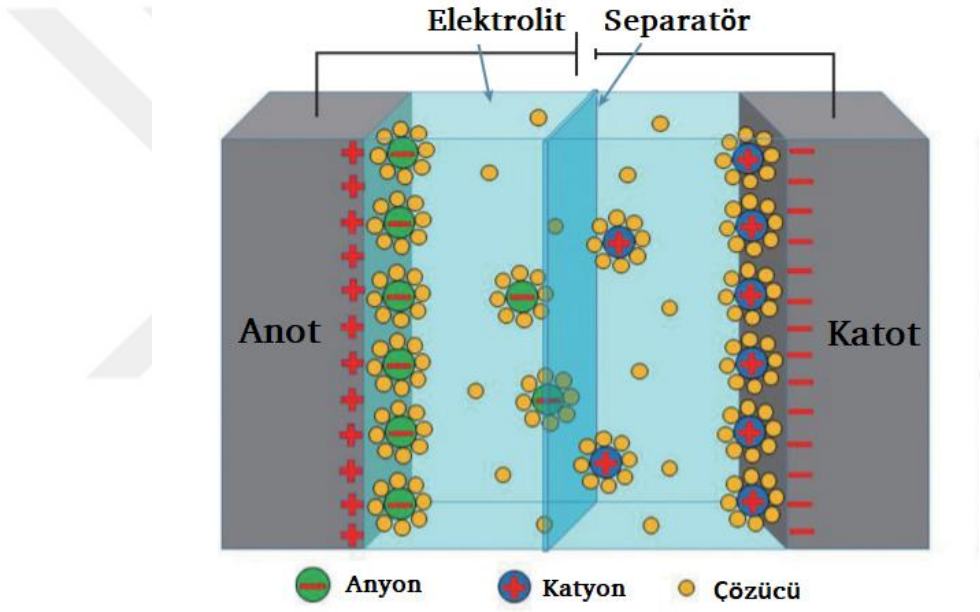



**Şekil 1.2** (A) Elektrostatik kapasitör, (B) elektrikli çift katmanlı kapasitör (EDCL), (C) pseudokapasitör ve (D) hibrit kapasitörün şarj mekanizması

### 1.1.1.1 Elektriksel Çift Tabakalı Kapasitörler (EDCLs)

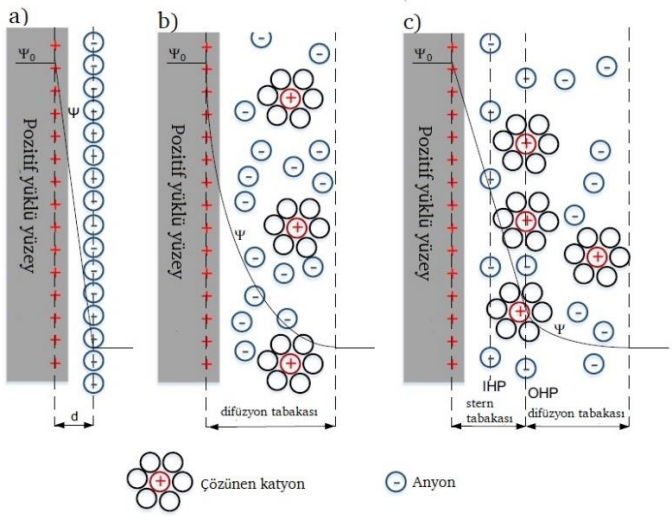
Elektrokimyasal bir kapasitör türü olan elektriksel çift tabakalı kapasitörler (EDCL), elektrostatik enerjinin depolanma işlemi için teorik bağlamda, bir iletken

elektrotun yüzeyi ile elektrolitin arasındaki helmholtz çift katmanının bir arayüzündeki yüklerin ayrılmasıyla meydana gelmektedir (Chu ve Braatz, 2002). EDCL, Elektrokimyasal olarak daha kararlı ve daha yüksek özgül yüzey alana (SSA) sahip olan aktif malzemeler üzerinde tersinir adsorpsiyonu gerçekleştirerek şekilde, çift katmanı (EDL) şarj eder ve elektronik elektrotların iletilmesi sayesinde yükü elektrostatik biçiminde depolar, ki bu da daha yüksek kapasitans elde etme şansını yakalamasına olanak sağlamış olur (Karthikeyan ve diğ., 2020). Buradaki oluşum esnasında elektrot ve elektrolit ara yüzeylerinin polarizasyonunda yüklerin ayrımı gerçekleşmektedir. Şekil 1.3' te simgesel olarak, Elektriksel çift tabakalı kapasitör mekanizmasının bir örneği verilmiştir.




**Şekil 1.3** Elektriksel çift katmanlı kapasitörlerin şematik gösterimi

1853 senesinde, Helmholtz tarafından yaptığı birçok araştırmalar sonucunda çift katmanlı kapasitans modelini (C) üretebilmiştir. Helmholtz'u takip eden yıllarda ise Gouy-Chapman ve Stern-Geary tarafından araştırmaların ardından elektrot yüzeyine yakın mesafede iyonların toplanıldığına dair elektrolitte dağınık bir tabakanın var olduğu ortaya koyulmuştur. Şekil 1.4'te sırasıyla Helmholtz, Gouy-Chapman, Stern-Geary çift tabaka modellemeleri şematik olarak gösterilmiştir. (Simon ve Gogotsi, 2008)




**Şekil 1.4** Elektriksel çift tabaka modellerinin gösterimi (González ve diğ., 2016)

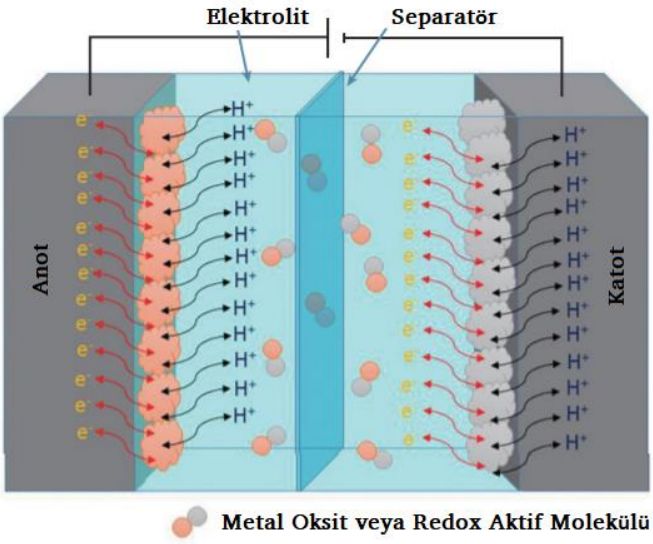
Süperkapasitör (EDCL)'lerde elektrostatik yük şeklinde depolanması sebebiyle elektriksel çift katmanlı kapasitörlerde kullanılan elektrotlarda faradayik (redoks) reaksiyonlar gerçekleşmesi mümkün değildir, ki bu da pillerde yaşanan aktif malzemenin şişmesi gibi bir problemi yok etmiştir. Ek olarak yüzey depolama sistemi olağanüstü hızlarda enerji sarj-deşarj sağlayabilmekte ve kayda değer oranlarda güç performansına sebebiyet verdiği literatürde birçok çalışma ile kanıtlanmıştır.

#### 1.1.1.2 Pseudokapasitörler (PCs)

Elektrokimyasal enerji depolama prensibinde katı-hal reaksiyonları için katı elektrotta birkaç reaksiyon gerçekleşmektedir. Bunlar; birinci etkileşim olarak, Elektriksel çift tabakasının (EDL) oluşturulması vasıtası ile gerçekleşen reaksiyonlardır. Diğer etkileşimler ise, yüzeyde oluşan redoks reaksiyonlarıyla, elektrokimyasal ara katmanda iyonların eklenmesi vasıtasıyla ve alaşımlama, ayrışma veya dönüşüm reaksiyonu şeklinde gerçekleşen süreçler ile oluşur. Burada, birinci etkileşim sürecinde söylendiği gibi EDL'nin potansiyele bağlı elektrostatik yük birikimi ile ilişkilendirilmesinden ziyade pseudokapasitörler (PCs) daha farklı bir oluşum gösterir. Pseudokapasitör'ler (PCs) faradayik prensiplerine dayanmaktadır ve elektrokimyasal ara yüzeyinde yük transfer reaksiyonları vasıtası ile gerçekleştirilir.

Yüzeyinde gerçekleşen bölgesel olarak(fraksiyonel) kapsamındaki değişim ile potansiyeldeki değişim oranında oluşan değerler tamamen doğrusal olmaması

nedeniyle, oluşan kapasitans daima stabil özellik göstermemekte ve bu nedenle sözde kapasitans veya pseudokapasitör şeklinde literatürde adlandırılma nedeni olarak açıklanmıştır(Conway ve Pell, 2003; Wang ve diğ., 2017). PC'lerin enerji depolama mekanizmasının şematik görüntüsü Şekil 1.5'te örnek olarak gösterilmektedir.

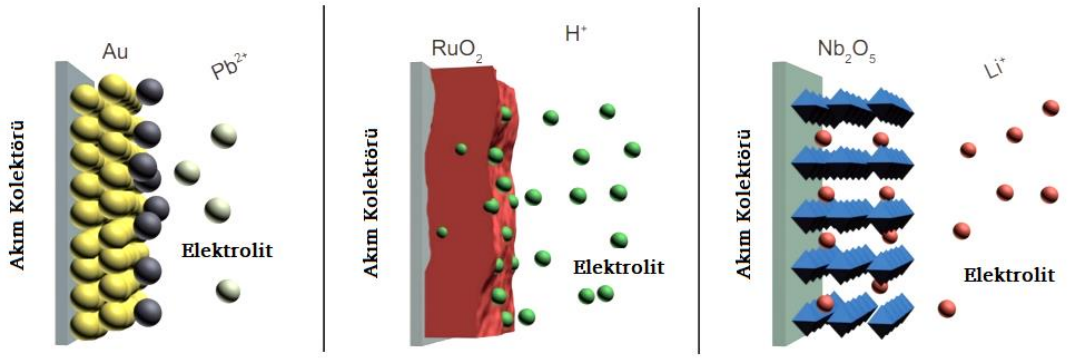



**Şekil 1.5** Pseudokapasitörlerin (PCs) şematik olarak gösterilmesi

Arttırılmış karbon yüzeyinden türetilen çift katmanlı kapasitanslar, redoks etken işlevsellikleri vasıtasıyla sözde kapasitif katkılarla desteklenir, bu nedenle malzemenin toplam kapasitansını mühim seviyede arttırılmış olur(O'Hayre, 2009). Faradayik süreç, PC'lerin EDLC'lerden çok daha yüksek seviyelerde enerji yoğunluğu oluşturulmasını ve spesifik kapasitans elde edilmesini sağlar. Pseudokapasitörler belirli bir anyon ya da katyon tipleri ile kısıtlı olmaması nedeniyle lityum pillerin de ötesinde enerji depolaması sistemleri olarak, malzeme ve mekanizma arayışı için bilimsel olarak kanıtlanabilirliğine karşı umut verici veriler sunmaktadır (Fleischmann ve diğ., 2020). Conway'ın bilimsel araştırmalarına göre, PC'lerin faradayik sürecin oluşumu aşağıda belirtilen üç mekanizmayla gerekçelendirilmektedir:

(i) Düşük potansiyel biriktirme,
(ii) Redoks sözde kapasitans,
(iii) İnterkalasyon sözde kapasitans

Şekil 1.6'da Conway'ın açıklamış olduğu mekanizmaların şematik görüntüleri verilmiştir. Bu oluşturulmuş olan sözde kapasitans (PCs), kapasitif enerji depolama açısından aslında ikincil bir proses mekanizmasını temsil etmektedir. Pseudokapasitörler için en yaygın olan $RuO_2$ ve $MnO_2$ kullanımı olduğu söylenebilir. Son yıllarda kullanımı arttırılan bu liste, farklı türde pseudokapasitans mekanizmaları tanımlandığından dolayı, nitrürler ve karbürler ek olarak günden güne var olan diğer oksitleri de kapsamına alınacak şekilde genişletilme işlemleri sürmeye devam etmektedir(Augustyn ve diğ., 2013).



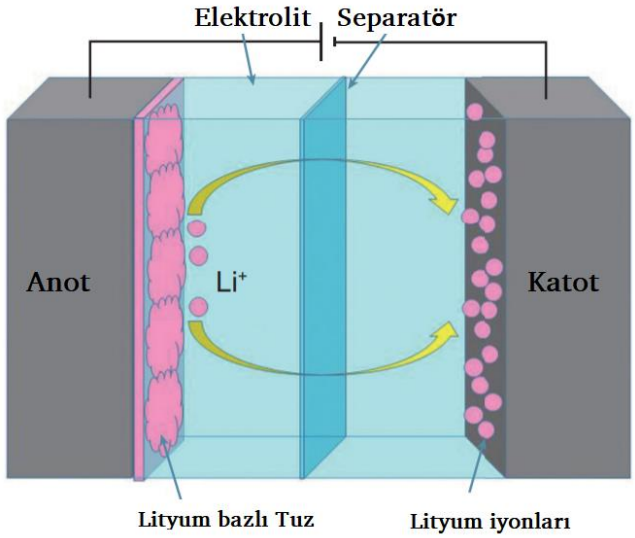

**Şekil 1.6** Pseudokapasitörlerin farklı tür oluşturduğu redoks sarj mekanizmaları

Düşük potansiyel birikimler, metal iyonları, redoks potansiyellerinin oldukça üzerinde farklı bir metalin yüzeyinde soğurulmuş bir tek tabaka oluşturulduğu aşamada meydana gelmektedir. Redoks reaksiyonları, iyonların yüzey üzerinde/yakınlarında elektrokimyasal adsorpsiyonu oluşturabilen ve redoksun aktif alanlarında ardı ardına elektron transferi ile gerçekleştirilen "yüzey yükü depolama" sürecidir. Metal oksitler, metal sülfürler, metal nitrürler, metal hidroksitler ve iletken polimerler, PC'ler için çok bilinen örnek malzemelerdir(Conway ve diğ., 1997; Wang ve diğ., 2017).

### 1.1.1.3 Hibrid Kapasitörler (HSCs)

EDLC ve pseudokapasitör birleşimi olan hibrit süperkapasitörler, bu iki mekanizmanın ayrı ayrı oluşturmuş olduğu bileşenlerinden daha gelişmiş niteliklere sahip özellik göstermiştir. EDLCs'de enerji depolama prosesi, içsel kabuk alanları ve atomik yük bölümü uzunluklarına temeline dayalıdır(Lu ve diğ., 2011). Oysaki enerjinin depolanma prensibi, aktif elektrot malzemesi üzerinde bulunan elektro-aktif öğeler ve pseudokapasitörde bulunan elektrolit çözeltisi

arasında oluşan, süratli ve birbirini tekrarlayan redoks reaksiyonları yardımıyla elde edilmektedir(Xie ve diğ., 2013). Bu iki depolama mekanizma prensibin birlikte oluşturmuş olduğu düzen, hibrit süperkapasitörlerin (HCs) temel bağlamda enerji depolama mekanizmasını oluşturmaktadır. Hibrit süperkapasitörün bir bölümü EDLC benzeri davranış sergilerken, kalan diğer bölümü pseudokapasitörler (PCs) gibi davranış sergilemektedir. Nispeten bu iki oluşum mekanizmalarına göre hibrit süperkapasitörler daha yüksek enerji yoğunluk oranlarına sahip olmuştur(Muzaffar ve diğ., 2019). Li temelli elektrot ve karbon(C) elektrotundan oluşan bir hibrit süperkapasitörün yük depolama prensibine örnek olması adına simgesel diyagramı Şekil 1.7 'de gösterilmiştir.




**Şekil 1.7** Hibrit süperkapasitörlerin yük depolama prensibi şematik gösterimi

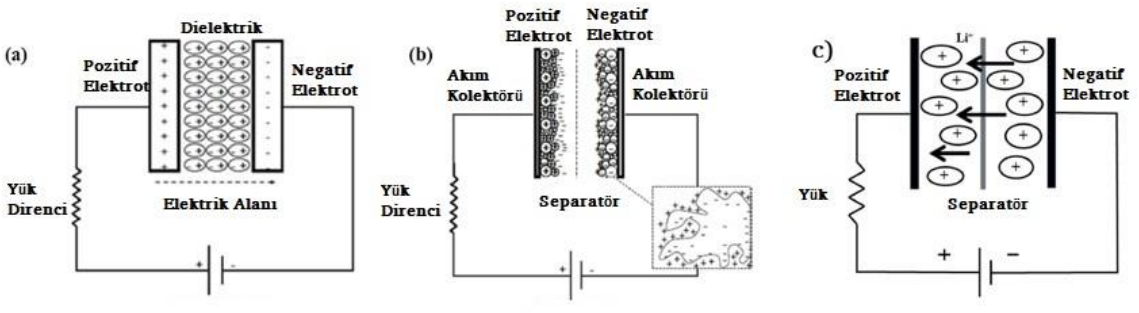
Hibrit süperkapasitörler(HCs), elektriksel çift tabakalı kapasitörler(EDLCs) ve sözde kapasitör(PCs) depolama ilkelerinin bir düzeni olarak ortaya çıkmasından dolayı bu iki mekanizma tarafından yönetilmesi sebebiyle EDLC'lerin kısıtlayıcı özellikleri pseudokapasitör mekanizmalarında mevcut bulunmamaktadır ve aynı zamanda bunun tam tersi de geçerli olabilmektedir, bu mekanizmaların birlikte yapmış olduğu kombinasyon, daha yüksek kapasitans değerlerini sağlama avantajı sağlamaktadır ve birleştirme komponentlerinin kısıtlamalarının arka planda kalmasına yol açabilmektedir.

Hibrit süperkapasitörler, iki tür olarak ayrılmış olup, montajın yapılandırılmasına bağlı olarak, simetrik ya da asimetrik olabilmektedir(Afif ve diğ., 2019b). Hibrit süperkapasitörler, farklı tip malzemelerden oluşturulmuş iki farklı tür elektrottan

oluşturulması durumunda, ferdi olan durumlardan daha sağlıklı elektrokimyasal davranış göstermektedir. Hibrit sistemlerin mekanizmaları, pseudokapasitörde başarının elde edilmesinde sınırlayıcı durumlar olan döngüsel kararlılığı korur. Simetrik hibrit süperkapasitörler, EDLC'nin aksine, daha yüksek spesifik enerjiye benzer daha yüksek geriliminin yanı sıra genişletilmiş spesifik kapasitans değerlerine sahiptir. Ticari olarak tedarik edilebilen simetrik hibrit mekanizma, 2,7 V'a kadar çalışma potansiyel aralığı olan organik elektrolit içindeki AC ikili elektrotlarından oluşmaktadır. Birbirine benzemeyen iki elektrotun birleştirilmesi asimetrik hibrit süper kapasitörü oluşturmuş olur ve oldukça yaygın şekilde kullanılanlardan biri ise, asimetrik hibrit süper kapasitör olan AC ve $MnO_2$ ile AC-$Ni(OH)_2$'dir. Ticari olarak tedarik edilebilirliği olan tüm hibrit süperkapasitörler asimetrik ve iletkendir(Afif ve diğ., 2019c; Muzaffar ve diğ., 2019).

### 1.1.2 Süperkapasitörlerin Özellikleri

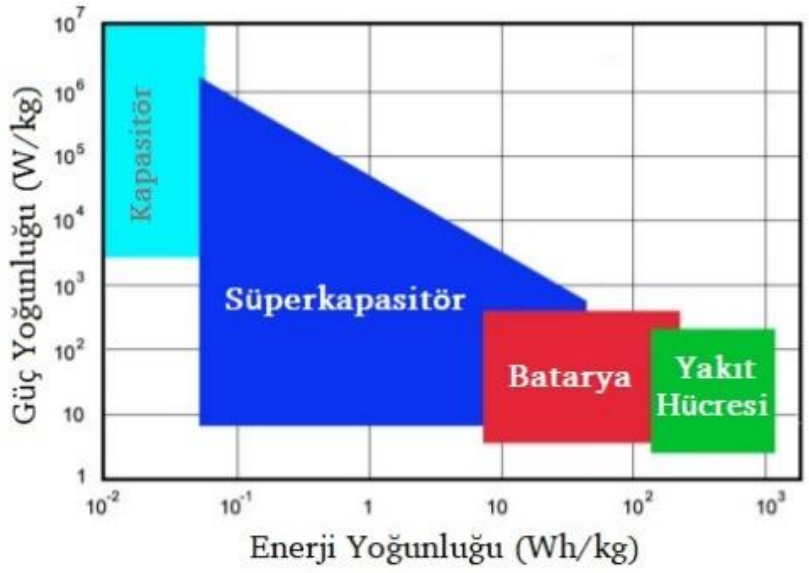
Elektrokimyasal süperkapasitörler (SCs) mekanizması, bir iletken malzeme ile onun elektroliti arasındaki ara yüzünde oluşan EDL'nin var olmasından oluşur. EDL'nin prensibi, yüklü olan elektrot malzemesiyle elektrolitin arasındaki elektrot-elektrolit ara yüzünde gerçekleşen elektrokimyasal prosesleri anlamlandırmak için elektrokimyasal yük depolama mekanizmasının temelini oluşturur. Çok yüksek değerlerde oluşan kapasitans, şayet elektrot malzemesinin ara yüzeyinde oluşan yüzey alanı büyük oranda arttırılabilirse elde edilmektedir(Bhojane, 2022; Lai ve Thomas, 2021). Kondansatör, EDCL ve pillerin şematik olarak görüntüsü Şekil 1.8'de verilmiştir.




**Şekil 1.8** (a) Konvansiyonel kondansatörü, b) EDLC ve c) konvansiyonel boşalan pilin şematik görüntüsü (Lai ve Thomas, 2021)

Süper kapasitörlerin enerji depolama prensiplerinin temeli, neredeyse geleneksel kapasitörlere benzemektedir. Burada bulunan temel anlamda birbirlerinden ayıran ana ayırt edici özellik, süperkapasitörlerin enerjinin hızlı bir şekilde serbest bırakılabilmesi ve depolanabiliyor olması büyük oranda geleneksel kapasitörlerden onu ayırır. Bir süperkapasitörün spesifik kapasitansında gerçekleşen artıştaki sebebi, daha fazla geniş yüzey alanına sahip olması ve elektrotların gözenekli olmasından kaynaklanır. Ki burada elektrotların genişletilmiş ara yüzey alanları sebebi ile çift katman temellerine dayalı olarak çok daha fazla enerji depolayabilmektedir (Noori ve diğ., 2019). Bir süperkapasitörün sahip olduğu kendine has kapasidansının seviyesi, mevcut geleneksel kapasitörlerden birkaç yüz kat ile birkaç bin kat arasında değişiklik gösteren değerlere ulaşabilme yeteneğine sahiptir (Mone ve diğ., 2022).

Süperkapasitörlerin amacı, geleneksel yapıda oluşturulmuş olan kapasitörlerden birkaç kat yüksek özgül kapasitans elde etmektir. Elektrotların geniş yüzey alanlarına sahip olan malzemeler ile düşük kalınlıklarda dielektrik elektrolitler genel olarak kullanılmaktadır. Bunu işlemi yapan süperkapasitörler, daha yüksek güç ve daha yüksek enerji yoğunluğu elde etmiş olur (Kuperman ve Aharon, 2011).




**Şekil 1.9** Süperkapasitörler için Ragone Plot diyagramı

Süperkapasitörlerin performansları, görece güç ve enerji yoğunluklarını simgelemeyi amaçlayan Ragone Plot diyagramı ile tahminde bulunmaya yardımcı

olmaktadır. Bir spesifik güç yoğunluğunun kendi oluşan spesifik enerji yoğunluğuna karşılık olarak grafiğinin çizilmesi, enerji ve güç oranları bakımından performanslarına genel bir bakış sağlayabileceğimiz bir Ragone grafiği oluşturmaktadır. Yeni nesil yakıt hücreleri ve süperkapasitörler yorumlanabilmesi için "Güç Yoğunluğu (W/kg) - Enerji Yoğunluğu (Wh/kg)" Ragone diyagramı Şekil 1.9'da şematik olarak gösterilmiştir.

Güç yoğunluğunun tanımı, bir süperkapasitörden birim zamanda elde edilmiş olan enerjiyi tanımlamaktadır. Gravimetrik güç yoğunluğu teorik olarak birim sisteminde, $W/kg^{-1}$(Watt/$kilogram^{-1}$) ile de gösterilir (Lai ve Thomas, 2021) Ragone diyagramından süperkapasitörler için yorum yapmak istersek, süperkapasitörlerin pillerden ve yakıt hücrelerinden daha yüksek miktarlarda güç yoğunluğuna sahip olduğunu diyagramdan görebiliriz. Ancak şöyle ki süperkapasitörlerin oluşturmuş olduğu enerji yoğunluğu pillerin oluşturmuş olduğu enerji yoğunluğu kadar iyi olmadığı da açıktır (Bagotsk̆iĭ, 2006). Süperkapasitörlerin avantajlarından biri de elektrot malzemelerinin çeşitlik gösterebilmesindeki esneklik ve tasarım çeşitliliğinin olması nedeniyle mevcut süperkapasitörler Ragone Plot diyagramında oldukça geniş bir alana sahip olabilmektedirler. Ek olarak, süperkapasitörlerin oluşturmuş olduğu mekanizmalar iyi miktarlarda verim alınabilir ve simetrik oluşan şarj-deşarj karakteristiği iyi miktarlarda olduğu görülmektedir (Afif ve diğ., 2019b; Kar Editor, n.d.).

Artan enerji yoğunluğu ile azalan güç yoğunluğu eğilimi tüm cihazlarda belirgindir. Benzer şekilde, süper kapasitörler de bu eğilime uygundur ve maksimum enerji yoğunluğundaki artışın maksimum güç yoğunluğunu azalttığı bir zorlukla karşılaşır. Süperkapasitörler, geniş çalışma aralığına sahip olan organik elektrolit malzemeler kullanıldığında en üst miktarlarda enerji yoğunluğuna sahip olabileceğini gösterir. Organik elektrolit malzeme bazlı süperkapasitörler, sulu elektrolit malzeme bazlı süperkapasitörlerden daha düşük değerlerde maksimum güç yoğunlukları verir. Buradaki birbirleri arasındaki yoğunluktan oluşan ters bağlantı, elektrolitin de içinde olmak üzere hücrenin tasarım optimizasyonu, depolama cihazları mekanizmalarının gücünü

iyileştirmekle kalmayıp bir de enerjisini iyileştirmesinde gerekli olduğu vurgulanmıştır.

Sonuç olarak Ragone Plot diyagramını değerlendirecek olduğumuzda süperkapasitörlerin pillere ve yakıt hücrelerine göre daha yüksek miktarda güç yoğunluğuna erişebildiğini fakat süperkapasitörlerin enerji yoğunluğu oranlarının miktarı pillerin enerji yoğunluğunda göstermiş olduğu performansı kadar iyi olmadığı net bir şekilde görülmediği gerçeğini ortaya çıkartmıştır(Kumar ve diğ., 2018). Tablo 1.1'de süperkapasitör türlerinin çalışma mekanizmaları ve sınıflandırılması kullanılan elektrot malzemeleri, şarj depolama mekanizmaları ve özellikleri verilmiştir.

**Tablo 1.1** Süperkapasitör türlerinin karşılaştırılması (Zhong ve diğ., 2015)

| **SC Türleri** | **EDLC** | **Pseudokapasitör** | **Hibrit Kapasitör** | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | **Asimetrik Hibrit** | **Simetrik Hibrit** | **Batarya Tipi Hibrit** |
| **Elektrot Malzemesi** | Karbon | Redoks metal oksit veya redoks polimer | Anot; Psuedokapasitans Malzemesi, Katot; Karbon | Redoks metal oksit/karbon veya redoks polimer/karbon | Anot;Linertion malzemesi, Katot; Karbon |
| **Şarj Depolama Mekanizması** | Elektrokimyasal çift tabakalı, faradayik olmayan proses | Redoks reaksiyonu, faradayik proses | Anot; Redoks reaksiyonu, Katot; EDL | Redoks reaksiyonu + EDL | Anot; Lthiation/ delithation, Katot; EDL |
| **Özellikler** | İyi çevrim kararlılığı, düşük spesifik kapasitans, düşük enerji yoğunluğu | Yüksek spesifik kapasitans, görece yüksek enerji yoğunluğu, görece yüksek güç yoğunluğu | Yüksek enerji yoğunluğu, yüksek güç yoğunluğu, iyi oranda çevrim kararlılığı | Yüksek enerji yoğunluğu, ortalama fiyat ve ortalama stabilite | Yüksek enerji yoğunluğu, yüksek fiyat |

Elektrot materyali olarak EDCL'lerde karbon kullanıldığında faradayik olmayan bir proses ile mekanizmanın gerçekleştiği ve iyi çevrim ömrü sunduğu yüksek oranlarda spesifik kapasitans elde edebileceği düşük enerji yoğunluğu sağlandığı gösterilmiştir, burada verilen tablo çeşitliliğinin en verimli bir şekilde kullanılacağına önemli bir örnektir. Geliştirilebilir yönlerinin olması süperkapasitörler için umut vericidir. Birçok parametrenin değiştirilmesiyle çok

farklı sonuçlar ile karşılaşılmaktadır. Şekilde gösterilmiş olan tablodan da anlaşılacağı üzere bu oluşturulmuş olan tabloda süperkapasitörün çeşitleri içerisinde kendi içlerinde önemli seviyelerde farklılık gösterebileceği vurgulanmıştır, ki bu da literatür alanında araştırma ve geliştirme üzerine oldukça katkıda bulunacak değerli veriler kaydedildiğine karşı önemli bir veridir. Elektroların iyileştirilmesi ve çeşitli elektrolitlerin kullanım olanağı sağlanması ile çeşitli malzemelerin doğmasına yardımcı olmuştur.

Piller ve süper kapasitör türleri için nano malzemeler kullanıldığı zaman bireysel tepkilerinin nasıl değiştiği de tartışmalı bir konudur. Pil sistemleri için kullanılan malzemeler nano boyutlarda oluşturulduğunda, iyonlar ve elektrotlar için kısa mesafelerde taşıma yollarının bulunması sebebiyle sistemin güç yoğunluklarını arttırır. Bunun yanında gerçekleşen bu mekanizmada arttırılmış güç yoğunluğu, nano boyuta sahip malzemelerin kesinlikle oksit süperkapasitörlere dönüşmez, bunun nedeni burada gerçekleşen durumda galvanostatik profillerin ve faradayik redoks uç noktalar pillere benzer duruş gösterir. Ek olarak, 10nm altında pillerin süperkapasitörlere benzer bir davranış gösterdiğine dair ilginç bulgular da mevcuttur. Bu durumun gerçekleştiğini sözde kapasitansın pillerde nano boyutta oluşturulduğunda görülmüştür.(L. Zhang ve Zhao, 2009)

### 1.1.3 Kapasitör, Batarya, Süperkapasitörlerin Karşılaştırılması

Geleneksel piller ve/veya elektrolitik kapasitörlerle karşılaştırılmak istendiğinde süperkapasitörler (SCs), daha küçük miktarlarda hacim ve düşük ağırlıklara sahip olmak ile birlikte çok daha yüksek oranlarda enerji yoğunluğuna sahip olabilir ve ek olarak daha yüksek güç yoğunluğuna sahip olduğu görülmektedir(Krishna, 2011; Miller, 2010).

Pillerin ve süperkapasitörlerin aralarında enerji depolama mekanizma prensipleri ve kullanılan elektrot malzemeleri bakımından temel bağlamda farklılıklar bulunmaktadır. Bu sebeple, birçok teknolojik gelişmelerin olduğu bu zaman aralığında, araştırma geliştirmeler için bu temel karakteristik farklılığın olduğun unutulmamalı ve bu özelliğin olabildiğince korunması sağlanmalıdır(L. Zhang ve Zhao, 2009). Süperkapasitörlerin pillere göre beş yüz bin kat uzunluğunda bir kullanım ömrü sunabilmektedir. Pillerin ve süperkapasitörlerin (SCs) piller

destekleyebilecekleri güç seviyelerinde sınırlı olmasından dolayı tamamlayan bir mekanizma olduğu tahmin edilebilir. Fakat enerji ve ağırlık oranları yüksek miktardadır, oysaki süperkapasitörler (SC) birçok çeşitte bulunan güç seviyelerini destekleyebilmektedir, ancak enerji/ağırlık oranları daha düşük seviyele görülmektedir(Mellincovsky ve diğ., 2013; Rafik ve diğ., 2007). Tablo 1.2'de geleneksel kapasitörlerin, pillerin ve süperkapasitörlerin mekanizma özellikleri verilmiştir.

**Tablo 1.2** Geleneksel kapasitör, süperkapasitör, batarya temel özellikleri

| | Klasik Kapasitörler | Süperkapasitörler | Piller |
|---|---|---|---|
| Şarj Süresi | $10^{-6}$ – $10^{-3}$ saniye | 1-30 saniye | 1-5 saat |
| Deşarj Süresi | $10^{-6}$ – $10^{-3}$ saniye | 1-30 saniye | 0.3-3 saat |
| Enerji Yoğunluğu (Wh/kg) | <0.1 | 1-10 | 10-100 |
| Güç Yoğunluğu (W) | <100000 | <10000 | <1000 |
| Çevrim Ömrü (Çevrim Sayısı) | >500000 | >500000 | ≈1000 |
| Şarj/Deşarj Verimi (%) | ≈100 | 85-98 | 70-85 |

Günümüzdeki uygulamalar yüksek güç dereceleri gerektirir, ki bu da enerji yoğunluk miktarı ve yaşam döngülerinden inisiyatif almayı gerektirmektedir. Bunun sonucunda ise yüksek güçlü pillerin üretimine sebep olmuştur. Kondansatörlerde olduğu gibi, artık düşük enerji yoğunluğundan ve daha yüksek kendi kendine deşarjdan muzdariptirler. Bireysel süperkapasitörlerin (SC) ve bataryaları birbiri ile karşılaştırıldığında, hibrit enerji depolama sistemleri daha iyi enerji ve güç performansları sağlayabilir(Kuperman ve Aharon, 2011; V.A. Shah ve diğ., 2008). Şarj süreleri, desarj süreleri ve enerji yoğunlukları gibi önemli parametrelerde çok iyi sonuçları süperkapasitörlerin verdiği tabloda da açıkça belirtilmiştir.(Gautham Prasad ve diğ., 2019; Mellincovsky ve diğ., 2013; Rafik ve diğ., 2007)

## 1.1.4 Süperkapasitör Bileşenleri

### 1.1.4.1 Elektrot

Elektrot malzemelerin süperkapasitörlerin geliştirilmesinde ve mekanizmanın çalışmasında çok büyük rol oynamaktadır, bu da sahip olmasını gerektiren önemli birkaç özellik olduğu açıktır. Belirtilecek olan özelliklerin birçoğunu sağladığında birçok alanda sistem mekanizmasının iyileştirilmesi açısından ve verimin iyi olması adına büyük başarılar sağlanmaktadır. Elektrotlardan beklenen birkaç

elzem özellikler bulunmaktadır, temel anlamda bu önemli olan gereklilikleri şu şekilde sıralanabilmektedir; Birinci olarak spesifik kapasitansını yönetimine sahip olan yüksek spesifik yüzey alanı sağlanması, sistem içerisinde geniş çalışma sıcaklık aralıklarının sağlanması, sistemin spesifik kapasitansını ve ayrıca hız kapasitesini etkilemekte olan kontrollü şekilde gözeneklilik sağlanması, çalışma hız kapasitesi ve güç yoğunluğunun sağlanabilmesi için gereklilik olarak bilinen yüksek elektronik yani iyonik iletkenlik sağlaması önemlidir.

Elektrolitlerin birbiri arasındaki uyumun sağlanması elzem olmasıyla birlikte süperkapasitörün içerisinde birbiriyle etkileşim gerçekleştirecek olan malzemeler (örneğin elektrotlar, paketleme, akım toplayıcılar vb.) arasında gerçekleşen yüksek termal kararlılık ve kimyasal kararlılığın sağlaması son derecede önemli bir husustur. Bunlara ek olarak, düşük miktarlarda uçucu ve yanıcı özelliğine sahip olması, döngüsel kararlılığını etkileyecek olan alanlar, düşük seviyelerde olan hammadde ve düşük oranda üretim maliyetlerini sağlamalıdır. Sürdürülebilir olmalı ve çevre dostu sistemler olması önemli konulardan biridir çünkü birçok modern gereksinimler nedeniyle birincil öncelik olarak üzerinde durulan bir mevzudur, ki burada belirtilen özelliklerin gerekli oluşu, bir elektrolitin büyük seviyelerde önem sağladığını ve malzemenin geliştirilmesinde bu konuların elzem durumlar olduğu göz önünde daima bulundurulması gerekmektedir(An ve diğ., 2020; Zhi ve diğ., 2013). Şekil 1.10'da elektrokimyasal sentez uygulamalarında yaygın kullanılan malzemeler gösterilmiştir.




**Şekil 1.10** Uygulamada kullanılan elektrotlara örnek malzemeler

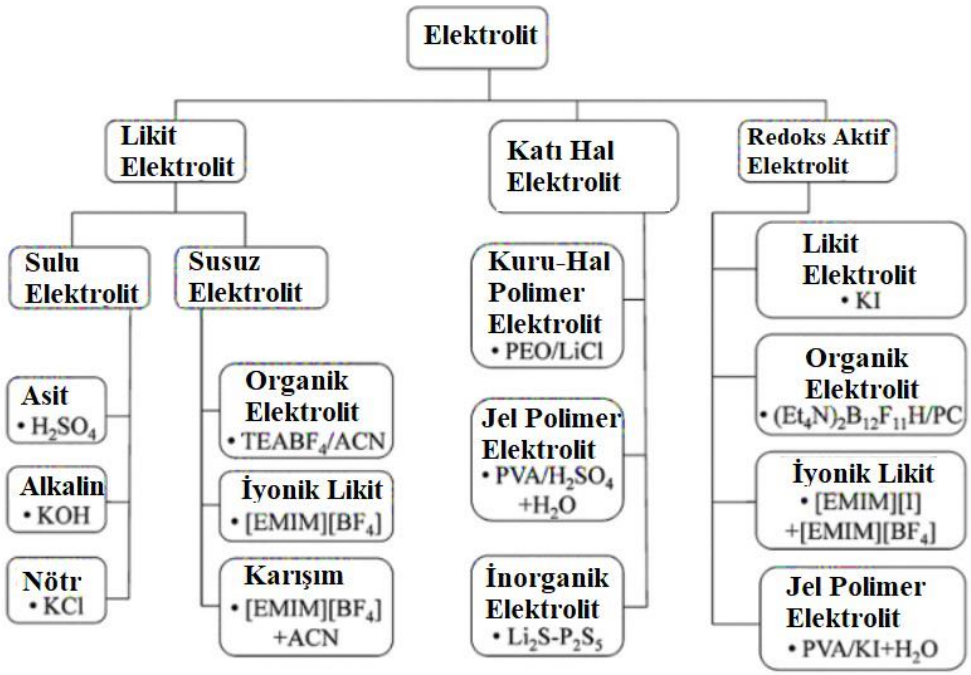
Süperkapasitörlerin geliştirilmesi için elektrotlar üzerine birçok sıcak araştırmalar gerçekleştirilmektedir. Elektrot malzemelerinin geliştirilmesi için belirli bir oranda gerçekleşecek olan gözenek boyutu dağılımlarına sahip olan yüksek oranda yüzey alanın arttırılması için karbon temelli elektrotların geliştirilmektedir ve oluşturulan kararlılığın bozulmadan bunu gerçekleştirecek toplam kapasitansı ve iletkenliğini optimum seviyelerinde tutabilmek için yalancı(sahte) aktif (ACs) malzemeleri dahil edilmeye çalışması son dönemlerin araştırılma konusudur. Yüksek yoğunlukta olan elektrot malzemelerin üretilmesi, bizzat oldukça yoğun enerji ve güç kaynağı sağlaması için çalışmalar sürmekte ve bu uygulamalar istenilen yüksek hacimsel enerjiyi sağlayabilecektir. Bir diğer yandan, elektrolitlerin geliştirilmesi bilhassa daha düşük oranda dirence sahip olan susuz elektrolitler için çok yüksek oranlarda çalışma voltaj aralıklarına (3,5-4 V'a kadar) çıkabilmesi sebebi ile daha yüksek oranda güç ve enerji yoğunluk sağlayacağı sebebiyle istenmektedir.

Çeşitli şekillerde kullanabilme özelliğine sahip olan karbon malzemeleri, süper kapasitörlerin üretiminde en çok kullanılan elektrot malzemeleri olmasının birkaç nedeni bulunmaktadır. Karbon elektrotlarının yüksek yüzey alanı oluşturabilme kabiliyeti, düşük seviyelerde maliyet oluşturması, bulunabilirlik açısından kolay olması sayılabilir. Karbon temelli elektrot malzemeleri kullanan süperkapasitörlerin depolama prensibi özetle, elektrot-elektrolitin birbirleri arasında oluşturulan ara yüzde gerçekleşen elektrokimyasal çift tabakadır (EDL). Bu nedenle, kapasitans esas olarak elektrolit iyonlarının erişebildiği yüzey alanına dayanmaktadır. Elektrokimyasal performansı etkileyen önemli birkaç faktör bulunmaktadır, bunlardan birkaçı; spesifik yüzey alanı, gözeneklerin şekli ve bu yapısı, gözeneklerinin boyut dağılımı, yüzeyin işlevselliği ve elektriksel olarak iletkenliktir. Karbon malzemeler olduğunda yüksek bir özgül yüzey alanına sahip olmak, elektrot ve elektrolit ara yüzeyinde yük birikimi için yüksek bir kapasite ile sonuçlanır. Karbon malzemeler sistemin spesifik kapasitansı geliştirmekle birlikte, gözenek boyutu ve yüksek spesifik yüzey alanının yanı sıra, yüzey fonksiyonelliği gibi önemli hususlardan biri olduğu unutulmamalıdır. Elektrot malzemeleri olarak kullanılan karbon malzemelerinin örnekleri aktif karbon, karbon aerojeller,

karbon nanotüpler, grafen vb. malzemeleri örnek olarak verilebilir(V.A. Shah ve diğ., 2008).

### 1.1.4.2 Elektrolit

Elektrolit süperkapasitörlerin temel ve bir o kadar da önemli bileşenlerinden biridir. Elektrolitler sistem içerisinde iyonik iletkenliği sağlama özelliğine sahiptir ve bu sebeple hücredeki her elektrota ulaşımı kolaylaştırır şarj iletimini ve yüklenmeyi kolaylaştırmaktadır. Bir ES içinde var olan elektrolit, sadece çift katman EDL oluşumuna sebep olmakta (EDLC's) ve yük depolama prosesi için PCs'de (pseudokapasitörlerde) tersinir redoks reaksiyonunda önemli bir rol oynaması ile birlikte, ek olarak da ES performansını belirlemeye yardımcı olur(Ye ve diğ., 2021; Zhong ve diğ., 2015). Bugüne kadar birçok elektrolit çeşitleri ve türleri geliştirilmekte olup ve literatürde yerlerini almıştır. Şekil 1.11'de gösterildiği gibi, raporlarda bulunan ve yerini alan bu elektrolitler esas olarak süperkapasitörlerin kullanımında yer alan üç farklı çeşitte elektrolit türü vardır, bunlar şu şekilde sıralanabilmektedir: sulu, organik elektrolitler ve iyonik sıvı elektrolitler (IL'ler) olarak sistemde yerini almıştır(Afif ve diğ., 2019a).




**Şekil 1.11** Elektrokimyasal süperkapasitörler için elektrolitlerin taksonomisi

Elektrolitler, hücrenin sistemsel olarak voltaj açısını ve direncini doğrudan etkileyici rol oynamaktadır. Oluşan enerjinin yoğunluğu ve voltaj penceresinin

karesiyle orantılı olarak bulunmaktadır, iyonik direnç ise bu hücrenin oluşturmuş olduğu güç kapasitesi ile ters şekilde orantılıdır. Bu sebeple, yüksek performans sergileyen süperkapasitörlerin üretiminde en uyumlu şekilde görev alacak elektrolitin seçimi, süperkapasitörlerde birçok önemli parametre içerisindeki görev alması nedeniyle önemli bir rol oynadığını asla göz ardı edilmemesi gerekmektedir.

Elektrolitlerin çeşitlerinden bahsedecek olursak, tabloda belirtilmiş olan farklı çeşitlerde olan elektrolitler farklı performans sergilemektedir. Tabloda belirtilen sulu elektrolitler, organik elektrolitler ve iyonik sıvı elektrolitler (ILs) arasında farklılık bulunmaktadır. Her bir malzemenin kendine has avantajları ve/veya dezavantajları mevcuttur, bu nedenle kullanılacak malzemenin seçi için referans niteliğinde bilgiler içermektedir. Sulu elektrolitlerin (ILs) temel olarak özellikleri düşük maliyetli olması kolay işlene bilirliği, yüksek seviyelerde iyon iletkenliği sağlaması ve çevreye zarar vermemesi nedeniyle çevre dostu bir malzemedir ve diğer elektrolitlerden bu özellikler nedeniyle üstün olduğu söylenebilmektedir. Sulu elektrolitler (ILs), organik elektrolitler ile karşılaştırıldığında ise çalışma potansiyel miktarları sebebiyle sulu elektrolitler (ILs) sınırlı bulunmaktadır fakat sulu elektrolitlerin (ILs) mevcut iyonları organik elektrolitlere göre daha çok hızlı seviyelerde taşıma oranlarına sahip olan bir malzemedir. Organik elektrolitler ise çok düşük voltaj aralıklarında çalışabilmektedirler.

Katı elektrolitler, IL'lerin potansiyel sızıntı oluşturma sorununu bir ihtimal olarak önleyebileceği düşünülmektedir. Fakat buna ek olarak da kötü bir yönü ise düşük iletkenlik özelliği bulunmasıdır. Sulu elektrolitler yüksek iletkenliğe sahiptirler. Bu nedenle eş-değer seri dirençlerinin düşürülmesine yardımcı olabilmektedir, ki bu da önemli seviyelerde yüksek güç yoğunluğa sahip olan süperkapasitörleri oluşturmuş olur. Güncel durumda, ticari olarak kullanılan ES'lerin çoğunluğu hücre 2,5–2,8 V sahip organik elektrolitler kullanılmaktadır. Bununla ilgili uygulamalarda sulu elektrolitlerin yaygın kullanıldığına dair örnek olarak KOH alkalisi, $H_2SO_4$ asidi ve $Na_2SO_4$ nötrü çoğunlukla kullanılmak için tercih edilmektedir.

Organik elektrolit esaslı süperkapasitör sistemleri, sulu olmayanlara göre çalışma potansiyel aralığının geniş bir alanda bulunması sebebi ile sulu elektrolitlerle kıyaslandığında genel anlamda çok daha yüksek seviyelerde enerji yoğunluğuna sahip olabilmektedir. Bugüne kadar literatürde bulunan birçok araştırmalar gösterdi ki organik elektrolitlere temelli araştırmaların çoğunluğu elektriksel çift tabakalı kapasitörleri yani EDLC'ler üzerine geliştirmeler yapılmayı hedefinde bulundurmuştur. Fakat organik elektrolitlerin kullanılması istendiği durumda birkaç hususa dikkat edilmesi gerekir. Sulu elektrolitlere kıyasla, organik elektrolitler çok daha maliyetlidir ve daha düşük seviyelerde iletkenlik göstermektedir. Ek olarak da daha düşük seviyelerde spesifik kapasitans sergilediği görülmüştür. Bunun ile birlikte sürecin sadeleştirilmesi ve çok düşük yanıcılık, uçuculuk seviyelerine sahip olma, düşük toksisite gibi güvenlik sınırları var olmalıdır(Barzegar ve diğ., 2015; Ye ve diğ., 2021). Sulu bir elektrolitin viskozitesi düşük olması sebebiyle mobilite seviyeleri yüksektir. Elektrotta bulunan mikro boyutlardaki gözeneklere kolaylıkla erişebilme yeteneğine sahiptir. En büyük sorun yalnızca 1 V'a kadar bir voltajı aralığında sürdürebilmesidir(Fernández ve diğ., 2008). Süperkapasitörlerin voltajı yükseltmek amaçlandığında hidrojen veremeyen susuz aprotik çözücü elektrolitler test edilmiştir ve 2.5 V'luk bir voltaj aralığı sağlanmış olup literatürde bu şekilde yer almıştır. Aprotik olan çözücü yüksek viskoziteye sahiptir. Düşük seviyelerde dielektrik sabiti olması nedeniyle kapasitansı düşüktür. İyonik sıvılar ve/veya oda sıcaklığında erimiş yapıda bulunan tuzlar, 3 V'un üzerinde voltaj çalışma aralığı sonucu bulunmuştur ve toksik, yanıcı bir malzeme değildir ve üretim maliyetleri düşük seviyelerdedir (Lazzari ve diğ., 2007; Vincenzo Musolino ve Enrico Tironi, 2010). Oda sıcaklıklarında yüksek viskozite ve düşük iyonik iletkenliğe sahip olması nedeniyle iyonik sıvılar bu ortamlara uygun hale getirilmesi için ileriki zamanlarda daha fazla miktarlarda araştırmaya ihtiyaç duyulması muhtemel bir gerçektir. (Staaf ve diğ., 2014) (Zhong ve diğ., 2015)

Bir EDL'nin kapasitansı ve pseudokapasitans (PCs), enerji/güç yoğunluk seviyeleri ve ES çevrim ömürleri açısından önemli bir etkisi bulunmaktadır. Çift tabakanın EDL gelişimi ve gözeneklerin elektrolit iyonlarına ulaşımı için kritiktir. Bunlar aynı zamanda da elektrolit-elektrot üzerine olan etkileşimleri ve elektrolitlerin iyonik

iletkenlik seviyeleri, sistemin iç direncine de etki eder. Farklı çalışma sıcaklıklarında düşük elektrolit kararlılığı gibi faktörler sebebiyle ES'nin iç dirençlerini arttırmaya neden olabilir ve bu da çalışma verimliliğine olumsuz olarak çevrim ömrünü azaltabilir(Barzegar ve diğ., 2015; Johansson ve Andersson, n.d.).

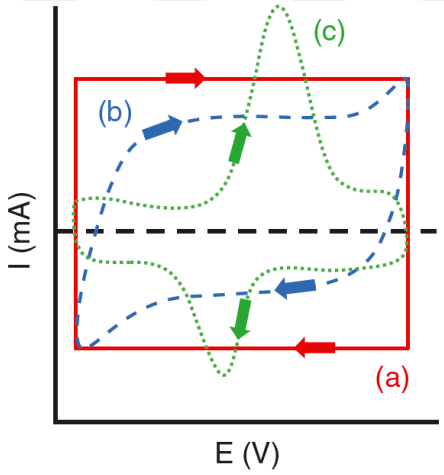
### 1.1.5 Elektrokimyasal Performans Yöntemleri

Süperkapasitörlerin çoğunluğu, iç dirençleri sebebiyle ideal olarak kapasitif davranışta bulunmazlar. Süperkapasitörlerin iç dirençlerini açıklamak ve sistemi anlamak, güç performansları hakkında oldukça geniş alanda bizlere bilgi sunmada yardımcı olur. Temel bağlamda direnç, örnek olarak verilmek istenirse, elektrolit direnci ve akım toplayıcılarla, elektrotlar arasında bulunan temas direnci gibi hücrenin bileşenlerini oluşturan dirençleri içeren ESR'dir(Conway, 1999). ESR hücrenin içerisinde gerçekleşen güç iletimini direkt etkiye sahiptir. Süperkapasitörlerin şarj-deşarj olma hızlarını sınırlayıcı etkilerde bulunacak kadar güç miktarının düşmesine ve bu nedenler büyük enerji kayıplarına sebep olmaktadır. Elektrokimyasal parametrelerini yani ESR'yi belirlemekte kullanılan iki farklı yöntem, galvonometrik şarj-deşarj (GCD) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisini (EIS) olarak şekilde de belirtilmiştir.

Parametrelerin tanımlanmasında önemli bir kıstas olan Kapasitans(C), süperkapasitörlerin analiz edilmesi esnasında performans koşullarını değerlendiren çok önemli bir parametredir. SI biriminde tanımlanan, farad (F) cinsinden ölçümü yapılır. Bu önemli parametre olan kapasitans, aktif özellikte olan malzemelerin kütlesi ile normalize edilen spesifik kapasitans (Cs), birbirinden farklı kütlelere sahip olan elektrotların arasında performanslarının ölçümü ve onların karşılaştırmasında kullanılması için hesaplanır. Bu malzemelerin kapasitansını değerlendirmede bulunmak amacıyla iki tür elektrokimyasal teknik yani, döngüsel voltametri (CV) ve galvanostatik yük deşarjı (GCD) kullanılmaktadır. Bu iki önemli elektrokimyasal teknik aşağıda sırasıyla açıklanacaktır.

### 1.1.5.1 Cyclic Voltametry (CV) - (Çevrimli, Dönüşümlü) Voltametri

(Çevrimli, Dönüşümlü) Voltametri (CV), çalışan elektrotun aktif malzemelerinde gerçekleşen elektrokimyasal süreçleri konu alan önemi verileri değerlendirmede kullanılır. Bu yaygın kullanılan teknikte, referans elektrotun daha önceden tanımlanmış iki potansiyelin aralarında doğrusal şekilde ileri-geri harekette bulunan sabit potansiyeline göre, çalışma elektrotuna bir potansiyel kuvvet uygulamaktadır. Burada elektrolitin çalışma kararlılığı ile sınırlı olan potansiyel aralıktır. Potansiyel aralığın taranması durumunda burada bize zamana bağlı bir akım verisi vermektedir. Buradaki akım(I) taranmış olan potansiyele(E) karşı diyagrama çizilmek istendiğinde, burada kapasitansı belirlemek amacıyla döngüsel voltamogram (CV) eğrisi şekil 2.12'deki gibi ortaya çıkmaktadır(Kim ve diğ., 2015).




**Şekil 1.12** (a) İdeal kondansatör, (b) çift katmanlı kapasitör ve (c) pseudokapasitif malzemelerin, döngüsel voltamogram (CV) eğrilerin şeması

Teorik olarak, Şekil 1.12 'de gösterilmiş dikdörtgen olan bir döngüsel voltametri CV, ideal olarak bir kapasitöre benzemektedir. Bunun yanında, EDLC'nin malzemeleri ideal yapı gibi davranamazlar, bu da Şekil 1.12 b'de gösterildiği gibi diyagramda deforme olmuş bir dikdörtgen şeklinde görüntüye sebep olmaktadır. Yalancı kapasitörlerden gelen faradayik reaksiyonlar, Şekil 1.12 'de görüldüğü gibi redoks tepeleri oluşturmaktadır. Bu eğrilerden sistemin kapasitans değerlendirilebilmektedir. Kapasitans(C) aşağıdaki gibi hesaplanabilmektedir (Kim ve diğ., 2013).

$$C = \frac{\int i\, dV}{2V_s \Delta V'} \tag{1.1}$$

Burada formülde görüldüğü üzere $\int$ idV CV eğrisinin altındaki birleştirilmiş alandır, Vs potansiyel tarama hız değerleri, ΔV potansiyel aralığında belirtilmektedir. Kapasitans, aktif özellikteki malzemelerin kütlesine bölündüğünde ise spesifik kapasitansı (Cs) aşağıdaki formül ile vermektedir:

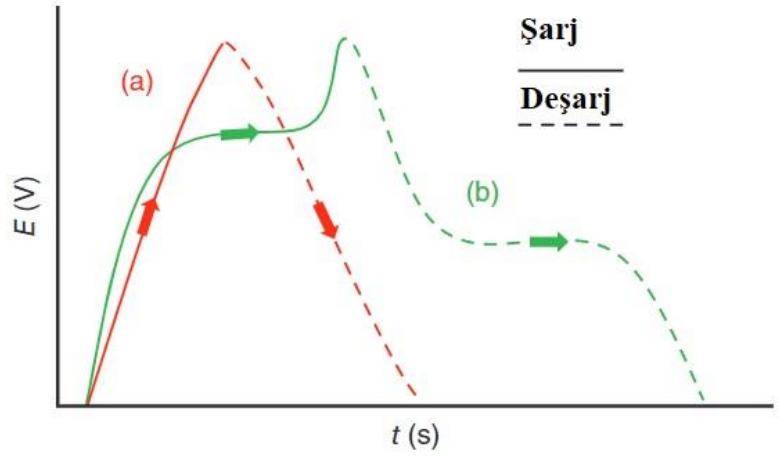
$$C_s = \frac{C}{m} \tag{1.2}$$

Burada kapasitans yani C formül (2) ile hesaplanmış olan kapasitans, m ise aktif yapılı malzemenin kütlesi olarak tanımlanır. Ek olarak, potansiyel tarama hızları kapasitansların ölçülmesi üzerinde büyük etkilere sahiptir. Daha düşük hızlarda gerçekleştiğinde örnek olarak verilmek istenirse, 0.005 mV/s, döngüsel voltametri CV eğrilerinde, bahsedildiği gibi dikdörtgen şeklinde bir eğri oluşturarak ideal yapıya yakın derecelerde kapasif tavır gösterir. Fakat ilerideki artan tarama hızları nedeniyle ideal yapı gösteren dikdörtgen CV eğrisini bozmaya başlar ve yüksek seviyelerdeki tarama hızlarındayken elektrokimyasal kinetik ve potansiyeldeki aşırı hızdaki değişim ile başa çıkamayacak tepki göstermektedir. İyonların düşük mobilitesi ve aktif yapılı malzemelerde yeteri miktarda mikro gözenekler kullanılmadığını düşündüğümüzde, sistemin performansında doğru orantılı olarak bir azalma beklenebilmektedir. Bunun sonucunda, hızlı tarama seviyelerinin ortasında bulunan yavaş seviyelerde faradayik reaksiyonlar gerçekleşmesi sebebiyle bu durum pseudokapasitif (PCs) malzemelerde yaygın olarak gözlenmektedir.

#### 1.1.5.2 Galvanostatik Şarj-Deşarj

Galvanostatik şarj-deşarj GCD testi, doğru akımın altında süperkapasitörlerin SC'lerin karakterizasyonunu anlamak ve belirleyebilmek amacıyla çok etkili bir test yöntemi olarak kullanılmaktadır. Süperkapasitör depolama sistemlerinin

ve/veya çalışan elektrotun herhangi bir bekleme süresinin var olup olmamasının bir önemi olmadığı stabil bir akım seviyelerinde tekrar eden şarj-deşarj ile birlikte gerçekleşir. Buradaki tepe gerilimi (V) o sabit şekilde kalan şarj ve deşarj arasındaki süredir ve çizimde ise potansiyel(E) ve zaman/zamanlar ise çıktı olarak belirtilmektedir. Bir galvonastatik şarj-deşarj (GCD) yönteminden istikrarlı ve karşılaştırma yapılabilecek uygun sonuçlar elde edebilmek için ideal seviyelerde bir sabit akım belirlemek önemli bir kıstastır. Bu test yönteminde, süperkapasitör (SC) cihaz mekanizmalarını karakter analiz etmek için sıklıkla yönlü ve doğru aşama olarak kabul edilmektedir. İstenildiğinde SC cihazlarının döngüsel sürdürülebilir stabilitesi de incelenebilir. Ek olarak, üç elektrot içeren bir kurulum yapılarak da süperkapasitör malzemelerinin spesifik kapasitansı, potansiyel pencere değerleri de GCD yöntemiyle elde edilebilen verilerdir(Lv ve diğ., 2020; S. Zhang ve Pan, 2015b). Pseudokapasitif malzemenin galvanostatik yük-deşarj diyagramı Şekil 1.13'te gösterilmiştir.




**Şekil 1.13** (a) EDLC ve (b) pseudokapasitif malzemenin galvanostatik yük-deşarj diyagramı(Kim ve diğ., 2015)

Süperkapasitörlerin de dahil olduğu bütün enerji depolama cihaz sistemleri, kendi kendine boşalma sebebiyle bir tür kapasite kaybına uğramaktadır. Bu olgu, açık devre voltajında sabit bir akım yani kaçaktan kaynaklanması sebebiyle şarjlı hücrelerinde potansiyelde sabit bir düşüş gerçekleşir. Bu sistemlerin kendi kendine boşalma durumu, SC'deki güç ve enerji yoğunluk seviyelerini düşürmektedir. Bu sebeple ticari olarak uygulamada büyük bir problem olarak karşıya çıkmakta olduğu düşünülmektedir. Kendi kendine boşalmanın en önemli

nedenlerinden biri, buradaki bir hücrenin şarj esnasında termodinamik olarak kararsız davranışı olgusudur. Bu da şarj potansiyelinde elektrolitin termodinamik olarak sınırı geçebileceği ve elektrolitin redoks reaksiyon bozulumlarına neden olduğunu gösterir. Kendi kendine boşalmanın önemli olarak düşünülen bir başka nedeni ise, aktif yapılı maddenin mikro yapılı gözeneklerinde bulunan iyonların kendi kendine tekrardan dağılmasıdır. Bunun yerine kullanabilecek, süperkapasitörlerin hızlı şarj işlemleri için, tüm mikro yapılı gözeneklerin iyonlar tarafından tümüyle doygunluğa ulaşması için yeterli süre sağlanmamaktadır. Şarj prosesi biter bitmez mikro yapılı gözeneklerde bulunan fazla iyonların, elektrotun üzerine doğru eşit bir şekilde dağıtılması ile yakınlarında bulunan boş olan mikro yapıdaki gözeneklere taşınır. Bu dağılımla birlikte sistem potansiyel azalışa geçer. Kendi kendine deşarjın incelenmesi amacıyla SC'ler ilk aşamada tamamıyla şarj edilmektedir ve bunun sonrasında kendi kendine deşarja destek sağlamak amacıyla boşta bırakılmaktadır. Potansiyel olarak bozulma kayıt altına alınır ve tanımlanır(Aiping Yu ve diğ., 2013).

#### 1.1.5.3 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

Literatürde dielektrik spektroskopik test yöntemi olarak da tanınan elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) testi, kararlı olarak durum potansiyeli üzerinde bindirilmiş normalde 5 mV olan düşük genlikte olan alternatif bir voltaj uygulanmasıyla bir güç hücresinin empedansını frekansın bir fonksiyonu şeklinde ölçmektedir. Bu yöntemle test edildiğinde çıktı olarak elde edilmiş olan veriler sıklıkla fazların açısı ve frekansların arasında bulunan hücre cevabını göstermek amacıyla Bode grafiği kullanılarak hücre empedansının sanal veya reel bölgelerini belirlemek amacıyla Nyquist grafiği şeklinde ifade edilir. Frekansın yanıtının ve empedansa ilaveten, EIS ek olarak yükün aktarılması, kütlenin aktarılması ve önemlikle yük depolama prensibin mekanizmalarını tanımlamak ve onların analizinde kullanılacak verileri sağlamak için kullanılmıştır. Farklı olan eşdeğer devreler ve farklı yapıda modeller geliştirilmeye olanak sağlamıştır. Bireysel yapısal bileşenlerin katkısını tam bir empedansı olan bir hücre sistemine ayırt eder. SC aygıtları kontrol edildiğinde, temsili belgede gereksinimlerde karmaşık empedansın gerçek parçaları seçilir. Bununla birlikte, bir EIS testiden elde edilen bu kuralların genellikle GCD'den daha küçük olduğu, elektrik enerjisi

verimliliğinin belirlenmesi ile sınırlı olduğu belirtilmelidir. SC sarf malzemeleri için, EIS testleri, bir empedans sisteminde, özel kapasite, şanzıman, ses aktarımı ve üç elektrotta yük depolama mekanizmalarını ve benzer analizi kontrol etmek için kullanılabilir (Du ve Pan, 2006; Miller ve diğ., 2010; S. Zhang ve Pan, 2015a; Zhu ve diğ., n.d.).

## 1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmada elektrot yüzey özelliklerinin ve elektrolitin değiştirilerek süperkapasitör özelliklerinin iyileştirilmesi ve deneysel çalışmalar neticesinde elde edilen sonuçlar ile birlikte süperkapasitör özelliklerinin karşılaştırılması amaçlanmıştır.

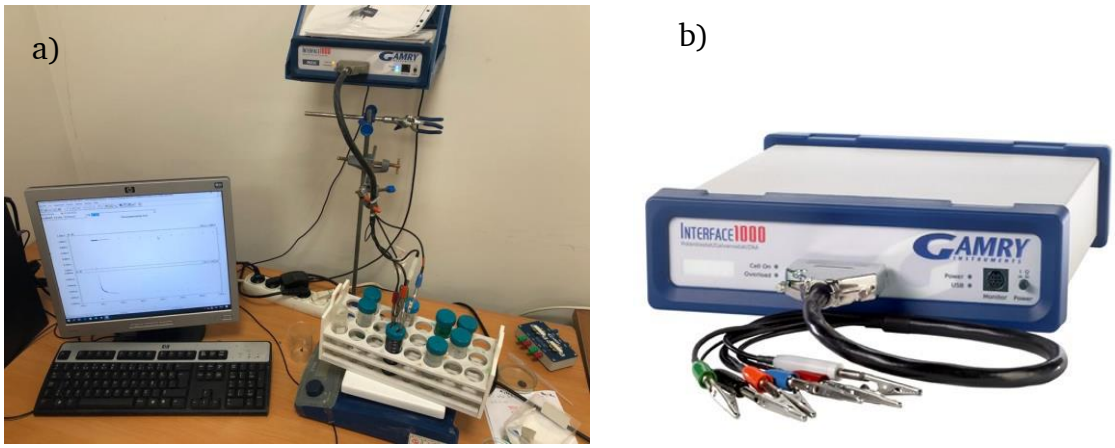
## 1.3 Hipotez

Süperkapasitörlerin elektrot ile elektrolit ara yüzeyindeki etkileşime dayalı olarak çalıştığı literatürde yer alan çeşitli çalışmalardan da bilindiği üzere, elektrot yüzeyi ve elektrolit özelliklerinin değiştirilmesi ve geliştirilmesi ile süperkapasitör özellikleri değişecektir. Bu nedenle elektrot tarafında nikel köpük üzerine grafen ve çinko-grafen kaplama yapılarak, elektrolit tarafında ise lityum perklorat ve lityum perklorat + polivinil alkol çözeltileri hazırlanarak; elde edilen farklı elektrotlar elde edilen farklı çözeltiler içerisinde deneysel çalışmalar ile birlikte süperkapasitör özelikleri incelenmiştir.

# 2
# DENEYSEL ÇALIŞMALAR

## 2.1 Poroz Ni Altlıkların Hazırlanması

%99,99 saflıkta ticari olarak satın alınan (Nanografi) poroz yapıya sahip nikel elektrotlar (>%95 gözeneklilik, 346 g/m$^2$ yüzey yoğunluğu, 1,6 mm kalınlık) 0,08 mm kalınlığa inceltildi ve 1x2 cm boyutlarında kesilerek 3 adet olacak şekilde elektrot numunesi alındı. Yüzeyinde bulunabilecek, dış etkenlerden ve çevre kaynaklı oluşabilecek (kir, yağ vs gibi) kalıntılar ve özellikle yapının yüzeyinde oluşmuş olan oksit filmin kaldırılması amacıyla öncelikle, %37'lik oranda HCl çözeltisi içerisinde elektrotlar ultrasonik banyoda 10 dk boyunca temizlendi ve vakum fırında 70°C'de 20 dk kurutuldu. Hazırlanmış olan altlıklar, iki elektrotlu hücre modelinde elektrokimyasal işlemle biriktirilmek üzere çalışma elektrotu olarak sisteme yerleştirildi. Karşıt elektrot olarak 1x4 boyutlarındaki platin levha malzemesi kullanıldı. Elektrokimyasal biriktirme yapabilmek için ihtiyaç duyulan diğer çözeltiler daha sonra hazırlanarak sisteme dahil edildi.




**Şekil 2.1** Elektrokimyasal hücre sistemi (a), Gambry 1000 potansiyostat (b)

İki elektrotlu hücre sistemi çalışma elektrotu ve karşı elektrottan oluşur. Çalışma elektrotu, elektrolitteki uygun potansiyele sahip analite elektron verici veya alıcı olarak çalışır. Elektrokimya alanında karbon, cıva, platin ve altın gibi çeşitli malzemeler yaygın olarak kullanılmaktadır. Karşı elektrot, çalışma elektrotunun tersi bir rol oynar, çalışma elektrotunda gözlenen akımı dengelemek dışında

elektrokimyasal reaksiyona katılmamalıdır. Karşı elektrotun yaygın kullanımı, akım yolunu gerçekleştirmek için yüksek stabilite ve iletkenlik özelliğine sahip platindir. Bu çalışmada da platin kullanılmıştır.

## 2.2 Ni-Zn Çözeltisinin Hazırlanması

Poroz Nikel (Ni) yüzeyine, elektrokimyasal yöntemle Çinko (Zn) biriktirmek için ihtiyaç duyulan Zn içeren çözelti hazırlandı. Bu çözelti, farklı tuzların karıştırılması ile hazırlanan Ni ve Zn iyonları içeren bir çözelti olup, 0,3 M çinkosülfat heptahidrat; 0,71 M nikelsülfat heptahidrat; 0,25 M nikel klorür hekzahidrat ve 1M sodyum klorür içermektedir. Sırasıyla 100 mL saf suya eklenip çözdürülerek hazırlanan çözelti oda sıcaklığında 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılarak hazırlanmıştır. Çinko sabit akımda 0,15 A yoğunluğunda 40 sn kronapotansiyemetri yöntemiyle biriktirildi. Daha sonra ağırlıkça %0,2 yüzey $Na_2CO_3$ (sodyum karbonat) eklenerek çözelti iki saat daha karıştırıldı.

## 2.3 Grafen Oksit Dispersiyonun Hazırlanması

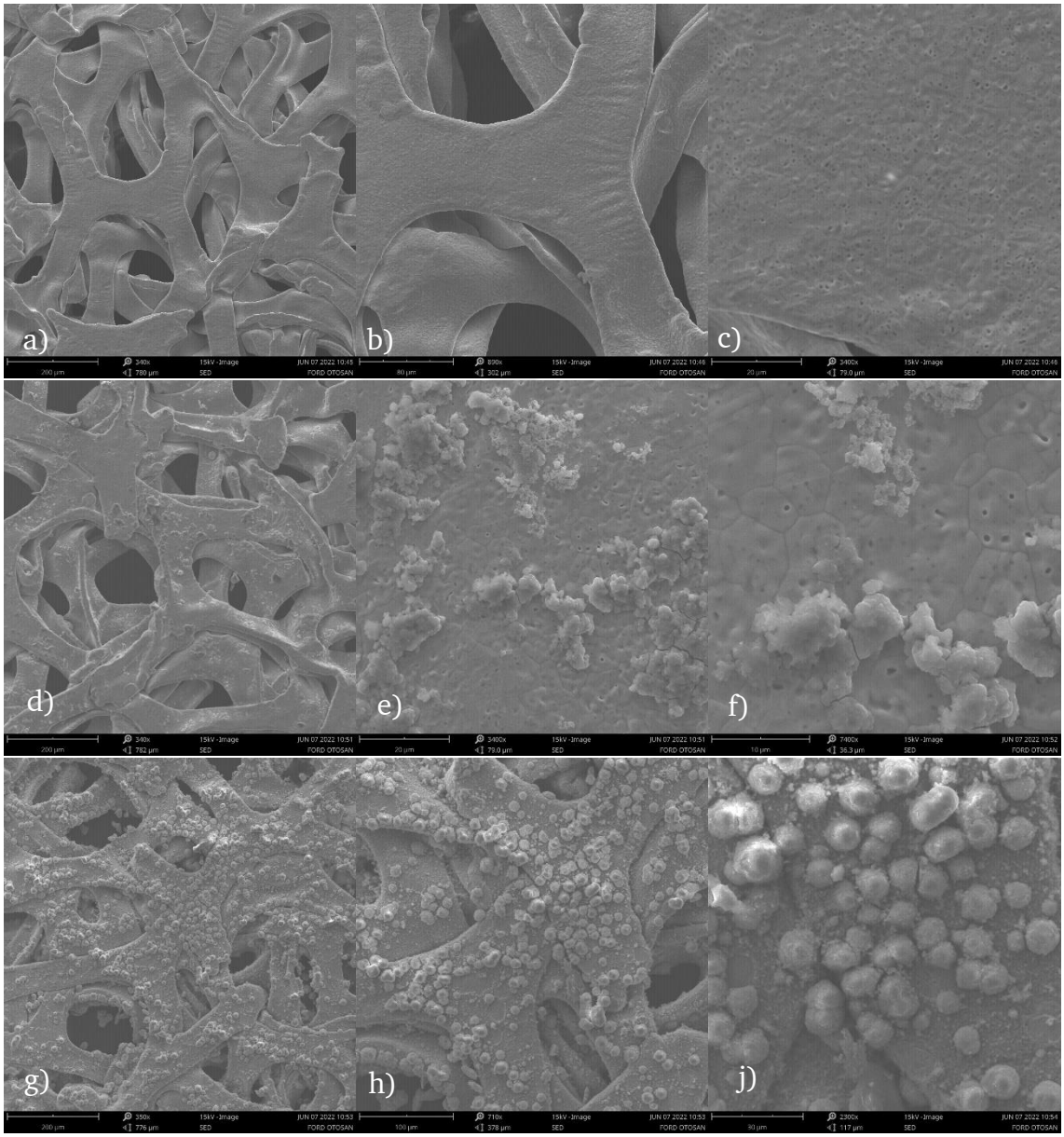
Literatürde yer alan daha önceki yapılan çalışmalardan elde edilen bilgiler doğrultusunda, Nanografi firmasından temin edilen %99,5 saflıkta grafen saf su içerisinde disperse edildi. Dispersiyon $LiClO_4$ çözeltisine 0,01gr/mL grafen oranına sahip olacak şekilde uygun ölçüler temin edilerek hazırlandı. Ardından ticari olarak yurtdışı menşeili Merck firmasından temin edilen 1M $LiClO_4$ çözeltisi içerisine eklenerek karıştırıldı. $LiClO_4$ tuzu granüler halde, saflığı>%95 ve pH değeri 6.0 – 7,5 aralığındadır.

## 2.4 Elektrokimyasal Depozisyon

Farklı özelliklere sahip elektrotların üretilmesi için hazırlanan Ni-Zn çözeltisi ve grafen oksit-$LiClO_4$ dispersiyonu içerisine farklı poroz Ni elektrotlar daldırılarak elektrokimyasal biriktirme yöntemiyle her bir elektrot üzerinde biriktirme işlemi uygulandı. NiZn çözeltisinden elektrokimyasal biriktirme işlemini gerçekleştirmek için 150mA'lik sabit akımla $3cm^2$ lik yüzey üzerinde galvanostatik tarama işlemi ve grafen oksit $LiClO_4$ dispersiyonundan elektrokimyasal biriktirme işlemi için 1 V potansiyelde 1000 sn kronoamperometri yöntemiyle biriktirme işlemi gerçekleştirildi.

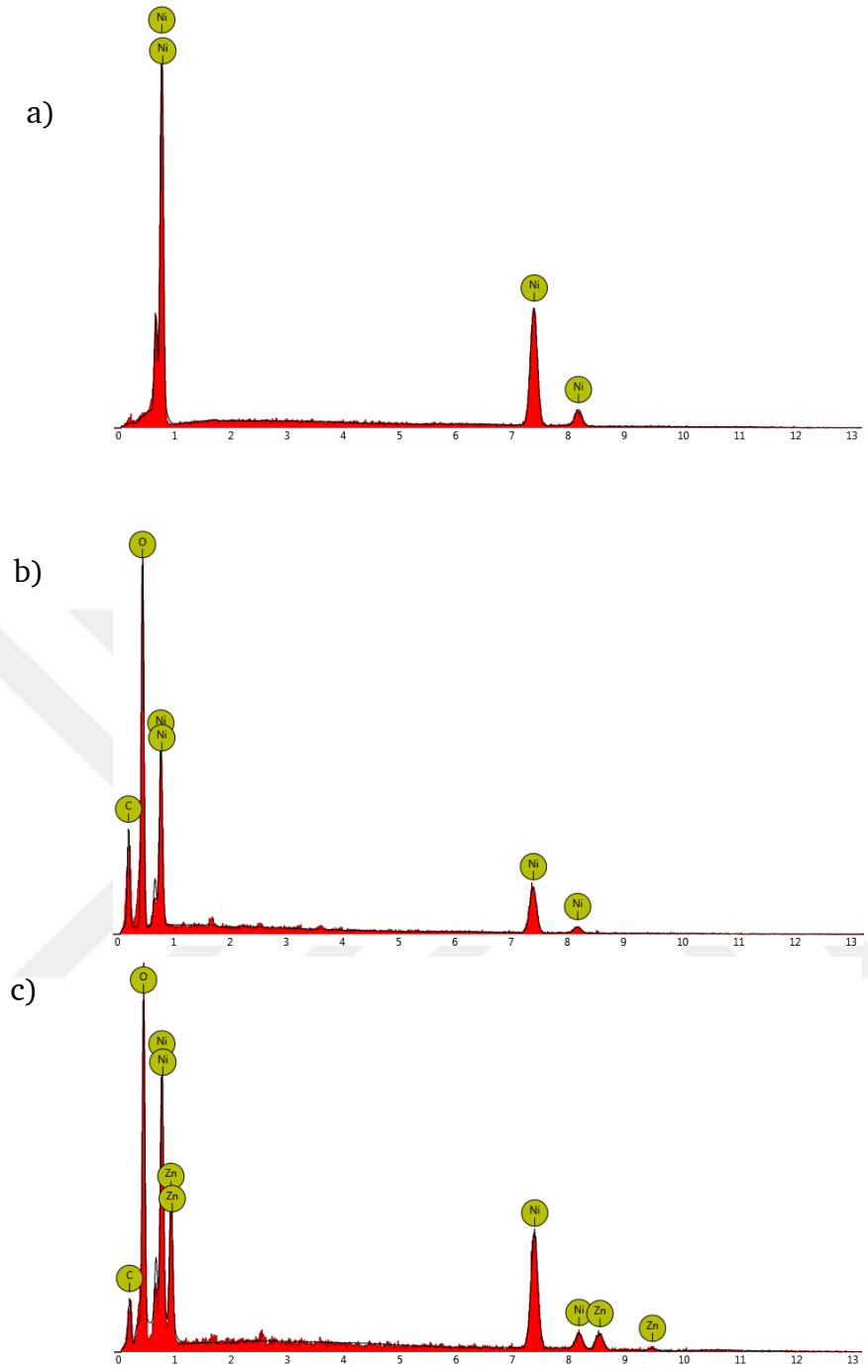
Biriktirme işlemleri sonucunda Ni-G ve Ni-Zn-G elektrotlar elde edildi. Elde edilen elektrotlar oda sıcaklığında yüzeyinde biriken malzemenin daha kararlı olması için laboratuvar ortamında, oda sıcaklığında 24 saat kurumaya bırakıldı.

Elde edilen elektrotların karakterizasyonu için Şekil 2.2'de Ni (a)(b)(c), Ni-G (d)(e)(f) ve Ni-Zn-G (g)(h)(j) elektrotlarına ait SEM görüntüleri verilmiştir. Bu görüntüler neticesinde birikmelerin başarı ile gerçekleştiği anlaşılmış ve birikme sonucunda ortaya çıkan morfolojiyi yorumlamada kullanılmıştır.




**Şekil 2.2** Ni (a)(b)(c), Ni-G (d)(e)(f) ve Ni-Zn-G (g)(h)(j) elektrotlarına ait SEM görüntüleri

Şekil 2.3'te Ni (a), Ni-G (b) ve Ni-Zn-G (c) elektrotlarına ait SEM-EDS grafikleri verilmiştir.




**Şekil 2.3** Ni (a), Ni-G (b) ve Ni-Zn-G (c) elektrotlarına ait SEM-EDS grafikleri

Ni elektrotunun EDS ölçümü sonucunda atomik ve ağırlık konsantrasyonu %100 Ni olarak bulunmuştur. Ni-G elektrotunun EDS ölçüm sonucunda atomik konsantrasyon olarak sırasıyla yüzdece 47.76 O, 39.70 C ve 12.54 Ni değerleri, ağırlık konsantrasyonu sırasıyla yüzdece 38.65 O, 37.23 Ni ve 24.12 C bulunmuştur. Son olarak Ni-Zn-G elektrotunun yapılan EDS ölçümleri sonucunda atomik konsantrasyon değerleri yüzdece 28.39 Ni, 37.43 O, 7.56 Zn, 26.63 C,

ağırlık konsantrasyonu değerleri ise yüzdece 54.12 Ni, 19.45 O, 16.05 Zn, 10.39 C olarak elde edilmiştir.

## 2.5 Elektrolitlerin Hazırlanması

Elektrolit etkisinin gözlemlenmesi için ihtiyaç duyulan iyonik ve iyonik+organik çözelti hazırlandı. İyonik çözelti için 100 mL, 1M $LiClO_4$ çözeltisi hazırlandı. İyonik+organik çözelti için ikinci bir 100 mL, 1M $LiClO_4$ çözeltisi hazırlanarak içerisine 0,2 gr polivinil alkol (PVA) eklendi. (PVA yurtdışı menşeili Merck firmasından temin edilmiştir ve %80 saflık, kristal form, 5 ila 7 pH değerine sahiptir.) Her bir elektrolit oda sıcaklığında 30 dk manyetik karıştırıcıda karıştırıldı.

## 2.6 (Çevrimli, Döngüsel) Voltametri (CV)

Hazırlanan Ni, Ni-G ve Ni-Zn-G elektrotları $LiClO_4$ ve $LiClO_4$+PVA elektrolitlerinde sırasıyla 20, 50, 100, 150, 200 mV/sn tarama hızlarında -0,5 – 0,8 V potansiyel arasında 3 çevrim tekrarlanarak cyclic voltametry işlemine tabi tutuldu.

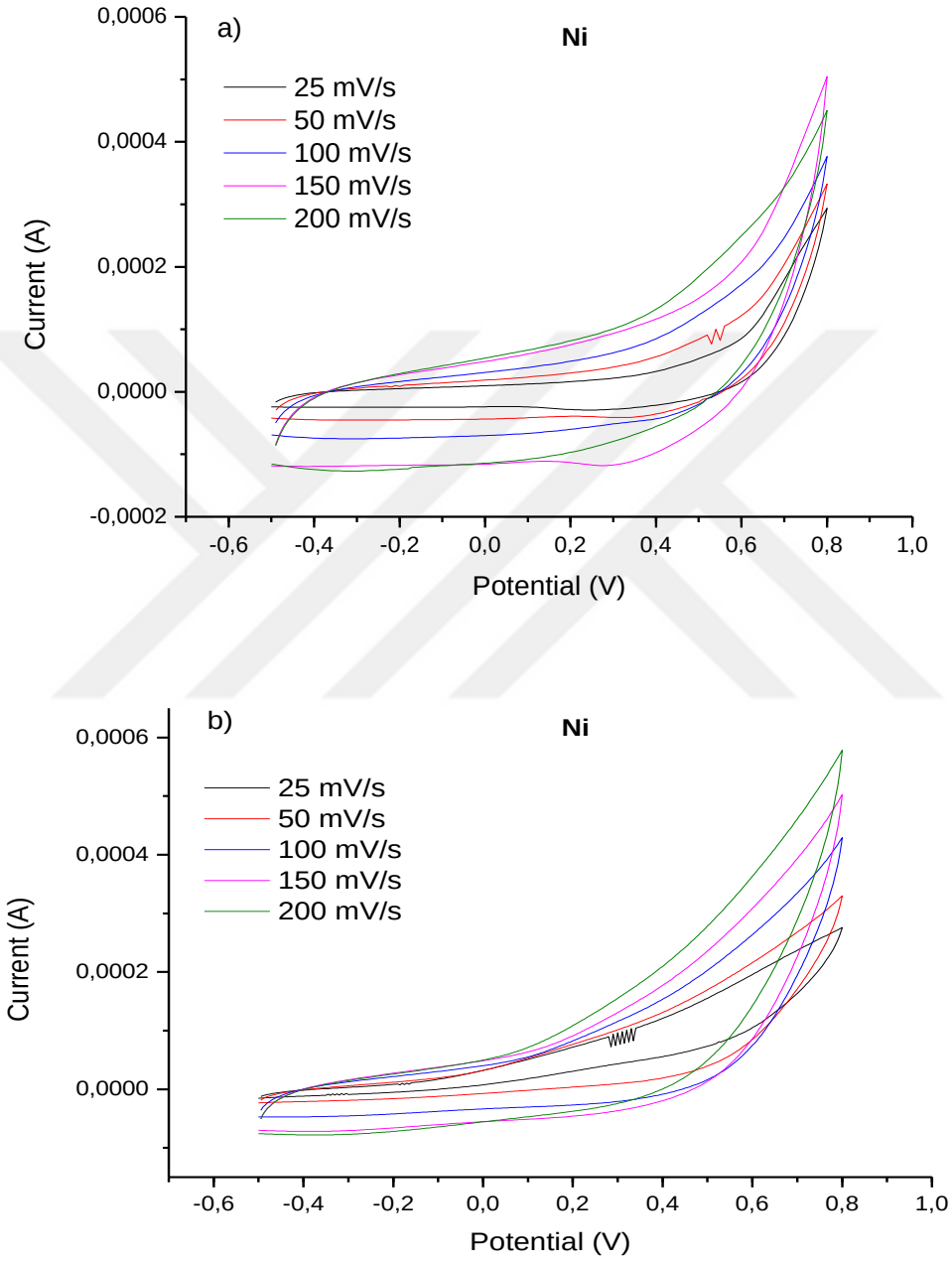
## 2.7 Galvanostatik Şarj Deşarj (GCD/CCD)

Hazırlanan Ni, Ni-G, Ni-Zn-G elektrotları $LiClO_4$ ve $LiClO_4$+PVA elektrolitlerinde sırasıyla 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100 A/gr akım yoğunluklarında -0,5 -0,8 V aralıklarında 3 çevrim şarj ve deşarj edildi.

Ni, NiZn, NiZn-G elektrotlar sonrasında çevrim kararlılığı hesaplanması için 1 A/gr akım yoğunluğunda 2500 çevrim şarj ve deşarj edilerek kararlılıkları hesaplandı.

Uygulanan ilgili elektrokimyasal yöntemlerden sonra elektrotların kapasitans, enerji, güç ve kararlılık hesaplamaları yapılmış; ilgili diğer yorum ve değerlendirmeler sonuç ve öneriler kısmında sunulmuştur.

# 3
# SONUÇ VE ÖNERİLER




**Şekil 3.1** Ni elektrotun $LiClO_4$ (a) ve $LiClO_4$ + PVA (b) çözeltileri içerisindeki farklı tarama hızlarındaki CV grafikleri

Ni elektrotun, 25, 50,100,150 ve 200 mV/s tarama hızlarında $LiClO_4$ çözeltisi ve $LiClO_4$ + PVA çözeltisi içerisinde CV ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen

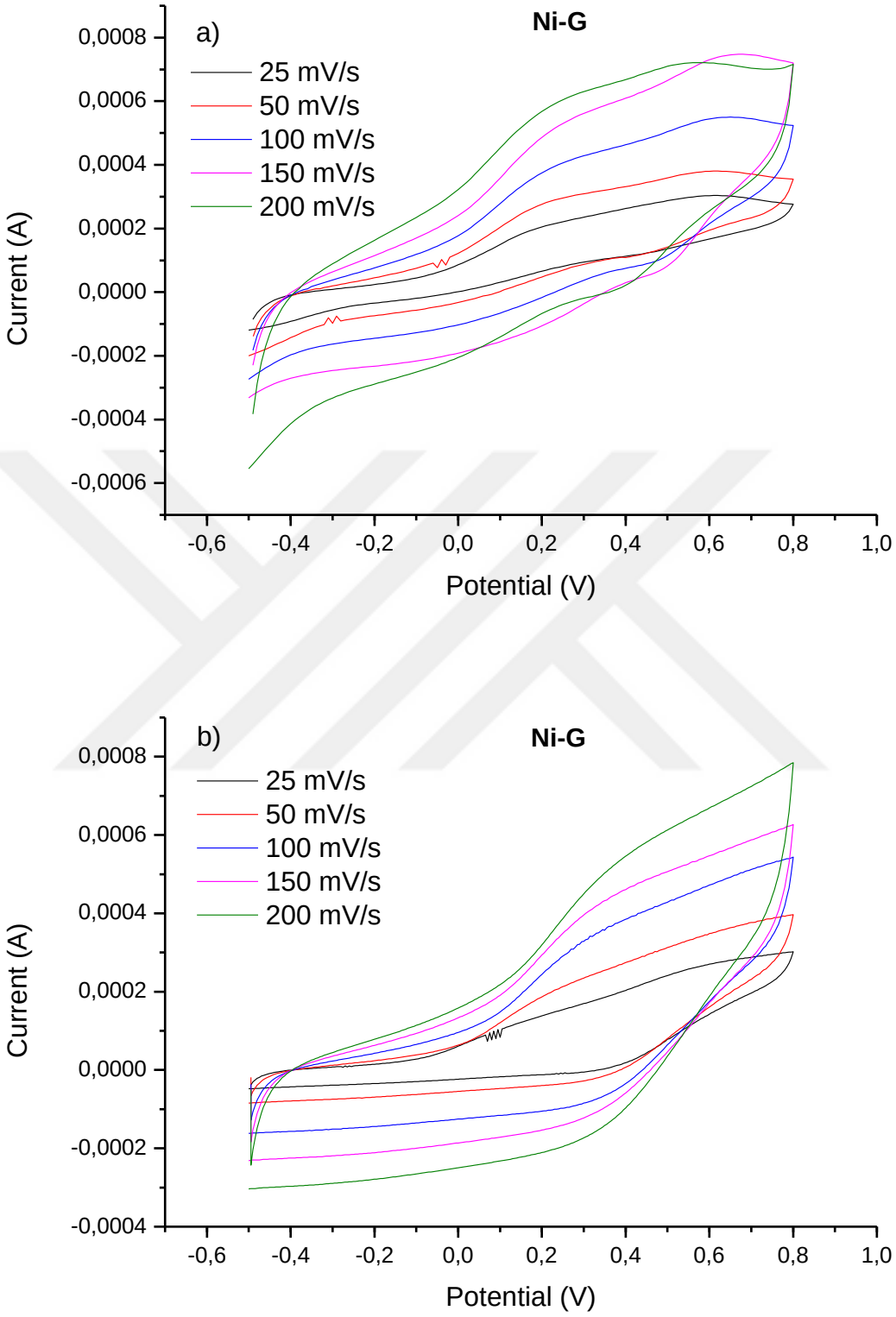
CV ölçümü neticesinde Ni elektrotun $LiClO_4$ çözeltisi içerisindeki CV grafiği Şekil 3.1 (a)'daki, $LiClO_4$ + PVA çözeltisi içerisindeki farklı tarama hızlarındaki CV grafiği Şekil 3.1 (b)'deki gibidir.

Potansiyel çalışma aralığı -0,5 V ve +0,8 V aralığında uygulanmıştır.

Yüksek tarama hızından düşük tarama hızına doğru gelindiğinde taranan alanın düştüğü gözlemlenmektedir. Bu durum ise beklenen bir sonuçtur. Çünkü yüksek hızlarda çözelti içerisinde iyon transferi elektrotlar arasında daha kısa sürede gerçekleşmektedir. Bu ise ortamdaki iyon trafiğini ve buna bağlı olarak potansiyel ve akım değerlerini daha yukarıya taşımaktadır. Bu durum CV eğrisindeki alanın daha geniş olmasını sağlamaktadır.

Ni elektrotun $LiClO_4$ + PVA çözeltisi içerisindeki CV grafiği Şekil 3.1 (b)'deki gibidir. Sistemin farklı bir çözeltide çalışılmasına karşılık CV karakteristiğinin değişmediği gözlemlenmiştir. $LiClO_4$ içerisine yapılan PVA katkısı ortamdaki mobilitenin değişmesine sebep olarak iyon transfer hızını değiştirmiş olsa da bu durum belirgin bir şekilde gözlemlenememektedir.

Potansiyel çalışma aralığı $LiClO_4$ + PVA çözeltisinde $LiClO_4$ çözeltisine benzer olarak -0,5-0.8 V değerleri aralığında gerçekleşmiştir. Tarama hızlarında akımın potansiyele bağlı değişimi incelendiğinde düşük tarama hızında taranan alanın yüksek tarama hızlarındakilerine göre daha az olduğu yani daha küçük akım ve potansiyel değerlerine ulaştığı gözlemlenmektedir. Bu durum ise beklenen bir sonuçtur. Çünkü yüksek hızlarda çözelti içerisinde iyon transferi elektrotlar arasında daha kısa sürede ve daha hızlı olduğu için ortamdaki iç dirençten kaynaklanan potansiyel engelinin aşılması da daha kolay gerçekleşmektedir. Bu ise ortamdaki iyon trafiğini ve buna bağlı olarak potansiyel ve akım değerlerini daha yukarıya taşımaktadır. Bu durum CV eğrisindeki alanın daha geniş olmasını sağlamaktadır.




**Şekil 3.2** Ni-G elektrotun $LiClO_4$ (a) ve $LiClO_4$ + PVA (b) çözeltileri içerisindeki farklı tarama hızlarındaki CV grafikleri

Ticari grafen kullanılarak elde edilen Ni-G elektrotun öncelikle $LiClO_4$ ve $LiClO_4$+PVA içerisinde farklı tarama hızlarında elde edilen CV grafiği Şekil 3.2(a) ve (b)'deki gibidir.

CV grafiğinin karakteristiği ise özellikle 0.5 V a kadar EDLC tipi bir davranış göstermiştir. Normalde metal oksit yapıda gözenekli nikel elektrotun faraday etkileşimlerine bağlı olarak pesudokapasitif özellik göstermesi beklenirken bura da daha fazla EDLC yapıya dönüşmüş olması Ni elektrotun grafen ile başarılı bir şekilde kaplandığının göstergesidir. Çünkü grafen bazlı elektrotlar EDLC tipinde bir CV eğrisi gösterirler.

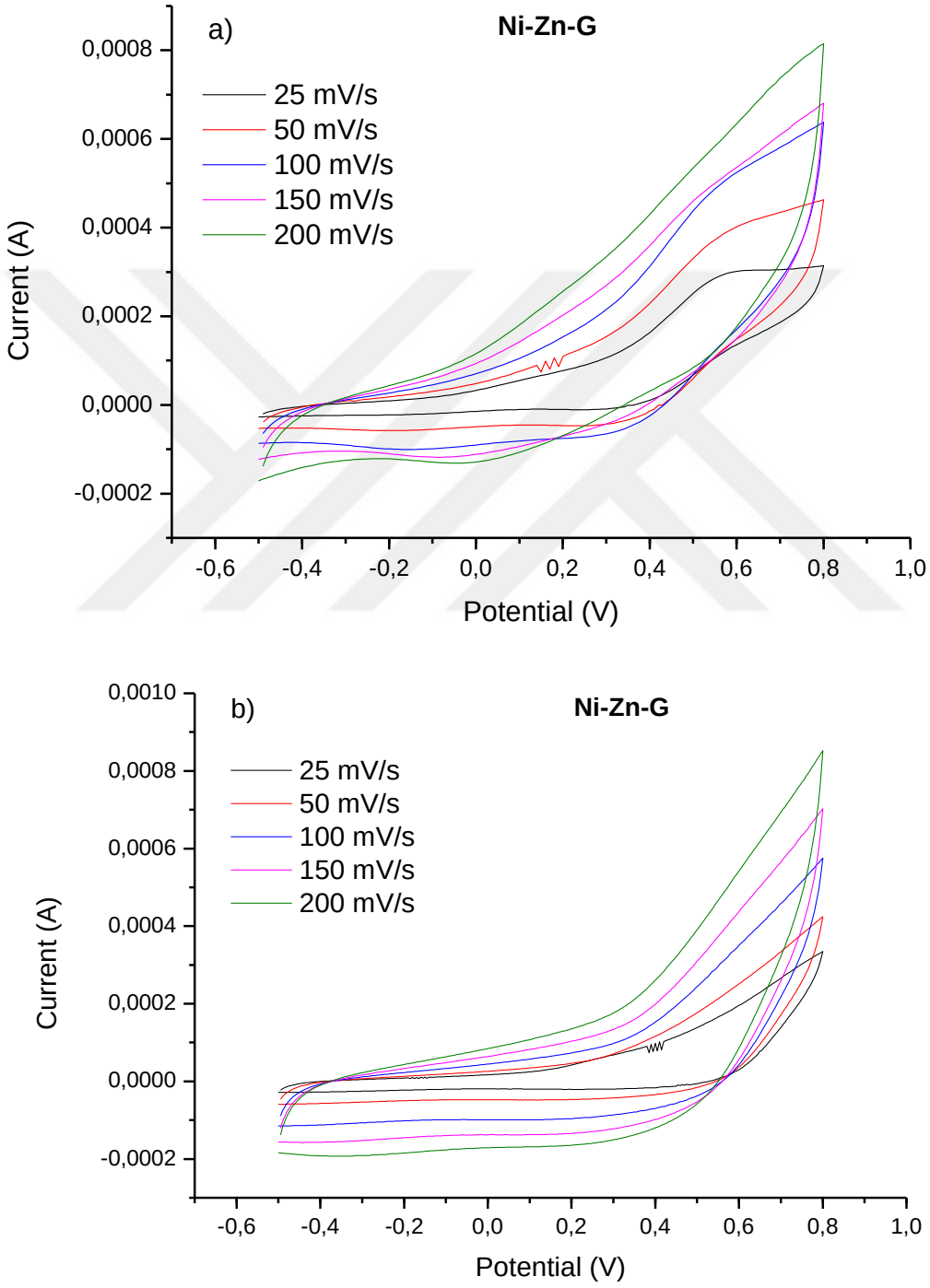
Ni-G elektrotun kullanıldığı bu sistemde de yüksek tarama hızlarında CV grafiğinde daha fazla alanın tarandığı gözlemlenmiştir. Şekil 3.2'de de görüldüğü üzere 200 mV/s tarama hızında en yüksek alan taranmış, 25mV/s hızda ise en düşük alanın tarandığı görünmektedir. CV grafiklerinde taranan alanın kapasitans değerini verdiği bilgisiyle birlikte ele alındığında en yüksek kapasitans değerinin de en yüksek tarama hızı olan 200mV/s'de olduğuna ulaşılabilmektedir.

CV grafiğinin karakteristiği ise özellikle 0.5 V'a kadar EDLC tipi bir davranış göstermiştir. Normalde metal oksit yapıda gözenekli nikel elektrotun faraday etkileşimlerine bağlı olarak pseudokapasitif özellik göstermesi beklenirken burada daha fazla EDLC yapıya dönüşmüş olması Ni elektrotun grafen ile başarılı bir şekilde kaplandığının göstergesidir. Çünkü grafen bazlı elektrotlar EDLC tipinde bir CV eğrisi gösterirler. (Simon ve Gogotsi, 2008)

Elde edilen Ni-G elektrotun $LiClO_4$ + PVA çözeltisi içerisindeki farklı tarama hızlarındaki CV grafiği Şekil 3.2 (b)'deki gibidir. Öncelikle CV karakteristiğinin $LiClO_4$ çözeltisi içerisindeki yapılan çalışmada görüldüğü gibi aynı olduğu gözlemlenmektedir.

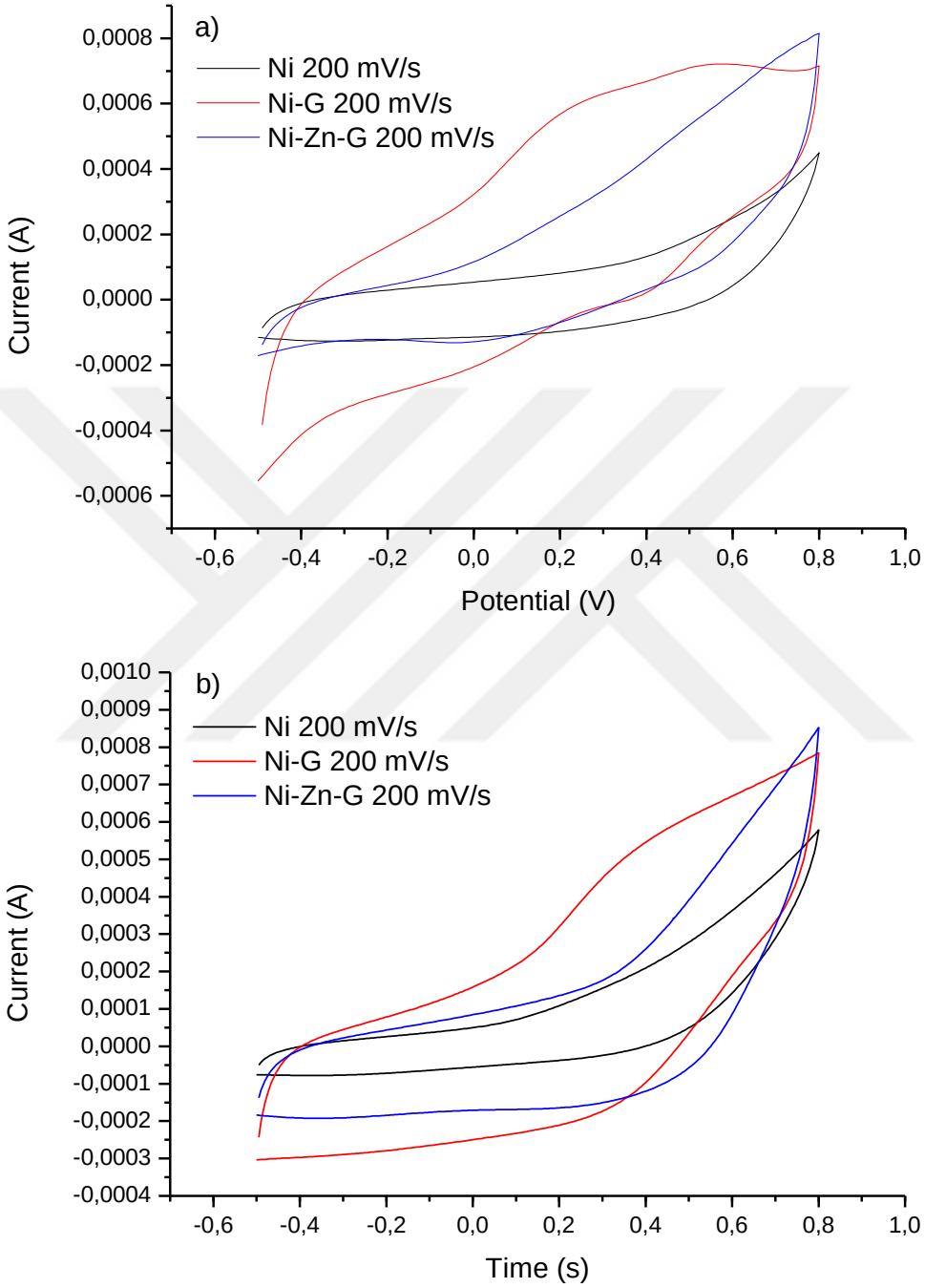
Ni-G elektrot her iki çözelti içerisinde ($LiClO_4$ ve $LiClO_4$+PVA) çalışan akım aralığı incelendiğinde -0,3-0.8 mA şeklindedir. Ni elektrotun akım aralığı ise her iki çözelti içerisinde ($LiClO_4$ ve $LiClO_4$+PVA) Şekil 4.2'de -0,1-0.8 mA arasında değişmektedir. Buradan hareketle Ni-G elektrot ve Ni elektrot ile karşılaştırıldığında Ni-G elektrot ile daha yüksek akım aralığına ulaşılabilmektedir.

Grafen kaplı Nikel elektrotun elde edilmesinden sonra Nikel elektrot Zn ile kaplanmış ve ardından NiZn elektrotun da grafen ile kaplanması ile üçüncü bir elektrot olan Ni-Zn-G elektrotu elde edilmiştir. Bu elektrotun da diğer iki elektrot gibi hem $LiClO_4$ hem de $LiClO_4$+PVA içerisindeki CV performansları ise şekil 3.3'te çizilmiştir.




**Şekil 3.3** Ni-Zn-G elektrotun $LiClO_4$ (a) ve $LiClO_4$ +PVA (b) çözeltileri içerisindeki farklı tarama hızlarındaki CV grafikleri

Elektrotun CV karakteristiğinin Ni ve Ni-G elektrotlarında olduğu gibi EDLC tipi olduğu gözlemlenmiş ve bu noktada değişiklik gözlemlenmemiştir. Grafikte taranan en yüksek alan 200mV/s'de meydana gelmiştir.




**Şekil 3.4** Ni, Ni-G, Ni-Zn-G elektrotların $LiClO_4$ (a) ve $LiClO_4$ + PVA (b) çözeltileri içerisinde 200 mV/s tarama hızında CV grafikleri

Ni-Zn-G elektrotun $LiClO_4$ çözeltisi içerisindeki potansiyel çalışma aralığının -0,5 V ve +0,8 V aralığında uygulanmıştır. Akım pik derinliğinin ise -0,2-0,8 mA aralığında olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 3.3 (b)'de Ni-Zn-G elektrotun $LiClO_4$ +

PVA çözeltisi içerisindeki CV karakteristiği, $LiClO_4$ çözeltisi içerisindeki karakteristiği ile benzer olduğu gözlemlense de taranan alanın sadece $LiClO_4$ tekine göre hafifçe daha az olduğu gözlemlenmiştir.

Elde edilen Ni, Ni-G, Ni-Zn-G elektrotların $LiClO_4$ ve $LiClO_4$ + PVA çözeltisi içerisinde 200 mV/s tarama hızında CV grafikleri Şekil 3.4 (a) ve (b)'deki gibidir.

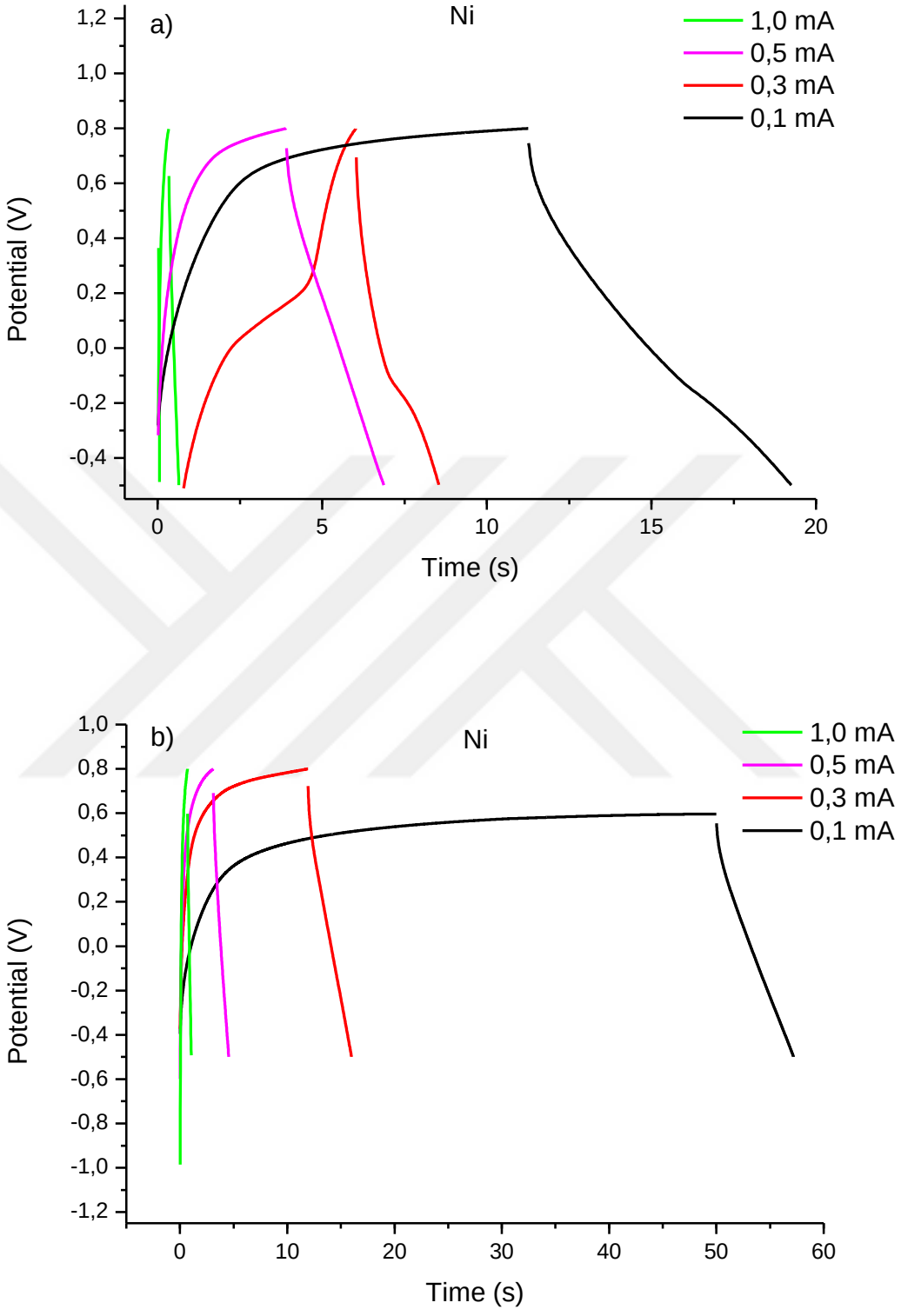
Elektrotların öncelikle $LiClO_4$ çözeltisi içerisindeki CV grafiği incelendiğinde (Şekil 3.4 (a) potansiyel çalışma aralığının benzer şekilde -0,5-0,8 V aralığında olduğu gözlemlenmektedir. Pik değerleri incelendiğinde ise en geniş aralığa (-0,5-0,8 mA) Ni-G elektrotun sahip olduğu görülmektedir. Ardından Ni-Zn-G elektrot -0,2-0,8 mA değeri ile gelmektedir. Ni elektrotun pik değer aralığı aralarında en düşük seviyede 0,1-0,8 mA olarak gözlemlenmiştir.

$LiClO_4$ çözeltisinde elektrotların taradığı alan büyüklüğü en yüksek seviyede Ni-G elektrotunda Şekil 3.4 (a)'da açıkça görülmektedir. Ardından Ni-Zn-G elektrotu ve son olarak da Ni elektrot gelmektedir.

Ni, Ni-G, Ni-Zn-G elektrotların $LiClO_4$ +PVA çözeltisi içerisindeki CV grafiği (Şekil 3.4 (b) incelendiğinde, potansiyel çalışma aralığının hem kendi içerisinde hem de tüm elektrotlar için $LiClO_4$ çözeltisinde olduğu gibi -0,5-0,8 V aralığında olduğu gözlemlenmiştir. Ni-G elektrotu -0,3-0,9 mA pik derinliğine sahipken, Ni-Zn-G elektrotu -0,2-0,10 mA ve Ni elektrotu -0,1-0,8 mA pik derinliğine sahip olarak ortaya çıkmıştır. Bu grafikte dikkat çekici bir nokta ise Grafen kaplı Nikel elektrota Çinko eklenmesi ile CV eğrisinin kapsadığı alanın daralması olmuştur. Bu durum ise Zn'nin Nikel üzerindeki kristal yapısının Grafenli olana göre daha az yüzey alanı oluşturmuş olması ve üzerinde daha az iyon tutabilmesinin bir göstergesi olarak açıklanabilir.

CV ölçümlerinde olduğu gibi Ni elektrotun farklı akım yoğunluklarında $LiClO_4$ ve $LiClO_4$ +PVA çözeltileri içerisinde galvonastatik şarj-deşarj (GCD) işlemi incelenmiştir.

Şekil 3.5'te Ni elektrot malzemesi için $LiClO_4$ ve $LiClO_4$ + PVA çözeltileri içerisindeki şarj-deşarj eğrileri görülmektedir.



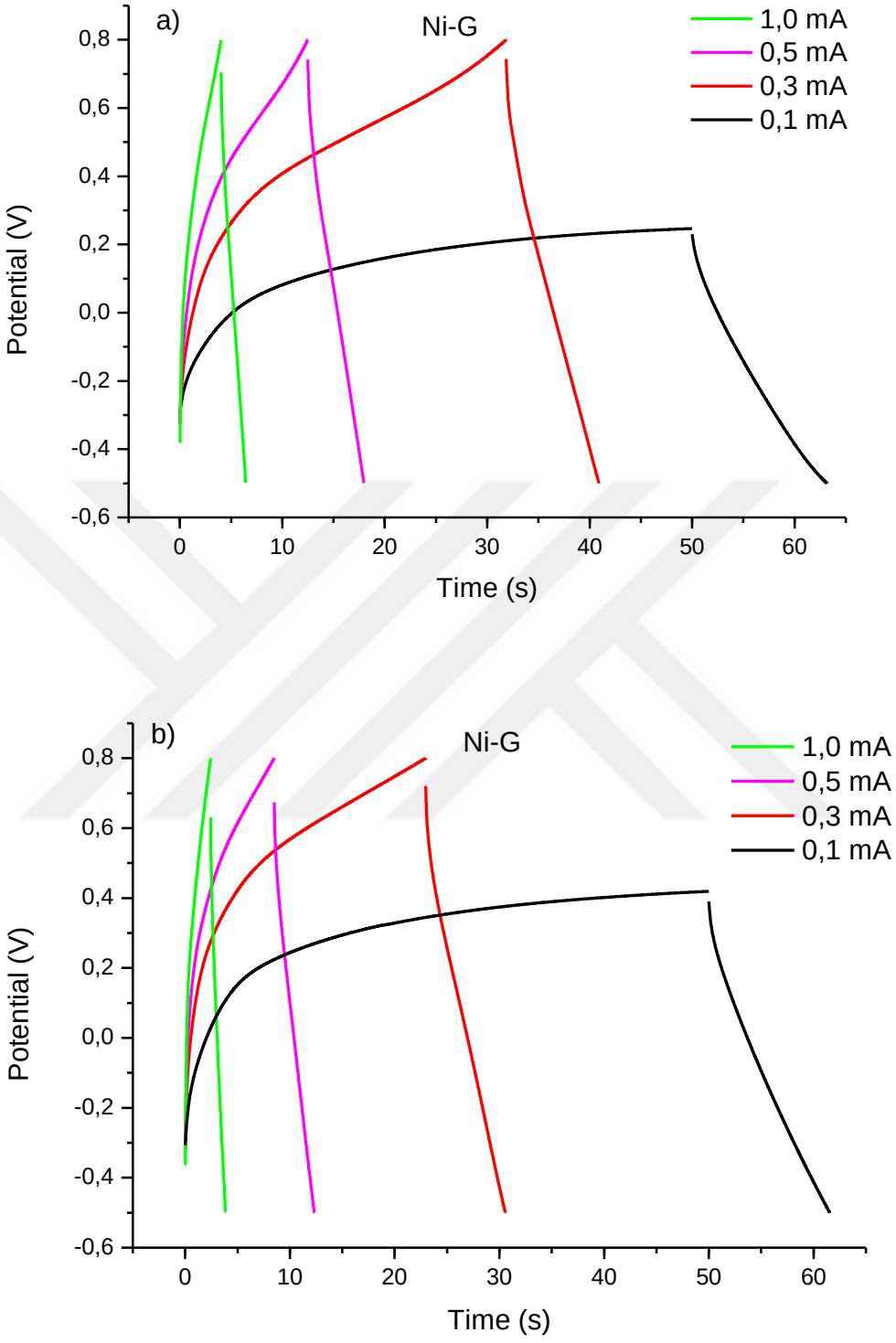

**Şekil 3.5** Ni elektrotun $LiClO_4$ (a) ve $LiClO_4$ + PVA çözeltileri içerisinde farklı akım yoğunluklarındaki GCD grafikleri

Ni elektrotun farklı akım yoğunluklarında $LiClO_4$ ve $LiClO_4$ +PVA çözeltilerinde GCD grafikleri incelendiğinde yüksek akım altında şarj-deşarj sürelerinin daha kısa olduğu gözlemlenmiştir. Akım yoğunluğunun artması ile birlikte şarj-deşarj süreleri kısalmış ve belirlenen limitlere daha kısa sürelerde ulaşılmıştır.

Şekil 3.5 (a) ve (b)'de görülen asimetrik yapıdaki şarj deşarj eğrileri CV'deki eğrilere göre EDLC karakteristik görüntüsünden biraz daha uzak görünmektedir. Bu durum beklenen bir sonuçtur. Çünkü bilgi kaybı olmaması için GCD'de uygulanan potansiyel aralığı CV'dekine göre biraz daha fazla geniş tutulmuştur. Potansiyel aralığının 0.6 V ve üzerindeki bölgede ise EDLC karakteristik davranışı azalmaktadır. Bu durum CV'de elde edilen sonuç ile de örtüşmektedir.

Ni elektrotun $LiClO_4$ çözeltisi içerinde şarj deşarj süresinin $LiClO_4$ +PVA çözeltisi içerisindeki şarj deşarj süresinden çok daha düşük meydana geldiği gözlemlenmiştir. Bu durum ise PVA'nın ortamı daha viskoz bir hale getirdiğini ve elektrotlar arasındaki iyon transferinin daha yavaş olmasını sağladığını göstermektedir.

Şekil 3.5 (b) incelendiğinde Ni elektrotun 0,1 mA de şarj olma süresinin oldukça uzun zaman aldığı ve düşük potansiyel değerlerine kadar çıkabildiği görülmektedir. Akım toplayıcı olarak da kullanılan nikel elektrotun sahip olduğu kafesin kristal yapısı iyon gözenekliliği bakımından grafen ve çinko kaplı elektrota göre daha az yüzey gözenekliliğine sahip olmasından dolayı üzerinde daha az iyon tutunabilmektedir. Bu da daha az kapasitans ve dolayısıyla daha az enerji kapasitesine sahip olmasını sağlamaktadır.




**Şekil 3.6** Ni-G elektrotun LiClO4 (a) ve LiClO4 + PVA (b) çözeltileri içerisinde farklı akım yoğunluklarındaki GCD grafikleri

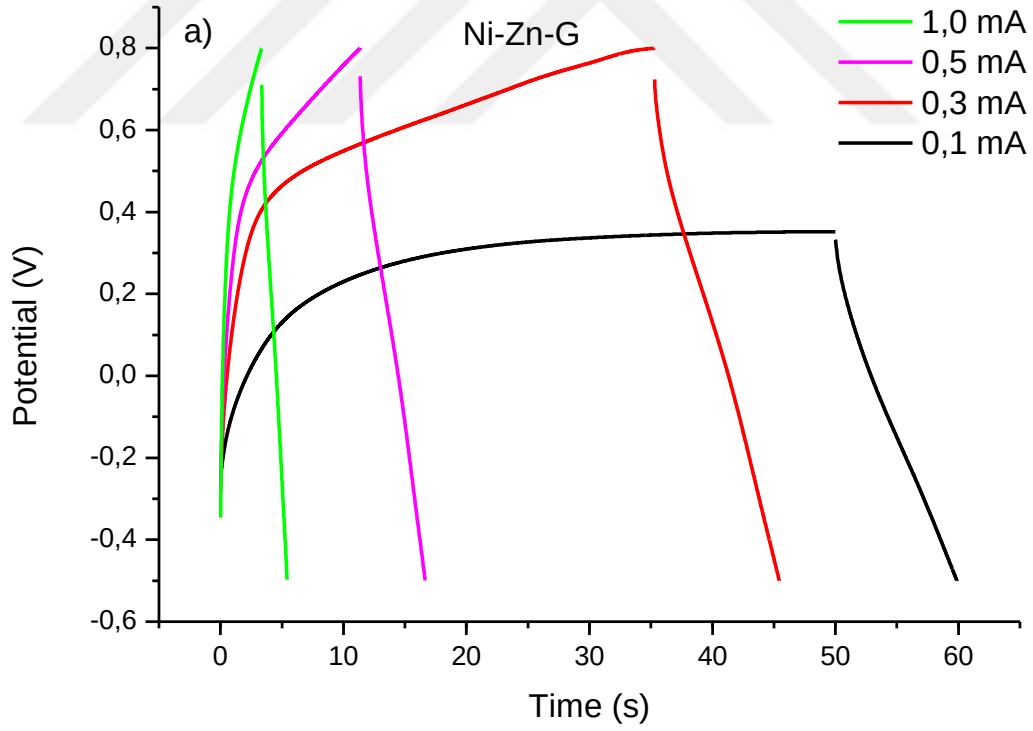
Ni-G elektrotun $LiClO_4$ çözeltisi içerisinde farklı akım yoğunluklarındaki GCD grafiği Şekil 3.6'daki gibidir.

Ni-G elektrot malzemesinin GCD sonuçlarının Ni ile karşılaştırılması sonucunda beklenildiği gibi daha uzun şarj deşarj sürelerine ulaşıldığı gözlemlenmiştir. Ayrıca Ni-G elektrotun grafikleri Ni elektrota göre daha doğrusal olmuştur. Bu ise grafenin Ni elektrot yüzeyini homojen bir şekilde kapladığının göstergesidir.

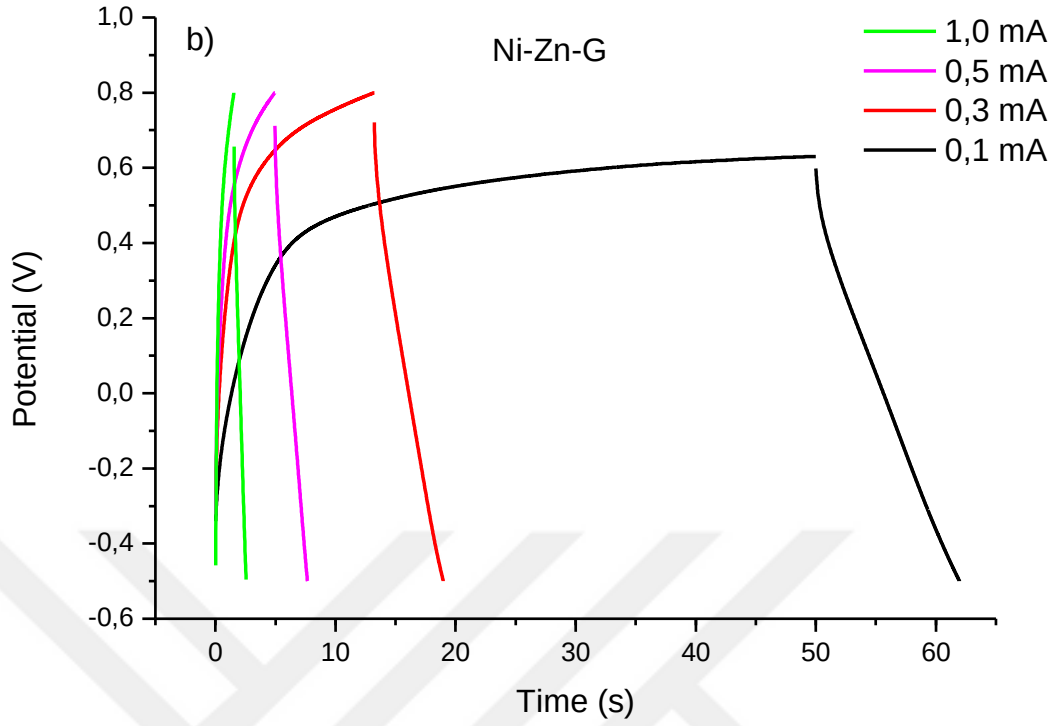
Şekilde 3.6 (b)'de verilen Ni-G elektrotun $LiClO_4$ +PVA çözeltisi içerisinde farklı akım yoğunluklarındaki GCD grafiği, $LiClO_4$ çözeltisi içerisindeki GCD grafiği ile karşılaştırıldığında şarj deşarj sürelerinin benzer şekilde çıktığı gözlemlenmiştir.

Şekil 3.7 (a)'da Ni-Zn-G elektrotun $LiClO_4$ çözeltisi içerisinde farklı akım yoğunluklarındaki GCD grafiği verilmiştir.

Şarj deşarj süreleri Ni-Zn-G elektrotun, Ni-G ve Ni elektrot ile karşılaştırıldığında; Ni-G ile benzer olduğu ve Ni elektrota göre daha uzun seviyelerde olduğu görülmüştür.




**Şekil 3.7** Ni-Zn-G elektrotun $LiClO_4$ (a) ve $LiClO_4$ (b) çözeltileri içerisinde farklı akım yoğunluklarındaki GCD grafikleri

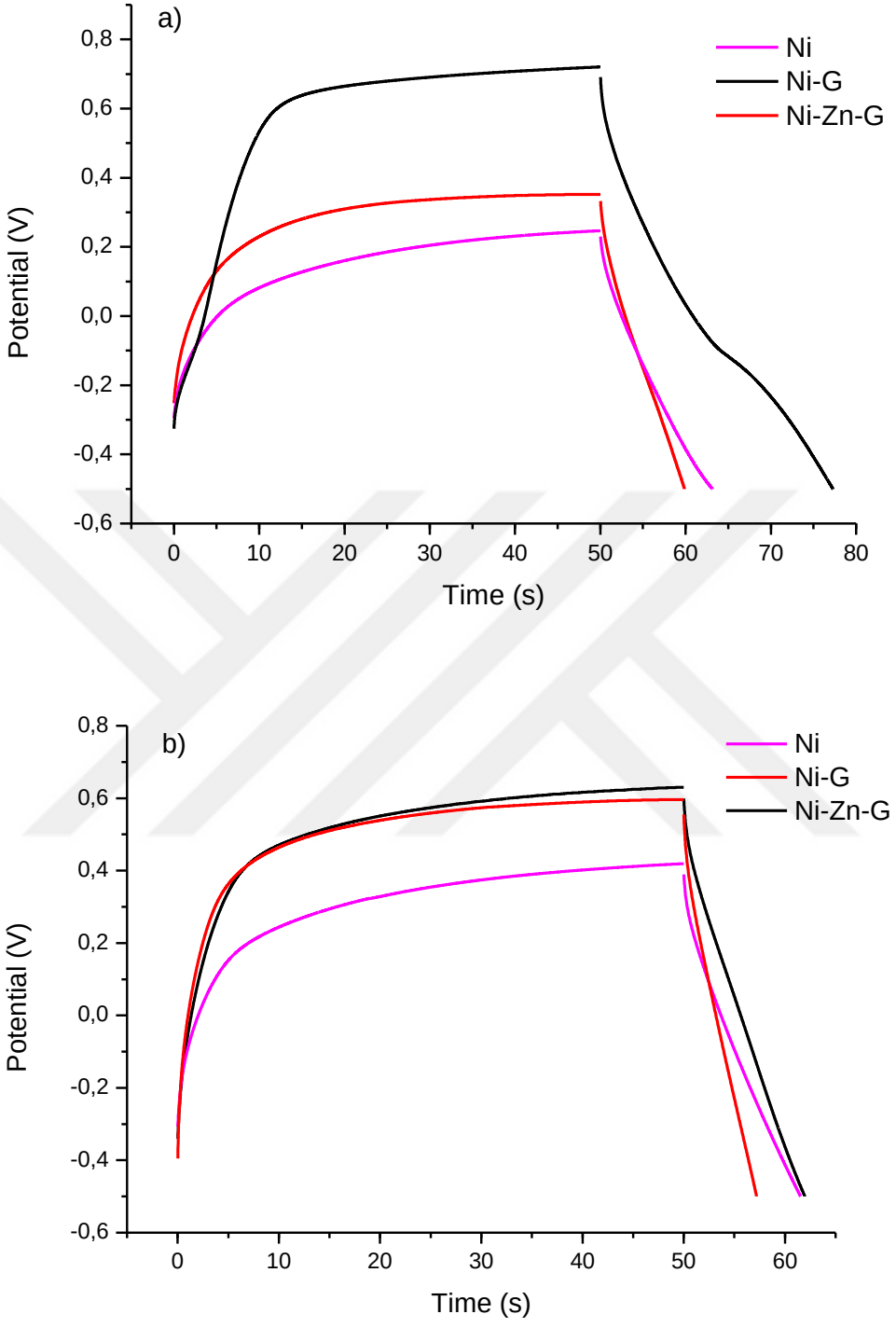



**Şekil 3.7** Ni-Zn-G elektrotun $LiClO_4$ (a) ve $LiClO_4$ (b) çözeltileri içerisinde farklı akım yoğunluklarındaki GCD grafikleri (devamı)

Şekil 3.7 (b)'de Ni-Zn-G elektrotun $LiClO_4$ + PVA çözeltisi içerisinde farklı akım yoğunluklarındaki GCD grafiği verilmiştir. Grafik incelendiğinde Ni-Zn-G elektrotun $LiClO_4$ çözeltisi içerisinde bulunan grafiğe benzer bir grafik elde edilmiştir.

Şekil 3.7 incelendiğinde iki grafikte de akım yoğunluğunun artmasıyla birlikte şarj deşarj süreleri azalmıştır. Bununla birlikte iki grafik için de akım yoğunluğu düştüğünde örnek olarak 0.1 A mertebesinde diğer akım yoğunluklarında ulaşılan potansiyel değerlerine şarj sırasında ulaşılamadığı görülmektedir.

Ni, Ni-G ve Ni-Zn-G elektrotun $LiClO_4$ ve $LiClO_4$ +PVA çözeltisi içerisinde farklı 0,1 mA yoğunluğundaki GCD grafiği Şekil 3.8 (a) ve (b)'deki gibidir.



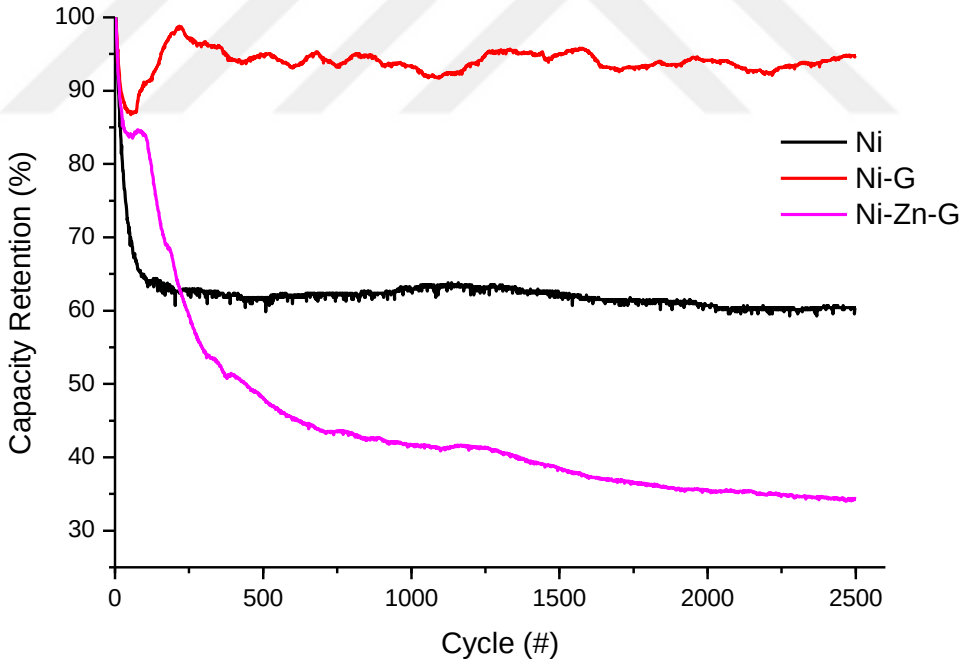

**Şekil 3.8** Ni, Ni-G ve Ni-Zn-G elektrotun $LiClO_4$ çözeltisi içerisinde 0,1 mA yoğunluğundaki GCD grafiği

Grafikler incelendiğinde GCD grafiğinin altında kalan alanın kapasitans değerini vermesi sebebiyle en yüksek kapasitans değerine sahip olan elektrotun Ni-G, diğer elektrotlar arasındaki sıralamanın da sırasıyla Ni-Zn-G ve Ni elektrot olduğu

açıkça görülmektedir. Ni-G elektrotun kapasitans değer farkının diğer elektrotlardan belirgin şekilde farklı olduğu çözelti $LiClO_4$ çözeltisidir. $LiClO_4$ +PVA çözeltisi içerisinde ise Ni-Zn-G ile arasında daha düşük bir fark gözlemlenmiştir.

Şarj deşarj süreleri karşılaştırıldığında ise tüm elektrotların $LiClO_4$ +PVA çözeltisi içerisindeki şarj deşarj süreleri yaklaşık 60 s olarak benzer ortaya çıkmıştır. Farklılık $LiClO_4$ çözeltisi içerisinde Ni-G elektrotun 80 s ile diğer elektrotlara göre fazla çıkmasıdır. Ni ve Ni-Zn-G elektrotun şarj deşarj süresi $LiClO_4$ +PVA çözeltisinde olduğu gibi 60 s civarındadır.

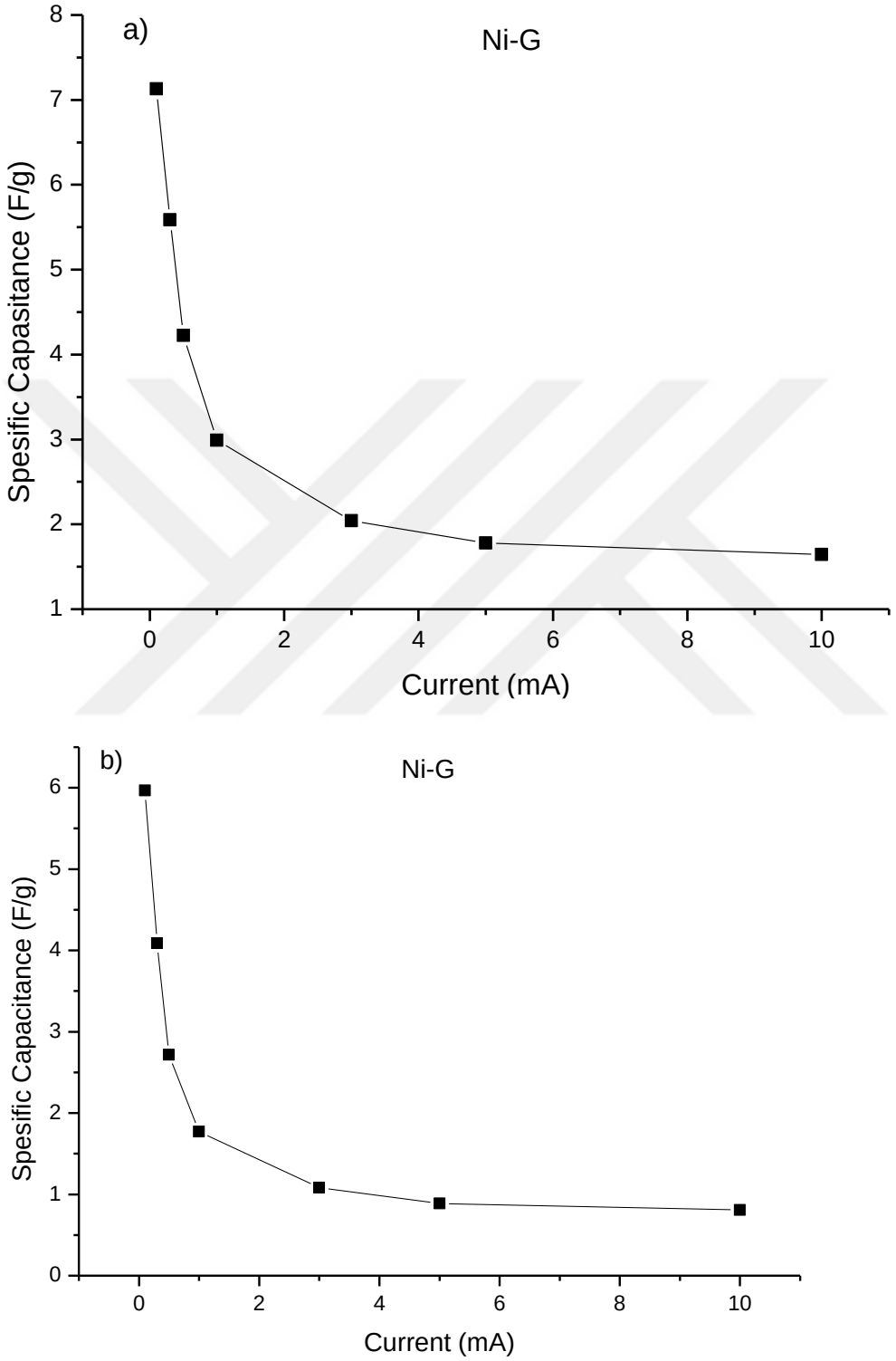
Son olarak Ni, Ni-G ve Ni-Zn-G elektrotun $LiClO_4$ + PVA çözeltisi içerisinde 2500 çevrim sonundaki çevrim kararlılığı ölçülmüş ve Şekil 3.9'da verilmiştir. Grafikten alınan sonuca göre 2500 çevrim sonundaki çevrim kararlılığı Ni elektrot için %61, Ni-G elektrot için %95, Ni-Zn-G elektrotu için %37 olduğu görülmüştür.



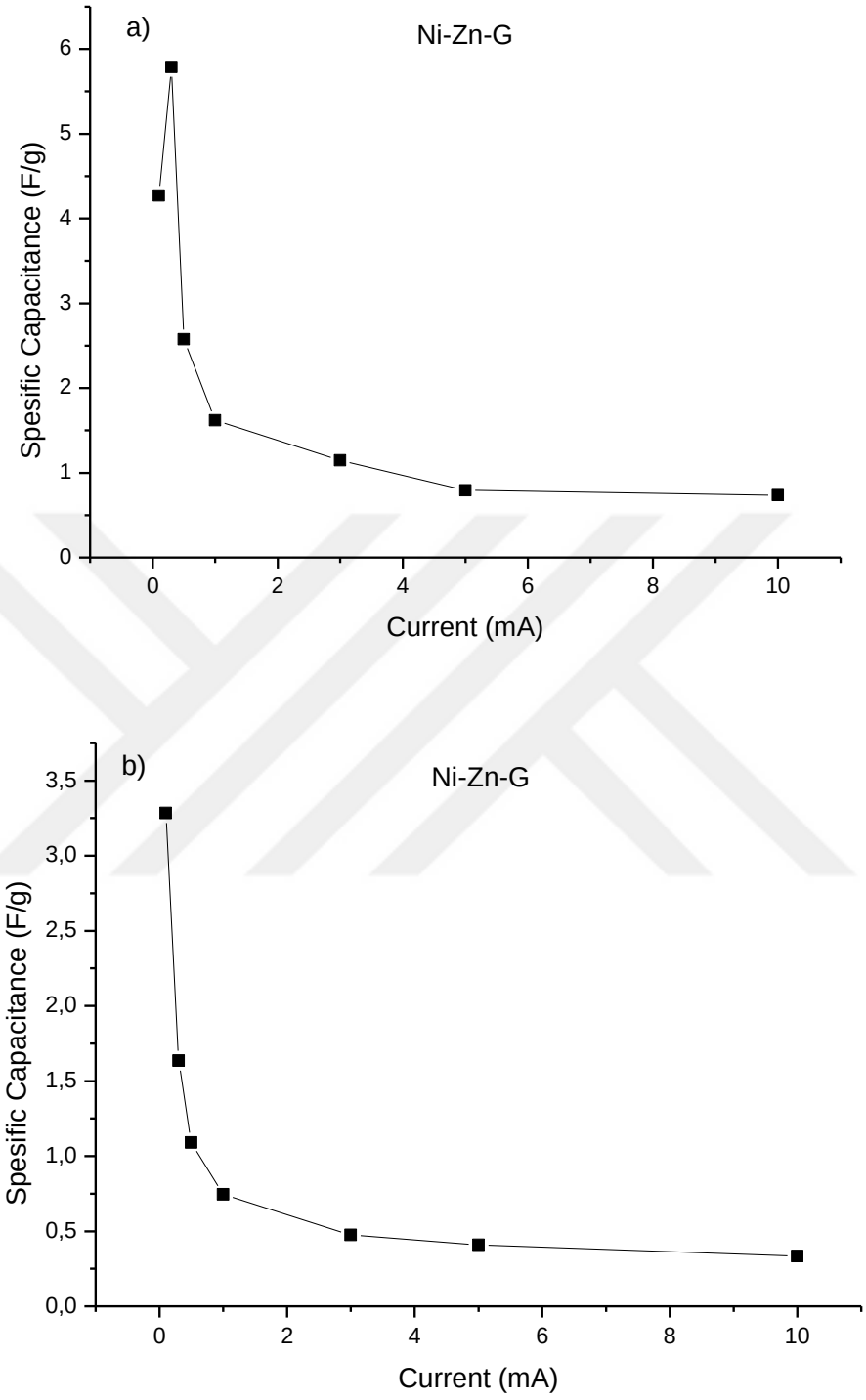

**Şekil 3.9** Ni, Ni-G ve Ni-Zn-G elektrotun $LiClO_4$ + PVA çözeltisi içerisinde 2500 çevrim sonundaki çevrim kararlılığı

Başlangıç durumundaki kapasitans değerinin son durumdaki kapasitans değerine oranı şeklinde verilen verimlilik grafiğinden de anlaşılacağı üzere kapasitans kaybı en çok Ni-Zn-G elektrotunda yaşanmış ve en az kayıp elektrot başlangıç durumuna

göre Ni-G elektrotu olduğu için olduğu saptanmıştır. $LiClO_4$ + PVA içerisinde elektrotların 2500 çevrim sonundaki çevrim kararlılığı Ni %61, Ni-G %95 ve Ni-Zn-G içinde %37 olduğu görülmüştür.




**Şekil 3.10** Ni-G elektrotun $LiClO_4$ (a), $LiClO_4$ + PVA (b) çözeltileri içindeki spesifik kapasitans değerleri




**Şekil 3.11** Ni-Zn- G elektrotun $LiClO_4$ (a), $LiClO_4$ + PVA (b) çözeltileri içindeki spesifik kapasitans değerleri

Ni-G elektrotuna ait $LiClO_4$, $LiClO_4$ + PVA çözeltileri içerisinde ölçümlenen spesifik kapasitans değerleri Şekil 3.10'daki gibidir.

Ölçümler 0,1- 0,3- 0,5- 1 - 3 – 5 – 10 mA değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Sonuçlara göre Ni-G elektrotun spesifik kapasitans değerleri $LiClO_4$ çözeltisi içerisinde 1,6 – 7,1 F/g değerleri arasında çıkmıştır. (Şekil 3.10 (a)) Değerler $LiClO_4$ + PVA çözeltisi içerisinde ise 0,8 – 6,0 F/g aralığındadır. (Şekil 3.10 (b))

Şekil 3.10'da açıkça görüldüğü üzere akım değeri arttıkça spesifik kapasitans değeri (F/g) azalmıştır. Ni-G elektrotun spesifik kapasitans değerleri karşılaştırıldığında ise $LiClO_4$ çözeltisi içerisindeki spesifik kapasitans değerleri $LiClO_4$ + PVA çözeltisi içerisindeki kapasitans değerlerinden daha yüksek çıktığı görülmektedir.

Ni-Zn- G elektrotun $LiClO_4$ ve $LiClO_4$ + PVA çözeltileri içindeki spesifik kapasitans değerleri ise Şekil 3.11'de verilmiştir.

0,1- 0,3- 0,5 – 1- 3 – 5 – 10 mA değerlerinde yapılan ölçümler neticesinde Ni-Zn-G elektrotun spesifik kapasitans değerleri $LiClO_4$ çözeltisi içerisinde 0,7 – 4,3 F/g değerleri arasında çıkmıştır. (Şekil 3.11 (a)) Değerler $LiClO_4$ + PVA çözeltisi içerisinde ise 0,3 – 3,33 F/g aralığındadır. (Şekil 3.11 (b))

Ni-G elektrotun Şekil 3.10'da verilen sonuçlarına paralel şekilde, Ni-Zn- G elektrotun ölçüm sonuçlarında da akım değeri arttıkça spesifik kapasitans değeri (F/g) azalmıştır.

$LiClO_4$ + PVA çözeltisi içerisinde Ni-Zn- G elektrotun spesifik kapasitans değerleri karşılaştırıldığında, Ni-G elektrotta olduğu gibi spesifik kapasitans değerleri $LiClO_4$ çözeltisinde $LiClO_4$ + PVA çözeltisine karşın daha yüksek çıkmıştır. Grafikler incelendiğinde GCD grafiğinin altında kalan alanın kapasitans değerini vermesi sebebiyle en yüksek kapasitans değerine sahip olan elektrotun Ni-G, diğer elektrotlar arasındaki sıralamanın da sırasıyla Ni-Zn-G ve Ni elektrot olduğu açıkça görülmektedir. Ni-G elektrotun kapasitans değer farkının diğer elektrotlardan belirgin şekilde farklı olduğu çözelti $LiClO_4$ çözeltisidir. $LiClO_4$ +PVA çözeltisi belirgin şekilde farklı olduğu çözelti $LiClO_4$ çözeltisidir. $LiClO_4$ +PVA çözeltisi içerisinde ise Ni-Zn-G ile arasında daha düşük bir fark gözlemlenmiştir. Bu durum kaplama yöntemi bakımından kullanılan çözelti türü ile doğrudan ilişkili olmasının yanında kullanılacak olan aktif madde miktarı ile de ilgilidir. Bu çalışma için grafenin iletken yapıdaki nikel elektrot üzerinde

elektriksel biriktirme yöntemiyle kaplanması için yapılan işlem de etkili bir sıvı elektrolit olan 1 M $LiClO_4$ ile grafen aktif maddesinin uyumlu bir şekilde taşınarak nikel elektrota kaplanması ile açıklanabilir. Normalde 6M KOH gibi sıvı elektrolit içerisinde Nikele Çinko eklenmesiyle oluşan faradayik reaksiyonların da eklenmesi ile yüksek kapasitans değerlerine ulaşılabilirken bu çalışma da kullanılan $LiClO_4$ içerinde çinkonun nikel üzerindeki etkisi grafenin nikel üzerindeki etkisine göre daha az olmuştur. $LiClO_4$'e PVA eklenmesiyle oluşan çözeltide şarj deşarj süreleri karşılaştırıldığında ise tüm elektrotların $LiClO_4$ +PVA çözeltisi içerisindeki şarj deşarj süreleri yaklaşık 60 s olarak ve benzer şekilde ortaya çıkmıştır. Farklılık $LiClO_4$ çözeltisi içerisinde Ni-G elektrotun 80 s ile diğer elektrotlara göre fazla çıkmasıdır. Ni ve Ni-Zn-G elektrotun şarj deşarj süresi $LiClO_4$ +PVA çözeltisinde olduğu gibi 60 s civarındadır. Yani PVA eklenmesi ortamı daha akışkan hale getirmiş olup bunun sonucunda daha hızlı şarj ve deşarj durumunu oluşturmuştur. Bu durum ise literatürde sunulmuş olan enerji ve güç yoğunluğu formüllerinden de anlaşıldığı gibi kapasitans ile doğru orantılı olan sürenin kısa olması neticesinde PVA'lı ortamda kapasitansın düşük çıkmasına sebep olmuştur. (Kim ve diğ., 2015)

**Tablo 3.1** Ni-G + Ni-Zn-G elektrotların, $LiClO_4$ ve $LiClO_4$ + PVA çözeltilerindeki güç ve enerji yoğunlukları

| **Ni-G** | **$LiClO_4$** | | **Ni-G** | **$LiClO_4$ + PVA** | |
|---|---|---|---|---|---|
| Akım (mA) | Güç (W/kg) | Enerji (Wh/kg) | Akım (mA) | Güç (W/kg) | Enerji (Wh/kg) |
| 0,1 | 26 | 0,21 | 0,1 | 42,9 | 0,43 |
| 0,3 | 150 | 0,85 | 0,3 | 242 | 0,76 |
| 0,5 | 403 | 0,64 | 0,5 | 400 | 0,47 |
| 1 | 801 | 0,41 | 1 | 799 | 0,27 |
| 3 | 2395 | 0,25 | 3 | 2386 | 0,13 |
| 5 | 3962 | 0,2 | 5 | 3975 | 0,09 |
| 10 | 7723 | 0,17 | 10 | 7395 | 0,06 |
| **Ni-Zn-G** | **$LiClO_4$** | | **Ni-Zn-G** | **$LiClO_4$ + PVA** | |
| Akım (mA) | Güç (W/kg) | Enerji (Wh/kg) | Akım (mA) | Güç (W/kg) | Enerji (Wh/kg) |
| 0,1 | 17,4 | 0,18 | 0,1 | 30 | 0,35 |
| 0,3 | 120 | 0,59 | 0,3 | 120 | 0,25 |
| 0,5 | 201 | 0,35 | 0,5 | 200 | 0,15 |
| 1 | 402 | 0,21 | 1 | 401 | 0,08 |
| 3 | 1200 | 0,11 | 3 | 1187 | 0,05 |
| 5 | 1988 | 0,07 | 5 | 1962 | 0,03 |
| 10 | 3793 | 0,05 | 10 | 3779 | 0,02 |

Ni-G + Ni-Zn-G elektrotların, $LiClO_4$ ve $LiClO_4$ + PVA çözeltilerindeki güç ve enerji yoğunlukları hesaplanan spesifik kapasitansları kullanılarak hesaplanmış ve Tablo 3.1'deki gibidir. Hesaplamalar spesifik kapasitansta olduğu gibi 0,1- 0,3- 0,5 – 1 - 3 – 5 – 10 mA değerlerinde yapılmıştır.

Ni-G için değerlendirildiğinde, $LiClO_4$ çözeltisi için güç yoğunluğu değerleri uygulanan akım yoğunluklarına göre 26-7723 W/kg arasında, enerji yoğunluğu değerleri ise 0,17-0,85 Wh/kg arasında ölçülmüştür. $LiClO_4$ + PVA çözeltisi için güç yoğunluğu değerleri 42,9-7395 W/kg arasında ve enerji yoğunluğu değerleri 0,06-0,76 Wh/kg arasında ölçülmüştür.

Ni-Zn-G elektrotu için yapılan hesaplamalar sonucunda, güç yoğunluğu değerleri 17,4-3793 W/kg arasında, enerji yoğunluğu değerleri 0,05-0,59 Wh/kg arasında ölçülmüştür. $LiClO_4$ + PVA çözeltisi için güç yoğunluğu değerleri 30-3779 W/kg arasında ve enerji yoğunluğu değerleri 0,02-0,35 Wh/kg arasında ölçülmüştür.

Elde edilen tüm elektrot ve ölçümlemelerin yapıldığı tüm elektrolitlerde ortak olarak akım değeri arttıkça güç yoğunluğu artmış buna karşılık enerji yoğunlukları düşmüştür. En yüksek güç ve enerji yoğunluğunun grafen kaplı elektrot için olduğu anlaşılmaktadır ki bu durum CV grafiklerinde de en geniş alana sahip olmasıyla kendisini göstermiştir.

Ni elektrotlar üzerinde Grafen ve Zn elektrokimyasal depoziyon ile başarılı bir şekilde biriktirilmiştir. Yüzeyde biriktirilen malzemelerin süperkapasitör performansını artırıcı özellik sergilediği görülmüştür. Aynı malzemelerin farklı elektrolitler içerisindeki davranışları farklıdır ve elektrolitte yapılacak değişimlerle süperkapasitör özellikleri geliştirilebilmektedir. Elektrokimyasal ölçümler sonucunda Ni-G ve Ni-Zn-G elektrotların Ni elektrotun enerji, güç ve kapasitans değerlerinden daha yüksek performanslara sahip olduğu gözlemlenmiştir. Elektrokimyasal ölçümler sonucunda $LiClO_4$ + PVA elektrolitin $LiClO_4$ elektrolit ile kıyaslandığında süperkapasitör performans değerlerini daha fazla artırdığı gözlemlenmiştir. $LiClO_4$ + PVA içerisinde elektrotların 2500 çevrim sonundaki çevrim kararlılığı Ni %61, Ni-G %95, NiZn-G %37 olduğu görülmüştür. Elektrot yüzeyinde gerçekleşen etkileşimlere bağlı olarak performans değerlerinin

artırılabildiği ve bu etkileşimin elektrot yüzeyi ile elektrolite doğrudan bağlı olduğu ortaya konmuştur.

# KAYNAKÇA


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

Aiping, Y., Chabot, V. ve Zhang, J. (2013). Electrochemical supercapacitors for energy storage and delivery fundamentals and applications.

An, G. H., Hong, J., Pak, S., Cho, Y., Lee, S., Hou, B. ve Cha, S. N. (2020). 2D metal zn nanostructure electrodes for high-performance zn ion supercapacitors. Advanced Energy Materials, 10(3). https://doi.org/10.1002/aenm.201902981

Augustyn, V., Come, J., Lowe, M. A., Kim, J. W., Taberna, P. L., Tolbert, S. H., Abruña, H. D., Simon, P. ve Dunn, B. (2013). High-rate electrochemical energy storage through Li + intercalation pseudocapacitance. Nature Materials, 12(6), 518–522. https://doi.org/10.1038/nmat3601

Bagotsk̆iĭ, V. S. ve Vladimir S. (2006). Fundamentals of electrochemistry. Wiley-Interscience.

Barzegar, F., Momodu, D. Y., Fashedemi, O. O., Bello, A., Dangbegnon, J. K. ve Manyala, N. (2015). Investigation of different aqueous electrolytes on the electrochemical performance of activated carbon-based supercapacitors. RSC Advances, 5(130), 107482–107487. https://doi.org/10.1039/c5ra21962k

Bhojane, P. (2022). Recent advances and fundamentals of Pseudocapacitors: Materials, mechanism, and its understanding. Journal of Energy Storage, 45. https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103654

Chu, A. ve Braatz, P. (2002). Comparison of commercial supercapacitors and high-power lithium-ion batteries for power-assist applications in hybrid electric vehicles I. Initial characterization.

Conway, B. E. (1999). Electrochemical supercapacitors. Springer US. https://doi.org/10.1007/978-1-4757-3058-6

Conway, B. E., Birss, V. ve Wojtowicz, J. (1997). The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors. Journal of Power Sources, 66.

Conway, B. E. ve Pell, W. G. (2003). Double-layer and pseudocapacitance types of electrochemical capacitors and their applications to the development of hybrid devices. Journal of Solid-State Electrochemistry, 7(9), 637–644. https://doi.org/10.1007/s10008-003-0395-7

Du, C. ve Pan, N. (2006). Supercapacitors using carbon nanotubes films by electrophoretic deposition. Journal of Power Sources, 160(2 SPEC. ISS.), 1487–1494. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.092

Fernández, J. A., Arulepp, M., Leis, J., Stoeckli, F. ve Centeno, T. A. (2008). EDLC performance of carbide-derived carbons in aprotic and acidic electrolytes. Electrochimica Acta, 53(24), 7111–7116. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.05.028

Fleischmann, S., Mitchell, J. B., Wang, R., Zhan, C., Jiang, D. E., Presser, V. ve Augustyn, V. (2020). Pseudocapacitance: From fundamental understanding to high power energy storage materials. Chemical Reviews, 120(14), 6738–6782. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00170

Gautham Prasad, G., Shetty, N., Thakur, S. R. ve Bommegowda, K. B. (2019). Supercapacitor technology and its applications: A review. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 561(1). https://doi.org/10.1088/1757-899X/561/1/012105

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

Johansson, P. ve Andersson, B. (t.y.). Comparison of simulation programs for supercapacitor modelling model creation and verification.

Kar Editor, K. K. (t.y.). Springer series in materials science 300 handbook of nanocomposite supercapacitor materials i characteristics. http://www.springer.com/series/856

Karthikeyan, S., Narenthiran, B., Sivanantham, A., Bhatlu, L. D. ve Maridurai, T. (2020). Supercapacitor: Evolution and review. Materials Today: Proceedings, 46, 3984–3988. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.526

Kim, B. K., Chabot, V. ve Yu, A. (2013). Carbon nanomaterials supported Ni(OH)2/NiO hybrid flower structurefor supercapacitor. Electrochimica Acta, 109, 370–380. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.07.119

Kim, B. K., Sy, S., Yu, A. ve Zhang, J. (2015). Electrochemical supercapacitors for energy storage and conversion. Handbook of Clean Energy Systems, 1–25. https://doi.org/10.1002/9781118991978.hces112

Krishna, C. M. (2011). Managing battery and supercapacitor resources for real-time sporadic workloads. IEEE Embedded Systems Letters, 3(1), 32–36. https://doi.org/10.1109/LES.2010.2098847

Kumar, K. S., Choudhary, N., Jung, Y. ve Thomas, J. (2018). Recent advances in two-dimensional nanomaterials for supercapacitor electrode applications. ACS Energy Letters, 3(2), 482–495. https://doi.org/10.1021/acsenergylett.7b01169

Kuperman, A. ve Aharon, I. (2011). Battery-ultracapacitor hybrids for pulsed current loads: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 15(2), 981–992). https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.11.010

Lai, C. W. ve Thomas, P. (2021). Capacitors/supercapacitors section | encyclopedia of energy storage: Introduction to the section. Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819723-3.00123-2

Lazzari, M., Mastragostino, M. ve Soavi, F. (2007). Capacitance response of carbons in solvent-free ionic liquid electrolytes. Electrochemistry Communications, 9(7), 1567–1572. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2007.02.021

Lu, Z., Chang, Z., Zhu, W. ve Sun, X. (2011). Beta-phased Ni(OH)2 nanowall film with reversible capacitance higher than theoretical Faradic capacitance. Chemical Communications, 47(34), 9651–9653. https://doi.org/10.1039/c1cc13796d

Lv, H., Pan, Q., Song, Y., Liu, X. X. ve Liu, T. (2020). A review on nano-/microstructured materials constructed by electrochemical technologies for supercapacitors. Nano-Micro Letters, 12(1). https://doi.org/10.1007/s40820-020-00451-z

Mellincovsky, M., Kuperman, A., Lerman, C., Aharon, I., Reichbach, N., Geula, G. ve Nakash, R. (2013). Performance assessment of a power loaded supercapacitor based on manufacturer data. Energy Conversion and Management, 76, 137–144. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.07.042

Miller, J. R. (2010). Introduction to electrochemical capacitor technology. IEEE Electrical Insulation Magazine, 26(4), 40–47. https://doi.org/10.1109/MEI.2010.5511188

Miller, J. R., Outlaw, R. A. ve Holloway, B. C. (2010). Graphene double-layer capacitor with ac line-filtering performance. Science, 329(5999), 1637–1639. https://doi.org/10.1126/science.1194372

Mone, P., Deore, S., Balgude, S. ve Pandit, V. (2022). Fabrication, design and performance evaluation of supercapacitors review. Materials Today: Proceedings. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.12.427

Muzaffar, A., Ahamed, M. B., Deshmukh, K. ve Thirumalai, J. (2019). A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 101, 123–145. https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.10.026

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

O'Hayre, R. P. (2009). Fuel cell fundamentals. John Wiley ve Sons.

Rafik, F., Gualous, H., Gallay, R., Crausaz, A. ve Berthon, A. (2007). Frequency, thermal and voltage supercapacitor characterization and modeling. Journal of Power Sources, 165(2), 928–934. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.12.021

Shah, V. A. Jivanadhar, A. Joshi, R. M. ve Ranjit Roy. (2008). Review of Ultracapacitor Technology and its Applications.

Simon, P. ve Gogotsi, Y. (2008). Materials for electrochemical capacitors. Nature Materials, 845–846.

Staaf, L. G. H., Lundgren, P. ve Enoksson, P. (2014). Present and future supercapacitor carbon electrode materials for improved energy storage used in intelligent wireless sensor systems. Nano Energy, 9, 128–141). https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.06.028

Vincenzo, M. ve Tironi, E. (2010). A Comparison of supercapacitor and high-power lithium batteries.

Wang, J., Dong, S., Ding, B., Wang, Y., Hao, X., Dou, H., Xia, Y. ve Zhang, X. (2017). Pseudocapacitive materials for electrochemical capacitors: From rational synthesis to capacitance optimization. National Science Review, 4(1), 71–90. https://doi.org/10.1093/nsr/nww072

Xie, J., Sun, X., Zhang, N., Xu, K., Zhou, M. ve Xie, Y. (2013). Layer-by-layer β-Ni(OH)2/graphene nanohybrids for ultraflexible all-solid-state thin-film supercapacitors with high electrochemical performance. Nano Energy, 2(1), 65–74. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.07.016

Ye, W., Wang, H., Ning, J., Zhong, Y. ve Hu, Y. (2021). New types of hybrid electrolytes for supercapacitors. Journal of Energy Chemistry, 57, 219–232. https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.09.016

Zhang, L. ve Zhao, X. S. (2009). Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. Chemical Society Reviews, 38(9), 2520–2531. https://doi.org/10.1039/b813846j

Zhang, S., ve Pan, N. (2015). Supercapacitors performance evaluation. In Advanced Energy Materials, 5(6). https://doi.org/10.1002/aenm.201401401

Zhi, M., Xiang, C., Li, J., Li, M. ve Wu, N. (2013). Nanostructured carbon-metal oxide composite electrodes for supercapacitors: A review. Nanoscale, 5(1), 72–88. https://doi.org/10.1039/c2nr32040a

Zhong, C., Deng, Y., Hu, W., Qiao, J., Zhang, L. ve Zhang, J. (2015). A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. In Chemical Society Reviews, 44(21), 7484–7539). https://doi.org/10.1039/c5cs00303b

Zhu, Y., Murali, S., Stoller, M. D., Ganesh, K. J., Cai, W., Ferreira, P. J., Pirkle, A., Wallace, R. M., Cychosz, K. A., Thommes, M., Su, D., Stach, E. A. ve Ruoff, R. S. (t.y.). Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene. http://science.sciencemag.org/

# TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

**Konferans Bildirisi**

1. Sardoğan, C., Yargı, Ö. ve Yılmaz, İ., (2022). Investigation Of The Effect Of Ionic Electrolyte On Super Capacitor Performances By Electrochemical Method . 4. Hagia Sophia International Conference On Multidisciplinary Scıentific Studies, Istanbul, Turkey