**T.C.**
**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARINDA KULLANILAN MODİFİYE EDİLMİŞ ELEKTROTLARIN ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİ

**İbrahim YILMAZ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Malzeme Programı

Danışman
Doç. Dr. Oğuz Kaan ÖZDEMİR

Eş-Danışman
Doç. Dr. Önder YARGI

Mart, 2021

**T.C.**
**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARINDA KULLANILAN MODİFİYE EDİLMİŞ ELEKTROTLARIN ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİ

İbrahim YILMAZ tarafından hazırlanan tez çalışması 05.03.2021 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. Oğuz Kaan ÖZDEMİR
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Doç. Dr. Önder YARGI
Yıldız Teknik Üniversitesi
Eş-Danışman

**Jüri Üyeleri**

Doç. Dr. Oğuz Kaan ÖZDEMİR, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Dr. Öğretim Üyesi Burak BİROL, Üye
Yıldız Yeknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Ergün KELEŞOĞLU, Üye
Türk Alman Üniversitesi _____

Danışmanım Doç. Dr. Oğuz Kaan ÖZDEMİR sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Süperkapasitör Uygulamalarında Kullanılan Modifiye Edilmiş Elektrotların Elektrokimyasal Özellikleri 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.

İbrahim YILMAZ



*Bilim ve teknolojinin bu günlere gelmesine öncülük eden tüm bilim insanları ve mühendislere saygılarımla...*

# TEŞEKKÜR

Literatüre katıkıda bulunmuş tüm araştırmacılara teşekkür ederim.

İbrahim YILMAZ

# İÇİNDEKİLER

**SİMGE LİSTESİ** vii

**KISALTMA LİSTESİ** x

**ŞEKİL LİSTESİ** xii

**TABLO LİSTESİ** xiii

**ÖZET** xiv

**ABSTRACT** xvi

**1 GİRİŞ** 1

1.1 Literatür Özeti . . . . . 1

1.2 Tezin Amacı . . . . . 3

1.3 Hipotez . . . . . 3

**2 LİTERATÜR ÖZETİ** 4

2.1 Süperkapasitör Türleri . . . . . 4

2.1.1 Elektritksel Çift Tabakalı Kapasitörler . . . . . 5

2.1.2 Pseudokapasitörler . . . . . 6

2.1.3 Hibrid Kapasitörler . . . . . 7

2.2 Süperkapsitör Özellikleri . . . . . 7

2.3 Süperkapsitör Bileşenleri . . . . . 9

2.3.1 Elektrot . . . . . 10

2.3.2 Elektrolit . . . . . 19

2.3.3 Ayırıcı . . . . . 21

2.4 Nano-partikül Sentez Yöntemleri . . . . . 22

2.5 Elektrokimyasal Yöntemler . . . . . 26

2.5.1 Cycling Voltametri . . . . . 26

2.5.2 Galvanostatik Şarj-Deşarj . . . . . 26

2.5.3 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi . . . . . 27

2.5.4 Kronoamperometri ve Kronopotansiyometri . . . . . 27

**3 DENEYSEL ÇALIŞMALAR** **28**
3.1 rGO Sentezi . . . . . 28
3.2 Elektrot Sentezi . . . . . 29
3.3 Elektrokimyasal Performans Ölçümleri . . . . . 30

**4 SONUÇ VE ÖNERİLER** **31**

**5 KAYNAKÇA** **42**

**KAYNAKÇA** **55**

**TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR** **55**

# SİMGE LİSTESİ

| | |
|---|---|
| A | Amper |
| Ag | Gümüş |
| Al | Alüminyum |
| Al2O3 | Alüminyum oksit |
| Ar | Argon |
| Au | Altın |
| C | Celcius |
| C | Kapasitans |
| Co | Kobalt |
| CO2 | Karbon dioksit |
| Co2O3 | Kobalt oksit |
| Co2O4 | Kobalt(II,III) oksit |
| CuCo2O4 | Bakır Kobaltit |
| $\delta t$ | Süre farkı |
| $\delta V$ | Potansiyel fark |
| e | Elektron |
| F | Farad |
| Fe | Demir |
| Fe2O3 | Demir(III) oksit |
| g | Gram |
| H | Hidrojen |
| H2O | su |
| H2O2 | Hidrojen Peroksit |

| | |
|---|---|
| $H_2SO_4$ | Sülfirik asit |
| HCl | Hidroklorik asit |
| He | Helyum |
| I | Akım |
| $IrO_2$ | İridyum(IV) oksit |
| $K_2SO_4$ | Potasyum sülfat |
| KBr | Potasyum bromür |
| kHz | Kilo Hertz |
| $KMnO_4$ | Potasyum permanganat |
| KOH | Potasyum hidroksit |
| Li | Lityum |
| $Li_2SO_4$ | Lityum Sülfat |
| $LiNiO_4$ | Lityum nikeloksit |
| M | Molarite |
| m | Mol |
| MHz | Megahertz |
| mL | Mililitre |
| mm | milimetre |
| Mn | Mangan |
| $MnO_2$ | Mangan(IV) oksit |
| Mo | Molibden |
| mV/s | Milivolt/saniye |
| n | negatif |
| $N_2$ | Azot (gaz) |
| $Na_2SO_4$ | Sodyum sülfat |
| $Nb_2O_5$ | Niyobyum(V) oksit |
| Ni | Nikel |
| $Ni(OH)_2$ | Nikel(II) hidroksit |
| $NiCoO_4$ | Nikel kobalt(VIII) oksit |

| | |
|---|---|
| nm | Nanometre |
| OH- | Hidroksit |
| p | Pozitif |
| P | Güç |
| P3O4 | Trifosfor tetraoksit |
| Pb | Kurşun |
| Pt | Platin |
| rGO | İndirgenmiş grafen oksit |
| Ru | Rutenyum |
| RuO2 | Rutenyum(IV) oksit |
| RuO4 | Rutenyum tetraoksit |
| S/cm | Siemens/santimetre |
| SnO2 | Kalay(IV) oksit |
| t | süre |
| TiO2 | Titanyum dioksit |
| V | Volt |
| V2O5 | Vanadyum(V) oksit |
| W | Watt |
| W/kg | Watt/kilogram |
| Wh/kg | Watt.saat/kilogram |
| Zn | Çinko |
| ZnCo2O4 | Çinko kobaltit |

# KISALTMA LİSTESİ

| | |
|---|---|
| CA | Kronoamperometri |
| CCD | Cycling Charge-Discharce |
| CE | Karşıt elektrot |
| CNT | Karbon nanotüp |
| CP | Kronopotansiyometri |
| CV | Cycling voltametri |
| EDL | Elektriksel Çift Tabaka |
| EDLC | Elektriksel Çift Tabakalı Kapasitörler |
| EİS | Elektrokimyasal empedans spektrometresi |
| ESR | Eşdeğer seri direnç |
| GCD | Galvanostatik şarj-deşarj |
| GO | Grafen oksit |
| HC | Hibritkapasitör |
| IHP | İç Helmholtz Düzlemi |
| MTMO | Çoklu geçiş grubu metal oksitler |
| OHP | Dış Helmholtz Düzlemi |
| PANİ | Polianilin |
| PC | Pseudokapasitör |
| PE | Polietilen |
| PEDOT | Polietilendioksitiyopen |
| PP | Polipropilen |
| PVA | Polivinil alkol |
| Sc | Süperkapasitör |

| | |
|---|---|
| SCE | Yoğunlaştırılmış Kalomel |
| TMO | Geçiş grubu metal oksitler |
| UPD | Potansiyel altı depozisyon |
| WE | Çalışma elektrotu |

# ŞEKİL LİSTESİ

**Şekil 2.1** Süperkapasitör Türleri . . . . . 4
**Şekil 2.2** Elektriksel Çift Tabaka Modelleri . . . . . 5
**Şekil 2.3** Pseudokapasitif şarj mekanizmaları . . . . . 7
**Şekil 2.4** Ragon plot . . . . . 8
**Şekil 2.5** Süperkapasitör temel tasarımı . . . . . 9
**Şekil 2.6** Geçiş grubu metal oksitlerinin spesifik kapasitans değeri . . . . . 12
**Şekil 2.7** Polimer esaslı Sc elektrot malzemeleri ve özellikleri . . . . . 18
**Şekil 2.8** Nanomalzeme sentez yöntemleri . . . . . 22
**Şekil 3.1** rGO sentez süreci . . . . . 28
**Şekil 3.2** Elektrokimyasal yöntemle sentezlenen elektrotların SEM görüntüleri ve XRD grafikleri . . . . . 30
**Şekil 4.1** Ni elektrot CV grafiği . . . . . 31
**Şekil 4.2** Ni-Zn elektrot CV grafiği . . . . . 32
**Şekil 4.3** Ni-Zn-rGO elektrot CV grafiği . . . . . 33
**Şekil 4.4** Ni elektrot farklı akım yoğunluklarındaki CCD grafiği . . . . . 34
**Şekil 4.5** Ni-Zn elektrot farklı akım yoğunluklarındaki CCD grafiği . . . . . 35
**Şekil 4.6** Ni-Zn-rGO elektrot farklı akım yoğunluklarındaki CCD grafiği . . . . 36
**Şekil 4.7** Farklı elektrotlar için 10 A/g akım yoğunluğunda CCD grafiği . . . . 37
**Şekil 4.8** Farklı elektrotların spesifik kapasitans değerleri . . . . . 38
**Şekil 4.9** Farklı elektrotların çevrim kararlılığı . . . . . 39
**Şekil 4.10** Farklı elektrotların enerji yoğunluğu-güç yoğunluğu grafiği . . . . . 40

# TABLO LİSTESİ

**Tablo 1.1** Bazı süperkapasitör üreticileri ve ürün özellikleri . . . . . 3
**Tablo 2.1** Geleneksel kapasitör, süperkapasitör, batarya özellikleri . . . . . 8
**Tablo 2.2** Yaygın süperkapasitör bileşen malzemeleri . . . . . 10
**Tablo 2.3** Grafen bileşenli elektrot malzemeleri ve spesifik kapasitans değerleri 11
**Tablo 2.4** Ni esaslı elektrot modelleri ve elektrotlara ait özellikler . . . . . 14
**Tablo 2.5** Elektrot sentez yöntemleri avantaj ve dezavantajları . . . . . 16
**Tablo 2.6** Farklı Yöntemlerle Sentezlenen Farklı Formlardaki MTMO Elektrotların Spesifik Kapasitans Değerleri . . . . . 17
**Tablo 2.7** Farklı Yöntemlerle Sentezlenen Polimer Elektrotların Spesifik Kapasitans Değerleri . . . . . 19
**Tablo 2.8** Farklı Elektrolitlerle Denenmiş Elektrotların Spesifik Kapasitans Değerleri . . . . . 20
**Tablo 2.9** Nanopartikül sentez yöntemi ve uygun elektrot malzemeleri . . . . . 25
**Tablo 2.10** Farklı Nanomalzeme Sentez Yöntemleri ve Sentezlenen Elektrotların Spesifik Kapasitans Değerleri . . . . . 25
**Tablo 4.1** Farklı elektrotların farklı akım yoğunluklarındaki spesifik kapasitans değerleri . . . . . 38

# ÖZET

## Süperkapasitör Uygulamalarında Kullanılan Modifiye Edilmiş Elektrotların Elektrokimyasal Özellikleri

İbrahim YILMAZ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Oğuz Kaan ÖZDEMİR
Eş-Danışman: Doç. Dr. Önder YARGI

Süperkapasitör(Sc), geleneksel kondasatörlerin geliştirilmiş bir modeli olup yüksek enerji yoğunluklarına sahip enerji depolama üniteleridir. Geleneksel kondansatörlerden farklı olarak içerisinde elektrostatik bileşen yerine elektrokimyasal bir sıvı bulunur. Yük uygulandığında elektrot ile elektrolit arasındaki etkileşimler sonucu elektrot yüzeyinde yük birikmesi meydana gelir. 20. yüzyılın ortasında General Electric firmasının yaptığı çalışmalar sonucu ortaya çıkmış ve trend 21. yüzyılın ilk yıllarında yükselmeye başlamıştır. Gelişen teknoloji ile yeni yöntemler ve yeni malzemeler geliştirilmiştir. Bu teknolojiler ile nano boyutta sentezlenen farklı formda malzemeler ile süperkapasitör performansları çok yüksek değerlere ulaşmaktadır. NiO yaygın olarak kullanılan ve umut verici özelliklere sahip bir süperkapasitör elektrot malzemesidir. Farklı modofikasyon yaklaşımları ile sentezlenen NiO esaslı elektrot malzemeleri ile birlikte yüksek performanslar sağlanmaktadır. Bu çalışma, NiO esaslı elektrot malzemelerinin farklı yaklaşımlarla yapılan modifikasyonlar ile süperkapasitöre ait enerji-güç yoğunluğu, kararlılık değerlerinin iyileştirilebileceği ve daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip süperkapasitör üretimini hakkında bilgi içermektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Süperkapasitör, enerji depolama sistemleri, NiO, modifikasyon

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# ABSTRACT

## Electrochemical Properties of Modified Electrodes Used in Supercapacitor Applications

İbrahim YILMAZ

Department of Metallurgical and Material Engineering
Master of Science Thesis

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Oğuz Kaan ÖZDEMİR
Co-advisor: Assoc. Prof. Dr. Önder YARGI

Supercapacitor (Sc) is an improved model of conventional capacitors and they are energy storage units with high energy density. Unlike conventional capacitors, it contains an electrochemical fluid instead of an electrostatic component. When the charge is applied, as a result of the interactions between the electrode and the electrolyte, charge builds up on the electrode surface. It emerged as a result of the studies of General Electric in the middle of the 20th century and the trend started to rise in the first years of the 21st century. With the developing technology, new methods and new materials have been developed. With these technologies, supercapacitor performances reach very high values with different forms of materials synthesized in nano-scale. NiO is a widely used supercapacitor electrode material with promising properties. High performances are provided with NiO-based electrode materials synthesized with different modification approaches. This study contains information about the modification of NiO-based electrode materials with different approaches to improve the energy-power density and stability values of the supercapacitor, and to produce a higher energy density supercapacitor.

**Keywords:** Supercapacitor, energy storage system, NiO, modification

# 1
# GİRİŞ

## 1.1 Literatür Özeti

Enerji insanlığın medeniyeti ve yaşamı için her zaman en önemli unsur olmuştur. Enerjinin kullanımının keşfi yeni sistemlerin geliştirilmesi sanayi devrimi, bilimin ve teknolojinin gelişmesi ile enerji kaynakları ve enerji türleri değişiklik göstermiştir. Enerjinin kullanımı kadar önemli bir konu da enerjinin depolanması ve aktarılmasıdır. Son yıllarda yüksek güç ve yüksek enerji yoğunluğundaki depolama sistemlerine kaymakta olan bir ilgi doğmuştur. Yenilenebilir kaynakların daha yaygın kullanımı ve taşıma sistemlerinin daha verimli kullanılması bilim ve teknoloji alanında yapılan çalışmalardaki iki önemli amaçtır. Enerji depolama sistemleri (ESS'ler), yenilenebilir enerji kaynaklarının aralıklı yapılarıyla başa çıkmanın ve şebekeye iletilen gücü, rüzgar ve güneş enerjisi gibi sistemlerden arttırmanın anahtarıdır. Ek olarak, bir aracın verimliliğindeki bir artış, araç yavaşladığında ya da durduğunda kinetik enerjinin bir yerde depolanmasını gerektirir. Bu işlemler düşük güçte bataryalarla başarılı bir şekilde gerçekleştirilse de, yeni verimlilik artırma yöntemleri yalnızca süperkapasitörler gibi diğer enerji depolama teknolojileri tarafından sağlanabilecek büyük miktarda güç gerektirmektedir. Sc'ler, yüksek güç yetenekleri ve uzun çevrim ömürleri nedeniyle ilgi çekmektedir. Bu sebeple hem yerleşik hem de sabit uygulamalar için daha gelişmiş hibrit ESS'ler ortaya çıkmıştır(González ve diğ., 2016). Süperkapasitör kavramı ilk olarak 1957'de, gözenekli karbon elektrot kullanan cihazlar ile deney yapan General Elektrik mühendisleri tarafından fark edildi. Enerjinin karbon gözeneklerinde depolandığına ve mekanizmanın o sırada bilinmemesine rağmen "olağanüstü yüksek kapasitans" sergilediğine inanılmaktaydı(Krishna sailaja ve Jyothika, 2015). 1966 yılında Standart Oil of Ohio şirketinde yapılan araştırmalar benzer etkiyi yakıt hücreleri üzerinde yaptıkları bir çalışmada keşfetmiştir. Her iki araştırma grubunun ayrı ayrı ortaya koyduğu bu çalışmalarda elde edilen sonuçlar çift tabaka etkisinin sonucunda ortaya çıkmaktadır. O günlerde Çift tabaka etkisi tam olarak açıklanamamış olsa da EDLC'nin keşfedilmesini sağlamıştır. (Hossain, 2017),(Iro, 2016).1970'lere gelindiğinde Nippon

Electrik Company (NEC) bilgisayar hafızaları için geliştirdiği bir uygulama ile "süperkapasitör" kavramını ilk kez ortaya koymuş ve literatürde bundan sonra süperkapasitör adıyla anılmıştır(Iro,2016),( Namisnyk, 2003). Günümüzde Maxwell Technologies, ELNA, Natsushita, ESMA, Cap-XX gibi birçok firma halen EDLC üretimi yapmaktadır. Geleneksel kapasitörlerde elektriksel yük aralarında elektriksel yalıtkan bir kısım bulunduran iki iletken paralel levha arasında gerilim uygulandığı sırada ortaya çıkan elektriksel yük şeklinde ortaya çıkmaktadır(McCaffrey ve diğ., 2018). Buna karşılık, süperkapasitörler genel olarak herhangi bir dielektrik malzemeye sahip değildir, ancak genellikle elektriksel çift tabakalı kapasitör(EDLC) olarak olarak adlandırılan süperkapasitör türlerinde çift tabaka fenomenleri kullanır. Çift katmanda, etkin dielektrik katman son derece incedir ve karbonun gözenekli yapısı nedeniyle yüzey alanı son derece yüksektir ve bu da çok yüksek kapasitanslara karşılık gelir. Genel olarak, iki farklı faz birbiriyle temas ettiğinde, yüzey sınırında pozitif ve negatif yükler karşılıklı dizin halinde düzene sahip olur. Bu dizi Elektrikli Çift Katman olarak bilinir. EDLC'nin yüksek kapasitansı, anot ve katotlar arasındaki elektrik alan değiştirilerek arayüzeyde depolanan yükten kaynaklanır(Layer, 1966),(Conte, 2010),(krishna sailaja ve Jyothika, 2015).

EDLC araştırmalarının ardından yapılan yeni birçok çalışma ile metal oksit ve iletken polimer elektrotlar kullanılmaya başlanmış ve elektrokimyasal kapasitörler geliştirilmiştir(Kurzweil, 2009), (Conte, 2010).1975-1980 yılları arasında Brian Evans rutenyum oksit ile yaptığı çalışmalar sonucunda elektrokimyasal kapasitör geliştirmiştir. Bu çalışmanın sonucunda Evans ayrıca elektrokimyasal kapasitörlerin bataryalardan farkını da ortaya koymuştur(Hossain, 2017).

Elektrokimyasal kapasitörlerde eletkrot ile elektrolit arasındaki Faradik yük ile enerji depolanmaktadır. Faradik reaksiyonlar, elektrot yüzeyinde redoks reaksiyonlarının oluşmasını sağlamaktadır. Elektrokimyasal kapasitörlerde yük hem Helmholtz çift tabaka etkisi hem de elektrot ile elektrolit arasındaki pozitif-negatif yük transferi (psodokapasitans) ile ortaya çıkmaktadır. Elektrokimyasal kapasitörlerdeki temel mekanizma redoks reaksiyonları, eklenme (intercalation) ve eletkro-absobsiyon'dur(Afif ve diğ., 2019). Elektrokimyasal kapasitörler ayrıca psodokapasitör, ultrakapasitör olarak da adlandırılmaktadır. 1994 yılında David A. Evans, tantal elektrolit psodokapastörü geliştirdi. Daha önce üretilen kapasitörlerden farklı olarak tantal elektrolit psodokapasitör çok daha yüksek voltajlarda (200V) yüklenebilmektedir. Rutenyum oksit'ten 5 kat daha fazla kapasitansa sahiptir. Ancak yüksek üretim maliyeti sebebiyle uygulanabilir değildi(Kurzweil, 2009),(Hossain, 2017). 2007 yılına gelindiğinde ise lityum iyon takviye edilmiş elektrostatik karbon elektrotlar geliştirildi. Bu tür bir elektrokimyasal kapasitör yüksek kapasitans değerleri sağlamaktaydı. Ayrıca daha yüksek ve daha kararlı bir hücre çıkış potansiyeli de

sağlamaktadır(Wang ve diğ., 2013). Tüm bu gelişimler sonucunda ticari olarak süperkapasitör üretimi yapmakta olan firmalar ve ürettikleri bazı süperkapasitörlerin özellikleri tabloda verilmiştir( Simon ve Burke,2008),(González ve diğ., 2016).

**Tablo 1.1** Bazı süperkapasitör üreticileri ve ürün özellikleri

| Üretici | V | C(F) | Wh/kg | ESR (m) |
|---|---|---|---|---|
| **Maxwell** | 2,7 | 2800 | 4,45 | 0,48 |
| **Apowercap** | 2,7 | 590 | 5 | 0,9 |
| **Nesscap** | 2,7 | 1800 | 3,6 | 0,55 |
| **Asahi Glass** | 2,7 | 1375 | 4,9 | 2,5 |
| **Panasonic** | 2,5 | 1200 | 2,3 | 1 |
| **BatScap** | 2,7 | 1680 | 4,2 | 0,2 |
| **Power Sys** | 2,7 | 1350 | 4,9 | 1,5 |

## 1.2 Tezin Amacı

Günümüzde toplumun ihtiyaçlarını karşılamak, gelişen ve değişen teknolojiler sonucu ortaya çıkan enerji depolama sistemlerinin ihtiyaçları sebebiyle süperkapasitörler üzerinde birçok çalışma yapılmaktadır. Çalışmalar büyük çoğunlukla yeni elektrot malzemeleri geliştirmek üzerinedir. Bu çalışmada literatüre katkı olması adına elektrotlara uygulanan yüzey modifikasyonlarının bir süperkapasitörün elektrokimyasal özelliklerine olacak etkilerine dair çalışmalar yapılmıştır.Yapılan değişiklerle süper kapasitor özelliklerinin elektrot yüzeyindeki değişiklerle iyileştirilmesi amaçlanmıştır.

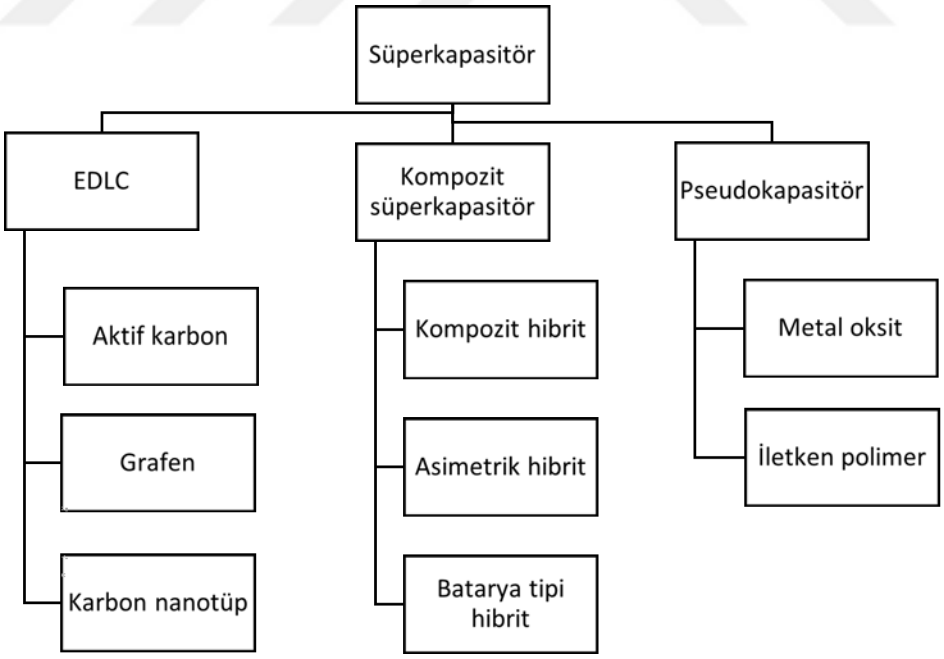
## 1.3 Hipotez

Süperkapasitörler elektrot ile eletrolit arasındaki etkileşimlere bağlı olarak enerji depolayan ve bu enerjiyi transfer eden enerji depolama sistemleridir. Bu etkileşim elektrot yüzeyinde meydana gelmektedir. O halde elektrot yüzeyinde yapılacak her bir değişiklik aynı zamanda süperkapasötör özelliklerini etkileyecektir. Buradan yola çıkarak yüzeyde yapıalcak değişimlerle süperkapasitör özelliklerinin iyileştirmesi mümkündür.

# 2
# LİTERATÜR ÖZETİ

## 2.1 Süperkapasitör Türleri

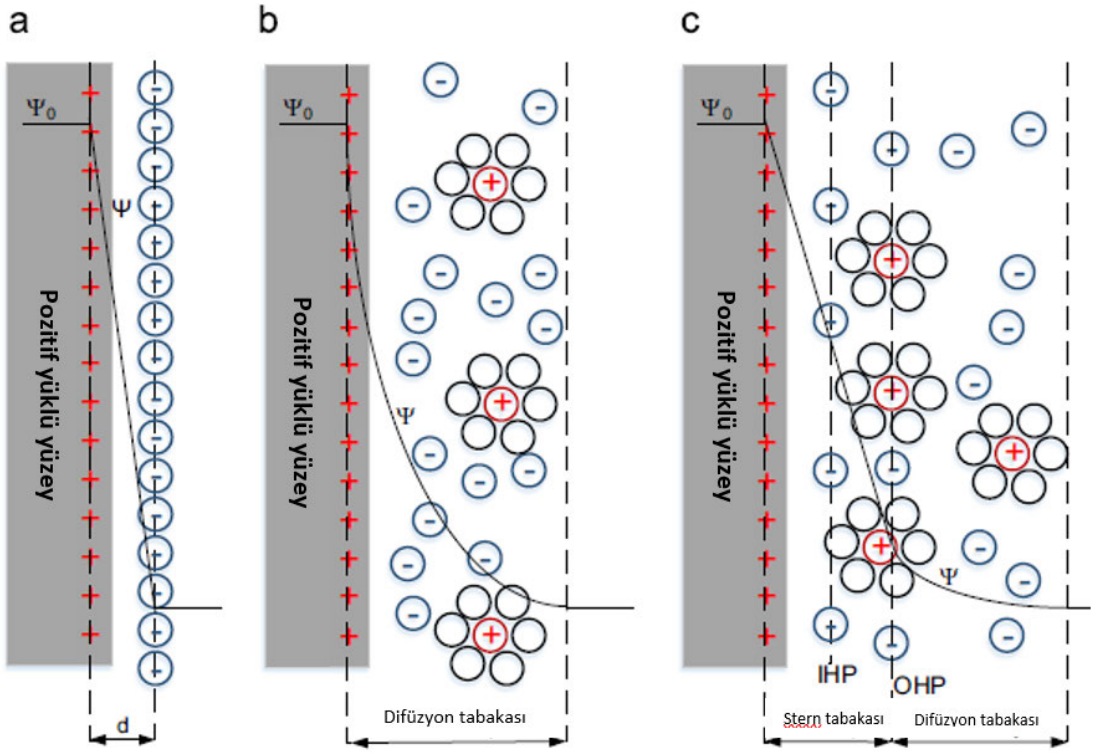
Süperkapasörler çalışma prensiplerine, elektrot ve elektrolit arası etkileşim prensibine bağlı olarak isimlendirilir. Süperkapasitör elektrolit ve elektrodu arasında iki farklı etkileşim bulunmaktadır. Bu etkileşimlerden birincisi EDLC süperkapasitörlerde ortaya çıkan elektrostatik etkileşim diğeri ise pseodukapasitörler(Pc) olarak adlandırılan ve elektrot-elektrolit arasında elektrokimyasal reaksiyonlardır. Temel prensipte iki olmak üzere bir de iki elektrotun iki farklı davranışı birlikte sergilediği hibridkapasitörler (HC) olmak üzere toplamda üç farklı tür süperkapasitör modeli bulunmaktadır(González ve diğ., 2016), (krishna sailaja ve Jyothika, 2015).




**Şekil 2.1** Süperkapasitör Türleri

### 2.1.1 Elektritksel Çift Tabakalı Kapasitörler

Elektrikli bir çift katman, yüklü bir nesne bir sıvıya yerleştirildiğinde ortaya çıkan bir yapıdır. (Raza ve diğ., 2018).Malzemedeki bu yüke karşı elektrolitik sıvıda karşıt yüklü iyonların yüzeye doğru hareketliliği ortaya çıkmaktadır. Yüzeye hareket eden yüklü iyon miktarı malzemenin yüzey geometrisi ve yükün toplanacağı alan miktarı gibi fiziksel etkilere bağlı olarak değişmektedir.(Zhang ve Zhao , 2009). Bir katı ve bir sıvı arasında bu arayüzey için birkaç teori veya model vardır.(McCaffrey ev diğ., 2018). Sırasıyla a) Helmholtz b) Gouy-Chapman c) Stern elektriksel çift tabaka modellemesidir.




**Şekil 2.2** Elektriksel Çift Tabaka Modelleri

Helmholtz modeline göre elektriksel iletken ve yüklü bir malzeme belirli bir atomik mesafede negatif yüklü iyonları kendisine çekmektedir. Helmzholtz modeli düzlemler arasında çift tabakayı açıklamasına karşın süperkapasitörlerde kullanılan nano gözenekli elektrotlardaki gerçek yük dağılımını açıklamak için yeterli değildir (Endo ve diğ., 2001). Gouy-Chapman teorisinde, sıvı içerisindeki yüklü iyonlar yüklü katı faz yüzeyindeki zıt yüklü atomların etrafını sarmakta ve yük uygulanmaya devam ettiği sürece iyonların difüzyonla katı fazın yüzeyine hareket ettiğini, iyonların difüzyon tabakası içerisinde Boltzman dağılımına göre hareket ettiğini ve iyonların kinetik enerjisinin difüzyon tabakasının kalınlığını belirleyeceğini söylemektedir (Bagotsky, V. S. (Ed.).,2005). Bu teoriyi geliştirerek yeni bir açıklama getiren Stern'in teorisine göre yüklü iyonlar yüzeyden belirli bir mesafe uzakta (Stern tabakası)

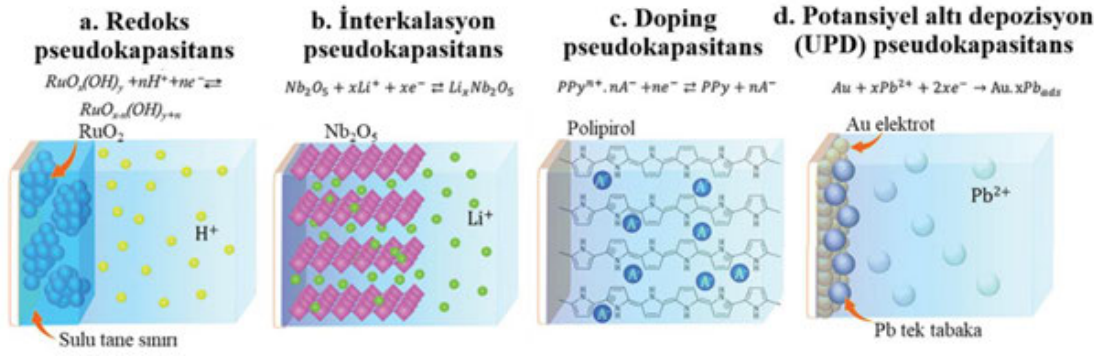
dizilmiştir. Helmholtz'un teorisinin aksine iyonlar büyük oranda elektrot tarafından adsorblanmıştır (Zhang ve Zhao, 2009).

Gözenekli ortamdaki iyon elektrosorpsiyonunun özellikleri, yük depolama işlemini oldukça zorlaştırır ve hala nanoporlarda iyon davranışını tam olarak anlaşılamamıştır. Bir süperkapasitör yüklendiğinde, elektronlar pozitif bir elektrottan negatif bir elektroda harici bir devre aracılığıyla geçmeye zorlanır. Sonuç olarak, elektrolit içindeki katyonlar negatif elektrotta konsantre olur ve pozitif elektrottaki anyonlar harici yük dengesizliğini telafi eden bir çift tabaka oluşturur(Raza ve diğ., 2018). Deşarj sırasında, elektronlar negatif elektrottan harici bir devre vasıtasıyla pozitif elektrot içerisine gider ve gözeneklerdeki her iki iyon türü de hücre boşalıncaya kadar tekrar karışır. İyonlar, sıvı elektrolitte, elektrot malzemesinin gözeneklerinde olduğu gibi hareket etmez. İyonların gözeneklere taşınması, gözenek boyutundan büyük ölçüde etkilenir; bu, çok küçükse gözenekleri erişilmez hale getirir ve çift katmanın kapasitansa katkıda bulunmaz(González ve diğ., 2016),(Ha ve diğ., 2010). Elektriksel çift tabakalı kapasitörler (EDLC), elektrik yükünü elektrostatik adsorbsiyon ile depolamaktadır. Farklı teorilerle açıklanmaya çalışan bu sistemde geleneksel kapasitörlere kıyasla yüksek enerji yoğunluğu elde edilmektedir. Elektriksel iletkenlik ve yüksek yüzey alanı içeren karbon esaslı elektrotlar EDLC için tercih edilmektedir. Farklı formalarda sentezlenebilen karbon esaslı elektrotlar elektriksel iletkenlik yüksek elektrokimyasal kararlılık, yüksek spesifik yüzey alanı ve düşük maliyetleri sebebiyle oldukça cazip bir malzeme grubudur. EDLC sulu çözeltilerde 150-300 F/g, organik elektrolitlerde 100-120 F/g spesifik kapasitans değeri sağlamaktadır(Simon ve Gogotsi, 2008),(Jurewicz ve diğ., 2003),(Cai ve diğ., 2011).

### 2.1.2 Pseudokapasitörler

Pseudokapasitörler (Pc), hızlı ve yüksek oranda geri dönüşlü yüzey veya yüzeye yakın redoks reaksiyonlarına dayanan bir faradik şarj depolama mekanizmasıdır. Bir pseudokapasitif malzemenin elektriksel tepkisi ideal olarak çift katmanlı bir kapasitör ile aynıdır, şarj durumu potansiyel olarak sürekli değişir. Pseudokapasitif bir elektrotta, potansiyel altı biriktirme, geçiş metal oksitlerinin redoks reaksiyonları, interkalasyonlu pseudokapasitans ve ayrıca polimerlerin iletkenliğinde geri dönüşümlü elektrokimyasal doping ve dökümü şekkinde farklı şarj mekanizmaları görülmektedir(Noori ve diğ., 2019).

Bu tür elektrotları oluşturmak için kullanılan malzemeler normalde karbonlar, metal oksitler ve iletken polimerlerdir. EDL şarj depolaması ile birlikte meydana gelen Faradik işlemler, bir elektrotun spesifik kapasitansını arttırır. Pc'lerin kapasitansı bir EDLC'ninkinden 10-100 kat daha yüksek olabilir. Bununla birlikte, bir PC




**Şekil 2.3** Pseudokapasitif şarj mekanizmaları

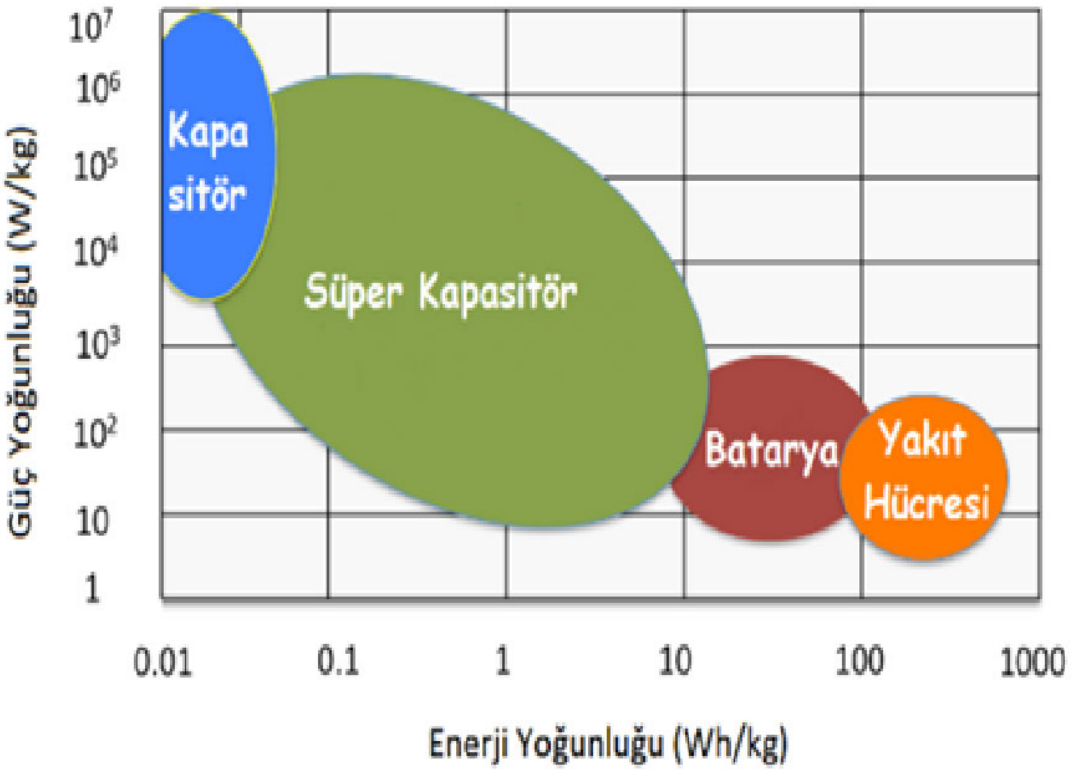
güç performansı, genellikle daha yavaş olan Faradik işlemlerden dolayı EDLC'lerin performansından daha düşüktür. Pseudokapasitif davranış sergileyen elektrotlar, şarj / deşarj döngüsünde şişme ve küçülmeye daha yatkındır; bu nedenle düşük mekanik stabilite ve düşük çevrim ömrü sorunu ortaya çıkmaktadır. Pc elektrotları farklı metal oksitler veya iletken polimerlerden oluşur. Her iki elektrot türünde de redoks reaksiyonları ile oksitlenme veya indirgenme reaksiyonları ile elektrot-elektrolit ilişkisine dayalı yük depolama olayı gerçekleşir(Gonzsález ve diğ., 2016),(Iro ve diğ., 2016).

### 2.1.3 Hibrid Kapasitörler

Hibrid kapasitörler EDLC ve PC elektrotlarının ortak bir süperkapasitör içerisinde birlikte kullanımıyla ortaya çıkmaktadır. Bu birliktelik elektrotların karşılıklı PC ve EDLC davrandığı, her iki davranışın da aynı elektrotlar üzerinde gerçekleştiği sistemler şeklinde ortaya çıkabilir. Bu farklara göre HC kompozit ve asimetrik kapasitör adıyla da anılır(Iro ve diğ., 2016). Yüksek enerji ve güç yoğunluğu istenen uygulamalar için uygundur. Kullanılacak malzeme gruplarının, düşük çevrim kararlılığı, düşük spesifik kapasitans, uzun şarj dolum süresi, düşük güç yoğunluğu gibi zayıf yönlerini farklı grupların birlikteliği ve uyumu ile aşmayı sağlamaktadır.

## 2.2 Süperkapsitör Özellikleri

Tüm enerji depolama sistemleri için temelde istenen özelliklerin başında enerji depolama miktarı, enerji dolum-boşalım performansı, stabilite, ve düşük iç direnç (ESR) gelmektedir. Tüm enerji depolama sistemleri için oluşturulmuş olan "Ragon Plot" sistemlerin enerji ve güç yoğunlukları üzerinden bir sistemin hangi karakterde davrandığını gösterir.




**Şekil 2.4** Ragon plot

Süperkapasitörler şarj ve deşarj hızları olarak bataryalardan çok daha hızlıdır, saniyeler içinde tamamen dolabilmektedir. Ancak bataryalar kadar enerjiyi depolayamamaktadır. Kapasitörler gibi enerjiyi milisaniye içerisinde boşaltama yeteneği olmamasına karşın gayet hızlı değerlere sahiptir. Süperkapasitörlere ait diğer özellikler aşağıdaki tabloda verilmiştir.

**Tablo 2.1** Geleneksel kapasitör, süperkapasitör, batarya özellikleri

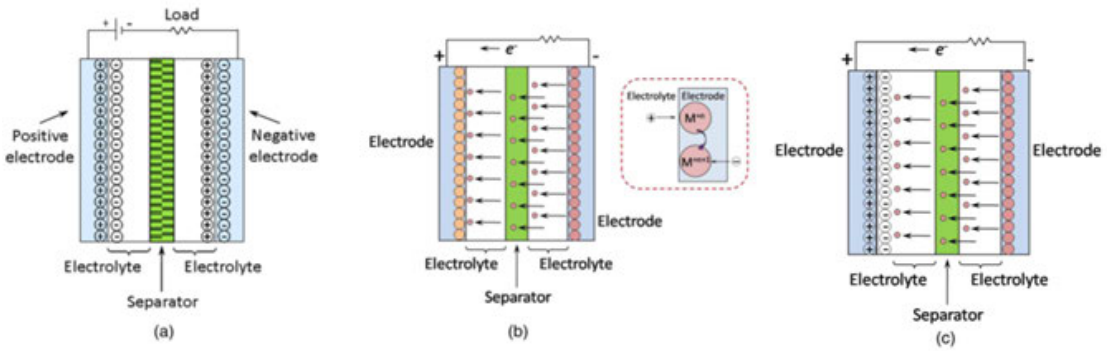
| **Performans Kriteri** | **Batarya** | **Süperkapasitör** | **Kondansatör** |
|---|---|---|---|
| **Şarj Süresi** | 1-5 saat | 0,3-30 saniye | 10-6-10-3 saniye |
| **Deşarj süresi** | 0,3-3 saat | 0,3-30 saniye | 10-6-10-3 saniye |
| **Enerji (Wh/kg)** | 1-100 | 1-10 | <0,1 |
| **Çevrim Sayısı** | 1000 | >500.000 | >500.000 |
| **Spesifik Güç (W7kg)** | <1000 | <10.000 | <100.000 |
| **Çevrim Kararlılığı (%)** | 0,7-0,85 | 0,85-0,98 | >0,95 |
| **Çalışma Sıcaklığı** | -20-100 | -45-65 | -20-65 |

Sc'ler ömür açısından bataryalardan çok daha uzun süre kullanılabilir. Aynı zamanda kararlılık açısından çok yüksek değerlere sahiptir. On binlerce defa kullanılmasına rağmen ilk günkü kararlılıklarına yakın değerlerde performans sergileyebilmektedir. Düşük ESR değerine sahip oldukları için ESS'ler içerisinde enerji verimliliği açısından öne çıkmaktadır. Aynı zamanda ısınma problemi görülmemektedir. Çok düşük

sıcaklıklarda çalışabilmekte ve ısıl kararlılık göstermektedir. Bu özellikleri sayesinde farklı kritik ve özel uygulamalar için cazip sistemlerdir.

## 2.3 Süperkapsitör Bileşenleri

Sc'ler bileşenleri geleneksel kapasitörlere benzer olup elektrotlar arasında yalıtkan bir ortam yerine iyonik iletken bir elektrolit barındırır. Ek olarak iki elektrotu birbirinden ayırmak ve kısa devrelerin önüne geçmek için elektrolit ile beraberinde ayırıcı kullanılır. Tüm Sc türlerine ait bileşenlerin şematik gösterimi şekildeki gibidir. Sırasıyla a) EDLC b)Pc, c)HC'e aittir.




**Şekil 2.5** Süperkapasitör temel tasarımı

Ayırıcı ve elektrolit malzemeleri belirli sayıda ve bilinir olsa da çok farklı türde elektrot malzemesi bulunmaktadır. Sc üzerine yapılan çoğu çalışma elektrot geliştirilmesi üzerinedir. Sc'nin özelliklerini en büyük ölçüde etkileyen bileşen elektrotlardır. Elektrot yüzey modifikasyonu yüzeylerin aktif malzemeler ile kaplanması yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi halen hızlı bir şekilde devam etmektedir. Yaygın olarak üzerine araştırma yapılan ve akademik çalışmalarda yer verilen bileşenler aşağıdaki tablodaki gibidir.

Malzemelerin Sc kapasitansına doğrudan etkisi vardır. Bu etki doğrusal olarak ifade edilemese de malzemenin kendine özgü değeridir. Bir metal yüksek güç yoğunluğu sağlarken başka bir metal yüksek kararlılık ve hızlı dolum-boşalım özelliği ile öne çıkabilmektedir. Bu nedenle her malzeme için birçok geliştirme ve iyileştirme yapılarak zayıf yönlerin iyileştirilmesi istenmektedir.

Aynı zamanda birçok organik esaslı atıklardan da elektrot malzemesinin geliştirildiği çalışmalar bulunmaktadır. Bu atıklar birkaç işlemden geçirilerek yüksek spesifik yüzey alanı sunmaktadır. (González ve diğ, 2016). Sahip oldukları yüksek yüzey alanı elektrot-elektrolit etkileşimi açısından geniş bir alan sunmaktadır. Geleneksel

**Tablo 2.2** Yaygın süperkapasitör bileşen malzemeleri

| **Elektrot** | **Elektrolit** | **Ayırıcı** |
|---|---|---|
| Aktif karbon, grafen karbon aerojel | Li2SO4, Na2SO4, K2SO4 | Polivinil alkol (PVA) |
| Poli-(3,4-etilendioksiyofen, polipropil, polianilin | HCl, KCl, KCl, HCl-NaCl | Polietilen |
| Ru2O, IrO2, MnO2, NiO, Co2O3, SnO2, V2O5, MoOx | PVA-H2SO4 jel elektrolit | Seramik- gömülü |
| Organik Atıklar | KCl-KBr içerisinde H2SO4, Li2SO4,K2SO4 | Polipropilen |

kapasitörlerden de bilindiği gibi kapasitans ve yüzey alanı arasında doğrusal bir ilişki vardır.

### 2.3.1 Elektrot

Farklı tür yapı ve özellikte elektrot üretmek ve bu elektrotlardan Sc yapmam mümkündür. Elektrot malzemeleri EDLC ve Pc için genelleştirerek sunmak hem özelliklerin anlaşılması hem de tercih kolaylığı sağlayacağı için etkili olacaktır.

#### 2.3.1.1 Karbon Esaslı Elektrotlar

Karbon elementi sağladığı elektriksel çift tabaka nedeniyle EDLC'lerin temelini oluşturur. Birçok karbon esaslı malzeme elektrot olarak seçilebilir. Bunların başında aktif karbon gelmektedir. Aktif karbon sunduğu yüksek spesifik yüzey alanı sayesinde elektrolit iyonları ile geniş yüzeyde etkileşim sağlamaktadır. Bu sayede yüksek güç yoğunluğu ve nispeten düşük enerji yoğunluğu sağlamaktadır(Iro ve diğ., 2016).

Karbon esaslı maddelerden, bitkisel atıklardan bitkilerden birtakım fiziksel veya kimyasal yöntemlerle üretilebilmektedir.(Wei ve Yushin, 2012). İleri teknik üretim yöntemleriyle 3000m2/g spesifik yüzey alanına sahip aktif karbon elektrot malzemeleri geliştirmek mümkündür. Bu sayede yüksek elektrokimyasal sonuçlar başarılmış olur(Lufrano ve Staiti, 2010). Poroz aktif karbon (2000 m2/g) ile yapılan bir araştırmada 370 F/g spesifik kapasitans ve % 99 çevrim kararlılığı (10000 çevrim) değerlerine ulaşılmıştır.

Ancak karbon ailesinin en değerlisi grafendir. Grafen sahip olduğu mükemmel elektriksel ve fiziksel özellikler sayesinde Sc elektrodu olarak çok ilgi görmektedir(Liu ve diğ., 2010).Yapılan çalışmalarda 550 F/g spesifik kapasitans değerinde ve üzerinde değerlere ulaşılmıştır(Iro ve diğ., 2016).

Grafen gibi karbon nanotüp (CNT) de elektrot malzemesi olarak kullanılmakta ve 120 F/g spesifik kapasitans değerlerine çıkabilmektedir. CTN 500 m2/g spesifik yüzey alanına sahip olabilmektedir(Pandolfo ve Hollenkamp, 2006).

**Tablo 2.3** Grafen bileşenli elektrot malzemeleri ve spesifik kapasitans değerleri

| **Elektrot** | **Ölçüm yöntemi** | **Hücre modeli** | **Spesifik kapasitans (F/g)** | **Referans** |
|---|---|---|---|---|
| Grafen/PANİ nanokompozit | CV | 3 elektrot | 267 | Souza ve diğ., 2017 |
| rGO/CTN@PANİ kompozit | CCD | 2 elektrot | 36 | Liu ve diğ., 2018 |
| Grafen/PANİ/Co2O4 | CV | 3 elektrot | 649 | Qian ve diğ., 2016 |
| rGO/PANİ kompozit | CCD | 3 elektrot | 596 | Tang ve diğ., 2017 |
| Grafen-PANİ kompozit | CCD | 2 elektrot | 1506 | Yu ve diğ, 2018 |
| Poroz grafen-PANİ nanodizin kompozit | CCD | 3 elektrot | 752 | Tabrizi ve diğ., 2018 |
| Fe2O3 nanopartikül@N doplanmış grafen | CCD | 3 elektrot | 267 | Wang ve diğ., 2014 |

#### 2.3.1.2 Metal Oksit Elektrotlar

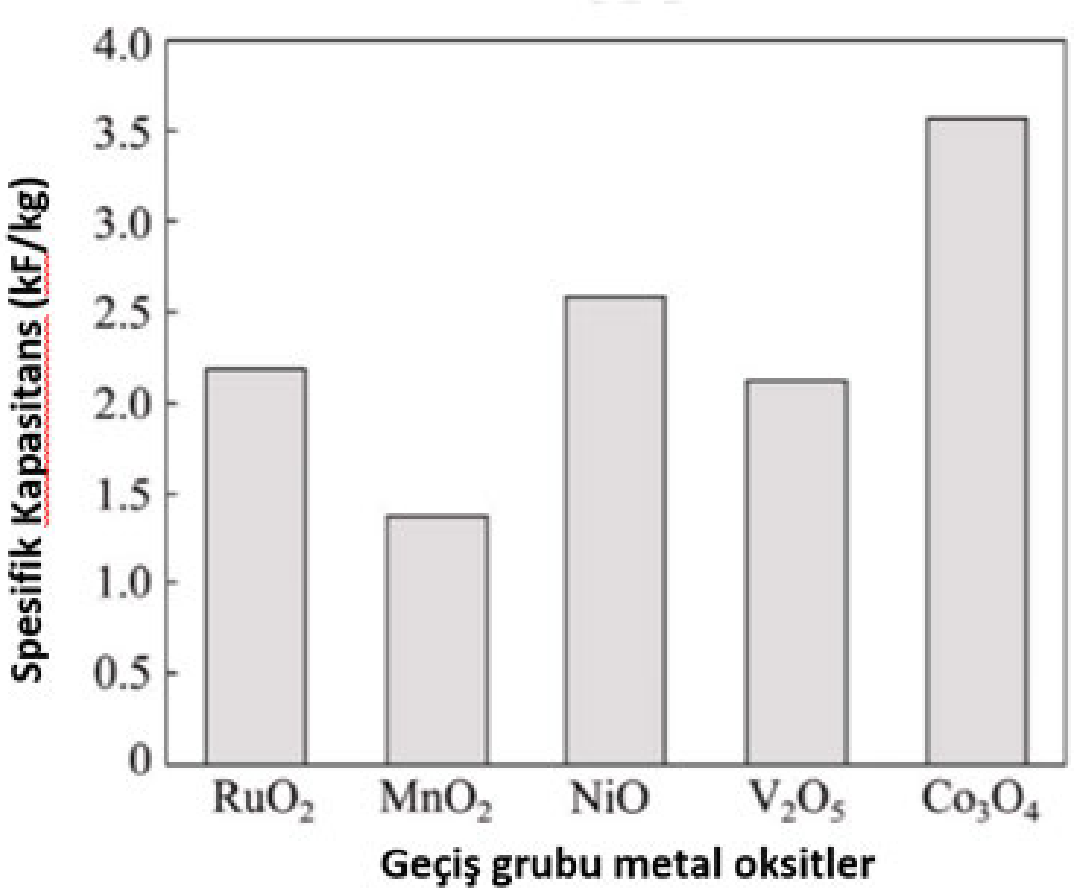
Pc'lerin elektroları için tercih edilirler. Gözenekli metal sacların yüzeyinde metal ve elektrolit arasındaki redoks reaksiyonu ile ortaya çıkan oksit tabakası nedeniyle bu isimle anılırlar. Potansiyel altında oluşan oksit tabakanın potansiyel uygulanmadığı durumda kendiliğinden indirgenmesi ve serbest elektrotların elektrik enerjisi üretmesini sağlar.

Birçok metal elektrot malzemesi olarak seçilebilir Başlıca metaller Ru, Mn, Ni, Al, Fe, Co ve Mo'dur. Çok yüksek spesifik enerji değerlerine sahiptirler, 1000 F/g değerine ulaşmak mümkündür(González ve diğ., 2016). Yüksek enerji yoğunluğunun yanında aynı zamanda metal oksit elektrotlar yüksek çevrim ömrü, yüksek ısıl kararlılık sunmaktadır. ESR değerleri çok düşüktür(Ha ve diğ., 2010).

Sahip olduğu özellikler sayesinde yüksek spesifik kapasitans sağlaması nedeniyle geçiş metal oksitleri (TMO) elektrot malzemesi olarak en ideal malzemelerdir(Fan ve diğ., 2015). NiO, MnO2,Ru2O, Co3O4 ve V2O5 en yaygın TMO çeşitleridir. Şekil 2.6'da TMO'ların teorik spesifik kapasitans değerleri verilmiştir (Yi, 2018).

Rutenyum oksit (Ru2O) yüksek spesifik kapasitans değerlerine sahip olması ve yüksek iletkenliği, termal kararlılığı sebebiyle Pc elektrot malzemesi olarak kullanılmak için oldukça uygundur. (Wang ve diğ., 2015).Ek olarak Düşük potansiyel aralığında (1.2 V) üç farklı oksidasyon reaksiyonuna sahiptir. Yüksek kapasitans değerlerine sahip olmasına karşın RuO2 elektrot olarak kullanmak için yüksek maliyetlidir. Ayrıca

şarj-deşarj sırasında RuO2 partiküllerinin topaklaşmaya uğraması sebebiyle düşük çevrim kararlılığına sahiptir(Xu ve diğ., 2015).Zehirleyici olması ve diğer geçiş metallerinden nadir olması sebebiyle havacılık ve askeri alanlar dışında geniş kullanım alanları bulamamaktadır(Kate ve diğ., 2018).




**Şekil 2.6** Geçiş grubu metal oksitlerinin spesifik kapasitans değeri

RuO2 asidik ve alkali çözeltilerde farklı pseudokapasitif reaksiyonlar sergilemektedir(Zheng ve diğ., 1995). Asidik çözeltilerde tersinir reaksiyonlar ve elektro-adsorbsiyon reaksiyonları çok daha hızlı gerçekleşir. Yüzeydeki Ru(ll) atomu oksidasyon sırasında Ru(lV)'e dönüşür.600 F/g spesifik kapasitans değeri elde edilir(Kim İ, ve Kim K., 2006). Bu sistem için Ru içeren sulu çözeltilere ihtiyaç duyulmaktadır. Ancak hem böyle bir sistemin pahalı olması hem de sulu çözeltilerdeki 1V çalışma limiti sebebiyle daha küçük elektronik sistemler için kullanılabilmektedir. Alkali çözeltilerde oksidasyon reaksiyonları şarj sırasında RuO4(-2), RuO4(-1) ve RuO4 şeklinde gerçekleşirken deşarj sırasında RuO2'ye dönmektedir(Wu ve diğ., 2002).

Pc'lerde enerji depolama reaksiyonları yüzeyde gerçekleştiği için rutenyum oksit esaslı Pc'lerde spesifik yüzey alnını arttırmak için elektrot yüzeyinde RuO2 biriktirerek yüzey miktarını arttırmak, altlık yüzeyini yüksek yüzey alanına sahip RuO2 ince

film kaplamak veya nanometre boyutlu oksit elektrotlar kullanılarak çalışmalar yapılmaktadır(Zheng ve diğ., 2008),(Yu ve diğ, 2006),(Zheng ve diğ., 2008). Nano boyutlu RuO2/karbon elektrolar kullanılarak yapılan bir çalışmada karbon yüzeyinde düşük oranlarda RuO2 biriktirilmiş ve spesifik kapasitans değeri 850-1200 F/g değerlerine ulaşmıştır(Hu ve diğ., 2004). Benzer şekilde yüksek maliyeti düşürmek için SnO2 elektrot üzerinde yaş çöktürme yöntemiyle biriktirilen RuO2 ile 720 F/g spesifik kapasitans değeri elde edilmiştir(Wu ve diğ., 2002).

RuO2 esaslı yüksek performanslı Pc üretmek için kullanılan en ilgi çekici yöntemlerden biri de üçlü hibrit kompozit elektrot malzemeleridir. Bu yöntemle yapılan bir araştırmada çift duvarlı karbon nanofiber-RuO2-polybenzimidazol üçlü kompozit elektrot kullanılmış ve 1060 F/g spesifik kapasitans değeri elde edilmiştir.(Balan ve diğ., 2013).

Mangan oksit (MnO2) çevreci oluşu, daha geniş çalışma aralığı ve düşük maliyeti sebebiyle RuO2 yerine tercih edilebilir. Ancak düşük elektriksel ve iyonik iletkenlik sebebiyle kapasitans değerli sınırlıdır(Qu ve diğ., 2014). Pseudokapasitif karakterler MnO2'nin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı değişmektedir. Mikroyapısal özellikler çevrim kararlılığını etkilerken spesifik kapasitans değeri kimyasal özelliklere bağlı değişmektedir. Üretim sürecine bağlı olarak değişen morfoloji, mikroyapı ve bileşim özellikleri MnO2'nin özelliklerini belirlemektedir(Chang ve diğ., 2009). alfa-MnO2 fazı için spesifik kapasitans değeri 195-275 F/g iken gama-MnO2 fazı için 20-30F/g, sigma-MnO2 fazı için 236-350 F/g değerlerinde olabilmektedir(Brousse ve diğ., 2006),(Ghaemi ve diğ., 2008).

Hem malzemelerin spesifik kapasitans değeri kalınlık arttıkça düşeceği hem de MnO2'nin düşük iletkenliği sebebiyle spesifik kapasitans değeri 400'den 177 F/g değerine düşmektedir(Nagarajan ve diğ., 2007). Bu nedenle MnO2 elektrotlar ince film teknolojisiyle üretilerek yapılan çalışmalarda 600 F/g spesifik kapasitans sağlamıştır(Hu ve Wang, 2003). Mezoporoz MnO2 ve dikey yönlendirilmiş karbon nanofiber kullanılarak elde edilen çekirdek-kabuk (core-shell) nanopartikül kompozit malzeme kullanılarak 473 F/g spesifik kapasitans değeri elde edilmiştir(Klankowski ve diğ., 2015).

Nikel oksit (NiO) Sc'ler TMO grubu içerisinde yer alan ve yüksek teorik kapasitans,fiziksel ve kimyasal kararlılık yüksek yüzey alanı düşük maliyet ve çevreci oluşu sayesinde diğer metal oksitlerin önüne geçmektedir. Farklı morfolojilerde (nanoribbon, nanosheet, nanowire, nanoflake ve nanoparticle) üretimi kolaydır ve farklı birçok yöntemle (hidrotermal,kimyasal daldırma, solvotermal, mikrodalga yardımlı hidrotermal, elektorkimyasal biriktirme) üretilebilir(Mohd Abdah ve diğ.,

2020). İlk olarak 1996 yılında NiO elektrotlar Pc malzemesi olarak denenmiş ve 200-256 F/g spesifik kapasitans değeri göstermiştir(Liu ve Anderson, 1996). Nanotüp NiO formundaki bu elektrot malzemesine ek olarak elektrospinning yöntemiyle elde edilmiş nanowire NiO elektrotlar 670 F/g spesifik kapasitans ortaya koymuştur( Vidhyadharan ve diğ., 2014). Nispeten yüksek olmasına karşın halen yetersiz olan nanowire formu yerine araştırmacılar aktif yüzey alanını arttırmaya odaklanmış ve polen şekilli NiO nanoparçaçıklar üretmiştir. Bu form sonucunda 1589 F/g değerine ulaşılmıştır(Wang ve diğ., 2017).

NiO yerine 2081 F/g teorik spesifik kapasitans değerine sahip nikel hidroksit (Ni(OH)2) elektrotlarda tercih edilebilir. Ni(OH)2'nin iki farklı fazı yaygın olarak kullanılmaktadır. Oksidasyon potansiyeli daha yüksek olmasından dolayı sağladığı yüksek kapasitans değerlerine karşın daha az kararlıdır ve alkali elektrotlar kullanıldığında ilk formlarına geri dönme eğilimindedirler(Shi ve diğ. 2017). NiO ve Ni(OH)2'ye ait redoks reaksiyonları denklemlerdeki gibidir:

$$NiO + OH- = NiOOH \tag{2.1}$$

$$Ni(OH)2 + OH- = NiOOH + H2O + e \tag{2.2}$$

**Tablo 2.4** Ni esaslı elektrot modelleri ve elektrotlara ait özellikler

| **Elektrot** | **Yüzey alanı (m2/g)** | **Spesifik kapasitans (F/g)** | **Çevrim kararlılığı (çevrim sayısı)** | **Referans** |
|---|---|---|---|---|
| NiO nanokolon | 102 | 686 | %100 (1000) | Wang ve diğ., 2020 |
| NiO ağ tipi nanopatlak | 290 | 309 | %89 (4000) | Xia ve diğ., 2011 |
| NiO poroz mikroçiçek | 62 | 1678 | %99 (1000) | Pang ve diğ, 2012 |
| NiO nanoçiçek | 159 | 480 | Belirtilmemiş. | (Kim ve diğ., 2013 |
| NiO poroz nanosac | 394 | 1025 | %98 (500) | Sun ve diğ., 2011 |
| NiO poroz nano/mikro küre | 216 | 525 | %98 (2000) | Yuan ve diğ., 2009 |
| Ni(OH)2 nanoküre | 349 | 1718 | %100 (1000) | Xingve diğ., 2012 |
| Ni(OH)2poroz film | | 1624 | %59 (500) | Kong ve diğ., 2011 |

NiO'nun enerji depolama mekanizması yüzey adsorsiyonu ve hidroksil (OH-) iyonu ile yaptığı redoks reaksiyonu ile gerçekleşirken; Ni(OH)2'nin mekanizması H+ iyonu interkalasyonu ile gerçekleşmektedir.H+ iyonunun daha küçük çapta olması sebebiyle daha kolay yayılabilmesine karşın her iki tür elektrotta da iletkenlik sebebiyle kısıtlamalar ortaya çıkmaktadır. Elekrot malzemesi olarak nanopartikül yapılar kullanarak veya yüksek gözenek içeren elektrotlar tercih ederek spesifik yüzey alanı

arttırılabilir. Bu sayede daha fazla elektrolit teması, difüzyon yolunun kısalması ve iyon elektron transfer oranının artması sağlanabilir(Srinivasan ve diğ., 2000).

Ni esaslı elektrotların pseudokapasitif davranışlarını geliştirmek için tercih edilebilecek bir diğer yöntem ise nanokompozit formlardır. NiO dekore edilmiş karbon nanopatlak (nanoflake) formlu kompozit mazlemeler 1181 F/g spesifik kapasitans ve % 66,2 kapasitans kararlılığı sergilemektedir. (Jing ve diğ., 2015).Bu karşın CVD yöntemiyle Ni köpük altlık üzerinde doğrudan büyütülen NiO/CNT kompozit elektrot 3300 F/g spesifik kapasitans sergilemektedir(Tang ve diğ., 2012).

Vanadyum oksit (V2O5) kendine özgü katmanlı yapısı ve geniş potansiyel aralığında çalışma olanağı sunması ve farklı oksit değerliklerine (+2, +5) sahip olması sebebiyle TMO arasında Pc elektrotu olarak kullanım için uygundur(Xu ve diğ., 2018). Yüksek porozite içeren GO/V2O5 kompozit malzeme ile elde edilen nanofiber yapılı elektrotlar kullanılarak elde edilen spesifik kapasitans değeri 453 F/g'dır(Thangappan ve diğ., 2014). Elektrospinning yöntemiyle elde edilen çok kanallı CNF üzerine büyütülmüş amorf V2O5 kompozit malzeme ile yapılan çalışma sonucunda 739 F/g spesifik kapasitans değeri elde edilmiştir. Bu yapı aynı zamanda elektrot-elektrolit arasındaki etkileşimi arttırmış ve yük transfer direncinin düşmesi sağlamıştır(Huang ve diğ., 2016).

Kobalt oksit (Co3O4) kendine özgü redoks reaksiyonları sebebiyle Pc elektrot malzemesi olarak ideal bir malzemedir. Teorik olarak çok yüksek spesifik kapasitans değerine sahiptir(Meng ve diğ., 2013).Co3O4 kapasitif özellikleri malzemenin yapısal morfolojisine ve Co atomunun değerliğine bağlı olarak değişim göstermektedir. Elektrokimyasal kararlılığını ve elektriksel iletkenliğini arttırmak için hibrit veya kompozit elektrotlar üretilebilir.Co3O4 nanopartiküller kullanılarak CNF üzerinde büyütülerek elde edilen bir kompozit elektrot 483 m2/g) spesifik yüzey alanına sahip olabilmektedir. Bu tür bir malzeme kullanılarak yapılan çalışmada 911 F/g spesifik kapasitans ve % 78 şarj kararlılığı (1000 çevrim) ortaya konmuştur(Iqbal ve diğ., 2016).

Farklı nanopartikül formları veya kompozit elektrotlara ek olarak birden çok metal oksit malzemeler de birlikte kullanılarak yeni elektrot türleri bulunmaktadır. Karışık geçiş metal oksitleri (MTMO) olarak adlandırılan bu yeni nesil malzemeler çok farklı formlarda üretilmekte ve yüksek performanslar sergilemektedir. Tek tip TMO ile kıyaslandığında MTMO malzemeler elektron transferi için daha düşük aktivasyon enerjisine ihtiyaç duymaktadır. Bu sebeple daha yüksek elektriksel iletkenlik ve daha yüksek spesifik kapasitans değerlerine ulaşmak mümkündür. Spinel metal kobaltitler (MxCo3-xO4) Co3O4'ün yapısı gereği süperkapasitör uygulamaları için

uygulanabilirdir. Çok yüksek cevrim kararlılığı sağlamaktadır. (Kate ve diğ., 2018). Kobalt metali gibi Ni, Mn, V, Zn, Fe vb. TMO'lerin karışık formlarda sentezlemek mümkündür. Bu yöntemler ve yöntemlerin etkileri Tablo 2.5'te verilmiştir(Low ve diğ., 2018).

**Tablo 2.5** Elektrot sentez yöntemleri avantaj ve dezavantajları

| **Sentez Yöntemi** | **Avantaj** | **Dezavantaj** |
|---|---|---|
| **Hidrotermal/solvotermal** | Yüksek saflıkta malzeme üretimi<br>Büyük ölçekli üretim<br>Kolay üretim | Yüksek sıcaklık yüksek basınç |
| **Mikrodalga destekli** | Büyük ölçekli üretim<br>Reaksiyon süresi ve reaksiyon hızı kontrolü | Yapısal ve morfolojik kontrol kısıtlaması |
| **Sol-jel** | Düşük reaksiyon sıcaklığı<br>Yüksek saflıkta malzeme üretimi<br>Büyük ölçekli üretim | Poroz film üretimine uygun olmayış |
| **Elektrodeposizyon** | İstenen morfolojide kompozit üretimi | Büyük ölçekli üretime uygunsuzluk |
| **Kimyasal Çöktürme** | Büyük ölçekli üretim<br>Yöntem basitliği<br>ortalama sıcaklık değerleri | Nano partiküllerin yapısal ve morfolojik davranışlarının kontrolü kısıtlaması |

MTMO elektrotlar ile yapılan çalışmalar sonucunda ortaya konan kapasitif değerler Tablo 2.6'daki gibidir.

**Tablo 2.6** Farklı Yöntemlerle Sentezlenen Farklı Formlardaki MTMO Elektrotların Spesifik Kapasitans Değerleri

| **Morfoloji** | **Sentez Yöntemi** | **Spesifik kapasitans (F/g)** | **Çevrim kararlılığı (çevrim sayısı)** | **Refereans** |
|---|---|---|---|---|
| Fe-Co oksit nanopartikül/ buruşturulmuş grafen | Aerojel sprey piroliz | 325 | %80 (2000) | Kim ve diğ., 2013 |
| rGO sarılmış poroz NiCo2O4 | Hidrotermal | 2300 | %95 (5000) | Al-Rubaye ve diğ., 2 |
| NiCo2O4 nanodemet/rGO | Hidrotermal | 1278 | %95 (1000) | Wang ve diğ., 2015 |
| 1D NiCo2O4 nanorod /grafen | Hidrotermal | 1292 | %145 (2000) | Samantara ve diğ., |
| NiCo2O4 nanosac/rGO | Solüsyon bazlı | 1186 | %97 (100) | Ma ve diğ., 2015 |
| Spinel NiCo2O4 nanowire /rGO | Hidrotermal | 1248 | %90 (2000) | Zhang ve diğ., 2018 |
| N doplanmış 3D grafen-CNT köpük üzerinde balpeteği formlu NiCo2O4@Ni(OH)2 | Piroliz | 1810 | %87 (5000) | Tong ve diğ., 2018 |

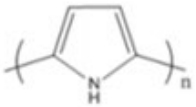
#### 2.3.1.3 İletken Polimerler

Farklı iletken polimerler, kolay üretim ve düşük maliyet nedeniyle süperkapasitör elektrot malzemesi olarak yaygın şekilde araştırılmıştır. İletken polimerler, karbon bazlı elektrot malzemeleri ile karşılaştırıldığında nispeten yüksek kapasitans ve ESR değerine sahiptir. Polimerlerin üretilmesi için kullanılabilecek farklı elektrot konfigürasyonları vardır, n / p tipi konfigürasyon, bir negatif yüklü (n katkılı) ve bir pozitif yüklü (p katkılı) elektrot içeren, yüksek enerji ve yoğunluklara rağmen, n katkılı iletken polimer elektrot malzemelerinin eksikliği, bunların kapasitelerine ulaşmak için sınırlı psuedokapasitörlere sahip değildir. İletken polimerler de metal oksitler gibi yük depolamak ve ve serbestleştirmek için redoks reaksiyonlarını kullanır. Oksidasyon doping işlemidir. Oksidasyon sırasında iyonlar polimer iskelet içine aktarılır. Redüklenme işle ise de-dopingdir ve bu durumda iyonlar çözeltiye geri verilir. İletken polimerlerde uzun çevrimlerde redoks reaksiyonları sırasında mekanik gerilmeler ortaya çıkmaktadır(González ve diğ., 2016),(Iro ve diğ., 2016).

Polimer elektrotlar akım toplayıcı üzerine ince film olarak biriktirilerek elde

edilebilirler. Bu ince film yeterli spesifik yüzey alanına sahipse 1000 F/g spesifik kapasitans değerine ulaşmak mümkündür(Mohd Abdah ve diğ., 2020).

İletken polimer elektrotlarda elektriksel yük yüzeyde depolandığı gibi tüm yapı içerisinde de depolanır. Bu sayede elektrot ile tüm elektrot arasında bir etkileşim söz konusudur. Bu sebeple elektrotun elektriksel iletkenliği son derece önem arz etmektedir(Syed Zainol Abidin ve diğ., 2017). Elektrot malzemesi olarak Polipropil (PP), polianilin (PANİ), poly-(3,4-etilendioksitiyopen) (PEDOT) yaygın olarak kullanılmaktadır.

| Polimer | Kimyasal Yapı | İletkenlik (S/cm) | Rerefrans |
|---|---|---|---|
| PANi |  | 0.1–5.0 | (Ryu, 2002) |
| PPy |  | 10–50 | (Faverolle ve diğ., 1998) |
| PEDOT |  | 300–500 | (Lota ve diğ., 2004) |

**Şekil 2.7** Polimer esaslı Sc elektrot malzemeleri ve özellikleri

Anilin monomerlerinin elektrokimyasal biriktirilmesiyle elde edilen PANİ elektrotlar düşük-orta pH aralığında sülfirik asit (H2SO4), hidroklorik asit (HCl), fosforik asit (P3O4) gibi elektrolitler aracılığıyla üretilir(Sarı ve diğ., 2003).

Kapasitif özelliklerini iyileştirmek için karbon esaslı malzemelerle birlikte kompozit elektrotlar sentezlenerek kullanılırlar. Bu yöntemle üretilmiş bir elektrot 456F/g spesifik kapasitans ve %84 çevrim kararlılığı (1500 çevrim) sergilemektedir(Ke ve diğ., 2016).

PANİ/GO kompozit elektrotlar kullanılarak üretilen bir simetrik süperkapasitorün %91,2 (1000 çevrim) çevrim kararlılığı sergilediği belirtilmiştir. Bu durum elektrolitin elektrot içerisine emilimi ile açıklanmaktadır(Zhang ve diğ., 2011),(Mohd Abdah ve diğ., 2020). PP elektrotlar yüksek elektroaktif özelliği, yüksek iletkenliği yüksek şarj deşarj çevrimi ve yüksek teorik kapasitans (620 F/g) değerleri sayesinde elektrot malzemesi olarak oldukça caziptir(Sun ve diğ., 2010),(Snook ve diğ., 2011). PEDOT esaslı elektrotlar çok yüksek iletkenlik ve yüksek elektrokimyasal kinetik özelliğe sahip olması sebebiyle bu grup içerisinde kendine yer bulmaktadır. Kimyasal yöntemlerle veya elektropolimerizasyon ile kolayca üretilebilmektedir. Tabloda farklı yöntemlerle

üretilmiş iletken polimerlerin kapasitif özellikleri verilmiştir.

**Tablo 2.7** Farklı Yöntemlerle Sentezlenen Polimer Elektrotların Spesifik Kapasitans Değerleri

| **Elektrot** | **Yöntem** | **Spesifik kapasitans (F/g)** | **Çevrim kararlılığı (çevrim Sayısı)** | **Referans** |
|---|---|---|---|---|
| **PANİ** | | | | |
| PANİ/GO nanofiber | Anilin adsorbsiyonu, in-situ polimerizasyon | 780 | %91 (1000) | Zhou ve diğ. 2018 |
| PANİ nanofiber/rGO | İn-situ polimerizasyon, hidrotermal indirgeme, sülfür fonksiyolaştırması | 324 | - | Jin ve diğ., 2018 |
| **PP** | | | | |
| Nano PP/ karbon nano fiber | elektrodepozisyon | 148 | %91 (5000) | Huang ve diğ., 2017 |
| PP-rGO/ modifiye nano demet fiber | elektrodepozisyon | 126 | %40 (1000) | Hamra ve diğ., 2018 |
| **PEDOT** | | | | |
| PEDOT/ karbon fiber kompozit | İn-situ polimerizasyon, hidrotermal | 203 | %86 (12000) | Rajesh ve diğ., 2017 |
| PVA-GO/PEDOT | elektrospining | 224 | %71 (5000) | Abdah ve diğ., 2017 |

Tabloda görüldüğü iletken polimer elektrot üretimi için birçok farklı yöntem kullanılabilmektedir. Tabloya ek olarak yarıca iletken polimerler ve TMO malzemeler birlikte kullanılarak elde edilen süperkapasitör uygulamaları da bulunmaktadır.

### 2.3.2 Elektrolit

Elektrolit süperkapasitör performansında önemli bir rol oynar. Elektrolit konsantrasyonu, süperkapasitörün şarjı sırasında özellikle organik elektrolit "elektrolit açlık etkisi" için tükenme problemlerini önlemek için yüksek olmalıdır. Elektrolit haznesi, büyük elektrot yüzeyine kıyasla çok küçükse, bir süper kapasitör hücresinin performansı düşecektir. Elektrolitlerde dikkate alınması gereken en önemli özellikler sıcaklık katsayısı ve bir süperkapasitörün ESR'sini belirleyen iletkenliktir. Diğer gereksinimler arasında geniş bir voltaj aralığı, yüksek elektrokimyasal stabilite, yüksek iyonik konsantrasyon, düşük çözülmüş iyon yarıçapı, düşük viskozite, düşük uçuculuk, düşük toksisite, düşük maliyet ve yüksek saflıkta bulunabilirlik sayılabilir(

Pal ve diğ. 2019).

Bir çözeltinin spesifik iletkenliği, karışık çözücülerin seçilmesi, iyonların çözülmesi ve çözeltinin viskozitesinin değiştirilmesiyle ampirik olarak optimize edilebilir(Xu, 2004). Ayrıca, termodinamik potansiyel elektro-kimyasal stabilite aralığı, sulu olmayan elektrolitler için sulu çözeltilerden daha yüksek olduğundan çok önemlidir. Elektrotların ve akım toplayıcıların korozyonu da önemlidir. Bu, elektrolitlerin ve pH üzerindeki sulu elektrolitlerin doğasına bağlıdır. Nihai sistemlerin uygulanabilirliğini sağlamak için herhangi bir malzeme /elektrolit çifti için potansiyel güvenli ve geri dönüşümlü çalışma aralığı hakkında bir ön çalışma yapılması gerekmektedir(González ve diğ., 2016).

Sulu elektrolit, inorganik elektrolit, organik elektrolit, redoks-aktif elektrolit, katı-yarı katı elektrolit şeklinde farklı elektrolit grupları bulunmaktadır. Tablo 2.8'de farklı sulu elektrolitlerin kullanıldığı süperkapasitör uygulamaları ve kapasitif değerleri verilmiştir.

**Tablo 2.8** Farklı Elektrolitlerle Denenmiş Elektrotların Spesifik Kapasitans Değerleri

| **Malzeme** | **Elektrolit** | **Voltaj (V)** | **Spesifik kapasitans (F/g)** | **Referans** |
|---|---|---|---|---|
| MnO2@CNF kompozit | 0,5M Na2SO4 | 0,85 | 551 | Wang ve diğ., 2013 |
| Mezoporoz MnO2 | 1M Li2SO4 | 1 | 284 | Li ve diğ., 2012 |
| Mezoporoz MnO2 | 1M Na2SO4 | 1 | 278 | Li ve diğ., 2012 |
| Mikroporoz karbon | 0,5M Na2SO4 | 1,8 | 60 | Jimenez ve diğ., 2014 |
| Aktif karbon fiber | 1M H2SO4 | 0,9 | 280 | Jin ve diğ., 2014 |
| Polipropil ince film | 0,5M H2SO4 | 1 | 510 | Shinde ve diğ., 2014 |
| Ru2O-grafen | 0,5M H2SO4 | 1,2 | 479 | Deng ve diğ., 2014 |
| P zenginleştirilmiş karbon | 1M H2SO4 | 1,3 | 220 | Hulicova ve diğ., 2009 |
| Yüksek poroziteli grafen plaka | 6M KOH | 1 | 303 | Wang ve diğ., 2014 |
| Poroz NiCo2O4 nanotüp | 2M KOH | 0,41 | 1647 | Li ve diğ., 2013 |
| Co3O4 nanofilm | 2M KOH | 0,47 | 1400 | Feng ve diğ., 2015 |
| MnO2 nanoçiçek | 1M LiOH | 0,6 | 363 | Misnon ve diğ., 2014 |

Sc içerisinde kullanılacak ve elektrotla doğrudan etkileşim içerisinde olduğundan nihai özellikleri doğrudan etkilemektedir. Özellikle enerji ve güç yoğunluğu, cevrim ömrü ve kimyasal kararlılık üzerinde elektrolitin etkisinden bahsedilir.Bu nedenle bir elektrolit seçerken dikkat edilmesi gereken hususlar son derece önemlidir.

İyonik iletkenlik ve iyon hareketliliği elektrolit performansını belirlemektedir. Sulu elektrolitlerin iyonik iletkenliği susuz ve katı elektrolitlere göre daha yüksektir. Bu durum dinamik viskozite ile açıklanabilir( Pal ve diğ. 2019). Tuz etkisi aynı çözücüde farklı tuzların farklı iletkenlik göstermesi olarak tanımlanabilir. (Ponrouch ve diğ.

2012). Aynı zamanda iletkenlik tuz konsantrasyonuna da bağlı olarak değişmektedir. Bu nedenle yük taşıyan serbest iyon sayısı ve çözelti konsantrasyonunun optimum değerinin belirlenmesi gerekmektedir(Feng ve diğ., 2015).

Solvent(çözücü) bileşeni sıvı/jel elektrolitlerin iletkenliğine doğrudan etkisi vardır. Solventin dilektrik sabiti ve viskozitesi iletkenliği etkileyen iki özelliğidir(Pal ve diğ. 2019). Dieletrik sabiti tuz çözünürlüğünü viskozite ise iyonik hareketliliği etkilemektedir. Yüksek viskoziteli solventler yüksek diektrik sabitine sahiptir.

Yapılan çalışmalar çok bileşenli çözücü içeren elektrolitler tek bileşenlilere göre daha yüksek iletkenlik sağlamaktadır(Wu ve diğ., 2016),( Pal ve diğ. 2019).

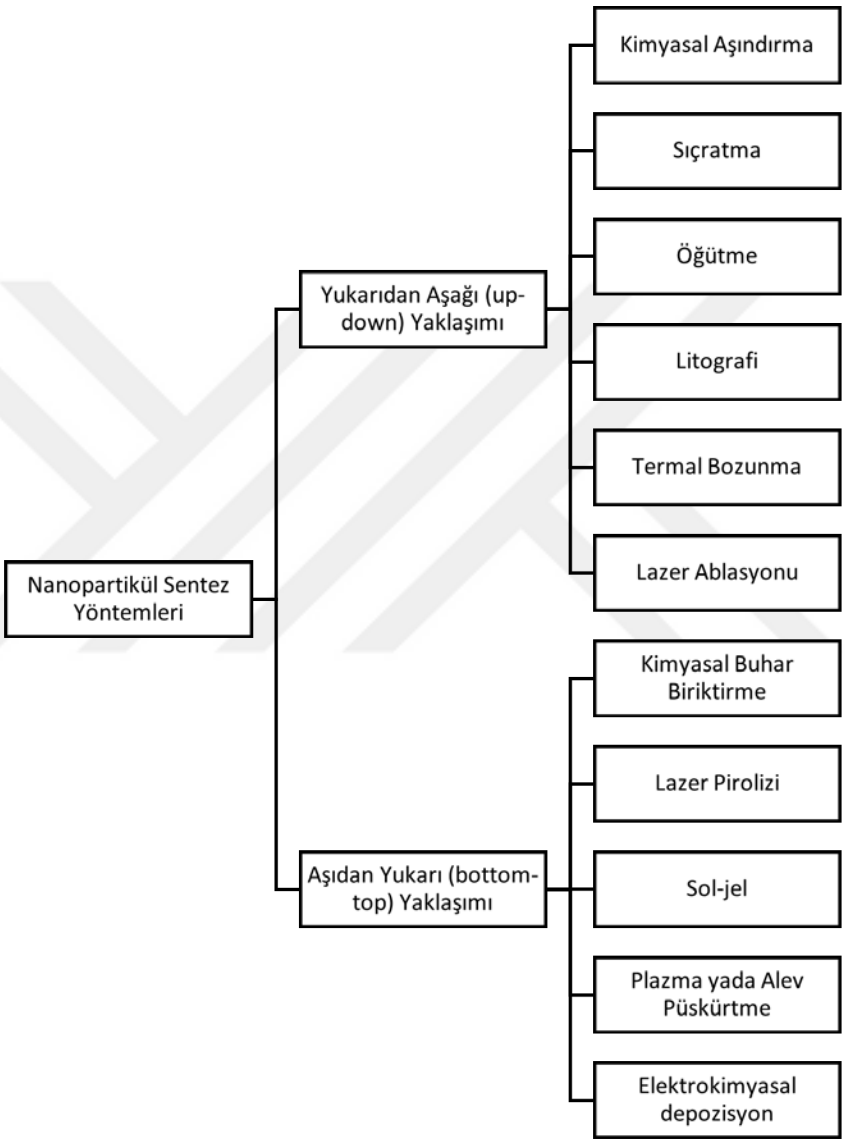
Elektrolit seçiminde önemli olan diğer etmenler ise elektrokimyasal kararlılık ve termal kararlılıktır. (Ding ve diğ., 2013) Elektrokimyasal kararlılık güvenlik ve süperkapasitör ömrü açısından son derece önemlidir. Elektrokimyasal kararlılık elektrolit bileşenleri kadar elektrolit ve elektrot uyumuna bağlı olarak ortaya çıkmaktadır. Aynı zamanda elektrokimyasal kararlılık sıcaklığa bağlı olarak da değişim gösterebilmektedir(Pal ve diğ. 2019). Özellikle Pc'lerde görülen bir durum olan ısınma Sc uygulamaları için son derece hayati önem taşımaktadır. Çalışma sıcaklığı, şarj-deşarj çevrimi sırasındaki sıcaklık artışı sebebiyle bazı durumlarda elektrolitler bozunmaya uğrayabilir(Wang, Jiang ve Dahn, 2007). Bu durum elektrot ve elektrolit arasındaki etkileşim ve elektrolitin kendi termal kararlılığına bağlı olarak meydana gelir. Bir elektrolitin termal kararlılığı ise çözücü, tuz ve diğer ilave bileşimlerine bağlıdır(Jiang ve Dahn, 2004),(Zinigrad ve diğ, 2007),( Pal ve diğ. 2019).

### 2.3.3 Ayırıcı

Süperkapasitör özelliklerine doğrudan etkisi olamasa da ayırıcının hücre içerisindeki kısa devrelerin önlenmesi ve elektroliti barındırması gerekmektedir. Uzun kullanım sürelerinde elektrolitten etkilenmemeli ve özelliklerini sürdürmesi gerekmektedir. Elektrot ve ayırıcı üzerine birçok çalışma yapılmasına karşın ayırıcılar ticari olarak satın alınmaktadır. Seramik ve polimer türde ayırıcılar bulunmaktadır.

## 2.4 Nano-partikül Sentez Yöntemleri

Süperkapasitörün enerji depolaması temelde yüzey ve yüzeye yakın alanlardaki elektrokimyasal ve elektrostatik etkilere dayanmaktadır. Bu nedenle kullanılan elektrot malzemelerin yüzey özellikleri önem arz etmektedir. Spesifik yüzey alanı yüksek olan malzemeler, gözenekli malzemeler ve nano malzemeler bu nedenle süperkapasitör elektrot malzemesi olarak en cazip malzemelerdir.




**Şekil 2.8** Nanomalzeme sentez yöntemleri

Nano boyutta malzeme üretmek için birçok yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemler yukarıdan aşağıya (top-down) ve aşağıdan yukarıya (bottom-up) yaklaşımlar olmak üzere iki kategoriye ayırılır. Top-down yaklaşımında, yığın haldeki malzemenin aşınmasına, erimesine, buharlaşmasına veya yoğuşmasına neden olan mekanik basınç, asitler, yüksek enerjili radyasyonlar, termal enerji veya elektrik enerjisi gibi fiziksel ve kimyasal yöntemler kullanılarak nanopartiküller üretilir. Ancak bu yöntemde parçacık

boyutları 50-100 nm boyutlara indirilebilir ve parçacık dağılımı çok homojen değildir.

Kimyasal aşındırma, litografi, öğütme, saçtırma, lazer aşındırma (ablasyon) ve termal bozunma nanopartikül üretiminde kullanılan yukarıdan aşağıya yöntemlerinden bazılarıdır.

Öğütme tekniklerinde, katı bir maddenin mekanik bir güç yardımıyla küçük parçalara ayrılmasını içeren genellikle aşındırmalı öğütücüler, gezegen öğütücüler, titreşimli öğütücüler ve yüksek enerjili bilyalı değirmenler gibi farklı bilyalı özel tasarım mekanik sistemler kullanılır. Mekanik aşındırma yönteminde alaşım, seramik ve kompozit gibi amorf veya nano yapılı malzemelerin geniş bir bileşim aralığında üretimi gerçekleştirilebilir. Bir malzemenin mekanik aşındırmaya uygunluğu mekanik özelliklerine göre belirlenebilir. Sünek malzemelerin nano boyutta sentezi için uygun bir yöntem değildir. Bu tekniğin en büyük dezavantajı, mekanik aşınma sırasında öğütülen malzeme bileşimine kullanılan bilya sisteminden safsızlık karışmasıdır. Bilyadan gelen safsızlık öğütülen malzemenin yüksek sertlikte olması sebebiyle bilya aşınmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca açık atmosferde gerçekleşen proseslerde metalik partiküller oksitlenmesi söz konusudur(Gürmen ve Ebin 2008).

Lazer ablasyonu, güçlü lazer pulsları ile hedef yüzeyinden malzeme sökme işlemidir. Bu yöntemde lazer şiddetinin doğrudan belirleyici olduğu çeşitli mekanizmalarla elektronlar, iyonlar, atomlar ve daha büyük boyutlardaki parçacık topluluklarını içeren bir plazma bulutu hedeften ayrılmaktadır(Heitz ve diğ., 1997). Aglomerasyonun zayıf olması ve safsızlık oluşumunun en aza indirilmesine rağmen uzun süreli lazer ablasyonu, lazer yolunu bloke eden yüksek miktarda nanopartikül oluşumuna yol açar ve ayrıca lazer enerjisi bu nanopartiküller tarafından emilerek ablasyon oranında azalmaya yol açar (Ghorbani 2014).

Bir diğer önemli top-down yöntemi, özellikle de optik alanına yönelik, mekanik ya da plazma işlemiyle gerçekleştirilen son derece hassas bileşenlerin yüzey şekillendirilmesini sağlayan litografi metodudur(Koç, 2013). Katı haldeki bir hedef malzemenin yüksek enerjili, iyonize olmuş ve voltaj uygulanarak hızlandırılmış gaz atomları ile bombardımanı sonucu, katı malzemeden atom veya moleküllerin söktürülmesi işlemi saçtırma (sputtering) olarak adlandırılır (Bunshah, 1994).

Top-down yöntemi ile sentezlenen nanopartiküllerin parçacık boyutları ve morfolojileri incelendiğinde genel olarak bottom-up yaklaşımıyla sentezlenen nanopartiküllerin daha küçük parçacık boyutlarına ve daha homojen dağılımına sahip oldukları görülmektedir (Merkel ve diğ. 2010).

Bottom-up yaklaşımı, farklı boyutlarda nanopartiküller oluşturmak için atom, iyon

veya moleküllerden başlayarak çeşitli kimyasal metotlarla istenen boyut ve şekle getirme sürecine denir. Bu süreçte sentezlenen nanopartiküllerin parçacık boyutu ve dağılımı kontrol edilerek homojen dağılımlı nanopartiküller elde edilebilir.

Bottom-up yaklaşım örnekleri arasında kendi kendine birikme (self-assembly), kimyasal ve elektrokimyasal indirgeme, soljel işleme, lazer pirolizi, kimyasal buhar depozisyonu (CVD) ve plazma ya da alev püskürtme metodu bulunmaktadır (Dhand ve diğ., 2015).

Kimyasal buhar biriktirme yönteminde (CVD), başlangıç malzemesi olarak metalorganikler, karboniller, klorürler ve hidrürler gibi buhar fazına kolaylıkla geçebilen bileşikler kullanılmaktadır. Yüksek saflıkta nanomalzeme üretimi için kullanılır. Yöntemin esası gaz fazındaki malzemenin ısıl olarak parçalanmasıyla nanopartikül sentezine dayanır(Arığ, 2010). Taşıyıcı gaz olarak He, Ar veya N2 gibi inert gazlar kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklıklar (800-1050 C) ve yüksek vakum gerektiren bir sentez metodudur(Pedersen ve Elliott, 2014).

Lazer piroliz tekniğinde, homojen çekirdeklenme reaksiyonlarını indüklemek için lazer enerjisini absorblamasına izin verilir. Bu yöntem, sadece gaz (veya gazın bir kısmı) ısıtıldığından lokalize ısıtma ve hızlı soğutma gibi avantajlara sahiptir. Partikül büyüklüğü, piroliz reaksiyon bölgesi boyunca kimyasalların akış hızını değiştirerek kontrol edilebilir (Swihart, 2003).

Alev püskürtme tekniğinde, kolay uçuculuğa sahip metal halojenürler başlangıç malzemesi olarak kullanılır ve oluşan buhar fazının hava, hidrojen veya oksijen gibi bir gazla alev ortamına taşınmasıyla gerçekleşen gaz fazındaki reaksiyonlar sonucu atom kümelerinin oluşumu ve bunların birleşmesiyle nanopartikül oluşumu gerçekleşmektedir. Alev ortamının yüksek oksitleyici etkisinden dolayı bu yöntem özellikle oksit nanopartiküllerin üretimi için daha uygundur(Gürmen ve Ebin, 2008). Sol-jel yöntemi düşük sıcaklıklarda metal klorür veya alkoloksitlerin sulu ayrışımı ile nano partiküllerin yoğunlaşarak oluşması esasına dayanır(Koç, 2013).

Sol, koloidal parçacıkların veya moleküllerin bir sıvı ya da bir çözelti içerisinde askıda kalması sonucunda oluşurken; jel oluşumu için sol, üç boyutlu sürekli bir ağ oluşumuna olanak sağlayacak başka bir sıvı ile karıştırılır (Cushing ve diğ., 2004). Yüksek hammadde maliyeti ve çok uzun işlem süresi gerektirir, ayrıca çözeltiyi jel oluşumu sırasında sabit viskozitede tutmak oldukça zordur. Belirtilen tüm yöntemlerle farklı özelliklerde nanomalzeme sentezlenmesi mümkünüdür. Ancak başlangıç malzemesi ve sentez yöntemine bağlı olarak nihai ürünün özellikleri değişim göstermektedir. Tablo 2.9'da farklı nanomalzeme sentez yöntemleriyle elde edilebilecek elektrotlar belirtilmiştir(Vangari, Pryor ve Jiang, 2013).

**Tablo 2.9** Nanopartikül sentez yöntemi ve uygun elektrot malzemeleri

| **Elektrot Sentez Yöntemi** | **Elektrot Malzemesi** |
|---|---|
| Elektrokimyasal depozisyon | Metal oksitler |
| | İletken polimerler |
| | Kompozitler |
| CBD | PANİ |
| | Ru2O |
| CVD | Karbon esaslı malzemeler |
| Sol-jel | Karbon aerojel |
| | Karbon-rutenyum aerojel |
| | SnO2 |
| | MnO2 |
| Kimyasal Çöktürme | NiO-karbon |
| | MnO2-nanofiber |
| | MnO2-karbon nanotüp |

Elektrokimyasal biriktirme yöntemi, metal iyonlarının çözeltiden katot yüzeyinde indirgenmesiyle metal nanopartikül sentezlemesini sağlayan bir yöntemdir. Bu yöntemde asidik ya da bazik çözelti içeren elektrokimyasal hücre kullanılarak farklı birçok metalin çeşitli nano formları (nanopartiküller, nanoteller, nanokümeler vb.) elde edilebilir. Metal tuzlarının kimyasal olarak indirgenmesinde borhidrat, sitrat, hidrazin gibi zararlı indirgeyiciler kullanıldığından elektrokimyasal yöntem ile metal nanopartiküllerinin sentezi, zararlı indirgeyiciler içermemesi, çevre dostu olması, yüksek saflıkta ve elde edilen nanopartiküllerin istenilen boyutlarda sentezlenebilmesi açısından oldukça avantajlıdır (Rodrigues ve diğ. 2000)

**Tablo 2.10** Farklı Nanomalzeme Sentez Yöntemleri ve Sentezlenen Elektrotların Spesifik Kapasitans Değerleri

| **Sentez yöntemi** | **Elektrot** | **Spesifik kapasitans (F/g)** | **Çevrim kararlılığı (çevrim sayısı)** | **Referans** |
|---|---|---|---|---|
| Hidrotermal | Mn doplanmış ZnCo2O4 nanopartikül | 707 | - | Mary ve Bose, 201 |
| Hidrotermal | ZnCo2O4 mikroçiçek-mikromikrosac @Ni köpük | 2256 | %97 (5000) | Zhu ve diğ., 2015 |
| Elektrodepozisyon | Ni(OH)2 kaplanmış 3D poroz ZnCo2O4 sac dizin | 4,6 F/cm2 | %70 (2200) | Pan ve diğ., 2017 |
| Solvotermal | Poroz ZnCo2O4 | 1210 | %95(2000) | Pendashteh ve diğ. |
| Nano döküm | Mezoporoz CuCo2O4 | 1210 | %93 (4250) | Pendashteh ve diğ. |

## 2.5 Elektrokimyasal Yöntemler

Süperkapasitörler, elektrot ve elektrolit arası etkileşimlerle çalışmaktadır. Bu etkileşim sonucunda ortaya çıkan redoks reaksiyonları ile enerji depolanır veya transfer edilir. Elektrokimyasal prensiplere bağlı olarak gerçekleşen bu reaksiyonların sebep olduğu elektrot elektrolit etkileşimlerini analiz etmek, Sc davranışlarını incelemek için geliştirilen yöntemler bulunmaktadır. Potansiyel, akım, yük ile ilişkilendirilebilen bu yöntemler olası tüm yorumların yapılabilmesi için geliştirilmiştir.

### 2.5.1 Cycling Voltametri

En yaygın kullanılan yöntemlerden biri olan cycling (çevrimli,dönüşümlü) voltametri (CV), anot ve katot arasında belirli bir potansiyel aralığında değişim gerilim uygulayarak bu farkın sonucunda ortaya çıkan akımın ve akımdaki değişimin ölçülmesi prensibine dayanır(Lv, Pan ve diğ., 2020). CV yönteminde etkin bir diğer parametre de zamandır. İstenen potansiyel aralığı, belirli bir tarama hızıyla (volt/saniye) gerilimi değiştirir.

İki elektrotlu ve üç elektrotlu ölçüm yapılabilmektedir. Üç elektrotlu sistem elektrotların elektrokimyasal performanslarını, iki elektrotlu sistem ise Sc cihaz performansını ölçmek için uygundur(Noori ve diğ., 2019). CV yöntemi elektrot ve elektrolit arasında gerçekleşen redoks reaksiyonlarının yorumlanmasında son derece kullanışlıdır. Çevrim sırasında pozitif yönde değişen potansiyel oksidasyon reaksiyonlarını, negatif yönde değişim ise redüksiyon reaksiyonlarını gösterir. Ek olarak oluşan grafiğin şekli, Sc davranışının yorumlanmasında da yardımcı olmaktadır(Dai ve diğ., 2015). EDLC, Pc davranışları, hücre içerisinde gerçekleşen olaylar farklı olduğu için CV yönteminde farklı karakteristik sergilemektedir.

### 2.5.2 Galvanostatik Şarj-Deşarj

Galvanostatik şarj-deşarj (GCD) yöntemi aynı zamanda cycling şarj-deşarj (CCD) olarak da bilinmektedir. CCD sabit bir akım uygulandığında elektrotlar arasındaki potansiyel değişiminin karakteristiğini vermektedir(Salazar ve diğ., 2012).

Grafik şarj ve deşarj eğrisi olmak üzere iki ayrı eğriden oluşmaktadır. Belirli bir potansiyel veya süreye bağlı olarak limitler belirlenmektedir. Sc enerji depolama performansını ölçmek için son derece kullanışlı bir yöntemdir.CV' de olduğu gibi CCD işleminde de Sc karakteristiğine bağlı olarak eğriler değişiklik göstermektedir. EDLC karakteristiği liner iken Pc ve Hc için liner olmayan bir eğri ortaya çıkmaktadır(Roldán ve diğ., 2015).

Bu yöntem bir ESS'nin kullanım ömrünün ve çevrim kararlılığını da yorumlamak için kullanılabilmektedir(Noori ve diğ., 2019). Bu yöntemle Sc kapasitansı hesaplanmak istendiğinde sonuçların yanıltıcı olmaması için iki elektrotlu hücre tasarımı kullanılması tavsiye edilmektedir.

### 2.5.3 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EİS), ESS'ler için yaygın olarak kullanılan bozunmaya yol açmayan bir elektrokimyasal ölçüm yöntemidir. Frekans ve sabit potansiyele bağlı olarak empedans ölçümü yapmaktadır. Empedansın yanı sıra spesifik kapasitans eş değer seri direnç ve Sc şarj mekanizmasının değerlendirilmesi için kullanılabilmektedir(Zhang ve Pan, 2014).

Elektrik devrelerinde elektriksel direnç, bir malzeme gerilime maruz bırakıldığında oluşan akıma karşı koyma istediğidir ve gerilim/akım oranıyla hesaplanabilmektedir. Ancak bu sistem gerçekte oluşan direnci tanımlamak için yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle ortaya çıkan empedans kavramı malzeme direncinin zamana bağlı olarak hesaplanan gerilim/akım oranını tanımlamaktadır. (Conway, 1991),(Noori ve diğ., 2019).

### 2.5.4 Kronoamperometri ve Kronopotansiyometri

Kronoamperometri (CA) ve kronopotansiyometri CP) zamanın fonksiyonu olarak akım ve gerilim değişiminin ölçüldüğü yöntemlerdir. CA sabit bir potansiyelde zamanın fonksiyonu olarak ölçülen akım, CP sabit bir akımda zamanın fonksiyonu olarak ölçülen potansiyelin ölçümüdür(Lv ve diğ., 2020). Uygulanan akım veya gerilimde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar, difüzyon ve şarj mekanizmalarının gerçekleşmesi izlenebilmektedir(M. Paunovic, M. Schlesinger, 2001).

Ek olarak ESS'lerin spesifik kapasitans, kendiliğinden boşalma (self discharge) özelliklerinin hesaplanasında da kullanılabilmektedir(Noori ve diğ., 2019).

# 3
# DENEYSEL ÇALIŞMALAR

## 3.1 rGO Sentezi

Grafit tozu (0.5 g) (Alfa Aesar Graphite flake, natural, -325 mesh, 99.8 % metal basis) ve sodyum nitrat tuzu (0.5 g) (Merck cryst. extra pure) ile birlikte 23 mL yoğunlaştırılmış H2SO4 (Merck, 95-98 %) içerisine eklendi. Ardından karışım 0 C buz banyosunda karıştırıldı. Soğutma ve karıştırma devam ederken 3 g of KMnO4 (Merck, cryst. extra pure) azar azar ve kontrollü bir şekilde eklendi. Toplam karışım 35 C 'de 60 dk karıştırıldı. Sıcaklığı düşürmeksizin 40 mL saf su eklendi ve karışımın sıcaklığı 90 C'ye çıkartılıp 30 dakika daha karıştırmaya devam edildi. Reaksiyonların tamamlanmasının ardından 100mL saf su ve 3 mL %30 saf H202 çözeltisi karışıma eklendi.

Elde edilen süspansiyonun soğuması beklenmeksizin 200 mL DI ile yıkanarak filtrede süzüldü. Filtre kağıdı üzerinde kalan katı kısım de-iyonize su içerisinde 8000 rpm, 15 dk süreyle iki kez santrifüjlendi ve vakumlu fırında 40 C'de 24 saat boyunda kurutuldu. Şekilde rGO sentez süreci akışı belirtilmiştir.(Shing ve diğ., 2016).




**Şekil 3.1** rGO sentez süreci

İşlemler sonucu elde edilen GO daha ince katmanlı pullara parçalanmak için ultrasonik

homojenizasyon işlemine tabi tutuldu. Bununu için 50mg GO, 1 mg/mL oranında saf su ile disperse edilerek 45 dk ultrasonikasyon işlemi SONIC VCX 750 model (20 kHz, 750 W, direct immersion titanium horn) cihazı kullanılarak %40 genlikte gerçekleştirildi.

Pullaştırılmış GO, mikrodalga destekli sentez reaksiyonlarıyla rGO'ya indirgendi (CEM, Mars 5). 1600W güç %50 genlik (2450MHz)'te mikrodalga ışıması 15dk uygulanarak sentez reaksiyonları gerçekleştirildi.

## 3.2 Elektrot Sentezi

Elektrot altlık malzemesi olarak seçilen poroz Ni plakalar çapı 10mm olacak şekilde kesildi. Kromik asit ile yüzeyi temizlendi. Asit ile temizlenen elektrot yüzeyinde kalıntı asit bulunmaması için saf su ile ultrasonik karıştırıcıda titreştirildi. Elektrot yüzeyinde aktif madde biriktirmek için 3 elektrotlu elektrokimyasal hücre devresi kuruldu.

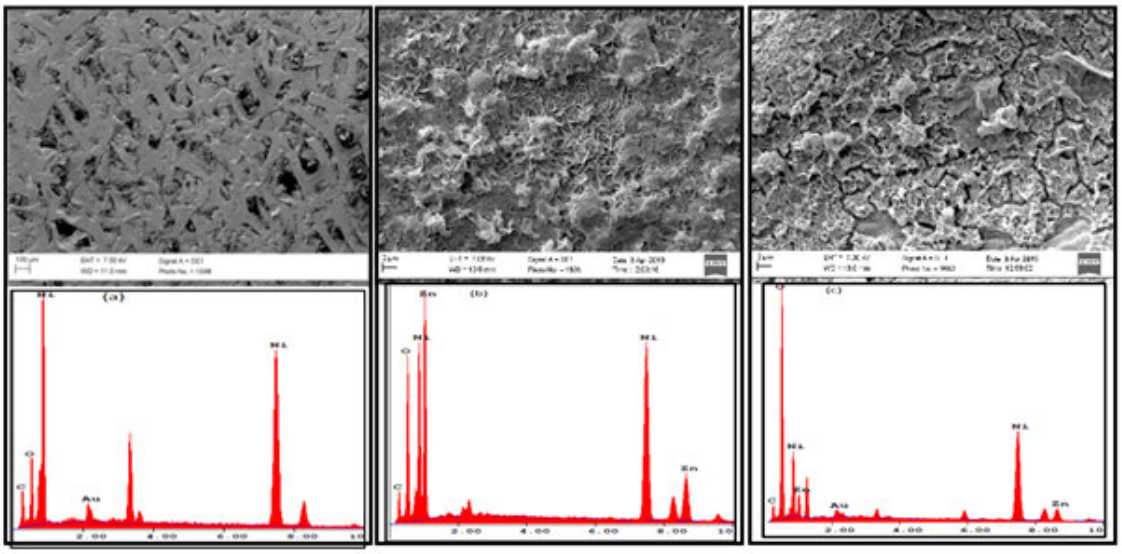
Platin karşıt elektrot(CE), Ni çalışma elektrotu(WE) ve yoğunlaştırılmış kalomel(SCE) referans elektrot olacak şekilde hazırlandı. Elektrotlar birikmesi istenen bileşenleri içeren iyonik çözelti içerisine daldırıldı. Bu süreçte Ni elektrotlar önce Zn daha sonra rGO kaplanarak ortaya çıkan elektrotlarla ölçümler yapıldı.

Farklı tuzların karışımıyla hazırlanan Ni ve Zn iyonları içeren çözelti, 0,3 M çinkosülfat heptahidrat; 0,71 M nikelsülfat heptahidrat; 0,25 M nikel klorür hekzahidrat ve 1 M sodyum klorür içermektedir(Liang ve diğ,. 2013). Sırasıyla 100 mL saf suya eklenip çözdürülerek hazırlanan çözelti oda sıcaklığında 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılarak hazırlanmıştır. Daha sonra ağırlıkça % 0,2 yüzey aktif madde eklenerek çözelti iki saat daha karıştırıldı.

Elde edilen çözelti içerisine Ni elektrotlar WE olarak yerleştirilen devrede 30 sn kronopotansiyometri işlemiyle 50 mA/cm2 sabit akım yoğunluğunda elektrokimyasal biriktirme işlemine tabi tutuldu. İşlemden sonra 105 C sıcaklıkta infrared ısıtıcıda 1 dk kurutuldu. NiZn alaşımlı elektrotlar elde edildi.

Ni-Zn elektrotların rGO kaplanması için elektrokimyasal biriktirme yöntemi kullanıldı. Bunun için daha önce yapılan çalışmalardan elde dilen bilgiler doğrultusunda sentezlenen rGO saf su içerisinde disperse edildi. Dispersiyon LiClO4 çözeltisi ile karıştırıldı ve CV işlemi ile 50 çevrim olacak şekilde uygulandı. İşlem sonrası elektrotlar 70 C sıcaklıkta vakumda 20 dk kurumaya bırakıldı. Ni-Zn-rGO elektrotlar elde edildi.

Şekil 3.2'de soldan sağa doğru sırasıyla Ni, Nİ-Zn ve Ni-Zn-rGO elektrotlara



**Şekil 3.2** Elektrokimyasal yöntemle sentezlenen elektrotların SEM görüntüleri ve XRD grafikleri

ait görseller birikmenin başarısı ve birikme sonucunda ortaya çıkan morfolojiyi yorumlamada yardımcı olmaktadır.

## 3.3 Elektrokimyasal Performans Ölçümleri

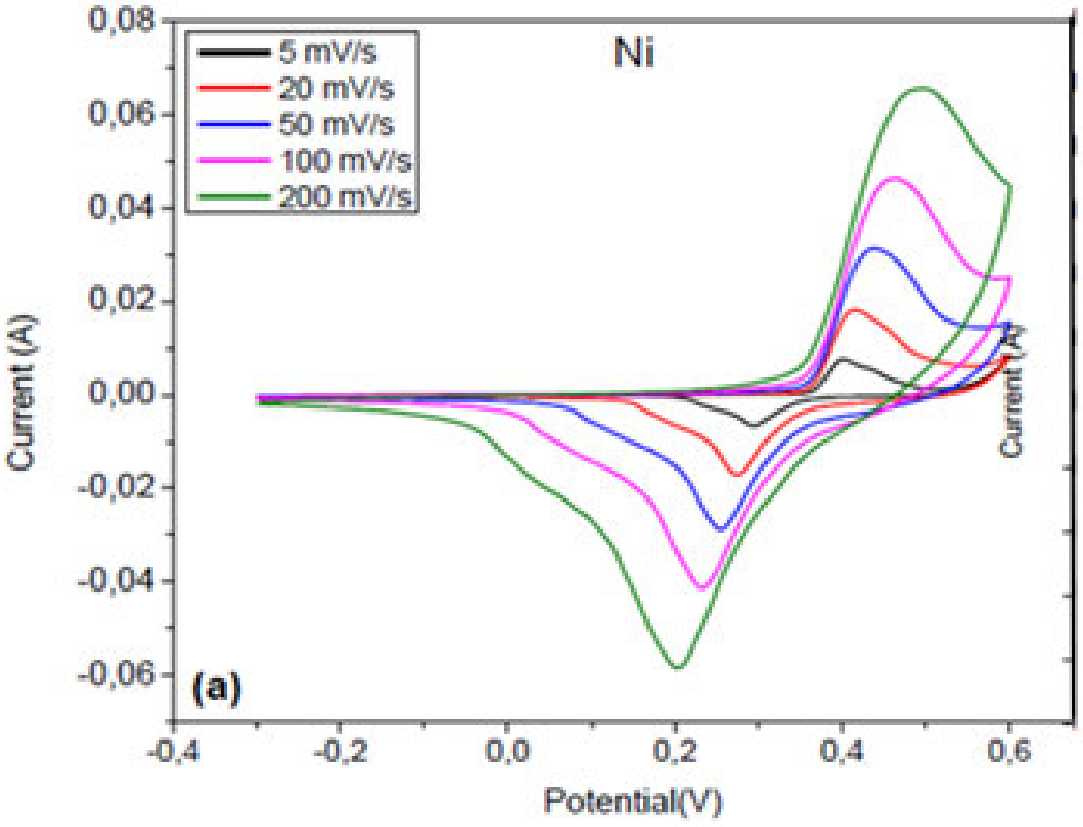
Ni, Ni-Zn, Ni-Zn-rGO elektrotların elektrokimyasal performans ölçümünün yapılması için farklı tarama hızlarında CV ve farklı akım yoğunluklarında CCD metotları kullanıldı(Gamry, İnterface 1000E). 6M KOH çözeltisi içerisinde, iki elektrotlu elektrokimyasal hücre tasarlanarak ölçümler yapıldı.

Karşıt elektrot olarak Pt levha elektrot, çalışma elektrotu olarak Ni, Ni-Zn, Ni-Zn-rGO kullanıldı. Elektrokimyasal ölçümler sırasında akım toplayıcı olarak altın folyo kullanıldı. Elektrolit ve altın folyonun temasının engellemek için elektrot çiftinin altın yüzü parafilm kaplandı.

CV için tarama hızları 5, 10, 20, 50, 100, 200 mV/s; CCD için potansiyel aralığı -0,3 – 0,5V olarak, akım yoğunluğu sırasıyla 1, 2, 3, 5, 10 A/g olarak belirlendi.

# 4
# SONUÇ VE ÖNERİLER

Poroz Ni üzerine Zn ve rGO biriktirme işlemlerinin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği mikroyapı görsellerinden anlaşılmaktadır. Yapılan bu işlemler Ni yüzeyindeki makro ve mikronaltı gözenek yapısını değiştirmektedir. Mikronaltı gözenekler daha fazla iyonun elektrot yüzeyine difüzyonuna olanak sağlaması nedeniyle kapasitans artışına neden olmaktadır. Ni-Zn üzerine rGO biriktirilmesi ise daha yüzeyde homojen gözenek dağılımı ortaya çıktığı görülmektedir.

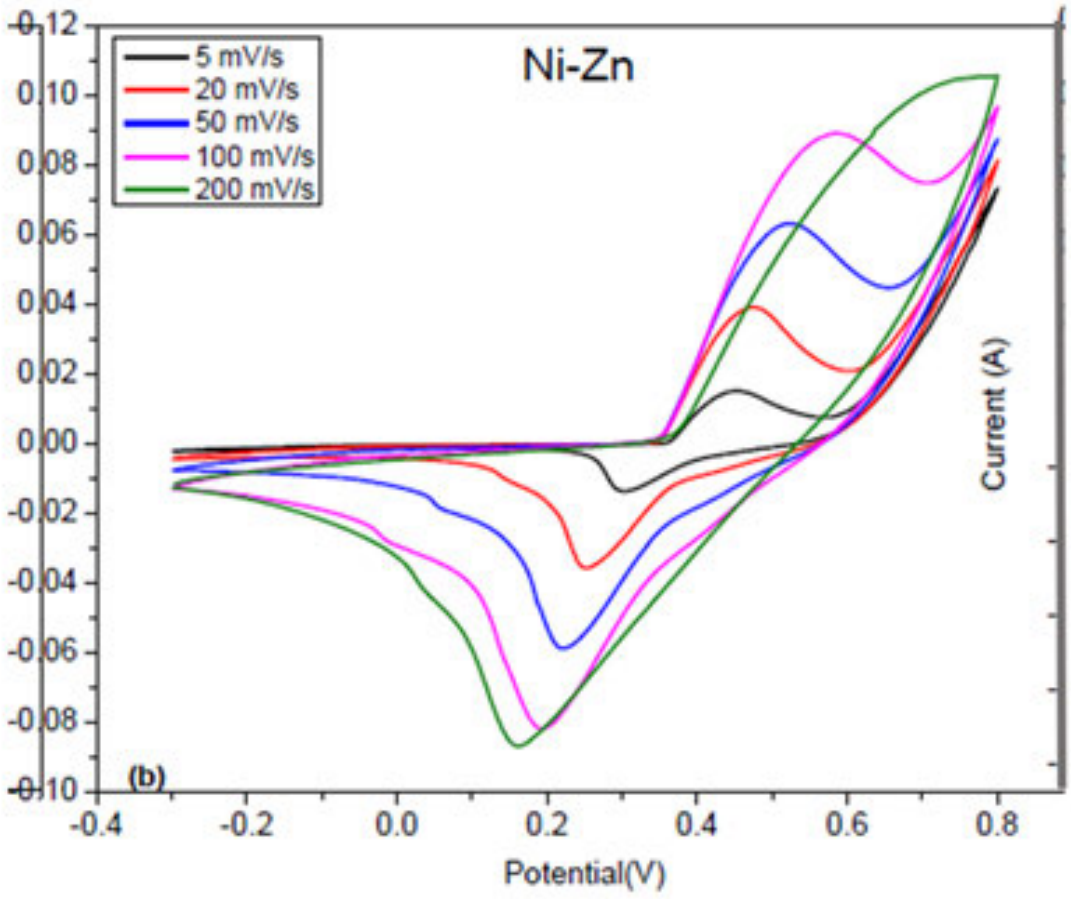



**Şekil 4.1** Ni elektrot CV grafiği

Yapılan CV ölçümü sonucunda Ni elektrotun grafiği Şekil 4.1'deki gibidir. Oksidasyonun 0,35 V potansiyelde başlayıp 0,45-0,5 V aralığında maksimum yaptığı,

benzer şekilde redüksiyonun 0,35V potansiyelde başlayıp yaklaşık -0,2 V potansiyelde minimumunun olduğu görülmektedir. Maksimum ve minimum değerler 0,06 ve -0,06 A değerlerinde olması sebebiyle Ni elektrot için quasi-simetrik bir CV karakteristiğinin olduğundan bahsetmek mümkündür.

Yüksek tarama hızlından düşük tarama hızına doğru yapılan ölçümlerde beklendiği CV grafiğinde taranan alan düşmektedir. Benzer şekilde düşük tarama hızlarında piklerin içe doğru daralması reaksiyonların daha erken gerçekleşmeye başladığı ve daha erken tamamlandığı anlamına gelmektedir. Bu durumun gerçekleşmesini düşük tarama hızında toplam reaksiyon süresinin artması sonucu redoks reaksiyonlarına daha fazla olanak tanınmasıyla açıklamak mümkündür.



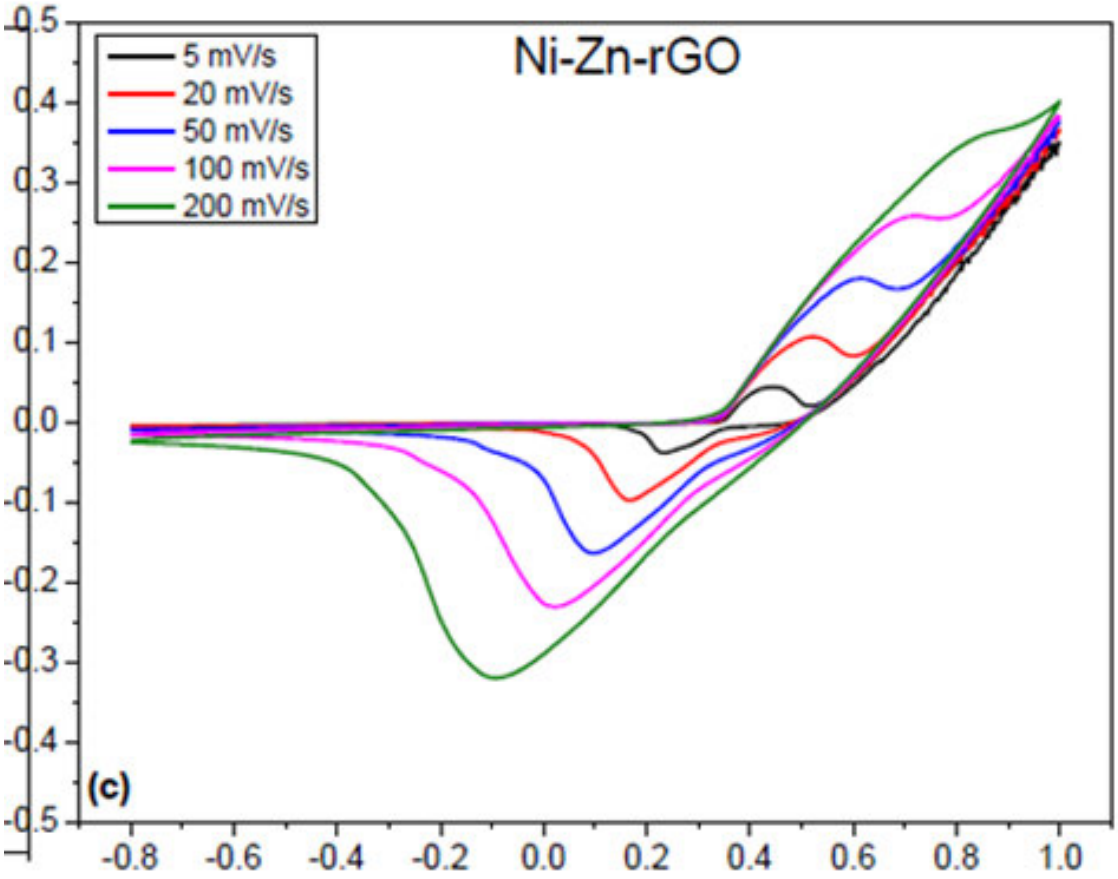

**Şekil 4.2** Ni-Zn elektrot CV grafiği

Farklı tuzlardan elde edilen Ni-Zn elektrotun farklı tarama hızlarındaki CV grafiği Şekil 4.22deki gibidir. Sistemde Zn atomları bulunmasına karşın CV karakteristiğinin değişmediği grafikten anlaşılmaktadır. Ancak Ni için yapılan ölçümden farklı olarak bu sistemde ölçüm oksidasyon pikinin 0,6 V potansiyelde tamamlanmayacağı düşünülerek 0,8 V değerine kadar devam ettirilmiştir. Bu durum 200 mV/s tarama hızındaki eğrinin karakteristiği sonucu düşünülmüş olmasına karşın 0,6-0,8 V arasında

redoks reaksiyonu gerçekleşmediği eğrilerin çakışıyor olasından anlaşılmaktadır.

Ni-Zn elektrot ile Ni arasındaki en belirgin fark piklerin derinlikleridir. Ni için 0,06 - (-0,06) A olan pik derinlikleri Ni-Zn ile yapılan ölçümde 1,5 kat artarak 0,09 - (-0,09) A limitlerine kadar genişlemiştir. Buna karşın sistemde Ni dışında bir redoks reaksiyonu olmadığı ve bu artışın daha fazla reaksiyon gerçekleşmesiyle olduğu açıktır. Çözeltiden transfer olarak reaksiyona dahil olan iyon miktarındaki artış sistemdeki serbest elektron trafiğini arttırmakta ve buna bağlı olarak akım değeri artmaktadır. Ni,Zn,KOH içeren elektrokimyasal hücre sisteminde ve belirlenen potansiyel aralığında Zn atomlarının reaksiyon gerçekleştirmediği, bu durumun elektrot-elektrolit etkileşiminin artması veya literatürde bahsedilen MTMO elektrotlarda bant genişliğinin düşürmesi sebebiyle meydana geldiği anlaşılmaktadır.

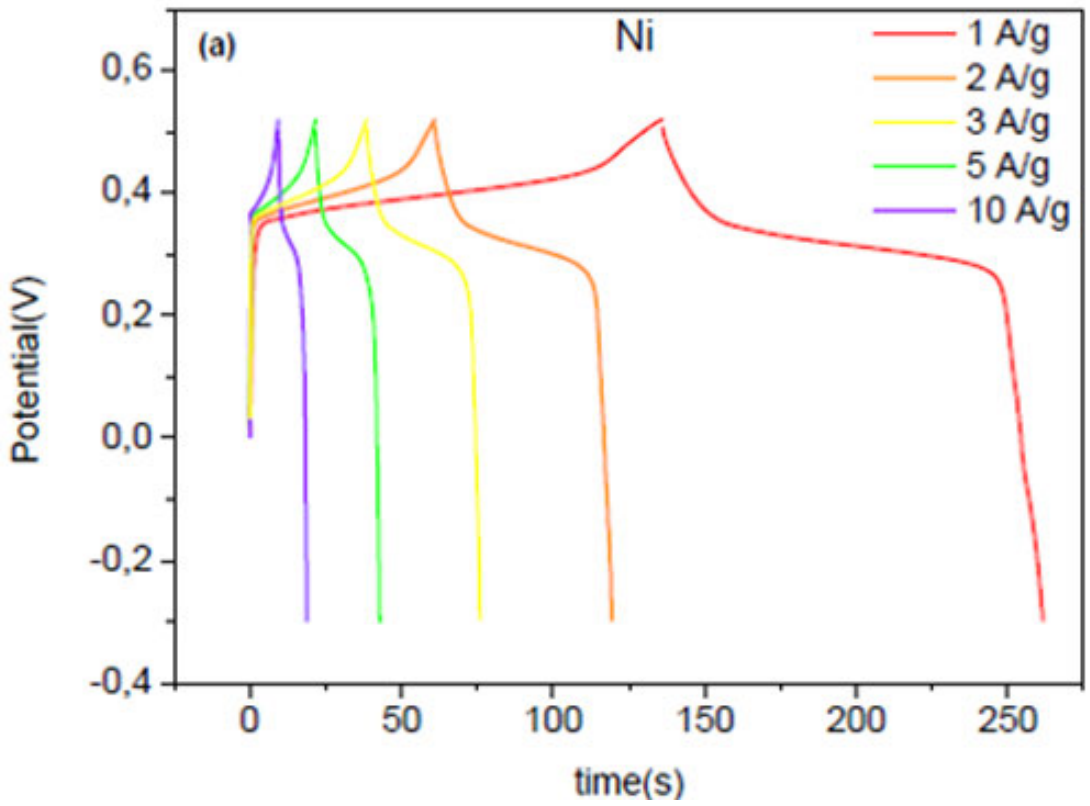
Elektrokimyasal yöntemle elektrot üzerinde biriktirilen rGO ile psudokapasitif özelliğin yanı sıra elektrotlar EDL özelliği de eklenmiş ve kompozit Ni-Zn-rGO elektrot malzemesi sentezlenmiştir. Elektriksel özelliğine karşın elektrokimyasal özelliği olmayan rGO'nun CV grafiğinde (Şekil 4.3) görülen en belirgin etkisi 0,1 A'den daha düşük olan piklerin 0,35 – (-0,35) A değerlere kadar genişlemesidir. Bu genişlemenin elektrokimyasal özelliklere doğrudan etkisi bulunmaktadır.




**Şekil 4.3** Ni-Zn-rGO elektrot CV grafiği

Ni ve Ni-Zn elektrotlarda CV karakteristiğinde görülmeyen değişiklik, rGO eklendiğinde de aynıdır. Oksidasyon pikinin değişim göstermemesine karşın redüksiyonun Ni ve Ni-Zn elektrotlardan farklı olarak daha erken oluşmaya başladığı ve daha geç tamamlandığı anlaşılmaktadır. rGO'nun elektrokimyasal özelliği olması sebebiyle redoks reaksiyonlarına ait piklerin enine veya boyuna genişlemesinde doğrudan etkisi bulunmamaktadır. Bu durumda rGO'nun Ni malzemenin özelliklerini geliştirdiği yorumunu yapmak mümkündür. Ni, Ni-Zn, Ni-Zn-rGO elektrotların CV ölçümleri şekillerde gösterilmiştir. Her bir elektrotun CV karakteristiğinin benzerlik gösterdiği, her birinin de iki redoks pikinin olduğu şekillerden anlaşılmaktadır. Redoks pikleri her bir elektrotun psodokapasitif davranış sergilediğini ortaya koymaktadır. Görsellerde görülen iki redoks pikinin NiO + OH- NiOOH + e- denklemine ait olduğu bilinmektedir. Zn ve Zn-rGO biriktirilmiş Ni elektrotların daha geniş potansiyel aralıklarda redoks reaksiyonları gösterdiği ve daha yüksek kapasitans sağladığı açıkça görülmektedir.

Farklı akım yoğunluklarında yapılan CCD işlemi CV ölçümlerinin ardından gerçekleştirildi. Şekil 4.4'te altın akım toplayıcı kullanılarak Ni elektrot malzemesi için şarj-deşarj eğrileri görülmektedir.

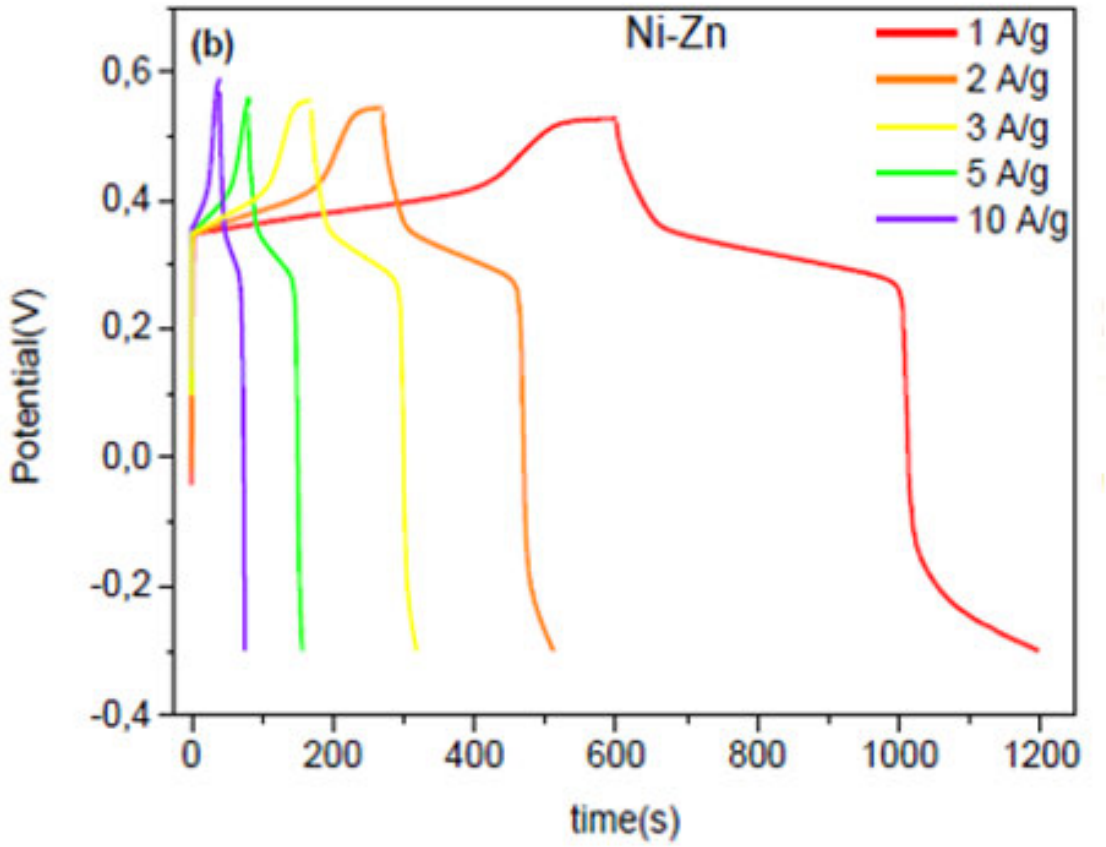



**Şekil 4.4** Ni elektrot farklı akım yoğunluklarındaki CCD grafiği

Pseudokapasitif malzemelerde görülen quasi-simetrik şarj-deşarj eğrileri Ni elektrot

için de gözlemlenmiştir. Akım yoğunluğunun artması ile şarj ve deşarj süresi kısalmakta ve belirlenen limitlere daha erken sürede ulaşmaktadır. Bu durum daha fazla serbest elektron varlığında serbest iyonların daha kolay ve hızlı indirgenmesini ve elektrot üzerinde birikmesini hızlandırmasına sebep olmasıyla açıklanabilir.

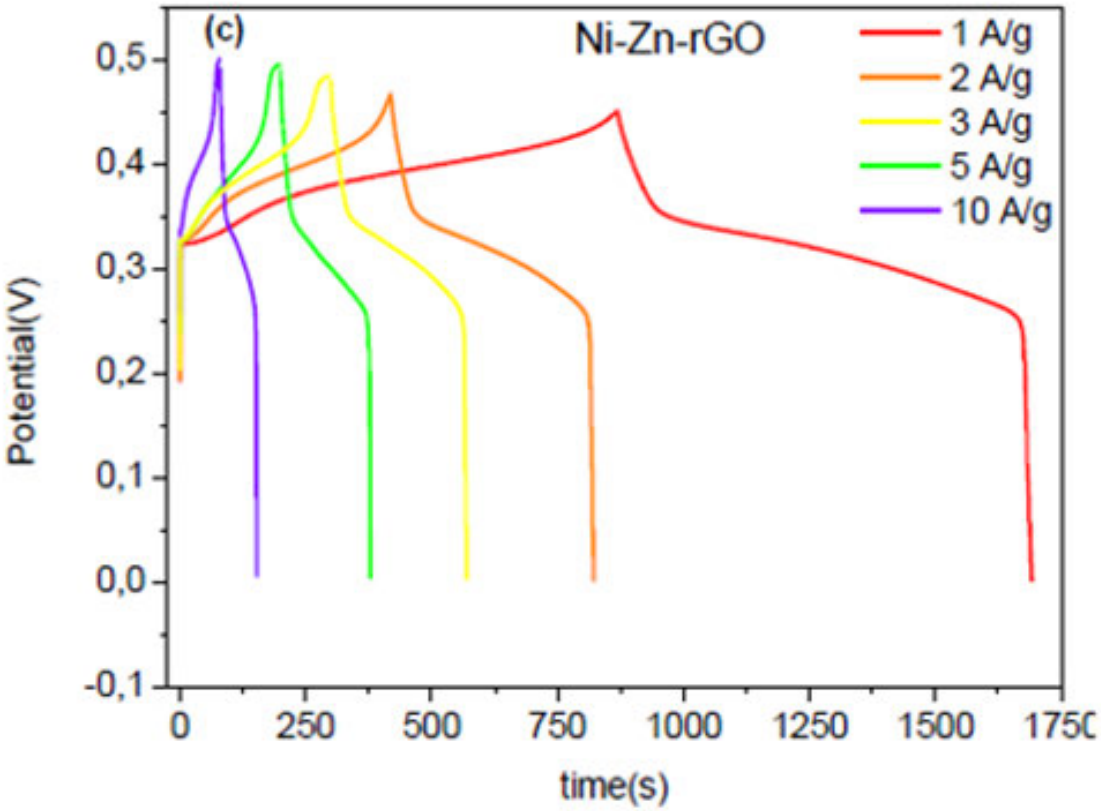
Ni-Zn elektrot malzemesi ile tekrarlanan CCD ölçümleri Şekil 4.5'te görülmektedir. Aynı akım yoğunluklarında tekrarlanmasına karşın çevrim süresinin yaklaşık 4 kat arttığı anlaşılmaktadır. Bu artış aynı anda hem şarj hem de deşarj sürelerinin artmasıyla ortaya çıkmaktadır.




**Şekil 4.5** Ni-Zn elektrot farklı akım yoğunluklarındaki CCD grafiği

Son olarak rGO biriktirilerek elde edilen Ni-Zn-rGO elektrot malzemesiyle yapılan ölçüm grafiği Şekil 4.6'daki gibidir.

Şarj ve deşarj sürelerinin artması sebebiyle şarj ve deşarj limiti olarak potansiyele ek olarak süre de eklenmiştir. Şarj süresinin uzun sürmesi depolanan toplam yük miktarının artmasıyla açıklanmaktadır. Ancak elektrot kararlılığına etkisi olacağı ve elektrotun bozunmasını önlemek amacıyla bahsedilen limitler Ni-Zn-rGO elektrot için değiştirilmiştir. Tam şarj dolumu beklenmeksizin toplam şarj süresi sonunda deşarj işlemine geçilmiştir.



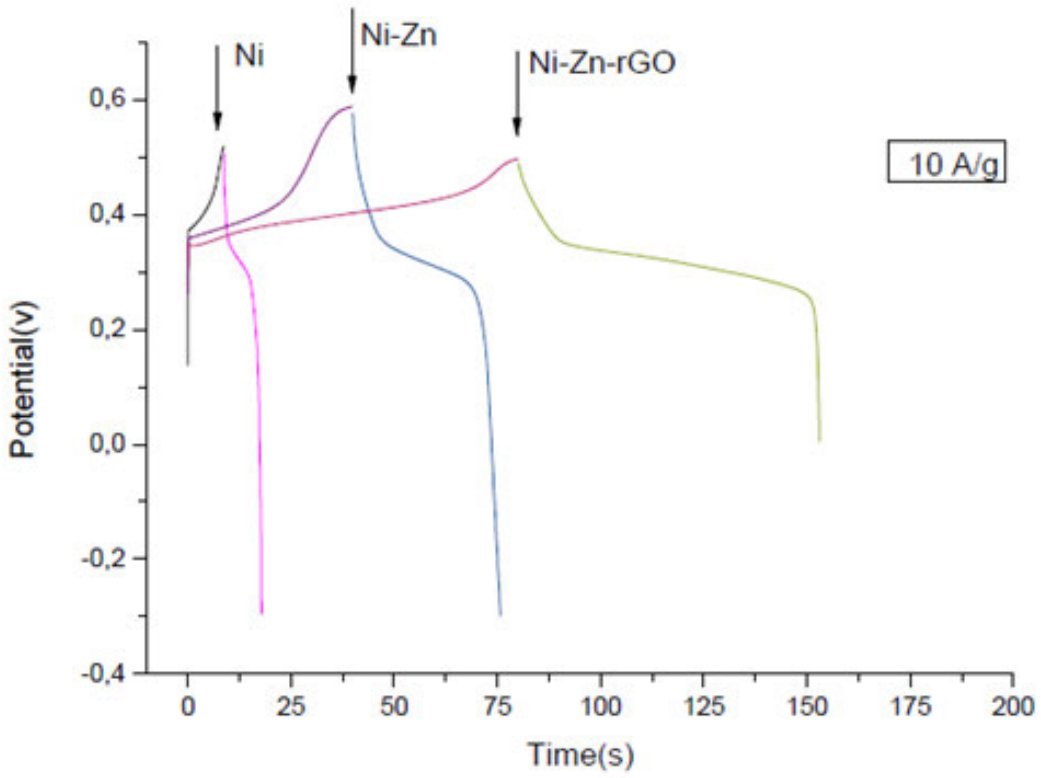

**Şekil 4.6** Ni-Zn-rGO elektrot farklı akım yoğunluklarındaki CCD grafiği

Ni, Ni-Zn, Ni-Zn-rGO elektrotlara ait 10 A/g akım yoğunluğundaki CCD grafikleri şekildeki gibidir. Her bir elektrot için bir çevrimin sırasıyla 15, 75, 150 s sürdüğü açıkça görülmektedir.

Farklı elektrotların çevrim sürelerinin farkları Şekil 4.7'de kolayca görülmektedir. Ek olarak dikey yönlü potansiyel değişiminin difüzyon mekanizması, yatay yönlü değişimin ise elektrokimyasal reaksiyon mekanizması sonucu oluşmaktadır.

Bu durumda akım uygulandığı durumda çözeltideki serbest OH- iyonları elektrot yüzeyine doğru hareket etmekte daha sonra ise oksidasyon reaksiyonları gerçekleşmektedir. Aynı zamanda Ni-Zn-rGO elektrot CV grafiğinde görülen (Şekil 4.6) daha erken redüksiyon başlangıcına benzer şekilde oksidasyon başlangıcının daha erken gerçekleştiği grafiklerin (Şekil 4.7) karşılaştırılmasından anlaşılmaktadır. CV grafiğinde belirgin olamayan oksidasyon başlangıcındaki değişim CCD üzerinde daha belirgindir.

Kapasitans verilen denklem kullanılarak hesaplanabilir.Aynı zamanda spesifik kapasitans değeri CCD grafiği altında kalan alanın hesaplanmasıyla da elde




**Şekil 4.7** Farklı elektrotlar için 10 A/g akım yoğunluğunda CCD grafiği

edilebilmektedir.

$$C = (I/m)\Delta t \Delta V \tag{4.1}$$

Burada (I/m) deşarj akımı yoğunluğunu, dt deşarj süresini, dV potansiyel aralığını C spesifik kapasitans değerini ifade etmektedir.

Denklem 4.1 yardımıyla herbir akım yoğunluğunda elektrotların spesifik kapasitans değeri hesaplanmıştır. Tablo 4.1'de her bir elektrot için farklı akım yoğunluğundaki spesifik kapasitans değerleri hesaplanarak sunulmuştur. Şekil 4.7'de karşılaştırılan 10 A/g akım yoğunluğu için her bir elektrotun spesifik kapasitans değeri 155, 722, ve 1820 F/g'dır. Sonuçlar Ni ile kıyaslandığında Ni-Zn elektrotun 5 kat, Ni-Zn-rGO'nun 12 kat daha yüksek spesifik kapasitansa sahip olduğunu göstermektedir.

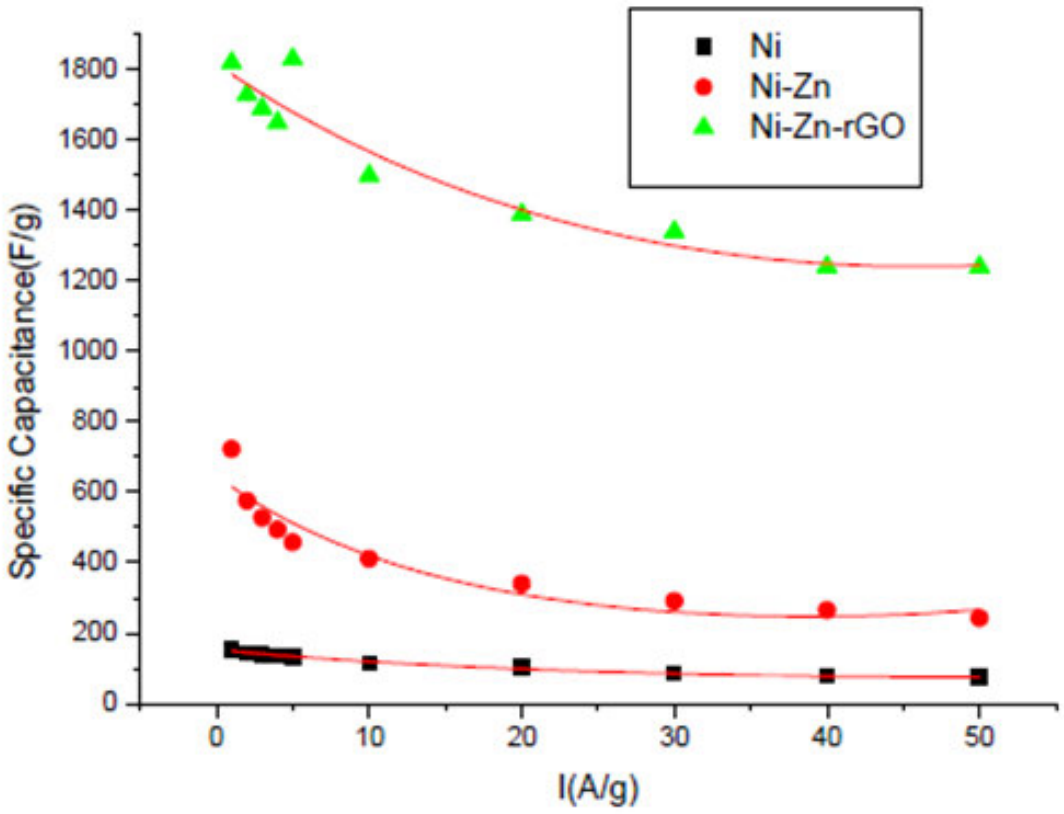
Tablo 4.1'de görülen spesifik kapasitans farkının temel nedeni Ni-Zn ve Ni-Zn-rGO elektrotların yüzeyindeki gözeneklerin iyon difüzyonuna daha fazla olanak sağlamasıdır. Tabloda ve şekilde akım yoğunluğu arttıkça spesifik kapasitansın azaldığı görülmektedir.

Akım yoğunluğunun artması ile birlikte artan iç direnç iletkenliği düşürmekte,

**Tablo 4.1** Farklı elektrotların farklı akım yoğunluklarındaki spesifik kapasitans değerleri

| Akım Yoğunluğu (A/g) | **Ni** Spesifik kapasitans F(/g) Şarj | Deşarj | **Ni-Zn** Spesifik kapasitans F(/g) Şarj | Deşarj | **NiZn-rGO** Spesifik kapasitans F(/g) Şarj | Deşarj |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 281 | 155 | 1060 | 722 | 33660 | 1820 |
| 2 | 243 | 144 | 961 | 575 | 3070 | 1730 |
| 3 | 238 | 139 | 1120 | 527 | 3200 | 1690 |
| 4 | 224 | 135 | 1040 | 493 | 3110 | 1650 |
| 5 | 214 | 132 | 884 | 458 | 3880 | 1830 |
| 10 | 180 | 115 | 891 | 411 | 3310 | 1500 |
| 20 | 168 | 102 | 649 | 340 | 3730 | 1390 |
| 30 | 130 | 85 | 580 | 291 | 3470 | 1340 |
| 40 | 128 | 79 | 536 | 265 | 3420 | 1240 |
| 50 | 111 | 73 | 520 | 242 | 3430 | 1240 |

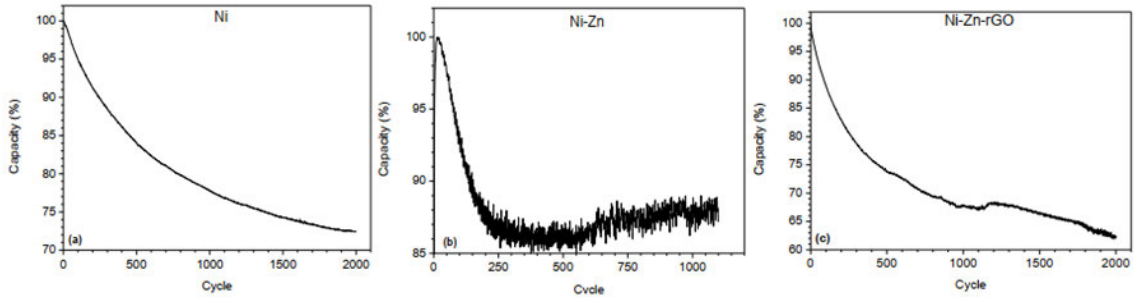
dolayısıyla kapasitansta azalmaya neden olmaktadır.Bu değişim Sekil 4.8'de görülmektedir.




**Şekil 4.8** Farklı elektrotların spesifik kapasitans değerleri

Ni, Ni-Zn, Ni-Zn-rGO elektrotların 2000 çevrim sonrasında kapasitans değişimleri

Şekil 4.9'da görülmektedir. 10 A/g akım yoğunluğunda, 6 M KOH içerisinde her bir elektrot 2000 kez şarj-deşarj edilmiş ve toplam sürenin sonunda Ni % 70-75, Ni-Zn % 85-90, Ni-Zn-rGO %65-70 oranında ilk performansını sürdürmeye devam etmektedir.




**Şekil 4.9** Farklı elektrotların çevrim kararlılığı

Sıradan Ni elektrot gözenekleri Zn atomlarının yüzeyde homojen dağılmasına, Ni-Zn alaşım çifti oluşmasının mümkün olmasına ve oluşan alaşım nedeniyle mekanik mukavemetin artması sebebiyle daha uzun süreler kullanılması mümkün olmaktadır. Bu nedenle Ni ile kıyaslandığında kalıcılığı daha yüksektir ve daha uzun süreler yüksek performansta kullanılabilmektedir.

Zn atomları çözeltiden Zn iyonlarının indirgenmesiyle Ni yüzeyinde biriktirilebilmekte ve NiZn alaşımı oluşturabilmektedir. Zn'den farklı olarak rGO dispersiyonundan elde edilmiş ve elektrot yüzeyinde aglomerasyonla birbirlerine tutunmuştur. Bu nedenle elektrot ile rGO arasındaki etkileşim azdır. Mekanik olarak zayıf olan bu yapı, Ni-Zn-rGO elektrotun Ni-Zn kadar kararlı olmamasına zamanla kapasitansta nispeten daha fazla azalmaya yol açmaktadır.

Her üç elektrot kıyaslandığında Ni-Zn-rGO elektrotun en yüksek spesifik kapasitansa sahip olduğunu buna karşın en düşük çevrim kararlığını olan elektrot olduğu; Ni-Zn elektrotun Ni ile kıyaslandığında daha yüksek spesifik kapasitans, Ni-Zn-rGO ile kıyaslandığında daha yüksek çevrim kararlılığına sahip olmasının nedeninin daha yüksek gözenek miktarı ve daha yüksek kimyasal, mekanik kararlılık olduğunu söylemek mümkündür.

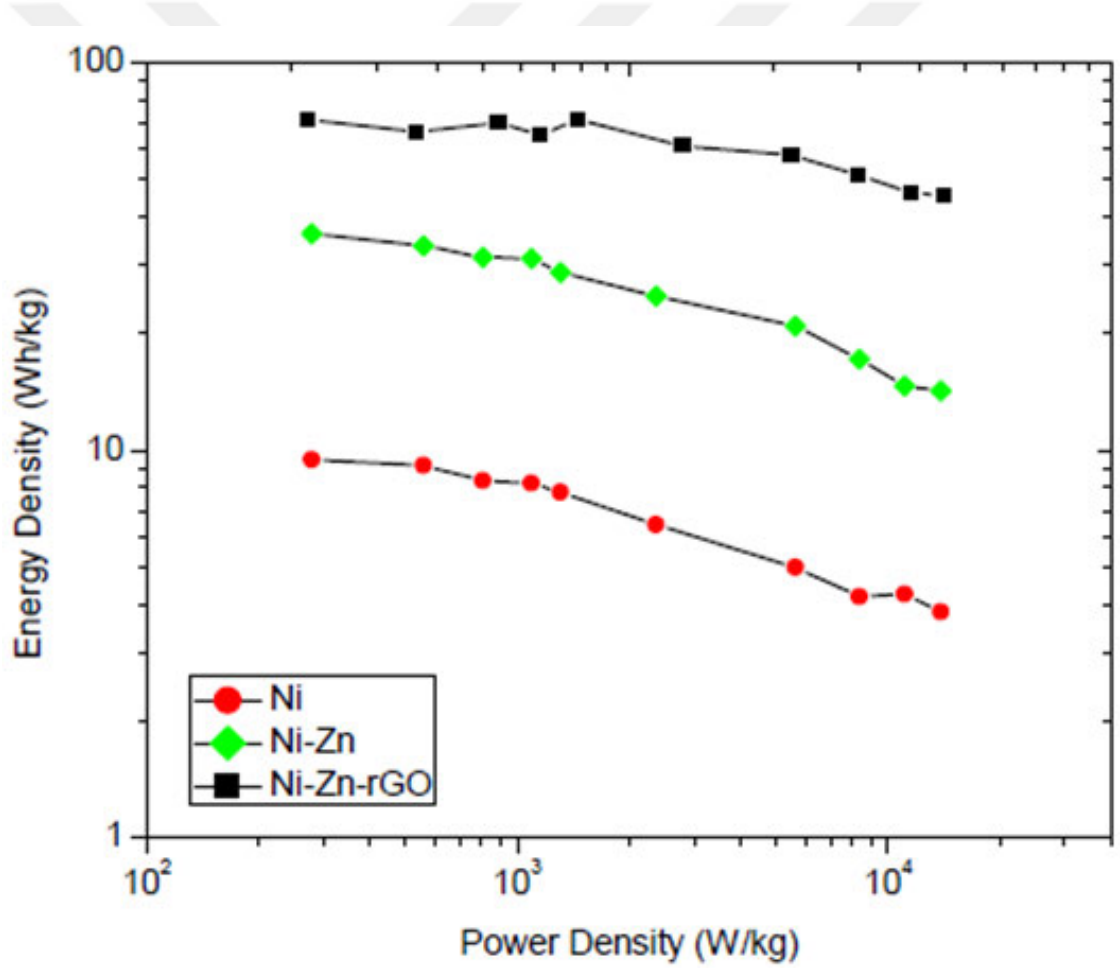
$$E = C\frac{\Delta V^2}{7,2} \tag{4.2}$$

$$P = 3600\frac{E}{t} \tag{4.3}$$

Burada E spesifik enerji yoğunluğu (Wh/kg), P spesifik güç yoğunluğu (kW/kg), C spesifik kapasitans, dV deşarj potansiyel farkı ve t deşarj süresidir.

Süperkapasitörler için bir diğer karşılaştırma yöntemi de enerji yoğunluğu ve spesifik güç değeridir. Literatürde tüm ESS'ler için genelleştirilmiş "Ragon Plot" enerji yuğunluğu ve spesifik güç değerleri dikkate alınarak oluşturulmuştur. Ni, Ni-Zn ve Ni-Zn-rGO için enerji yoğunluğu ve spesifik güç Denklem 4.2 ve Denklem 4.3 yardımıyla hesaplanabilir.

Bu çalışmada 50 A/g akım yoğunluğunda spesifik güç yoğunluğu Ni, Ni-Zn ve Ni-Zn-rGO için sırasıyla 13,1; 14,1; 12,8 kW/kg olarak hesaplanmıştır. Değerlerin birbirine yakın olmasına karşın Ni-Zn elektrotun en yüksek spesifik güç yoğunluğuna sahip olduğu açıkça görülmektedir. Aynı şartlarda dikkate alınarak hesaplanan spesifik enerji yoğunluğu Ni, Ni-Zn ve Ni-Zn-rGO için sırasıyla 3,83; 14,27 ve 45,5 Wh/kg'dır. 1 A/g akım yoğunluğunda yapılan ölçümler sonucu bu değerler 9,5; 36,3 ve 71,3 olarak hesaplanmıştır. Değerler Şekil 4.10'da görülmektedir.




**Şekil 4.10** Farklı elektrotların enerji yoğunluğu-güç yoğunluğu grafiği

Açıkça görülmektedir ki, Zn ve rGO biriktirilmiş gözenekli Ni elektrotlar çok daha yüksek enerji yoğunluğu sağlamaktadır. Ni elektrottan farklı olarak diğer iki elektrotun son derece yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmasının artan gözenek miktarı ile birlikte artan potansiyel farktır.

Zn ve rGO redoks reaksiyonlarının genişlemesine ve daha potansiyellere kadar devam etmesine neden olmaktadır. Denklemde enerji yoğunluğunun, potansiyel farkın karesi ile orantılı olarak arttığı görülmektedir. Elde edilen bulgular süperkapasitörlerin enerji ve spesifik güç yoğunluğunun arttırabileceğini göstermektedir.

Farklı yöntemler kullanılarak elde edilen Ni, Ni-Zn, Ni-Zn-rGO elektrotların elektrokimyasal özelliklerini incelemek için farklı tarama hızlarında ve farklı akım yoğunluklarında deneyler yapılmış ve her bir elektrotun farklı özellikler gösterdiği anlaşılmıştır. 1A/g akım yoğunluğunda yapılan ölçüm sonucu elde edilen enerji yoğunluğu sırasıyla 9,5; 36,3 ve 71,3 Wh/kg'dır. Gözenekli Ni elektrot üzerinde Zn ve Zn-rGO biriktirilmesiyle elektrokimyasal özelliklerde bir iyileşme ortaya konmuştur.

Süperkapasitör uygulamalarında kullanılan elektrotlardan biri olan gözenekli Ni ile yapılan bu çalışma sonucunda modifiye edilmiş elektrotların daha yüksek elektrokimyasal performans gösterdiği, nispeten daha kararlı bir yapı ortaya konduğu anlaşılmıştır.

# 5
# KAYNAKÇA


Abdah, M. A. A. M., Zubair, N. A., Azman, N. H. N., ve Sulaiman, Y. (2017). Fabrication of PEDOT coated PVA-GO nanofiber for supercapacitor. Materials Chemistry and Physics, 192, 161-169.

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

Al-Rubaye, S., Rajagopalan, R., Dou, S., ve Cheng, Z. (2017). Facile synthesis of a reduced graphene oxide wrapped porous NiCo2O4 composite with superior performance as an electrode material for supercapacitors. Journal Of Materials Chemistry A, 5(36), 18989-18997. doi: 10.1039/c7ta03251j

Arığ, E. (2010). Nanoyapıda çinko oksit partiküllerinin üretimi ve karakterizasyonu (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).

Bagotsky, V. S. (Ed.). (2005). Fundamentals of electrochemistry (Vol. 44). John Wiley ve Sons

Balan, B., Chaudhari, H., Kharul, U., ve Kurungot, S. (2013). Carbon nanofiber–RuO2–poly(benzimidazole) ternary hybrids for improved supercapacitor performance. RSC Advances, 3(7), 2428. doi: 10.1039/c2ra22776b

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

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

10.1016/s1002-0071(12)60083-5

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

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

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

Conway, B. E. (2013). Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications. Springer Science ve Business Media.

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

Ding, C., Nohira, T., Kuroda, K., Hagiwara, R., Fukunaga, A., ve Sakai, S. et al. (2013). NaFSA–C1C3pyrFSA ionic liquids for sodium secondary battery operating over a wide temperature range. Journal Of Power Sources, 238, 296-300. doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.03.089

Faverolle, F., Attias, A., Bloch, B., Audebert, P., ve Andrieux, C. (1998). Highly Conducting and Strongly Adhering Polypyrrole Coating Layers Deposited on Glass Substrates by a Chemical Process. Chemistry Of Materials, 10(3), 740-752. doi: 10.1021/cm970466p

Feng, C., Zhang, J., He, Y., Zhong, C., Hu, W., Liu, L., ve Deng, Y. (2015). Sub-3 nm Co3O4Nanofilms with Enhanced Supercapacitor Properties. ACS Nano, 9(2), 1730-1739. doi: 10.1021/nn506548d

Feng, J., Zhang, Z., Li, L., Yang, J., Xiong, S., ve Qian, Y. (2015). Ether-based nonflammable electrolyte for room temperature sodium battery. Journal Of Power Sources, 284, 222-226. doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.03.038

Feng, L., Zhu, Y., Ding, H., ve Ni, C. (2014). Recent progress in nickel based materials for high performance pseudocapacitor electrodes. Journal of Power Sources, 267, 430–444.

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

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

Gürmen, S., ve Ebin, B. (2008). Nanopartiküller ve üretim yöntemleri-1. Metalurji Dergisi, 150, 31-38.

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

Hamra, A. A. B., Lim, H. N., Hafiz, S. M., Kamaruzaman, S., Rashid, S. A., Yunus, R., ... ve Huang, N. M. (2018). Performance stability of solid-state polypyrrole-reduced graphene oxide-modified carbon bundle fiber for supercapacitor application. Electrochimica Acta, 285, 9-15.

Hossain, A., Bandyopadhyay, P., Guin, P., ve Roy, S. (2017). Recent developed different structural nanomaterials and their performance for supercapacitor application. Applied Materials Today, 9, 300-313. doi: 10.1016/j.apmt.2017.08.010

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

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

Huang, S., Han, Y., Lyu, S., Lin, W., Chen, P., ve Fang, S. (2017). A facile one-step approach for the fabrication of polypyrrole nanowire/carbon fiber hybrid electrodes for flexible high performance solid-state supercapacitors. Nanotechnology, 28(43), 435204.

Hulicova-Jurcakova, D., Puziy, A., Poddubnaya, O., Suarez-García, F., Tascon, J., ve Lu, G. (2009). Highly Stable Performance of Supercapacitors from Phosphorus-Enriched

Carbons. Journal Of The American Chemical Society, 131(14), 5026-5027. doi: 10.1021/ja809265m

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

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

Jiang, J., ve Dahn, J. (2004). Effects of solvents and salts on the thermal stability of LiC6. Electrochimica Acta, 49(26), 4599-4604. doi: 10.1016/j.electacta.2004.05.014

Jiménez-Cordero, D., Heras, F., Gilarranz, M., ve Raymundo-Piñero, E. (2014). Grape seed carbons for studying the influence of texture on supercapacitor behaviour in aqueous electrolytes. Carbon, 71, 127-138. doi: 10.1016/j.carbon.2014.01.021

Jin, K., Zhang, W., Wang, Y., Guo, X., Chen, Z., Li, L., ... ve Zhang, T. (2018). In–situ hybridization of polyaniline nanofibers on functionalized reduced graphene oxide films for high-performance supercapacitor. Electrochimica Acta, 285, 221-229.

Jin, Z., Yan, X., Yu, Y., ve Zhao, G. (2014). Sustainable activated carbon fibers from liquefied wood with controllable porosity for high-performance supercapacitors. J. Mater. Chem. A, 2(30), 11706-11715. doi: 10.1039/c4ta01413h

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

Jurewicz, K., Vix-Guterl, C., Frackowiak, E., Saadallah, S., Reda, M., ve Parmentier, J. et al. (2004). Capacitance properties of ordered porous carbon materials prepared by a templating procedure. Journal Of Physics And Chemistry Of Solids, 65(2-3), 287-293. doi: 10.1016/j.jpcs.2003.10.024

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

Ke, F., Tang, J., Guang, S., ve Xu, H. (2016). Controlling the morphology

and property of carbon fiber/polyaniline composites for supercapacitor electrode materials by surface functionalization. RSC Advances, 6(18), 14712-14719. doi: 10.1039/c5ra22208g

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

Kim, S., Lee, J., Ahn, H., Song, H., ve Jang, J. (2013). Facile Route to an Efficient NiO Supercapacitor with a Three-Dimensional Nanonetwork Morphology. ACS Applied Materials ve Interfaces, 5(5), 1596-1603. doi: 10.1021/am3021894

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

Koç, İ. (2013). Ni/ZnO Nanokompozit Partiküllerinin Ultrasonik Sprey Piroliz Tekniğiyle Üretimi (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).

Kong, D., Wang, J., Shao, H., Zhang, J., ve Cao, C. (2011). Electrochemical fabrication of a porous nanostructured nickel hydroxide film electrode with superior pseudocapacitive performance. Journal Of Alloys And Compounds, 509(18), 5611-5616. doi: 10.1016/j.jallcom.2011.02.086

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

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

Li, L., Peng, S., Cheah, Y., Teh, P., Wang, J., ve Wee, G. et al. (2013). Electrospun Porous NiCo2O4Nanotubes as Advanced Electrodes for Electrochemical Capacitors. Chemistry - A European Journal, 19(19), 5892-5898. doi: 10.1002/chem.201204153

Li, S., Qi, L., Lu, L., ve Wang, H. (2012). Facile preparation and performance of mesoporous manganese oxide for supercapacitors utilizing neutral aqueous electrolytes. RSC Advances, 2(8), 3298. doi: 10.1039/c2ra00991a

Liang, K., Tang, X., Wei, B., ve Hu, W. (2013). Fabrication and characterization of a nanoporous NiO film with high specific energy and power via an electrochemical

dealloying approach. Materials Research Bulletin, 48(10), 3829-3833.

Liu, C., Yu, Z., Neff, D., Zhamu, A., ve Jang, B. (2010). Graphene-Based Supercapacitor with an Ultrahigh Energy Density. Nano Letters, 10(12), 4863-4868. doi: 10.1021/nl102661q

Liu, D., Du, P., Wei, W., Wang, H., Wang, Q., ve Liu, P. (2018). Skeleton/skin structured (RGO/CNTs)@PANI composite fiber electrodes with excellent mechanical and electrochemical performance for all-solid-state symmetric supercapacitors. Journal Of Colloid And Interface Science, 513, 295-303. doi: 10.1016/j.jcis.2017.11.027

Liu, K. C., ve Anderson, M. A. (1996). Porous nickel oxide/nickel films for electrochemical capacitors. Journal of the Electrochemical Society, 143(1), 124.

Lota, K., Khomenko, V., ve Frackowiak, E. (2004). Capacitance properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/carbon nanotubes composites. Journal Of Physics And Chemistry Of Solids, 65(2-3), 295-301. doi: 10.1016/j.jpcs.2003.10.051

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

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

M. Endo and T. Takeda and Y. J. Kim and K. Koshiba and K. Ishii. (2001). High power electric double layer capacitor (EDLC's); from operating principles to pore size control in advanced activated carbons. Carbon Science.

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

Ma, L., Shen, X., Ji, Z., Cai, X., Zhu, G., ve Chen, K. (2015). Porous NiCo2O4 nanosheets/reduced graphene oxide composite: Facile synthesis and excellent capacitive performance for supercapacitors. Journal Of Colloid And Interface Science, 440, 211-218. doi: 10.1016/j.jcis.2014.11.008

Mary, A. J. C., ve Bose, A. C. (2017). Hydrothermal synthesis of Mn-doped ZnCo2O4 electrode material for high-performance supercapacitor. Applied Surface Science, 425, 201-211.

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

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

Misnon, I., Aziz, R., Zain, N., Vidhyadharan, B., Krishnan, S., ve Jose, R. (2014). High performance MnO2 nanoflower electrode and the relationship between solvated ion size and specific capacitance in highly conductive electrolytes. Materials Research Bulletin, 57, 221-230. doi: 10.1016/j.materresbull.2014.05.044

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

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

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

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

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

Pan, Y., Gao, H., Zhang, M., Li, L., Wang, G., ve Shan, X. (2017). Three-dimensional porous ZnCo2O4 sheet array coated with Ni (OH) 2 for high-performance asymmetric supercapacitor. Journal of colloid and interface science, 497, 50-56.

Pandolfo, A., ve Hollenkamp, A. (2006). Carbon properties and their role in supercapacitors. Journal Of Power Sources, 157(1), 11-27. doi:

10.1016/j.jpowsour.2006.02.065

Pang, H., Shi, Y., Du, J., Ma, Y., Li, G., ve Chen, J. et al. (2012). Porous nickel oxide microflowers synthesized by calcination of coordination microflowers and their applications as glutathione electrochemical sensor and supercapacitors. Electrochimica Acta, 85, 256-262. doi: 10.1016/j.electacta.2012.08.057

Pendashteh, A., Moosavifard, S. E., Rahmanifar, M. S., Wang, Y., El-Kady, M. F., Kaner, R. B., ve Mousavi, M. F. (2015). Highly ordered mesoporous CuCo2O4 nanowires, a promising solution for high-performance supercapacitors. Chemistry of Materials, 27(11), 3919-3926.

Pendashteh, A., Rahmanifar, M. S., Kaner, R. B., ve Mousavi, M. F. (2014). Facile synthesis of nanostructured CuCo 2 O 4 as a novel electrode material for high-rate supercapacitors. Chemical communications, 50(16), 1972-1975.

Ponrouch, A., Marchante, E., Courty, M., Tarascon, J., ve Palacín, M. (2012). In search of an optimized electrolyte for Na-ion batteries. Energy ve Environmental Science, 5(9), 8572. doi: 10.1039/c2ee22258b

Qian, A., Zhuo, K., Choi, B., Lee, S., Bae, J., Yoo, P., ve Chung, C. (2016). Capacitance enhancement in supercapacitors by incorporating ultra-long hydrated vanadium-oxide nanobelts into graphene. Journal Of Alloys And Compounds, 688, 814-821. doi: 10.1016/j.jallcom.2016.07.222

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

Rajesh, M., Raj, C. J., Manikandan, R., Kim, B. C., Park, S. Y., ve Yu, K. H. (2017). A high performance PEDOT/PEDOT symmetric supercapacitor by facile in-situ hydrothermal polymerization of PEDOT nanostructures on flexible carbon fibre cloth electrodes. Materials today energy, 6, 96-104.

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

Roldán, S., Barreda, D., Granda, M., Menéndez, R., Santamaría, R., ve Blanco, C. (2015). An approach to classification and capacitance expressions in electrochemical

capacitors technology. Physical Chemistry Chemical Physics, 17(2), 1084-1092. doi: 10.1039/c4cp05124f

Ryu, K. (2002). Redox supercapacitor using polyaniline doped with Li salt as electrode. Solid State Ionics, 152-153, 861-866. doi: 10.1016/s0167-2738(02)00386-7

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

Samantara, A., Kamila, S., Ghosh, A., ve Jena, B. (2018). Highly ordered 1D NiCo2O4 nanorods on graphene: An efficient dual-functional hybrid materials for electrochemical energy conversion and storage applications. Electrochimica Acta, 263, 147-157. doi: 10.1016/j.electacta.2018.01.025

Sari, B., Talu, M., Yildirim, F., ve Balci, E. (2003). Synthesis and characterization of polyurethane/polythiophene conducting copolymer by electrochemical method. Applied Surface Science, 205(1-4), 27-38. doi: 10.1016/s0169-4332(02)01080-2

Shi, P., Chen, R., Hua, L., Li, L., Chen, R., Gong, Y., ... ve Huang, W. (2017). Highly concentrated, ultrathin nickel hydroxide nanosheet ink for wearable energy storage devices. Advanced Materials, 29(40), 1703455.

Shinde, S., Gund, G., Dubal, D., Jambure, S., ve Lokhande, C. (2014). Morphological modulation of polypyrrole thin films through oxidizing agents and their concurrent effect on supercapacitor performance. Electrochimica Acta, 119, 1-10. doi: 10.1016/j.electacta.2013.10.174

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

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

Singh, R. K., Kumar, R., ve Singh, D. P. (2016). Graphene oxide: strategies for synthesis, reduction and frontier applications. Rsc Advances, 6(69), 64993-65011.

Snook, G., Kao, P., ve Best, A. (2011). Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. Journal Of Power Sources, 196(1), 1-12. doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.06.084

Souza, V., Oliveira, M., ve Zarbin, A. (2017). Bottom-up synthesis of

graphene/polyaniline nanocomposites for flexible and transparent energy storage devices. Journal Of Power Sources, 348, 87-93. doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.02.064

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

Sun, W., Zheng, R., ve Chen, X. (2010). Symmetric redox supercapacitor based on micro-fabrication with three-dimensional polypyrrole electrodes. Journal Of Power Sources, 195(20), 7120-7125. doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.05.012

Sun, X., Wang, G., Hwang, J., ve Lian, J. (2011). Porous nickel oxide nano-sheets for high performance pseudocapacitance materials. Journal Of Materials Chemistry, 21(41), 16581. doi: 10.1039/c1jm12734a

Syed Zainol Abidin, S., Mamat, S., Abdul Rasyid, S., Zainal, Z., ve Sulaiman, Y. (2017). Fabrication of poly(vinyl alcohol)-graphene quantum dots coated with poly(3,4-ethylenedioxythiophene) for supercapacitor. Journal Of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 56(1), 50-58. doi: 10.1002/pola.28859

Tabrizi, A., Arsalani, N., Mohammadi, A., Ghadimi, L., ve Ahadzadeh, I. (2018). High-performance asymmetric supercapacitor based on hierarchical nanocomposites of polyaniline nanoarrays on graphene oxide and its derived N-doped carbon nanoarrays grown on graphene sheets. Journal Of Colloid And Interface Science, 531, 369-381. doi: 10.1016/j.jcis.2018.07.065

Tang, L., Yang, Z., Duan, F., ve Chen, M. (2017). Fabrication of graphene sheets/polyaniline nanofibers composite for enhanced supercapacitor properties. Colloids And Surfaces A: Physicochemical And Engineering Aspects, 520, 184-192. doi: 10.1016/j.colsurfa.2017.01.083

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

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

Tong, H., Yue, S., Jin, F., Lu, L., Meng, Q., ve Zhang, X. (2018). Honeycomb-like NiCo2O4@Ni(OH)2 supported on 3D Ndoped graphene/carbon nanotubes sponge

as an high performance electrode for Supercapacitor. Ceramics International, 44(3), 3113-3121. doi: 10.1016/j.ceramint.2017.11.078

Vidhyadharan, B., Zain, N. K. M., Misnon, I. I., Abd Aziz, R., Ismail, J., Yusoff, M. M., ve Jose, R. (2014). High performance supercapacitor electrodes from electrospun nickel oxide nanowires. Journal of alloys and compounds, 610, 143-150.

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

Wang, H., Sun, X., Liu, Z., ve Lei, Z. (2014). Creation of nanopores on graphene planes with MgO template for preparing high-performance supercapacitor electrodes. Nanoscale, 6(12), 6577-6584. doi: 10.1039/c4nr00538d

Wang, J., Yang, Y., Huang, Z., ve Kang, F. (2013). Effect of temperature on the pseudo-capacitive behavior of freestanding MnO2@carbon nanofibers composites electrodes in mild electrolyte. Journal Of Power Sources, 224, 86-92. doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.09.075

Wang, Q., Jiao, L., Du, H., Wang, Y., ve Yuan, H. (2014). Fe3O4 nanoparticles grown on graphene as advanced electrode materials for supercapacitors. Journal Of Power Sources, 245, 101-106. doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.06.035

Wang, Q., Wang, X., Liu, B., Yu, G., Hou, X., Chen, D., ve Shen, G. (2013). NiCo2O4 nanowire arrays supported on Ni foam for high-performance flexible all-solid-state supercapacitors. Journal Of Materials Chemistry A, 1(7), 2468. doi: 10.1039/c2ta01283a

Wang, S., Li, W., Xin, L., Wu, M., Sun, W., ve Lou, X. (2017). Pollen-inspired synthesis of porous and hollow NiO elliptical microstructures assembled from nanosheets for high-performance electrochemical energy storage. Chemical Engineering Journal, 321, 546-553.

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

Wang, Y., Jiang, J., ve Dahn, J. (2007). The reactivity of delithiated Li(Ni1/3Co1/3Mn1/3)O2, Li(Ni0.8Co0.15Al0.05)O2 or LiCoO2 with non-aqueous electrolyte. Electrochemistry Communications, 9(10), 2534-2540. doi: 10.1016/j.elecom.2007.07.033

Wang, Z., Zhang, X., Zhang, Z., Qiao, N., Li, Y., ve Hao, Z. (2015). Hybrids of NiCo 2 O 4 nanorods and nanobundles with graphene as promising electrode materials for supercapacitors. Journal Of Colloid And Interface Science, 460, 303-309. doi: 10.1016/j.jcis.2015.08.067

Wei, L., ve Yushin, G. (2012). Nanostructured activated carbons from natural precursors for electrical double layer capacitors. Nano Energy, 1(4), 552-565. doi: 10.1016/j.nanoen.2012.05.002

Wu, F., Zhu, N., Bai, Y., Liu, L., Zhou, H., ve Wu, C. (2016). Highly Safe Ionic Liquid Electrolytes for Sodium-Ion Battery: Wide Electrochemical Window and Good Thermal Stability. ACS Applied Materials ve Interfaces, 8(33), 21381-21386. doi: 10.1021/acsami.6b07054

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

Xia, X., Tu, J., Wang, X., Gu, C., ve Zhao, X. (2011). Hierarchically porous NiO film grown by chemical bath depositionvia a colloidal crystal template as an electrochemical pseudocapacitor material. J. Mater. Chem., 21(3), 671-679. doi: 10.1039/c0jm02784g

Xing, S., Wang, Q., Ma, Z., Wu, Y., ve Gao, Y. (2012). Synthesis of mesoporous -Ni(OH)2 for high-performance supercapacitors. Materials Letters, 78, 99-101. doi: 10.1016/j.matlet.2012.03.023

Xu, J., Zheng, F., Xi, C., Yu, Y., Chen, L., ve Yang, W. et al. (2018). Facile preparation of hierarchical vanadium pentoxide (V2O5)/titanium dioxide (TiO2) heterojunction composite nano-arrays for high performance supercapacitor. Journal Of Power Sources, 404, 47-55. doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.10.005

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

Xu, Y., Wei, J., Tan, L., Yu, J., ve Chen, Y. (2015). A Facile approach to NiCoO2 intimately standing on nitrogen doped graphene sheets by one-step hydrothermal synthesis for supercapacitors. Journal Of Materials Chemistry A, 3(13), 7121-7131. doi: 10.1039/c5ta00298b

YI, C., ZOU, J., YANG, H., ve LENG, X. (2018). Recent advances in pseudocapacitor electrode materials: Transition metal oxides and nitrides. Transactions Of Nonferrous

Metals Society Of China, 28(10), 1980-2001. doi: 10.1016/s1003-6326(18)64843-5

Yu, G., Chen, W., Zheng, Y., Zhao, J., Li, X., ve Xu, Z. (2006). Synthesis of Ru/carbon nanocomposites by polyol process for electrochemical supercapacitor electrodes. Materials Letters, 60(20), 2453-2456. doi: 10.1016/j.matlet.2006.01.015

Yu, J., Xie, F., Wu, Z., Huang, T., Wu, J., ve Yan, D. et al. (2018). Flexible metallic fabric supercapacitor based on graphene/polyaniline composites. Electrochimica Acta, 259, 968-974. doi: 10.1016/j.electacta.2017.11.008

Zhang, C., Lei, C., Cen, C., Tang, S., Deng, M., Li, Y., ve Du, Y. (2018). Interface polarization matters: Enhancing supercapacitor performance of spinel NiCo2O4 nanowires by reduced graphene oxide coating. Electrochimica Acta, 260, 814-822. doi: 10.1016/j.electacta.2017.12.044

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

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

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

Zheng, Y., Ding, H., ve Zhang, M. (2008). Hydrous–ruthenium–oxide thin film electrodes prepared by cathodic electrodeposition for supercapacitors. Thin Solid Films, 516(21), 7381-7385. doi: 10.1016/j.tsf.2008.02.022

Zhou, Q., Wei, T., Yue, J., Sheng, L., ve Fan, Z. (2018). Polyaniline nanofibers confined into graphene oxide architecture for high-performance supercapacitors. Electrochimica Acta, 291, 234-241.

Zhu, J., Song, D., Pu, T., Li, J., Huang, B., Wang, W., ... ve Chen, L. (2018). Two-dimensional porous ZnCo2O4 thin sheets assembled by 3D nanoflake array with enhanced performance for aqueous asymmetric supercapacitor. Chemical Engineering Journal, 336, 679-689.

Zinigrad, E., Larush-Asraf, L., Salitra, G., Sprecher, M., ve Aurbach, D. (2007). On the thermal behavior of Li bis(oxalato)borate LiBOB. Thermochimica Acta, 457(1-2), 64-69. doi: 10.1016/j.tca.2007.03.001

# TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

**İletişim Bilgileri:** ibrahimyilmaz2@outlook.com.tr

## Makale

1. Yılmaz, İ., Gelir, A., Yargi, O., Sahinturk, U., ve Ozdemir, O. K. (2020). Electrodeposition of zinc and reduced graphene oxide on porous nickel electrodes for high performance supercapacitors. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 138, 109307.