



**MİKRON ALTI BOYUTLARDA KÜRESEL KARBON PARTİKÜLLERİN
SENTEZİ VE SÜPERKAPASİTÖR ELEKTROTLARINDA KULLANIMI**

Nilüfer YILDIRIM

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

MAYIS 2017

Nilüfer YILDIRIM tarafından hazırlanan “ MİKRON ALTI BOYUTLARDA KÜRESEL KARBON PARTİKÜLLERİN SENTEZİ VE SÜPERKAPASİTÖR ELEKTROTLARINDA KULLANIMI ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Muzaffer BALBAŞI

Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Başkan: Prof. Dr. Gülay ÖZKAN

Kimya Mühendisliği, Ankara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Prof. Dr. İrfan AR

Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Tez Savunma Tarihi: 26/05/2017

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Hadi GÖKÇEN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Nilüfer YILDIRIM

26/05/2017

MİKRON ALTI BOYUTLARDA KÜRESEL KARBON PARTİKÜLLERİN SENTEZİ VE SÜPERKAPASİTÖR ELEKTROTLARINDA KULLANIMI

(Yüksek Lisans Tezi)

Nilüfer YILDIRIM

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Mayıs 2017

ÖZET

Gittikçe artan enerji tüketimiyle birlikte geleneksel enerji kaynaklarının hızla tükendiği günümüzde yenilenebilir enerji kaynakları ve enerjinin depolanarak kullanıldığı sistemler fazlasıyla öne çıkmıştır. Bunun yanı sıra, mevcut enerji kaynakları ve yenilenebilir enerji kaynaklarının daha verimli kullanılması, maliyetlerin azaltılması ve ihtiyaç anında kullanım gereksinimi, enerjinin depolanarak kullanılmasını zorunlu hale getirmiştir. Konvansiyonel kapasitörler ve bataryalar gibi elektrokimyasal enerji depolama sistemleri arasında yer alan süperkapasitörler yüksek güç yoğunlukları, depoladıkları enerjiyi çok kısa sürede salabilme, uzun servis ömrü, çevre dostu ve kararlı yapıları ile bir çok uygulamada önemli bir rol üstlenmiştir. Elektrokimyasal çift tabakalı kapasitör (EDLC) olarak da adlandırılan süperkapasitörler, yüksek yüzey alanına sahip gözenekli elektrotlar üzerinde elektrolit içindeki iyonların adsorbsiyonuyla enerjiyi depolamaktadır. Hücre tasarımı, elektrolit, elektrot yüzey alanı, gözenek yapısı, akım kollektörleri, seperatör, çalışma voltajı gibi pek çok faktör içinde, yüksek yüzey alanı ve elektrolit süperkapasitör performansını belirleyen anahtar parametrelerdir. Bu çalışmada solvotermal sentez yöntemi ile elde edilen mikron altı karbon küreler (% 10) aktif karbon (%80) ve PTFE (%10) ile harmanlanarak süperkapasitör elektrot malzemesi olarak kullanılmıştır. Elektrokimyasal testler 1,0 M H₂SO₄'ün sıvı ve jel formları içinde gerçekleştirilmiştir. Çevrimli voltametri, galvanostatik şarj/deşarj yöntemi ve selfdeşarj yöntemi ile elde edilen veriler spesifik kapasitans, spesifik güç, spesifik enerji ve kulombik verim değerlerinin belirlenmesinde kullanılmıştır. Sonuçlar, elektrot yüzeylerinde faradayik reaksiyonların meydana gelmediğini ve solvotermal yöntemle elde edilen mikron altı kürelerin elektrot bileşeni olarak grafit yerine kullanılabileceğini göstermiştir. Düşük akım yoğunluklarında elektrolitin sıvı ve jel formları içinde spesifik kapasitans değerleri sırasıyla 103 F/g ve 104 F/g, yüksek akım yoğunluklarında ise 92 F/g ve 87 F/g olarak belirlenmiştir. 0,5 V doyumluk potansiyelinde süperkapasitör jel formundaki elektrolit içinde sıvı formundakine göre % 30 daha iyi selfdeşarj özelliği sergilemiştir.

Bilim Kodu : 91206

Anahtar Kelimeler : Süperkapasitör, sıvı elektrolit, jel elektrolit, aktif karbon, çevrimli voltametri, galvanostatik şarjdeşarj, selfdeşarj

Sayfa Adedi : 76

Danışman : Prof. Dr. Muzaffer BALBAŞI

SYNTHESIS OF SPHERICAL CARBON PARTICULATES IN SUB-MICRON SIZES
AND THEIR USAGE IN SUPERCAPACITOR'S ELECTRODES

(M. Sc. Thesis)

Nilüfer YILDIRIM

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

May 2017

ABSTRACT

Today, with the increasing consumption of energy and the consumption of traditional energy sources, renewable energy sources and systems where energy is stored and used have come to the fore. Due to the increasing energy consumption and exhaust of conventional energy sources in our modern world, the use of renewable energy sources and the systems in which energy is stored in situ, gain the importance. Beside this, the use of both existing and renewable energy resources more efficiently, attempts to reduce the costs and the need for instant use have made it mandatory to store and use energy. Supercapacitors, among the electrochemical energy storage systems such as conventional capacitors and batteries have played an important role in many applications with high power densities, very short energy release time, long cycle life, environmentally friendly and stable construction. Supercapacitors, also called electrochemical double layer capacitors (EDLC), store energies by adsorption of ions in the electrolyte on porous electrodes with high surface area. There are many factors such as cell design, electrolyte, electrode surface area, pore structure, current collectors, separator, operating voltage, effecting the performance of a supercapacitor, but the key parameters are the high surface area and electrolyte among them. In this study, sub-micron sizes carbon spheres (10%) obtained by solvothermal synthesis were blended with activated carbon (80%) and PTFE (10%) and used as supercapacitor electrode material. Electrochemical tests were performed in 1.0 M H₂SO₄ in liquid and gel forms. The data obtained by cyclic voltammetry, galvanostatic charging / discharging method and self discharge method were used to determine the specific capacitance, specific power, specific energy and coulomb yield values. The results show that the faradic reactions do not occur on the electrode surfaces and that submicron spheres obtained by solvothermal methods can be substituted for graphite as an electrode component. At low current densities, the specific capacitance values of electrolytes in liquid and gel forms were determined as 103 F / g and 104 F / g respectively. These values were obtained as 92 F / g and 87 F / g, respectively, at high current densities. The supercapacitor with electrolyte in gel form shows 30% better self-discharge property than the one whose electrolyte is in liquid form, at 0,5 V.

Science Code : 91206

Key Words : Supercapacitor, liquid electrolyte, gel electrolyte, activated carbon, cyclic voltammetry, galvanostatic charge discharge, self discharge

Page Number : 76

Supervisor : Prof. Dr. Muzaffer BALBAŞI

TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanma sürecinde bilgi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Muzaffer BALBAŞI'na en içten duygularıyla teşekkür ederim. Tezime sağladığı katkılarından dolayı Araş. Gör. Alpay ŞAHİN'e teşekkür ederim. Beni bu günlere getirirken maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme, özellikle anneme sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca yüksek lisans eğitimim süresince manevi olarak yanımda bulunan arkadaşlarım Zeynep MUTLU, Elif SANCAR UZUNOĞLU ve Begüm MURATHAN'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	5
2.1. Elektrik Enerjisi Depolama Sistemleri.....	5
2.2. Kapasitörler.....	5
2.2.1. Elektrostatik kapasitörler.....	7
2.2.2. Elektrolitik kapasitörler.....	7
2.2.3. Süperkapasitörler (Elektrokimyasal kapasitörler, Ultrakapasitörler).....	8
2.3. Süperkapasitörlerde Kullanılan Elektrolit Çeşitleri.....	16
2.3.1. Sulu elektrolitler.....	17
2.3.2. Organik elektrolitler.....	18
2.3.3. İyonik sıvılar (ILs).....	19
2.4. Süperkapasitörlerde Kullanılan Elektrot Malzemeleri.....	19
2.4.1. İletken polimerler.....	21
2.4.2. Metal oksitler.....	22
2.4.3. Karbon ve türevleri.....	23

	Sayfa
2.5. Süperkapasitörlerin Elektrokimyasal Analizlerinde Kullanılan Yöntemler.....	27
2.5.1. Çevrimli voltametri (CV) yöntemi.....	27
2.5.2. Galvonastatik şarj/deşarj (GCD) yöntemi.....	28
2.5.3. Selfdeşarj yöntemi.....	28
2.6. Süperkapasitörlerin Kullanım Alanları.....	28
2.7. Literatür Araştırması.....	30
3. MATERYAL VE METOD.....	43
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	43
3.2. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler.....	43
3.3. Solvotermal Karbon Sentezi.....	43
3.4. Süperkapasitör Elektrotların ve Deney Düzenekinin Hazırlanması.....	44
3.5. Deneylerin Yapılışı.....	46
3.5.1. Çevrimli voltametri deneyleri.....	46
3.5.2. Galvanostatik şarj-deşarj deneyleri.....	46
3.5.3. Selfdeşarj deneyleri.....	47
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	49
4.1. Çevrimli Voltametri Deneyleri.....	49
4.2. Galvanostatik Şarj-Deşarj Deneyleri.....	51
4.3. Self-Deşarj Deneyleri.....	58
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	61
KAYNAKLAR.....	65
EKLER.....	71
EK-1. Süperkapasitör elektrotların jel form elektrolit içerisinde ölçülen GCD eğrileri yardımıyla elde edilen hesaplama sonuçları.....	72

Sayfa

EK-2. Süperkapasitör elektrotları için elde edilen çeşitli grafikler ve süperkapasitörün LED testi.....	73
ÖZGEÇMİŞ	76

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Süperkapasitörlerin elektrostatik kapasitörler ve bataryalar ile çeşitli yönlerden karşılaştırılması.....	10
Çizelge 2.2. Karbonun genel özellikleri.....	23
Çizelge 4.1. Süperkapasitör elektrotların sıvı form elektrolit içerisinde ölçülen GCD eğrileri yardımıyla elde edilen hesaplama sonuçları.....	53

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Kapasitör çeşitleri	6
Şekil 2.2. Süperkapsitörün şematik gösterimi	9
Şekil 2.3. Elektrokimyasal dopolama/dönüşüm cihazlarının spesifik enerji ve güç yetenekleri	9
Şekil 2.4. Kapasitörlerin yaygın türlerinin sınıflandırılması	11
Şekil 2.5. Elektriksel çift tabaka kapasitör	12
Şekil 2.6. Helmholtz modeli	13
Şekil 2.7. Gouy ve Chapman modeli	14
Şekil 2.8. Gouy-Chapman-Stern modeli	14
Şekil 2.9. Elektriksel çift tabaka kapasitörler (EDLC) (a) ve zahiri kapasitörlerin şematik gösterimi (b)	15
Şekil 2.10. Nano gözenekli karbon elektrotun iyon büyüklüğü ile gözenek boyut etkisinin şematik olarak gösterimi	20
Şekil 2.11. Süperkapsitörler için karbon malzemeler	25
Şekil 3.1. Solvotermal yöntem ile hazırlanan karbonun AFM analiz görüntüsü	44
Şekil 3.2. Süperkapsitör elektrot sistemi (solda) ve demonte elektrot sistemi (sağda)..	45
Şekil 3.3. Deney düzeneğinin şematik gösterimi.....	46
Şekil 4.1. SC elektrotların 1 M H ₂ SO ₄ 'ün sıvı ve jel formları içerisindeki CV eğrileri	49
Şekil 4.2. Galvanostatik şarj-deşarj eğrilerinin gösterimi	51
Şekil 4.3. Süperkapsitör'ün 1,0 M H ₂ SO ₄ sıvı elektrolit içerisinde farklı akım yoğunluklarında elde edilen galvanostatik şarj-deşarj eğrileri	54
Şekil 4.4. Süperkapsitör'ün 1,0 M H ₂ SO ₄ sıvı elektrot içerisinde farklı akım yoğunluklarında elde edilen GCD eğrilerine karşılık gelen akım-zaman grafikleri	55
Şekil 4.5. SC elektrotların sıvı ve jel form elektrolit içerisindeki GCD eğrilerinin karşılaştırılması	56
Şekil 4.6. Süperkapsitörün Ragon grafikleri	57

Şekil**Sayfa**

Şekil 4.7. Süperkapasitör'ün farklı başlangıç potansiyelleri durumunda sıvı ve jel formundaki elektrolitler içinde self-deşarj davranışları.....	59
--	----

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. AC fiber (sağ üst köşe- 40 μ m), AC toz (sol üst köşe-400nm), AC monolit (sağ alt köşe- 4 μ m) ve AC fabric (sol alt köşe-500 μ m) SEM görüntüleri	27

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
A	Alan
A⁻	Anyon
C	Kapasitans
C⁺	Katyon
D	Uzaklık
E_s	Elektrot yüzeyi
H₂	Hidrojen
Pb	Kurşun
V	Volt
ΔE	Potansiyel farkı
Q	Elektrik yükü
α	Ayrışma derecesi
Ω	Ohm
ε	Dielektrik sabiti
ε₀	Boş alanın geçirgenliği
ε_r	Plakalar arası malzemenin dielektrik sabiti
//	Elektriksel çift tabaka

Kısaltmalar	Açıklamalar
AC	Alternatif akım
ACN	Asetilonitril
AN	Asetonitril
CHCl₃	Kloroform
CMC	Karboksimetilselüloz
CuCl₂·2H₂O	Bakır II klorit dihidrat

Kısaltmalar**Açıklamalar****CVD**

Kimyasal buhar biriktirme

(C₂H₅)₄NBF₄

Tetraetil amonyum tetrafloroborat

DC

Doğru akım

ECG

Elektrokardiyografi

EDL

Elektriksel çift tabaka

EDLC

Elektriksel çift tabaka kapasitör

ESR

Eşdeğer seri direnç

GCD

Galvanostatik şarj/deşarj

HGE

Hidrojel elektrolit

HPCs

Hiyerarşik gözenekli karbonlar

H₂SO₄

Sodyum hidroksit

HNO₃

Nitrik asit

ILs

İyonik sıvılar

KI

Potasyum iyodür

KOH

Potasyum hidroksit

LiCl

Lityum klorür

MWCNTs

Çok duvarlı karbon nanotüpler

NH₄Cl

Amonyum klorür

Na₂SO₄

Sodyum sülfat

PBI

Polibenzimidazol

PET

Polietilen tereftalat

PVDF

Poliviniliden florür

PC

Propilen karbonat

RF

Resorsinol formaldehit

RuO₂

Rutenyum oksit

SEM

Taramalı elektron mikroskobu

TEABF₄

Trietilmetilamonyum tetrafloroborat

1. GİRİŞ

Enerji bir cismin veya sistemin iş yapabilme yeteneği olarak tanımlanmaktadır. Kimyasal enerji, ısı enerjisi, mekanik enerji ve elektrik enerjisi başlıca enerji çeşitleridir ve bu enerjiler dönüşüm sistemleri ile birbirlerine dönüşebilmektedir.

18. yüzyıldan itibaren modern dünyanın gelişiminde önemli bir yere sahip olan petrol, doğalgaz, kömür gibi geleneksel yakıtlar günümüzde de enerji ihtiyacını karşılamak için kullanılan temel tüketim kaynaklarıdır. Dünya nüfusunun ve yaşam standartlarının artmasına paralel olarak her geçen gün artış gösteren enerji ihtiyacı, geleneksel yakıta olan talebi de giderek arttırmaktadır. Ancak dünya üzerinde geleneksel yakıtların rezervlerinin sınırlı olması ve bu rezervlerin artan enerji ihtiyacına bağlı olarak hızla tüketilmesi gelecekteki enerji üretimi ile tüketim dengesinin sağlanmasını tehlikeye düşürmektedir. Ayrıca bu yakıtların sürekli kullanımına bağlı olarak büyük ölçüde artan sera gazlarının salınımı, küresel ısınma ve iklim değişikliği başta olmak üzere birçok çevresel ve ekonomik sonuçların ortaya çıkmasına neden olmaktadır [1,2].

Artan enerji ihtiyacının büyük bir kısmının sürdürülebilir ve ekonomik bir şekilde karşılanması için son yıllarda önemli çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmaların temelini dışa bağımlılığı azaltma ve çevre kirliliğini büyük oranda önleme olmak üzere iki önemli avantaja sahip olan yenilenebilir kaynaklar oluşturmaktadır. Yenilenebilir kaynakların ise teknolojilerinin gelişmekte olması, maliyetlerinin yüksek, bazı enerji kaynaklarının durumunun meteorolojik koşullara bağlı olması gibi dezavantajları vardır. Bu dezavantajlar enerji üretim ve tüketim dengesinin tam olarak karşılanamamasına, sürdürülebilirliğin kesintiye uğramasına ve enerji kalitesinin düşük olmasına neden olmaktadır [3]. Tüm bunlar göz önüne alındığında enerji kalitesi ve güvenilirliği açısından, enerji talebinin karşılanabilmesi ve kaynakların verimli kullanılabilmesi için enerji depolama sistemleri büyük önem kazanmaktadır [4].

Enerjinin ihtiyaç anında kullanılmak üzere saklanması depolama olarak adlandırılır. Bu nedenle enerji genellikle çeşitli formlara dönüştürülerek depolanır. Enerji kaynaklarının verimli şekilde kullanılması ve emisyonların en aza indirilmesi, enerji kalitesi ve sürekliliğinin sağlanması, üretim fazlası olduğu zamanlarda enerjinin depolanması ve

ihtiyaç anında üretim hattından bağımsız olarak kullanılması, enerji maliyetlerinin minimuma indirilmesi gibi konular enerji depolamadaki temel amaçları oluşturmaktadır [5]. Enerji depolamada kullanılacak ideal bir sistemde maliyet, çevresel etkiler, sistemin kullanım ömrü ve güvenilirliği, boyutu ve depolama kapasitesi başta olmak üzere birçok parametre ile sistemin sağlayacağı toplam yarar, tespit edilmesi gereken anahtar parametrelerdir [3].

Teknolojisine göre enerji depolama sistemleri; mekanik depolama (pompalı hidroelektrik depolama, sıkıştırılmış hava tabanlı enerji depolama ve volanlar), elektriksel depolama (süper iletkenler) kimyasal depolama (bataryalar) ve manyetik depolama (süperkapasitörler) olmak üzere dört ana başlık altında toplanmaktadır [4]. Enerji depolama sistemlerinde yüksek depolama kapasitesi, uzun çevrim ömrü, yüksek şarj-deşarj verimi, düşük selfdeşarj, ucuz teknoloji ve yüksek verim gibi özellikler aranmaktadır. Ancak bu istenilen özelliklerin tümünü tek bir sistemde birleştirmek çok da mümkün değildir. Her sistemin kendine özel avantaj ve dezavantajları mevcuttur. Örneğin pompalı hidroelektrik depolama sistemlerinin kullanımı basit iken farklı seviyede su rezervlerine ihtiyaç vardır [7], volan sistemlerinin en önemli avantajları yüksek çevrim ömrü, hızlı şarj vedeşarj olabilme yeteneği ve enerji veriminin yüksek olması iken, maliyetinin yüksek ve kayıplarının fazla olması sistemin dezavantajlarıdır [1]. Bataryalar ise yüksek miktarda enerji depolama özelliğine sahipken güç yoğunlukları düşük olduğundan depoladığı enerjiyi hızlı bir şekilde serbest bırakamamaktadır. Birkaç saniye gibi çok kısa sürelerde enerji gerektiren uygulamalarda kullanılan cihazların maliyetleri çok yüksek olduğu için son zamanlarda çalışmalar süperkapasitörler olarak adlandırılan depolama sistemleri üzerinde yoğunlaşmıştır.

Son zamanlarda taşınabilir elektronik cihazlar ve elektrikli araçlara olan talebin artması enerji ve güç yoğunluğu yüksek portatif özelliklere sahip elektrikli güç kaynaklarına olan ihtiyacı da arttırmıştır. Bu kaynaklar arasında bataryalar enerjiyi büyük miktarlarda depolayabilirken düşük spesifik güce sahiptir. Buna karşın, elektrokimyasal kapasitörler bataryalara göre daha fazla güç sağlarken enerji yoğunlukları nispeten düşüktür. Bu nedenle, spesifik gücü yüksek olan kapasitörler için enerji yoğunluklarını optimize etmek amacıyla bazı çalışmalar yapılmaktadır [8].

Taşınabilir ve hareketli uygulamalar için enerjinin depolanması amacıyla yaygın olarak piller ve kapasitörler kullanılmaktadır. Bataryalarda anot ve katotta elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu meydana gelen kimyasal enerji doğrudan elektrik enerjisine çevrilirken geleneksel kapasitörlerde elektrik statik olarak depolanır ve kimyasal reaksiyonlar söz konusu değildir. Süperkapasitörler güç yoğunluğu bakımından pil performansını arttırmak veya ilgili cihazlarla hibrit şekilde kullanılarak enerji yoğunluğu açısından kapasitör performansını arttırmak için yüksek verimli elektrik enerjisi sağlayabilirler.

Enerji depolama sistemleri enerji ve güç yoğunluklarına bağlı olarak sınıflandırılırken, süperkapasitörler bu sınıflandırmada batarya ve geleneksel kapasitörler arasındaki geniş boşluğu dolduracak bir konumda bul

unmaktadır. Bataryalara göre daha az enerji ve daha fazla güç yoğunluğu sağlarken, geleneksel kapasitörler ile karşılaştırıldıklarında daha fazla enerji yoğunluğuna sahiptirler. Bu nedenle yüksek güç ve uzun ömürlü enerji depolama aygıtlarına olan talep arttıkça, süperkapasitörlerin önemi de artmaktadır.

Süperkapasitörlerin (elektrokimyasal çift tabakalı kapasitörlerin ya da ultrakapasitörler) temelini elektrotlar ve elektrolitin yüzey alanı arasında meydana gelen elektrostatik yük ayrımı oluşturur. Bu özelliklerinden dolayı enerjiyi hızlı depolama ve boşaltma özelliğine sahiptirler. Yüksek yüzey alanına sahip elektrotlar arasında daha ince dielektrik olması diğer kapasitörlere göre kapasitans değerlerini artırmakta, buna bağlı olarak enerji ve güç yoğunlukları da artış göstermektedir [9].

Süperkapasitörler, elektrokimyasal çift tabakalı kapasitörler (EDLC), pseudokapasitörler ve hibrit kapasitörler olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır. Kapasitörlerin sınıflandırılması kullanılan elektrot malzemesine ve enerji depolama şekline (Faradayik veya Faradayik olmayan) göre yapılabilir. Süperkapasitörler yüksek yüzey alanına sahip elektrot malzemeleri ve göre karakterize edilebilirler. Kullanılan elektrot malzemeleri karbon temelli malzemeler, metal oksitler ve iletken polimerler olarak sınıflandırılırken, EDLC’de karbon ve karbon türevli malzemeler, pseudokapasitörlerde ise metal oksitler ve iletken polimerler ağırlıklı olarak kullanılan elektrot malzemeleridir. Çalışılan elektrot malzemesinin özellikleri bu malzemenin sentezinde kullanılacak hammadde ve sentezinde kullanılan yönteme göre değişiklik göstermektedir.

Yüksek yüzey alanı, kontrollü gözenek yapısı, yüksek iletkenlik, iyi korozyon direnci, kompozit malzemelerle uyumluluk, düşük maliyet ve hammadde bakımından doğada bol miktarda bulunması başta olmak üzere birçok üstün fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı aktif karbon, süperkapasitörler için elektrot malzemesi olarak yoğun ilgi görmektedir. Bu çalışmanın amacı, mikron altı boyutlarda karbon kürelerin solvotermal yöntemle elde edilmesi ve aktif karbondan oluşan süperkapasitör elektrotlarının bileşeni olarak grafit yerine kullanılmasıdır. Süperkapasitörün elektrokimyasal performans testleri çevrimdsel voltametri (CV), galvanik şarj-deşarj (GCD) ve self-deşarj teknikleriyle sulu ve jel formundaki 1,0 M H₂SO₄ elektrolitler içinde gerçekleştirilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Elektrik Enerjisi Depolama Sistemleri

Elektriksel enerjinin depolanması bir güç kaynağından gelen elektrik enerjisini başka bir forma dönüştürerek ihtiyaç anında tekrar elektrik enerjisine dönüştürmek üzere depolama sürecini ifade etmektedir. Bu süreçte elektrik enerjisi talebinin az, üretim maliyetinin düşük ya da kesintili kaynaklardan üretim sağlanırken; yüksek talep, yüksek üretim maliyeti ve başka elektrik üretim cihazlarının olmadığı zamanda elektriğin kullanımına olanak sağlamaktadır. Sabit enerji depolama sistemlerinin en eski örnekleri 20. yüzyılın başlangıcında elektrik santrallerinin gece boyunca kapatılması durumunda kurşun-asit akümülatörlerin kalan yükleri doğru akım şebekelerine beslemesi olarak gösterilmektedir. Günümüzde ise bu sistemler taşınabilir cihazlar, sabit enerji kaynakları ve ulaşım araçları olmak üzere birçok uygulamada kullanılmaktadır [10].

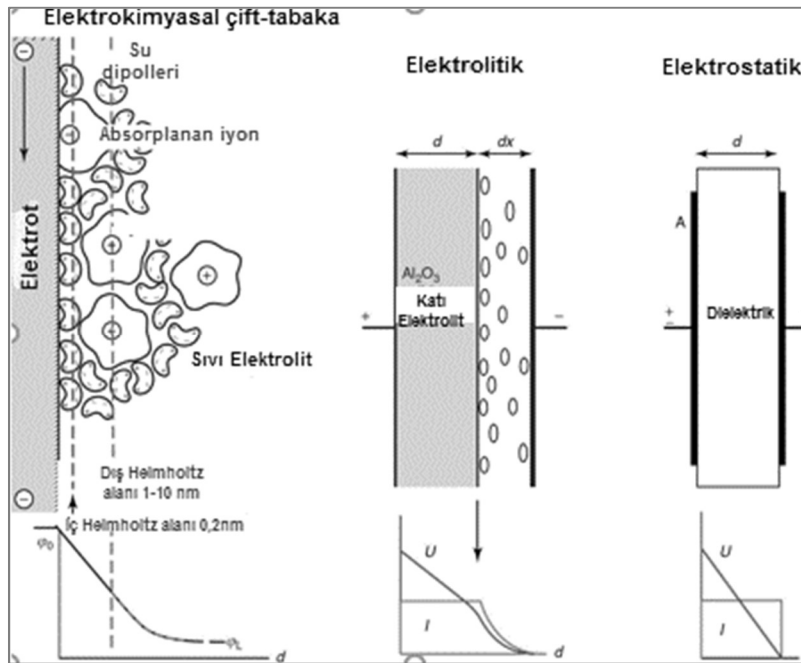
Alternatif akım (AC) sistemlerinde elektrik enerjisi elektriksel olarak depolanamazken elektromanyetik, elektrokimyasal, potansiyel ya da kinetik enerjiye dönüştürülerek depolanmaktadır. Bu nedenle depolama teknolojileri genel olarak bir formdan diğerine dönüştürmek için güç dönüşüm birimleri içermektedir. Enerji depolama sistemi uygulamalarını, cihazda depolanacak enerji miktarı ve enerjinin depolama cihazı içine ya da dışına aktarım hızı olmak üzere iki faktör etkilemektedir. Depolanacak enerji miktarı cihazın özelliklerine bağlı iken aktarım hızı güç dönüşüm biriminin maksimum gücüne ve depolama cihazının yanıt hızına bağlıdır [11].

2.2. Kapasitörler

Kapasitörler elektrik enerjisini Farad'ın kesirleri veya katları mertebesinde depolayan temel elektriksel devre elemanlarıdır. Kapasitörlerin iki temel uygulamasından ilki elektriği şarj ve deşarj etmektir. Güç kaynaklarının dalgalanmayı önleyici devreleri, mikrobilgisayarların yedekleme devreleri ve elektriğin şarj-deşarj zamanlayıcı devrelerinde bu işlem uygulanmaktadır. Diğerisi ise belirli frekansları ayırmak ya da ortadan kaldırmak için filtreleme uygulanan doğru akım (DC) akışının engellenmesidir. Bu özellik özel frekans özelliklerinin gerekli olduğu devreler için çok önemli bir özelliktir [13].

Kapasitörün iki temel niteliği enerji ve güç yoğunluğudur. Depolanan enerji yükü yani kapasitans ile orantılıdır. Enerji potansiyel değerinin (V) karesi ile doğru orantılı olduğundan V değeri maksimum olduğu zaman elde edilen enerji de maksimum olur. Güç ise birim zamanda enerjinin dağıtım hızıdır. Elektrot malzemeleri, ayırıcılar, dielektrik/elektrolit gibi kapasitör iç bileşenlerinin direnci gücü belirlemede dikkate alınması gereken faktörlerdir. Bu bileşenlerin direncinin toplamı eşdeğer seri direnç (ESR- Ω) olarak adlandırılmaktadır. ESR deşarj boyunca kapasitörün maksimum voltajını belirleyerek maksimum enerji ve gücü sınırlayan birimdir [9].

Kapasitörün ESR değerini belirleyen faktörler; elektrot malzemesinin elektrik direnci, elektrotlar ile akım toplayıcı arasındaki temas direnci, elektrolit direnci, mikro gözeneklerdeki akım nedeni ile iyonik difüzyon direnci ve seperatörden kaynaklanan dirençten oluşmaktadır. Ancak elektrostatik yük depolama mekanizması sayesinde redoks reaksiyonlarında görülen elektron alış verişi ile alakalı herhangi bir yük transfer direncini içermez [14].



Şekil 2.1. Kapasitör çeşitleri [9]

Kapasitörler, genel olarak elektrolitik kapasitörler, elektrostatik kapasitörler ve elektrokimyasal kapasitörler (süperkapasitörler) olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır [9,15].

2.2.1. Elektrostatik kapasitörler

Elektrostatik kapasitörler metalden yapılmış paralel iki elektrotun iletken olmayan bir dielektrik ile ayrılması ile elde edilen kapasitörlerdir. Bu iki iletken elektrot arasına potansiyel uygulandığında her bir elektrotun yüzeyinde zıt yükler oluşur ve bu zıt yüklerin ayrılması ile kapasitörün elektrik enerjisi depolamasına neden olan elektrik alan meydana gelmektedir. Elektrostatik kapasitörler, basit kondansatörlerdir ve çalışma voltajı dielektrik malzemenin direncine bağlı olarak değişmektedir [15].

Kapasitans değeri (C), her bir elektrot üzerindeki elektrik yükünün (Q) bu elektrotlar arasındaki potansiyel farkı (ΔE)'na oranına eşittir.

$$C = \frac{Q}{E} \quad (2.1)$$

Tipik bir paralel plaka kapasitör için C değeri, her bir elektrotun alanı (A) ve dielektrik sabiti (ϵ) ile doğru ve elektrotlar arası uzaklık (D) ile ters orantılıdır.

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{D} \quad (2.2)$$

ϵ_0 : boş alanın geçirgenliği

ϵ_r : plakalar arası malzemenin dielektrik sabiti

Yukarıda belirtilen eşitliklere göre kapasitörün kapasitansını belirleyen 3 önemli faktör bulunmaktadır. Bunlar:

- Plakanın alanı
- Elektrotlar arası mesafe
- Kullanılan dielektriğin (indüktör) özellikleridir [9].

2.2.2. Elektrolitik kapasitörler

Elektrolitik kapasitörler, elektrostatik kapasitörlerle benzer yapıdadır ancak elektrotlar doğrudan iletken bir elektrolit tuzu ile temas halindedir. Örneğin; yalıtkan olan oksit tabaka ile kaplanan iki alüminyum (Al) elektrot ve elektrolite batırılmış kağıt membrandan oluşan Al elektrolitik kapasitörler artı ve eksi şeklinde kutuplanmaktadır. Çok ince olan oksit tabakaların dielektrik gibi davranması sonucu iletim sağlanarak elektrostatik kapasitörlere

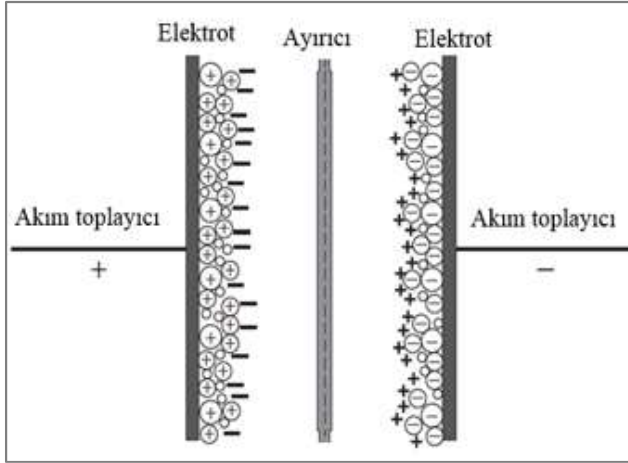
göre birim hacim başına daha büyük kapasite değerlerine ulaşılmaktadır [15]. Elektrolitik kapasitörler yüksek dielektrik sabiti ve depolama yetenekleri sayesinde birim hacim başına daha büyük kapasitans değeri sunarlar ancak diğer kapasitörlere göre daha fazla kaçak akım ve daha az servis ömrüne sahiptirler [16].

Elektrolitik Al kapasitörler genel olarak otomobiller, uçaklar, uzay araçları, bilgisayarlar, monitörler, kişisel bilgisayarların ana kartları ve diğer elektronikler için güç kaynağı olarak kullanılmaktadır [13].

2.2.3. Süperkapasitörler (Elektrokimyasal kapasitörler, Ultrakapasitörler)

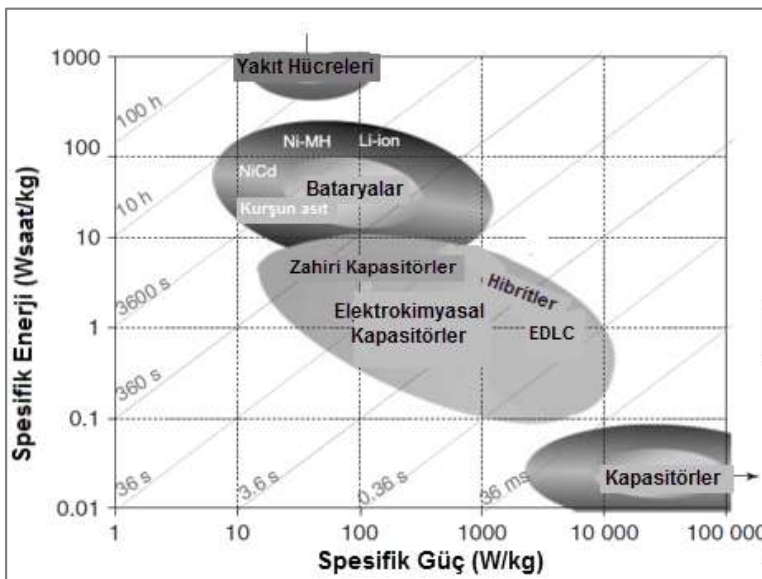
Son yıllarda elektriğin yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilmesiyle birlikte çevre dostu enerji depolama uygulamaları sürdürülebilir ekonomi açısından son derece önemli hale gelmiştir. Şarj edilebilir piller geçmişten beri küçük boyutlarına oranla büyük miktarda enerji depolama cihazları olarak kullanılsa da kısa çevrim ömrü (~1000 çevrim) ve düşük enerji yoğunlukları nedeniyle elektronik aletlerin güç yoğunluklarını karşılamakta yetersiz kalmıştır. Bu nedenle bilim adamları hem artan talebi karşılamak hem de maliyeti azaltmak açısından çevre dostu ve güvenilir depolama cihazlarının icadına yönelmiş ve bunlar arasında önemli bir hale gelen süperkapasitörler için farklı uygulamalarda özel gereksinimlerini karşılamak için büyük bir ilerleme kaydetmişlerdir [17,18].

Elektrokimyasal kapasitörler enerjiyi depolama ve elektrik yük salımında şarj edilebilir pillere benzeseler de, yük depolama mekanizmaları pillerden farklıdır. Bu nedenle belirli bir güç veya enerji açısından pil yerine kabul edilmemelidirler. Hücre tasarımı geliştirilerek spesifik güç ve enerji yoğunlukları artırılarak bazı uygulamalar için tek başına bir enerji kaynağı olabileceği gibi pillerle uyumlu hale getirilerek bir hibrit sistem olarak birçok uygulamada kullanılabilir. Böylece yüksek güç kapasitesi iyi bir özgül enerji ile birleştiğinde elektrokimyasal kapasitörler piller ile geleneksel kapasitörler arasında işlevsel bir konuma sahip olmaktadır.



Şekil 2.2. Süperkapasitörlerin şematik gösterimi

Şekil 2.3'te verilen Ragon grafiği, enerji yoğunluğuna karşı güç yoğunluğunun grafiğe geçirilmesiyle elde edilmektedir. Ragon grafiğinde yatay eksen enerjinin ne kadar depolanabileceğini, dikey eksen ise bu enerjinin ne kadar sürede aktarılabilirliğini göstermektedir. Güç yoğunluğu ve enerji yoğunluğu bakımından süperkapasitörler; bataryalar ve elektrolitik kapasitörler arasındaki boşluğu doldurmaktadır [19,20]. Ragon grafiği incelendiğinde yakıt pilleri ve bataryaların yüksek enerji fakat sınırlı güç yoğunluğuna sahip olduğu görülürken, süperkapasitörlerin; yüksek güç yoğunluğunda, düşük enerji yoğunluğuna sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 2.3. Elektrokimyasal dopolama/dönüşüm cihazlarının spesifik enerji ve güç yetenekleri [19,20]

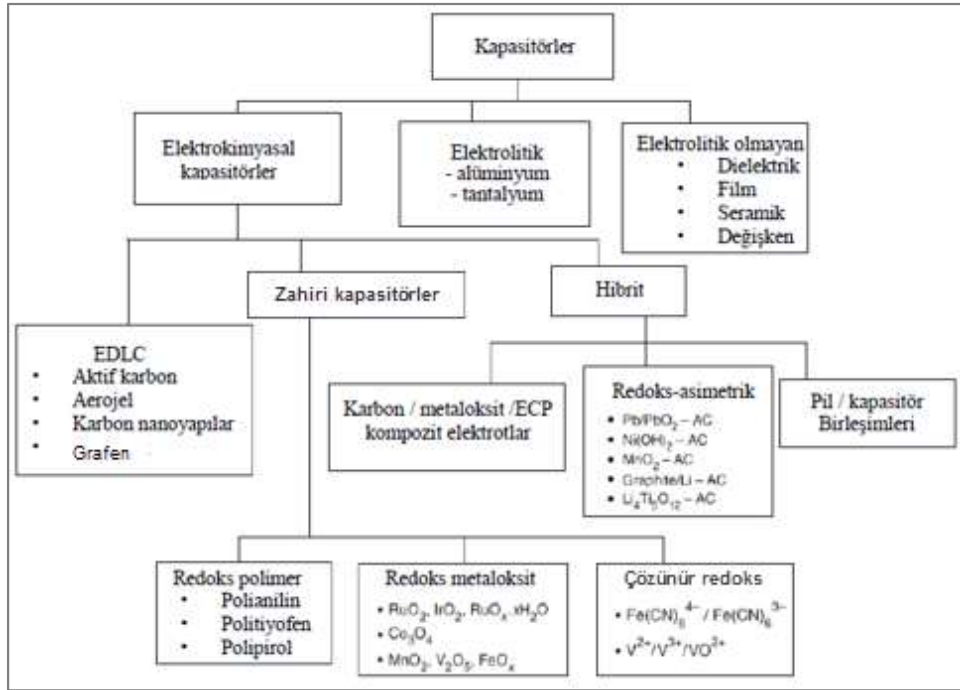
Süperkapasitörler bataryalar gibi enerjiyi elektrotların tamamında değil de yüzeyinde depoladıkları için bataryalara göre daha düşük enerji yoğunluğuna sahiptirler. Ancak şarj-deşarj verimliliği yüksek olduğu için spesifik güçleri de yüksektir [21].

Çizelge 2.1’de bataryalar ile süperkapasitörler arasındaki temel farklılıklar özetlenmektedir. Çizelge 2.2 incelendiğinde süperkapasitörler elektrolitik kapasitörlerden 10 kat daha fazla enerji yoğunluğuna sahipken, bataryalardan daha kısa şarj-deşarj süresi, daha yüksek güç yoğunluğu, yüksek şarj-deşarj verimliliği ve uzun çevrim ömrüne sahiptirler [22].

Çizelge 2.1. Süperkapasitörlerin elektrostatik kapasitörler ve bataryalar ile çeşitli yönlerden karşılaştırılması [41]

	Süperkapasitör	Elektrostatik kapasitör	Batarya
Spesifik güç (W/kg)	≈ 1000	$>10,000$	50-200
Enerji Yoğunluğu (Wh/kg)	1-10	$<0,1$	10-100
Şarj Süresi (s)	0,3-30	$10^{-6}-10^{-3}$	1-5
Deşarj Süresi (s)	0,3-30	$10^{-6}-10^{-3}$	0,3-3
Şarj-deşarj Verimliliği	0,85-0,98	≈ 1	0,7-0,85
Döngü Sayısı	$>100\ 000$	$>500\ 000$	500-2000

Günümüzde şekil, boyut, yalıtkan malzemesi ve kapasitans değerine göre sınıflandırılmış çeşitli kapasitörler üretilmektedir. Şekil 2.4’te kapasitörlerin yaygın türlerinin sınıflandırılması verilmiştir.

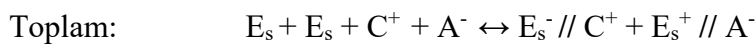
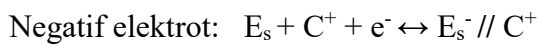
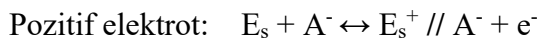


Şekil 2.4. Kapasitörlerin yaygın türlerinin sınıflandırılması [9]

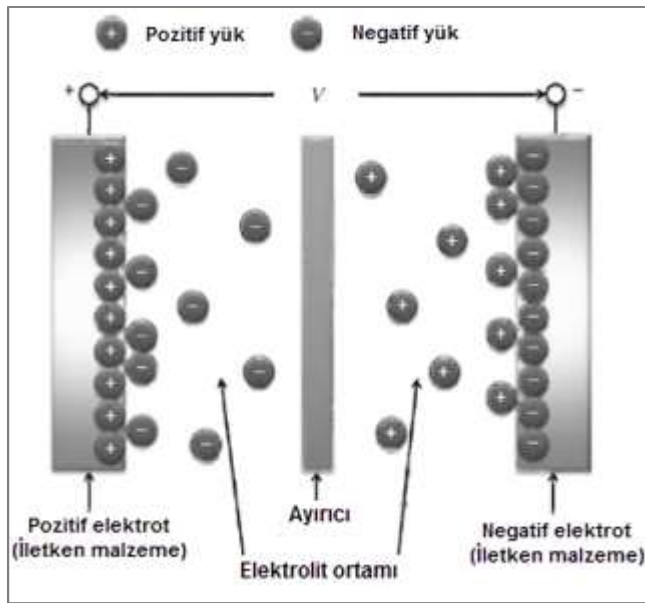
Kapasitörlerin sınıflandırılması kullanılan elektrot malzemesine ve enerji depolama şekline (Faradayik veya Faradayik olmayan) göre yapılmaktadır. Süperkapsitörler elektrik depolama mekanizmalarına göre; elektriksel çift tabaka kapasitörler (EDLC), zahiri kapasitörler ve hibrit kapasitörler olmak üzere üç sınıfa ayrılmaktadırlar [23,24].

Elektriksel çift tabaka kapasitörler

Elektriksel çift tabaka kapasitörler (EDLC), iki adet iletken elektrot, elektrolit ve bir ayırıcı tabakadan oluşmaktadır. Elektriksel olarak iletken olan elektrotlar ve elektrolit arasındaki temas yüzeyinde elektronik ve elektrolitik yüklerin ayrılması yük depolamanın temelini oluşturmaktadır [9,25,26]. EDLC 'de meydana gelen elektrokimyasal prosesin oluşum mekanizması aşağıda belirtildiği gibidir [27].



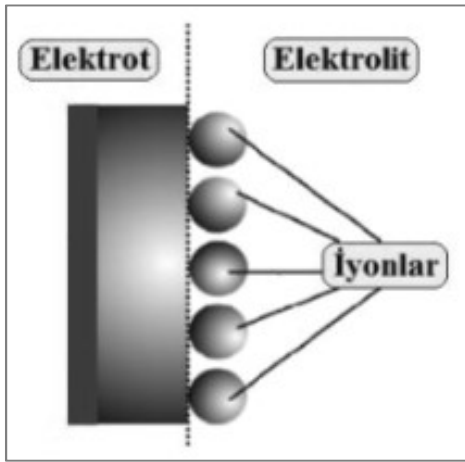
Burada E_s elektrot yüzeyi, // EDL (elektriksel çift tabaka), yani yüklerin her iki tarafta toplandığı yer, C^+ ve A^- sırayla elektrot içerisindeki katyon ve anyonları temsil etmektedir. EDLC'nin şarj işlemi sırasında elektronlar bir dış güç kaynağı ile pozitif elektrottan negatif elektrota hareket ederken elektrolit yığnında bulunan iyonlar elektrotlara doğru hareket etmektedirler. Deşarj işleminde ise elektronlar negatif elektrottan pozitif elektrota taşınırken elektrot yüzeyindeki iyonlar da tekrar elektrolite geçmektedirler. Böylece şarj ve deşarj işlemleri sırasında ara yüzeydeki yük yoğunluğu ve elektrolit konsantrasyonu sürekli değişim göstermektedir.



Şekil 2.5. Elektriksel çift tabaka kapasitör

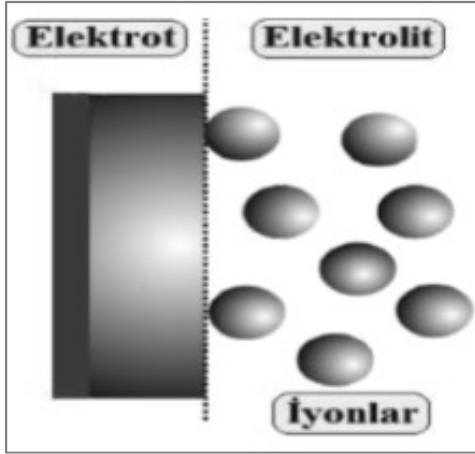
Şekil 2.5'te gösterildiği gibi EDLC 'nin pozitif elektrotu üzerinde bulunan pozitif yük miktarı Kulon kuvveti nedeniyle elektrolit yığnında bulunan negatif yükleri elektrot yüzeyine doğru çekmektedir. Ancak elektrolitte meydana gelen ısı dalgalanmaları ile iyonlar tarafından taşınan yükler saçılma eğilimi nedeniyle elektrot yakınındaki bölgelerde net negatif yüklere neden olmaktadır. Burada meydana gelen elektrot ile elektrolit arasındaki yük dengesi elektriksel çift tabakayı oluşturmaktadır. Aynı şekilde negatif elektrot üzerinde bulunan negatif yükler elektrolitten eşit sayıda pozitif yükü yaklaştırarak başka bir çift katman meydana getirmektedir. Böylece bir çift katmanlı kapasitör, biri pozitif elektrot-elektrolit ara yüzeyinde diğeri ise negatif elektrot-elektrolit ara yüzeyinde olmak üzere kapasitörün performans özelliklerini belirleyen iki elektrikli çift tabakaya sahip olmaktadır [16].

Bir EDLC’de yüklerin elektrostatik olarak depolanması için üç çeşit model önerilmiştir. Helmholtz tarafından önerilen ilk model, yüklü bir elektrot ve elektrolit tabakanın bir araya gelmesiyle oluşan elektrot ile elektrolit ara yüzeyinde meydana gelen yüklerin ayrımını tanımlamaktadır [9]. Zıt yüklü iyonlar elektrolitten elektrot yüzeyine hareket ederek nötralizasyonu sağlamaktadır ve çift tabaka olarak adlandırılan atomik mesafe yani birkaç nanometre kalınlığındaki yapıyı oluşturmaktadır. Helmholtz modeline göre elektrot ile iyonlar arasındaki mesafe arttıkça elektrot çevresindeki potansiyel azalmaktadır.



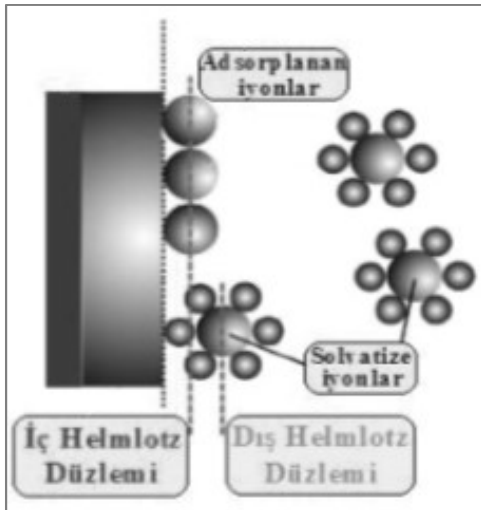
Şekil 2.6. Helmholtz modeli [28]

Gouy ve Chapman tarafından geliştirilen ikinci modele göre, katyonlar yüzeyde bulunan anyonları dengelerken, yüzeydeki anyonlar çift tabakayı meydana getirmektedir. Helmholtz modelinde olmayan konsantrasyon da dikkate alınarak iyonların hareketi ve boyutlarının önemi vurgulanmıştır. Burada oluşan tabakanın kalınlığı sıcaklık, elektrolit konsantrasyonu, iyonlar tarafından taşınan yük sayısı ve elektrolitin dielektrik sabitine bağlı olarak değişmektedir [16].



Şekil 2.7. Gouy ve Chapman modeli [28]

Son model Stern tarafından geliştirilmiştir. Stern'e göre iyonların nokta yükler gibi davranarak yüzeye ulaşması için hiçbir fiziksel sınırın olmadığını belirten Gouy-Chapman modeli yaklaşımı yanlıştır. Gouy-Chapman çift tabaka modelini geliştirerek iyonların boyutunun sınırlı olduğunu ve yüzeye birkaç nanometreden fazla yaklaşamayacağını belirtmiştir. Elektrot yüzeyinde absorplanan iyonların daha sık olarak bulunduğu İç Helmholtz Düzlemini (IHP) birinci bölüm ve elektrot yüzeyinden elektrolit içlerine doğru difüzyona uğramış olan iyonların bulunduğu Dış Helmholtz Düzlemini (OHP) ise ikinci bölüm olarak tanımlamıştır.

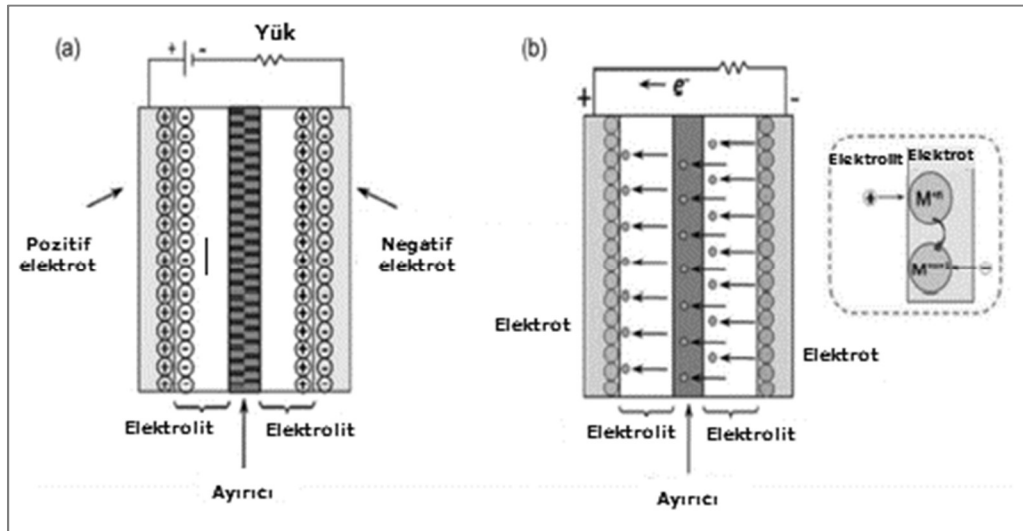


Şekil 2.8. Gouy-Chapman-Stern modeli [28]

Zahiri kapasitörler

Zahiri kapasitörlerde faradaik olarak yani elektrot ve elektrolit arasında elektron transferi yardımıyla elektrik enerjisi depolanabilmektedir [23,28]. Bu tip kapasitörlerde indirgenme-yükseltgenme reaksiyonları elektrotlarda çok daha fazla yük birikimine neden olarak kapasitans değerlerini EDLC' ye göre arttırmaktadır. Ancak çalışma şartları uzun dönem olduğunda yeterli kararlılığa sahip olmamaları ve elektriksel iletkenliklerinin az olması güç yoğunluklarının düşük olmasına neden olmaktadır [12,23].

Elektrot malzemesi olarak geçiş metali oksitleri ya da karbon ve metal oksit/polimer karışımı malzemeler kullanılmaktadır. Düşük dirençte yüksek spesifik kapasitans sağlaması nedeniyle yüksek güç ve enerji sunan metal oksitler zahiri kapasitörler için elektrot malzemesi olarak büyük ilgi görmektedir [13]. Elektrotlarda meydana gelen çeşitli faradayik proseslerden ilki platin (Pt) ya da altın (Au) yüzeyinde hidrojen (H_2) ya da kurşunun (Pb) absorpsiyonu gibi tersinir proseslerdir. Rutenyum oksit (RuO_2) ve IrO_2 gibi geçiş metal oksitlerinin indirgenme-yükseltgenme reaksiyonları ile iletken polimer temelli elektrotlarda doping (elektrokimyasal katkılama) ve dedoping (katkının uzaklaşması) ile meydana gelen tersinir prosesler faradaic proseslerden bazılarını oluşturmaktadır [29].



Şekil 2.9. Elektriksel çift tabaka kapasitörler (EDLC) (a) ve zahiri kapasitörlerin şematik gösterimi (b) [30]

Hibrit kapasitörler

Hibrit kapasitörlerde elektrotlar karbonun metal oksitler veya iletken polimerlerle kompozit haline getirilmesi ile hazırlanmaktadır. Elektrotlar hem çift tabaka kapasitans hem de zahiri kapasitans özelliği göstermektedir.

Hibrit kapasitörlerin kullanılmasının amacı hem yüksek enerji ve güç yoğunluklarına ulaşmak hem de kapasitörün kararlılığının arttırmaktır. Genellikle hibrit kapasitörlerin spesifik enerjisi elektriksel çift tabaka kapasitörlerinkinden daha büyük, pillerden daha küçüktür [29].

Süperkapasitörler elektrotların yapısı ve reaksiyon yönüne göre simetrik ve asimetrik olarak ikiye ayrılmaktadır. Simetrik kapasitörlerde elektrot yapıları ve reaksiyon türleri aynı iken reaksiyonların yönleri terstir. Karbon ve metal oksit bazlı kapasitörler simetrik kapasitörlerdir. İletken polimer bazlı kapasitörler ise asimetrik kapasitör sınıfına dahil edilmektedir. Bu tip kapasitörlerde elektrot yapıları ve reaksiyonları farklıdır [31]. Tipik bir süperkapasitör hücresi gözenekli elektrotlar, ayırıcı ve elektrolitten oluşmaktadır.

Süperkapasitörler enerji depolamada uzun işletme ömrü, yüksek işletme çevrimine rağmen düşük performans kaybı, elektrokimyasal bataryalarda görülen yaşlanma etkilerinin görülmemesi, bataryalar ile kullanımda maksimum akım taleplerine cevap verebilme, hızlı şarj ve deşarj olma, şarj denetim düzenlerine ihtiyaç duymaması, aşırı şarj probleminin olmaması, maliyet/ performans açısından uygunluk, geniş işletme sıcaklığı aralığına sahip olması, işletme sırasında düşük ısınma değerleri, çevresel şartlara uygun (gaz salımı yok) olma gibi avantajlara sahip iken düşük enerji yoğunluğu, düşük gerilim, bataryalara göre yüksek self deşarj durumu olmak üzere dezavantajlara sahiptir.

2.3. Süperkapasitörlerde Kullanılan Elektrolit Çeşitleri

Süperkapasitörlerde kullanılan elektrolitler iyonik sıvılar, organik veya sulu elektrolitler olarak üç sınıfa ayrılmaktadır [18,32,33]. Bir süperkapasitör hücresinin yüksek potansiyellerde çalışma voltajını kullanılan elektrolitin ayrışma potansiyeli belirlemektedir. Bunun bir sonucu olarak elektrolitin kararlılık voltaj penceresi ne kadar büyük olursa süperkapasitör hücresi için çalışma potansiyeli de o kadar büyük olmaktadır. Sulu

elektrolitlerden organik elektrolitlere geçişte potansiyel değeri 0,9 V'tan 2,7 V'a kadar çıkmaktadır. İyonik sıvılar oda sıcaklığında sıvı çözücü içermeyen elektrolitler olduğundan voltaj penceresi kararlılığı iyonların elektrokimyasal kararlılığı ile kontrol edilmektedir. Anyon ve katyonların dikkatli seçimi ile çalışma potansiyeli 3 V'a kadar çıkabilen ticari süperkapasitörler tasarlanmıştır [19]. Kullanılan elektrolitin yüksek iletkenliğe ve kapasitörün mümkün olan en yüksek voltajda çalışmasına olanak sağlayan elektrokimyasal kararlılığa sahip olması istenmektedir [18]. Ayrıca düşük özdirenç ve düşük uçuculuk, düşük viskozite, yüksek iyon konsantrasyonu, düşük maliyet ve yüksek saflıkta kullanılabilirlik süperkapasitörlerde kullanılacak elektrolitler için aranan özellikler arasındadır [32,34].

2.3.1. Sulu elektrolitler

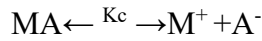
Süperkapasitör uygulamalarında kullanılan sülfirik asit (H_2SO_4), potasyum hidroksit (KOH), amonyum klorür (NH_4Cl) ve sodyum sülfat (Na_2SO_4) gibi sulu elektrolitler 0,5-1 S/cm aralığında mükemmel iyonik iletkenliklerinden dolayı iç direnci en aza indirerek (1-2 Ωcm) yüksek güç sağlamaktadırlar. Sulu elektrolitler organik elektrolitler ile karşılaştırıldığında daha küçük iyon boyutuna sahip oldukları için daha fazla kapasitans değeri sunmaktadırlar. Hammadde ve üretim maliyeti organik elektrolitlere göre daha düşüktür [33]. Yanıcı ve zehirli bir çözücü kullanılmamasından dolayı elektrolitin saflaştırma ve kurutma aşamalarında çok sıkı bir denetim gerekmez [32,33]. Sulu elektrolitlerin en büyük dezavantajı suyun 1,23 V'da bozunmasından dolayı potansiyel aralığının düşük olmasıdır. En fazla 1,2 V'a kadar çıkan potansiyel değeri süperkapasitörün enerji ve güç yoğunluğunu doğrudan etkilemektedir [14,32-34]. Çözücü içinde elektrokimyasal olarak uyumlu yüksek derecede çözünürlüğe sahip bir tuz, asit ya da alkali kullanılarak yüksek güç gerektiren süperkapasitör sistemlerinde elektrolitin iç direnci ile gözenekli karbon malzemenin yapısal direnci en aza indirilmelidir.

Khomenko, Raymundo-Pinero ve Beguin çalışmalarında karbon temelli süperkapasitörlerde H_2SO_4 'ün sulu çözeltisini kullanarak pozitif ve negatif elektrotları farklı şekilde optimize etmiş ve işletme voltajını 1,6 V'a çıkarmayı başarmışlardır [14].

Sulu elektrolitlerin taşınabilir cihazlarda kullanımında sızıntı tehlikesi olduğu için elektrolit içine bir polimerik matris eklenerek hidrojel elektrolit (HGE) ya da jel polimer elektrolit (GPE) haline getirilmektedir. Bu sayede sızıntı tehlikesi önlenmiş olurken daha küçük ve ince cihazların hazırlanması da kolay olmaktadır [35].

2.3.2. Organik elektrolitler

Organik elektrolitler, yüksek işletme voltajına bağlı olarak yüksek enerji yoğunluğu sağlamaları nedeniyle süperkapasitör uygulamalarında tercih edilen elektrolit çeşitlerindendir [34]. Sulu elektrolitler ile karşılaştırıldığında potansiyel değerini 1,2 V'tan 3,5 V'a çıkararak büyük bir üstünlük sağlamaktadırlar. En çok kullanılan organik çözücüler asetilonitril (ACN) ve propilen karbonat (PC) iken tetraetilamonyum, tetrabütilfosfonyum ve trietilmetilamonyum tetrafloroborat (TEABF₄) en çok kullanılan organik tuzlar arasındadır. ACN diğer çözücülere göre daha fazla tuz çözmesine rağmen çevresel etki ve toksiteye sebep olmaktadır [32,33]. Tipik bir tuzun ayrışması aşağıdaki gibi ifade edilmektedir.



$$(1-\alpha)c \quad \alpha c \quad \alpha c$$

α : c konsantrasyonundaki tuzun ayrışma derecesi

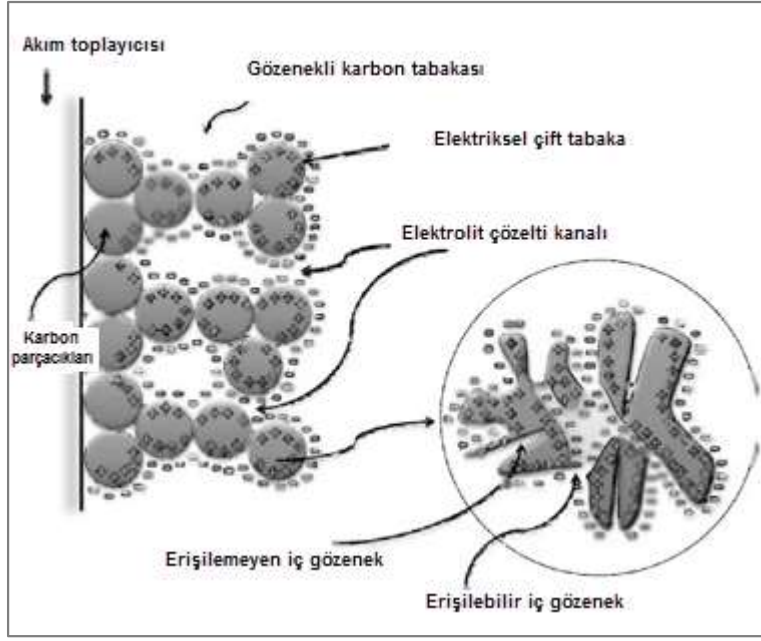
Sulu olmayan elektrolitler oldukça zayıf olduklarından ayrışma dereceleri de sulu elektrolitlere göre çok küçüktür. Elektrot malzemeleri ve hücre geometrileri aynı olan sulu çözeltilere göre organik elektrolitler, 0,01–0,05 S/cm arasında değişen düşük iletkenliğe sahip oldukları için yüksek iç dirence ya da ESR'ye (20–60 Ω cm) neden olmaktadır. Viskozitenin artması ESR'yi artırırken yaklaşık 15-20 A° değerindeki iyon çapı elektrot gözeneklerine difüzyonu zorlaştırarak kapasitörün spesifik kapasitans değerini düşürmektedir [14,33,34]. Pahalı olmaları ve neme karşı hassasiyet organik elektrolitlerin dezavantajlarındandır [14].

2.3.3. İyonik sıvılar (ILs)

İyonik sıvılar istenilen sıcaklıkta sıvı hale getirilebilen elektrolitlerdir. Süperkapasitör uygulamaları için en önemli avantajları 6 V'a kadar elektrokimyasal kararlılık sağlamalarıdır. Yüksek kimyasal ve termal kararlılık, düşük buhar basıncı, düşük yanıcılık ve iletkenliklerinden dolayı süperkapasitörler için uygun elektrolit olmaya adaydırlar. Oda sıcaklığında iletkenlikleri düşük olduğu için yüksek sıcaklıkta kullanılmaktadırlar. Sulu elektrolitlere göre yüksek viskozite ve daha düşük iletkenliğe sahipken hazırlanması sıkı ve kontrollü bir süreçtir. Diğer bir dezavantaj ise maliyetin yüksek ve büyük ölçekli üretimlerinin olmamasıdır [33].

2.4. Süperkapasitörlerde Kullanılan Elektrot Malzemeleri

Süperkapasitörlerin kapasitans değeri ve yük depolama yetenekleri kullanılan elektrot malzemesine sıkı bir şekilde bağlıdır. Bu nedenle mevcut elektrot malzemelerinin geliştirilmesi ya da yüksek kapasitans sağlayacak yeni malzemelerin sentezi için yapılan çalışmalar devam etmektedir. Süperkapasitörlerin kapasitansı elektrot malzemesinin spesifik yüzey alanına büyük oranda bağlı olmakla beraber belirli bir yüzey alanının tamamı elektrokimyasal olarak erişilebilir olmadığından spesifik yüzey alanının artması doğrudan kapasitans değerini arttırmamaktadır. Bu nedenle elektrokimyasal olarak aktif olan yüzey alanı için gözenek boyutu da önemli bir rol oynamaktadır [32]. Kullanılan aktif maddenin farklı öncü maddelerden ve farklı sentez yöntemlerinden elde edilmesi ve sonrasında uygulanan işlemlerin farklı olmasından kaynaklı olarak yüzey alanı ve gözenek boyutu farklılık göstermektedir. Özellikle küçük çaplı mikrogözeneklerin büyük organik iyonların geçişine izin vermemesi sonucu ulaşılamayan mikrogözeneklerin yüzey alanı, çift katman kapasitansını etkilemektedir [26].



Şekil 2.10. Nano gözenekli karbon elektrotun iyon büyüklüğü ile gözenek boyut etkisinin şematik olarak gösterimi [16]

Bir süperkapasitör için elektrot malzemesi seçiminde dikkat edilmesi gereken hususlar aşağıdaki gibi olmalıdır.

- Yüksek spesifik yüzey alanı (SSA),
- Uygun yüzey fonksiyonel gruplar ve iyi iletilebilirlik,
- Büyük gözenek boyutu ve yüksek hızda iyon difüzyonunu kolaylaştırmak için kolay gözenek bağlantısı,
- Hızlı şarj-deşarj ve düşük ohmik direnç için düşük iç elektrik direnci,
- Düşük hacim ve ağırlık,
- Düşük maliyet,
- Çevre dostu malzemeler,
- İnce elektrotlar ve akım toplayıcılar [22].

Elektrokimyasal kapasitörler için kullanılan elektrot malzemeleri genel olarak karbon malzemeler, iletken polimerler ve metal oksitler olarak üç gruba ayrılmaktadır.

2.4.1. İletken polimerler

Monomer olarak adlandırılan küçük molekülü yapılar polimerizasyon tepkimesi sonucu bir araya gelerek büyük mol kütleli ve uzun zincirli yapılar oluştururlar. Polimer olarak adlandırılan bu yapılar metallere göre daha hafif, ucuz ve kolay şekil alabilen yapılarken iletken olmayan maddelerdir. Metaller ise zor işlenebilme, ağır ve pahalı olma gibi dezavantajlara sahipken iletkenlikleri yüksektir. Polimer ve metallerin ayırt edici bu özelliklerinin bir araya getirilerek hazırlanması sonucu oluşan malzemelere iletken polimer denilmektedir [36]. Polimerler genel olarak yalıtkan ya da çok düşük elektriksel iletkenliğe sahip malzemelerdir. Polimerlerin iletken özellik kazanması konjuge yapıya sahip polimerlerde konjugasyon etkisi ile sağlanmaktadır. Bu nedenle iletken polimerlere konjuge polimerler de denilmektedir [37].

İletken polimerleri süperkapasitörler için uygun elektrot malzemesi yapan pek çok avantaj bulunmaktadır. Bunlar arasında; düşük maliyet, düşük çevresel etki, yüksek voltaj aralığı, yüksek depolama kapasitesi, yüksek gözeneklilik ve tersinirlik, katkılı bir durumda bile yüksek iletkenlik gösterilebilme özellikleri bulunmaktadır. Polianilin (PANI), polipirol (PPy), politiyofen (PTh) ve bunların türevleri süperkapasitör uygulamalarında yaygın olarak kullanılan iletken polimerlerdir [32].

Redoks işleminin gerçekleştiği kapasitörlerde iletken polimerler sıklıkla kullanılmaktadır. Redoks işleminde oksidasyon (doping) sırasında iyonlar polimer omurgasına aktarılırken indirgenme (dedoping) işleminde iyonlar omurgadan tekrar elektrolit çözeltisine geri bırakılır. Şarj ve deşarj reaksiyonları, faz değişiklikleri gibi yapısal değişiklikler içermediği için prosesler geri dönüşümlü gerçekleşmektedir. Şarj işlemi polimerlerde karbon elektrotlarda olduğu gibi sadece yüzeyde değil filmin hacmi boyunca gerçekleştiği için kapasitans değerleri de karbon malzemelere göre daha yüksektir [15,32].

İletken polimerlerin süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanıldığı bir çok çalışma yapılmaktadır. Kim, Lee, Sharma ve Liu kimyasal polimerizasyon yöntemi ile PPy, karbon fiber ve karbon içeren kompozit malzemeyi sentezleyerek 30 mV/s ve 200 mV/s tarama hızlarında sırası ile 588 F/g ve 550 F/g değerlerinde spesifik kapasitans değeri elde etmişlerdir. Li ve çalışma arkadaşları saf PANI ile modifiye edilmiş elektrotlar ile 815 F/g

değerinde spesifik kapasitans elde etmişlerdir. Zhang, Cao, Wang, Yang, Shi ve Gu nanoyapılı, geniş yüzey alanı, gözenekli yapı ve yüksek iletkenliğe sahip PANI/karbon nanotüp (CNT) kompozit elektrotlar ile 1030 F/g spesifik kapasite değeri rapor etmişlerdir [32].

Süperkapasitörlerin şarj edilebilir piller (akümülatörler), yakıt hücreleri, foto elektrokimyasal hücreler, analitik sensörler (pH, O₂, NO_x, SO₂, NH₃, glikoz), elektrokardiyografi (ECG) uygulamalarında iletken polimerler elektrot malzemesi olarak kullanılmaktadır.

2.4.2. Metal oksitler

Metal oksitler süperkapasitörler için geleneksel karbon malzemelerden daha fazla enerji yoğunluğu ve polimer malzemelerden daha iyi elektrokimyasal kararlılık sağlamaktadırlar. Yüksek spesifik kapasitans ve düşük direnç özellikleri sayesinde yüksek enerji ve yüksek güç özelliklerinde süperkapasitör üretimine imkan sağlamaktadırlar [15,32]. Enerjiyi elektrostatik olarak karbon malzemeler gibi depolarken, uygun potansiyel aralığında, elektrot malzemesi ve iyonlar arasında faradayik reaksiyonlar ortaya koymaktadırlar. Rutenyum oksit, kobalt oksit, nikel oksit, vanadyum oksitler en çok tercih edilen metal oksitlerdendir. Elektrot malzemesi olarak kullanılacak metal oksitlerin elektronik olarak iyi iletkenliğe sahip olması, protonların redüksiyon sırasında oksit kafes içine, oksidasyon sırasında ise kafes dışına serbestçe hareketine ve $O^{2-} \leftrightarrow OH^-$ dönüşümüne kolayca izin vermesi istenmektedir [32].

Geçiş metal oksitleri arasında RuO_x, geniş potansiyel aralığı, tersinir redoks reaksiyonları, yüksek proton iletkenliği, yüksek kapasitans, iyi termal kararlılık, yüksek çevrim ömrü ve yüksek hız yeteneğinden dolayı en yaygın çalışılan oksit konumundadır. Son zamanlarda rutenyum oksit (RuO₂) içeren kompozitler ve karbon aerojel, karbon nanofiber gibi karbon bazlı malzemeler elektrot malzemesi olarak yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Fakat Rutenyum'un (Ru) az miktarda ve pahalı olmasından dolayı [15,32] RuO₂ 'nin ticari üretimi için dezavantaj olmuş böylece kullanılan değerli metal miktarını azaltmak için birçok çalışmada RuO₂'nin SnO₂, MnO₂ ve CaO gibi ucuz metal oksitlerle kompozit oksit elektrotları denenmiştir [15,22].

RuO₂ bazlı kompozit elektrotlar; nano boyut, amorf ve sulu yapı, iyi elektronik iletkenlik, volumetrik enerji yoğunluğu ve çevrim kararlılığı gibi özelliklerinden dolayı süper kapasitör uygulamalarında elektrot malzemesi olarak kullanılmakta ve spesifik kapasitans değerleri süperkapasitörlerde kullanılan elektrolit çeşidine göre değişim göstermektedir [32].

Kim ve Kim elektrostatik sprej püskürtme yöntemi ile sentezledikleri RuO₂.H₂O ile 510 F/g spesifik kapasitans değeri elde etmişlerdir. Sugimoto, Iwata, Murakami ve Takasu kristalin bir yapıya sahip H_{0,2}RuO_{2,1}.nH₂O sentezi ile 390 F/g kapasite ile susuz RuO₂'den 10 kat fazla spesifik kapasitans değeri elde etmişlerdir. Zhao ve ark. nanogözenekli yapıya sahip Ni(OH)₂ ile maksimum 578 F/g kapasite elde etmeyi başarmışlardır [22]. ABD Ordusu Araştırma Laboratuvarı'nda yapılan çalışmada RuO₂ ile yapılan prototip bir hücrenin enerji yoğunluğu 8,5 Wh/kg ve güç yoğunluğu 6 W/kg olarak kaydedilmiştir [15].

2.4.3. Karbon ve türevleri

Yer yüzünün en önemli elementlerinden olan karbon, yer kabuğunun yaklaşık %0,2'sini oluşturmaktadır. Periyodik cetvelin 4A grubunda yer alır ve atom numarası 6'dır. Karbonun atomik ve genel özelliklerinden bazıları Çizelge 2.2'de aşağıda sıralanmıştır.

Çizelge 2.2. Karbonun genel özellikleri

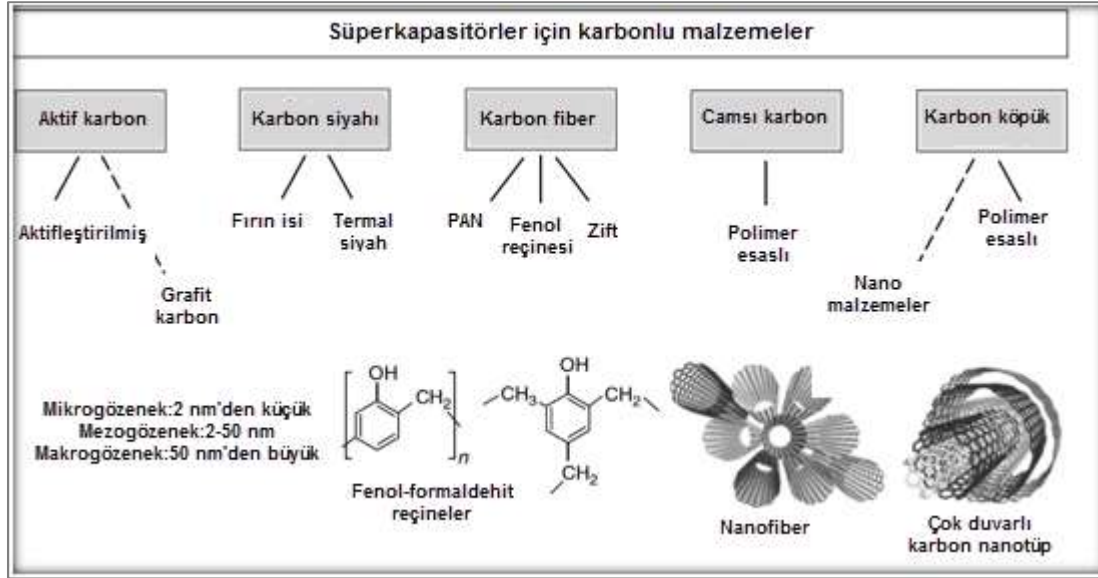
Kristal Yapısı	Kübik
İyonlaşma Enerjisi	1086,5 kJ/mol
Atom Yarıcapı	70 pm
Kovalent Yarıcapı	77 pm
Van der Waals Yarıcapı	170 pm
Maddenin Hali	Katı
Yoğunluk	2,267 g/cm ³
Ergime Noktası	4300–4700 °K
Kaynama Noktası	4000 °K
Ergime Isısı	100 kJ/mol
Buharlaşma Isısı	120 kJ/mol
Isı Kapasitesi	8,517 (grafit) J/(mol•K)

Aynı elementin atomlarının uzayda farklı şekilde dizilmesi sonucunda oluşan geometrik şekillerdeki yapılarına allotrop denir. Karbonun elmas, grafit ve fullerenler olmak üzere üç allotropu bulunmaktadır. Elmasın en önemli özellikleri doğal maddeler içinde en sert olma ve çok sağlam bir yapıya sahip olmasıdır. Bu özellikleri sayesinde diğer bütün maddeleri çizebilir ve ideal bir aşındırıcıdır. Şeffaf, elektrik iletkenliği olmayan fakat iyi bir ısı iletkenliği olan karbon türevidir. Grafit; elektrik iletkeni olarak endüstride kullanılan siyah, parlak ve iletken bir katıdır. Grafitte tabakalar birbiri üzerinde kolayca kayabildiği için yağlayıcı olarak, elektrik-elektronik, boya, çelik, motor, döküm endüstrisinde, kurşun kalem yapımında ve daha birçok alanda kullanılmaktadır.

Karbonun C_{60} allotropu olan “fulleren” parçacıklar günümüz nanobiliminin en sıcak konularından biri olan karbon nanotüplerin dizilimini sağlamaktadır. Fullerenlerin yapısı grafitte benzemekte fakat grafit gibi tabakalar halinde dizilmemektedir. Fullerenler bir tabakadan oluşur ve bu tabakada karbon atomları sadece altıgen değil, beşgen hatta yedigen halkalar olarak da dizilebilmektedir. Fullerenler nanometre boyutunda ve sağlam yapıda olduğu için endüstride oldukça önemlidir. Karbonun bu tür nano yapıları top, tüp, çubuk ve halka şeklinde sınıflandırılmaktadır. Fullerenlerin keşfi yeni bir kimya alanının ortaya çıkmasına yol açmıştır. 1991 yılında, Lijima tarafından, karbonun tüp şeklinde yapı oluşturabileceği, deneysel olarak fark edilmiştir. Grafitten özel yöntemlerle elde edilen tüpler, nanometre boyutunda oldukları için nanotüp olarak adlandırılmaktadır.

Karbon elementi, diğer IVA grup elementlerinden (Si, Ge vb.) farklı olarak, atomları arasında sp , sp^2 ve sp^3 hibritleşmesi oluşturabilmektedir. Bu özellik karbon elementine bir çok yapısal ve elektriksel açıdan eşsiz maddeleri oluşturma imkanı sunmaktadır [38]. Süperkapasitörlerde elektrot malzemeleri, mekanik bütünlük ve şarj/deşarj çevriminde uzun dönem kararlılık gerektirdiği için elektrotlar hazırlanırken inert malzemeler tercih edilmektedir. Karbon belirgin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile, özellikle yüksek yüzey alanı ($2000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ a kadar), iyi korozyon direnci, kontrollü gözenek yapısıyla özel gözenek geometrisi ve gözenek boyut dağılımı, yüksek sıcaklık kararlılığı, nispeten iyi iletkenlik, düşük maliyet ve doğada bol miktarda bulunması ile süperkapasitör uygulamaları için en çok tercih edilen elektrot malzemelerindendir [9,14,33-35,39-41]. Ayrıca karbon asit ve bazlara karşı kimyasal olarak karardır ve iletkenliği ise saflığına, dokusuna, aktivasyon ve

termal işlemlere bağlıdır [35]. Karbon çeşitli şekillerde (karbon siyahı, karbon nanotüp, vb) süperkapasitörler için en uygun olarak kullanılan ticari malzemelerdir.



Şekil 2.11. Süperkapasitörler için karbon malzemeler [35]

Karbon siyahı: Gaz veya sıvı haldeki karbonlu hidrojenlerden kısmi yanma, termik parçalanma veya her iki türlü elde edilen ince dağılmış yapısal olarak grafit benzeyen karbon taneciklerine karbon siyahı adı verilmektedir. Hidrokarbonların stokiyometrik olarak yanması ya da asetilenin termal işleminden elde edilmektedir. Karbon siyahının yüzey alanı $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 'dan büyük, partikül boyutu 50 nm 'den küçük ve yoğunluğu ise grafitin teorik değerinden ($2,25 \text{ g cm}^{-3}$) daha küçüktür [35].

Kauçuk endüstrisinde katkı maddesi olarak kullanılan karbon siyahı otomobil lastiği, makine parçaları, kablo, taşıyıcı bantlar, hortum, topuk ve taban lastiği yapımında; boya maddesi olarak kullanılan karbon siyahı ise renk verici olarak siyahlığı sağlamak amacıyla vernik, plastikler, matbaa mürekkebi, boya, siyah kağıt, kaplamalar, daktilo şeridi ve karbon kağıdı yapımında kullanılmaktadır.

Karbon fiberler: Karbon fiber (ya da karbon elyaf), ipliksi bir tür plastik madde olup akrilik elyafın belli proseslerden geçirilmesiyle elde edilmektedir. Poliakrilonitril liflerinden, bitkisel esaslı hammaddelerden, katran tortusu ve ziftten, polivinilden klorür polimerlerinden üretilen karbon fiberlerin özellikleri kullanılan hammaddeye, işlem sıcaklığına ve üretim

aşamalarına bağlı olarak değişmektedir [42]. Yüksek dayanıklılık, düşük yoğunluk, düşük sürtünme ve düşük ağırlık özelliklerinin üstün bileşimi ile uzay ve havacılık sanayi, savunma, otomotiv sanayilerinde, spor gereçlerinde (tenis raketi, board), yapı güçlendirme alanlarında, enerji depolamada tercih edilen bir üründür.

Karbon köpükler: Polimer köpüklerden elde edilmektedir.

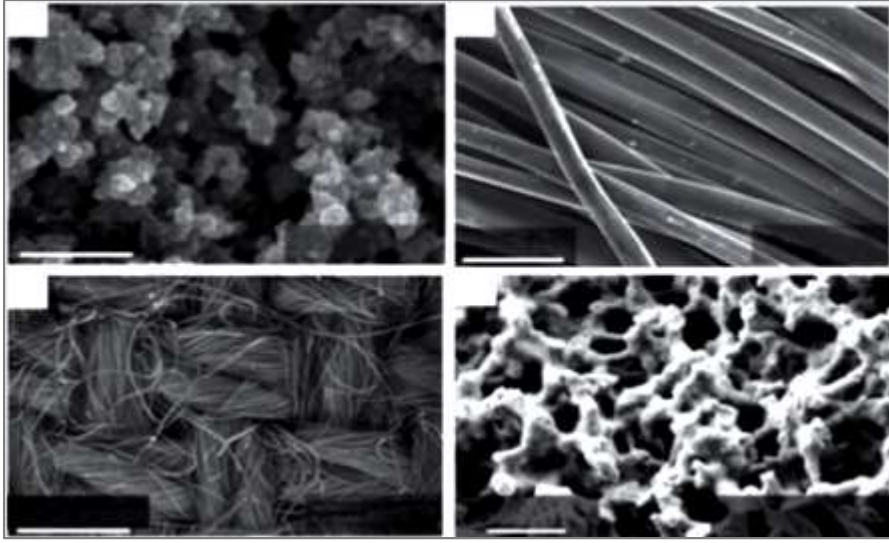
Camsı karbon: Köpüksüz organik polimerlerin piroliz ürünüdür [35].

Aktif karbon: Aktif karbon, bitkisel ve hayvansal kaynaklardan üretilen son derece geniş yüzey alanı, yüksek gözenek hacmi ve mevcut fonksiyonel grupları sayesinde gaz ve sıvı fazdan kimyasal türlerin adsorpsiyonu için pek çok alanda kullanılan poroz yapılı ve karbon içerikli materyaldir [43].

Aktif karbon partikülleri yüksek yüzey alanı ($>1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) ve geniş ölçüde mikro gözeneklere (gözenek boyutu $<2\text{nm}$) sahip olduğu için üstün adsorplama özelliğine sahiptir. Aktif karbonun elektrot malzemesi olarak en önemli dezavantajı küçük karbon taneleri arasındaki zayıf-parçacık temasından dolayı yüksek direnç sahip olmasıdır.

Aktif karbon farklı morfoloji, gözeneklilik ve iletkenlikleri ile çeşitli formlarda sentezlenmektedir. Bunlar:

- aktif karbon tozları
- aktif karbon fiberler
- aktif karbon monolit ve filmlerdir.



Resim 2.1. AC fiber (sağ üst köşe- 40 μ m), AC toz (sol üst köşe-400nm), AC monolit (sağ alt köşe- 4 μ m) ve AC fabric (sol alt köşe-500 μ m) SEM görüntüleri [44]

Piyasada mevcut aktif karbonlarla birlikte yüksek yüzey alanlı karbon malzemeler süperkapasitörlerde kullanılan elektrot malzemeleridir. Aktif karbonun oldukça yüksek spesifik yüzey alanı, nispeten yüksek kimyasal kararlılık, düşük maliyet, doğada bulunan birçok farklı malzemedan üretilebilirlik, biyo uyumluluk, ölçeklenebilir sentez ve daha birçok yayarlarından dolayı süperkapasitör üreticileri için oldukça önemli bir malzeme haline gelmiştir [34,44].

2.5. Süperkapasitörlerin Elektrokimyasal Analizlerinde Kullanılan Yöntemler

2.5.1. Çevrimli voltametri (CV) yöntemi

Çevrimli voltametri (CV) bir elektrot malzemesinin kapasitif olup olmadığının belirlenmesinde sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde potansiyel, zamanla doğrusal olarak değiştirilir ve potansiyelin zamanla değişimine tarama hızı denir [45]. Belirli bir tarama hızında uygulanan başlangıç potansiyeli zamanla artırılarak istenilen bir ara potansiyele ve bu ara potansiyelden sonra zamanla doğrusal olarak bitiş potansiyel değerine getirilerek bu sırada akım ölçülür. Çevrim olarak adlandırılan bu ileri ve geri tarama işlemi bir ya da daha fazla sayıda olabilir [46].

2.5.2. Galvonastatik şarj/deşarj (GCD) yöntemi

Galvanostatik şarj/deşarj (GCD) yöntemi süperkapasitörün şarj/deşarj kararlılığı ve spesifik kapasitesinin belirlenmesinde kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde sabit akım altında potansiyelin zamanla değişimini gösteren katodik ve anodik eğriler elde edilir. Elektrotlara uygulanan ilk potansiyel değerinden sonra elektrotlardaki reaktantın dışarı atılması sonucunda meydana gelen potansiyel düşüşü IR_d (direnç kaybı) olarak adlandırılır.

2.5.3. Selfdeşarj yöntemi

Şarj edilmiş bir süperkapasitördeşarj durumuna göre daha fazla gibbs enerjisine sahip olduğundan termodinamik olarak bir itici güç gibbs enerjisinin kendiliğinden düşmesine neden olur. Süperkapasitörün zamanla potansiyelinde meydana gelen bu değişim selfdeşarj olarak adlandırılır [47-49]. Gerekli prosesler varlığındadeşarj işlemi gerçekleşirken belirli bir zaman sonra bazı mekanizmaların azalmasına bağlı olarakdeşarj işlemi de yavaşlamaktadır. Selfdeşarj işlemi bir elektrokimyasal kapasitörün yaşlanma, depolanan enerjinin muhafaza süresi ve enerji verimliliği gibi özelliklerini belirlemede önemli bir göstergedir [47]. Özellikle kapasitörler yedekleme amacıyla kullanıldığında, selfdeşarj işlemi performans ve güvenilirlikte önemli etkilere sahiptir. Selfdeşarj işlemi sistemin kimyasal ve elektrokimyasal özelliklerine, reaktiflerin ve elektrolitin saflığına ve sıcaklığa bağlı olarak belirli bir ölçüde ayarlanabilir [50].

2.6. Süperkapasitörlerin Kullanım Alanları

Elektrolit ve elektrolit arayüzeyinde oluşturulan elektrikli çift tabakadaki elektrik enerjisinin depolanması 1800'lü yılların sonundan beri bilinmektedir. Çift tabaka yük depolama mekanizmasını kullanarak enerji depolayan cihazın ilk olarak General Electric tarafından 1957 yılında üretildiği ancak her iki elektrotun da bir elektrolit kabı içine daldırılması gerekliliği bu cihazın kullanımının pratik olmaktan çıkarmış ve ticarileşememiştir. Daha sonra Ohio Standart Petrol Şirketi'ndeki (SOHIO) bir kimyager olan Robert A. Rightmire'in cihazda büyük kapasite değerleri elde ederek 1966 yılında cihazın patentini almıştır. 1978'de NEC tarafından patentlenen süperkapasitör ilk olarak bilgisayar bellekleri için yedek güç aygıtı olarak kullanılmıştır. Son yıllarda taşınabilir kablosuz iletişim, dağıtık güç üretim sistemleri için gelişmiş güç kalitesi, endüstriyel güç kaynakları ve elektrikli araçlar

(EV) ve hibrid elektrikli araçlar (HEVs) için yüksek verimli enerji depolama gibi birçok farklı amaç için kullanılmaktadır. Ayrıca süperkapasitörlerin eşsiz özellikleri çoğu zaman piller ve yakıt hücreleri gibi diğer güç kaynaklarının zayıf yönlerini tamamlamada kullanılmaktadır.

Süperkapasitler ulaştırma endüstrisinde çok önemli bir yere sahiptir. Özellikle otomobillerde diğer enerji kaynakları ile birlikte kullanımı giderek yaygınlaşmaktadır. Örneğin yakıt hücrelerinin süperkapasitörler ile birleştiği araçlar stop-and-go trafiği için oldukça uygundur. Burada süperkapsitör aracın ilerlemesi için yüksek güç yoğunluğu sayesinde hızlı bir başlangıç enerjisi sağlarken sürekli enerjiyi yakıt hücresi sağlamaktadır. Aracın fren anında enerjisini depolayıp araç hızlandığında enerjiyi aniden bırakarak yakıt tasarrufu sağlamaktadır. Süperkapasitörlerin oldukça düşük sıcaklıklarda (-40 °C) iyi performans göstermesi, küçük ve hafif tasarımlara sahip olması onları ulaşım sektöründe ayrıcalıklı hale getirmektedir.

Tüketici elektronik sistemi içinde süperkapasitörler; mikrobilgisayarlar, sistem hafıza birimleri, saatler, oyuncaklar ve cep telefonları gibi hızlı şarj gerektiren cihazlarda yedek enerji kaynağı olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Hafıza birimi taşıyan birçok dijital uygulamada herhangi bir sebepten dolayı kısa süreli olarak güç kesintisi durumunda bilgi kaybı yaşanmasını önlemek amacıyla süperkapasitörler kısa süreli olarak güç tedarikçisi görevini üstlenmektedir. Bataryalar bu gibi durumlarda süperkapasitörlere alternatif olarak düşünülse de kullanım ömrünün kısa olması ve sık sık yenileme gerektirmesi, süperkapasitörleri yedek güç kaynağı olarak iyi bir seçenek konumuna getirmektedir. Süperkapasitörlerin kullanım ömrünün oldukça uzun olması yenileme ihtiyacını ortadan kaldırmakta ve maliyet açısından bataryalara göre üstün hale getirmektedir.

Süperkapasitörler kesintisiz güç kaynağı sistemlerinde herhangi bir sebepten dolayı kesinti olması durumunda arızayı önlemeye yardım eden ani güç kaynağı olarak kullanılmaktadır. Milisaniye gibi çok kısa sürede güç sağlamaları sayesinde hastaneler, bankacılık merkezleri, havaalanı kontrol kuleleri ve cep telefonu kuleleri gibi kritik yaşam merkezlerinde meydana gelen elektrik kesintisi durumlarında jeneratörlerin devreye girmesine kadar geçen sürede önemli bir göreve sahiptir [16].

2.7. Literatür Araştırması

Süperkapasitörlerin performans özelliklerini arttırmak amacıyla açık literatürde birçok yöntem denenmiş ve geliştirilmiştir. Aktif karbon farklı yöntemler ile çok çeşitli hammaddelerden elde edilmekle birlikte, büyük yüzey alanı, iletkenliği gibi birçok üstün özelliği sayesinde elektrot malzemesi olarak süperkapasitörlerde en çok tercih edilen malzemedir. Literatürde, aktif karbon yanında elektrot malzemesi olarak kullanılan karbonun elde edilmesinde çok çeşitli yöntemler rapor edilmesine rağmen, solvotermal sentez yöntemi ile yapılan çalışmalar çok sınırlı sayıdadır ve bu yöntem ile hazırlanan karbonun süperkapasitör elektrodu olarak kullanımına rastlanmamıştır. Konuyla ilgili seçilmiş bazı çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Merino, Soto, Vilaplana-Ortego, Gomez de Salazar, Piko ve Rojo yerel bir firmadan temin ettikleri karbon nanofiberleri KOH ile aktive ederek süperkapasitör elektrotu olarak davranışını test etmişlerdir. Bu amaçla hazırladıkları elektrotları aktive edilmeyen karbon nanofiber elektrotlarla karşılaştırmışlar ve örneklerin spesifik yüzey alanı ve gözenek dağılımlarına göre elde ettikleri performans değerlerini karşılaştırmışlardır. Spesifik yüzey alanının aktivasyon işleminden sonra $13 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dan $212 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a yükseldiğini belirlemişlerdir. Çalışmada, elektrolit olarak 6 M KOH kullanılmak suretiyle 2 mV/s ve 10 mV/s farklı iki tarama hızında çevrimsel voltametri (CV) testleri gerçekleştirilmiştir. Voltametri çalışması çevrimlerin her iki tarama hızında da karbon bazlı elektrotların tipik dikdörtgensel spektrumlarına uyduğu ve sonuç olarak aktifleştirilmemiş karbon elektrotlar için spesifik kapasitans değerinin 1 F/g 'dan düşük olduğu ve bu değer aktifleştirilmiş numuneler için 60 F/g 'a kadar yükseldiği rapor edilmiştir. Çalışmalarında spesifik yüzey alanı ve gözenekliliğin artması sonucu kapasitans değerinin de arttığını ve bazı durumlarda spesifik güç yoğunluğunun 100 W/kg ve spesifik enerji değerinin de 1 Wh/kg ' a kadar çıktığını ifade etmişlerdir [51].

Gamby, Taberna, Simon, Fauvarque ve Chesneau yerel bir firmadan temin ettikleri 6 farklı aktif karbon örneğinin spesifik kapasitans ve hücre direnci özelliklerini incelemişlerdir. Bu numunelerin elektrokimyasal özellikleri 0-2 V potansiyel aralığında galvanostatik şarj/deşarj (GCD) yöntemi ile incelenmiştir. Aktif karbondan elde edilen elektrotlar ağırlıkça % 95 aktif karbon içerirken % 5 bağlayıcı maddeden oluşmaktadır. İki elektrotlu sistemde yapılan çalışmada 1,7 M Asetonitril (AN) içerisinde $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{CH}_3\text{SO}_3$ (1,7 M AN içinde

TEAMS) ve 1,7 M Propilen Karbonat (PC) içinde $N(C_2H_5)_4CH_3SO_3$ (1,7 PC içinde TEAMS) elektrolit olarak kullanılmıştır. Elektrot sistemlerinin tipik karbon bazlı elektrotların şarj/deşarj eğrilerine benzer davranış sergilediği ve en yüksek spesifik kapasitans değerininin düşük hücre direnci ve yüksek yüzey alanına sahip numuneden 1,7 M AN TEAMS elektroliti içerisinde elde edildiği belirtilmiştir. Çalışmada spesifik kapasitans değeri $3,5 \Omega \text{ cm}^2$ hücre direnci ile 125 F/g olarak kaydedilmiştir. Tüm bu özelliklerin BET yüzey alanı, gözeneklilik ve karbonun yapısal özellikleri ile alakalı olarak değiştiği ve spesifik kapasitans değerinin bu sonuçlara bağlı olarak elektrolitten adsorblanan iyonlara bağlı olarak değiştiği ifade edilmiştir [52].

Kim süperkapasitörlerle ilgili yaptığı çalışmada polibenzimidazol (PBI) ve çeşitli sıcaklıklarda buharla aktifleştirilmiş nanofiberler kullanarak hazırladığı iki elektrotlu sistemin elektrokimyasal özelliklerini çevrimli voltametri, AC Empedans ve sabit akım teknikleri kullanarak incelemiştir. Çalışma 1,0 M H_2SO_4 elektroliti içinde 0-0,9 V potansiyel aralığında ve $1-10 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğunda galvanostatik yöntem, 0-0,9 V potansiyel aralığı ve $1-500 \text{ mV/s}$ tarama hızında çevrimsel voltametri teknikleriyle gerçekleştirilmiştir. Aktif karbon nanofiberlerin CV deneylerinde faradayik pik vermediği ve çalışılan aralıkta kararlı oldukları, şarj-deşarj deneylerinde isedeşarj akım yoğunluğundaki artışa bağlı olarak kapasitans değerinin dereceli olarak azaldığı belirtilmiştir. Spesifik yüzey alanının $500-1220 \text{ m}^2/\text{g}$ aralığında olduğu ve spesifik kapasitans değerinin ise 35-202 F/g olarak değişim gösterdiği ifade edilmiştir. Çalışmada sonuç olarak EDLC için kapasitans değerinin spesifik yüzey alanı, gözenek hacmi ve numune iç direncine büyük ölçüde bağlı olduğu vurgulanmıştır [53].

Portet, Taberna, Simon, Flahaut ve Laberty-Robert ağırlıkça % 95 aktif karbon, % 3 CMC ve % 2 PTFE içeren elektrot bileşeni ile ağırlıkça % 95 aktif karbon ve karbon nanotüp karışımı, % 3 CMC ve % 2 PTFE içeren elektrot bileşeni hazırlayarak, bu bileşenleri sol-jel tekniği ile 4 cm^2 boyutundaki alüminyum akım toplayıcı levhalar üzerine uygulamış ve sonuçta iki farklı elektrot elde etmişlerdir. Elektrotları 1,5M NEt_4BF_4 (Tetraethylammonium tetrafluoroborate) ile AN'den oluşan çözelti içerisine yerleştirerek bir süperkapasitör hücresi elde etmişlerdir. Karbon/karbon hücresi için galvanostatik çevrim ölçümlerinde $0,5 \Omega \text{ cm}^2$ mertrebesinde düşük bir (Equivalent Serial Resistance=Eşdeğer Seri Direnç) ESR değeri ile 95 F/g 'lık spesifik kapasitans değeri elde edilmiş, elektrotların bu performansının 10 000 çevrimden sonra da devam ettiği belirtilmiştir. Çalışmada aktif karbon içerisine farklı

oranlarda karbon nanotüp eklenerek bu elektrotlar için de galvanostatik ölçümler tekrarlanmıştır. % 5 ve 10 oranlarında CNT içeren elektrotlarda iç direnç ve spesifik kapasite değerlerinde, aktif karbon temelli elektrotlara oranla hafif bir azalma belirtilmiştir. % 30 CNT içeren elektrotlarda ESR değerinde az ancak, spesifik kapasitede hissedilir bir azalma olduğu ifade edilmiştir. Yapılan ölçümlerin sonuçlarına göre CNT miktarı arttıkça ESR değerinin azaldığı, iyonik ve elektronik iletkenliğin arttığı tespit edilmiştir. En iyi şartların $0,4 \Omega \text{ cm}^2$ ESR değeri, 93 F/g spesifik kapasitans ve 110 kW/kg güç çıkışı ile % 15 CNT içeriği ile elde edildiği belirtilmiştir [54].

Mateyshina, Ulihin, Samarov, Barnakov ve Uvarov farklı organik başlatıcıların farklı sıcaklıklarda, alkalın varlığında karbonizasyonu ile elde ettikleri nanoyapılı karbonlar ile süperkapasitör elektrotu hazırlayarak spesifik kapasitans ve spesifik yüzey alanı arasındaki ilişkiyi araştırmışlardır. Çalışmalarında ağırlıkça % 80 karbon tozu ve % 20 karbon siyahından oluşan elektrotlar ile 1,0 M H_2SO_4 ve 6,0 M KOH'un sulu çözeltileri elektrolit olarak kullanılmış ve elektrokimyasal özellikler CV yöntemi ile incelenmiştir. 6 farklı numune için spesifik kapasitans değerlerinin asit elektrolitte alkalın elektrolite göre daha büyük değerlerde olduğu ve CV eğrilerinin numunedeki safsızlıklara bağlı olarak zahirikapasitans özelliği gösterdiği belirtilmiştir. BET spesifik yüzey alanı 1900-2500 m^2/g aralığında değişirken spesifik kapasitans değerinin 130-335 F/g aralığında değiştiği rapor edilmiştir. Sonuçlar spesifik kapasitansın yüzey alanı ile doğrusal olarak değişmediğini göstermiştir. Farklı başlatıcıların 700-900 °C arasında farklı sıcaklıklarda karbonizasyonu ile hazırlanan elektrotlarda en yüksek spesifik kapasitans değerini H_2SO_4 elektroliti ile benzotriazol ve üre karışımından 700 °C'de hazırlanan elektrottan elde edilmiştir. Yüksek kapasitans değerlerine bağlı olarak bu elektrotların süperkapasitörler için umut verici malzemeler olabileceği ifade edilmiştir [55].

Lota, Centeno, Frackowiak ve Stoeckli yerel bir firmadan elde ettikleri ucuz bir aktif karbonu 850 °C' de KOH ile ikinci kez aktive ederek iki elektrotlu olarak hazırladıkları süperkapasitör hücresinin elektrokimyasal özelliklerini incelemişlerdir. Elektrotlar ağırlıkça % 85 aktif karbon, % 10 PVDF ve % 5 oranında asetilen siyahı içerirken elektrolit olarak 1,0 M H_2SO_4 (asidik), 6,0 M KOH (alkalin) ve AN içinde 1M tetraetil amonyum tetrafloroborat, $((\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4 / \text{AN})$ (organik) çözeltileri kullanılmıştır. CV ölçümleri 1-100 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Ticari karbonun KOH ile muamele edilmesi sonucunda spesifik yüzey alanı 1300-1500 m^2/g 'a kadar yükseldiği bunun sonucunda

kapasitans değerlerinin ticari karbona göre üç kat daha fazla elde edildiği belirtilmiştir. 50 mA/g gibi düşük bir akım yoğunluğunda sulu çözeltiler (1,0 M H₂SO₄ ve 6,0 M KOH) için 200 F/g, organik çözelti ((C₂H₅)₄ NBF₄ / AN) için ise 150 F/g spesifik kapasitans değeri elde edilmiştir. Spesifik yüzey alanında yapılan değişiklikler ile yüzey kimyasında yapılan değişikliklerin fark edilebilir bir enerji yoğunluğu sağlayan yüksek kapasitans değerlerine yol açtığı ifade edilmiş ve yüksek saflığın bir sonucu olarak, mevcut karbonların performans değerinin aslında kararlı bir kapasitans sağlayan çift katmanlı bir mekanizmaya dayandığı belirtilmiştir [21].

Emmenegger, Mauron, Sudan, Wenger, Hermann, Gallay ve Züttel kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD) ile sentezlenen karbon nanotüpleri (CNT) ve ticari aktif karbonu elektrot malzemesi, tetraetilamonyum tetrafluoroborat (Et₄NBF₄) organik çözeltisini elektrolit olarak kullanarak hazırladıkları EDLC sisteminin elektrokimyasal özelliklerini test etmişlerdir. CNT elektrotlar birim alan başına 0,8' den 280 F/cm² 'ye kadar, birim hacim başına 8-16 F/cm³ spesifik kapasitans değeri gösterirken aktif karbonların spesifik kapasitans değerlerinin birim alan başına 0,4-3,1 F/ cm², birim hacim başına ortalama 40 F/cm³ olarak değişiklik gösterdiği belirtilmiştir. Yüksek gravimetrik yoğunluğu sayesinde aktive karbonun, çözülmüş iyonların difüzyonu için daha yüksek erişilebilirliğe dolayısıyla kapasitörün daha yüksek spesifik kapasitansa sahip olduğu ifade edilmiştir. En yüksek BET yüzey alanı (1256 m²/g) ve aktif malzeme kalınlığına (800 µm) sahip aktif karbondan elde edilen örnekte en yüksek kapasitans (60 F/g) değeri elde edilmiştir. Sonuç olarak kütle yoğunluğundaki artışın spesifik kapasitansı arttırdığı ve elektrotların birim alan başına spesifik kapasitansının aktif maddenin kalınlığı ve yüzey alanına bağlı olarak değiştiği ifade edilmiştir [40].

Calvo, Lufrano, Staiti, Brigandi, Arenillas ve Menendez gözenekli karbon kserojeli, fiziksel aktivasyon yolu ile sentezlemiş ve aktive edici olarak CO₂ kullanmışlardır. İki farklı şekilde hazırladıkları elektrotlardan birisi ağırlıkça %90 aktif karbon kserojel ve %10 PTFE diğeri ise %80 aktif karbon kserojel, %10 grafit fiber ve %10 bağlayıcı içermektedir. Hazırladıkları elektrotları 1,0 M H₂SO₄, KOH ve Na₂SO₄ çözeltileri ile test etmişlerdir. 1,0 V potansiyel ve 10 mV/s tarama hızında 1,0 M H₂SO₄ elektroliti içinde gerçekleştirdikleri elektrokimyasal ölçümlerde sınırlı miktarda oksijen içeren karbon kserojelin oksijen miktarından dolayı redoks reaksiyonu gözlemlenmediği, voltametrik eğrilerin tipik dikdörtgensel şeklini koruduğu belirtilmiştir. Ayrıca bazik elektrolite göre iletkenliğinin ve proton hareketliliğinin

daha iyi olması ve karbon kserojelin yüzeydeki oksijen işlevselliği nedeniyle en yüksek kapasitans değerininin H_2SO_4 çözeltisi ile elde edildiği ifade edilmiştir. Aktif karbon kserojelin ağırlıkça fazla olduğu elektrotlarda daha fazla kapasitans değeri elde edilirken 1,0 M H_2SO_4 , Na_2SO_4 ve KOH çözeltileri için spesifik kapasitans değerlerinin sırasıyla 196 F/g, 140 F/g ve 106 F/g olarak elde edildiği ifade edilmiştir [56].

Bichat, Raymundo-Pinero ve Beguin deniz yosunlarını 600-700 °C’de piroliz ederek yüksek miktarda oksijen içeren nano yapıli karbon malzemeler hazırlamış ve bu malzemelerden elde ettikleri elektrotları (%90 karbon, %10 bağlayıcı) 1,0 M H_2SO_4 , 0,5 M Na_2SO_4 ve 6,0 M KOH elektrolitleri içinde test etmişlerdir. Yapılan çalışmanın sonucunda elektrot malzemesinin doğası ve kullanılan elektrolitin pH’ının hem kapasitans değerini hem de kararlılık potansiyel penceresini etkilediği belirtilmiştir. Belirli bir elektrolit için en yüksek oksijen içeriğine sahip karbonun en yüksek kapasitans ve kararlılık potansiyeli penceresi gösterdiği tespit edilmiştir. En iyi sonuçları 1,6 V ‘ a kadar çıkan potansiyel penceresi, 125 F/g spesifik kapasitans değeri ve 10,8 Wh/kg spesifik enerji yoğunluğu ile çevre dostu Na_2SO_4 çözeltisinin verdiği ifade edilmiştir [57].

Zhang, Wang, Jiang, Wu, Wu ve Su daha önceki çalışmalarında sol-jel tekniğini kullanarak hazırladıkları hiyerarşik gözenekli karbonları (HPCs) nitrik asit ile aktive ederek kullanmışlardır. Elektrot malzemesini hazırlamak için kütlece % 80 HPCs, %10 asetlen siyahı ve %10 oranında PVDF karışımı kullanılmıştır. Farklı uygulamalar için çeşitli sulu elektrolitlerdeki makro-mezo-mikro yapıya sahip hiyerarşik olarak gözenekli karbonların uyumluluğunu daha ayrıntılı bir şekilde araştırmak için elektrolit olarak 2,0 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 2,0 M Na_2SO_4 , 0,5 M H_2SO_4 ve 6,0 M KOH elektrolit olarak kullanılmıştır. HPCs kullanılan süperkapasitörlerin elektrokimyasal davranışları CV, GCD, çevrim ömrü, kaçak akım ve self deşarj yöntemleri ile incelenmiştir. Farklı elektrolitlerin kullanılması ile elde edilen sonuçlar elektro kapasitif davranış gösterirken, en iyi elektrokimyasal performans 6 M KOH içerisinde elde edilmiştir. İşletme voltajının 1,0 V olduğu durumlarda 8,42 Wh/kg enerji yoğunluğu, 17,22 kW/kg güç yoğunluğu elde edilirken potansiyel değeri 1,2 V’a çıkarıldığında 11,54 Wh/kg enerji yoğunluğu ve 10,58 kW/kg güç yoğunluğu elde edilmiştir. En yüksek spesifik kapasite 1 mV/s tarama hızında 2,83 Ω ESR değeri ile 62 F/g olarak ölçülmüştür. 1,0 V potansiyel değerinde sulu elektrolitler için süperkapasitörün 3000 çevrimde kararlı hale geldiği, 1,2 V değerinde H_2SO_4 çözeltisi için aşırı potansiyelin neden olduğu bozunma reaksiyonlarına bağlı olarak kararlılığın azaldığı ifade edilmiştir [58].

Toupin, Belanger, Hill ve Quinn karbon siyahından elde ettikleri dört farklı numuneden elektrot malzemesi hazırlayarak elektrokimyasal özelliklerini asidik (7,0 M H_2SO_4) ve alkalın (7,0 M KOH) ortamda test etmişlerdir. Hazırlanan numuneler farklı yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımına sahip olacak şekilde, farklı sıcaklıklarda piroliz işlemine tabi tutulmuştur. Elektrotlar ağırlıkça 90:5:5 oranlarında sırası ile karbon siyahı, grafit ve asetilen siyahı karışımı ile PTFE olacak şekilde hazırlanmıştır. İlk olarak şeftali çekirdeğinin 500 °C de karbonize edilmesi ve ardından fosforik asit ile muamelesinden elde edilen karbondan elektrot malzemesi hazırlanmış ve bu numuneye 'A' olarak kodlanmıştır. B örneği furfural reçinesinin 750 °C'de pirolizinden elde edilmiş, mezo ve makro gözenek oluşumu için asitle aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. C numunesi mikro gözenek oluşumu için 750 °C'de, E numunesi ise şeftali çekirdeğinin 850 °C'de pirolizi ve sonra KOH ile muamelesinden elde edilmiştir. Son olarak yerel bir firmadan temin edilen numune 'D' olarak kodlanmıştır. Deneysel çalışmalar hem oda sıcaklığı hem de - 40 °C' de gerçekleştirilmiştir. CV yöntemi ile yapılan elektrokimyasal performans analizlerinde 20 mV/s tarama hızında H_2SO_4 çözeltisinde C ve D örnekleri süperkapasitörler için ideal dikdörtgensel şekil özelliklerini korurken B ve E örneklerinde ideallik azalmış, A örneğinde ise piroliz işleminde yetersiz ısınmadan kaynaklı organik atıklardan dolayı CV eğrilerinin idealin dışına çıktığını belirtilmiştir. A ile aynı başlatıcıdan elde edilen E örneğinin H_2SO_4 çözeltisi içerisinde, oda sıcaklığında 279 F/g, - 40 °C' de 213 F/g spesifik kapasite, KOH ile yapılan ölçümlerde ise oda sıcaklığında 267 F/g ve - 40 °C' de 237 F/g ile en yüksek kapasiteye sahip olduğu bulunmuştur. Çalışmanın amacının gözenek boyutunun hem kapasitans hem de çevrim hızı üzerinde etkili olduğunu göstermek olduğu belirtilmesine rağmen, kapasitans ile yüzey alanı veya gözenek boyutu dağılımı arasında basit bir korelasyon bulunmadığı ifade edilmiştir. Gözeneklerin ve çift katmanlı kapasitansın içerdiği iyonik türlerin farklı boyutlarından kaynaklı olarak mikro gözeneklerin önemli bir bölümünün ulaşılabilir olmadığı, mezo ve makro gözeneklerin yoğunluğunun spesifik kapasitansı etkilemeyip çevrim hızı performansını arttırabileceği ifade edilmiştir [59].

Ruiz, Santamaria, Granda ve Blanco zift kullanarak elde ettikleri karbon materyali 3:1' lik bir oranda KOH kullanarak aktive etmişlerdir. Kütlece % 90 aktif karbon ve % 10 PVDF kullanarak hazırladıkları elektrotları 1,0 M H_2SO_4 , 6,0 M KOH ve 1,0 M LiCl (Lityum klorür) sulu çözeltileri ile test etmişlerdir. 40 mA/g akım yoğunluğunda ölçülen spesifik kapasitans değerlerinin H_2SO_4 , KOH ve LiCl için sırasıyla 242, 208 and 145 F/g olduğu, kapasitedeki bu farklılıkların iyonların gözenekli ağıra erişebilirliğindeki farklar ya da karbon

yüzeyinde meydana gelen farklı kimyasal reaksiyonlardan kaynaklanabileceği belirtilmiştir. LiCl'nin düşük iyonik iletkenliğinden dolayı iyonların difüzyon sorunu gösterdiği bu nedenle düşük kapasite elde edildiği ve uzun süreli çalışmalar için tercih edilmediği belirtilmiştir. Aktif karbon elektrotlar KOH çözeltisi ile 0,6 V gibi düşük bir çalışma potansiyelinde bile 6000 çevrimden sonra kapasitansta azalma göstermiş, kapasitans değerinde meydana gelen bu azalmanın pozitif elektrotta meydana gelen oksidasyon kaynaklı olduğu ileri sürülmüştür. H₂SO₄ çözeltisi için ise uzun-dönem çevrimde 7000 çevrimden sonra 0,6 V da % 8'lik, 1 V da % 16'lık spesifik kapasite azalması ile diğer elektrolitlere göre daha iyi bir performans segilediği ifade edilmiştir [60].

Roldan, Gonzalez, Blanco, Granda, Menendez ve Santamaria çok duvarlı karbon nanotüplerin (MWCNTs) kullanılmasıyla hazırlanan EDLC hücresinin kapasitans değerinde artış sağlamak amacıyla elektrolit içine elektrokimyasal olarak aktif bir bileşen olan indigo karmin (IC) ekleyerek bu yapının zahirikapasitif katkısını incelemişlerdir. Ağırlıkça % 75 MWCNTs ve % 25 PVDF içeren elektrotların 1,0 M H₂SO₄ ve 0,05 M IC'nin 1,0 M H₂SO₄ içerisinde çözünmesiyle elde edilen elektrolitler içerisindeki elektrokimyasal davranışları 0-1 V potansiyel aralığında CV ve GCD teknikleriyle test edilmiştir. 50 mV/s tarama hızında gerçekleştirilen CV ve 1 mA akımda gerçekleştirilen GCD testlerinde H₂SO₄ çözeltisi için eğrilerin ideal çift tabaka kapasitör davranışı gösterdiği ancak spesifik kapasitenin düşük olduğu belirtilmiştir. Elektrolite eklenen IC'nin zahirikapasitans etkisi göstererek spesifik kapasitansı 17 F/g'dan 50 F/g'a yükselttiği, uzun süreli çevrim davranışının 10 000 çevrimden sonra kapasitansta % 30'luk azalma ile iyi bir kararlılık gösterdiği ifade edilmiştir. Bu çalışmada EDLC ile pillerin faradayik reaksiyonlarının kompakt bir sistemde birleştirilmesiyle elde edilen hibrit sistemlerin elektrik enerjisi depolamadaki önemi vurgulanmıştır [61].

Kim, Hwang ve Hyun resorsinol-formaldehit (RF) aerogelin 600-1200 °C arasında çeşitli sıcaklıklarda pirolizi ile elde ettikleri karbon aerogeli süperkapasitör elektrotu olarak hazırlamış ve elektrokimyasal özelliklerini 3,0 M H₂SO₄ and 4,0 M KOH elektrolitleri ile test etmişlerdir. Piroliz sıcaklığına bağlı olarak karbon aerojellerin spesifik yüzey alanın 290-600 m²/g olarak değiştiği ancak gözenekliliğin bu sıcaklıktan etkilenmeyip % 70 civarlarında sabit kaldığı belirtilmiştir. En iyi kapasitans değerlerinin 800 °C'de gerçekleştirilen piroliz işlemi ile üretilen karbon aerojellerden sağlandığı, bu değerlerin H₂SO₄ elektrolit için 40 F/g ve KOH elektrolit için 35 F/g olduğu belirtilmiştir. H₂SO₄

çözeltisi için spesifik kaapsitansın daha yüksek olmasının H_2SO_4 içerisindeki H^+ iyonlarının K^+ iyonlarına göre elektriksel ve iyonik iletkenliğinin daha iyi olmasına bağlı olduğu ifade edilmiştir. Sonuç olarak spesifik yüzey alanı ve elektriksel iletkenliğin kapasitans değerini arttıran etmenler olduğu ve bu etmenlerin piroliz sıcaklığına bağlılığı üzerinde durulmuştur [62].

Ma, Fenga, Sunb, Penga, Lia ve Leia aktifleştirilmiş karbon esaslı süperkapasitör için PVA-KOH polimer jel elektrolite redoks katkısı olarak p-fenilenediamin (PPD) ekleyerek PVA-KOH-PPD elektrolitini hazırlamışlardır. Elektrot olarak ağırlıkça % 80 aktif karbon (AC), % 10 karbon siyahı ve % 10 PVDF içeren malzeme kullanılmıştır. Elektrolit içeriği 1 g PVA, 1 g KOH ve yaklaşık 0,16 g PPD içerirken karşılaştırma deneyleri için PPD içermeyen elektrolit kullanılmıştır. Hazırlanan elektrot ve PVA-KOH-PPD jel polimeri, CV, GCD ve EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) teknikleri ile incelenmiştir. 25 mV/s tarama hızında gerçekleştirilen CV sonuçlarına göre PPD içermeyen süperkapasitör hücresi ideal dikdörtgensel şeklini korurken PPD katkısının redox reaksiyonlarına yol açarak zahirikapasitans özelliği gösterdiği belirtilmiştir. GCD sonuçlarına göre her iki elektrolitte de şarj ve deşarj zamanlarının hemen hemen aynı olduğu yani kulombik verimin iyi, voltaj düşüşünün jel polimerde daha küçük olduğu belirtilmiştir. Yine GCD sonuçlarına göre PPD katkısız elektrolit EDLC için ideal üçgensel şekil verirken jel polimerin redoks etkisi ile eğrilerinde bozulma meydana geldiği belirtilmiştir. 0,5 A/g akım yoğunluğunda spesifik kapasitans değerleri PVA-KOH ve PVA-KOH-PPD jel polimer için sırası ile 154 F/g ve 611 F/g, enerji yoğunlukları 82,56 Wh/kg ve 19,67 Wh/kg, güç yoğunlukları ise 35,66 kW/kg ve 11,23 kW/kg olarak belirtilmiştir. Ayrıca PVA-KOH-PPD jel polimerli süperkapasitör, 1000 şarj-deşarj çevriminden sonra ilk kapasitans değerinin % 86,63'ünü koruyarak 470 F/g yüksek bir kapasitans sergilediği rapor edilmiştir. Sonuç olarak yapılan çalışma ile PPD kullanımının süperkapasitör performansını iyileştirdiği vurgusu yapılmıştır. PVA-KOH-PPD elektrolitinin redoks reaksiyonları yanı sıra yüksek iyonik iletkenlik ve zahirikapasitans sağladığı ve bunun sonucunda iyi bir çevrim kararlılığına sahip yüksek enerjili süperkapasitörlerin geliştirilmesi için umut verici bir sonuç çıktığı kanaatine varılmıştır [63].

Yu, Wu, Fan, Xu, Zong, Lin ve Lin PVA-KOH elektrolit sistemine redoks katkı maddesi olarak potasyum iyodür (KI) ekleyerek yarı katı hal polimer (a quasi-solid-state) jel elektrolit hazırlamış ve aktif karbon temelli elektrotlar ile elektrokimyasal özelliklerini test etmişlerdir. Süperkapasitörün elektrokimyasal özellikleri test etmek için CV, GCD ve EIS teknikleriyle incelemiştir. Elektrolit 1'er gram PVA ve KOH içerisine KI eklenerek hazırlanırken elektrotların ağırlıkça % 85 aktif karbon, % 10 grafit ve % 5 PTFE içeren malzemeden Decal yöntemi kullanılarak hazırlandığı belirtilmiştir. 5 mV/s tarama hızında gerçekleştirilen CV sonuçlarında PVA-KOH elektrolit sisteminin ideal EDLC davranışı gösterdiği yani elektrot elektrolit ara yüzeyinde şarj ve deşarjın tersinir olarak gerçekleştiği belirtilmiştir. PVA-KOH-KI elektrolit sisteminde elektrolit içerisine KI eklenmesinin elektrolit/elektrot ara yüzeyinde redoks reaksiyonlarına neden olduğu bu nedenle elektrotun zahirikapasitans özelliği gösterdiği ifade edilmiştir. GCD deney sonuçlarına göre 800 mA/g akım yoğunluğunda PVA-KOH-KI elektrolitin 237 F/g spesifik kapasite sergilediği bu değer PVA-KOH sisteminden % 74 daha fazla olduğu belirtilmiştir. PVA-KOH-KI elektrolit sistemi için enerji ve güç yoğunluklarının ise sırasıyla 7,80 Wh/kg ve 15,34 kW/kg olduğu ifade edilmiştir. Sonuç olarak baz elektrolite KI'nin eklenmesinin iletkenliği arttırmakla kalmayıp aynı zamanda zahirikapasiteyi de geliştirdiği, dolayısıyla süperkapasitörün performansının hissedilir ölçüde arttırdığı belirtilmiştir [64].

Kalpna, Renganathan ve Pitchumani çalışmalarında bir alkalın polimer jel elektrolit ve karbon aerogel ile üretilen elektrokimyasal kapasitörün özelliklerini sıvı bir elektrolit ve karbon aerogelden oluşan sistemle karşılaştırarak incelemişlerdir. Elektrotların % 80 karbon aerogel ve % 20 bağlayıcıdan, elektrolitin ise PVA ve polietilen oksitin % 20'lik KOH çözeltisine ilave edilmesiyle hazırlandığı belirtilmiştir. Karşılaştırma deneylerinde 6,0 M KOH çözeltisi kullanılmıştır. 20 mV/s tarama hızında gerçekleştirilen CV sonuçlarına göre spesifik kapasitans değerleri sıvı ve jel elektrolitler için sırası ile 4 F/g ve 9 F/g olarak elde edilmiştir. Her iki elektrolit için tarama hızı arttıkça kapasitenin azaldığı ancak jel elektrolitin daha yüksek iletkenliğe ve daha geniş potansiyel penceresine sahip olduğu belirtilmiştir. GCD ölçümleri 5 mA/cm² akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiş, polimer jel elektrolit içeren süperkapasitörün 6,0 M KOH sulu çözeltiyle elde edilenle benzer şekilde çevrim özellikleri sergilediği belirtilmiştir. Bu durumun polimer jel elektrolit ile elektrot arasında kuvvetli yapışmadan kaynaklandığı böylece ara yüzeyde şarj ve deşarj sırasında temas kesintisi meydana gelmediği sonucuna varılmıştır. Spesifik kapasitenin sıvı elektrolitte daha az olmasının iyon difüzyonu ve omik düşüş (IR_d) 'a bağlı olabileceği

düşünülmüş ve alkalın jel elektrolitin karbon aerogel elektrotlar ile daha uyumlu olduğu rapor edilmiştir [65].

Chen, Li, Zang, Cao, He, Li, Wang, Wei, Wud ve Zhu grafen film elektrotlar ve 6 farklı jel elektrolit (1,0 M; H_3PO_4 , H_2SO_4 , KOH, NaOH, KCl, NaCl) ile hazırlanan basit bir süperkapasitör hücresinin özelliklerini incelemişlerdir. Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi ile hazırladıkları Grafeni birkaç katman olacak şekilde direkt olarak polietilen glikol tereftalat (PET)'dan oluşan esnek bir taban üzerine aktararak, hazırladıkları elektrotların üzerini ince bir tabaka jel elektrolit ile kapladıktan sonra üzerine bir kat daha elektrot yerleştirmişlerdir. Böylece iki elektrot arasının jel elektrolit ile kaplanması elektrot/elektrolit etkileşimi artırarak elektrolitin hem ayırıcı hem bağlayıcı olarak görev yaptığı belirtilmiştir. Hazırlanan süperkapasitörün elektrokimyasal performansı CV, GCD ve EIS teknikleri ile test edilmiştir. 100 mV/s tarama hızında H_3PO_4 -PVA jel elektrolit ideal bir kapasitörün tipik CV davranışını göstererek dikdörtgene yakın şekil verdiği, 0-0,8 V potansiyel penceresinde spesifik kapasitansının $15 \mu F/cm^2$ olduğu belirtilmiştir. KOH-PVA ve NaOH-PVA sistemleri ideal davranış gösterirken voltaj penceresi ve akım yoğunluklarının H_3PO_4 -PVA dan daha düşük olduğu belirtilmiştir. KCl-PVA ve NaCl-PVA süperkapasitörleri için asimetrik eğriler ile H_3PO_4 -PVA'nın 1/10'u kadar kapasite elde edildiği belirtilmiştir. H_2SO_4 -PVA süperkapasitörün zahiri kapasitans özelliği gösterdiği ve redoks reaksiyonlarının spesifik kapasitans değerini $820 \mu F/cm^2$ değerine kadar yükselttiği belirtilmiştir. Araştırma sonuçları, grafen esaslı süperkapasitörler için, H_2SO_4 -PVA jel elektrolitin yüksek çevrim kararlılığı ile kapasitans değerini önemli ölçüde arttırdığını, baz elektrolitlerin iyi elektrokimyasal davranış göstermekle birlikte daha düşük kapasitans değerleri elde edildiğini, tuz elektrolitler için ise belirgin bir avantaj elde edilmediğini göstermiştir. Böylece H_3PO_4 -PVA için diğer elektrolitler ile karşılaştırıldığında en iyi elektrokimyasal performansın sergilendiği belirtilmiştir. Bunun nedeninin H_3PO_4 içindeki H^+ iyonlarının Na^+ , K^+ , OH^- ve Cl^- iyonlarına göre daha küçük iyon çapına sahip olduğu ve şarj/deşarj işleminde grafen tabakasına daha iyi ve hızlı difüz edildiği bunun sonucunda spesifik kapasitansın arttığı belirtilmiştir [66].

Jiang, Yan, Hao, Xue, Sun ve Yi kısmen grafitli ginkgo bitkisi bazlı aktif karbonu (GGAC), ginkgo kabuklarından piroliz yöntemi ile elde etmişler ve KOH ile aktifleştirmişlerdir. Elektrotların ağırlıkça % 85 aktif karbon, % 10 karbon siyahı ve % 5 PTFE içerdiği ve 6,0 M KOH çözeltisinin elektrolit olarak kullanıldığı bu çalışmada, elektrokimyasal

karakterizasyon için CV ve EIS tekniklerinden faydalanılmıştır. Analizler standart üç elektrotlu sistemde gerçekleştirilmiştir. Mikro gözenekli bir yapıya sahip olan GGAC'nin özgül yüzey alanı $1775 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak ölçülmüştür. 5-200 mV/s geniş tarama aralığında gerçekleştirilen CV sonuçları düşük ve yüksek tarama hızlarının her ikisinde de GGAC'elektrotlardan oluşan sistemin ideale yakın bir kapasitör davranışının sergilediğini ve bunun yanısıra kapasitörün hızlı şarj/deşarj olmasından yüksek derecede iyonik iletkenliğin sorumlu olduğu belirtilmiştir. Bu tarama hızında ölçülen spesifik kapasitenin 175 F/g olduğu, 5000 çevrim sonunda ise başlangıç kapasitesinin % 92,6 değeri ile mükemmel çevrim kararlılığı gösterdiği ifade edilmiştir. Sonuç olarak kısmen grafitli aktif karbonun yüksek performanslı elektrokimyasal kapasitörlerin geliştirilmesi için umut verici bir elektrot malzemesi olabileceği vurgulanmıştır [67].

Endo, Maeda, Takeda, Kim, Koshiha, Hara ve Dresselhaus çeşitli karbon elektrotların süperkapasitörler üzerinde elektrokimyasal özelliklerini incelemişlerdir. Bu amaçla yaptıkları çalışmada spesifik yüzey alanı $86\text{-}3000 \text{ m}^2/\text{g}$ arasında değişen 20'den fazla karbon çeşitinden elde edilen aktif karbon/aktif karbon fiber elektrotları kullanılmıştır. Elektrolit olarak $1,0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ile $1,0 \text{ M LiClO}_4 / \text{PC}$ kullanılmıştır. Sulu sistemde maksimum çalışma potansiyeli suyun bozunma potansiyelinden dolayı $0,9 \text{ V}$ ve sulu olmayan sistemde ise $2,0 \text{ V}$ olarak belirlenmiştir. Başlangıç malzemelerinin aynı olduğu durumlarda sulu elektrolit ile elde edilen kapasitans değerlerinin organik solventli elektrolite göre nispeten daha fazla olduğu belirtilmiştir. Çalışılan elektrotların hem sulu hem sulu olmayan sistemde iyi kapasitans değeri elde edilen (Grup 1), sadece sulu sistemde iyi kapasitans değeri elde edilen (Grup 2) ve her iki sistemde de iyi kapasitans değeri elde edilemeyen (Grup 3) olmak üzere üç gruba ayırdıkları ve bu gruplardan birer tane örnek seçilerek diğer karakteristik özelliklerin bu şekilde incelendiği rapor edilmiştir. Seçilen örneklerin TEM (Transmission Electron Microscopy) sonuçları incelendiğinde en yüksek gözenek boyutunun Grup 1'den elde edildiği, burada iki veya üç elektrolit iyonunun geçişine izin veren gözeneklerin olduğu bu gözenek boyutlarının yüksek kapasitans sağlamak için en ideal gözenek boyutu olduğu ifade edilmiştir. İkinci grubun sadece sulu sistemde iyi kapasitans değeri verdiği ve bu durum SO_4^{2-} iyonlarının geçişine zor izin veren gözenek boyut dağılımı ve zayıf $\text{Li}^+(\text{PC})_4$ hareketliliğine atfedilmiştir. Son grubun ise gözenek boyutunun yeterli iyon hareketliliğini elde etmek için çok küçük olduğu bu nedenle her iki elektrolit türünden de kabul edilebilir mertebede kapasitans değeri elde edilemediği belirtilmiştir. Sonuç olarak, gözenek boyut dağılımının, bir çift katmanlı kapasitörde elde edilen kapasiteyle kuvvetli bir ilişkisi olduğu

ve elektrolitin gözenek boyutu ile iyon çapı arasındaki ilişkinin elde edilen kapasiteyi önemli ölçüde etkilediği sonucuna varılmıştır [68].

Barzegar, Dangbegnon, Bello, Momodu, Johnson ve Manyala iyileştirilmiş bir enerji yoğunluğu elde etmek amacıyla geniş bir potansiyel aralığında çalışabilen polivinil alkol (PVA) bazlı jel elektrolit ile aktif karbon bazlı elektrotlardan oluşan süperkapasitörün elektrokimyasal özelliklerini inceleyerek, elde edilen sonuçları KOH sulu elektroliti ile karşılaştırmışlardır. 10 mV/s tarama hızında gerçekleştirilen CV çevrimlerinde sulu elektrolitin 1,6 V potansiyel penceresine, jel elektrolitin ise 2,0 V potansiyel penceresine kadar çalıştığı belirtilmiştir. Aktif karbon elektrotların CV eğrilerinin oldukça dikdörtgen şekilli olduğu ve hızlı akım yanıtlarıyla bir EDLC gibi iyi bir kapasitif davranış gösterdiği gözlenmiştir. Elektrokimyasal özelliklerin belirlenmesinde kullanılan diğer bir yöntem olan GCD sonuçlarına göre ise, 1 A/g akım yoğunluğunda tüm hücrelerin ideal kapasitör davranışı sergileyerek üçgensel şarj/deşarj profilleri sergilediği belirtilmiştir. En yüksek kapasitans değerinin küçük iyon boyutu ve düşük viskoziteden dolayı elektrot ile elektrolit ara yüzeyindeki transferi hızlandıran KOH elektrolit ile elde edildiği belirtilmiştir. 0,5 A/g akım yoğunluğunda elde edilen bu değer 188 F/g olduğu hesaplanmıştır. Ayrıca jel elektrolitin içerisine iletkenliği arttırması için eklenen karbon siyahının kapasitans değerini arttırdığı ve bu değer basit jel elektrolit ya da sulu elektrolitlere göre daha fazla olduğu ifade edilmiştir. Karbon siyahı eklenen jel elektrolit ile en yüksek enerji yoğunluğu (24 Wsaat/kg) sağlanırken cihazın 10 000 çevrimden sonra kapasitans kaybı olmaksızın kararlı bir şekilde kaldığı belirtilmiştir. Enerji yoğunluğunun KOH elektrolit için 17 Wsaat/kg ve PVA-KOH jel elektrolit için 16 Wsaat/kg olduğu bulunmuştur [69].

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Metalik bakır tozu- (Alfa Aesar, % 99) ~ 45µm

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (bakır II chloride dihidrat)- (Merck, % 99,8)

CHCl_3 (kloroform)- (Merck, % 99,7)

HNO_3 (nitrik asit)- (Merck, % 65)

İzopropil alkol (Fluka)

PTFE (PoliTetraFloroEtilen) (Sigma Aldrich % 60 solüsyon)

SiO_2 (Silikon dioksit) (Aerosil-200)

H_2SO_4 (Sülfürik asit)- (Merck, % 95-97)

Aktif karbon (Carbon Link LTD)

3.2. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

Solartron 1287 Model Potansiyostat/Galvanostat

Bandelin Sonopuls Homojenizer

Teflon astarlı, Paslanmaz Çelik Otoklav

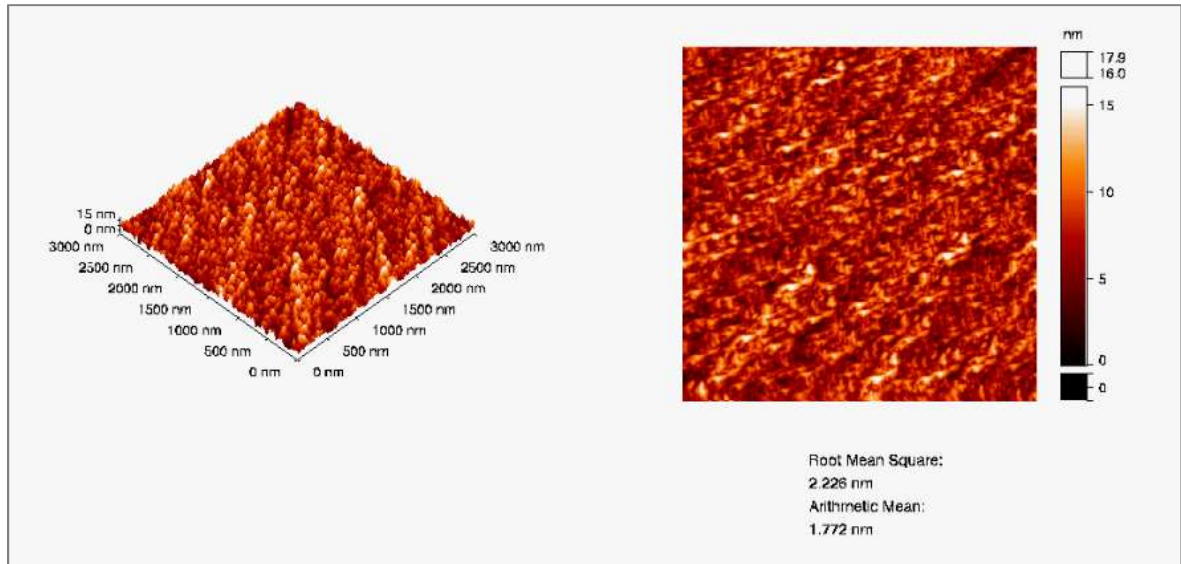
Sterilizatör

Manyetik Karıştırıcı

3.3. Solvothermal Karbon Sentezi

Solvothermal şartlar kullanılarak mikron altı boyutlarda karbon sentezi literatürde [73] verildiği şekliyle gerçekleştirilmiştir. Buna göre tipik bir sentez karışımı 19,73 g metalik bakır tozu, 1,7 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 30 ml CHCl_3 , (Kloroform) içermektedir. Bu karışım teflon astarlı 75 ml iç hacimli paslanmaz çelik bir otoklav içerisinde 200 °C sıcaklıktaki sterilizatörde statik koşullar altında 3 saat süreyle bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda sterilizatörden çıkarılan otoklav içeriği, oda sıcaklığına gelene kadar beklenmiş ve teflon astarın dibindeki çökelti bir behere alınmıştır. Siyah renkli ve metalik bakır tozlarıyla bir arada bulunan çökelti üzerine daha önceden hazırlanmış olan 500 ml 6 M HNO_3 yavaş yavaş eklenmiştir. Bu işlem sırasında karbon partikülleriyle kısmen karışım halinde olan ve ürün içinde reaksiyona girmeden kalan metalik bakır tozunun nitrik asitle tepkimesi sonucu açığa

çıkan kahverengi gaz çıkışı kaybolana kadar karıştırma altında nitrik asit ilavesine devam edilmiştir. Gaz çıkışı gözlemlenmediği an , karışımda artık metalik bakır tozu kalmadığına karar verilmiş ve karışım kalan asit ilavesinden sonra manyetik karıştırıcıda bir gece boyunca ilave karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Karıştırma işlemine son verildiğinde çözelti vakumlu sistemde süzöldükten sonra filtre kağıdı üzerinde kalan siyah çökelti toplam 1,5 litre saf su ile 3 kez yıkanmıştır. Süzöntü 65 °C’de atmosferik koşullar altında bir gece boyunca kurutma işlemine tabi tutulmuş ve sonuçta kloroformdan % 58 verimle 2,8 g mikron altı karbon, toz halinde elde edilmiştir. Solvotermal sentez yöntemi ile hazırlanan karbonun AFM analizi sonucunda ortalama 1,8 nm boyutlarında olduğu görülmüştür.

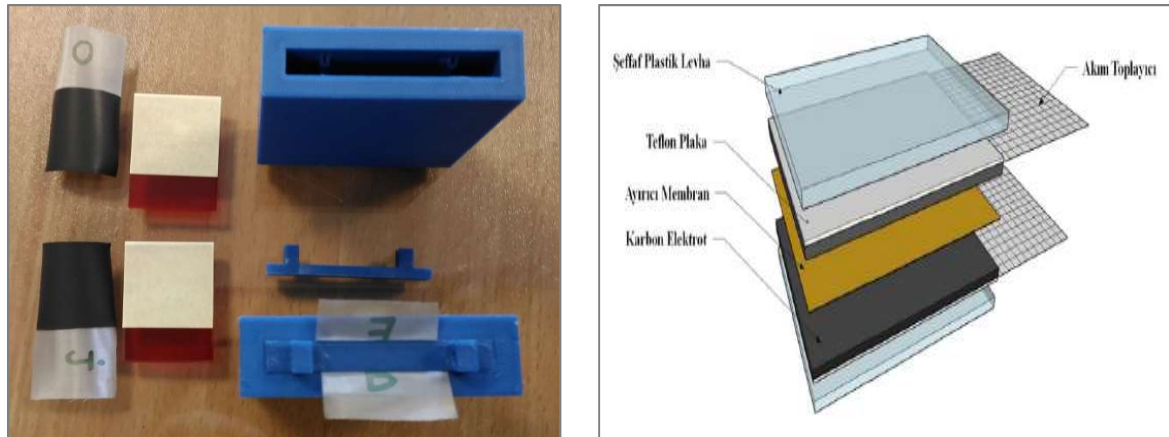


Şekil 3.1. Solvotermal yöntem ile hazırlanan karbonun AFM analiz görüntüsü

3.4. Süperkapasitör Elektrotların ve Deney Düzeneginin Hazırlanması

Elektrot hamurunun içeriği 80:10:10 ağırlık oranı olacak şekilde, sırasıyla aktif karbon, solvotermal karbon (SC) ve PTFE içermektedir. Toplam 2 g elektrot hamurunda 1,6 g aktif karbon, 0,2 g SC ve 0,3 g PTFE (% 67) kullanılmıştır. Tipik elektrot hamuru 30 ml izopropil alkol içerisine bağlayıcı olarak kullanılan PTFE ilave edilerek Bandelin Sonopuls homojenizörde 15 dk süreyle 30 kHz şiddetinde ultrasonik ses dalgalarına maruz bırakılmıştır. Bu şekilde homojen hale gelen çözelti içerisine daha önceden belirlenen miktarlarda tartılan aktif karbon ve SC tozları ilave edilerek, oluşan karışım aynı süreyle homojenizasyon işleminden geçirilmiştir. Temiz bir petri kabına konan karışım, manyetik

karıştırma altında düşük sıcaklıkta izopropil alkolün yavaşça buharlaşması sağlanarak hamur kıvamında bir topak haline getirilmiştir. Hamur çelikten yapılmış silindirik bir boru yardımıyla temiz bir cam yüzey üzerinde yaklaşık 0,2 mm kalınlığında bir film haline getirilmiş ve bu hamurdan 25x25 mm boyutlarında düzgün kare biçimli parçalar kesilmiştir. Kesilen filmler izopropil alkolün tamamen uzaklaşması için 65 °C’deki fırında 1 saat süreyle bekletildikten sonra tartımları alınmak suretiyle, 25 MPa basınç altında 400 mesh Cr-Ni paslanmaz çelik elekten (açık alan 38 μm) oluşan iletken bir akım toplayıcı ağ üzerine preslenmiştir. Çelik eleklerin düzgün bir şekilde kalmasını sağlamak için karbon yüzeyin arka tarafı 25x35 mm boyutlarında ve 2 mm kalınlığında dikdörtgen geometriye sahip pkeksiglass plaka üzerine çift taraflı bant yardımıyla yapıştırılmıştır. Karbon yüzeyleri birbirlerine bakacak şekilde bir çift elektrot arasına membran vazifesi gören selülozik esaslı yalıtım kağıdı yerleştirildikten sonra elektrot sistemi kapalı bir hücrenin içerisine yerleştirilmiştir. Hazırlanan elektrot sisteminin şematik gösterimi Şekil 3.2’ de verilmiştir.

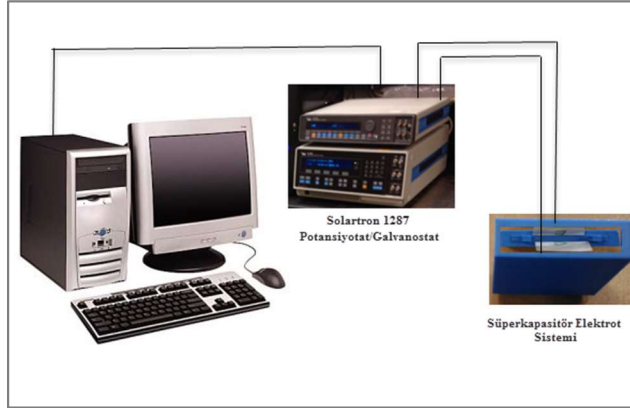


Şekil 3.2. Süperkapasitör elektrot sistemi (solda) ve demonte elektrot sistemi (sağda)

Elektrolit olarak 1,0 M H_2SO_4 ’ün sulu ve jel formlarından oluşan çözeltiler kullanılmış ve elektro-kapasitif davranış Solartron Marka 1287 Model Potansiyostat/Galvanosyat yardımıyla CV (Cyclic Voltammetry=Çevrimsel Voltametri), GCD (Galvanic Charge-Discharge= Galvanik Şarj-Deşarj) ve SD (Self Discharge) self deşarj teknikleriyle incelenmiştir.

3.4. Deneylerin Yapılışı

Süperkapasitör hücresinin çevrimli voltametri, galvanostatik şarj-deşarj ve selfdeşarj teknikleriyle deneylerinin yapılışı alt bölümler halinde sırasıyla aşağıda anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.3. Deney düzeneğinin şematik gösterimi

3.4.1. Çevrimli voltametri deneyleri

İki elektrotlu süperkapasitör sisteminin çevrimli voltametri deneyleri 0-0,75 V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir. Çevrimli voltametri deneylerinde tarama hızı 10 mV/s olarak kullanılmıştır. İlk seri çalışmada elektrolit olarak 1 M H_2SO_4 'ün sıvı formu kullanılmış, 10 mV/s olarak belirlenen sabit tarama hızında beş çevrim yapılmıştır. Sıvı elektrolit ile yapılan ölçümler tamamlandıktan sonra, bu kez önceden hazırlanan jel formundaki elektrolit kullanılarak deneyler aynı şekilde tekrarlanmıştır. Çevrimli voltametri deneyleri sonucunda katodik kolundaki değişim ve toplam tarama süresi kullanılarak, bu çevrimdeki ortalama şarj/deşarj akım değeri Kulon/s olarak belirlenmiştir. EK-2'de tipik bir çevrimde akım değerinin nasıl hesaplandığı grafiksel olarak sunulmuştur.

3.4.2. Galvanostatik şarj-deşarj deneyleri

Çevrimli voltametri deneylerinde sabit tarama hızında 5 çevrim gerçekleştirilmiş ve potansiyel-akım grafikleri elde edilmiştir. Potansiyel-akım grafikleri zamana karşı akım grafiklerine dönüştürüldüğünde akım-zaman grafiğinin katodik tarafından elde edilen

başlangıç ortalama akım değeri, 0,02 A olarak hesaplanmıştır. Bu hesaplama EK-2 de verilen Akım-zaman grafiği üzerinde klon olarak biriken yükün katodik kolun tamamlanması için gereken süreye bölünmesiyle hesaplanmıştır. Bu şekilde şarj-deşarj çevrimleri için 0,02-0,2 A akım aralığının minimum ve maksimum değerler aralığında olmasına karar verilmiştir. Belirlenen akım aralığı 10 eşit parçaya bölünerek, herbiri 6 çevrimden oluşan galvanik şarj-deşarj deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler aynı elektrotlarla, bu kez 1,0 M H₂SO₄ 'ün jel formundaki elektroliti kullanılarak tekrarlanmıştır. Bu deneyler sonucunda elde edilen şarj/deşarj eğrilerinden, spesifik kapasitans, C, (F/g), enerji yoğunluğu, E, (Wh/kg), güç yoğunluğu, P, (W/kg) ve klombik verim değerleri hesaplanmıştır.

3.4.3. Selfdeşarj deneyleri

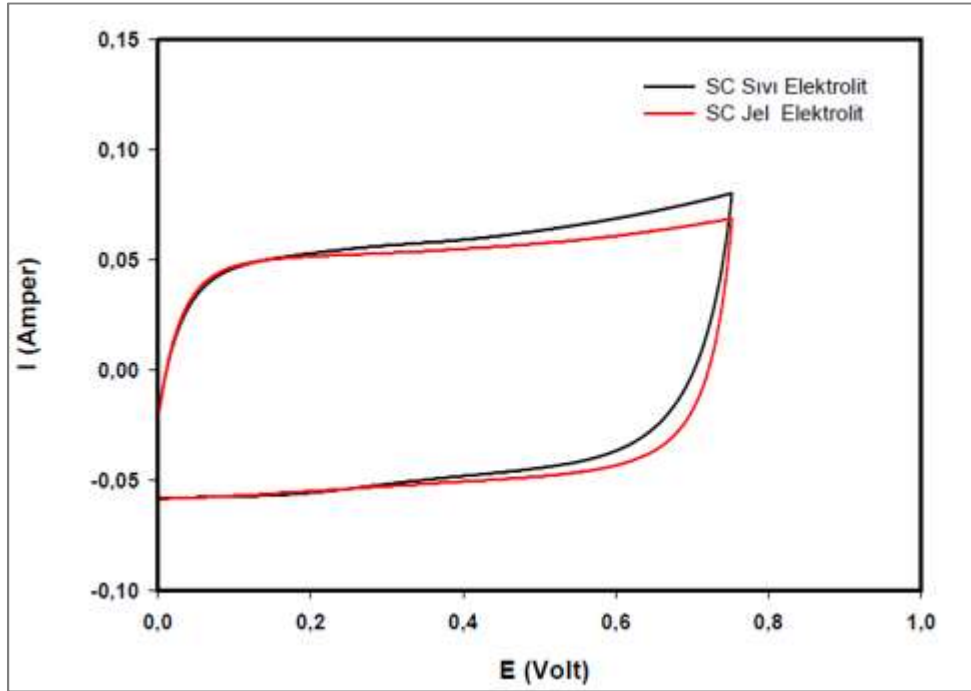
Önceki çevrimlerden farklı olarak, kapasitör bu kez selfdeşarj deneylerinde 1,0 M H₂SO₄ 'ün hem sıvı hem de jel formları için üç farklı başlangıç potansiyeline kadar şarj edilmiş ve self-deşarj karakteristikleri belirlenmiştir. Deneylerde kapasitör sırasıyla 0,5 V, 0,75 V ve 1,0 V potansiyel değerlerine kadar zorlanmış akımla şarj edilmiştir. Deneylerin her birinde self-deşarj işlemi toplamdeşarj süresi 7200 s olarak sürdürülmüştür.

4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Çevrimli Voltametri Deneyleri

Çift elektrotlu süperkapasitör sistemi için çevrimli voltametri deneyleri 0-0,75 V potansiyel aralığında 10 mV/s değerinde kontrol edilen tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Sulu elektrolit kullanımına bağlı olarak çalışma potansiyeli suyun ayrışma potansiyelinden (~1.2 V) daha düşük değerlerde seçilmiştir.

Şekil 4.1. süperkapasitörün sırasıyla sıvı ve jel formundaki elektrolitler içinde 10 mV/s tarama hızında çevrimsel voltametri eğrilerini göstermektedir. Eğrilerin, 0-0,75 V potansiyel aralığında her iki elektrolit formu için de ideale yakın tipik dikdörtgensel şekil [56,69,71] verdiği görülmektedir.



Şekil 4.1. Süperkapasitör'ün 1,0 M H₂SO₄'ün sıvı ve jel formları içinde çevrimli voltametri eğrileri

CV eğrilerinin ideale yakın davranış göstermesi, yük ayrımının tamamen elektrostatik temele dayandığını [71] ve elektrotların kapasitif davranışlarında herhangi Faradayik bir etkinin bulunmadığını [69] göstermektedir. 1 M H₂SO₄ 'ün sıvı formu için akım değeri

maksimum 0,08 A'e kadar çıkmakta ve elektrolitin jel formu için bu akım değerinin 0,06 A'e düştüğü görülmektedir. Eğriler içinde kalan alan spesifik kapasite değerlerini verirken [74], elektrot türünde bir fark olmamasına rağmen, düşük akım yoğunluklarında sıvı elektrolit sistemi jel elektrolit sistemi kapasite değerleri açısından hissedilir bir fark göstermemiştir. Bu durum elektrolit içindeki hareketli iyonların karbon elektrotlar içindeki gözeneklere difüzyonunu için düşük akım yoğunluklarında yeterince süre olduğu şeklinde açıklanmıştır. Buna göre düşük akım yoğunluklarında aynı elektrolitin farklı formlarıyla spesifik kapasitans arasında düşük akım yoğunluklarında doğrudan bir ilişki olmadığı sonucu [57] ortaya çıkmaktadır.

Viskozite ve dielektrik sabiti gibi farklı elektrolit özelliklerinin kontrolü altındaki elektrot/elektrolit ara yüzey etkileşimleri ve elektrotların ıslatılabilirliği elektrolit içindeki iyonların uygulanan zorlanmış elektrik alan içinde gözeneklere difüzyonunu büyük ölçüde etkileyebilir [68]. Bunun yanı sıra, elektrolitin barındırdığı iyonların çapları, iyonik iletkenlikleri ve mobiliteleri kullanılan elektrolit cinsine göre değişim gösterdiğinden [58,68] çevrim eğrileri de farklılıklar gösterebilir.

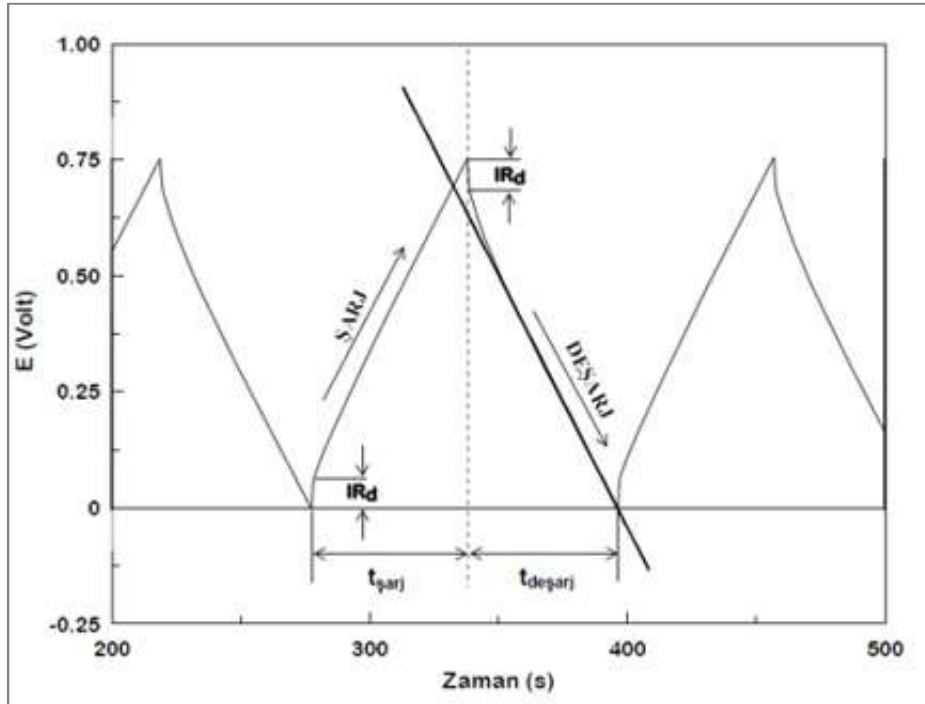
Süperkapasitörlerde kapasitans değeri elektrotların yapıldığı gözenekli karbon materyalin yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımına bağlı olarak da değişiklik göstermekle [26,68] birlikte genel kanı, kapasitans değerinin teorik olarak aktif yüzey alanı büyüdüğünde kapasite değerinin artacağıdır. Ancak, kapasitans değerleri ile yüzey alanı arasında doğrudan bir ilişki yoktur. Sentez sırasında kullanılacak öncü maddelerin kaynağı ve sentez esnasında uygulanan işlemler de kapasiteyi büyük ölçüde belirleyen faktörlerden sadece bir kaçıdır. Şarj ve deşarj çevrimlerinde elektrot yapısında bulunabilen ve aktif olarak ulaşılamayan mikro gözenekler de yük biriktirme kapasitesi üzerinde etkili olabildiğinden [26,59,68], gözeneklerin elektriksel alanda hareketlenen iyonların geçişlerine kolayca izin verecek üniform bir yapıda olması gereklidir.

Karbon kaynaklı elektrotların H_2SO_4 ile birlikte kullanıldığı literatür çalışmaların birçoğunda [57,58] mobil iyonların çapları ve bunların aktif karbon elektrot içindeki gözenek boyutlarıyla uyum içinde olması gerektiği vurgulanmıştır. İyonik iletkenlik ve mobilite ile ilgili benzer tartışmalar aslında sıvı formundaki her tip elektrolit için geçerlidir. Aktif karbon içinde SC 'nun bileşen olarak kullanıldığı elektrotlar ile yapılan su tutma deneyleri, elektrotların ortalama olarak %93 oranında su tutma kabiliyetine sahip olduklarını

göstermiştir. Çevrimler esnasında elektrotların yüksek su tutma kabiliyeti, elektrotları oluşturan gözenekli materyal içinde iyon hareketliliği açısından da oldukça önem taşımaktadır.

4.2. Galvanostatik Şarj-Deşarj Deneyleri

Galvanostatik şarj-deşarj deneylerinde akım kontrol edilerek şarj-deşarj eğrileri elde edilmiş ve bu çevrimlerden aşağıda verilen bağıntılara göre süperkapasitörün spesifik kapasitans, ESR (Eşdeğer Seri Direnç) , spesifik enerji ve güç yoğunlukları ve kulombik verimleri belirlenmiştir. Galvanik şarj-deşarj deneylerinde 0-75 V sabit potansiyel değerinde 0,02 A-0,2 A aralığında eşit aralıklarla değişen akım değerleri kullanılmıştır. Bu aralık 10 mV/s tarama hızında gerçekleştirilen CV çevrimlerindeki (I-E) eğrilerinin akım-zaman grafikleri şeklinde ifade edilmesiyle belirlenmiştir. Akım-zaman grafiklerinden, sıvı ve jel formundaki elektrolitler için çalışma akım değerleri yaklaşık 0,04 A olarak hesaplanmıştır (EK-2). Şekil 4.2 deneysel çalışma sonucu elde edilen şarj-deşarj eğrilerini grafiksel olarak izah etmektedir.



Şekil 4.2. Galvanostatik şarj-deşarj eğrilerinin gösterimi [70]

Deşarj eğrisinin eğimi, ani potansiyel düşüşünden sonraki noktalar yardımı ile hesaplanmıştır. Aşağıdaki bağıntıların kullanılmasıyla süperkapasitör'ün elektrokimyasal performansını belirleyen hesaplamalar yapılmıştır.

$$C = \frac{I}{(dV/dt) \times m_{ac}} \quad (4.1)$$

$$E = \frac{C \times \Delta V^2}{2} \times \frac{1000}{3600} \quad (4.2)$$

$$ESR = \frac{IR_d}{2 \times I} \quad (4.3)$$

$$P = (E/d_t) \times 3600 \quad (4.4)$$

$$\eta = \frac{t_s}{t_d} \times 100 \quad (4.5)$$

Bu bağıntılara göre enerji yoğunluğu 'E' (W Saat/kg), eşdeğer seri direnç 'ESR' (Ω), güç yoğunluğu 'P' (W/kg) ve kulombik verim ' η ' değerleri hesaplanmıştır. Bu bağıntılarda belirtilen;

- C (F/g) süperkapasitörün spesifik kapasitans değeri,
- m_{ac} (g) iki karbon elektrotun ortalama ağırlığı, m_{ac} değeri iki elektrotun ortalama ağırlığı alınarak 0,107 g olarak hesaplanmıştır.
- dV/dt deşarj eğrisinin eğimi,
- I deşarj akımı (Amper),
- ΔV süperkapasitörün çalışma voltajı (Volt),
- IR_d (Volt) şarj-deşarj boyunca iletken fazın iki ucu arasındaki elektriksel potansiyel farkı,
- t_d deşarj süresi (s),
- t_s ise şarj süresi (s) olarak tanımlanmıştır [70].

1 M H₂SO₄ 'ün sıvı formunda elde edilen GCD eğrilerinin, 0,02 A'de ölçülen değerleri için örnek hesaplama aşağıda belirtildiği gibidir. 0,02-0,2 A akım aralığında elde edilen tüm veriler ve yapılan hesaplama sonuçları Çizelge 4.1'de verilmiştir. Jel form elektrolit kullanımı ile elde edilen veriler ve yapılan hesaplama sonuçları EK-1'de çizelge halinde verilmiştir.

$$C = \frac{I}{(dV/dt) \times m_{ac}} = \frac{0,02}{0,0036234 \times 0,107} = 103,22 F / g$$

$$E = \frac{C \times \Delta V^2}{2} \times \frac{1000}{3600} = \frac{103,22 \times 0,724^2}{2} = 7,524 Wsaat / kg$$

$$ESR = \frac{IR_d}{2 \times I} = \frac{0,026}{2 \times 0,02} = 0,639 \Omega \quad (IR_d=0,75-\Delta V)$$

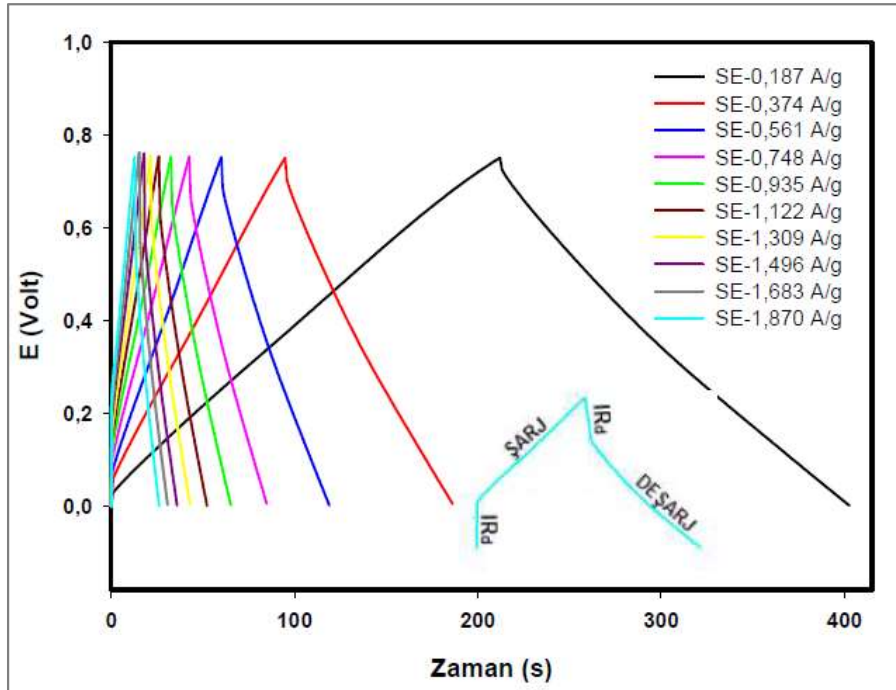
$$P = (E/t_d) \times 3600 = \left(\frac{7,524}{189,53} \right) \times 3600 = 142,9 W / kg$$

$$\eta = \frac{t_s}{t_d} \times 100 = \frac{189,53}{209,84} \times 100 = 90,3$$

Çizelge 4.1. Süperkapasitör elektrotların sıvı form elektrolit içerisinde ölçülen GCD eğrileri yardımıyla elde edilen hesaplama sonuçları

	<i>I</i> (Amper)	<i>A/g</i>	<i>t_s</i> (s)	<i>t_d</i> (s)	<i>ΔV</i> (Volt)	<i>C_{eff}</i> (%)	<i>ESR</i> (Ω)	<i>C_p</i> (F/g)	<i>E</i> (Wsaat/kg)	<i>P</i> (W/kg)
SC-Sıvı Elektrolit	0,02	0,187	209,84	189,53	0,724	90,3	0,639	103,22	7,524	142,9
	0,04	0,374	95,06	90,46	0,702	95,2	0,594	101,54	6,959	276,9
	0,06	0,561	59,96	57,96	0,687	96,7	0,521	99,45	6,527	405,4
	0,08	0,748	42,85	41,82	0,667	97,6	0,518	97,19	6,006	517,0
	0,10	0,935	32,67	31,80	0,646	97,3	0,521	98,36	5,696	644,9
	0,12	1,122	26,59	25,43	0,631	95,6	0,497	97,60	5,391	763,2
	0,14	1,309	21,34	20,72	0,606	97,1	0,515	94,16	4,800	834,0
	0,16	1,496	17,73	17,35	0,584	97,9	0,519	94,84	4,493	932,3
	0,18	1,683	14,99	14,71	0,565	98,1	0,513	91,47	4,059	993,3
	0,20	1,870	13,27	12,85	0,550	96,8	0,499	92,43	3,890	1089,7

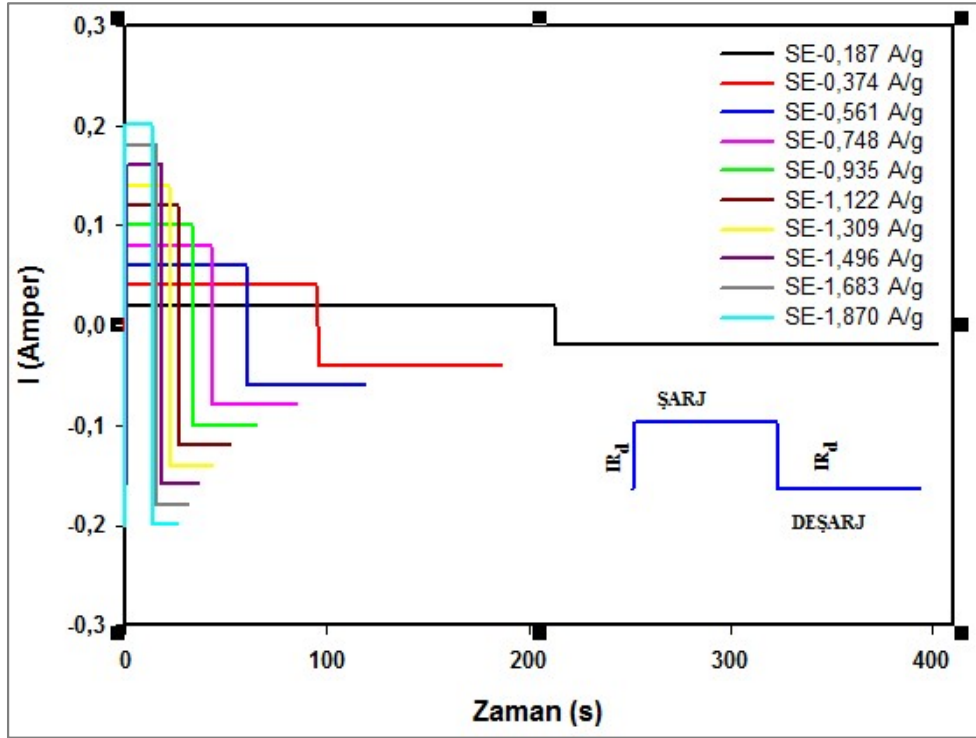
Şekil 4.3 'te elektrotların 1,0 M H_2SO_4 sıvı formdaki elektrolit içinde farklı akım yoğunluklarında elde edilen GCD (Galvanic Charge Discharge) eğrileri için tek bir çevrimi, Şekil 4.4'de ise bu eğrilere karşılık gelen akım-zaman grafikleri gösterilmektedir. Şekil 4.3'e göre, 0-0,75 V potansiyel aralığında elektrotların 1,0 M H_2SO_4 sıvı elektrolit içinde farklı akım yoğunluklarında ölçülen şarj-deşarj eğrileri, testere dişi şeklinde hemen hemen simetrik üçgensel yapı göstermektedir. Bu üçgensel yapının EDLC için ideale yakın davranış [60,61,69] olduğu belirtilmektedir. Eğrilerin bu özelliği kapasitörde yük ayrımının elektrostatik mekanizmaya dayalı olduğunu [61] zahiri kapasiteye yol açan redoks reaksiyonlarının meydana gelmediğini göstermektedir.



Şekil 4.3. Süperkapasitör'ün 1,0 M H_2SO_4 sıvı elektrolit içerisinde farklı akım yoğunlukları ile elde edilen galvanostatik şarj-deşarj eğrileri

Şarj vedeşarj eğrilerinin başlangıcında meydana gelen ani potansiyel düşüşleri hücrenin ohmik direnci ile ilişkilendirilirken [53] potansiyel düşüşünden sonra eğriler doğrusala yakın bir davranış sergilemektedir. Spesifik kapasitans değerleri Eşitlik 4.1'e göre akım ile doğru, elektrotların ağırlığı vedeşarj eğrilerinin eğimi ile ters orantılı olarak değişmektedir. Şekil 4.3'ten de görüleceği gibi akım yoğunluğu değeri arttıkça eğriler daha dik hale gelmekte ve bunun sonucu olarak tek bir çevrim için geçen süre kısalmaktadır. Düşük akım yoğunlukları daha uzun şarj-deşarj süreleri gerektirirken, akım yoğunluğundaki artışla birlikte toplam çevrimde geçen süre ve bununla orantılı olarak elektrotlar üzerinde biriken yük

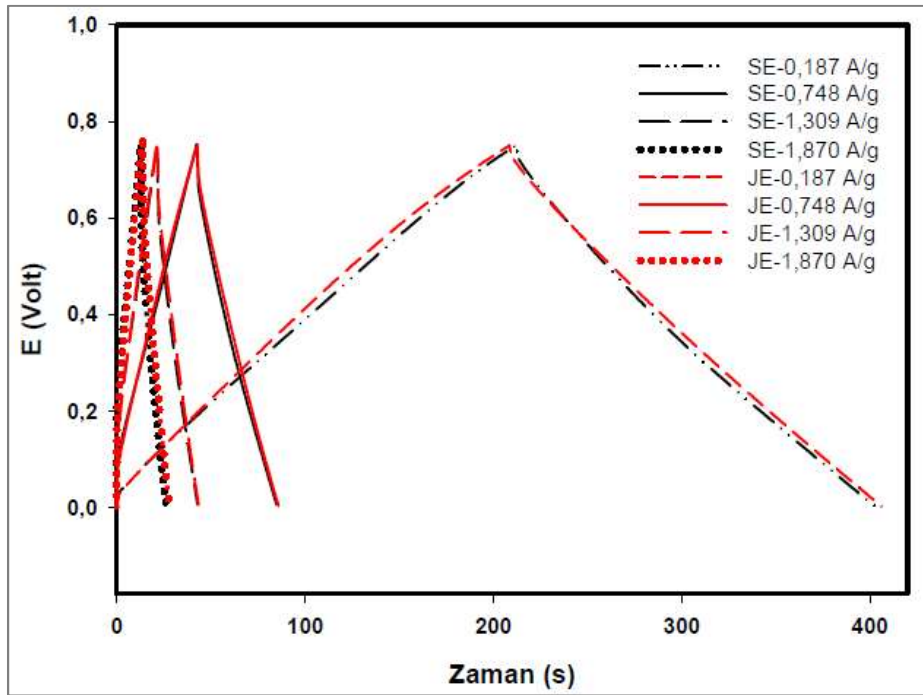
azalmaktadır. Bu durum uzun deşarj sürelerinde eğimin daha düşük olmasına yani daha yüksek kapasitans değerleri elde edilmesine yol açmaktadır. GCD eğrilerinden elde edilen kapasitans değerleri en düşük ve en yüksek akım yoğunluklarında sırasıyla 103 F/g ve 92 F/g olarak hesaplanmıştır. Belirlenen akım aralıklarında zamanla meydana gelen değişimler Şekil 4.4'te ayrıca gösterilmiştir.



Şekil 4.4. Süperkapasitör'ün 1,0 M H₂SO₄ sıvı elektrolit içerisinde farklı akım yoğunlukları ile elde edilen GCD eğrilerine karşılık gelen akım-zaman eğrileri

Şekil 4.5'te süperkapasitörün 1,0 M H₂SO₄ 'ün sıvı ve jel formları içerisinde farklı akım yoğunluklarında ürettiği GCD eğrilerinin tek bir çevrimi karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Aynı şartlar altında farklı elektrolit formlarında süperkapasitör hücresinin performans özelliklerinin nasıl etkilendiği bu eğriler yardımı ile de incelenmiştir. Şekil 4.5'te her iki elektrot için şarj-deşarj eğrilerinin gene ideale yakın üçgensel özelliklerini koruduğu ve omik (IR_d) düşüşünden sonra doğrusal davranışın değişmediği görülmektedir. Sonuçlar, her bir çevrimde geçen toplam şarj ve deşarj süreleri de her iki elektrolit formu için hemen hemen aynı değerlerde olduğunu göstermektedir. En düşük akım yoğunluğunda (0,187 A/g) elde edilen en yüksek kapasitans değerleri sıvı ve jel formlar için sırasıyla 103 F/g ve 104 F/g olarak hesaplanmıştır. Elde edilen spesifik kapasiteler merteye olarak literatürde yapılan benzer çalışmalarla [19,32] uyumludur. Yapılan hesaplamalar sonucunda

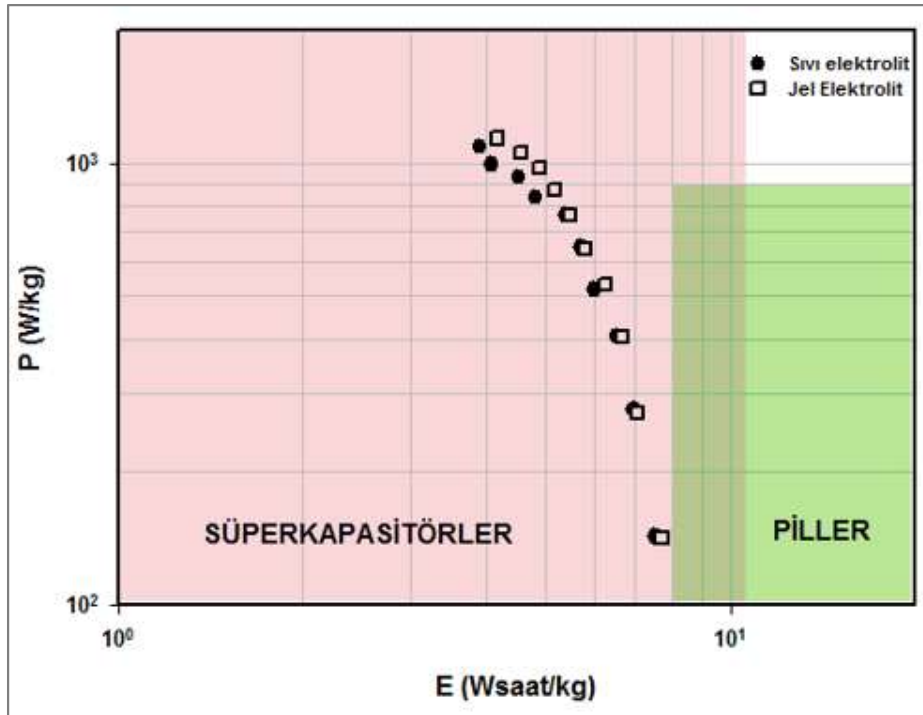
düşük akım yoğunluğunda spesifik kapasiteler arasında belirgin bir fark oluşmazken, akım yoğunluğunun artması ile kapasite değerlerindeki hissedilir bir fark ortaya çıkmıştır. Buna göre en yüksek akım yoğunluğunda (1,870 A/g) kapasite değerleri sıvı elektrolit formu için 92 F/g iken jel formu için 86 F/g olarak hesaplanmıştır. Akım yoğunluğunda başlangıç değerine göre gerçekleşen % 90'lık artış, sıvı form elektrolitte spesifik kapasitans değerini başlangıç değerinin yaklaşık % 10'u kadar azaltırken jel formundaki elektrolitte bu %17 azalma ile sonuçlanmıştır. Bu durumun jel formundaki elektrolitte viskozitenin artmasıyla yüksek akım yoğunluklarında matris içinde iyon hareketliliğinin azalmasının bir sonucu olarak ortaya çıktığı değerlendirilmiştir. Viskozitenin artması sonucu jel yapısı içinde bulunan aktif iyon hareketliliğinin kısmen bloke olmasıyla iyonların elektrot yüzeyindeki mikro gözenekler içine difüzyonu için yeterli zaman kalmadığından [69] bu durum kapasite değerinde azalmaya neden olmaktadır.



Şekil 4.5. SC elektrotların sıvı ve jel form elektrolit içerisindeki GCD eğrilerinin karşılaştırılması

Deşarj eğrisinin başlangıcındaki potansiyel düşüşü süperkapasitörün ESR'si üzerinde doğrudan etkiye sahiptir [58,72]. ESR elektrolit direnci, elektronik direnç ve mikro gözeneklerde meydana gelen iyon difüzyon direncinin toplamından kaynaklanmaktadır. Elektrokimyasal kapasitörlerin güç çıkış kapasitesi ESR'ye büyük ölçüde bağlıdır ve

temelde süperkapasitörün güç çıkış kapasitesini azaltacak yönde bir etkiye sahiptir [63,64]. Bu nedenle IR_d değerinin mümkün olduğu kadar düşük olması istenmektedir. Eşitlik 4.3'ten potansiyel düşüşü ile ESR arasındaki doğrusal bir ilişki olduğu görülmektedir. Sulu formda elektrolit kullanımı ile 0,639 Ω olan başlangıç ESR değeri, en yüksek akım yoğunluğunda 0,499 Ω değerine düşerek güç yoğunluğunu 143 W/kg'dan 1090 W/kg'a kadar yükseltmiştir. Jel formundaki elektrolit'te ise ESR değeri 0,501 Ω 'dan 0,406 Ω 'a düşerek güç yoğunluğunu sırasıyla 141 W/kg ve 1140 W/kg değerine çıkarmıştır. Süperkapasitörün spesifik enerji ve spesifik güç yoğunluğunun diğer enerji depolama cihazları ile karşılaştırılmasını sağlayan Ragon grafiğinde her iki elektrot formu için de elde edilen noktaların literatürde belirtilen sınırlar içinde kaldığı görülmektedir. Süperkapasitör için spesifik enerji yoğunlukları tarama hızı arttıkça azalma göstermiş, spesifik güç yoğunlukları ise artış göstermiştir. Sıvı ve jel formda kullanılan elektrolitler için Ragon grafikleri Şekil 4.6'da gösterilmiştir.



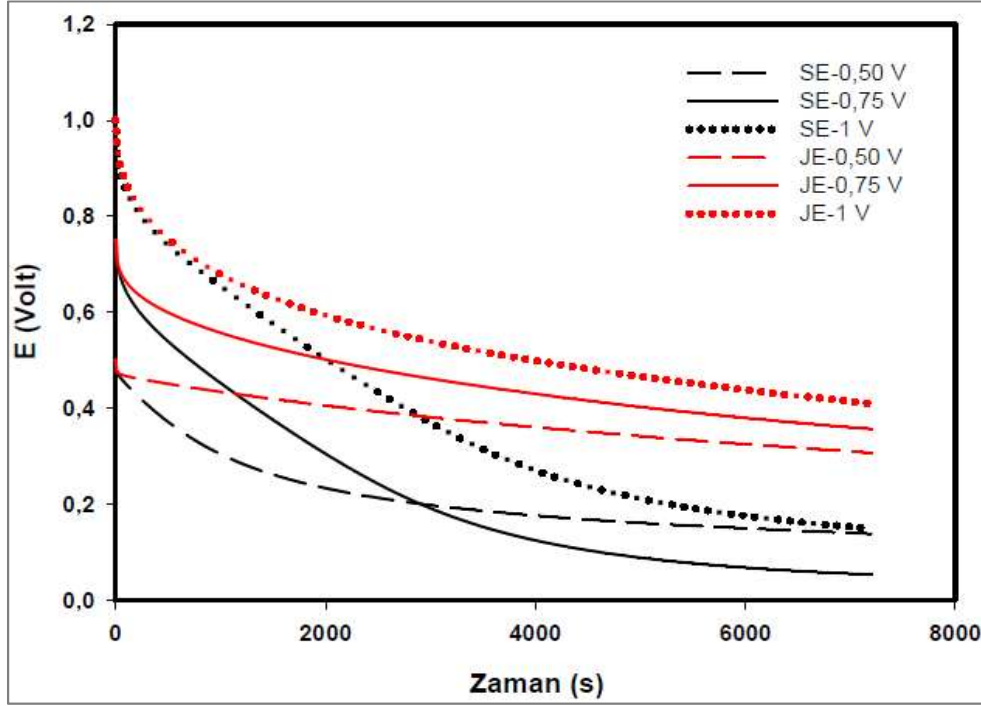
Şekil 4.6. Süperkapasitörün Ragon grafikleri

4.3. Self-Deşarj Deneyleri

Şarj edilmiş bir süperkapasitörün iç enerjisi deşarj durumuna göre daha fazla olduğundan termodinamik olarak varolan itici güç, bu enerjinin kendi kendine düşmesine neden olur. Self deşarj olarak adlandırılan potansiyeldeki bu değişimin, süperkapasitörün kullanım dışı olduğu durumlarda en az seviyede olması istenir. Şekil 4.7’de süperkapasitör elektrotların 1,0 M H_2SO_4 içeren sıvı ve jel formundaki elektrolitlerin kullanımı ile hazırlanan süperkapasitör hücresinin 0,5 V, 0,75 V ve 1,0 V seviyelerinde şarjlı durumdayken potansiyel düşüşlerini gösteren self deşarj eğrileri verilmiştir. Bu süreçte, süperkapasitör’ün istenilen voltaj değerine kadar şarj edildikten sonra, herhangi bir elektrik devresine bağlı olmaksızın kendi kendine deşarj işlemine maruz bırakıldığında, meydana gelen potansiyel düşüş hızının zamanla değişimi incelenmiştir. Her bir potansiyel için toplam şarj deşarj süresi 7200 sn olarak sabitlenmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi, süperkapasitör en iyi sonucu başlangıç potansiyelinin 0,5 V olduğu durumlarda jel formundaki elektrolit ile vermiştir. Potansiyel değeri 7200 s sonunda başlangıç değerine göre % 40 azalma göstererek doğrusala yakın bir davranış göstermiştir. Başlangıç potansiyelinin düşük olduğu durumlarda self deşarj hızı da azalma göstermiş, bu değer arttıkça voltaj değişimi de kademeli olarak azalarak deşarj eğrisinin doğrusal olarak kararlı bir hale gelmesi için geçen süre artmıştır. Sıvı form elektrolit kullanımı ile 1 V, 0,75 V ve 0,50 V başlangıç potansiyellerindeki yüzde azalış değerleri sırası ile % 90, % 93 ve % 70 olarak belirlenmiştir. Jel form elektrolit kullanımında ise bu değerler sırayla % 60, % 53 ve % 40 olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak sıvı ve jel form elektrolit kullanımı kapasitans, enerji ve güç yoğunluklarında belirgin bir fark oluşturmazken, jel form elektrolitte süperkapasitör çok daha iyi self-deşarj özelliği göstermiştir. Elektrolitin sıvı ve jel formlarının kendi aralarında self deşarj eğrileri EK- 2’de verilmiştir. Ayrıca süperkapasitör şarj edildikten sonra LED testi işlemine tabi tutulmuş ve deşarj sırasında LED’in uzun bir süre yandığı gözlemlenmiştir. Süperkapasitörün deşarj esnasındaki LED testi görüntüsü EK-2’de verilmiştir.

Aktif karbonun iletkenliğini arttırmak için grafit kullanılan diğer bir çalışmamızda [6] jel formundaki elektrolit içinde, elektrot bileşeni olarak 50 μm boyutunda grafit yerine mikron altı boyutlarda SC kullanılan bu çalışmadaki sonuçlar ile kıyaslanmıştır. Buna göre, grafit kullanılan elektrot sisteminde 0,1 A’lık akımda elde edilen spesifik kapasitans değeri yaklaşık % 15, enerji yoğunluğu ise % 10 oranında daha az elde edilirken, spesifik güç yoğunluğunda önemli bir artış ya da azalış meydana gelmemiştir. Spesifik kapasitans ve

spesifik enerji değerlerinde ortaya çıkan bu farklılıklar SC'nin aktif karbonun elektrotların iletkenliğini arttırmada grafit alternatif olarak kullanılabileceğini göstermiştir.



Şekil 4.7. Süperkapasitör'ün farklı başlangıç potansiyelleri durumunda sıvı ve jel formundaki elektrolitler içinde self-deşarj davranışları

SC'nin elektrot bileşeni olarak kullanıldığı bu çalışmada, elektrolitin sıvı ve jel formu elektrokimyasal özellikler açısından önemli farklılıklar göstermemiştir. Ancak jel formundaki elektrolit kullanımının bekleme anında faydalı enerjinin kapasitör içinde tutulması ve elektrolit kaçağı (leakage) gibi pratik uygulamalar açısından bakıldığında büyük öneme sahip olduğu ve süperkapasitörün performans özelliklerinin iyileştirilmesinde önemli avantajlar sağlayacağı görülmektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Enerjinin istenilen zamanda depolanması ve depolanan bu enerjinin ihtiyaç anında kullanılması, beraberinde mevcut depolama sistemlerinin geliştirilmesi ya da yeni enerji depolama sistemleri konusunda bitmeyen arayışlara yol açmıştır. Hibrit araçlar, taşınabilir cihazlar başta olmak üzere, gelişen teknolojiye paralel olarak kullanım alanı artan ve yüksek enerji depolama kabiliyetine sahip süperkapasitörler gün geçtikçe daha da önem kazanmaktadır. Elektroaktif materyaller içermeyen süperkapasitörlerde pillerde olduğu gibi şarj-deşarj çevrimlerinde kimyasal reaksiyonlar yer almadığından, yükler elektrot-elektrolit ara yüzeyinde büyük ölçüde elektrostatik mekanizma ile depolanmaktadır. Bu durum çevrim ömrü pillere göre çok daha uzun olan bir enerji depolama sistemi anlamına geldiğinden, son yıllarda yapılan çalışmalarda araştırmacılar bütün dikkatlerini süperkapasitörler için yeni elektrot materyalleri ve elektrolit türlerinin geliştirilmesi üzerine yoğunlaştırmışlardır.

Bu çalışmada süperkapasitör elektrotları ağırlıkça % 80 aktif karbon, % 10 SC ve % 10 PTFE bağlayıcı içeren bileşenlerden oluşmaktadır. Solvotermal sentez yöntemi ile kloroformdan elde edilen SC karbonun aktif karbon ile karıştırılması sonucu elde edilen elektrotların 1 M H_2SO_4 'ün sıvı ve jel formu içerisindeki elektrokimyasal özellikleri CV, GCD ve self-deşarj teknikleriyle incelenmiştir.

0-0,75 V potansiyel aralığı ve 10 mV/s tarama hızında gerçekleştirilen CV ölçümlerinde süperkapasitörün sıvı ve jel formunda elde edilen kapasitans eğrilerinin, çift tabaka kapasitörlerde elde edilen ideal eğrilere yakın davranış göstermesi yük ayrımının tamamen elektrostatik olarak gerçekleştiğini göstermiştir. Düşük akım yoğunluklu zorlanmış akım altında jel formundaki elektrolit kullanımının spesifik kapasite değerlerinde anlamlı bir farklılığa sebep olmadığı görülmüştür. Bu sonuç düşük akım yoğunlukları altında her ki elektrolit için de, iyonların elektrotlara göçü ve gözeneklere difüzyonu için yeterli zamanın olması ile açıklanabilir.

0-0,75 V potansiyel aralığı ve 0,02-0,2 A akım aralığında gerçekleştirilen GCD ölçümleri sonucunda elde edilen grafikler çift tabaka kapasitörlerde elde edilen karakteristik testere şeklinde ideale yakın şekiller vererek yük ayrımının tamamen elektrostatik olduğunu ve faradayik kapasiteye yol açan reaksiyonların gerçekleşmediğini göstermiştir. GCD

eğrilerinden deşarj eğrisinin eğimi ve gerekli eşitlikler yardımıyla süperkapasitörün spesifik kapasite, spesifik enerji ve güç yoğunluğu, kulombik verim ve ESR değerleri hesaplanmıştır. GCD eğrilerinde düşük akım yoğunluklarında şarj-deşarj sürelerinin daha uzun olduğu, akım yoğunluğunun artmasına bağlı olarak bu sürenin kısaldığı ve şarj-deşarj eğrilerinin daha dik hale geldiği görülmüştür. Şarj-deşarj sürelerinin kısaltılmasına bağlı olarak eğimde meydana gelen artış spesifik kapasitans değerlerinde azalmaya neden olmuştur. Sıvı ve jel form elektrolitler için en düşük akım yoğunluğunda spesifik kapasite değerleri sırasıyla 103 F/g ve 104 F/g olarak ölçülmüştür. En yüksek akım yoğunluğunda ise spesifik kapasite değerleri sıvı ve jel form elektrolit içerisinde sırasıyla 92 F/g ve 86 F/g olarak elde edilmiştir. Spesifik kapasite değerleri sıvı form elektrolitte başlangıç değerine göre % 10, jel form elektrolitte ise % 17 azalma göstermiştir. Güç çıkış yoğunluğu sıvı form elektrolitte başlangıç değerine göre % 87 oranında bir artış göstererek 1089 W/kg yükselirken, jel form için bu değer % 88 artarak 1140 W/kg olarak hesaplanmıştır. Enerji yoğunlukları ise sıvı ve jel formlarda sırasıyla % 48 ve % 46 oranlarında azalarak 3,89 Wsaat/kg ve 4 Wsaat/kg değerlerine düşmüştür. Spesifik enerji ve güç yoğunluklarına ait bu değerler Ragon grafiğinde süperkapasitör için deneysel noktaların, piller ve geleneksel kapasitörler arasında konumlandığı görülmüştür. Self-deşarj deney sonuçlarında ise belirlenen sürede en iyi performans değerini 0,5 V başlangıç potansiyelinden % 40'lık bir azalma ile jel formundaki elektrolit göstermiştir.

Aktif karbonun iletkenliğini arttırmak için grafit yerine solvotermal yöntem ile elde edilen mikron altı karbon kürelerin kullanımı, her iki elektrot formu için de spesifik kapasite ve spesifik enerji yoğunluklarında daha iyi sonuçlar verirken, spesifik güç yoğunlukları ve ESR değerlerinde ise hemen hemen aynı sonuçlar elde edilmiştir. Böylece iletkenliği arttırmak için grafit yerine solvotermal karbon kürelerin kullanılabileceği gösterilmiştir.

Süperkapasitörler için tasarlanan elektrotların gözenek boyutları elektrokimyasal özellikleri açısından oldukça önemlidir. Mikrogözenek yapısı elektrotların yüzey alanını büyük ölçüde arttırmasına rağmen gözenek boyutundan büyük elektrolit iyonlarının geçişine izin vermeyerek süperkapasitörün elektrokimyasal özelliklerinin zayıflamasına yol açmaktadır. Büyük gözenekler elektrokimyasal olarak küçük gözeneklere göre daha kolay erişim sağladığı için elektrot malzemesi olarak kullanılacak malzemede kontrollü olarak uniform yapıda olan mezogözenek dağılımı sağlanmalıdır. Elektrotların hazırlanmasında aktif

materyallerinin daha küçük bir hacim içinde daha büyük aktif yüzey sağlayacak şekilde tasarlanması, süperkapasitör performansın geliştirilmesinde önemli rol oynayacaktır.

KAYNAKLAR

1. Hadjipaschalis, I., Poullikkas, A. and Efthimiou, V. (2009). Overview of current and future energy storage technologies for electric power applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13 (6), 1513–1522.
2. Pathak, A., Singh, M., Chauhan, A., Anand, S. and Tyagi, V. (2016). Thermal energy storage: way of sustainable development. *International Journal of Scientific and Technical Advancements*, 2 (4), 7-12.
3. Çaliker, A. ve Özdemir, E. (Mayıs, 2013). *Modern enerji depolama sistemleri ve kullanım alanları*. 5 inci Enerji Verimliliği ve Kalitesi Sempozyumu’nda sunuldu, Kocaeli.0
4. Tutuş, A. (Ekim, 2009). *Türkiye enerji sistemi için bir zorunluluk, enerji depolama sistemleri*. 11 nci Türkiye Enerji Kongresi sunuldu, İzmir.
5. Mazman, M., Biçer, E., Kaypmaz, C., Yıldız, A., Uzun, D., ve Tırıs, M. (2010). *Solar Future 2010 Bildiriler Kitabı*. (Birinci Baskı). İstanbul: Özgün Yayınevi, 113-118.
6. Şahin, A., Balbaşı, M. ve Yıldırım, N. (Ağustos, 2016). *SiO₂ katkılı elektrolitler içinde süperkapasitör açık devre potansiyellerinin incelenmesi*. 12 nci Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi’nde sunuldu, İzmir.
7. Ibrahim, H., Ilinca, A., and Perron, C. (2007). Energy storage systems-characteristics and comparisons. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12 (5), 1221–1250.
8. Pienero, R., Leroux, F. and Beguin, F. (2006). A high-performance carbon for supercapacitors obtained by carbonization of a seaweed biopolymer. *Advanced Materials*, 18 (14), 1877–1882.
9. Pandolfo, T., Ruiz, V., Sivakkumar, S. and Nerkar, J. (2013). *Supercapacitors: materials, systems and applications*. (First edition). Australia: John Wiley & Sons, 69-75.
10. Chen, H., Cong, T., Yang, W., Tan, C., Li, Y. and Ding, Y. (2009). Progress in electrical energy storage system: A critical review. *Progress in Natural Science*, 19 (3), 291–312.
11. Riberio, P., Johnson, B. K., Crow, M., Arsoy, A. and Liu, Y. (2001). *Energy storage systems for advanced power applications*. Proceedings of the IEEE, 89 (12), 1744-1756.
12. Perera S.D., Liyanage A.D., Nijem N., Ferrarisv J.P., Chabal Y.J., Balkus Jr K.J. (2013). Vanadium oxide nanowire e graphene binder free nanocomposite paper electrodes for supercapacitors: A facile green approach. *Journal of Power Sources*, 230, 130-137.
13. Jayalakshmi, M. and Balasubramanian, K. (2008). Simple capacitors to supercapacitors - An overview. *International Journey of Electrochemical Science*, 3 (11), 1196-1217.

14. Frackowiak, E., Abbas, Q. and Beguin, F. (2013). Carbon/carbon supercapacitors. *Journal of Energy Chemistry*, 22 (2), 226–240.
15. Sharma, P. and Bhatti, T.S. (2010). A review on electrochemical double-layer capacitors. *Energy Conversion and Management*, 51 (12), 2901-2912.
16. Yu, A., Chabot, V. and Zhang, J. (2013). Fundamentals of electrochemical double-layer supercapacitors. Zhang, J. (Ed). *Electrochemical supercapacitors for energy storage and delivery*. First Edition. Canada: Taylor & Francis Group, pp. 37-95.
17. Burke, A. (2000). Ultracapacitors: why, how, and where is the technology. *Journal of Power Sources*, 91 (1), 37–50.
18. Li, X. and Wei, B. (2013). Supercapacitors based on nanostructured carbon. *Nano Energy*, 2 (2), 159–173.
19. Simon, P. and Gogotsi, Y. (2008). Materials for electrochemical capacitors. *Nature Materials*, 7 (11), 845-854.
20. Kötz, R. and Carlen M. (2000) Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, 45 (15), 2483-2498.
21. Lota, G., Centeno, T.A., Frackowiak, E. and Stoeckli, F. (2008). Improvement of the structural and chemical properties of a commercial activated carbon for its application in electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, 53 (21), 2210-2216.
22. Zhang, Y., Feng, H., Wu, X., Wang, L., Zhang, A., Xia, T., Dong, H., Li, X. and Zhang, L., (2009). Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (11), 4889-4899.
23. Dehghanpour, H. (2015). *Süperkapasitörler için Polipirol ve Farklı Yapılardaki Karbon Tabanlı Nanokompozitlerin Sentezi ve Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 4-25.
24. Kırçiçek, Y. (2016). *Yenilenebilir Enerji Kaynaklarında Destek İçin Kullanılan Batarya ve Ultrakapasitör Uygulama Birimlerinin Modellenmesi ve Analizi*. Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 10-30.
25. Wang, K., Wu, H., Meng, Y. and Wei, Z. (2014). Conducting polymer nanowire arrays for high performance supercapacitors. *Supercapacitors*, 10 (1), 14-31.
26. Qu, D. and Shi, H. (2002). Studies of the activated carbons used in double-layer supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 109 (2), 403–411.
27. Bagotsky, V. S., Skundin, A. M. and Volfkovich, Y. M. (2015). *Electrochemical power sources: Batteries, fuel cells, and supercapacitors*, (First Edition). The United States: John Wiley & Sons, 257-315.

28. Varol, G. A. (2012). *Elektrokimyasal Yolla Karbon Malzeme Yüzeyinde Sentezlenen Politiyofen ve Bazı Türevlerinin Süperkapasitör Aktif Materyali Olarak Kullanımı*. Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 35-44.
29. Vol'fkovich, Yu.M. and Serdyuk, T.M. (2002). Electrochemical capacitors. *Russian Journal of Electrochemistry*, 38 (9), 1043-1068.
30. Lu, X., Li, G. and Tong, Y. (2015). A review of negative electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Science China Technological Sciences*, 58 (11), 1799–1808.
31. Tao, Y. and Li. Z. (2014). Study on modeling and application of ultracapacitor. *IEEE Workshop on Advanced Research and Technology in Industry Applications*, 14 (6), 999-1002.
32. Wang,G., Zhang, L. and Zhang, J. (2012). A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews*, 41 (2), 797–828.
33. Ho, M. Y., Khiew, P. S., Isa, D. and Tan, T. K. (2014). A review of metal oxide composite electrode materials for electrochemical capacitors. *Nano: Brief Reports and Reviews*, 9 (6), 1-25.
34. Gonzalez, A., Goikolea, E., Barrena, J. A. and Mysyk, R. (2016). Review on supercapacitors: Technologies and materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58 (C), 1189–1206.
35. Stepniak, I., Galinski, M., Nowacki, Z., Wysokowski, M., Jakubowska, P., Bazhenov, V. V., Jakubowska, P., Leisegang, T., Ehrlich, H. and Jesionowski, T. (2016). A novel chitosan/sponge chitin origin material as a membrane for supercapacitors – preparation and characterization. *RSC Advances*, 6 (5), 4007-4013.
36. Coşkun, K. (2009). *Kimyasal ve Elektrokimyasal Yöntemlerle İletken Polimerlerin Sentezi ve Membran Uygulamaları*, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 2-29.
37. Saçak, M. (2004). *Polimer kimyası*. Ankara: Gazi Büro Kitabevi, 423-441.
38. Aili, M., Xiaomin, W. Tianbao, L., Xuguang, L. and Bingshe, X. (2007). Characteristics of carbon microspheres and study on its adsorption isotherms. *Materials Science and Engineering* , A 443 (1), 54–59.
39. Frackowiak, E. and Beguin, F. (2001) Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon*, 39 (6), 937-950.
40. Emmenegger, C., Mauron, P., Sudan, P., Wenger, P., Hermann, V. Gallay, R. and Züttel, A. (2003). Investigation of electrochemical double-layer (ECDL) capacitors electrodes based on carbon nanotubes and activated carbon materials. *Journal of Power Sources*, 124 (1), 321–329.

41. Kurzweil, P. (2015). Electrochemical double-layer capacitors. Moseley, P. T. and Garche, J. (Eds.) *Electrochemical energy storage for renewable sources and grid Balancing*. First Edition, USA: Elsevier, pp. 345-407.
42. Yaman, N., Öktem, T. ve Seventekin, N. (2007). Karbon liflerinin özellikleri ve kullanım olanakları. *Tekstil ve Konfeksiyon*, 30 (2), 90-95.
43. Levesque, A., Binh, V. T., Semet, V., Guillot, D., Fillit, R.Y., Brookes, M. D. and Nguyen, T.P. (2004). Monodisperse carbon nanopearls in a foam-like arrangement: a new carbon nano-compound for cold cathodes. *Thin Solid Films*, 464/465, 308– 314.
44. Gu, W., Wang, X. and Yushin, G. (2009). Nanostructured activated carbons for supercapacitors. X. Feng (Ed.), *Nanocarbons for advanced energy storage*. First Edition. Germany: John Wiley & Sons, pp. 1-29.
45. Göver, T., (2011). *6-(Ferrosenil)Hegzantiyol'ün Altın Elektrot Yüzeyindeki Elektrokimyasal Etkisinin ve Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 7-19.
46. Karabudak, F., (2013). *Voltametrik Yöntemler ve Uygulamaları*, Bitirme Tezi, Erciyes Üniversitesi Analitik Kimya Ana Bilim Dalı, Kayseri, 3-8.
47. Diab, Y., Venet, P., Gualous, H. and Rojat, G. (2009). Self-discharge characterization and modeling of electrochemical capacitor used for power electronics applications. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 24 (2), 510-517.
48. Yang, H. and Zhang, Y. (2011). Self-discharge analysis and characterization of supercapacitors for environmentally powered wireless sensor network applications. *Journal of Power Sources*, 196 (20), 8866– 8873.
49. Niu, J., Conway, E. and Pell, W.G. (2004). Comparative studies of self-discharge by potential decay and float-current measurements at C double-layer capacitor and battery electrodes. *Journal of Power Sources*, 135 (1), 332–343.
50. Conway, B., Pell, W.G. and Liu, T.C. (1997). Diagnostic analyses for mechanisms of self-discharge of electrochemical capacitors and batteries. *Journal of Power Sources*, 65 (1), 53-59.
51. Merino, C., Soto, P., Vilaplana-Ortego, E., Gomez de Salazar, M., Pico, F. and Rojo, M. (2005). Carbon nanofibres and activated carbon nanofibres as electrodes in supercapacitors. *Carbon*, 43 (3), 551–557.
52. Gamby, J., Taberna, P.L., Simon, P., Fauvarque, J.F. and Chesneau, M. (2001). Studies and characterisations of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 101 (1), 109-116.

53. Kim C. (2005). Electrochemical characterization of electrospun activated carbon nanofibres as an electrode in supercapacitors. *Journal of Power Sources* 142 (1), 382–388.
54. Portet, C., Taberna, P.L., Simon, P., Flahaut, E. and Laberty-Robert, C. (2005). High power density electrodes for Carbon supercapacitor applications. *Electrochimica Acta*, 50 (20), 4174-4181.
55. Mateyshina, Y., Ulihin, A., Samarov, A., Barnakov, C. and Uvarov, N. (2013). Nanoporous carbon-based electrode materials for supercapacitors. *Solid State Ionics*, 251 (15), 59-61.
56. Calvo E.G., Lufrano F., Staiti P., Brigandi A., Arenillas A. and Menendez J.A. (2013). Optimizing the electrochemical performance of aqueous symmetric supercapacitors based on an activated carbon xerogel. *Journal of Power Sources*, 241, 776-782.
57. Bichat, M.P., Raymundo-Pinero, E. and Be'guin, F. (2010). High voltage supercapacitor built with seaweed carbons in neutral aqueous electrolyte. *Carbon*, 48 (15), 4351-4361.
58. Zhang, X., Wang, X., Jiang, L., Wu, H. Wu, C. and Su, J. (2012). Effect of aqueous electrolytes on the electrochemical behaviors of supercapacitors based on hierarchically porous carbons. *Journal of Power Sources*, 216 (63), 290-296.
59. Toupin, M. B'elanger, D., Hill, I.R. and Quinn, D. (2005). Performance of experimental carbon blacks in aqueous supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 140 (1), 203–210.
60. Ruiz, V., Santamaria, R., Granda, M. and Blanco, C. (2009). Long-term cycling of carbon based supercapacitors in aqueous media. *Electrochimica Acta*, 54 (19), 4481–4486.
61. Roldan S., Gonzalez Z., Blanco C., Granda M., Menendez R., Santamaria R. (2016) Redox-active electrolyte for carbon nanotube-based electric double layer capacitors, *Electrochimica Acta*, 56, 3401-3405.
62. Kim S.J., Hwang, S. W. and Hyun, S.H. (2005). Preparation of carbon aerogel electrodes for supercapacitor and their electrochemical characteristics. *Journal of Materials Science*, 40 (3), 725– 731.
63. Ma, G., Fenga, E., Sunb, K., Penga, H., Lia, J. and Leia, Z. (2014). A novel and high-effective redox-mediated gel polymer electrolyte for supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 135, 461–466.
64. Yu H., Wu J., Fan L., Xu K., Zong X., Lin Y., Lin J. (2011). Improvement of the performance for quasi-solid-state supercapacitor by using PVA-KOH-KI polymer gel electrolyte. *Electrochimica Acta*, 56 (1), 6881-6886.

65. Kalpana, D., Renganathan, N.G. and Pitchumani, S. (2006). A new class of alkaline polymer gel electrolyte for carbon aerogel supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 157 (1), 621–623.
66. Chen, Q., Li, X., Zang, X., Cao, Y., He, Y., Li, P., Wang, K., Wei, J., Wud, D. and Zhu, H. (2014). Effect of different gel electrolytes on graphenebased solid-state supercapacitors. *RSC Advances*, 4, 36253-36256.
67. Jiang, L., Yan, J., Hao, L., Xue, R., Sun, G. and Yi, B. (2013). High rate performance activated carbons prepared from ginkgo shells for electrochemical supercapacitors. *Carbon*, 56 (17), 146-154.
68. Endo, M., Maeda, T., Takeda, T., Kim, Y. J., Koshiba, K., Hara, H. and Dresselhaus, M. S. (2001). Capacitance and pore-size distribution in aqueous and nonaqueous electrolytes using various activated carbon electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 148 (8), A910-A914.
69. Barzegar, F., Dangbegnon, J.K., Bello, A., Momodu, D.Y., Johnson, A.T., and Manyala N. (2015). Effect of conductive additives to gel electrolytes on activated carbon-based supercapacitors. *Aip Advances*, 71, 1-8.
70. Balbaş, M. Ve Şahin, A. (2015). Düşük aktif karbon içerikli simetrik süperkapasitör uygulaması. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 30 (4), 683-692.
71. Bleda-Martí'nez, M.J., Lozano-Castello, D., Morallo'n, E., Cazorla-Amoro's, D. and Linares-Solano, A. (2006). Chemical and electrochemical characterization of porous carbon materials. *Carbon*, 44 (13), 2642–2651.
72. Zhu, Y., Murali, S., Stoller, M. D., Ganesh, K. J., Cai, W., Ferreira, P. J., Pirkle, A., Wallace, R. M., Cychosz, K. A., Thommes, M., Su, D., Stach, E. A. and Ruoff, R. S. (2011). Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene. *Science*, 332 (6037), 1537-1541.
73. Sawant, S.Y., Somani, R.S., Newalkar, B. L., Choudary, N. V. ve Bajaj, H. C. (2009). Synthesis of submicron size hollow carbon spheres by a chemical reduction-solvothermal method using carbon tetrachloride as carbon source. *Materials Letters*, 63 (27), 2339–2342.
74. Afraz, A., Rafati, A. and Najafi, M. (2014). Optimization of modified carbon paste electrode with multiwalled carbon nanotube/ionic liquid/cauliflower-like gold nanostructures for simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid. *Materials Science and Engineering*, 44 (8), 58–68.

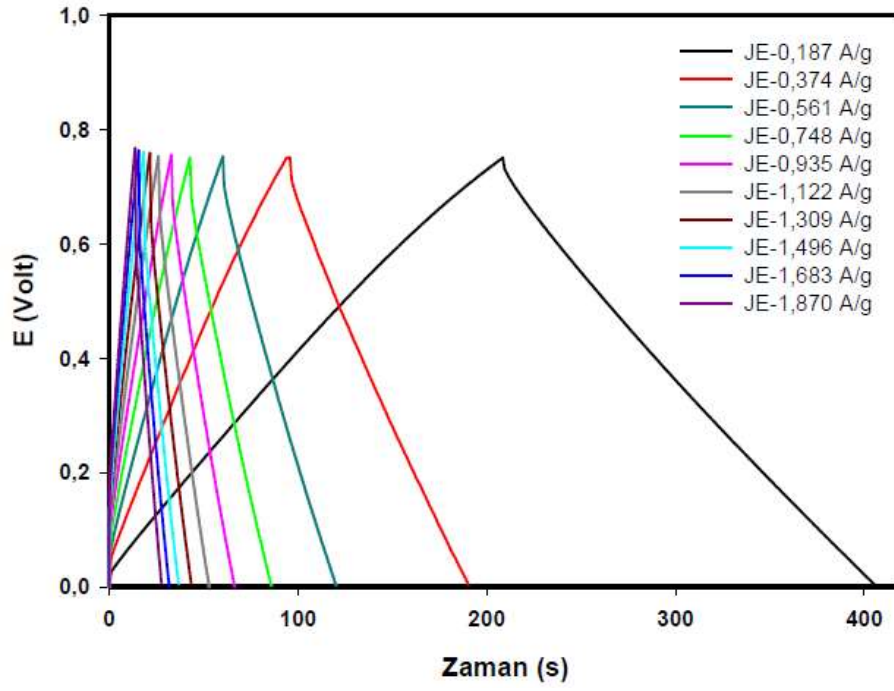
EKLER

EK-1. Süperkapasitör elektrotların jel form elektrolit içerisinde ölçülen GCD eğrileri yardımıyla elde edilen hesaplama sonuçları

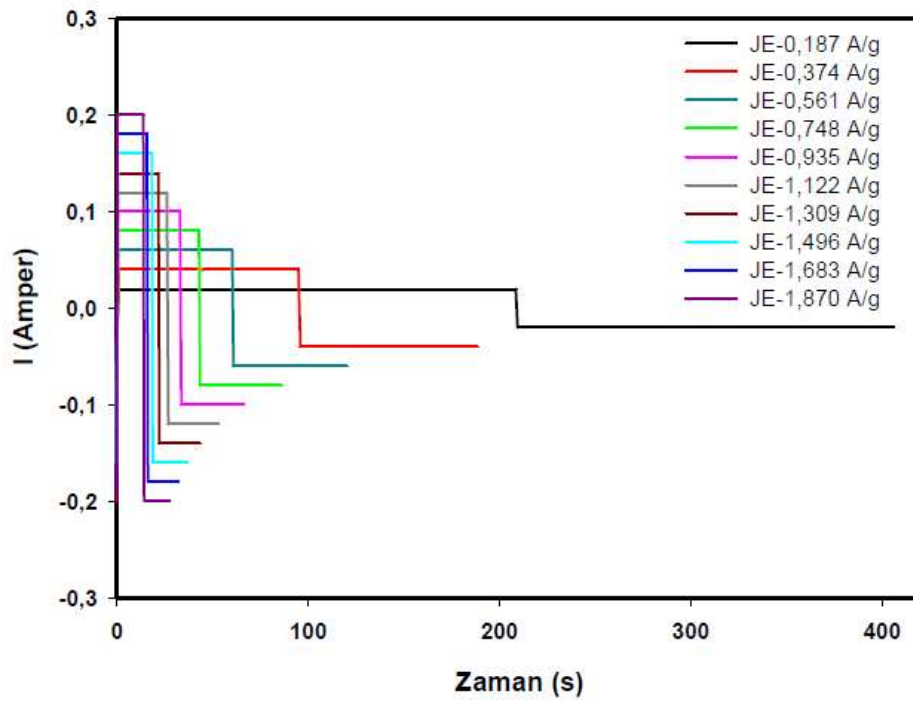
Çizelge 1.2. Süperkapasitör elektrotların jel form elektrolit içerisinde ölçülen GCD eğrileri yardımıyla elde edilen hesaplama sonuçları

	I (Amper)	A/g	t_s (s)	t_d (s)	ΔV (Volt)	C_{eff} (%)	ESR (Ω)	C_p (F/g)	E (Wsaat/kg)	P (W/kg)
SC-Jel Elektrolit	0,02	0,187	207,40	196,68	0,730	94,8	0,501	104,37	7,724	141,4
	0,04	0,374	95,24	92,65	0,711	97,3	0,486	100,02	7,024	272,9
	0,06	0,561	60,05	59,10	0,701	98,4	0,405	97,52	6,663	405,8
	0,08	0,748	43,19	42,21	0,688	97,7	0,387	94,92	6,241	532,3
	0,10	0,935	32,97	32,49	0,670	98,5	0,398	92,67	5,785	641,0
	0,12	1,122	26,48	25,89	0,657	97,8	0,387	91,38	5,480	761,9
	0,14	1,309	22,05	21,30	0,642	96,6	0,387	90,12	5,151	870,6
	0,16	1,496	18,26	17,96	0,626	98,4	0,388	89,64	4,879	977,9
	0,18	1,683	15,69	15,42	0,610	98,3	0,389	87,88	4,542	1060,4
	0,20	1,870	13,44	13,17	0,587	98,0	0,406	86,98	4,169	1139,5

EK-2. Süperkapasitör elektrotları için elde edilen çeşitli grafikler ve süperkapasitörün LED testi

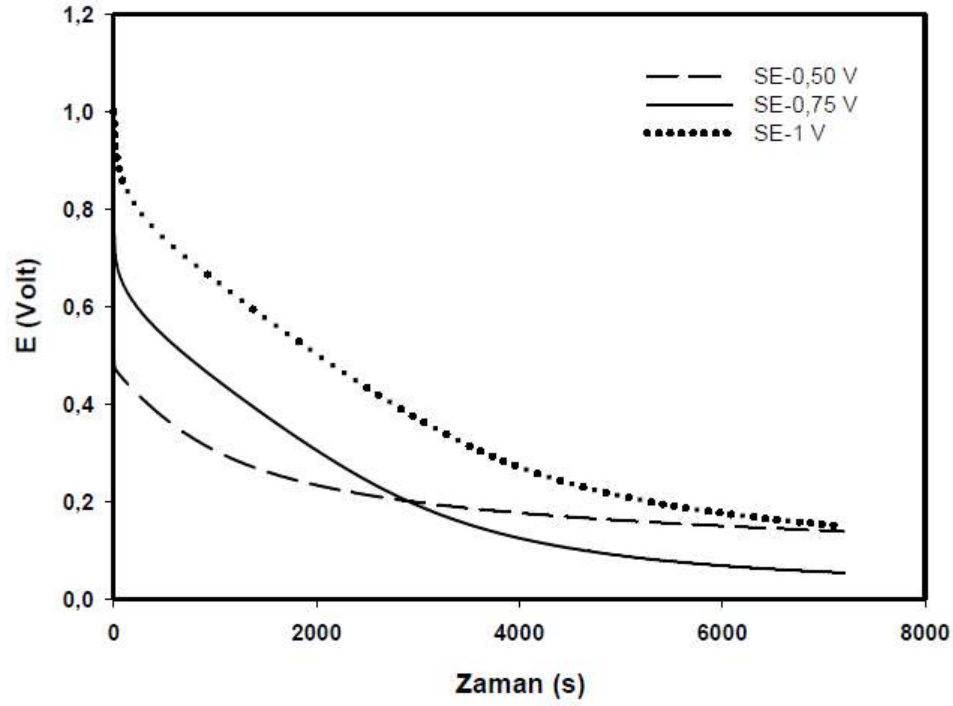


Şekil 2.1. Süperkapasitör elektrotların jel form içerisindeki GCD grafiği

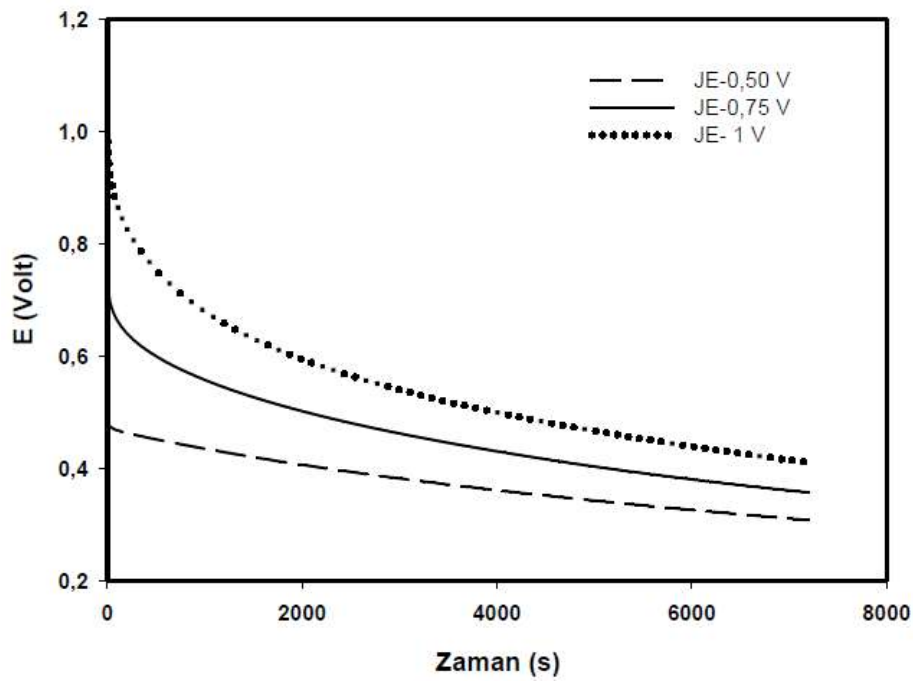


Şekil 2.2. Süperkapasitör elektrotların jel form içerisindeki akım-zaman grafiği

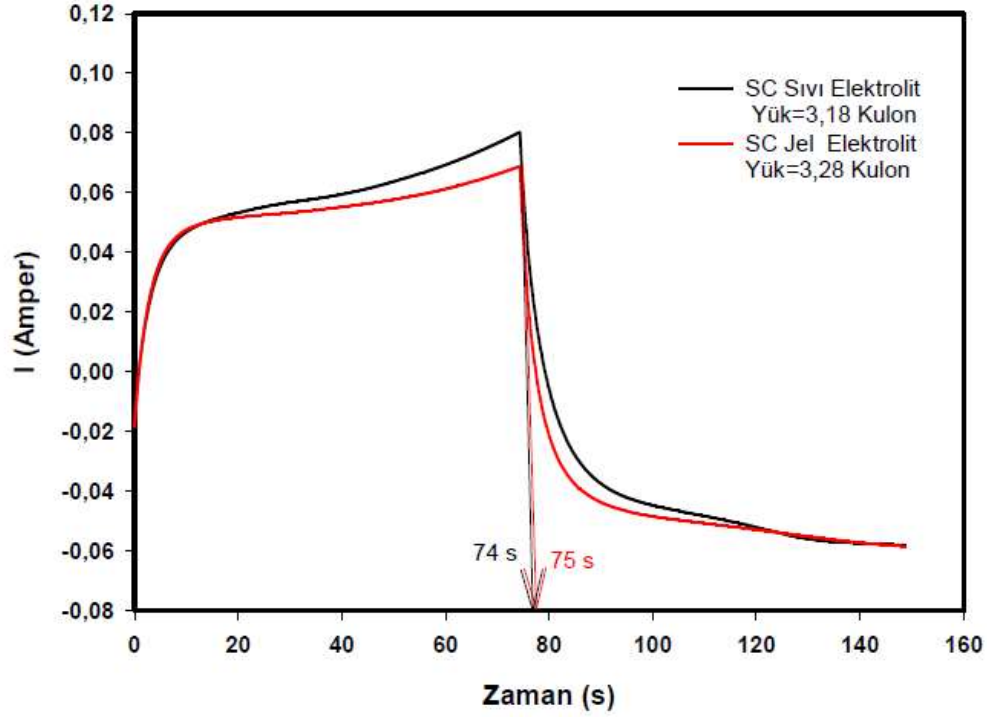
EK-2. (devam) Süperkapasitör elektrotları için elde edilen çeşitli grafikler ve süperkapasitörün LED testi



Şekil 2.3. Süperkapasitör elektrotların sıvı form elektrolit içerisindeki self-deşarj eğrileri



Şekil 2.4. Süperkapasitör elektrotların jel form elektrolit içerisindeki self-deşarj eğrileri
EK-2. (devam) Süperkapasitör elektrotları için elde edilen çeşitli grafikler ve süperkapasitörün LED testi



Şekil 2.5. Çevrimli voltametri eğrilerinden elde edilen akım-zaman grafiği



Resim 2.1. Süperkapasitörün deşarj esnasındaki LED testi

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : Yıldırım, Nilüfer
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 1988, Ankara
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0553 727 04 67
 e-mail : nilkmmmm@gmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Mühendisliği	2017
Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Mühendisliği	2012
Lise	Keçiören Etlik Lisesi	2005

İş Deneyimi

Yıl	Çalıştığı Yer	Görev
—	—	—

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

Şahin, A., Balbaş, M. ve Yıldırım, N. (2016). *SiO₂ Katkılı Elektrolitler İçinde Süperkapasitör Açık Devre Potansiyellerinin İncelenmesi*. 12. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi'nde sunuldu, İzmir.

Hobiler

Kitap okumak



GAZİ GELECEKTİR..