BİR SÜPERKAPASİTÖRÜN ELEKTRONİK MODELLEMESİ

Abdullah Metehan ŞAN
151405201

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Elektrik Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalı
Elektrik Elektronik Mühendisliği

Danışman: Doç. Dr. Nevin TAŞALTIN

İstanbul
T.C. Maltepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Haziran, 2019

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

ABDULLAH METEHAN ŞAN'ın "Süperkapasitörlerin Modellenmesi" başlıklı tezi 28.05.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Maltepe Üniversitesi Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği" nin ilgili maddeleri uyarınca Elektrik-Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans/~~Doktora tezi~~ oy birliğiyle/~~oy çokluğuyla~~, başarılı/~~başarısız~~ olarak kabul edilmiştir.

	Unvanı. Adı ve Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	Doç. Dr. Nevin TAŞALTIN	.....
Üye	Dr. Öğr. Üyesi Burhan Demir ÖNER	.....
Üye	Prof. Dr. Ayben KİLİSLİOĞLU	.....

Prof. Dr. İlter BÜYÜKDIĞAN
Enstitü Müdürü

	ŞEKİL ONAY SAYFASI	Doküman No	FR-105
		İlk Yayın Tarihi	20.12.2017
		Revizyon Tarihi	10.12.2018
		Revizyon No	01
		Sayfa	1/2

ŞEKİL ONAY SAYFASI

31/05/2019

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE,

Aşağıda bilgileri bulunan lisansüstü öğrencinin tezi şekil yönünden tarafımca incelenmiş ve Enstitüye teslim edilmesi uygun bulunmuştur.

Anabilim Dalı Başkanı
Dr. Öğr. Üyesi Burhan Demir ÖNER

ÖĞRENCİ BİLGİLERİ	
ADI SOYADI	Abdullah Metehan ŞAN
ÖĞRENCİ NUMARASI	151405201
ANABİLİM DALI	ELEKTRİK-ELEKTRONİK MÜHENDİSLİĞİ
PROGRAMI	(X) YÜKSEK LİSANS ( ) DOKTORA ( ) SANATTA YETERLİK
DANIŞMANI	Doç.Dr.Nevin TAŞALTIN
TEZ BAŞLIĞI	Bir Süperkapasitörün Elektronik Modellemesi
SAVUNMA TARİHİ	28/05/2019
e-posta	metehansan@gmail.com

İç Kapak	☒ Var ☐ Yok
Jüri Onay Sayfası	☒ Var ☐ Yok
Etik İlke ve Kurallara Uyum Beyanı	☒ Var ☐ Yok
İntihal Raporu	☒ Var ☐ Yok
Teşekkür Sayfası	☒ Var ☐ Yok
Öz (Başlık-Öz-Anahtar Sözcükler)	☒ Var ☐ Yok
Abstract (Title-Abstract-Key Words)	☒ Var ☐ Yok
İçindekiler	☒ Var ☐ Yok
Çizelgeler Listesi	☐ Var ☒ Yok
Şekiller Listesi (varsa)	☐ Şekil yok ☒ Uygundur ☐ Uygun Değildir
Kısaltmalar Listesi	☒ Var ☐ Yok
Tablolar Listesi (varsa)	☒ Tablo yok ☐ Uygundur ☐ Uygun Değildir
Ekler Listesi (varsa)	☒ Ek yok ☐ Uygundur ☐ Uygun Değildir
Özgeçmiş	☒ Var ☐ Yok
Sayfa Genişliği	☒ Uygundur ☐ Uygun Değildir

Hazırlayan İlgili Birim	Kalite Koordinatörü Dr. Öğr. Üyesi Şafak GÜNDÜZ	Kurumsal Yetkili Prof. Dr. Belma AKŞİT

(Doküman No: FR-105; Yayın Tarihi 20.12.2017; Revizyon Tarihi: ; Revizyon No:00)

	ŞEKİL ONAY SAYFASI	Doküman No	FR-105
		İlk Yayın Tarihi	20.12.2017
		Revizyon Tarihi	10.12.2018
		Revizyon No	01
		Sayfa	2/2

Yazı Tipi	☒ Uygundur ☐ Uygun Değildir
Referans Kullanımı	☒ Uygundur ☐ Uygun Değildir
Kaynakça Yazımı	☒ Uygundur ☐ Uygun Değildir
Ekler (varsa)	☒ Ek yok ☐ Uygundur ☐ Uygun Değildir

Dr. Öğr. Üyesi Erdal GÜVENOĞLU

İmza

Hazırlayan	Kalite Koordinatörü	Kurumsal Yetkili
İlgili Birim	Dr. Öğr. Üyesi Şafak GÜNDÜZ	Prof. Dr. Belma AKŞİT

(Doküman No: FR-105; Yayın Tarihi 20.12.2017; Revizyon Tarihi: ; Revizyon No:00)

maltepe üniversitesi	ETİK İLKE VE KURALLARA UYUM BEYANI	Doküman No	FR-178
		İlk Yayın Tarihi	01.03.2018
		Revizyon Tarihi	
		Revizyon No	00
		Sayfa	1/1

ETİK İLKE VE KURALLARA UYUM BEYANI

31/05/2019

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarından bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilmeyen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; çalışmanın Maltepe Üniversitesinde kullanılan "bilimsel intihal tespit programı" ile tarandığını ve öngörülen standartları karşıladığını beyan ederim.

Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm.

Abdullah Metehan ŞAN

Hazırlayan İlgili Birim	Kalite Koordinatörü Dr. Öğr. Üyesi Şafak GÜNDÜZ	Kurumsal Yetkili Prof. Dr. Belma AKŞİT

(Doküman No: FR-178; Yayın Tarihi: 01.03.2018; Revizyon Tarihi: ; Revizyon No:00)

BİR SÜPERKAPASİTÖRÜN ELEKTRONİK MODELLEMESİ

ORIJINALLIK RAPORU

%3	%3	%0	%
BENZERLIK ENDEKSI	İNTERNET KAYNAKLARI	YAYINLAR	ÖĞRENCI ÖDEVLERI

BIRINCIL KAYNAKLAR

1	www.elektrikport.com İnternet Kaynağı	%1
2	tr.wikipedia.org İnternet Kaynağı	%1
3	www.fbe.anadolu.edu.tr İnternet Kaynağı	%1
4	www.farbamuhendislik.com.tr İnternet Kaynağı	%1
5	www.maltepe.edu.tr İnternet Kaynağı	%1

Alıntıları çıkart	Kapat	Eşleşmeleri çıkar	< %1
Bibliyografyayı Çıkart	Kapat		

Uygundur.
Doç. Dr. Nesrin Tezcan

TEŞEKKÜR

Tezimi hazırlamamda bana her zaman yol gösterici olan ve benden desteğini esirgemeyen Sayın Hocam Doç. Dr. Nevin TAŞALTIN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü'nün laboratuvar altyapısını kullanmamı sağlayan Sayın Dr. Cihat TAŞALTIN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca her daim yanımda olan ve destekleyen canım aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Abdullah Metehan ŞAN

HAZİRAN, 2019

ÖZ

BİR SÜPERKAPASİTÖRÜN ELEKTRONİK MODELLEMESİ

Abdullah Metehan ŞAN
Yüksek Lisans Tezi
Elektrik Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalı
Elektrik Elektronik Mühendisliği Tezli Yüksek Lisans Programı
Danışman: Doç. Dr. Nevin TAŞALTIN
Maltepe Üniversitesi Fen Bilimeri Enstitüsü, 2019

Enerji depolama özelliği yüksek olan süperkapasitör üretmek için yeni elektrot malzemelerinin veya elektrolitlerin geliştirilmesi son derece önemlidir. Süperkapasitör konusunda araştırmalar yapan araştırmacılar, özgün elektrot geliştirilmesi ve özgün elektrolit geliştirilmesi konularına odaklanmıştır. Literatürde, enerji depolama aygıtı üretiminde Fitalosiyanin içerikli elektrotlar kullanıldığında, Fitalosiyanin iyon çekimini artırdığı için spesifik kapasitansta ve enerji yoğunluğunda artışlar gözlenmiştir. Literatürde son birkaç yıldır, GO-NiPc kullanılarak organik güneş hücresi, sensör ve batarya üretilen deneysel araştırmalar ve teorik araştırmalar mevcuttur. GO-NiPc kompozitin yük transferinin yüksek olduğu bu araştırmalarda gösterilmiş olmasına rağmen GO-NiPc kompozit kullanılarak süperkapasitör üretilen herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu tez kapsamında, GO-NiPc kompozit kullanılarak elektrot üretilmesi ve süperkapasitörlerde kullanımına yönelik GO-NiPc kompozit filmin elektrokimyasal performansının araştırılması literatürde bir ilktir, bu açıdan tez özgün niteliğe sahiptir. Bu tezde GO-NiPc nanokompozit, başka malzemelerle son birkaç yıldır yapılan kompozit hazırlama araştırmalarında iletkenliğin artmasını sağlayan yenilikçi bir metod olan dondurularak kurutma metoduyla hazırlanmıştır. GO-NiPc nanokompozitin dondurularak kurutma metoduyla hazırlanması literatürde bir ilktir, bu açıdan da tez özgün niteliğe sahiptir. GO-NiPc nanokompozit elektrotun, GO ve NiPc elektrotlara kıyasla daha yüksek redoks aktivitesine sahip olduğu için daha yüksek spesifik kapasitans gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır. GO-NiPc nanokompozit elektrot için elde edilen en yüksek spesifik kapasitansı 295 Fg^{-1} elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Süperkapasitör, Fitalosiyanin, Grafen Oksit, Elektrot, Kapasitans.

ABSTRACT

ELECTRONIC MODELLING OF A SUPERCAPACITOR

Abdullah Metehan ŞAN
Master Thesis
Electric Electronic Engineering Department
Electric Electronic Engineering Programme Graduate Program With Thesis
Thesis Advisor: Assoc. Prof. Nevin TAŞALTIN
Maltepe University Instutute of Science, 2019

It is extremely important to develop new electrode materials or electrolytes to fabricate supercapacitors with high energy storage capacity. Researchers in the field of supercapacitor have focused on the development of novel electrodes and electrolytes. In the literature, there are experimental and theoretical researches on organic solar cells, sensors and batteries using GO-NiPc for the last few years. Although the GO-NiPc composite has been shown to be of high charge transfer, there is no study to produce supercapacitors using GO-NiPc composite. In this thesis, the electrochemical performance of GO-NiPc composite film for the fabrication of electrodes using GO-NiPc composite and its use in supercapacitors is the first in the literature. In this thesis, GO-NiPc nanocomposite was prepared by hydrothermal freeze-drying method which is an innovative method for increasing the conductivity in the composite preparation studies which have been made for the last few years with other materials. The preparation of GO-NiPc nanocomposite by hydrothermal freeze-drying method is the first in the literature, and in this respect, this is the second novelty of the thesis. It has been concluded that the GO-NiPc nanocomposite electrode has higher specific capacitance as it has higher redox activity than GO and NiPc electrodes. The highest specific capacitance obtained for the GO-NiPc nanocomposite electrode was obtained 295 Fg-1.

Keywords: Supercapacitor, Phthalocyanine, Graphene Oxide, Electrode, Capacitance.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR……..……....i

ÖZ……...……..……..ii

ABSTRACT ……...…….…….iii

İÇİNDEKİLER…….iv

ŞEKİLLER LİSTESİ……..……..vi

KISALTMALAR LİSTESİ…….. ……..…viii

ÖZGEÇMİŞ……...x

BÖLÜM 1: GİRİŞ……...……..1

1.1 Süperkapasitörler…….2

1.2 Süperkapasitörlerin Kullanım Alanları……8

1.3 Süperkapasitör Üretiminde Kullanılan Aktif Malzemeler……..10

1.3.1 Aktif Karbon……...10

1.3.2 Karbon Nanotüpler……..11

1.3.3 Grafen…….11

1.3.4 Metal Oksit……..11

1.3.5 İletken Polimerler……12

1.3.5.1 Fitalosiyaninler……12

1.3.5.1.1 Metal Ftalosiyaninler……13

1.3.5.1.1.1 Nikel Ftalosiyanin……..15

BÖLÜM 2: BİR SÜPERKAPASİTÖRÜN ELEKTRONİK MODELLEMESİ…….17

2.1. Kapasitörün Şarj ve Desarj Grafiklerinin Bulunması……..…….…….17

2.1.1. Kapasitörün Şarj Edilmesi……..……17

2.1.2 Kapasitörün Desarj Edilmesi……...20

2.2 Süperkapasitör Modellemesi…….22

2.3 Nikel Fitalosiyanin - Grafen Oksit Kompozit (İkili Malzeme) Elektrot İçeren Süperkapasitör Modellemesi……24

BÖLÜM 3: SÜPERKAPASİÖRLER İÇİN NİKEL FİTALOSİYANİN - GRAFEN OKSİT KOMPOZİT ELEKTROT ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU……..…..25

BÖLÜM 4: SONUÇ VE BULGULAR……...30

KAYNAKÇA……..34

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1. Kapasitör Çeşitleri……..……..3

Şekil 2. Süperkapasitör Enerji Yük Birikimi……..……5

Şekil 3. Elektriksel Çift Tabaka Kapasitörün Yapısı……..……5

Şekil 4. Helmholtz Modeli, Gouy ve Chapman Modeli, Stern Modeli...……7

Şekil 5. Kapasitör Şarj Devresi…….……17

Şekil 6. Kapasitör Zamana Bağlı Şarj Yük Grafigi……...……19

Şekil 7. Kapasitör Zamana Bağlı Şarj Akım Grafigi…….……20

Şekil 8. Kapasitör Şarj Devresi…….……20

Şekil 9. Kapasitör Zamana Bağlı Deşarj Yük Grafigi……...……21

Şekil 10. Kapasitör Zamana Bağlı Deşarj Akım Grafigi……..……22

Şekil 11. Süperkapasitör Modeli……..22

Şekil 12. Yeni Süperkapasitör Modeli……..22

Şekil 13. Yeni Eş Değer Devre Süperkapasitör Modeli……23

Şekil 14. Son Süperkapasitör Modeli……...24

Şekil 15. Çoklu Malzemeli Elektrot İçeren Kapasitör Modeli……..24

Şekil 16. İkili Malzemeden İbaret Elektrotlar İçeren Süperkapasitörün Eşdeğer Devre Modeli……..……24

Şekil 17. NiPc moleküler yapısının şematik görünümü……25

Şekil 18. Hazırlanan GO-NiPc nanokompozit filmin (a) yüzey görüntüsü, (b) XRD analizi……...26

Şekil 19. (a) 5 mV s-1 tarama hızında GO, NiPc ve GO-NiPc nanokompozit elektrotların CV eğrileri, (b) farklı tarama hızlarında GO-NiPc nanokompozit elektrotun CV eğrileri, (c) GO, NiPc ve GO-NiPc nanokompozit spesifik kapasitans değişimi,
(d) GO-NiPc nanokompozit elektrotun 100 mVs-1 tarama hızında 1000 CV döngülerine eşlik eden kapasitans değerleri…….27

Şekil 20. Hazırlanan (a) GO, (b) NiPc ve (c) GO-NiPc elektrotların galvanostatik şarj-deşarj eğrileri……...28

Şekil 21. Hazırlanan (a) GO, (b) NiPc ve (c) GO-NiPc elektrotların Nyquist grafikleri...29

Şekil 22. GO-NiPc Nanokompozit Elektrotun Süperkapasitör Eşdeger Devresi……33

.

KISALTMALAR LİSTESİ

A : Amper

mA : Miliamper

µA : Mikroamper

E : Enerji

V : Volt

C : Degişken Kapasite

Co : Sabit Kapasite

Vc : Değişken Kapasitör Hücre Voltajı

W : Watt

Q : Yük

H : Henry

P : Güç

F : Farad

Li : Lityum

N : Azot

Ni : Nikel

Cd : Kadmiyum

NiCd : Nikel Kadmiyum

NiMh : Nikel Metal-Hibrid

LiPo : Lityum Polimer

EDLC : Çift Tabaka Kapasitör

Co2 : Karbondioksit

SWCNT : Tek Duvarlı Karbon Nanotüp

MWCNT : Çok Duvarlı Karbon Nanotüp

ECG : Elektro Kardiyografi

c : Coulomb

a : Elektrot Malzemenin Alanı

d : Elektrotlar Arası Mesafe

ε : Dielektrik Sabiti

ε_o : Boşluğun Geçirgenliği

ε_r : Dielektrik Malzemenin Geçirgenliği

Resr : Eşdeğer Seri Direnç

Hz : Herz

kHz : Kilo Herz

mHz : Mili Herz

Wh : Watt Henry

Kg : Kilo Gram

Td : Desarj Süresi

Tc : Şarj Süresi

NiPc : Nikel Ftalosiyanin

ÖZGEÇMİŞ

1993 yılında Üsküdar ’ da doğdum. Babam mali müşavir, annem ev hanımı. Üç kardeşim var.

Halide Edip İlkokulunu (2004), Pendik Merkez Ortaokulunu (2007), Pendik Anadolu Lisesini (2011), Fatih Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Elektrik-Elektronik Mühendisliği (2015), Maltepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Elektrik-Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalı (2019) yıllarında bitirdim.

2016-2018 yıllarında ileri derece İngilizce eğitimi aldım. 2011 yılında B sınıfı sürücü belgesi aldım. 2018 yılında Enerji Yöneticisi Unvanını aldım.

2016-2019 yılları arasında Entegre Mühendislikte Elektrik Elektronik Mühendisi unvanı ile serbest mühendis müşavir olarak çalıştım

Yürüyüş yapmayı, bağlama çalmayı, bisiklete binmeyi, seyahat etmeyi, kitap okumayı, film izlemeyi çok severim.

Abdullah Metehan ŞAN

BÖLÜM 1: GİRİŞ

Günümüzde gelişen teknolojiyle birlikte mobil cihazların artması, petrol kaynaklarındaki azalma ve artan karbondioksit salınımı nedeniyle daha çevreci ve akılcı enerji depolama teknolojilerine ihtiyaç doğmuştur.

Mobil teknolojide kullanılan pillerin uzun şarj deşarj süreleri, çevrim ömürlerinin kısa olması ve çevreye olan zararları nedeniyle bunlara alternatif olarak kısa sürede şarj deşarj sürelerine sahip ve çevre dostu olmalarından dolayı gözler süperkapasitörler üzerine çevrilmiştir.

Süperkapasitörler yüksek özgül güce sahip sistemler olup, geniş güç yelpazeleri ve yüksek enerji değerleri ile ulaşımda ve çeşitli uygulamalarda yakıt hücreleri ve bataryaların alternatifi konumundadırlar. Özellikle son yıllarda diz üstü bilgisayarlar, cep telefonları, dijital kameralar gibi taşınabilir elektronik cihazların, yeni üretilen elektrik motorlu ve hibrit araçların popüleritesinin artması, çevreyle barışık, yüksek kapasiteli enerji depolayan sistemlerin gereksinimine neden olmuştur (Winter ve Brood, 2004).

Bundan dolayı, bilimsel çalışmalar küçük boyutlarda farklı bataryaların ve yüksek kapasiteli kapasitörlerin oluşmasına odaklanmıştır (Burke, 2000). Süper kapasitörler, güç kapasitörler, elektrokimyasal kapasitörler veya elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler olarakta bilinen süper kapasitörler geleneksel kondansatörlere göre çok daha büyük enerji yoğunluğuna, kısa dolum süreleri ve uzun ömür gibi avantajlara sahip ideal güç depolayıcı sistemlerdir (Zhang ve Zhao, 2009).

1.1 Süperkapasitörler

Kapasitör, bir elektrik yükünü kısa süreliğine depolaya bilmek için kullanılan elektronların kutuplarına ayrılarak elektrik alan içinde depolayan devre elemanıdır. Bir yalıtkan malzemenin iki metal elektrot arasına yerleştirilmesi ile oluşur.

Kapasitör ilk olarak 1745 yılında, Hollandalı bilim insanı elektrostatik alanında çalışma yapan Leyden Üniversitesi profesörlerinden Pieter Van Musschenbroek tarafından elektrik yükünü depolamak amacı ile bulunmuştur. Yaptığı buluşun ismine Leyden Şişesi denilmiştir. Leyden şişesi içine metal bir çubuk batırılmış, yarısına kadar su veya cıva ile doldurulmuş cam şişeden oluşmaktadır. Dielektrik ortamını cam şişenin oluşturduğu bu tarihteki ilk bilinçli olarak yapılmış kapasitör, elektriğin depolanarak çeşitli deneylerde bir kaynak olarak kullanılabilmesi sağlanmıştır.

Kapasitans C Coulomb, Q iletken elektrot üzerindeki yükün voltaja (V) oranı anlamına gelmektedir.

$$C = \frac{Q}{V} \tag{1}$$

Bir kapasitörün kapasitans değeri, iletken elektrot malzemenin alanı (a) ve dielektrik malzemenin dielektrik sabiti (ε) ile doğru orantılıdır. İletken elektrotlar arası mesafe (d) için ise ters orantılıdır.

$$C = \frac{\varepsilon x A}{d} \tag{2}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r \tag{3}$$

Burada ε dielektrik sabiti, ε_0 boşluğun geçirgenliği ve ε_r dielektriğin malzemenin geçirgenliğinin çarpımıdır.

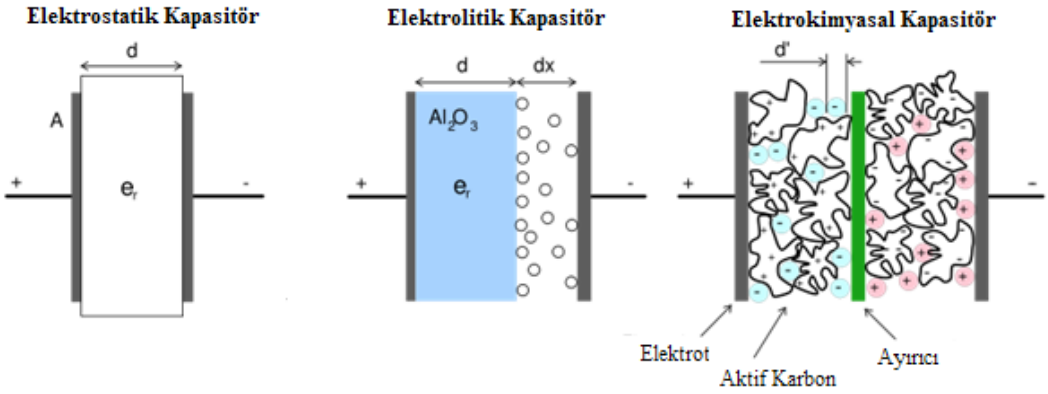
Kapasitörün gücü bulmak istenirken, kapasitörün iç dirençleri dikkate alınmalıdır. Kapasitörün iç dirençlerini ESR (eşdeğer seri direnç) adı altında birleştirerek dikkate alınacaktır. Kapasitörün seri direnci voltajı belirli bir miktarda düşüreceği için bu durumda deklem aşağıdaki gibi olucaktır.

$$P_{max} = \frac{V^2}{4ESR} \tag{4}$$

Kapasitörün içerisinde tuttuğu enerji E ile kapasitörün içerisindeki kapasite C ve voltaj V miktarı ile doğru orantılıdır.

$$E = \frac{1}{2}\ x\ C\ x\ V^2 \tag{5}$$

Kapasitör, elektrolitik, elektrostatik, elektrokimyasal kapasitör olmak üzere üçe ayrılır.



Şekil 1. Kapasitör Çeşitleri (arslan, 2012).

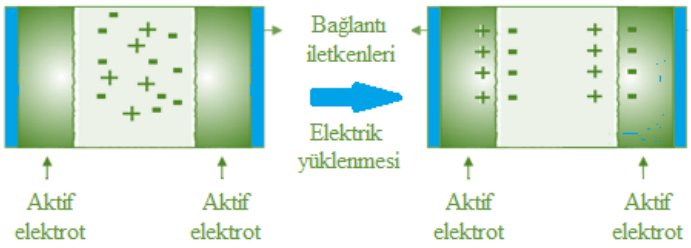
Elektrostatik kapasitörler klasik olarak iki iletken arasındaki yalıtkan madde ile oluşmaktadır. Elektronların kutuplarına ayrılarak elektriksel alan içerisinde depolanması prensibine dayanarak enerji depolayan devre elemanıdır. Kapasitörde şarj potansiyel fark oluşması ile gerçekleşmektedir. Elektrostatik kapasitörde iletken plakaların üzerinde sağ ve sol plakada ayrı ayrı pozitif ve negatif yüklerin birbirinden ayrılarak depolanma esasına sahiptir. Elektrostatik kapasitörler kısaca en basit kapasitör türüdür.

Elektrostatik kapasitörler yapısı gibi elektrolitik kapasitörlerinde yapısı aynıdır. Elektrolitik ve elektrostatik kapasitörün arasındaki fark elektrostatik kapasitörlerde elektrotlar doğrudan elektrolit tuzu ile temas halindedir.

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 (Yu, 2013). Elektrostatik kapasitörlere göre yaklaşık 10 kat daha yüksek enerji yoğunluğuna sahiptirler. Çalışma frekansları genellikle 10-20 kHz aralığındadır. Elektrolitik kapasitörler, pürüzlü bir metal yüzey üzerinde oluşturulmuş ince ve yüksek dielektrik sabitine sahip bir dielektrikten yararlanılarak üretilir (alpayım, 2014). Elektrolitik kapasitörler genel olarak otomobiller, uçaklar, uzay araçları, bilgisayarlar, monitörler, kişisel bilgisayarların ana kartları ve diğer elektronikler için güç kaynağı olarak kullanılmaktadır (Jayalakshmi, 2008).

Elektrokimyasal kapasitörler, elektrolitik ve elektrostatik kapasitörlere kıyasla grafen teknolojisi ile birlikte çok yüksek bir yüzey alanına sahiptir. Bu sayede diğer kapasitörlere göre çok daha fazla (yaklaşık 10000-15000) kata kadar enerji depolama kapasitesine sahiptirler. Bu nedenle elektrostatik kapasitörler için kapasitans değerleri genellikle mikro ve mili farad aralığında iken, elektrokimyasal kapasitörler ile kilo farad aralığı mümkün kılınmaktadır (alpayım, 2014).

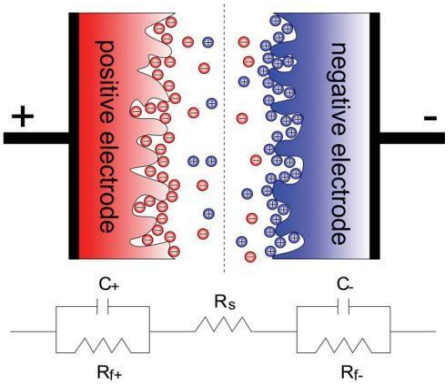
Kapasitörler ile süperkapasitörlerin çalışma sistemleri birbirine benzemektedir. Ancak enerji depolama sistemleri birbirlerinden farklıdır. Kapasitörde enerji yükleri levha üzerinde birikirken, süperkapasitörlerde enerji yükleri elektrot ve elektrolit ayırıcı üzerinde birikmesi ile gerçekleşmektedir. Bu enerji yüklerinin depolama sistemi ile süperkapasitörler yüksek kapasite değerlerine ulaşmaktadır. Aşagıdaki şekilde örnek olarak mevcuttur.



Şekil 2. Süperkapasitör Enerji Yük Birikimi.

Süperkapasitörler enerji depolama sistemlerine göre elektriksel çift tabaka kapasitörler (EDLC), pseudokapasitörler ve hibrit kapasitörler olmak üzere üçe ayrılır.

Elektriksel çift tabaka kapasitörler hakkındaki ilk çalışmalar 19. yüzyılda bilim insanları tarafından yapılan çalışmalar ile başlamıştır. Bu teknoloji üzerine bilinen ilk patent 1957 yılında Becker tarafından alınmış ve içeriği itibarı ile metalik bir akım toplayıcı üzerine yüksek yüzey alanına sahip bir karbon kaplanarak sülfürik asit çözeltisi içine daldırılması üzerinedir (cura, 2015). Elektriksel çift tabaka kapasitörler, enerji depolama mekanizması olarak iletken bir yapı olan elektrot ve elektrolit çözeltisi arasındaki temas yüzeyleri arasında elektronik ve elektrolitik yüklerin ayrılması esasına dayanır (kılıç, 2014). Kapasitörün şarj sürecince, elektronlar dış akım kaynağı aracılığıyla pozitif elektrottan negatif elektroda transfer edilir. Elektrolitten iyonlar elektrot boyunca hareket ederler. Deşarj süresi boyunca da elektronlar negatif elektrottan pozitif elektroda doğru hareket ederler (arslan, 2012).



Şekil 3. Elektriksel Çift Tabaka Kapasitörün Yapısı.

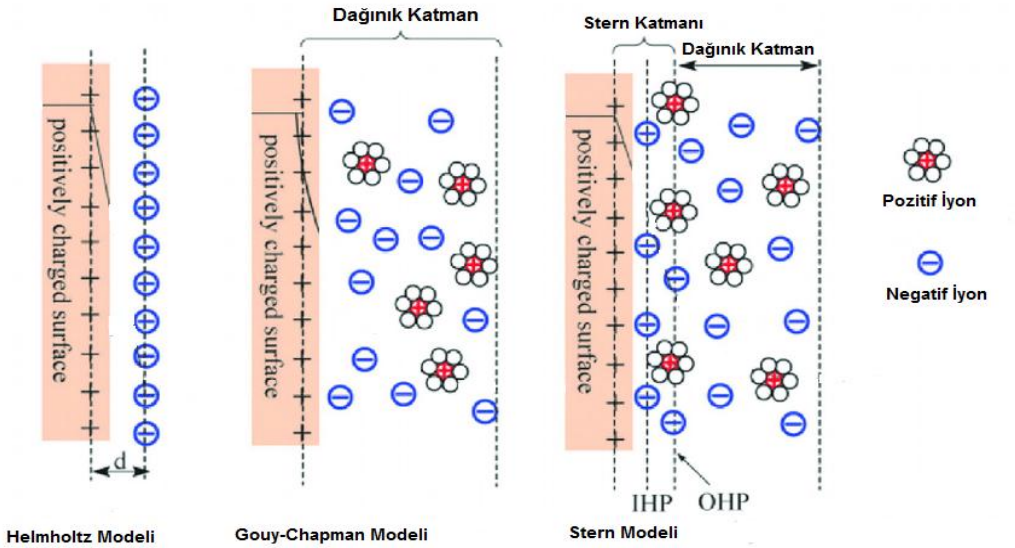
Elektriksel çift tabaka kapasitörlerin kapasitansları için 19. yüzyıldan itibaren başlayan bazı teoriler vardır. Bu teoriler Helmboltz modeli, Gouy ve Chapman modeli ve Stern modeli olarak da bilinmektedir (**Şekil 4**).

1879 yılında Helmholtz[1] tarafından ilk çift tabaka modelinin nasıl olduğu aydınlatılmaya çalışılmıştır ve ilk çift tabaka modeli Helmholtz tarafından ileri sürülmüştür. Helmholtz modelinde pozitif yüklü metal yüzey ile iyon tabakasının etkileşimini açıklamaya çalışmıştır. Fakat Helmholtz' un öne sürdüğü modelde elektrolit yoğunluğunu tam olarak açıklayamamıştır iyonların serbest hareket etmediğini öne sürmüştür.

Gouy&Chapman modeli 1919 yılında Helmholtz modelindeki birtakım düzenlemeler ile ortaya çıkmıştır. Helmholtz modelinden farklı olarak iyonların serbest hareket ettiğini öne sürmüşlerdir.

Sten ise 1924 yılında yeni bir model ileri sürmüştür. Bu yeni modelde Helmholt ve Gouy&Chapman modelini birleştirmiştir. Stern[2] modelinde iyonların farklı büyüklüklerde olabileceğini ve farklı yük merkezlerinde bulunabileceğini belirtmiştir. Stern modelini iki bölümde açıklamıştır. Birinci bölümde elektrot yüzeyinde iyonların sık olarak bulunduğunu ifade etmiştir. İkinci bölüm ise elektrolit içlerine doğru iyonların difizyonunun gerçekleştiği kısımdır. **Şekil 4**'de, elektrot yüzeyinde absorplanan iyonların daha sık olarak bulunduğu İç Helmholtz Düzlemi (IHP) ve elektrot yüzeyinden çözelti içlerine doğru difüzyona uğramış olan iyonların bulunduğu Dış Helmholtz Düzlemi (OHP) görülmektedir (conway, 1991).

[1] Hermann von Helmholtz: Alman fizyolog ve fizikçi (1821 - 1894)
[2] Otto Stern: Alman fizikçi (1888 - 1969)



Şekil 4. Helmholtz Modeli, Gouy ve Chapman Modeli, Stern Modeli.

Çift tabakada yüklerin ayrılmasıyla oluşan kapasitansın yanında elektrot yüzeydeki iyonların yükseltgenip indirgenmesiyle oluşan ilave kapasitans değeri pseudo (yalancı-sahte) kapasitans olarak adlandırılmaktadır. Kapasitöre uygulanan akıma göre kapasitans değeri değişmektedir.

Pseudokapasitörler diğer süperkapasitörlerin aksine batarya gibi kimyasal mekanizma ile enerji depolar. Pseudokapasitörlerin şarj süreleri bataryalar ile süperkapasitörler arasındadır. Pseudokapasitörlerin en büyük avantajı hızlı çalışmaları ve bataryaların şarj kapasitesine sahip olmalarıdır. Bu kapasitörlerin şarj süreleri Drexel Üniversitesinin araştırma ve çalışmaları ile dakikalardan saniyelere kadar kısalmıştır. Eğer günümüzde çok kısa bir sürede elektronik aletlerin şarj edilmesi isteniyorsa, pseudokapasitörler kullanılarak elektronik cihazlarda kısa sürede şarj imkanı yakalanabilir.

Hibrit kapasitörlerde elektrotlar hem çift tabaka kapasitans hemde pseudokapasitans özelliği gösterdikleri için hibrit olarak adlandırılmıştır. Bu kapasitörler için karbon ve metal oksit malzemeler kullanılır. Kapasitör imalatında elektrotlar için aktif karbon kullanılması, potansiyel aralıkta değişime imkanı sağlamaktadır. Pozitif

elektrotlarda gerçekleşen bütün süreçler alkali pillere benzemektedirler, bu kapasitörlerin ömrü bozulmanın görüldüğü pozitif elektrotla belirlenir (kılıç, 2014). Hibrit kapasitörlerin spesifik enerjisi çift tabaka kapasitörlerden daha büyük, pillerden ise daha küçüktür.

1.2 Süperkapasitörlerin Kullanım Alanları

1957 yılında ilk süperkapasitör patenti General Elektrik tarafından alınmıştır. Süperkapasitör teknolojisi 1990'ların başlarına kadar fazla bir gelişme göstermemiştir. Ancak bilim insanları süperkapasitör hücreleri hakkında çalışmalar yapmışlardır, hücre tasarımlarında teknolojik gelişmeler yaşanmıştır.

1990'ların ilk yıllarında Moskova'da bir şirket olan ESMA kapasitörlerde asimetrik tasarım olarak adlandırdıkları bir yapı geliştirmişler ve bunu tamamı elektrikli bir otobüsün güç sağlayıcısı olarak kullanmışlardır (razoumov, 2001). Kullanılan otobüs yarım saat şarj süresi ile 15 km mesafe kat etmeyi başarmıştır. Kullanılan kapasitörün kapasitesi ise 8 kwh enerji depolamaktadır.

Dünyamızda çok fazla fosil yakıtların kullanılması sonucunda atmosfere yılda milyarlarca kg CO_2 salınımı gerçekleşmektedir. Fakat küresel ısınmanın sonucunda yaşanacak sonuçları ertelemek için veya engellemek için yenilenebilir enerji kaynaklarına ihtiyacımız vardır. Yenilenebilir enerji kaynakları rüzgar, güneş, hidroelektrik, jeotermal vb. gibi kaynakların ise en büyük sorunu santrallerde üretilen enerjinin depolanamaması ve direk enerji hatlarına aktarılmak zorunda olmasıdır. Ancak hatta aktarılan enerji doğa koşullarına göre değişim göstermektedir. Rüzgarsız kapalı bir havada rüzgar ve güneş santrallerinden minimum enerji aktarımı gerçekleşeceği gibi tersi bir durumda ise enerji nakil hatlarına ihtiyaç dışı fazla bir enerji yüklenecektir ve enerji hatlarda fazla yüklenmeye yol açacaktır.

Bu yenilenebilir enerji kaynaklarında enerji ihtiyacı olmadığı zamanlarda ise depolana bilmesi ayrı bir önem taşımaktadır. Üretilen enerji ise ancak süperkapasitörler tarafından depolanabilecektir. Bu sayede % 50' ye varan enerji maliyetlerinde bir düşüş yaşanmıştır.

Günümüzde elektrikli araçlardaki batarya sorunu ve şarj süresi sorunu ise ancak süperkapasitörler ile aşılabilir. Yani lityum-iyon bataryanın yer aldığı bir elektrikli araca en fazla 10 yıllık bir ömür biçilebilir. 10 yıl sonunda ise bu sorun çok pahalı bir çözüm gerektirir. Böyle bir masraftan kurtulmak süperkapasitörlerin faydalarındandır. Bir diğer faydası ise süperkapasitörler ile elektrikli araçların saatlerce süren sarj sürelerinin dakikalara hatta ve hatta saniyelere inmesi mümkün olabilecektir.

Dünyadaki artan karbondioksit salınımı birçok otomobil üreticisini elektrikli hibrit veya sıfır CO_2 salınımlı araçlar geliştirmeye itmiştir. Önemli üreticilerden Volvo bataryaların enerji depolamak için çok eski teknolojiler olduğunu açıklamıştır ve enerji depolamada süperkapasitörlere yönelmişlerdir (URL-1, 2015)

Süper kapasitörlerin genişleyen uygulama alanı sadece elektrikli araçlarla sınırlı değildir. Yakın gelecekte Internet of Things (Nesnelerin İnterneti) 'in ihtiyaç duyduğu enerjiyi karşılayabilecek güçte olması beklenmektedir. Nesnelerin interneti (IoT) oluşturan cihazların bağımlı olacağı enerji için önemli bir rol oynama potansiyeline sahiptir. Bunun nedeni ise süper kapasitörlerin küçük ama güçlü depolama araçları olmasıdır.

En çok kullanılan tüketici elektroniği ürünleri olan cep telefonları, dizüstü bilgisayarlar, dijital kameralar gibi taşınabilir enerjiye ihtiyaç duyan aygıtlar enerji depolama aygıtlarının gerekliliğini ve önemini ortaya koymaktadır.

Süperkapasitörler, yüksek güç yoğunluğu, hızlı şarj-deşarj süresi, uzun döngü ömrü ve güvenli çalışma moduna sahiptirler. Bu sebepten süperkapasitörler elektrikli

araçlar, dijital iletişim cihazları, dijital kameralar, cep telefonları, taşınabilir bilgisayarlar, elektrikli aletler, kesintisiz güç kaynaklarında kullanılmaktadır.

Süperkapasitörler, elektrikli veya hibrid araçlarda, hızlı şarjlı elektronik cihazlarda, su geçirmez/hava koşullarına dayanıklı enerji depolamada ve askeri araçlarda (tanklar, denizaltılar için başlangıç motorları, füzeler için kompakt güç) kullanılabilmektedir.

Süperkapasitörlerin pazar payının yıllık %10'luk bir büyüme ile 2020 yılında 3,5 milyar dolarlık gibi bir seviyeye ulaşacağı öngörülmektedir.

1.3 Süperkapasitör Üretiminde Kullanılan Aktif Malzemeler

Birçok farklı malzeme çeşitleri süperkapasitörlerde elektrot aktif malzemesi olarak kullanılabilir.

1.3.1 Aktif Karbon

Aktif karbon, süperkapasitörlerde ucuz ve kullanışlı olduğu için elektrot metaryeli olarak tercih edilmektedir. Elektrik iletkenliği süperkapasitör için yeterli bir malzemedir. Bu kapasitörler için en çok kullanılan malzemelerden bir tanesidir. 2010 yılı itibarıyla hemen hemen tüm ticari Süper kapasitörler toz aktif karbon çevre dostu hindistan cevizi kabuğundan yapılmaktadır, hindistan cevizi kabuğu odun kömürü ile daha gözenekli bir aktif karbon üretilmektedir (URL-2, 2017). Bilimsel araştırmalarda aktif karbonun elektrot olarak kullanıldığı çalışmalar bolca mevcuttur.

1.3.2 Karbon Nanotüpler

Karbon nanotüplerin yüzey alanları çok geniştir. Bu malzeme elektrik enerjisini yüzeyinde tutma özelliği oldukça yüksektir. Karbon nanotüpler silindirik nano yapılı karbon molekülleridir. Sentez parametrelerine bağlı olarak, hem tamamen erişilebilir dış yüzey alanı hem de çok yüksek elektrik iletkenliği gibi özellikler birleştirilerek, tek duvarlı karbon nanotüplerin (SWCNT) yanı sıra çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT) hazırlanabilir (Vladimir, 2015). Süperkapasitörlerde elektrot olarak kullanılan karbon nanotüpler daha yüksek akım değeri elde edilmesini sağlarken elektriksel olarak çok kararlı bir karbon türüdür.

1.3.3 Grafen

Grafen, karbonun iki boyutlu kristal yapılı petek örgülü halidir. Grafen nanokompozit kâğıt olarakta isimlendirilmektedir. Grafen iki düzenli altıgen desenli olarak düzenlenmiş olan grafitin tek atom kalınlığında bir levhadır (URL-3, 2017). Grafen çelikten 100 kat daha sağlam bir malzemedir. Oda sıcaklığında çok iyi iletken bir malzemedir ve esnek yapıdadır. Bilinen en ince ve en hafif malzemedir. Saydam renklidir. Grafen karbon temelli bir ametaldir. Bal peteği yapısı sayesinde elektrik yükleri grafenin üzerinde çok hızlı bir şekilde akmaktadır.

1.3.4 Metal Oksit

Metal oksitler çok yüksek iletkenliğe sahiptirler. Elektrot malzemesi olarak değerlendirilmektedir. Metal oksitler süperkapasitörler için geleneksel karbon malzemelerden daha fazla enerji yoğunluğu ve polimer malzemelerden daha iyi elektrokimyasal kararlılık sağlamaktadırlar (URL-4, 2015). Metal oksitler yüksek spesifik kapasitansa ve düşük dirence sahiptirler. Enerjiyi elektro statik olarak karbon malzemeler gibi depolamaktadır. Rutenyum oksit, kobalt oksit, nikel oksit, vanadyum oksitler en çok tercih edilen metal oksitlerdir.

1.3.5 İletken Polimerler

İletken polimerler ile ilgili ilk çalışmalar 1950'li yıllarda başlamıştır. 2000 yılında iletken polimerlerin keşfi ve geliştirilmesi adı altında Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid ve Hideki Shirakawa Nobel kimya ödülünü almışlardır. Monomer olarak adlandırılan küçük moleküllü 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 (yıldırım, 2017). Metaller ise zor işlenen ağır ancak iletken malzemedir. Bu iki malzemenin bir araya getirilmesi ile iletken polimerler oluşmaktadır. İletken polimerlerin süperkapasitörler için uygun elektrot malzemesi olma avantajları şunlardır; düşük maliyet, düşük çevresel etki, yüksek voltaj aralığı, yüksek depolama kapasitesi, gözenekli yapı, yüksek iletkenlik. Şarj işlemi polimerlerde karbon elektrotlarda olduğu gibi sadece yüzeyde değil filmin hacmi boyunca gerçekleştiği için kapasitans değerleri de karbon malzemelere göre daha yüksek değerdedir (yıldırım, 2017).

1.3.5.1 Fitalosiyaninler

Fitalosiyanin Yunanca olarak kaya yağı ve koyu mavi sözcüklerinden türetilmiştir. 1907 yılında ilk olarak Braun ve Tcherniac tarafından bulunmuştur. 1929 yılına gelindiğinde ise Linstead ve arkadaşlarının çalışmaları ile Robertson'un x ışınları kırım analizleri ile metalli ve metalsiz olan fitalosiyeninler aydınlatılmıştır. Ftalosiyaninler bivalent, tetradentade, düzlemsel, 18 π konjuge elektron aromatik halka sistemlerine sahip bir makrosiklik bileşik sınıfıdır. Tipik olarak, dört N = C grup pirol halkası ile de bağlı dört pirol ünitesinden oluşurlar. Dört aza köprüsüne ve dört fenilen halkasına sahiptirler. Ftalosiyaninlerin merkezi boşluğuna yaklaşık yetmiş farklı element iyonları yerleştirilebilir ve kimyasal ve fiziksel özellikleri, merkezi boşluğa yerleştirilmiş seçilmiş iyondan büyük ölçüde etkilenir. Ftalosiyaninler genellikle birçok iyonları Cu^{+2}, Co^{+2} ve Fe^{+2} gibi +2 oksidasyon durumuyla sıkıca tutan bir Pc^{-2} olarak bulunur.

Metalik iyonların çoğunu, bütün makrosiklik yapılarını tahrip etmeden, Ftalosiyanin'in merkezi boşluğundan çıkarmak çok zor, hatta imkansızdır (ROBERTSON, 1936).

1930-1950 yılları arasında Fitalosiyanin'in kimyasal yapısı tam olarak açıklanabilmiştir ve X-ışını spektrumları, soğurma spektrumları oksidasyonu ve indirgenmesi, katalitik özellikleri, manyetik özellikleri, fotoiletkenliği ve daha birçok fiziksel özelliği yoğun olarak araştırılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda Ftalosiyanin'in çok renkli, porfirinlere benzer düzlemsel 18 elektron aromatik halka sistemleri olduğu sonucuna varılmıştır.

1.3.5.1.1 Metal Ftalosiyaninler

Ftalosiyaninlerin türevleri, birçok endüstride, uygulama özelliklerine göre fonksiyonel malzemeler olarak yük transferinin kabiliyetlerini verimli bir şekilde teşvik ettiği için uygulanmıştır. Ftalosiyanin monomerindeki molekülün merkezi bir boşluğunda, çeşitli atomik iyonlarda kalma kabiliyetiyle yaygın olarak bilinmektedir. Metal içermeyen Ftalosiyanin denilen iki H atomu, H_2-Pc bile barındırabilir (E.OHNO-OKUMURA, 2009).

Farklı merkezi metal katyonuna bağlı olarak, her bir MP'nin görünümü, katı halde koyu maviden metalik bronzdan yeşile belirgin bir şekilde değiştirilebilir. Makrosiklik genellikle bir dianyon (Pc^{-2}) olarak bulunur. Bu nedenle, MPC'ler temel olarak merkezi iyonları temel alan beş gruba ayrılır:

i) Metal içermeyen MPc, H_2Pc,

ii) Li_2FPc gibi tek değerli MPcs,

iii) MnPc, CoPc, CuPc gibi çift değerli MPcs,

iv) AlClPc ve AlOHPc dahil üç değerlikli MPcs. Bu durumda, M bir metal halojenür veya bir hidroksit olabilir ve

v) Dört değerli MPcs: TiOPc, $SiCl_2$Pc ve $Si(OH)_2$Pc.

Bunlar metal oksite, dihalid veya dihidroksite aittir. Cu^{+2}, Zn^{+2} ve Fe^{+2} gibi birçok metal katyonu, makrosikl distorsiyonları olmadan düzlemsel bir yapı (K.LOKESH, 2007) oluşturmak için Pc ile sıkıca tutulur. Bununla birlikte, tek değerli, üç değerlikli ve dört değerlikli metal katyonları ve diğer büyük çift değerli metal iyonları, örneğin Pb^{+2}, Pc düzleminden çıkıntı yapar, bazı bozulmalara neden olacak veya düzlemsel olmayan bir yapı oluşturur (S. Kera, 2009) .

1990'lardan sonra MPcs ailesinin keşfedilmesinden bu yana, tekstil endüstrisi ve diğer malzemeler, yani kağıt üzerinde boya ve pigment uygulamaları için yaygın olarak kullanılmaktadır. MPcs'deki ikame edilmiş metal iyonları oldukça etkilenmiştir ve redoks kimyasal reaksiyonu sırasında rengin değişmesine neden olmuştur (C.-L. Lin, mayıs,2002).

Geçerli kimyasal kararlılıkları ve değişken renk tonları nedeniyle, MPcs organik elektronikte de kullanıldığı gibi birçok uygulamada olağanüstü potansiyele sahiptir. Bununla birlikte, aşağı yönde, organik çözücülerde zayıf çözünürlük dezavantajı vardır.

MPc'nin genel yapısı, Pc'nin normal bir molekülü ile aynı şekilde, C ve N atomlarının organik makrosiklinin içerdiği merkez boşluğa yerleştirilmiş koordine metal iyonundan oluşur. 4 benzen grubunun dış halkalarından, 4 ek N atomu ile birbirine bağlanan her bir pirol halka grubuna bağlanır. Normal monomer çoğunlukla D_{4h} simetrisine sahip düzlemsel bir yapıdır. Merkezi iyonların veya makrosikllerin modifikasyonu nedeniyle, MPcs çeşitli bileşikler ve farklı moleküller halinde özelleştirilebilir. Bir Pc monomerinin merkezi boşluğu birçok farklı metal iyonunu barındırabilir. Metal katyonları, örneğin, Fe^{+2}, Ni^{+2}, Co^{+2}, Pc molekülünün merkezi boşluğuna sokularak, onun tamamen fiziksel ve kimyasal özelliklerini büyük ölçüde etkileyecektir. Örneğin, Pc molekülüne metal bir katyon eklendiğinde, makro döngü dianyon (Pc^{-2}) olarak bulunur ve farklı oksidasyon durumlarına oksitlenebilir veya azaltılabilir (ROBERTSON, 1936). MPcs'nin redoks reaksiyonu, ftalosiyanin monomerinin ve merkezi metal sübstitüentlerinin etkileşmesinden etkilenir (A. B. P. Lever S. L., 1982) .

Kapalı sistemin etrafındaki elektronlar, mevcut 18 π-elektron sistemi ile MPc molekülündeki porfirazin grubunu etkilemektedir (Ohno, 1997).

Birçok metal atomu Pc monomerinin merkezi boşluğuna mükemmel bir şekilde yerleştirilebilir. Pc'nin düzlemsel yapısını bozmadan. Bununla birlikte, bazı durumlarda, birkaç metal ikame edicisi iyon formlarında Pc'nin merkezi boşluğundaki mevcut alandan daha büyük boyutlara sahiptir. Sonuç olarak, onlar makrosikllerin düzlemsel olmayan yapısında bazı bozulmalara ve yer değiştirmelere neden olmuşlardır.

MPcs'de genellikle iki tür olası bağ vardır: elektrovalent ve kovalent. (Lowe, 1934) X ışını analizine göre, +2 oksidasyon durumuna sahip merkezi metal iyonu kovalent bağlarla iki azot atomuna ve kovalent bağlarla koordine edilen diğer iki azot atomuna bağlanır. +1 oksidasyon hacmine sahip metal katyonlar ayrıca merkezi boşluğa dahil edilebilir. +1 oksidasyon durumlu merkezi metal atomu, yani Li+, K+, Na+ ve makrosiklik dört azot atomu arasındaki bağ doğal olarak elektrovalent olarak kabul edilir. İyonik karakteri ve nispi zayıflığı ile karakterizedir. Merkezi N atomları iki M+ atomunu bağlayabilir. Bu iki katyonun her ikisi de merkezi boşluğa aynı anda yerleştirilemediğinden, metal iyonları düzlemsel yapıdan çıkıntı yapar. Pc ve diğer alkali metal türevleri ayrıca polar organik çözücülerde yüksek çözünürlüğe sahiptir (Lowe, 1934). Pc ve metal iyonu arasındaki güçlü kovalent ve koordinat kovalent bağları nedeniyle, merkezi boşluktaki metal katyonlar, makrosiklik yapıyı bozmadan çıkarılamaz.

1.3.5.1.1.1 Nikel Ftalosiyanin

NiPc molekülü, 57 atomdan oluşur, $NiC_{32}N_8H_{16}$ ve ayrıca D_{4h} simetriye sahiptir. Bir Ni atomu ayrıca başka bir sübstitüent olabilir ve Cu atomuna benzer şekilde düzlemsel yapıda herhangi bir deformasyon olmadan Pc monomerinin merkezi boşluğuna mükemmel bir şekilde oturabilir. NiPc'nin yapısal özellikleri, bazı araştırma grupları tarafından içgörü bilgisini elde etmek için ön koşul olarak kabul edilen potansiyel, yapısal ve morfolojik özelliklerini araştırmak için araştırılmıştır. NiPc'nin özellikleri üretim süreçlerinden büyük ölçüde etkilenir. Etkilenen teknikler, hedef substrat üzerindeki

biriktirme yöntemi, biriktirme koşulları ve ısıl işlemin sıcaklığıdır. İnce filmlerin yeniden düzenlenmesi substrat üzerinde değişken sıcaklıkta gerçekleşmektedir. Substrat ısısı arttıkça NiPc'nin özelliklerinin artarken, tane boyutlarının da değiştiği tespit edildi. Tavlama işlemi, nitel kristali iyileştirmek ve ayrıca hatalı yapıyı arzu olarak kontrol etmek için ana yöntem olarak kullanılır, çünkü bazı TMPc malzemelerindeki morfoloji ve yapısal özellikler termal tavlama işlemi sırasında değişebilir (F. Aziz, 2011) , (M. T. Hussein, 2013) .

Temofonte ve arkadaşları, yarı iletken gaz sensörleri olarak kullanmak için NiPc'nin yapısal özelliklerini araştırdıklarında NiPc sistemine bir molekül yerleştirildikten sonra yüzey iletkenliğinde büyük bir artışa neden olan yük transfer etkileşimlerinin oluştuğunu buldular. Yük transferi, Ftalosiyaninler için boşluk (hole) olan yük taşıyıcıların sayısını büyük ölçüde artırarak iletkenliği arttırır. Bu nedenle, NiPc filmi sadece yarı iletken bir gaz sensörü olarak değil, aynı zamanda bir iletkenlik arttırmak için de kullanılabilir. Brito ve arkadaşları ayrıca karbon allotropları, çok duvarlı karbon nanotüplerle modifiye edilmiş NiPc türevinden nanoyapılı tabaka filmlerin yüzey morfolojisi ve iletkenliğinin araştırmıştır, NiPc'in alternatif tek ve çift bağları bağlayan organik bir yarıiletken olduğunu bildirmişlerdir. Joseph ve arkadaşları, NiPc'in optik özelliklerini araştırmıştır. Lityum-tiyonil klorürün ($Li/SOCl_2$) bataryasının yüksek voltaj ve enerjiye sahip olduğu bildirilmiştir. Katot katalizörleri olarak TMPc kullanan $Li/SOCl_2$ bataryası üzerine birçok araştırma yapılmıştır. NiPc'li $Li/SOCl_2$ batarya enerjileri, bu NiPc kompleksi olmayan bataryadan % 60-100 kat daha yüksektir. Bu nedenle, iletken polimer ve aktif karbon içeren hibrit kapasitör durumunda, grafen/NiPc kompleksi, diğer TMPc türevlerinin adaylarından biri olabilir (Schoch, 1989) , (Z. Xu, 2009) , (S.-B. Lee, 2001) , (Morrison, 1993) .

BÖLÜM 2: BİR SÜPERKAPASİTÖRÜN ELEKTRONİK MODELLEMESİ

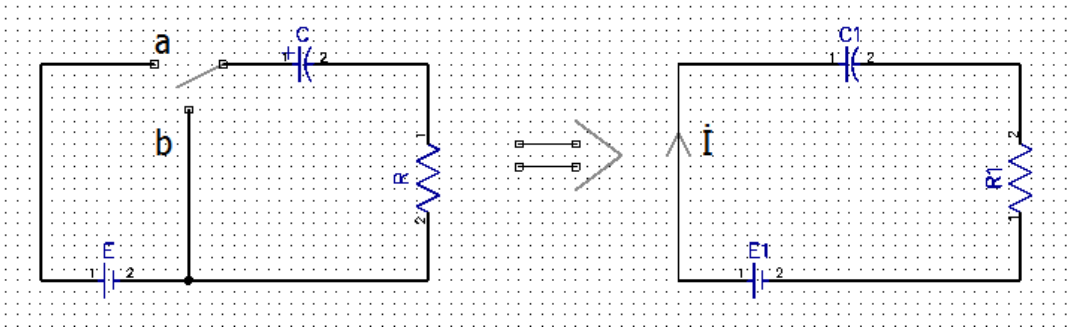
Bir süperkapasitörün elektronik modellemesi bölümünde yapmak istenilen orcad proğramında çizilen devrelerin matematiksel denklemlerini bulmaktır. Bu denklemler yardımı ile şarj - deşarj eğrilerini elde etmekteyiz.

2.1. Kapasitörün Şarj ve Desarj Grafiklerinin Bulunması

Matematiksel denklemler yardımı ile bulacağımız şarj – deşarj grafiklerimiz bu başlık altında incelenmekterdir.

2.1.1. Kapasitörün Şarj Edilmesi

Bu bölüm; kapasitörün şarj devresinin oluşturulması, denklemlerin oluşturulması ve şarj grafinin elde edilmesinden oluşmaktadır.



Şekil 5. Kapasitör Şarj Devresi.

Devrede KVL uygularsak;

$$\varepsilon - \frac{q}{C} - iR = 0 \qquad (6)$$

İlk akım için; t=0 => q=0 => $\varepsilon - i_{max}R = 0$

$$\mathrm{i_{max}} = \frac{\varepsilon}{\mathrm{R}} \tag{7}$$

Kapasitörün tamamen dolması durumu; i=0 => q=Q

$$\varepsilon - \frac{Q}{C} = 0 \;\; => \;\; Q = C\,\varepsilon \tag{8}$$

Zamana bağlı akım;

$$\mathrm{i} = \frac{\mathrm{dq}}{\mathrm{dt}} \tag{9}$$

$$=> \; \varepsilon - \frac{\mathrm{Q}}{\mathrm{C}} = \mathrm{R}\,\frac{\mathrm{dq}}{\mathrm{dt}} => \frac{\mathrm{dq}}{\mathrm{dt}} = \frac{\varepsilon}{\mathrm{R}} - \frac{\mathrm{q}}{\mathrm{RC}}$$

$\tau = \mathrm{RC}$ => Zaman Sabiti

$$\frac{\mathrm{dq}}{\mathrm{dt}} = \frac{\varepsilon\mathrm{c} - \mathrm{q}}{\mathrm{RC}} => \frac{\mathrm{dq}}{\varepsilon\mathrm{c} - \mathrm{q}} = \frac{\mathrm{dt}}{\mathrm{RC}} = \frac{\mathrm{dt}}{\tau}$$

$$\int_0^{\mathrm{Q(t)}} \frac{\mathrm{dq}}{\varepsilon\mathrm{c} - \mathrm{q}} = \int_0^{\mathrm{t}} \frac{\mathrm{dt}}{\tau}$$

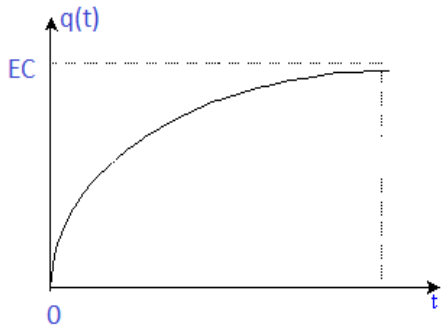
$$-\ \ln|\varepsilon\mathrm{c} - \mathrm{q}|\Big|_0^{\mathrm{Q(t)}} = \frac{\mathrm{t}}{\tau}$$

$$-\ln|\varepsilon\mathrm{c}| + \ln|\varepsilon\mathrm{c} - \mathrm{Q}| = \frac{\mathrm{t}}{\tau}$$

$$\ln\left|\frac{\varepsilon c - Q(t)}{\varepsilon c}\right| = -\frac{t}{\tau} => \frac{\varepsilon c - Q}{\varepsilon c} = e^{-\frac{t}{\tau}}$$

$$\varepsilon c - Q(t) = \varepsilon c e^{-\frac{t}{\tau}}$$

$$q(t) = \varepsilon c(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \quad (10)$$



Şekil 6. Kapasitör Zamana Bağlı Şarj Yük Grafigi.

$t = \infty => $ Kapasitör Full Sarj

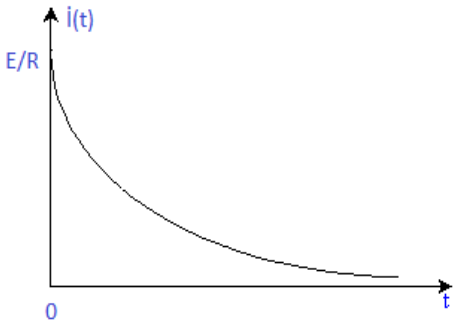
$$q(\infty) = Qmax = \varepsilon c \quad (\text{ ideal }) \quad (11)$$

Zamana bağlı akımı bulmak için;

$$i(t) = \frac{dq}{dt} = \varepsilon c(-(-\frac{1}{\tau})e^{-\frac{t}{\tau}})$$

$$i(t) = \frac{\varepsilon c}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}}$$

$$i(t) = \frac{\varepsilon}{R} e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (12)$$



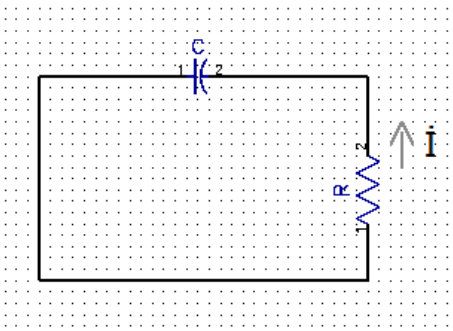
Şekil 7. Kapasitör Zamana Bağlı Şarj Akım Grafigi.

$$t = 0 => i_{max} = \frac{\varepsilon}{R} \tag{13}$$

$$t = \infty = i(\infty) = 0 \tag{14}$$

2.1.2 Kapasitörün Desarj Edilmesi

Bu bölüm; kapasitörün deşarj devresinin oluşturulması, denklemlerin oluşturulması ve deşarj grafinin elde edilmesinden oluşmaktadır.



Şekil 8. Kapasitör Şarj Devresi.

Devrede KVL uygularsak;

$$-iR - \frac{q}{C} = 0$$

$$-iR = \frac{Q}{C} => -\frac{dq}{dt} = \frac{q}{RC}$$

$$\int_{Qmax}^{q(t)} \frac{dq}{q} = \int_{0}^{t} -\frac{dt}{\tau} \qquad \tau = RC$$

$$\ln|q(t)| - \ln Q_{max} = -\frac{t}{\tau}$$

$$\ln\frac{q(t)}{Q_{max}} = -\frac{t}{\tau} => q(t) = Q_{max}e^{-\frac{t}{\tau}} \tag{15}$$

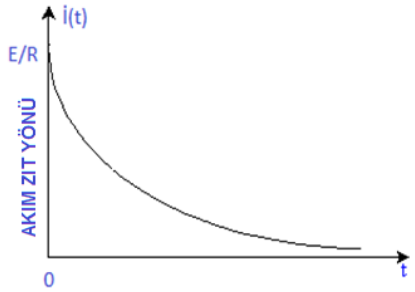


Şekil 9. Kapasitör Zamana Bağlı Deşarj Yük Grafigi.

$$i(t) = \frac{dq}{dt} => i(t) = -\frac{Q_{max}}{\tau}e^{-\frac{t}{\tau}}$$

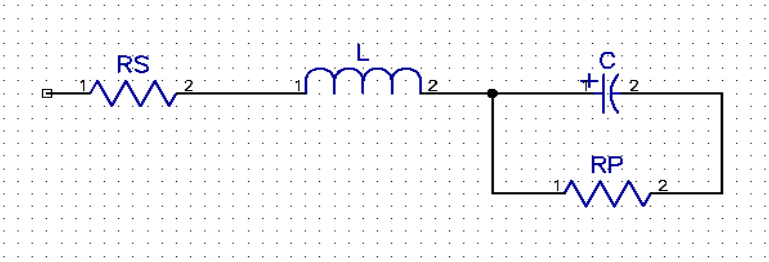
$$i(t) = -\frac{\varepsilon c}{RC}e^{-\frac{t}{\tau}}$$

$$i(t) = -\frac{\varepsilon}{R}e^{-\frac{t}{\tau}} \tag{16}$$



Şekil 10. Kapasitör Zamana Bağlı Deşarj Akım Grafigi.

2.2 Süperkapasitör Modellemesi



Şekil 11. Süperkapasitör Modeli.

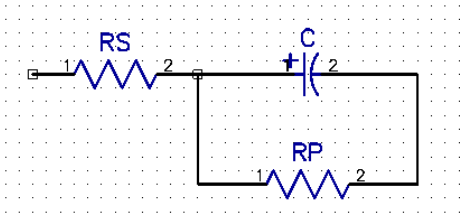
Rs = Bir Seri Direnç => Sarj sırasında enerji kaybına neden olur

L = Bir Seri Bobin

C = Kapasitör

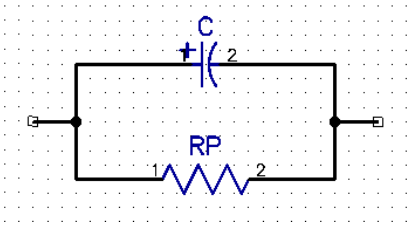
Rp = Bir Paralel Direnç => Genel olarak. Çok yüksek ideal Rp = ∞

Pratikte L çok küçük ve ihmal edilebilir. Yeni model aşağıdaki gibi olur.



Şekil 12. Yeni Süperkapasitör Modeli.

Eşdeğer devre modelini bulmak istersek;



Şekil 13. Yeni Eş Değer Devre Süperkapasitör Modeli.

Bu devrenin empedansı => $\frac{1}{Z} = \frac{1}{Rp} + jwc => \frac{1}{Z} = \frac{1+jwcRp}{Rp}$

$$Z = \frac{Rp}{1 + jwcRp} \cdot \frac{(1 - jwcRp)}{(1 + jwcRp)}$$

$$=> Z = \frac{Rp(1 - jwcRp)}{1 + w^2c^2Rp^2} = \frac{Rp - jwcRp^2}{1 + w^2c^2Rp^2}$$

$$w^2c^2Rp^2 \gg 1$$

$$=> Z = \frac{Rp - jwcRp^2}{w^2c^2Rp^2}$$

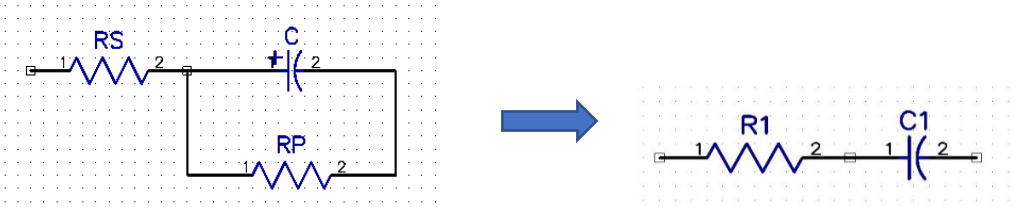
$$Z = \frac{Rp}{w^2c^2Rp^2} - \frac{jwcRp^2}{w^2c^2Rp^2}$$

$$Z = \frac{1}{w^2c^2Rp} - \frac{j}{wc} \quad (17)$$

Gerçek direnç degerini temsil ediyor

$w^2c^2Rp^2 \gg 1$ ve ideal $Rp = \infty$

Değer çok küçük oldugu için ihmal edilebilir.

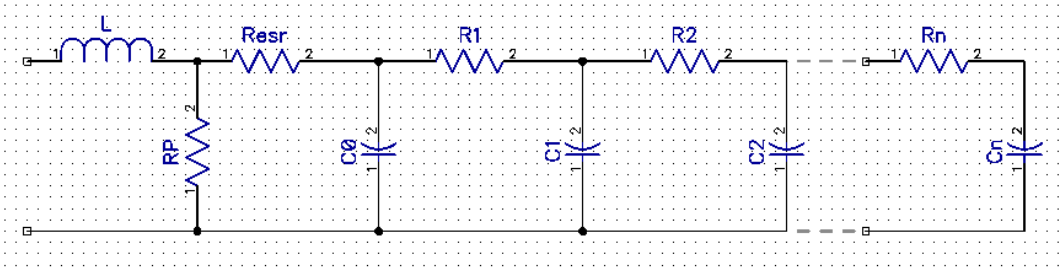


Şekil 14. Son Süperkapasitör Modeli

$$Z_{ab} = R_S - \frac{J}{wc} \tag{18}$$

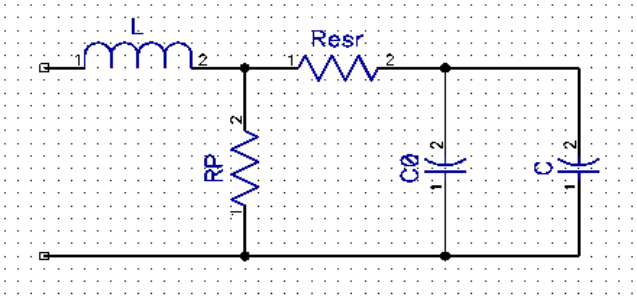
2.3 Nikel Fitalosiyanin - Grafen Oksit Kompozit (İkili Malzeme) Elektrot İçeren Süperkapasitör Modellemesi

Süperkapasitör teorik modeli, gerilim bağımlı dağıtılmış kapasite ile bir iletim hattı olarak ele alınabilir.



Şekil 15. Çoklu Malzemeli Elektrot İçeren Kapasitör Modeli.

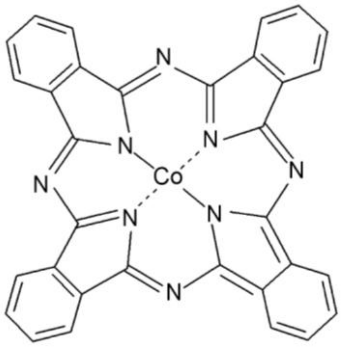
Eşdeğer modelini seçersek;



Şekil 16. İkili Malzemeden İbaret Elektrotlar İçeren Süperkapasitörün Eşdeğer Devre Modeli.

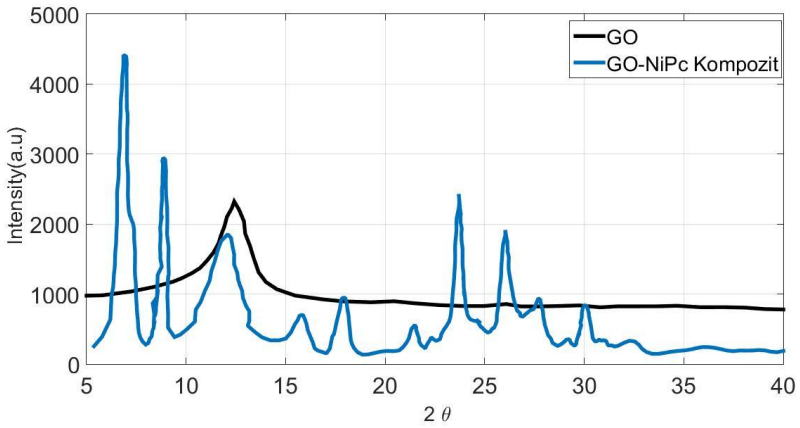
BÖLÜM 3: SÜPERKAPASİÖRLER İÇİN NİKEL FİTALOSİYANİN - GRAFEN OKSİT KOMPOZİT ELEKTROT ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Gözenekli Ni esnek alttabanlar üzerine GO-NiPc nanokompozit hazırlanarak süperkapasitörler için anotlar üretilmiştir. NiPc moleküler yapısının şematik görünümü **Şekil 17**'de verilmiştir.



Şekil 17. NiPc moleküler yapısının şematik görünümü.

GO-NiPc nanokompozit, başka malzemelerle son 1-2 yıldır yapılan kompozit hazırlama araştırmalarında iletkenliğin artmasını sağlayan yenilikçi bir metod olan dondurularak kurutma metoduyla hazırlanmıştır. GO ve NiPc Sigma-Aldrich LLC firmasından satın alınmıştır. 15 mg NiPc 4 ml Kloroform içinde 10 dakika oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılıp çözülerek NiPc çözeltisi hazırlanmıştır. 40 mg GO 30 ml deiyonize su içinde 20 dakika oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılıp çözülerek GO çözeltisi hazırlanmıştır. GO çözeltisi damla damla NiPc çözeltisi üzerine eklenerek ultrasonik banyo içinde 30 dakika karıştırıldıktan sonra dönel kaplama cihazında gözenekli Ni alttaban üzerine 1000 rpm hızda kaplanmıştır. Ni alttaban üzerine kaplanan GO-NiPc nanokompozit film dondurarak kurutma cihazına konulup vakum ortamında kurutulmuştur. Hazırlanan GO-NiPc nanokompozit filmin yapısal karakterizasyonu için XRD analizi **Şekil 18**'de verilmiştir.

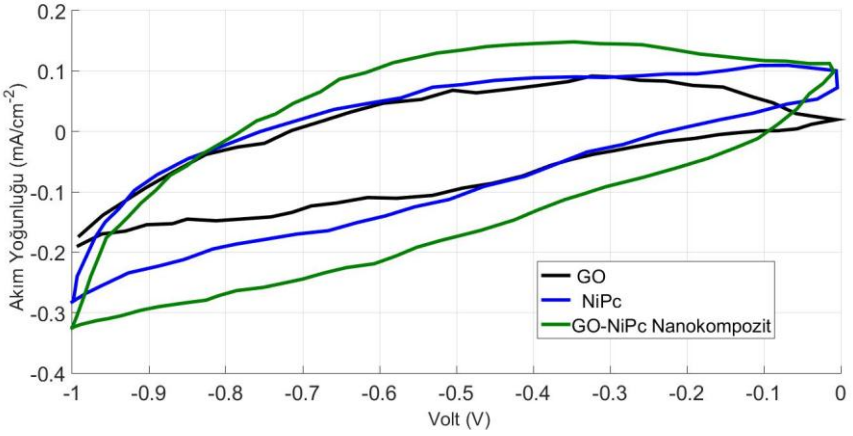


Şekil 18. Hazırlanan GO-NiPc nanokompozit XRD analizi.

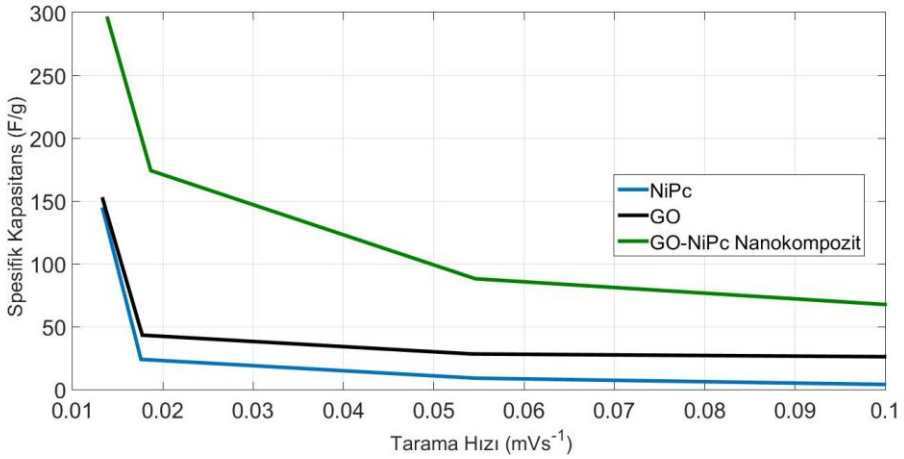
Hazırlanan GO-CoPc nanokompozit filmin elektrokimyasal analizleri oda sıcaklığında üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede potansiyostat kullanılarak yapılmıştır. Referans elektrot olarak Ag/AgCl, karşıt elektrot olarak Platinum (Pt) foil ve elektrolit olarak 3M KOH sulu elektrolit kullanılmıştır. KOH sulu elektrolit, günümüzdeki süperkapasitör uygulamalarında direnç, iyonik iletkenlik, kapasitans ve iyon boyutu yönünden organik elektrolitlere göre daha avantajlı olmasından dolayı tercih edilmiştir. Hazırlanan GO-NiPc nanokompozit filmin spesifik kapasitansı (C_s) aşağıdaki denklem yardımıyla hesaplanmıştır:

$$C_s = \frac{I \times \Delta t}{m \times \Delta V} \tag{19}$$

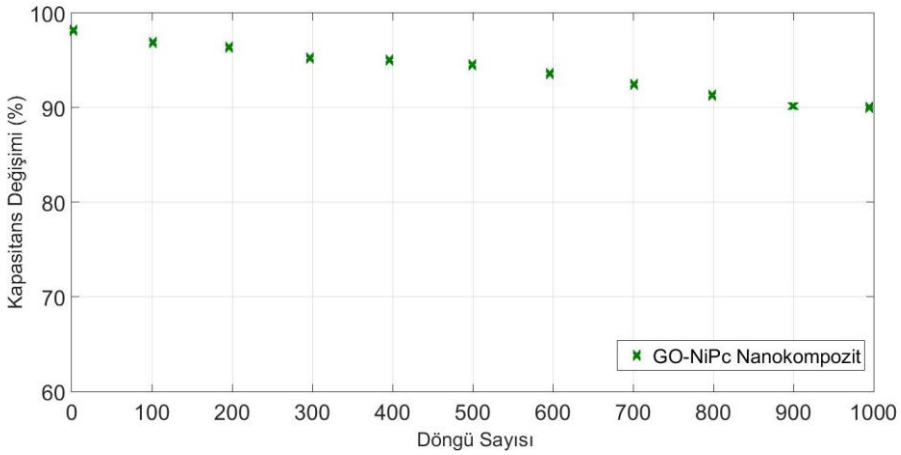
Burada, *C*s (F g^{-1}); spesifik kapasitans, (*I*); sabit deşarj akımı (Amper), t (s); deşarj süresi, V (V); potansiyel aralık ve m (g); elektrotta bulunan elektroaktif malzemenin kütlesidir. Elektrotların döngüsel voltametri (CV) ve galvanostatik şarj-deşarj ölçümleri farklı tarama hızlarında (mVs^{-1}) ve akım yoğunluklarında (Ag^{-1}) belirli bir potansiyel aralığında yapılmıştır.



(a)

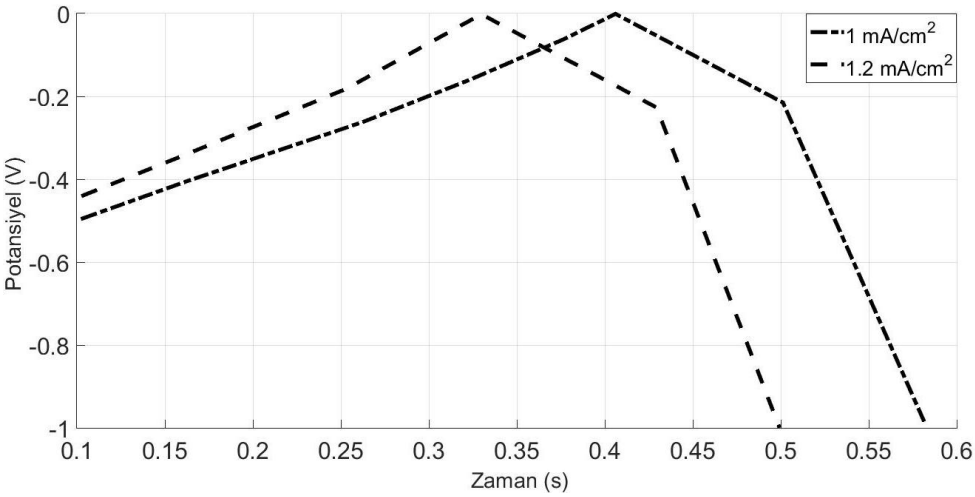


(b)

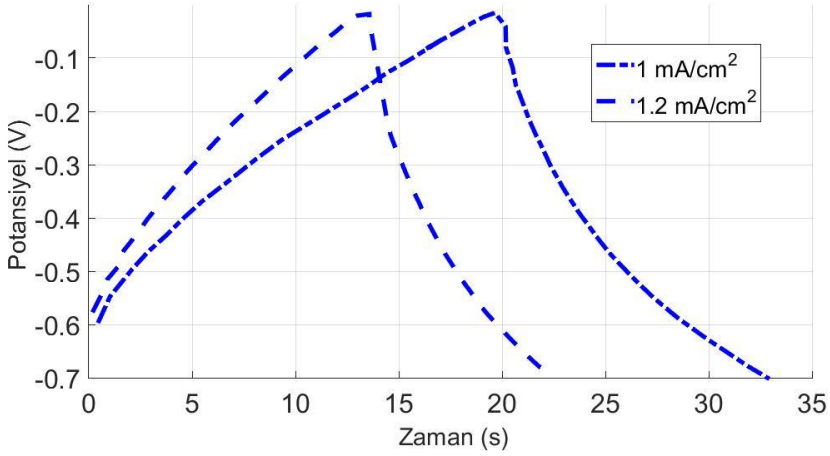


(c)

Şekil 19. (a) 5 mV s^{-1} tarama hızında GO, NiPc ve GO-NiPc nanokompozit elektrotların CV eğrileri, (b) GO, NiPc ve GO-NiPc nanokompozit spesifik kapasitans değişimi, (c) GO-NiPc nanokompozit elektrotun 100 mVs^{-1} tarama hızında 1000 CV döngülerine eşlik eden kapasitans değerleri.

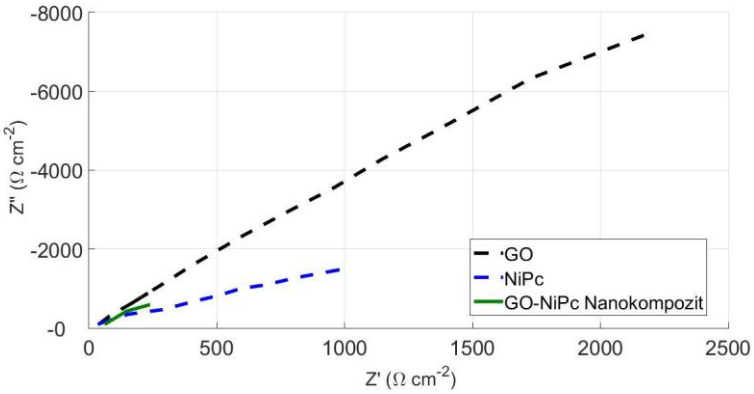


(a)



(b)

Şekil 20. Hazırlanan (a) GO elektrotun ve (b) GO-NiPc nanokompozit elektrotun galvanostatik şarj-deşarj eğrileri.



Şekil 21. Hazırlanan GO, NiPc ve GO-NiPc elektrotların Nyquist grafikleri.

BÖLÜM 4: SONUÇ VE BULGULAR

Literatürde son 5 yıldır, GO-NiPc kullanılarak organik güneş hücresi, sensör ve batarya üretilen deneysel araştırmalar ve teorik araştırmalar mevcuttur. GO-NiPc kompozitin yük transferinin yüksek olduğu bu araştırmalarda gösterilmiş olmasına rağmen GO-NiPc kompozit kullanılarak süperkapasitör üretilen herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu tez kapsamında, GO-NiPc kompozit kullanılarak elektrot üretilmesi ve süperkapasitörlerde kullanımına yönelik GO-NiPc kompozit filmin elektrokimyasal performansının araştırılması literatirde bir ilktir. GO-NiPc kompozit filmin süperkapasitörlerde kullanılabilecek bir elektrot malzemesi olduğunun gösterilmesi ve GO-NiPc elektrotun üretilip karakterizasyonlarının yapılması bu teze özgün nitelik kazandırmıştır.

Metal Ftalosiyaninler, organik makrosiklik moleküllerdir. Ftalosiyaninlerin merkezi metal iyonu reaktifler ile tersine bağlanabilir ve dolayısıyla iyi bir elektrokatalitik aktivite sergilenir. NiPc'nin, enerji depolama, organik elektronik ve sensör uygulamalarında performans artışı sağlamasına yönelik olarak iyi derecede yük transferi özelliğine sahip olmasının yanısıra, herhangi bir alttaban üzerine yapışma özelliğinin geliştirilmesi ve elektriksel iletkenliğinin yükseltilmesi gerekmektedir. Bu üç özelliğinin daha da iyileştirilmesi için NiPc ile GO birlikte kullanılarak GO-NiPc kompozit hazırlanıp kompozit yapının elektrokimyasal performansı araştırılmıştır. GO, NiPc'ye ince film halinde nanokompozit filmin kaplanmasıyla yüksek yüzey alanı elde etme avantajını da sağlamıştır.

Fitalosiyaninlerin, π elektron sistemine sahip olmasından kaynaklanan π-π etkileşimleri sayesinde grafen esaslı malzemeyle kompozit halinde kullanıldığında aygıt performansını belirgin şekilde yükseltebileceği literatürde birkaç çalışmada bildirilmiştir.

Grafen Oksit elektron verici, NiPc ise elektrotun alıcı özelliğe sahip malzemelerdir. Kompozit olarak birarada kullanılmaları halinde elektrik akımı, Ftalosiyanin'den Grafen'e doğru geçmektedir (NiPc → G). Enerji depolama aygıtlarında,

organik elektronik aygıtlarda ve sensörlerde GO-NiPc nanokompozitin kullanılmasında, GO malzemenin elektron alıcı ve NiPc malzemenin elektron verici özelliğe sahip olması aygıtların performansını son derece olumlu etkilemektedir. GO-NiPc nanokompozit oluşumunda, NiPc molekülü GO içine yerleşmiştir. Bu iki malzeme arasında aynı zamanda bir elektrostatik çekim de mevcuttur. Hem elektrostatik çekim hem de güçlü π-π etkileşimleri sayesinde GO-NiPc nanokompozit yapısı oluşmuştur. GO-NiPc nanokompozit yapısının yapısal analizi X-Işını Kırınımı (XRD) ile yapılmıştır. **Şekil 18**'de görüldüğü üzere, XRD analizinde, GO-NiPc nanokompozit yapısında GO'dan gelen pikin yanısıra NiPc'den gelen (100) piki de gözlenmiştir. GO-NiPc nanokompozit yapısının kristal yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. GO'ya ait pik ile NiPc'ye ait pik arasındaki kayma, GO yapısıyla NiPc yapısının kompozit yapı oluşturmasından kaynaklanmıştır.

GO-NiPc nanokompozit yapısının oluşmasıyla, GO'dan NiPc'ye elektron geçişi olmuştur, Grafen Oksit yapısında esasen bir grafitik kısım bir de hidroksil grup mevcuttur. Grafit kısmı, esasen Pc ile etkileşime uygun olan sp2 karbondan oluşur. Karbonil gruplar ise merkezde bir ligand gibi davranmaya meyillidirler. Elektronun GO'dan NiPc'ye geçmesi ve güçlü π-π etkileşimleri, NiPc'nin hem ortasındaki metal kısmın hem de etrafındaki halkasının yük kazanmasını, NiPc'nin yük yoğunluğunun artmasını ve NiPc'nin En Yüksek Dolu Moleküler Orbital (Highest Occupied Molecular Orbital - HOMO) - En Düşük Boş Moleküler Orbital (Lowest Unoccupied Molecular Orbital - LUMO) aralığının azalmasını sağlamıştır. HOMO-LUMO aralığının azalması demek, oluşan kompozit malzemenin elektronik özelliklerinin iyileşmesi anlamına gelmektedir. Tez kapsamında yapılan çalışmada NiPc yerine GO-NiPc nanokompozit yapısının hazırlanarak NiPc'nin elektronik özelliklerinin iyileştirilerek süperkapasitörlerde kullanılmak üzere elektrot malzemesi olarak test edilmesi literatürde ilk kez araştırılmıştır.

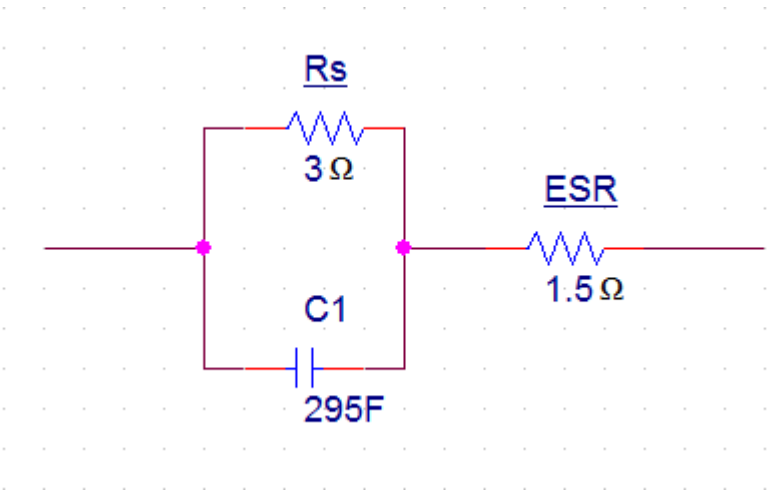
GO-NiPc nanokompozit, başka malzemelerle son 1-2 yıldır yapılan kompozit hazırlama araştırmalarında iletkenliğin artmasını sağlayan yenilikçi bir metod olan dondurularak kurutma metoduyla hazırlanmıştır. GO-NiPc nanokompozitin dondurularak

kurutma metoduyla hazırlanması literatürde bir ilktir. Bu durum, teze bir özgün değer daha kazandırmıştır.

Döngüsel voltametri ölçümü, 3M KOH elektrolitinde üç elektrotlu sistem kullanılarak GO, NiPc ve GO-NiPc elektrotların süperkapasitif performansını analiz etmek için alınmıştır. **Şekil 19a**, GO, NiPc ve GO-NiPc nanokompozit elektrotların karşılaştırmalı döngüsel voltamogram (CV) eğrilerini göstermektedir. GO-NiPc nanokompozit elektrot için elde edilen CV eğrisi altındaki alan daha büyük olduğundan, GO-NiPc nanokompozit elektrot süper kapasitif özellikleri farklı tarama hızlarında incelenmiştir. **Şekil 19b**'deki eğrilerde görüldüğü üzere, hazırlanan GO-NiPc nanokompozit elektrotun spesifik kapasitansı (C_s) 295 $Fg^{-}1$ değerinden 98 Fg^{-1} değerine düşmüştür. Süperkapasitör uygulaması için iyi bir döngüsel kararlılık çok önemli bir faktördür. **Şekil 19c**, artan döngüler için hazırlanan GO-NiPc nanokompozit elektrotun kapasitif özelliğini göstermektedir ve 1000 döngüden sonra % 90 kapasitans elde edilmiştir.

Şarj / deşarj sırasında, elektrolitten gelen K^+ iyonları, GO-NiPc nanokompozit elektrotun yük depolamasını sağlamıştır. GO elektrotun ve GO-NiPc nanokompozit elektrotun galvanostatik şarj / deşarj eğrileri 1 ve 1,2 mA cm^{-2} yoğunluklarda [-1,0] V aralığında elde edilir. Şarj / deşarj işleminde GO ve GO-NiPc elektrotlar için deşarj eğrisindeki ani potansiyel düşüşünün iç elektrot direncinin düşüşünden kaynaklandığı düşünülmektedir. **Şekil 20**'de görüldüğü üzere, tüm eğriler doğrusal değildir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi tekniği 3 M KOH elektrolitinde GO, NiPc ve GO-NiPc elektrotlara uygulanmıştır. Süperkapasitörlerin çıkış gücü, elektrotun empedansına bağlıdır. Süperkapasitörün toplam empedansı, elektronik ve iyonik katkılardan oluşmaktadır. GO, NiPc ve GO-NiPc elektrotların iç direnci, parçacık-parçacık arayüzeyindeki dirençler, gözenekli Ni alttabanın gözeneklerinden içeri giren elektrolitin direnci ve küçük gözeneklerde hareket eden iyonların direnci tüm süreci etkilemektedir.

Elektrokimyasal empedans spektroskopi ölçümü, GO-NiPc nanokompozit elektrotun GO elektrota ve NiPc elektrota kıyasla daha düşük empedansa sahip olduğunu göstermektedir. Üç elektrot için aynı elektrolit kullanılmıştır. 10 mV AC genliğinde100 kHz -100 mHz frekans aralığında 3 M KOH çözeltisindeki GO, NiPc ve GO-NiPc elektrotların **Şekil 21**'de görüldüğü üzere Nyquist plotları yarı arkın çözülmüş kısmını göstermektedir. Küçük yük transferinin ve seri dirençlerin, NiPc'nin GO ile kombinasyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir. GO elektrotu, kapasitif davranışı temsil eden düşük frekans bölgesinde hemen hemen dikey bir çizgi göstermiştir. Orta frekans bölgesinde NiPc ve GO-NiPc nanokompozit elektrot için küçük bir yarım daire arkı bulunmuştur. GO-CoPc nanokompozit elektrot için seri direncin R_s: 1.5 Ωcm^{-2} ve yük transfer direncinin R_{ct}: 3 Ωcm^{-2} olduğu bulunmuştur. Nyquist verilerine göre, GO-NiPc nanokompozit elektrotun GO elektrotla ve NiPc elektrotla karşılaştırıldığında yüklerin araya girmesi ve ayrılması için daha kolay bir yol ve daha az direnç sağladığı düşünülmektedir.



Şekil 22. GO-NiPc Nanokompozit Elektrotun Süperkapasitör Eşdeger Devresi

GO-NiPc nanokompozit elektrotun, GO ve NiPc elektrotlara kıyasla daha yüksek redoks aktivitesine sahip olduğu için daha yüksek spesifik kapasitans gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır. NiPc nanokompozit elektrot için elde edilen en yüksek spesifik kapasitansı 295 Fg^{-1}'dir.

KAYNAKÇA

Lever, A.B.P. , Licoccia, S. , Magnell, K. , Minor, P.C. , Ramaswamy, B.S. *"Mapping of the energy levels of metallophthalocyanines via electronic spectroscopy electrochemistry and photochemistry,"* 201 : 237–252, 1982.

Alpayım, A. B. "*Grafen Bazlı Süperkapasitörlerin Modellenmesi,"* İzmir: Dokuz Eylül Üniversitesi, 2014.

Arslan, A. "*Bazı iletken Polimerlerin Süperkapasitör Uygulamaları,"* Eskişehir: Eskişehir Osmangazi Üniversites, 2012.

Lin, C.-C. L.-C. *"Spectroelectrochemical studies of manganese phthalocyanine thin films for applications in electromic devices, j. electroanal chem,* 524-525, 2002.

Conway. " *Proc. of The 1st Int. Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices,"* Florida: 1991.

Cura, B. "*Aktif Karbon ve Grafen Esaslı Süperkapasitörlerin Farklı Deşarj Akımı ve İyon Türlerindeki Elektrolitler İle Gösterdiği Performans Değişimleri*," Ankara: Ankara Üniversitesi, 2015.

Ohno-Okumura, E. , Sakamoto, K. *"Syntheses and functional properties of phthalocyanines," Materials,* 2: 1127–1179, 2009.

Aziz, F. , Sulaiman, K. , Muhammad, M. R. , Sayyadb, M. H. , and Karimov, K. , *"nfluence of thermal annealing on the structural properties of vanadyl phthalocyanine thin films: A comparative study,"* Int. J. Chem. Mole. Nucl. Mater. Metal. Engi., 5 : 8 , 2011

Jayalakshmi, M. A. " *Simple capacitors to supercapacitors,"* , 2008 .

Lokesh , K. , Uma, N. , Achar, B. *"Synthesis and physico-chemical characterization,"* , 2007.

Kılıç, R. "*Farklı Elektrokimyasal Yöntemlerle Sentezlenen Poli(1-5,Diaminonaftalin) Filmlerinin Süperkapasitör Özelliklerinin İncelemesi,"* Eskişehir: Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, 2014.

Lowe, A. R , Lowe, A. R. *"Phthalocyanines. part III. preliminary experiments on the preparation of phthalocyanines from phthalonitrile,"* 1 : 1022-1027, 1934.

Hussein, M. T. , Nasir, E.M. , Al-Aarajiy, A.H. *"Structural and surface morphology analysis of nickel phthalocyanine thin films,"* 3 : 113–119, 2013.

Morrison, M. M. *"Studies in lithium oxyhalide cells for downhole instrumentation use of lithium tetrachlorogallate electrolyte in Li/SOCl2 cells,"* J. Power Sources, 45 : 19-22, 1993.

Ueno, N., Yamane, H. , Kera, S. *"First-principles measurements of charge mobility in organic semiconductors: Valence hole-vibration coupling in organic ultrathin films,"* Progress in Surface Science, 84 :135–154, 2009.

Ohno, E. , Sakamoto, K. *"Synthesis and electron transfer property of phthalocyanine derivatives," Prog. Org. Coat.,* 31: 139–145, 1997.

Razoumov, " *Asymetric electrochemical capacitor and metod of making,"* Moskova, 2001

Robertson, J.M. *"An X-ray study of the phthalocyanines. part II. quantitative structure determination of the metal-free compound,"* J. Chem. Soc., 0: 1195–1205, 1936.

Kera, S., Yamane, H. , Ueno, N. *"First-principles measurements of charge mobility in organic semiconductors: Valence hole-vibration coupling in organic ultrathin films,"* Progress in Surface Science, 84 : 135–154, 2009.

Lee, S.-B. , Pyun, S.-I. , Lee, E.-J. *"Effect of the compactness of the lithium chloride layer formed on the carbon cathode on the electrochemical reduction of SOCl2 electrolyte in Li-SOCl2 batteries,"* Electrochim. Acta, 47 : 855–864, 2001.

Samancı, M., "*Süperkapasitörler için Karbon Aerojel, Karbon Ksrojel ve Polipirol Kompozitlerin Sentezi ve Karakterizasyonu,"* Ankara: Ankara Üniversitesi, 2015

Schoch, K. F. , Temofonte, T.A. *"Phthalocyanine semiconductor sensors for roomtemperature ppb level detection of toxic gases,"* J. Appl. Phys., 65: 1350–1355, 1989.

Vladimir, S. B. "*Electrochemical Power Sources_ Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors-Wiley,"* 2015

Yıldırım, N. "*Mikron Altı Boyutlarda Küresel Karbon Partiküllerin Sentezi ve Süperkapasitör Elektronların Kullanımı"* Ankara: Gazi Üniversitesi, 2017

Yu, A. C. " *Fundamentals of electrochemical double-layer,"* 1: 117-119, Kanada, 2013

Xu, Z. , Zhao, J. , Li, H. , Li, K., Cao, Z. , Lu, J. *"Influence of the electronic configuration of the central metal ions on catalytic activity of metal phthalocyanines to Li/SOCl2 battery,"* J. Power Sources, 194 : 1081–1084, 2009.

İnternet Kaynakları

URL-1. (2015), http://www.automagg.com/volvo-geleneksel-pilleri-gecmiste-birakiyor adresinden alındı. Erişim Tarihi : 10.11.2018

URL-2. (2017), http://www.turkcewiki.org/wiki/süperkapasitör adresinden alındı. Erişim Tarihi : 18.01.2019

URL-3. (2018), https://tr.wikipedia.org/wiki/Lityum_iyon_pil adresinden alındı. Erişim Tarihi: 13.01.2019

URL-4. (2015), https://www.elektrikport.com/makale-detay/batarya-ve-piller aderesinden alındı. Erişim Tarihi: 11.02.2019

BİR SÜPERKAPASİTÖRÜN ELEKTRONİK MODELLEMESİ

Abdullah Metehan ŞAN
151405201

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Elektrik Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalı
Elektrik Elektronik Mühendisliği

Danışman: Doç. Dr. Nevin TAŞALTIN

İstanbul
T.C. Maltepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Haziran, 2019

ABDULLAH METEHAN ŞAN BİR SÜPERKAPASİTÖRÜN ELEKTRONİK MODELLEMESİ MALTEPE ÜNİVERSİTESİ F.B.E YÜKSEK LİSANS TEZİ İSTANBUL – 2019