ESNEK SÜPERKAPASİTÖRLER İÇİN ÖZGÜN GÜMÜŞ NANOPARÇACIKLAR: PSS-g-PANI/METAL OKSİT ELEKTROTLARIN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Burakcan Şentürk
171405201

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Elektrik-Elektronik Mühendisliği
Elektrik-Elektronik Mühendisliği Tezli Yüksek Lisans
Danışman: Doç. Dr. Nevin Taşaltın

İstanbul
T.C. Maltepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Haziran, 2020

ESNEK SÜPERKAPASİTÖRLER İÇİN ÖZGÜN GÜMÜŞ NANOPARÇACIKLAR: PSS-g-PANI/METAL OKSİT ELEKTROTLARIN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Burakcan Şentürk
171405201
Orcid: 0000-0002-0111-7089

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Elektrik-Elektronik Mühendisliği
Elektrik-Elektronik Mühendisliği Tezli Yüksek Lisans
Danışman: Doç. Dr. Nevin Taşaltın

İstanbul
T.C. Maltepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Haziran, 2020



JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

ETİK İLKE VE KURALLARA UYUM BEYANI

maltepe üniversitesi	LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ ETİK İLKE VE KURALLARA UYUM BEYANI	Doküman No	FR-178
		İlk Yayın Tarihi	01.03.2018
		Revizyon Tarihi	23.01.2020
		Revizyon No	01
		Sayfa	1

12/06/2020

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bulguların sunumu olmak üzere tüm aşamalarında 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.

Burakcan ŞENTÜRK

Hazırlayan: Enstitü Sekreterliği	Onaylayan: Kalite Yönetim Koordinatörlüğü

TEŞEKKÜR

Tezimi planlamamda ve hazırlamamda ilgi ve desteğini esirgemeyen, derin bilgi ve tecrübesinden yararlandığım Sayın Hocam Doç. Dr. Nevin Taşaltın'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Burakcan Şentürk

Haziran 2020

ÖZ

ESNEK SÜPERKAPASİTÖRLER İÇİN ÖZGÜN GÜMÜŞ NANOPARÇACIKLAR: PSS-g-PANI/METAL OKSİT ELEKTROTLARIN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Burakcan Şentürk
Yüksek Lisans Tezi
Elektrik-Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalı
Elektrik-Elektronik Mühendisliği Yüksek Lisans Programı
Danışman: Doç. Dr. Nevin Taşaltın
Maltepe Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, 2020

Süperkapasitörler, yüksek güç yoğunluğu, hızlı şarj-deşarj süresi, uzun döngü ömrü ve güvenli çalışma moduna sahiptirler. 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 2021 yılında 3,5 milyar dolarlık gibi bir seviyeye ulaşacağı öngörülmektedir. Önerilen tezin amacı, literatürde hiç araştırılmamış özgün bir tasarım olan Gümüş Nanoparçacıklar:PSS-g-PANI/Metal Oksit elektrotunun süperkapasitör elektrotu olma özelliğinin araştırılması ve özgün elektrotların spesifik kapasitanslarının hesaplanmasıdır. Özellikle bu çalışma için sentezlenen ve sentez aşaması ile karakterizasyonu yayınlanmış olan Ag nanoparçacıklar ilk kez bu tez kapsamında aygıt üretiminde kullanılmıştır. Literatürde, PSS-g-PANI polimerin elektriksel iletkenliğinin PANI'den yüksek olduğunu bildiren birçok yayın mevcuttur fakat PSS-g-PANI polimerin süperkapasitör elektrotu üretiminde kullanıldığı herhangi bir yayın literatürde mevcut değildir. Dolayısıyla, tez kapsamında önerilen Gümüş Nanoparçacıklar:PSS-g-PANI/Metal Oksit elektrot yapısı tamamen özgündür. Tez kapsamında önerilen elektrotlar üretilip yapısal, elektriksel ve elektrokimyasal karakterizasyonları yapılmıştır. Elektrotların spesifik kapasitans değerleri hesaplanmıştır.

Anahtar kelimeler: Süperkapasitör, enerji, elektrot, gümüş nanoparçacıklar, PSS-g-PANI.

ABSTRACT

FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF NOVEL SILVER NANOPARTICLES: PSS-G-PANI/METAL OXIDE ELECTRODES FOR FLEXIBLE SUPERCAPACITORS

Burakcan Şentürk
Master Thesis
Department of Electrical-Electronics Engineering
Electrical-Electronics Engineering Programme
Thesis Advisor: Assoc. Prof. Dr. Nevin Taşaltın
Maltepe University Graduate School, 2020

Supercapacitors provide high power density, fast charge-discharge time, long cycle life and safe operation. Supercapacitors are required in electric or hybrid vehicles, fast charging electronic devices, waterproof / airtight durable energy storage, and military vehicles (tanks, starting engines for submarines, compact power for missiles). It is predicted that the market share of supercapacitors will reach a level of 3.5 billion dollars in 2021 with an annual growth of 10%. The aim of the study is to investigate the properties of the authentic design Silver Nanoparticles: PSS-g-PANI / Metal Oxide electrode as a supercapacitor electrode on which has not been yet done any research within the literature and to calculate the specific capacitance of the authentic/original electrodes. Having synthesised specifically for this study, Ag nanoparticles was used for the first time in device manufacturing within the limits of this thesis. In the literature, there are many publications that indicate that the electrical conductivity of the PSS-g-PANI polymer is higher than PANI, but there is no available publication that PSS-g-PANI polymer was used in the production of supercapacitor electrode.

Therefore, the Silver Nanoparticles: PSS-g-PANI / Metal Oxide electrode structure which is proposed in the study is completely unique. Therefore, the Silver Nanoparticles proposed in the thesis: PSS-g-PANI / Metal Oxide electrode structure is completely unique. The electrodes which are proposed within the scope of the study have been produced and their structural, electrical and electrochemical characterizations have been done. The specific capacitance values of the electrodes were calculated.

Keywords: Supercapacitor, energy, electrode, silver nanoparticles, PSS-g-PANI.

İÇİNDEKİLER

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI……..…….İİ
ETİK İLKE VE KURALLARA UYUM BEYANI…….İİİ
TEŞEKKÜR…… V
ÖZ…….
Vİ
ABSTRACT……
Vİİ
İÇİNDEKİLER ……..…Vİİ
ŞEKİLLER LİSTESİ…… İX
SİMGELER LİSTESİ…….. X
KISALTMALAR……..
Xİ
ÖZGEÇMİŞ…….
Xİİ
BÖLÜM 1. GİRİŞ……. 1
1.1 Enerji……...1
1.2 Enerji Depolama Aygıtları……. 3
1.2.1 Yakıt Pili……..…..…….. 4
1.2.1.1 Alkali Yakıt Pili……..……... 4
1.2.1.2 Fosforik Asit Yakıt Pili…….……5
1.2.1.3 Katı Oksitli Yakıt Pili…….……5
1.2.1.4 Proton Değişim Membranlı Yakıt Pili……..…..……... 6
1.2.1.5 Eriyik Karbonatlı Yakıt Pili…….…….. 6
1.2.2 Batarya…….…..…… 7
1.2.3 Süperkapasitör…….…..…… 9

BÖLÜM 2. GEREÇ VE YÖNTEM……13
2.1 Ag Nanoparçacıkların Sentezlenmesi……..…... 13
2.2 Pssa-G-Panı Polimerin Sentezi…….....14
2.3 Zno Nanoprizmaların Sentezi…….. 15
2.4 Elektrot Hazırlanması…….. 16

BÖLÜM 3. DENEYSEL BULGULAR VE YORUMLAR……18
3.1 Ag Nanoparçacıkların Karakterizasyon Bulguları……..... 18
3.2 Pssa-G-Panı Polimerin Sentez Bulguları…….....18
3.3 Zno Nanoprizmaların Sentez Bulguları……19
3.4 Elektrotların Elektrokimyasal Ölçüm Bulguları…….. 21

BÖLÜM 4. SONUÇ…… 26
KAYNAKÇA…….. 28

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1 Elektrik enerjisi talebi ve artış oranı 2
Şekil 2 Gümüş nanoparçacıkların polyol metoduyla sentezlenmesinin şematik görünümü 13
Şekil 3 Kendinden katkılı iletken polimer PSSA-g-PANI'nın supramoleküler konjüge yapısı ile sentezi 15
Şekil 4 Etanol içinde çözülmüş Ag nanoparçacıklar 18
Şekil 5 PSSA-g-PANI'nin d-DMSO içerisindeki 1H-NMR spektrumu 19
Şekil 6 Kitre zamkı/Kitosan/ZnO yapılı Grafen katkılı ZnO nanoprizmaların XRD analizi 20
Şekil 7 ZnO nanoprizmalarının SEM görüntüsü 20
Şekil 8 ZnO nanoprizmalarının EDX analizi 20
Şekil 9 (a) PSS-g-PANI elektrotun, (b) Ag nanoparçacıklar:PSS-g-PANI elektrotun, (c) Ag nanoparçacıklar:PSS-g-PANI/ZnO nanoprizma yapılı elektrotun döngüsel voltametri (CV) eğrileri 23
Şekil 10 (a) PSS-g-PANI elektrotun, (b) Ag nanoparçacıklar:PSS-g-PANI elektrotun, (c) Ag nanoparçacıklar:PSS-g-PANI/ZnO nanoprizma yapılı elektrotun şarj-deşarj eğrileri 24
Şekil 11 (a) PSS-g-PANI elektrotun, (b) Ag nanoparçacıklar:PSS-g-PANI elektrotun, (c) Ag nanoparçacuklar:PSS-g-PANI/ZnO nanoprizma yapılı elektrotun Nyquist eğrileri 25

SİMGELER LİSTESİ

B : Bor

N : Azot

Ag : Gümüş

Fg^{-1} : Spesifik Kapasitans

mg : Miligram

ml : mililitre

V : Gerilim

F : Farad

A : Alan

g : Gram

Ni : Nikel

cm : Santimetre

KISALTMALAR

Na_2SO_4 : Sodyum Sülfat

HCl : Hidroklorik asit

BoC_2O : Di-tert-butil dikarbonat

DCM : Diklorometan

Rpm : Dakika başına düşen çevrim

DMSO : Dimetil sülfoksit

PVP : polivinil prolidonun

EG : Etilen glikol

NaCl : Sodyum Klorür

PANI : Poliiyanin

PPy : Polipirol

PEDOT : Poli etilendioksitiofen

PSSA : Poli Stiren Sülfonik Asit

CNT : Karbon nanotüp

KOH : Potasyum Hidroksit

ÖZGEÇMİŞ

Burakcan Şentürk

Elektrik-Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalı

Eğitim

Derece	*Yıl*	*Üniversite, Enstitü, Anabilim/Anasanat Dalı*
Y.Ls.	2020	Maltepe Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi Elektronik Mühendisliği
Ls.	2016	Maltepe Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi Elektronik Mühendisliği
Lise	2007	Kenan Evren Anadolu Lisesi

İş/İstihdam

Yıl	*Görev*
2016 -	Üretim Yöneticisi Pavotek

Alınan Burs ve Ödüller

Yıl	*Burs/Ödül*
2007	ÖSYM Bursu

Kişisel Bilgiler

Doğum yeri ve yılı : İstanbul, 1990 Cinsiyet: E
Yabancı diller : İngilizce (iyi)
e-posta : burakcansenturk@outlook.com

BÖLÜM 1. GİRİŞ

1.1 Enerji

Enerji kullanıldığında, bir tür enerjiden diğer bir türe dönüşmektedir. Bir pil için bu kimyasal enerjiden elektrik enerjisine dönüşmekteyken, dağın tepesinden yuvarlanan bir taşta potansiyel enerji kinetik enerjiye dönüşmektedir. Enerji depolama ise, enerjinin istendiği anda kullanıma hazır olarak saklanmasıdır [1].

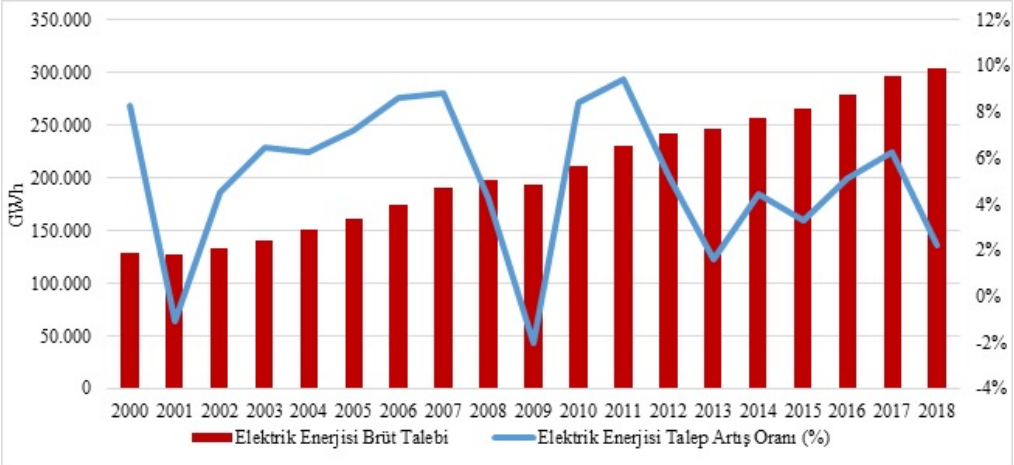
Enerji tüketimi zamana bağlı olarak değişmektedir. Zaman zaman çok yüksek, bazen de çok alçak seviyelerde tüketim gerçekleşir. Binalarda, endüstriyel işlemlerde ve ulaşım sistemlerindeki enerji gereksinimi, kullanıma göre, gün, hafta veya iklime bağlı olarak sürekli olarak değişim göstermektedir. Sabit olmayan enerji ihtiyacı ve isteği arasında bulunan farklar sebebi ile enerjinin istendiği anda kullanıma hazır olarak saklanması gerekli ve önemli hale gelmektedir [1].

Enerji depolanması, enerji üretimi ve tüketimi arasında bulunan zaman veya oran tutarsızlığını giderdiği için var olan enerji kaynaklarının daha efektif bir şekilde kullanılmasını mümkün kılar. Örnek olarak; enerji harcamasının düşük olduğu gecenin geç saatleri ve hafta sonları gibi tatil dönemlerinde üretilen fazla elektrik enerjisi depolanarak, gereksinimin daha fazla olduğu durumlarda harcanabilir hale dönüştürülebilmektedir. Enerji depolama sadece yenilenebilir kaynaklar için değil mevcut kaynakların da etkinliğini arttırmak için kullanılabilmektedir [1].

Artan küresel ihtiyaçlar, yoğun bir şekilde kullanılan fosil yakıt kaynaklarının tükenmesi, çevre kirliliği yenilenebilir enerji kaynaklarının önemini arttırmaktadır. Fakat devamlılığı bulunmayan yenilenebilir enerji kaynaklarının devamlı olarak kullanılabilmesinde yüksek enerji depolama kapasitesine sahip etkin ve hacimsel olarak büyük olmayan enerji depolama sistemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu durumu aşmak için piller, yakıt hücreleri, kapasitörler ve süperkapasitörler gibi verimi yüksek enerji depolama birimlerine gereksinim vardır. Enerji ihtiyacı ve talebinin dengesinin

sağlanmasında, enerji depolama sistemleri enerji üretimi kadar önemlidir. Süperkapasitörler yüksek güç yoğunluğuna ve uzun döngü ömrüne sahip olduğu için enerji depolama sistemleri arasında öne çıkmaktadır [1].

Türkiye'nin enerji ve tabii kaynaklara olan isteği, iktisadi büyüme ve popülasyonun yükselmesinden dolayı gün geçtikçe artış göstermektedir. 2002 yılından günümüze Türkiye, senelik %5,5'lik büyüme oranıyla OECD üyeleri arasında elektrik talebinde en çabuk yükseliş gösteren ülke konumundadır. Ülkemiz, 2019 Temmuz sonu itibariyle 90,4 GW Kurulu güce sahiptir. Bu değerler Türkiye'nin kurulu gücünün son 15 senede 3 kat artış gerçekleştirdiğini göstermektedir [1].



Şekil 1 Elektrik enerjisi talebi ve artış oranı

Ülkemizin enerji marketinin ana iki özelliği sürekli yükselen istek ve enerji kaynaklarının sağlanmasında dışa bağımlılıktır. Ülkemizin amacı bu bağımlılığı azaltmaktır. Ülkemizin enerji stratejisinin ana maddelerinin aşağıdaki şekilde açıklanabilir [1]:

- Yükselen ihtiyaç ve dış alım bağımlılığını göz önüne alarak, enerji güvenliği ilişkili faaliyetlerin önem kazanması
- Sürdürülebilir gelişme çerçevesinde çevre endişelerinin enerji ağının bütün adımlarında önem kazanması

- Gerekli reformlarla saydam ve rekabetçi bir marketin yaratılması, üretkenliğin ve verimliliğin yükseltilmesi
- Enerji tabanlı ar-ge süreçlerinin arttırılması

Bu bağlamda,

- Satın alınan enerji kaynakları olan petrol ve doğal gazın kaynak ve rotasının çoğaltılması
- Yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımının yoğunlaştırılması
- Enerji verimliliğinin yükseltilmesi
- Nükleerin enerjinin hayata geçirilmesi

hedeflenmektedir.

Ülkemiz, dışa bağımlılığın azaltılması, kendi imkanlarımızın kullanımının arttırılması ve iklim değişikliğiyle mücadele amaçlarını hedef alarak, ulusal enerji bileşiminde yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanım oranını arttırma ve nükleer enerjiyi de aktif hale getirmeye çalışmaktadır [1].

Ülkemiz, yenilenebilir enerji kaynaklarının geliştirilmesine verdiği değerin bir göstergesi niteliğinde, 26/01/2009 tarihli Bonn'da gerçekleştirilen konferans sırasında imzalanan anlaşmayla, Uluslararası Yenilenebilir Enerji Ajansı'nın kurucu üyeleri arasına girmiştir. Bu tarihten itibaren ülkemiz, yenilenebilir enerji kaynaklarından elektrik üretimi ve elektrik enerjisinin batarya ve süperkapasitör gibi enerji depolama aygıtlarında depolanması konusunda ar-ge çalışmalarına hız vermiştir [1].

1.2 Enerji Depolama Aygıtları

Enerjinin istendiği zaman tüketilmeye amade olması istenir. Enerjiyi arzu edildiği an kullanma amacıyla enerjiyi muhafaza etmeye depolama denir. Bu depolama farklı yöntemlerle yapılabilir. Bir deponun yüksek depolama kapasitesi, şarj-deşarj verimliliğinin yüksek, kendi kendine boşalmanın ve kapasite kayıplarının minimum, uzun ömürlü, ucuz, yüksek enerji yoğunluğuna sahip olması istenir. [2,3].

1.2.1 Yakıt Pili

Yakıt pilleri yakıtlarda ki kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine çeviren hareket eden mekanik aksamı bulunmayan bir aygıttır. Yakıt pilleri enerji dönüşümünü kimyasal reaksiyonlarla gerçekleştirdiklerinden dolayı elektrokimyasal birim olarak da isimlendirilirler. Tersinir elektroliz olarak da sınıflandırılabilecek olan yakıt pili reaksiyonu sonucunda, doğru akım şeklinde elektrik üretilir. Piller, içerisinde sakladıkları enerjiyi elektrokimyasal bir tepkime ile birlikte elektrik enerjisine çevirirler. Ortaya çıkardıkları enerji, pilin içerisinde saklanan enerji kadardır. Yakıt pilleri bu çevrimi yakıt ve hava mevcut olduğu sürece gerçekleştirebilir. Bir yakıt pili, elektrolit ve bunun bütün yüzey alanı ile temas eden geçirgen ve gözenekli yapıda bulunan artı ve eksi kutuplu elektrotlardan oluşur. Elektrotlar geçirgen ve gözenekli yapılıdır ve elektrotların ortasında elektrolit mevcuttur. Yakıt pilinin anot kutbuna; yakıt, katota ise; oksitleyici gönderilir. Bu yakıt ve hava karışımının elektrokimyasal tepkimesi sonrasında anot ve katot kutbu arasında oluşan gerilim bir elektron akışını oluşturur. Tepkime sonrası yan ürün olarak ısı, su meydana gelir. Çoğu yakıt pili normal veya toplu döngülerde kullanılabilirler ve oldukça yüksek verimle enerji dönüşümü sağlarlar [4-6].

1.2.1.1 Alkali Yakıt Pili

Alkali yakıt pillerinde elektrolit olarak potasyum hidroksit uygulanır. Alkali elektrolitlerde oksijen redüksiyon kinetiği asidik elektrolitlere nazaran çabuktur ve soy metal haricindeki elektro katalizörlerin kullanılabilmesi alkali yakıt pillerini görece ucuz hale getirmektedir. Fakat elektrolitin karbondioksit benzeri asidik safsızlıkların ortamda bulunmasına olanak tanımaması yayınım oranı yüzünden problem oluşturur [7,8].

Alkali piller oda sıcaklığında yüksek verimle çalışır ve diğer bütün yakıt sistemlerinden daha yüksek gerilim verimini vardır. Bunun yanı sıra pek çok materyalle yüksek uyum sağlayabildiğinden alkali yakıt pilleri uzun süre kullanılabilirler [7,8].

Küçük hacimde olmasına karşılık yüksek güçler elde edilebilir ve güvenilir sistemlerdir. Güç yoğunlukları 100-200 mW/cm arasında bulunur [7,8].

1.2.1.2 Fosforik Asit Yakıt Pili

Elektrolitik olarak H3PO4 kullanıldığı bu yakıt pilinde görece olarak temiz yakıtlar veya temizlenmiş metan kullanılır. Geleneksel güç üretim sistemlerinden daha uygun özellikleri olduğu için otomotiv ve elektrik hatlarındaki kullanım alanları geliştirilmeye çalışılmaktadır. Fosforik asit yakıt pillerinde soy metal elektro katalizör kullanılır. Buradaki eksisine karşın fosforik asit, elektrolit olarak çok iyi ısıl, kimyasal ve elektrokimyasal kararlı olması artı yanlarıdır. Ek olarak, bu piller yan ürün olan ısıdan faydalanma bakımından çok avantajlıdır [9,10].

Fosforik asit yakıt piller en çok gelişme gösteren sistemlerdir. Genellikle binalarda elektrik üretmek için kullanılır. Bu piller 250 W'dan 200 kW'a kadar, 24V'luk elektrik jeneratörü formunda ticari olarak markete çıkarma seviyesine gelmiştir. Yakıt olarak doğalgaz tüketen 200 kW'lık bir fosforik asit yakıt pili düzeneğinde, yatırım sermayesi 287 $/kW'dır [9,10].

Bu piller stabil bir çıkış düzeyinde yüksek verimlilik ile kullanabilmektedirler. Hibrit bir sistemle desteklenmenin ortaya çıkardığı yüksek güç ihtiyacının farklı donanımlarla sağlanması halinde daha yüksek verim gösterirler [9,10].

1.2.1.3 Katı Oksitli Yakıt Pili

Katı halde bulunan yakıt pilleridir. Hücre materyallerinin büyük kısmı özel seramik ve nikelden meydana gelmektedir. Operasyon sıcaklığı 1000 C seviyelerindedir. Yakıt için karbonmonoksitle entegre edilmiş hidrojen kullanılır, tepkime sonucunda ise su buharıyla karbondioksit meydana gelmektedir [11, 12].

Bu piller kojenerasyon birimi olarak elektriğin ve ısının kullanılabileceği aygıtlardır. Yüksek operasyon sıcaklığı olduğu için, negatif yüklü oksijen iyonları hareket ederek yakıt olarak kullanılan hidrojenin anottan geçmesi ile eksi yüklü oksijen iyonları yakıtı oksitlendirmek için elektrolitten geçmektedir [11, 12].

1.2.1.4 Proton Değişim Membranlı Yakıt Pili

Proton değişim membranlı piller 1960'ların ilk yıllarında General Electric tarafından bulunmuştur. Proton değişim membranlı piller aynı zamanda katı polimer elektrolitli yakıt hücresi adıyla da anılırlar. Bu tarz yakıt pillerinde proton geçirebilen membranlar kullanılır [13, 14].

Proton değişim membranlı yakıt pili, platinle kaplanmış iki elektrotun arasına preslenmiş perflorlu sülfönik asit polimerler gibi proton ileten bir katı elektrolitten meydana gelir. Bu elektrolit iki kutup ortasında gaz duvarı yaratarak anottan katoda hidrojen iyonlarını taşır. Polimer elektrolite gaz elektrotlarda olan gaz geçirme tünellerinden meydana gelir. Ayrıca bu kanallar elektrik akımını toplama görevini de yerine getirir. Proton değişim membranlı pillerin çalışma aralığı 80-90 C gibi oldukça alçak ısılarda ve çalışma basınçları da 1-8 atm seviyelerindedir. Bu tür yakıt pilleri spesifik nem seviyesinde hidrojen ve oksijenle çalışabilirler [13, 14].

Membran ve katalizör maliyetlerindeki azalma ve yüksek adetli üretimler yapılması halinde bu maliyetler daha da aşağıya indirilebilir. Yüksek güç yoğunluğuna ve stabil olmayan güç çıkışına uygun olması proton değişim membranlı yakıt pillerinin çeşitli alanlarda kullanılabilmesini mümkün hale getirmektedir [13, 14].

Yüksek güç yoğunluğu, seri marş yapma olanağı ve stabil olmayan güç çıkışına uygun olabilmesi proton değişim membranlı yakıt pillerinin otomotiv sektöründe kullanılabilmesini mümkün kılmaktadır [13, 14].

1.2.1.5 Eriyik Karbonatlı Yakıt Pili

Bu piller 600-650 C aralığındaki sıcaklıklarda çalışmaktadır. Ayrıca yakın zamanda geliştirilmiş ikinci nesil yakıt pilidir. Verimliliği %45-50 civarındadır. Anotta karbondioksit yönünden bol gaz mamul ve su üretilir, karbondioksit katota giren hava ile karıştırılmak için gönderilir [15, 16].

Bu pilin çalışma sıcaklığı çok fazladır. Bu sebeple kıymetli yan ürün ısı, süreç ısısı ve kojenarasyon amacıyla kullanıma uygundur. Başlıca artı yönü hücrede bulunan, kendi atık ısısı desülfürizasyondan geçmiş metanın anot odasında hidrojene dönüştürmek amacıyla direkt olarak kullanılabilir. Bu pile istenen yatırım sermayesi 1000 $/kW düzeyindedir [15, 16].

1.2.2 Batarya

Piller, elektrik enerjisini elektrokimyasal enerjiye çevirerek saklayan ve arzu edildiği zamanda da saklanan enerjiyi elektrik enerjisi olarak kullanıma sunabilen elektrokimyasal enerji saklama sistemleridir. Birden fazla pilin birbirine bağlanması ile ortaya çıkan sistemlere batarya adı verilir. Piller, bir veya birden çok elektrokimyasal hücre, yakıt hücreleri gibi elektrokimyasal cihazlardan oluşmaktadır. Cep telefonu, el fenerleri, dizüstü bilgisayar vb. elektronik aletlerden, elektrikli taşıtlara, uydu ve uzay teknolojileri, iletişim sistemleri ve savunma sanayisinde kullanılan sistemlere kadar geniş bir uygulama yelpazesi vardır [17, 18].

1.2.2.1 Kurşun Asit Bataryalar

Bu bataryalar en eski ve üzerinde en fazla geliştirme yapılan batarya sistemlerinden birisidir. Güç kalitesi ve ucuz olması sebebi ile en bilindik elektrik saklama seçeneğidir. Görece düşük şarj/deşarj çevrim ömürleri dezavantajıdır. Gravimetrik 40 Wh/kg ve volümetrik 60-75 Wh/lt arası enerji yoğunluğu ve %80-90 arası şarj verimliliği ile uygun görülebilen bir performansı vardır [19, 20].

Kimyasal reaksiyonlar esnasında kurşun ve kurşun dioksitten meydana gelen elektrotlarda boşalma esnasında iyonların bağlanması ve çözülmesi sebebiyle fiziksel bir şekil değişikliğine uğrar. Bu değişim zaman ile plakaların malzeme yitirmesine ve dolayısıyla öncesine göre yüksek verim verememesine neden olmaktadır [19, 20].

1.2.2.2 Nikel Kadmiyum Bataryalar

Nikel kadmiyum bataryaların kullanımı çok sık kullanılan bir batarya türü değildir ve verimliliği %75 seviyesindedir. Bu bataryalar kadmiyum isimli elementle kaplıdır. Kadmiyum zehirli ağır bir metaldir, son 30 yıla bakıldığı zaman dünyadaki kadmiyumun üçte ikisi nikel kadmiyum bataryaların üretiminde kullanılmıştır. Nikel-kadmiyum bataryaları sürekli şarjda tutup kısa süreler için kullanılması çalışma verimliliğini düşürür [21, 22].

1.2.2.3 Lityum İyon Bataryalar

Teknolojinin hızla geliştiği bu günlerde lityum iyon bataryalar elektronik aletlerin hemen hemen tümünde kullanılmaktadır. Bu batarya, yüksek enerji saklama becerileri, alçak iç direnç ve %90'ın üstünde verimliliği olması sebebi ile kullanımı oldukça yaygındır. Teknik olarak gereken sıcaklık ve azami depolama kapasitelerini göz önünde bulundurarak kullanılmalıdır tersi bir durumda lityum iyon bataryaların verimliliği düşer. Yüksek performansları ve enerji yoğunluklarıyla lityum iyon bataryalar enerji kalitesinin önem arz ettiği alanlarda, dağıtım sistemleri ve otomotiv alanlarında kullanıma oldukça elverişlidir. Pilin yapısı ise; negatif kutbu lityum metal oksit ve pozitif kutbu karbon katmanıyla oluşturulur. İçerisinde lityum tuzu olan elektrotlar organik karbonatlarla çözülebilmektedir [23, 24].

1.2.2.4 Nikel Metal Hibrit Bataryalar

Nikel metal hibrit bataryalar yüksek enerji yoğunluğu sahiptirler ve içlerinde nikel kadmiyum bataryalara göre çevreyi daha az kirleten maddeler bulunur. Diğer bataryalar göre daha hızlı boşalırlar. Nikel-metal hibrit bataryası sıradan nikel kadmiyum bataryayla karşılaştırıldığı zaman %40 daha çok enerji yoğunluğu vardır. [25, 26].

1.2.2.5 Lityum Sülfür Bataryalar

Lityumdan meydana gelen anodun deşarj sırasında sülfür tabanlı katota bağlanarak tepkimeye giren lityum sülfür bataryalar, lityum bataryalar arasında şu an en fazla enerji yoğunluğu olanıdır. Katotta bulunan sülfürün elektrolitte çözünmesi sebebi

ile meydana gelen sülfür azalması en büyük sorun olduğu için bu teknolojide sülfür kayıplarını minimum seviyede tutacak polysülfit elektrolitler ile ilgili geliştirme ve katottaki karbonun nano kablo formunda gelişimi üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Buna ek olarak şarj ve deşarj karakteristiklerinin lineer olmaması sebebiyle bu bataryaların bir işlemci tarafından şarj-deşarj edilmesi gerekmektedir [27, 28].

1.2.3 Süperkapasitör

Süperkapasitörler, yüksek güç yoğunluğu, hızlı dolma boşalma süresi, uzun çevrim ömrü ve güvenli çalışma moduna sahiptirler. 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 2021 yılında 3,5 milyar dolarlık gibi bir seviyeye ulaşacağı öngörülmektedir [29, 30].

Süperkapasitörler gelecek vadeden depolama cihazlarıdır ve işlem süresince daha yüksek güç işe daha düşük kayıpları destekler. Şarj depolama mekanizmasına, elektrot materyaline, elektrolit ve hücre yapısına bağlı olarak elektrikli çift katmanlı kapasitörler, pseudoakapasitörler ve hybrid kapasitörler olarak sınıflandırılırlar [31-34]. Elektrikli çift katmanlı kapasitörlerde enerji, elektrot ve elektrolit arasındaki ara yüzde yüklerin elektrostatik depolanmasına dayanır [35]. Pseudokapasitörlerde ise şarj depolama sadece redoks-aktif malzemenin yüzeyinde değil, aynı zamanda tüm malzeme boyunca meydana gelir [36]. Çünkü bu malzemeler elektrostatik yükü karbon malzemelerde olduğu gibi depolamakla kalmaz, aynı zamanda elektrot malzemesi ile elektrolit iyonları arasındaki redoks reaksiyonlarına da izin verir. Böylece, bu redoks reaksiyonları nedeniyle yükler çok yüksek hareket kabiliyetine sahiptir [31, 37]. Hybrid süper kapasitörler, elektrikli çift katmanlı kapasitör ve pseudokapasitör birlikte kullanıldığında ortaya çıkan süper kapasitör tipidir. Asimetrik hybrid süper kapasitörler, pseudocapacitive anot ve karbon katot malzemesine sahiptir. Asimetrik hybrid süper kapasitörler anot ve elektrolit iyonu arasında redoks reaksiyonlarına sahipken, katot ve elektrolit iyonu arasında bir elektrokimyasal çift tabaka oluşur. Elektrotları metal oksit /

karbon veya iletken polimer / karbon olan süperkapasitörler simetrik kompozit hybrid süperkapasitörlerdir. Simetrik kompozit hibrid süper kapasitörler elektrot yapıları ve reaksiyon tipleriyle aynıyken, reaksiyonların yönleri tersine çevrilmiştir. Simetrik kompozit hibrid süper kapasitörlerin elektrotları, elektrotlar ve elektrokimyasal çift katman arasındaki redoks reaksiyonlarından oluşur. Asimetrik hibrit süper kapasitörler, simetrik kompozit hibrid süper kapasitörlerden daha iyi döngü dengesine/kararlılığına, enerji yoğunluğuna ve güç yoğunluğuna sahiptir. Hibrid süper kapasitörlerde, karbon bazlı malzemeler, kapasitif elektrokimyasal çift katın yüklenmesini kolaylaştırır ve psödokapasitörlerin malzemesi ile elektrolit arasındaki teması arttıran yüksek bir yüzey alanı sağlar. Pseudocapacitive malzemeler, Faradaic reaksiyonlar yoluyla kompozit elektrodun kapasitansını daha da arttırabilir [38, 39].

Yüksek enerji depolama kapasitesine sahip süper kapasitörler üretmek için yeni elektrot malzemeleri veya elektrolitlerin geliştirilmesi oldukça önem teşkil etmektedir. Süperkapasitör alanındaki araştırmacılar orijinal elektrotların ve spesifik elektrolitlerin geliştirilmesine odaklanmıştır. Süper kapasitörler, yüksek yüzey alanı, düşük maliyeti, hızlı şarj / deşarj hızında düşük direnç, hafiflik ve esneklik nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Süper kapasitörlerin elektrokimyasal performansı öncelikle elektrot malzemelerinin yapısal ve elektrokimyasal özellikleri ile kontrol edilir [38, 39].

Karbon kullanılarak üretilen süperkapasitör elektrotların ve karbon, karbon fiber, karbon köpük, karbon nanofiber, karbon nanotüp, grafen vb. Türevlerinin elektrokimyasal özellikleri, su bazlı elektrolitler, organik elektrolitler ve iyonik sıvılar içinde kapsamlı bir şekilde araştırılmaktadır. Gelişmeler, karbon karasının 250- 2000 m2g-1 yüzey alanında maksimum 290 Fg-1'de sadece su bazlı elektrolite ulaştığını ortaya koymuştur [40-42]. Aktif karbonlar 1000-4000 m2g-1 yüzey alanında su bazlı elektrolitlerde 200-400 Fg-1 en yüksek kapasite değerine ulaşır ki burada karbür esaslı karbonlar 1000-1600 m2g-1 yüzey alanındaki organik elektrolitlerde ve iyonik sıvılarda en yüksek kapasite değerine ulaşmaktadır. Gelişmeler, karbon siyahının 250- 2000 m2g-1 yüzey alanında sadece 290 Fg-1 su bazlı elektrolite ulaştığını ortaya koymuştur.

Grafenin yüksek elektrik iletkenliği, yüksek ısı iletkenliği, yüksek ayarlanabilir yüzey alanı, güçlü mekanik mukavemeti ve kimyasal stabilitesi vardır. Son zamanlarda, grafen ve grafen bazlı malzemeler geleneksel çevre koruma ve enerji depolama / koruma uygulamalarının artan taleplerini karşılamak için umut verici bir yaklaşım sunmaktadır [43-45]. Bu olağanüstü fiziksel, mekanik ve kimyasal özelliklerin birleşimi, grafen bazlı malzemeleri elektrokimyasal enerji depolama ve sürdürülebilir enerji üretim cihazlarında çekici kılmaktadır [46].

Kapasitif performans esas olarak elektrotların yapısal ve elektrokimyasal özellikleri ile belirlenir. Bu nedenle, geçiş metali oksitleri / hidroksitleri veya grafen ve iletken polimerlerin nanopartiküllerinden oluşan hibrit elektrotlar, sinerjistik etkinin bir sonucu olarak üstün elektrokimyasal performans gösterir. Rutenyum oksidin spesifik kapasitansı, yüksek stabilite ve uzun dönem ömrüyle 600 ile 1000 Fg-1 arasında değişir [47, 48]. Rutenyum oksidin dezavantajı, malzemenin yüksek maliyetidir [47, 48]. Düşük maliyetli diğer metal oksitler (CoO4 [49], NiO [50] ve MnO2 [51]) 20-200 Fg-1 spesifik kapasitansa sahip elektrotlardır ve iletkenlikleri çok daha düşüktür. Bu nedenle, spesifik kapasitans ve enerji yoğunluğunu arttırmak için, grafen üzerinde psödokapasitif etkisi olan çift ve üçlü geçiş metal oksit / hidroksit ve sülfürlerin hazırlanması üzerine araştırmalar yapılmıştır [52-54]. Bununla birlikte, geçiş metali oksitleri ve hidroksitlerden oluşan psödokapasitif elektrotlar, karbon malzemelere kıyasla elektrona ve iyon transferine karşı yüksek direnç gösterdiğinde, farklı akım yoğunluklarında kapasiteleri, yük-deşarj kapasiteleri ve döngü kararlılıklarının sınırlı olduğu sonucuna varılmıştır. [55]. Karbon nanotüpler (CNT'ler), anizotropik mikro yapıları, yüksek elektrik iletkenlikleri ve mükemmel mekanik güçleri nedeniyle süperkapasitör elektrotları olarak kullanılır [56- 58]. Grafen-karbon nanotüp elektrotlarının hazırlanması sırasında grafen yüzeyinde rastgele büyüyen karbon nanotüpler, gözenek yapılarındaki uyuşmazlık nedeniyle yük deşarjı sırasında elektrolit iyonlarının dolaşımını zorlaştırır [59]. Karbon malzemelerinden süperkapasitörlerin performansını artırmak için, Bor (B) ve Azot (N) gibi psödokapasitörler bu materyallere dahil edilmiştir [60- 62]. Literatürde, bor ve azotun grafene ve karbon nanotüplere taşınmasının, elektron taşınmasını ve ayrıca grafen ve karbon nanotüplerde spesifik kapasitansı arttırdığını göstermektedir [63- 66].

Yüksek voltaj aralığında kullanıldığında, Polianilin (PANI), Polipirol (PPy) ve poli [3,4-etilendioksititiofen] (PEDOT) gibi iletken polimetler super kapasitor elektrotunu geliştirmek için kullanılır çünkü ince filmle kaplandığında hafif ve esnektirler ve uygun maliyetlidirler. İyonların redoks reaksiyonu sırasında, iletken polimer elektrotlar yüzey üzerine ve yüksek özgül kapasitansa tutulduğu, çünkü indirgeme sırasında elektrotun yüzeyinden hareket ettiği literatürde rapor edilmiştir. İletken polimerlerin elektrokimyasal kapasitans ve yük depolama özellikleri araştırılmıştır. İletken polimerlerden PANI'nın Rutenyum okside yakın spesifik kapasitansının, 480 Fg-1 [67] PPY'nin spesifik kapasitansının ve PEDOT'un spesifik kapasitansının 210 Fg-1 olduğu belirlenmiştir. [68]. Kapasitif performansı daha da arttırmak için, elektrot malzemeleri olarak karbon nanotüpler iletken polimer olan PANI veya PPy ile birlikte kullanılır böylece süper kapasitörlerin elektrokimyasal performansını arttırır. Elektrot malzemesi olarak süper kapasitörler için iki veya daha fazla malzemeyi birleştiren kompozit malzemelerin kullanımına yeni bir eğilim vardır [69-71].

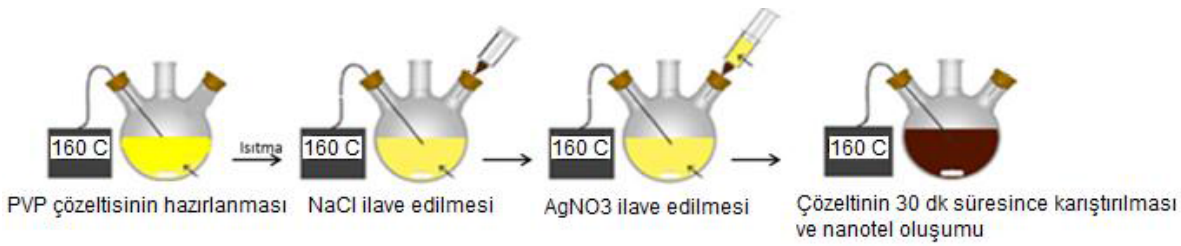
İletken polimerlerden biri olarak, Polianilin (PSSA-g-PANI) ile kovalent olarak aşılanmış Poli (Stiren Sülfonik Asit) (PSSA) suda çözünür ve geniş pH aralığında dengelidir, Supramoleküler konjüge mimariye sahip kendinden katkılı iletken polimer PSSA-g-PANI'nın yüksek kimyasal stabilitesi nedeniyle süper kapasitörlerdeki elektrot, elektromanyetik kalıtım (EMI) kalkanı, statik elektrik dağılımı, metal korozyon önleyici, sensörlerde elektrokromik malzeme gibi gelişmiş uygulamalara ilgi çekici bir dikkat göstermektedir. Supramoleküler konjüge mimariye sahip PSSA-g-PANI, şimdiye kadar süperkapasitör üretiminde kullanılmamıştır. Bu açıdan literatürde büyük bir eksiklik mevcuttur.

BÖLÜM 2. GEREÇ VE YÖNTEM

Supramoleküler konjüge mimariye sahip PSSA-g-PANI, şimdiye kadar süperkapasitör üretiminde kullanılmamıştır. Bu açıdan literatürde büyük bir eksiklik mevcuttur. Bu nedenle, bu tez kapsamında, Ag nanoparçacıkları ve kendinden katkılı iletken polimer PSSA-g-PANI sentezlenip esnek süperkapasitör elektrotları hazırlanmıştır. Hazırlanan elektrotların yapısal ve elektrokimyasal karakterizasyonları yapılmıştır. Hazırlanan özgün elektrotların spesifik kapasitansları hesaplanmıştır.

2.1 Ag nanoparçacıkların sentezlenmesi

Gümüş nanoparçacıklar, polyol metoduyla (Şekil 2) sentezlenmiştir. 250 ml'lik üç boyunlu balon içerisine konulan 247,5 mg (0,45 M) polivinil prolidonun (PVP) 10 ml etilen glikol (EG) içerisinde manyetik karıştırıcı üzerinde çözünmesi sağlanmıştır. İçerisine 7 mg sodyum klorür (NaCl) ilave edilerek karıştırmaya devam edilmiştir. Sıcaklık oldukça yavaş biçimde 160 0C'ye çıkarılmıştır. Üzerine 5 ml EG ile hazırlanan 102 mg (0,12 M) AgNO3 çözeltisi şırınga ile damla damla ilave edilmiştir. Reaksiyon karışımı aynı sıcaklıkta 30 dakika boyunca karıştırılmıştır. Saflaştırma işlemi için, Ag nanoparçacıklar 1:10 oranda aseton ile 7000 rpm'de 15 dakika iki kez santrifüj yapılmıştır. Aynı santrifüj prosesi etanol ile tekrarlanmıştır. Ag nanoparçacıkların TEM ve EDX analizleri yapılmıştır.

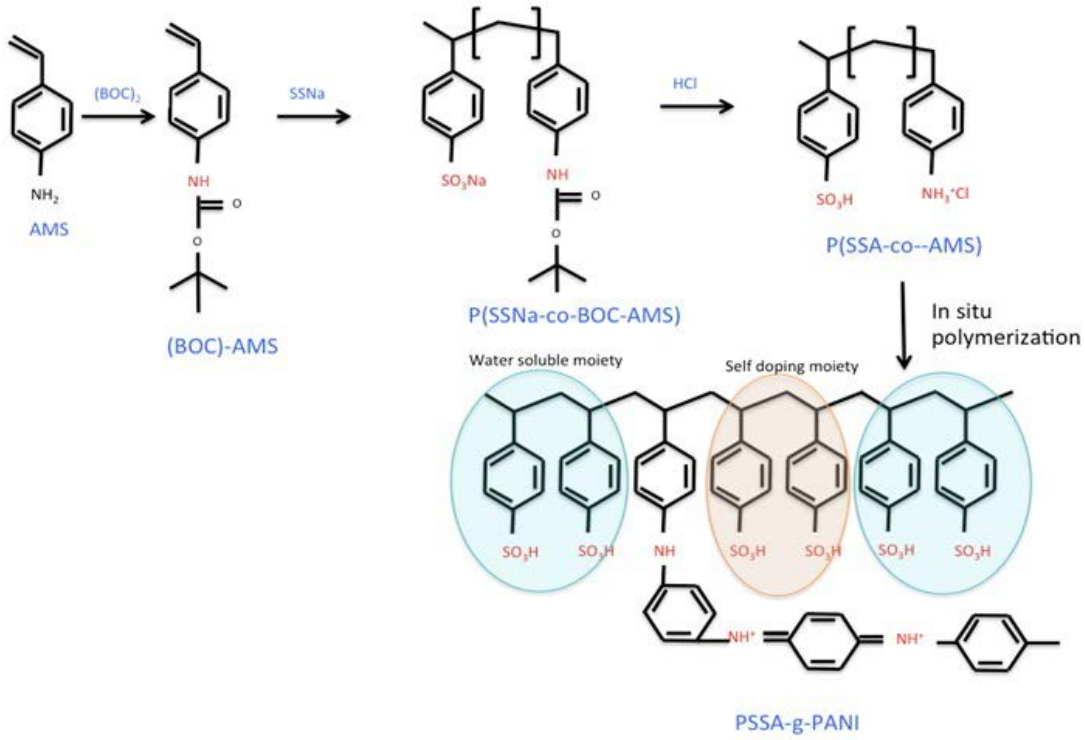


Şekil 2 Gümüş nanoparçacıkların polyol metoduyla sentezlenmesinin şematik görünümü

2.2 PSSA-g-PANI polimerin sentezi

Di-tert-butil dikarbonat (BoC2O) (ReagentPlus®, ≥99%), aminostiren (97%), diklorometan (DCM) (anhydrous, ≥99.8%, dengeleyici olarak 40-150 ppm amilen) içerir, Susuz sodyum sülfat (Na2SO4) (ACS reaktifi, ≥99.0%, susuz), N-Succinyl-Ala-Ala-Ala-p-nitroanilide (SSNa) ve 2,2′-Azobis(2-methylpropionitrile) (AIBN) (98%) Sigma Aldrich firmasından satın alınmıştır. Dimetil sülfoksit (DMSO) (99.9%) and hidroklorik asit (HCl) (37%) Merck firmasından satın alınmıştır.

Kendinden katkılı iletken polimer PSSA-g-PANI sentezi üç deney adımından oluşmaktadır. (tert-butil 4-vinilfenil karbamat sentezi (BOC-AMS, P sentezi (SSNa-co-BOC-AMS) ve PSSA-g-PANI sentezi). 10 ml deiyonize su içinde 1.19 g aminostiren çözüldü ve 4 saat boyunca 35 °C'de 2.40 g BoC2O ile karıştırılmıştır. Aminositren/BoC2O çözeltisi, 25 ml DCM ile karıştırılmıştır. Çözelti, Na2SO4 ile kurutulup membran filtre ile süzülmüştür. 2.82 g SSNa, 0.15g tBOC-AMS ve 53 mg AIBN, 50 ml DMSO içerisinde çözülmüştür ve 80°C'de 15 saat azot altında ısıtılmıştır. Polimerizasyon işleminin ardından, numune aseton ile çökeltilip ve membran filtrelerle filtre edilmiştir. Numune, vakumlu bir fırında 24 saat boyunca 50 ° C'de kurutulmuştur. 1.0 gram P (SSNaco-BOC-AMS), 1 saat boyunca 30 ° C'de 1 M HC1 çözeltisi (30 ml) ile karıştırılıp ve daha sonra çözelti, 0 ° C'de soğutulmuştur. Çözelti, 0.086 g ANI ile 0.5 saat karıştırılıp amonyum persülfat / HCl çözeltisiyle 6 saat karıştırılmıştır. Daha sonra diyaliz membran filtreleriyle filtre edilmiştir (Şekil 3). PSSA-g-PANI polimerin HNMR karakterizasyonu yapılmıştır.



Şekil 3 Kendinden katkılı iletken polimer PSSA-g-PANI'nın supramoleküler konjüge yapısı ile sentezi

2.3 ZnO nanoprizmaların sentezi

Yüksek hassasiyet, yüksek yüzey alanı, toksik olmayan, iyi uyumluluk, spesifik şekil, nanosize ve buna bağlı olarak yüksek izoelektrik noktası gibi ayirt edici özelliklere sahip çinko oksit (ZnO) nanomalzemeleri. N tipi bir yarı iletken malzeme olarak ZnO nano malzemelerinin ozgun ve ayarlanabilir özellikleri, güneş pilleri, optik cihazlar, sensörler vb. gibi çok çeşitli uygulamalarda mükemmel kimyasal ve termal kararlilik/sabitlik/duraganlik gösterir. ZnO'nun morfolojik perspektifleri söz konusu olduğunda, sentez ve üretim prosedürleri de önemli bir rol oynamaktadır. Sürfaktan, sıcaklık, konsantrasyon ve zaman gibi farklı parametreler, çeşitli sentez işlemlerinde farklı morfolojilere sahip nano malzemelerin büyümesi için çok önemlidir. Dünyada, iyi yüzey yapısına sahip ZnO nano taneciklerin, kompozitlerin ve filmlerin sentezi için çok sayıda farklı yöntem bildirilmiştir. Çeşitli ZnO nano malzemelerinin sentezi için kayda değer teknikler genellikle biriktirme, ıslak kimyasal teknik, sol-jel işlemi, hidrotermal işlem, solvotermal işlem ve mikrodalga teknikleridir [72, 73].

Kitre reçinesi (T) ve kitosan Sigma Aldrich sirketinden satın alındı. Çinkonitrat hekzahidrat (Zn(NO3)2.6H20), buzlu asetik asit (buzul% 100, pro analizi) ve sodyum hidroksit (NaOH) Merck sirketinden satın alındı. MF-Millipore ™ membran filtre Merck sirketinden satın alınmıştır. Ultra saf su, bir Human marka ultra saf su sisteminden (su direnci: 18.3 Mohm) alınmıştır.

Kitre reçinesi/Kitosan/ZnO yapılı ZnO nanoprizmalar, 25 ° C sıcaklıkta (35 kHz frekans, 320 W, Sonoplus, Bandelin, Almanya) sonokimyasal yöntem kullanılarak hazırlanmıştır. 1. adımda; 0.1 gram Tragacanth sakızı, 25 °C'de iki saat içinde manyetik bir karıştırıcı üzerinde 50 ml deiyonize saf su içinde çözülmüştür. 2. adımda; 0.1 gram kitosan, 50 ml % 2 asetik asit içerisinde çözülmüştür. 3. adımda; hazırlanan çözeltilerin 25 ml'si alınıp karıştırılmıştır. 4. adımda; ultra saf suda 0.1 M Zn(NO3)2.6H20 ve 0.2 M NaOH hazırlanmıştır. 5. aşamada; çözeltilere Zn(NO3)2.6H20 çözeltisi ilave edilmiştir ve daha sonra 40 dakika süresince 25 °C'de sonikatörde damla damla NaOH çözeltisi ilave edilmiştir. Elde edilen çözelti oda sıcaklığında karanlıkta 24 saat bekletilmiştir. Ardından, çözeltiye katkı maddesi olarak grafen ilave edilip sonikatörde karıştırılmıştır. Daha sonra, çözelti sırasıyla 0.45 μm ve 0.22 μm gözenek büyüklüğüne sahip membran filtrelerden geçirilmiştir. Nihai çözelti (viskozite: 1.28 cP ve pH 4), analiz edilmek üzere steril kapta 25 °C'de muhafaza edilmiştir. Elde edilen Grafen/Kitre zamkı/Kitosan/ZnO yapılı Grafen katkılı ZnO nanoprizmaların yapısal ve morfolojik özellikleri, TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü bünyesindeki malzeme karakterizasyon laboratuvarlarında X-Işını Kırınımı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Elektron Kırınım Spektroskopisi (EDS) analizleri yapılarak belirlenmiştir.

2.4 Elektrot Hazırlanması

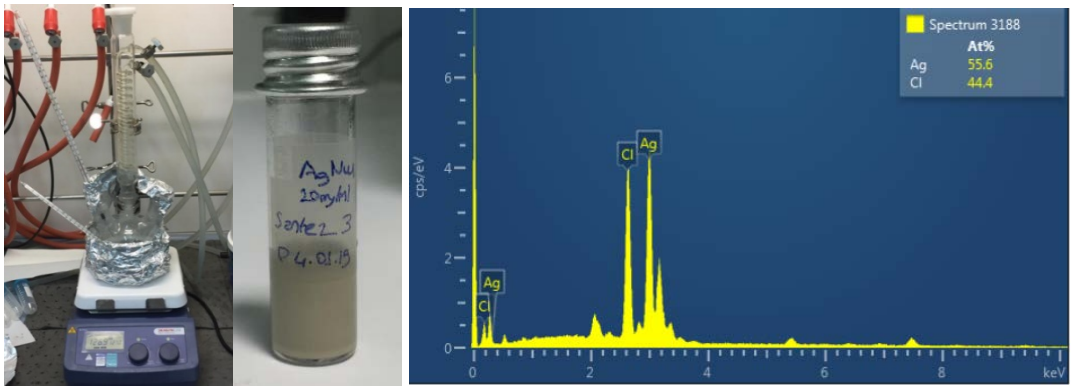
Hazırlanan Ag nanoparçacıklar ile PSS-g-PANI çözeltisi, 0.2:1 oranında karıştırılarak çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltiye ZnO nanoprizmalar 1:1 oranında eklenerek oda sıcaklığında 30 dk karıştırılarak elektrot için kullanılacak çözelti hazırlanmıştır.

Ag nanoparçacıklar:PSS-g-PANI/ZnO nanoprizmalar içeren çözelti, Ni köpük üzerine 500 rpm'de dönel (spin) kaplama tekniğiyle ile kaplanmıştır. Ni köpük üzerinde Ag nanoparçacıklar:PSS-g-PANI/ZnO nanoprizmalar içeren elektroaktif elektrot malzemesinin, Ag nanoparçacıklar:PSS-g-PANI içeren elektroaktif elektrot malzemesinin ve PSS-g-PANI elektroaktif elektrot malzemesinin (3 farklı elektrot) elektrokimyasal ölçümleri, 3-elektrotlu potansiyometrik ölçüm hücresinde 3M Potasyum Hidroksit (KOH) elektrolit içinde farklı tarama hızlarında Gamry Potansiyostat cihazı kullanılarak yapılmıştır. Ni köpük üzerinde Ag nanoparçacıklar:PSS-g-PANI/ZnO nanoprizmalar içeren elektroaktif elektrot malzemesinin elektrokimyasal ölçümlerinden elde edilen verilerle elektrotların spesifik kapasitansları hesaplanmıştır. Elektrotların şarj-deşarj karakteristikleri farklı akım yoğunluklarında ölçülmüştür. Elektrotların Nyquist eğrileri de elde edilerek yorumlanmıştır.

BÖLÜM 3. DENEYSEL BULGULAR VE YORUMLAR

3.1 Ag nanoparçacıkların karakterizasyon bulguları

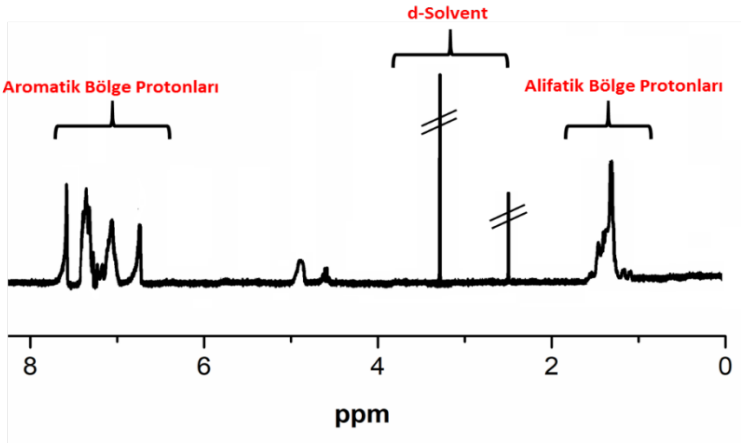
Gümüş nanoparçacıklar, polyol metoduyla sentezlenmiştir. Etanol içinde çözülmüş Ag nanoparçacık solüsyonun görüntüsü ve EDX analizi Şekil 4'de verilmiştir.



Şekil 4 Etanol içinde çözülmüş Ag nanoparçacıklar

3.2 PSSA-g-PANI polimerin sentez bulguları

PSSA-g-PANI polimeri, monomerlerin miktarı değiştirilerek sentezlenmiştir. Polimerik katkı olarak kullanılan poly(stirensülfonik asit) kovalent bağlı olduğundan geniş bir Ph aralığında kararlı kaldığı için faz ayrımı oluşmamıştır. Sülfonik asit grupları PANI anazincirindeki fenil halkası veya azot atomu üzerinden substitüe edilmeyip elektron delokalizasyonu ve yapısal düzensizlik en aza indirgenmiştir, buna bağlı olarak iletkenliğin yüksek olması sağlanmaya çalışılmıştır. Benzen halkası veya azot üzerinden fonksiyonlandırılmış PANI'ye kıyasla daha yüksek iletkenlik elde edilmeye çalışılmıştır. Sülfonik asit grupları, PSSA-g-PANI polimerin suda ve DMSO'da çözünebilmesini sağlamıştır. Sulu çözelti 10000 rpm hızla 2 saat süresince santrifüj edilmiştir. Şekil 5'de PSSA-g-PANI polimerinin 1H-NMR spektrumu verilmiştir.



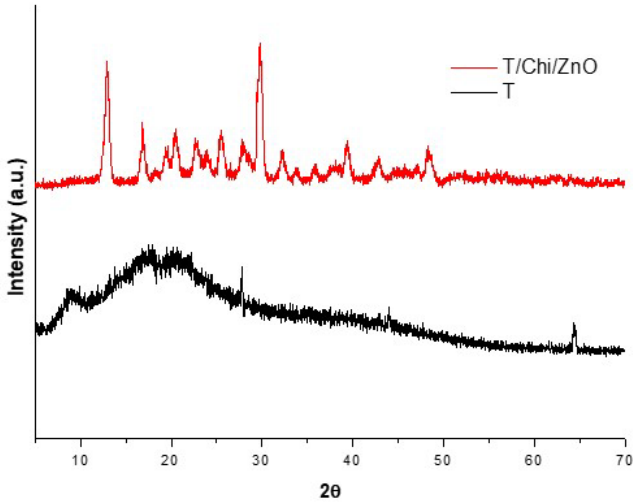
Şekil 5 PSSA-g-PANI'nin d-DMSO içerisindeki 1H-NMR spektrumu

Supramoleküler konjüge mimari ile sentezlenen kendinden katkılı iletken polimer PSSA-g-PANI'nın karakterizasyonu, 1H NMR analizi ile yapıldı. (Şekil 5) Supramoleküler konjüge mimariye sahip kendinden katkılı iletken polimer PSSA-g-PANI 'nın 1H NMR spektrumları (300 MHz, DMSO-d6), 7.0, 7.1, 7.2 ve 7.3 ppm'de çoklu pikler göstermektedir.

Fenil içindeki hidrojenler ve kendinden katkılı iletken polimer PANI'nın kinoid halkalarına atanmışlardır. 1.5 ppm'deki CH3 ile ilgili pik, 1 M HC1 çözeltisinde BOC grubunun çıkarılması nedeniyle ortadan kaybolmuştur.

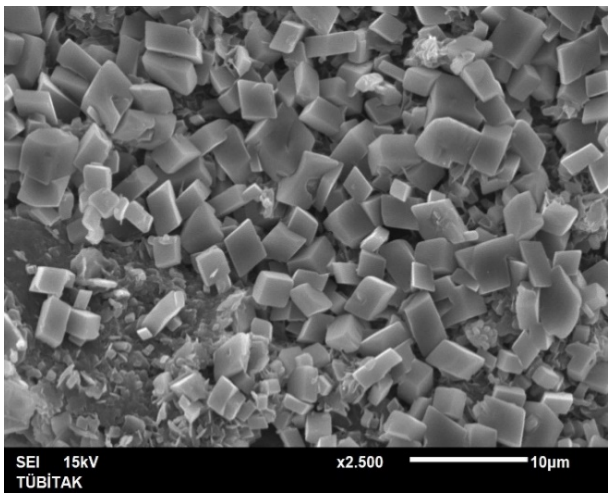
3.3 ZnO nanoprizmaların sentez bulguları

Kitre zamkı/Kitosan/ZnO yapılı ZnO nanoprizmaların kristal özellikleri yapısal analizi X-Işını Kırınımı (XRD) analiziyle gerçekleştirilmiştir (Şekil 6).

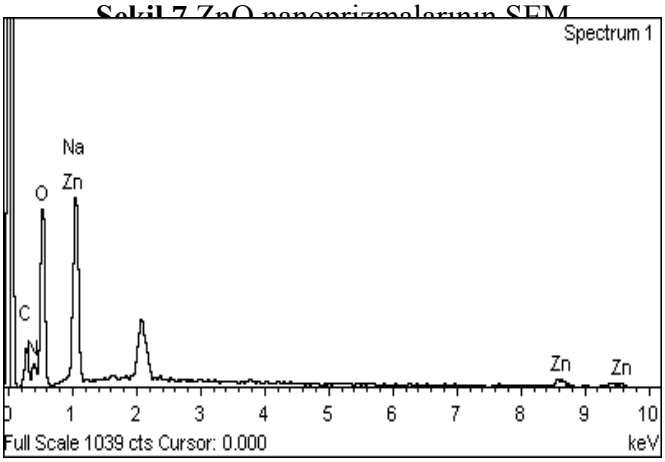


Şekil 6 Kitre zamkı/Kitosan/ZnO yapılı Grafen katkılı ZnO nanoprizmaların XRD analizi

Şekil 6'de görüldüğü gibi, XRD analizine göre, Kitre zamkı/Kitosan/ZnO yapılı ZnO nanoprizmaların kristal düzlemlerine karşılık gelen 2 □ = 130, 310 gözlenmiştir. Deneylerde, Kitre zamkı/Kitosan/ZnO yapılı ZnO nanoprizmaların ince filminin kristal yapılı olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Hazırlanan Kitre zamkı/Kitosan/ZnO yapılı ZnO nanoprizmaların SEM ve EDX analizleri JEOL-SEM-EDX cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 7).



Şekil 7 ZnO nanoprizmalarının SEM



Şekil 8 ZnO nanoprizmalarının EDX analizi

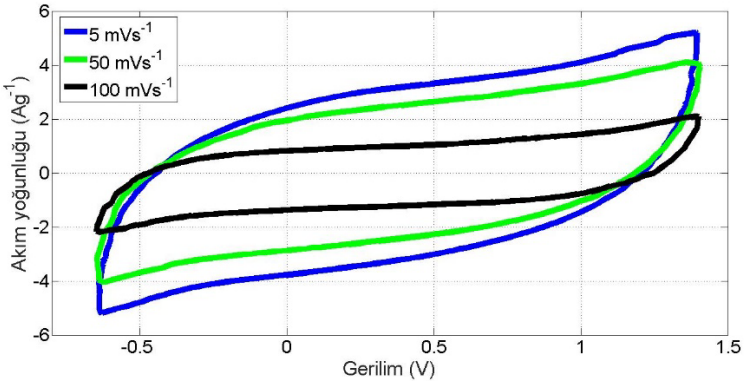
ZnO nanoprizmalarının SEM görüntüsü ve EDX analizi, malzemelerin nanoprizma boyutlarında olduğunu, Zn, O, C atomlarından olştuğunu doğrulamaktadır. ZnO nanoprizmaların hazırlanışında kullanılan polimer matrisi (Tragacanth sakız/kitosan), ZnO'nun redoks reaksiyonu için daha yüksek reaktiviteye sahip nanoprizmalar şeklinde büyümesine yardımcı olan geniş yüzey alanını sağlamıştır. ZnO'nun, Tragacanth sakız/kitosan polimer matrisindeki homojen dağılımı, bu nanokompozit yapının iletkenliğini ve kararlılığını artırmıştır.

Hazırlanan nano yapı, esnek Ni köpük alttabana 1 cm2'de güçlü yapışma sergilemiştir. Ag nanopartiküllerinin tamamlayıcı özellikleri, PSSA-g-PANI, ZnO bileşenleri redoks döngüsü sırasında yük transferini artırmıştır. ZnO'nun polimer matrisindeki homojen dağılımı, nano yapının iletkenliğini ve kararliligini arttırır. Kitre recinesi / Kitosan / ZnO yapılandırılmış ZnO nanoprizmasının tamamlayıcı özellikleri, elektrokimyasal performansı arttırmak için sinerjistik bir etki oluşturur, redoks döngüsü sırasında gelişmiş şarj değişim verimliliği ve kararlılığı sağlar.

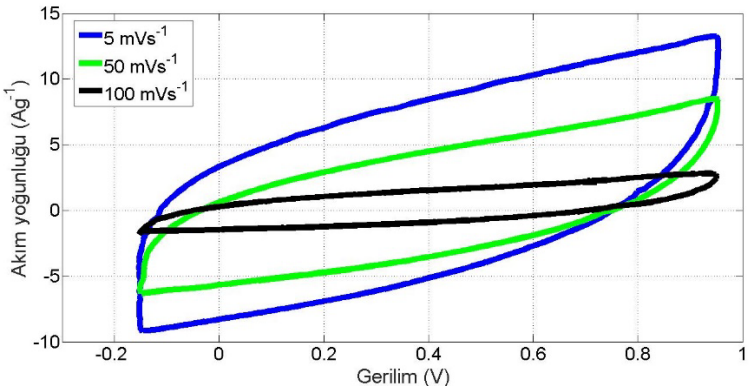
3.4 Elektrotların elektrokimyasal ölçüm bulguları

Esnek elektrot alt tabanı olarak mikro gözenekli Ni köpük kullanılması, yüksek yüzey alanı ve dolayısıyla daha aktif redoks reaksiyonu alanı sağlamıştır. Filmlerin Döngüsel Voltametri (CV) ölçümleri, 3M KOH içinde 3 farklı tarama hızında 3-elektrot hücresi içinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 8). PSS-g-PANI elektrotun (Şekil 8a), Ag nanoparçacıklar:PSS-g-PANI elektrotun (Şekil 8b) ve Ag nanoparçacıklar:PSS-g-PANI/ZnO nanoprizmalar yapılı elektrotun (Şekil 8c) döngüsel voltametri (CV) ölçümleri yapılarak analiz edilmiştir. Tüm ölçümlerde, özgün PSS-g-PANI elektrot, Ag nanoparçacıklar:PSS-g-PANI elektrot ve Ag nanoparçacıklar:PSS-g-PANI/ZnO nanoprizmalar yapılı elektrot, iyi bir kapasitif davranış sergilemişlerdir. Esnek Ni köpük üzerine hazırlanan Ag nanoparçacıklar:PSS-g-PANI/ZnO nanoprizmalar yapılı

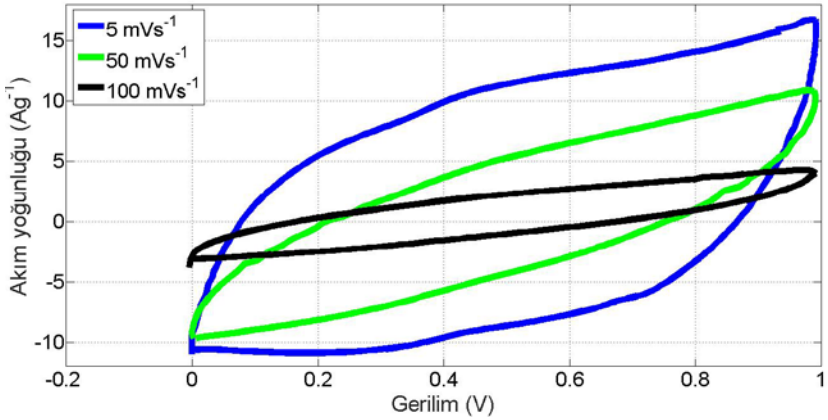
elektrotun spesifik kapasitansı diğer iki elektrottan daha yüksek elde edilmiştir. Esnek Ni köpük üzerine hazırlanan PSS-g-PANI elektrotun spesifik kapasitansı 5mV/s tarama hızında 182 F/g olarak hesaplanmıştır. Esnek Ni köpük üzerine hazırlanan Ag nanoparçacıklar:PSS-g-PANI elektrotun spesifik kapasitansı 5mV/s tarama hızında 205 F/g olarak hesaplanmıştır. Esnek Ni köpük üzerine hazırlanan Ag nanoparçacıklar:PSS-g-PANI/ZnO nanoprizmalar yapılı elektrotun spesifik kapasitansı 5mV/s tarama hızında 255 F/g olarak hesaplanmıştır. Ölçümlerde tarama hızı arttıkça elektrotların spesifik kapasitanslarının azaldığı gözlenmiştir. Bunun, elektrolitteki K+ iyonlarının mikro gözeneklere girişinin çok hızlı olmasından elektrot-elektrolit redoks reaksiyonunun iyi performansla gerçekleşememesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. 5mV/s tarama hızında ise elektrolitteki K+ iyonlarının mikro gözeneklere yeterli seviyede girişi sağlanmış olup elektrot-elektrolit redoks reaksiyonunun iyi performansla gerçekleşmiştir. Daha düşük tarama hızlarında ise ölçüm sonuçları hemen hemen aynıdır. Ag nanoparçacıklar:PSS-g-PANI/ZnO nanoprizmalar yapılı elektrotun yapısında, spesifik kapasitans artışını sağlayan etken, ZnO nanoprizmaların pseudokapasitif etkisidir. Elektrolitteki K+ iyonlarıyla Ag nanoparçacıklar:PSS-g-PANI/ZnO nanoprizmalar arasında hem yük transferi hem de redoks reaksiyonları gerçekleştiği için, bu elektrot hibrit elektrot işlevi görmüştür. Yük transferi mekanizması ile redoks reaksiyon mekanizması bu hibrit elektrot ile elektrolit arasında birlikte gerçekleştiği için bu elektrotun spesifik kapasitansı diğer iki elektrottan yüksek elde edilmiştir. Bu elektrot, esnek simetrik veya asimetrik hibrit süperkapasitör üretiminde kullanıldığında yüksek enerji yoğunluğu sağlayabilecek niteliktedir.



(a)

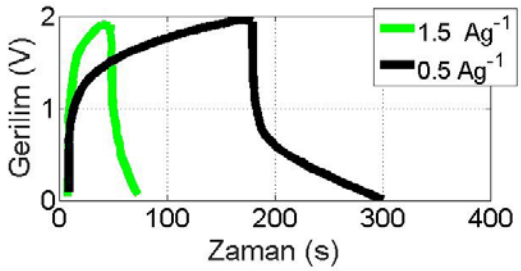


(b)

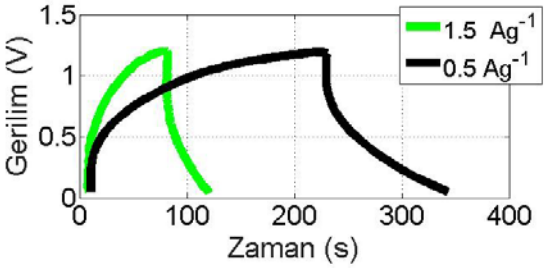


Şekil 9 (a) PSS-g-PANI elektrotun, (b) Ag nanoparçacıklar:PSS-g-PANI elektrotun, (c) Ag nanoparçacıklar:PSS-g-PANI/ZnO nanoprizma yapılı elektrotun döngüsel voltametri (CV) eğrileri

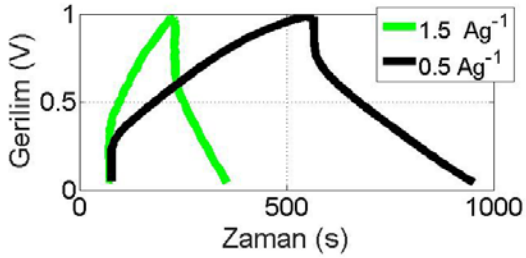
Şarj/deşarj işleminde, elektrolitteki K+, Ag nanoparçacıklarına yük transferi sağlamıştır. Farklı akım yoğunluklarında galvanostatik şarj/deşarj işlemi, redoks reaksiyonları meydana geldikçe doğrusal olmayan bir karakteristik göstermiştir. Akım yoğunluğu azaltılınca tüm elektrotların şarj/deşarj süreleri artmıştır. Esnek Ni köpük üzerine hazırlanan Ag nanoparçacıklar:PSS-g-PANI/ZnO nanoprizmalar yapılı elektrotun şarj/deşarj süresi diğer iki elektrottan yüksektir. (Şekil 9).



(a)

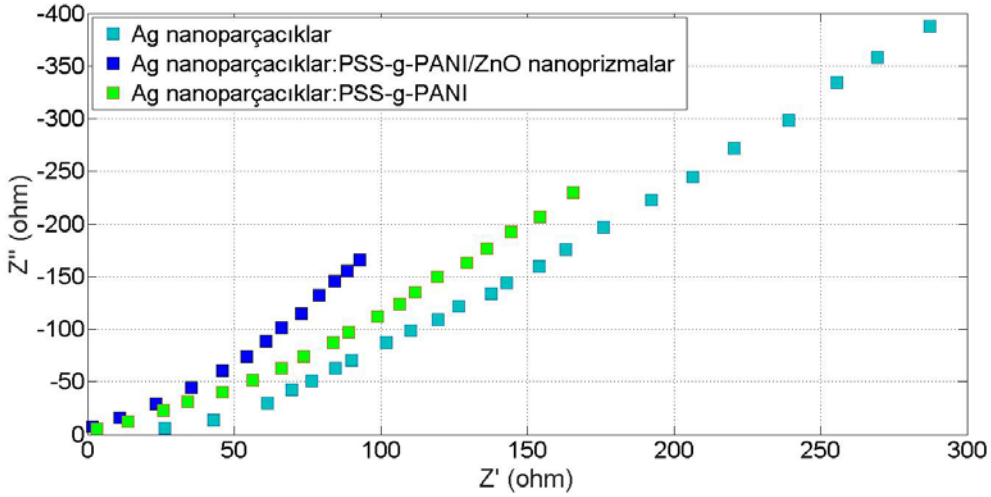


(b)



Şekil 10 (a) PSS-g-PANI elektrotun, (b) Ag nanoparçacıklar:PSS-g-PANI elektrotun, (c) Ag nanoparçacıklar:PSS-g-PANI/ZnO nanoprizma yapılı elektrotun şarj-deşarj eğrileri

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi [74-78] ölçümlerine göre, tüm elektrotların Nyquist grafikleri doğrusal çıkmıştır (Şekil 10).



Şekil 11 (a) PSS-g-PANI elektrotun, (b) Ag nanoparçacıklar:PSS-g-PANI elektrotun, (c) Ag nanoparçacuklar:PSS-g-PANI/ZnO nanoprizma yapılı elektrotun Nyquist eğrileri

Ag nanoparçacıkların, PSSA-g-PANI, ZnO nanoprizmalar esaslı nanokompozitin hazırlanmasıyla, iç direnç olarak yük / deşarj eğrisinde potansiyel bir azalma gözlenmiştir. Bu etkinin, parçacık-parçacık arayüzeyinden, Ni köpüğün mikrogözeneklerine giren elektrolitten ve Nikel köpüğün mikro gözeneklerinde hareket eden iyonlardan kaynaklanmaktadır.

BÖLÜM 4. SONUÇ

Bu tezde, süperkapasitörler için PSS-g-PANI elektrot, özgün Ag nanoparçacıklar:PSS-g-PANI elektrot ve özgün Ag nanoparçacıklar:PSS-g-PANI/ZnO nanoprizmalar yapılı elektrot hazırlanmıştır. Tüm elektrotların döngüsel voltametrik ölçümleri alınarak spesifik kapasitansları hesaplanmıştır. Tüm elektrotların galvanostatik ölçümleri alınarak şarj/deşarj karakteristikleri elde edilmiştir.

Tüm ölçümlerde, özgün PSS-g-PANI elektrot, Ag nanoparçacıklar:PSS-g-PANI elektrot ve Ag nanoparçacıklar:PSS-g-PANI/ZnO nanoprizmalar yapılı elektrot, iyi bir kapasitif davranış sergilemişlerdir. Esnek Ni köpük üzerine hazırlanan Ag nanoparçacıklar:PSS-g-PANI/ZnO nanoprizmalar yapılı elektrotun spesifik kapasitansı diğer iki elektrottan daha yüksek elde edilmiştir. Esnek Ni köpük üzerine hazırlanan PSS-g-PANI elektrotun spesifik kapasitansı 5mV/s tarama hızında 182 F/g olarak hesaplanmıştır. Esnek Ni köpük üzerine hazırlanan Ag nanoparçacıklar:PSS-g-PANI elektrotun spesifik kapasitansı 5mV/s tarama hızında 205 F/g olarak hesaplanmıştır. Esnek Ni köpük üzerine hazırlanan Ag nanoparçacıklar:PSS-g-PANI/ZnO nanoprizmalar yapılı elektrotun spesifik kapasitansı 5mV/s tarama hızında 255 F/g olarak hesaplanmıştır. Ölçümlerde tarama hızı arttıkça elektrotların spesifik kapasitanslarının azaldığı gözlenmiştir. Bunun, elektrolitteki K+ iyonlarının mikrogözeneklere girişinin çok hızlı olmasından elektrot-elektrolit redoks reaksiyonunun iyi performansla gerçekleşememesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. 5mV/s tarama hızında ise elektrolitteki K+ iyonlarının mikrogözeneklere yeterli seviyede girişi sağlanmış olup elektrot-elektrolit redoks reaksiyonunun iyi performansla gerçekleşmiştir. Daha düşük tarama hızlarında ise ölçüm sonuçları hemen hemen aynıdır. Ag nanoparçacıklar:PSS-g-PANI/ZnO nanoprizmalar yapılı elektrotun yapısında, spesifik kapasitans artışını sağlayan etken, ZnO nanoprizmaların pseudokapasitif etkisidir. Elektrolitteki K+ iyonlarıyla Ag nanoparçacıklar:PSS-g-PANI/ZnO nanoprizmalar arasında hem yük transferi hem de redoks reaksiyonları gerçekleştiği için, bu elektrot hibrit elektrot işlevi görmüştür. Yük transferi mekanizması ile redoks reaksiyon mekanizması bu hibrit elektrot ile elektrolit arasında

birlikte gerçekleştiği için bu elektrotun spesifik kapasitansı diğer iki elektrottan yüksek elde edilmiştir.

Şarj/deşarj işleminde, elektrolitteki K+, Ag nanoparçacıklarına yük transferi sağlamıştır. Farklı akım yoğunluklarında galvanostatik şarj/deşarj işlemi, redoks reaksiyonları meydana geldikçe doğrusal olmayan bir karakteristik göstermiştir. Akım yoğunluğu azaltılınca tüm elektrotların şarj/deşarj süreleri artmıştır. Esnek Ni köpük üzerine hazırlanan Ag nanoparçacıklar:PSS-g-PANI/ZnO nanoprizmalar yapılı elektrotun şarj/deşarj süresi diğer iki elektrottan yüksektir.

Ag nanoparçacıkların, PSSA-g-PANI, ZnO nanoprizmalar esaslı nanokompozitin hazırlanmasıyla, iç direnç olarak yük / deşarj eğrisinde potansiyel bir azalma gözlenmiştir. Bu etkinin, parçacık-parçacık arayüzeyinden, Ni köpüğün mikrogözeneklerine giren elektrolitten ve Nikel köpüğün mikro gözeneklerinde hareket eden iyonlardan kaynaklanmaktadır.

Özellikle, Ag nanoparçacıklar:PSS-g-PANI/ZnO nanoprizmalar yapılı elektrot esnek simetrik veya asimetrik hibrit süperkapasitör üretiminde kullanıldığında yüksek enerji yoğunluğu sağlayabilecek niteliktedir.

KAYNAKÇA

[1] http://www.enerji.gov.tr/

[2] Koohi-Fayegh, S., and M. A. Rosen. "*A review of energy storage types, applications and recent developments*." Journal of Energy Storage 27 (2020): 101047.

[3] Wang, Zifeng, et al. "*Polymers for supercapacitors: Boosting the development of the flexible and wearable energy storage*." Materials Science and Engineering: R: Reports 139 (2020): 100520.

[4] Verma, Sahil, Sumit Sinha-Ray, and Suman Sinha-Ray. "*Electrospun CNF Supported Ceramics as Electrochemical Catalysts for Water Splitting and Fuel Cell: A Review*." Polymers 12.1 (2020): 238.

[5] Borup, R. L., et al. "*Recent Developments in Catalyst-Related PEM Fuel Cell Durability*." Current Opinion in Electrochemistry (2020).

[6] Rosli, Nur Adiera Hanna, et al. "*Review of Chitosan-Based Polymers as Proton Exchange Membranes and Roles of Chitosan-Supported Ionic Liquids*." International journal of molecular sciences 21.2 (2020): 632.

[7] Higa, Mitsuru, et al. "*Cell performance of direct methanol alkaline fuel cell (DMAFC) using anion exchange membranes prepared from PVA-Based block copolymer*." Journal of Membrane Science 597 (2020): 117618.

[8] Yadav, Vikrant, et al. "*Polyetherimide based anion exchange membranes for alkaline fuel cell: Better ion transport properties and stability."* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 588 (2020): 124348.

[9] Han, Seungyoon, et al. "*Spectrophotometric analysis of phosphoric acid leakage in high-temperature phosphoric acid-doped polybenzimidazole membrane fuel cell application*." Journal of Sensors 2016 (2016).

[10] Gurau, Vladimir, and Emory S. De Castro. "*Prediction of Performance Variation Caused by Manufacturing Tolerances and Defects in Gas Diffusion Electrodes of Phosphoric Acid (PA)–Doped Polybenzimidazole (PBI)-Based High-Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells*." Energies 13.6 (2020): 1345.

[11] Hossain, Shahzad, et al. "*A review on proton conducting electrolytes for clean energy and intermediate temperature-solid oxide fuel cells*." Renewable and Sustainable Energy Reviews 79 (2017): 750-764.

[12] Da Silva, Fellipe Sartori, and Teófilo Miguel de Souza. "*Novel materials for solid oxide fuel cell technologies: A literature review*." international journal of hydrogen energy 42.41 (2017): 26020-26036.

[13] Zhang, Guobin, and Kui Jiao. "*Multi-phase models for water and thermal management of proton exchange membrane fuel cell: A review*." Journal of Power Sources 391 (2018): 120-133.

[14] Pandey, Ravi P., et al. "*Graphene oxide based nanohybrid proton exchange membranes for fuel cell applications: An overview*." Advances in colloid and interface science 240 (2017): 15-30.

[15] Das, Sandipan Kumar. "*Towards enhancement of carbon capture by Molten Carbonate Fuel Cell through controlled thermodiffusion*." International Journal of Heat and Mass Transfer 127 (2018): 296-302.

[16] Mehmeti, Andi, et al. "*Life cycle assessment of molten carbonate fuel cells: State of the art and strategies for the future*." Journal of Power Sources 308 (2016): 97-108.

[17] Zhang, Heng, Michel Armand, and Teófilo Rojo. "*Review—Innovative polymeric materials for better rechargeable batteries: strategies from CIC Energigune*." Journal of The Electrochemical Society 166.4 (2019): A679.

[18] Blomgren, George E. "*The development and future of lithium ion batteries*." Journal of The Electrochemical Society 164.1 (2016): A5019.

[19] Tan, Sze-yin, et al. "*Developments in electrochemical processes for recycling lead-acid batteries*." Current Opinion in Electrochemistry (2019).

[20] Kuzmenko, A. P., et al. "*Influence of electroconductive additives in the positive electrode material on morphology, structure and characteristics of the lead-acid batteries*." (2014).

[21] Zelinsky, Michael A., John M. Koch, and Kwo-Hsiung Young. "*Performance Comparison of Rechargeable Batteries for Stationary Applications (Ni/MH vs. Ni–Cd and VRLA)*." Batteries 4.1 (2018): 1.

[22] Hung, Yun *Recycling of spent nickel–cadmium battery using a thermal separation process*." Environmental Progress & Sustainable Energy 37.2 (2018): 645-654.

[23] Blomgren, George E. "*The development and future of lithium ion batteries.*" Journal of The Electrochemical Society 164.1 (2016): A5019.

[24] Zuo, Xiuxia, et al. "*Silicon based lithium-ion battery anodes: A chronicle perspective review*." Nano Energy 31 (2017): 113-143.

[25] Young, Kwo-hsiung, and Shigekazu Yasuoka. "*Capacity degradation mechanisms in nickel/metal hydride batteries*." Batteries 2.1 (2016): 3.

[26] Meng, Tiejun, et al. "*Ionic liquid-based non-aqueous electrolytes for nickel/metal hydride batteries*." Batteries 3.1 (2017): 4.

[27] Peng, Hong-Jie, Jia-Qi Huang, and Qiang Zhang. "*A review of flexible lithium–sulfur and analogous alkali metal–chalcogen rechargeable batteries.*" Chemical Society Reviews 46.17 (2017): 5237-5288.

[28] Pang, Quan, et al. "*Advances in lithium–sulfur batteries based on multifunctional cathodes and electrolytes*." Nature Energy 1.9 (2016): 1-11.

[29] Huang, Yan, and Chunyi Zhi. "*Functional flexible and wearable supercapacitors*." Journal of Physics D: Applied Physics 50.27 (2017): 273001.

[30] Cherusseri, Jayesh, et al. "*Novel mesoporous electrode materials for symmetric, asymmetric and hybrid supercapacitors*." Nanotechnology 30.20 (2019): 202001.

[31] Qi, Zhaoxiang; Koenig, Gary M. (July 2017). "*Review Article: Flow battery systems with solid electroactive materials*". Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena. 35 (4): 040801. doi:10.1116/1.4983210. ISSN 2166-2746.

[32] Tehrani, Z.; Thomas, D.J.; Korochkina, T.; Phillips, C.O.; Lupo, D.; Lehtimäki, S.; O'Mahony, J.; Gethin, D.T. (2017-01-01). *"Large-area printed supercapacitor technology for low-cost domestic green energy storage*" (PDF). Energy. 118: 1313–1321. doi:10.1016/j.energy.2016.11.019. ISSN 0360-5442.

[33] Bueno, Paulo R. (2019-02-28). "*Nanoscale origins of super-capacitance phenomena*". Journal of Power Sources. 414: 420–434. Bibcode:2019JPS...414..420B. doi:10.1016/j.jpowsour.2019.01.010. ISSN 0378-7753.

[34] US 2800616, Becker, H.I., "*Low voltage electrolytic capacitor*", issued 1957-07-23

[35] Morimoto, T., et al. "*Electric double-layer capacitor using organic electrolyte*." Journal of Power Sources 60.2 (1996): 239-247.

[36] Hu, Liangbing, et al. "*Symmetrical MnO2–carbon nanotube–textile nanostructures for wearable pseudocapacitors with high mass loading*." ACS nano 5.11 (2011): 8904-8913.

[37] Uetsuka, Hiroshi, et al. "*Photoinduced redox reaction coupled with limited electron mobility at metal oxide surface*." The Journal of Physical Chemistry B 108.30 (2004): 10621-10624.

[38] B.E Conway, "*Electrochemical Supercapacitors: Scienctific Fundamentals and Technological Applications*" Kluwer Academic/Plenum, New York, 1999

[39] Wu, G., Tan, P., Wang, D., Li, Z., Peng, L., Hu, Y., ... & Chen, W. (2017). "*High-performance supercapacitors based on electrochemical-induced vertical-aligned carbon nanotubes and polyaniline nanocomposite electrodes.*" Scientific reports, 7(1), 1-8.

[40] Orellana, Kryssia Pamela Diaz. Low Cost, "*Carbon-Based Micro-and Nano-Structured Electrodes for High Performance Supercapacitors*." Diss. Clemson University, 2016

[41] Fierro, V., et al. "*Experimental evidence of an upper limit for hydrogen storage at 77 K on activated carbons.*" Carbon 48.7 (2010): 1902-1911

[42] Frackowiak, Elzbieta; Béguin, Francois (May 2001). "*Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors*". Carbon. 39 (6): 937–950.

[43] Cheng, Y., Zhou, S., Hu, P., Zhao, G., Li, Y., Zhang, X.andHan, W. 2017. "*Enhanced mechanical, thermal, and electric properties of graphene aerogels via supercritical ethanol drying and high-temperature thermal reduction*".Sci Rep 7, 1439.

[44] Chen, Xiao-mei, et al. "*Graphene and graphene-based nanomaterials: the promising materials for bright future of electroanalytical chemistry*." Analyst 136.22 (2011): 4631-4640.

[45] Liu, ZhiBo, et al. "*Nonlinear optical properties of graphene-based materials*." Chinese science bulletin 57.23 (2012): 2971-2982.

[46] Lv, Wei, et al. "*Graphene-based materials for electrochemical energy storage devices: opportunities and challenges*." Energy Storage Materials 2 (2016): 107-138.

[47] Kim, Il-Hwan, and Kwang-Bum Kim. "*Ruthenium oxide thin film electrodes for supercapacitors.*" Electrochemical and Solid State Letters 4.5 (2001): A62.

[48] Wen, Jianguo, Xiangyuan Ruan, and Zhentao Zhou. "*Preparation and electrochemical performance of novel ruthenium–manganese oxide electrode materials for electrochemical capacitors*." Journal of Physics and Chemistry of Solids 70.5 (2009): 816-820.

[49] Shinde, V.R., Mahadik, S.B., Gujar, T.P., et al. 2006. "*Supercapacitive cobalt oxide (Co_3O_4) thin films by spray pyrolysis*." Appl Surf Sci 252(20):7487-92.

[50] heng, Y.Z., Zhang, M.L. 2007. "*Preparation and electrochemical properties of nickel oxide by molten-salt synthesis*". Mater Lett 61(18):3967-3969.

[51] Hu, C.C., Tsou, T.W. 2002. "*Idealcapacitive behaviour of hydrous manganese oxide prepared by anodic deposition*". Electrochem Commun 4(2):105-109.

[52] Lin, T.-W., Dai, C.-S., Hung, K.-C.2014. "*High energy density asymmetric supercapacitor based on NiOOH/Ni3S2/3D graphene and Fe3O4/graphene composite electrodes*".Sci. Rep.4, 7274.

[53] Liao, Q., Li, N., Jin. S., Yang, G., Wang C.2015. "*All-solid-state symmetric supercapacitor based on Co3O4nanoparticles on vertically aligned graphene*".ACS Nano9, 5325-5317.

[54] Liu, Y., Wang, R., Yan, X.2015. "*Ultra-small nickel hydroxide nanoparticles and reduced graphene oxide sheets for the application in high-performance asymmetric supercapacitor*".Sci. Rep.5, 11095.

[55] Augustyn, V., Simon, P., Dunn, B. 2014. "*Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage*", Energy & Environmental Science, 7 1597-1614. ISSN 1754-5692.

[56] Kim, Y.-S., Kumar, K., Fisher, F.T., Yang, E.-H., 2012. "*Out-of-plane growth of CNTs on graphene for supercapacitor applications*". Nanotechnology, 23, 15301.

[57] Zhu, G., He, Z., Chen, J., Zhao, J., et al., 2014. "*Highly conductive three-dimensional MnO2-carbon nanotube-graphene-Ni hybrid foam as a binder-free supercapacitor electrode*". Nanoscale, 6, 1079–85.

[58] Lee, S.H., Sridhar, V., Jung, J.H., Karthikeyan, K., et al., 2013. "*Graphene-nanotube-iron hierarchical nanostructure as lithium ion battery anode*". ACS Nano, 7, 4242–4251.

[59] Yang, S.-Y., Chang, K.-H., Tien, H.-W., Lee, Y.-F., et al., 2011. "*Design and tailoring of a hierarchicalgraphene-carbon nanotube architecture for supercapacitors*". J. Mater. Chem., 21, 2374-2380.

[60] hou, J., Li, N., Gao, F., Zhao, Y., et al., 2014. "*Vertically-aligned BCN nanotube arrays with superior performance in electrochemical capacitors*". Sci. Rep., 4, 6083.

[61] Dou, S., Huang, X., Ma, Z., Wu, J., Wang, S., 2015. "A simple approach to the synthesis of BCN graphene with high capacitance". Nanotechnology, 26, 45402.

[62] Yap, Y.K., 2009. “B-C-N Nanotubes and Related Nanostructures”.

[63] Lu, Y., Huang, Y., Zhang, M., Chen, Y., 2014. “*Nitrogen-doped graphene materials for supercapacitor applications*.” J. Nanosci. Nanotechnol.,14, 1134-1144.

[64] omko, T., Rajagopalan, R., Aksoy, P., Foley, H.C., 2011. “*Synthesis of boron/nitrogen substituted carbons for aqueous asymmetric capacitors*”. Electrochim. Acta, 56, 5369-5375.

[65] Kim, B.H., Seung Yang, K., Woo, H.G., 2013. “*Boron-nitrogen functional groups on porous nanocarbon fibers for electrochemical supercapacitors*”. Mater. Lett., 93, 190-193.

[66] Guo, H., Gao, Q., 2009. “*Boron and nitrogen co-doped porous carbon and its enhanced properties as supercapacitor*”. J. Power Sources, 186, 551-556.

[67] Gupta, V., Miura, N. 2006. “*High performance electrochemical supercapacitor from electrochemically synthesized nanostructured polyaniline*”. Mater Lett 60(12):1466-9.

[68]Fan, L.Z., Maier, J. 2006. “High-performance polypyrrole electrode materials for redox supercapacitors. Electrochem Commun 8(6):937-40.

[69] Xu, Y., Wang, J., Sun, W. et al. 2006. “*Capacitance properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/polypyrrole composites*”. J Power Sources 159(1):370-3.

[70] Yu, M.,Zhang, Y., Zeng, Y., Balogun, M.S., Mai, K., Zhang, Z., Lu, X., Tong, Y. 2014. “*Water surface assisted synthesis of large -scale carbon performance and stretchable supercapacitors*”. Adv. Mater. 26: 4724-4729.

[71] Zeng, S., Chen, H., Cai, F., Kang, Y., Chen, M., Li, Q. 2015. “*Electrochemical fabrication of carbon nanotube/polyaniline hydrogel film for all -solid- state supercapacitor with high areal capacitance*”. J. Mater. Chem. A 3: 23864-23870.

[72] Meulenkamp, E.A. 1998. “*Synthesis and Growth of ZnO Nanoparticles*”. J. Phys. Chem. B, vol. 102, 5566-72.

[73] Radzimska, A. K., Jesionowski, T. 2014. “*Zinc oxide-from synthesis to application: A review*”. Materials, vol. 7, 2833-81.

[74] Ajdari, F. B., Kowsari, E., Ehsani, A., Schorowski, M., Ameri, T. 2018. “*New synthesized ionic liquid functionalized graphene oxide: Synthesis, characterization and its nanostructure with conjugated polymer as effective electrode materials in an energy storage device*”. Electrochimica Acta 292, 789e804.

[75] Ajdari, F. B., Kowsari, E., Ehsani, A. 2018. “*Ternary nanostructures of conductive polymer/functionalized GO/MOFs: synthesis, characterization and electrochemical*

performance as effective electrode materials in pseudocapacitors". Journal of Solid State Chemistry 265, 155-166.

[76] Ehsani, A., Bigdeloo, M., Ansari, M. Y., Mirtamizdoust, B., Heidari, A. A., Hadi, M. and Shiri, H. M. 2018. "*Nanostructure of Conjugated Polymer/Nano-Flowers Cu(II) Metal-Organic System with 2-Methylpyridinecarboxaldehyde Isonicotinohydrazide as a Novel and Hybrid Electrode Material for Highly Capacitive Pseudocapacitors*". Bulletin of The Chemical Society of Japan 91, 4, 617-622.

[77] Shiri, H. M., Ehsani, A., Khales, M. J. 2017. "*Electrochemical synthesis of Sm2O3 nanoparticles: Application in conductive polymer composite films for supercapacitors*". Journal of Colloid and Interface Science 505, 940-946.

[78] Naseri, M., Fotouhi, L., Ehsani, A., Shiri, H. M. 2016. "*Novel electroactive nanostructure of POAP for highly efficient energy storage and electrocatalyst: Electrosynthesis and electrochemical performance*". Journal of Colloid and Interface Science 484, 308-313.