T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

ENERJİ DEPOLAMA SİSTEMLERİ İÇİN ELEKTROT MATERYALLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

Seda POLAT

DANIŞMAN
Prof. Dr. Gülten ATUN

Kimya Anabilim Dalı

Fiziksel Kimya Programı

İSTANBUL-2019

T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

ENERJİ DEPOLAMA SİSTEMLERİ İÇİN ELEKTROT MATERYALLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

Seda POLAT

DANIŞMAN
Prof. Dr. Gülten ATUN

Kimya Anabilim Dalı

Fiziksel Kimya Programı

İSTANBUL-2019

Bu çalışma 25.09.2019 Tarihinde aşağıdaki jüri tarafından

Kimya Anabilim Dalı, Fiziksel Kimya Programı Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

TEZ JÜRİSİ

Prof. Dr. Gülten ATUN
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. İsmail BOZ
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Cemal ÖZEROĞLU
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Candan ERBİL
İstanbul Teknik Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi

Prof. Dr. Nevim SAN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi

20.04.2016 tarihli Resmi Gazete'de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa'nın abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

ÖNSÖZ

Merak ve ilgi ile çalıştığım tez konumun seçiminde beni yönlendiren ve çalışmamın her aşamasında bilgi birikimi, sabırlı yaklaşımı ve yol göstericiliği ile destek olan tez danışmanım değerli hocam **Prof. Dr. Gülten ATUN**'a teşekkürlerimi sunarım.

SEM ve EDS analizlerinin yapılmasında önemli katkılarının yanında tezim ile ilgili verdikleri değerli öneri ve fikirler için Boğaziçi Üniversitesi Öğretim Üyesi **Doç. Dr. Oktay DEMİRCAN**'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında her zaman yardımcı olmaya çalışan **Doç. Dr. Sinem ORTABOY, Arş. Gör. Dr. Elif TÜRKER ACAR** ve **Arş. Gör. Sibel YAZAR**'a gönülden teşekkür ederim.

Ve sevgili aileme, annem ve kardeşime teşekkür ederim.

Eylül 2019 Seda POLAT

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ ..... **iv**
İÇİNDEKİLER ..... **v**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **vii**
TABLO LİSTESİ ..... **xi**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xii**
ÖZET ..... **xiv**
SUMMARY ..... **xvii**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL KISIMLAR **6**
2.1. SÜPERKAPASİTÖR TANIMI, SINIFLANDIRMA, KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ VE PERFORMANS KRİTERLERİ 7
2.1.1. Dielektrik Kapasitör, Elektrolitik Kapasitör ve Süperkapasitör 7
2.1.2. Süperkapasitörlerde Sınıflandırma 10
2.1.2.1. Elektriksel Çift Tabaka Kapasitörler (EDLC) *10*
2.1.2.2. Psödokapasitörler *13*
2.1.2.3. Simetrik, Asimetrik ve Hibrit Süperkapasitörler *19*
2.1.3. Süperkapasitörlerde Elektrokimyasal Karakterizasyon ve Performans 20
2.1.3.1 Elektrokimyasal Özellikler *20*
2.1.3.2 Enerji Hesaplamaları *22*
2.1.3.3 Şarj-Deşarj Kinetikleri *23*
2.1.3.4 Döngüsel Performans (Şarj-Deşarj Ömrü) *24*
2.1.3.5 EIS ve Empedanslar *24*
2.2. SÜPERKAPASİTÖRLERDE YÜK DEPOLAMA MEKANİZMALARI VE MODELLEMELER 26
2.2.1. Klasik Elektriksel Çift Tabaka Modeli 26
2.2.2. Transmisyon Hat Modeli ve Randles Devresi 27
2.2.3. Modifiye Randles Devresi ve Elektrokimyasal Empedans Spektrumu 30
2.2.4. Warburg Difüzyonu ve Anormal Difüzyon 33
2.2.5. Kaçak Akım ve Self-Deşarj 37

3. MALZEME VE YÖNTEM 39
3.1. MALZEME VE CİHAZLAR 39
3.2. YÖNTEM 40
3.2.1. Galvanosatik Elektrodepozisyon ile Modifiye Elektrotların Hazırlanması 40
3.2.2. Hidrotermal Sentez ile Elektrot Aktif Malzemelerin Sentezi 41
3.2.3. Elektrokimyasal Sentez ile PPy sentezi 41
3.2.4. Elektrokimyasal Ölçüm Düzenekleri ve Karakterizasyonlar 43
3.2.5. Elektrokimyasal Prosedürler 44
4. BULGULAR 48
4.1. YAPISAL VE MORFOLOJİK KARAKTERİZASYONLAR 48
4.2. ELEKTROKİMYASAL KARAKTERİZASYONLAR 57
4.2.1. Çevrimsel Voltametri (CV) 57
4.2.2. Galvanostatik Şarj-Deşarj (GCD) 62
4.2.3. Elektrokimyasal Empedans Spektrumu (EIS) ve Eşdeğer Devre Modellemeleri 67
4.3. ASİMETRİK SÜPERKAPASİTÖR PERFORMANS TESTLERİ 72
4.3.1. 2-Elektrotlu Düzenekte Asimetrik Süperkapasitörler 72
4.3.2. Coincell Düzenekte Asimetrik Süperkapasitörler 78
5. TARTIŞMA VE SONUÇ 84
5.1. TARTIŞMA 84
5.2. SONUÇ 92
KAYNAKLAR 96
ÖZGEÇMİŞ 102

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1-1: Tez çalışmasında hazırlanan elektrotlarda bulunan katmanların şematik olarak gösterimi. 3

Şekil 2-1: Çeşitli enerji depolama sistemleri için Ragone grafiği (Simon ve Gogotsi, 2008). 6

Şekil 2-2: Şematik olarak **a)** dielektrik kapasitör **b)** elektrolitik kapasitör ve **c)** süperkapasitör yapısı. 8

Şekil 2-3: Hiyerarşik gözenekli yapıda iyon difüzyonu (Noori ve diğ., 2019). 12

Şekil 2-4: a) EDLC ve **b)** psödokapasitörlerde şarj ve deşarj prosesleri. 14

Şekil 2-5: Ni-Co LDH'in üre varlığında hidrotermal sentezlenme mekanizması (Li ve diğ. 2016). 15

Şekil 2-6: İletken polimer zincirlerinin redoks reaksiyonlar sırasında şarj-deşarj prosesinin şematik gösterimi (Basnayaka ve diğ., 2016). 17

Şekil 2-7: Polipirol yapı ve pirol monomerden elektrokimyasal sentezi (Thakur ve Lokhande, 2017). 18

Şekil 2-8: PPy'ün A^- anyonu ile redoks reaksiyonu ve elektrokimyasal şarj-deşarj durumu. 18

Şekil 2-9: Mavi çizgi ideal kapasitör (C), siyah çizgi paralel RC devresi ($R_{ct}||C$) ve kırmızı çizgi (R_s) ve (R_{ct}) dirençleri olan devre ($R_S(R_{ct}||C)$) için **a)** CV, **b)** galvanosatik deşarj ve **c)** EIS Nyquist eğrisi profilleri. 21

Şekil 2-10: EDLC, pil ve hibrit cihazlarda deşarj prosesi ve enerji hesaplamaları. 23

Şekil 2-11: a) Klasik çift tabaka modeli, yarı-sonsuz difüzyon modeli. **b)** Gözenekli aktif tabakada RC ağ ile transmisyon hat. **c)** RC ağ'ın toplam empedansların gösterimi. **d)** İdeal Randles devresi. 28

Şekil 2-12: a) Nyquist grafiğinde kinetik kontrol, difüzyon ve kütle transfer bölgeleri **b)** Randles devresi ile Nyquist eğrisi üzerinde direnç ve faz açılarının gösterimi. 30

Şekil 2-13: Warburg difüzyonu ve anormal difüzyon için Nyquist eğrileri ve transmisyon hat devre modellemeleri. 35

Şekil 2-14: Kaçak akımın (R_L) **a)** Randles devresinde ve **b)** Nyquist grafiğinde gösterimi (Noori ve diğ., 2019). 37

Şekil 2-15: GCD eğrisi üzerinde kaçak akımların etkisi. 38

Şekil 3-1: a) G/Zn ve **c)** G/Zn/Cu modiye elektrotların hazırlanmasında kullanılan hücre düzenekleri, **b)** G/Zn ve **d)** G/Zn/Cu kaplanmış elektrotlar. 40

Şekil 3-2: a) Grafit elektrotta 0.2 M H_2SO_2 çözeltisinde şartlandırma **b)** grafit elektrot üzerinde potansiyodinamik elektropolimerizasyon ile PPy film kaplanması.....42

Şekil 3-3: **a)** G/Zn elektrot **b)** G/Zn/Cu elektrot üzerinde potansiyodinamik elektropolimerizasyon ile PPy film kaplanması. 42

Şekil 3-4: IviumStat Potansiyostat/Galvanostat/ZRA ile **a)** 3-elektrotlu ve **b)** 2-elektrotlu elektrokimyasal hücre düzenekleri. 43

Şekil 3-5: a) Coincell hücre içinde bulunan pozitif G/Zn/Cu/NSCS+Al ve negatif grafit elektrot ile separatör. **b)** Gamry Interface-1000E kablo bağlantıları. 44

Şekil 3-6: Gamry Echem Analyst fit programında kullanılan BTO devre şeması.....47

Şekil 4-1: a) G/CN **b)** G/CS **c)** G/NS **d)** G/NSCN **e)** G/NSCS **f)** G/NSCS+Al **g)** G/Zn/NSCS+Al **h)** G/Zn/Cu/NSCS+Al elektrotların FTIR spektrumları. 48

Şekil 4-2: G/Zn/Cu/NSCS+Al elektrot için EDS elemental analiz.....50

Şekil 4-3: G/Zn/Cu/NSCS+Al elektrot için EDS elemental haritalama. 51

Şekil 4-4: a) ve **b)** G/NSCN, **c)** ve **d)** G/NSCS elektrotlarının SEM görüntüleri.....52

Şekil 4-5: a) ve **b)** G/NSCS+Al elektrotlarının SEM görüntüleri. 53

Şekil 4-6: a) G/Zn/NSCS **b)** G/Zn/Cu/NSCS ve bu elektrot yüzeyinde büyümeden kalan partiküllerin SEM görüntüleri. 53

Şekil 4-7 a)-d) G/Zn/NSCS+Al elektrotun çeşitli büyütmelerde SEM görüntüleri.....54

Şekil 4-8: a)-f) G/Zn/Cu/NSCS+Al elektrotun çeşitli büyütmelerde SEM görüntüleri. 55

Şekil 4-9: G/PPy elektrotu için FTIR spektrumu. 56

Şekil 4-10: G/Zn/Cu/PPy elektrotun **a)** 100 μm **b)** 5 μm büyütmelerde SEM görüntüleri. 56

Şekil 4-11: Elektrotların 25 mV s^{-1} tarama hızında CV eğrilerinin karşılaştırmaları.....57

Şekil 4-12: Metal kaplı elektrotların çeşitli tarama hızlarında CV eğrileri.....59

Şekil 4-13: PPy elektrotların çeşitli tarama hızlarında CV eğrileri.....61

Şekil 4-14: Elektrotların GCD eğrilerinin karşılaştırmaları.....62

Şekil 4-15: Metal elektrotlar için GCD eğrileri. 63

Şekil 4-16: Polipirol elektrotlar için GCD eğrileri.....65

Şekil 4-17: Elektrotların GCD eğrilerinden hesaplanan C_A değerleri. 66

Şekil 4-18: GCD eğrilerinde deşarj akımlarına karşı (I_d) bulunan ohmik düşmeler.....66

Şekil 4-19: Elektrotların 100 kHz−0.01 Hz frekans aralığında Nyquist grafikleri. 67

Şekil 4-20: G/CN, G/CS, G/NS elektrotlar için Nyquist deneysel veriler (kırmızı noktalar) ile LEVM eşdeğer devre modele göre fit değerleri (mavi çizgi) ve devre parametre değerleri. 68

Şekil 4-21: G/NSCN, G/NSCS, G/NSCS+Al elektrotlar için Nyquist deneysel veriler (kırmızı noktalar) ile LEVM eşdeğer devre modele göre fit değerleri (mavi çizgi) ve devre parametre değerleri. 69

Şekil 4-22: G/Zn/NSCS+Al, G/Zn/Cu/NSCS+Al elektrotlar için Nyquist deneysel veriler (kırmızı noktalar) ile LEVM eşdeğer devre modele göre fit değerleri (mavi çizgi) ve devre parametre değerleri. 70

Şekil 4-23: G/PPy, G/Zn/PPy, G/Zn/CuPPy elektrotlar için Nyquist deneysel veriler (kırmızı noktalar) ile LEVM eşdeğer devre modele göre fit değerleri (mavi çizgi) ve devre parametre değerleri. 71

Şekil 4-24: G/Zn/Cu/NSCS+Al//G için **a)** 25 mV s^{-1} tarama hızında -0.3V'dan 0.9V'a kadar çalışma potansiyel aralıkları ve 3000 şarj/deşarj sonrası CV'ler; 1−8 mA cm^{-2} arasında bulunan **b)** GCD eğrileri **c)** C_A **d)** Ragone eğrileri. 72

Şekil 4-25: G/Zn/Cu/NSCS+Al//G için Nyquist deneysel veriler (kırmızı noktalar) ile LEVM eşdeğer devre modele göre fit değerleri (mavi çizgi) ve devre parametre değerleri. 74

Şekil 4-26: G/Zn/Cu/NSCS+Al//G için **a)** 3 mA cm^{-2}'de 3000 şarj-deşarj **b)** ilk ve son 100 şarj-deşarj **c)** ilk şarj-deşarj ile 3000 şarj-deşarj sonrası eğrilerinin karşılaştırması. 74

Şekil 4-27: G/Zn/Cu/PPy//G için **a)** 25 mV/s tarama hızında -0.3V'dan 0.9V'a kadar çalışma potansiyel aralıkları ve 1000 şarj/deşarj sonrası -0.3−0.9V arasında CV'ler ve 1−8 mA cm^{-2} arasında bulunan **b)** GCD **c)** C_A **d)** Ragone eğrileri. 75

Şekil 4-28: G/Zn/Cu/PPy//G için Nyquist deneysel veriler (kırmızı noktalar) ile LEVM eşdeğer devre modele göre fit değerleri (mavi çizgi) ve devre parametre değerleri. 76

Şekil 4-29: G/Zn/Cu/PPy//G için **a)** 3 mA cm^{-2}'da 1000 şarj-deşarj **b)** ilk ve son 20 şarj-deşarj **c)** ilk ve 1000 şarj-deşarj sonrası eğrilerinin karşılaştırması. 77

Şekil 4-30: G/Zn/Cu/NSCS+Al//G (coincell) için **a)** 10 mV/s tarama hızında 0V'dan 1.6V'a kadar optimum çalışma potansiyel aralığı için alınan CV eğrileri **b)** 1mV s^{-1}−20 mV s^{-1} tarama hızlarında 0V−1.6V potansiyel aralığında CV eğrileri, **c)** farklı akım yoğunluklarında deşarj eğrileri. 78

Şekil 4-31: G/Zn/Cu/NSCS+Al//G (coincell) için Gamry PWR800 şarj-deşarj ile yapılan **a)** farklı akım yoğunluklarında 13500 şarj-deşarja kadar süreklilik testi **b)**

20 mV s^{-1} tarama hızında 1 ve 13500 şarj-deşarj sonrası CV eğrileri **c)** ve **d)** farklı akım yoğunluklarında GCD eğrileri. 79

Şekil 4-32: G/Zn/Cu/PPy//G (coincell) **a)** 10 mV/s tarama hızında optimum çalışma potansiyel aralığı için alınan CV **b)** 1−20 mV s^{-1} tarama hızlarında -0.5−0.5V potansiyel aralığında CV eğrileri **c)** farklı akım yoğunluklarında deşarj eğrileri. Gamry PWR800 şarj-deşarj ile yapılan **d)** 0.1 mA cm^{-2}'de 2000 şarj-deşarj süreklilik testi. 80

Şekil 4-33: G/Zn/Cu/PPy//G (coincell) için Nyquist deneysel veriler (kırmızı noktalar) ile LEVM eşdeğer devre modele göre fit değerleri (mavi çizgi) ve devre parametre değerleri. 82

Şekil 4-34: G/Zn/Cu/PPy//G (coincell) için Nyquist deneysel veriler (kırmızı noktalar) ile LEVM eşdeğer devre modele göre fit değerleri (mavi çizgi) ve devre parametre değerleri. 83

Şekil 5-1: G/Zn elektrotun elektrodepozisyon ile oluşum aşamaları. 85

Şekil 5-2: a) ve **b)** Elektrodepozisyon yöntemi ile hazırlanan G/Zn/Cu/NSCS+Al elektrodun kesitten alınan farklı büyütmelerdeki SEM görüntüsü. 85

Şekil 5-3: (a) Bu çalışmada kullanılan genel eşdeğer devre. Yüksek frekanlarda çift tabaka kapasitansı için elektrolit/aktif malzeme/akım toplayıcı malzemede bulunan pürüzsüz **(b)** pürüzlü arayüzeyler **(c)**; düşük frekanslarda psödokapasitans için sinyalin ulaştığı tüm pürüzlü **(d)** pürüzsüz **(e)** yüzeylerin şematik gösterimi. 87

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2-1: Kapasitör, süperkapasitör ve pillerinde performaslarının karşılaştırılması. 7

Tablo 2-2: Süperkapasitörler için temel elektrot malzeme sınıflarının performans karşılaştırmaları. (Basnayaka ve diğ., 2016). 10

Tablo 2-3: CPE ve Q katsayısının α üs değerine göre fiziksel anlamı. 32

Tablo 3-1: Elektrot aktif malzeme sentezinde kullanılan kimyasallar, miktarları ve elektrot kodlamaları. 41

Tablo 3-2: LEWM devre parametreleri ve kullanılan empedans eşitlikleri. 46

Tablo 4-1: Metal elektrotlar için farklı tarama hızlarında C_A ve % CR değerleri 60

Tablo 4-2: PPy elektrotlar için farklı tarama hızlarında C_A ve % CR değerleri. 61

Tablo 4-3: Metal elektrotlar için farklı akım yoğunluklarında GCD'den bulunan IR düşme, t_d, C_A, %η, % CR değerleri. 64

Tablo 4-4: PPy elektrotlar için farklı akım yoğunluklarında GCD'den bulunan IR düşme, t_d, C_A, %η, % CR değerleri. 65

Tablo 4-5: G/Zn/Cu/NSCS+Al//G için farklı akım yoğunluklarında IR düşme, t_d, C_A, %η, % CR, enerji ve güç yoğunlukları değerleri. 73

Tablo 4-6: G/Zn/Cu/PPy/G için farklı akım yoğunluklarında IR düşme, t_d, C_A, %η, % CR, enerji ve güç yoğunlukları değerleri. 76

Tablo 5-1: Grafit üzerine metal kaplamalı elektrotlar için süperkapasitör parametrelerinin karşılaştırması*****. 88

Tablo 5-2: Modifiye grafit üzerine metal kaplanan elektrotlar için süperkapasitör parametrelerinin karşılaştırması*****. 89

Tablo 5-3: Son yıllarda literatürde Ni-Co LDH'lerin sentez yöntemleri, morfolojileri ve elektrokimyasal performansları ve bu tez çalışmasının sonucu ile karşılaştırması. 94

Tablo 5-4: Literatürde PPy nanokompozitlerin elektrokimyasal performansları ve bu tez çalışmasının sonucu ile karşılaştırması. 95

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler **Açıklama**

$\boldsymbol{A}$: Alan (cm^2)

$\boldsymbol{\alpha}$: CPE üssü

$\boldsymbol{C}$: Kapasitans (F)

$\boldsymbol{C_{dl}}$: Çift tabaka kapasitansı (F)

$\boldsymbol{C_F}$: Psödokapasitans (F)

$\boldsymbol{E}$: Elektrot potansiyeli (V)

$\boldsymbol{E}$: Enerji (W h) / spesifik enerji (W h kg^{-1}) / enerji yoğunluğu (W h cm^{-2})

$\boldsymbol{\varphi}$: Difüzyon üssü

$\boldsymbol{\varepsilon_0}$: Boşluğun permitivitesi (F m^{-1})

$\boldsymbol{\varepsilon}$: Dielektrik sabiti

$\boldsymbol{\eta}$: Kulonbik verim

$\boldsymbol{\phi}$: Faz açısı

$\boldsymbol{I}$: Akım (A) / spesifik akım (A g^{-1}) / akım yoğunluğu (A cm^{-2})

$\boldsymbol{P}$: Güç (W) / spesifik güç (W kg^{-1}) / güç yoğunluğu (W cm^{-2})

$\boldsymbol{q}$: Yük (C)

$\boldsymbol{Q}$: CPE katsayısı (S s^{α})

$\boldsymbol{R_{ct}}$: Yük transfer direnci (Ω)

$\boldsymbol{R_L}$: Kaçak akım direnci (Ω)

$\boldsymbol{\sigma}$: Warburg katsayısı (S $s^{-1/2}$)

$\boldsymbol{t}$: Zaman (s)

$\boldsymbol{V}$: Hücre potansiyeli (V)

$\boldsymbol{\omega}$: Açısal frekans (rad s^{-1})

$\boldsymbol{Z}$: Empedans

Kısaltmalar **Açıklama**

ASC : Asimetrik Süperkapasitör
BTO : Bisquert Açık Devre
BTS : Bisquert Kısa Devre
CPE : Sabit Faz Elemanı
CR : Kalan Kapasitans Oranı
CV : Çevrimsel Voltametri
ECP : Elektriksel İletken Polimer
EDLC : Elektriksel Çift Tabaka Kapasitörü
EDR : Eşdeğer Dispersif Direnç
EIS : Elektrokimyasal Empedans Spektrumu
EPR : Eşdeğer Paralel Direnç
ESR : Eşdeğer Seri Direnç
FLW : Sonlu Uzunluk Warburg Difüzyonu
FSW : Sonlu Uzay Warburg Difüzyonu
GCD : Galvanostatik Şarj-Deşarj
LDH : Çift Hidroksit Tabaka
PPy : Polipirol
OCP : Açık Devre Potansiyeli
SSC : Simetrik Süperkapasitör

ÖZET

DOKTORA TEZİ

ENERJİ DEPOLAMA SİSTEMLERİ İÇİN ELEKTROT MATERYALLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

Seda POLAT

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Gülten ATUN

Son yıllarda hızla gelişen teknoloji ile birlikte artan enerji talebi enerji depolama aygıtlarına olan ihtiyacı arttırmıştır. Süperkapasitörler hızlı şarj-deşarj özellikleri ile pillerden daha çok tercih edilen enerji depolama aygıtlarıdır. Bu nedenle günümüzde süperkapasitör uygulamaları için yüksek kapasiteli, düşük maliyetli, toksik özellik barındırmayan elektrot malzemelerinin geliştirilmesi önemli bir araştırma alanı haline gelmiştir. Özellikle farklı sentez yöntemleriyle hazırlanan nanoyapılı geçiş metal oksit ve hidroksitlerinin ve iletken polimerlerin yüksek kapasitansa, hızlı şarj-deşarja ve yüksek çevrim ömrüne sahip, umut verici malzemeler olduğu görülmüştür.

Bu çalışmada yüksek kapasitif, ucuz maliyetli, toksik özellik barındırmayan ikili geçiş metalleri nikel-kobalt çift hidroksit tabakalı (Ni-Co LDH) yapılar ve alüminyum metal katkılı Ni-Co-Al LDH yapılar üre ($CO(NH_2)_2$) ve amonyum florür (NH_4F) varlığında elektrot aktif malzemeler olarak hidrotermal sentez yöntemi ile tek aşamada, substrat üzerinde herhangi bir bağlayıcı polimer malzeme kullanmadan sentezlenmişir. Polipirol (PPy) film kaplamalar ardışık çevrimsel voltametri (CV) yöntemi ile asidik ortamda pirolün elektropolimerizasyonu ile yapılmıştır. Her iki sentez yönteminde de substrat olarak grafit ve modifiye edilmiş grafit elektrotlar kullanılmıştır. Grafit modifikasyonları grafit substrat üzerine çinko ve bakır metallerinin elektrodepozisyonu ile gerçekleştirilmiştir. Bu modifikasyonlar ile akım toplayıcı elektrot malzemesi olarak da kullanılan grafit substratın yüzey alanını genişletecek biçimde pürüzlü bir metal yüzeye sahip olması ve düşük ohmik direnç göstermesi hedeflenmiştir.

Malzemelerin yüzeyleri FTIR (Fourier kızıl ötesi dönüşüm) spektroskopisi ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri ile karakterize edilmiştir. Elementel haritalama ve nicel elementel analiz elektron geri saçılma difraksiyonu (EBSD) tekniği ile yapılmıştır. Kapasitif performansların değerlendirilmesi çevrimsel voltametri (CV), galvanostatik şarj-deşarj (GCD) ve elektrokimyasal empedans spektrumları (EIS) ölçümleri ile gerçekleştirilmiştir. Elektrotların performansı 3-elektrotlu hücre düzeneği, oluşturulan asimetrik süperkapasitörler (ASC) enerji depolama performansı ise 2-elektrotlu hücre düzeneği kullanılarak ölçülmüştür. Yüksek döngü sayıları ile ASC şarj-deşarj ömrünün belirlenmesinde coincell düzenekler faydalanılmıştır.

Yük depolama mekanizmaları ile süperkapasitörün fiziksel yapısını ve elektrokimyasal karakteristiklerini doğrudan simüle etmek, hem dinamik hem de uzun zaman davranışlarını belirlemek için eşdeğer devre modellemelerinden yararlanılmıştır. Eşdeğer devrelerin hazırlanması ve deneysel empesans eğrileri ile fitlerinin yapılmasında elektrotlar ve ASC'ler için LEVM *version 8.12* (CNLS, complex nonlinear-least-squares) programı, ASC coincell cihazlar için Gamry Echem Analyst programı kullanılmıştır.

Elde edilen bulgular sonucunda grafit yüzey üzerine yapılan çinko ve bakır depozisyonlarının hem elektrot yüzeyde makro pürüzlülük sağladığı hem de ohmik direnci azalttığı görülmüştür. Grafit substrat üzerine sırasıyla Zn ve Cu elektrodepozisyonu ile yapılan modifikasyonlar hidrotermal sentez sırasında Al^{3+} difüzyonunu etkileyerek, morfolojik yapının tüm yüzeye iyi adapte olmuş ultraince kıvrımlı ve gözenekli yapıda olmasını sağlamıştır. Nikel sülfat (NS) ve kobalt sülfat (CS) çözeltisi içinde hazırlanan alüminyum katkılı elektrot örneği (G/Zn/Cu/NSCS+Al) için 3-elektrotlu düzenekte 5 mA cm^{-2} de 2.17 F cm^{-2} alan kapasitans değerine ulaşılmıştır.

Grafit ve modifiye grafitler üzerinde PPy psödokapasitör olarak hazırlanan elektrotlar için elektrokimyasal performansları incelenmiş ve en yüksek kapasitans değeri 5 mA cm^{-2}'de 1.62 F cm^{-2} ile G/Zn/Cu/PPy için bulunmuştur. G/Zn/Cu substrat üzerinde PPy elektrot malzemesinin kolay elektrolit iyon transportu ve daha fazla elektroaktif bölge sağlayabilen tabakalı morfolojide sentezlendiği görülmüştür.

Grafitin negatif elektrot olarak kullanıldığı asimetrik süperkapasitörlerde (ASC) enerji (E) ve güç (P) hesaplamaları yapılmıştır. G/Zn/Cu/NSCS+Al//G için 1 mA cm^{-2}'de 64.26 mW s cm^{-2} enerji yoğunluğu ve 8 mA cm^{-2}'de 3.95 mW cm^{-2} güç yoğunluğu bulunmuştur. 3 mA cm^{-2}'de 3000 şarj-deşarj sonunda kapasitansın azalmadığı, artmaya devam ettiği görülmüştür. G/Zn/Cu/PPy//G için 0.5 mA cm^{-2}'de 84.72 mW s cm^{-2} enerji yoğunluğu ve 5 mA cm^{-2}'de 1.46 mW cm^{-2} güç yoğunluğu bulunmuştur. 3 mA cm^{-2}'de 1000 şarj-deşarj sonunda kapasitansta bir azalma olmadığı görülmüştür.

G/Zn/Cu/NSCS+Al//G ve G/Zn/Cu/PPy//G ASC'ler coincell tipi cihazlar tasarlanarak uzun süreli şarj-deşarj döngüsüne tabi tutulmuştur. G/Zn/Cu/NSCS+Al//G ASC coincell cihaz için 1.8 mA cm^{-2} ye kadar yükseltilen akım yoğunluklarında 13500 şarj-deşarj sonunda bile kapasitansın korunmaya devam ettiği görülmüştür. G/Zn/Cu/PPy//G ASC coincell cihazda ise 2000 şarj-deşarj sonunda kalan kapasitans oranı %90.3 olarak bulunmuştur. Bulunan kapasitans değerleri ortalama bir değerde olsa da süperkapasitör uygulamalarında uzun şarj-deşarj ömrü önemli bir performans kriteriteridir. Yapılan modifikasyonlar sonucu mekaniksel dayanımı yüksek kararlı yapıda olduğu anlaşılan G/Zn/Cu/NSCS+Al//G ASC'de şarj-deşarj ömrü oldukça yüksek bulunmuştur.

G/Zn/Cu/NSCS+Al elektrot örneğinin morfolojisi üzerinde alüminyum difüzyonun etkili olduğu anlaşılmaktadır. İleride yapılacak olan çalışmalarda da bu tür yapılar üzerinde difüzyon etkileri farklı metallerle, farklı koşullar altında denenerek araştırılabilir. G/Zn/Cu/NSCS+Al pozitif elektrot ve G/Zn/Cu/PPy'ün negatif elektrot olarak kullanımı ile ASC'ün çalışma potansiyel aralığının artması sağlanabilir. PPy'ün negatif elektrot olarak performansında artış sağlaması için ilave modifikasyonlar denenebilir. Bu malzemelerin yüksek güç uygulamaları için tüm gereksinmelerini yerine getirecek şekilde hızlı şarj-deşarj performaslarında çalışmaları olanaklı hale getirilebilir.

Eylül 2019, 118 sayfa.

Anahtar kelimeler: Enerji depolama, süperkapasitör, Ni-Co LDH, Ni-Co-Al LDH, polipirol, grafit, anormal difüzyon.

SUMMARY

Ph.D. THESIS

DEVELOPMENT OF ELECTRODE MATERİALS FOR ENERGY STORAGE SYSTEMS

Seda POLAT

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemistry

Supervisor : Prof. Dr. Gülten ATUN

In recent years, increasing energy demand due to rapidly evolving technology has increased the need for portable energy storage devices. Supercapacitors are more preferred energy storage devices than batteries due to their fast charge-discharge properties. Novodays, the development of high-capacity, low-cost, non-toxic electrode materials for supercapacitor applications becomes important research area. It has been shown that nano-structured transition metal oxide and hydroxides and conductive polymers synthesized with different methods are promising materials having high capacitance, fast charge-discharge and long cycle life.

In this study, the high capacitive, cost-effective, non-toxic bimetallic nickel-cobalt layered hydroxide (Ni-Co LDH) and trimetallic nickel-cobalt -aluminum layered hydroxide (Ni-Co-Al LDH) structures have been synthesized using the hydrothermal synthesis method in the presence of urea ($CO(NH_2)_2$) and ammonium fluoride (NH_4F). Polypyrrole (PPy) film coatings have been deposited electrochemically in acidic environment by successive cyclic voltammetry (CV) method. Graphite and modified graphite electrodes were used as substrate materials in both synthesis methods. Graphite modifications were made by electrodeposition of zinc and copper metals onto the graphite substrate surface. The aims of these modifications are to expand the surface area of the graphite substrate which is also used as a current collector electrode material, to have a rough metal surface and low ohmic resistance. Cobalt and nickel hydroxides, nickel-cobalt LDH and aluminum doped nickel-cobalt LDH electroactive materials were coated

as thin film on G, G/Zn and G/Zn/Cu electrodes in one stage process via low coast and easy hydrothermal synthesis method without using any binding polymer material.

The surfaces of the materials are characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscope (SEM) analyses. Elemental mapping and quantitative analysis were performed by electron back scattering diffraction (EBSD) technique. The evaluation of capacitive performances was performed by cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge/discharge (GCD) and electrochemical impedance spectra (EIS) measurements. The performance of the electrodes was measured using a 3-electrode cell assembly, while the energy storage performance of the devices was determined using a 2-electrode cell assembly.

The equivalent circuit models have been utilized to determine both dynamic and long time behaviors, to simulate the physical structure and electrochemical characteristics of the supercapacitor with its charge storage mechanisms. In order to modelling and fitting to the empirical curves is used The LEVM *version 8.12* (CNLS, complex nonlinear-least-squares) program for the electrodes and asymmetric supercapacitor (ASC) and the Gamry Echem Analyst program for asymmetric supercapacitor (ASC) coincell devices.

The zinc and copper deposits made on the graphite surface created a macro roughness on the surface and decreased IR drop. Modifications made on the graphite substrate with Zn and Cu electrodeposition affected the Al^{3+} diffusion during the hydrothermal synthesis and resulted in the porous structure of ultrathin tortuous morphological structure well adapted to the entire surface. The areal capacitance of the the aluminum doped electrode sample (G/Zn/Cu/NSCS+Al) prepared in the solution of nickel sulphate (NS) and cobalt sulphate (CS) is 2.17 F cm^{-2} at 5 mA cm^{-2} in 3-electrode cell assembly.

Electrochemical performances of PPy coated graphite and modified graphite were examined as pseudocapacitor electrodes. The highest capacitance value was found to be 1.62 F cm^{-2} at 5 mA cm^{-2} for G/Zn/Cu/PPy electrodes. The PPy electrode material film is synthesized in layered and porous morphology on the G/Zn/Cu substrate, this morfology can provide easy electrolyte ion transport and more electroactive zone. Layered and porous morphology of PPy formed on the G/Zn/Cu substrate can provide easy electrolyte ion transport and more electroactive zone.

Energy (E) and power (P) efficiency of asymmetric supercapacitors designed using modified substrates as positive electrode and graphite as negative electrode were measured in aqueous KOH electrolyte. G/Zn/Cu/NSCS + Al//G ASC exhibits an areal energy intensity of 64.26 mW s cm^{-2} at 1 mA cm^{-2} and, the areal power intensity is 3.95 mW cm^{-2} at 8 mA cm^{-2}. The capacitance continued to increase at the end of the 3000 the charging-discharge cycles at 3 mA cm^{-2}. The areal energy and power intensity of G/Zn/Cu/PPy//G are 84.72 mW s cm^{-2} and 1.46 mW cm^{-2} at 5 mA cm^{-2}, respectively. There was no reduction in capacity at the end of the 1000 the charging-discharge cycles at 3 mA cm^{-2}.

G/Zn/Cu/NSCS+Al//G and G/Zn/Cu/Ppy//G ACSs were subjected to a long-term charge-discharge cycle by designing coincell-type devices. The capacitance of G/Zn/Cu/NSCS + Al//G coincell device is protected even after 13500 charge- discharge at the current densities up to 1.8 mA cm^{-2}. The G/Zn/Cu/PPy//G ASC coincell device exhibits 90.3% capacitance retention at the end of the 2000 charge-discharge cycles. Although the capacitance values are not too high, the long charge-discharge life is an important performance criterion in supercapacitor applications. As a result of grafit modification and aluminum doping, the mechanical strength

of the G/Zn/Cu/NSCS+Al//G ASC was found to be high in stable structure and the charge-discharge life was quite high.

It is understood that aluminum diffusion is effective on the morphology of G/Zn/Cu/NSCS+Al electrode sample. In future studies, diffusion effects on such structures can be investigated with different metals and different conditions. With the use of G/Zn/Cu/NSCS+Al as positive electrode and G/Zn/Cu/PPy as a negative electrode, ASC's working potential range can be increased. Additional modifications can be attempted to increase the performance of the PPy as a negative electrode. These materials can be made possible to perform fast charge-discharge performance in a way that fulfills all requirements for high power applications.

September 2019, 118 pages.

Keywords: Energy storages, supercapacitor, Ni-Co LDH, Ni-Co-Al LDH, polypyrrole, graphite, anomalous diffusion

1. GİRİŞ

Günümüzde fosil yakıtlara olan bağımlılığı azaltan fakat sürekliliği olmayan yenilenebilir enerji kaynaklarının kesintisiz kullanılabilmesinde ve artan enerji talebinin karşılanmasında yüksek enerji depolama kapasitesine sahip etkin ve minyatürize enerji depolama sistemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Elektrokimyasal kapasitörler olarak da bilinen süperkapasitörler bu ihtiyaçları karşılayabilecek olsalar da pillere göre düşük enerji yoğunluğu, yüksek maliyet ve self-deşarj çözülmesi gereken önemli sorunlardır. Süperkapasitör malzemelerinin bu sorunları çözecek biçimde geliştirilmesi, uygun elektrot malzemelerinin sentezlenmesi araştırmacıların ilgisini çeken konuların başında gelmektedir.

Süperkapasitörlerin enerji yoğunluğunda artış çalışma potansiyel aralığının ve/veya kapasitansının arttırılması ile mümkündür. Kapasitans, elektrot yüzey alanı ile doğru ve elektrotlar arası uzaklık ile ters orantılı olarak arttığından elektrot yüzey alanının arttırılması başlıca strateji olmaktadır. Malzemelerde yüzey alanını arttırmanın en iyi yolu ise yüksek alan/hacim oranı sağlayan nanoyapıların kullanımı olmaktadır. Bu malzemeler nanotabakalar, dikey sıralı nanotüpler, çok dallanmış dendritler ve metalik köpükler gibi morfolojilerde 1-boyutlu, 2-boyutlu ve 3-boyutlu çok geniş aktif yüzey alanına sahip olduklarından yüksek elektrokimyasal performans sağlayabilirler. Süperkapasitörlerde yük depolama elektrot yüzeyindeki atomlar üzerinde olduğundan atomik düzeyde ultraince kalınlıklar ile çok geniş düzlemsel alana sahip grafene benzer 2-boyutlu nanoyapıların tasarımı özellikle önem kazanmıştır. Bu tür yapılar ile aktif malzemenin maksimum oranda kullanılabilmesini sağlanabilmektedir (Rafai ve diğ., 2019).

Geçiş metal oksitleri, hidroksitleri veya sülfitleri yüksek kapasitif ve ucuz olmaları bakımından süperkapasitif malzemeler olarak araştırılmaktadırlar. Geçiş metal oksit ve hidroksitleri hızlı, reversibil ve çoklu elektron redoks reaksiyonları sayesinde karbon esaslı malzemelere göre daha yüksek enerji yoğunluğu sağlayabilirler (Rafai ve diğ., 2019). Bu malzemeler kimyasal çöktürme, sol-jel, hidrotermal veya elektrokimyasal sentez gibi pahalı olmayan kimyasal yöntemlerle sentezlenebilir (Lokhande ve diğ., 2011). Hidrotermal sentez ile hem gözenekli ve kontrol edilebilir morfolojilerde malzeme sentezlenebilir hem de sentezlenen aktif malzemenin doğrudan akım toplayıcı ile entegrasyonu sağlanabilir. Elektrot malzemelerin doğrudan iletken

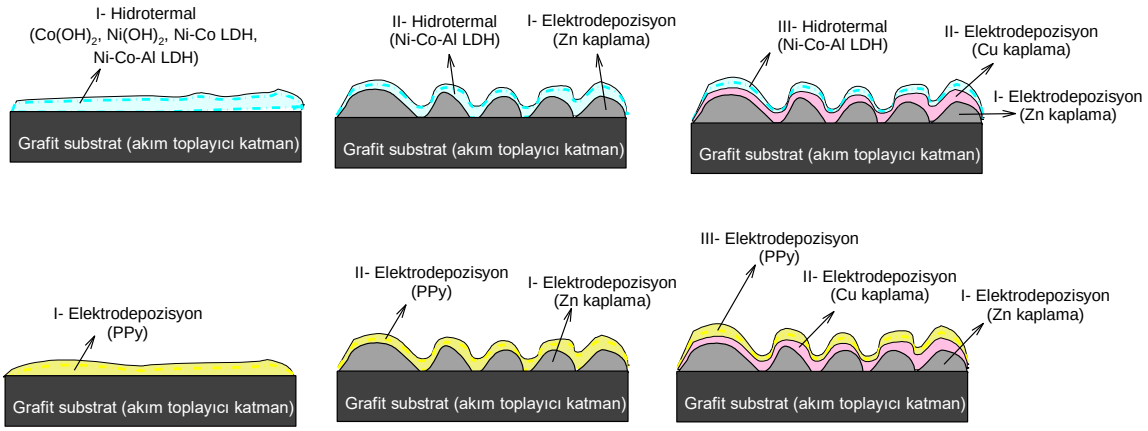
substratlar üzerinde büyütülmesi sayesinde bağlayıcı malzeme kullanımına gerek kalmaz, nanoyapıların iletken substratlar üzerinde düzensiz şekilde yerleşmeleri önlenir, aktif bölgelerin bağlayıcı malzemeye gömülmesi ile oluşan yetersiz kütle transportu ya da yük transportu ortadan kalkar (Huang ve diğ., 2018), elektrokimyasal performans belirgin biçimde artar, üretim maliyeti ve süresi azaltılır (Wu ve diğ., 2019).

Nikel esaslı elektrot malzemeler yüksek teorik spesifik kapasiteye (4613 F g^{-1}) sahip olmalarından dolayı incelenirken kobalt esaslı malzemeler elektrot iletkenliğini arttırmaları ve morfolojik etkileri bakımından önemlidir (Li ve diğ., 2017). Bu nedenle Ni-Co esaslı malzemeler elektrokimyasal süperkapasitörlerin performanslarını geliştirmek amaçlı olarak literatürde geniş yer tutmaktadır. Bu malzemelerde genişletilmiş tabakalı yapı ile ultra ince ve gözenekli morfolojiler sayesinde spesifik kapasitansta yüksek artış mümkün olmaktadır. Dolayısıyla Ni-Co tabakalı çift hidroksitler (Ni-Co LDH) ultraince tabakalı yapıları sayesinde tek başına $Co(OH)_2$ ya da $Ni(OH)_2$'ten daha yüksek performans gösterirler (Wei ve diğ., 2017).

Nikel ve kobalt esaslı metal oksitlerin Mo, Fe, Cu, Zn ve Al gibi metallerle katkılanmaları, hazırlanan malzemelerde bu metallerin çoklu redoks durumları ile daha fazla faradaik reaksiyon, elektriksel iletkenlikte artış ve geniş yüzey alanlı morfolojiler sağlar. Örneğin Cu ile katkılamanın geniş yüzey alanı ve yüzeye dikey doğrultuda büyümeden dolayı yüksek alan kapasitansı sağladığı (Sun ve diğ., 2018), Zn ile katkılamanın redoks reaksiyonları üzerinde sinerjetik etki ve Zn'nun sahip olduğu iyi elektriksel iletkenlik sayesinde elektriksel iletkenliğin ve kapasitif performansın artttığı gösterilmiştir (Wu ve diğ., 2019).

Grafit, süperkapasitörlerde kullanılan aktif karbon, grafen, karbon nanotüp ve karbon kumaş gibi elektrotlar içinde en ucuz olanıdır. Tabakalı yapısı ile pillerde ve süperkapasitörlerde negatif elektrot olarak kullanılan ucuz, hafif ve toksik özellikleri bulunmayan bir malzemedir. Grafit aynı zamanda akım toplayıcı görevi de gördüğü için diğer karbon malzemeler gibi bir bağlayıcı gerektirmez. Pahalı kaplama ekipmanları gerektirmeyen basit ve hızlı elektrodepozisyon yöntemi ile yüzeyi kolayca modifiye edilebilir. Elektrolitik hücreden akımın geçmesi ile metalik katyonlar negatif yüklü yüzey üzerine migrasyona uğrarlar ve yüzey üzerinde indirgenme reaksiyonları sonucu metalik kaplamalar hazırlanabilir (Montemor ve diğ., 2016). Uygulanan akım yoğunluğu, potansiyel, elektrolit kompozisyonu, sıcaklık, süre ve karıştırma gibi parametrelerin düzenlenmesi ile film morfolojisi, komposizyonu ve kalınlığı üzerinde kontrol sağlanabilir (Montemor ve diğ., 2016; Trzaska ve diğ., 2016).

Bu tez çalışmasında yüksek performanslı, düşük maliyetli, kolay sentezlenebilir süperkapasitör elektrot malzemeler hazırlanmış, fiziksel ve elektrokimyasal karakterizasyon yöntemleri kullanılarak süperkapasitör özellikleri incelenmiştir. Öncelikle yüzey alanının arttırılması ve iç dirençlerin azaltılması amacıyla grafit (G) substrat üzerine galvanostatik elektrodeposizyon yöntemi ile çinko kaplama (G/Zn); çinko kaplama ve çinko kaplama üzerine bakır kaplamalar (G/Zn/Cu) hazırlanmıştır. Hazırlanan bu substratlar üzerinde hidrotermal yöntemle elektrot aktif malzemeleri ($Ni(OH)_2$, $Co(OH)_2$, Ni-Co LDH, Ni-Co-Al LDH) sentezlenmiştir. Elektrot aktif malzeme olarak polipirol (PPy) film kaplamalar potansiyodinamik elektropolimerizasyon yöntemi ile grafit ve modifiye edilmiş grafit substratlar üzerinde bir bağlayıcı malzeme kullanılmasına gerek kalmadan hazırlanmıştır. Şekil 1-1'de bu tez çalışmasında hazırlanan elektrotlar şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 1-1: Tez çalışmasında hazırlanan elektrotlarda bulunan katmanların şematik olarak gösterimi.

Elektrotlarda kullanılan kodlamalarda her bir katman (/) ile birbirinden ayrılarak gösterilmiştir. Al^{3+} ile yapılan katkılama (+) ile kodlamalarda işaretlenmiştir. Kısaltmalarda kaplamaların sentez çözeltilerindeki katyon ve anyonların baş harfleri kullanılmıştır. Hazırlanan 11 elektrot örnek ve kodlamaları şu şekildedir:

(a) Grafit substratlar (G) üzerine aktif malzeme olarak,

1) $NiSO_4$ ile G/NS

2) $Co(NO_3)_2$ ile G/CN

3) $CoSO_4$ ile G/CS

4) $NiSO_4$ ve $Co(NO_3)_2$ ile G/NSCN

5) $NiSO_4$ ve $CoSO_4$ ile G/NSCS

6) $NiSO_4$, $CoSO_4$ ve $AlCl_3$ ile G/NSCS+Al

7) Polipirol ile G/PPy

(b) Grafit üzerine çinko kaplama yapılarak elde edilmiş substratlar (G/Zn) üzerine aktif malzeme olarak,

1) $NiSO_4$, $CoSO_4$ ve $AlCl_3$ ile G/Zn/NSCS+Al

2) Polipirol ile G/Zn/PPy

(c) G/Zn substrat üzerine bakır kaplanan substratlar (G/Zn/Cu) üzerine aktif malzeme olarak,

1) $NiSO_4$, $CoSO_4$ ve $AlCl_3$ ile G/Zn/NSCS+Al

2) Polipirol ile G/Zn/Cu/PPy

Asimetrik süperkapasitörde (ASC) 3-elektrotlu sistemde en iyi performansı gösteren elektrotlar pozitif elektrot, grafit ise negatif elektrot olarak kullanılmıştır. ASC'lerin süperkapasitörler için önemli bir parametre olan yüksek şarj-deşarj ömrü için testleri yapılmıştır.

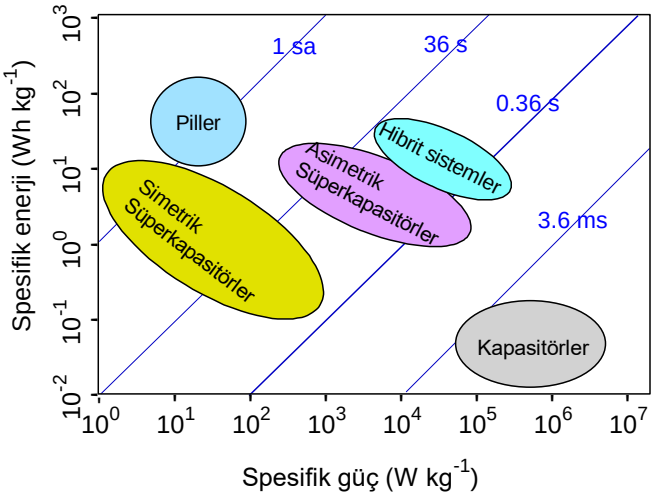
Tezin genel kısımlar bölümünde (2. bölüm) geniş bir literatür taraması ile süperkapasitör tanımı, sınıflandırması, karakterizasyon yöntemleri, yük depolama mekanizmaları ile süperkapasitörün fiziksel yapısını ve elektromekaniksel karakteristiklerini doğrudan simüle edebilen, hem dinamik hem de uzun zaman davranışlarını modellemede kullanılan eşdeğer devre modellemeleri hakkında bilgiler verilmiştir. Malzeme ve yöntem bölümünde (3. bölüm) süperkapasitör malzemelerin sentez, karakterizasyon ve performas ölçümlerinde kullanılan yöntemler açıklanmıştır. Bulgular bölümünde (4. Bölüm) FTIR, EDS, SEM analizleri ile malzeme karakterizasyonları gösterilmiştir. Elektrotların süperkapasitör karakteristikleri (CV), galvanostatik şark-deşarj (GCD) ve elektrokimyasal empedans spektrumu (EIS) ile elde edilen sonuçlar gösterilmiştir. Bu elektrotlardan en iyi süperkapasitör karakteristikleri sergilemiş örnekler için performans testleri ticari coincell düzeneklerde test edilmiştir. Hem elektrot hem de oluşturulan coincell düzenekler için eşdeğer devre modellemeleri gösterilmiştir. Tartışma-

sonuç bölümünde (5. Bölüm) hazırlanan elektrot aktif malzemeler, grafit substratlar üzerine yapılan modifikasyonlar ve alüminyum katkılamanın morfoloji ve süperkapasitör performansı üzerine olan etkileri tartışılmıştır. Yapılan eşdeğer devre modellemeleri ile elektrot örneklerin EDLC ve psödokapasitif özellikleri, kapasitif kayba neden olan çözelti direnci, dispersif dirençler ve kaçak akımlar gösterilerek bu sonuçların malzeme morfolojisi ile ilgileri tartışılmıştır.

2. GENEL KISIMLAR

Enerji depolama teknolojileri mekaniksel (rüzgar tribünleri), kimyasal (yakıt hücreleri), termal ve termokimyasal (ısı depolama, güneş enerjisi), elektriksel (fiziksel kapasitörler) ve elektrokimyasal (süperkapasitörler, piller) formlarda enerji depolayabilen sistemlerdir. "Süperkapasitör" ve "ultrakapasitör" terimlerinin kullanımı ilk defa 1971'de Nippon Electric Company (NEC) tarafından elektronik cihazlarda güç tasarruf birimi olarak üretilen ticari elektrokimyasal kapasitör ile başlamıştır (Noori ve diğ., 2019). Günümüzde süperkapasitörlerin kullanım alanları genişlemiş ve kullanımı yaygınlaşmış durumdadır. Hibrit elektrikli arabalarda, metro, tren ve tramvaylarda, yenilebilir enerji üretimi ve havacılık sistemleri gibi yüksek güç gereksinimi olan sistemlerden dijital iletişim ve taşınabilir elektronik cihazlara kadar değişen geniş ölçekte uygulama alanlarına sahiptirler (Rafai ve diğ., 2019).

Süperkapasitör elektrotun ya da cihazın spesifik enerjisi (W h kg^{-1}) birim kütle başına, enerji yoğunluğu (W s cm^{-2} (J cm^{-2}) veya W h cm^{-2}) ise birim alanda depolanan enerji miktarıdır. Spesifik güç (W kg^{-1}) birim kütle başına, güç yoğunluğu (W cm^{-2}) birim alanda sağlanan güç miktarıdır. Bu iki parametre enerji depolama sistemlerinin performans karşılaştırılmasında yaygın biçimde kullanılan Ragone grafiği ile gösterilir. Ragone eğrisinde yatay eksen güç yoğunluğu, dikey eksen enerji yoğunluğunu ve köşegen eksen zamanı göstermektedir (Şekil 2-1).



Şekil 2-1: Çeşitli enerji depolama sistemleri için Ragone grafiği (Simon ve Gogotsi, 2008).

Süperkapasitörler kısa sürede şarj-deşarj olabilmesi bakımından piller ile kapasitörler arasında yer alır. Süperkapasitörlerin enerji yoğunluğu pillere göre düşük olmasına karşın güç yoğunluğu oldukça yüksektir. Bu nedenle enerji depolama cihazları olarak pillerin yerini almakta ya da piller ile tamamlayıcı olmaktadırlar. Pillerin süperkapasitörlere göre sahip olduğu önemli bir dezavantaj da elektrokimyasal reaksiyonların elektrot aktif malzemesinin içinde gerçekleşmesinden dolayı elektrotların şişmesine ya da çekmesine neden olmasıdır ki bu da zayıf mekaniksel kararlılığa ve düşük şarj-deşarj ömrüne neden olmakta, en iyi durumda birkaç bin şarj-deşarj sağlanabilmektedir (González ve diğ., 2016; Montemor ve diğ., 2016; Simon ve Gogotsi, 2008) (Tablo 2-1).

Tablo 2-1: Kapasitör, süperkapasitör ve pillerinde performaslarının karşılaştırılması.

Parametre	Kapasitör	Süperkapasitör	Pil
Spesifik Enerji (W h kg^{-1})	< 0.1	1−10	10−100
Spesifik Güç (kW kg^{-1})	>10	0.5 −10	0.2−0.5
Deşarj süresi	10^{-6}–10^{-3} s	1−30 s	0.3−3 h
Şarj süresi	10^{-6}–10^{-3} s	1−30 s	1−5 h
Kulonbik verim (%)	100	85-98	70-85
Şarj/deşarj ömrü	Neredeyse sonsuz	>100 000	500−2000

Günümüzde başlıca süperkapasitör üreticileri arasında Maxwell, Apowercap, Nesscap, BatScap, Panasonic gelmektedir. Bu üreticiler tarafından üretilen süperkapasitörler 5 W h kg^{-1} (Apowercap) ile 2.3 W h kg^{-1} (Panasonic) arasında enerji yoğunluğuna ve 2.6 kW kg^{-1} (Apowercap) ile 0.39 kW kg^{-1} (Asahi Glass), arasında güç yoğunluğuna sahiptir (González ve diğ., 2016). Süperkapasitörlerin uzun şarj-deşarj ömrü ve yüksek enerji yoğunluğu bakımından pillerin yerine geçmesi ve ucuz hale getirilmesi için araştırmalar sürdürülmektedir.

2.1. SÜPERKAPASİTÖR TANIMI, SINIFLANDIRMA, KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ VE PERFORMANS KRİTERLERİ

2.1.1. Dielektrik Kapasitör, Elektrolitik Kapasitör ve Süperkapasitör

Kapasitörler birbirine paralel iki elektriksel iletken levla (elektrotlar) arasında yük (q) birikmesi sonucu oluşan elektriksel potansiyel enerji formunda enerji depolarlar.

$$E = qV \tag{2.1}$$

Kapasitörlerde yük durumununun potansiyel ile değişmesi bir orantı sabitine yani kapasitansa (C) bağlıdır.

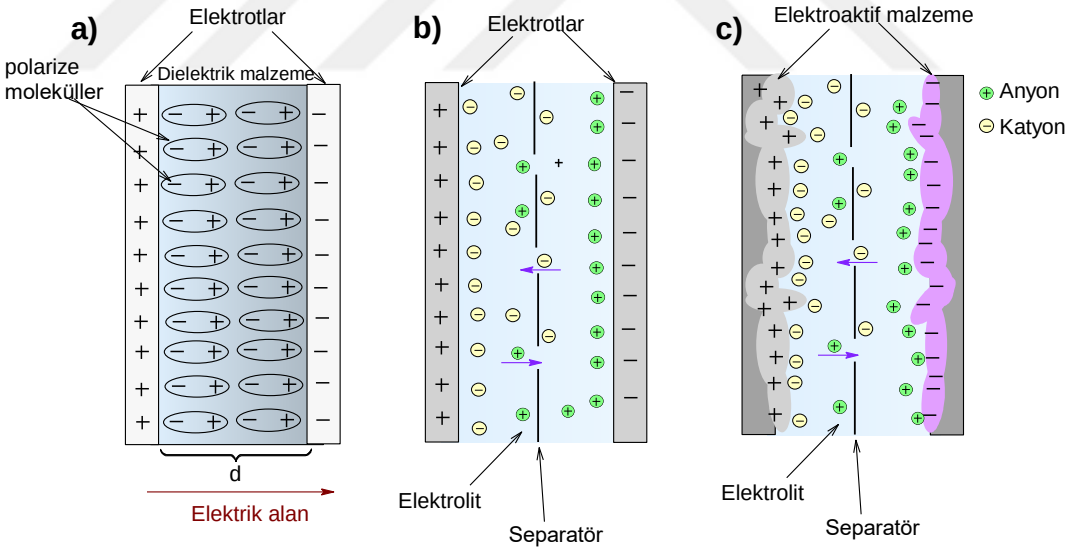
$$q = CV \tag{2.2}$$

Kapasitans birimi F'dır ve eşitlik (2.3)'de gösterildiği gibi yüklü levhaların alanı (A) ile doğru orantılı, levhalar arasındaki uzaklık (d) ile ters orantılıdır.

$$C = \varepsilon\varepsilon_0 \frac{A}{d} \tag{2.3}$$

ε, dielektrik malzemenin dielektrik sabiti; ε_0 boşluğun permitivitesidir (8.84×10^{-12} F m^{-1}).

Kapasitörler elektrotlar arasında kullanılan malzemeye göre dielektrik ve elektrolitik kapasitörler olarak sınıflandırılır. Süperkapasitörler, geniş yüzey alanlı elektrotrotlara sahip elektrolitik kapasitörlerdir (Şekil 2-2). Dielektrik kapasitörlerde elektrotlar arasında dielektrik malzeme, elektrolit kapasitörlerde ise elektrolit malzemesi bulunur. Elektrolit, iyonik iletkenlik sağlayan, kimyasal olarak kararlı bir sıvı, jel ya da katı malzemedir.



Şekil 2-2: Şematik olarak **a)** dielektrik kapasitör **b)** elektrolitik kapasitör ve **c)** süperkapasitör yapısı.

Dielektrik ve elektrolit kapasitörler bir elektrik alan uygulandığında elektrotlar üzerinde yük dengesi sağlama açısından farklılık gösterirler: Dielektrik malzemede dipol moleküller elektrik alan doğrultusunda yönlenerek polarize olurken elektrolit malzemede hareketli yük taşıyıcılar karşıt yüklü elektrotlara doğru hareket ederek elektrot yüzeyde yük dengesi sağlarlar (Şekil

2-2a ve b). Süperkapasitörlerde elektrot malzemesinin gözenekli yapıda olması sayesinde elektrot yüzey alanı arttığından dielektrik ve elektrolitik kapasitörlere göre elektrot/elektrolit arayüzeyinde çok daha fazla yük yoğunluğu ve kapasitans sağlanır (Şekil 2-2c). Dielelektrik kapasitörlerin kapasitansları μF düzeyinde olurken süperkapasitörlerin kapasitansları F düzeyine çıkabilir.

Süperkapasitörlerde kullanılan elektrolit malzeme elektrot malzemesi kadar önemlidir, çünkü elektrolitin viskozitesi, elektrot yüzeyi ile teması, arayüzey direnci, iletkenliği süperkapasitörlerin performansında özellikle de çalışma potansiyellerinin belirlenmesinde önemli rol oynar (Eftekhari, 2018). Sulu elektrolitler, organik elektrolitler ve iyonik likit elektrolitler kullanılan üç temel elektrolit tipidir. Su, asetonitril, propilen karbonat en çok kullanılan elektrolit çözücüleridir. Elektrolit çözücünün binlerce sayıdaki şarj-deşarj için kimyasal olarak kararlı olması önemlidir. Sulu elektrolitler düşük viskozite ve görece daha yüksek iyonik iletkenlikleri sayesinde etkin şarj-deşarj hızları sağlayabilirler. Ancak sulu elektrolitlerin yüksek çalışma potansiyellerinde dekompoze olmaları yüksek çalışma potansiyel aralıklarında kullanımını engeller, dolayısıyla enerji yoğunluğu daha düşük olur. Organik elektrolitler daha yüksek enerji sağlayabilirler, çünkü bu tür elektrolit çözeltileri daha büyük dekomposizyon potansiyellerine ve dolayısıyla daha yüksek çalışma potansiyel aralıklarına sahip olabilirler (Basnayaka ve diğ., 2016). Yüksek enerji yoğunluğu elde edilmesine rağmen organik elektrolitlerin bazısı havada düşük kararlılık ve nemden etkilenme gösterirler. Diğer yandan çözünmüş olan iyonların protonlardan daha büyük olması sonucu kapasitans azalır. Asetonitril gibi organik elektrolitlerin bazıları toksiktirler ve çevreye zararlı etkilerinin önlenmesi için bağlayıcı malzemelerin kullanımını ve "inert" katkı maddelerinin kullanımını gerektirir (Montemor ve diğ., 2016). İyonik likitler ise oda sıcaklığında sıvı halde olan çözücüsüz elektrolitlerdir. İyonik likitlerde çalışma potansiyel aralığı 4V'a ulaşılabilmektedir. İyonik likitlerin oda sıcaklığındaki iyonik iletkenlikleri düşük olduğundan ancak yüksek sıcaklıklarda kullanılırlar (Simon ve Gogotsi, 2008).

Süperkapasitör performasını etkileyen bir diğer faktör elektrot aktif malzemesinin kütlesi ya da hacmidir. Spesifik kapasitans elektrot malzemesinin birim kütle başına kapasitansıdır ($F\ g^{-1}$). Kapasitör elektrotlarının gravimetrik performası kütle arttıkça düşer, alan performansı kütle ile doğru orantılı olarak artar. Dolayısıyla malzemelerin performansının çok üstünde bir değerlendirmeye neden olmaması için kapasitans birimi spesifik kapasitans ($F\ g^{-1}$) ya da

kapasitans yoğunluğu (F cm^{-3} veya F cm^{-2}) olarak daha güvenilir kriterler sağlaması bakımından belirtilir. Özellikle ticari alanlarda belli bir uygulama için aktif malzemenin kütle miktarı ve elektrot kalınlığı ayarlanarak optimizasyon yapılır. Örneğin 10 μm elektrot kalınlıklı bir süperkapasitör yüksek güç uygulaması için uygun olabilirken, 100 μm kalınlıklı bir elektrot yüksek enerji uygulamaları bakımından daha uygun olabilir. Dolayısıyla ince kalınlıklı aktif malzeme ya da deşarj süresi uzun olan malzemeler için hesaplanan spesifik kapasitans yüksek olsa da pratik olarak kullanışlı olmayabilirler (Noori ve diğ., 2019).

2.1.2. Süperkapasitörlerde Sınıflandırma

Süperkapasitörler yük depolama mekanizmalarına bağlı olarak,

1) elektriksel çift tabaka kapasitörler (EDLC)
2) psödokapasitörler (redoks süperkapasitörler)

olmak üzere ikiye ayrılırlar. EDLC'lerde yük depolama elektrot/elektrolit arayüzeyde yüklerin birikmesi ile olur. Genellikle gözenekli yapıda karbon-bazlı malzemeler olan elektrot aktif malzemesinin içinde ve elektrolit arayüzeyinde faradaik reaksiyonlar olmaz. Psödokapasitörler ise yüzeyde veya yüzey civarındaki faradaik redoks reaksiyonları ile yük depolarlar. Psödokapasitörler çok hızlı reversibil faradaik reaksiyonlar sayesinde EDLC'lerden daha yüksek kapasitansa sahiptirler (Zhang ve diğ., 2018). Geçiş metal oksitleri, elektriksel iletken polimerler psödokapasitif aktif malzemelerdir (Tablo 2-2).

Tablo 2-2: Süperkapasitörler için temel elektrot malzeme sınıflarının performans karşılaştırmaları. (Basnayaka ve diğ., 2016).

Malzeme sınıfı	Kapasitans	Avantaj/Dezavantaj
Aktif karbon, CNT, grafen	75-200 F g^{-1}	Kararlı, düşük kapasitans, ucuz
İletken polimerler (PANI, PPy, PEDOT)	100-500 F g^{-1}	Kararlı değil, pahalı, yüksek kapasitans
Geçiş metal oksitler (MnO_2, RuO_2 vb.)	100-1000 F g^{-1}	Kararlı, pahalı, yüksek kapasitans

2.1.2.1. Elektriksel Çift Tabaka Kapasitörler (EDLC)

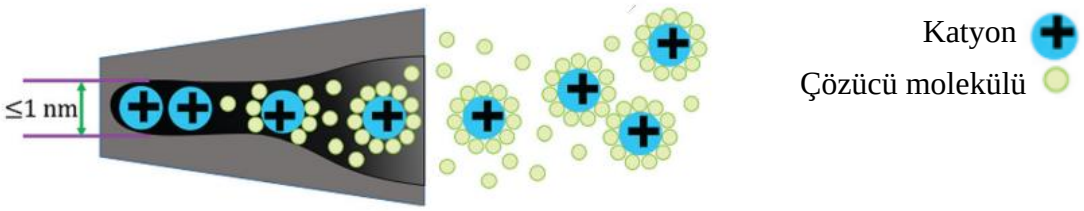
Karbon tozlar, karbon nanotüpler, karbon fiberler ve kumaşlar, aerojeller, grafen, grafen oksitler ve grafit gibi karbonun çeşitli formları elektriksel çift tabaka süperkapasitörler sınıfını

oluştururlar. Grafen ya da karbon aerojeller ise pahalıdır ve yüksek teknoloji uygulamaları için kullanılabidirler. Grafen elektroaktiviteyi ve iletkenliği arttırması bakımından süperkapasitör elektrotlarda malzeme olarak kullanılmaktadır. Grafen ayrıca metal oksitlerin büyütülmesi için bir substrat olarak kullanılabildiği gösterilmiştir. Bu da ilave olarak elektriksel iletkenliğin ve elektrokimyasal aktivitesinin artışına neden olmuştur. Ancak kümelenme ve grafen tabakaların birbirlerine yapışmaları üstesinden gelinmesi gereken önemli bir zorluk oluşturmaktadır. Son yıllarda ise esnek mikroskopik 3-boyutlu grafen köpükler ticari olarak uygulanabilir olmaktadır ve yüksek yüzey alanlı elektrotların oluşturulması için uygun bir substrattır ancak bu da çok spesifik yüksek teknolojik uygulamalarda fiyatı nedeniyle uygulanabilirdir. Dolayısıyla birkaç karbon esaslı malzeme elektrot üretiminde uygundur çünkü düşük maliyetleri, toksik olmayan yapısı ve stabileye sahiptirler (Montemor ve diğ., 2016). Bununla birlikte karbon esaslı elektrotlar geniş kullanım alanına sahiptirler ve her gün yeni bakış açıları ile gelişmeler gösterilmektedir.

Bir EDLC tip süperkapasitör şarj edildiğinde elektronlar pozitif elektrottan negatif elektrota doğru bir dış devre üzerinden hareket ederken elektrolitteki katyonlar negatif elektrota ve anyonlar pozitif elektrota doğru hareket ederler. Böylece elektrot/elektrolit arayüzeyinde biriken yükler bir elektriksel çift tabaka oluştururlar. Deşarj sırasında ise elektronlar dış devre üzerinden negatif elektrottan pozitif elektroda doğru, anyon ve katyonlar gözeneklerden hücre deşarj oluncaya kadar elektrolite doğru hareket ederler (Şekil 2-4a). EDLC'lerde elektrolit iyonları elektrot yüzey üzerinde adsorplanarak depolandığından bir redoks reaksiyonu olmaz. Dolayısıyla potansiyel değişimine hızlı yanıt vermesi yüksek güç yoğunluğu sağlar, ancak sınırlı miktarda yük yüzeye hapsolduğundan enerji yoğunluğu pillerden düşük olur (Simon ve diğ., 2014). Arayüzeyde elektrottaki elektronlar ile elektrolitteki iyon yükleri tüketilmediği için konsantrasyon farkı değişmez, dolayısıyla yük transferi sabit bir direnç gösterir (Buck, 1992). Kullanılan elektrolite bağlı olarak bir karbon yüzey üzerindeki çift tabaka kapasitansı 5−20 μF cm^{-2} arasında değişmektedir (Simon ve Gogotsi, 2008).

Süperkapasitörlerde gözeneklerin boyut dağılımı geniş olduğundan elektrot üzerinde iyon adsorpsiyonunun farklı özellikleri yük depolama prosesini oldukça farklılaştırır (González ve diğ., 2016). Çok küçük gözeneklere iyon girişi olamayacağından bunlar çift tabaka kapasitansına katılmaz, dolayısıyla ölçülen kapasitans ile spesifik yüzey alanı arasında lineer bir ilişki yoktur. 0.5 nm'den küçük gözeneklere hidrate iyonlar giremez. Organik elektrolitlerde

ise solvate iyonların büyüklüğü 1 nm'den büyüktür. İyonlar dinamik bir çözücü molekül zarfı ile sarılmışlardır. Bu çözücü molekül zarfının kısmen ya da tamamen uzaklaştırılması halinde iyonların mikro-gözeneklere girebildiği öne sürülülmüştür. Daha küçük gözeneklerde elektronik ve iyonik yükler arasındaki uzaklık azalacağından elektrot yüzey ile iyon arasındaki *d* uzaklığı da Şekil 2-3'te gösterildiği gibi azalacaktır (Simon ve Gogotsi, 2008). Çok geniş gözenekler kapasitif yük depolamada kullanılmayan ancak elektronların yoğunluğunu azaltan serbest alanlara sahiptir. Bu etki elektrolit moleküllerinin giremeyeceği büyüklükteki gözeneklerin varlığında olduğu gibi endüstriyel olarak önem arzeden volümetrik temelli kapasitanlar için dezavantajlıdır. Süperkapasitörlerin güç verimi az miktarda mezo-gözenek bulunduğunda ve bu mikro-gözeneklere elektrolitin hızlı nüfuz etmesi sağlandığında artmaktadır (González ve diğ., 2016). Hiyerarşik yapılı malzemelerde makro-, mezo- ve mikro-gözenekler mevcuttur. Bu gözeneklerin difüzyon ve yük depolamaya farklı katkıları olduğundan yüksek güç ve performans sağlarlar. Makro-gözenekler elektrot aktif malzemesinin iç yüzey kısımlarına iyon difüzyon uzunluğunu kısaltır, mezo-gözenekler iyonların difüzlenmesi için düşük direnç yolları sağlar ve mikro-gözenekler ise elektriksel çift tabaka kapasitansının artmasını sağlar (Simon ve Gogotsi, 2008).



Şekil 2-3: Hiyerarşik gözenekli yapıda iyon difüzyonu (Noori ve diğ., 2019).

Grafitik karbon yüksek iletken, elektrokimyasal kararlı ve açık gözenek özelliklerine sahiptir. Gözenek büyüklükleri mikro ($d < 2$ nm), mezo ($2 \text{ nm} \leq d \leq 50$ nm) ve makro ($d > 50$ nm) boyutlarda olabilmektedir. Bu malzemelerin çift tabaka kapasitansı organik elektrolitlerde 100-120 F g^{-1}; sulu çözeltilerde 150–300 F g^{-1} olarak bulunmuştur (Simon ve Gogotsi, 2008). Ancak mikro-gözenekli karbonlar, yüksek frekanslarda potansiyel kaybı ve yüksek tarama hızlarında voltametrik bozulma gibi istenmeyen sonuçlar göstermektedirler (Stephen Fletcher, 2014).

2.1.2.2. Psödokapasitörler

Psödokapasitans kelimesi yunanca *"sahte, yalancı*" anlamına geen *"pseudos"* kelimesi ile "*kapasitans"* kelimesinin birleşiminden oluşur. Psödokapasitans *"yaklaşık olarak, neredeyse kapasitif"* anlamında kullanılmaktadır. Bir elektrotun elektrokimyasal tepki olarak bir kapasitör gibi davranışını tanımlar (Brousse ve diğ., 2015).

Psödokapasitansın şarj olması elektriksel yük yoğunluğunun değişmesinden çok kimyasal kompozisyonun değişmesi anlamına gelir (Jamink ve Maier, 2001). Aktif elektrot malzemesinin yüzeyinde ve yüzey civarında redoks reaksiyonlar ile kimyasal formda elektriksel enerji depolanır. Deşarj ile cihaz depoladığı elektriksel enerjiyi dış devre üzerinden geçirir ve bir uygulama tarafından kullanılabilmesi sağlanır (Razeeb ve diğ., 2016). Bu tür reaksiyonlar Faraday yasasına uyarlar, dolayısıyla akımın neden olduğu kimyasal reaksiyon miktarı geçen elektrik miktarı ile orantılıdır. Faradaik prosesin gerçekleştiği elektrotlar "yük-transfer elektrotu" olarak da adlandırılırlar. Faradaik olmayan proseste, adsorpsiyon ve desorpsiyon olur ancak çözelti/elektrot arayüzeyinde bir yük transferi olmaz (Bard ve Faulkner, 2001).

Transport proseslerinde psödokapasitans uzun zaman skalasında, dielektrik kapasitans kısa zaman skalasında gerçekleşir. Bu da EDLC süperkapasitörlere göre psödokapasitif malzemelerle daha yüksek enerji yoğunluğu elde edilmesini sağlar ancak güç performansı yavaş faradaik prosesler nedeniyle düşük olur (Jamink ve Maier, 2001).

Genellikle geçiş metal oksitleri/hidroksitleri ve bunların bileşimleri, elektronik iletken polimerler elektrot yüzeyde aktif malzeme olarak reversibil ve hızlı redoks reaksiyonlar gösterdiklerinden *psödokapasitif* ya da *oksit süperkapasitörler* olarak tanımlanmaktadırlar (Simon ve diğ., 2014). Metal oksit ve iletkenler polimerlerin yanısıra 2-boyutlu karbitler ve nitritler, metal-organik yapılar (MOF) ve katmanlı çift hidroksitler (LDH) psödokapasitif malzemeler olarak son yıllarda yoğun şekilde araştırılmaktadır. Bu malzemeler düşük maliyet, düşük toksitide, yapısında ve morfolojilerinde esneklik gibi avantajlara da sahiptirler (Huang ve diğ., 2013).

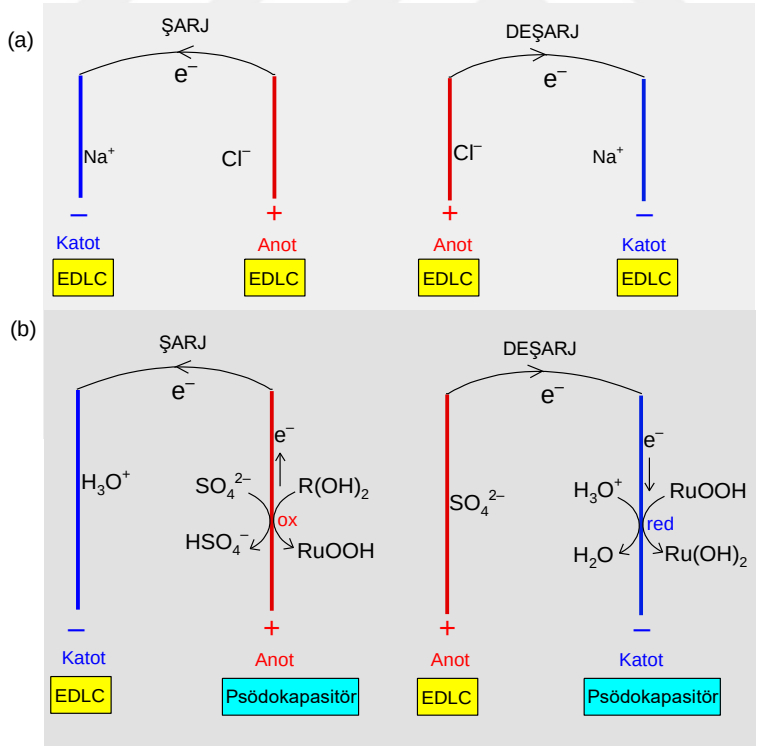
RuO_2 geniş bir çalışma potansiyel aralığına (1.2 V), yüksek proton iletkenliğe, iyi termal kararlılığa ve metalik iletkenliğe sahiptir ve psödokapasitör olarak gösterilen ilk malzemedir. RuO_2'in teorik kapasitansı ~2000 mF g^{-1} dir, ancak uygulamarda bu kapasitans ~700 F g^{-1}

değerine düşmektedir. Bu fark reversibil olmayan reaksiyonlar, düşük elektron-proton transportu, oksit partiküllerin kümelenmesi ve iletkenlikte azalma ile meydana gelen kristal yapıdaki değişimlerden kaynaklanmaktadır. Karbon nanotüp ya da grafen gibi malzemelerle kompozitlerinin yapılması elektrotun iletkenliğini, aktif yüzey alanını arttırır ve karbon malzemenin yüksek çift tabaka kapasitanının da katkısı ile RuO_2'in faradaik kapasitansının daha yüksek kapasitans değerlerine ulaşması sağlanabilir (Montemor ve diğ., 2016).

RuO_2'in asidik ortamda oluşan redoks reaksiyonunda hızlı elektron transferi olurken protonlar RuO_2 partiküllerinin yüzeyinde adsorpolanırlar. Ru(II)'den Ru(IV)'e yükseltgenir.

$$RuO_2 + xH^+ + xe^- \leftrightarrow RuO_{2-x}(OH)_x \qquad (2.4)$$

Redoks raksiyonunda proton katılması ve çıkarılması sırasında x sürekli değişir ($0 \leq x \leq 2$) ve Frumkin tipi izoterme sahip bir iyon adsorpsiyonu ile kapasitif davranışa neden olur (Simon ve Gogotsi, 2008) (Şekil 2-4b).

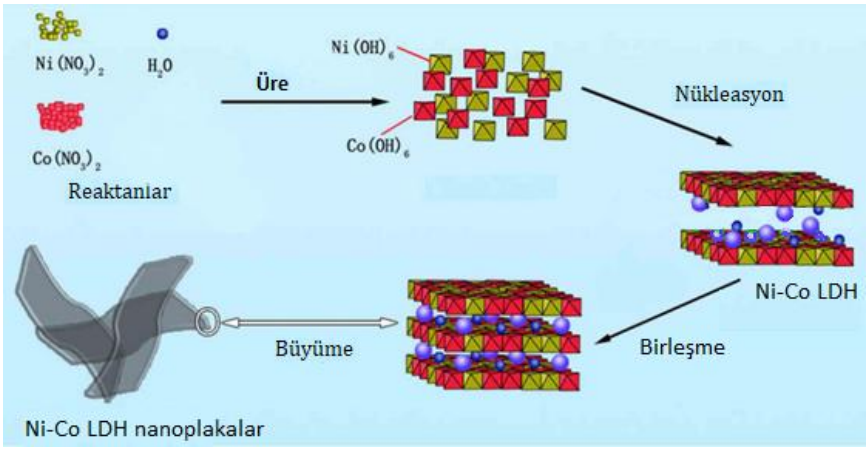


Şekil 2-4: a) EDLC ve **b)** psödokapasitörlerde şarj ve deşarj prosesleri.

Rutenyum esaslı malzemelerin en önemli dezavantajı pahalı oluşları nedeniyle uygulama alanlarının sınırlı olmasıdır. Pahalı ve toksik olan RuO_2 yerine çoklu oksidasyon durumlarına sahip geçiş metal oksitleri alternatif olabilmektedir. Bu metal oksitler, düşük maliyetlidirler ve

doğada bol miktarda bulunurlar. MnO_2, NiO, Co_3O_4 gibi geçiş metal oksitleri kolaylıkla ve büyük ölçekte fabrikasyon ve morfolojilerinin tasarımında esneklik gibi avantajlara sahiptirler. Özellikle iki ya da üçlü geçiş metal oksitleri tekli geçiş metal oksitlere göre yüksek elektronik iletkenlik, farklı metal iyonlarının çoklu oksidasyon durumları nedeniyle yüksek elektrokimyasal aktivite ve katyonlar arasındaki elektron transferinde görece düşük aktivasyon enerjisi gibi üstünlüklere sahiplerdir (Wu ve diğ., 2019). Grafen gibi karbon malzemeler ile kompozit yapıları sayesinde düşük elektriksel iletkenlik sorunları ise çözülebilmektedir (Wang ve diğ., 2012). Sürekli şarj-deşarj ile reversibil olmayan reaksiyonların oluşması sonucu malzemenin bozulması ile artan direnç bu malzemelerin kullanımını sınırlar. Kristalin yapısının, gözenek boyutunun, yüzey alanının çeşitli katkı maddeleri ile değiştirilmesi ve yapının katkılanması gibi yöntemler ile kapasitansta artış sağlanmış ve tekrarlanan şarj-deşarj koşulları altında elektrotun yaşlanması azaltılabilmiştir (Montemor ve diğ., 2016).

Psödokapasitör malzemeler arasında geçiş metal hidroksitleri $Co(OH)_2$ ve $Ni(OH)_2$ malzemelerinin yüksek kapasitans özelliklere sahip oldukları bilinmektedir. Nikel-kobalt çift hidroksit tabakalı (Ni-Co LDH) yapıdaki malzemelerin ise geniş aralıklı tabakalara sahip olmaları tek başlarına Ni ya da Co hidroksit yapılara göre çok daha yüksek elektrokimyasal aktivite, yüksek kapasitif özellik ve yüksek elektriksel iletkenlik sağlar (Patil ve diğ., 2014). Ni-Co LDH yapılar genellikle hidrotermal sentez yöntemi ile sentezlenmektedirler. Ni-Co LDH hidrotermal sentezinde Şekil 2-5'de şemada gösterildiği gibi (1) nükleasyon, (2) nükleasyon ile oluşan yapıların birleşmesi ve (3) yapıların büyümesi olmak üzere üç aşama bulunur (Patil ve diğ., 2014).



Şekil 2-5: Ni-Co LDH'in üre varlığında hidrotermal sentezlenme mekanizması (Li ve diğ. 2016).

Hidrotermal sentez ortamının alkali olması nükleasyon ve büyüme aşamalarını hızlandırır. OH^- üretimi için genellikle üre gibi ajanlar kullanılır. Üre çözelti sıcaklığının yükselmesi sonucu CO_2 ve NH_3'a dekompoze olur ve daha sonra OH^- ve CO_3^{2-} anyonlarını oluşarak çözeltiyi alkali hale getirir (Rafai ve diğ., 2019, Patil ve diğ., 2014).

$$CO(NH_2)_2 + H_2O \xrightarrow{\Delta} 2NH_3 + CO_2 \quad (2.5)$$

$$NH_3 \cdot H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^- \quad (2.6)$$

Ni^{2+} ve Co^{2+}, NH_3 ile amin kompleksi oluşturur. Oluşan metal amin kompleksindeki metal iyonları substratın heterojen yüzeyi üzerine elektrostatik van der Waals kuvvetleri ile adsorplanırlar.

$$Ni^{2+} + 4NH_3 \rightarrow [Ni(NH_3)_4]^{2+} \quad (2.7)$$

$$Co^{2+} + 4NH_3 \rightarrow [Co(NH_3)_4]^{2+} \quad (2.8)$$

$[Ni(NH_3)_4]^{2+}$ ve $[Co(NH_3)_4]^{2+}$ alkali çözelti koşullarında kararlı kalamaz Ni^{2+} ve Co^{2+}, OH^- ile reaksiyona girerek nikel hidroksit ve kobalt hidroksit monomerlerini üretirler (Patil ve diğ., 2014).

$$[Ni(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^- \rightarrow Ni(OH)_2 + 4NH_3 \quad (2.9)$$

$$Co[Ni(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^- \rightarrow Co(OH)_2 + 4NH_3 \quad (2.10)$$

Bu monomerler substrat yüzey üzerinde birikerek zincirler ve partiküller oluştururlar (Chen ve diğ., 2014). Nükleasyon aşamasında oluşan partiküllerin büyüyerek birleşmeleri ile kümelenmeler olur. Bu kümelenmelerin de büyümesi sonucu oluşan Ni-Co LDH nanotabakalar rastgele bir dağılımın sonucu olarak birbirlerini keserek iç içe geçmiş gözenekli yapıları oluştururlar (Yu ve diğ., 2016).

Amonyum florürün (NH_4F) üre ile birlikte kullanılması daha düzenli ve daha belirgin hiyerarşik ve yoğun yapıların sentezlenmesini sağlar. NH_4F dekompozisyonu ile oluşan F^- anyonu nükleasyon hızını ve substratın aktive olmasını yavaşlatabilir. F^- iyonları Co^{2+} iyonları ile başlangıç aşamasında koordine olabilir ve sonrasında Co^{2+} iyonları yavaşça salınır.

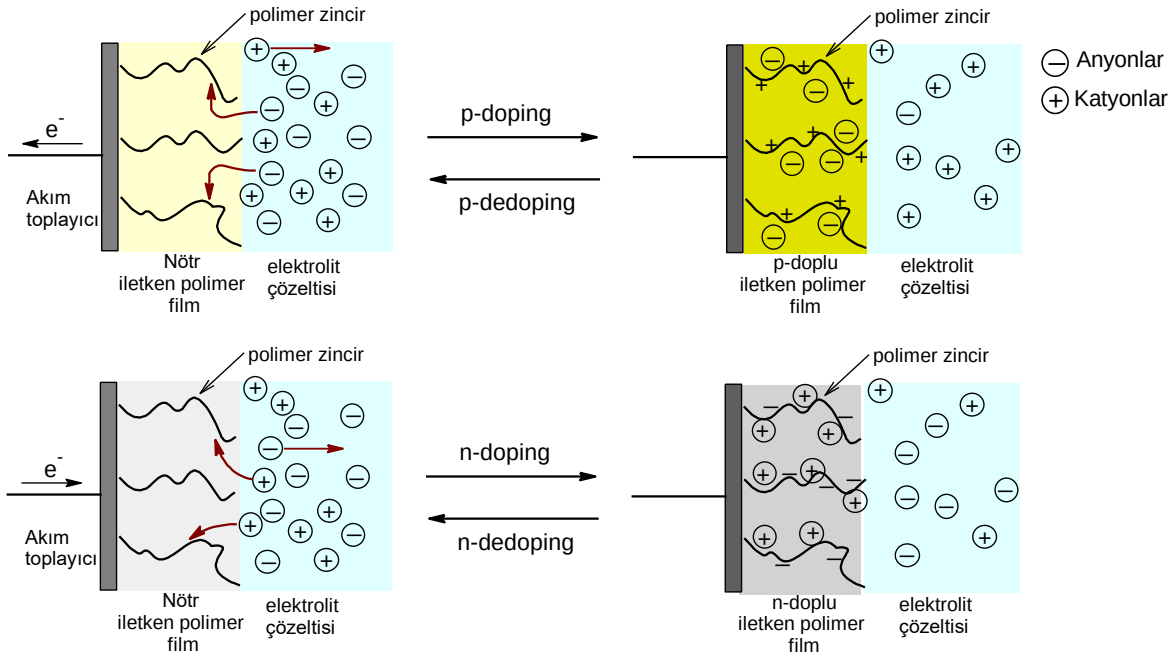
$$Co^{2+} + xF^- \rightarrow (CoF_x)^{(x-2)-} \quad (2.11)$$

$$(CoF_x)^{(x-2)-} + 2OH^- \rightarrow Co(OH)F + (x-1)F^- \quad (2.12)$$

F^- aynı zamanda stabil Co(OH)F oluşturur ve nükleasyon hızının azalmasına neden olur (Yu ve diğ., 2016).

Polianilin (PANI), polipirol (PPy) ve politiyofenler (PTh) gibi elektriksel iletken polimerler (ECP) ve nanokompozitleri bir diğer önemli psödokapasitör malzeme sınıfını oluştururlar. ECP'ler polimer zinciri boyunca π-konjugasyonu ile çevresinden elektron kazanarak ya da kaybederek redoks reaksiyonları yapabilirler.

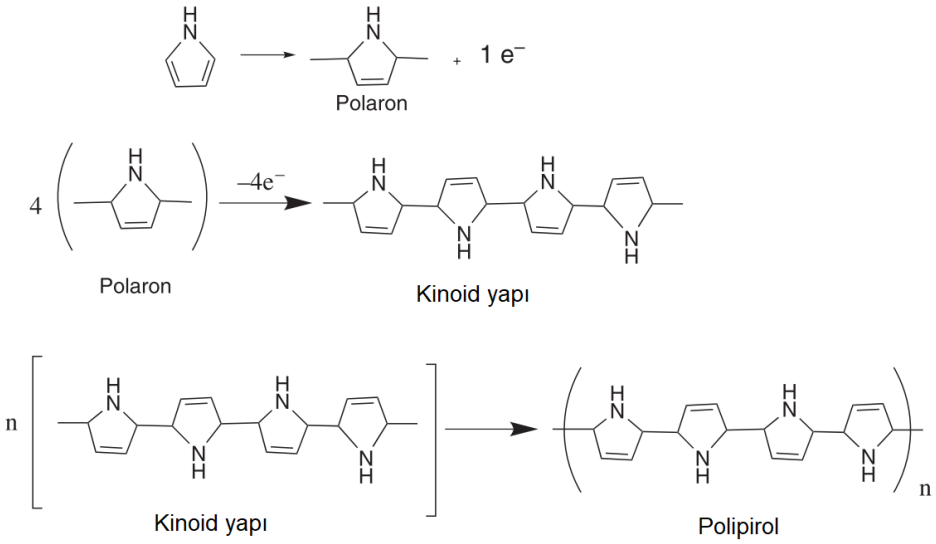
ECP'ler iki farklı elektrokimyasal davranış sergilerler: p-tipi iletken polimerler pozitif potansiyel aralığında elektroaktiftirler ve elektron verebilirler. Şekil 2-6'de gösterilen şekilde elektrokimyasal reaksiyonlar sırasında p-tipi polimer zincirler oksitlenir ve elektrolit çözeltisinden gelen anyon ile doplanırlar. n-tipi iletken polimerler ise elektron alabilirler, negatif yüklüdürler ve katyonlar ile doplanırlar (Winkler ve Grądzka, 2016).



Şekil 2-6: İletken polimer zincirlerinin redoks reaksiyonlar sırasında şarj-deşarj prosesinin şematik gösterimi (Basnayaka ve diğ., 2016).

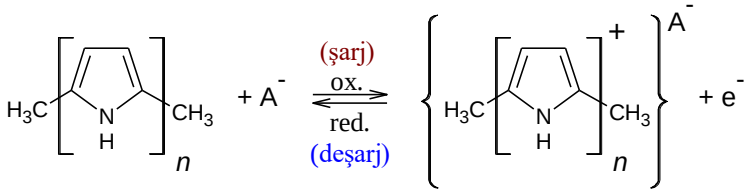
Polipirol kolay sentezlenmesi, düşük oksidasyon potansiyeli, suda çözünebilen monomeri, yüksek yük depolama kaabiliyeti ve konjuge çift bağları ile elektronların serbest hareketi sayesinde iyi elektriksel iletkenlik gibi süperkapasitör uygulamaları bakımından da elverişli özelliklere sahip bir malzemedir. Pirol monomer oksidatif polimerizasyon yöntemi ile polimerleşir (Şekil 2-7). Asitik ortamda pirol bir elektrodunu kaybederek polaron formuna

dönüşür. Polaronlar bir araya gelerek bipolaron, trimer, kinoid yapı ve sonunda polipirol zincirleri oluştururlar (Thakur ve Lokhande, 2017).



Şekil 2-7: Polipirol yapı ve pirol monomerden elektrokimyasal sentezi (Thakur ve Lokhande, 2017).

Polipirol film içinde elektro-nötralite reversibil redoks reakiyonları ile sağlanır. PPy içinde ve PPy/elektrolit arayüzeyinde oksidasyon ve redüksiyon ile heterojen elektron transferi olurken elektrolitten PPy film içine elektronötralitenin korunması için anyon ya da katyonların iyonik difüzyonu ile iyonik transfer olur (Basnayaka ve diğ., 2016).



Şekil 2-8: PPy'ün A^- anyonu ile redoks reaksiyonu ve elektrokimyasal şarj-deşarj durumu.

PPy, elektrokimyasal hücrenin tam deşarj durumunda nötr haldedir, çünkü PPy n-tipi doplanamaz (Zhou ve diğ., 2014). Şarj durumunda ise tam oksidedir ve elektrotlit anyonları PPy film üzerinde adsorplanmış halde bulunurlar (Şekil 2-8).

2.1.2.3. Simetrik, Asimetrik ve Hibrit Süperkapasitörler

Enerji depolama cihazları bir negatif elektrot ve bir pozitif elektrot olmak üzere 2-elektrot ile oluşturulur ve kullanılan elektrot tipine göre simetrik süperkapasitör (SSC), asimetrik süperkapasitör (ASC) ve hibrit sistemler olarak tasarlanabilirler.

ASC cihazlar genellikle bir EDLC tip elektrot ile bir psödokapasitif tip elektrot ile oluşturulur. Aynı tip elektrotlar kullanılsa bile elektrotlar farklı elektrot aktif malzeme içerdikleriyorlarsa ASC olarak sınıflandırılırlar (Brousse ve diğ., 2015). SSC cihazlarda ise aynı tip ve aynı elektrot aktif malzeme içeren tamamen özdeş iki elektrot kullanılır (González ve diğ., 2016). SSC'lerde cihazı oluşturan elektrotlar sınırlı bir elektrokimyasal çalışma potansiyel aralığına sahiptirler. Psödokapasitif SSC'ler redoks reaksiyonlarının sadece pozitif ya da negatif potansiyellerden birinde kullanılabilir olması nedeniyle nadiren SSC olarak kullanılırlar.

ASC'ler ile iki farklı elektrot malzemesinin avantajlı özelliklerini birleştirerek yüksek enerji ve yüksek güç yoğunluğu sağlayabilirler. ASC'lerde pozitif ve negatif elektrotların farklı olan elektrokimyasal çalışma potansiyellerinin birleşerek daha geniş bir çalışma potansiyel aralığı elde edilebilir. (Brousse ve diğ., 2015). Negatif EDLC karbon elektrot ile pozitif psödokapasitif MnO_2 elektrotun birleştirilmesi ile oluşturulan bir ASC'de sulu elektrolitlerde su dekomposizyonu olmadan 2V potansiyele ulaşılabilmektedir (Simon ve Gogotsi, 2008). Ancak ASC'lerde psödokapasitif elektrottaki görece yavaş elektrokimyasal reaksiyon nedeniyle deşarj zaman sabiti daha büyüktür ve 1 s'den uzun olabilmektedir (González ve diğ., 2016). Ayrıca Depolanan enerji potansiyelin karesi ile orantılı olduğundan (eşitlik 2.13) potansiyelin 3 kat artması ile enerjide 10 kata yakın bir artış sağlanabilir. Bu nedenle çalışma potansiyel aralığının geniş tutulması önemlidir.

$$E = \frac{1}{2} C V^2 \tag{2.13}$$

Cihazın toplam kapasitansı ise düşük kapasitanslı elektrotun kapasitans değeri ile sınırlanır, bu da yüksek performanslı asimetrik süperkapasitörlerin (ASC) tasarlanmasında anotun daha dikkatli seçilmesini önemli hale getirir (Zhang ve diğ., 2018).

Hibrit cihazlar pil tipi bir negatif elektrot (grafit, $Li_4Ti_5O_{15}$, TiO_2…) ya da bir pozitif elektrot (PbO_2, $Ni(OH)_2$…) ile tamamlayıcı bir kapasitif elektrottan (aktif karbon gibi) oluşturulur. Cihazdan elde edilen deşarj eğrileri, çift tabaka kapasitörün lineer deşarj eğrisi ile faradaik

elektrotun bir potansiyel düzlük içeren deşarj eğrisi arasındaki bir şekilde olur (Şekil 2-10). Hibrit sistemlerde de ASC'lerde olduğu gibi farklı tipteki elektrot çalışma potansiyellerin birleşmesinin bir sonucu olarak yüksek çalışma potansiyelleri sağlanabildiğinden daha yüksek enerji yoğunluğu elde edilebilir. Ticari hibrit cihazlarda spesifik enerji 10 Wh kg^{-1}'i aşabilmektedir. Hibrit cihazlardaki ana sorun güç yoğunluğu ve şarj-deşarj ömrünün pil tipi elektrot nedeniyle daha yüksek olamamasıdır (González ve diğ., 2016).

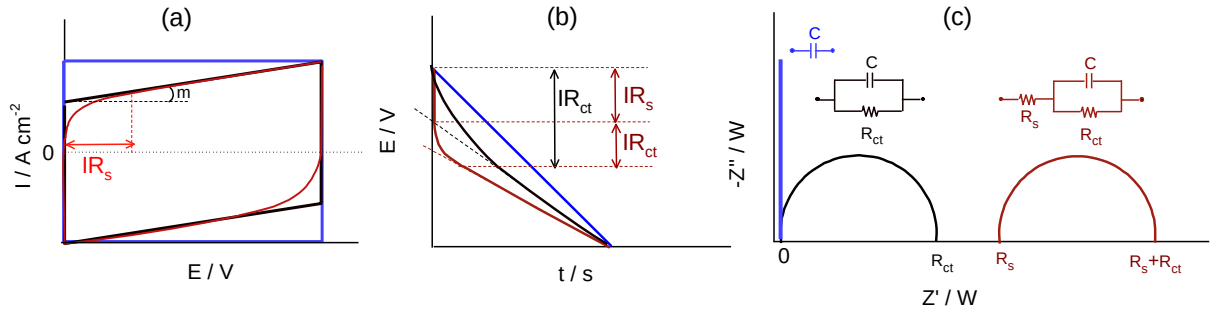
2.1.3. Süperkapasitörlerde Elektrokimyasal Karakterizasyon ve Performans

Süperkapasitörlerin karakterizasyonu ve performans testleri için kullanılan başlıca yöntemler elektrokimyasal çevrimsel voltametri (CV), galvanostatik şarj-deşarj (GCD) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemleridir. Bu ölçüm yöntemleri üç temel parametreyi ölçer: Akım (*I*), potansiyel (*V*) ve zaman (*t*). Enerji, güç, kapasitans, eşdeğer seri direnç (ESR), çalışma potansiyel aralığı, % kalan kapasite oranı (% CR), şarj-deşarj ömrü ve kararlılığı, % kulonbik verim (%η), zaman sabiti (τ) gibi enerji depolama sistemleri için önemli diğer tüm parametreler elde edilen bu 3 temel parametreden bulunur.

2.1.3.1 Elektrokimyasal Özellikler

3-elektrotlu hücre düzeneği süperkapasitör elektrotların ve 2-elektrotlu hücre düzeneği ise süperkapasitör cihazların enerji depolama performansını değerlendirmede kullanılır. 3-elektrotlu hücre düzeneğinde referans elektrot sabit bir potansiyel sağladığından elektrot aktif malzemeleri hakkında bilgi verir, her bir elektrotta hangi redoks davranışının olduğu anlaşılır. CV ile elektrot reaksiyonlarının reversibilliği ve proses mekanizmaları hızlı ve kolay şekilde tayin edilebilir. CV ve GCD ile hem 2-elektrot hem de 3-elektrot sistemlerinde kapasitas değeri hesaplanabilir. Ancak enerji ve güç yoğunlukları 2-elektrot sisteminden bulunur. Genellikle EIS yöntemi ile ESR; GCD yöntemi ile kapasitans, enerji ve güç; CV yöntemi ile kapasitör karakteristikleri belirlenir (Noori ve diğ., 2019).

Şekil 2-9'de, Şekil 2-9c'de gösterilen üç farklı elektriksel devre için CV, GCD ve EIS karakteristik eğrileri gösterilmektedir.



Şekil 2-9: Mavi çizgi ideal kapasitör (C), siyah çizgi paralel RC devresi ($R_{ct}||C$) ve kırmızı çizgi (R_s) ve (R_{ct}) dirençleri olan devre ($R_S(R_{ct}||C)$) için **a)** CV, **b)** galvanosatik deşarj ve **c)** EIS Nyquist eğrisi profilleri.

Tamamen kapasitif proseslerde akımın yönü uygulanan potansiyelin yönünün değişmesi ile birlikte anında değişir. Bu ideal bir durumda kare CV profil görünür (Şekil 2-9a, mavi çizgi). EDLC'lerde CV profilleri dikdörtgen şekle yakındır ya da üçgene yakın düz bir çizgi ile GCD'de karakterizedirler. Genellikle süperkapasitör CV'lerinde düşük tarama hızlarında CV profili dikdörtgene yakınken yüksek tarama hızlarında yuvarlatılmış köşeli ve yatay eksenle bir m eğimli şekilde görünür (Şekil 2-9a, kırmızı çizgi). İdeal dikdörgen CV profilinin köşelerinde oluşan yuvarlaklaşma potansiyel potansiyel değişmesine karşılık akımdaki gecikmeyi gösterir ve bu durum ohmik düşme (IR düşme) olarak adlandırılan çözelti direncinden (R_S) kaynaklanır. m eğimli CV ise bir yük tanser direncinin (R_{ct}) olmasından dolayıdır. İdeal olmayan durumda herhangi bir yavaş kinetik proses, yani bir psödokapasitans şarj durumu var demektir (Conway ve diğ., 1997).

Şekil 2-9c'de paralel RC devresi için gösterilen yarım daire aynı zamanda ESR ve R_{ct} gibi diğer direnç değerlerini gösterir. Yüksek frekanslarda ($\omega \to \infty$) empedans elektrolit direncine (ESR) yakınsar ($Z \to R_s$). Bu değer Nyquist eğrisinin Z' eksenini kesitiği noktadır. Düşük frekanslarda ($\omega \to 0$) ise empedans elektrolit direnci ile yük transfer direnci toplamına yakınsar ($Z \to R_s + R_{ct}$), Nyquist eğrisinde yarım dairenin çap uzunluğuna eşittir.

Yüksek tarama hızlarında ve düşük oksidan konsantrasyonlarında CV eğrileri bozulur. Bu etki kullanılabilecek maksimum tarama hızlarını ve minimum konsantrasyon limitlerini belirler. Yüksek tarama hızlarındaki en önemli sınırlama çok az miktarlardaki elektrot aktif malzemesinin bile adsorpsiyonunun ya da ufak bir faradaik değişimin elektrot yüzeyi üzerinde belirgin ve baskın özellik göstermesidir. Yüksek ESR'nin CV eğrisi üzerindeki etkisi anodik piki düzleştirmek ve katodik piki daha negatife kaydırmak şeklinde görülür (Bard ve Faulkner,

2001). Ayrıca CV şeklinin değişmesi aktif malzemenin dekompoze olduğuna işaret olabilir. Gaz oluşumu da gözenekli malzemelerde gözenekleri tıkayabilir bu da CV şeklinin kapasitiften rezistif eğri göstermesine neden olabilir. (Noori ve diğ., 2019).

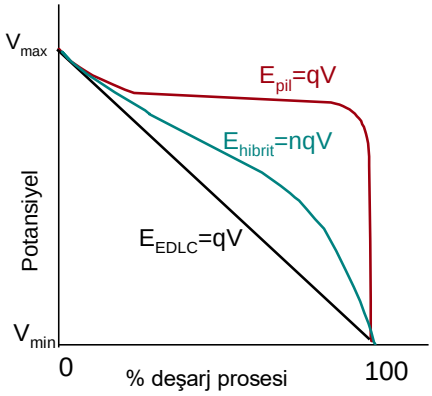
CV görülen bu olgular galvanostatik deşarj eğrisinde (GCD) de (Şekil 2-9b) karakterize edilebilmektedir. GCD ölçümlerinde sabit bir dc akım uygulanır, zaman ile hücrenin potansiyel değişmesi gözlemlenir. Uygulanan sabit akım şiddeti ile orantılı olarak bir ESR ve bir IR_S düşmesi meydana gelir (Şekil 2-9b, kırmızı çizgi).

3-elektrotlu hücre düzeneğindeki psödokapasitif malzemenin CV'sinde reversibil ve belirgin genişlikte pikler bulunur. EDLC ve psödokapasitör için CV profilleri farklı olsa da iki ortak karakteristik aynıdır: (1) Akım (*I*) ve tarama hızının (*v*) orantılı olması. (2) Ters yönde *v* ile ters polarize akımın meydana gelmesi.

Kapasitör tarama hızının pozitif yönde (+*v*) olması ile şarj olurken, negatif yönde (-*v*) olması sırasında deşarj olur. Şarj aşamasında pozitif elektrotun potansiyeli pozitif yöndedir, negatif elektrotun potansiyeli ise negatif yöne doğrudur. Bu sayede çalışma potansiyel aralığı genişler. Deşarj aşamasında bu proses tersine yönde olur.

2.1.3.2 Enerji Hesaplamaları

Şarj edilebilen pillerde CV profilleri malzemelerin faz transformasyonlarına işaret eden belirgin pikler gösterir. Pillerin GCD eğrilerinde potansiyel, deşarjın hemen başlangıcında hızla düşer ve bu düşmeden sonra bir potansiyel düzlük oluşur. Pilin bitmesine yakın potansiyel tekrar ani biçimde düşer. Bu da dörtgen şekle yakın bir profil oluşturur. Piller ile EDLC'ler arasında yer alan hibrit enerji depolama cihazlarının GCD eğrisi de pillerin dörtgen alanı ile EDLC'lerin üçgen alanı arasında bir şekilde görünür. Şekil 2-10'da pil, EDLC ve hibrit enerji depolama sistemleri için bu deşarj eğileri ve enerji hesaplamaları gösterilmektedir.



Şekil 2-10: EDLC, pil ve hibrit cihazlarda deşarj prosesi ve enerji hesaplamaları.

Pillerde deşarj profili dörtgen şekilde olduğundan enerji $E=qV$ eşitliği ile hesaplanabilir. EDLC'lerde ise deşarj profili üçgen biçimindedir ve $E=\frac{1}{2}qV$ ya da $E=\frac{1}{2}CV^2$ ile enerji yoğunlukları hesaplanır. Hibrit sistemler için deşarj eğrisi iç bükey veya dış bükey bir eğri şeklinde olabilmektedir. Dolayısıyla deşarj eğrisi altında kalan alan pillerin dörtgen alanı ile EDLC'lerin üçgen alanı arasında olduğundan enerji nqV, $(0 < n \leq 1)$ ile bulunur (Noori ve diğ., 2019).

2.1.3.3 Şarj-Deşarj Kinetikleri

CV veya GCD ölçümlerinde en yüksek spesifik kapasitans en düşük tarama hızında veya akım yoğunluğunda bulunur. Kapasitans, tarama hızı veya akım yoğunluğu arttıkça azalır. Yüksek hızlarda sadece aktif malzemenin dış yüzeyi şarj-deşarj prosesine katkıda bulunurken düşük hızlarda aktif malzemenin iç ve dış bölgelerinin her ikisinden de spesifik kapasitansa katkı vardır.

Kalan kapasitans oranı (CR, capacitance retention**)** artan tarama hızına/akım yoğunluğuna karşı değişen kapasitans değerinin başlangıçtaki kapasitansa yüzdesel olarak oranıdır. Dolayısıyla yüksek CR çok yüksek hızlarda bile elektrot aktif malzemesinin gözeneklerine elektrolit iyon girişinin yapılabildiğinin bir göstergesidir. Kısa difüzyon yolu ve hızlı elektron/iyon transportu sayesinde hızlı elektrot kinetiklerine sahip bir sistem yüksek CR ve yüksek güç performansı sağlar. Dolayısıyla geniş spesifik yüzey alanı ve uygun gözenek büyüklüğü yüksek CR dolayısıyla yüksek enerji verimi elde edilebilmesi bakımından önemlidir.

2.1.3.4 Döngüsel Performans (Şarj-Deşarj Ömrü)

Genellikle bir enerji depolama cihazının kapasitansı şarj-deşarj döngüsü arttıkça azalır. Pillerde kullanım ömrü interkalasyon prosesi ve bulk redoks reaksiyonları, iyonların difüzyon kinetikleri ile sınırlıdır. Redoks reaksiyonlarının neden olduğu faz dönüşümleri aktif malzemenin özellikle yüksek hızlarda şarj-deşarj sayısı arttıkça tabakalı yapısının bozulmasına neden olur. Yavaş reaksiyon kinetiklerinden dolayı aktif malzemede özellikle yüksek hızlarda ideal olmayan reversibil redoks reaksiyonları kararlı bir performansın olmasını engeller. Pillerde şarj-deşarj ömrü malzeme kararsızlığından, şarj-deşarj döngüleri boyunca redoks reaksiyonların reversibilliğinin azalmasından dolayı 200 ile 2000 arasında olabilmektedir. Psödokapasitörlerde pillere göre şarj-deşarj ömrü daha yüksektir. Psödokapasitörlerde elektrokimyasal redoks reaksiyonları elektrot malzemesinin içinde değil de yüzeyde veya yüzey civarında olduğundan yüksek şarj-deşarj sayılarında malzemenin bozulması ihmal edilebilir düzeydedir.

Bir cihazın şarj-deşarj ömrü için kabul edilmiş bir sınır bulunmamaktadır, şarj-deşarj ömrü daha çok uygulama alanına bağlıdır. Genellikle psödokapasitörler için bu sınır kullanım başlangıcındaki kapasitans değerinin %80'inin altına düştüğü şarj-deşarj döngü sayısıdır.

2.1.3.5 EIS ve Empedanslar

Bir sistemin ESR'si ile elektrolit direnci, aktif malzemenin iç direnci ve aktif malzeme ile akım toplayıcı arasındaki dirençten kaynaklanan toplam direnç ifade edilir. ESR'ye neden olan migrasyon etkisinin azaltılması ve difüzyon etkilerinin gözlenebilmesi ve için açık devre potansiyelinde sistemin empedans ölçümü yapılır (Buck, 1992). Elektrokimyasal empedans spektrumu (EIS) ile hem elektrotlar hem de ASC ve hibrit cihazlar için çift tabaka yapısı, difüzyon olayları ve kapasitif özellikler belirlenebilir (Bard ve Faulkner, 2001).

EIS ölçümleri için çalışma elektrotuna (WE) belli bir ω frekansında küçük bir akım $I(\omega)$ uygulanır ve bu ω frekansındaki potaniyel $E(\omega)$ ölçülür. Ölçülen empedans $Z(\omega)$ değeri elektriksel devre elemanının ω frekansında uygulanan ac akıma karşı gösterdiği dirençtir. Bu şekilde her bir frekans için empedans değeri bulunur.

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} = \frac{E_0 e^{i(\omega t+\phi)}}{I_0 e^{i\omega t}} = Z_0 e^{(i\phi)} \quad (2.14)$$

Eşitlik (2.14)'de $i = \sqrt{-1}$ ve $\omega=2\pi f$ açısal frekanstır. ϕ faz açısı, uygulanan akım ile ölçülen potansiyel arasında gecikmeden kaynaklanır.

Elektronik veya iyonik iletkenlik, yük transfer direnci gibi dirençler frekansa bağlı olmadığından $Z_R = R$ empedans ifadesi ile gösterilirler. Bir kapasitör devre elemanı için empedans ifadesi ise frekansa bağlıdır ve $Z_C(\omega) = 1/i\omega C$ biçiminde yazılır. Kapasitans empedansı frekansa bağlı olduğundan eşitlik (2.3)'de gösterilen kapasitans ifadesinden farklı şekilde yazılır. Frekansa bağlı kapasitans $Z_C(\omega)$ tüm sistemin faz ve değerini taklit etmesi için tasarlanmış kurgusal (sanal) bir kapasitanstır (Fletcher ve diğ., 2014). Cihaz ve kablolardaki problemlerden kaynaklanan empedans indüktans "negatif diferansiyel kapasitans" olarak da adlandırılır ve $Z_L(\omega) = i\omega L$ eşitliği ile gösterilir. Örneğin paralel bir RC devresi için toplam empedans $Z_T(\omega)$, Z_R ve $Z_C(\omega)$ empedanslarının toplamından eşitlik (2.15) ile hesaplanır:

$$\frac{1}{Z_T(\omega)} = \frac{1}{Z_R + Z_C(\omega)} \tag{2.15}$$

$$\frac{1}{Z_T(\omega)} = \frac{1}{R} + i\omega C \tag{2.16}$$

$$Z_T(\omega) = \frac{R}{1+i\omega\tau} \tag{2.17}$$

Eşitlik (2.17)'de bulunn τ, *elektrokimyasal relaksasyon zaman sabiti* olarak adlandırılır ve $\tau=RC$'ye eşittir. Relaksasyon zamanı kapasitörün karakteristik zamanıdır ve reaksiyonun ne kadar hızlı gerçekleştiğini gösterir (Jamink ve Maier, 1999). *Dielektrik relaksasyon zaman sabiti* (τ_{dl}) çift tabaka kapasitansı C_{dl} ve yük transfer direnci R_{ct} ile oluşan zaman sabitidir.

$$\tau_{dl} = R_{ct}C_{dl} = \frac{1}{\omega_{max}} \tag{2.18}$$

τ_{dl} süperkapasitör verimi olarak da tanımlanır (Basnayaka ve diğ. 2013) ve Nyquist eğrisinde yarım dairenin maksimum olduğu frekans değerinden (ω_{max}) bulunur (Şekil 2-9c). Nyquist eğrisinde görülen her bir yarım daire bir elektrokimyasal prosesi karakterize ettiğinden (Buck ve Mundt, 1996a) birden fazla zaman sabiti bulunabilir. Her bir yarım dairenin değeri birbirine yakın ise yarım daireler birbirine karışarak bir dağılım gösterirler. Dolayısıyla Nyquist eğrisinde yarım dairelerin örtüşerek basık bir yay şekli oluşturması birden fazla elektron transfer prosesinin olduğu anlamına gelmektedir (Buck, 1992).

2.2. SÜPERKAPASİTÖRLERDE YÜK DEPOLAMA MEKANİZMALARI VE MODELLEMELER

Süperkapasitörlerde yük depolama mekanizmalarının temelinde difüzyon ve elektriksel çift tabaka olguları bulunmaktadır. Elektrokimyasal bir sistemde elektrot, elektrolit ve akım toplayıcı fazlar bulunur. Başlangıçta (bir elektrik alan uygulanmazken) fazlar elektriksel olarak dengededir. Bir elektrik alan etkisi altında özellikle elektrot/elektrolit ve elektrot/akım toplayıcı arayüzeylerde yüklerin lokal dengesi sağlanana kadar değişmeli akım olur, hareket eden yükler arayüzeyden fazların içine doğru difüzyon ya da migrasyon ile hareket ederler (Buck, 1999). Elektrot/elektrolit arayüzeyinde oluşan bu yük dağılımı ve elektriksel potansiyel klasik elektriksel çift tabaka (Gouy-Chapmann-Stern) modeli ile açıklanmıştır.

2.2.1. Klasik Elektriksel Çift Tabaka Modeli

Elektriksel çift tabakada elektrot yüzeyde kuvvetle adsorplanmış iyonların oluşturduğu bir *kompakt tabaka* (*Stern düzlemi*) ile elektrot yüzeyden elektrolit içine doğru uzaklaştıkça azalan bir yük dağılımına sahip bir *difüz tabakası* bulunur (Şekil 2-11a). Stern düzlemi, kimyasal (spesifik) adsorplanmış iyonların oluşturduğu iç Helmholtz düzlemi (IHP) ile fiziksel (spesifik olmayan) adsorplanmış karşıt iyonların oluşturduğu dış Helmholtz düzleminden (OHP) oluşmaktadır (Bard ve Faulkner, 2001). Difüz tabakası ise difüz tabakasındaki yükler sabit durmadıklarından ortalama bir uzunluluğa (L_D) sahiptir, karşıt yükün zamanla birikmesi ile artar. Dolayısıyla potansiyel ile çözelti konsatrasyonuna bağlıdır (Bard ve Faulkner, 2001).

Çift tabakada yüklerin dağılımı sonucu zamanla bir elektrik alan (potansiyel dağılım) meydana gelir. Stern düzleminden difüz tabakasına doğru potansiyel lineer biçimde hızla düşerken, difüz tabakasına doğru potansiyeldeki değişme lineerlikten sapar ve elektrolit içine doğru sabitleşerek bir düzlük biçimini alır (Conway ve diğ., 1997). Stern tabakasında kompakt halde bulunan yüklerin konsantrasyon farkı büyük olduğundan oluşan lokal elektrik alanın bir sonucu olarak akım, hem migrasyon ve hem de difüzyonla taşınırken elektrolitin iç kısımlarına doğru konsantrasyon farkı küçük olduğundan toplam akım büyük oranda difüzyonla taşınır (Jamink ve Maier, 2001).

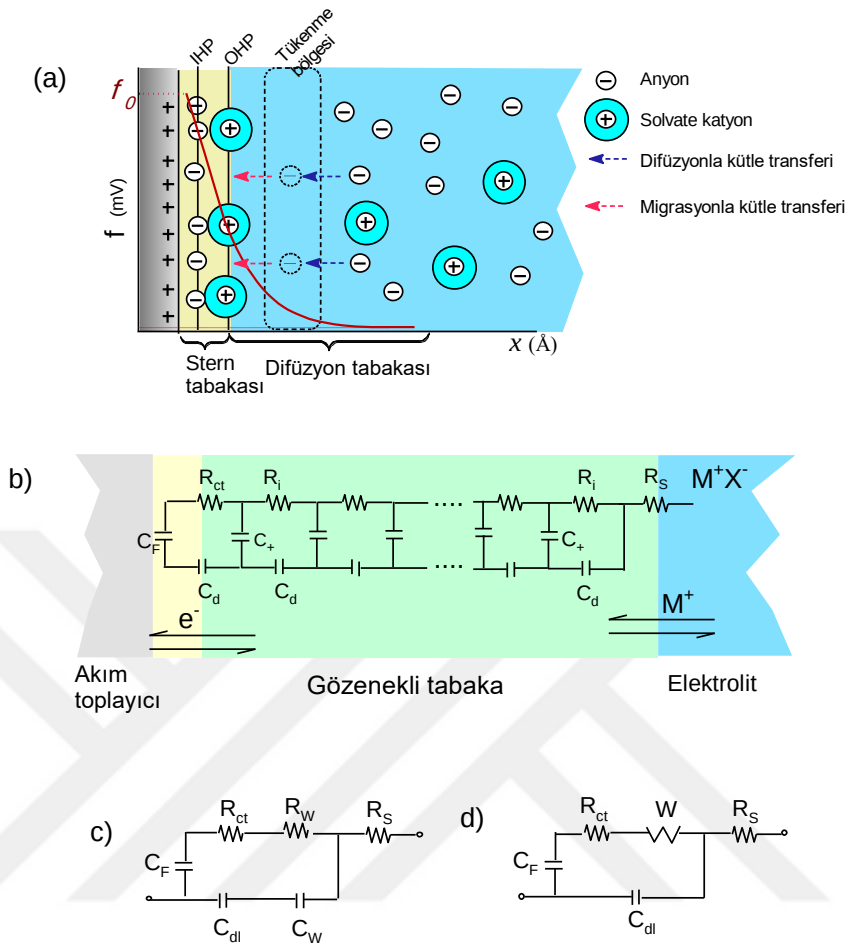
Şekil 2-11a'da Elektrolit içinde elektriksel yüklerin düşük konsantrasyonda olduğu bir tükenme bölgesi gösterilmektedir. Elektrolit içinden gelen yükler bu tükenme bölgesine doğru difüzlenirler. Bu sayede elektrolit içinden arayüzeye sürekli olarak elektroaktif türlerin

transportu sağlanmış olur. Elektrolitte meydana gelen bu difüzyon yarı-sonsuz difüzyon durumudur, reaktanların elektrolit çözeltisinin içinden (yarı-sonsuz uzaklıktan) elektrota ulaşması durumunu tanımlar. Warburg difüzyonu en basit difüzyon durumudur ve yarı-sonsuz doğrusal difüzyonu tanımlamada kullanılır (Basnayaka ve diğ. 2013). Yarı sonsuz difüzyonla yüzeye dik yönde hareket ederek gelen iyonlar yüzeyde fiziksel adsorplanırlar. Elektrot yüzeyinde adsorplanmış iyonlar elektrot yüzeyi boyunca hareket ederek gelecek olan diğer iyonlar için yüzey difüzyonu ile yüzeyde yer açarlar. Daha fazla yüklü olan türler yüzey üzerinde adsorpsiyon için önceliklidir. Adsorplanan iyonların adsorpsiyon bölgelerinde sabit kaldıkları varsayılırsa bir yüzey difüzyonu sözkonusu olmaz. Süperkapasitör durumunda elektrot yüzeyinde reaktanların eksikliği olmaz çünkü ürünler adsorplanmış olarak yüzeyde kalırlar, elektrot yüzeyini sonraki reaksiyonların oluşması için terketmezler. Elektrot şarj olduğu sırada bloklanır ve azalan miktarda yük çözeltiden difüzlenir (Eftekhari, 2018).

Klasik modelde elektrot yüzeyinde homojen bir yük dağılımı olduğu kabul edilir. Gerçek durumda ise kimyasal ve yapısal düzensizlikler yük dağılımının elektrot yüzeyi üzerinde homojen olmasına izin vermez (Eftekhari, 2018).

2.2.2. Transmisyon Hat Modeli ve Randles Devresi

Düşük iyon konsantrasyonlu elektrolit ile gözenekli (absorplayıcı) bir elektrot malzeme arasındaki arayüzeyde transportun yarı-sonsuz doğrusal difüzyonla gerçekleşmesi beklenemez. Bu tür bir arayüzeyde yük transportu bir elektriksel potansiyel uygulandığında başlangıçta büyüktür ancak zamanla (zamanın karekökü ile orantılı olarak) azalma gösterir. Gözenekli yapılarda bu tür zamanla azalan difüzyonu göstermek için farklı bir model kullanılır. Bir gözenek içinde iyonlar çözelti içindekine göre farklı bir direnç (R) ile karşılaşır. Bu da gözenek içindeki iyon hareketinin bir gecikmesine (RC) neden olur. Gözenek içindeki arka arkaya gecikmeler bir RC ağ yapı ile gösterilir (Şekil 2-11b). RC ağ ile yapılan bu modelleme *transmisyon hat modelleme* olarak adlandırılır. Transmisyon hattı bir zar ya da film kalınlığında, sonlu bir L uzunluktadır (Buck, 1992). Dolayısıyla bir akım toplayıcı/gözenekli elektrot aktif malzemesi/elektrolit arayüzeylerinde (Şekil 2-11b) şu direnç ve kapasitörler bulunur: Tüm akım çözelti direncinden geçmek zorunda olduğundan seri bir çözelti direnci (R_S); RC ağda bulunan iyonik dirençler (R_i), iyonik kimyasal kapasitanslar (C_+), dielektrik kapasitanslar (C_d); RC ağ sonunda (yani gözenek dibinde) yük trasfer direnci (R_{ct}) faradaik (kimyasal) kapasitans (C_F) ve dielektrik kapasitans (C_d).



Şekil 2-11: a) Klasik çift tabaka modeli, yarı-sonsuz difüzyon modeli. **b)** Gözenekli aktif tabakada RC ağ ile transmisyon hat. **c)** RC ağ'ın toplam empedansların gösterimi. **d)** İdeal Randles devresi.

Şekil 2-11c'de yeniden düzenlenen eşdeğer devrede gözenek içindeki iyonların dirençleri (R_i) frekansa bağlıdır ve bir toplam Warburg direnci (R_W) ile gösterilir. Difüzyon tabakasındaki C_+ ve C_d kapasitanslar ise toplam difüzyon kapasitansı (C_W) oluştururlar. Warburg direnci (R_W) difüzyona bağlı bir dirençtir. Difüzyon kapasitansının ölçümü mümkün olmadığından R_W ile birlikte bir W empedansı olarak gösterilebilirler. Tüm bu yeniden düzenlenmenin sonunda Şekil 2-11d'de gösterilen devre ideal Randles devresidir. Randles devresi süperkapasitörler için kullanılan en yaygın eşdeğer devre modelidir.

Randles eşdeğer devre modelinde kullanılan dirençler yüklerin fazlardan geçişine karşılık gelir. Yük taşıyıcı türler bir uygulanan potansiyel altında sürüklenirler ve dirençle karşılaşırlar. Enerjinin dağıldığı proses burada açığa çıkar (Jamink ve Maier, 2001).

Elektrolitik kapasitörler güç cihazları olduklarından iç dirençleri düşük tutulmalıdır. Hücre potansiyelinde önemli bir etkiye sahip olan çözelti direnci R_S (ESR), bir süperkapasitörün şarj ve deşarj hızını sınırlayabilir ve düşük güç performansına neden neden olabilir (González ve diğ., 2016). ESR, elektrolit iletkenliğe bağlıdır. Sulu elektrolitlerin iletkenlikleri organik elektrolitlerden yüksektir ki bu da yüksek güç cihazlarında aranan bir özelliktir. ESR, elektrot aktif malzeme parametrelerinden de önemli şekilde etkilenir. Örneğin yüksek yoğunluklu bir elektrot aynı kütle değerinde daha az yoğun elektrota göre daha yüksek ESR değeri gösterir (Noori ve diğ., 2019). Yüzeye yapılan işlemler ile arayüzeylerdeki ESR azaltılabilir. Nanoyapılı akım toplayıcılar ile temas alanı arttırılarak da ohmik düşme azaltılabilmektedir. Azais ve diğ., oksijen yüzey fonksiyonel grupların kapasitörü kararsızlaştırdığını ve ESR'nin artmasına neden olduğunu göstermişlerdir. Bu nedenle kapasitörlerin yüzey fonksiyonel gruplarının uzaklaştırılması için bir ön temizleme işleminden geçmesi ve nemden arındırılması gerekmektedir (Simon ve Gogotsi, 2008).

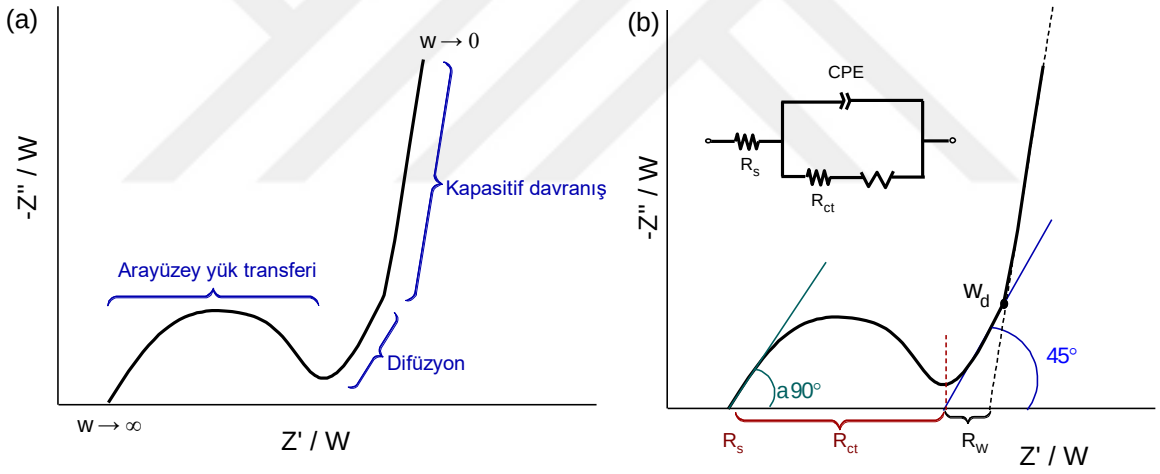
Elektrokimyasal reaksiyonlar yük transfer direncinin (R_{ct}) küçük olduğu durumlarda daha kolay gerçekleşir (Wang ve diğ., 2014). Yük transfer direnci her zaman çözelti direncinden büyüktür. Eğer böyle değilse ya da bir R_{ct} yoksa iyonlar aktif malzeme içine girmeden dış yüzeyde konsantrasyon polarize olarak bir çift tabaka kapasitansı (C_{dl}) oluşturmuştur (Buck ve Mundt, 1996a). Bir faradaik reaksiyon oluşmuşsa ve bu reaksiyon çift tabaka şarjı ile paralel meydana geliyorsa ideal Randles devresinde R_{ct}, C_{dl} ile paralel bağlı olarak gösterilir.

Gözenekli yapıda iyon transportu kütle transportu ile daha ileri noktalara taşınamaz, ancak difüzyonla taşınabildiğinden Warburg empedansının etkileri orataya çıkar (Chang ve diğ., 2006). Yavaş arayüzey kinetikleri konsantrasyon-polarizasyon nedeniyle ortaya çıkar. Dolayısıyla Warburg difüzyonu konsantrasyon polarizasyonunun bir göstergesidir (Buck ve Mundt, 1996b). Faradaik reaksiyon hızı reaktanların elektrot yüzeye difüzyon ile gelme hızına bağlı olur. Bu nedenle R_{ct} Warburg empedansına (W) seri bağlıdır (Bard ve Faulkner, 2001).

Düşük frekanslarda gözenekli tabakadan yük geçişi için yeterli zaman vardır. Difüzyon ile aktif tabaka gözeneklerine giren iyonlar en son ulaşabildikleri gözenek dibinde bir C_F ile sonlabilir (Jamink ve Maier, 1999). Yüksek frekanslarda yük tranportu R_{ct} ve C_{dl} tarafından belirlenirken düşük frekanslarda C_F önemli olur (Jamink ve Maier, 2001). Dolayısıyla sistem kapasitansı, EDLC değerinden psödokapasitans değerine çıkar (Buck ve Mundt, 1996b).

2.2.3. Modifiye Randles Devresi ve Elektrokimyasal Empedans Spektrumu

İdeal kapasitif özellik ancak civa elektrot gibi pürüzsüz yüzeyli, monokristal soy metal elektrotlarda mümkündür. Polikristalin katı elektrotlar düz yüzeyli bile olsalar tamamen kapasitif olan davranış göstermezler. Frekansa bağlı çift tabaka kapasitanları vardır. Bu "kapasitansın frekansa bağlı dispersiyonu" olarak adlandırılır ve arayüzey bir CPE yaklaşımı ile karakterize edilerek kapasitans dispersiyonu gösterilir (Pajkossy, 2003). Dolayısıyla polikristalin ve pürüzlü yüzeye sahip elektrotlarda kapasitif davranışın yanında yüzeye normal doğrultuda bir direnç etkisi de bulunduğundan kapasitif dispersiyon söz konusudur. Bu kapasitif dispersiyon Randles devresinde bir sabit faz elemanı (CPE) ile gösterilir. Şekil 2-12'de modifiye Randles devresi ve bu devrenin oluşturduğu tipik Nyquist eğrisi bulunmaktadır. Bu eğri Şekil 2-9c'deki paralel RC devresinin Nyquist eğrisinden CPE ve W devre elemanları nedeniyle farklılık gösterir.



Şekil 2-12: a) Nyquist grafiğinde kinetik kontrol, difüzyon ve kütle transfer bölgeleri **b)** Randles devresi ile Nyquist eğrisi üzerinde direnç ve faz açılarının gösterimi.

Modifiye Randles devresi için Nyquist eğrilerinde genel olarak Şekil 2-12a'de görüldüğü gibi 3 ana frekans bölgesi bulunur: Eğrinin yüksek frekans bölgesi (basık yarım daire) arayüzey yük transferini, orta frekans bölgesi difüzyonu ve düşük frekans bölgesi kapasitif davranışı karakterize eder (Noori ve diğ., 2019). Şekil 2-12b'de Nyquist eğrisi üzerinde eşdeğer devre elemanları işaretlenmiş olarak gösterilmektedir. Yüksek frekans bölgesinde eğrinin gerçek empedans eksenini (Z') kestiği nokta R_S çözelti direncidir. Basık yarım daire genişliği yük transfer direncini (R_{ct}) verir. Yarım dairenin basık şekilde görülmesinin nedeni R_{ct}'nin CPE ile bir paralel devre oluşurmasından dolayıdır. Yarım daireden sonra 45° eğimli düzlem eğri

Warburg difüzyon eğrisidir. Kapasitif bölge ile Warburg bölgesini ayıran bir diz frekansından (ω_d) sonra genellikle eğimli bir çizgi bulunur. Depolanan enerjinin çoğu bu diz frekansının altındaki düşük frekanslarda olur. Diz frekansı pek çok ticari elektrolitik kapasitör için 1Hz'den yüksek olacak şekilde tasarlanır (Basnayaka ve diğ. 2013). 1 Hz'den yüksek frekanslarda iyonlar uygulanan elektrik alanı takip edemezler ve gözenek dibine ulaşamazlar. İyon dinamiğini geliştirmek için üreticiler özel aktivasyon prosesleri ile iyonların gözeneklere girişini optimize etmeye çalışırlar (Rafik ve diğ., 2007).

Nyquist eğrisinin şekli difüzyon prosesi ile elektrot reaksiyon kinetiklerinin bir sonucudur. Kinetik ve kütle transfer hızları, hız belirleyici durumlardır (Buck, 1992). Eğer elektrokimyasal sistem kinetik olarak yavaş ise ($R_{ct} > R_S$), yarım daire bölgesi belirgin biçimde büyük olur ve Warburg empedansı görülemez, kütle transferi başlamadan önce zaman sabiti (τ) değerini R_S belirler. Eğer yük transfer hızı kütle transfer hızından yüksek ($R_{ct} < R_S$) ise Nyquist grafiğinde 45° açılı bir Warburg eğrisi görülür, τ'ye R_{ct}'nin katkısı önemli olur (Chang ve diğ., 2006).

CPE, Gözenekli malzemede dağılımlı bir kapasitans ve direncin sonucudur (Basnayaka ve diğ. 2013; Jamink ve Maier, 1999), genellikle malzemenin dağılımlı direnç ya da kapasitansı olarak da adlandırılır (Basnayaka ve diğ. 2013).

$$Z_{CPE}(\omega) = \frac{R}{1+(i\omega\tau)^{\alpha}} = \frac{1}{Q(i\omega)^{\alpha}} \tag{2.19}$$

Q, frekansa bağlı olmayan yüzey özellikleri ile ilgili bir sabittir ve birimi $S\,s^{\alpha}$'dir (Buck, 1992). CPE empedansı faz açısı $\phi_{CPE} = -\alpha 90°$'dır. α tamsayısının değeri −1 ile 1 arasında değişir. ϕ_{CPE} frekansa bağlı değildir, sabittir. Bu nedenle "sabit faz elemanı" olarak adlandırılmıştır.

CPE'nin başlıca nedenleri şunlardır:

(*1) Adsorpsiyon.* Adsorpsiyon genel anlamda arayüzeyde bulunan türlerin yüzeydeki atomlarla kimyasal etkileşimde bulunma durumunun ifadesi için kullanılır. Bu olgu genellikle spesifik adsorpsiyon ya da kimyasal adsorpsiyon olarak belirtilir. Atomik ölçekte pürüzlü bir yüzey (≤10 nm) çeşitli kristal düzlemler, çok sayıda kenar, çıkıntı ve bükümler sebebiyle enerjetik olarak homojen değildir[1]. Pürüzlülük sonucu ise adsorpsiyon prosesi fazlalaşır. Adsorpsiyon ile ilgili proseslerin aktivasyon enerjileri ise yüzey enerjetikleri ile ilgilidir. Bu nedenle prürüzlü

[1] Makro pürüzlülük çıplak gözle görülebilir (≥ 0.1 mm). Mikroskobik pürüzlülük optik mikroskop ya da SEM ile gösterilebilir (10−100 μm) (Pajkossy, 2003).

bir yüzey üzerindeki adsorpsiyon prosesi için aktivasyon enerjisi belli bir dağılım gösterir. Dolayısıyla bir kapasitans dağılım (CPE) meydana gelir ve bu durum adsorpsiyon prosesi ile ilgilidir. (Pajkossy, 2003). CPE'ye neden olan pürüzlü yüzeyler 2-boyut ile 3-boyut arasında fraktal boyuta sahiptirler. Bu fraktal boyut hesabı (D_f) α'dan bulunabilir (Sharifi-Viand ve diğ., 2012).

$$D_f = \frac{\alpha+1}{\alpha} \tag{2.20}$$

(*2) Reaksiyon hızının dağılımı*. Bir kapasitans dağılımının olması yavaş proseslerin olduğu anlamına gelmektedir. Bu tür yavaş prosesler bazı türlerin yüzeye kimyasal bağla bağlanması, yüzeydeki atomik yapıların yeniden düzenlenmesi dolayısıyla yüzey üzerindeki reaksiyon hızının homojen olmaması ile ilgilidir[2].

(*3) Kompozisyon ya da film kalınlığı değişkenliği*. Kaplama iletkenliğinin kaplama kalınlığı boyunca değişme göstermesinden kaynaklanabilir[2].

(*4) Homojen olmayan akım dağılımı*. Akım yoğunluğu elektrot merkezinde eş dağılımlı iken kenarlarda "kenar etkisi" ile bozulur. Akı da yüzeye mükemmel şekilde normal olmaz. Bu iki etki CPE için α değerinin değişmesine neden olur[2].

Warburg empedansı (W) faz açısı 45° olan bir CPE'dir (Tablo 2-3). Adsorpsiyon prosesleri, mikroskobik yük transferi ve gözenekli yapının bir sonucu olarak ortaya çıkan Warburg bölgesi elektrolit iyonlarının difüzyon kontrollü kapasitif davranışına işaret etmektedir (Basnayaka vd. 2013).

Tablo 2-3: CPE ve Q katsayısının α üs değerine göre fiziksel anlamı.

α	CPE tanımı	Q	Birimi
-1	İndüktans	$1/L$	$S\ s^{-1}$
0	Direnç	$1/R$	S
0.5	Warburg elemanı	$1/\sigma$	$S\ s^{0.5}$
1	Kapasitans	C	F=S s

[2] http://www.consultrsr.net/resources/eis/diff-o.htm [Ziyaret tarihi: 25 Mayıs 2019]

Warburg empedansı $\sqrt{\omega}$ ile ters orantılıdır, tüm frekanslarda gerçek ve sanal kısımları birbirine eşittir.

$$Z_w = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} - i\frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \tag{2.21}$$

$$\sigma = \frac{RT}{n^2F^2A\sqrt{2}}\left(\frac{1}{C_O^*\sqrt{D_O}} + \frac{1}{C_R^*\sqrt{D_R}}\right) = \frac{R_W}{\sqrt{2}} \tag{2.22}$$

σ, warburg sabitidir ve birimi $Ss^{0.5}$'dir. R_W, Warburg direnci elektrot gözeneklerindeki yük dağılımından kaynaklanan ilave bir dirençtir (Spyker ve Nelms, 2000), ve yüksek frekanslarda kapasitör direnç gibi davranır. R_W, Şekil 2-12'de 45° açılı çizginin gerçek ekseni kestiği nokta ile bu çizginin düşük frekanslardaki ekstrapolasyon eğrisinin gerçek ekseni kestiği nokta arasındaki farktan bulunur (Noori ve diğ., 2019). Elektrot aktif malzemesinin kalınlığının artması ile gözenek uzunluğu arttığından R_W değeri de artar. Düşük frekanslarda iyon mobilitesinin azalması ve dolayısıyla R_W'nin artması nedeniyle kapasitans azalır (Rafik ve diğ., 2007). 45°'den yüksek eğimli Warburg eğrisi düşük Warburg direncinin dolayısıyla iyonların elektrot malzemesinden hızlı difüzlendiklerinin bir göstergesidir (Rafai ve diğ., 2019).

Z_{CPE} empedansı eşitlik (2.19) ve Z_W empedası eşitlik (2.21)'de gösterilmektedir. Z_{CPE} ve Z_W değerleri eşitlik (2.23)'de yerine konduğunda modifiye Randles devresi için toplam empedans değeri eşitlik (2.24)'deki gibi bulunur.

$$Z = R_s + \frac{1}{Z_{CPE} + \frac{1}{R_{ct} + Z_W}} \tag{2.23}$$

$$Z = R_s + \left\{Q(i\omega)^\alpha + \left[R_{ct} + \left(\frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} - \mathrm{i}\frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}\right)\right]^{-1}\right\}^{-1} \tag{2.24}$$

2.2.4. Warburg Difüzyonu ve Anormal Difüzyon

Şekil 2-12'deki gibi bir Nyquist grafiğinde görülen Warburg difüzyonu, sonlu uzay Warburg difüzyon (FSW) olarak adlandırılır. FSW difüzyonda 45° eğimli bir Warburg eğrisi ve Z' eksenini kesmeyen 90°'ye yakın eğimli bir kapasitif eğri mevcuttur. Pillerde ve süperkapasitörlerde bu tip difüzyon görülür. Diz frekansından düşük frekanslarda eğrinin Z' eksenini kesmesi halinde ise sonlu uzunluk Warburg difüzyon (FLW) empedansı olur. FLW

difüzyon empedansı, elektrot yüzeyinin elektrolit iyonları için tamamen bloklanmadığını, gözenek dibinde bir iyon geçişinin bulunduğunu gösterir[3].

Warburg eğrisi eğiminin 45°'den küçük olduğu durumda ise bir *anormal difüzyon* tanımlanır. Anormal difüzyonda pürüzlü ve gözenekli yapı arttıkça difüzyon türleri gözeneklerde takılı kaldıklarından difüzyon daha yavaş olur (Sharifi-Viand ve diğ., 2012). Zaman ilerlerken kapasitörler aşama aşama farklı hızlarda şarj olduğudan (asenkron şarj) kapasitif bölgede eğim 90°'den küçüktür. Asenkron şarj durumu IR düşmesi, yüksek frekanslarda kapasitansta azalma ve yüksek tarama hızlarında voltametrik distorsiyon sorunlarına neden olur (Fletcher ve diğ., 2014).

Standart transmisyon hattında her bir gözenek büyüklüğü ve şeklinin eşit olduğu varsayılır. Süperkapasitör yapılarda ise gözenek büyüklükleri ve şekli eşit değildir. Her bir kapasitans gözenek duvarının kapasitansına bağlıdır, direnç ise gözenek kanalının uzunluğuna (L) bağlı olarak değişir. Bu nedenle süperkapasitörlerde zaman sabitini elektrolit dolu gözeneklerin direnci belirler (Fletcher ve diğ., 2014).

Şekil 2-13'da L uzunluklu bir gözenekte normal ve anormal difüzyon durumları için transmisyon hat eşdeğer devreleri gösterilmektedir. Transmisyon hat devresindeki r_m, c_m ve q_m sırasıyla birim uzunluktaki gözenek içi difüzyon direnci, kapasitansı ve dispersif kapasitansı ifade eder.

$$r_m = \frac{R_W}{L} \tag{2.25}$$

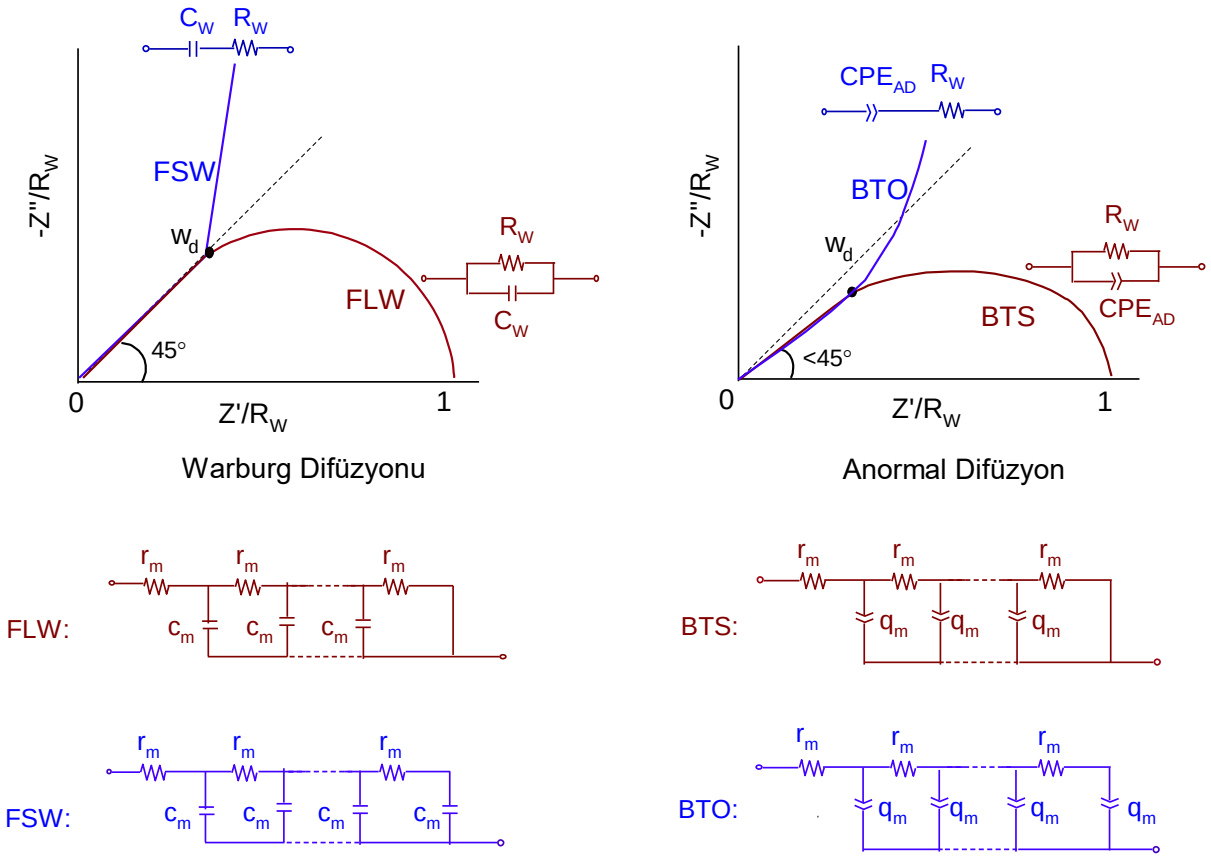
$$c_m = \frac{C_W}{L} = \frac{L}{R_W D} \tag{2.26}$$

$$q_m = \frac{R_W D}{L} \tag{2.27}$$

R_W toplam difüzyon direnci ve C_W toplam difüzyon kapasitansıdır. Difüzyon empedansları diz frekansının üstündeki yüksek frekanslarda ($\omega > \omega_d$) difüzyon kapasitansı C_W'ye yakınsar (Bisquert ve Compte, 2001).

$$C_W = \frac{L^2}{R_W D} \tag{2.28}$$

[3] http://www.consultrsr.net/resources/eis/diff-o.htm [Ziyaret tarihi: 25 Mayıs 2019]



Şekil 2-13: Warburg difüzyonu ve anormal difüzyon için Nyquist eğrileri ve transmisyon hat devre modellemeleri.

FLW difüzyon, iyon geçirgen yüzeylerde (absorplayıcı eletkrotlar) gerçekleşir ve kullanılan empedans ifadesine lineer Z_W'den farklı olarak bir *tanh* terimi eklenir. FSW difüzyon durumunda iyon geçirmeyen yüzey (blokajlı elektrot) vardır ve empedans ifadesinde *coth* terim kullanılır. Lineer difüzyon (Z_W), FLW difüzyon (Z_{FLW}) ve FSW difüzyon (Z_{FSW}) için empedans eşitlikleri şu şekildedir:

$$Z_W(\omega) = R_W \frac{1}{(i\omega\tau)^{1/2}} \tag{2.29}$$

$$Z_{FLW}(\omega) = R_W \frac{1}{(i\omega\tau)^{1/2}} tanh(i\omega\tau)^{1/2} \tag{2.30}$$

$$Z_{FSW}(\omega) = R_W \frac{1}{(i\omega\tau)^{1/2}} coth(i\omega\tau)^{1/2} \tag{2.31}$$

Difüzyonal zaman sabiti (τ) diz frekansının (ω_d) tersidir, eşitlik (2.30)'de gösterildiği gibi difüzyon katsayısı (D) ve gözenek derinliği (L) ile bağıntılıdır.

$$\tau = \frac{1}{\omega_d} = \frac{L^2}{D} \tag{2.32}$$

Diz frekansının altındaki frekanslarda ($\omega<\omega_d$) Z_{FLW} ve Z_{FSW} için yakınsama değerleri farklıdır. Z_{FLW}'de paralel R_WC_W'ye Z_{FSW}'de seri R_WC_W'ye yakınsar (Bisquert ve Compte, 2001).

$$Z_{FLW}(\omega < \omega_d) = C_w + \frac{R_w}{3} \tag{2.33}$$

$$Z_{FSW}(\omega < \omega_d) = R_w + \frac{C_w}{3} \tag{2.34}$$

Anormal difüzyon durumunda FLW ve FSW difüzyon yerine BTS (Bisquert kısa devre) ve BTO (Bisquert açık devre) difüzyon devreleri kullanılır (Şekil 2-13). Anormal difüzyon için geçirgen yüzey (absorplayıcı elektrotlarda) Z_{BTS} ve yansıtıcı yüzey (blokajlı elektrotlarda) Z_{BTO} empedanslarıdır.

$$Z_{BTS}(\omega) = R_W \frac{1}{(i\omega\tau)^{\varphi/2}} tanh(i\omega\tau)^{\varphi/2} \tag{2.35}$$

$$Z_{BTO}(\omega) = R_W \frac{1}{(i\omega\tau)^{\varphi/2}} coth(i\omega\tau)^{\varphi/2} \tag{2.36}$$

φ<1 olması durumunda Nyquist eğrilerinde görülen açının 45°'den küçük olmasına ve eğrilerde basıklığa neden olur. Düşük frekanslarda ($\omega<\omega_d$) anormal difüzyon için empedans değerleri eşitlik (2.36) ve (2.37)'deki değerlere yakınsar.

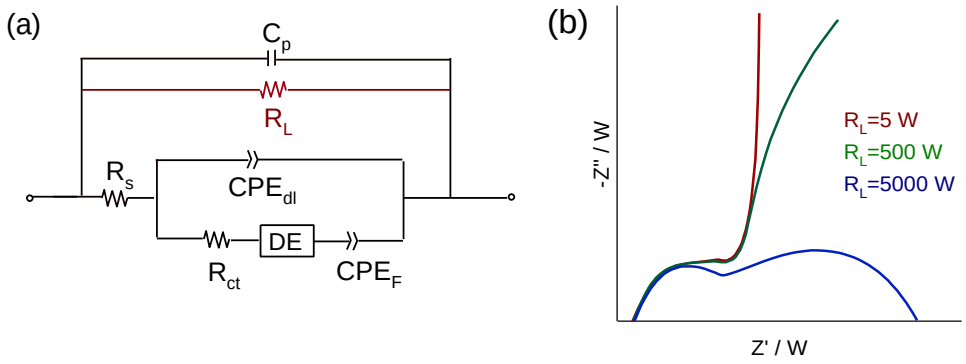
$$Z_{BTS}(\omega < \omega_d) = \left(\frac{1}{Q(i\omega)^{-\varphi}} + \frac{1}{R_w}\right)^{-1} \tag{2.37}$$

$$Z_{BTO}(\omega < \omega_d) = Q(i\omega)^{-\varphi} + \frac{R_w}{3} \tag{2.38}$$

2.2.5. Kaçak Akım ve Self-Deşarj

Self deşarj, açık devrede denge koşullarını sağlamak için efektif termodinamik sürücü kuvvetlerin etkisi ile hareket eden yüklerin neden olduğu yavaş bir deşarj prosesidir. Genelde süperkapasitörlerdeki self-deşarj hızı pillerden yüksektir. Süperkapasitördeki self-deşarj cihazın çalışması için gereken potansiyeli düşmesine neden olur.

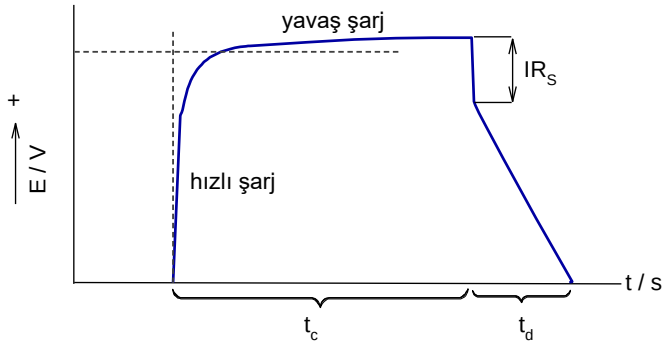
Düşük akım yoğunluklarında şarj olma için daha fazla zaman vardır ve zamanla başlangıçta depolanan yükün elektrostatik potansiyel enerjisinin bir kısmı ısı olarak dağılır. Oluşan Joule ısısı elektrik akımının elektrotlar arası yük sirkülasyonun (EPR) doğal bir sonucudur (Fletcher ve diğ., 2014). Bu süreç kaçak akıma (self-deşarj) neden olur ve süperkapasitörlerde bu R_L kaçak direnç paralel direnç (EPR) olarak gösterilir. Bir R_L'nin olması durumunda düşük frekans bölgesinde Nyquist eğrisi Z' eksenine doğru eğrilir (Şekil 2-14).



Şekil 2-14: Kaçak akımın (R_L) **a)** Randles devresinde ve **b)** Nyquist grafiğinde gösterimi (Noori ve diğ., 2019).

Self-deşarj 3 ana nedenden kaynaklanır: *(i)* yük dağılımı *(ii)* parazitik Faradaik reaksiyonlar *(iii)* elektrotlar arasındaki ohmik kaçak akımlar.

(i) Yük dağılımı: Psödokapasitif gözenekli malzemelerde malzemenin dış yüzey kısmı iç kısmından daha hızlı şarj olur. İç kısım ve dış yüzeyler arasındaki eşit olmayan yük dağılımından kaynaklanan potansiyel fark yeniden yük dağılımı için malzemede bir sürücü kuvvete yol açar. Self deşarjın olduğu Şekil 2-15'deki gibi bir GCD profilinde şarj aşamasında başlangıçta iç kapasitanslar hızla yük depolarken yüksek potansiyellere çıkıldığında kapasitörlerde eşit yük dağılımı için yeterli zaman olmaz ve şarj eğrisi düzleşir.



Şekil 2-15: GCD eğrisi üzerinde kaçak akımların etkisi.

Süperkapasitörlerde elektrot potansiyeli ise elektrot aktif malzemesinin dış yüzeyinden ölçülür. Dolayısıyla yük malzeme içlerine doğru hareket ederken dış yüzeyde ölçülen potansiyel düşer ve elektrot self-deşarj olur.

(ii) Parazitik Faradaik reaksiyonlar: Hibrit cihazlarda ve psödokapasitörlerde elektronlar elektrot yüzeyler veya diğer çözelti fazı redoks türler arasındaki redoks reaksiyonlar ile değiş-tokuş edilerek karşıt yüklü elektrotlar arasında gidip gelirler. Örneğin, pozitif elektrot üzerinde elektrotun pozitif yükü çift tabakadaki elektrot anyonlarıyla dengelenir. Pozitif elektrotun potansiyeli elektrot yüzeyler üzerindeki ya da elektrot/elektrolit arayüzeyindeki türlerin termodinamik oksidasyon potasiyelinden daha yüksek olabilir. Pozitif elektrot üzerindeki oksidasyon reaksiyonlarına uğrayan redoks türler kendi elektronlarını çift tabaka üzerinden elektrot yüzeyine geçirir, böylece yüzey üzerindeki indirgenmiş pozitif yük ve çift tabakadan anyonlar salınır. Bu ise redoks türlerin çapraz difüzyonu ile çift tabaka yapısının zayıflamasına neden olur. Dolayısıyla hibrit enerji depolama sistemlerinin sahip olduğu avantajlarından biri, yani çözelti-fazı redoks reaksiyonları ile enerji depolayabilme, pratik uygulamalar için büyük bir sorun teşkil eder.

(iii) Ohmik düşme. Bir enerji depolama sisteminde pozitif ve negatif elektrotlar arasındaki kısa devreye neden olan noktalar bulunabilir. Bu kısa devre üzerinden meydana gelen yük transferinin neden olduğu self-deşarj ohmik kaçak olarak adlandırılır. (Noori ve diğ., 2019).

3. MALZEME VE YÖNTEM

Grafit ve modifiye grafit substratlar üzerinde elektrot aktif malzeme olarak hidrotermal sentez ile NH_4F ve üre ortamında $Ni(OH)_2$, $Co(OH)_2$, Ni-Co LDH, Ni-Co-Al LDH yapılar ve elektropolimerizasyon yöntemi ile PPy sentezi yapılmıştır.

3.1. MALZEME VE CİHAZLAR

3.1.1. Kimyasal malzemeler

Substrat olarak kullanılan grafit levha %99 karbon saflığındadır. Sentezlerde kullanılan kimyasal malzemeler analitik saflıktadır ve herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmıştır. Kullanılan kimyasal malzemeler: %97'lik sülfürik asit (H_2SO_4), %95-97'lik asetik asit (CH_3COOH), %37'lik hidroklorik asit (HCl), çinko sülfat heptahidrat ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$), bakır sülfat pentahidrat ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), kobalt nitrat hekzahidrat ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), kobalt sülfat heptahidrat ($CoSO_4 \cdot 7H_2O$), nikel sülfat heptahidrat ($NiSO_4 \cdot 7H_2O$), alüminyum klorür hekzahidrat ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$), üre ($CO(NH_2)_2$), amonyum florür (NH_4F) ve pirol (C_4H_4NH).

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

Hazırlanan elektrotların elektrokimyasal analizleri IviumStat Potansiyostat/Galvanostat/ZRA ile yapılmıştır. Coincell asimetrik süperkapasitörlerin performansı Gamry Interface-1000E galvanostat/potansiyostat/ZRA ile gerçekleştirilmiştir.

Kızılötesi refleksiyon-absorpsiyon spektroskopisi (IRRAS) ile yapılan yapısal karakterizasyonlarda 30° refleksiyon aksesuarlı (M112-06/08) Bruker Alfa T spektrometre kullanılmıştır.

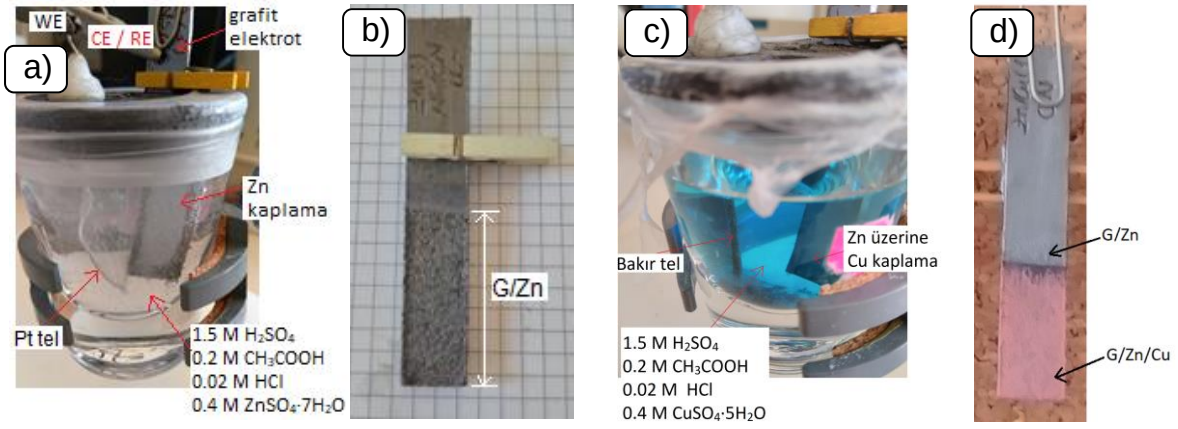
Enerji dispersif spektroskopisi (EDS, (EDAX)) ile donanımlı taramalı elektron mikroskobu (SEM (JEOL, JCM5000, 10 kV)) ile morfolojik karakterizasyonlar ile kantitatif elementel analiz ve elementel haritalama yapılmıştır.

3.2. YÖNTEM

3.2.1. Galvanosatik Elektrodepozisyon ile Modifiye Elektrotların Hazırlanması

Grafit elektrotların hazırlanmasında ön işlemler: 6 cm × 1 cm boyutlarında kesilen grafit levhalar deterjanla temizlendikten sonra distile su ile yıkandı ve %37'lik HCl ile muamele edildi. 2 dakika ultrasonik banyoda distile su ile yıkama işleminden sonra sırasıyla metanol ve distile su ile temizlendi. Temizlenen grafit elektrotlar oda sıcaklığında bir gün kurutuldu.

Modifiye grafit elektrotların hazırlanması: Modifiye G/Zn ve G/Zn/Cu elektrotlar galvanosatik elektrodepozisyon yöntemi ile Wang ve diğ., 2015 ile gösterilen prosese göre hazırlandı. Elektrolit çözeltisi olarak 1.5 M H_2SO_4, 0.2 M CH_3COOH, 0.02 M HCl ve metal tuzu içeren sulu çözeltisi kullanıldı. G/Zn elektrotların hazırlanmasında grafit çalışma elektrotu 0.4 M $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ içeren elektrotit çözeltisi ve karşıt elektrot olarak platin tel kullanıldı (Şekil 3-1a). G/Zn/Cu kaplamalar için hazırlanmış olan G/Zn elektrot çalışma elektrotu, ince zımpara kağıdı ile temizlenmiş bakır tel karşıt elektrot ve 0.4 M $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ içeren elektrolit çözeltisi kullanıldı (Şekil 3-1c). Hazırlanan elektrokimyasal hücreye 10 s 0.1 A sabit akım uygulandı. Pürüzlü bir yüzeyin oluştuğu G/Zn kaplamaların yapımı sırasında platin ve grafit elektrotlar üzerinde yoğun hidrojen gaz çıkışı gözlemlendi (Şekil 3-1a ve b). G/Zn/Cu kaplamalarında ise yüzeydeki kaplama düzgün ve pembe renkte oluştu, elektrodepozisyon sırasında bir gaz çıkışı gözlenmemiştir (Şekil 3-1c ve d).



Şekil 3-1: a) G/Zn ve **c)** G/Zn/Cu modiye elektrotların hazırlanmasında kullanılan hücre düzenekleri, **b)** G/Zn ve **d)** G/Zn/Cu kaplanmış elektrotlar.

3.2.2. Hidrotermal Sentez ile Elektrot Aktif Malzemelerin Sentezi

Kobalt, nikel ve alüminyum katkılı elektroaktif elektrotlar hidrotermal sentez yöntemiyle herhangi bir bağlayıcı malzeme kullanmadan G, G/Zn ve G/Zn/Cu elektrotlar üzerinde ince film olarak hazırlandı.

Tablo 3-1: Elektrot aktif malzeme sentezinde kullanılan kimyasallar, miktarları ve elektrot kodlamaları.

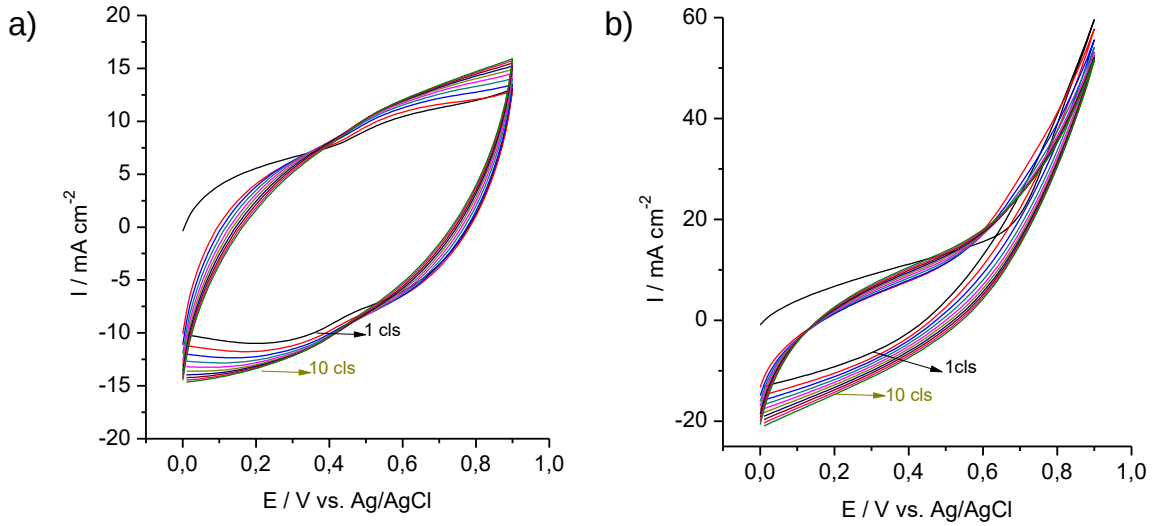
Elektrot aktif malzeme
CN: $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (2 mmol)
CS: $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ (2 mmol)
NS: $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ (2 mmol)
NSCN: $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ (2 mmol) + $Co(NO_3)_2 \cdot H_2O$ (2 mmol)
NSCS: $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ (2 mmol) + $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ (2 mmol)
+**Al**: $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (0.2 mmol)

- Tablo 3-1'de gösterilen mol miktarlarda geçiş metallerinin tuzları ile 10 mmol amonyum florür (NH_4F) ve 10 mmol üre $CO(NH_2)_2$ 50 mL distile suda çözündü.
- G, G/Zn ve G/Zn/Cu elektrotlar çözeltilerin bulunduğu beherlerin içine dik olacak şekilde yerleştirildikten sonra kapalı bir kap içinde 120°C'de 6 saat hidrotermal sentez yapıldı.
- Sentez sonunda oda sıcaklığına soğutulan beherlerden alınan kaplanmış elektrotlar distile su ile yıkandı. Oda sıcaklığında bir gün kurutuldu.

3.2.3. Elektrokimyasal Sentez ile PPy sentezi

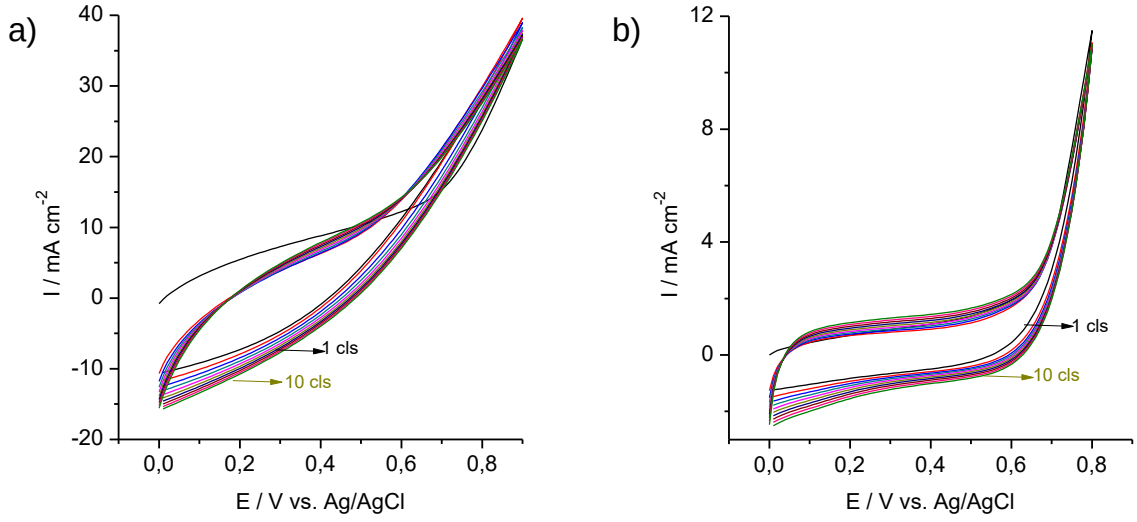
PPy elektropolimerizasyonu için hazırlanan elektrokimyasal hücrede grafit ve modifiye grafit elektrotlar çalışma elektrodu, platin tel karşıt elektrot ve Ag/AgCl elektrot referans elektrot olarak kullanılmıştır.

G/PPy elektrotların hazırlanması: Grafit yüzey üzerinde elektrokimyasal polipirol sentezi yapılmadan önce 0.2 M H_2SO_4 ile 0 V ile 0.9 V potasiyel aralığında 100 mV s^{-1} tarama hızında 10 çevrim şartlandırma yapıldı (Şekil 3-2a). Şartlandırma yapılmış grafit elektrot 5 mL 0.2 M H_2SO_4 ve 5 mL 0.2 M pirol monomer çözeltisi içeren elekrokimyasal hücreye yerleştirildikten sonra 0 V ile 0.9 V potansiyel aralığında 100 mV s^{-1} tarama hızında 10 çevrim yapılarak pirol monomerin elektropolimerizasyonu gerçekleştirildi (Şekil 3-2b).



Şekil 3-2: a) Grafit elektrotta 0.2 M H_2SO_2 çözeltisinde şartlandırma **b)** grafit elektrot üzerinde potansiyodinamik elektropolimerizasyon ile PPy film kaplanması.

G/Zn/PPy ve G/Zn/Cu/PPy elektrotların hazırlanması: 5 mL 0.2 M H_2SO_4 ve 5 mL 0.2 M pirol monomer çözeltisi içeren elektrokimyasal hücreye yerleştirilen sırasıyla G/Zn ve G/Zn/Cu elektrotlar üzerinde 0 V ile 0.9 V arasında 100 mV s^{-1} tarama hızında 10 çevrim ile elektrokimyasal pirol polimerizasyonu yapılarak PPy ince film kaplamalar hazırlandı (Şekil 3-3).



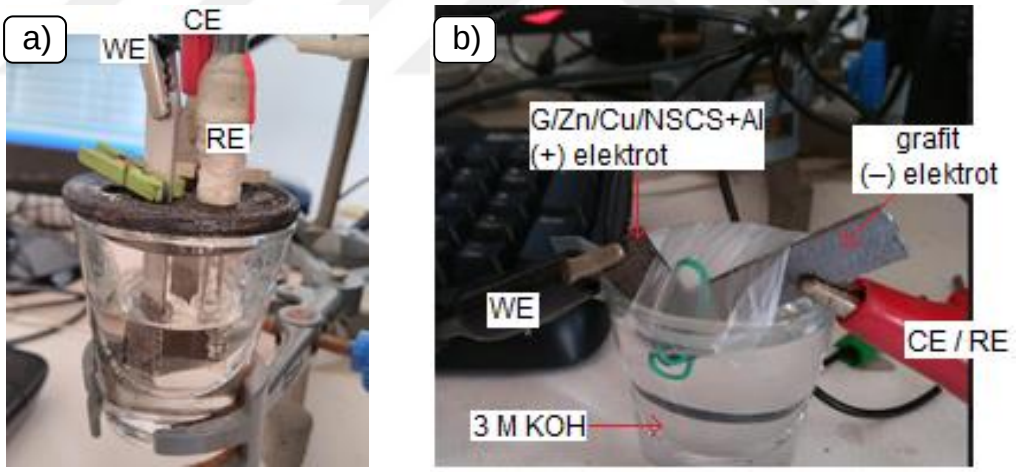
Şekil 3-3: **a)** G/Zn elektrot **b)** G/Zn/Cu elektrot üzerinde potansiyodinamik elektropolimerizasyon ile PPy film kaplanması.

3.2.4. Elektrokimyasal Ölçüm Düzenekleri ve Karakterizasyonlar

Hazırlanan elektrot örneklerin elektrokimyasal karakterizasyonları için 3-elektrotlu hücre düzenekleri, ASC'lerin karakterizasyonları için 2-elektrotlu hücre düzenekleri ve ASC performans testlerinin yapımında coincell düzenekler kullanılmıştır.

3-elektrotlu sistemde, hazırlanan süperkapasitör elektrot örnekler çalışma elektrotu (WE), platin tel karşıt elektrot (CE), Ag/AgCl elektrot referans elektrot (RE) ve 1 M KOH çözeltisi elektrolit olarak kullanılmıştır. PPy kaplı elektrotlar için 3-elektrotlu hücre düzeneklerinde 3M NaCl elektrolit çözeltisi kullanılmıştır (Şekil 3-4a). Elektrokimyasal ölçümler çalışma elektrotlarının elektrolit çözeltisi içine 1 cm^2 daldırılması ile yapılmıştır.

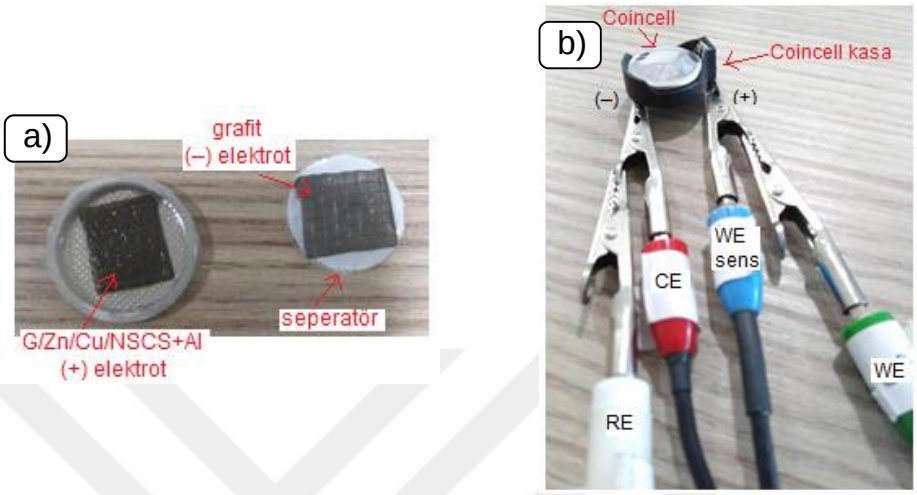
2-elektrotlu sistemde, hazırlanan elektrot örnekleri pozitif elektrot kullanılırken elektrot olarak grafit elektrot kullanılmıştır. Pozitif ve negatif elektrotlar 1 cm^2 alanları karşılıklı olarak yerleştirilmiş ve elektrotlar arasına separatör olarak filtre kağıdı konulduktan sonra 3 M KOH (PPy elektrotlar için 3M NaCl) elektrolit çözeltisine daldırılmıştır. (Şekil 3-4b).



Şekil 3-4: IviumStat Potansiyostat/Galvanostat/ZRA ile **a)** 3-elektrotlu ve **b)** 2-elektrotlu elektrokimyasal hücre düzenekleri.

Coincell içinde ASC sistemde, 1 cm^2 alanlı grafit elektrot negatif elektrot ve 1 cm^2 alanlı aktif tabaka kaplanmış olan G/Zn/Cu/NSCS+Al ve G/Zn/Cu/PPy elektrotlar pozitif elektrot olarak kullanılmıştır. Elektrotlar coincell içine 3M KOH elektrolit çözeltisi ve separatör olarak Celgard marka polietilen separatör ile birlikte yerleştirilmiştir (Şekil 3-5). Denemeler yapılmadan önce coincell cihazlar çok düşük akımda (5 µA) 4 saat boyunca şarj edilmiştir. G/Zn/Cu/NSCS+Al//G ve G/Zn/Cu/PPy//G coincell cihazlarda uzun şarj-deşarj ömrü kararlılık

testleri ve bu testlerden önce ve sonra CV, CDG ve EIS ölçümleri alınmıştır, uygun eşdeğer devre modellemeleri yapılarak cihazların uzun kullanımlar öncesi ve sonrası için elektrokimyasal karakterizasyonlar yapılmıştır.



Şekil 3-5: a) Coincell hücre içinde bulunan pozitif G/Zn/Cu/NSCS+Al ve negatif grafit elektrot ile separatör. **b)** Gamry Interface-1000E kablo bağlantıları.

3.2.5. Elektrokimyasal Prosedürler

Elektrokimyasal karakterizasyon ve performans testleri için şu prosedürler izlenmiştir:

1) Aktivasyon prosesi. Elektrotlar -0.3 V ile 0.5 V potansiyel aralığında 50 çevrimlik bir aktivasyon prosesinden sonra ölçümler alınmıştır. Aktivasyon işlemi elektrot yüzey üzerinde kullanılan elektrolitin malzemeye girişi ile ıslanma prosesinin sağlanması amacıyla yapılmıştır (Wang ve diğ., 2012).

2) CV ile çalışma potansiyel aralığı tayini. Maksimum çalışma potansiyel aralığının belirlenerek bu aralıkta çalışılması *(i)* elektrolitin anodik ve katodik reaksiyonlara karşı kararlılığını dekompozisyonunu önler ve elektrot aktif malzemelerinin kararlılığını korumasını sağlar. Çalışma potansiyel aralığı elektrot aktif malzemesinin kararlılık sınırlarına yaklaşan bir potansiyele kadar veya çözücünün polarizasyon trendi belirgin oluncaya kadar CV ölçümleri ile adım adım potansiyelin arttırılması ile yapılmıştır. 0.5 V'un üzerinde CV eğrisinin bozulduğu görüldüğünden optimum potansiyel aralığı -0.3−0.5 V olarak alınmıştır.

3) CV ile farklı tarama hızlarında voltamogram (I-V) eğrilerinin çizilmesi.

4) Farklı sabit akımlarda galvanostaik şarj-deşarj ölçümlerinin yapılması ve V-t eğrilerinin çizilmesi. GCD profillerinde şarj eğrinin uzun süre sabit kalması durumunda şarj prosesi deşarj adımına çevrilerek sistemin kararlılığının korunması sağlanmıştır.

5) Açık devre potansiyelinde (OCP), 10 mV AC pertürbasyon potansiyel ile 10^5-10^{-2} Hz frekans aralığında alınan elektrokimyasal empedans spektrumları (EIS) ölçümleri ile Nyquist (Z'−Z'') eğrilerinin çizilmesi.

6) ASC'ler için (2-elektrotlu ve coincell düzeneklerde) şarj-deşarj ömürlerinin belirlenmesi.

7) Kapasitans, enerji yoğunluğu, güç yoğunluğu, % kulonbik verim hesaplamalarının yapılması. Hesaplamalarda kullanılan eşitlikler:

i) CV eğrilerinden alan kapasitans (C_A)

$$C_A = \frac{\int I dV}{v \Delta V} \tag{3.1}$$

I, akım (A cm^{-2}); v, potansiyel tarama hızı (V s^{-1}); ΔV, potansiyel çalışma aralığı (V) dır. $\int I\, dV$, CV eğrisi altında kalan alandan hesaplanmıştır.

ii) GCD verilerinden alan kapasitans (C_A)

$$C_A = \frac{I_d \times t_d}{A \times (\Delta V - I_d R)} \tag{3.2}$$

I_d deşarj akımı, t_d deşarj, ΔV çalışma potansiyel aralığıdır. C_A alan kapasitansın bulunmasında ohmik düşme ($I_d R$) ΔV'den çıkarılmıştır (Noori ve diğ., 2019).

iii) Kulonbik verim (%η)

$$\%\eta = \frac{\Delta q_d}{\Delta q_c} \times 100 = \frac{\int_0^{t_d} I_d \, \mathrm{d}t}{\int_0^{t_c} I_c \, \mathrm{d}t} = \frac{t_d}{t_C} \times 100 \tag{3.3}$$

q_d, t_d ve I_d sırasıyla deşarj yükü, süresi ve akımını; q_c, t_c ve I_c ise sırasıyla şarj yükü, süresi ve akımıdır.

iv) GCD verilerinden enerji yoğunluğu (E) ve güç yoğunluğu (P)

$$E = I_d \int V dt \tag{3.4}$$

$$P = \frac{E}{t_d} \tag{3.5}$$

8) Hazırlanan elektrot örneklerin Nyquist eğrilerine göre eşdeğer devre modellemelerinin yapılması. Eşdeğer modellememeleri ile bulunan devre parametrelerinin ve χ^2 sonuçları LEVM *version 8.12* (CNLS, complex nonlinear-least-squares) veri fit, simülasyon programı kullanılarak yapılmıştır. LEVM programı deneysel verilerin yapılan uygun eşdeğer devre modeli ile fiti için "kompleks lineer olmayan en küçük kare (CNLS)" yöntemini kullanan bir yazılımdır. LEVMW yazılımında kullanılan B-devre şeması[4] üzerinde uygun devre elemanları deneysel veriler ile en iyi fiti sağlayacak şekilde ilave edilmiş veya çıkarılmıştır. Eşdeğer devrede kullanılan devre elemanları ve parametreler Tablo 3-2'de gösterilmektedir.

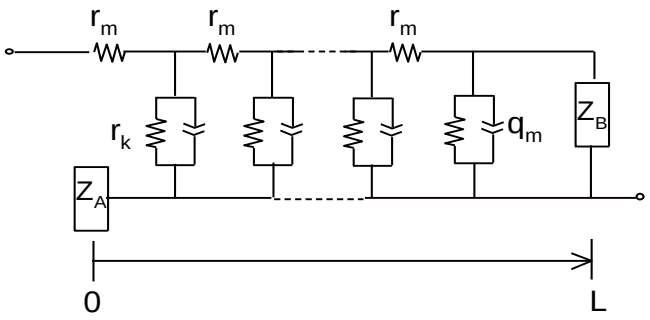
Tablo 3-2: LEWM devre parametreleri ve kullanılan empedans eşitlikleri.

Devre Elemanı (Birimi)	**Tanım**	**Empedans**
R_s (Ω)	Çözelti direnci	R
R_{ct} (Ω)	Yük transfer direnci	R
C_{dl} (F)	Elektriksel çift tabaka kapasitansı	$\frac{1}{i\omega C}$
R_w (Ω)	Warburg direnci	$R_W \frac{1}{(i\omega\tau)^{\varphi/2}} coth(i\omega\tau)^{\varphi/2}$
τ (s)	Difüzyonal zaman sabiti	
φ	Warburg üssü**	
Q_F (S s^{α})	Faradaik CPE_F sabiti	$\frac{1}{Q(i\omega)^{\alpha}}$
α_F	CPE_F üs değeri*	
Q_{dl} (S s^{α})	Elektriksel çift tabaka CPE_{dl} sabiti	$\frac{1}{Q(i\omega)^{\alpha}}$
α_{dl}	CPE_{dl} üs değeri*	
R_i (Ω)	İyonik transfer direnci	R
C_F (F)	Faradaik kapasitans	$\frac{1}{i\omega C}$
R_p (Ω)	Kaçak akım	R
C_p (F)	Geometrik kapasitans	$\frac{1}{i\omega C}$
χ^2	En küçük kare hatası***	

*CPE devre elemanları için α üs ifadeleri -1 ile 1 arasında değerler alır. Z_{FSW} normal difüzyonlar için φ =1 alınmıştır. **Genel sonlu Warburg empedansı (anormal difüzyon) Z_{GFW} için φ değeri 0 ile 1 arasındadır. *** χ^2, Öngörülen eşdeğer devrenin deneysel Nyquist eğrilerine ne kadar iyi fit olduğunun bir ölçüsüdür. Deneysel veriler ile fit değerleri arasındaki en küçük kare (χ^2) hatası en düşük olacak şekilde parametreler seçilir.

[4] LEVM fit yazılmında CPE ve difüzyon gibi fiziksel olguların gösterilmesinde dağılımlı devre elemanları (DE) kullanılır. Yapılan eşdeğer devre modellemesinde genel sonlu warburg (GFW) için NELEM=9 ve CPE için NELEM=2 kullanılmıştır.

Coincell hücreler için yapılan modellemelerde Gamry Echem Analyst programı kullanılmıştır. Bu programda anormal difüzyonun gösterilmesinde BTO devre elemanı kullanılmıştır (Şekil 3-6).



Şekil 3-6: Gamry Echem Analyst fit programında kullanılan BTO devre şeması.

BTO devresinde r_m gözenek içindeki elektkrolit iyonlarının direnci, r_k ve q_m gözenek duvarında yük transfer direnci ile CPE kapasitanstır. Z_A ve Z_B sonsuzdur. Z_{BTO} toplam empedans değeri:

$$Z_{BTO} = \sqrt{\xi \chi_1}\, coth\left(L\sqrt{\frac{\chi_1}{\xi}}\right) \tag{3.6}$$

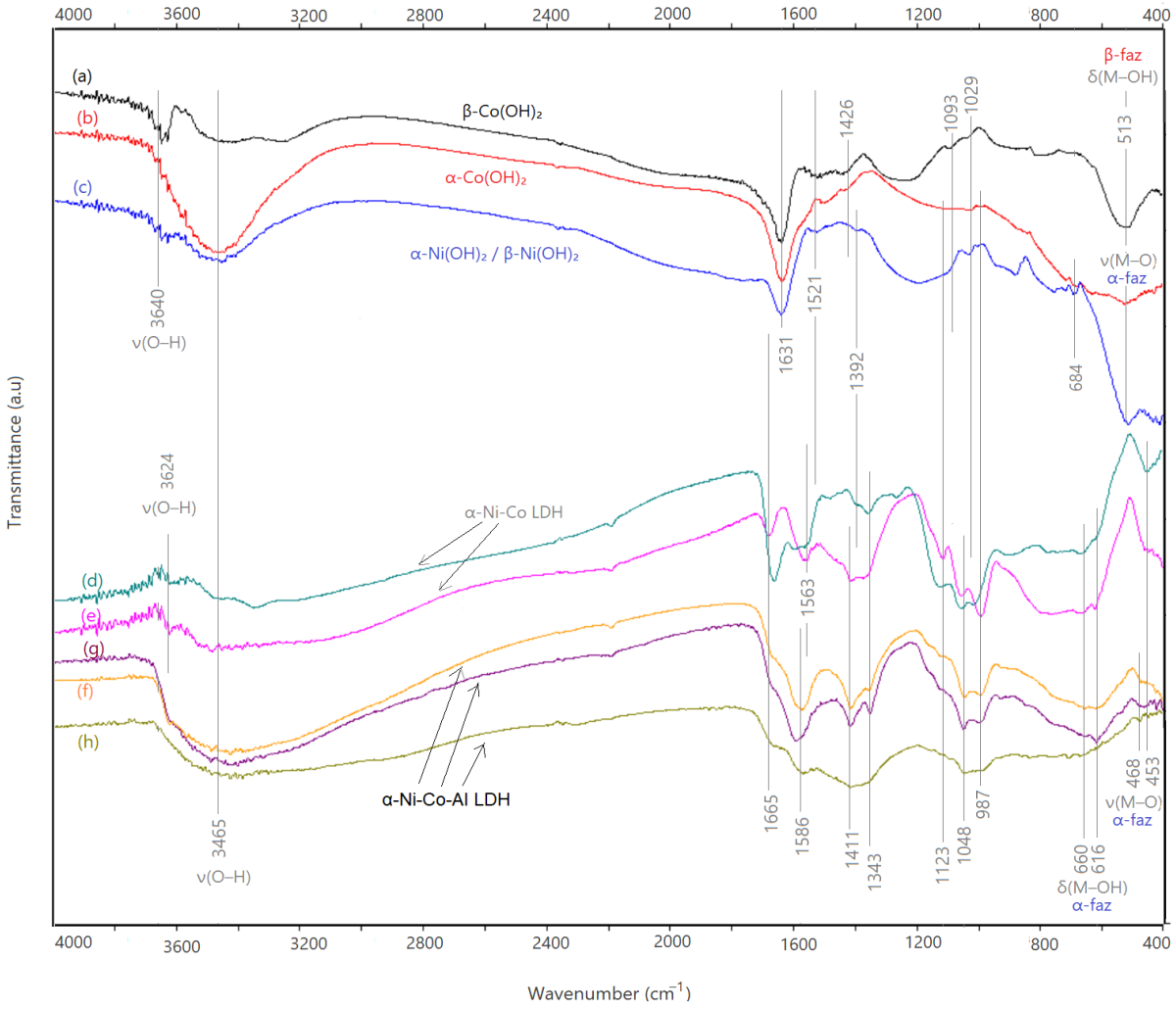
L, transmisyon hat ya da gözenek uzunluğudur. χ_1 gözenek içindeki elektrolit empedansı ($\chi_1 \equiv r_m$), ξ gözenek duvarlarındaki aktif arayüzey empedansıdır ($\xi \equiv r_k \parallel q_m$) [5].

[5] https://www.gamry.com/application-notes/EIS/use-of-transmission-lines-for-eis/ [Ziyaret Tarihi: 25 Mayıs 2019].

4. BULGULAR

4.1. YAPISAL VE MORFOLOJİK KARAKTERİZASYONLAR

Malzemelerin yapısal karakterizasyonu Fourier Transform Infrared (FTIR) spektroskopisi ile substratlar üzerinde bulunan hidrotermal kaplanan elektroaktif tabaka için yapılmıştır.

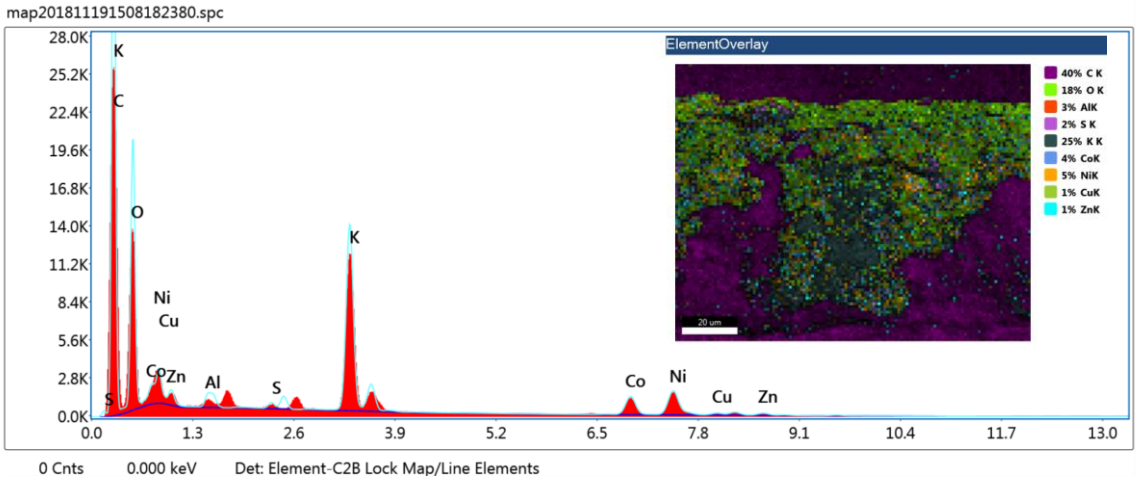


Şekil 4-1: a) G/CN **b)** G/CS **c)** G/NS **d)** G/NSCN **e)** G/NSCS **f)** G/NSCS+Al **g)** G/Zn/NSCS+Al **h)** G/Zn/Cu/NSCS+Al elektrotların FTIR spektrumları.

FTIR spektrumunda 400-700 cm^{-1}'deki pikler metal hidroksit bantlarını gösterir. Metal hidroksit FTIR spektrumlarında α-fazındaki yapılar için M-O titreşim bandı 500 cm^{-1} civarında iken M−OH bükülme bandı 660 cm^{-1} civardındadır. Kristal β-faz yapılarda ise M−O titreşim bandı ~480 cm^{-1} ve M−OH bükülme ~510 cm^{-1}'de görülür. 3600 cm^{-1} civarında görülen pik tabakalar arasındaki serbest OH^- titreşim kipinden kaynaklanır ve β-fazı işaret eder (Hall ve diğ., 2015). Örneklerin hepsinde bu karakteristik piklerin bulunduğu görüldüğünden metal hidroksit yapıların sentezlenmiş olduğu anlaşılmaktadır. G/CN örneğinin β−$Co(OH)_2$ yapıda ancak G/CS örneğinin ise α-$Co(OH)_2$ yapıda olduğu görülmektedir. G/NS ise hem α-$Ni(OH)_2$ hem de β-$Ni(OH)_2$ faz yapıyı içermektedir. İkili metal hidroksitlerin ise yüksek oranda α-Ni-Co LDH yapılar içerdiği anlaşılmaktadır.

Tüm örneklerin FTIR spektrumlarında görülen 3465 cm^-1'deki geniş bant su moleküllerinin O−H gerilme titreşimlerini gösterir. Su moleküllerinin H−O−H bükülme bandı Co ve Ni yapılarda 1639 cm^{-1}'de iken Ni-Co ve Ni-Co-Al yapılarda 1665 cm^{-1}'deki daha yüksek frekanslara kaymıştır. M-OH'ler için O−H bükülme bantları ise tekli metal hidroksitlerde 1521 cm^{-1}, ikili ve üçlü metal hidroksitlerde daha belirgin hale gelerek daha sırasıyla 1563 cm^{-1} ve 1586 cm^{-1}'deki frekanslara kaymıştır.

G/CN örneğinin dışında örneklerin tümünde 1120 cm^{-1}, 980 cm^{-1} ve 684 cm^{-1}'de bulunan absorpsiyon pikleri tabakalar arasındaki serbest SO_4^{2-} anyonlarının mevcudiyetini gösterir (Hall ve diğ., 2015). CO_3^- anyonlarından kaynaklanan absorpsiyon bantları tekli metal hidroksit örneklerde 1392 ve 1426 cm^{-1}'de ikili ve üçlü metal hidroksitlerde 1343 ve 1411 cm^{-1}'de bulunur (Liu ve diğ. 2015). Dolayısıyla tabakalar arasında bulunan anyonların OH^- ve SO_4^{2-} ve CO_3^- olduğu anlaşılmaktadır. Ni-Co ve Ni-Co-Al hidroksit yapılarda bu bantların daha belirgin olduğu, G/Zn/Cu/NSNS+Al örneği için ise piklerin genel olarak genişlediği, dolayısıyla tabakalar arası aralığın daha fazla olduğu anlaşılmaktadır.



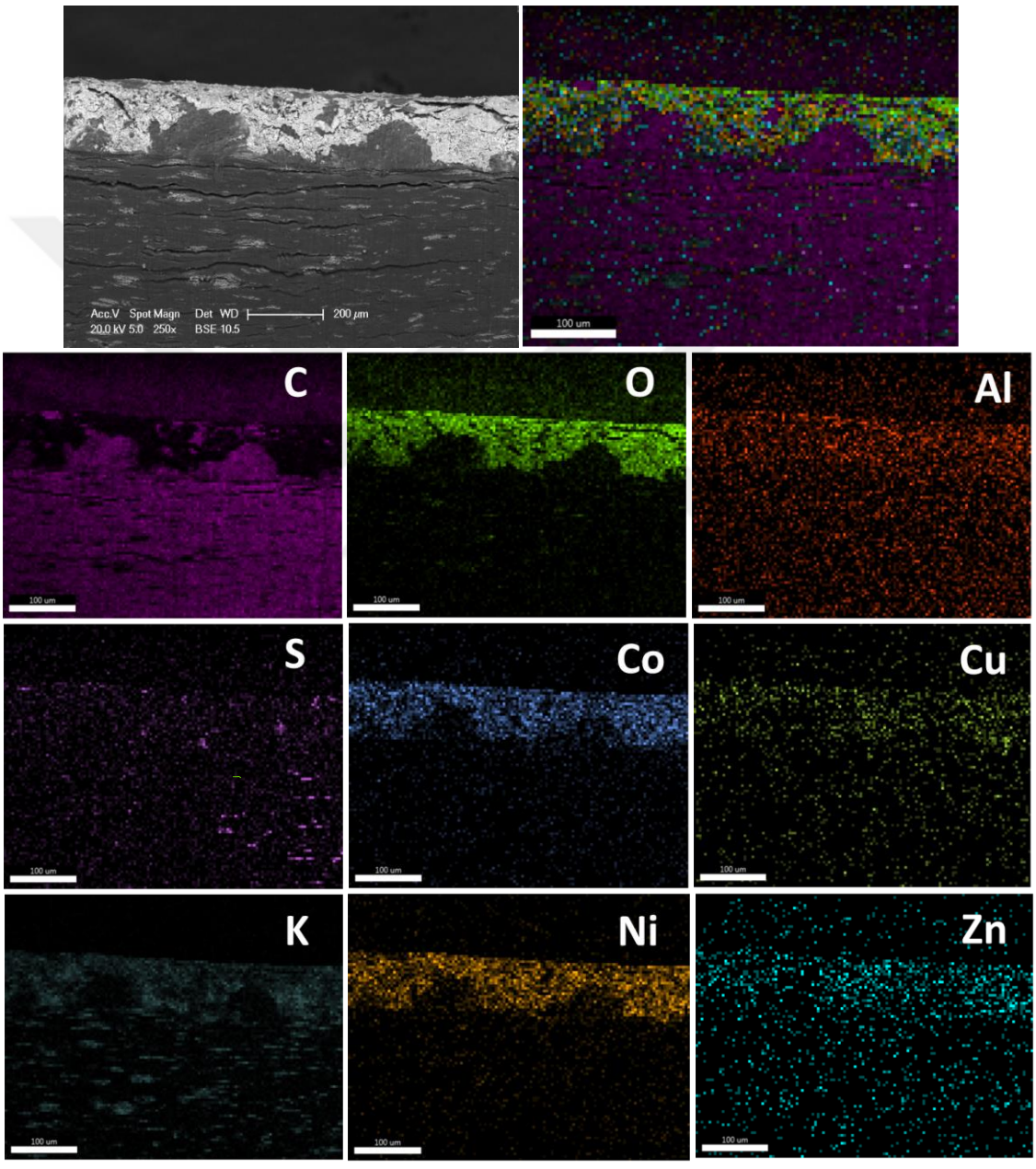
Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio
C K	43.78	57.90	2011.72	6.40	0.2185
O K	35.02	34.76	1006.53	9.70	0.0591
AlK	0.46	0.27	56.51	6.69	0.0025
S K	0.22	0.11	31.95	3.87	0.0019
K K	10.63	4.32	1190.19	1.51	0.0925
CoK	3.40	0.92	157.43	3.79	0.0286
NiK	5.24	1.42	214.24	3.30	0.0441
CuK	0.53	0.13	17.68	16.74	0.0043
ZnK	0.72	0.18	20.23	12.00	0.0058

Şekil 4-2: G/Zn/Cu/NSCS+Al elektrot için EDS elemental analiz.

G/Zn/Cu/NSCS+Al elektrot için yapılan EDS elemental analiz ile elementlerin atomik yüzdeleri gösterilmiştir. Sentez için başlangıçta Co:Ni:Al oranları 10:10:1 iken sentez sonrasında 3:5:1 olduğu görülür. Oksijen içeriği ise metal hidroksit tabakalardan ve bu tabakalar arasındaki su, hidroksil, bikarbonat, sülfat moleküllerinin katkılarından dolayı çok yüksektir. Elementel haritalamada bulunan S, O elementleri FTIR spektrumunda da gösterilen serbest SO_4^{2-} anyonlarının varlığını destekler. EDS ile hidrojen varlığı ancak kristalografik yapıdaki hidrit ve hidroksit yapılarda görülmektedir[6]. Bu da FTIR spektrumları ile birlikte yapının amorf yapıda olduğunu doğrulamaktadır.

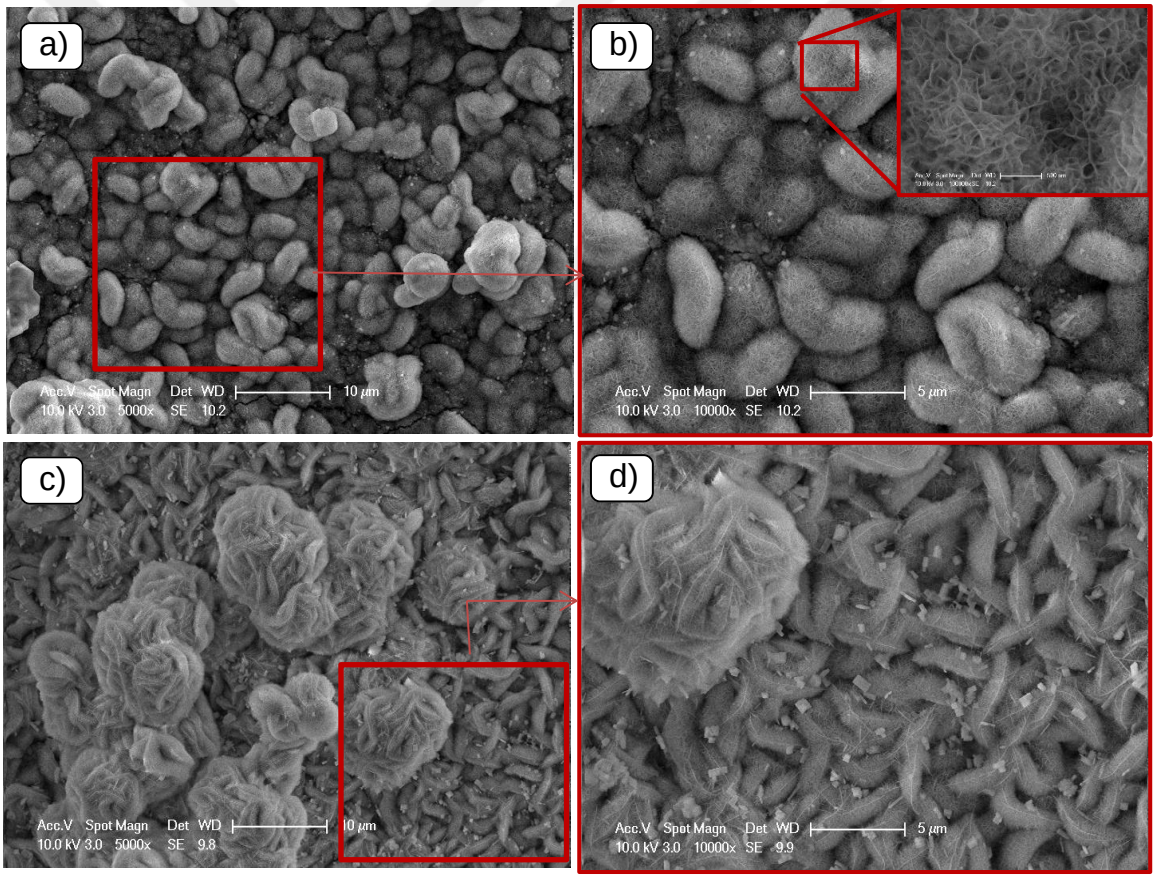
[6] https://www.edax.com/resources/interactive-periodic-table/hydrogen [Ziyaret tarihi: 9 Haziran 2019].

G/Zn/Cu/NSCS+Al elektrot için sentezde kullanılan metal elementlerinin dağılımları elektron geri saçılma difraksiyon yöntemi (EBSD) ile yapılan elementel haritalama ile gösterilmektedir (Şekil 4-3). Elemental haritalamada Zn ve Cu metalleri grafit substratın yüzeyinde yoğun biçimde bulunurken grafit substrat içine doğru difüzlenmiş oldukları görülür. Benzer şekilde Al^{3+} iyonlarınında substrat yüzeyden içe doğru difüzlendikleri anlaşılmaktadır.

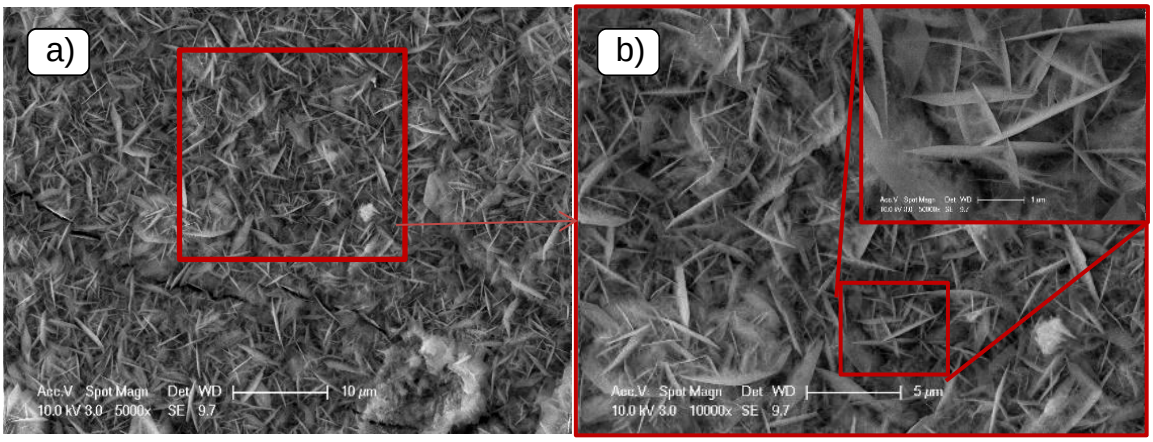


Şekil 4-3: G/Zn/Cu/NSCS+Al elektrot için EDS elemental haritalama.

Sentezlenen örneklerin morfolojik özelliklerinin belirlenmesinde taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. SEM görüntülerinde modifiye edilmemiş grafit yüzey üzerinde hidrotermal sentezlenen Ni-Co LDH ve Ni-Co-Al LDH malzemelerinin yüzeye dik ve yoğun biçimde dizilmiş mikroplaka morfolojisinde olduğu görülmektedir (Şekil 4-4). G/NSCN ve G/NSCS elektrotlarda görülen mikrotabakaların üzerinde birbirini kesen nanoplakalar bulunmaktadır. Oluşan ultraince Ni-Co nanoplakaların birbirini keserek iç içe geçmesiyle oluşan gözenekli yapı G/NSCN örneğinde daha yoğundur. Hidrotermal sentez ortamında sadece SO_4^{2-} bulunan G/NSCS'de ise mikroplaka yoğunluğu G/NSCN'ye göre daha fazladır. NO_3^- varlığında mikroplaka yoğunluğunda bir azalmanın olması hidrotermal sentezin nükleasyon aşmasının görece daha yavaş olmasından kaynaklanabilir.



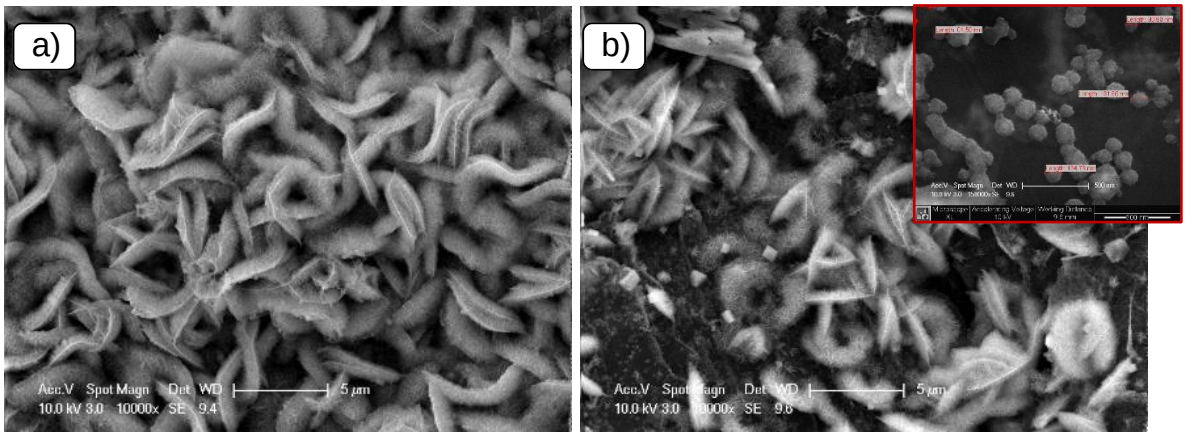
Şekil 4-4: a) ve **b)** G/NSCN, **c)** ve **d)** G/NSCS elektrotlarının SEM görüntüleri.



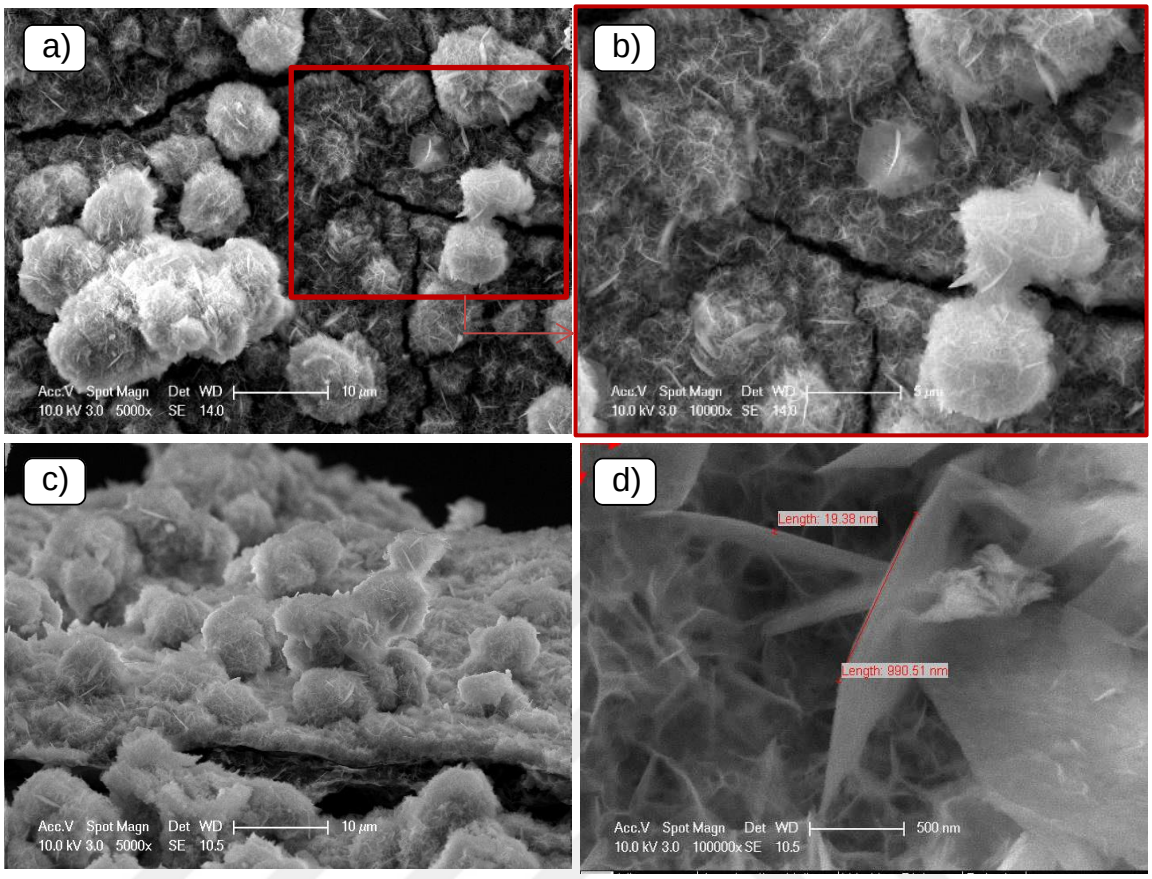
Şekil 4-5: a) ve **b)** G/NSCS+Al elektrotlarının SEM görüntüleri.

Al^{3+} katkılama ile hazırlanan G/NSCS+Al örneğinde mikroplaka yoğunluğunun ve kalınlığının G/NSCS'ye göre daha fazla olduğu görülmektedir. Ancak mikroplakalar üzerinde büyüyen nanoplakaların yoğunluğunda azalma olmuştur (Şekil 4-5).

Şekil 4-4'de modifiye edilmemiş grafit yüzey üzerinde yoğun şekilde Ni-Co LDH mikroplaka ve nanoplaka morfolojilerde yapılar bulunurken çinko ve bakır ile modifiye edilmiş grafit yüzeyler üzerinde bu yoğunluk azalmıştır. G/Zn substrat üzerinde yoğunluğun bir miktar azaldığı (Şekil 4-6a) ve G/Zn/Cu substrat üzerinde aktif malzemenin yüzeye tam tutunma sağlamadığı, yüzeyde nükleasyon aşamasında kalmış partiküller ile boş alanların daha fazla olduğu ve mikroplakaların biraraya gelerek mikroküreler oluşturduğu görülür (Şekil 4-6b).



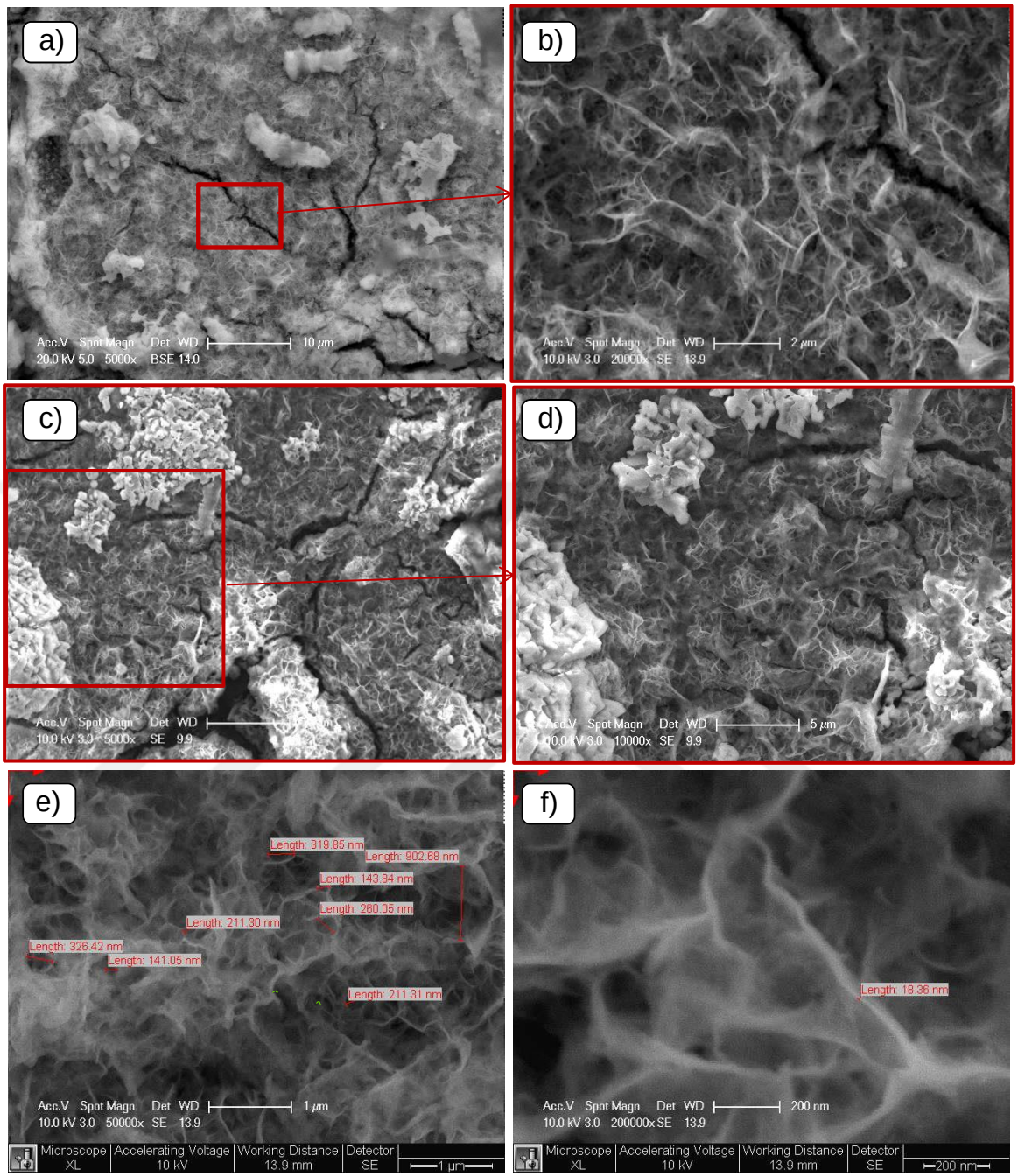
Şekil 4-6: a) G/Zn/NSCS **b)** G/Zn/Cu/NSCS ve bu elektrot yüzeyinde büyümeden kalan partiküllerin SEM görüntüleri.



Şekil 4-7 a)-d) G/Zn/NSCS+Al elektrotun çeşitli büyütmelerde SEM görüntüleri.

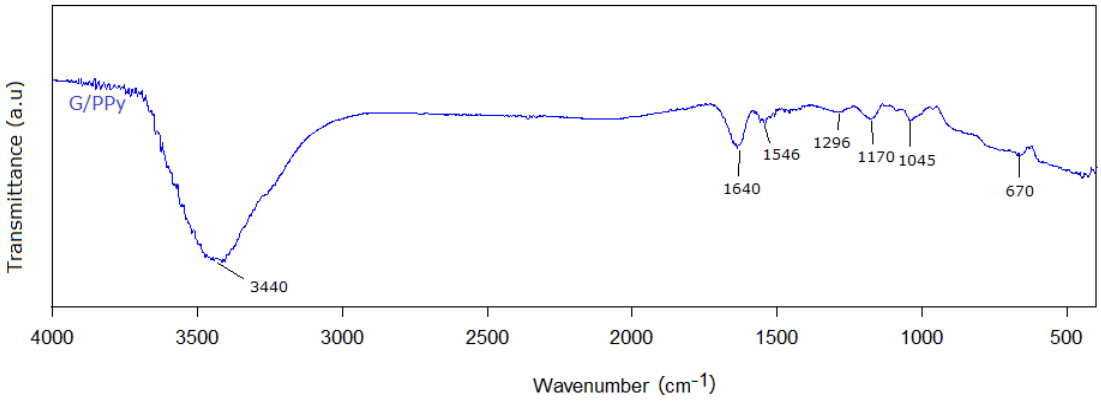
G/Zn/NSCS+Al elektrotun SEM görüntülerinde kıvrımlı bir ağ tabaka ve bu tabakanın üzerinde ~19.38 nm ultraince kalınlıkta hekzagonal mikroplakalar ve bu mikroplakaların bir araya gelerek oluşturdukları mikroküreler görülmektedir (Şekil 4-7).

Şekil 4-8'de G/Zn/Cu/NSCS+Al elektrotta ise kıvrımlı ince film tabaka tüm yüzey üzerinde bir ağ yapı biçiminde oluşmuştur ve hekzagonal mikrotabakalar görülemektedir. Şekil 4-8e'de kıvrımlı tabakanın oluşturduğu hiyerarşik gözenekli yapıda 900 nm ile 140 nm arasında değişen boyutlarda genişlikler bulunmaktadır.



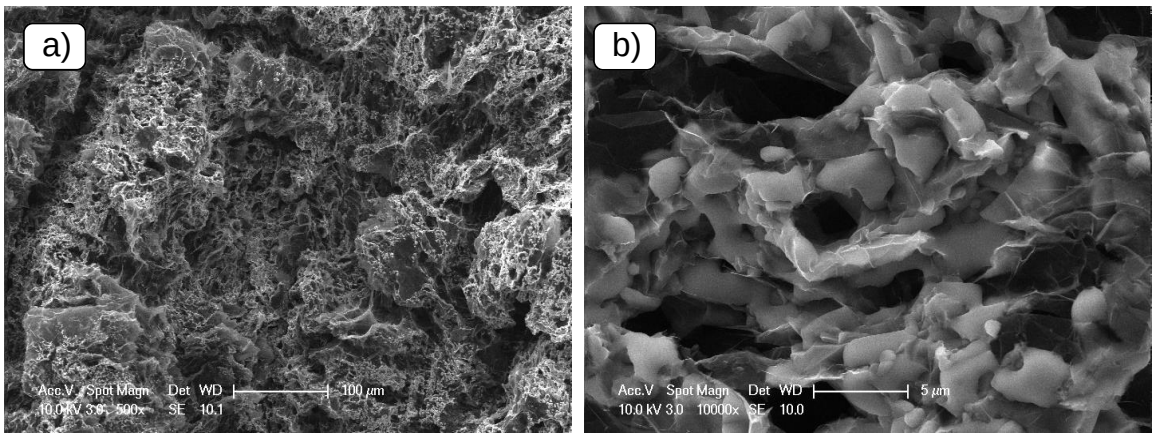
Şekil 4-8: a)-f) G/Zn/Cu/NSCS+Al elektrotun çeşitli büyütmelerde SEM görüntüleri.

G/PPy örneği için alınan FTIR spektrumu Şekil 4-9'te gösterilmektedir. 3440 cm^{-1}'deki geniş bant N−H ve O−H gerilme titreşimlerini gösterir. 1546, 1457 ve 3440 cm^{-1}'deki pikler C−C, C−N ve N−H pirol halkasındaki gerilme titreşimlerini gösterir. 2858 cm^{-1}'de bulunan pikler $-CH_2$ asimetrik ve simetrik gerilme titreşimler içindir. 670 cm^{-1} düzlem dışı C−H bükülme ile ilgilidir. 1170 cm^{-1} ve 1045 cm^{-1} civarındaki pikler PPy'un doplanma durumlarını gösterir (Zhou ve diğ., 2104). Tüm bu pikler pirol monomerin elektropolimerizasyon ile substrat üzerinde polipirol (PPy) olarak sentezlendiğini göstermektedir.



Şekil 4-9: G/PPy elektrotu için FTIR spektrumu.

Şekil 4-10'da gözenekli ve geniş yüzeylere sahip tabakalı polipirol ince film yapının oluştuğu görülmektedir. G/Zn/Cu modifiye edilmiş substratın polipirol ince film ile kaplanmasında ideal substrat olarak davrandıkları ve kuvvetli şekilde bu tabakaların tutunmasını sağladığı anlaşılmaktadır.



Şekil 4-10: G/Zn/Cu/PPy elektrotun **a)** 100 µm **b)** 5 µm büyütmelerde SEM görüntüleri.

4.2. ELEKTROKİMYASAL KARAKTERİZASYONLAR

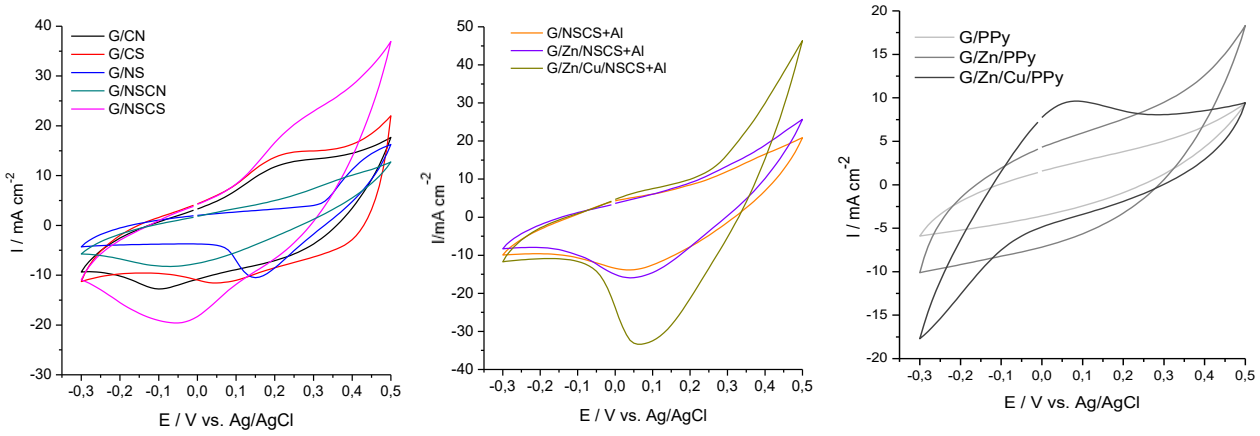
4.2.1. Çevrimsel Voltametri (CV)

Şekil 4-11'de elektrot örneklerin 25 mV s^{-1} tarama hızında -0.3V ile 0.5 V potansiyel aralığında alınan CV'ler karşılaştırıldığında redoks piklerinin konum ve şekilleri tekli ($Co(OH)_2$ ve $Ni(OH)_2$), ikili (Ni-Co LDH) ve üçlü (Ni-CO-Al LDH) metal yapı durumlarına ve grafit ve modifiye grafit substrat malzemeye bağlı olarak değiştiği görülmektedir. CV eğrilerinde 1 M KOH elektrolitte eşitlik (4.1) ve (4.2)'ge gösterilen redoks reaksiyonları için karakteristik redoks pikleri mevcuttur.

$$Co(OH)_2 + OH^- \leftrightarrow CoOOH + H_2O + e^- \quad (4.1)$$

$$Ni(OH)_2 + OH^- \leftrightarrow NiOOH + H_2O + e^- \quad (4.2)$$

Polipirol çok sayıda doping/dedoping mekanizma nedeniyle G/PPy ve G/Zn/PPy belirgin bir anodik ve katodik pikler olarak görülmez. Ancak G/Zn/Cu/PPy'de PPy doping/dedoping redoks reaksiyonuna ilaveten PPy ile tamamen kaplamamış bakır yüzeydeki redoks reaksiyon pikleri görülür.



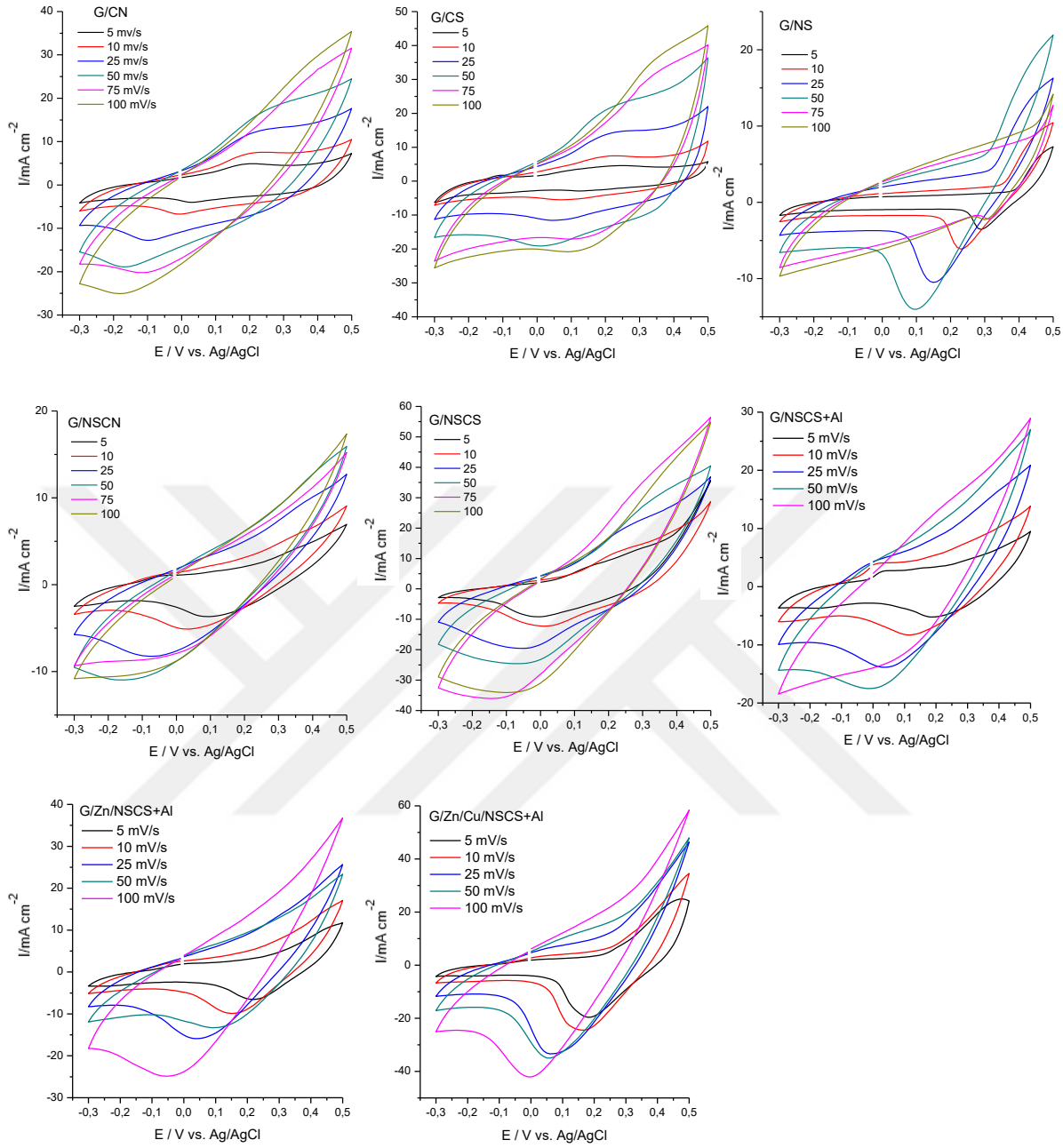
Şekil 4-11: Elektrotların 25 mV s^{-1} tarama hızında CV eğrilerinin karşılaştırmaları.

Ni-Co LDH ve Ni-Co-Al LDH örnekler için redoks piklerin birleşmesi ile piklerde genişleme ile CV eğrisi altında kalan alanın dolayısıyla kapasitans artmıştır. 25 mV s^{-1}'de bulunan kapasitans değerleri G/CN, G/CS ve G/NS için sırasıyla 499 mF cm^{-2} , 607 mF cm^{-2} ve 247 mF cm^{-2} iken G/NSCS için 689 mF cm^{-2} bulunmuştur. Ancak G/NSCN elektrotta 253 mF cm^{-2} bulunan alan kapasitans değeri G/NSCN elektrot için yüksek bir ESR olduğunu gösterir. Grafit akım toplayıcı substrat üzerine yapılan çinko ve bakır ince filmlerin kaplamaların da kapasitansta artış sağladığı görülmüştür. 25 mV s^{-1}'de Al^{3+} katkılanmış G/NSCS+Al, G/Zn/NSCS+Al G/Zn/Cu/NSCS+Al elektrotlar için alan kapasitanslar sırasıyla 476 mF cm^{-2}, 483 mF cm^{-2} ve 798 mF cm^{-2} olarak bulunmuştur.

Şekil 4-12 ve Şekil 4-13'de elektrotların 3-elektrotlu hücrede -0.3 V ile 0.5 V potansiyel aralığında 5 mV s^{-1} ile 100 mV s^{-1} arasında farklı tarama hızlarında çevrimsel voltametrileri gösterilmektedir. CV eğrilerinde tek redoks çiftlerinin görülmesi ve tarama hızının 5 mV s^{-1}'den 50 mV s^{-1}'e arttırıldıkça piklerin silikleşmesi bu tarama hızlarının örnekler için yüksek tarama hızları olmasından dolayıdır. 75 mV s^{-1} ve 100 mV s^{-1} yüksek tarama hızlarında ise voltamogramlar bozularak köşegen bikonveks şekli almışlardır (Şekil 4-12). Bu durum tarama hızı arttığında uygulanan potansiyel ile kapasitif durumları sürdürememesinden kaynaklanır (Fletcher ve diğ., 2014). Yüksek tarama hızlarında ölçülen akımın da büyük olması nedeniyle oluşan yüksek ESR, piklerin kaybolmasında ve CV'yi bozmada etkili olmaktadır.

Örneklerin tümünde farklı tarama hızlarında CV alanlarında dereceli bir artışın olması hazırlanan örneklerde bir kapasitif özelliğin bulunduğunu göstermektedir (Patil ve diğ., 2014). Pik akımların tarama hızı ile doğru orantılı olarak artması ise elektrolit iyonlarının filme difüzyonunun artmış olduğunu gösterir.

Genel olarak tarama hızı artarken anodik pikler daha pozitif potansiyellere ve katodik pikler daha negatif potansiyellere doğru kaymıştır. Tarama hızı arttıkça redoks pikler arasındaki uzaklığın artması elektrot malzemede düşük iç direnç ve elektrot/elektrolit arayüzeyde düşük R_{ct} ile hızlı redoks reaksiyonlarının olmasının sonucudur (Rafai ve diğ., 2019; Rajesh ve diğ., 2018). Ni-Co, Ni-Co-Al elektrotlarda tarama hızı artarken redoks pikler arası uzaklığın çok fazla değişmediği görülmüştür. Tarama hızı arttıkça redoks pikler arası potansiyelin çok fazla değişmemesi ise psödokapasitif özellik dolayısıyladır. Bu da iyonların elektrolit çözeltisinden elektrot aktif malzemesinin yüzeyinden iç kısımlarına doğru yetersiz difüzyonundan kaynaklanır (Huang ve diğ., 2018).



Şekil 4-12: Metal kaplı elektrotların çeşitli tarama hızlarında CV eğrileri.

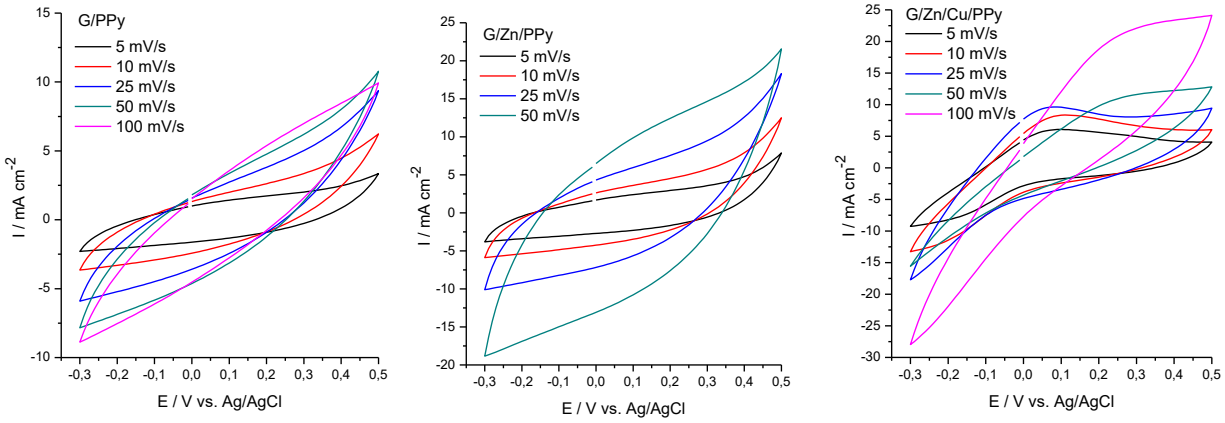
Tablo 4-1 ve Tablo 4-2'de CV alanlarından hesaplanan alan kapasitanslar ile % kalan kapasitans oranları gösterilmektedidir. 5 mV s^{-1}'de en yüksek kapasitanslar bulunmuştur. 50 mV s^{-1}'ye göre alınan kapasitanta en az azalma %50 oranı ile G/CS örneğinde ve en fazla azalmayı %20 oranı ile G/Zn/Cu/NSCS+Al elektrot örneği için bulunmuştur. Yüksek tarama hızlarında yüksek % CR yüksek iyonik ve elektronik transport hızlarını dolayısıyla hızlı şarj/deşarj kinetiklerini gösterir. % kalan kapasitans oranlarındaki azalma yüksek ESR, yavaş yüzey kinetikleri ile ilgilidir. Yavaş kinetikler ise Faradaik reaksiyonların varlığından dolayısıyla psödokapasitif özellikten kaynaklanmıştır (Razeeb ve diğ., 2016).

Tablo 4-1: Metal elektrotlar için farklı tarama hızlarında C_A ve % CR değerleri .

	G/CN		**G/CS**		**G/NS**	
v (mV/s)	***C_A (mF/cm^2)***	***% CR***	***C_A (mF/cm^2)***	***% CR***	***C_A (mF/cm^2)***	***% CR***
5	969	100	952	100	382	100
10	746	77	770	81	329	86
25	499	52	607	64	247	65
50	313	32	475	50	167	44
100	160	16	256	27	72	19

	G/NSCN		**G/NSCS**	
v (mV/s)	***C_A (mF/cm^2)***	***% CR***	***C_A (mF/cm^2)***	***% CR***
5	615	100	1537	100
10	418	68	1096	71
25	253	41	689	45
50	148	24	404	26
100	66	11	228	15

	G/NSCS+Al		**G/Zn/NSCS+Al**		**G/Zn/Cu/NSCS+Al**	
v (mV/s)	***C_A (mF/cm^2)***	***% CR***	***C_A (mF/cm^2)***	***% CR***	***C_A (mF/cm^2)***	***% CR***
5	1033	100	1053	100	2256	100
10	784	76	776	74	1379	61
25	476	46	483	46	798	35
50	281	27	248	24	444	20
100	124	12	167	16	253	11



Şekil 4-13: PPy elektrotların çeşitli tarama hızlarında CV eğrileri.

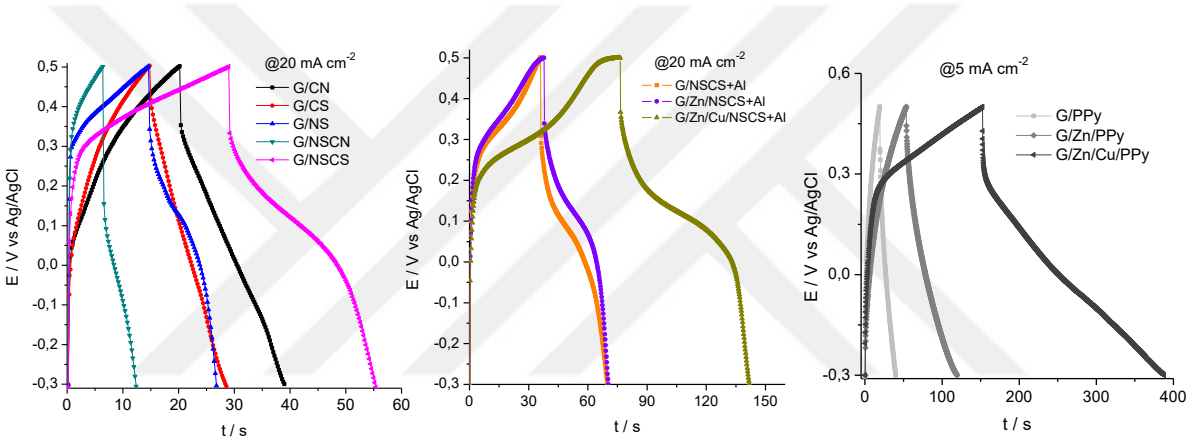
PPy kaplı elektrot malzemelerde farklı tarama hızlarına göre yapılan CV ölçümleri sonucunda (Şekil 4-13) PPy malzemenin modifiye elektrotlar ile daha iyi kapasitif özellik sergilediği görülmektedir. % kalan kapasitans oranları hem G/Zn elektrotta daha yüksek bulunmuştur (Tablo 4-2).

Tablo 4-2: PPy elektrotlar için farklı tarama hızlarında C_A ve % CR değerleri.

	G/PPy		**G/Zn/PPy**		**G/Zn/Cu/PPy**	
v (mV/s)	***C_A (mF/cm^2)***	***% CR***	***C_A (mF/cm^2)***	***% CR***	***C_A (mF/cm^2)***	***% CR***
5	405	100	711	100	1046	100
10	278	69	530	74	685	65
25	149	37	338	48	330	32
50	93	23	305	43	116	11
100	47	11			113	11

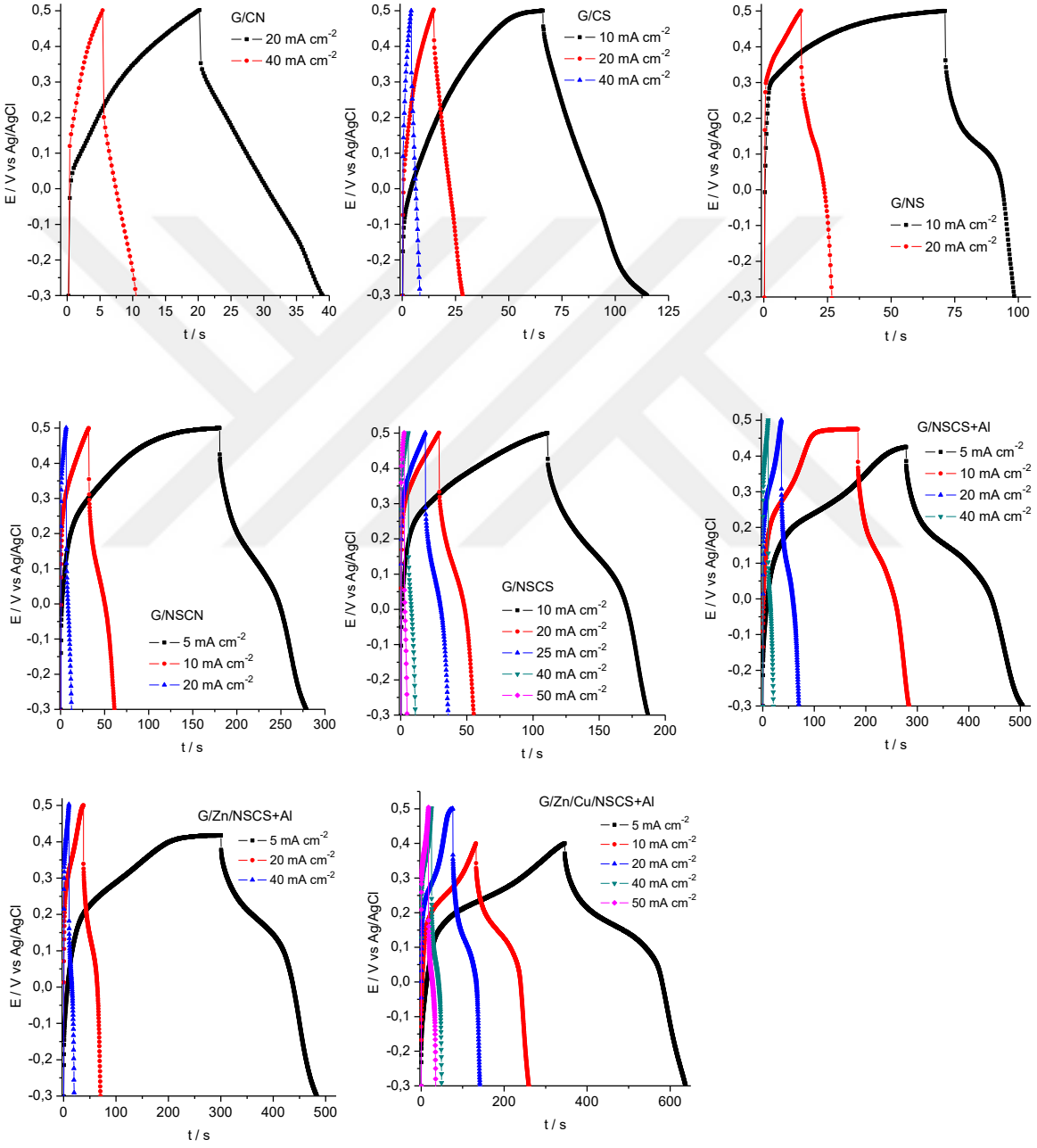
4.2.2. Galvanostatik Şarj-Deşarj (GCD)

Şarj-deşarj ölçümleri sabit akımda kronopotansiyometrik olarak reaksiyon kinetiklerini incelemek ve kapasitans ölçümü amacıyla yapılmıştır. Şekil 4-14'de geçiş metalleri için GCD eğrileri iki potansiyel aralığına bölünebilir: -0.3 V ile 0 V arasındaki dikey değişme çift tabaka etkilerinden ve 0 V ile 0.5 V aralığındaki eğimli değişme elektrot/elektrolit arayüzeydeki elektrokimyasal redoks reaksiyonlarından kaynaklanır (Xu ve diğ., 2016). Dolayısıyla sistemin toplam kapasitansına kapasitif ve faradaik bileşenler birlikte katkıda bulunmuşlardır. PPy elektrotlar için GCD profilleri -0.3 V ile 0.5 V aralığında lineer eğimli bir çizgi şeklindedir ve CV profilleri ile benzer karakteristiği gösterir.



Şekil 4-14: Elektrotların GCD eğrilerinin karşılaştırmaları.

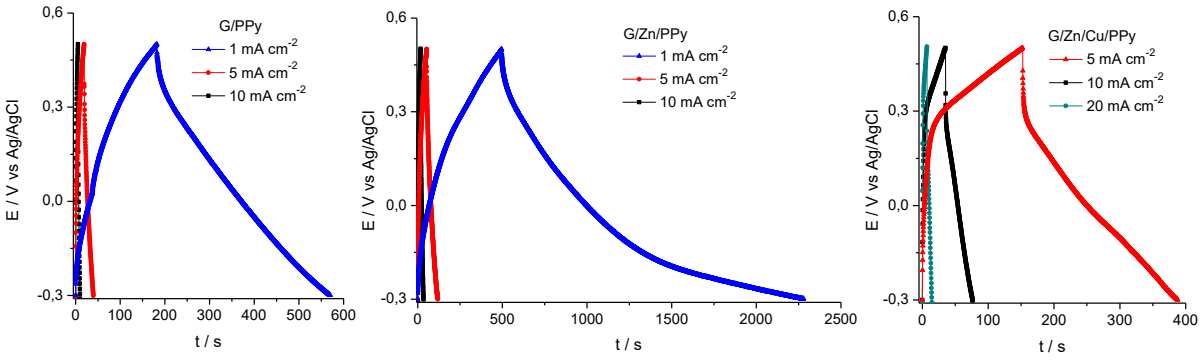
5−40 mA cm^{-2} arasındaki akım yoğunluklarında GCD eğrileri neredeyse simetriktir ve %100'e yakın kulonbik verim bulunmuştur (Şekil 4-15 ve Tablo 4-3). GCD eğrilerinin simetrik olması iyi kapasitif özellik ile reversibil redoks reaksiyona sahip olduğunu, yüksek hızlarda elektrot kararlılığının korunduğunu gösterir (Huang ve diğ. 2013).



Şekil 4-15: Metal elektrotlar için GCD eğrileri.

Tablo 4-3: Metal elektrotlar için farklı akım yoğunluklarında GCD'den bulunan IR düşme, t_d, C_A, %η, % CR değerleri.

I_d (mA/cm²)	*IR düşme (V)*	*t_d (s)*	*% η*	*C_A (mF/cm²)*	*% CR*
G/CN					
20	0,15	19	94	582	100
40	0,3	5,4	100	431	74
G/CS					
10	0,04	49,2	75	651	100
20	0,09	14	95	391	85
40	0,17	4,4	105	281	61
G/NS					
10	0,14	27,6	39	417	100
20	0,16	12,4	85	386	93
G/NSCN					
5	0,08	98,8	55	681	100
10	0,15	29,6	93	452	66
20	0,35	6,2	97	273	40
40	0,65	1	125	211	31
50	0,75	1,2	150	335	49
G/NSCS					
10	0,07	76,2	69	1048	100
20	0,17	26,6	92	840	80
25	0,21	17,6	95	748	71
40	0,35	5,6	97	499	48
50	0,45	2,6	100	366	35
G/NSCS+Al					
5	0,04	226,6	81	1652	100
10	0,09	99,4	54	1453	88
20	0,19	34,2	95	1125	68
40	0,37	10,4	100	972	59
G/Zn/NSCS+Al					
5	0,04	183	61	1350	100
20	0,16	33	87	1033	77
40	0,32	10,2	100	846	63
G/Zn/Cu/NSCS+Al					
5	0,03	291,6	84	2173	100
10	0,06	127,6	96	1984	91
40	0,26	24,8	99	1834	84
50	0,33	17,8	101	1862	86

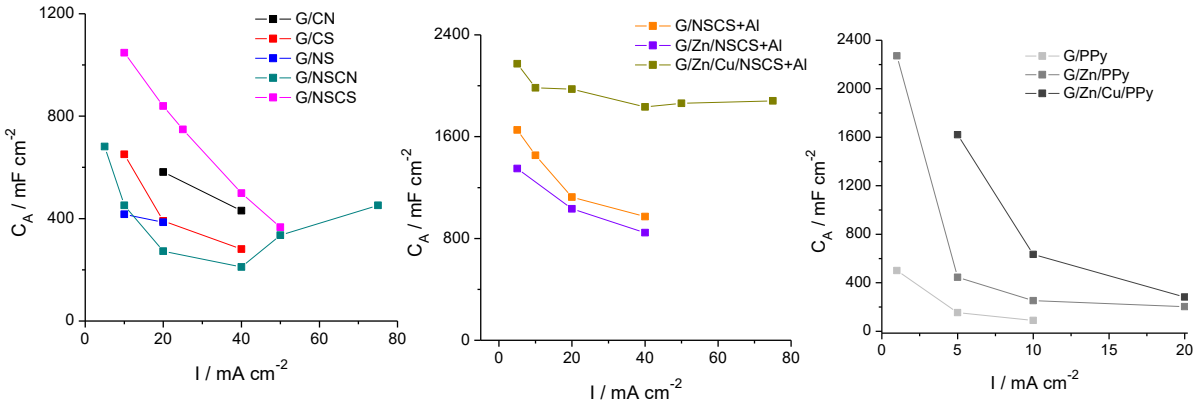


Şekil 4-16: Polipirol elektrotlar için GCD eğrileri.

PPy kaplı örnekler için farklı akım yoğunluklarında GCD sonuçları Şekil 4-16'de gösterilmiştir. Tablo 4-4'da da gösterildiği gibi %η çok yüksek bulunmuştur. IR düşmenin modifiye grafit substratlar ile azaldığı görülmektedir. Ancak % CR'larda yüksek azalmaların olması stabilitenin yüksek akım yoğunluklarında korunamadığını göstermiştir.

Tablo 4-4: PPy elektrotlar için farklı akım yoğunluklarında GCD'den bulunan IR düşme, t_d, C_A, %η, % CR değerleri.

I_d (mA/cm^2)	IR düşme (V)	t_d (s)	% η	C_A (mF/cm^2)	% CR
G/PPy					
1	0,03	388	213	501	100
5	0,13	20,8	107	154	31
10	0,24	5	92,6	89	18
G/Zn/PPy					
1	0,01	1791,6	362	2271	100
5	0,06	66,2	124	445	20
10	0,12	17,4	102	253	11
20	0,27	5,4	135	203	9
G/Zn/Cu/PPy					
5	0,07	236	155	1621	100
10	0,15	41,6	118	634	39
20	0,27	7,6	106	283	17

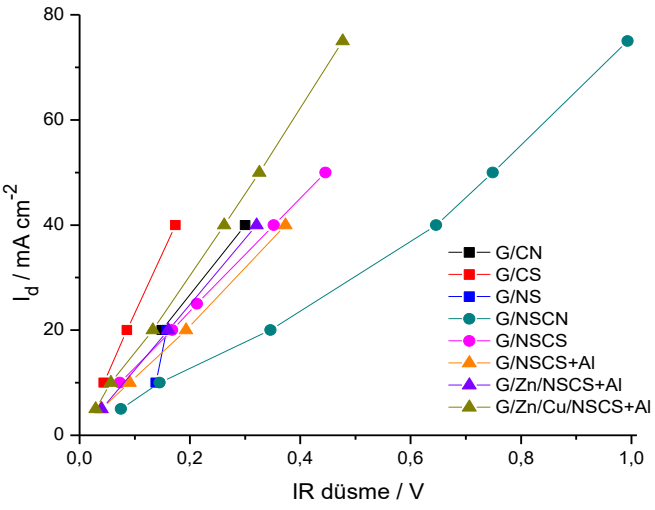


Şekil 4-17: Elektrotların GCD eğrilerinden hesaplanan C_A değerleri.

G/Zn/Cu/NSCS+Al elektrotta 5 mA cm^{-2}'de 2173 mF cm^{-2} ile en yüksek alan kapasitans ve 5 mA cm^{-2}'den 50 mA cm^{-2}'e %86 ile en yüksek % CR sahiptir.

G/Zn/Cu/PPy için 5 mA cm^{-2}'de 1621 mF cm^{-2} yüksek bir alan kapasitans bulunmuştur. G/Zn/Cu/PPy elektrot için 5−20 mA cm^{-2} için % CR ise %17'dir. Bu elektrotta grafit yüzeyi üzerine yapılan çinko bakır modifikasyonunun diğer elektrotlara göre C_A değerlerinde artış göstermiştir.

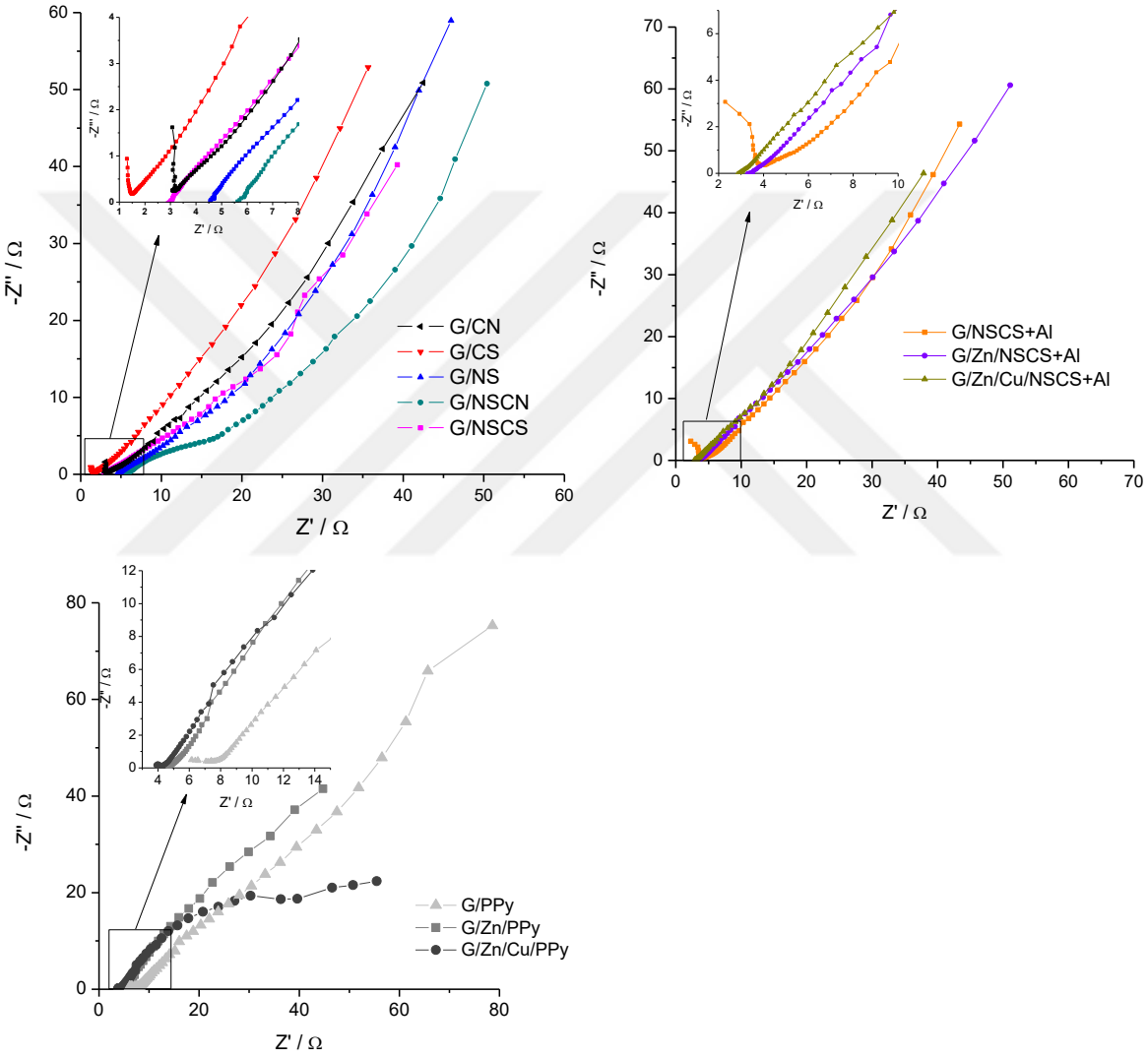
Şekil 4-18'te uygulanan deşarj akım yoğunluklarına karşı ohmik düşmeler gösterilmektedir. G/NSCN elektrotta en yüksek ESR değeri bulunmuştur. G/Zn/Cu/NSCS+Al örneğinde ise G/CS elektrottan sonra en düşük ESR görülmektedir.



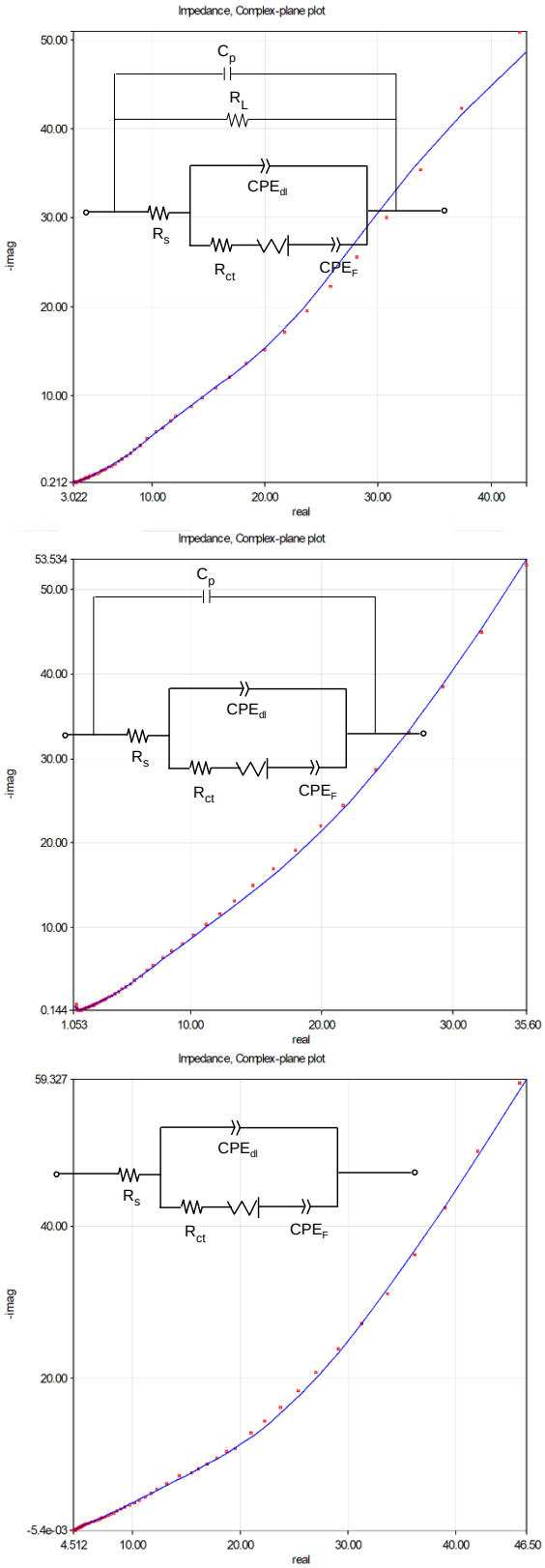
Şekil 4-18: GCD eğrilerinde deşarj akımlarına karşı (I_d) bulunan ohmik düşmeler.

4.2.3. Elektrokimyasal Empedans Spektrumu (EIS) ve Eşdeğer Devre Modellemeleri

Şekil 4-19'de açık devre potansiyelinde, 10 mV AC pertürbasyon potansiyeli ile (OCP) 10^{5}–10^{-2} Hz frekans aralığında alınan elektrokimyasal empedans spektrumları (EIS) gösterilmektedir. Şekil 4-19'teki iç grafiklerde Nyquist eğrilerinin yüksek frekanslardaki bölümleri bulunmaktadır.



Şekil 4-19: Elektrotların 100 kHz−0.01 Hz frekans aralığında Nyquist grafikleri.

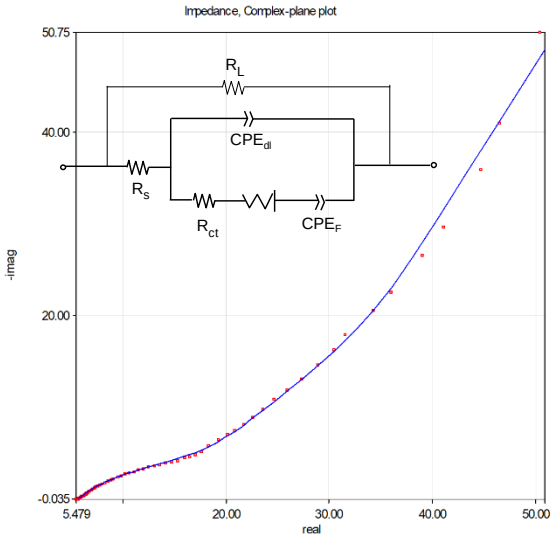


	G/CN
R_s (Ω)	3.126
R_{ct}(Ω)	0.64
R_w (Ω)	25.76
τ (s)	6.93
φ	0.74
Q_F (S s^{α})	0.196
α_F	0.95
Q_{dl} (S s^{α})	1.646E-03
α_{dl}	0.77
R_L (Ω)	195.37
C_p (F)	2.152E-07
χ^2	1.268E-04

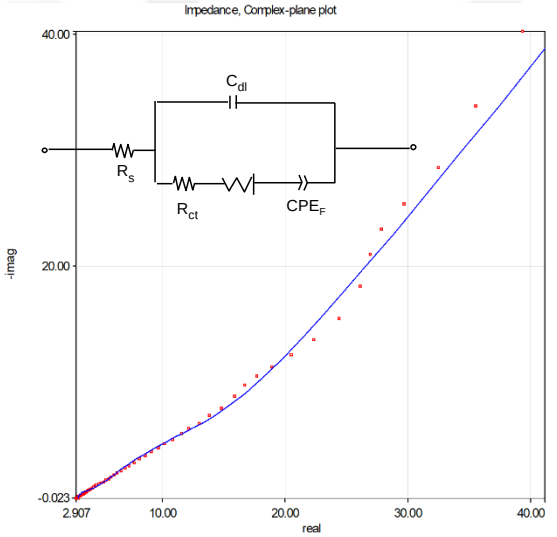
	G/CS
R_s (Ω)	1.49
R_{ct} (Ω)	1.86E-07
R_w (Ω)	18.25
τ (s)	8.59
φ	0.70
Q_F (S s^{α})	0.161
α_F	0.78
Q_{dl} (S s^{α})	2.426E-04
α_{dl}	0.98
C_p (F)	6.845E-07
χ^2	6.935E-04

	G/NS
R_s (Ω)	4.58
R_{ct} (Ω)	1.79
R_w (Ω)	19.98
τ (s)	1.96
φ	0.63
Q_F (S s^{α})	0.108
α_F	0.75
Q_{dl} (S s^{α})	9.268E-03
α_{dl}	0.56
χ^2	8.234E-05

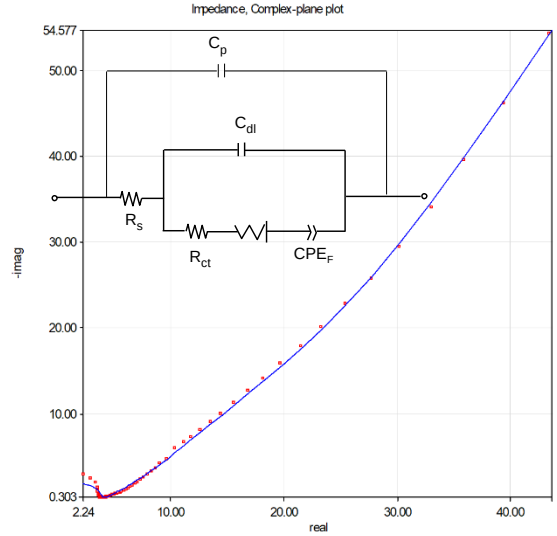
Şekil 4-20: G/CN, G/CS, G/NS elektrotlar için Nyquist deneysel veriler (kırmızı noktalar) ile LEVM eşdeğer devre modele göre fit değerleri (mavi çizgi) ve devre parametre değerleri.



	G/NSCN
R_s (Ω)	5.73
R_{ct} (Ω)	15.15
R_w (Ω)	30.39
τ (s)	7.47
φ	0.75
Q_F (S s^{α})	0.161
α_F	0.91
Q_{dl} (S s^{α})	1.191E-02
α_d	0.48
R_L (Ω)	492
χ^2	9.005E-05

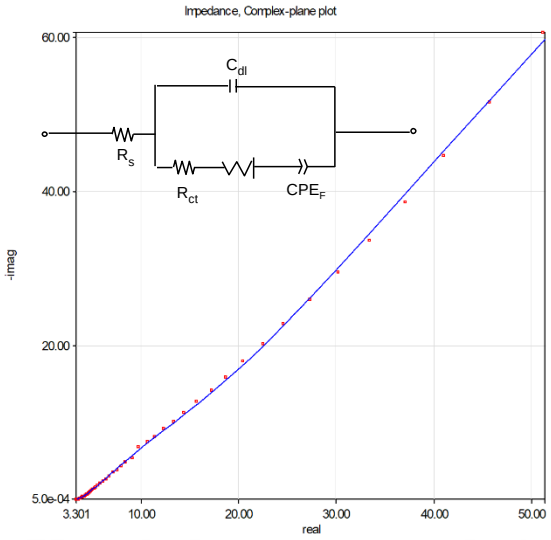


	G/NSCS
R_s (Ω)	3.05
R_{ct}(Ω)	4.77E-08
C_{dl}	7.868E-05
R_w (Ω)	9.52
τ (s)	0.82
φ	0.63
Q_F (S s^{α})	0.105
α_F	0.59
χ^2	2.146E-04

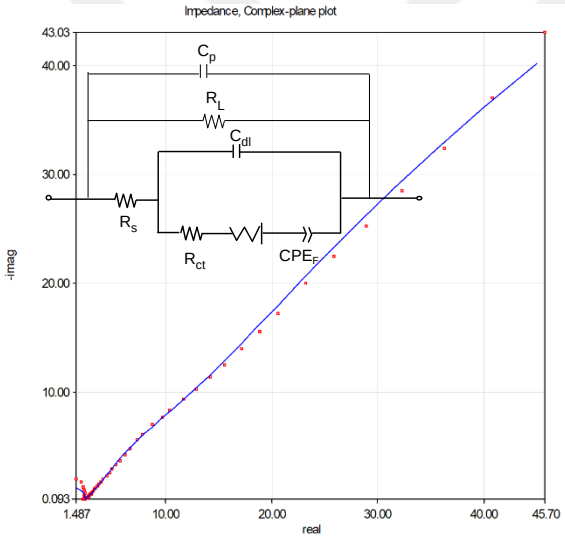


	G/NSCS+Al
R_s (Ω)	3.96
R_{ct} (Ω)	0.42
C_{dl} (F)	2.790E-04
R_w (Ω)	15.74
τ (s)	5.28
φ	0.70
Q_F (S s^{α})	0.126
α_F	0.72
C_p (F)	3.558E-07
χ^2	1.311E-03

Şekil 4-21: G/NSCN, G/NSCS, G/NSCS+Al elektrotlar için Nyquist deneysel veriler (kırmızı noktalar) ile LEVM eşdeğer devre modele göre fit değerleri (mavi çizgi) ve devre parametre değerleri.

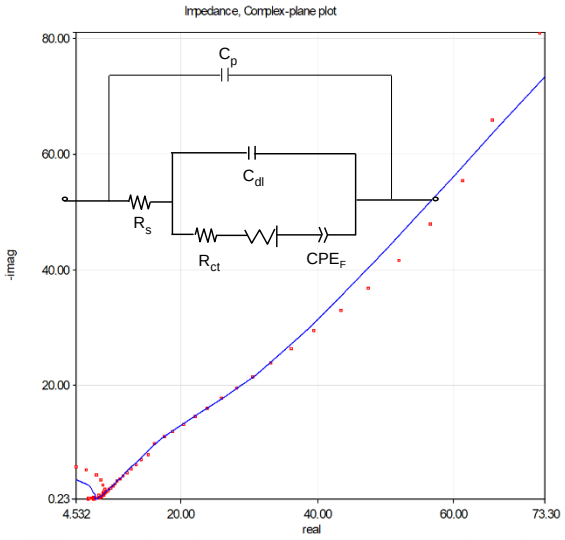


G/Zn/NSCS+Al	
R_s (Ω)	3.46
R_{ct} (Ω)	0.076
C_{dl}	6.194E-05
R_w (Ω)	9.05
τ (s)	2.91
φ	0.71
Q_F (S s^{α})	8.149E-02
α_F	0.63
χ^2	8.260E-05

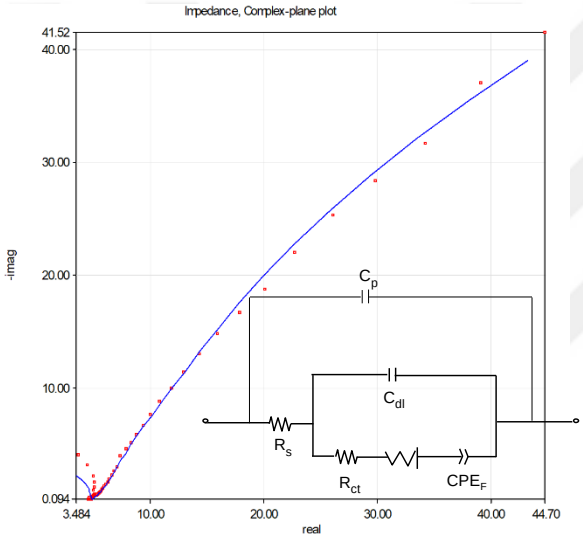


G/Zn/Cu/NSCS+Al	
R_s (Ω)	2.41
R_{ct} (Ω)	0.19
C_{dl} (F)	1.272E-03
R_w (Ω)	4.55
τ (s)	1.25
φ	0.88
Q_F (S s^{α})	0.082
α_F	0.61
R_L (Ω)	316.88
C_p (F)	5.189E-07
χ^2	2.097E-03

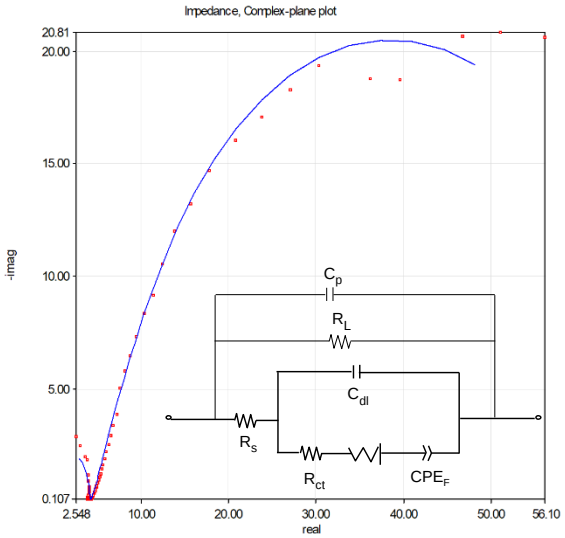
Şekil 4-22: G/Zn/NSCS+Al, G/Zn/Cu/NSCS+Al elektrotlar için Nyquist deneysel veriler (kırmızı noktalar) ile LEVM eşdeğer devre modele göre fit değerleri (mavi çizgi) ve devre parametre değerleri.



G/PPy	
R_s (Ω)	7.50
R_{ct} (Ω)	0.47
C_{dl}	6.626E-04
R_w (Ω)	9.93
τ (s)	15.2
φ	0.93
Q_F (S s^{α})	5.475E-02
α_F	0.58
C_p (F)	1.671E-07
χ^2	4.310E-03



G/Zn/PPy	
R_s (Ω)	4.82
C_{dl}	7.965E-02
R_w (Ω)	12.48
τ (s)	3.83
φ	0.86
Q_F (S s^{α})	4.199E-02
α_F	0.37
C_p (F)	2.041E-07
χ^2	9.318E-03



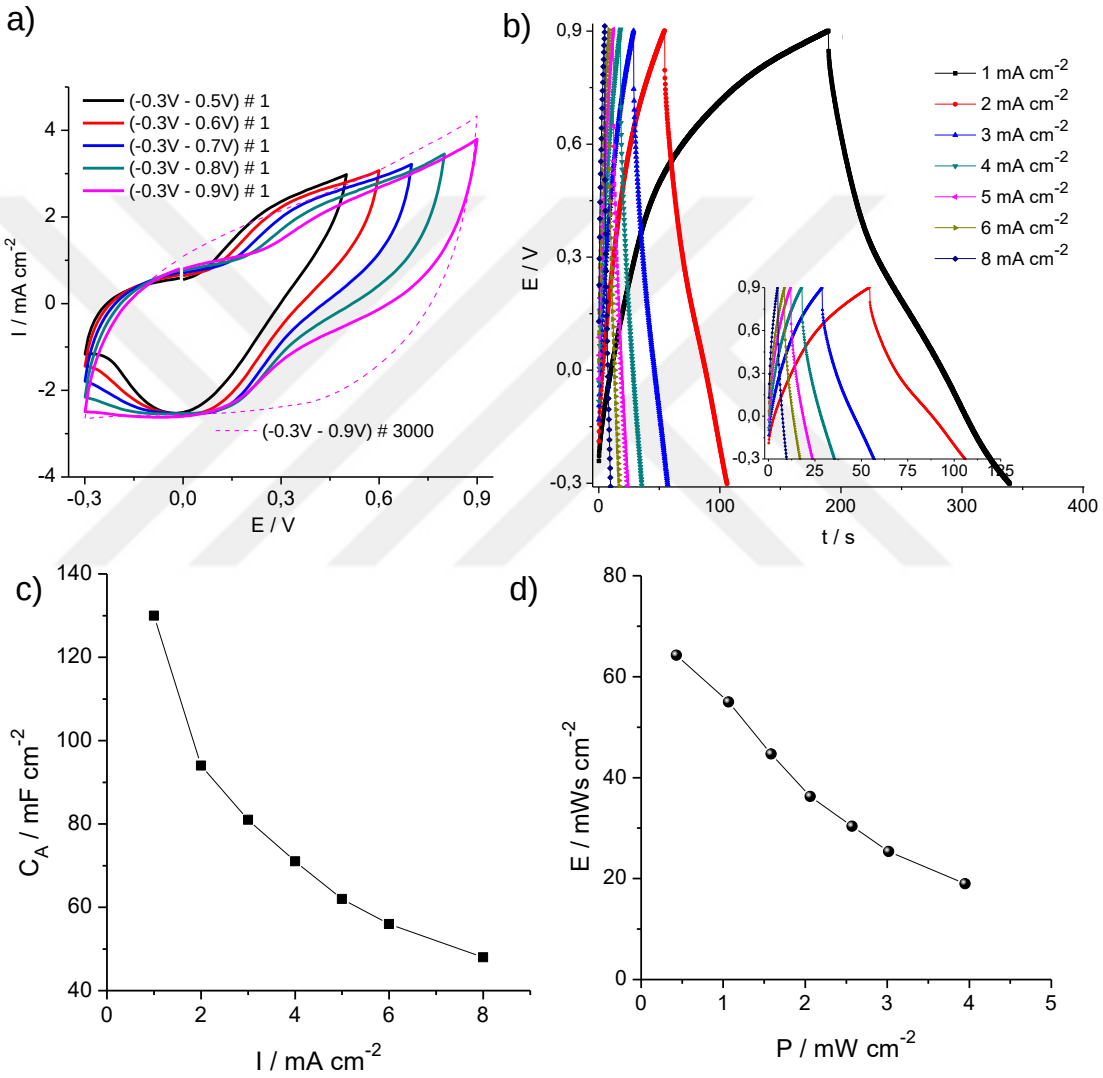
G/Zn/Cu/PPy	
R_s (Ω)	4.46
R_{ct} (Ω)	0.14
C_{dl}	9.734E-04
R_w (Ω)	15.55
τ (s)	13.71
φ	0.89
Q_F (S s^{α})	7.575E-02
α_F	0.78
R_L (Ω)	70.51
C_p (F)	2.535E-07
χ^2	5.981E-04

Şekil 4-23: G/PPy, G/Zn/PPy, G/Zn/CuPPy elektrotlar için Nyquist deneysel veriler (kırmızı noktalar) ile LEVM eşdeğer devre modele göre fit değerleri (mavi çizgi) ve devre parametre değerleri.

4.3. ASİMETRİK SÜPERKAPASİTÖR PERFORMANS TESTLERİ

4.3.1. 2-Elektrotlu Düzenekte Asimetrik Süperkapasitörler

Asimetrik süperkapasitör G/Zn/Cu/NSCS+Al//G için Şekil 4-24a'da -0.3V'dan başlayarak 0.5, 0.6, 0.8 ve 0.9 V'a kadar alınan CV eğrileri görülür.



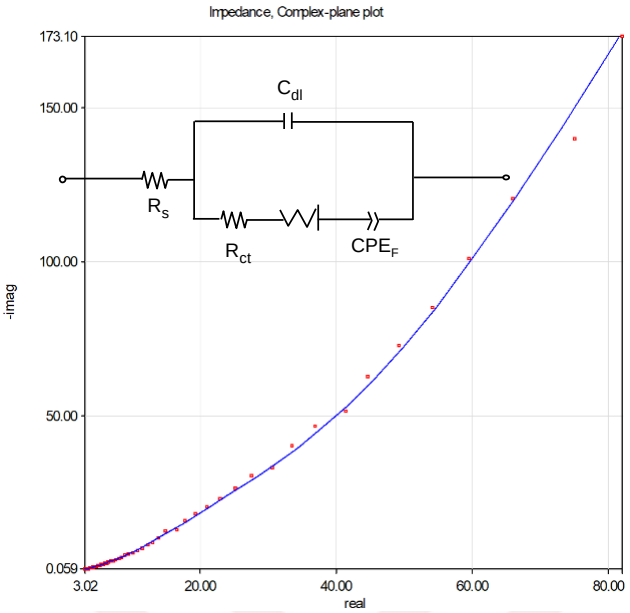
Şekil 4-24: G/Zn/Cu/NSCS+Al//G için **a)** 25 mV s^{-1} tarama hızında -0.3V'dan 0.9V'a kadar çalışma potansiyel aralıkları ve 3000 şarj/deşarj sonrası CV'ler; 1−8 mA cm^{-2} arasında bulunan **b)** GCD eğrileri **c)** C_A **d)** Ragone eğrileri.

CV eğrilerinin 0.9V'a kadar olan potasiyel aralığında bozulmadan kaldığı, dolayısıyla çalışma potansiyel aralığının 1.6 V olduğu görülmüştür. 1−8 mA cm^{-2} arasındaki akım yoğunluklarında şarj-deşarj eğrileri alınmış ve bu akım yoğunluklarına göre kapasitans değerleri (Şekil 4-24c) ve enerji ve güç yoğunlukları Ragone grafiği (Şekil 4-24d) bulunmuştur.

1 mA cm^{-2}'den 8 mA cm^{-2}'ye kadar kapasitansın %37'sinin korunduğu görülmüştür. G/Zn/Cu/NSCS+Al//G için 3 mA cm^{-2}'de 3000 şarj-deşarj sonunda (Şekil 4-26) kapasitansın artmaya devam ettiği görülmüştür. 3000 şarj-deşarj sonunda alınan CV eğrisi alanının da önemli ölçüde artması kapasitansın artmaya devam ettiğini göstermiştir (Şekil 4-24a).

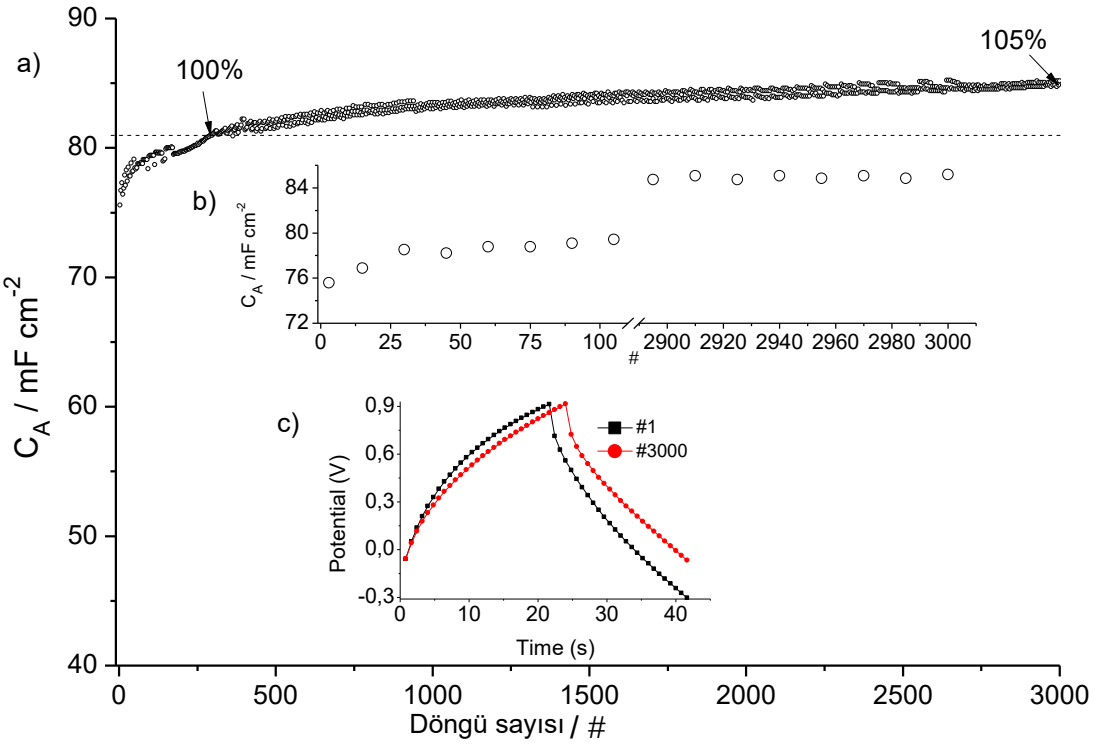
Tablo 4-5: G/Zn/Cu/NSCS+Al//G için farklı akım yoğunluklarında IR düşme, t_d, C_A, %η, % CR, enerji ve güç yoğunlukları değerleri.

G/Zn/Cu/NSCS+Al//G							
I_d (mA/cm^2)	***IR düşme (V)***	***t_d (s)***	***% η***	***C_A (mF/cm^2)***	***% CR***	***E_A (mWs/cm^2)***	***P_A (mW/cm^2)***
1	0,05	149,6	79	130	100	64,26	0,43
2	0,11	51,6	95	94	72	54,97	1,07
3	0,16	28,2	97	81	62	44,67	1,58
4	0,21	17,6	97	71	54	36,27	2,06
5	0,26	11,8	97	62	48	30,36	2,57
6	0,31	8,4	95	56	43	25,34	3,02
8	0,41	4,8	92	48	37	18,96	3,95



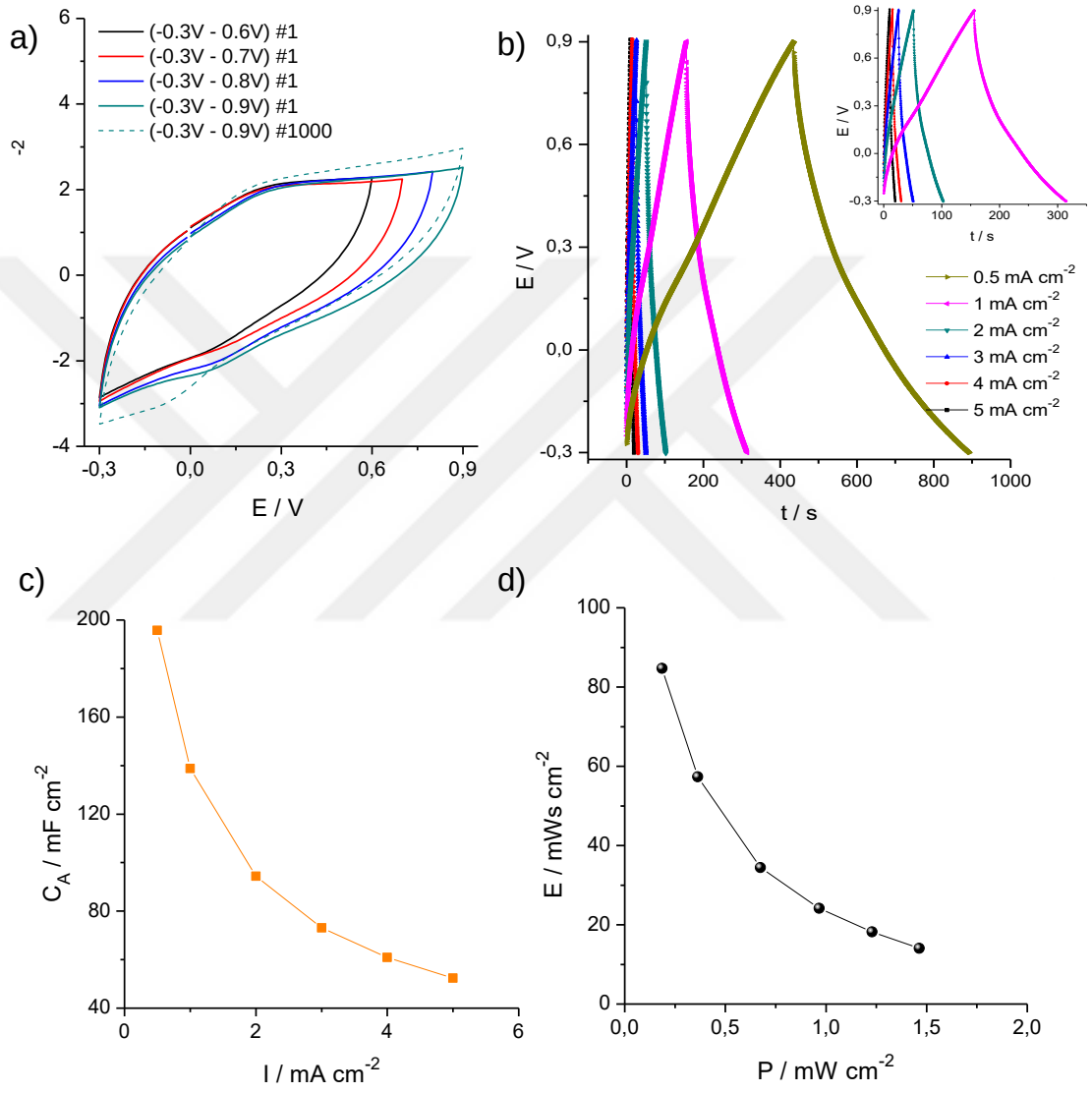
G/Zn/Cu/NSCS+Al//G	
R_s (Ω)	3.02
R_{ct} (Ω)	0.08
C_{dl}	7.681E-06
R_w (Ω)	40.38
τ (s)	6.96
φ	0.71
Q_F (S s^{α})	0.060
α_F	0.84
χ^2	8.274E-05

Şekil 4-25: G/Zn/Cu/NSCS+Al//G için Nyquist deneysel veriler (kırmızı noktalar) ile LEVM eşdeğer devre modele göre fit değerleri (mavi çizgi) ve devre parametre değerleri.



Şekil 4-26: G/Zn/Cu/NSCS+Al//G için **a)** 3 mA cm^{-2}'de 3000 şarj-deşarj **b)** ilk ve son 100 şarj-deşarj **c)** ilk şarj-deşarj ile 3000 şarj-deşarj sonrası eğrilerinin karşılaştırması.

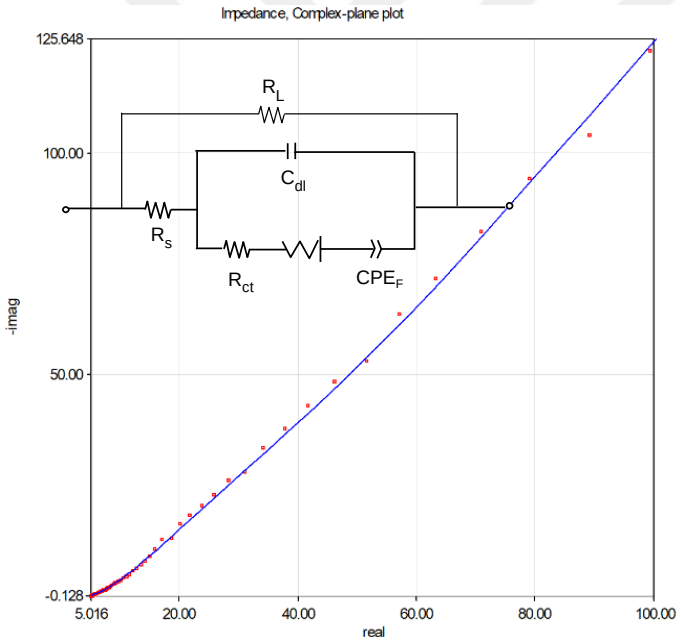
Şekil 4-27'de G/Zn/Cu/PPy//G için potansiyel aralığı -0.3−0.9V arasında gösterilmiştir. 0.5 mA cm^{-2}'den 5 mA cm^{-2}'ye değişen akım yoğunluklarına göre kapasitansın %27'sinin korunduğu görülür. 3 mA cm^{-2}'de 1000 şarj-deşarj sonunda da (Şekil 4-29) kapasitansın korunduğu, bir azalmanın olmadığı görülmüştür.



Şekil 4-27: G/Zn/Cu/PPy//G için **a)** 25 mV/s tarama hızında -0.3V'dan 0.9V'a kadar çalışma potansiyel aralıkları ve 1000 şarj/deşarj sonrası -0.3−0.9V arasında CV'ler ve 1−8 mA cm^{-2} arasında bulunan **b)** GCD **c)** C_A **d)** Ragone eğrileri.

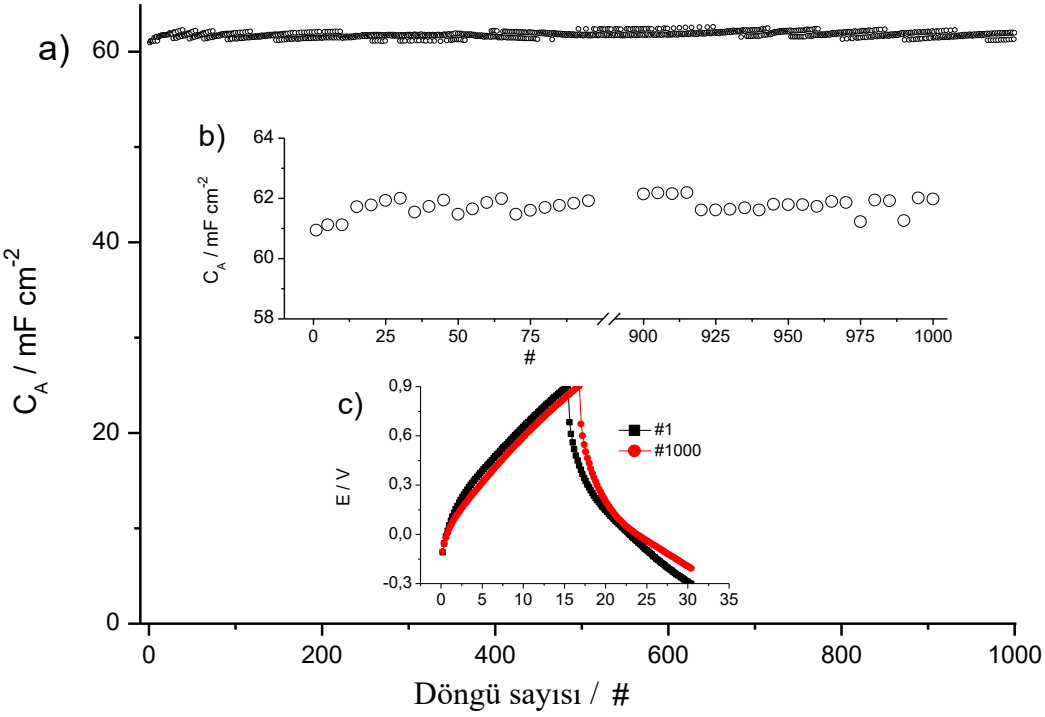
Tablo 4-6: G/Zn/Cu/PPy/G için farklı akım yoğunluklarında IR düşme, t_d, C_A, %η, % CR, enerji ve güç yoğunlukları değerleri.

G/Zn/Cu/PPy//G							
I_d (mA/cm²)	***IR düşme (V)***	***t_d (s)***	***% η***	***C_A (mF/cm²)***	***% CR***	***E_A (mWs/cm²)***	***P_A (mW/cm²)***
0,5	0,03	457,6	95	196	100	84,72	0,19
1	0,06	158,2	99	139	71	57,33	0,36
2	0,12	51,0	101	94	48	34,42	0,67
3	0,18	25,0	104	73	37	24,15	0,97
4	0,23	14,8	107	61	31	18,18	1,23
5	0,29	9,6	110	52	27	14,05	1,46



G/Zn/Cu/PPy//G	
R_s (Ω)	5.24
R_{ct} (Ω)	0.27
C_{dl}	4.030E-05
R_w (Ω)	35.75
τ (s)	9.71
φ	0.68
Q_F (S s^{α})	0.051
α_F	0.72
R_L (Ω)	2525
χ^2	1.414E-04

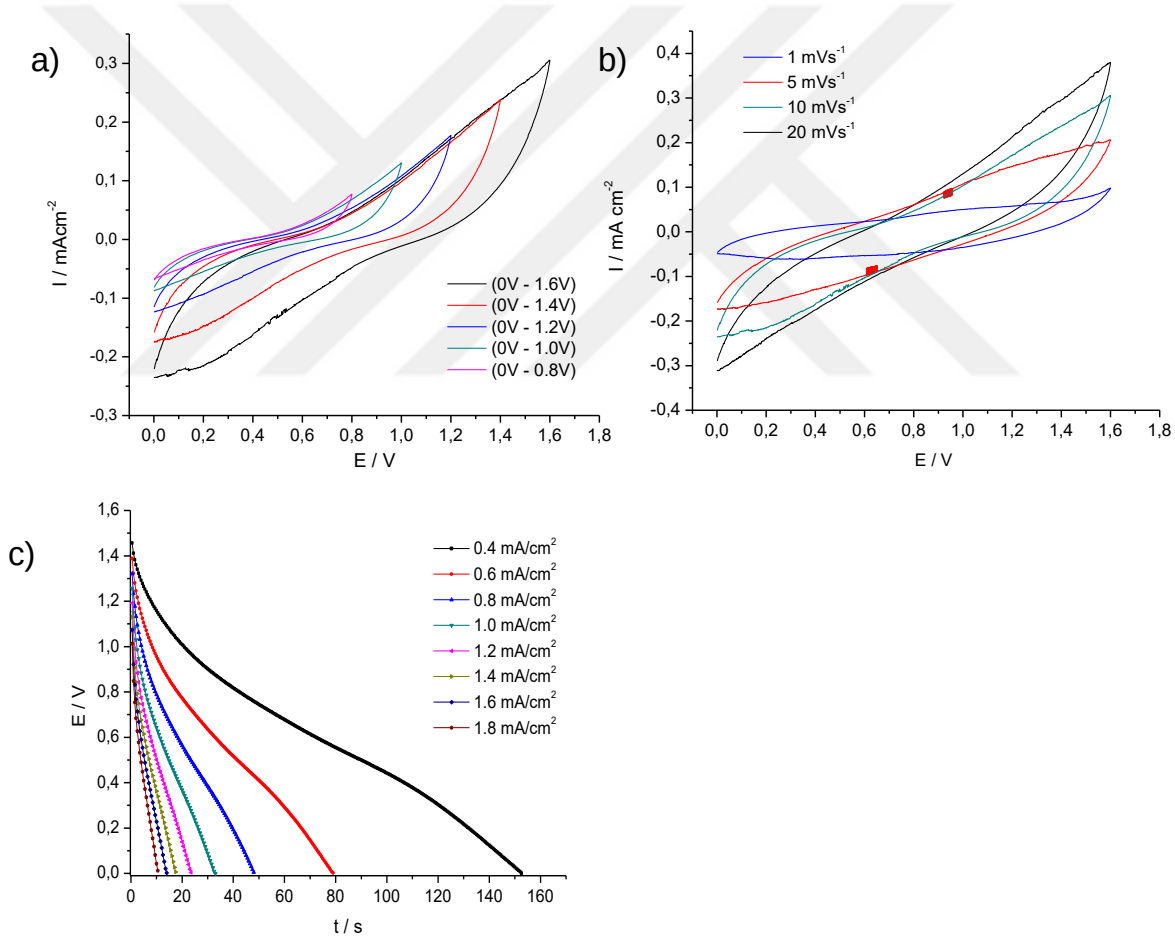
Şekil 4-28: G/Zn/Cu/PPy//G için Nyquist deneysel veriler (kırmızı noktalar) ile LEVM eşdeğer devre modele göre fit değerleri (mavi çizgi) ve devre parametre değerleri.



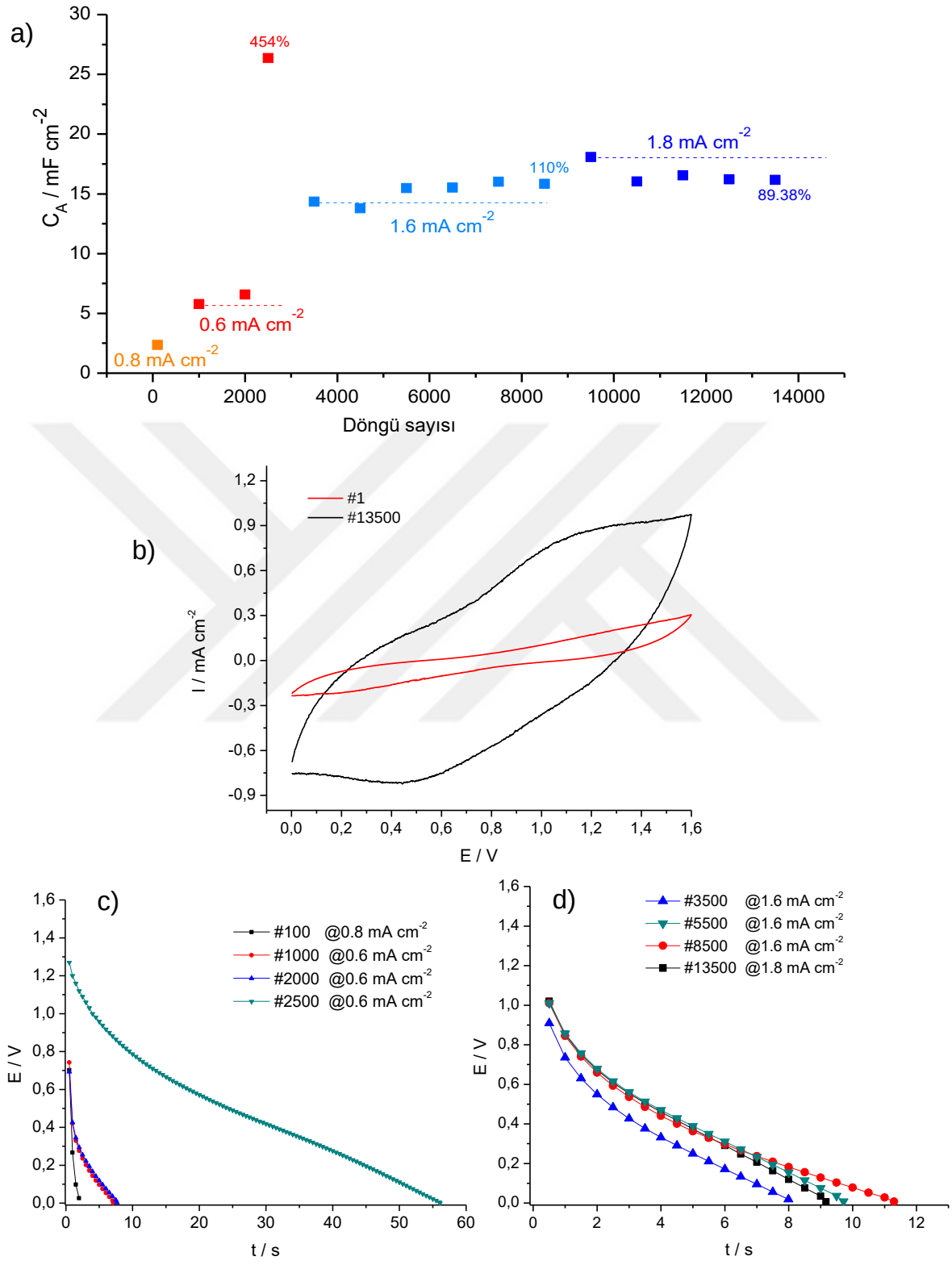
Şekil 4-29: G/Zn/Cu/PPy//G için **a)** 3 mA cm^{-2}'da 1000 şarj-deşarj **b)** ilk ve son 20 şarj-deşarj **c)** ilk ve 1000 şarj-deşarj sonrası eğrilerinin karşılaştırması.

4.3.2. Coincell Düzenekte Asimetrik Süperkapasitörler

Şekil 4-30'da coincell ASC cihaz için 0 ile 1.6 V potansiyel aralığında 5−100 mV s^{-1} arasında değişen tarama hızlarında da CV eğrilerinin benzer şekli koruduğu, tarama hızlarının artmasına karşın bozulma göstermemiş olması coincell'de hazırlanan ASC cihazın da iyi kapasitif davranış özelliklerini korumasından kaynaklanır. Coincell cihazlarda kapasitans performansının çok düşük olması yapılan testlerde kablo bağlantıları, kaçak akımlar ile ilgili olabilir. ASC için yapılan eşdeğer devre modellemelerinde devre parametrelerinin 3-elektrotlu hücre düzeneğinde bulunan değerlere göre farklılık göstermesi 2-elektrotlu sistem ile grafit eletkrotun da devre parametlerine dahil olmasından kaynaklanır.

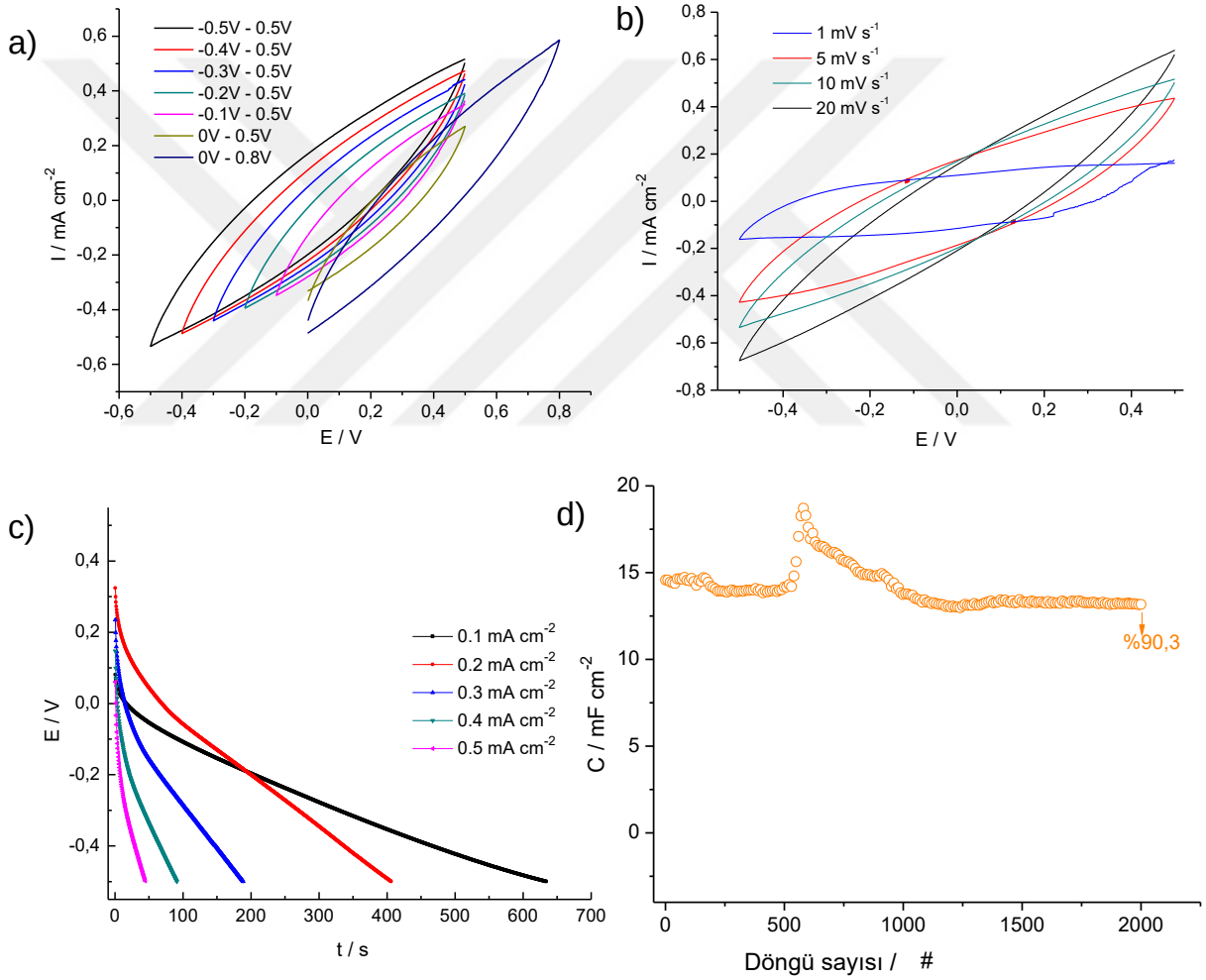


Şekil 4-30: G/Zn/Cu/NSCS+Al//G (coincell) için **a)** 10 mV/s tarama hızında 0V'dan 1.6V'a kadar optimum çalışma potansiyel aralığı için alınan CV eğrileri **b)** 1mV s^{-1}–20 mV s^{-1} tarama hızlarında 0V−1.6V potansiyel aralığında CV eğrileri, **c)** farklı akım yoğunluklarında deşarj eğrileri.



Şekil 4-31: G/Zn/Cu/NSCS+Al//G (coincell) için Gamry PWR800 şarj-deşarj ile yapılan **a)** farklı akım yoğunluklarında 13500 şarj-deşarja kadar süreklilik testi **b)** 20 mV s^{-1} tarama hızında 1 ve 13500 şarj-deşarj sonrası CV eğrileri **c)** ve **d)** farklı akım yoğunluklarında GCD eğrileri.

Yapılan denemelerde G/Zn/Cu/NSCS+Al için uygulanan ilk akım yoğunluğu değerleri bir kararlılığa gelene kadar değiştirilmiştir (Şekil 4-30c ve d). İlk 2500 şarj-deşarj 0.6 mA cm^{-2}'de alınabilmiş ancak 2500 şarj-deşarj sonunda aniden kapasitansta yüksek artış gözlenmiştir. 0.6 mA cm^{-2}'de uzun şarj ve deşarj süreleri ile testin uzun zaman alması nedeniyle akım yoğunlukları 1.6 mA cm^{-2} ve daha sonra yenien artan şarj-deşarj süresi nedeniyle 1.8 mA cm^{-2} ile devam edilmiştir. Bu akım değerinde 13500 şarj-deşarj sonunda kapasitansın korunmaya devam ettiği görülmüştür. G/Zn/Cu/PPy//G coincell cihazda ise 2000 şarj-deşarj sonunda kalan kapasitans oranı %90.3 olarak bulunmuştur (Şekil 4-32d).

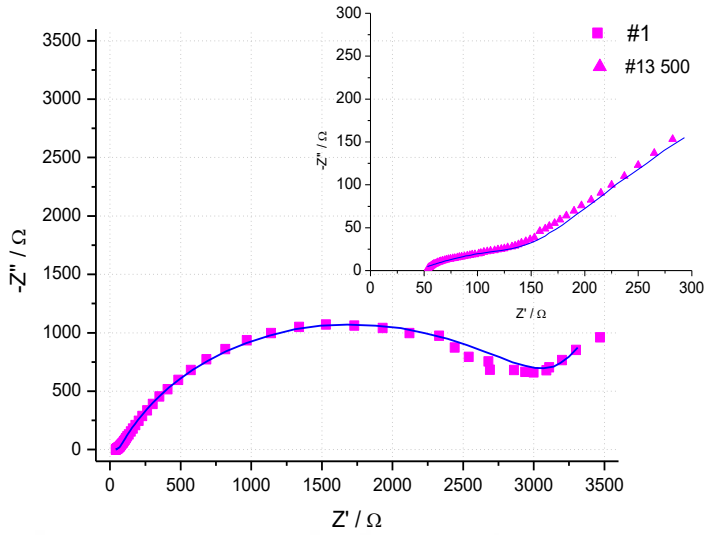


Şekil 4-32: G/Zn/Cu/PPy//G (coincell) **a)** 10 mV/s tarama hızında optimum çalışma potansiyel aralığı için alınan CV **b)** 1−20 mV s^{-1} tarama hızlarında -0.5−0.5V potansiyel aralığında CV eğrileri **c)** farklı akım yoğunluklarında deşarj eğrileri. Gamry PWR800 şarj-deşarj ile yapılan **d)** 0.1 mA cm^{-2}'de 2000 şarj-deşarj süreklilik testi.

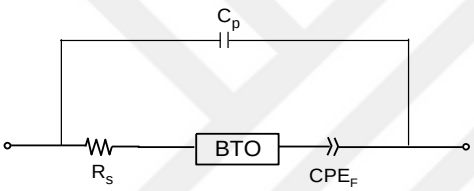
Coincell cihazlar için yapılan eşdeğer devre modellemeler ile her iki elektrotta da uzun şarj-deşarj sonrasında değişmeler olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 4-33'te gösterilen eşdeğer devre modeli ve parametre değerlerinden G/Zn/Cu/NSCS+Al//G'un gözenek içinde çözelti direncinin (r_m) 68.17 Ω'dan 620 Ω'a arttığı ancak yük transfer direncinin (r_k) 3340 Ω'dan 23.5Ω'a azaldığı görülür. Bu da gözeneklere zamanla daha fazla elektrolitin dahil olabildiğini göstermektedir. Eşdeğer devresine göre BTO parametrelerinden bulunan α değeri 0.74'ten 0.55'e değişirken gözenek derinliği (L) 1.07'den 308'e çıkar. Bu da şarj-deşarj döngüsünün artışı ile birlikte elektrolitlerin zamanla gözenek içlerine girdiğine, yapının gözeneklerinde zamanla açılmalar olduğuna işaret eder.

G/Zn/Cu/PPy//G coincell cihazda ise anormal difüzyonu gösteren BTO difüzyon devre elemanları bulunmamıştır ve bir FSW difüzyonun olduğu görülmüştür (Şekil 4-34). Bu difüzyon eşdeğer devrede bağlı Warburg devresi ile gösterilmektedir. Normal difüyon gözlenmesi yüzey üzerinde pürüzsüz polipirol nanotabakaların etkisinden kaynaklanabilir. Başlangıçta bir adsorpsiyon direnci (R_A) bulunurken 2000 şarj-deşarj sonunda desorpsiyon direnci (R_D) bulunmaktadır. Başlangıçta elektrolit girişinde ve zamanla elektrolitin tabakalar arasında redoks ürünlerinin çıkışının güçleştiği dolayısıyla malzemenin 2000 şarj-deşarj sonunda bozulmaya uğradığı anlaşılmaktadır.

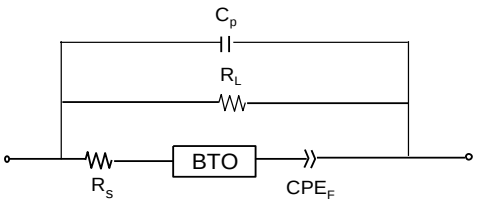
Paralel devre elemanları R_L (Faradaik parazitik etki ile kaçak akım, self deşarj) ve C_p iki elektrot arasında kalan hücrenin direncini ve kapasitansını göstermektedir. Elektrotların membran yüzeyine çok yakın yerleştirilmesi de R_L'nin yüksek frekanslarda oluşmasına neden olmuş olabilir (Buck ve Mundt, 1996b).



G/Zn/Cu/NSCS+Al #1

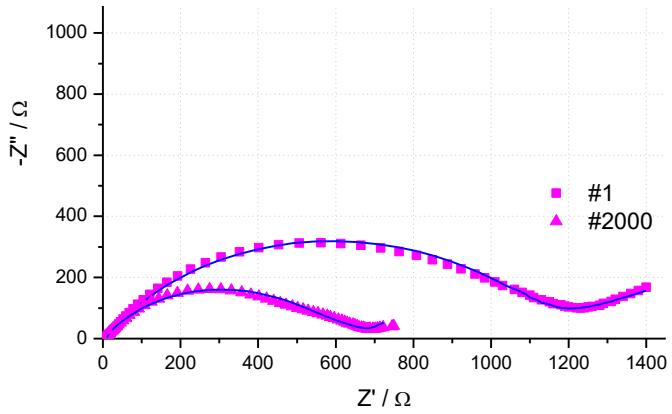


G/Zn/Cu/NSCS+Al #13 500

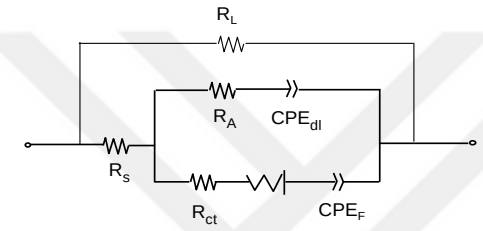


	G/Zn/Cu/NSCS+Al//G	
	#1	#13 500
R_s (Ω)	39.46	42.76
L	1.07	308
r_m (Ω)	68.17	620
r_k (Ω)	3340	23.5
q_m (S s^{α})	1.72E-04	4.24E-03
α	0.74	0.50
Q_F (S s^{α})	1.20E-02	4.69E-03
α_F	0.78	0.58
R_L (Ω)		1670
C_p (F)	8.27E-16	1.32E-14
χ^2	7.96E-04	4.90E-04

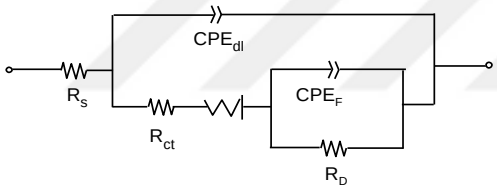
Şekil 4-33: G/Zn/Cu/PPy//G (coincell) için Nyquist deneysel veriler (kırmızı noktalar) ile LEVM eşdeğer devre modele göre fit değerleri (mavi çizgi) ve devre parametre değerleri.



G/Zn/Cu/PPy #1



G/Zn/Cu/PPy #2000



G/Zn/Cu/PPy//G		
	#1	#2000
R_s (Ω)	3.50E-03	3.136
R_{ct} (Ω)	6.76	583.8
R_w (Ω)	1.86E-02	1.90E-02
τ (s)	2.67	1.68
φ	1.00	1.00
Q_F (S s^{α})	7.19E-06	9.76E-04
α_F	0.64	0.54
Q_{dl} (S s^{α})	1.14E-03	6.17E-06
α_{dl}	0.39	0.63
R_A (Ω)	1960	
R_D (Ω)		94.17
R_L (Ω)	2,760	
χ^2	7.35E-04	8.17E-04

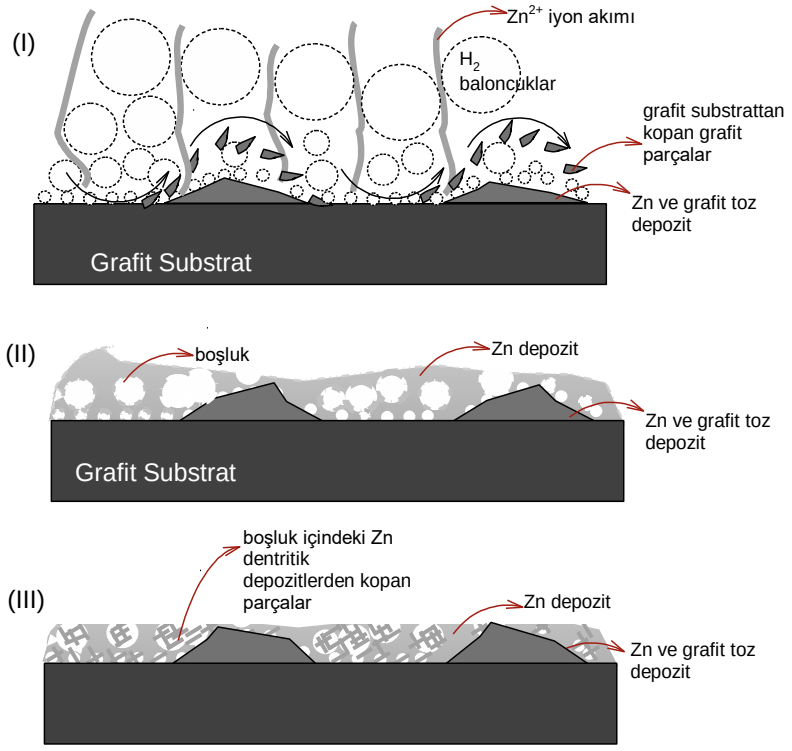
Şekil 4-34: G/Zn/Cu/PPy//G (coincell) için Nyquist deneysel veriler (kırmızı noktalar) ile LEVM eşdeğer devre modele göre fit değerleri (mavi çizgi) ve devre parametre değerleri.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1. TARTIŞMA

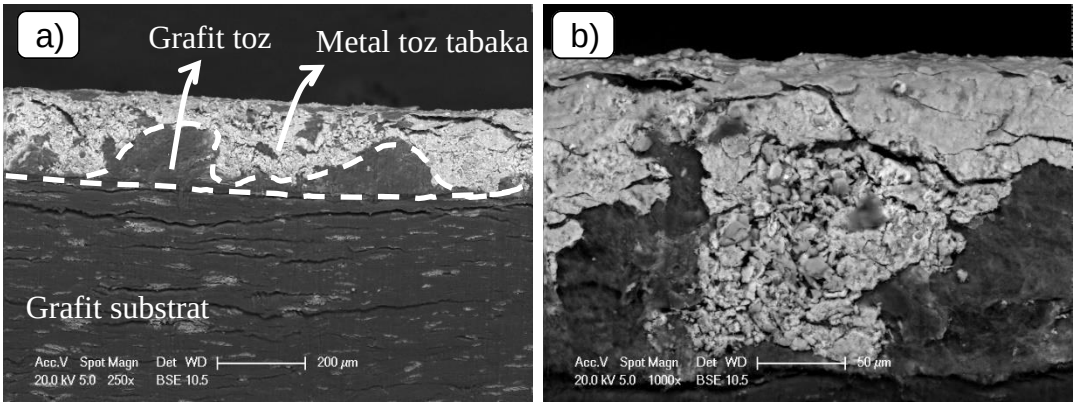
Bu çalışmada grafit substratların modifikasyonu çinko ve bakır tuzlarını içeren elektrolit çözeltilerinde elektrodepozisyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Elektrot aktif malzemeler hazırlanan bu modifiye grafit substratlar üzerinde hidrotermal sentezle büyütülmüştür. FTIR ve EDS analizlerinden Ni ve Co geçiş metalleri ile hazırlanan ikili metal hidroksitlerin α-Ni-Co LDH olduğu görülmüştür. Bu yapıya Al^{3+} katkılama ile Al^{3+} iyonlarının Ni-Co LDH yapıya dahil olarak ve α-Ni-Co-Al LDH yapıların sentezlendiği FTIR analizlerinden anlaşılmaktadır. LDH tabakalar arasında OH^- ve SO_4^{2-} ve CO_3^- anyonları ile su moleküllerinin bulunması da bu tabakaların geniş aralıklı olduğuna işaret etmektedir. Geniş aralıklı LDH tabakalar ise elektrolit iyonlarının tabakalar arasına daha kolay giriş yapabilmesini ve elektrokimyasal aktivitenin artmasını sağlar (Wei ve diğ., 2017). Ayrıca LDH tabakalar arasındaki su molekülleri yapının 'amorf yapıştırıcı' gibi davranmasına neden olur (Hall ve diğ., 2015). Düşük kristal yapı ve yapısal düzensizlikle birlikte sentezlenen Ni-Co LDH ve Ni-Co-Al LDH elektrot aktif malzemeleri substrat yüzeye daha iyi adaptasyon (Ede ve diğ., 2017) ve dolayısıyla iyi elektriksel temas ve elektrokimyasal performans göstermesini sağlamıştır.

Grafit substrat üzerinde Zn elektrodepozsiyonu ile pürüzlü ince film tabakanın olası oluşum aşamaları şematik olarak Şekil 5-1'de gösterilmektedir: (I) Yüksek akım yoğunluklarında substrat yüzey üzerinden salınan yoğun hidrojen baloncukları metal depozitlerin oluşturulmasında negatif dinamik şablon işlevi görür, akım çizgileri hidrojen baloncukları arasında yoğunlaşarak metal nükleasyonları oluştururlar. Bu arada ortamın dinamik koşullarında grafit yüzeyden aşınarak dağılan grafit parçaları konvektif hareket ile yüzey üzerinde dalgalı bir formda grafit toz yığınları oluşturur. (II) Bu aşamadan sonra metal büyüme ve metal depozisyon meydana gelir. (III) Grafit toz kümelenmelerinin arasındaki bölgede hidrojen gazı baloncuklarının üzerinde dentritik Zn depozitler bulunur. Ancak clektrot yüzeyde meydana gelen şiddetli hidrojen oluşumu sonucunda dendritik elektrodepozitler mekanik etkiler ya da büyüme sırasındaki koplamalar neticesinde toz haldeki depozitleri oluşturur (Montemor ve diğ., 2016).



Şekil 5-1: G/Zn elektrotun elektrodepozisyon ile oluşum aşamaları.

Şekil 5-2'de G/Zn/Cu/NSCS+Al elektrot örneğinin kesitten alınan SEM görüntüsünde grafit substrat üzerinde oluşturulan ~150 µm kalınlıklı pürüzlü ince film tabakası görülmektedir.



Şekil 5-2: a) ve **b)** Elektrodepozisyon yöntemi ile hazırlanan G/Zn/Cu/NSCS+Al elektrodun kesitten alınan farklı büyütmelerdeki SEM görüntüsü.

Sentezlenen Ni-Co LDH ve Ni-Co-Al LDH yapıların morfolojileri üzerinde grafit substratların Zn ve Cu ile modifikasyonlarının, hidrotermal sentezde kullanılan metal SO_4^{2-} ve NO^{3-} anyonlarının ve Al^{3+} katkılamanın etkilerinin olduğu SEM ve EDS haritalama analizlerinde de görülmüştür:

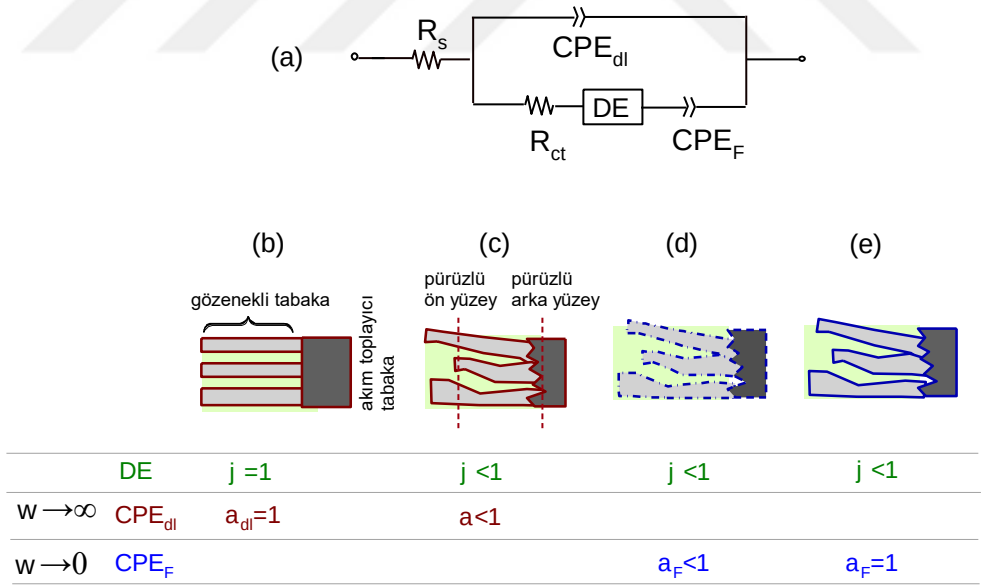
1) Grafit modifikasyonlarının etkisi: Modifiye edilmemiş grafit substrat üzerinde yüzeye dik ve yoğun biçimde dizilmiş mikrotabakalar oluşmuştur. Benzer mikrotabaka yoğunluğu modifiye edilmiş grafit substrat üzerinde gözlenmemiştir.

2) Hidrotermal sentezde SO_4^{2-} ve NO^{3-} anyonlarının etkisi: $Co(NO_3^-)_2$ ile sentezde, $Co(SO_4^{2-})$ ile yapılan senteze göre oluşan mikroplaka yoğunluğunun az olması sentez sırasında nükleasyon ile oluşan partiküllerin daha az olmasından kaynaklanmış olabilir. Nükleasyon yoğunluğunun artmış olması ise hidrotermal reaksiyonun hızının başlangıç aşamalarında yüksek olduğunu gösterir. Ortamda daha fazla OH^- iyonunun bulunması reaksiyon hızını arttırır.

3) Al^{3+} katkılamanın etkisi: G/NSCS+Al örneğinde mikroplakaların oluştuğu ancak mikroplakalar üzerinde bir nanoplaka büyüme olmadığı gözlenmiştir. Bu da hidrotermal sentezin nükleasyon aşamasından sonraki aşamalarında Al^{3+} difüzyonunun etkili olduğunu göstermektedir. G/Zn/Cu/NSCS+Al elektrotta ise kıvrımlı ince film tabaka tüm yüzeyi kaplamış görünmektedir. Bu durum yüzey üzerinde hidrotermal reaksiyonun henüz başlangıç aşamalarından itibaren Al^{3+} iyonlarının metal Zn ve Cu kaplanmış yüzeyden kolay ve hızlı difüzlenmesinden, dolayısıyla mikroplaka morfolojinin oluşmasını engellemesinden kaynaklanabilir. Bir diğer olasılık Al^{3+} iyonlarının hızlı difüzyonunun tersine yavaş difüzyonudur. Grafit katmanlar arasındaki Cu ve Zn metalleri Al^{3+} difüzyonunu engelleyerek daha çok miktarda Al^{3+} iyonlarının Ni-Co LDH yapıya dahil olmasını ve NiCoAl-LDH yapının amorf yapıda olmasını sağlamış olabilir. Bu noktada Al^{3+} difüzyon etkisinin aydınlatılması bakımından daha detaylı çalışmalara ihtiyaç vardır.

Ni-Co LDH ve Ni-Co-Al LDH örnekler için redoks piklerin birleşmesi ile piklerde genişlemeyle birlikte CV eğrisi altında kalan alanda ve dolayısıyla kapasitansta artış görülür. Hem nikel hem de kobalt iyonları Ni^{2+}/Ni^{3+} ve Co^{2+}/Co^{3+} redoks reaksiyonları ile yük depolama mekanizmasına katkıda bulunur. Ni iyonları redoks kapasitif katkı sağlarken, Co iyonları elektronik iletkenliği arttırarak sinerjetik bir etki ile elektrot malzemesinin kapasitif özelliklerini artmıştır (Montemor ve diğ., 2016).

Bu tez çalışmasında ayrıntılı biçimde değerlendirilen eşdeğer devre modellemelerinden elektrotların ve ASC cihazların, süperkapastör performaslarına etki eden parametrelerin saptanmasında yararlanılmıştır. Genel olarak kullanılan devre modeli Şekil 5-3a'deki gibidir. Bu devrede kullanılan devre elemanları ile yapı arasında ilişki Şekil 5-3'de gösterilen şema ile açıklanmıştır: DE devre elemanı Warburg ($\varphi=1$) ya da anormal difüzyon ($\varphi<1$) elemanlarını göstermektedir. Yüksek frekanslarda çift tabaka kapasitansı bulunur. Şekil 5-3b'da yüksek frekansalarda akım toplayıcı arka yüzey ile elektrokatif malzemenin elektrot ile temasta olduğu ön yüzey pürüzsüz yüzeylerdir. Şekil 5-3c'de ise ön ve arka yüzeyler pürüzlü yüzeylerdir, bu nedenle çift tabaka kapasitansı bir CPE_{dl}'dir. CPE_{dl} devre elemanı yüksek frekanslarda (10^3–10 Hz) ulaşılabilen pürüzlü yüzeylerin kapasitif durumunu göstermektedir. Düşük frekanslarda ise psödapasitans bulunmaktadır. Şekil 5-3c'de pürüzlü yüzeyde adsorpsiyon vs. prosesler nedeniyle $\alpha<1$'dir. Şekil 5-3e'de pürüzsüz yüzeyde kapasitif kayıp olmadığından ideal kapasitiftir ($\alpha=1$). CPE_F tüm kapasitif alanlara ulaşılabildiği ve faradaik reaksiyonların oluşturduğu psödokapasitif durumu yansıtır. CPE_F düşük frekanslarda ($10–10^{-2}$ Hz) ölçülen limit kapasitanstır. Dolayısıyla CPE_F gözenek içi dahil tüm yüzeyin özelliklerini yansıtır.



	DE	j =1	j <1	j <1	j <1
w ⟶∞	CPE_{dl}	a_{dl}=1	a<1		
w ⟶0	CPE_F			a_F<1	a_F=1

Şekil 5-3: (a) Bu çalışmada kullanılan genel eşdeğer devre. Yüksek frekanlarda çift tabaka kapasitansı için elektrolit/aktif malzeme/akım toplayıcı malzemede bulunan pürüzsüz **(b)** pürüzlü arayüzeyler **(c)**; düşük frekanslarda psödokapasitans için sinyalin ulaştığı tüm pürüzlü **(d)** pürüzsüz **(e)** yüzeylerin şematik gösterimi.

Tablo 5-1'de grafit üzerinde sentezlenen Ni-Co LDH örnekler ile Ni-Co-Al LDH elektrotların elektrokimyasal performansları ile eşdeğer devre modellemelerinden bulunan parametre değerleri özetlenmiştir. Tüm örneklerde LEVM fit programı ile yapılan modellemelerde DE elemanları için FSW kullanılmıştır. FSW devre elemanı için $\varphi<1$ bulunması örneklerde bloklayıcı anormal difüzyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Bu ise malzemenin gözenekli, kıvrımlı morfolojisinden kaynaklanmaktadır.

Tablo 5-1: Grafit üzerine metal kaplamalı elektrotlar için süperkapasitör parametrelerinin karşılaştırması*.

	G/CN	*G/CS*	*G/NS*	*G/NSCN*	*G/NSCS*	*G/NSCS+Al*
R_s *(Ω)*	1.126	1.49	4.58	5.73	3.05	3.96
R_{ct} *(Ω)*	0.64	~0	1.79	15.15	~ 0	0.42
R_w *(Ω)*	25.76	18.25	19.98	30.4	9.52	15.75
α_{dl}	0.77	0.98	0.56	0.48	1	1
α_F	0.95	0.78	0.75	0.91	0.59	0.72
φ	0.74	0.70	0.63	0.75	0.63	0.70
τ *(s)*	6.93	8.59	1.96	7.47	0.82	5.28
Q_{dl} *(S* s^{α}*)*	1.64E-03	2.42E-04	9.26E-03	1.191E-02	7.868E-05	2.790E-04
Q_F *(S* s^{α}*)*	0.196	0.161	0.108	0.161	0.105	0.126
C_A *(mF* cm^{-2}*)*	582 (20 mA)	651	417	452	1048	1453
%C				47	48	66
%η	94 (t_d~10)	95	85	55	69	54
R_L	195	-	-	492	-	-

* C_A için 10 mA cm^{-2}'de, %C için 10 mA cm^{-2}'den 40 mA cm^{-2}'ye azalan kapasitans değerleri ve %η için yaklaşık 100 s süren deşarj sürelerindeki GCD verilerinden (Tablo 4-3) alınmıştır.

En düşük R_w ve τ değerine sahip G/NSCS'de iyonların gözeneklerden en hızlı yük transportunu sağlayabildikleri anlaşılır. Hem G/NSCS ve hem de G/NSCS+Al için her iki eletkrotta da $\alpha_{dl}=1$'dir. Ancak Al^{3+} katkılama ile C_{dl}'nin daha yüksek olması ön yüzeyin ve gözenek duvarlarının daha düşük fraktal boyutlu olmasından kaynaklanır. GCD ile bulunan alan kapasitans değerinin de G/NSCS'de G/NSCS+Al elektrota göre düşük olması G/NSCS'nin gözenekli yapısından kaynaklanmaktadır.

En yüksek R_S'nin yoğun gözenekli morfolojiye sahip G/NSCN'de olduğu görülmektedir. G/NSCN elektrotta mikrotaplakaların yüzeylerinde oluşan nanoplakalar ile birlikte mikro yapının kalınlığını arttırmış görünmektedir. Bu ise elektrolitin önce mikroplakalara sonra da akım toplayıcı katmana ulaşma süresini arttırır. Düşük frekanslarda daha fazla zaman olduğundan uzun süre iyonik difüzyon ile kapasitörlerde yük depolama sağlanabilir. Bunun

gerçekleşmesi ulaşılabilen kapasitif bölge sayısına ve gözenek içindeki iyon yoğunluğuna bağlıdır. G/NSCN'de bulunan α_F=0.91 değeri gözenek içi duvarlarının daha pürüzsüz olduğunu gösterir. Ancak bulunan yüksek R_w ve R_S nedeniyle gözenek içlerinde iyon yoğunluğunun azlığına ve dolayısıyla düşük kapasitans sonuca neden olur. Diğer elektrokimyasal karakterizasyonlarda da G/NSCN için görülen yüksek ESR değeri yüksek oranda gözenekli yapısı ile elektrolitin gözeneklere girişinde bir dar boğaz etkisi ile yüksek dirence neden olmasından kaynaklanır (Risović ve diğ., 2008). Bu yapı aynı zamanda düşük % kalan kapasitans oranlarına neden olmaktadır. Düşük % kalan kapasitans oranları iyonların elektrolit çözeltisinden elektrot aktif malzemesinin yüzeyinden iç kısımlarına doğru difüzyonun azalması nedeniyle görülmektedir (Huang ve diğ., 2018).

Tablo 5-2'de modifiye grafit üzerinde sentezlenen Ni-Co-Al LDH elektrotların elektrokimyasal performansları ile eşdeğer devre modellemelerinden bulunan parametre değerleri özetlenmiştir.

Tablo 5-2: Modifiye grafit üzerine metal kaplanan elektrotlar için süperkapasitör parametrelerinin karşılaştırması*.

	G/NSCS+Al	***G/Zn/NSCS+Al***	***G/Zn/Cu/NSCS+Al***
R_s **(Ω)**	3.96	3.46	2.41
R_{ct} **(Ω)**	0.42	0.076	0.19
R_w **(Ω)**	15.75	9.5	4.55
α_{dl}	1	1	1
α_F	0.72	0.63	0.61
φ	0.70	0.71	0.88
τ **(s)**	5.28 s	2.91 s	1.25 s
Q_{dl} **(S** s^{α}**)**	2.790E-04	6.194E-05	**1.272E-03**
Q_F **(S** s^{α}**)**	0.126	0.082	0.082
C_A **(mF** cm^{-2}**)**	1652	1350	2173
%C	59	63	84
%η	54	61	96
R_L	-	-	316.88

***** C_A için 5 mA cm^{-2}'de, %C için 5 mA cm^{-2}'den 40 mA cm^{-2}'ye azalan kapasitans değerleri ve %η için yaklaşık 100 s süren deşarj sürelerindeki GCD verilerinden (Tablo 4-3) alınmıştır.

Al^{3+} ile grafit substrat üzerine yapılan modifikasyonların elektrokimyasal prosesler üzerindeki etkileri şu şekilde özetlenebilir:

1) Hızlı difüzyon: Yapılan eşdeğer devre modellemeleri ve ile tüm örneklerde gözenekli yapının ve anormal difüzyonun olduğu anlaşılmaktadır. Ni-Co-Al LDH yapılarda substrat modifikasyonuna göre görülen en önemli farklılık R_W'de görülmektedir. En düşük R_W, G/Zn/Cu/NSCS+Al elektrot için bulunmuştur. Bu da iyonların tabakalardan kolay difüzlendiklerini göstermektedir. Difüzyonel zaman sabitlerindeki (τ) farklılıklar elektrotlardaki morfolojik yapıya bağlıdır ve malzemenin gözenek derinlikleri (eşitlik (2.32)) hakkında bilgi vermektedir. Bu elektrot için τ değerinin 1.25 s ile diğer elektrotlara göre en düşük değeri göstermesi yapının gözenekli ancak derin olmayan gözeneklere sahip olduğu 0.88 olarak bulunan φ değeri ile de desteklenir. Fraktal boyut hesaplamalarında kullanılan eşitlik (2.20) ile bulunan D_f =2.1 fraktal boyut SEM görüntülerinde de açıkca görülmektedir (Şekil 4-7). Yapılan modifikasyonlar ile G/Zn/Cu substrat üzerindeki aktif tabakanın düşük fraktal boyutlu kıvrımlı film morfolojisi sayesinde kısa difüzyonal sabiti ve hızlı hifüzyon sağlanmış, bu da kapasitansın yüksek olmasını sağlamıştır.

2) Düşük ESR: G/Zn/Cu/NSCS+Al örneğinde ise G/CS elektrottan sonra en düşük ESR görülmektedir. G/Zn/Cu/NSCS+Al elektrotta ESR'nin düşmesinde yüksek elektriksel iletken kobalt ile metal katkılamaların etkisi bulunmaktadır.

3) Yüksek kapasitans: Grafit akım toplayıcı substrat üzerine yapılan çinko ve bakır ince film kaplamaların kapasitansta artış sağladığı görülmüştür. 5 mA cm^{-2}'de 2173 mF cm^{-2} ile en yüksek alan kapasitans hızlı difüzyon, düşük ESR gibi özellikler gösteren G/Zn/Cu/NSCS+Al elektrotta bulunmuştur.

4) Yüksek % kalan kapasitan oranı: G/Zn/Cu/NSCS+Al elektrotun 5 mA cm^{-2}'den 50 mA cm^{-2}'e % 86 ile en yüksek % kalan kapasitans oranına sahiptir. Dolayısıyla G/Zn/Cu/NSCS+Al elektrotun ultra ince ve kıvrımlı yapısı ve amorf hiyerarşik gözenekli yapısının bir sonucu olarak hızlı elektron ve iyon trasportu sağlamıştır.

5) Yüksek şarj-deşarj ömrü: G/Zn/Cu/NSCS+Al//G coincell cihazlar ile yapılan süperkapasitör performans sonuçları şarj-deşarj döngüsü sayısının artışı ile birlikte elektrolitlerin zamanla gözenek içlerine girdiğine, yapının gözeneklerinde zamanla genişlemenin olduğuna işaret eder. 0.6−1.8 mA cm^{-2} arasında akım yoğunluklarında 13500 şarj-deşarj sonunda kapasitansın korunmaya devam ettiği, bir bozulmanın olmadığı ve dolayısıyla malzemenin yüksek kararlı olduğu görülmüştür.

5) Kaçak Akımlar: G/Zn/Cu/NSCS+Al'un eşdeğer devre modellemesinde de R_L 316.88 Ω gibi yüksek bir değer olarak bulunmuştur. Elekrot örneklerin bazılarında görülen kaçak akım 3-elektrotlu düzeneklerde şarj sırasındaki yük dağılım prosesi ile ilgili olabilir. Malzemesinin dış kısmı iç kısmından daha hızlı şarj olduğunda iç ve dış yüzeyler arasında oluşan potansiyel fark yük dağılımının eşitlenmesi için malzemede bir sürücü kuvvete ve yeniden yük dağılımına yol açar. Bu yeniden yük dağılımı prosesi düşük %η'e neden olmuştur. Genel olarak Al^{3+} katkılı örneklerin hepsinde bu durum gözlenmiştir. Sürekli kaplama üzerinde çatlakların bulunması da kaçak akımlara neden olabilmektedir. Coincell düzeneklerde görülen yüksek kaçak akımlar ise pozitif ve negatif elektrotlar arasındaki kısa devreye neden olan noktaların bulunmasından kaynaklanmış olabilir.

G/Zn/Cu/NSCS+Al//G cihazdaki hem yüksek kaçak akımlar, hem de negatif elektrot olarak grafitin kullanılması cihaz performansını etkilemiştir. Grafit maliyeti en düşük olan elektrot olması bakımından önemlidi ancak negatif elektrot olarak farklı bir elektrot kullanımı daha yararlı olabilir.

Polipirol ince filmlerin kaplanmasında G/Zn/Cu elektrotlar ideal substrat olarak davranarak, gözenekli ve geniş yüzeyli tabakalı polipirol ince film yapının kuvvetli şekilde tutunmasını sağlamıştır. Bunun sonuncunda PPy malzemenin modifiye elektrotlar ile daha iyi kapasitif özellik sergilediği görülmüştür. % CR hem G/Zn ve hem de G/Zn/Cu elektrotlarda modifiye edilmemiş grafit substrat kullanımına göre daha yüksek bulunmuştur. G/Zn/Cu/PPy için kapasitans 5 mA cm^{-2}'de 1621 mF cm^{-2} bulunmuştur. G/Zn/Cu/PPy//G coincell cihazda başlangıçta tabakalı yapıların arasına elektrolit girişinde oluşan adsorpsiyon direnci düşük % CR'ye neden olmuştur. Elektrolitin bir desorpsiyon direnci ile tabakalar arasında redoks ürünlerinin çıkışının güçleşmesi de tabakalı yapının oluşturduğu bir dezavantajdır. Malzemenin 2000 şarj-deşarj sonunda kapasitansındaki azalma ise yapının zamanla bozulmaya uğradığını göstermektedir.

5.2. SONUÇ

Bu çalışmada yüksek kapasitif, ucuz maliyetli, toksik özellik barındırmayan ikili Ni-Co LDH ve ve üçlü Ni-Co-Al LDH yapılar hidrotermal sentez yöntemi ile ve PPy malzemeler elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Elektroaktif malzemelerin sentezinde kullanılan hem hidrotermal hem de elektropolimerizasyon yöntemleri substratlar üzerinde herhangi bir bağlayıcı malzeme kullanmadan tek aşamada gerçekleşen kolay sentez yöntemleridir. Malzemelerin düşük ohmik direnç, yüksek kapasitans ve yüksek enerji ve güç verimliliği sağlaması amacıyla grafit substratların modifikasyonları çinko ve bakır elektrokimyasal depozisyon ile yapılmıştır. Sentezlenen malzemeler üzerinde yapılan karakterizasyonlar ve testler ile şu sonuçlar elde edilmiştir:

1) Grafit yüzey üzerine yapılan çinko ve bakır elektrokimyasal depozisyonları hem yüzeyde makro pürüzlülük hem de ESR'nin azalmasını sağlamıştır.

2) Ni-Co LDH sentezlerinde aynı nikel ve kobalt sülfat tuzlarının kullanılması hidrotermal reaksiyon hızının artmasına ve bunun sonucunda elektrot iyonlarının difüzyonunu kolaylaştıran morfolojilerin oluşmasına neden olmuştur.

3) Al^{3+} katkılama daha geniş aralıklı LDH yapıya neden olmuştur. Dolayısıyla eletkrolit iyonlarının LDH tabakalar arasına daha kolay giriş yapabilmesini ve elektrokimyasal aktivitenin artmasını sağlamıştır. Amorf yapı ise substrat yüzeye daha iyi adaptasyon ve daha iyi elektriksel temas ve dolayısıyla yüksek elektrokimyasal performas göstermesini sağlamıştır.

4) G/Zn/Cu/NSCS+Al elektrotunun yüzeyinde oluşan ultrainces nanotabakalar geniş elektrot/elektrolit arayüzey ve dolayısıyla çok sayıda elektroaktif yüzey alanı sağladığı, düşük fraktal boyuta sahip morfolojisinin de elektrolit iyonlarının difüzyonunu kolaylaştırdığı anlaşılmaktadır. Bulunan kapasitans değerleri ortalama bir değerdedir ancak süperkapasitör uygulamalarında önemli bir performans kriteri olan uzun şarj-deşarj ömrü, yapılan modifikasyonlar sonucu mekaniksel dayanımı yüksek kararlı yapıda olduğu anlaşılan G/Zn/Cu/NSCS+Al//G ASC'de oldukça yüksek bulunmuştur (Tablo 5-3).

5) PPy psödokapasitör olarak grafit ve modifiye grafitler üzerinde hazırlanan elektrotlar için elektrokimyasal performansları incelenmiş ve en yüksek kapasitans değeri 5 mA cm^{-2}'de 1621 mF cm^{-2} ile G/Zn/Cu/PPy için bulunmuştur. G/Zn/Cu/PPy elektrot malzemesinin daha fazla yüzeysel elektroaktif bölge sağlayabilen tabakalı morfolojide sentezlendiği görülmüştür. G/Zn/Cu/PPy//G ASC'de düşük oran kapasitenin görülmesi elektrolit malzemenin iç bükey tabakalı morfolojinin etkisi ile reaksiyon için giriş ve çıkışının sınırlı olmasından ve uzun şarj-deşarj sonrası, doping/dedopingi sırasındaki çekme ve kırılmalar ile yüksek potansiyellerdeki bozulmalardan kaynaklanmıştır. Grafit kullanımı sayesinde PPy yapının elektriksel iletkenliğinde artış göstermesi sağlanarak literatür çalışmalarında gösterilen kapasitans değerlerine göre oldukça yüksek kapasitans elde edilmiştir (Tablo 5-4).

Tablo 5-3: Son yıllarda literatürde Ni-Co LDH'lerin sentez yöntemleri, morfolojileri ve elektrokimyasal performansları ve bu tez çalışmasının sonucu ile karşılaştırması.

Sentez yöntemi ve yapı	Performans	Referans
Elektrodepozisyon NF/Co-Ni LDH	1588 F g^{-1} @0.5 A g^{-1} ASC: 425 W kg^{-1}–34.5 Wh kg^{-1} % CR=85.4 (#5000)	Wei ve diğ., 2017
Hidrotermal: (NF/Grafen) Elektrodepozisyon**:** Ni-Co-S (NF/Grafen/Ni-Co-S)	2526 F g^{-1} @2 A g^{-1} ASC: % CR=77 (#2000)	Miao ve diğ., 2017
Hidrotermal Co-Ni-S	1102 F g^{-1} @1 A g^{-1} % CR=68.5 (1 A g^{-1} → 10 A g^{-1}) ASC: 10.2 kW kg^{-1}–16.7 Wh kg^{-1}	Rajesh ve diğ., 2018
Mikrodalga Co-Ni-S	247 mAh g^{-1} @8 A g^{-1} ASC: 800 W kg^{-1}–67.7 Wh kg^{-1} % CR=82 (#10000)	Rafai ve diğ., 2019
Hidrotermal (Zn katkılı) NF/Co-Ni-Zn	1172 C g^{-1} @1 A g^{-1} ASC: 372.8 W kg^{-1}–84.2 Wh kg^{-1} % CR=78.8 (#2500)	Wu ve diğ., 2019
Hidrotermal (Al katkılı) CC/Ni(nanotüp)/Co-S-Al	2434 F g^{-1} @1 A g^{-1} %C=72.3 (1 A g^{-1} →@100 A g^{-1}) ASC: 65.7 Wh kg^{-1} % CR=90.6 (#10000)	Huang ve diğ., 2018
Hidrotermal (Cu katkılı) NF/Co-Cu	2.28 F cm^{-2} @5 mA cm^{-2} ASC: 917 mF cm^{-2} @5 mA cm^{-2} % CR=83.2 (#10000)	Sun ve diğ., 2018
Hidrotermal Ni-Co LDH	2682 F g^{-1} @3A g^{-1} % CR=63.6 (3 A g^{-1} →20 A g^{-1}) ASC: 188 Wh kg^{-1}–1499 W kg^{-1} % CR=85 (#5000)	Cheng ve diğ., 2014
Hidrotermal Ni-Co LDH	2.3 F cm^{-2} @2 mA cm^{-2} % CR=67.5 (2 mA cm^{-2} →90 mA cm^{-2}) ASC: 41.3 kW kg^{-1} – 47 Wh kg^{-1} % CR=68 (#2000)	Huang ve diğ., 2013
Elektrodepozisyon: G/Zn/Cu Hidrotermal: (Al katkılı) Ni-Co-Al LDH G/Zn/Cu/NSCS+Al	2.17 F cm^{-2} (779 F g^{-1}) @5 mA cm^{-2} % CR=87 (5 mA cm^{-2} →75 mA cm^{-2}) ASC: 11.9 Wh kg^{-1} – 286 W kg^{-1} % CR=100 (#13500)	Bu çalışmada

Tablo 5-4: Literatürde PPy nanokompozitlerin elektrokimyasal performansları ve bu tez çalışmasının sonucu ile karşılaştırması.

Yapı	Performans	Referans
Polipirol nanotel	699 F g^{-1} @1 A g^{-1} % CR=81.5 (1 A g^{-1} → 20 A g^{-1}) SC: 140 F g^{-1} @1 A g^{-1} 13 kW kg^{-1} − 26.6 Wh kg^{-1} % CR=80.1 (#5000)	Huang ve diğ., 2015
Polipirol/grafen oksit (PPy/GO) nanokompozit	ASC: 22.8 mF cm^{-2} @0.1 mA cm^{-2} % CR=70 (0.1 mA cm^{-2} → 2 mA cm^{-2})	Zhou ve diğ., 2014
PPy-$Cu(OH)_2$ nanokompozit	192.8 F g^{-1} @0.2 mA cm^{-2}	Thakur ve Lokhande, 2017
G/Zn/Cu/PPy	1621 mF cm^{-2} @5 mA cm^{-2} % CR=17 (5 mA cm^{-2} → 20 mA cm^{-2}) ASC: 196 mF cm^{-2} @0.5 mA cm^{-2} % CR=27 (0.5 mA cm^{-2} → 5 mA cm^{-2})	Bu çalışmada

Bu çalışmada günümüz süperkapasitör araştırmalarında en sık değinilen Ni-Co LDH ve PPy ile substrat ve aynı zamanda akım toplayıcı grafit malzeme üzerinde durulmuştur. Kapasitansın dolayısıyla enerji yoğunluğunun arttırılması için yapılan her bir parametre değişikliği karşılığında morfolojinin farklılık göstermiş olduğu görülmüştür. En önemlli bulgulardan biri esnek gözenekli yapıların (bu çalışmada G/Zn/Cu/NSCS+Al elektrot) tabakalı morfolojilere göre daha yüksek şarj-deşarj döngü sayısında yüksek kararlılık göstermiş olmasıdır. Bu yapıda alüminyum difüzyonun etkili olduğu düşünülmektedir. İleride yapılacak olan çalışmalarda da bu tür yapılar üzerinde difüzyon etkileri araştırılabilir.

PPy p-tipi bir iletken polimer malzeme olduğundan G/Zn/Cu/PPy elektrot negatif elektrot olarak kullanılabilir. PPy'ün negatif elektrot olarak performansında artış sağlaması için ilave modifikasyonlar denenebilir, yüksek güç uygulamaları için hızlı şarj-deşarj performaslarında çalışmaları olanaklı hale getirilebilir.

KAYNAKLAR

Bard, A. J., & Faulkner, L. R., 2001, Electrochemical Methods Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons, Inc.

Basnayaka, P. A., Ram, M. K., Stefanakos, L., & Kumar, A., 2013, Graphene / Polypyrrole Nanocomposite as Electrochemical Supercapacitor Electrode : Electrochemical Impedance Studies. *Scientific Research*, *2*, 81–87.

Basnayaka, P.A., Ram, M.K., Stefanakos, E.K., Kumar, A., 2016, *Nanostructured Hybrid Graphene- Conducting Polymers for Electrochemical Supercapacitor Electrodes*, Handbook of Nanoelectrochemistry: Electrochemical Synthesis Methods, Properties and Characterization Techniques. In: Aliofkhazraei, M., Hamdy Makhlouf, A.S., (ed.), Chapter 15, SpringerReference, Switzerland, ISBN 978-3-319-15267-7 23-46, 479-502, https://doi.org/10.1007/978-3-319-15266-0

Bisquert, J., Garcia-belmonte, G., Bueno, P., Longo, E., & Bulho, L. O. S. (1998). Impedance of constant phase element (CPE) -blocked diffusion in film electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *452*, 229–234.

Brousse, T., & Daniel, B., 2015, To Be or Not To Be Pseudocapacitive ? *Journal of The Electrochemical Society*, *162*(5), 5185–5189.

Buck, R. P. (1992). Impedances of Thin and Layered Systems : Cells with Even or Odd Numbers of Interfaces. *Annals of Biomedical Engineering*, *20*, 363–383.

Buck, R. P., & Mundt, C. (1996). Aperiodic equivalent circuit for charge permeable thin-layer cells of symmetric , asymmetric types. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, *92*(20), 3947–3955.

Buck, R. P., & Mundt, C. (1996). General aperiodic equivalent circuit for charge permeable thin-layer cells of symmetric or asymmetric types. Part2. - Interfacial kinetics. *J. Chem. Soc.*, *92*(1), 4987–4992.

Chang, B., & Park, S. (2006). Integrated description of electrode/electrolyte interfaces based on equivalent circuits and its verification using impedance measurements. *Analytical Chemistry*, *78*(4), 1052–1060. https://doi.org/10.1021/ac051641l

Chen, H., Hu, L., Chen, M., Yan, Y., & Wu, L. (2013). Nickel – Cobalt Layered Double Hydroxide Nanosheets for High-performance Supercapacitor Electrode Materials. *Advanced Functional Materials*, 1–9. https://doi.org/10.1002/adfm.201301747

Conway, B. E., Birss, V., & Wojtowicz, J. (1997). The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors. *Journal of Power Sources*, *66*, 1–14.

Ede, S. R., Anantharaj, S., Kumaran, K. T., Mishra, S., & Kundu, S. (2017). One step synthesis of Ni/Ni(OH)2 nano sheets (NSs) and their application in asymmetric supercapacitors. *RSC Advances*, (7), 5898–5911. https://doi.org/10.1039/c6ra26584g

Eftekhari, A., 2018, The mechanism of ultrafast supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, *6*(7), 2866–2876. https://doi.org/10.1039/c7ta10013b

Faraji, S., & Ani, F. N., 2014, Microwave-assisted synthesis of metal oxide/hydroxide composite electrodes for high power supercapacitors - A review. *Journal of Power Sources*, *263*, 338–360. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.144

Fletcher, S., Black, V. J., & Kirkpatrick, I. (2014). A universal equivalent circuit for carbon-based supercapacitors. *Journal of Solid State Electrochemistry*, *18*(5), 1377–1387. https://doi.org/10.1007/s10008-013-2328-4

González, A., Goikolea, E., Andoni, J., & Mysyk, R. (2016). Review on supercapacitors : Technologies and materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *58*, 1189–1206. https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.249

Gupta, V., Gupta, S., & Miura, N. (2008). Potentiostatically deposited nanostructured Co_xNi_{1-x} layered double hydroxides as electrode materials for redox-supercapacitors. *Journal of Power Sources*, *175*, 680–685. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.09.004

Hall, D. S., Lockwood, D. J., Bock, C., Macdougall, B. R., & Lockwood, D. J. (2015). Nickel hydroxides and related materials : a review of their structures , synthesis and properties. *Proc. R. Soc. A*, *471*. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1098/rspa.2014.0792

Huang, L., Chen, D., Ding, Y., Feng, S., Wang, Z. L., & Liu, M., 2013, Nickel-Cobalt Hydroxide Nanosheets Coated on $NiCo_2O_4$ Nanowires Grown on Carbon Fiber Paper for High-Performance Pseudocapacitors. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, *5*, 11159–11162.

Huang, Z., Song, Y., Xu, X., & Liu, X. (2015). Ordered Polypyrrole Nanowire Arrays Grown on a Carbon Cloth Substrate for a High-Performance Pseudocapacitor Electrode. *ACS Applied Materials & Interfaces*, *7*, 25506–25513. https://doi.org/10.1021/acsami.5b08830

Huang, J., Xiao, Y., Chen, Y., Yuan, K., Wang, Y., Xu, Y., … Tan, L. (2018). When Al-Doped Cobalt Sulfide Nanosheets Meet Nickel Nanotube Arrays: A Highly Efficient and Stable Cathode for Asymmetric Supercapacitors. *ACS Nano*, *12*(3), 3030–3041. https://doi.org/10.1021/acsnano.8b00901

Jamnik, J., & Maier, J. (1999). Treatment of the Impedance of Mixed Conductors Equivalent Circuit Model and Explicit Approximate Solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, *146*(11), 4183–4188.

Jamnik, J., & Maier, J. (2001). Generalised equivalent circuits for mass and charge transport: chemical capacitance and its implications. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *3*(9), 1668–1678. https://doi.org/10.1039/b100180i

Lee, J., Liang, K., An, K., & Lee, Y. H., 2005, Nickel oxide/carbon nanotubes nanocomposite for electrochemical capacitance. *Synthetic Metals*, 150, 153-157.

Lehtimäki, S., Railanmaa, A., Keskinen, J., Kujala, M., & Tuukkanen, S., 2017, Performance, stability and operation voltage optimization of screen-printed aqueous supercapacitors. *Nature Publishing Group*, (April), 1–9.

Li, R., Hu, Z., Shao, X., Cheng, P., Li, S., & Yu, W. (2016). Large Scale Synthesis of NiCo Layered Double Hydroxides for Superior Asymmetric Electrochemical Capacitor. *Nature Publishing Group*,6:18737, 1–9. https://doi.org/10.1038/srep18737

Li, Y., Li, P., Xin, Z., Sun, Z., Cao, M., & Li, L., (2017). Hydrothermal Synthesis of Hierarchical Nickel- or Cobalt- Based Carbonate Hydroxides for Supercapacitor Electrodes. International Journal of Electrochemical Science, 12, 4016–4024.

Liu, L., Ma, K., Liu, F., & Zhang, X., (2015). Effects of Co / Ni Ratio on the Supercapacitive Properties of α -Form Hydroxides, 2448–2456.

Lokhande, C. D., Dubal, D. P., & Joo, O. S. (2011). Metal oxide thin film based supercapacitors. *Current Applied Physics*, *11*(3), 255–270. https://doi.org/10.1016/j.cap.2010.12.001

Miao, P., He, J., Sang, Z., Zhang, F., Guo, J., Su, D., Ji, H. (2017). Hydrothermal growth of 3D graphene on nickel foam as a substrate of nickel-cobalt- sulfur for high-performance supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, (Accepted Manuscript). https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.243

Montemor, M. F., Eugénio, S., Tuyen, N., Silva, R. P., Silva, T. M., Carmezim, M. J., 2016, *Nanostructured Transition Metal Oxides Produced by Electrodeposition for Application as Redox Electrodes for Supercapacitors*, Handbook of Nanoelectrochemistry: Electrochemical Synthesis Methods, Properties and Characterization Techniques. In: Aliofkhazraei, M., Hamdy Makhlouf, A.S., (ed.), Chapter 20, SpringerReference, Switzerland, ISBN 978-3-319-15267-7, 681-714, https://doi.org/10.1007/978-3-319-15266-0

Noori, A., El-kady, M. F., Rahmanifar, M. S., Kaner, R. B., & Mousavi, M. F. (2019). Towards establishig standart metrics for batteries , supercapacitors and beyond. *Royal Society of Chemistry*. https://doi.org/10.1039/c8cs00581h

Pajkossy, T., 2005, Impedance Spectroscopy At Interfaces Of Metals And Aqueous Solutions-Surface Roughness , CPE And Related Issues. *Solid State Ionics*, *176*, 1997–2003.

Pan, C.-J., Sarma, L.S., Hwang, B.-J., 2016, *Formation and Characterization of Bimetallic Nanoparticles in Electrochemistry*, Handbook of Nanoelectrochemistry: Electrochemical Synthesis Methods, Properties and Characterization Techniques. In: Aliofkhazraei, M., Hamdy Makhlouf, A.S., (ed.), Chapter 7, SpringerReference, Switzerland, ISBN 978-3-319-15267-7 23-46,169-240, https://doi.org/10.1007/978-3-319-15266-0

Patil, U. M., Sohn, J. S., Kulkarni, S. B., Lee, S. C., Park, H. G., Gurav, K. V., Jun, S. C., 2014, Enhanced Supercapacitive Performance of Chemically Grown Cobalt − Nickel Hydroxides on Three-Dimensional Graphene Foam Electrodes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, *6*, 2450–2458.

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

Rafai, S., Qiao, C., Naveed, M., & Wang, Z. (2019). Microwave-anion-exchange route to ultrathin cobalt-nickel-sulfide nanosheets for hybrid supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*. (Accepted Manuscript). https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.059

Rajesh, J. A., Park, J. H., Vinh Quy, V. H., Kwon, J. M., Chae, J., Kang, S. H., … Ahn, K. S. (2018). Rambutan-like cobalt nickel sulfide ($CoNi_2S_4$) hierarchitecture for high-performance symmetric aqueous supercapacitors. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *63*, 73–83. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.02.001

Razeeb, K.M., Hasan, M., Jamal, M., Mathewson, A., 2016, *Electrochemically Fabricated Nanostructures in Energy Storage and Conversion Applications*, Handbook of Nanoelectrochemistry: Electrochemical Synthesis Methods, Properties and Characterization Techniques. In: Aliofkhazraei, M., Hamdy Makhlouf, A.S., (ed.), Chapter 4, SpringerReference, Switzerland, ISBN 978-3-319-15267-7 23-46, 71-100, https://doi.org/10.1007/978-3-319-15266-0

Risović, D., Poljaček, S. M., Furić, K., & Gojo, M. (2008). Inferring fractal dimension of rough/porous surfaces-A comparison of SEM image analysis and electrochemical impedance spectroscopy methods. *Applied Surface Science*, *255*(5 PART 2), 3063–3070. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.08.106

Rizoug, N., Bartholomeus, P., & Le Moigne, P. (2010). Modeling and characterizing supercapacitors using an online method. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, *57*(12), 3980–3990. https://doi.org/10.1109/TIE.2010.2042418

Ruan, Y., Zha, D., Lv, L., Zhang, B., Liu, J., Ji, X., … Jiang, J. (2017). Al-doped β-NiS Mesoporous Nanoflowers for Hybrid-type Electrodes toward Enhanced Electrochemical Performance. *Electrochimica Acta*, *236*, 307–318. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.03.140

Sharifi-Viand, A., Mahjani, M. G., & Jafarian, M. (2012). Investigation of anomalous diffusion and multifractal dimensions in polypyrrole film. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *671*, 51–57. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.02.014

Sikula, J., Sedlakova, V., Kuparowitz, T., Sedlak, P., Majzner, J., Vasina, P., & Buergler, B. (2015). Supercapacitor equivalent electrical circuit model based on charges redistribution by diffusion. *Journal of Power Sources*, *286*, 58–65. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.03.122

Simon, P., & Gogotsi, Y., 2008, Materials for electrochemical capacitors. *Nature Materials*, *7*, 845–854.

Spyker, R. L., & Nelms, R. M. (2000). Classical Equivalent Circuit Parameters for a Double-Layer Capacitor. *Ieee Transactıons On Aerospace And Electronic Systems*, *36*(3), 829–836.

Sun, H., Lin, L., Huang, Y., & Hong, W. (2018). Nickel precursor-free synthesis of nickel cobalt-based ternary metal oxides for asymmetric supercapacitors. *Electrochimica Acta*. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.06.01

Thakur, A. V, & Lokhande, B. J. (2017). Effect of dip time on the electrochemical behavior of PPy-Cu (OH) 2 hybrid electrodes synthesized using pyrrole and CuSO 4. *E-Polymers*, *17*(2), 167–173. https://doi.org/10.1515/epoly-2016-0160

Trzaska, M., and Trzaska, Z., 2016, *Nanomaterials Produced by Electrocrystallization Method*, Handbook of Nanoelectrochemistry: Electrochemical Synthesis Methods, Properties and Characterization Techniques. In: Aliofkhazraei, M., Hamdy Makhlouf, A.S., (ed.), Chapter 6, SpringerReference, Switzerland, ISBN 978-3-319-15267-7 23-46, 135-168, https://doi.org/10.1007/978-3-319-15266-0

Yang, J., Yu, C., Hu, C., Wang, M., Li, S., Huang, H., & Bustillo, K. (2018). Surface-Confined Fabrication of Ultrathin Nickel Cobalt-Layered Double Hydroxide Nanosheets for High-Performance Supercapacitors. *Advanced Functional Materials*, 1–11. https://doi.org/10.1002/adfm.201803272

Wang, C.H., Liu, J.L. & Huang, H.Y., 2015, Pseudocapacitive performance of $Co(OH)_2$ enhanced by $Ni(OH)_2$ formation on porous Ni/Cu electrode. *Electrochimica Acta*, 182, 47–60.

Wang, J., Chen, Y., & Chen, B., 2014, Effects of Transition-Metal Ions on the Morphology and Electrochemical Properties of δ-MnO_2 for Supercapacitors. *Met.Mater.Int.*, *20* (6).

Wang, X., Liu, W. S., Lu, X., & Lee, P. S., 2012, Dodecyl sulfate-induced fast faradic process in nickel cobalt oxide–reduced graphite oxide composite material and its application for asymmetric supercapacitor device. *Journal of Materials Chemistry*, *22*, 23114–23119.

Wei, M., Huang, Q., Zhou, Y., Peng, Z., Wei, M., & Chu, W. (2017). Ultrathin nanosheets of cobalt-nickel hydroxides hetero-structure via electrodeposition and precursor adjustment with excellent performance for supercapacitor. *Journal of Energy Chemistry*, *27*(2), 591–599. https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.10.022

Winkler, K., and Grądzka, E., 2016, *Electron Transfer and Charge Storage in Thin Films of Nanoparticles*, Handbook of Nanoelectrochemistry: Electrochemical Synthesis Methods, Properties and Characterization Techniques. In: Aliofkhazraei, M., Hamdy Makhlouf, A.S., (ed.), Chapter 27, SpringerReference, Switzerland, ISBN 978-3-319-15267-7 23-46, 869-940, https://doi.org/10.1007/978-3-319-15266-0

Wu, C., Chen, L., Lou, X., Ding, M., & Jia, C. (2019). Fabrication of Cobalt-Nickel-Zinc Ternary Oxide Nanosheet and Applications for Supercapacitor Electrode. *Frontiers in Chemistry*, *6*, 1–10. https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00597

Xu, J., Ju, Z., Cao, J., Wang, W., Wang, C., & Chen, Z. (2016). Microwave synthesis of nitrogen-doped mesoporous carbon / nickel- cobalt hydroxide microspheres for high-performance supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, *689*, 489–499. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.006

Yu, Z., Cheng, Z., Tai, Z., Wang, X., Subramaniyam, C. M., Fang, C., … Dou, S. (2016). Tuning the morphology of Co_3O_4 on Ni foam for supercapacitor application. *RSC Advances*, *6*(51), 45783–45790. https://doi.org/10.1039/c6ra03400d

Zhang, C., Cai, X., Qian, Y., Jiang, H., Zhou, L., & Li, B. (2018). Electrochemically Synthesis of Nickel Cobalt Sulfide for High-Performance Flexible Asymmetric Supercapacitors. *Advanced Science*, *5*, 1–12. https://doi.org/10.1002/advs.201700375

Zhou, H., Han, G., Xiao, Y., Chang, Y., & Zhai, H. J. (2014). Facile preparation of polypyrrole/graphene oxide nanocomposites with large areal capacitance using electrochemical codeposition for supercapacitors. *Journal of Power Sources*, *263*, 259–267. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.04.039

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Seda Polat
Doğum Yeri	Elazığ
Doğum Tarihi	03.03.1975
Uyruğu	☑ T.C. ❒ Diğer:
Telefon	533 381 45 02
E-Posta Adresi	polat.seda@gmail.com
Web Adresi	



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	İstanbul
Fakülte	Fen
Bölümü	Fizik
Mezuniyet Yılı	01.11.1998

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul
Enstitü Adı	Fen Bilimleri
Anabilim Dalı	Kimya
Programı	Fiziksel Kimya
Mezuniyet Yılı	Haziran 2012

Doktora	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Enstitü Adı	Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Anabilim Dalı
Programı	Fiziksel Kimya Programı

Makale ve Bildiriler