

T.C.
MUĞLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ENERJİ ANABİLİM DALI

NANOLİF SÜPERKAPASİTÖRLERİN ETKİN DEPOLAMA
MEKANİZMALARININ ARAŞTIRILMASI

ÖZGÜR GÜÇLÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NİSAN 2024

MUĞLA

MUĞLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü

TEZ ONAYI

Özgür GÜÇLÜ tarafından hazırlanan **NANOLİF SÜPERKAPASİTÖRLERİN ETKİN DEPOLAMA MEKANİZMALARININ ARAŞTIRILMASI** başlıklı tezinin, 02/02/2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Enerji Anabilim Dalı'nda yüksek lisans derecesi için gerekli şartları sağladığı oybirliği ile kabul edilmiştir.

TEZ SINAV JURİSİ

Prof. Dr. Hülya KARA SUBAŞAT (**Jüri Başkanı**)

İmza:

Enerji Anabilim Dalı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

Doç. Dr. Görkem OYLUMLUOĞLU (**Danışman**)

İmza:

Fizik Anabilim Dalı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

Doç. Dr. Mustafa Burak ÇOBAN (**Üye**)

İmza:

Fizik Anabilim Dalı,
Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir

ANA BİLİM DALI BAŞKANLIĞI ONAYI

Prof. Dr. Hülya KARA SUBAŞAT

İmza:

Enerji Ana Bilim Dalı Başkanı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

Doç. Dr. Görkem OYLUMLUOĞLU (**Danışman**)

İmza:

Fizik Anabilim Dalı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

Savunma Tarihi: 02/02/2024

Tez çalışmalarım sırasında elde ettiğim ve sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgelerin tarafımdan bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde edildiğini; akademik ve bilimsel etik kurallarına uygun olduğunu beyan ederim. Ayrıca, akademik ve bilimsel etik kuralları gereği bu tez çalışması sırasında elde edilmemiş başkalarına ait tüm orijinal bilgi ve sonuçlara atıf yapıldığını da beyan ederim.

Özgür GÜÇLÜ

02/02/2024

ÖZET

NANOLİF SÜPERKAPASİTÖRLERİN ETKİN DEPOLAMA MEKANİZMALARININ ARAŞTIRILMASI

Özgür GÜÇLÜ

Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Enerji Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Gökem OYLUMLUOĞLU

02 Şubat 2024, 60 Sayfa

Bu tez çalışması kapsamında Süperkapasitörlerin kullanım alanlarındaki verimliliğini arttırabilmek amacıyla yaptığımız çalışmaların matematiksel modellemesinin detaylarını paylaşacağız. Süperkapasitörlerin geliştirilmesi için yapılan tüm çalışmaların ulaşmak istediği nokta enerjinin en iyi şekilde depolanması ve en uzun sürede, en yüksek verimlilikte enerjiyi kullanabilmektedir. Tüm bunların buraya gelmesinin sebebi ise enerjinin yeryüzünde giderek azalması ve yenilenebilir enerjinin de en büyük sorununun depolanması ve sonrasında ne kadar uzun süre bu enerjiye sahip olabildiğimiz. Güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, hidrolik enerji santralleri enerjisi nereden nasıl sağladığımızdan çok bu enerjinin nasıl depolandığı bizim yeni yüzyılda fark yaratacağımız bir alan olacaktır. Süperkapasitörlerin depolama kapasitelerinin çok hızlı olması ve gelişmiş döngüsel kararlılıklarının fark yaratması sebebiyle diğer depolama araçlarından açık farkla öne çıkmasını sağlamıştır. Bu kadar özel araçların bu kadar yüksek enerji yoğunluğuna sahip olması ve depolama araçları içinde en yüksek kapasiteye sahip olması kapasitörlerin geliştirilmesinde de teknik zorlukların oluşmasına ve maliyetin artmasına sebep olmaktadır. Bu araştırmamızda maksimum verimlilikte ve minimum gerekliliklerle bir kapasitörün matematiksel olarak modellenmesini sağlayacağız.

Anahtar Kelimeler: Süperkapasitör, Güç depolama, Enerji yoğunluğu, Elektrolit malzemeler

ABSTRACT

INVESTIGATION OF EFFECTIVE STORAGE MECHANISMS OF NANOFIBER SUPERCAPACITORS

Özgür GÜÇLÜ

Master of Science (M.Sc.)

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Energy

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Gökem OYLUMLUOĞLU

February 2024, 60 pages

In the scope of this thesis, we will share the details of the mathematical modeling of our studies aimed at increasing the efficiency of supercapacitors in their areas of use. The ultimate goal of all studies conducted for the development of supercapacitors is to store energy in the best possible way and to use this energy for the longest period of time and with the highest efficiency. The reason for all this is the decreasing availability of energy on earth and the biggest challenge of renewable energy, which is its storage and how long we can keep this energy. In the new century, the way we store energy will be the area where we make a difference, rather than how we obtain energy from sources such as solar energy, wind energy, and hydraulic power plants. Supercapacitors stand out clearly from other storage devices because of their fast storage capacities and advanced cycling stabilities. However, the fact that these special devices have such high energy density and the highest capacity among storage devices also creates technical challenges and increases the cost of their development. In our research, we will mathematically model a capacitor with maximum efficiency and minimum requirements.

Keywords: Supercapacitor, Power storage, Energy density, Electrolyte properties

ÖNSÖZ

Uzun bir aradan sonra yeniden üniversiteye dönüp Yüksek Lisans yapma hayalimin gerçeğe dönüşmesinde ve bilim yolculuğunda yeniden öğrendiğim her yeni konuda emek veren Üniversitemin Fen Bilimleri Enstitüsü Öğretim Üyelerine ve en başta bana karşı her zaman sabırla ve en büyük desteği veren saygıdeğer Hocam Sayın Doç.Dr. Görkem OYLUMLUOĞLU'na sonsuz şükranlarımı sunarım.

Bu süreçte yanımda olan ve bana her zaman desteğini esirgemeyen eşim Adnan, kızım Aydan ve oğlum Atahan'a, canım babam ve anneme bana gösterdiğiniz anlayış ve sevgi, hayatıma kattığınız her şey için teşekkürler.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE	4
2.1. Süperkapasitörler Hakkında Genel Bilgilendirmeler, Performans Kriterleri Hakkında Bilgiler	7
2.1.1. Dielektrik Kapasitör, Elektolitik Kapasitör ve Süperkapasitör	7
2.1.2. Süperkapasitörlerde Sınıflandırma	10
2.1.2.1. Elektriksel Çift Tabaka Kapasitörler (EDLC)	11
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	23
2.1.3.3 Şarj-Deşarj Kinetikleri	24
2.1.3.4 Döngüsel Performans (Şarj-Deşarj Ömrü)	24
2.1.3.5 EIS ve Empedanslar	25
2.2. Süperkapasitörlerde Yük Depolama Mekanizmaları ve Modellemeler	27
2.2.1. Klasik Elektriksel Çift Tabaka Modeli	27
2.2.2. Transmisyon Hat Modeli ve Randles Devresi	28
2.2.3. Modifiye Randles Devresi ve Elektrokimyasal Empedans Spektrumu	31
2.2.4. Warburg Difüzyonu ve Anormal Difüzyon	35

2.2.5. Kaçak Akım ve Self-Deşarj.....	38
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	41
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	44
5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR	49
KAYNAKLAR	50
ÖZGEÇMİŞ.....	60



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2. 1. Kapasitör, Süperkapasitör ve pillerin performanslarının karşılaştırılması	6
Çizelge 2. 2 Çizelge 2-2: Süperkapasitörler için temel elektrot malzeme sınıflarının performans karşılaştırmaları (Basnayaka ve diğ.,2016))...	10
Çizelge 2. 3 G/NS ve Q katsayısının α üs değerine göre fiziksel anlamı.	34
Çizelge 4.1. G/Ns için Nova 2.1.6'dan eşdeğer devre modeli için elde edilen empedans parametreleri..	46



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Ragone Diyagramı (https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103823).	5
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)	13
Şekil 2.4 a) EDLC ve b) Psödokapasitörlerde şarj ve deşarj prosesleri.	15
Şekil 2.5 Ni-Co LDH'in üre varlığında hidrotermal sentezlenme mekanizması (Li ve diğ. 2016).....	16
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'nin A^- anyonu ile redoks reaksiyonu ve elektrokimyasal şarj-deşarj durumu.....	18
Şekil 2.9 üç farklı elektriksel devre için CV, GCD ve EIS karakteristik eğrileri gösterilmektedir.....	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.....	30
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.....	32
Şekil 2.13 Warburg difüzyonu ve anormal difüzyon için Nyquist eğrileri ve transmisyon hat devre modellemeleri.....	37

Şekil 2.14. Kaçak akımın (RL) a) Randles devresinde ve b) Nyquist grafiğinde gösterimi (Noori ve diğ., 2019).....	39
Şekil 2.15. GCD eğrisi üzerinde kaçak akımların etkisi.....	39
Şekil 3.1. Eşdeğer devre ve basitleştirilmiş bir Randles hücre modelinin Nyquist grafiği (Choi ve diğerleri, 2020).....	42
Şekil 4.1. G/NS çalışma elektrotunun 10 mV'ta alınan Nyquist eğrisi. İç ek a) Elektrokimyasal hücre için önerilen eşdeğer Randles devre modeli (R_s : elektrolit direnci, $[R]_{ct}$: Yük aktarım direnci, $[R]_w$: Warburg difüzyon direnci, $[R]_{el}$: Elektrot gözenek direnci, C_{el} : Elektrot gözenek kapasitansı ve G/NS genel olarak sabit fazlı elemanı ve bu devrede çift tabaka kapasitansını (C_{dl}) belirtmektedir), b) EIS eğrisinin yüksek frekansta $[R]_{ct}$ yarım daire yayına ve Warburg difüzyon doğrusuna odaklanılan büyütülmüş grafiği. EIS eğrisi NOVA 2.1.6 yazılımı kullanılarak elde edilmiştir.....	44
Şekil 4.2.A) Farklı potansiyellerdeki Nyquist grafikleri, B) G/NS çalışma elektrotunun EIS elektrokimyasal hücre modellemesi. (Pía Canales, 2022)'ten uyarlanmıştır.....	45

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

A	: Alan (cm^2)
α	: G/NS üssü
C	: Kapasitans (F)
C_{dl}	: Çift tabaka kapasitansı (F)
C_F	: Psödokapasitans (F)
E	: Elektrot potansiyeli (V)
E	: Enerji (W h) / spesifik enerji (W h kg^{-1}) / enerji yoğunluğu (W h cm^{-2})
ϕ	: Difüzyon üssü
ϵ_0	: Boşluğun permitivitesi (F m^{-1})
ϵ	: Dielektrik sabiti
η	: Kulonbik verim
ϕ	: Faz açısı
I	: Akım (A) / spesifik akım (A g^{-1}) / akım yoğunluğu (A cm^{-2})
P	: Güç (W) / spesifik güç (W kg^{-1}) / güç yoğunluğu (W cm^{-2})
q	: Yük (C)
Q	: G/NS katsayısı (S α)
R_{ct}	: Yük transfer direnci (Ω)
R_L	: Kaçak akım direnci (Ω)
σ	: Warburg katsayısı (S $\text{s}^{-1/2}$)
t	: Zaman (s)
V	: Hücre potansiyeli (V)
ω	: Açısal frekans (rad s^{-1})
Z	: Empedans
ASC	: Asimetrik Süperkapasitör
BTO	: Bisquert Açık Devre
BTS	: Bisquert Kısa Devre
G/NS	: 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

1. GİRİŞ

Gelişen teknoloji, artan insan nüfusu ve ihtiyaçların farklılaşmasıyla birlikte araştırmaların yoğunluğu farklı yönlerde doğru değişmeye başladı. Enerjinin önemi ve geleceğin savaşlarının daha çok gıda ve enerji merkezli olması da bilim adamlarının araştırmalarının da yönünü belirleyici olmaktadır. Sürdürülebilirliğin günümüzde her alana girmesinin en önemli sebebi de bu sıfır atıkla dünyaya zarar vermeden elindeki kaynakları yaşam şartlarını en iyi şekilde koruyarak bugünü yaşarken yarını da planlayarak elindeki kaynakları en verimli şekilde kullanmayı hedefleyen modeller hayatımızın her alanına girmeye başladı. Kullandığımız enerji kaynaklarının dünyaya daha az zarar veren enerji kaynaklarıyla değiştirilmesiyle başladık. Çünkü üretebilmek için enerjiye ihtiyacımız var ve kullandığımız fosil yakıtların dünyaya ne kadar zarar verdiği ve fosil yakıtların daha ne kadar yetebileceği konusunda sorular sorulmaya başladıkça arayış yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelim şekline ve sonrasında da enerjinin depolanmasına geldi.

Elektrokimyasal kapasitörler veya diğer adıyla süperkapasitörler elektrik enerjisi depolayan ve günümüze kullanılan tüm pillere göre çok daha yüksek oranda deşarj olabilen cihazlardır yani enerjinin depolanması ve kullanılması süreçlerinde lityum-ion pillere göre avantajlarıyla ön plana çıkmakta ve bize geliştirilmesi gereken daha çok farklı alanlar olduğunu gösteren çözümler sunmaktadır. Tüm bu güçlü yanlarına rağmen geliştirmeler devam etmekte olup çözmemiz gereken detaylar arasında pillere göre düşük enerji yoğunluklarına sahip olması, maliyetler ve self-deşarj konularında çözülmeyi bekleyen sorularımız bulunmaktadır.

Süperkapasitörlerin enerji yoğunluğunu arttırmak için çalışma potansiyel aralığı veya kapasitans artırılabilir. Kapasitans, elektrot yüzey alanı ile doğru orantılı, elektrotlar arasındaki uzaklık ile ters orantılı olduğundan, elektrot yüzey alanının artırılması en önemli stratejilerden biridir.

Geçiş metal oksitleri, hidroksitleri veya sülfidleri yüksek kapasitif ve ucuz olmaları bakımından süperkapasitif malzemeler olarak araştırılmaktadırlar. Geçiş metal oksit

ve hidroksitleri hızlı, tersine çevrilebilir 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, nano yapıların 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) ultra ince 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 arttığı 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 elektrodpozisyon 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, kompozisyonu ve kalınlığı üzerinde kontrol sağlanabilir (Montemor ve diğ., 2016; Trzaska ve diğ., 2016).

Bu Tez çalışmasında, süperkapasitörlerin Matematiksel olarak modellenmesi kapsamında elektrot malzemeler hazırlanmış, elektrokimyasal karakterizasyon yöntemleri ve fiziksel yöntemleri kullanılarak süperkapasitörlerin özellikleri incelenmiştir.

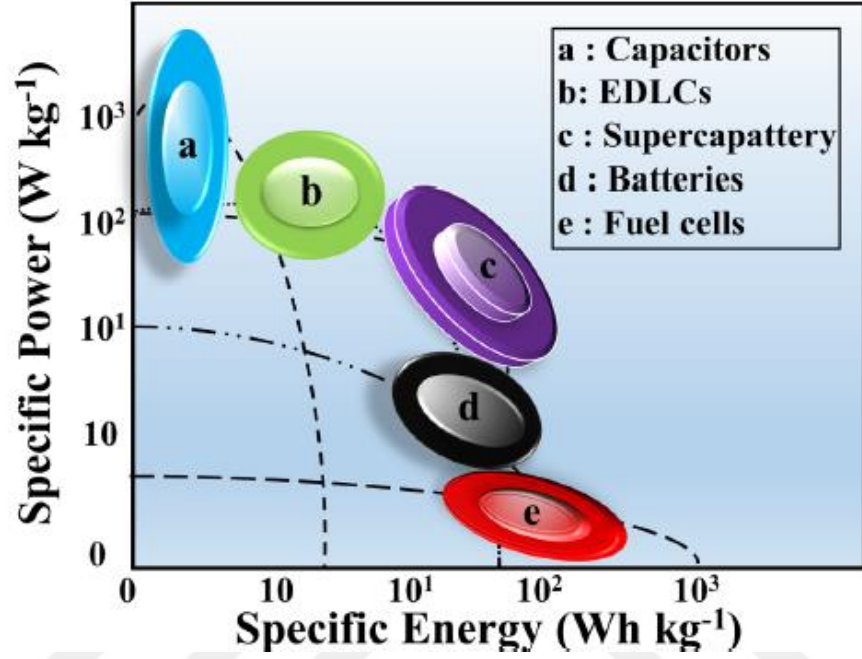
2. GENEL KISIMLAR

Süperkapasitörler, elektrik enerjisi depolamak için kullanılan yenilikçi bir teknolojidir. Düşük enerji yoğunluğuna sahip olsalar da, yüksek güç yoğunluğu ve uzun ömürleri ile diğer enerji depolama yöntemlerine göre avantajlıdırlar. Bu nedenle, birçok alanda kullanılmaktadırlar. Birincil kullanım alanı taşıtlar, arabalar, bisikletler, uçaklar, gemiler gibi ulaşım araçlarının fren enerjisi geri kazanımı sistemlerinde kullanılmalarıdır. Ayrıca, rüzgar türbinleri, güneş panelleri ve diğer yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen enerjinin depolanmasında kullanılırlar. Bunun yanı sıra, güneş panelleri, piller, diğer enerji depolama cihazları ve güç kaynakları için de bir yedek güç kaynağı olarak kullanılabilirler. Elektrotlardaki değişikliklerin verimlilik üzerine etkisi, superkapasitörlerin performansını artırmak için yapılan çalışmalardan kaynaklanmaktadır. Elektrot yüzey alanı artırılarak depolama kapasitesi artırılabilirdiği gibi, elektrot malzemeleri değiştirilerek enerji yoğunluğu artırılabilir. Birçok çalışma, karbon bazlı elektrot malzemelerinin kullanımını araştırmıştır. Karbon nanotüpleri, grafit, karbon elyafı ve aktif karbon gibi malzemelerin kullanımı, yüksek yüzey alanı, düşük iç direnç ve iyi iletkenlik özellikleri nedeniyle popülerdir. Ayrıca, metal oksitler, polimerler ve metal-organik çerçeveler gibi diğer malzemeler de kullanılmaktadır. Bu malzemeler, enerji yoğunluğunu artırmak için elektrot yüzey alanını artırmanın yanı sıra, yüksek voltajlar altında çalışma kapasiteleri nedeniyle de çekici olabilirler.

“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).

Süperkapasitörlerde birim alanda depolanan enerji miktarı elektrotun kullanılan cihazın enerjisi ($W \cdot h \cdot kg^{-1}$) birim alanda depolanan enerji miktarı süperkapasitörlerin şarj sürelerinin piller ile kapasitörlerle karşılaştırdığında düşük enerji yoğunluklarına

sahip olsalar da Süperkapasitörler yüksek güç yoğunlukları ve uzun ömürleri sayesinde enerji depolama yöntemlerine göre oldukça avantajlıdırlar. Bu nedenle de kullanım alanları artmakta ve elde edilecek faydalar bakıldığında da daha hızlı bir şekilde kullanım alanları ve verimlilikleri arttırılmaya çalışılmaktadır.



Şekil 1.1 Ragone Diyagramı (<https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103823>)

Süperkapasitörlerin öncelikli kullanım alanları son zamanlarda özellikle karbon emisyon üretimleri sebebiyle benzinli ve dizel araçların yerine hibrit ve elektrikli araçların kullanımının artması sebebiyle arabalarda, bisikletlerde, uçaklarda, gemilerde fren enerjisi geri kazanım sistemlerinde kullanılmalarıdır. Bunun yanında Rüzgar türbinleri, güneş panellerinde ve diğer yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen enerjinin de depolanmasında kullanılmaktadırlar.

Elektrot malzemelerindeki değişikliklerin etkisi değerlendirilmiş ve araştırma konusu olmuştur ve bu konuda yapılan çalışmaların verimlilik üzerine etkisi, süperkapasitörlerin performansını artırmak için yapılan çalışmalardan kaynaklanmakta olup Elektrot yüzey alanı artırılarak depolama kapasitesinin artırılabilirdiği gibi elektrot malzemelerini değiştirerek enerji yoğunluğunun artırılabilirdiği yapılan çalışmalarda gözlemlenmiştir.

Özellikle karbon bazlı elektrot malzemelerin kullanımı konusunda çalışmaların fazlalığı dikkat çekmekte olup Karbon nanotüpleri, grafit, karbon elyafı ve aktif karbon malzemelerinin kullanımı, yüksek yüze alanı, düşük direnç ve iyi iletkenlik özellikleri nedeniyle popülerdir. Ayrıca Metal oksitler polimerler ve metal organik çerçeveler gibi diğer malzemelerin de sıkça kullanıldığına rastlamaktayız. Kullanılan bu malzemeler enerji yoğunluğunu artırmak için elektrot yüzey alanını artırmanın yanı sıra yüksek voltajlar altında çalışma kapasiteleri nedeniyle de dikkat çekmektedirler.

Süper kapasitörler çalışma şekilleri ve şarj-deşarj sürelerine de bakıldığı zaman Piller ile kapasitörler arasında yer almaktadırlar Pillere göre güç yoğunluğu yüksek olduğundan tamamlayıcı olarak karşımıza çıkmaktadır. Pillerin süperkapasitörlere göre sahip olduğu önemli bir dezavantaj elektrokimyasal reaksiyonların elektro 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. (Gonzalez ve diğ.,2016; Montemor ve diğ.,2016; Simon ve Gogotsi,2008)(Tablo 2-1)

Tablo 2-1 Kapasitör, Süperkapasitör ve pillerin performanslarının karşılaştırılması

Performans	Süperkapasitör	Pil	Kapasitör
Şarj/Deşarj Döngüsü	>500,000	1000-2000	>10 ⁶
Şarj/Deşarj verimliliği	85-90%	75-85%	~100%
Isı Aralığı	-40-70°C	Oda Sıcaklığı	-40-105°C
Enerji Yoğunluğu	6-12	20-40	<0,2
Güç Yoğunluğu	2-12	0.1-0.5	20-1000

Süperkapasitör üreticilerine baktığımızda Maxwell Teknoloji (Tesla tarafından satın alındı ve şu anda Tesla Enerji olarak faaliyet gösteriyor), Skeleton Teknoloji, Nippon Chemicon, Panasonic Corporation, LS Mtron, Loxus, Yunasko, CAP-XX, Murata Manufacturing Co.Ltd, AVX Corporation, BatScap gelmektedir.

Süperkapasitörler ile ilgili yapılan araştırmaların sonuçları özellikle küresel ısınmanın sonuçlarının günümüzde çok fazla etkilerinin olması ve karbon emisyonlarının etkilerinin azaltılması kapsamında yenilenebilir enerji kaynaklarına geçişin desteklendiği ve öneminin arttığı günümüz koşullarında enerjinin depolanmasının önemi çok daha fazla önem kazanmakta ve bu yönde araştırmalar çok hız kazanmaktadır.

2.1 Süperkapasitörler Hakkında Genel Bilgilendirmeler, Performans Kriterleri Hakkında Bilgiler

2.1.1 Dielektrik Kapasitör, Elektrolitik Kapasitör ve Süperkapasitör

Kapasitörler birbirine paralel olarak iki elektriksel iletken levha (Elektrot) arasında yük (q) birikmesi sonucunda oluşan elektriksel potansiyel enerji formunda enerjiyi depolar.

$$E = qV \quad (2.1)$$

Kapasitörlerde yük durumunun potansiyelle değişmesi bir orantı sabitine yani kapasitansa (C) bağlıdır.

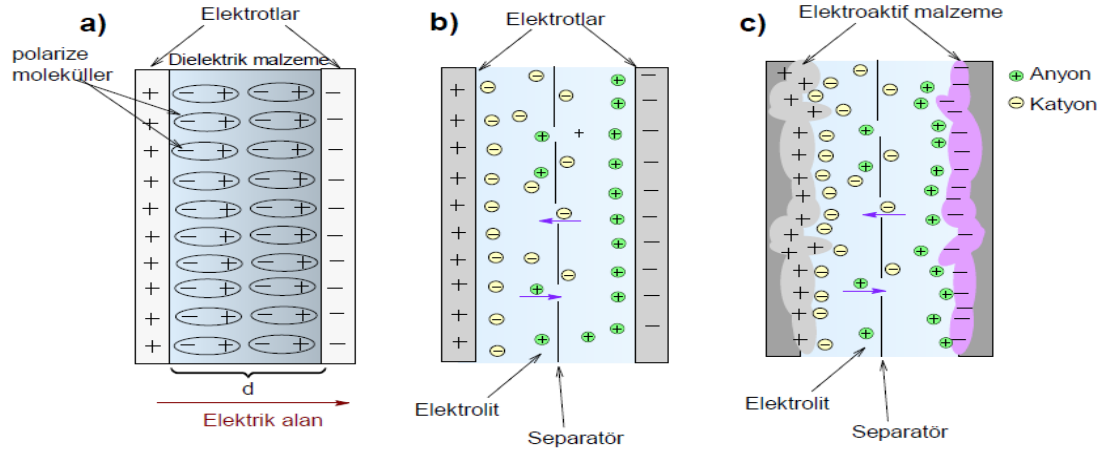
$$q = CV \quad (2.2)$$

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

$$C = \epsilon \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (2.3)$$

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 elektrotlara sahip elektrolitik kapasitörlerdir Şekil 2-2. Dielektrik kapasitörlerde elektrotların arasındaki dielektrik malzemeler. 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 sağlaması açısından farklılık gösterirler; dielektrik malzemelerde dipol moleküller elektrik alan doğrultusunda yönlendirilerek polarize olurken elektrolit malzemede hareketli yük taşıyıcılar karşıt yüklü elektrotlara doğru hareket ederek elektrot yüzeyde yük dengesi sağlarlar. (Şekil 2-2 a ve b)

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

Süperkapasitörlerde kullanılan elektrot malzemesi kadar önemlidir, çünkü elektrolitin viskozitesi, elektrot yüzeyi ile teması, arayüzey direnci, iletkenliği süperkapasitörlerin performansında özellikle de çalışma potansiyellerinin belirlenmesinde önemli rol oynar (Eftekharı, 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 dekompozisyon potansiyellerine ve dolayısıyla daha yüksek çalışma potansiyel aralıklarına sahip olabilirler (Basnayaka ve diğ., 2016). Yüksek enerji yoğunluğu elde edilmesine rağmen organik elektrolitlerin bazıları 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 ulaşılabilir. İyonik likitlerin oda sıcaklığındaki iyonik iletkenlikleri düşük olduğundan ancak yüksek sıcaklıklarda kullanılırlar (Simon ve Gogotsi, 2008).

Süperkapasitör performansını 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 performansı 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

Süperkapasitörlerde sınıflandırma yük depolamalarına bağlı olarak sınıflandırılmakta olup;

Elektriksel çift tabaka kapasitörler (EDLC) Psödokapasitörler (Bunlara redoks kapasitörler de denilmektedir) olmak üzere ikiye ayrılırlar.

EDLC’lerde yük depolamasında elektrot/elektrolit ara yüzeylerde yüklerin birikmesi ile olur. Gözenekli yapılarda genel olarak karbon bazlı malzeme olan elektrot aktif malzemesinin içerisinde ve ara yüzünde faradaik reaksiyonlar olmaz. Psödeokapasitörlerde ise yüzey kısımlarında ve civarında faradaik redoks reaksiyonları ile yük depolarlar. Psödokapasitörler çok hızlı tersine çevrilebilir 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 (PANL,PPy,PEDOT)	100-500 F g ⁻¹	Kararlı değil, yüksek kapasitans, pahalı
Geçiş Metal Oksitler (MnO²,RuO₂ vb.)	100-1000 F g ⁻¹	Kararlı, yüksek kapasitans, pahalı

2.1.2.1. Elektriksel Çift Tabaka Kapasitörler (EDLC)

Karbon tozlar, Karbon nanotüpler, karbon fiberler ve kumaşlar, aerogeller, grafen, grafen oksitler ve grafit gibi karbonun çok çeşitli formları elektriksel çift tabakadan oluşan süperkapasitörler sınıfını oluştururlar. Sektörde malzeme olarak Grafen ya da aerogeller pahalıdır ve daha çok yüksek teknolojiler için kullanılabilirler. Grafen, süperkapasitör elektrotlarında kullanılan bir malzeme olarak, elektroaktiviteyi ve iletkenliği arttırmak amacıyla tercih edilmektedir. Grafen ayrıca, metal oksitlerin büyümesi için bir substrat olarak kullanılabilmekte, bu da elektriksel iletkenlik ve elektrokimyasal aktivitenin artmasına katkı sağlamaktadır. Ancak, grafen tabakalarının kümelenmesi ve birbirine yapışması gibi zorluklarla başa çıkılması

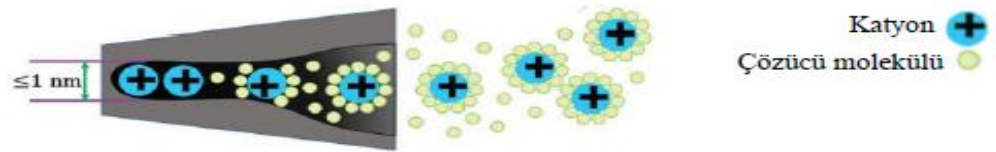
gerekmektedir. Son yıllarda, esnek mikroskopik 3-boyutlu grafen köpükler, yüksek yüzey alanlı elektrotların oluşturulmasında kullanılan uygun bir substrat olarak ticari olarak uygulanabilir hale gelmiştir. Yüksek teknolojik uygulamalarda fiyatı nedeniyle sınırlı bir kullanım alanına sahip olmasına rağmen, bu köpükler önemli bir gelişme sunmaktadır. Dolayısıyla, düşük maliyetleri, toksik olmayan yapısı ve stabilitesi nedeniyle birkaç karbon esaslı malzeme, elektrot üretiminde uygun bir seçenek olarak kabul edilmektedir. Karbon esaslı elektrotlar, geniş kullanım alanlarına sahip olup, sürekli olarak yeni gelişmelerle ve bakış açılarıyla zenginleşmektedir.

EDLC tipi süperkapasitörün şarj edildiğinde elektronlar, pozitif elektrottan negatif elektrota doğru harici bir devre üzerinden hareket eder. Bu elektronların hareketi kapasitörün enerji depolama mekanizmasıdır. Aynı zamanda, elektrolit içindeki katyonlar negatif elektrota doğru hareket ederken, anyonlar pozitif elektrota doğru hareket eder. Bu, elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği ve elektriksel yüklerin dengelendiği bir süreçtir. Bu hareketler, süperkapasitörün enerji depolama ve deşarj işlevini yerine getirmesine yardımcı olur (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 hapsediğinden 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 $5\text{--}20\ \mu\text{F cm}^{-2}$ 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 gözenekler, iyonların girişine izin vermez ve bu nedenle çift tabaka kapasitansına katılmazlar. Bu nedenle, ölçülen kapasitans ile spesifik yüzey alanı arasında lineer bir ilişki yoktur. Ayrıca, 0.5 nm'den daha küçük gözenekler, hidrat iyonlarının girişine engel olabilir. Hidratlı iyonlar, su molekülleri tarafından çevrelenen ve bu çevreleme nedeniyle büyük bir hidrat kabuğu oluşturan iyonlardır. Bu hidrat kabuğu, iyonların daha büyük gözeneklere girmesini zorlaştırabilir veya

engelleyebilir. Bu nedenle, gözenek boyutları, süperkapasitörün kapasitansını etkileyebilir ve gözenek boyutları ile kapasitans arasındaki ilişki, gözenek boyutlarından kaynaklanan iyonların hareketine ve depolanmasına bağlı olarak karmaşık olabilir. 0.5 nm'den küçük gözeneklere hidrate iyonlar giremez. Organik elektrolitlerde ise solvat 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 sürülmüştür. Daha küçük gözeneklerde elektronik ve iyonik yükler arasındaki uzaklık azalacağından elektrot yüzey ile iyon arasındaki 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 bulunduğu ve bu mikro-gözeneklere elektrolitin hızlı nüfuz etmesi sağlandığında artmaktadır (González ve diğ., 2016). Hiyerarşik yapıli 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 $100\text{-}120 \text{ F g}^{-1}$; sulu çözeltilerde $150\text{-}300 \text{ F g}^{-1}$ 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).

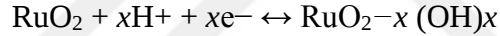
Transport proseslerinde psödokapasitans uzun zaman skalasında, dielektrik kapasitans kısa zaman skalasında gerçekleşir. Bu da EDLC süperkapasitörlere göre psödokapasitif malzemelerle daha yüksek enerji yoğunluğu elde edilmesini sağlar ancak güç performansı yavaş faradaik prosesler nedeniyle düşük olur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

Genellikle geçiş metal oksitleri/hidroksitleri ve bunların bileşimleri, elektronik iletken polimerler elektrot yüzeyde aktif malzeme olarak tersine çevrilebilen 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

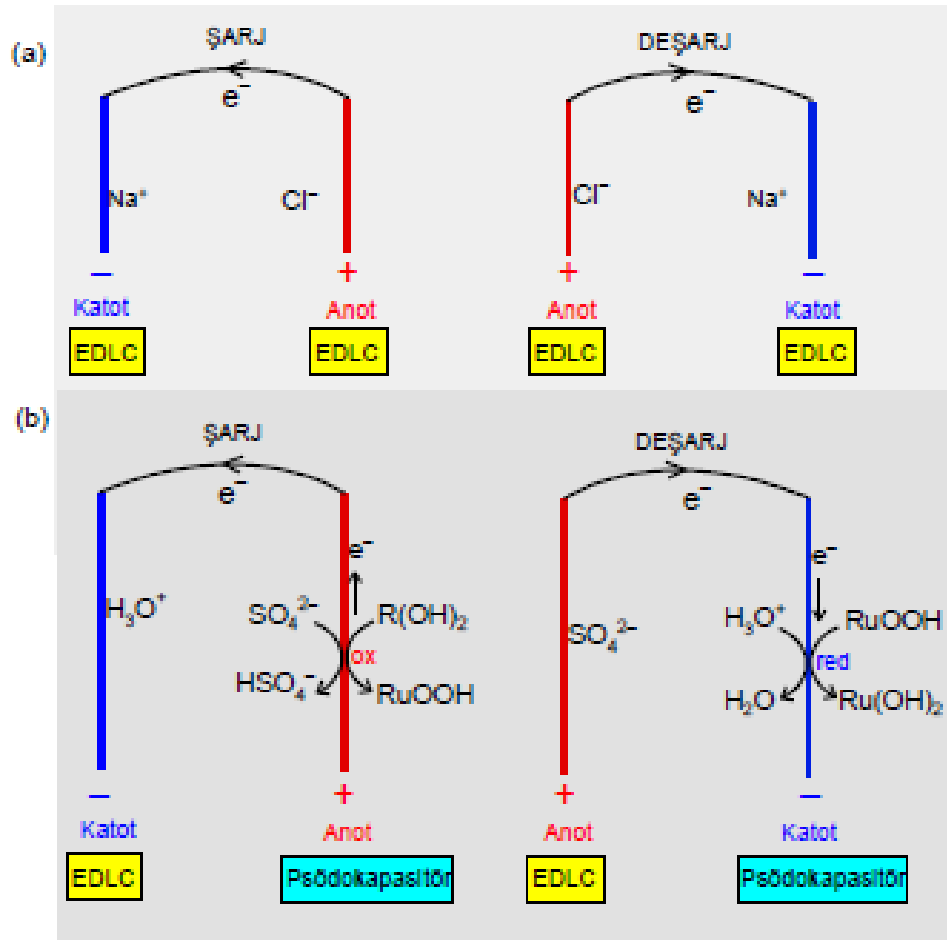
hidroksitler (LDH) psödokapasitif malzemeler olarak son yıllarda yoğun şekilde araştırılmaktadır. Bu malzemeler düşük maliyet, düşük toksit, yapısında ve morfolojilerinde esneklik gibi avantajlara da sahiptirler (Huang ve diğ., 2013).

RuO₂ geniş bir çalışma potansiyel aralığına (1.2 V), yüksek proton iletkenliğe, iyi termal kararlılığa ve metalik iletkenliğe sahiptir ve psödokapasitör olarak gösterilen ilk malzemedir. RuO₂'in teorik kapasitansı ~2000 mF g⁻¹ dir, ancak uygulamada 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 artırır ve karbon malzemenin yüksek çift tabaka kapasitanının da katkısı ile RuO₂'in faradaik kapasitansının daha yüksek kapasitans değerlerine ulaşması sağlanabilir (Montemor ve diğ., 2016).

RuO₂'in asidik ortamda oluşan redoks reaksiyonunda hızlı elektron transferi olurken protonlar RuO₂ partiküllerinin yüzeyinde adsorpolanırlar. Ru(II)'den Ru(IV)'e yükseltgenir.



Redoks reaksiyonunda 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).

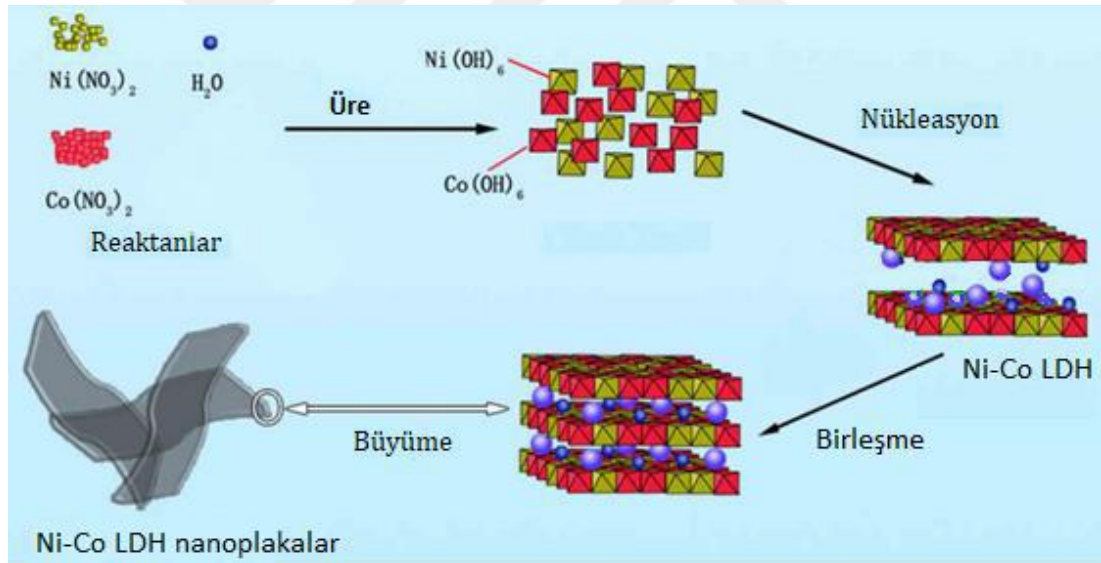


Şekil 2-4: a) EDLC ve b) Psödokapasitörlerde şarj ve deşarj prosesleri

Rutenyum malzemelerin pahalı olmaları dezavantaj olarak uygulama alanlarının daha az ve sınırlı olmalarına sebep olmaktadır. RuO_2 nin pahalı olması veya toksik olması sebebiyle bunun yerine çoklu oksidasyona sahip geçiş metal oksitler alternatif olabilmektedir. Bunlar düşük maliyetlidir ve doğal olarak da çok bol miktarda bulunmaktadır. MnO_2 , NiO , Co_2O_3 gibi geçiş metal oksitleri kolayca ve büyük ölçekte fabrikasyon ve morfolojilerinin tasarımlarında esneklik avantajlarına 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 sahiptirler (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 tersine çevrilebilir 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 azaltılabilmektedir (Montemor ve diğ., 2016).

Psödokapasitör malzemeler arasında geçiş metal hidroksitleri $\text{Co}(\text{OH})_2$ ve $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 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 gösterildiği gibi (1) nükleasyon, (2) nükleasyon ile oluşan yapıların birleşmesi ve (3) yapıların büyümesi olmak üzere üç aşama bulunur (Patil ve diğ., 2014).

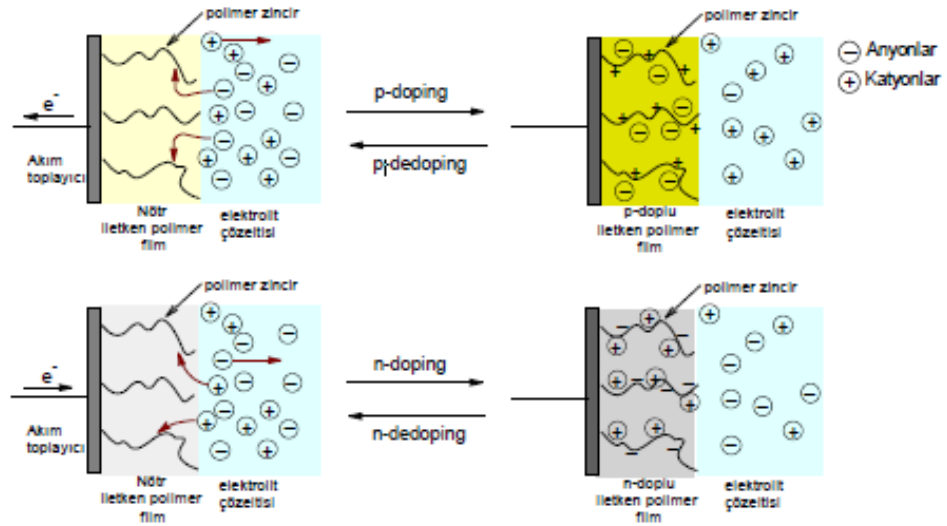


Şekil 2-5: Ni-Co LDH’in üre varlığında hidrotermal sentezlenme mekanizması (Li ve diğ. 2016).

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.

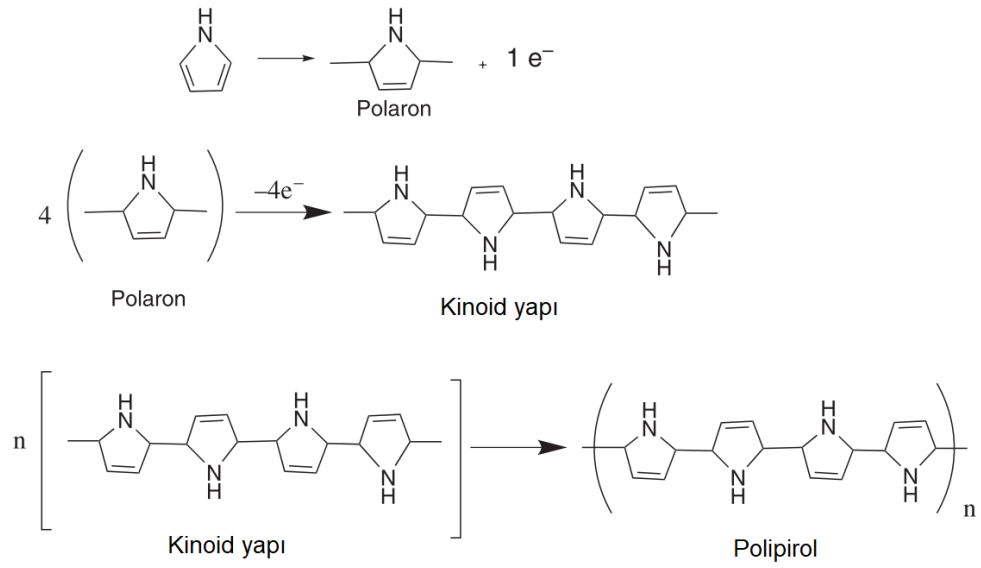
ECP’ler iki farklı elektrokimyasal davranış sergilerler: p-tipi iletken polimerler pozitif potansiyel aralığında elektroaktifler ve elektron verebilirler. Şekil 2-6’da gösterilen

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 Graetzka, 2016).



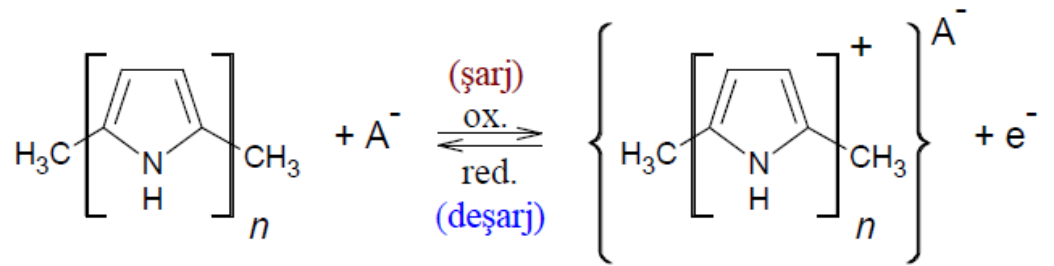
Şekil 2-6: İletken polimer zincirlerinin redoks reaksiyonları sırasında şarj-deşarj sürecinin şematik gösterimi (Basnayaka ve diğ., 2016).

Polipirol kolay sentezlenmesi, düşük oksidasyon potansiyeli, suda çözünebilen monomeri, yüksek yük depolama kabiliyeti ve konjuge çift bağları ile elektronların serbest hareketi sayesinde iyi elektriksel iletkenlik gibi süperkapasitör uygulamaları bakımından da elverişli özelliklere sahip bir malzemedir. Piyrol monomer oksidatif polimerizasyon yöntemi ile polimerleşir (Şekil 2-7). Asidik ortamda piyrol 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 reaksiyonları ile sağlanır. PPy içinde ve PPy/elektrolit arayüzeyinde oksidasyon ve redüksiyon ile heterojen elektron transferi olurken elektrolitten PPy film içine elektronötraliyenin korunması için anyon ya da kationların iyonik difüzyonu ile iyonik transfer olur (Basnayaka ve diğ., 2016).



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

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

2.1.2.3. Simetrik, Asimetrik ve Hibrit Süperkapasitörler

Enerji depolamak için kullanılan cihazları bir negatif ve bir pozitif elektrot olmak üzere 2 farklı kutuptaki elektrot oluşturur ve bu işlem için kullanılacak elektrotların tipine göre de simetrik süperkapasitör (SSC) , Asimetrik Süperkapasitör (ASC) ve hibrit sistemler olarak tasarlanabilirler.

ASC olarak tasarlanan cihazlarda genel olarak bir EDLC tip elektrot ile birlikte psödokapasitif bir elektrot ile oluşturulur. Elektrotlar farklı elektrot aktif malzeme içeriyorlarsa ASC olarak sınıflandırılırlar (Brousse ve diğ.,2015) .

SSC olarak tasarlanan cihazlarda ise tamamen özdeş iki elektrot kullanılır (Gonzalez ve diğ., 2016). SSC'lerde elektrotların sınırlı bir elektrokimyasal çalışma potansiyel aralığına sahip olduğu bilinmektedir ve psödokapasitif SSC'ler reaksiyonlarının sadece pozitif ya da negatif potansiyellerinden birinde kullanılabilir olması sebebiyle nadiren SSC olarak kullanılırlar.

ASC'lerde yüksek güç yoğunluğu ve yüksek enerji sağlayabilmelerini iki farklı elektrot malzemesinin avantajlı özelliklerini birleştirmeye bağlı olduğu bilinmektedir. ASC'lerde pozitif ve negatif elektrotların farklı elektrokimyasal çalışma potansiyellerinin birleşerek daha geniş bir çalışma potansiyel aralığı elde edilebilir (Brousse ve diğ., 2015). Negatif EDLC karbon elektrot ile pozitif psödokapasitif MnO₃ elektrotun birleştirilmesi ile oluşturulan bir ASC'de sulu elektrolitlerde su dekompozisyonu olmadan 2V potansiyele ulaşabilmektedir (Simon ve Gogotsi,2008). Fakat 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 potansiyelinin 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.

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (2.4)$$

Cihazın toplam kapasitansı 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, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{15}$, 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

Süperkapasitörlerde karakterizasyon ve performans testleri için kullanılan başlıca yöntemler elektrokimyasal çevrimsel voltametri (CV), galvanostatik şarj-deşarj (GCD) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemleridir. Bu ölçüm yöntemleri ile üç temel parametre ölçülür:

Akım (I),

potansiyel (V)

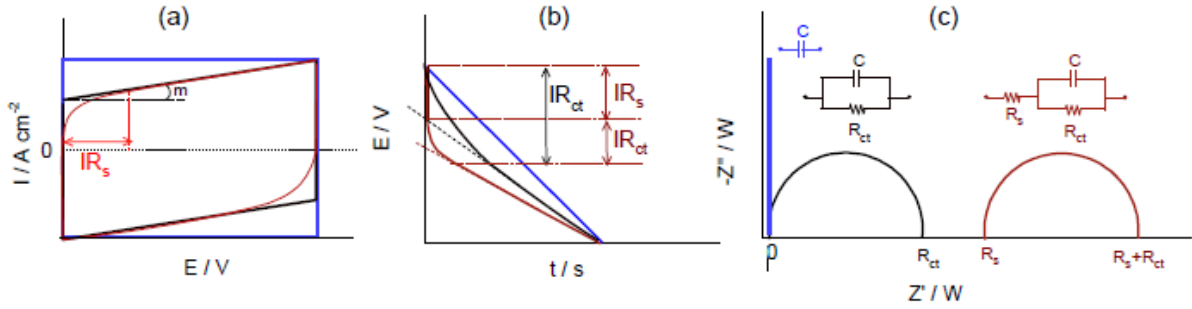
zaman (t).

Enerji, güç, kapasitans, eşdeğer seri direnç (ESR), çalışma potansiyel aralığı, % kalan kapasite oranı (% CR), şarj-deşarj ömrü ve kararlılığı, % kulonbik verim ($\% \eta$), 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

Süperkapasitör cihazların enerji depolamadaki performanslarını değerlendirmede üç elektrotlu hücre düzeneği süperkapasitör elektrotların, iki elektrotlu hücre düzeneği ise süperkapasitör cihazların enerji depolama performansını değerlendirmede kullanılır. Üç 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 tersine çevrilebilirliği

ve proses mekanizmaları hızlı ve kolay şekilde tayin edilebilir. CV ve GCD ile hem iki elektrot hem de üç elektrot sistemlerinde kapasitans değeri hesaplanabilir. Ancak enerji ve güç yoğunlukları iki 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.

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)** galvanostatik 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 dikdörtgen 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 ($\omega \rightarrow \infty$) empedans elektrolit direncine (ESR) yakınsar ($Z \rightarrow R_s$).

Bu değer Nyquist eğrisinin Z' eksenini kesitiği noktadır. Düşük frekanslarda ($\omega \rightarrow 0$) ise empedans elektrolit direnci ile yük transfer direnci toplamına yakınsar ($Z \rightarrow R_s + R_{ct}$), Nyquist eğrisinde yarım dairenin çap uzunluğuna eğittir.

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 değarj eğrisinde (GCD) de (Şekil 2-9b) karakterize edilebilmektedir. GCD ölçümlerinde sabit bir dc akım uygulanır, zaman ile hücrenin potansiyel değişmesi gözlemlenir.

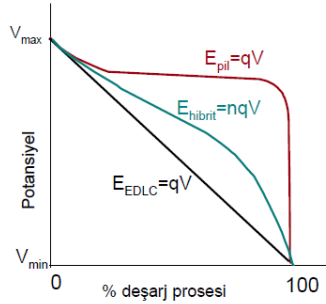
Uygulanan sabit akım şiddeti ile orantılı olarak bir ESR ve bir IRS düşmesi meydana gelir (Şekil 2-9b, kırmızı çizgi).

3-elektrotlu hücre düzeneğindeki psödokapasitif malzemenin CV'sinde tersine çevrilebilir 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 değarj olur. Şarj aşamasında pozitif elektrotun potansiyeli pozitif yöndedir, negatif elektrotun potansiyeli ise negatif yöne doğrudur. Bu sayede çalışma potansiyel aralığı genişler. Değarj aşamasında bu proses ters yönde olur.

2.1.3.2 Enerji Hesaplamaları

Şarj edilebilen piller özellikle CV profilleri malzemelerin faz transformasyonlarına işaret eden belirgin pikler gösterir. Pillerin GCD eğrilerinde deşarjı hemen başlangıcında potansiyel hızlıca düşer ve bu aşamadan sonra bir düzlük oluşur. Pilin bitmesine doğru ise potansiyel çizgisinde yeniden ani bir düşüş gözlenir. Bu da şekil olarak dörtgen şekle yakın şekilde gözlemlenir. Piller ve Elektriksel Çift Katmanlı Kapasitörler (EDLC'ler) arasındaki hibrit enerji depolama cihazları, genellikle Geçişli Durum Çıkış Eğrisi (GCD) üzerinden karşılaştırılır. GCD eğrisi, pillerin dörtgen alanı ile EDLC'lerin üçgen alanı arasında bir tür ortak noktayı yansıtarak bu iki enerji depolama teknolojisinin özelliklerini gösterir. Şekil 2-10'da, pil, EDLC ve hibrit enerji depolama sistemleri için deşarj eğrileri ve enerji hesaplamaları gösterilmektedir.



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

Pillerin deşarj profili genellikle dörtgen şeklinde olduğundan, enerji (E) miktarı $E=qV$ eşitliği ile hesaplanabilir. Öte yandan, Elektriksel Çift Katmanlı Kapasitörler (EDLC'ler) için deşarj profili üçgen biçiminde olduğundan, enerji yoğunluğu $E=1/2 qV$ veya $E=1/2 CV^2$ ile hesaplanır. Hibrit sistemlerde ise deşarj eğrisi iç bükey veya dış bükey bir eğri şeklinde olabilir. Bu nedenle, deşarj eğrisi altında kalan alan, pillerin dörtgen alanı ile EDLC'lerin üçgen alanı arasında olduğundan, enerji nqV (burada $0 < n \leq 1$) ile bulunur (Noori ve diğerleri, 2019).

2.1.3.3 Şarj-Deşarj Kinetikleri

CV veya GCD ölçümlerinde, en yüksek spesifik kapasitans genellikle en düşük tarama hızında veya akım yoğunluğunda elde edilir. Kapasitans, tarama hızı veya akım yoğunluğu arttıkça genellikle azalır. Yüksek tarama hızlarında, sadece aktif malzemenin dış yüzeyi şarj-deşarj süreçlerine katkıda bulunurken, düşük hızlarda aktif malzemenin hem iç hem de dış bölgeleri spesifik kapasitansa katkı sağlar. Kalan kapasitans oranı (CR, capacitance retention), değişen kapasitans değerinin başlangıçtaki kapasitansa olan yüzdesel oranını temsil eder ve bu oran artan tarama hızı veya akım yoğunluğuna karşı değişir. Yüksek CR, hatta çok yüksek tarama hızlarında bile elektrot aktif malzemesinin gözeneklerine elektrolit iyonlarının etkili bir şekilde girebildiğini gösterir. Kısa difüzyon yolu ve hızlı elektron/iyon taşınımı, yüksek CR ve yüksek güç performansı sağlayan hızlı elektrot kinetiğine işaret eder. Bu nedenle, geniş spesifik yüzey alanı ve uygun gözenek büyüklüğü, yüksek CR ve dolayısıyla yüksek enerji verimliliği elde etmek açısından önemlidir.

2.1.3.4 Döngüsel Performans (Şarj-Deşarj Ömrü)

Genellikle bir enerji depolama cihazının kapasitesi, şarj-deşarj döngü sayısı arttıkça azalır. Pillerde kullanım ömrü, interkalasyon prosesi ve kütleli redoks reaksiyonları gibi faktörlere bağlı olarak iyon difüzyon kinetiğiyle sınırlıdır. Redoks reaksiyonlarından kaynaklanan faz dönüşümleri, özellikle yüksek hızlarda gerçekleşen şarj-deşarj sayısı arttıkça aktif malzemenin tabakalı yapısının bozulmasına neden olur. Yavaş reaksiyon kinetikleri, özellikle yüksek hızlarda, ideal olmayan ve tersine döndürülemez redoks reaksiyonlarına yol açarak kararlı bir performansın önündeki bir engel oluşturur. Pillerde şarj-deşarj ömrü, malzeme kararsızlığından, şarj-deşarj döngüleri boyunca redoks reaksiyonlarının tersine döndürülebilirliğinin azalmasından kaynaklanan faktörlere bağlı olarak 200 ile 2000 arasında değişebilir.

Diğer yandan, psödokapasitörlerde pillere göre şarj-deşarj ömrü genellikle daha uzundur. Psödokapasitörlerde, elektrokimyasal redoks reaksiyonları, elektrot malzemesinin içinde değil, daha çok yüzeyde veya yüzey civarında gerçekleştiğinden, yüksek şarj-deşarj sayılarında malzemenin bozulması ihmal edilebilir düzeydedir.

Bir cihazın şarj-deşarj ömrü için genel kabul görmüş bir sınır bulunmamaktadır; bu ömür süresi genellikle uygulama bağlamına göre değişiklik gösterir. Özellikle psödokapasitörler için, şarj-deşarj döngü sayısı genellikle kullanım başlangıcındaki kapasitans değerinin %80'inin altına düştüğü nokta olarak kabul edilir. Bu durum, psödokapasitörün performansının zamanla ne kadar azaldığını ve belirli bir uygulama için ne kadar süreyle etkili olabileceğini gösteren önemli bir kriterdir.

2.1.3.5 EIS ve Empedanslar

Bir sistemin ESR'si (Eşdeğer Seri Direnç), elektrolit direnci, aktif malzemenin iç direnci ve aktif malzeme ile akım toplayıcı arasındaki dirençten kaynaklanan toplam direnci ifade eder. ESR'yi etkileyen migrasyon etkisinin azaltılması ve difüzyon etkilerinin gözlemlenmesi için, sistemin elektrokimyasal empedans ölçümü açık devre potansiyelinde yapılır (Buck, 1992). Elektrokimyasal empedans spektrumu (EIS) ile hem elektrotlar hem de Süper Kapasitörler (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 potansiyel $E(\omega)$ ölçülür. Ölçülen empedans $Z(\omega)$ değeri, elektriksel devre elemanının ω frekansında uygulanan AC akıma karşı gösterdiği direnci temsil eder. Bu şekilde her bir frekans için empedans değerleri elde edilir.

$$Z\left(\frac{E(\omega)}{I(\omega)} = \frac{E_0 e^{i(\omega t + \phi)}}{I_0 e^{i\omega t}}\right) = Z_0 e^{i\omega t} \quad (2.5)$$

Eşitlik (2.5)'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 $ZR = R$ empedans ifadesi ile gösterilirler. Bir kapasitör devre elemanı için empedans ifadesi ise frekansa bağlıdır ve $ZC(\omega) = 1/i\omega C$ biçiminde yazılır. Kapasitans empedansı frekansa bağlı olduğundan eşitlik (2.3)'de gösterilen kapasitans ifadesinden farklı şekilde yazılır. Frekansa bağlı kapasitans $ZC(\omega)$ 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 $ZL(\omega) = i\omega L$ eşitliği ile gösterilir.

Örneğin paralel bir RC devresi için toplam empedans $Z_T(\omega)$, Z_R ve $Z_C(\omega)$ empedanslarının toplamından eşitlik (2.6) ile hesaplanır:

$$\frac{1}{Z_T(\omega)} = \frac{1}{Z_R + Z_C(\omega)} \quad (2.6)$$

$$\frac{1}{Z_T(\omega)} = \frac{1}{R} + i\omega C \quad (2.7)$$

$$Z_T(\omega) = \frac{R}{1 + i\omega\tau} \quad (2.8)$$

Eşitlik (2.8)'de bulun 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.

$$\tau_{dl} = R_{ct}C_{dl} = \frac{1}{\omega_{max}} \quad (2.9)$$

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 fazları bulunur. Başlangıçta (bir elektrik alan uygulanmazken) fazlar elektriksel olarak dengededir. Ancak bir elektrik alanı uygulandığında, özellikle elektrot/elektrolit ve elektrot/akım toplayıcı arayüzeylerinde yüklerin lokal dengesi sağlanana kadar değişen akımlar meydana gelir. Bu 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 yüzeyinde kuvvetle adsorplanmış iyonların oluşturduğu bir kompakt tabaka (Stern düzlemi) ile elektrot yüzeyinden 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 durmadıkları için ortalama bir uzunluğa (LD) sahiptir ve zamanla karşıt yük birikimiyle artar. Dolayısıyla potansiyel, çözelti konsantrasyonuna bağlı olarak değişir (Bard ve Faulkner, 2001)

Çift tabakada yüklerin dağılımı sonucu zaman içinde bir elektrik alanı (potansiyel dağılımı) oluşur. Stern düzleminden difüz tabakasına doğru potansiyel lineer biçimde hızla düşerken, difüz tabakasına doğru potansiyeldeki değişim lineerlikten sapar ve elektrolit içine doğru sabitleşerek bir düzlük biçimini alır (Conway ve diğerleri, 1997). Stern tabakasında kompakt halde bulunan yüklerin konsantrasyon farkı büyük olduğundan, lokal elektrik alanının bir sonucu olarak akım, hem migrasyon 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 düşük konsantrasyonda olan bir tükenme bölgesi gösterilmektedir. Elektrolit içinden gelen yükler, bu tükenme bölgesine doğru difüzenir. Bu süreç, elektrolit içinden sürekli olarak elektroaktif türlerin arayüze

taşınmasını sağlar. Elektrolitte meydana gelen bu difüzyon, yarı-sonsuz difüzyon durumunu tanımlar, yani reaktanların elektrolit çözeltisinin içinden (yarı-sonsuz uzaklıktan) elektrota ulaşması durumunu ifade eder. Warburg difüzyonu, en basit difüzyon durumudur ve yarı-sonsuz doğrusal difüzyonu tanımlamak için kullanılır (Basnayaka ve diğerleri, 2013).

Yarı-sonsuz difüzyonla yüzeye dik yönde hareket eden iyonlar, elektrot yüzeyinde fiziksel olarak 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 iyonlar, adsorpsiyon bölgelerinde sabit kaldıkları varsayıldığında, bir yüzey difüzyonu söz konusu olmaz.

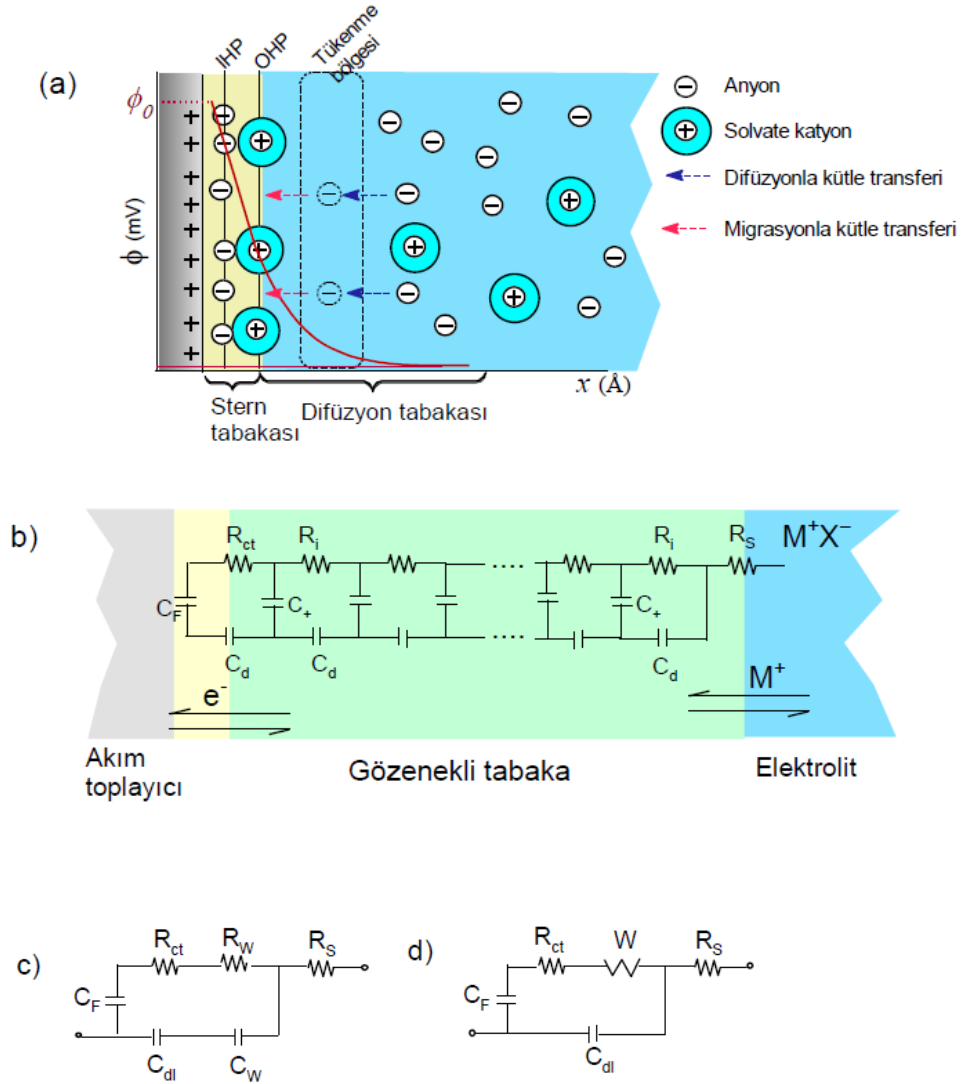
Süperkapasitör durumunda elektrot yüzeyinde reaktan eksikliği olmaz, çünkü ürünler adsorplanmış olarak yüzeyde kalır ve elektrot yüzeyini sonraki reaksiyonların oluşması için terk etmezler. Elektrot şarj olduğunda bloklanır ve azalan miktarda yük çözeltiden difüzlenir (Eftekharı, 2018).

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 (Eftekharı, 2018).

2.2.2. Transmisyon Hat Modeli ve Randles Devresi

Düşük iyon konsantrasyonlu elektrolit ile gözenekli (absorbe edici) bir elektrot malzeme arasındaki arayüzeyde, transportun yarı-sonsuz doğrusal difüzyonla gerçekleşmesi beklenemez. Bu tür bir arayüzeyde, yük transportu bir elektriksel potansiyel uygulandığında başlangıçta büyük olabilir ancak zamanla (zamanın karekökü ile orantılı olarak) azalma gösterecektir. Gözenekli yapılar için, bu tür zamanla azalan difüzyonu göstermek için farklı bir model kullanılır. Bir gözenek içinde iyonlar, çözelti içine göre farklı bir direnç (R) ile karşılaşır. Bu durum, gözenek içindeki iyon hareketinin bir gecikmesine (RC) neden olur. Gözenek içindeki arka arkaya gecikmeler, bir RC ağ yapısı ile gösterilir (Şekil 2-11b). Bu modelleme, transmisyon hatı modellemesi olarak adlandırılır. Transmisyon hattı, bir zar ya da film

kalınlığında, sonlu bir L uzunluğundadır (Buck, 1992). Dolayısıyla, bir akım toplayıcı/gözenekli elektrot aktif malzemesi/elektrolit arayüzlerinde (Şekil 2-11b), şu direnç ve kapasitörler bulunur: Tüm akımın çözelti direncinden geçmek zorunda olduğu için seri bir çözelti direnci (R_S); RC ağında bulunan iyonik dirençler (R_i), iyonik kimyasal kapasitanslar (C_+), dielektrik kapasitanslar (C_d); RC ağının sonunda (yani gözenek dibinde) yük transfer direnci (R_{ct}), faradayik (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 bağlı olarak değişir ve toplam Warburg direnci (R_W) ile

gösterilir. Difüzyon tabakasındaki C^+ ve C_d kapasitansları ise toplam difüzyon kapasitansını (CW) oluştururlar. Warburg direnci (RW), difüzyona bağlı bir dirençtir. Difüzyon kapasitansının ölçümü mümkün olmadığından, RW ile birlikte bir W empedansı olarak gösterilebilirler. Tüm bu yeniden düzenlemenin sonunda, Şekil 2-11d'de gösterilen devre ideal Randles devresidir. Randles devresi, süperkapasitörler için yaygın olarak kullanılan bir eşdeğer devre modelidir.

Randles eşdeğer devre modelinde kullanılan dirençler, yüklerin fazlardan geçişine karşılık gelir. Yük taşıyıcı türler, uygulanan potansiyal altında sürüklenirler ve dirençle karşılaşır. Enerjinin dağıldığı süreç burada ortaya çıkar (Jamink ve Maier, 2001)

Elektrolitik kapasitörler, güç cihazları oldukları için iç dirençleri düşük tutulmalıdır. Hücre potansiyelinde önemli bir etkiye sahip olan çözelti direnci RS (ESR), bir süperkapasitörün şarj ve deşarj hızını sınırlayabilir ve düşük güç performansına neden olabilir (González ve diğerleri, 2016). ESR , elektrolit iletkenliğine bağlıdır. Sulu elektrolitlerin iletkenlikleri, organik elektrolitlere göre yüksektir, 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 elektroda göre daha yüksek ESR değeri gösterir (Noori ve diğerleri, 2019). Yüzeye yapılan işlemlerle arayüzeylerdeki ESR azaltılabilir. Nanoyapılı akım toplayıcılar ile temas alanı artırılarak ohmik düşme azaltılabilir. Azais ve diğerleri, oksijen yüzey fonksiyonel gruplarının 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)

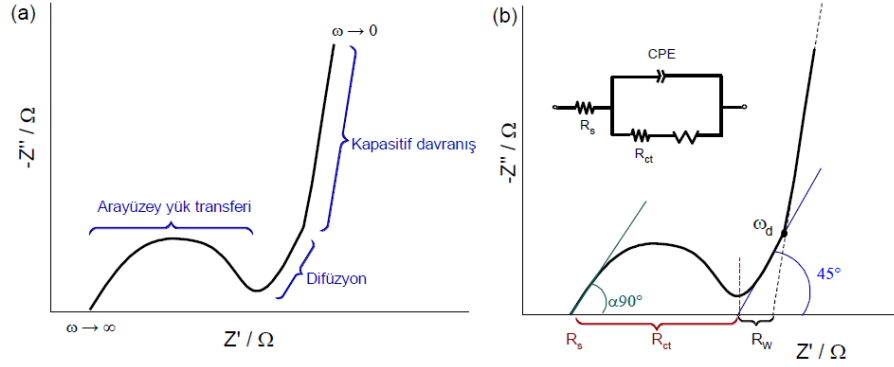
Elektrokimyasal reaksiyonlar, yük transfer direncinin (R_{ct}) küçük olduğu durumlarda daha kolay gerçekleşir (Wang ve diğerleri, 2014). Yük transfer direnci her zaman çözelti direncinden büyük olur. Eğer böyle değilse ya da bir R_{ct} yoksa, iyonlar aktif malzeme içine girmeden dış yüzeyde konsantrasyon polarizasyonu 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 taşınmaz, ancak difüzyonla taşınabildiğinden Warburg empedansının etkileri ortaya çıkar (Chang ve diğerleri, 2006). Yavaş arayüzey kinetikleri konsantrasyon polarizasyonu nedeniyle ortaya çıkar. Dolayısıyla Warburg difüzyonu, konsantrasyon polarizasyonunun bir göstergesidir (Buck ve Mundt, 1996b). Faradaik reaksiyon hızı, reaktanların elektrot yüzeyine difüzyon ile gelme hızına bağlıdır. 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 tabakaya giren iyonlar, en son ulaşabildikleri gözenek dibinde bir CF ile sonlanabilir (Jamink ve Maier, 1999). Yüksek frekanslarda yük transferi R_{ct} ve C_{dl} tarafından belirlenirken, düşük frekanslarda CF önemli olur (Jamink ve Maier, 2001). Dolayısıyla sistem kapasitansı, EDLC değerinden psödokapasitans değerine çıkar (Buck ve Mundt, 1996).

2.2.3. Modifiye Randles Devresi ve Elektrokimyasal Empedans Spektrumu

İdeal kapasitif özellikler, pürüzsüz yüzeyli, monokristal soy metal elektrotlar gibi özel durumlarda mümkündür. Ancak polikristal katı elektrotlar, düz yüzeyli olsalar bile tamamen kapasitif bir davranış sergilemezler. Bu elektrotlar, frekansa bağlı çift tabaka kapasitanslarına sahiptir. Bu duruma "kapasitansın frekansa bağlı dispersiyonu" denir ve arayüzey, bir G/NS (constant phase element - sabit faz elemanı) yaklaşımı kullanılarak karakterize edilir, bu da kapasitans dispersiyonunu gösterir (Pajkossy, 2003). Dolayısıyla polikristalin ve pürüzlü yüzeylere sahip elektrotlarda kapasitif davranışın yanı sıra yüzeye normal doğrultuda bir direnç etkisi de bulunduğundan, kapasitif dispersiyon söz konusudur. Bu kapasitif dispersiyon, Randles devresinde bir sabit faz elemanı (G/NS) 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 G/NS 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 eğrileri genellikle üç ana frekans bölgesini içerir, aşağıdaki gibi karakterize edilir (Noori ve diğerleri, 2019)

1. Yüksek frekans bölgesi (basık yarım daire): Bu bölge arayüzey yük transferini temsil eder. Eğri, gerçek empedans eksenini (Z') kestiği noktada çözelti direncini (R_s) gösterir

2. Orta frekans bölgesi (düşük frekanslı eğimli düzlem): Bu bölge difüzyonu karakterize eder. Yarı dairenin genişliği yük transfer direncini (R_{ct}) temsil eder. Yarım dairenin basık görünmesi, R_{ct} 'nin bir G/NS ile paralel devre oluşturmasından kaynaklanır

3. Düşük frekans bölgesi (45° eğimli düzlem): Bu bölge kapasitif davranışı temsil eder. Bu bölgeden sonra genellikle eğimli bir çizgi bulunur, bu çizgi Warburg difüzyon eğrisidir.

Nyquist eğrisi üzerinde eşdeğer devre elemanları şu şekilde işaretlenir (Şekil 2-12b)

R_s : Çözelti direnci, yüksek frekans bölgesinde eğrinin gerçek empedans eksenini kestiği nokta

R_{ct} : Yarı dairenin genişliği, yük transfer direncini temsil eder

G/NS : Yarı dairenin basıklığından kaynaklanan eğri, R_{ct} ile paralel devre oluşturan bir elemanı temsil eder

W : Warburg difüzyon eğrisi, düşük frekans bölgesinde gözlemlenen eğimli çizgi

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 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).

G/NS, 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).

$$Z_{CPE}(\omega) = \frac{R}{1 + (i\omega\tau)^\alpha} = \frac{1}{Q(i\omega)^\alpha} \quad (2.10)$$

Q , frekansa bağlı olmayan yüzey özellikleri ile ilgili bir sabittir ve birimi $S s^\alpha$ 'dir (Buck, 1992). G/NS empedansı faz açısı $\phi_{G/NS} = -\alpha 90^\circ$ 'dir. α tamsayısının değeri -1 ile 1 arasında değişir. $\phi_{G/NS}$ frekansa bağlı değildir, sabittir. Bu nedenle “sabit faz elemanı” olarak adlandırılmıştır. G/NS'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 değildir¹. Pürüzlülük sonucu ise adsorpsiyon prosesi fazlaşır. Adsorpsiyon ile ilgili proseslerin aktivasyon enerjileri ise yüzey enerjetikleri ile ilgilidir. Bu nedenle pürüzlü bir yüzey üzerindeki adsorpsiyon prosesi için aktivasyon enerjisi belli bir dağılım gösterir. Dolayısıyla bir kapasitans dağılım (G/NS) meydana gelir ve bu durum adsorpsiyon prosesi ile ilgilidir. (Pajkossy, 2003). G/NS'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).

$$D_f = \frac{\alpha + 1}{\alpha} \quad (2.11)$$

(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.

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

(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 G/NS için değerinin değişmesine neden olur.

Warburg empedansı (W) faz açısı 45° olan bir G/NS'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: G/NS ve Q katsayısının α üs değerine göre fiziksel anlamı

α	G/NS 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

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

$$Z_W = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} - i \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \quad (2.12)$$

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left(\frac{1}{C_o^* \sqrt{D_o}} + \frac{1}{C_R^* \sqrt{D_R}} \right) = \frac{R_W}{\sqrt{2}} \quad (2.13)$$

σ , warburg sabitidir ve birimi $Ss0.5'$ 'dir. RW , Warburg direnci elektrot gözeneklerindeki yük dağılımından kaynaklanan ilave bir dirençtir (Spyker ve Nelms, 2000), ve yüksek frekanslarda kapasitör direnç gibi davranır. RW , 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 RW değeri de artar. Düşük frekanslarda iyon mobilitesinin azalması ve dolayısıyla RW '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).

ZG/NS empedansı eşitlik (2.19) ve ZW empedası eşitlik (2.21)'de gösterilmektedir. ZG/NS ve ZW değerleri eşitlik (2.23)'de yerine konduğunda modifiye Randles devresi için toplam empedans değeri eşitlik (2.24)'deki gibi bulunur.

$$Z = R_s + \frac{1}{Z_{CPE} + \frac{1}{R_{ct} + Z_w}} \quad (2.14)$$

$$Z = R_s + \{Q(i\omega)^\alpha + [R_{ct} + \left(\frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} - i\frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}\right)]^{-1}\}^{-1} \quad (2.15)$$

2.2.4. Warburg Difüzyonu ve Anormal Difüzyon

Nyquist grafiğinde gözlemlenen Warburg difüzyonu, Şekil 2-12'deki gibi bir grafikte sonlu uzay Warburg difüzyonu (FSW) olarak adlandırılır. FSW difüzyonunda, Warburg eğrisi 45° eğimli olarak bulunur ve Z' eksenini kesmeyen 90° 'ye yakın eğimli bir kapasitif eğri mevcuttur. Bu tür difüzyon genellikle piller ve süperkapasitörlerde gözlemlenir. Eğer eğri, düşük frekanslarda Z' eksenini kesiyorsa, bu durumda sonlu uzunluk Warburg difüzyonu (FLW) empedansı ortaya çıkar. FLW difüzyon empedansı, elektrot yüzeyinin elektrolit iyonları için tamamen bloke olmadığını, gözenek dibinde bir iyon geçişinin mevcut olduğunu gösterir. Warburg eğrisi eğimi 45° 'den küçükse, bu durumda anormal difüzyon söz konusudur. Anormal difüzyonda, pürüzlü ve gözenekli yapı arttıkça difüzyon türleri gözeneklerde takılı kaldıklarından dolayı daha yavaş olur (Sharifi-Viand ve diğerleri, 2012). Zaman ilerledikçe, kapasitörler aşama aşama farklı hızlarda şarj olduğundan (asen kron şarj), kapasitif bölgedeki eğim 90° 'den küçüktür. Asen kron şarj durumu, IR düşmesine, yüksek

frekanslarda kapasitansta azalmaya ve yüksek tarama hızlarında voltametrik distorsiyon sorunlarına neden olabilir (Fletcher ve diğerleri, 2014).

Geleneksel bir iletim hattında, her gözenek, büyüklük ve şekil açısından eşit kabul edilir. Ancak süperkapasitör yapılarında, gözenek büyüklükleri ve şekilleri eşit değildir. Bu yapıda, her bir kapasitans, gözenek duvarının kapasitansına bağlıdır ve direnç, gözenek kanalının uzunluğuna (L) bağlı olarak değişir. Bu nedenle, süperkapasitörlerde zaman sabiti, elektrolit dolu gözeneklerin direncini belirler (Fletcher ve diğerleri, 2014)

Şekil 2-13'te, L uzunluğundaki bir gözenekte normal ve anormal difüzyon durumları için iletim hattı eşdeğer devreleri gösterilmektedir. Transmisyon hattındaki r_m , c_m ve q_m , sırasıyla birim uzunluktaki gözenek içi difüzyon direncini, kapasitansı ve dispersif kapasitansı ifade eder.

$$r_m = \frac{R_W}{L} \quad (2.15)$$

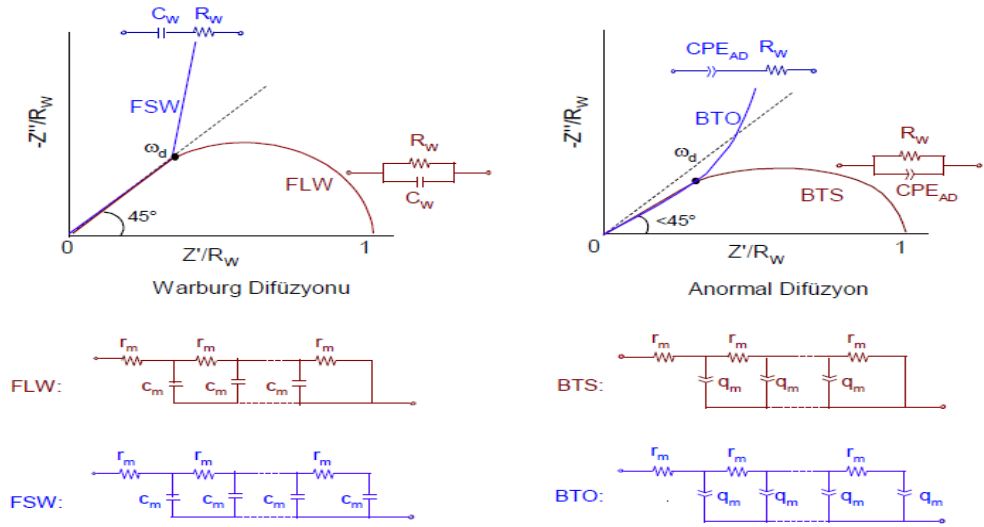
$$C_m = \frac{C_W}{L} = \frac{L}{R_W D} \quad (2.17)$$

$$q_m = \frac{R_W D}{L} \quad (2.18)$$

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).

$$C_W = \frac{L^2}{R_W D} \quad (2.19)$$

FLW difüzyon, iyon geçirgen yüzeylerde (absorplayıcı elektrotlar) 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:



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

$$Z_W(\omega) = R_W \frac{1}{(i\omega\tau)^{1/2}} \quad (2.20)$$

$$Z_{FLW}(\omega) = R_W \frac{1}{(i\omega\tau)^{1/2}} \tanh(i\omega\tau)^{1/2} \quad (2.21)$$

$$Z_{FLW}(\omega) = R_W \frac{1}{(i\omega\tau)^{1/2}} \coth(i\omega\tau)^{1/2} \quad (2.22)$$

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

$$\tau = \frac{1}{\omega_d} = \frac{L^2}{D} \quad (2.23)$$

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

$$Z_{FLW}(\omega < \omega_d) = C_w + \frac{R_w}{3} \quad (2.24)$$

$$Z_{FSW}(\omega < \omega_d) = R_w + \frac{C_w}{3} \quad (2.25)$$

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.

$$Z_{BTS}(\omega) = R_w \frac{1}{(i\omega\tau)^{\varphi/2}} \tanh((i\omega\tau)^{\varphi/2}) \quad (2.26)$$

$$Z_{BTO}(\omega) = R_w \frac{1}{(i\omega\tau)^{\varphi/2}} \coth((i\omega\tau)^{\varphi/2}) \quad (2.27)$$

$\varphi < 1$ 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.

$$Z_{BTS}(\omega < \omega_d) = \left(\frac{1}{Q(i\omega)^{-\varphi}} + \frac{1}{R_w} \right)^{-1} \quad (2.28)$$

$$Z_{BTO}(\omega < \omega_d) = Q(i\omega)^{-\varphi} + \frac{R_w}{3} \quad (2.29)$$

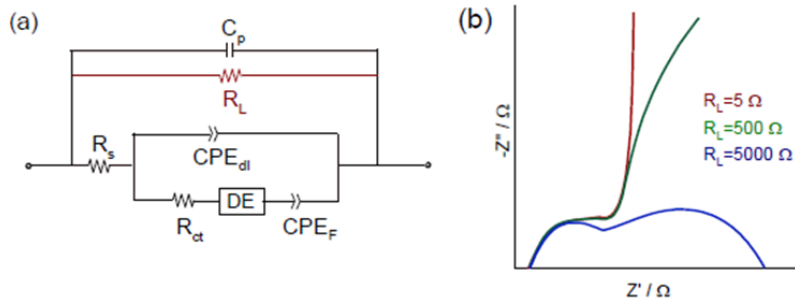
2.2.5. Kaçak Akım ve Self-Deşarj

Self-deşarj, açık devrede denge koşullarını sağlamak için etkili termodinamik sürücü kuvvetlerin etkisiyle hareket eden yüklerin neden olduğu yavaş bir deşarj prosesidir. Bu genellikle süperkapasitörlerde pillere kıyasla daha yüksek bir hızda gerçekleşir. Süperkapasitördeki self-deşarj, cihazın çalışması için gerekli olan potansiyelin düşmesine yol açar.

Düşük akım yoğunluklarında, şarj olma süreci daha uzun sürer ve zamanla başlangıçta depolanan yükün elektrostatik potansiyel enerjisinin bir kısmı ısı olarak dağılır. Bu oluşan Joule ısı, elektrik akımının elektrotlar arasındaki yük sirkülasyonunun (EPR) doğal bir sonucudur (Fletcher ve diğerleri, 2014). Bu süreç, kaçak akıma (self-deşarj)

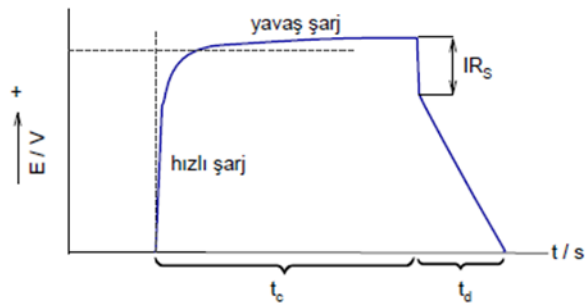
neden olur ve süperkapasitörlerde bu RL kaçak direnç paralel direnç (EPR) olarak gösterilir. RL'nin varlığı durumunda, düşük frekans bölgesinde Nyquist eğrisi Z' eksenine doğru eğilir (Şekil 2-14)

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.



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

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 yüzeyleri veya diğer çözelti fazındaki redoks türleri arasındaki redoks reaksiyonları ile değiş tokuş edilerek, karşıt yüklü elektrotlar arasında hareket ederler. Örneğin, pozitif elektrot üzerinde, elektrotun pozitif yükü çift tabakadaki elektrot anyonlarıyla dengelenir. Pozitif elektrotun potansiyeli, elektrot yüzeylerinde veya elektrot/elektrolit arayüzeyindeki türlerin termodinamik oksidasyon potansiyelinden 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 durum, redoks türlerinin çapraz difüzyonu ile çift tabaka yapısının zayıflamasına neden olur. Bu nedenle, hibrit enerji depolama sistemlerinin sahip olduğu avantajlardan biri olan çözelti-fazı redoks reaksiyonları ile enerji depolama, pratik uygulamalarda önemli bir zorluk oluşturabilir.

(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. YÖNTEM

Açık devre potansiyelinde, 10 mV AC pertürbasyon potansiyeli ile belirli frekans aralığında alınan elektrokimyasal empedans spektrumları ölçümleri ile Nyquist ($Z' - Z''$) eğirleri çizdirilmiştir.

I. CV eğrilerinden alan kapasitans;

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

bağıntısı ile hesaplanmıştır.

II. Galvanostatik Şarj-Deşarj verilerinden alan kapasitans;

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

bağıntısı ile hesaplanmıştır.

III. Galvanostatik Şarj-Deşarj verilerinden enerji yoğunluğu;

$$E = I_d \int V dt$$

bağıntısı ile hesaplanmıştır.

IV. Hazırlanan elektrot örneklerin Nyquist eğrilerine göre eşdeğer devre Modellemesi;

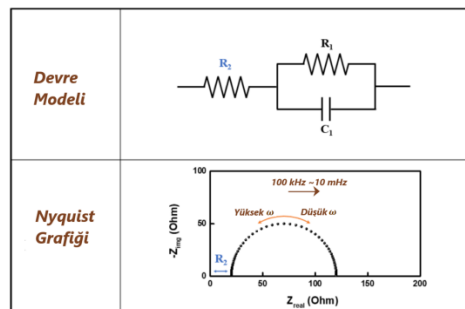
Eşdeğer modelleme ile bulunan devre parametrelerinin veri fitleri, simülasyon programı kullanılarak yapılmıştır. LEVM programı deneysel verilerin yapılan uygun eşdeğer devre modeli ile fiti için “kompleks lineer olmayan en küçük kare (CNLS)” yöntemini kullanan bir yazılımdır.

V. Coincell hücreler için yapılan modellemelerde Gamry Echem Analyst programı kullanılmıştır. Bu programda anormal difüzyonun gösterilmesinde BTO devre elemanı kullanılmıştır.

VI. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS):

Elektrokimyada elektrik akımı oksidasyon-indirgeme yani redoks reaksiyonu olarak bilinen bir reaksiyonda elektronların bir elementten diğerine hareketleriyle üretilebilir. Örneğin, bir atom bir elektron kaybettiğinde oksidasyon durumu artar, oksitlenir,

elektron kazandığında oksidasyon durumu azalır ve indirgenir. Bir redoks reaksiyonundaki elektronların hareketini incelemek için CV, GCD gibi birçok elektrokimyasal teknik mevcuttur. Elektrokimyasal sistemde hiçbir direnç veya empedansın katkıda bulunmadığı ideal bir sistemde, teoride faz kayması sıfıra eğilimlidir diye bilinse de pratikte öyle ideal bir sistemin olması çok zordur ve reaksiyonun gerçekleştiği ortamda tüm elektrotlar, elektrolite ve yük transferine karşı bir direnç gösterir. Bundan dolayı tüm direnç parametreleri değerlendirilmelidir. Elektrokatalitik reaksiyonlar, elektrottan reaktana veya tam tersi bir şekilde elektron hareketi elektrot yüzeyine yakın veya çift katman olarak da bilinen elektrot/çözelti arayüzünde meydana gelir. Frekans yanıt analizörü (FRA) adı verilen Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) analizörü, arayüzü veya çift katmanı ayrıntılı olarak incelememizi ve bunu bir elektrik devresinin bir fonksiyonu olarak tanımlamamızı sağlayan çok güçlü bir analizdir. Çalışma elektroduna genellikle analiz denge halinde (açık devre potansiyelinde) potansiyel bir sinyal (E) uygulanır ve farklı frekanslarda akım tepkisi (I) belirlenir. Devre elemanlarının empedans özellikleri, bileşenlerin karakterine ve hücre tipine bağlı olarak değişir ancak genel olarak toplam empedans değeri, 100 kHz ~10 mHz aralığında AC frekansı taranarak elde edilebilir. İsteğe bağlı olarak belirlenmiş akım sinyali uygulayarak sistemin potansiyel tepkisini değerlendirmek de mümkündür. Bu şekilde potansiyostat, potansiyele ya da akıma karşı zaman ölçümlerini işleyerek, analiz edilen her frekansa karşılık gelen bir dizi empedans değeri oluşturur. Elde edilen empedans spektrumları genellikle ölçülen empedans değerlerini yeniden üretecek şekilde oluşturulmuş dirençler (R), kapasitanslar (C), endüktanslar (L) gibi bileşenlerden oluşan ve Randles eşdeğer elektrik devreleri de denen devreleri kullanılarak değerlendirilir (Şekil 3.1) (Choi ve diğerleri, 2020; Pía Canales, 2022).



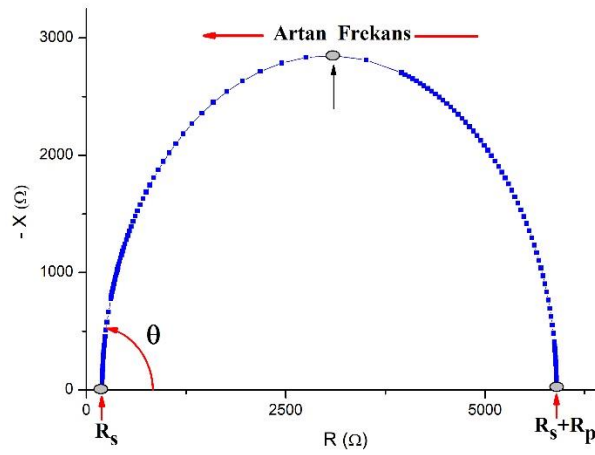
Şekil 3.1. Eşdeğer devre ve basitleştirilmiş bir Randles hücre modelinin Nyquist grafiği (Choi ve diğerleri, 2020).

Bu tez çalışmasının ikinci bölümünde; elektroğirme yöntemiyle elde edilen G/Ns 'ler karbonize edilmiş, pil tipi hibrit süperkapasitör elektrot potansiyelleri araştırılmıştır. Karbonizasyon işlemi sırasında uygulanacak ısıl işlem den önce yüksek sıcaklıklara dayanıklı hale getirmek amacıyla Elektroğirme yöntemiyle modifiye çalışma elektrotlara nispeten düşük sıcaklıkta (280°C) hava atmosferinde yapılan stabilizasyon işlemi uygulanmıştır. Ardından tüp fırında, 800°C'de, argon ortamında karbonizasyon işlemleri yapılmıştır. Karbonize edilen G/Ns numunelerin, Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) ile yapılmıştır.



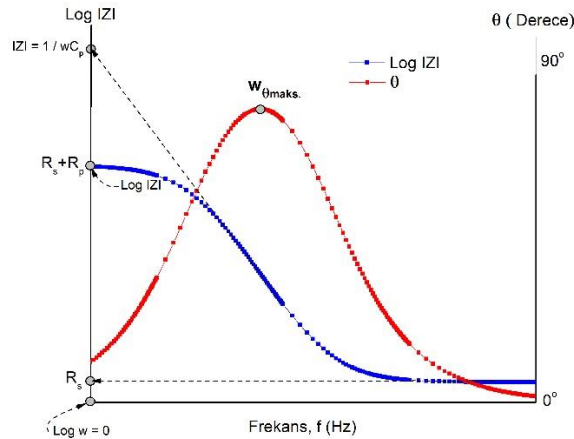
4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Devrenin empedansına ait Cole-Cole grafiğinden devrenin seri direnci, $R_s = 99 \Omega$ olarak bulunmuştur. Ayrıca yarım çembersel yayın deneysel verilerle oldukça uyum içinde olduğu görülmektedir. Admittans ölçümleri genellikle farklı ac ve dc gerilimleri uygulanarak yapılır. Farklı dc gerilimi aygıtın arayüz bölgelerinin genel davranışını saptamak için kullanılır. Ancak değişken ac akım veya gerilim genliği engel bölgesinin genellikle doğrusal olmayan tepkilerini en aza indirmeye yöneliktir.



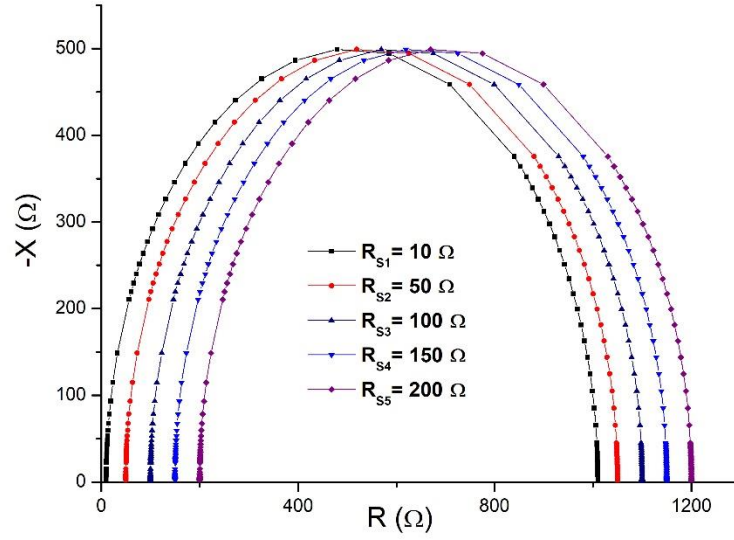
Şekil 4.1. Devresinin empedansına ait Cole-Cole grafiği.

Açısal frekansa karşın mutlak empedans düşük frekans bölgesinde tepe noktasının ardından hızla azalan ve yüksek frekanslara doğru kapasitansın kısa devre konumuna geçmesiyle yatay eksen boyunca değişmez kalan bir davranış sergiler. Bu tipik davranış teorik veri noktalarıyla mükemmel örtüşmektedir. $\omega \ll \omega_p$ olduğu frekans aralığında Bode eğrisi en az kareler yöntemiyle fonksiyonel olarak sola ötelenebilir.



Şekil 4.2. Devrenin mutlak empedansına ait Bode grafiği

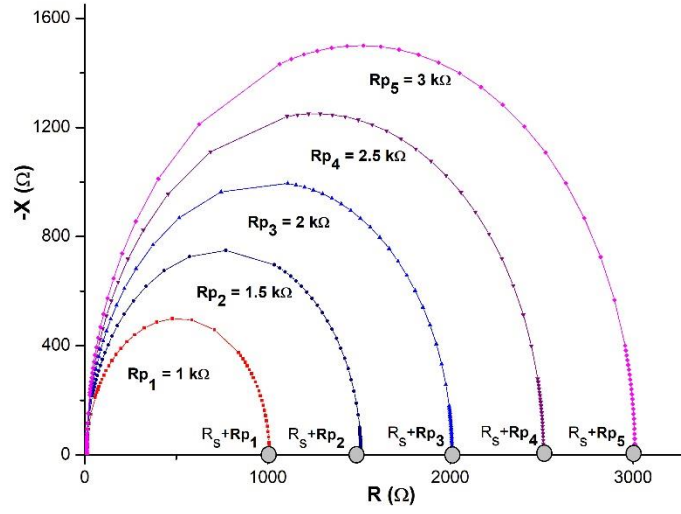
Tepe noktasına karşılık gelen ω_p açısal frekans değeri kullanılarak devrenin C kapasitansı kolaylıkla saptanabilir. HP 4192 analizörü, empedansın gerçel ve sanal bileşenlerini öngörülen eşdeğer devre modeli üzerinden frekansa karşın ölçmektedir. Mutlak empedans, faz açısı, gibi fiziksel nicelikler birbiriyle ilişkili matematiksel bağıntılar kullanılarak elde edilir. Admitansın Cole-Cole ve Bode grafikleri vasıtasıyla da R_S ve R_P kolaylıkla belirlenebilir. Bununla birlikte, gerçel (veya sanal) eksenlerini kesen noktaların empedansın Cole-Cole ve Bode grafiklerinden elde edilen değerler ile benzerlik taşıdığı ve tepe noktasına karşılık gelen açısal frekans değerinin, örtüştüğü saptanmıştır.



Şekil 4.3. Devrenin mutlak empedansına ait Bode grafiği

Devrenin modulusuna ait Cole-Cole grafiğinde özellikle yüksek frekans bölgesinde uyumun oldukça bozulduğu gözlenmektedir. Deneysel verilerde dikey uzanımın kesim noktası sağa doğru ötelenmiştir. Düşük frekanslarda oluşan bu farkın kondansatörün dielektrik gevşeme süreciyle ilintili olduğu varsayılmaktadır. Mutlak modulusun Bode grafiğinde, tek basamaklı davranış sergileyen deneysel verilerin düşük ve yüksek frekans bölgelerinde veri noktalarıyla uyumu tatminkâr ölçüdedir. Ayrıca yüksek ve orta frekans bölgelerinde deneysel verilerin düşük frekanslarda ortadan kaybolduğu gözlemlendi. Teorik verilerin kadar (sabit) düşük olması eşdeğer devre modelinin

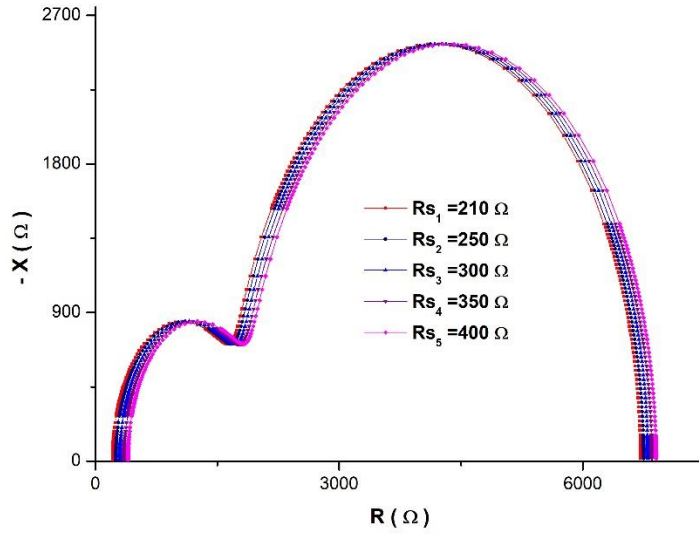
iyileştirilmesi gerekliliğini ortaya koymaktadır. Aynı bölgede sadece 20 mV salınım geriliminde deneysel verilerin düşük ölçekte saçıldığı gözlenmiştir.



Şekil 4.4. Devrenin Farklı salınım gerilimlerine ait Cole-Cole grafiği

Şekil 4.5’deki empedansın Cole-Cole grafiğinden devrenin seri (R_3) ve paralel dirençleri (R_1 ve R_2) basit bir şekilde belirlenebilir. Düşük frekanslarda empedansın gerçel bileşeni $Z \equiv R_s + R_1 + R_2$ olurken yüksek frekanslarda $Z \equiv R_3$ olur. Verilen grafikte empedans analizörünün frekans aralığına ve $\tau_1 > \tau_2$ koşuluna uygun malzemeler seçilmiştir. Devreye R_3 direnci bağlanmamıştır. Her iki yarım çemberin kesiştiği noktanın gerçel empedansı, $Z \equiv R_s + R_3 = 1,5 \times 10^3 \Omega$ olmalıdır. Grafikten elde edilen değerlerin teorik çalışmalar ile uyum halinde olduğu rahatlıkla söylenebilir. Yüksek frekanslardaki kesim noktasından elde edilen $R_3 = 1.1 \Omega$ ’luk değerin iletim yollarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Mutlak empedansın iki basamaklı karakteristik davranışı devrenin iki farklı zaman sabiti bulunduğunu ifade eder. Teorik ve deneysel veri noktalarının örtüştüğü Bode grafiğinde açısal frekansın değişimine bağlı mutlak empedansın değişim hızının azaldığı bölgelerde gözlenen basamak eğimi; zaman sabiti küçük olan τ_2 gözdeki C_2 ’nin, kısa devre konumuna geçen τ_1 ’e göre baskın kapasitif etkilere dayalı olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca bu nedenden ötürü, yarım çember tamamlanamamaktadır.



Şekil 4.5. Devrenin empedansına ait Cole-Cole grafiği

Elektrokimyasal analizler MSKU Araştırma Laboratuvarları Merkezi Sensör Biyosensör ve Nano Teşhis Laboratuvarı'nda yapılmıştır. Elde edilen tüm Nanofiberlerin Döngüsel Voltametri analizleri $1M H_2SO_4$ elektrolitinde yapılarak etkin yük mekanizmaları araştırılmıştır.

Döngüsel Voltametri ölçümleri $-1V \sim 1V$ potansiyel aralığı ve $0.5 \sim 200$ mV/s tarama hızlarında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada da su bazlı bir elektrolit olan H_2SO_4 ($1M$) kullanılmış, potansiyel aralığı ayarlamak için NOVA 2.1.0 yazılımı (Metrohm Autolab, Utrecht, Hollanda) kullanılarak Metrohm Autolab PGSTAT12 ile çeşitli aralıklarda çok sayıda Döngüsel Voltametri ölçümü alınarak potansiyel çalışma aralığı $-1.0V \sim +1.0V$ olarak optimize edilmiştir.

Yük depolama mekanizmasının difüzyon ve difüzyon sınırlayıcı süreçlerini içeren incelemeleri Döngüsel Voltametri eğrisinin pil tipi malzemeler için çok düşük hızlarda yapılan tarama hızı verileriyle,

$$i(V) = av^b \quad (4.1)$$

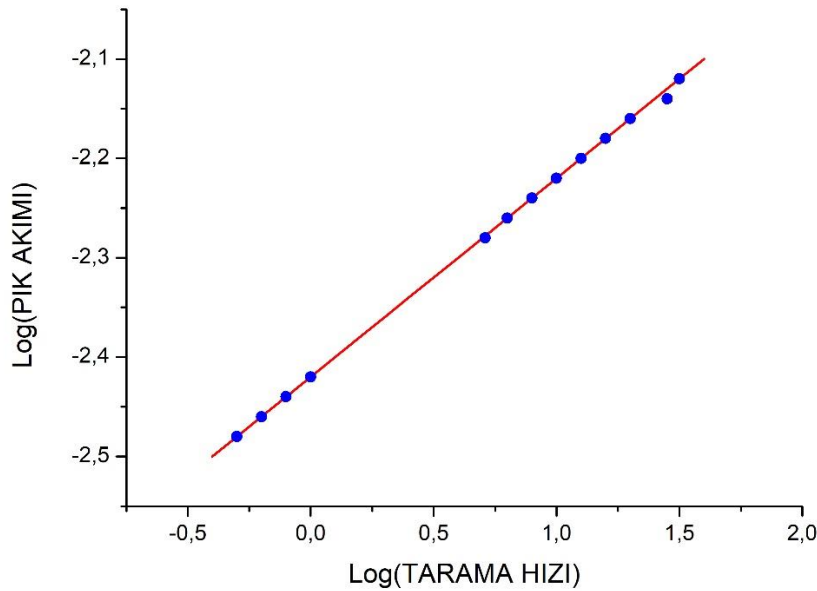
$$\log i(v) = \log a + b \log v \quad (4.2)$$

denklem 4.1 ve 4.2 kullanılarak yapılmıştır.

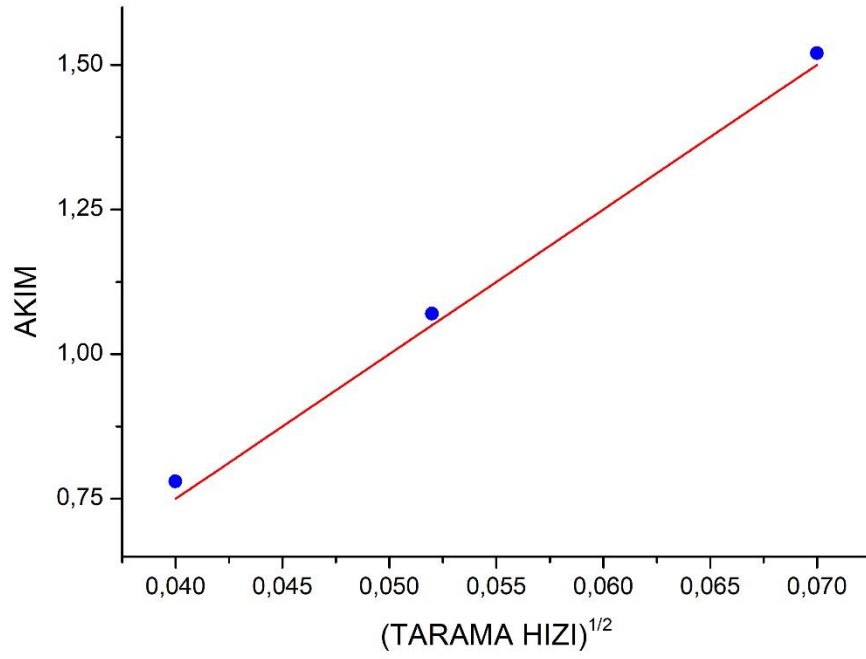
Bir malzemenin öncelikle yüzey kontrollü mü (difüzyon sınırlı) yoksa difüzyon kontrollü davranış mı gösterdiğini belirlemede b değeri çok önemlidir. 0.5'e yakın bir b değeri, pil tipi malzemelerdeki baskın bir difüzyon kontrollü süreci ifade ederken, 1'e yakın bir b değeri, baskın difüzyon sınırlı, yüzey kontrollü bir süreci Elektriksel Çift tabaka Süperkapasitörler gösterirken 0.5-1.0 arası pil tipi ile psödokapasitif arasında bir geçiş aralığı tanımlar ancak net bir sınırın belirlenmesi zordur.

Pik akımı, CV deneyi sırasında gözlemlenen maksimum akımı, $i(V)$ belirli bir sabit potansiyeldeki akım tepkisini, a ve b ayarlanabilir parametreleri temsil etmektedir. v ise CV ölçümü sırasında potansiyelin değişme hızını yani tarama hızını belirtmektedir.

Bu çalışma için PP2C'nin çok düşük tarama hızlarındaki değerleri kullanılarak log tarama hızı~log pik akımı grafiği elde edilmiş, b değeri 0.238 olarak bulunmuştur. ' b ' değeri belirgin bir difüzyon kontrollü işlemi gösteren bir eğimi ifade etmektedir. Bu bulguları desteklemek için sabit potansiyel değerinde doğrusal enterpolasyon ile alınan pik akımı değerleriyle, tarama hızının kareköküne karşı anodik ve katodik akımları gösteren grafik elde edilmiştir.



Şekil 4.6. CV tarama hızlarından, sabit potansiyel belirlenerek doğrusal enterpolasyon ile alınan pik akımı verileriyle elde edilen; Log tarama hızı~Log pik akım



Şekil 4.7. CV tarama hızlarından, sabit potansiyel belirlenerek doğrusal enterpolasyon ile alınan pik akımı verileriyle elde edilen; Anodik tarama hızının karekökü~Akım grafiği.

0.238'lik b değeri anodik/katodik pik akımları için 0.909/0.913 R^2 değerleri ile uyumludur ve pil tipi yapısını doğrulamaktadır (J. Liu vd., 2018).

5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Serbest yük taşıyıcılarının ara yüz ve gövde içerisindeki iletim dinamikleriyle ilişkili iletkenlik, dielektrik sabiti, jenerasyon/yeniden birleşme ve devingenlik özelliklerini ortaya çıkarabilen yeteneğiyle immitans spektroskopisi, elektronik aygıtların optimizasyonuna büyük katkı sağlar.

Empedansın Cole-Cole grafiğinde gerçel eksenin yüksek (ve düşük) frekanslarda kesim noktalarını C 'den bağımsız seri direnç (paralel direnç) belirler. Seri direnç, R_2 artarken yüksek frekanslardaki kesim noktasının değeri de artar. Ayrıca paralel direnç, R_1 artarken çemberin yarıçapı da artar (düşük frekans bölgesi). Bununla birlikte, grafiğin tepe noktasına karşılık gelen açısal frekans, ω_p , devrenin zaman sabitine (τ) bağlı olduğundan paralel gözdeki direnç veya kondansatörden herhangi birinin artması halinde azalır.

Elektroeğirme yöntemiyle modifiye çalışma elektrotu elde edilmiş, pil tipi hibrit süperkapasitör elektrot potansiyeli araştırılmıştır. Elektroeğirme yöntemiyle modifiye çalışma elektrotu elde edilmiş numunelerin elektrokimyasal analizleri ise CV, ile yapılmıştır. CV analizinde; spesifik kapasitansı 100 mV/s tarama hızlarında, 10 F/g olarak hesaplanmış, 4 A/g akım yoğunluklarında yapılan GCD eğrilerinden ise 0.7 F/g değerleri elde edilmiş, aynı akım yoğunluklarında spesifik kapasite ise 2 mAh/g olarak bulunmuştur.

Spesifik kapasitansı 0.5 mV/s tarama hızında 220 F/g olarak hesaplanmış, düşük tarama hızlarında (0.5 mV/s) pil tipi davranış göstermiş, düşük tarama hızlarından alınan verilerle çizilen log tarama hızı-log pik akım grafiğinden b değeri 0.238 olarak bulunmuştur. 'b' değeri belirgin bir difüzyon kontrollü işlemi gösteren bir eğimi ifade etmektedir ve Elektroeğirme yöntemiyle modifiye çalışma elektrotu'nun pil tipi davranışını doğrulamıştır.

KAYNAKLAR

- 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 Makhoul, 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 (G/NS) -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 $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ 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 Makhoul, 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 establishing standard 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, G/NS 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 Makhoul, 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 (CoNi₂S₄) 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 Makhoulouf, 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., Kupaşowitz, T., Sedlak, P., Majzner, J., Vasina, P., & Buegler, 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 Transactions 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 Makhoulouf, 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 $\text{Co}(\text{OH})_2$ enhanced by $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 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 $\delta\text{-MnO}_2$ 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 Makhoulouf, 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., Subramaniam, C. M., Fang, C., ... Dou, S. (2016). Tuning the morphology of Co₃O₄ 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>

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Ad, Soyad : Ö***r G***Ü
Uyruk : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Re*****ye / E*****N *1.*1.1**6
Medeni Hali : Evli
Telefon : 0 5*53**3**0
E-posta : g**lu**gur@g***l.c*m

Eğitim

Alınan Derece	Aldığı Kurum/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lise	Nişantaşı Kız Lisesi	1993
Lisans	Yıldız Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü	2003

Yabancı Diller

Yabancı Dil (İngilizce)		Başlangıç	Orta	İleri
Yazma			X	
Konuşma			X	
Okuma			X	
Anlama			X	

Özgür Güçlü, Umut Güzel, Gorkem Oylumluoglu, Charge Storage Mechanisms and Modeling in Supercapacitors, TURKISH PHYSICAL SOCIETY 39th INTERNATIONAL PHYSICS CONGRESS August 31- September 4, 2023, BODRUM/ TURKEY.