

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
NANOBİLİM VE NANOTEKNOLOJİ ANABİLİM DALI**

**NANOMALZEME KATKILI SÜPERKAPASİTÖRLERİN
GELİŞTİRİLMESİ**

**Hazırlayan
Hilal PEÇENEK HAYAT**

**Danışmanlar
Prof. Dr. Mustafa Serdar ÖNSES
Doç. Dr. Fatma KILIÇ DOKAN**

Doktora Tezi

**Aralık 2023
KAYSERİ**

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
NANOBİLİM VE NANOTEKNOLOJİ ANABİLİM DALI**

**NANOMALZEME KATKILI SÜPERKAPASİTÖRLERİN
GELİŞTİRİLMESİ
(Doktora Tezi)**

Hazırlayan

Hilal PEÇENEK HAYAT

Danışmanlar

Prof. Dr. Mustafa Serdar ÖNSES

Doç. Dr. Fatma KILIÇ DOKAN

Bu çalışma, Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından FDK-2021-11094 kodlu proje ile desteklenmiştir.

Aralık 2023

KAYSERİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Hilal PEÇENEK HAYAT

İmza

Nanomalzeme Katkılı Süperkapasitörlerin Geliştirilmesi adlı Doktora tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi'ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Tezi Hazırlayan

Hilal PEÇENEK HAYAT

İmza

Danışman

Prof. Dr. Mustafa Serdar ÖNSES

İmza

2. Danışman

Doç. Dr. Fatma KILIÇ DOKAN

İmza

Nanobilim ve Nanoteknoloji ABD Başkanı

Prof. Dr. Mustafa Serdar ÖNSES

İmza



TEŞEKKÜR

Doktora süresi boyunca, tecrübesi, bilgi birikimiyle bana yol gösteren, değerli hocam Prof. Dr. Mustafa Serdar ÖNSES'e, çalışmalarımda beni yönlendiren, elektrokimya alanındaki bilgisiyle çalışmalarımı şekillendiren ve her daim destek olan değerli hocam Prof. Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU'na ve deneysel süreçten analizlere kadar tüm süreçte bilgisi ve tecrübesiyle desteğini esirgemeyen, hem bir hoca hem de bir abla gibi hissettiren ikinci danışmanım Doç. Dr. Fatma KILIÇ DOKAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımı yaparken desteklerini esirgemeyen ÖNSES grubu fertlerine ve ERNAM çalışanları ile araştırmacılarına teşekkürlerimi sunarım.

TÜBİTAK Bilim İnsanı Destek Programları Başkanlığı (BİDEB) 2211-C Yurt İçi Öncelikli Alanlar Doktora Burs Programı ve 100/2000 YÖK Doktora Bursu ile beni maddi olarak destekleyen ve çalışmalarımı sonuçlandırmamdaki en büyük güç kaynağı olan TÜBİTAK ve YÖK kurumlarına sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca FDK-2021-11094 kodlu projeyle maddi destek sağlayarak, çalışmalarımı yapma imkanını veren Erciyes Üniversitesi'ne teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, bugünlere gelmemde en büyük öneme sahip sevgili annem Dilek PEÇENEK, babam Kambi PEÇENEK, kız kardeşim Nilay PEÇENEK ve kıymetli eşime, hep yanımda olup, çalışmalarım boyunca motivasyon kaynağım oldukları için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hilal PEÇENEK HAYAT

Aralık 2023, KAYSERİ

NANOMALZEME KATKILI SÜPERKAPASİTÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ

Hilal PEÇENEK HAYAT

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Doktora Tezi, Aralık 2023

Danışmanlar

Prof. Dr. Mustafa Serdar ÖNSES ve Doç. Dr. Fatma KILIÇ DOKAN

ÖZET

Fosil yakıtların hızla tükenmesi ve sürekli artan enerji gereksinimleri, çevre dostu, verimli elektrokimyasal enerji depolama cihazlarını gerekli kılmaktadır. Elektrokimyasal enerji depolama sistemleri arasında süperkapasitörler, hızlı şarj/deşarj yeteneği, uzun döngü ömrü ve yüksek güç yoğunlukları ile öne çıkmaktadır. Mevcut enerji araştırmaları, daha çok sürdürülebilir ve yeni nesil elektronik cihazların ihtiyacını karşılayabilecek özelliklere sahip, enerji depolama cihazlarının geliştirilmesine odaklanmaktadır. Bu amaçla, tez çalışmasında, gelişen teknoloji ile ortaya çıkan çok işlevli yapıya sahip sistemler için uygun fonksiyona sahip nano yapıları elektrotların geliştirilmesine odaklanılmıştır. İlk çalışma ile esnek elektroniklere yönelik artan talep doğrultusunda yüksek sıkıştırılabilirliğe sahip, NiO/MnO₂/Karbon nanotüp kompozitinin bir sünger üzerine kaplanmasıyla hazırlanan bir süperkapasitör elektrotu geliştirilmiştir. Yapılan ikinci çalışmada, grafitik karbon nitrür ile fonksiyonelleştirilmiş BiFeO₃ kompoziti katot olarak, biyoatıktan türetilen aktif karbon anot olarak kullanılarak geniş çalışma voltaj aralığına ve yüksek kapasitansa sahip batarya tipi hibrit süperkapasitör sunulmuştur. Son çalışma ile MXene ve MoS₂ içeren kompozit yapılar ile esnek altlıklar üzerinde elektrotlar hazırlanarak elektrokimyasal performansı değerlendirilmiştir. Sonuç olarak, elektrot tasarımı, malzeme sentez yaklaşımları ve yeni nesil enerji depolama cihazları için gelecek vaat eden kapasitif malzemelerin yük depolama süreci hakkında detaylı bir araştırma gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Elektrokimya, Nanomalzemeler, Hibrit süperkapasitör, Esnek elektrot, Spesifik kapasitans, Enerji depolama.

DEVELOPMENT OF NANOMATERIAL DOPED SUPERCAPACITORS

Hilal PEÇENEK HAYAT

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

PhD Thesis, December 2023

Supervisors

Prof. Mustafa Serdar ONSER and Assoc. Prof. Fatma KILIC DOKAN

ABSTRACT

The rapid depletion of fossil fuels and ever-increasing energy requirements necessitate environmentally friendly, efficient electrochemical energy storage devices. Among electrochemical energy storage systems, supercapacitors stand out with their fast charge/discharge ability, long cycle life, and high-power density. Current energy research focuses mostly on the development of energy storage devices that are sustainable and have features that can meet the needs of new generation electronic devices. For this purpose, the thesis study focused on the development of nanostructured electrodes with appropriate characteristics for multifunctional systems that emerged from developing technology. In the first study, a supercapacitor electrode with high compressibility was prepared by coating a NiO/MnO₂/Carbon nanotube composite on a sponge, in line with the increasing demand for flexible electronics. In the second study, a battery-type hybrid supercapacitor with a wide operating voltage range and high capacitance was presented by using BiFeO₃ composite functionalized with graphitic carbon nitride as the cathode and activated carbon derived from biowaste as the anode. Finally, in the last study, electrodes were prepared on flexible substrates with composite structures containing MXene and MoS₂ and their electrochemical performance was evaluated. As a result, detailed research has been carried out on electrode design, material synthesis approaches and the charge storage process of promising capacitive materials for next-generation energy storage devices.

Keywords: Electrochemistry, Nanomaterials, Hybrid supercapacitor, Flexible electrode, Specific Capacitance, Energy storage.

İÇİNDEKİLER

NANOMALZEME KATKILI VE NANOFİBER TABANLI SÜPERKAPASİTÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK	ii
YÖNERGEYE UYGUNLUK.....	iii
KABUL VE ONAY	iv
ÖNSÖZ	v
ÖZET	vi
ABSTRACT.....	vii
İÇİNDEKİLER	viii
KISALTMALAR	xiii
ŞEKİLLER LİSTESİ	xv
GİRİŞ	1

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. Nanomalzemeler	5
1.1.1. 0 Boyutlu Nanomalzemeler (0B)	5
1.1.2. 1 Boyutlu Nanomalzemeler (1B)	5
1.1.3. 2 Boyutlu Nanomalzemeler (2B)	5
1.1.4. 3 Boyutlu Nanomalzemeler (3B)	6
1.2. Süperkapasitör Bileşenleri	6
1.2.1. Süperkapasitörler için Elektrot Malzemeleri	7
1.2.1.1. Karbon Bazlı Elektrot Malzemeleri	8
1.2.1.2. Psödo Kapasitif Elektrot Malzemeleri	11
1.2.2. Elektrolit Malzemeleri	15

1.2.2.1. Sulu Elektrolitler.....	17
1.2.2.2. Organik Elektrolitler	18
1.2.2.3. İyonik Sıvı Elektrolitler	18
1.2.2.4. Katı ve Yarı Katı Hal Elektrolitler	18
1.2.2.5. Redoks Aktif Elektrolitler	19
1.2.3. Ayırıcılar	20
1.2.4. Akım Toplayıcılar	20
1.3. Elektrokimyasal Hücre Konfigürasyonları	21
1.3.1. Üç Elektrotlu Sistem.....	21
1.3.2. İki Elektrotlu Sistem	21
1.4. Süperkapasitörler için Elektrokimyasal Karakterizasyon Teknikleri	22
1.4.1. Döngüsel Voltammetri (CV)	22
1.4.2. Galvanostatik Şarj-Deşarj (GCD)	24
1.4.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS).....	25
1.5. Aktif Karbon (AK).....	27
1.6. Manganez Dioksit (MnO_2).....	28
1.7. Nikel Oksit (NiO)	29
1.8. Bizmut Ferrit ($BiFeO_3$).....	29
1.9. Elektrot Malzemelerinin Sentez Yöntemleri	30
1.9.1. Hidrotermal Yöntem	30
1.9.2. Solvotermal Yöntem	30
1.9.3. Elektro Biriktirme Yöntemi.....	31
1.9.4. Elektro Eğirme Yöntemi	31
1.9.5. Döndürerek Kaplama Tekniği.....	32
1.9.6. Sol-jel Yöntemi.....	33
1.9.7. Doğrudan Kaplama	33
1.10. Hetero Yapılı Nanomalzemeler.....	34
1.10.1. İkili Metal Oksitler ile Hazırlanan Hetero Yapılar	34
1.10.2. EDLC ve Psödo Kapasitif Malzeme ile Oluşturulan Hetero Yapılar	35
1.11. Esnek Süperkapasitörler	35
1.11.1. İki Boyutlu Elektrot Konfigürasyonu	35

1.11.2. Üç Boyutlu Elektrot Konfigürasyonu	36
--	----

2. BÖLÜM

YÖNTEM VE MATERYAL

2.1. Kullanılan Malzemeler,	38
2.1.1. Çiçek Benzeri NiO/MnO ₂ /KNT Bazlı Yüksek Oranda Sıkıştırılabilir Sünger Süperkapasitör Elektrot Üretimi için Gerekli Malzemeler	38
2.1.2. Grafitik Karbon Nitrürle Modifiye Edilmiş BiFeO ₃ ve Biyokütleden Türetilmiş Aktif Karbona Dayanan Yüksek Enerji Yoğunluğuna Sahip Hibrit Süperkapasitör.....	38
2.2. Elektrot Bileşenlerinin Sentezlenmesi ve Elektrotların Hazırlanması.....	39
2.2.1. Çiçek Benzeri NiO/MnO ₂ /KNT Bazlı Yüksek Oranda Sıkıştırılabilir Sünger Süperkapasitör Elektrot Üretimi için Elektrot Bileşenlerinin Sentezi ve Elektrot Hazırlanması.....	39
2.2.1.1. Kestane Benzeri MnO ₂ Sentezi.....	39
2.2.1.2. NiO/MnO ₂ /KNT Kompozitinin Sentezi	39
2.2.1.3. Esnek Süngerin Hazırlanması	39
2.2.1.4. NiO/MnO ₂ /KNT Sünger Üretimi.....	40
2.2.1.5. Temas Açısı Ölçümleri.....	40
2.2.1.6. Elektrotların Hazırlanması.....	41
2.2.2. Grafitik Karbon Nitrürle Modifiye Edilmiş BiFeO ₃ ve Biyokütleden Türetilmiş Aktif Karbona Dayanan Yüksek Enerji Yoğunluğuna Sahip Hibrit Süperkapasitör için Elektrot Bileşenlerinin Sentezi ve Elektrot Hazırlanması ..	41
2.2.2.1. BiFeO ₃ Sentezi.....	42
2.2.2.2. Grafitik Karbonitrür (g-C ₃ N ₄) Sentezi	42
2.2.2.3. BiFeO ₃ /g-C ₃ N ₄ Kompozitinin Sentezi	42
2.2.2.4. Aktif Karbon Sentezi	43
2.2.2.5. Asetilen Siyahı Sentezi	43
2.2.2.6. Elektrotların Hazırlanması.....	43
2.2.3. Çiçeğe Benzer MoS ₂ ve MXene'den Oluşan Esnek Süperkapasitör için Elektrot Bileşenlerinin Sentezi ve Elektrot Hazırlanması	45
2.2.3.1. Mxene Sentezi.....	45
2.2.3.2. MoS ₂ Sentezi	46
2.2.3.3. MoS ₂ @MXene Kompozitinin Sentezi	46

2.2.3.4. Esnek Elektrotun Hazırlanması	46
2.3. Karakterizasyon	46
2.3.1. X-Işını Difraksiyonu (XRD)	46
2.3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDS)	48
2.3.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR).....	50
2.3.4. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS).....	51
2.3.5. The Brunauer-Emmett-Teller (BET)	52
2.3.6. Elektrokimyasal Karakterizasyon	53
2.3.6.1. Çiçek Benzeri NiO/MnO ₂ /KNT Bazlı Yüksek Oranda Sıkıştırılabilir Sünger Süperkapasitörü için Elektrokimyasal Karakterizasyon.....	54
2.3.6.2. Grafitik Karbon Nitrürle Modifiye Edilmiş BiFeO ₃ ve Biyokütleden Türetilmiş Aktif Karbona Dayanan Yüksek Enerji Yoğunluğuna Sahip Hibrit Süperkapasitör için Elektrokimyasal Karakterizasyon	54

3. BÖLÜM

BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Çiçek Benzeri NiO/MnO ₂ /KNT Bazlı Yüksek Oranda Sıkıştırılabilir Sünger Süperkapasitör Elektrotu Bulguları.....	56
3.1.1. XRD Karakterizasyonu	57
3.1.2. BET Karakterizasyonu	57
3.1.3. SEM, TEM ve EDX Karakterizasyonu	58
3.1.4. XPS Karakterizasyonu.....	60
3.1.5. FTIR Karakterizasyonu.....	60
3.1.6. Elektrokimyasal Karakterizasyon	62
3.2. Grafitik Karbon Nitrürle Modifiye Edilmiş BiFeO ₃ ve Biyokütleden Türetilmiş Aktif Karbona Dayanan Yüksek Enerji Yoğunluğuna Sahip Hibrit Süperkapasitör Bulguları	67
3.2.1. XRD Karakterizasyonu	67
3.2.2. SEM, TEM ve EDX Karakterizasyonu	68
3.2.3. BET ve FTIR Karakterizasyonu	69
3.2.4. Elektrokimyasal Karakterizasyon	72
3.3. Çiçeğe Benzer MoS ₂ ve MXene'den Oluşan Esnek Süperkapasitör Bulguları	78

3.3.1. XRD Karakterizasyonu	78
3.3.2. SEM, TEM, EDX ve BET Karakterizasyonu	79
3.3.3. Elektrokimyasal Karakterizasyon	81

4. BÖLÜM

SONUÇ VE ÖNERİLER

KAYNAKÇA	86
ÖZGEÇMİŞ.....	100



KISALTMALAR

0B : 0 Boyutlu

1B : 1 Boyutlu

2B : 2 Boyutlu

3B : 3 Boyutlu

A : Amper

AK : Aktif karbon

Ag/AgCl : Gümüş gümüş klorür

°C : Santigrat derece

C : Karbon

CV : Döngüsel voltametri

EIS : Elektrokimyasal empedans spektroskopisi

EDX : Enerji dağılımlı X-Işını spektroskopisi

GCD : Galvanostatik şarj/deşarj

IR : Kızılötesi

F : Farad

FTIR : Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

KNT : Karbon nanotüp

mA : Miliamper

mg : Miligram

ml : Mililitre

Mn : Mangan

Mo : Molibden

nm : Nanometre

Ni: Nikel

O : Oksijen

µl : Mikrolitre

PDMS : Polidimetilsiloksan

PVDF : Polivinilidin Florür

PTFE : politetrafloroetilen

Ti : Titanyum

SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu

TEM : Geçirimli Elektron Mikroskobisi

XRD : X-Işını kristalografisi

XPS : X-Işını fotoelektron spektroskopisi



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Farklı enerji depolama sistemlerinin ragone eğrisi.....	2
Şekil 1.2. Nanomalzemelerin sınıflandırılması.....	6
Şekil 1.3. Süperkapasitör hücresi bileşenleri.	7
Şekil 1.4. Süperkapasitörlerin sınıflandırılması	8
Şekil 1.5. a) Elektrostatik çift tabaka kapasitör ve b) Psödo kapasitör şematik gösterimi...	12
Şekil 1.6. Hibrit süperkapasitörler.....	14
Şekil 1.7. Elektrolitin süperkapasitör performansına etkisi.	16
Şekil 1.8. Süperkapasitörlerde kullanılan elektrolitlerin sınıflandırılması.....	17
Şekil 1.9. İki elektrotlu ve üç elektrotlu sistem düzeneklerinin şematik gösterimi.	21
Şekil 1.10. Çeşitli enerji depolama malzemeleri için şematik CV eğrileri (a, b, d, e, g ve h) ve (c, f, i) karşılık gelen galvanostatik deşarj eğrileri.....	23
Şekil 1.11. Nyquist grafiği özellikleri.	26
Şekil 1.12. Süperkapasitör performansını etkileyen faktörler	27
Şekil 1.13. Hidrotermal yöntem ekipman şematığı	30
Şekil 1.14. Elektro biriktirme sistem şematığı	31
Şekil 1.15. Elektro eğirme yönteminin şematik gösterimi	32
Şekil 1.16. Döndürerek kaplama tekniği aşamaları	33
Şekil 2.1. Hazırlanan PDMS sünger ve NiO/MnO ₂ /KNT@PDMS sünger.	40
Şekil 2.2. PDMS bazlı sünger ve kompozit kaplı süngerin temas açısı ölçümleri.....	41
Şekil 2.3. NiO/MnO ₂ /KNT sünger üretim şematığı.....	41
Şekil 2.4. Bilyalı değirmen ile kompozit sentezi şematik görüntüsü.....	42
Şekil 2.5. Elektrot çamurunun kaplanması ve preslenmesi işlemi.....	44
Şekil 2.6. Swagelok hücresi ile süperkapasitör test işlemi.....	45
Şekil 2.7. SEM cihazının ana bileşenleri.	48
Şekil 2.8. XPS sisteminin ana bileşenlerinin şematik görüntüsü.....	52
Şekil 2.9. Kullanılan potansiyostat cihazı görüntüsü.....	53
Şekil 3.1. Küp şekerden NiO/MnO ₂ /KNT bazlı sıkıştırılabilir süperkapasitör üretim sürecinin şematik diyagramı.	57
Şekil 3.2. NiO/MnO ₂ /KNT'nin XRD diyagramı.....	57
Şekil 3.3. NiO/MnO ₂ /KNT kompoziti için nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	58

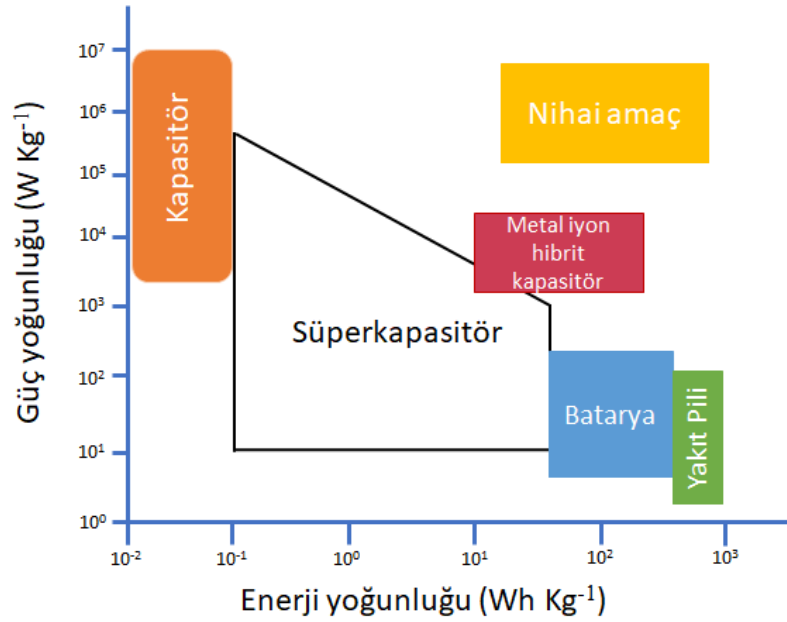
Şekil 3.4. (a-c) PDMS süngerinin ve (d-f) NiO/MnO ₂ /KNT@PDMS FESEM görüntüleri, (g) Kestane benzeri MnO ₂ 'nin SEM görüntüsü, (h) NiO/MnO ₂ /KNT kompozitinin FESEM görüntüsü, (i) NiO/MnO ₂ /KNT kompozitinin STEM görüntüsü.	59
Şekil 3.5. NiO/MnO ₂ /KNT malzemesinin EDX ve element haritalaması.	60
Şekil 3.6. NiO/MnO ₂ /KNT kompozitinin XPS spektrumları a) Ni 2p, b) Mn 2p, c) C 1 s d) O 1 s.	61
Şekil 3.7. NiO/MnO ₂ /KNT kompozitinin FTIR spektrumu.....	61
Şekil 3.8. NiO/MnO ₂ /KNT sünger elektrotun CV eğrileri (a) farklı tarama hızlarında, (b) döngüden önce ve sonra, (c) sıkıştırılmış ve serbest halde, (d) farklı bükme açılarında.	63
Şekil 3.9. Elektrotun sıkıştırma, serbest bırakma ve bükme, serbest bırakma durumundaki dijital fotoğrafları.	64
Şekil 3.10. Sünger elektrotun anodik ve katodik tepe akımları.	64
Şekil 3.11. Süperkapasitörün performansı (a) sünger elektrotun şarj/deşarj eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarındaki spesifik kapasitans değerleri, (c) Sünger elektrotun şarj/deşarj verimliliği, (d) elektrotun döngüden önce, sonra ve gerilim altındaki nyquist grafikleri.	66
Şekil 3.12. a) Simetrik süperkapasitörün şematik görüntüsü, (b) Süperkapasitörün CV eğrileri, (c) Sıkıştırılabilir süperkapasitörün nyquist empedans grafikleri, (d) Süperkapasitörün döngü stabilitesi, (e) Sünger elektrotun 200 döngü için CV eğrileri.	67
Şekil 3.13. BiFeO ₃ , g-C ₃ N ₄ ve BiFeO ₃ /g C ₃ N ₄ numunelerinin X-ışını kırınımı.....	68
Şekil 3.14. a-b) BiFeO ₃ , c-d) g-C ₃ N ₄ , e-f) BiFeO ₃ /g C ₃ N ₄ Fesem görüntüleri.	69
Şekil 3.15. a-b) BiFeO ₃ , c-d) BiFeO ₃ /g C ₃ N ₄ TEM görüntüleri.	70
Şekil 3.16. a) BiFeO ₃ , b) BiFeO ₃ /g C ₃ N ₄ EDX elementel haritalamaları.....	70
Şekil 3.17. a) BiFeO ₃ ve b) BiFeO ₃ /g C ₃ N ₄ 'ün absorpsiyon-desorpsiyon izotermi, c) BiFeO ₃ ve b) BiFeO ₃ /g C ₃ N ₄ 'ün gözenek boyutu dağılım eğrisi.	71
Şekil 3.18. BiFeO ₃ ve b) BiFeO ₃ /g C ₃ N ₄ 'ün FTIR spektrumları.	71
Şekil 3.19. Elektrokimyasal ölçümler (a) BiFeO ₃ /g-C ₃ N ₄ 'ün CV eğrileri, (b) BiFeO ₃ /g-C ₃ N ₄ 'ün GCD eğrileri, (c-d) Tepe akımı vs (tarama hızı) ^{1/2} eğrileri,	72
Şekil 3.20. Katot olarak BiFeO ₃ /g-C ₃ N ₄ ve anot olarak aktif karbon ile birleştirilmiş asimetrik süperkapasitörün elektrokimyasal performansı a) Cihazın CV eğrileri, b) Çeşitli akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri, c) Akım yoğunluklarının bir fonksiyonu olarak spesifik kapasitans değerleri, d) Nyquist grafiği, e) 20 A g ⁻¹ 'daki döngü stabilitesi, f) Farklı tarama hızlarındaki spesifik kapasitans değerleri.	76

Şekil 3.21. a) Asimetrik cihazın şematik gösterimi, b) Farklı voltaj aralıklarındaki CV eğrileri, c) Asimetrik cihazın farklı akım yoğunluklarında ki ragone eğrileri, d) Tepe akımlarının logaritması ile tarama hızlarının logaritması.	77
Şekil 3.22. Üç elektrotlu sistemde AK ve g-C ₃ N ₄ 'ün elektrokimyasal performansı (a) AK'nun CV eğrileri, (b) AK'nun GCD eğrileri, (c) g-C ₃ N ₄ 'ün CV eğrileri, (d) g-C ₃ N ₄ 'ün GCD eğrileri.	78
Şekil 3.23. Malzemelerin X-ışını kırınım (XRD) desenleri.	79
Şekil 3.24. a) MoS ₂ , b) MXene, c) MoS ₂ @MXene, d)Boş filtre kağıdı, e)Filtre kağıdı@ MoS ₂ , f) Filtre kağıdı@ MXene SEM görüntüleri.	80
Şekil 3.25. Malzemelerin element haritalaması, a-b) MoS ₂ , c-d) MoS ₂ @MXene'nin STEM görüntüsü.	80
Şekil 3.26. (a) MoS ₂ ve (b) MoS ₂ @MXene'nin nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.	81
Şekil 3.27. Süperkapasitörün performansı (a) MoS ₂ elektrotunun CV eğrileri, (b) MoS ₂ @MXene elektrotunun CV eğrileri, (c) MoS ₂ elektrotunun Şarj/Deşarj eğrileri (d) MoS ₂ @MXene elektrotunun Şarj/Deşarj eğrileri, (e-f) Döngüden önce ve sonra MoS ₂ ve MoS ₂ @MXene elektrotunun nyquist empedans grafikleri.	81
Şekil 3.28. a) Asimetrik süperkapasitörün CV eğrileri, b) Cihazın döngü stabilitesi, (c) Cihazın 100 mV s ⁻¹ 'de farklı bükülme açılarındaki CV profilleri, (d) Cihazın 100 mV s ⁻¹ 'de 100 bükme döngüsü için esnekliği.	83

GİRİŞ

Enerji, insanlığın gelişimi için hayati öneme sahiptir. Fosil yakıtların kullanımına bağlı olan enerji tüketimi ve üretimi, dünya ekonomisini ve ekolojik çevreyi ciddi şekilde etkilemektedir. Dolayısıyla, temiz, yüksek performanslı yenilenebilir enerji depolama cihazlarına olan talep zamanla artmaktadır. Elektrokimyasal enerji, çevre dostu enerji teriminin kaçınılmaz bir unsurudur.

Bataryalar, süperkapasitörler (SK'ler) ve yakıt hücreleri, elektrokimyasal enerji prensibiyle çalışan yeni nesil enerji depolama cihazlarıdır. SK'ler, yüksek özgül kapasitans, uzun döngü ömrü, yüksek güç yoğunluğu, güvenilirlik ve geleneksel kapasitör ve bataryalar arasında performans göstermesi nedeniyle güç-enerji yoğunluğu bakımından ilgi çekmektedir. SK'ler küçük boyutlarda, hafif ve esnek yapıda üretilebilmeleri sayesinde cep telefonları, dizüstü bilgisayarlar, dijital kameralar vb. taşınabilir cihazlar için güç kaynağı olarak kullanılabilirler. Ayrıca, elektrikli ve hibrit araçlarda, kısa süreli hızlanma için gereken yüksek güç yoğunluğunu sağlamak ve frenleme sırasında enerjinin geri kazanılmasını sağlamak için SK'ler kullanılabilir, böylece enerji tasarrufu sağlanır ve aküleri yüksek frekanslı hızlı şarj-deşarj işleminden korunur [1-3]. Elektrokimyasal enerji cihazlarının değerlendirilmesinde çevrim ömrünün yanında, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu en önemli iki kriter arasındadır. Bu iki önemli özellik arasındaki ilişki Ragone eğrileriyle ifade edilebilir. Şekil 1'deki ragone eğrisinde açıkça görüldüğü gibi süperkapasitörler geleneksel kapasitörler ile bataryalar arasında bir performans gösterir.



Şekil 1.1. Farklı enerji depolama sistemlerinin ragone eğrisi.

Kapasitör teknolojisi, metal folyolu bir cam kaptan oluşan Leyden Jar'ın (1745-1746) icadı ile başlamıştır. Bu sistemde metal folyolar elektrot olarak işlev görürken, kavanoz bir yalıtkan malzeme işlevi görmüştür. Cihazın şarj işlemi sırasında bir elektrotta pozitif yükler, diğer elektrotta ise negatif yükler birikmiştir. Bu iki şarj metal bir tel kullanılarak bağlandığında, deşarj işlemi gerçekleşecek şekilde hazırlanmıştır. İlk elektrolitik kapasitör 1920 yılında ortaya çıkmıştır. 1957'de, plakalar olarak aktif kömür kullanılarak General Electric Firması tarafından ilk süperkapasitörün (elektrikli çift katmanlı kapasitörler EDLC'ler) patenti alınmıştır. Süperkapasitörler şarj depolama mekanizmalarına göre temelde iki gruba ayrılır. Bunlar EDLC ve pseudo kapasitörlerdir. EDLC'lerde yük depolama elektrostatik olarak (Redoks olmayan) gerçekleşir, yani elektrot ve elektrolit arasında hiçbir yük hareketliliği gerçekleşmez (böylece yüksek döngü stabilitesi ile birlikte tersinir özellik gösterir). Karbon aerogeller, aktif karbonlar, karbon nanotüpler (KNT), grafen, karbür türevli karbon vb. gibi karbon nanomalzemeler, büyük spesifik yüzey alanı, mükemmel mekanik ve kimyasal stabilite ve iyi elektrik iletkenliği ile EDLC'ler için benzersiz yapılardır. Ancak EDLC tabanlı süperkapasitörler düşük spesifik kapasitans değerlerine sahiptir. SK'lerin spesifik kapasitans değerlerini arttırmak için, pseudo kapasitörler (Faradaik şarj transferi) için yeni elektro aktif malzemeler araştırılmıştır.

1975–1980 yılları arasında BE Conway tarafından RuO₂ tabanlı pseudo kapasitörler araştırılmıştır. Bu kapasitörler, elektrosorpsiyon ve oksidasyon-indirgeme reaksiyon mekanizması yoluyla şarj depolar. Bu redoks reaksiyonları, pseudo kapasitörlerin EDLC'lere göre daha yüksek spesifik kapasitans ve enerji yoğunluğu elde etmesine imkan sağlamaktadır. Elektrotların pseudo kapasitans etkisi elektrot gözeneklerinin yapısı ve boyutu ile birlikte elektrot yüzeyinde adsorbe edilen iyonların kimyasal afinitesine de bağlıdır. Yük depolama, uygulanan voltaj ile doğrusal olarak artış gösterir. Faradaik davranış sergileyen ve pseudo kapasitörlerde kullanılan malzemeler geçiş metali oksitleri (örn. MnO₂, IrO₂, Co₃O₄, RuO₂, Fe₃O₄, NiO, V₂O₅ vb.) geçiş metali sülfürleri ve iletken polimerlerdir (örn. polianilin (PANI), politiyofen, polipirrol (PPy), polivinil alkol (PVA), poli (3,4-etilen dioksitiyofen) (PEDOT), poli asetilen, poli (4-stiren sülfonat) (PSS), poli-fenilen- vinilen (PPV) vb.) [3].

Günümüze kadar yürütülen yoğun araştırmalara rağmen, geleneksel süperkapasitörler sınırlı kapasitansları nedeniyle düşük enerji yoğunluğu değerlerine sahiptir. Bu sınırlama birçok araştırmacının yeni süperkapasitör türü geliştirmesini sağlamıştır. Hibrit kapasitörler, anot ve katot elektrotun sahip olduğu farklı enerji depolama mekanizmalarını kullanarak, geleneksel kapasitörlere göre gelişmiş enerji yoğunlukları sağlayabilir. Bu kapasitörler elektrostatik çift katmanlı kapasitörün ve pseudo kapasitörün birleşiminden oluşur. Hibrit kapasitörler kimyasal ve fiziksel şarj depolama mekanizmalarını birlikte kullanırlar [4,5].

Günümüzde yürütülen çalışmalar, elektrot yapılandırmasına bağlı olarak üç farklı tür hibrit kapasitörü ele almaktadır. Bunlar kompozit, asimetrik ve batarya tipi hibrit kapasitördür. Kompozit hibritler, karbon malzemeleri, iletken polimerler veya metal oksitler ile tek bir elektrotta birleştirir. Böylece tek bir elektrot hem fiziksel hem de kimyasal yük depolama mekanizmasına sahip olur. Karbon bazlı malzemeler, yüksek yüzey alanları sayesinde pseudo kapasitif malzemeler ve elektrolitler arasında teması artırıcı görev görür. Asimetrik hibrit kapasitörler pseudo kapasitör ve karbon bazlı malzemeleri birleştirerek faradaik ve faradaik olmayan prosesleri bir arada gerçekleştirir. Batarya tipi hibrit süperkapasitörler, iki farklı elektrotu birleştirir, asimetrik yapılarda olduğu gibi ancak burada süper kapasitör elektrot ile batarya elektrotu birleştirilerek yapırlar [6,7].

Nanomalzemelerin sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özellikler enerji depolama veya süperkapasitör uygulamaları gibi alanlarda kullanımının önünü açmaktadır. Nanoyapılı malzemelerin sayısız faydası arasında en önemlisi, daha kısa ve verimli difüzyon yolları sağlayarak iyon ve elektron taşıma özelliklerindeki gelişmedir. Nanoyapılar, hacim genişlemesi için daha fazla alan sağlayan ve gerilimi emerken yapısal bütünlüğü koruyan ve akım toplayıcıyla bağlantıyı koruyan geniş bir yüzey alanına sahiptir. Ayrıca, nanoyapılı malzeme, düşük performansla neden olabilecek aktif malzemenin topaklanmasını önleyebilir. Nanoyapılı malzemelerin kullanımı ile modern elektronik cihazlar için ön plana çıkan esneklik ve sağlamlık kriterleri karşılanabilir [8].

Süperkapasitörlerin spesifik kapasitans ve enerji yoğunluğu değerlerini iyileştirmek için yapılan araştırmalar halen devam etmektedir. Son zamanlarda nanoteknoloji alanında yaşanan gelişmeler ve nanoteknoloji kullanımı ile elde edilebilecek potansiyel verimlilik artışı enerji depolama çalışmaları üzerinde de olumlu etki bırakmıştır. Nano boyutlu elektrot bileşenlerinin özgün sentezi ve birleşimi var olan süperkapasitör çalışmalarına ivme kazandırmak için önem arz etmektedir. Bahsedilen bu noktalar ele alındığında yeni nesil elektronik sistemler için yüksek enerji yoğunluğuna sahip nano yapıları kompozit yapıların sentezi ve süperkapasitör uygulamaları üzerine odaklanılmıştır.

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1 Nanomalzemeler

Bir veya birden fazla boyutu 1-100 nm aralığında olan malzemeler nanomalzeme olarak adlandırılır. Sistem içerisinde nano ölçekli malzemelerin varlığı ile özelliklerde büyük değişiklikler gözlemlenir. Enerji depolama sistemlerinde de nanoküreler, nanotüpler veya nanofiber gibi nanoyapılı malzemeler nanoyapının getirmiş olduğu yüksek yüzey alanları sayesinde son dönemde oldukça talep görmektedir. Tipik olarak nanomalzemeler sıfır boyutlu (0B), bir boyutlu (1B), iki boyutlu (2B) ve üç boyutlu (3B) olarak sınıflandırılabilir.

1.1.1. 0 Boyutlu Nanomalzemeler (0B)

Sıfır boyutlu nanomalzemeler, her üç boyutu da nanometre ölçeğinde olan malzemeler için kullanılır. 0B nanomalzemeler küçük boyutları ve yüksek yüzey-hacim oranları gibi yapısal özellikleri sayesinde birim kütle başına daha fazla aktif alana sahiptir. Karbon nanoküreleri, karbon kuantum noktaları ve grafen kuantum noktaları 0B nanomalzemelerdir [9].

1.1.2. 1 Boyutlu Nanomalzemeler (1B)

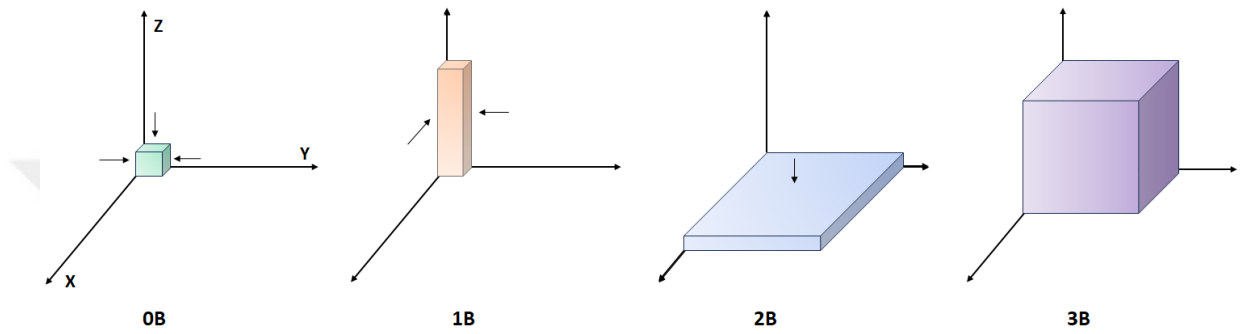
Tek boyutlu nanomalzemeler büyük bir uzunluk-çap oranına ve geniş yüzey alanına sahiptir, bu da benzersiz elektriksel, mekanik, manyetik ve kimyasal özellikler sağlar. Nanoteller, nanofiberler, nanoçubuklar, ve nanotüpler 1B yapılara örnektir [10].

1.1.3. 2 Boyutlu Nanomalzemeler (2B)

İki boyutlu nanoyapılar, yüksek yüzey/hacim oranına sahip, minimum bir atomik katman kalınlığında tabaka şeklindeki ince katmanlar olarak tanımlanır [11]. Son yıllarda grafen, MXene gibi yapılar en çok tercih edilen 2B malzemeler olarak öne çıkmaktadır.

1.1.4 3. Boyutlu Nanomalzemeler (3B)

3B yapılar, herhangi bir boyutta nano ölçekle sınırlı olmayan malzemelerdir.

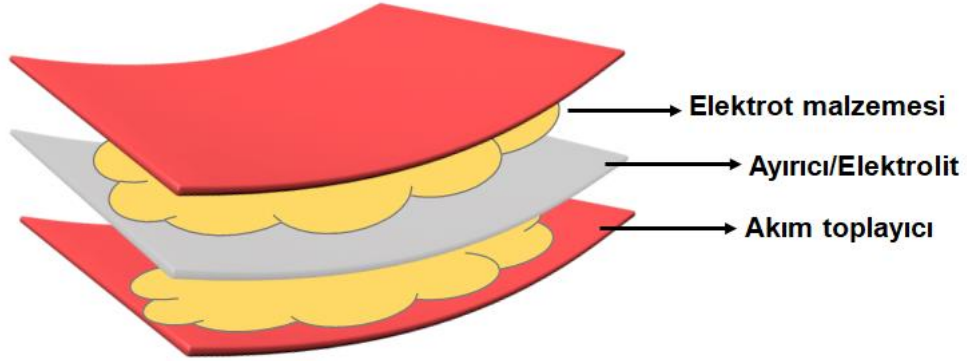


Şekil 1.2. Nanomalzemelerin sınıflandırılması.

1.2. Süperkapasitör Bileşenleri

Elektrokimyasal enerji depolama cihazlarının geliştirilmesi ve uygulanması hem endüstride hem de akademide kritik rol oynamaktadır. Bataryalarla karşılaştırıldığında, süperkapasitörler hızlı şarj/deşarj, olağanüstü kullanım ömrü (>100.000 döngü) ve üstün güvenlik gibi avantajlar sunar [12-17]. Bununla birlikte süperkapasitörlerin enerji yoğunluğu bataryalara kıyasla daha düşük kalır. Enerji yoğunluğunu geliştirmek için, yüksek spesifik kapasitansa sahip aktif malzemeler, yüksek madde miktarına sahip elektrotlar gereklidir.

Süperkapasitörlerin bileşenleri ve tasarımı bataryalara benzer özellik gösterir. Bir süperkapasitörün bileşenleri; (i) Elektrot malzemesi, (ii) Elektrolit malzemesi, (iii) Akım toplayıcı, (iv) Bağlayıcı ve (v) Ayırıcılar'dan oluşur. Elektrot ve elektrolit malzemeleri, süperkapasitörün aktif bileşeni, diğerleri ise pasif bileşenleri olarak kabul edilir. Süperkapasitör hücresi, bir elektrolit veya dielektrik malzeme ile ayrılan iki akım toplayıcı/aktif elektrot malzemesinden oluşur. Tüm süperkapasitör bileşenlerinin elektrokimyasal performansa katkıları olmasına rağmen, elektrot malzemesi ve elektrolit önemli bir rol oynar.



Şekil 1.3. Süperkapasitör hücresi bileşenleri.

1.2.1. Süperkapasitörler için Elektrot Malzemeleri

Elektrot malzemeleri, elektrokimyasal cihazın enerji depolama performansını belirlemede önemli bir role sahiptir. Elektrot malzemelerine bağlı olarak, süperkapasitörler üç kategoride sınıflandırılabilir; elektrokimyasal çift katmanlı kapasitör, pseudo kapasitörler ve hibrit kapasitörler. Aktif karbon, karbon aerogeller, karbon nanotüpler, grafen vb. gibi karbon malzemeler EDLC davranışı gösterir. Bu elektrot malzemeleri elektrokimyasal olarak inertsiz ve yük depolama yalnızca elektrot yüzeyindeki yüklerin/iyonların fiziksel birikimi nedeniyle gerçekleşir. Redoks aktif özellik gösteren geçiş metal oksitleri, elektrot yüzeyinde fiziko-kimyasal adsorpsiyon (redoks reaksiyonu) nedeniyle pseudo kapasitif kategorisindedir [18-20].



Şekil 1.4. Süperkapasitörlerin sınıflandırılması [21].

1.2.1.1. Karbon Bazlı Elektrot Malzemeleri

EDLC'ler olarak da bilinen elektriksel çift katmanlı kapasitörlerin kapasitansı, elektrot ve elektrolit arayüzlerindeki yüklerin birikmesinden gelir. Bu kapasitörler karbon bazlı malzemelerden yapılmıştır. Karbonlu malzemeler, kimyasal stabiliteleri, sıradışı elektriksel iletkenlikleri, yüksek yüzey alanları, düşük üretim ve işleme maliyetleri, çevre dostu olmaları ve yüksek sıcaklık toleransları nedeniyle EDLC tipi süperkapasitörlerin üretimi için elektrot malzemesi olarak oldukça ilgi görmüştür [20,22-24].

Yüksek yüzey alanına sahip karbon nanomalzemeler elektrot malzemesi olarak oldukça tercih edilmektedir. Daha az maliyetle yüksek elektriksel iletkenlik, kimyasal ve elektrokimyasal stabilite sağlarlar. Ayrıca, döngüsel voltammetri eğrilerinin iyi dikdörtgen şekli ve karbon malzemelerin simetrik galvanostatik şarj-deşarj profili, karbon bazlı malzemelerin uygun kapasitif malzemeler olduğunu göstermektedir. Kapasitans, elektrolitik iyonların elektrot yüzeyinde adsorbe edilmesi ve desorbe edilmesiyle oluşur. Karbon malzemelerde elektrokimyasal performansı etkileyen faktörler spesifik yüzey alanları, gözeneklerin yapısı ve şekli, gözenek boyutu dağılımı, elektriksel iletkenlik ve yüzeyin işlevselliğidir [23,25]. Genellikle yüzey alanı geniş olan malzemeler daha yüksek kapasitans değerleri verdiğinden, karbon malzemelerin spesifik yüzey alanını arttırmak

için ısıtma işlemleri, buhar/alkali aktivasyonu, plazma yüzey işlemleri vb. birçok yöntem uygulanmaktadır. Ancak bazı durumlarda spesifik kapasitans değerlerinin, elektrot malzemelerinin spesifik yüzey alanıyla doğrudan orantılı olmadığı bulunmuştur. Bunun nedeni, elektrolit iyonlarının elektrot katmanındaki tüm mikro gözeneklere sınırlı erişimidir. Bununla birlikte, karbon malzemelerin optimum gözenek boyutunun süperkapasitör performansına etkisi hakkında kesin bir bilgi mevcut değildir. Literatürde organik ve sulu elektrolitler için optimal gözenek boyutunun sırasıyla $\sim 0,8-0,4$ veya $\sim 0,7$ nm olabileceğini göstermiştir [25,26]. Bu arada, yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımı ile birlikte yüzey fonksiyonel grubu, karbon malzemelerin kapasitans performansının artırılmasında hayati bir rol oynar [27-30]. Karbon malzemelerin yüzeyindeki hetero atomların (N, S, O vb.) elektrolit iyonlarının adsorpsiyonunu artırarak karbon malzemelerin hidrofiliğini arttırdığı ortaya çıkmıştır [31-33]. Elektrot yüzeyinin ıslanabilirliği, elektrolit iyonlarının mevcut mikro gözenekler boyunca taşınmasını hızlandırır. Bu nedenle elektrot yüzeyinde artan yük birikimi meydana gelir ve bu da spesifik kapasitans değerlerinin artmasını sağlar [20,33]. Ek olarak karbon yüzeyindeki oksijen içeren fonksiyonel gruplar redoks reaksiyonlarını indükleyerek toplam kapasitans değerinin %5-10 oranında artmasına katkıda bulunur. Karbon malzemenin daha yüksek yüzey alanı, gözenekli yapısı ve hetero atomlarının ve fonksiyonel gruplarının varlığı, spesifik kapasitans değerlerinin artmasına yardımcı olur [20].

Geleneksel karbon malzemeleri elmas, grafit ve amorf karbon olarak üç forma ayrılır. Sahip oldukları özellikler, karbon atomlarının dizilimine bağlı olarak değişiklik gösterir. Grafit, tek tek katmanların düzlemindeki sp^2 hibritleştirilmiş karbon atomları arasında güçlü kovalent bağa ve bitişik katmanlar arasında hafif van der Waals etkileşimlerine sahip katmanlı bir yapıya sahiptir [34]. Nanobilim ve nanoteknolojideki son gelişmeler, boyutsuz (0B) fulleren, bir boyutlu (1B) karbon nanotüpler ve iki boyutlu (2B) grafen dahil olmak üzere çok boyutlu yeni karbon nanomalzemelerin senteziyle karbon malzemelerin araştırmasında çığır açılmıştır. Fulleren, düşük elektrik iletkenliği ve küçük yüzey alanı nedeniyle enerji depolama için diğer karbon nanomalzemelere kıyasla daha az kullanılmıştır.

KNT'ler, grafen, gözenekli karbon ve bunların hibritleri, mükemmel elektriksel iletkenlikleri, yüksek özgül yüzey alanları, üstün elektrokimyasal aktiviteleri ve çok işlevli yapılara işlevselleştirilme kolaylıkları nedeniyle süperkapasitör elektrotları olarak

geniş çapta incelenmiştir. KNT'lerin bant aralığı sıfır ila 2 eV arasında değişebilir. KNT çapı ve kiralite elektriksel özelliklerini etkiler. Çap arttıkça enerji aralığı azalır ve özellikler yarı iletken davranışından iyi iletken davranışına doğru değişir. KNT'ler eksenleri boyunca en yüksek iletkenliğe ve dik yönde en düşük iletkenliğe sahiptir, bu da onları tek boyutlu iletkenler yapar. Manyeto-direnç etkisi, düşük sıcaklıklarda KNT'e uygulanan artan manyetik alanla direnç azaldığında ortaya çıkar. Ayrıca KNT'ler yüksek mukavemet/ağırlık oranına ve düşük yoğunluğa sahiptir [35]. Karbon nanotüplerin tek cidarlı, çift cidarlı ve çok cidarlı KNT olmak üzere birçok konfigürasyonu vardır [36]. Tek cidarlı KNT tipik çapı 1,4 nm civarında olan bir silindire yuvarlanan bir grafen tabakasıdır. Çok cidarlı KNT ise ara katman aralığı 3,4 Å olan ve tipik olarak 10-20 nm civarında bir çapa sahip eş merkezli silindirlere oluşur. İki tip tüpün uzunlukları yüzlerce mikrona, hatta santimetreye kadar çıkabilir [37].

Grafen, karbonun iyi bilinen bir 2 boyutlu allotropudur ve aynı zamanda diğer boyutların çoğunun yapı birimidir. Grafenin yüksek yüzey alanı, hafifliği, katmanlı yapısı ve indirgenmiş grafen oksit yüzeyinde farklı redoks bölgelerinin varlığı, grafeni enerji depolama cihazlarının tasarımı için uygun bir elektrot malzemesi haline getirmektedir. Ayrıca teorik olarak yüksek yüzey alanı ($2675 \text{ m}^2/\text{g}$) ve yüksek özgül kapasitans değeri (550 F/g) nedeniyle EDLC için uygun malzeme olarak tercih edilmektedir. Grafen bazlı malzemelerin spesifik kapasitans değeri büyük ölçüde benimsenen sentez protokolüne, elektrotun tasarımı için izlenen prosedürlere, elektrolit seçimine vb. bağlıdır [38-41]. Grafen, enerjiyi yalnızca elektrostatik adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemiyle depoladığından zayıf kapasitans ve daha az enerji yoğunluğu gibi bazı sınırlamalara sahiptir [42]. Bu yüzden araştırmacılar, grafen ile farklı kompozit yapıların hazırlanması ve süperkapasitör uygulamaları üzerinde yoğunlaşmıştır.

Karbon bazlı süperkapasitörler, geçiş metali oksitlere göre daha düşük spesifik kapasitansa ve enerji yoğunluğuna sahiptir. Mevcut süperkapasitörlerdeki karbon malzemelerin spesifik kapasitansları literatürdekilerden daha düşüktür. Örneğin, sulu elektrolitlerin kapasitansı 75 ila 175 F g^{-1} arasında değişirken organik elektrolitlerin kapasitansı 40 ila 100 F g^{-1} arasında değişir [43].

Aktif karbon, olağanüstü derecede geniş bir iç yüzey alanına ve adsorpsiyon özelliklerinden sorumlu olan oldukça erişilebilir gözenek hacmine sahiptir ve gerektiği gibi manipüle edilebilir. Yapı, alifatik köprü grupları tarafından çapraz bağlanan, temelde

amorf olan kusurlu karbon katmanlarından oluşan üç boyutlu, bükülmüş bir ağıdır [43, 44]. Aktif karbon, ayarlanabilir gözenek boyutlarına ve farklı morfolojiye sahip çok geniş bir iç yüzey alanına ($1500 \text{ m}^2/\text{g}$ 'ye kadar) sahip hiyerarşik gözenek yapısına sahiptir, süperkapasitör şarjı sırasında iyonları adsorbe etmek için idealdir. Aktif karbon düşük elektrik iletkenliğine ve yüksek hacimsel kapasitansa sahiptir. Amfoterik bir maddedir, yani çözeltinin pH'ına bağlı olarak pozitif veya negatif yüklü olabilir [44].

Süper kapasitör uygulamaları için karbon aerojelleri, karbon nanofiberleri ve karbon kuantum noktaları gibi diğer karbon yapıları da incelenmiştir. Süperkapasitör elektrot malzemesinin seçiminde en genel kural, iyi elektrik iletkenliğine sahip, yüksek ve erişilebilir bir spesifik yüzey alanıdır [45]. Aerojeller, hafif 3D nanoyapılarda sentezlenen, gevşek biçimde paketlenmiş kovalent bağlı parçacıklardan oluşan, akışkan olmayan, koloidal bağlantılı gözenekli ağlardır. Yüksek performanslı enerji depolama sistemleri oluştururken açık gözenekli yapı, iyonik hareketliliği ve elektrolit difüzyonunu iyileştirir [43].

Karbon nanofiber (KNF), sp^2 bazlı, 50-200 nm çapında ve 50-100 m uzunluğunda tek boyutlu doğrusal bir yapıdır. Geniş bir spesifik yüzey alanına ve yeterli gözenekliliğe sahiptir. Yüksek en-boy oranına sahip olması, hazırlanmasının kolay olması, maliyetinin düşük olması, büyük ölçekte üretilebilmesi ve özelliklerinin hassas bir şekilde kontrol edilebilmesi nedeniyle süperkapasitörler için iyi bir elektrot malzemesidir [43, 46].

Karbon nano noktalar, tüm boyutları nanoölçek aralığında olan sıfır boyutlu bir nanoyapıdır ve düşük boyutlu nanoyapılar arasında en yüksek yüzey/hacim oranına sahiptir. Karbon kuantum noktaların elektriksel iletkenliği oldukça yüksektir [47].

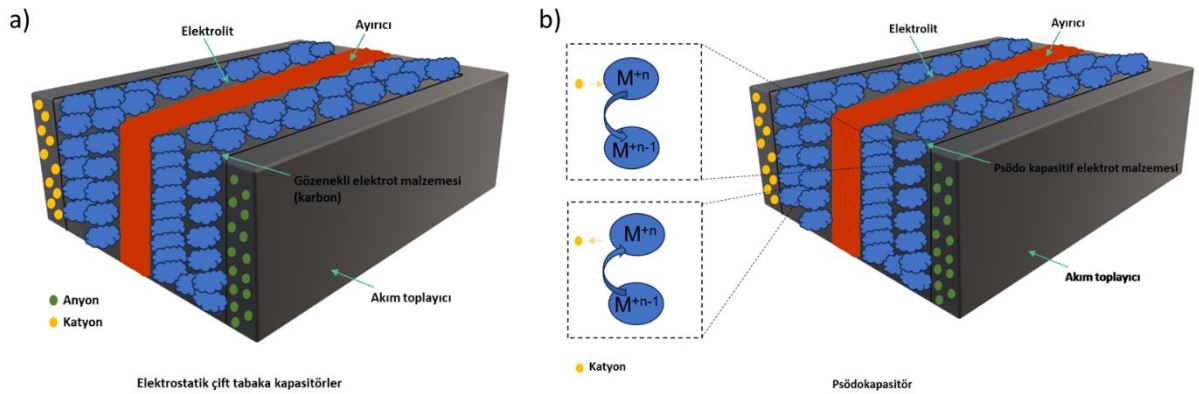
1.2.1.2. Psödo Kapasitif Elektrot Malzemeleri

Psödo kapasitörlerde, potansiyel bir voltaj uygulandığında elektrotların yüzeyinde/ yakınında hızlı faradaik reaksiyonlar meydana gelir. Faradik reaksiyonlar, psödo kapasitif elektrotun, EDLC elektrotuna kıyasla çok daha yüksek enerji yoğunluğu ve spesifik kapasitans elde etmesini sağlar. Redoks reaksiyonları elektrot yüzeyinde meydana geldiğinden, yüksek performanslı bir psödo kapasitif elektrot için yüksek spesifik yüzey alanı ve yüksek elektrik iletkenliği esastır. Bununla birlikte, psödo kapasitörler düşük güç yoğunluklarına sahiptir çünkü faradaik süreçler normalde faradaik olmayan reaksiyonlarla karşılaştırıldığında yavaş ilerler. Ayrıca redoks reaksiyonları, şarj ve deşarj

esnasında cihazın mekanik stabilitesi açısından sağlıklı değildir. İletken polimerler, metal oksitler/hidroksitler, metal sülfürler/nitrürler ve metal karbürler, son yıllarda ilgi odağı olan başlıca pseudo kapasitif elektrot malzemeleridir [48-50].

Metal oksitler, karbon malzemelere göre daha iyi enerji depolama verimliliği ve iletken polimer bazlı elektrot malzemeleriyle karşılaştırıldığında mükemmel döngü performansı gösterir. Dolayısıyla, değişken valans durumlarına sahip iletken metal oksitlerin uygun maliyetli bir şekilde geliştirilmesi için yoğun çaba sarf edilmiştir. Bu oksit bazlı elektrot malzemeleri, belirlenen çalışma potansiyel aralığında hem fiziksel birikim hem de yüzey redoks reaksiyonları yoluyla elektrik yükünü depolar. Yaygın olarak kullanılan metal oksitler nikel oksit (NiO), rutenyum dioksit (RuO₂), manganez oksit (MnO₂), demir oksit (Fe₂O₃, Fe₃O₄) kobalt oksit (Co₃O₄)tir [20,23].

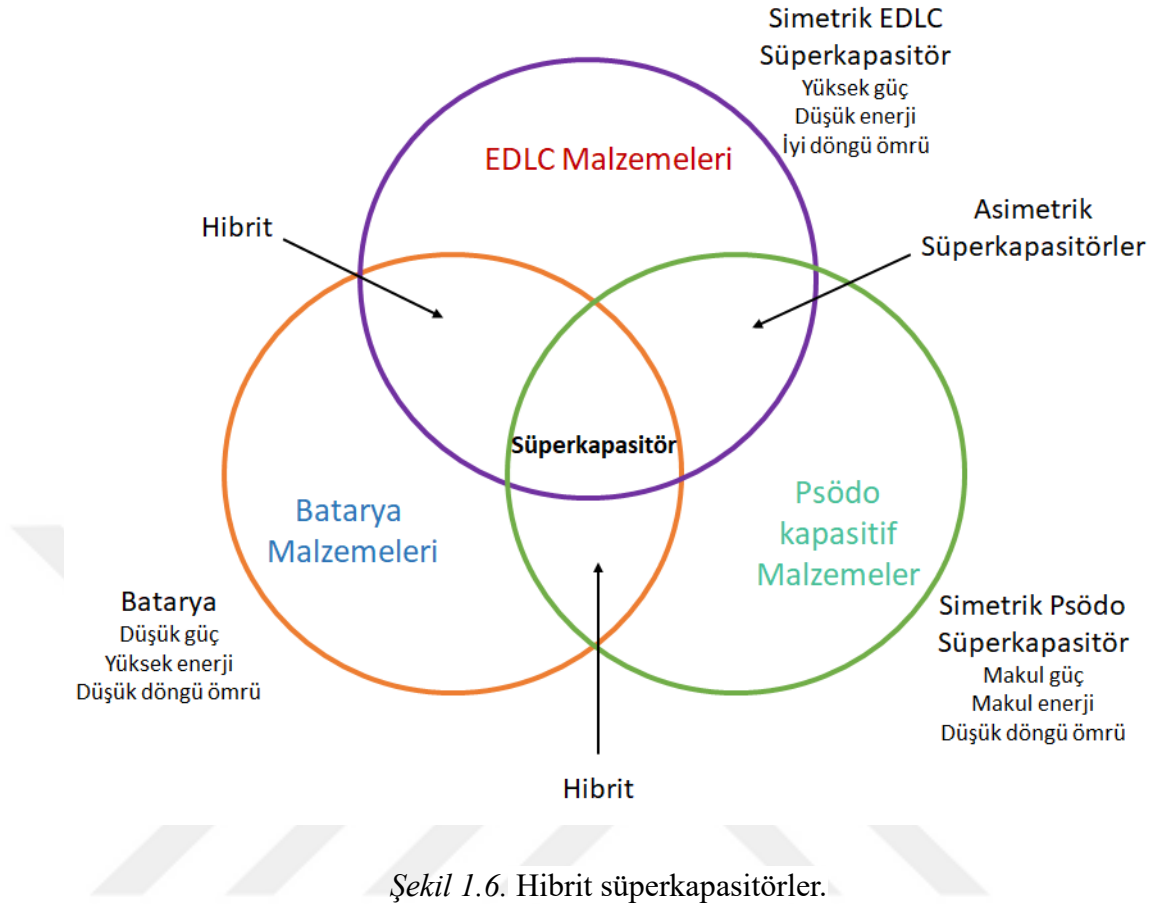
İletken polimerler, düşük maliyeti, yüksek depolama kapasitesi ve kolay sentezi nedeniyle süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanılmaktadır. Özellikle, esnek elektronik cihazların geliştirilmesi için oldukça gerekli olan doğal elastik yapıları nedeniyle iletken polimerler ilgi çekmiştir. Son yıllarda polipirrol (PPy), polianilin (PANI), politiyofen (PTh) ve poli (3,4-etilenoksitiyofen) (PEDOT) gibi çeşitli iletken polimerler süperkapasitör uygulamaları için geniş çapta araştırılmıştır. İletken polimerler, geniş potansiyel aralığında (-1 ila +1 V) iyi kapasitif performans göstermişlerdir ve bu da onları pozitif ve negatif elektrot olarak uygun bir aday haline getirir. Bununla birlikte, iletken polimer elektrot bazlı süperkapasitörler, çeşitli işlemler sırasında şişme ve büzülme sorunu yaşayabilir, bu da elektrotun mekanik bozulmasına ve zayıf döngü stabilitesine neden olabilir [49, 51].



Şekil 1.5. a) Elektrostatik çift tabaka kapasitör ve b) Psödo kapasitör şematik gösterimi [52].

Hibrit süperkapasitör terimi, enerji yoğunluğu değerlerini artırma çabası olarak (20–30 W h kg⁻¹ aralığına) ortaya çıkmıştır. Bu çabalar, EDLC'de enerji yoğunluğu kriterlerinin geliştirilmesi ve böylece daha iyi elektrot ve elektrolit malzemesinin kullanılması veya hibrit süperkapasitörün geliştirilmesi yoluyla başlatılmıştır. Hibrit süperkapasitörlerin oluşumu, grafen veya grafit, metal oksitler, iletken polimerler ve aktif karbon gibi farklı redoks ve EDLC malzemelerinin birleştirilmesiyle olur. Geleneksel EDLC'lerin ve psödo kapasitörlerin enerji yoğunluğu geride bırakmak için batarya (faradaik) benzeri elektrot ve kapasitör (faradaik olmayan) elektrotlardan oluşan hibrit sistemler öne çıkarılmıştır. Bu kombinasyon daha yüksek çalışma potansiyeline sahiptir ve geleneksel kapasitörlerin yanı sıra EDLC ve psödo kapasitörlerden iki ila üç kat daha yüksek kapasitans sağlar. Hibrit süperkapasitörlerin depolama prensibi, EDLC ve psödo kapasitör depolama prensiplerinin bir kombinasyonundan oluşur. EDLC'in sahip olduğu dezavantajlar psödo kapasitörde mevcut değildir ve bunun tersi de geçerlidir; bunların kombinasyonu, daha yüksek kapasitans sağlama avantajıyla birlikte, bileşenlerin dezavantajlarının geri planda kalmasını sağlar. Hibrit süperkapasitörler düzeneğin konfigürasyonuna bağlı olarak simetrik veya asimetriktir. Hibrit süperkapasitörler, farklı malzemelerden yapılmış iki farklı elektrottan oluştuğunda, tek olanlardan daha iyi elektrokimyasal davranış gösterir. İki benzer süper kapasitör elektrotunun birleşimi, benzer EDLC ve psödo kapasitif bileşenlerden oluşan simetrik hibrit süperkapasitördür. Ticari olarak satılan simetrik hibrit düzene, 2,7 V'ye kadar çalışma potansiyeline sahip organik elektrolit içindeki aktif karbonun ikili elektrotlarından oluşur [53,54]. Birbirinden farklı iki elektrotun birleşimi asimetrik hibrit süperkapasitörü oluşturur ve en yaygın kullanılan asimetrik hibrit süperkapasitör aktif karbon ve MnO₂ ileidir [53]. Elektrot konfigürasyonlarıyla ayırt edilen üç farklı hibrit kapasitör tipi vardır [55]:

- Asimetrik hibritler
- Batarya tipi hibritler
- Kompozit hibritler



Asimetrik hibritler, bir EDLC elektrotunu psödo kapasitif bir elektrotla birleştirilerek faradaik ve faradaik olmayan süreçleri birleştirir. Prensip olarak, negatif elektrot olarak genellikle karbon bazlı malzeme, pozitif elektrot olarak ise bazı psödo kapasitif malzemeler kullanılır. Negatif bir karbon elektrotun iletken bir polimer veya metal oksit içeren pozitif elektrotla kombinasyonu büyük ilgi görmüştür. Bu iki elektrodu birleştiren asimetrik hibrit kapasitörler, benzer EDLC'lere göre daha yüksek enerji ve güç yoğunluklarına ulaşır. Ayrıca simetrik psödo kapasitörlere göre daha iyi döngü stabilitesine sahiptirler.

Asimetrik hibritlere benzer şekilde, batarya tipi hibritler de iki farklı elektrottan oluşur; ancak batarya tipi hibritler, bir süperkapasitör elektrotunun bir batarya elektrotu ile kombine edilmesinden oluşur. Bu konfigürasyon, bataryaların enerji özellikleri, süperkapasitörlerin gücü, çevrim ömrü ve şarj süreleri ile birleştirilerek, bataryaların özellikleri ile süperkapasitörlerin özelliklerini bir arada barındıran bir yapı elde edilir. Batarya tipi hibrit süperkapasitörler hakkında daha az deneysel veri olmasına rağmen,

mevcut veriler bu hibritlerin süperkapasitörler ve bataryalar arasındaki boşluğu kapatabileceğini gösteriyor. Batarya tipi hibritlerin tam potansiyelini belirlemek için daha fazla araştırmanın gerekli olduğu bilinmektedir.

Kompozit elektrotlar, karbon bazlı malzemeleri iletken polimer veya metal oksit malzemelerle birleştirir ve hem fiziksel hem de kimyasal yük depolama mekanizmalarını tek bir elektrotta birleştirir. Karbon bazlı malzemeler, psödo kapasitif malzemeler ile elektrolit arasındaki teması artıran yüksek yüzey alanlı bir yapı sağlar. Psödo kapasitif malzemeler, faradaik reaksiyonlar yoluyla kompozit elektrotun kapasitansını artırıcı işlev görür. Asimetrik kompozit süperkapasitörler için birçok farklı malzeme araştırılmıştır [55].

1.2.2. Elektrolit Malzemeleri

Süperkapasitör cihazı geliştirmedeki zorluklar, elektrot malzemesinin kapasitans değerlerini yükseltmek veya çalışma potansiyel aralığını genişleterek enerji yoğunluğu değerlerini iyileştirmek üzerinedir. İdeal olarak, potansiyel aralığın genişletilmesi, cihazın enerji yoğunluğunun artırılması açısından avantajlı olacaktır (bunun nedeni, enerji yoğunluğunun, çalışma potansiyel aralığının karesinin bir fonksiyonu olmasıdır). Dolayısıyla hücre voltajındaki artış, elektrot malzemelerinin kapasitansının artırılmasıyla karşılaştırıldığında enerji yoğunluğunun artırılması için daha etkilidir. Hücre potansiyeli, kullanılan elektrolitin elektrokimyasal stabilitesine güçlü bir şekilde bağlı olduğundan, süperkapasitörlerin tasarımı için uygun elektrolit malzemesinin seçimi önemlidir [20, 52].

Elektrolitin sahip olduğu iyon türü ve boyutu, iyon konsantrasyonu ve çözücü, iyon ve solvent arasındaki etkileşim, elektrot ve elektrolit malzemeleri arasındaki etkileşim ve potansiyel aralık vb. özelliklerin kapasitans ve enerji/güç yoğunlukları değerlerine etkisi vardır [56].

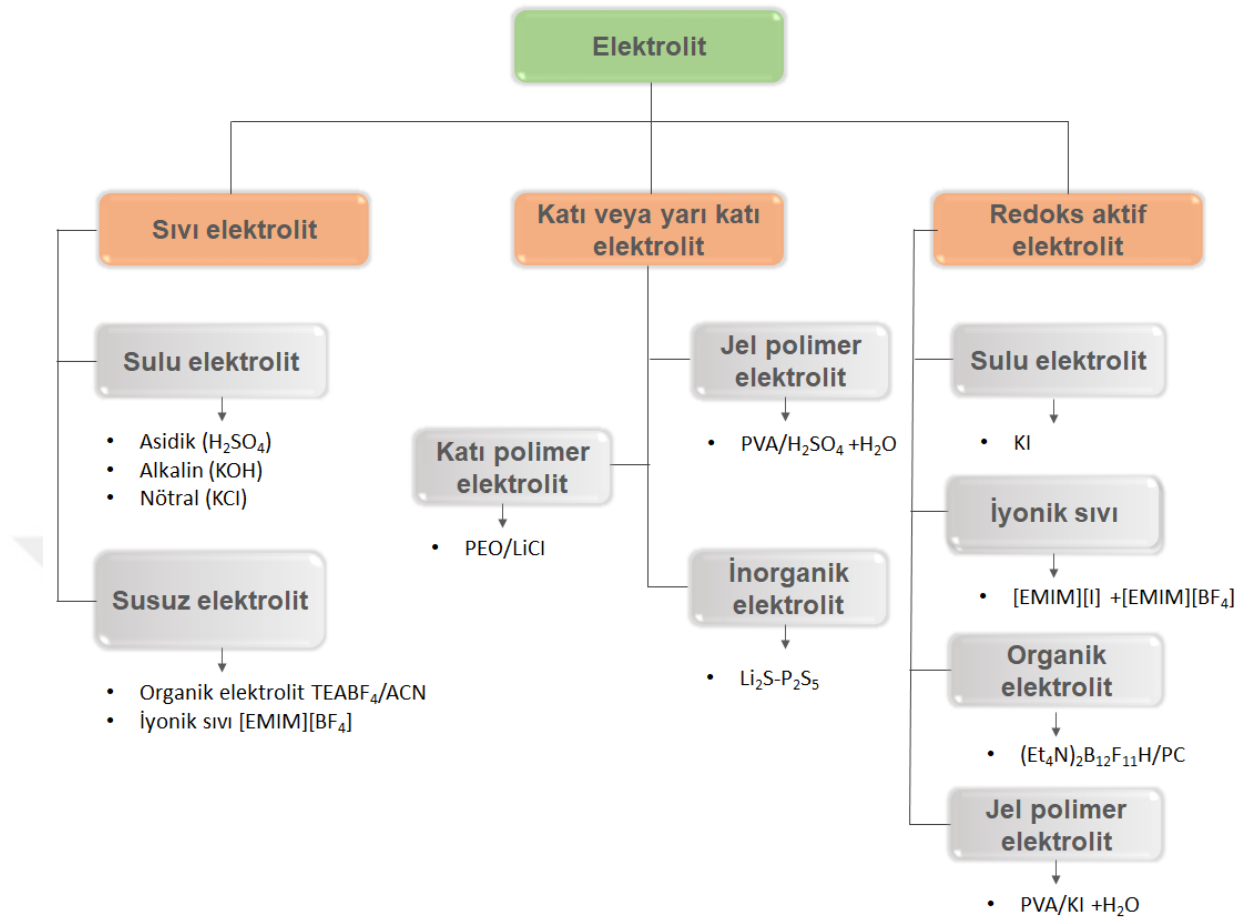
Sonuç olarak, süperkapasitörler için çeşitli elektrolitler geliştirilmiş ve farklı potansiyel aralıklarında örneğin sulu elektrolit bazlı süperkapasitörler (1,0–1,3 V), organik elektrolit bazlı süperkapasitörler (2,5–2,7 V), iyonik sıvı süperkapasitörler (3,5–4,0 V) vb. kullanılmıştır. İdeal elektrolitin seçimi sadece enerji yoğunluğu değerlerini arttırmakla kalmaz, aynı zamanda çevrim ömrünün iyileştirilmesinde, iç direncin en aza

indirilmesinde, spesifik güç çıkışının artırılmasında, çalışma sıcaklığının kontrol edilmesinde ve kendi kendine deşarj sürecinin azaltılmasında da önemli bir role sahiptir.

Elektrolit ve Süperkapasitörler					
Spesifik kapasitans İyon çapı	Enerji yoğunluğu - Konsantrasyon - Elektrokimyasal stabilite	Güç yoğunluğu - İyonik iletkenlik - Potansiyel aralık - İyon elektrot etkileşimi	Çevrim ömrü - Elektrot-elektrolit etkileşimi - Şarj deşarj oranı - Hücre çalışma voltajı	Eşdeğer seri direnç - İyonik iletkenlik - İç direnç - İyon hareketliliği	Termal stabilite - Tuz çözünürlüğü - Kaynama noktası - Donma noktası

Şekil 1.7. Elektrolitin süperkapasitör performansına etkisi [57].

Tüm elektrokimyasal işlemlerde elektrolit ve elektrotlar arasındaki etkileşim, elektrot-elektrolit arayüz durumunu ve aktif malzemelerin iç yapısını önemli ölçüde etkiler. Bugüne kadar elektrokimyasal cihazların tüm gereksinimlerini karşılayan mükemmel bir elektrolit bulunamamıştır. Örneğin, sulu elektrolit kullanan süperkapasitörler hem yüksek iletkenliğe hem de kapasitansa sahiptir, ancak düşük enerji yoğunluğu, döngü stabilitesi ve sızıntı sorunu vardır. Organik elektrolitler ve iyonik sıvılar daha yüksek voltaj aralıklarında çalışmasına rağmen, daha düşük iyonik iletkenliğe sahiptir. Katı hal elektrolitleri, sıvı elektrolitlerin sorunu olan potansiyel sızıntı problemini önleyebilir ancak düşük iyonik iletkenliğe sahiptir [52,58].



Şekil 1.8. Süperkapasitörlerde kullanılan elektrolitlerin sınıflandırılması [52].

1.2.2.1. Sulu Elektrolitler

Süperkapasitörlerde kullanılan sulu elektrolitler, güçlü iyonik iletkenliğe, düşük iç dirence ve küçük molekül çapına sahiptir. Böylece mikro gözeneklere nüfuz etmeleri kolaydır. Sulu elektrolitler hem psödo kapasitörlerde hem de EDLC tipi elektrotlar ile kullanılabilir. H_2SO_4 , KOH ve potasyum klorür (KCl), kolay kullanım ve düşük iyon direnci gibi avantajları sayesinde yaygın olarak tercih edilen sulu elektrolitlerdir. Asit, baz ve nötr elektrolitler arasındaki çeşitlilik, araştırmacılara performansı artırmak için birçok çözüm sunar. Ayrıca performansı artırmak için çok çeşitli asit, baz ve nötr elektrolitler mevcuttur. Sulu elektrolitlerin en önemli dezavantajı sınırlı voltaj aralığına (sadece 1,2 V) sahip olmalarıdır. Voltaj aralığının genişletilmesi, suyun ayrışmasına, yani oksijen/hidrojen oluşumuna neden olur ve sistem içinde basınç oluşturur, bu da sonuç olarak hücrenin parçalanmasına neden olur. Ayrıca, güçlü pH asit-baz metallerde korozyona neden olabilir [57,58].

1.2.2.2. Organik Elektrolitler

Organik elektrolitler genellikle organik çözücülerden ve bunların içinde çözünmüş iletken tuzlardan oluşur [59]. Organik bileşiklerden yapılan solventler, düşük uçuculukları, yüksek elektrokimya stabiliteleri nedeniyle ilgi çeker. Yüksek çalışma voltaj aralıkları (2,6 ila 2,9 V) sayesinde, organik elektrolit bazlı süperkapasitörler ticari kullanımda yaygındır. Organik elektrolitler, büyük molekül boyutlarından dolayı sulu elektrolitlere göre daha yüksek direnç sahiptir ve bu da daha geniş gözenekli elektrotlar gerektirir. Sulu elektrolit bazlı süperkapasitörlere benzer şekilde, iyon boyutu, iyon-çözücü etkileşimi, iletkenlik ve viskozite gibi özelliklerin organik elektrolit bazlı süperkapasitörlerin performansı üzerinde etkisi vardır. Asetonitril ve propilen karbonat (PC) gibi organik elektrolitleri kullanan, ticari süperkapasitörlerle geniş bir çalışma voltaj aralığı (0 ila 2,2-2,7 V) mümkündür [56,57,58].

1.2.2.3. İyonik Sıvı Elektrolitler

İyonik sıvılar, düşük erime sıcaklıklarından dolayı oda sıcaklığında sıvı halde solvent içermeyen erimiş tuzlardan oluşur. Bu tür elektrolitler toksik ve yanıcı değildir ayrıca termal ve kimyasal kararsızlık göstermeden en geniş voltaj aralığında (0 ila 3–5 V) kullanılabilir. Dolayısıyla, iyonik sıvı elektrolitler güvenlik, döngüsel kararlılıktan ve güç yoğunluğundan ödün vermeden süperkapasitörlerin enerji/güç yoğunluğu değerlerini iyileştirmek için yüksek potansiyele sahip malzemelerdir. Şu ana kadar süperkapasitörler için olası elektrolitler olarak düşünülen en yaygın iyonik sıvılar, aprotik pirolidinyum, imidazolyum bazlı olanlar veya katyon boyutunun, elektrolit viskozitesi ve iletkenlik açısından önemli olduğu kuaterner amonyum içerenlerdir [58, 60,61].

1.2.2.4. Katı ve Yarı Katı Hal Elektrolitler

Katı hal elektrolit bazlı süperkapasitörler giyilebilir elektronikler, taşınabilir elektronikler, yazdırılabilir elektronikler, mikroelettronikler ve özellikle esnek elektronik cihazlara yönelik hızla artan talebi karşılamak için son yıllarda büyük ilgi görmüştür. Katı hal elektrolitlerinin diğer elektrolitlere kıyasla kolay paketlenabilirlik ve herhangi bir sızıntı olmaması vb. gibi avantajları vardır. Süperkapasitörler için geliştirilen katı hal elektrolitleri polimer elektrolitlere dayanmaktadır. Polimer bazlı katı elektrolitler üç türe ayrılır: katı polimer elektrolitler, jel polimer elektrolitler ve polielektrolitler. Jel polimer elektrolitlere, içlerinde sıvı faz bulunması nedeniyle yarı katı hal elektrolitleri de denir. Jel polimer elektrolit, bir polimer (örn. PEO, PEG, PVA vb.) ve sulu bir elektrolit (örn.

KOH, H_2SO_4 , K_2SO_4 vb.) veya bir solvent içinde çözülmüş iletken bir tuzdan oluşur. Genel olarak jel polimer elektrolitler, sıvı fazın varlığı nedeniyle katı hal elektrolitler arasında en yüksek iyonik iletkenliğe sahiptir. Bununla birlikte jel polimer elektrolitler, su içermeleri, nispeten zayıf mekanik dayanımları ve kısıtlı çalışma sıcaklığı gibi dezavantajlara sahiptir [56]. Tipik polimer matrisleri arasında polivinil alkol (PVA), perasetik asit (PAA) ve polietilen oksit (PEO) yer alır; plastikleştirici genellikle su'dur; ve elektrolitik tuz, nötr bir tuz ($LiCl$ veya Na_2SO_4), güçlü bir asit (H_2SO_4 veya H_3PO_4) veya güçlü bir baz (KOH) olabilir [62]. PVA, kolay hazırlanabilmesi, yüksek hidrofilikliği, mükemmel kimyasal stabilitesi, iyi mekanik özelliği, düşük maliyeti ve toksik olmaması nedeniyle yaygın olarak tercih edilmektedir [57].

1.2.2.5. Redoks Aktif Elektrolitler

Süperkapasitörlerin kapasitansı, psödo kapasitif etkiye sahip katkı maddelerinin eklenmesiyle artırılabilir. Psödo kapasitans etkisi yalnızca elektrot malzemeleri ile elde edilmez, aynı zamanda elektrolitler içerisine redoks aktif madde eklenmesiyle de sağlanılabilir [57]. Redoks katkı maddelerinin elektrolitlere uygulanması, elektrot-elektrolit arayüzündeki psödo kapasitans etkisi nedeniyle süperkapasitör performansını iyileştirir. Redoks katkı maddeleri organik (örn., p-benzendiol ve p-fenilendiamin) veya inorganik (örn., KI ve $K_3[Fe(CN)_6]$) olabilir [63]. Hidrokinonlar, m-fenilendiamin, KI, lignosülfonatlar vb. elektrolit olarak mükemmel redoks davranışı sergileyen yaygın olarak kullanılan bileşiklerden bazılarıdır [64].

Süperkapasitörler için elektrolitlerin geliştirilmesindeki zorluklar;

- Yeni geliştirilen elektrolitler ile elektrot malzemesi arasındaki uyumluluk veya optimizasyonun sağlanması önemlidir.
- Süperkapasitörlerin enerji ve güç yoğunluğu değerleri çalışma voltaj aralığından doğrudan etkilenir. Ancak yüksek hücre voltajı genellikle elektrolitlerin diğer özelliklerini bozucu etkiye sahiptir. Örneğin iyonik sıvılar yüksek çalışma voltaj aralıklarına sahip olmasına rağmen düşük iyonik iletkenliğe sahiptir ve sulu elektrolitlere kıyasla daha düşük spesifik kapasitans değerlerine sahiptir. Dolayısıyla elektrolitin diğer özelliklerinden ödün vermeden enerji yoğunluğu değerlerini iyileştirmek hala büyük bir zorluktur.
- Süperkapasitörler için elektrolitlerin performansını değerlendirmek için uygun ve standartlaştırılmış karakterizasyon yöntemlerinin eksikliği nedeniyle performans

karşılaştırmasında, uygun elektrolitleri belirlemenin zorluğu halen devam etmektedir [56].

1.2.3. Ayırıcılar

Akım toplayıcılara ve bağlayıcılara benzer şekilde ayırıcılar, elektrokimyasal kapasitörlerdeki pasif bileşendir. Kapasitif performansa herhangi bir katkısı olmasa da elektrotlar arasındaki fiziksel teması önlemesi ve elektron transferini kolaylaştırdığı için önemlidir. Ayırıcının elektrik yalıtkanlığı, iyon transfer kabiliyeti, kimyasal/elektrokimyasal inertliği, dayanımı, gözenekliliği, kolay ıslanabilirliği ve yüzey morfolojisi gibi özellikleri süperkapasitörün performansını etkiler. Polipropilen, PVDF, PTFE, selüloz polimer membranlar, cam elyaf, gibi çok çeşitli ayırıcılar vardır [58, 65].

1.2.4. Akım Toplayıcılar

Elektrot ve elektrolit malzemeleri süperkapasitörlerin aktif bileşenleridir, akım toplayıcı ise pasif bir bileşendir. Ancak elektrot/elektrolit malzemeleri gibi, bir süperkapasitör cihazının dayanıklılığı ve hücre potansiyelinin arttırılmasında çok önemli bir rol oynar. Akım toplayıcının seçimi elektrolitin türüne ve süperkapasitör cihazının üretildiği elektrot malzemesine bağlıdır. Nikel köpük, diğer metal folyolardan daha yüksek yüzey alanına sahip olması dolayısıyla akım toplayıcı olarak popülerlik kazanmıştır [66].

1.2.5. Bağlayıcılar

Bağlayıcılar, elektrot çalışması sırasında aktif malzeme ve iletken maddenin birbirine tutunmasını sağlamasının yanında, ayrıca elektrot malzemesinin altlık ile uyum sağlamasını da kolaylaştırıcı etki görür. Uygun bağlayıcı, elektrot oluşumu sırasında yeterli mukavemeti ve uygun gözenek boyutlarını sağlamalıdır. Bağlayıcıların özellikleri ve elektrotlardaki içerikleri, süperkapasitörlerin elektrokimyasal performanslarını doğrudan etkiler. Genellikle, PVDF [poli(viniliden florür)], PTFE (Politetrafloroetilen), Nafyon, doğal selüloz, PVP (polivinil pirolidon) ve iletken polimerler (polipirol, polianilin vb.) bağlayıcı olarak kullanılmıştır [67]. PTFE gibi bağlayıcılar hidrofobik özelliklerinden dolayı elektrolit nüfuzunu zorlaştırarak süperkapasitör performansında düşmeye neden olabilir [20]. Dolayısıyla PVDF içerikli veya bağlayıcı içermeyen süperkapasitörler tercih edilmeye başlanmıştır.

1.3. Elektrokimyasal Hücre Konfigürasyonları

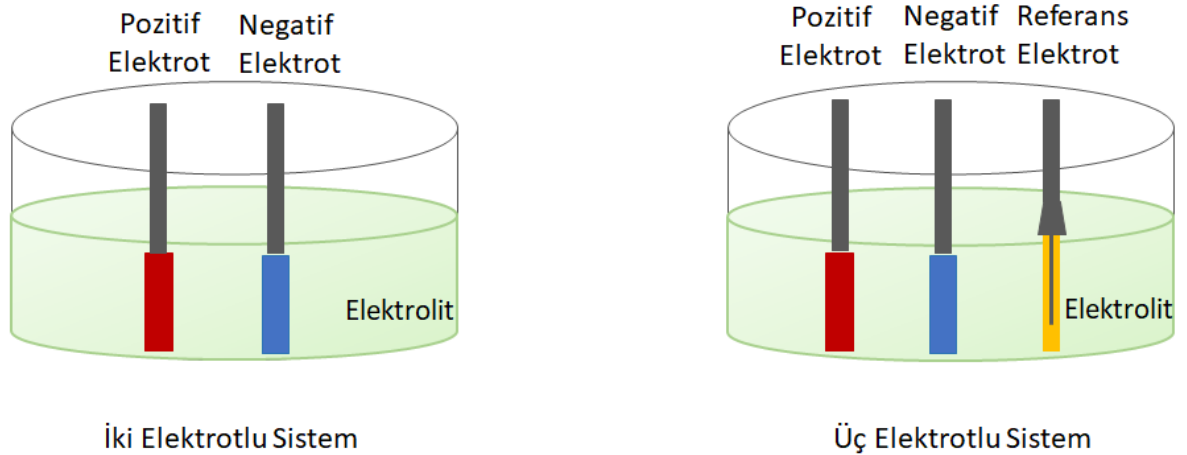
Elektrotun elektrokimyasal performansı temelde üç elektrotlu ve iki elektrotlu konfigürasyonlar kullanılarak karakterize edilir. Üç elektrotlu sistem genellikle elektrot malzemelerinin elektrokimyasal özelliklerini belirlemek için kullanılırken, iki elektrotlu sistem hazırlanan cihazı karakterize etmek için uygulanır [68].

1.3.1. Üç Elektrotlu Sistem

Üç elektrotlu konfigürasyon, çalışma elektrotu (Akım toplayıcı üzerine kaplanmış aktif malzeme), referans elektrotu (Ag/AgCl, Hg/HgO veya kalomel elektrotu) ve karşı elektrot (Platin, grafit vb. gibi inert malzemeler) içerir. Üç elektrotlu sistemde referans elektrot, çalışma elektrotunun potansiyelinin ölçülmesini sağlar. Karşı elektrotun yüzey alanı çalışma elektrotunun alanından daha yüksek olmalıdır, böylece elektrokimyasal prosesin kinetiğinde sınırlayıcı bir faktör olmayacaktır. Bu nedenle çoğunlukla yüksek yüzey alanlı plaka şeklindeki platin karşı elektrot olarak kullanılır [43, 69]. Üç elektrotlu sistem ile yapılan ölçümler sonucunda çalışma elektrotunun spesifik kapasitansı, voltaj aralığı ve empedansı hakkında bilgi sahibi olunur. Süperkapasitör cihazı hazırlanmadan önce elektrokimyasal özelliklerinin değerlendirilmesi için üç elektrotlu sistemde ölçüm alınması gereklidir [43].

1.3.2. İki Elektrotlu Sistem

İki elektrotlu hücreler pozitif ve negatif elektrottan oluşur. Pozitif ve negatif elektrotlar arasında doğrudan teması önlemek için bir ayırıcı kullanılır [43].



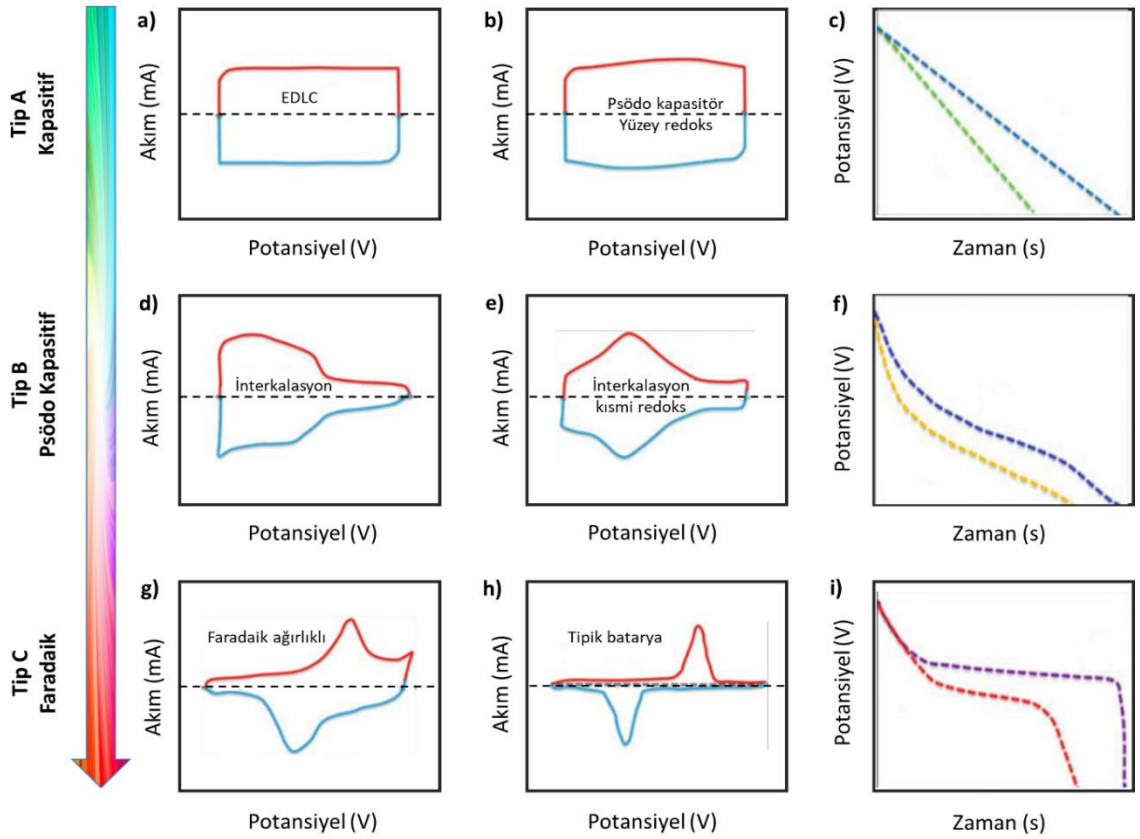
Şekil 1.9. İki elektrotlu ve üç elektrotlu sistem düzeneklerinin şematik gösterimi.

1.4. Süperkapasitörler için Elektrokimyasal Karakterizasyon Teknikleri

Süperkapasitörlerin elektrokimyasal performansını belirlemek için çeşitli testler geliştirilmiş ve uygulanmıştır. Döngüsel voltametri (CV), galvanostatik şarj/deşarj (GCD) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu testler esasında 3 parametreyi ölçmek için kullanılır: voltaj, akım ve zaman. Kapasitans, eşdeğer seri direnç, çalışma voltajı, enerji ve güç yoğunluğu değerleri de bu değerler kullanılarak elde edilebilir.

1.4.1. Döngüsel Voltammetri (CV)

CV testi, iki elektrotlu sistemler için pozitif ve negatif elektrotlar arasında, üç elektrotlu sistemler için referans ve çalışma elektrotları arasında doğrusal olarak değişen elektriksel potansiyel uygular. Tarama hızı, mV s^{-1} 'deki potansiyel değişimin hızı olarak tanımlanır ve potansiyel değişim aralığına çalışma potansiyeli denir. Potansiyel aralığı elektrolitin çalışma kararlılığı ile sınırlıdır. Katodik ve anodik değişimler sırasındaki akım değerleri elektrokimyasal reaksiyonları karakterize etmek için kullanılır. Elde edilen veriler akım'a karşı potansiyel olarak çizilir. CV'nin tarama hızındaki artış, kapasitansın azalmasıyla sonuçlanacaktır çünkü elektrolit iyonları gözeneklere derinlemesine nüfuz etmez bu durum elektrotun veya cihazın düşük kapasitansa sahip olmasıyla sonuçlanır.



Şekil 1.10. Çeşitli enerji depolama malzemeleri için şematik CV eğrileri (a, b, d, e, g ve h) ve (c, f, i) karşılık gelen galvanostatik deşarj eğrileri [70].

EDLC ve psödo kapasitör tiplerinin yük depolama mekanizmalarını incelemek için üç elektrotlu sistemde CV testi uygulanmaktadır. Test sonuçları ilk olarak CV eğrilerinin şekli incelenerek analiz edilir EDLC tipi ve çoğu psödo kapasitif malzemeler için elde edilen CV eğrilerinin şekli oldukça dikdörtgendir, ancak bazı psödo kapasitif malzemeler belirgin redoks tepe noktalarına sahiptir [68, 71]. Dolayısıyla sadece CV eğrilerine bakarak ayırt etmek yeterli değildir. Ayrıca CV testi ile üç elektrotlu bir sistemde elektrot malzemelerinin çalışma voltaj aralığı ve sistemin tersinirliği belirlenebilir [68]. Dahası CV eğrilerinin altında kalan alanın kullanılması ile spesifik kapasitans değerleri elde edilebilir [72]. Elektrot malzemesinin kapasitansını CV eğrilerinden hesaplamak için aşağıdaki denklem kullanılır.

$$C = \frac{\int I(V) dV}{m \times k \times \Delta V} \quad (1)$$

Bu denklemde CV eğrisinin integral alanı $\int I(V) dV$ ile gösterilir, aktif malzemenin kütlesi, tarama hızı ve uygulanan potansiyel penceresi sırasıyla m , k ve ΔV ile gösterilir [73].

1.4.2. Galvanostatik Şarj-Deşarj (GCD)

GCD tekniği, spesifik kapasitansı, döngü stabilitesini ve omik direnci (iR düşüşü) değerlendirmek için daha güvenilir bir tekniktir. Çalışma elektrodu istenen voltaja kadar şarj edilir ve ardındandeşarj olur. Kapasitansı değerlendirmek içindeşarj süresi, iR düşüşü dikkate alınmadan izlenir. Elde edilen verilerin literatür verileriyle karşılaştırılması açısından şarj-deşarj esnasında kullanılan akım değerlerinin belirlenmesi önemlidir. Kapasitans verimliliği, binlerce döngüden sonra elde edilen kapasitansın ilk döngüdeki kapasiteyle karşılaştırılması ile bulunur. Kapasitans, voltaj aralığı vedeşarj süresinin kullanılmasıyla enerji ve güç yoğunluğu değerleri hesaplanır [43]. Aşağıdaki denklemler elektrot malzemesinin kapasitansını GCD eğrilerinden hesaplamak için kullanılır.

$$C = \frac{I \times \Delta t}{m \times \Delta V} \quad (2)$$

I , Δt , m ve ΔV değerleri sırasıyladeşarj akımını,deşarj süresini, aktif malzemenin kütlesini vedeşarj sırasındaki potansiyel aralığı ifade eder.

Enerji yoğunluğu, pil birimi başına depolanabilecek enerji miktarını belirtir. Süperkapasitörün enerji yoğunluğu, kapasitansına ve potansiyel aralığına bağlıdır.

Enerji yoğunluğunu arttırmak için;

- Cihazın kapasitans değerleri arttırılabilir
- Potansiyel aralığı genişletilebilir
- Hücrenin potansiyel aralığını genişletebilmek için farklı potansiyellerde çalışan iki farklı aktif elektrot malzemesi seçilebilir.

Güç yoğunluğu pil birimi başına boşaltılabilecek maksimum enerji miktarını belirtir. Enerji yoğunluğu ile güç yoğunluğu arasındaki temel fark, yüksek enerji yoğunluğuna sahip süperkapasitörler daha fazla miktarda enerji depolayabilirken, yüksek güç yoğunluğuna sahip süperkapasitörler ise daha yüksek miktarda enerjiyi çok daha hızlı bir

şekilde serbest bırakabilir. Süperkapasitörlerin enerji yoğunluğu (E) ve güç yoğunluğu (P), değerleri aşağıdaki denklemler ile hesaplanır [73].

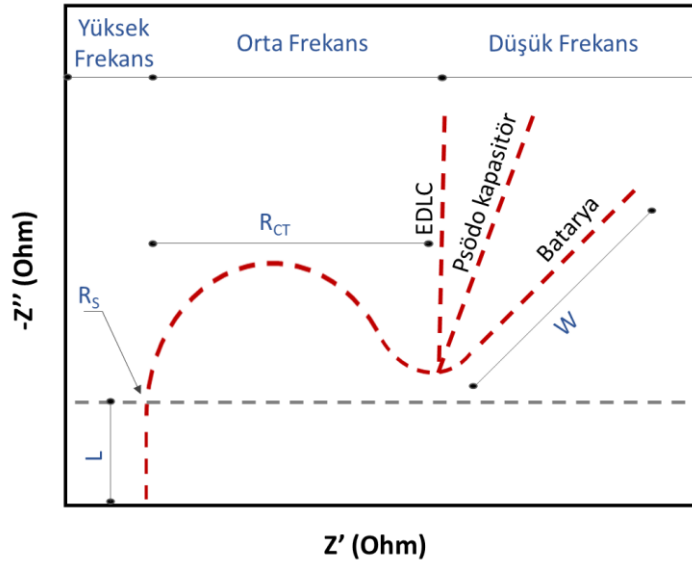
$$E(\text{Wh/kg}) = \frac{C \times (\Delta V)^2}{2 \times 3.6} \quad (3)$$

$$P(\text{W/kg}) = \frac{3600 \times E}{\Delta t} \quad (4)$$

1.4.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

Empedans, elektriksel direncin genelleştirilmiş bir şeklidir. Basit bir R direncine bir E potansiyeli uygulandığında, I akımı bunun içinden akar. EIS, malzemelerin özelliklerini ve elektrot reaksiyonlarını araştırmak için güçlü bir araçtır. Ölçümlerin sonuçları, sırasıyla faz açısı ve frekans ile cihazın empedanslarının sanal ve gerçek kısımları arasındaki ilişkiyi gösteren Bode ve Nyquist grafiklerini verir. EIS aynı zamanda yük aktarımını, kütle taşınımını ve yük depolama mekanizmalarını karakterize etmenin yanı sıra kapasitans, enerji ve güç özelliklerini tahmin etmek için de kullanılmıştır. Bir sistemdeki bileşenlerin empedansa katkısını belirlemek için farklı eşdeğer devreler geliştirilmiştir. Şekil 1.11'de gösterildiği gibi Nyquist grafiği üç bölgeden oluşur:

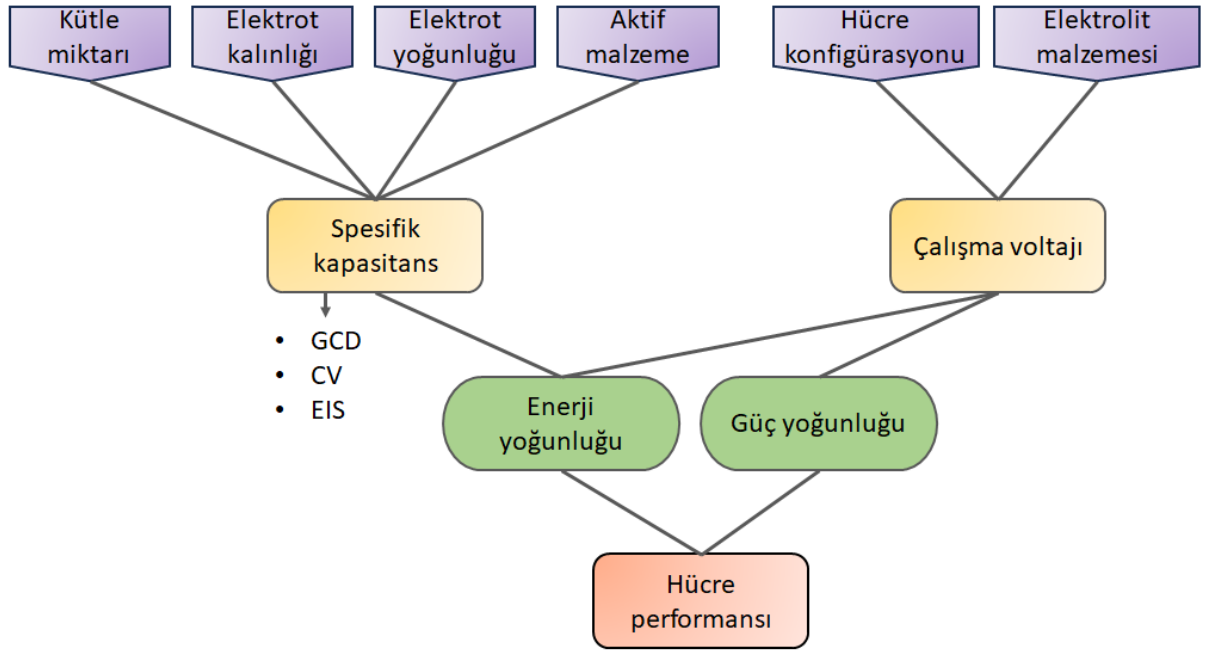
- (i) gerçek eksenindeki kesişme omik direnci verir,
- (ii) yüksek frekans bölgesindeki yarım daire, yük transfer direncini (R_{CT}) verir (elektrot /elektrolit arayüzündeki elektron transferinden kaynaklanan direnç).
- (iii) düşük frekanslara yakın doğrusal kısım difüzyon direncini (Warburg direnci) gösterir [43,74].



Şekil 1.11. Nyquist grafiği özellikleri [43].

Cihazın empedans karakteristiği, saf bir direnç (faz açısı $\sim 0^\circ$) ve bir saf kapasitör (faz açısı $\sim 90^\circ$) arasında salınım yapmaktadır [43, 75]. Warburg empedansı, cihazda meydana gelen katı hal difüzyon işlemleriyle ilişkilidir. Bu nedenle, tipik EDLC'lerde, elektrolit bölgesinde konsantrasyon eğiminin olmaması nedeniyle Warburg empedansı genellikle nyquist grafiğinde görünmez. Frekans kapasitörle ters orantılı olduğundan, yüksek frekans bölgesine yakın elektrot kapasitör için sıfıra yakın empedansı indükleyen saf bir direnç gibi davranır. Düşük frekanslarda, elektrolit iyonlarının difüzyonu meydana gelir çünkü yüksek frekanslar, zaman ölçeğini kısaltarak iyonların difüzyonunu kısıtlar. Sonuç olarak, EIS çoğunlukla bir süperkapasitör cihazının spesifik gücünün elde edilmesinde gerekli olan eşdeğer seri direnci değerini hesaplamak için kullanılır. Bu hem iki elektrotlu hem de üç elektrotlu sistemde yapılabilir [76].

SK'lerin performansını değerlendirmek için üç temel parametre olan cihaz kapasitansı, çalışma voltajı ve eşdeğer seri direnç genellikle enerji ve güç performanslarını değerlendirmek için kullanılır. Süperkapasitörler için performansı etkileyen birçok önemli etken vardır başlıca etkileyen faktörler şekil 1.12'de özetlenmiştir.



Şekil 1.12. Süperkapasitör performansını etkileyen faktörler [68].

1.5. Aktif Karbon (AK)

AK'lar geniş yüzey alanları, nispeten iyi elektriksel özellikleri ve uygun maliyetleri nedeniyle en çok kullanılan elektrot malzemeleridir. Odun, biyoatıklar, fosil yakıtlar ve bunların türevleri gibi çeşitli doğal kaynaklar veya polimerler gibi sentetik öncüller kullanılarak karbonizasyon ve aktivasyon işlemleri ile elde edilir. Karbonizasyon işlemi, öncüllerin termokimyasal dönüşümü yoluyla amorf karbon üretirken, aktivasyon, fiziksel veya kimyasal aktivasyon yoluyla karbon öncüllerinin kısmi kontrollü oksidasyonunun yapılmasıyla yüksek yüzey alanı elde edilmesini sağlar [77]. Fiziksel aktivasyon genellikle karbon öncüllerinin buhar, CO₂ ve hava gibi oksitleyici gazların varlığında yüksek sıcaklıkta (700 ila 1200 °C arasında) işlenmesini ifade eder. Kimyasal aktivasyon genellikle düşük sıcaklıklarda (400 ila 700 °C arası) fosforik asit, potasyum hidroksit, sodyum hidroksit ve çinko klorür gibi aktive edici maddelerle gerçekleştirilir. Aktivasyon yöntemlerine ve kullanılan karbon öncüllerine bağlı olarak AK'lar çeşitli fizikokimyasal özelliklere sahiptir. Aktivasyon işlemleriyle üretilen AK'ların gözenekli yapısının, mikro gözenekler (<2 nm), mezo gözenekler (2-50 nm) ve makro gözeneklerden (>50 nm) oluşan geniş bir gözenek boyutu dağılımına sahip olduğu iyi bilinmektedir. Aktif karbonlar yüksek bir yüzey alanı sağlasa da gözenek boyutu dağılımının ve gözenek

yapısının kontrolü hâlâ zordur. Bu nedenle, AK'ların kontrollü bir şekilde birbirine bağlı gözenek yapısına sahip dar gözenek boyutu dağılımına sahip olacak şekilde tasarlanması, süperkapasitörlerin yüksek güç yoğunluklarını ve çevrim ömürlerini etkilemeden enerji yoğunluğunu arttırmak için faydalı olacaktır. Ayrıca AK'ların aşırı aktivasyonu, büyük gözenek hacmine yol açacaktır bu da düşük malzeme yoğunluğu ve iletkenlik dezavantajlarıyla sonuçlanır. Genel olarak AK'ların spesifik kapasitans değerleri sulu elektrolitlerde organik elektrolitlere göre daha yüksektir ancak çalışma voltajı aralığını sulu elektrolit çözeltisi sınırının ötesine genişleterek daha yüksek bir kapasitans elde edilebilir [45]. AK'larda erişilebilir yüzey alanını ve yüzey fonksiyonel gruplarını artırmak için dikkatli termal, kimyasal veya elektrokimyasal işlemler yapılması gerekir [78].

1.6. Manganez Dioksit (MnO_2)

Manganez oksitler, nispeten düşük maliyetleri, düşük toksisiteleri, çevreye zararsız olmaları ve 1100-1300 Fg^{-1} 'e kadar teorik yüksek kapasitansları nedeniyle RuO_2 'ye bir alternatif gibi görünmektedir. Manganez oksitlerin kapasitansı temel olarak, elektrolit ile protonların ve/veya katyonların değişimini içeren tersinir redoks geçişlerine ve ayrıca $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$, $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ ve $\text{Mn}^{6+}/\text{Mn}^{4+}$ arasındaki geçişlere atfedilen psödo kapasitanstan kaynaklanır.

Enerji depolama mekanizmasının redoks doğasına rağmen, MnO_x bazlı elektrotlar, faradaik olmayan enerji depolama mekanizmalarına benzer şekilde tipik dikdörtgen şekilli CV eğrileri de gösterebilir. Mn oksitlerin psödo kapasitif performansını hem fiziksel özellikler hem de kimyasal faktörler etkilemektedir. Mn oksitlerin döngü stabilitesinin esas olarak mikro yapıları tarafından kontrol edildiği, spesifik kapasitanslarının ise esas olarak kimyasal durumları tarafından kontrol edildiği bulunmuştur. MnO_x elektrotların psödo kapasitansını etkileyen çeşitli fiziksel ve kimyasal faktörler vardır.

- Kristallik: yüksek kristallilik yüksek iletkenlik sağlasa da eş zamanlı olarak yüzey alanı kaybı meydana gelir.
- Kristal yapısı
- Morfoloji: MnO_2 'nin morfolojisi spesifik yüzey alanıyla ve dolayısıyla spesifik kapasitansla yakından ilgilidir. Dolayısıyla MnO_2 'nin morfolojisi elektrokimyasal

performansında belirleyici bir rol oynar. Tek boyutlu nano yapıları malzemeler ile hem iyonlar hem de elektronlar için kısa taşıma/difüzyon yolu uzunlukları gerçekleştirilebilir, bu da daha hızlı kinetiklere yol açar, geniş spesifik yüzey alanları sunar ve sonuçta yüksek şarj/deşarj kapasiteleri elde edilir.

- Elektrot katmanının kalınlığı: Genel olarak, MnO_2 'nin düşük iletkenliği nedeniyle elektrot katmanının kalınlığı arttıkça spesifik kapasitans azalır.
- Spesifik yüzey alanı: Daha büyük yüzey alanı daha fazla faradaik aktif bölge ve dolayısıyla daha yüksek psödo kapasite anlamına gelir.

MnO_2 kompozit malzemeler: Nano yapıları MnO_2 'ye ek olarak MnO_2 'nin grafit ve KNT'ler gibi diğer malzemelerle kombinasyonu da kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. MnO_2 'ye başka malzemelerin eklenmesi elektrotun elektron iletkenliğini iyileştirebilir, çalışma potansiyelini genişletebilir ve MnO_2 'nin etkin kullanımını sağlayabilir. Sonuç olarak, kompozit elektrotlar daha yüksek spesifik kapasitanslar ve daha yüksek enerji/güç yoğunlukları sergileyebilir [79].

1.7. Nikel Oksit (NiO)

Nikel oksit, kolay sentezi, nispeten yüksek spesifik kapasitansı (3750 F g^{-1} teorik spesifik kapasitansı), çevre dostu olması ve düşük maliyeti nedeniyle alkalın elektrolitlerde alternatif bir elektrot malzemesi olarak kabul edilir. Nikel oksidin elektrokimyasal yüzey reaktivitesinin büyük ölçüde onun kristallğine bağlı olduğu kabul edilmektedir [79,80].

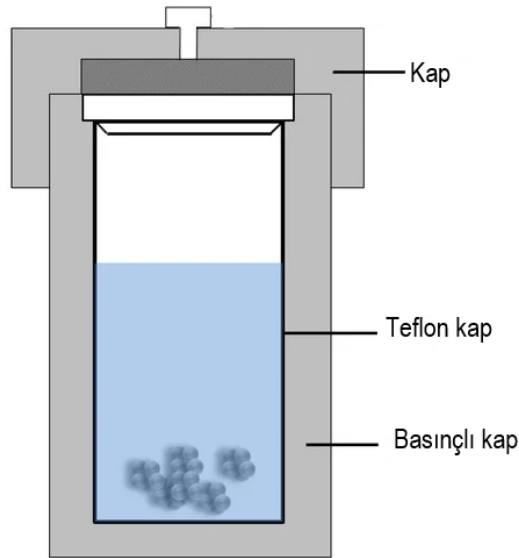
1.8. Bizmut Ferrit (BiFeO_3)

Ferroelektrik düzen ve antiferromanyetik düzenin aynı anda mevcut olduğu perovskit yapıdaki birkaç ferroelektrikten biri olan bispektral bizmut ferrit, son yıllarda oldukça fazla ilgi çekmektedir [81]. ABO_3 tipi perovskit oksit, bizmut ferrit, metal iyonlarının tersinir redoks reaksiyonuyla çalışır ve olağanüstü derecede yüksek spesifik kapasitans ve geniş voltaj penceresi sergiler, ancak yoğun şekilde düzenlenmiş kristal yapısı nedeniyle yetersiz döngü stabilitesi sergiler [82]. BiFeO_3 , elektrokimyasal reaksiyonlar sırasında kristal faz değişimini sürdürebilen $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_4\text{Fe}_2\text{O}_9$ ve $\text{Bi}_{46}\text{Fe}_2\text{O}_{72}$ gibi beş kristal fazdan oluşur. Sonuç olarak BiFeO_3 , şarj/deşarj döngüsü sırasında faz değişikliklerini sürdürme potansiyeline sahiptir ve bu da daha iyi performans sonuçlarıdır [73,83,84].

1.9. Elektrot Malzemelerinin Sentez Yöntemleri

1.9.1. Hidrotermal Yöntem

Hidrotermal sentez yöntemi, çeşitli nano malzemelerin sentezlenmesi için aşağıdan yukarıya bir yaklaşımdır. Bu yöntemin en büyük avantajı, çevre dostu olması, kolay üretimi, tekrarlanabilirliği ve düşük enerji tüketiminin yanı sıra, kontrollü morfolojiye sahip yüksek verimli ürün elde etme imkanı sağlamasıdır. Bu yöntem, ortam sıcaklığı ve basıncında muhafaza edilen Teflon kaplı paslanmaz çelik otoklav içine kapatılmış sulu çözeltideki çözünürlük değişimine dayanmaktadır. Hidrotermal yöntemde nihai ürünün morfolojisini ve boyutunu etkileyen çeşitli parametreler vardır bunlar; çözelti konsantrasyonu, reaksiyon süresi, reaksiyon sıcaklığı ve yüzey aktif maddedir.



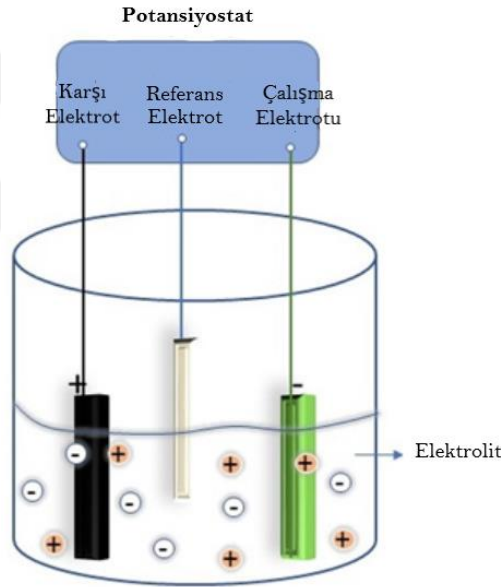
Şekil 1.13. Hidrotermal yöntem ekipman şematiği [85].

1.9.2. Solvotermal Yöntem

Solvotermal yöntem, hidrotermal yöntemle benzerdir sadece burada su yerine sulu olmayan çözelti kullanılır. Solvotermal yöntemde reaksiyon sıcaklığı, yüksek kaynama noktasına sahip organik çözücülerin kullanılması nedeniyle hidrotermal yöntemle göre çok daha yüksektir. Yüksek dağılılabirliğe sahip tek düze boyutlu parçacıkların sentezinde çok yönlü bir teknik olduğu kanıtlanmıştır.

1.9.3. Elektro Biriktirme Yöntemi

Elektro biriktirme, kaplanacak malzemenin, öncülleri içeren bir elektrolit içerisine daldırılması ile kaplanmasını içerir, ucuz ve çok yönlü bir yöntemdir. Elektro biriktirme kullanılarak gerçekleştirilen kaplamalar, potansiyel ve akım yoğunlukları değiştirilerek potansiyo statik ve galvanostatik yöntemlerle iki şekilde gerçekleştirilir. Bu teknikte malzemelerin boyutu, morfolojisi ve bileşimi kolaylıkla kontrol edilebilmektedir. Bununla birlikte, bu yöntemin ana dezavantajı, kaplamanın elektrot yüzeyine zayıf yapışması nedeniyle aktif malzemelerin elektrolit içinde çözünmesidir. Biriktirme potansiyeli, malzemenin alt tabakaya yapışmasını ve homojen kaplama yapılmasını belirleyen bir diğer önemli parametredir.

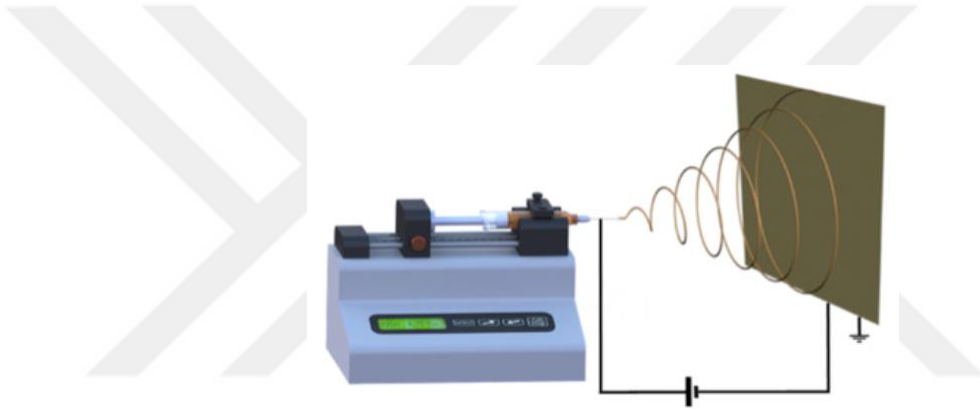


Şekil 1.14. Elektro biriktirme sistem şematiği [86].

1.9.4. Elektro Eğirme Yöntemi

Elektro eğirme, yüksek bir elektrik alanı altında nanometre aralığına kadar çaplara sahip 1B polimerik nanomalzemeler üretmek için kolay, düşük maliyetli ve çok yönlü bir yaklaşımdır. Polimerik solüsyona ek bileşenler karıştırılarak veya işlem sonrası işlemlerle birleştirilerek 1B nanokompozitler veya inorganik nano malzemeler de üretilebilir. Genel olarak, üç ana parçadan oluşur: yüksek voltajlı bir güç kaynağı, eğirme sistemi ve toplayıcı. Yüksek elektrik alanı altında, polimer çözeltisi elektriklenir ve elektrostatik

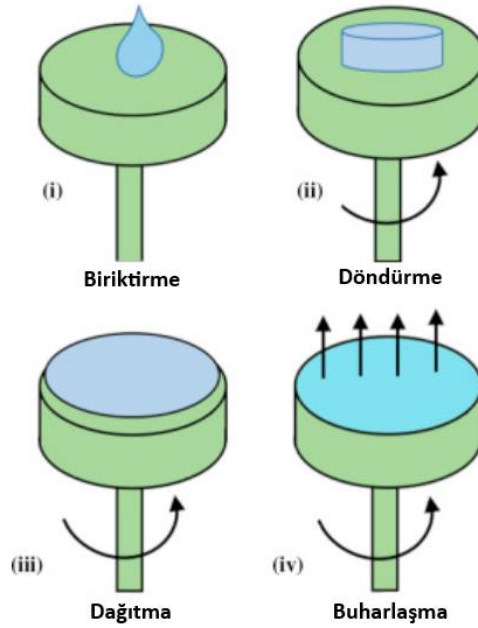
kuvvetlere maruz kalır ve şıngının ucunda taylor konisi olarak bilinen konik şekilli bir damlacık oluşturur. Elektrik alanının gücü, elektrostatik kuvvetin yüzey gerilimini geçtiği kritik değere ulaştığında, taylor konisinin ucundan polimer çözeltisi uzayarak karşı toplayıcının elektroduna doğru hareket edecektir. Yüklenen jet daha sonra kararsız hale gelir, bu da solventin buharlaşmasına veya eriyiğin katılaşmasına ve toplayıcı üzerinde sürekli katı nano liflerin oluşmasına sebep olur. Polimer çözeltisinin viskozitesi, solvent türleri, uygulanan voltaj, iğne ile toplayıcı arasındaki mesafe, besleme hızı, sıcaklık ve nem gibi ayarlanabilir elektro eğirme parametreleri, elektro eğirme nanofiberlerinin morfolojisini ve nanoyapısını önemli ölçüde etkiler [87].



Şekil 1.15. Elektro eğirme yönteminin şematik gösterimi [88].

1.9.5. Döndürerek Kaplama Tekniği

Döndürerek kaplama, düz bir yüzeyin sabit açısal hızda döndürüldüğünde ince sıvı filmle kaplanmasına dayanan, ince filmlerin imalatı için kullanılan bir tekniktir. Böylece elde edilen film kalınlığı çözelti konsantrasyonuna, viskoziteye, kuruma hızına, döndürme süresine ve dönme hızına bağlıdır [79].



Şekil 1.16. Döndürerek kaplama tekniği aşamaları [89].

1.9.6. Sol-jel Yöntemi

Sol-jel, daha yüksek saflık ve homojenliğe sahip malzemeleri hazırlamak için kolay bir yöntemdir. Sol-jel yöntemi, çözeltideki (sol) mikro parçacıkların topaklaşması ve düzenlenmiş koşullarda entegre bir ağ (jel) oluşturmak üzere birbirine bağlanması nedeniyle bu şekilde adlandırılmıştır. Sol-jel yönteminin iki temel varyasyonu, kolloidal yöntem ve polimerik yöntemdir; bunlar kullanılan öncüllerin türüne göre farklılık gösterir. Her iki yöntemde de öncü bir sıvı içinde karıştırılır (kolloidal yöntem için genellikle su, polimerik yöntem için ise alkol kullanılır) ve daha sonra bir asit veya baz ilavesiyle etkinleştirilir. Öncü madde aktive edildikten sonra diğer moleküllerle reaksiyona girerek bir ağ oluşturur; bu ağ sıcaklık ve zamanla büyür ve kabın kapasitesine ulaşır. Birçok metal oksit bu yöntemle hazırlanabilir. Bu yöntem farklı morfolojilerdeki malzemelerin hazırlanmasını sağlar. Bu teknik ile sıcaklık, yüzey aktif maddeler, çözücüler ve reaksiyon süreleri ile de kontrol edilebilen, yüksek yüzey alanına ve daha iyi elektrokimyasal davranışa sahip elektrotlar üretilir [3,21].

1.9.7. Doğrudan Kaplama

Bu teknik, bulamaç formundaki aktif malzemenin doğrudan alt tabakaya uygulandığı süperkapasitör elektrotlarının imalatında kullanılır. Maksimum yapışma ve elektrik iletkenliği sağlamak için katkı maddesi olarak karbon siyahı, poliviniliden florür (PVDF), asetilen siyahı ve politetrafloroetilen (PTFE) yaygın olarak kullanılır [3].

1.10. Hetero Yapılı Nanomalzemeler

Hetero yapı birden fazla bileşenden oluşur. Hetero yapıli elektrotların tasarlanması avantajlıdır çünkü üstün elektriksel iletkenlik, hızlı iyonik taşıma, döngü kararlılığı ve elektrokimyasal tersinirlik açısından her bir bileşenin kendine özgü özelliklerinin iyileştirilmesi sağlanır. 1-3B heteroyapılarda farklı metal oksit/hidroksitlerin hibridizasyonu ile verimli elektron/iyon taşıma yolları ve elektrokimyasal aktif bölgeler elde etmek mümkündür. Karbonlu malzemelerin yüksek enerjili malzemelerle (metal oksitler veya iletken polimerler) hibridizasyonu, elektriksel iletkenliğe ve elektrokimyasal olarak yüksek erişilebilir alana yol açabilir. Ayrıca hetero atomların EDLC veya psödo kapasitif malzemelere dahil edilmesiyle hetero yapılar oluşturulabilir. Metal oksidin katkılanması, elektriksel iletkenliği artıran ek elektron sağlar ve elektrokimyasal aktif alanlar olarak işlev gören kusurlar oluşturur. Ayrıca, karbonlu malzemelerin katkılanması küçük bant aralıklarını açabilir ve yarı iletkenlik ve redoks aktivitesi sağlayabilir. Hetero yapıli malzemelerin tane sınırında aktif bölgelerin ve kusurların oluşması, çoklu redoks aktivitesi, üstün iyonik iletkenlik ve kısa difüzyon yolu ile sonuçlanır [90]. Son zamanlarda, farklı kimyasal yöntemler, kolay hidrotermal işlemler ve yüksek sıcaklıkta kalsinasyonlar kullanılarak farklı türde multi-metal oksitler geliştirilmiştir [91]. Çoklu metal oksidin yüzey alanı ve gözenekliliği, elektrot malzemeleri olarak tek metal oksitle karşılaştırıldığında önemli ölçüde artar. Ayrıca EDLC ve psödo kapasitif malzemelerin hibridizasyonu, malzemelerin elektrokimyasal özelliklerini iyileştirmenin başka bir yoludur [90].

1.10.1. İkili Metal Oksitler ile Hazırlanan Hetero Yapılar

Hetero yapıli ikili metal oksitler hidrotermal, mikrodalga, sol-jel ve elektro biriktirme yöntemi gibi farklı tekniklerle sentezlenebilir. Reaksiyon sıcaklığını veya süresini kontrol ederek hetero yapıli metal oksitleri farklı morfolojilerde elde etmek mümkündür. Çoklu metal oksit elektrotların morfolojisinin değiştirilmesiyle elektrokimyasal performanslar da önemli ölçüde değişir. İki farklı metal iyonunun sinerjistik avantajları, tek metal

oksitlerle karşılaştırıldığında üstün elektrokimyasal özellikler sağlar [90, 92]. Bu nedenle son zamanlarda araştırmacılar, tüm bireysel bileşenlerin sinerjik etkisini sağlayan çok bileşenli bir kombinasyona sahip yeni malzemelerden yararlanarak süperkapasitörlerin spesifik kapasitansını geliştirmeye odaklanırlar.

1.10.2. EDLC ve Psödo Kapasitif Malzeme ile Oluşturulan Hetero Yapılar

Elektrokimyasal performans, elektrik enerjisini süperkapasitör elektrotunda depolamak için hem redoks reaksiyonlarının hem de iyon adsorpsiyonunun avantajlarını birleştirerek oldukça geliştirilebilir. Bu modifikasyonun bir sonucu olarak süperkapasitörler, yüksek güç kapasitelerinden dolayı bataryaların yanı sıra enerji üretim uygulamalarında da kullanılmaya başlanmıştır. Genel olarak EDLC malzemeleri hızlı şarj/deşarj oranı, geniş potansiyel aralığı, uzun stabilite, yüksek elektrik iletkenliği ve yüksek yüzey alanı gösterir. Öte yandan, psödo kapasitif malzemeler, hızlı redoks reaksiyonları (batarya benzeri davranış) nedeniyle büyük bir yük depolama kapasitesine sahiptir. Ancak şarj/deşarj hızı ve kararlılığı bakımından psödo kapasitör malzemeleri EDLC elektroduyla karşılaştırıldığında daha düşük performans sergiler. EDLC ve psödo kapasitif malzemelerin hibridizasyonu, bireysel sınırlamaların üstesinden gelir ve hızlı şarj/deşarj, yüksek hız kapasitesi, uzun stabilite vb. ile birlikte yüksek enerji ve güç yoğunlukları sağlar [90].

1.11. Esnek Süperkapasitörler

Giyilebilir ve esnek elektroniklere güç sağlama gereksinimi nedeniyle, hafif, çevre dostu, esnek/gerilebilir süperkapasitörler geliştirilmiştir. Esnek süperkapasitör genellikle üstün elektrokimyasal özelliklere sahip esnek elektrot, uygun elektrolit ve esnek bir düzenekteki ayırıcıdan oluşur. Ayrıca elektrot malzemelerinin düzenine bağlı olarak esnek süperkapasitörler şu şekilde kategorize edilebilir:

- (a) iki boyutlu elektrot konfigürasyonu,
- (b) üç boyutlu elektrot konfigürasyonu.

1.11.1. İki Boyutlu Elektrot Konfigürasyonu

- Kağıt benzeri konfigürasyon

Bu tip elektrot konfigürasyonunda, çalışma elektrotunun hazırlanmasında iletken karbon (karbon nanolifleri, karbon nanotüpleri, grafen, grafen oksit vb.), polimerler ve bunların kompozitleri gibi hafif, esnek ve oldukça iletken malzemeler kullanılır. Karbon bazlı malzemelere ek olarak polimerler, metal oksitler/sülfürler/selenitler, siyah fosfor ve mxeneler, arzu edilen uygulamalara göre farklı şekillerde esnek süperkapasitör elektrotlarının hazırlanması için umut verici malzemeler olarak tercih edilmektedir [70].

- Gözenekli/sünger benzeri konfigürasyon

SK'ler için hafif, esnek elektrotların geliştirilmesinde oldukça gözenekli sünger benzeri malzemeler büyük öneme sahiptir. Sünger benzeri yapılar, yüksek gözeneklilik, basınç altında dayanıklılık ve esneklik nedeniyle sensörlerde ve enerji depolama sistemlerinde geniş bir uygulama yelpazesi sunar. Bu süngerde bulunan birbirine bağlı gözeneklerin, SK cihazının yük depolama etkinliğini kolaylaştıran elektron ve iyonların difüzyonu için kısa bir yol uzunluğu sağladığı gözlemlenmiştir. Günümüze kadar, yapı ve gözenek dağılımı açısından doğal süngerlere benzeyen grafen veya karbon nanotüp süngerler geliştirilmiştir. Sıkıştırılabilir SK'ler, elektrokimyasal performanslarını korurken gerilime dayanabildikleri için özellikle büyük ilgi görmüştür. Günümüzde sıkıştırılabilir üç boyutlu yapılar çoğunlukla karbon ve polimer bazlı malzemelerden yapılmaktadır [70,93].

- Tekstil benzeri konfigürasyon

Tekstiller hem esnekliğe hem de gerilebilirliğe sahip, doğal ve sentetik elyafların basitçe dokunmasıyla elde edilen gözenekli bir malzemedir. SK'in bu konfigürasyonları giyilebilir elektronikler için enerji depolama birimi olarak büyük öneme sahiptir. Bu tip konfigürasyonda, geleneksel metal akım toplayıcıların yerine lifli, esnek ve dayanımlı tekstil elektrotları kullanılır. Bu tekstil iskeleleri plastik, metal, KNT, karbon fiberler, grafen, grafen ipliği vb. maddelerden oluşur. Esnek SK'lerin tasarımında sadece akım toplayıcı olarak değil aynı zamanda elektrot olarak da kullanılırlar. Bu durumda, 3 boyutlu ağ benzeri yapı, elektronlar/iyonlar için hızlı bir iletim yolu sağlar ve daha iyi elektrokimyasal yük depolama performansı için yüksek bir kütle yükleme kapasitesine sahiptir.

1.11.2 Üç Boyutlu Elektrot Konfigürasyonu

Bu üç boyutlu konfigürasyon dizi ve tel şekilli konfigürasyonlar olarak iki ana konfigürasyonda gerçekleştirilebilir.

- Dizi Yapılandırması

Üç boyutlu elektrot dizisine sahip esnek SK'ler, düzlemsel elektrotlara sahip geleneksel SK'lere kıyasla gelişmiş bir yük depolama performansı gösterir. Bu durumlarda aktif elektrot malzemeleri nikel köpük, karbon kumaş, polimer kumaş ve iplik gibi esnek elektro iletken substratlar üzerinde farklı metodolojiler izlenerek hazırlanır.

- Tel Şeklinde Yapılandırma

Tek boyutlu tel benzeri elektrotlara sahip bu tür yapılandırılmış esnek SK'ler, giyilebilir elektroniklere ve diğer minyatür elektronik aygıtlara güç sağlamak için bir depolama birimi olarak yüksek potansiyel göstermektedir. Bu SK'ler aynı zamanda fiber SK'ler olarak da kabul edilir ve iki paralel fiber, iki bükülmüş fiber veya bir eş eksenli fiber alınarak oluşturulabilir. ZnO nanotellerini kullanarak ilk fiber bazlı SK 2011 yılında geliştirilmiştir. Daha sonra polimer bazlı fiber SK'ler üzerine birçok çalışma yapılmış. Bu polimerlerin ve metal oksitlerin yanı sıra, karbon bazlı fiber iskeleler kullanılarak esnek tel/fiber SK'ler de geliştirilmiştir [70].

2. BÖLÜM

YÖNTEM VE MATERYAL

2.1. Kullanılan Malzemeler

2.1.1. Çiçek Benzeri NiO/MnO₂/KNT Bazlı Yüksek Oranda Sıkıştırılabilir Sünger Süperkapasitör Elektrot Üretimi için Gerekli Malzemeler

Nikel (II) oksit (NiO), potasyum permanganat (KMnO₄) ve sülfürik asit (H₂SO₄) Sigma Aldrich'ten satın alındı. Çok duvarlı karbon nanotüpler (MWKNT'ler) Nanografi'den (110–170 nm x 5–9 nm) temin edildi. Potasyum hidroksit (KOH) Merck'ten tedarik edildi. Sodyum dodesil sülfat (SDS) Sigma Aldrich'ten temin edildi. Küp şeker (1.5 × 1.0 × 1.0 cm³) yerel bir marka olan Torku'dan alınmıştır. Etanol Merck 'den satın alındı. Polidimetilsiloksan (PDMS) ve kütleme maddesi (Sylgard 184 kiti) Dow Corning'den satın alındı.

2.1.2. Grafitik Karbon Nitrürle Modifiye Edilmiş BiFeO₃ ve Biyokütleden Türetilmiş Aktif Karbona Dayanan Yüksek Enerji Yoğunluğuna Sahip Hibrit Süperkapasitör

Bizmut (III) nitrat pentahidrat (Bi(NO₃)₃ · 5H₂O), demir(III) nitrat monahidrat (Fe(NO₃)₃ · 9H₂O), potasyum hidroksit (KOH) ve üre Merck'ten satın alındı. Poliviniliden florür (PVDF) ve n-metil 2-pirolidon (NMP), Sigma Aldrich'ten temin edildi. Nikel köpükler ve Hidroklorik asit (HCl) Sigma Aldrich'ten temin edildi. Etanol Merck 'den satın alındı. Portakal kabukları yerel market'ten alınan portakallardan elde edilmiştir.

2.1.3. Çiçeğe Benzer MoS₂ ve MXene'den Oluşan Esnek Süperkapasitör

Titanyum (% 99,97), Alüminyum (%91 saflık), grafit (<20 μm), potasyum permanganat (KMnO_4) ve sodyum florür (NaF), Sigma Aldrich'ten satın alınmıştır. Potasyum hidroksit (KOH), üre ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), amonyak (NH_3), dimetil sülfoksit (DMSO), tiyoüre ve hidroklorik asit (HCl) Merck'ten temin edildi. Amonyum molibdat Carlo Erba'dan satın alındı.

2.2. Elektrot Bileşenlerinin Sentezlenmesi ve Elektrotların Hazırlanması

2.2.1. Çiçek Benzeri $\text{NiO}/\text{MnO}_2/\text{KNT}$ Bazlı Yüksek Oranda Sıkıştırılabilir Sünger Süperkapasitör Elektrot Üretimi için Elektrot Bileşenlerinin Sentezi ve Elektrot Hazırlanması

2.2.1.1. Kestane Benzeri MnO_2 Sentezi

Kestane benzeri MnO_2 , basit bir hidrotermal yolla hazırlandı. Sentez işleminde 0,6 g potasyum permanganat, 42,5 ml deiyonize su içerisinde, çözelti berraklaşana kadar manyetik olarak karıştırıldı. Daha sonra elde edilen çözeltiye 1,5 ml H_2SO_4 ilave edildi ve yaklaşık 20 dakika boyunca manyetik olarak karıştırıldı. Hazırlanan çözelti Teflon kaplı paslanmaz çelik otoklava aktarıldı ve 120°C 'de 2,5 saat süreyle işleme tabi tutuldu. Son olarak elde edilen MnO_2 numunesi etanol ve deiyonize su kullanılarak tamamen yıkandı ve ardından 70°C 'de fırında kurutuldu.

2.2.1.2. $\text{NiO}/\text{MnO}_2/\text{KNT}$ Kompozitinin Sentezi

$\text{NiO}/\text{MnO}_2/\text{KNT}$ kompozitini hazırlamak için kolay bir yol izledik. NiO , sentezlenen kestane benzeri MnO_2 ve KNT tozu sırasıyla 125 mg, 125 mg ve 50 mg kütle oranında karıştırıldı. Elde edilen toz, 200 ml deiyonize suya ilave edildi ve homojen bir çözelti elde etmek için 4 saat ultrasonik olarak işlendi, ardından 5 saat kuvvetli manyetik karıştırma yapıldı. Elde edilen kompozit malzeme santrifüj edildi ve vakumlu fırında 70°C 'de 12 saat kurutuldu.

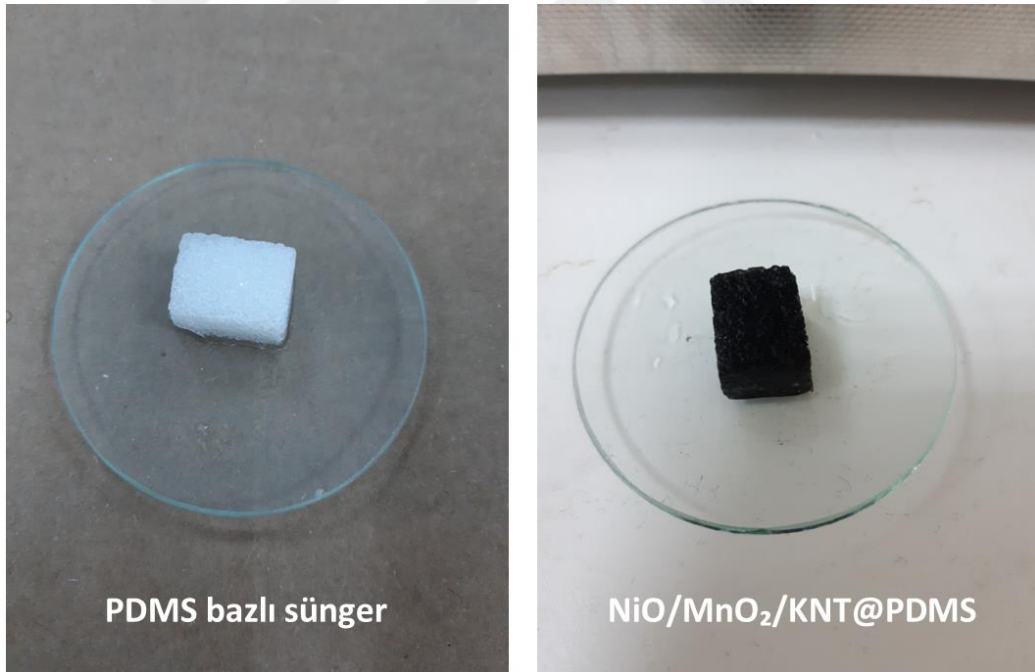
2.2.1.3. Esnek Süngerin Hazırlanması

PDMS süngerini üretmek için şablon olarak küp şeker kullanıldı. İlk aşamada PDMS bazı ve kütleme ajanı 10:1 oranında birleştirildi. Karışım bir kaba döküldü ve hava kabarcıklarının giderilmesi için 30 dakika boyunca vakum altında tutuldu. Küp şekerler, çapraz bağlanmamış PDMS ve kütleme maddesinden oluşan sıvı karışımını içeren PDMS karışımının içerisinde kılcal kuvvetler kullanılarak gözenekli yapıya nüfuz etmesi için

yerleştirildi. Numune, 100 °C sıcaklıktaki bir fırında 30 dakika boyunca kürlendi. Bu kürlenme PDMS' in çapraz bağlanmasıyla sonuçlandı. Daha sonra numune ılık su içerisine yerleştirildi ve şekeri uzaklaştırmak için 1 saat ultrasonik işleme tabi tutuldu. Son olarak PDMS süngerini vakumlu fırında 70 °C'de 10 saat kurutuldu.

2.2.1.4. NiO/MnO₂/KNT Sünger Üretimi

PDMS süngerini etanol ve deiyonize su ile tamamen temizlendi. Hazırlanan NiO/MnO₂/KNT kompoziti (20 mg) ve sodyum dodesil sülfat (SDS, 20 mg), 20 ml deiyonize su içerisinde dağıtıldı ve 3 saat süreyle sonikasyona tabi tutuldu. Daha sonra hazırlanan PDMS süngerleri 1 saat boyunca hazırlanan solüsyon içerisine daldırıldı ve nüfuz etmesi için 1 saat boyunca sonikasyona tabi tutuldu. Karışımdan çıkartılan süngerler yüzey aktif maddenin uzaklaştırılması için birkaç kez deiyonize suya daldırılıp yıkandı. Bu prosedürde kompozit malzeme PDMS süngerinin iskelet yüzeyine kaplandı. Son olarak süngerler vakumlu fırında 70°C'de 3 saat kurutuldu.

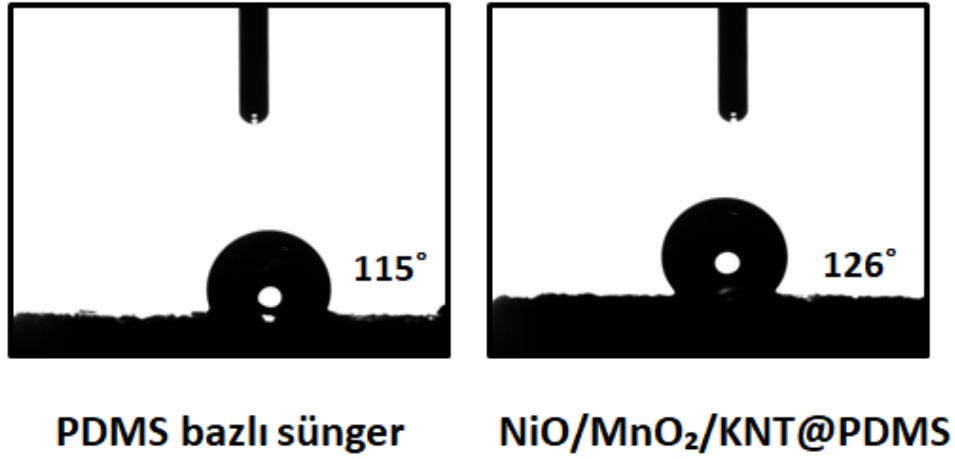


Şekil 2.1. Hazırlanan PDMS sünger ve NiO/MnO₂/KNT@PDMS sünger.

2.2.1.5. Temas Açısı Ölçümleri

Kompozit kaplama sonrası ıslanabilirlik farkını tanımlamak için su temas açısı ölçümleri kullanıldı. Hazırlanan PDMS süngerini 115° temas açısıyla hidrofobiktir. Şekil 2.2'de

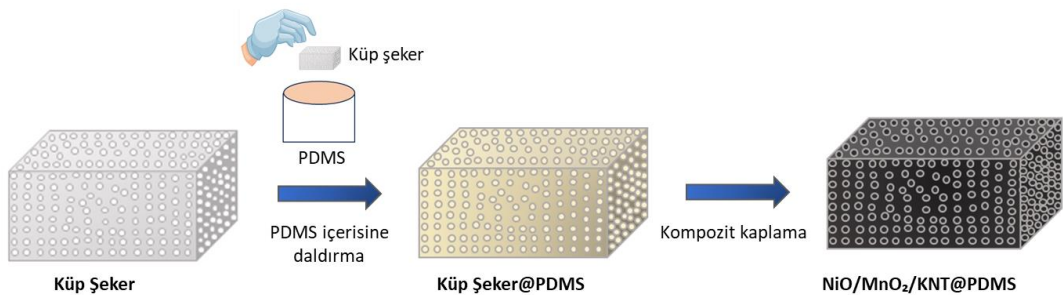
görüldüğü gibi $\text{MnO}_2/\text{NiO}/\text{KNT}$ 'nin PDMS süngerine nüfuz etmesiyle su temas açısı 126° 'ye yükseldi.



Şekil 2.2. PDMS bazlı sünger ve kompozit kaplı süngerin temas açısı ölçümleri.

2.2.1.6. Elektrotların Hazırlanması

Süper kapasitörün elektrokimyasal performansı, $\text{NiO}/\text{MnO}_2/\text{KNT}$ süngerinin çalışma elektrotu olarak birleştirilmesiyle iki elektrotlu sistemde test edildi. Elektrot ve filtre kağıdının yüzeyine doyana kadar 2 M KOH elektrolit damlatıldı. İki elektrot arasına bir parça filtre kağıdı yerleştirildi. Daha sonra elektrotlar birbirine bastırıldı ve birkaç saat oda sıcaklığında tutuldu.



Şekil 2.3. $\text{NiO}/\text{MnO}_2/\text{KNT}$ sünger üretim şematığı.

2.2.2. Grafitik Karbon Nitrürle Modifiye Edilmiş BiFeO_3 ve Biyokütleden Türetilmiş Aktif Karbona Dayanan Yüksek Enerji Yoğunluğuna Sahip Hibrit

Süperkapasitör için Elektrot Bileşenlerinin Sentezi ve Elektrot Hazırlanması

2.2.2.1. BiFeO₃ Sentezi

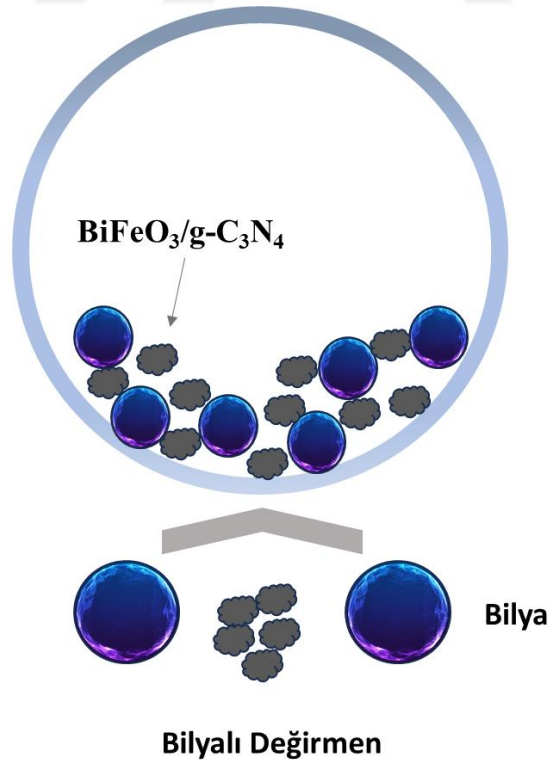
Bi(NO₃)₃ 5H₂O ve Fe(NO₃)₃ 9H₂O'nun eş molar karışımları 40 mL 8 M KOH içerisinde çözüldü. Bileşiklerin molar oranı 0,1 M'de sabitlendi. 30 dakika boyunca kuvvetli bir şekilde karıştırıldıktan sonra karışım, Teflon kaplı paslanmaz çelik bir otoklava aktarıldı. Hidrotermal işlem 200 °C'de 6 saat süreyle gerçekleştirildi. Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra ürünler, deiyonize su ile beş kez santrifüjle yıkandı, ardından 30 dakika sonikasyonla etanol ile yıkandı. Daha sonra elde edilen ürün vakumlu fırında 80 °C'de 6 saat kurutuldu.

2.2.2.2. Grafitik Karbonitrür (g-C₃N₄) Sentezi

g-C₃N₄ tozları, 10 g ürenin kül fırınında 550 °C'de 3 saat süreyle ağzı kapalı şekilde kalsine edilmesiyle hazırlandı.

2.2.2.3. BiFeO₃/g-C₃N₄ Kompozitinin Sentezi

Hazırlanmış gibi BiFeO₃ ve g-C₃N₄ 2:1 ağırlık oranında karıştırıldı. Karıştırılan tozlar bilyalı değirmende 3 saat öğütüldü. Nihai ürüne BiFeO₃/g-C₃N₄ kompoziti adı verildi.



Şekil 2.4. Bilyalı değirmen ile kompozit sentezi şematik görüntüsü.

2.2.2.4. Aktif Karbon Sentezi

Portakal kabukları oda sıcaklığında kurutuldu. Kurutulan portakal kabukları karbonizasyon işlemi için tüp fırına yerleştirildi ve argon gazı atmosferinde 600 °C'de 1 saat süreyle dakikada 5 °C ısıtma hızıyla işlem gördü. Aktivasyon işlemi için elde edilen karbonize yapı 1:1 ağırlık oranında KOH ile karıştırılarak havanda ezildi. KOH ile karıştırılan karbonize yapı tüp fırınına yerleştirildi ve argon gazı atmosferinde 700 °C'de 2 saat süreyle işlem gördü. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra aktif karbon kullanılarak asimetrik süperkapasitor cihazını hazırlamada kullanıldı.

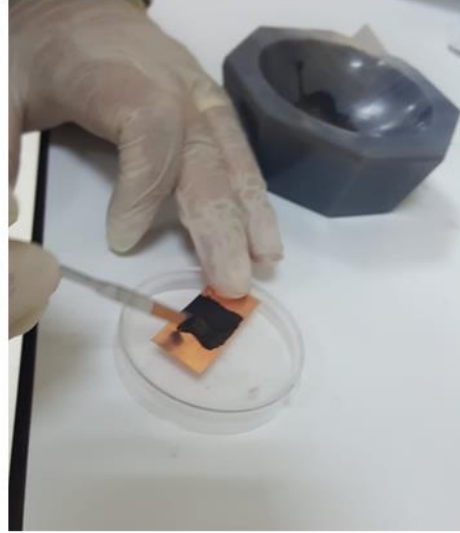
2.2.2.5. Asetilen Siyahı Sentezi

Grafit üzerine ağırlıkça 1:1 oranında HCl ilave edilerek 24 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. 24 saat sonunda karışımdan HCl' uzaklaştırmak için birkaç kez deiyonize su ile yıkandı. Oda sıcaklığında kurutulduktan sonra 1:1 oranında benzen ve aseton içerisine eklererek üzerindeki yağ görünümünü uzaklaşana kadar karıştırıldı. Ardından tekrar süzülüp kurutuldu. İçerisinde ki gazların uzaklaştırılması için 24 saat 600°C'de vakumlu fırında ısıtıldı.

2.2.2.6. Elektrotların Hazırlanması

Aktif malzeme (BiFeO_3 , $\text{BiFeO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$, $\text{g-C}_3\text{N}_4$) (ağırlıkça %85), asetilen siyahı (ağırlıkça %10), poliviniliden florür (ağırlıkça %5) ve n-metil-2-pirolidon (NMP) 1 saat boyunca sonikasyon ile karıştırılarak bir elektrot malzemesi bulamacı elde edildi.

Hazır alınan nikel köpük 14 mm çapında dairesel parçalar halinde kesilerek hazırlandı. Hazırlanan nikel köpükler, üzerindeki oksit tabakasını uzaklaştırmak için 1 M HCl içerisine batırılarak 1 saat boyunca sonikasyona tabi tutuldu. Ardından birkaç kez saf su ile yıkanarak kurutuldu.



Elektrot çamurunun akım toplayıcı üzerine kaplanması işlemi



Tam Hücre hazırlamak için presleme işlemi

Şekil 2.5. Elektrot çamurunun kaplanması ve preslenmesi işlemi.

Hazırlanan elektrot çamuru nikel köpük üzerine uygulandı ve ardından 12 saat boyunca 80 °C'de vakumla kurutuldu. Anot elektrotta aynı prosedür ile aktif malzeme olarak aktif karbonun kullanılmasıyla hazırlandı. Asimetrik süperkapasitör, sırasıyla pozitif elektrot, negatif elektrot ve ayırıcı olarak $\text{BiFeO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$, aktif karbon ve cam mikrofiber (Whatman) kullanılarak hazırlandı. Elektrolit olarak 2 M potasyum hidroksit sulu çözeltisi kullanıldı. Cam fiber 2M KOH içerisinde bekletilerek elektroliti emmesi sağlandı. Tam hücre oda sıcaklığında preslenerek birleştirildi. Asimetrik süperkapasitör Swagelok hücresine yerleştirilerek kullanıldı.



Şekil 2.6. Swagelok hücresi ile süperkapasitör test işlemi.

2.2.3. Çiçeğe Benzer MoS₂ ve MXene'den Oluşan Esnek Süperkapasitör için Elektrot Bileşenlerinin Sentezi ve Elektrot Hazırlanması

2.2.3.1. Mxene Sentezi

Ti₂AlC tozu, Ti tozu, Al tozu ve C tozunun (grafit) bir Ti: Al: C = 3: 1.1: 2 molar oranlarda 18 saat boyunca bir bilyalı değirmende öğütülmesiyle elde edildi. Karıştırılmış tozlar, kompakt bir yapı elde etmek için yaklaşık 20 tonda soğuk preslendi. Kompakt yapılar, 1450°C'de 1 saat tüp fırında Ar atmosferinde sinterlendi. Sinterlenmiş kompakt tozlar, bir havanda dövülerek toz haline getirildi. Ardından Ti₃AlC₂'nin dağlama işlemi yapılmıştır.

Kısaca 3.35 g NaF, 20 ml HCl ile harmanlandı ve 15 dakika karıştırıldı. Daha sonra 0,5 g Ti₃AlC₂ tozu yavaş yavaş ilave edildi. Karışım 60 °C'de 24 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Numune daha sonra birkaç kez deiyonize su, seyreltilmiş hidroklorik asit (2 mol/L) ve tekrar deiyonize su ile yıkandı. Numuneler santrifüjlendi ve pH nötr olana kadar etanol ile yıkandı. Elde edilen MXene tozu, bir vakumlu fırında kurutuldu. Daha sonra tabakalara ayırma işlemi gerçekleştirilmiştir.

Bu işlemde 0.3g MXene tozu ve 10 ml DMSO manyetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında 18 saat karıştırılır. Ardından bu çözeltiye 6 ml amonyak eklenerek 2 saat daha karıştırılır. Elde edile numune birkaç kez deiyonize su ile yıkandıktan sonra 70 °C'de kurutulur.

2.2.3.2. MoS₂ Sentezi

Çiçek benzeri MoS₂, hidrotermal yöntemle sentezlendi. Kısaca, 20 ml damıtılmış suya 0,840 g amonyum molibdat ilave edildi ve 10 dakika süreyle sonikasyona tabi tutuldu, ardından 1,840 g tiyoüre ilave edildi ve homojen bir çözelti oluşturmak üzere sonikasyona tabi tutuldu. Karışım 100 ml Teflon kaplı paslanmaz çelik otoklava aktarıldı ve 12 saat boyunca 180°C'de muamele edildi. Elde edilen yapı birkaç kez damıtılmış suyla yıkandı ve ardından 70°C'deki vakumlu fırında 6 saat kurutuldu.

2.2.3.3. MoS₂@MXene Kompozitinin Sentezi

0,420 g amonyum molibdat ve 0.920 g tiyoüre ultra sonikatör aracılığıyla 20 ml deiyonize su içerisinde dağıtıldı. Daha sonra yukarıdaki çözeltiye 0,895 g MXene ilave edildi ve homojen bir çözelti oluşturmak üzere manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çözelti, 100 ml'lik Teflon kaplı paslanmaz çelik otoklava aktarıldı ve 12 saat 180°C'de muamele edildi. Numune birkaç kez deiyonize suyla yıkandıktan sonra vakumlu fırında 70°C'de 6 saat kurutuldu.

2.2.3.4. Esnek Elektrotun Hazırlanması

Kısaca, hazırlanan çiçek benzeri MoS₂ (5 mg), 5 ml deiyonize suya ilave edildi ve homojen bir çözelti elde etmek için 3 saat sonikasyona tabi tutuldu. Daha sonra karışım damlatma ve kurutma yöntemiyle yüzeye (200 µl) damlatıldı ve vakumlu fırında 60 °C'de 30 dakika kurutuldu. Bu prosedür her elektrot için 5 kez tekrarlandı. MXene ve MoS₂@MXene kompozit elektrotları aynı prosedür kullanılarak sentezlendi.

2.3. Karakterizasyon

Tez kapsamında hazırlanan elektrot bileşenlerinin ve elektrotların karakterizasyonunda kullanılan yöntemler detaylıca incelenmiştir.

2.3.1. X-Işını Difraksiyonu (XRD)

XRD, nanopartikülleri tanımlamak için en sık kullanılan tekniklerden biridir. XRD tekniği kristal yapısını, faz bileşimini, kafes parametrelerini ve kristal tane boyutunu ortaya çıkarır.

Dalga boylarının periyodik yapılarla etkileşimi, kristallerin dalga boyu ve periyodikliği benzer büyüklükteyse kırınım etkileri sağlar. X-ışınları, kristallerin birim hücre boyutlarına uyan dalga boylarıyla kolaylıkla üretilebilir; ancak kristaller üzerinde kırınım deneyleri için uygun enerjiye sahip elektronlar veya nötronlar da kullanılabilir. XRD, kırınım etkilerinin kalitesine ve atomların periyodikliğine bağlı olduğundan, ideal düzenden herhangi bir sapma, X-ışını kırınım diyagramında gösterilecektir. İdeal düzenden sapsmalar, atomların yer değiştirmesinden, iç gerilim nedeniyle atomların optimal konumlarından hafif geometrik sapsmalardan veya daha büyük iki veya üç boyutlu sapsmalardan kaynaklanabilir. Kırınım etkisinin olmadığı göz önüne alındığında, bir birincil X-ışını ışınının bir numune üzerine gelişi her yönde saçılma üretir. Kırınım, yoğunluğu farklı yönlerde dağıtır. Sonuç olarak, yoğunluk zirveleri belirli yönlerde artarken, zirveler arasındaki bölgelerde yoğunluk önemli ölçüde azalır. Saçılma kafes düzlemleri ve komşu kafes düzlemleri arasındaki ilişki, bu yönleri tanımlamanın bir yoludur. Bragg yansıması, iki düzlemin alt kısmında saçılan dalgacığın yolu, üst düzlemde saçılan dalga boyundan λ tamsayı kadar daha uzun olduğunda elde edilir. Böylece Bragg denkleminin ardından bir yansıma meydana gelecektir [94, 95].

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (5)$$

burada λ radyasyonun dalga boyudur, n bir tamsayıdır, θ kafes düzlemleri ile gelen ışın arasındaki açıdır ve d , tepe noktasının olduğu kafes düzlemlerinin mesafesidir [96].

Bu kanun, elektromanyetik radyasyonun dalga boyunu, kristal bir numunedeki kırınım açısı ve kafes aralığı ile ilişkilendirir. Kırılan bu X-ışınları daha sonra tespit edilir, işlenir ve sayılır. Numuneyi 2θ açı aralığında tarayarak, toz halindeki malzemenin rastgele yöneliminden dolayı tüm olası kırınım yönleri elde edilmelidir. Kırınım tepe noktalarını d -aralıklarına dönüştürmek, her mineralin benzersiz bir d -aralıkları dizisine sahip olması nedeniyle mineralin tanımlanmasına olanak tanır. Bu genellikle d -aralıklarını standart referans (JCPDS) desenleriyle karşılaştırarak elde edilir.

XRD yönteminin avantajları:

- Gelişmiş malzeme karakterizasyonuna olanak sağlar.
- Toz, katı ve sıvı numunelere ilişkin niteliksel ve niceliksel bilgiler sağlar.
- Saf maddeleri ve karışımları analiz eder.
- Kristal fazların hassas yapısal analizini sağlar.

- Düşük maliyetlidir.
- Numune hazırlamak kolaydır.
- Tekrarlanabilirlik sunar [97].

Bu tez çalışmasında elektrot hazırlamak için sentezlenen malzemelerin kimyasal bileşimini belirlemek ve doğrulamak için tercih edilmiştir. XRD ölçümleri, Cu-K α radyasyon kaynağı kullanan Bruker AXS D8 ile gerçekleştirilmiştir.

2.3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDS)

SEM'in ana bileşenleri elektron kolonu, numune odası ve bilgisayar kontrol sistemidir. Numune odası elektron kolonunun alt kısmında bulunur ve çalışma sırasında vakum koşulları altında tutulur. Genel anlamda SEM, numuneyle doğrudan çarpan bir elektron ışınını kullanarak görüntüler üretir. Numune, daha iyi bir görüntü elde etmek için yanlara doğru hareket edebilen, eğilebilen ve dönebilen numune tablasına yerleştirilir [97].



Şekil 2.7. SEM cihazının ana bileşenleri [97].

SEM'in çalışma prensibi, yüksek voltaj kaynağına bağlı iki elektrottan oluşur. Negatif yüklü katot üstte, pozitif yüklü anot ise kolonun alt kısmında bulunur. Elektrotların oluşturduğu güçlü elektrik alanı, elektron ışınının hareketini hızlandırır. Yoğunlaştırıcı lensler, gerekli büyütme miktarına bağlı olarak elektron ışınının çapını yaklaşık 0,4-5 nm kadar azaltmak için anodun hemen altına yerleştirilir. Sonuç olarak, objektif lens görüntüye odaklanır [98]. Elektron ışını, kullanılan voltaja, incelenen numunenin türüne, analizin niteliğine ve gerekli bilgilere bağlı olarak numuneye etki eder. Son olarak, numune yüzeyi, elektron ışınının etkisi nedeniyle ikincil elektronları serbest bırakır böylece SEM, üç boyutlu nesnelerin görüntülerini sağlayabilir. İkincil elektronların odaklanmasına gerek olmadığından ikincil dedektör yalnızca onları toplar. Atom numarası ne kadar yüksek olursa, geri saçılma o kadar büyük ve elektron iletimi o kadar az olur; bu da daha yüksek kalitede ve detaylı görüntüler sağlar. Elektron ışını numune yüzeyine çarptığında, numunenin en iç kabuğundan bir elektron serbest bırakılır ve boşluk oluşur. Boş yer dengesiz bir enerji durumu yaratır dolayısıyla bir sonraki katmandan bir elektron boşluğu doldurur. Kabukta hareket eden elektronlar enerjide bir farklılığa neden olur ve bu da her element için farklı bir X-ışını fotonunun ortaya çıkmasına neden olur. Son olarak ışıdan gelen bir elektron, en dıştaki kabukta kalan boşluğu doldurur. Malzemelerin yüzeyine 10 nm'den (100 Å) daha az derinlikte nüfuz eden elektronlar kaçabilir ve ikincil elektronlar olarak tespit edilebilir. Bu kadar sığ derinliklerde, minimum elastik saçılma nedeniyle elektron ışını geliş yönüne paralel hareket eder. Elektron mikroskobu, elektron yoğunluğunu görünür ve fotoğraflanabilir ışık yoğunluğuna dönüştürür İkincil elektron detektörü, SEM bilgisayarları ve özel yazılım sistemleri aracılığıyla bir görüntü oluşturmak için atom içindeki elektronik geçişlerde açığa çıkan enerjiyi kullanır.

SEM analizi avantajları:

- Nanometre altı çözünürlük sunar
- Geniş bir uygulama yelpazesi için uygundur
- Yüzeyin mikro yapı bileşimi ve morfolojisi hakkında bilgi sağlar
- Yüzeyin çeşitli perspektiflerden eş zamanlı görüntülenmesini sağlar.

SEM ve EDX'in tek bir ekipmana entegrasyonu, şekil boyutu ve yüzey yapıları da dahil olmak üzere yüzey morfolojisi hakkında bilgi sağlayabilen bir karakterizasyon tekniği sağlar. Ayrıca SEM-EDX numunelerin elementel analizini sunar. Bu teknik, periyodik

tablodaki hidrojen, helyum ve lityum dışında çoğu elementi tanımlar ve miktarını belirler. SEM-EDX hızlı analiz, yüksek çözünürlük (nanometre ölçeğinde) ve yüksek büyütme gibi özellikler sunar. Bu özellikler, tekniğin çok yönlülüğüne katkıda bulunmuş ve farklı alanlarda uygulanmasına olanak sağlamıştır [97].

Tez kapsamında sentezlenen elektrot malzemesi bileşenlerinin, morfolojileri ve elementel analizleri alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM, Gemini 550) kullanılarak incelendi.

2.3.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

FTIR, bir malzemedeki fonksiyonel grupları ve moleküler bağları belirlemek için güçlü bir tekniktir. Spektrometre teknikleri, bir bileşiğin absorpsiyon spektrumunu belirlemek için spektrofotometreleri kullanır. FTIR aparatı, interferometreye giren ve spektral kodlamayı başlatan bir IR ışınımı yayan, parlayan bir siyah cisim kaynağına sahiptir. İnterferometre, farklı uzunluklardaki ışınların birleşmesinden oluşan bir interferogram oluşturur. Daha sonra ışın, numuneyle etkileşime girmek üzere numune bölmesine yönlendirilir; burada numune, numunenin interferogramından elde edilen belirli enerji frekanslarını emer. Son olarak dedektör tüm frekanslar için interferogram sinyalini alır ve aynı anda bir arka plan sinyali elde eder. İnterferogramın arka plan spektrumunu örnek spektrumdan çıkardıktan sonra, istenen spektrum bir Fourier dönüşüm yazılımı ile elde edilir. Fourier dönüşümü kızılötesi spektrometresi bir IR radyasyon kaynağı, bir IR radyasyon dedektörü ve bir interferometre gerektirir [95].

Kovalent bağ içeren çeşitli malzemeler IR bölgesinde elektromanyetik radyasyonu absorplamıştır. IR bölgesi, UV-görünür ışıktan daha düşük enerjide ve daha yüksek dalga boyundadır ve mikrodalga ışıınımlarından daha yüksek enerjiye veya daha kısa dalga boyuna sahiptir. Bir moleküldeki fonksiyonel grupların belirlenmesi için IR aktif olması gerekir. IR aktif molekül, dipol momentine sahip olan moleküldür. IR radyasyonu, elektrik dipolü olan malzemelerin kovalent bağıyla etkileşime girdiğinde molekül enerjisi absorblar ve bağ ileri geri salınım yapmaya başlar. Bu nedenle molekülün net dipol momentinde değişikliğe neden olan salınımın IR ışıınımlarını absorbe etmesi gerekir. Tek bir atom, kimyasal bağ olmadığından IR radyasyonunu absorbe etmez. Simetrik moleküller ayrıca sıfır dipol momentinden dolayı IR radyasyonunu absorbe etmezler. Örneğin H_2 molekülünde iki H atomu vardır; ikisi de birbirinin etkisini iptal ederek H_2

molekülünde sıfır dipol momenti oluşturur. Bu nedenle H_2 molekülü IR aktif bir molekül değildir. Molekülün net bir dipol momenti varsa (örn. CH_4 , C_2H_6 , NO_2 , TiO_2) bir molekülün IR aktif olduğu söylenir, aksi halde IR aktif değildir (örn. H_2 , O_2 , vb.). FTIR spektroskopisinin temel avantajlarından biri $C=O$, $C-H$ veya $N-H$ gibi fonksiyonel grupları tanımlama yeteneğidir. FTIR spektroskopisi her türlü numunenin ölçülmesini sağlar: katılar, sıvılar ve gazlar [99].

Kalıcı dipole sahip gruplar için (yani polar bağlar için) güçlü IR absorpsiyonları gözlenir. Orta kızılötesi bölgede ($4000-400\text{ cm}^{-1}$), iki ana titreşim türü gözlemlenir: kimyasal bağlar boyunca uzanan, bağ uzunluğundaki değişiklikleri içeren, gerilme titreşimleri (ν) adı verilen titreşimler; ve bağ açılarındaki değişiklikleri içeren titreşimler ve özellikle bükülme titreşimleri (δ —düzlemde, π —düzlem dışı) [100].

Özetle, bu tez kapsamında FTIR spektroskopisi, sentezlenen malzemelerdeki fonksiyonel grupları ve kimyasal bağları belirlemek için kullanılmıştır. FTIR ölçümleri Perkin-Elmer-spotlight 400 cihazı kullanılarak alınmıştır.

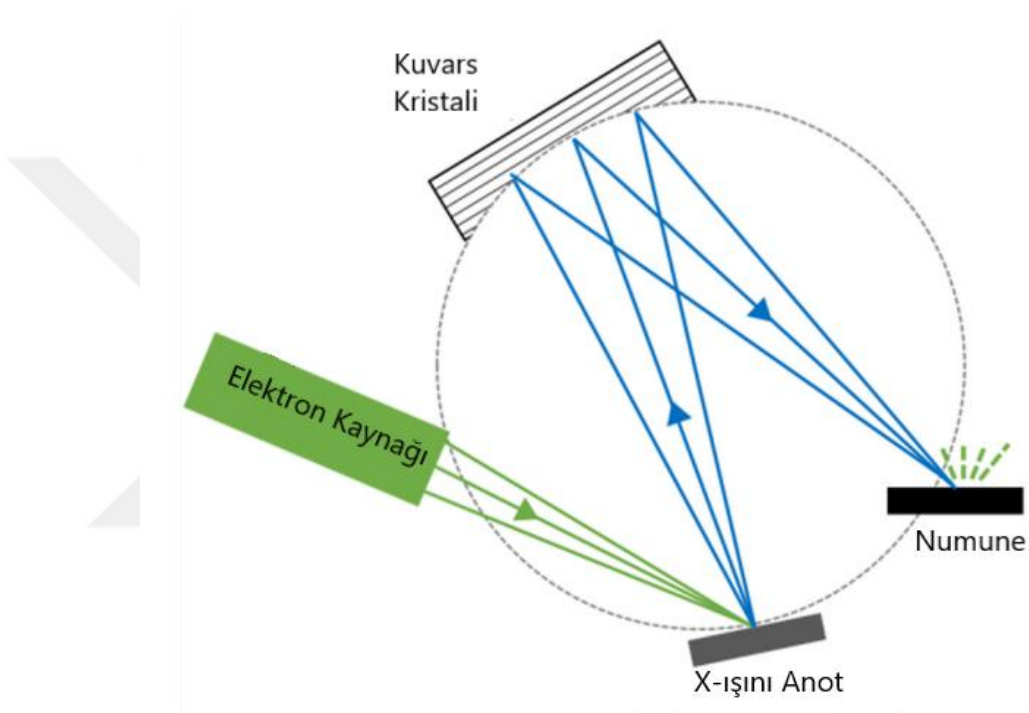
2.3.4. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

XPS, yüzey malzemesi karakterizasyonu için standart tekniktir. Kimyasal analiz için elektron spektroskopisi olarak da bilinen XPS, çok çeşitli malzemelere uygulanabilirliğiyle en yaygın kullanılan yüzey analiz tekniğidir ve incelenen malzemenin yüzeyinden niceliksel ve kimyasal durum bilgileri sağlar. Bir XPS ölçümü için ortalama analiz derinliği yaklaşık 5 nm'dir. X-ışını ışınının numune yüzeyi boyunca taranmasıyla uzamsal dağılım bilgisi elde edilebilir. XPS'in yüzey katmanları veya ince film yapıları hakkında sağladığı bilgiler, nanomalzemeler, fotovoltailer, kataliz, korozyon, elektronik cihazlar dahil olmak üzere yüzey veya ince film bileşiminin performansta kritik rol oynadığı birçok endüstriyel ve araştırma uygulaması için önemlidir.

Numuneyi terk eden fotoelektronların enerjileri, eş merkezli bir analizör kullanılarak belirlenir ve bu, bir dizi fotoelektron tepe noktasına sahip bir spektrum verir. Piklerin bağlanma enerjisi her elementin karakteristiğidir. Pik alanları malzeme yüzeyinin bileşimini belirlemek için kullanılabilir. Her bir pikin ve bağlanma enerjisinin şekli, atomun kimyasal durumuna göre değişkenlik gösterir. Dolayısıyla XPS kimyasal bağları

hakkında da bilgi verebilir. XPS, hidrojen veya helyuma duyarlı değildir ancak diğer tüm elementleri algılayabilir. XPS ultra yüksek vakum koşullarında gerçekleştirilmelidir.

Bir XPS cihazı, ultra yüksek vakum ortamında barındırılan bir x-ışını kaynağı, numune tablası, analiz cihazı ve dedektör içerir [101,102]. Aşağıda tartışılan tüm ana bileşenleri gösteren bir XPS sisteminin ana bileşenlerini içeren şematik görüntüsü Şekil 2.8'de gösterilmektedir.



Şekil 2.8. XPS sisteminin ana bileşenlerinin şematik görüntüsü [102].

Bu tez kapsamında sentezlenen malzemelerin XPS ölçümleri bir K-Alfa X-Ray fotoelektron spektrometresi (nokta boyutu = 400 μm) kullanılarak gerçekleştirildi.

2.3.5. The Brunauer-Emmett-Teller (BET)

Bir nanomateriyalin yüzeyi atomlarının önemli bir kısmını içerir ve parçacığın özelliklerini kontrol eden de bu atomlardır. Bir nano malzemenin spesifik özelliklerini belirlemek için spesifik yüzey alanı ölçümü önemlidir. Yüzey alanını ölçerken, erişilebilir yüzeyi belirlemek için genellikle gaz adsorpsiyon teknikleri kullanılır. Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemi, yüzey alanını belirlemek için en sık kullanılan yaklaşımdır.

Paraıklarda görülebilecek topaklanmalar daha düşük yüzey alanı değerlerine neden olacağından bu ölçüm yöntemi sadece kuru numunelere uygulanabilir.

Bu tez kapsamında, sentezlenen malzemelerin yüzey alanlarının belirlenmesi elektrokimyasal performansı yorumlama açısından önemli etkiye sahip olduğu için BET analizi kullanılmıştır. Spesifik yüzey alanını ve gözenek boyutu dağılımını belirlemede mikro-meritik-Gemini IV BET cihazından yararlanılmıştır [103].

2.3.6. Elektrokimyasal Karakterizasyon

Tüm elektrokimyasal lmler GAMRY Reference 3000 potansiyostat ile oda sıcaklığında gerçekleştirildi.



şekil 2.9. Kullanılan potansiyostat cihazı grntş.

2.3.6.1. Çiçek Benzeri NiO/MnO₂/KNT Bazlı Yüksek Oranda Sıkıştırılabilir

Sünger Süperkapasitörü için Elektrokimyasal Karakterizasyon

Tüm elektrokimyasal ölçümler 2 M KOH elektrolit ile gerçekleştirildi. Tek sünger elektrotun elektrokimyasal performansı, 2 M KOH çözeltisindeki üç elektrotlu sistem aracılığıyla karakterize edildi. Çalışma elektrodu olarak sünger elektrot, referans elektrot olarak Ag/AgCl ve karşı elektrot olarak platin tel kullanıldı. Süper kapasitörün elektrokimyasal performansı, NiO/MnO₂/KNT süngerinin çalışma elektrotu olarak birleştirilmesiyle iki elektrotlu sistemde test edildi. Elektrot ve filtre kağıdının yüzeyine doyana kadar 2 M KOH elektrolit damlatıldı. Daha sonra iki elektrot arasına bir parça filtre kağıdı yerleştirildi. Daha sonra elektrotlar birbirine bastırıldı ve birkaç saat oda sıcaklığında tutuldu. Döngüsel voltametri eğrileri, 10 ila 100 mV/s arasında değişen tarama hızlarında, 0,2 ila 0,55 V voltaj aralığında ölçüldü. Farklı akım yoğunluklarında galvanostatik şarj-deşarj eğrileri elde edildi. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi testleri 10 kHz ila 0,01 Hz frekans aralığında çalışıldı. Elektrotun mekanik etkiye maruz kalması sonrası performansını değerlendirmek için sıkıştırma ve 30° ila 90° arasındaki farklı eğme oranlarında CV ve EIS eğrileri incelendi. Elektrotun spesifik kapasitansı, Denklem 2'ye göre GCD eğrileri kullanılarak hesaplandı.

2.3.6.2. Grafitik Karbon Nitrürle Modifiye Edilmiş BiFeO₃ ve Biyokütleden Türetilmiş Aktif Karbona Dayanan Yüksek Enerji Yoğunluğuna Sahip Hibrit Süperkapasitör için Elektrokimyasal Karakterizasyon

Üç elektrotlu düzenekte hazırlanan elektrotlar, çalışma elektrotu olarak, Ag/AgCl elektrot referans elektrot ve platin folyo ise karşı elektrot olarak kullanılarak hazırlandı. Aktif malzeme (BiFeO₃, BiFeO₃/g-C₃N₄, g-C₃N₄) (ağırlıkça %85), asetilen siyahı (ağırlıkça %10), poliviniliden florür (ağırlıkça %5) ve n-metil karıştırılarak bir elektrot malzemesi bulamacı elde edildi. Nikel köpük 14 mm çapında dairesel parçalar halinde kesilerek hazırlandı. Hazırlanan nikel köpükler 1M HCl ile temizlenerek oksit tabakası uzaklaştırıldı. Bulamaç nikel köpüğe uygulandı ve ardından 12 saat boyunca 80 °C'de vakumlu etüvde kurutuldu. Çalışma elektrodunun aktif madde kütlesi yaklaşık 1 mg idi. AK elektrotu da aynı prosedürle hazırlandı (aktif malzemenin kütlesi yaklaşık 3 mg olarak hazırlandı). Swagelok hücresi asimetrik süper kapasitör üretmek için kullanıldı. Elektrotların spesifik kapasitansları, galvanostatik analizin deşarj eğrilerinden denklem (2) kullanılarak hesaplandı. Asimetrik süperkapasitör, sırasıyla pozitif elektrot, negatif elektrot ve ayırıcı olarak BiFeO₃/g-C₃N₄, aktif karbon ve cam fiber kullanılarak

hazırlandı. Asimetrik süperkapasitörün spesifik kapasitansları denklem (2) kullanılarak hesaplandı (m iki elektrotun toplam kütlesi dikkate alınarak hesaplandı). Süperkapasitörlerin enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu, GCD analizinden denklem (3) ve (4) kullanılarak hesaplandı. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi, 10 kHz ile 0,01 Hz arasındaki frekansta gerçekleştirildi.

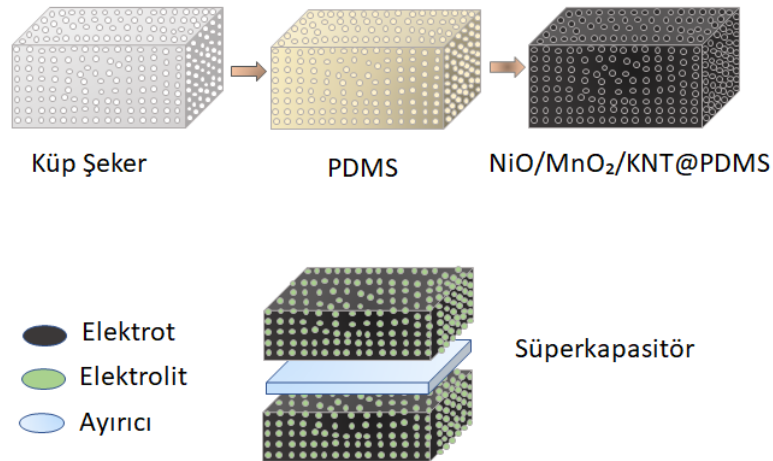


3. BÖLÜM

BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Çiçek Benzeri NiO/MnO₂/KNT Bazlı Yüksek Oranda Sıkıştırılabilir Sünger Süperkapasitör Elektrotu Bulguları

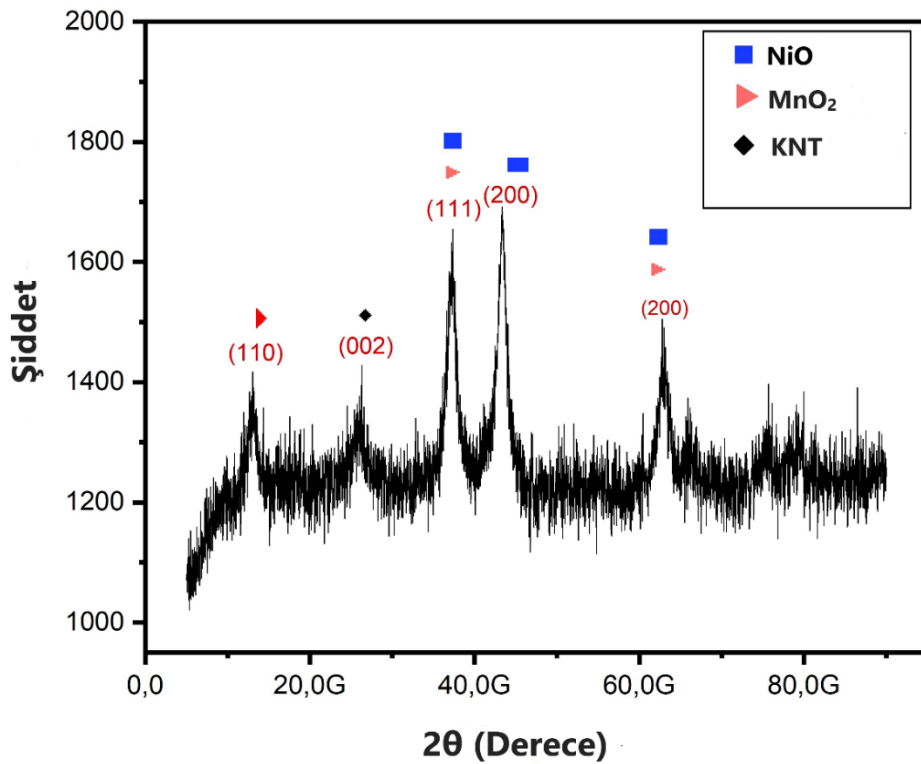
Şekil 3.1'de kalıp olarak küp şeker kullanılarak sıkıştırılabilir sünger yapısının hazırlanması gösterilmektedir. Sıvı PDMS ve kürleme maddesi küp şeker içerisindeki gözeneklere nüfuz olarak PDMS emdirilmiş küp şeker elde edildi. Hazırlanan yapıdan şekerin uzaklaştırılması ile PDMS süngeri elde edildi. Burada MnO₂/NiO/KNT kompozitini elde etmek için ikili metal oksitler ve karbon nanotüp kullanılmıştır. Elektrot, sentezlenen kompozitin PDMS sünger yüzeyine kaplanmasıyla hazırlandı. Yöntem, kompoziti PDMS iskelesinin yüzeyine kaplamak için daldırma-ıslatma-kurutma olmak üzere üç adımı içerir. Buradaki amaç, PDMS iskeleti üzerinde iyi elektrokimyasal performans ve sıkıştırılabilirlik sağlayabilecek homojen bir elektro aktif katman elde etmektir.



Şekil 3.1. Küp şekerden NiO/MnO₂/KNT bazlı sıkıştırılabilir süperkapasitör üretim sürecinin şematik diyagramı.

3.1.1. XRD Karakterizasyonu

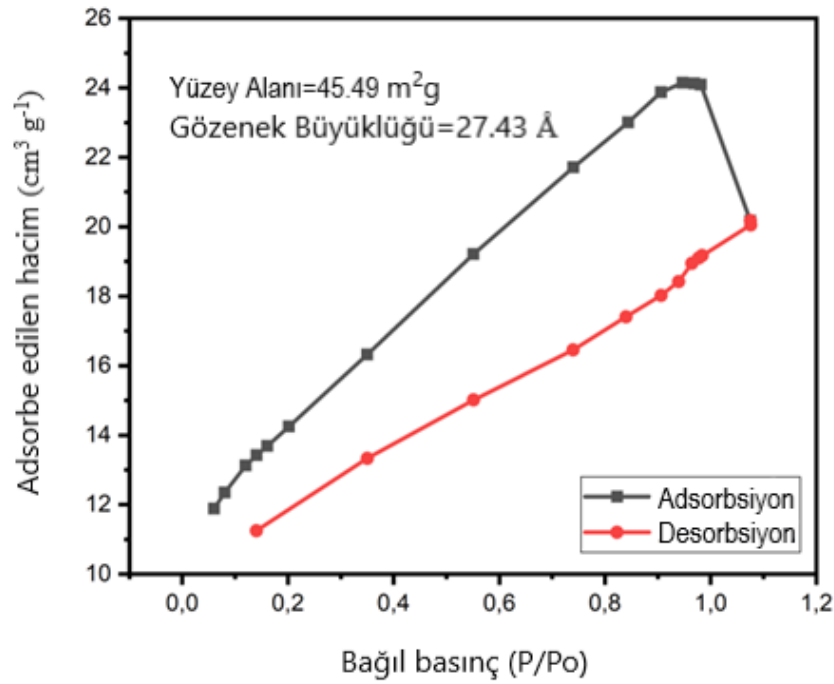
Şekil 3.2, NiO/MnO₂/KNT kompozitinin kristalografik yapısını belirlemek için kullanılan X-ışını kırınımı analizini göstermektedir. NiO, sırasıyla (111), (200) ve (220) düzlemlerine karşılık gelen 37,2°, 43,1° ve 62,8°'de karakteristik kırınım tepe noktaları gösterir (JCPDS 47-1049) [104]. MnO₂'nin 12,8°, 37,4°, 66,3°'deki kırınım tepe noktaları sırasıyla (110), (111) ve (200) düzlemlerine indekslenir. MnO₂ XRD pikleri standart kırınım modeliyle (JCPDS No. 44-0141) iyi bir uyum içindedir [105]. Ayrıca, KNT'nin kırınım zirveleri 26°'de gözlemlenebilir; bu da grafitin (002) (JCPDS No. 01-0646) karakteristik yapısıyla ilişkilidir [106].



Şekil 3.2. NiO/MnO₂/KNT'nin XRD diyagramı.

3.1.2. BET Karakterizasyonu

Şekil 3.3'de gösterildiği gibi, NiO/MnO₂/KNT'nin gözenek boyutunu ve yüzey alanını araştırmak için nitrojen adsorpsiyon/desorpsiyon tekniği kullanıldı.

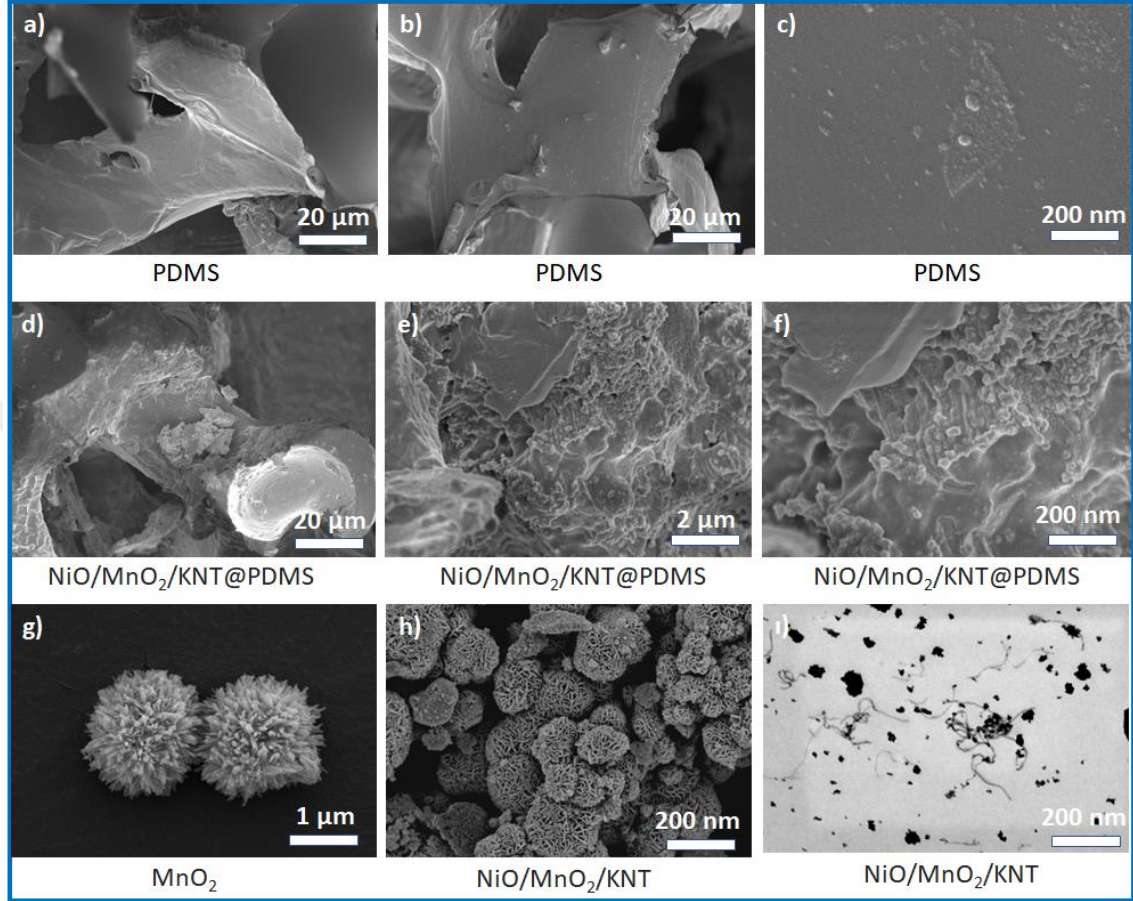


Şekil 3.3. NiO/MnO₂/KNT kompoziti için nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.

3.1.3. SEM, TEM ve EDX Karakterizasyonu

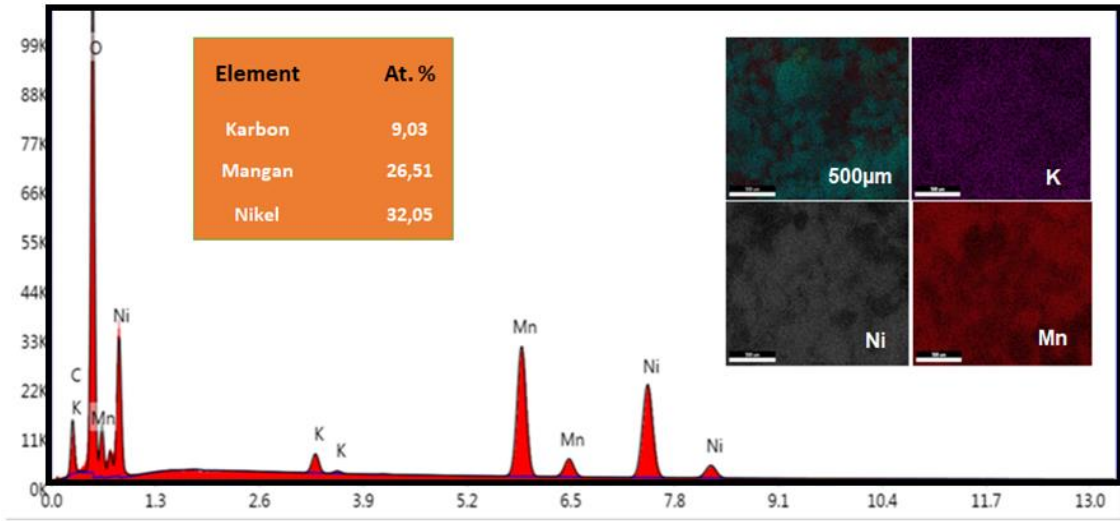
PDMS süngerinin ve NiO/MnO₂/KNT@PDMS süngerinin yapısı ve morfolojisi FESEM ile incelenmiştir (Şekil 3.4). PDMS süngerinin görüntüleri, PDMS'nin küp şekerin içine tamamen nüfuz ettiğini ve gözenekli yapıya benzediğini göstermektedir. Şekil 3.4 (d-f), NiO/MnO₂/KNT 'nin birikmesinden sonraki morfoloji değişimini göstermektedir. Daldırma-absorblama-kurutma yoluyla biriktirmeden sonra yüzey, yüksek büyütme SEM görüntülerinde gözlemlenen önemli düzeyde nano ölçekli pürüzlülük sergiledi. Bu nano ölçekli pürüzlülük NiO/MnO₂/KNT kaplanması ile sünger yüzeyindeki artan su teması açısından kaynaklanmaktadır [107]. NiO/MnO₂/KNT kompoziti sünger yapısının gözenekli yapısı sayesinde PDMS süngerine kolaylıkla nüfuz etmiştir. Kompozit ve sünger arasındaki arayüz, süperkapasitörün yüksek performansı için gerekli olan etkili yük aktarımında önemlidir. Şekil 3.4 (g)'de sentezlenen MnO₂'nin SEM görüntüsü yeterli homojenliğe sahip ve deniz kestanesi görünümündedir. MnO₂'nin kestane şeklinin çok sayıda çubuk yapısından oluştuğu görülebilir. NiO/MnO₂/KNT kompoziti, Şekil 3.4 (h)'de görüldüğü gibi çiçek benzeri morfoloji sergilemiştir. Açık mimariye sahip yapılar, yüksek spesifik yüzey alanı ile aktif alanların elektrolitteki maksimum sayıda iyonla

maruz kalmasına olanak tanır ve bu da genel performansın artmasını sağlar. Çiçek şekline sahip kompozitin STEM görüntüleri Şekil 3.4 (i)'da gösterilmektedir [93,108,109].



Şekil 3.4. (a-c) PDMS süngerinin ve (d-f) NiO/MnO₂/KNT@PDMS FESEM görüntüleri, (g) Kestane benzeri MnO₂'nin SEM görüntüsü, (h) NiO/MnO₂/KNT kompozitinin FESEM görüntüsü, (i) NiO/MnO₂/KNT kompozitinin STEM görüntüsü.

NiO/MnO₂/KNT'nin enerji dağılımlı X-ışını spektrumu, kompozitte K, O, Ni ve Mn elementlerinin varlığını gösterir. Kompozitteki Mn/Ni/K ağırlık oranı da belirtilmiştir. EDX kullanılarak oluşturulan kompozitin haritalama analizi görüntüleri Şekil 3.5'de gösterilmektedir.



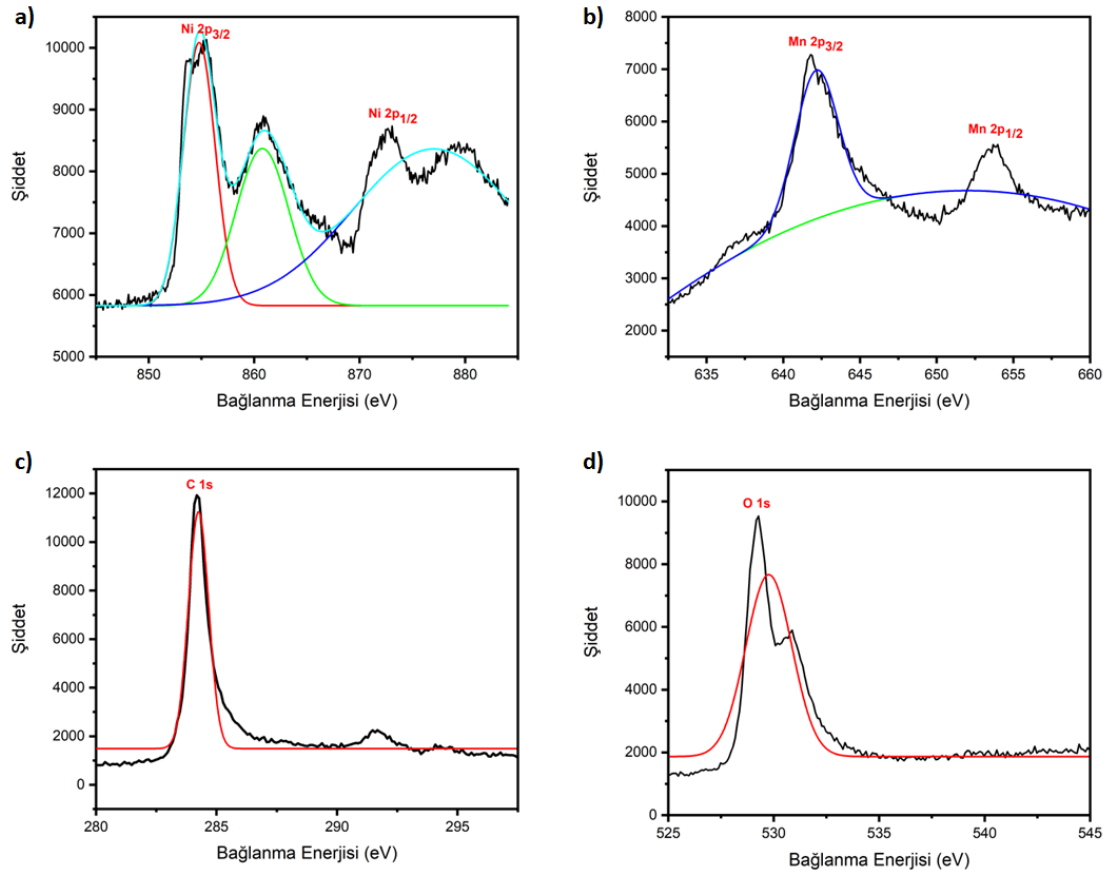
Şekil 3.5. NiO/MnO₂/KNT malzemesinin EDX ve element haritalaması.

3.1.4. XPS Karakterizasyonu

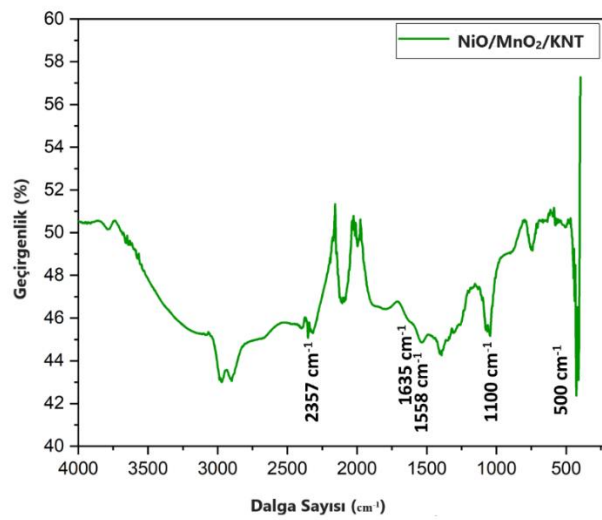
Ni 2p, Mn 2p, C1 s ve O 1 s'nin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları Şekil 3.6'da gösterilmektedir. Ni 2p spektrumu 856,2 eV ve 874 eV'de iki net zirveye sahiptir, bu sırasıyla Ni 2p^{3/2} ve Ni 2p^{1/2}'ye karşılık gelir, bu da Ni'nin +2 [110] oksidasyon durumuna sahip olduğunu gösterir. Mn 2p spektrumunda, sırasıyla Mn 2p^{3/2} ve Mn 2p^{1/2} sinyallerine karşılık gelen, 642,4 ve 654,2 eV'da iki ana tepe vardır [111]. C1s XPS spektrumları 284.6'da geniş bir tepe sergiler bu şekil 3.6 (c)'deki sp² karbonuna (grafitik) karşılık gelir. 529,7 eV'da bulunan O1'lerin XPS spektrumu metal-oksijen bağları ile ilişkilendirilebilir [110].

3.1.5. FTIR Karakterizasyonu

Fonksiyonel grupları doğrulamak için FTIR analizi yapıldı. FTIR spektrumu, sırasıyla C–CH₃ gerilme titreşimlerine, NH₂ moduna, kinoid halkaya, Ni-O-Ni gerilme moduna ve Mn O–Mn titreşimlerine karşılık gelen 2357, 1635, 1558, 1100 ve 500 cm⁻¹'de tepe noktaları sergiledi. [112]



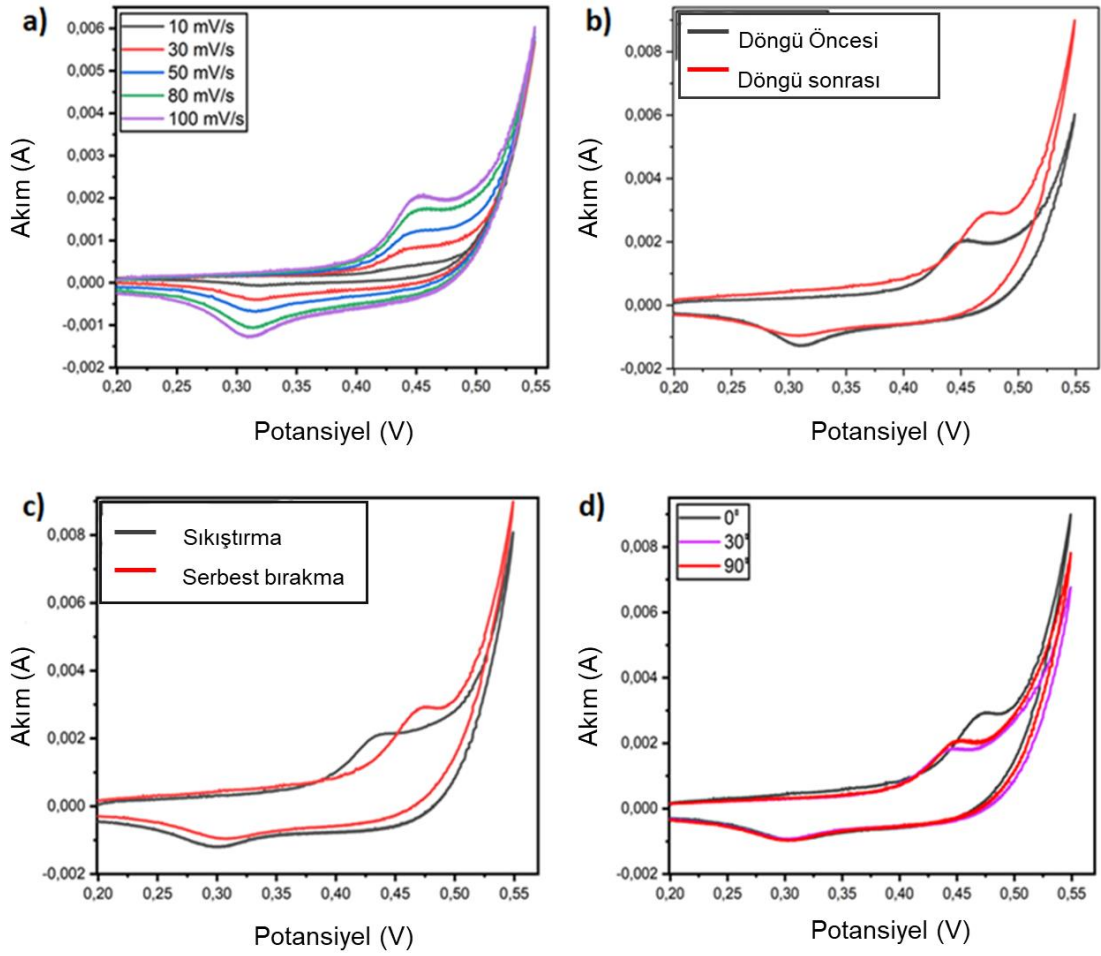
Şekil 3.6. NiO/MnO₂/KNT kompozitinin XPS spektrumları a) Ni 2p, b) Mn 2p, c) C 1 s d) O 1 s.



Şekil 3.7. NiO/MnO₂/KNT kompozitinin FTIR spektrumu.

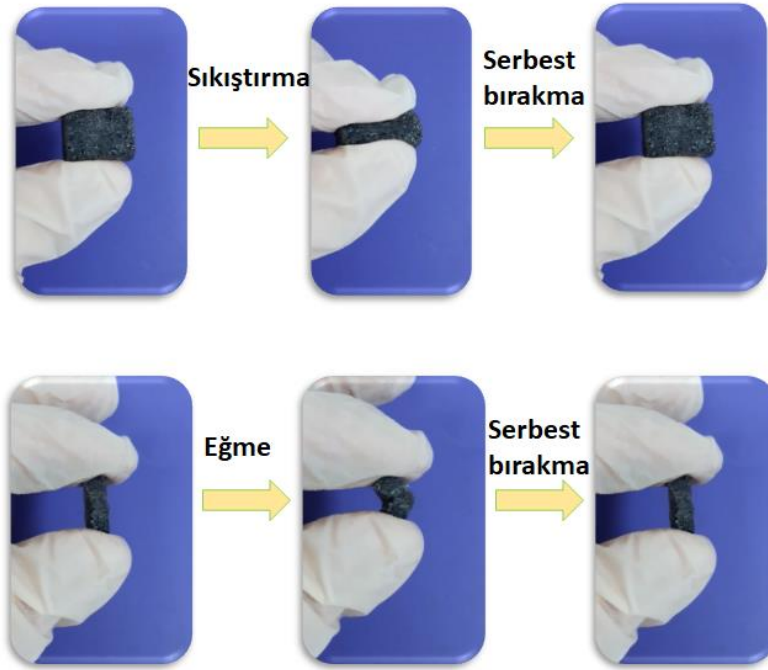
3.1.6. Elektrokimyasal Karakterizasyon

NiO/MnO₂/KNT süngerinin enerji depolama performansı elektrot, üç elektrot sistemine sahip 2 M KOH elektrolit kullanılarak değerlendirildi. Döngüsel voltametri tekniği, bir elektrot malzemesinin kapasitif niteliklere sahip olup olmadığını belirlemek için kullanılır. Sünger elektrotun döngüsel voltametrisi (CV), Şekil 3.8(a)'da 10 mV/s – 100 mV/s aralığında bir tarama hızında belirlendi. Tüm tarama hızlarında, NiO/MnO₂/KNT sünger elektrotunun CV eğrileri, Ni²⁺ ve Ni³⁺ arasındaki tersinir faradaik redoks reaksiyonunun neden olabileceği bir çift görünür redoks zirvesini gösterdi [113,114]. Tarama hızının 10 mV/s'den 100 mV/s'ye artmasıyla anodik ve katodik tepe noktaları sırasıyla pozitif ve negatif değerlere kayma eğilimi gösterir. Bu kayma, tarama hızı arttığında elektrot malzemesinin artan iç direnciyle açıklanabilir [115]. CV eğrileri aynı şekillerde olmasına rağmen tarama hızı arttıkça anodik ve katodik tepe akımları değişir. CV eğrilerinin şekilleri, Şekil 3.8 (a)'da görüldüğü gibi yüksek hız kapasitesi sayesinde, tarama hızının değişmesiyle sabit kalır. Şekil 3.8 (b), 100 mV/s tarama hızında döngü testinden önce ve sonra elektrotun CV eğrilerini gösterir; her iki CV eğrisi de iki net redoks tepe noktasıyla birbirine benzer. Ancak döngüden sonra anodik ve katodik tepeler arasındaki potansiyel farkı daha büyüktür. Esnek süperkapasitörlerin elektrokimyasal performansını değerlendirmek için kullanılan en önemli özelliklerden biri sıkıştırılabilirliktir [116]. Sünger elektrotun orijinal durumdaki ve sıkıştırılmış durumdaki CV eğrileri Şekil 3.8 (c)'de gösterilmektedir. 100 mV/s tarama hızında, CV eğrileri neredeyse benzer olup, oksidasyon ve indirgeme tepe noktalarını gösterir; bu da sıkıştırmanın sünger elektrotun CV performansı üzerinde çok az etkisi olduğunu gösterir. Esnek/gyilebilir enerji depolama uygulamaları yüksek düzeyde esneklik gerektirir. Ayrıca sünger elektrotun esnekliğini belirlemek için CV testini farklı bükülme açılarında (0°, 30° ve 90°) 100 mV/s tarama hızında gerçekleştirdik. Şekil 3.8 (d)'de gösterildiği gibi anodik ve katodik tepe noktaları arasında küçük bir potansiyel farkı vardır, bu da sünger elektrotumuzun gyilebilir cihazlar için umut verici olabileceğini göstermektedir. Şekil 3.9 elektrotun sıkıştırma ve eğme durumundaki dijital fotoğraflarını göstermektedir. Sünger elektrot, sıkıştırma-bırakma ve bükme-bırakma işlemlerinden sonra orijinal haline geri döner. Bu özellik gyilebilir elektronikler için oldukça arzu edilen bir özelliktir.

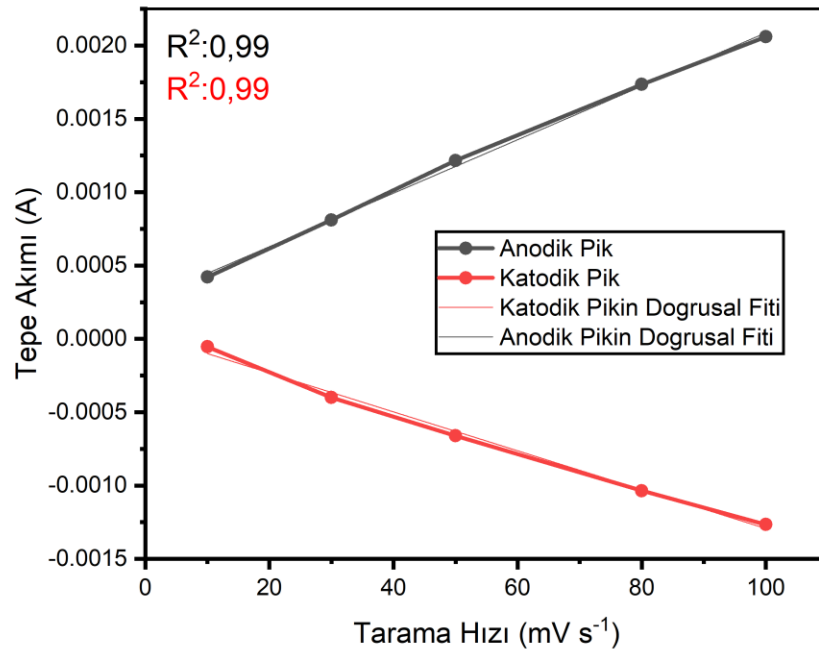


Şekil 3.8. NiO/MnO₂/KNT sünger elektrotun CV eğrileri (a) farklı tarama hızlarında, (b) döngüden önce ve sonra, (c) sıkıştırılmış ve serbest halde, (d) farklı bükme açılarında.

Akım tepe noktalarındaki tarama hızına bağlı değişim Şekil 3.10’da incelenmektedir. Pik değişimleri, tarama hızıyla yüksek oranda ilişkili olduğundan kaplanan malzemenin elektrokimyasal olarak aktif olduğu ve iyi kaplandığını gösterir. Grafikler, sadece difüzyon etkisini ortaya çıkarmakla kalmayıp aynı zamanda yüksek tersinirliği de gösteren doğrusal davranışı göstermektedir.



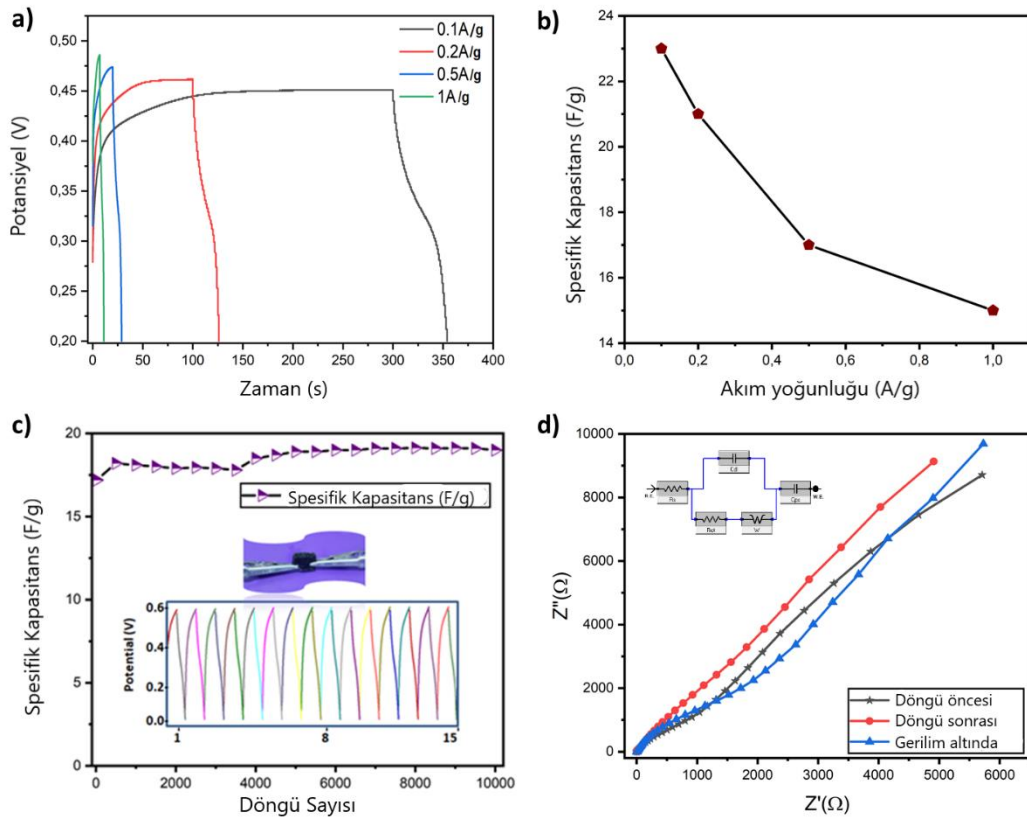
Şekil 3.9. Elektrotun sıkıştırma, serbest bırakma ve bükme, serbest bırakma durumundaki dijital fotoğrafları.



Şekil 3.10. Sünger elektrotun anodik ve katodik tepe akımları.

Galvanostatik şarj deşarj analizleri, yük depolama kapasitesini değerlendirmek için farklı akım yoğunluklarında ölçülmüştür. Sünger elektrotun GCD eğrileri, psödo kapasitif davranışı kanıtlayan doğrusal olmayan bir üçgen şekli gösterir. Neredeyse aynı üçgenler, GCD ölçümü sırasında elektrokimyasal tersinirliği temsil eder. Şekil 3.11 (b) denklem (2) kullanılarak GCD eğrilerinden hesaplanan spesifik kapasitansları göstermektedir. Sentezlenen çiçek benzeri morfolojiye sahip kompozitler, daha fazla iyonun adsorpsiyonunu sağlaması ve elektrokimyasal verimliliği arttırmasıyla yüksek spesifik kapasitanslar elde edilmesini sağladı. Akım yoğunluğu 0,1'den 1 A/g'ye arttığında spesifik kapasitans değerlerinde düşme görülür. Bu düşme, yüksek akım yoğunluklarında elektrotun iç boşluklarında çok az miktarda elektrolit iyonunun bulunmasıyla ilgilidir, dolayısıyla akım yoğunluğu arttıkça deşarj süresi kısalmır ve bu da spesifik kapasitansın düşmesine neden olur. Sıkıştırılabilir sünger elektrotun çevrim ömrü, Şekil 3.11 (c)'de gösterildiği gibi, 10.000 döngü boyunca 1 A g⁻¹ akım yoğunluğunda GCD ölçümüyle belirlendi. 10.000 döngü sırasında spesifik kapasitansta önemli bir artış meydana gelmiştir bu durum kompozit malzemelerin kademeli olarak aktivasyonunun ve elektrolitlerin süngerlere daha iyi difüzyonunun bir sonucu olabilir. PDMS süngerinin içindeki gözenekler, elektrolit çözeltisinin süngere nüfuz etmesini kolaylaştırarak yüksek döngü stabilitesine katkı sağlamıştır. Ayrıca sünger elektrotun iyi hız performansı, kolay difüzyona izin veren kompozitin mimarisiyle ilişkilendirilebilir. Yük ve iyon transfer aktivitesini değerlendirmek için elektrokimyasal empedans spektroskopisi yapıldı. Elektrotun nyquist grafikleri, düşük frekans bölgesinde küçük bir yarı daire ve düz bir çizgi gösterir. Ayrıca elektrotun nyquist grafiklerinin hemen hemen benzer olduğu görülmektedir. Şekil 3.11 (d)'de gösterildiği gibi, nyquist grafiği eşdeğer bir devre ile iyi

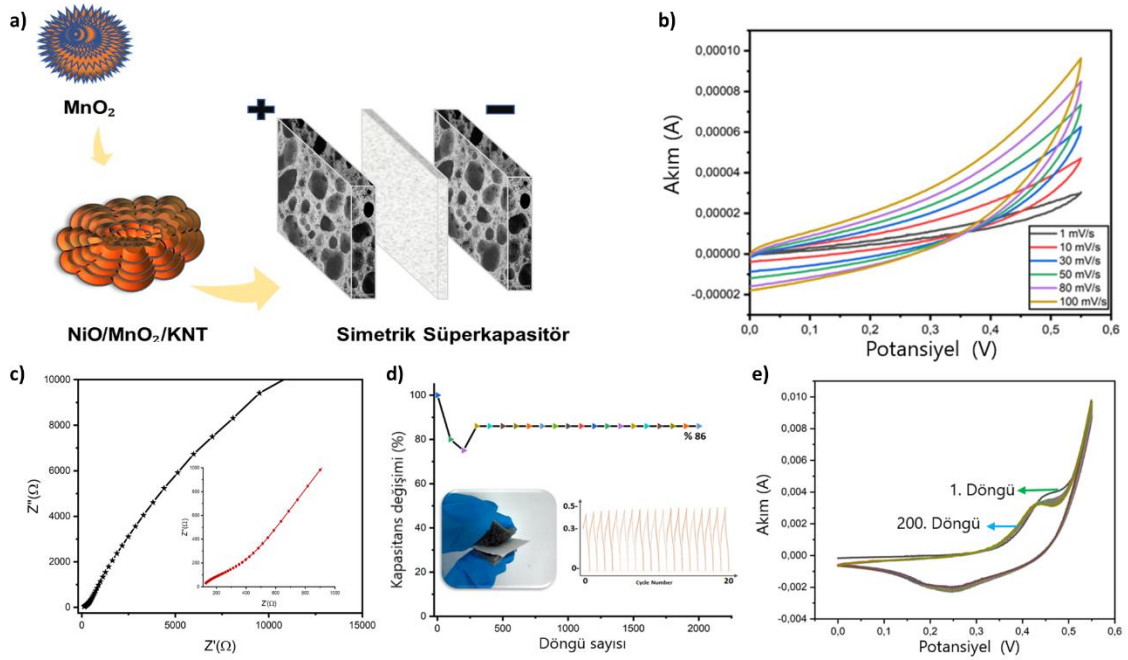
bir şekilde uyum sağlamıştır.



Şekil 3.11. Süperkapasitörün performansı (a) sünger elektrotun şarj/deşarj eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarındaki spesifik kapasitans değerleri, (c) Sünger elektrotun şarj/deşarj verimliliği, (d) elektrotun döngüden önce, sonra ve gerilim altındaki nyquist grafikleri.

Cihazın şematik gösterimi Şekil 3.12 (a)'da gösterilmektedir. Şekil 3.12(b), farklı tarama hızlarında 0 ila 0,6 V aralığındaki süperkapasitörün CV eğrilerini göstermektedir. Düşük frekans bölgesinde küçük bir yarım daire ve düz bir çizgi sergileyen NiO/MnO₂/KNT simetrik süperkapasitörünün nyquist grafikleri şekil 3.12 (c)'de gösterilmiştir.

Sıkıştırılabilir süperkapasitörün çevrim ömrü, Şekil 3.12 (d)'de gösterildiği gibi, 2000 döngü boyunca 25 mA g⁻¹ akım yoğunluğunda GCD ölçümüyle belirlenmiştir. Şekil 3.12 (e), üç elektrotlu sistemde elektrotun ilk CV grafiği ile 200'ncü CV grafiği değişimi görmek için eklenmiştir. Şekilde görüldüğü gibi ilk CV döngüsünde anodik ve katodik tepe noktaları arasında daha büyük bir potansiyel fark vardır. Ayrıca CV eğrileri, yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarına hızlı yanıt vererek yüksek elektrokimyasal stabilite sergiler [117].

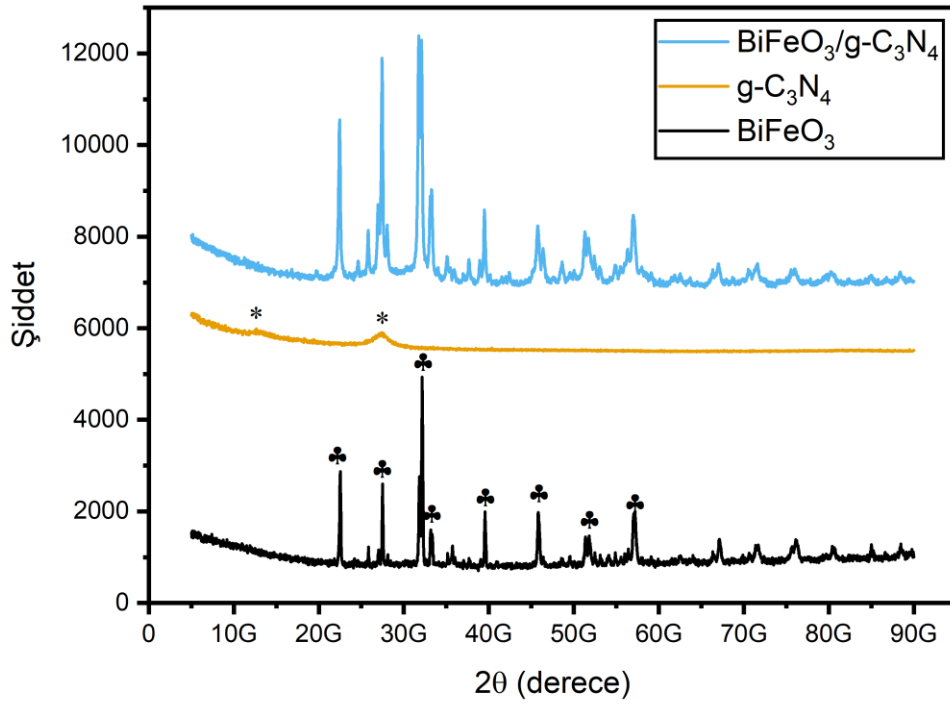


Şekil 3.12. a) Simetrik süperkapasitörün şematik görüntüsü, (b) Süperkapasitörünün CV eğrileri, (c) Sıkıştırılabilir süperkapasitörün nyquist empedans grafikleri, (d) Süperkapasitörün döngü stabilitesi, (e) Sünger elektrotun 200 döngü için CV eğrileri.

3.2. Grafitik Karbon Nitrürle Modifiye Edilmiş BiFeO₃ ve Biyokütleden Türetilmiş Aktif Karbona Dayanan Yüksek Enerji Yoğunluğuna Sahip Hibrit Süperkapasitör Bulguları

3.2.1. XRD Karakterizasyonu

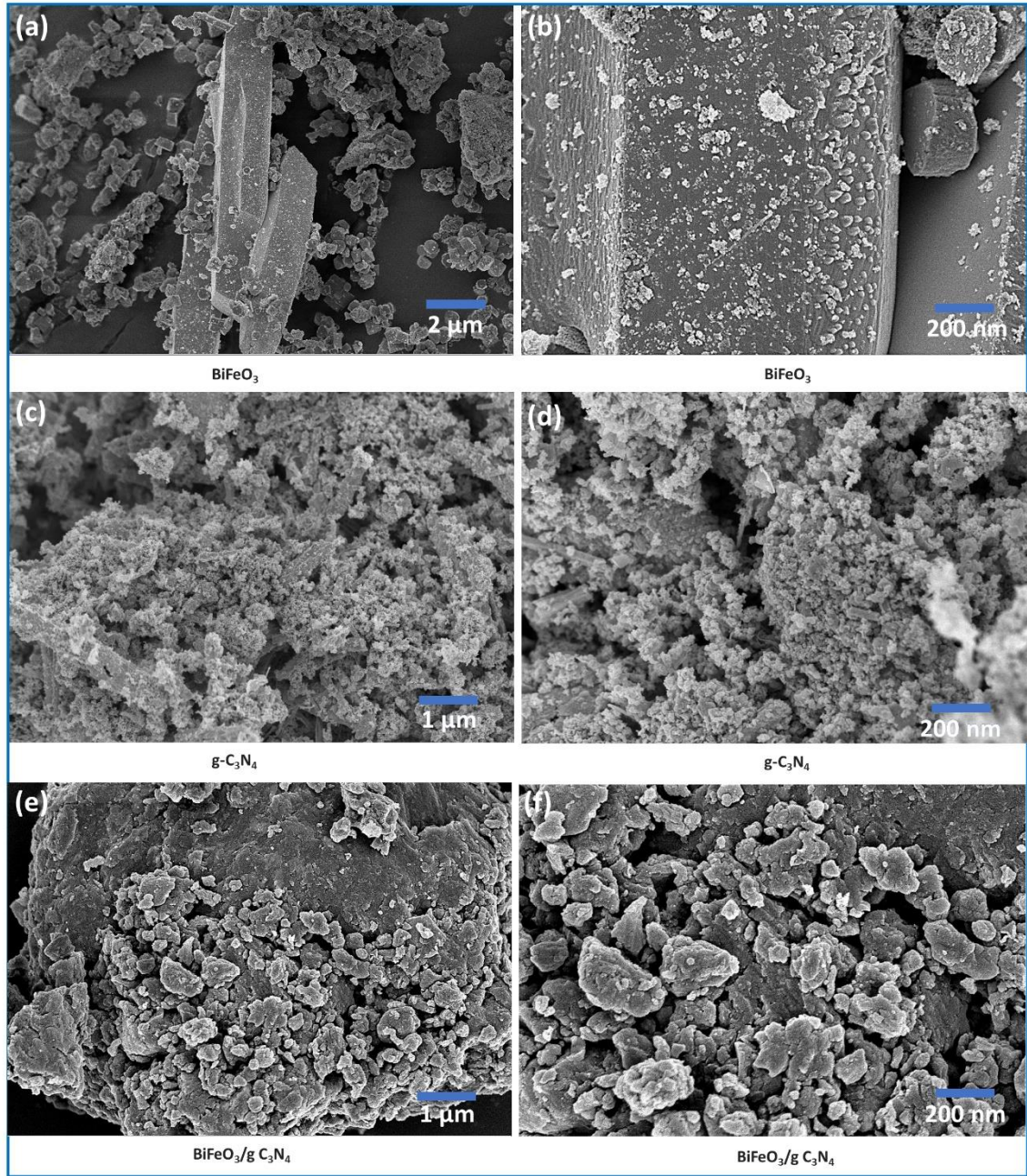
Şekil 3.13, BiFeO₃, g-C₃N₄ ve BiFeO₃/g-C₃N₄'ün XRD grafiğini göstermektedir. BiFeO₃'ün XRD spektrumları, (0 1 2), (1 0 4), (1 1 0), (2 0 2), (0 2 4), (1 1 6), (3 0 0) kafes düzlemlerine karşılık gelen sırasıyla 22,4°, 31,8°, 32,1°, 39,4°, 45,7°, 51,3°, 57,1° tepe noktaları sergiler. Bu tepe noktaları, R3c grubuna sahip eşkenar dörtgen BiFeO₃ ile eşleşme gösterir (JCPDS kart no. 86-1518) [82, 118]. Tek fazlı BiFeO₃ tozunun başarıyla sentezlendiği görülmektedir. Net kırınım zirveleri, elde edilen BiFeO₃ malzemesinin iyi kristalize olduğunu göstermektedir. g-C₃N₄'ün X-ışını kırınım modeli, (100) ve (002) düzlemlerine karşılık gelen 13,2° ve 27,6° tepe noktaları sergiler. Bu zirveler, konjuge aromatik sistemin ve düzlemler arası boş tri-s-triazin ünitesinin oluşumuyla ilişkilendirilebilir [73, 119].



Şekil 3.13. BiFeO₃, g-C₃N₄ ve BiFeO₃/g C₃N₄ numunelerinin X-ışını kırınımı.

3.2.2. SEM, TEM ve EDX Karakterizasyonu

Şekil 3.14(a-b), nanometre boyutunda parçacıkların ve plaka benzeri yapıları içeren BiFeO₃'ü göstermektedir. g-C₃N₄'ün morfolojik yapısı şekil 3.14 (c-d)'de gösterilmiştir. Şekil 3.14 (e-f), BiFeO₃/g-C₃N₄ kompozitinin FESEM görüntülerini göstermektedir. Sonuçlar, g-C₃N₄ eklendiğinde BiFeO₃'ün yapısal morfolojisinin önemli ölçüde değiştiğini göstermektedir. BiFeO₃/g-C₃N₄'ün FESEM görüntüleri düzensiz nanoparçacık benzeri bir yapı sergilemektedir. Şekil 3.15'de nanoyapıların STEM görüntüleri verilmiştir. TEM görüntüleri BiFeO₃/g-C₃N₄ kompozitinin oluşumu hakkında fikir verebilir. Ayrıca elde edilen BiFeO₃ ve BiFeO₃/g-C₃N₄ malzemelerinde bulunan elementleri belirlemek için enerji dağılımlı spektroskopiden yararlanıldı. BiFeO₃'ün EDS spektrumu Bi (ağırlıkça %55), Fe (ağırlıkça %28) ve O (ağırlıkça %17) elementlerinin varlığını gösterir (Şekil 3.16a). BiFeO₃/g-C₃N₄'ün EDX modeli, kompozitte Bi, Fe, O, C ve N elementlerinin varlığını doğrulamaktadır.

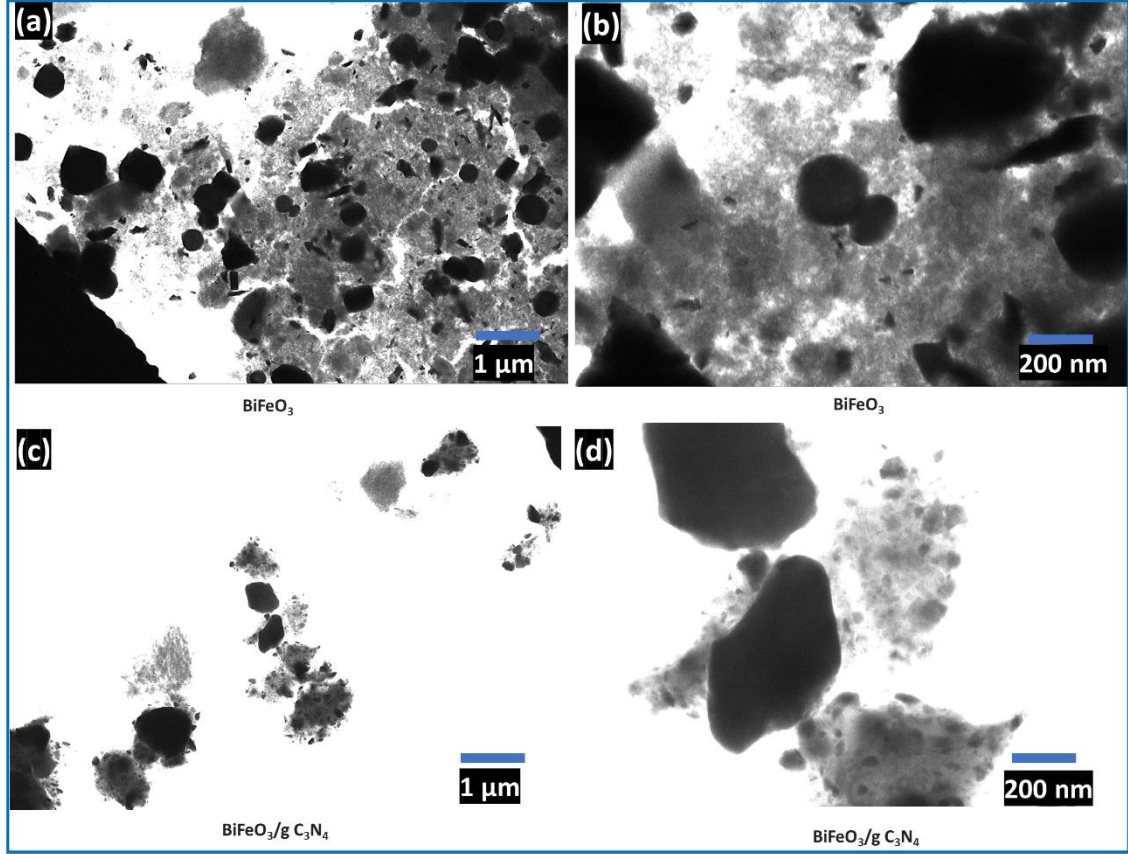


Şekil 3.14. a-b) BiFeO₃, c-d) g-C₃N₄, e-f) BiFeO₃/g C₃N₄ Fesem görüntüleri.

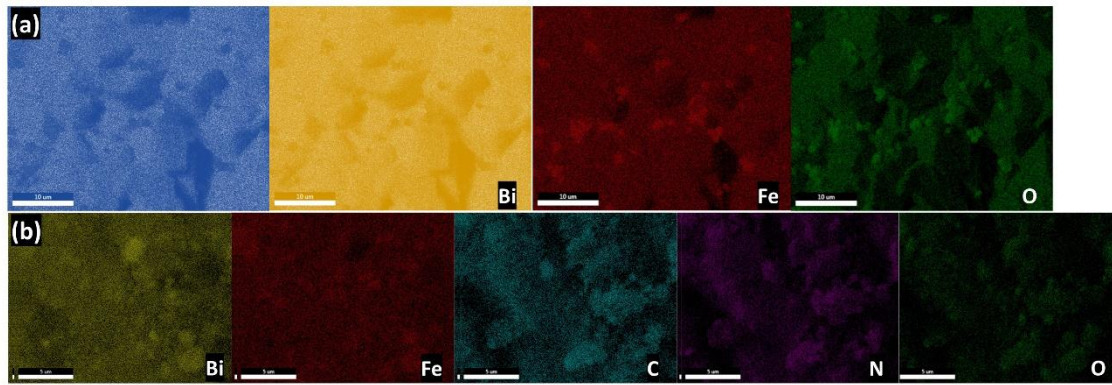
3.2.3 BET ve FTIR Karakterizasyonu

BiFeO₃ ve BiFeO₃/ g-C₃N₄'ün yüzey alanı ve gözenek boyutu, şekil 3.17'de gösterildiği gibi nitrojen adsorpsiyon/desorpsiyon tekniği kullanılarak incelendi. FTIR spektrumları BiO₆ oktahedranın Bi-O gerilmesi ve FeO₆ oktahedranın Fe-O bükülme titreşimi, perovskitlerin oktahedral yapısına karşılık gelen 539 cm⁻¹ ve 440 cm⁻¹'de bir çift absorpsiyon bandı sergiler [120]. 1200-1650 cm⁻¹ aralığındaki çok sayıda belirgin zirve,

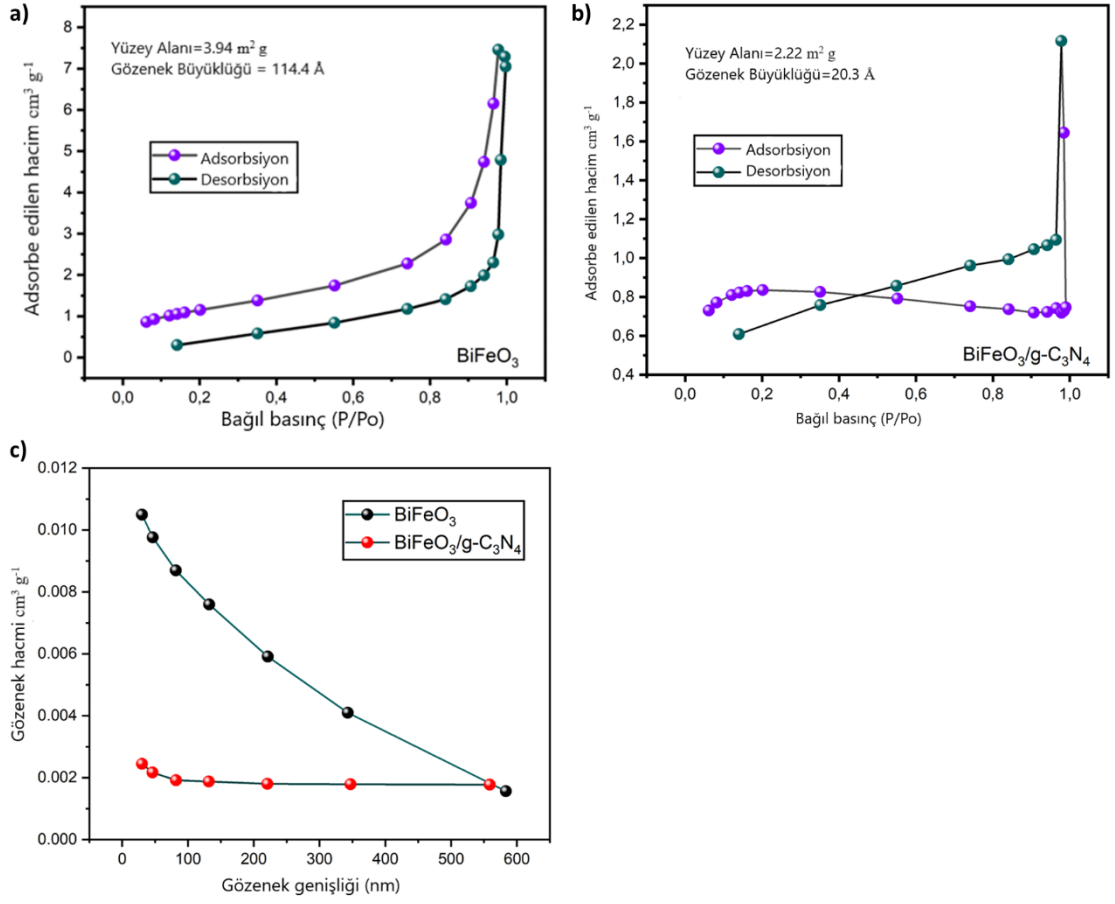
g-C₃N₄'ün aromatik uzantılarına karşılık gelir. Ayrıca g-C₃N₄ için s-triazinin titreşiminin bir sonucu olarak 810 cm⁻¹'de karakteristik absorpsiyon zirvesi gözlenir [121,122].



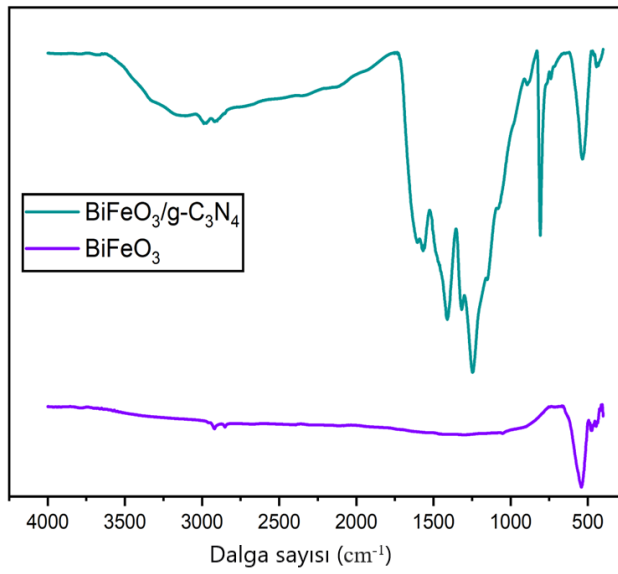
Şekil 3.15. a-b) BiFeO₃, c-d) BiFeO₃/g C₃N₄ TEM görüntüleri.



Şekil 3.16. a) BiFeO₃, b) BiFeO₃/g C₃N₄ EDX elementel haritalamaları.



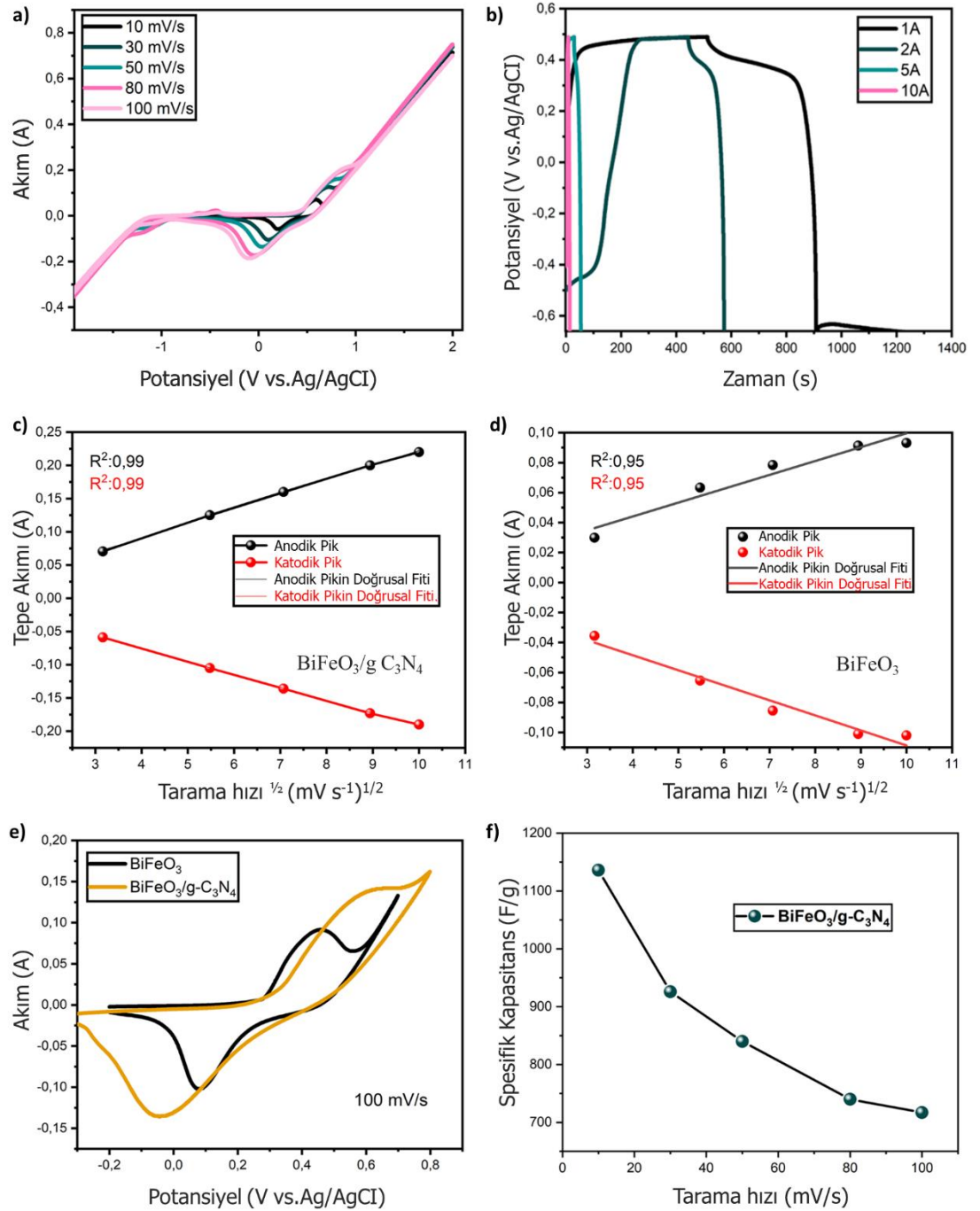
Şekil 3.17. a) BiFeO_3 ve b) $\text{BiFeO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 'ün adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, c) BiFeO_3 ve b) $\text{BiFeO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 'ün gözenek boyutu dağılım eğrisi.



Şekil 3.18. BiFeO_3 ve b) $\text{BiFeO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 'ün FTIR spektrumları.

3.2.4 Elektrokimyasal Karakterizasyon

BiFeO₃ ve BiFeO₃/g-C₃N₄ elektrotlarının elektrokimyasal karakterizasyonu üç elektrotlu sistemde değerlendirildi. BiFeO₃/g-C₃N₄ elektrotunun CV eğrileri, Bi³⁺ ↔ Bi²⁺ ve Fe³⁺ ↔ Fe²⁺ ile ilişkili iki çift redoks zirvesi sergiledi. Akım ve potansiyel değerleri tarama hızlarına bağlı olarak farklılık gösterir (şekil 3.19a) [123].



Şekil 3.19. Elektrokimyasal ölçümler (a) BiFeO₃/g-C₃N₄'ün CV eğrileri, (b) BiFeO₃/g-C₃N₄'ün GCD eğrileri, (c-d) Tepe akımı vs (tarama hızı)^{1/2} eğrileri, (e) BiFeO₃ ve

BiFeO₃/g-C₃N₄'ün CV eğrileri, (f) BiFeO₃/g-C₃N₄'ün farklı tarama hızlarında spesifik kapasitansları.

Anodik ve katodik tepe akımları, BiFeO₃ ve BiFeO₃/g-C₃N₄ elektrotlarının etkileyici hız kapasitesini gösterir şekilde artan tarama hızıyla birlikte zıt yönlerde yükselme eğilimindedir. Bu eğimler, anodik ve katodik tepe akımlarının tarama hızı arttıkça doğrusal bir model izlediğini gösterir; bu da difüzyonun elektrokimyasal süreçleri kontrol ettiğinin yanı sıra yüksek tarama hızlarında bile tersinirliğe sahip olduğunu gösterir [124,125]. Elektrotun spesifik kapasitansı, denklem (1) kullanılarak CV eğrilerinden hesaplanmıştır. Böylece farklı tarama hızlarındaki spesifik kapasite değerleri belirlenmiştir [73].

Hız kapasitesi, farklı akım yoğunluğundaki spesifik kapasitansın değişimini gösterir. Yüksek hız kapasitesine sahip süperkapasitör yüksek akım yoğunluklarında bile yüksek kapasitans değerleri gösterir.

BiFeO₃/g-C₃N₄ elektrotu, her CV eğrisinde redoks tepe noktalarının varlığını gösteren tipik pil tipi elektrokimyasal davranış sergiler. CV eğrilerine göre tepe akım yoğunluğu (i) ve tarama hızı (v), elektrotların yük depolama mekanizmasıyla aşağıdaki şekilde ilişkilidir.

$$i = av^b(6)$$

burada a bir sabittir ve b, elektrokimyasal sürecin difüzyon kontrollü davranışa mı (b = 0,5) yoksa kapasitif bir sürece mi (b = 1) bağlı olduğunu gösterir. BiFeO₃/g-C₃N₄ elektrotu için hesaplanan b değeri yaklaşık 0,5'tir ve bu, elektrokimyasal davranışından difüzyon kontrollü bir işlemin sorumlu olduğunu gösterir. Şekil 3.19b, BiFeO₃/g-C₃N₄ elektrotunun çeşitli akım yoğunluklarında GCD eğrilerini göstermektedir. BiFeO₃/g-C₃N₄ şarj/deşarj eğrisi üçgen şeklinde değildir, bu da malzemenin ideal kapasitif davranışına aykırıdır. Anodik ve katodik tepe noktalarının, tarama hızı arttıkça daha fazla pozitif ve negatif kayma gösterdiği şekil 3.19(c-d)'de açıkça görülür; bu, artan direncin yanı sıra elektrot ve elektrolit arayüzlerindeki yarı tersinir redoks reaksiyonlarının bir sonucudur. Her elektrot malzemesi için anodik ve katodik tepe akımları, tarama hızlarının karekökü ile doğrusal bir ilişki sergiler ve bu da elektrot malzemelerinin yarı-tersinir karakterini gösterir. Şekil 3.19e, BiFeO₃/g-C₃N₄ ve BiFeO₃ elektrotlarının CV eğrilerini 100 mV s⁻¹ tarama hızında karşılaştırır. CV eğrilerinde BiFeO₃/g-C₃N₄, BiFeO₃'ten daha

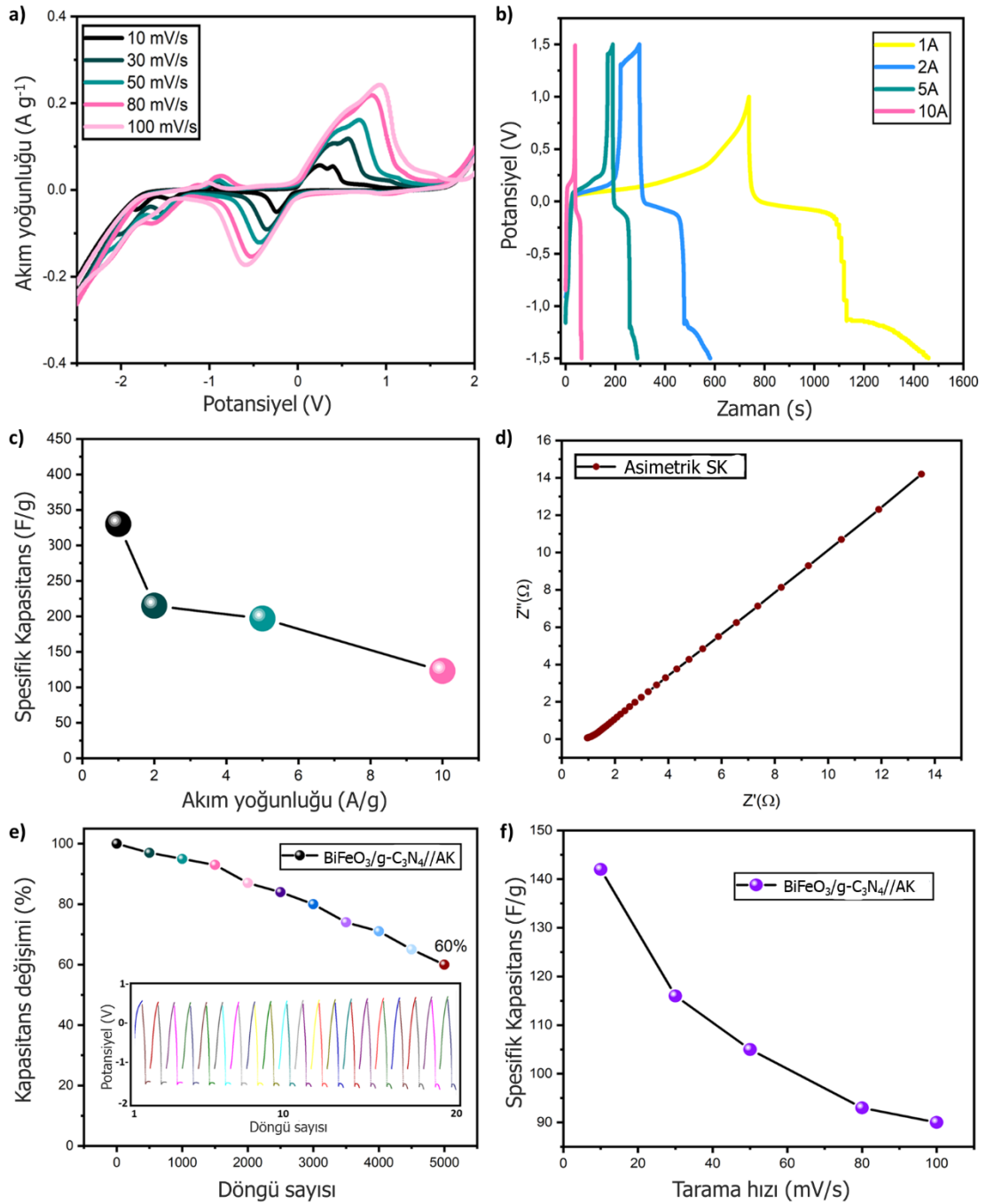
iyi elektrokimyasal performans göstermektedir. Bu olağanüstü kapasitif özellik öncelikle iyi bir araya getirilmiş BiFeO_3 ve $\text{g-C}_3\text{N}_4$ malzemeleri arasındaki sinerjistik etkiden kaynaklanmaktadır. CV eğrilerinde redoks dalgaları, yük depolamanın aktif fonksiyonel redoks türleri nedeniyle elektrot malzemelerinde meydana gelen faradaik redoks aktivitelerine dayandığını gösterir [126,127]. $\text{BiFeO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 'ün CV eğrilerinden hesaplanan spesifik kapasitansların bir karşılaştırması şekil 3.19f'de gösterilmektedir. Tarama hızları arttıkça, özellikle yüksek tarama hızlarında elektrolit iyonlarının yavaş hareket etmesi nedeniyle spesifik kapasitanslar azalır [128].

Süperkapasitör cihazının birleştirilmesiyle yüksek potansiyel aralığı elde edildi. Yüksek potansiyel aralığının bir sonucu olarak cihaz, yüksek enerji yoğunluğu sergiledi. Ayrıca, tarama hızı arttıkça hibrit süperkapasitörün CV eğrileri stabil ve fark edilir bir tepe kayması olmadan simetrik kalmıştır; bu da cihazın yüksek reaksiyon tersinirliğini göstermiştir (Şekil 3.20a). Şekil 3.20b farklı akım yoğunluklarına ve 1,5-1,5 V voltaj penceresine sahip hibrit cihazın GCD analizini göstermektedir. Belirli bir çalışma voltajı için hücrenin şarj ve deşarj kapasitesi, sabit akım yoğunlukları kullanılarak test edildi. GCD profillerinin şekli farklı akım yoğunluklarında hemen hemen aynıdır, bu da gelişmiş şarj/deşarj tersine çevrilebilirliğini göstermektedir [129]. Ayrıca süperkapasitör hücresi doğrusal olmayan şarj-deşarj özellikleri sergiler, bu da başlıca faradik reaksiyonunun enerji depolamadan sorumlu olduğunu gösterir [130].

BiFeO_3 'ün CV ve GCD eğrileri, artan akım değerleriyle bozulur ve asimetrik hale gelir. Şekil 3.20b'de deşarj sırasında cihazın batarya tipi özelliklere sahip olduğunu doğrulayan iki voltaj platosu vardır [131]. Batarya tipi süperkapasitörler, depolamanın sonuna ulaşana kadar küçük bir doğrusal düşüşle nispeten sabit bir voltajda deşarj olur ve ardından voltajda dik bir düşüş meydana gelir. $\text{BiFeO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4//\text{AK}$ 'nin çeşitli akım yoğunluklarında spesifik kapasitansları Şekil 3.20c'de gösterilmektedir. Deşarj eğrisine göre, 1, 2, 5 ve 10 A g^{-1} akım yoğunluğu için spesifik kapasitanslar 330, 215, 197 ve 123 F g^{-1} 'dir. 1 A/g akım yoğunluğunda en yüksek spesifik kapasitans 330 F/g olarak belirlenmiştir. Artan akım yoğunluğu, spesifik kapasitanslarda kademeli bir azalmaya yol açar. Bu davranış, düşük akım yoğunluklarında elektrolit iyonlarının elektrot malzemelerine tamamen difüzyonundan kaynaklanmaktadır. Sonuç olarak elektrot malzemesinin tüm aktif yüzeyi yük depolama için kullanılabilir. Ancak, yüksek tarama

hızlarında difüzyon, elektrolit iyonlarının hareketini kısıtlar, dolayısıyla yük depolaması dış aktif yüzeyle sınırlıdır.

EIS analizi, bir elektrokimyasal hücrenin karmaşık empedansının sanal ve gerçek kısımlarını gösteren bir Nyquist grafiği ile gösterilmektedir. EIS tekniği, elektrot elektrolit arayüzündeki iletkenlik ve yük taşıma özelliklerini değerlendirmek için kullanılabilir [132,133].



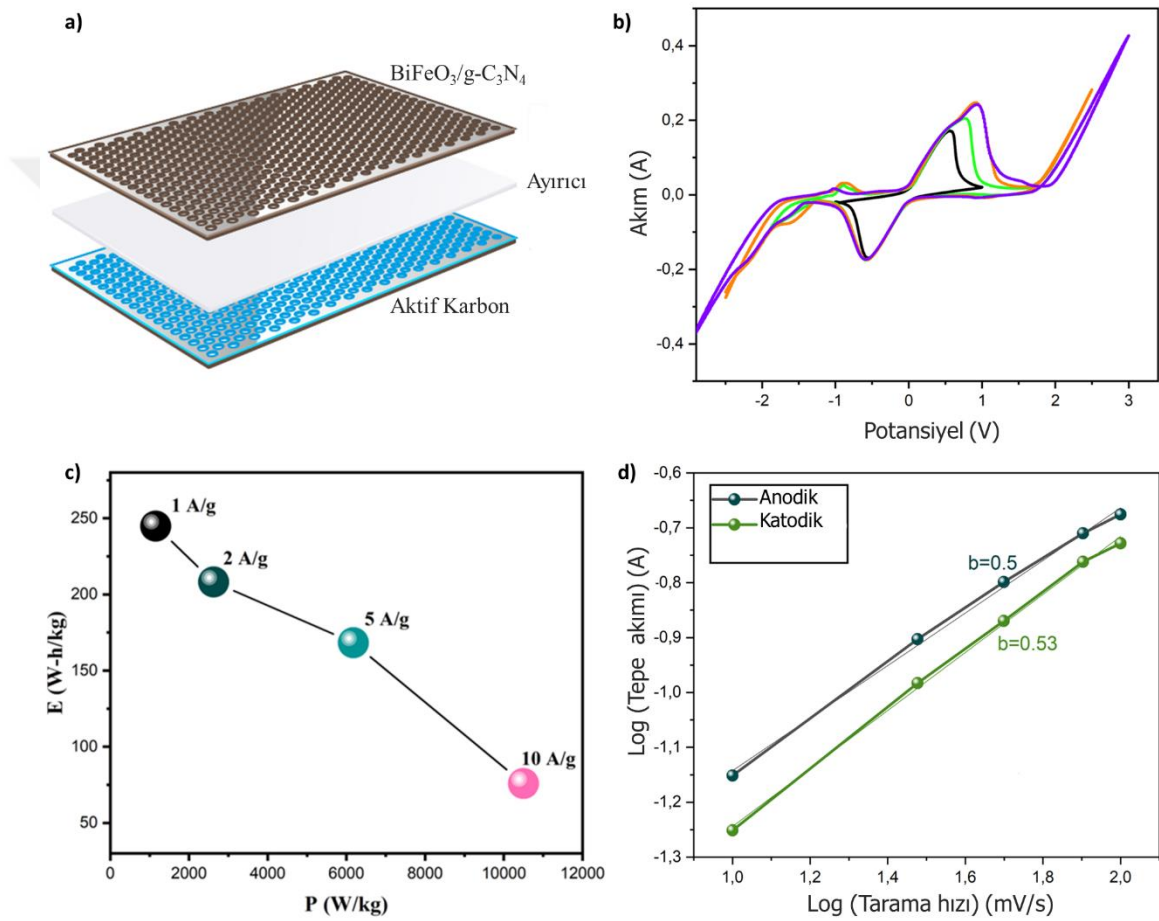
Şekil 3.20. Katot olarak BiFeO₃/g-C₃N₄ ve anot olarak aktif karbon ile birleştirilmiş asimetrik süperkapasitörün elektrokimyasal performansı a) Cihazın CV eğrileri, b) Çeşitli akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri, c) Akım yoğunluklarının bir fonksiyonu olarak spesifik kapasitans değerleri, d) Nyquist grafiği, e) 20 A g⁻¹'daki döngü stabilitesi, f) Farklı tarama hızlarındaki spesifik kapasitans değerleri.

Cihazın Nyquist grafikleri, Şekil 3.20 d'nin ekinde gösterildiği gibi eşdeğer bir devre ile eşleştirildi. Karşılık gelen eşdeğer devre, eşdeğer çözelti direnci (Rs) ve yük transfer direnci (Rct) değerlerini içerir. Şekil 3.20 (d), Rs ve Rct değerleri için sırasıyla 3,29 Ω ve 0,55 Ω göstermektedir. Üç elektrotlu bir düzenekteki elektrotların (BiFeO₃ ve BiFeO₃/g-C₃N₄) nyquist grafikleri, düşük frekans bölgesinde eğimli bir çizgi ve yüksek frekanslarda belirsiz yarım daire sergiler. Bu, iyi bir kapasitans kalitesinin yanı sıra elektrokimyasal polarizasyonu da gösterir.

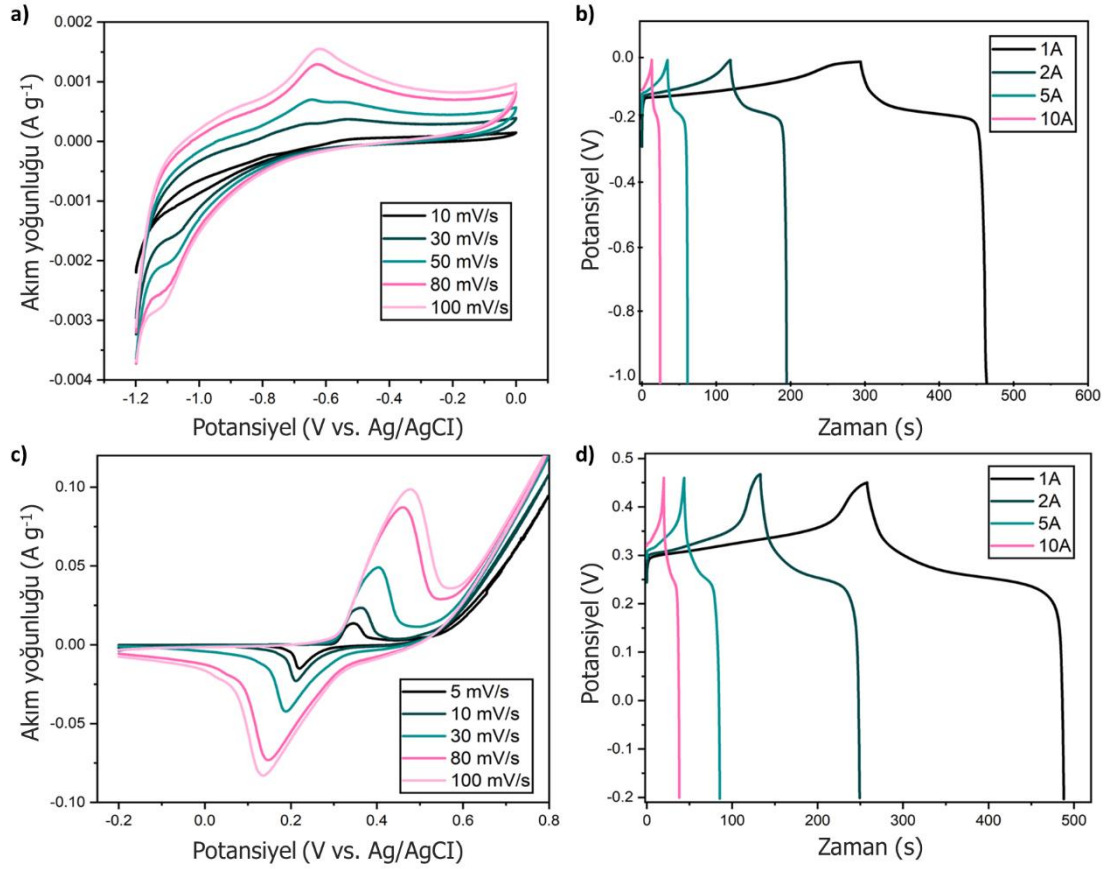
Cihaz üretimi ve pratik kullanımı, uzun süreli döngü testi sırasında elektrotların elektrokimyasal performansına büyük ölçüde bağlıdır. Asimetrik cihazın uzun süreli döngü altında ki stabilitesi bir dizi GCD testinden sonra değerlendirildi (şekil 3.20e). BiFeO₃/g-C₃N₄//AK hücresi, ardı ardına 5000'den fazla şarj deşarj döngüsü sonrasında kapasitesinin %60'ını koruyabildi. BiFeO₃/g-C₃N₄//AK'nın farklı tarama hızlarındaki kapasite değerleri denklem (1) kullanılarak hesaplandı. Spesifik kapasitansları, 10, 30, 40, 80 ve 100 mV s⁻¹ tarama hızlarında sırasıyla 142, 116, 105, 93 ve 90 F g⁻¹'dir. BiFeO₃/g-C₃N₄//AK, 100 mV s⁻¹'lik yüksek tarama hızında bile 90 F g⁻¹'lik yüksek kapasitans sergilemiştir. BiFeO₃/g-C₃N₄//AK'nin pratik uygulamasını daha iyi anlamak için hibrit süperkapasitörün şematığı şekil 3.21'de verilmiştir.

Kararlı çalışma voltajını belirlemek için hazırlanan cihazın CV eğrileri, -2 V'tan 3 V'a kadar farklı voltaj aralıklarında kaydedilmiştir. Görüldüğü gibi BiFeO₃/g-C₃N₄//AK hücresinin çalışma voltaj aralığı yaklaşık 2,5 V'a kadar yükseltilebilmektedir (şekil 3.21b). Bir süperkapasitörün enerji yoğunluğu potansiyel aralığının karesiyle orantılıdır, bu nedenle geleneksel simetrik kapasitörün enerji yoğunluğundan daha yüksek seviyelere çıkması beklenir. Enerji yoğunluğuna karşı güç yoğunluğu değerlerini veren ragone grafiği, şekil 3.21 (c)'de gösterilmektedir. Ragone grafiğine göre asimetrik cihaz 1.155 kW kg⁻¹ güç yoğunluğunda maksimum 244,8 Wh kg⁻¹ enerji yoğunluğuna sahiptir. (6) nolu eşitlik kullanılarak cihazın elektrokimyasal davranışından difüzyonun sorumlu olduğunu gösteren b değeri belirlendi (Şekil 3.21d).

Swagelok hücresi, süperkapasitörlerin performansını test etmek ve doğrulamak için yaygın olarak kullanılır. İki akım toplayıcı arasında elektrolitle ıslatılmış ayırıcıyla birbirinden ayrılan iki disk şekilli elektrottan oluşur. $\text{BiFeO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ katodu ve AK anodu olan asimetrik bir hücre, ayırıcı olarak cam mikrofiber kullanılarak bir swagelok hücresi hazırlandı. Şekil 3.22’de Aktif karbon ve $\text{g-C}_3\text{N}_4$ elektrotlarının elektrokimyasal performansı 3 elektrotlu sistemde değerlendirilmiştir.



Şekil 3.21. a) Asimetrik cihazın şematik gösterimi, b) Farklı voltaj aralıklarındaki CV eğrileri, c) Asimetrik cihazın farklı akım yoğunluklarında ki ragone eğrileri, d) Tepe akımlarının logaritması ile tarama hızlarının logaritması.

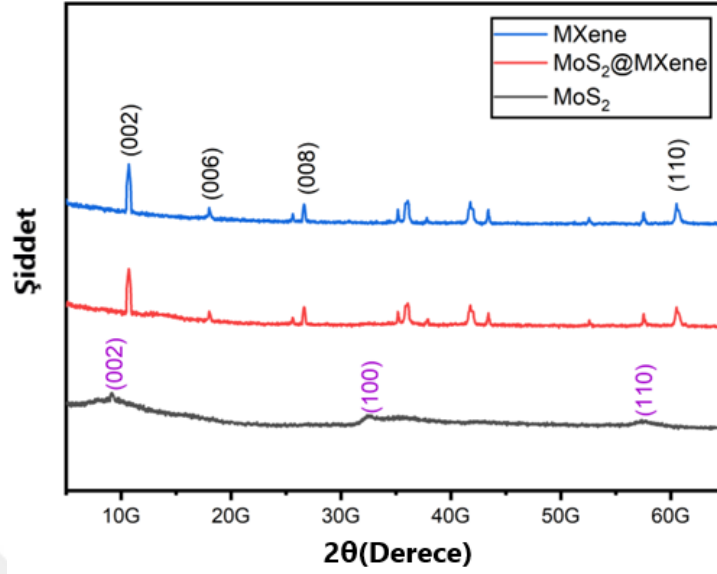


Şekil 3.22. Üç elektrotlu sistemde AK ve g-C₃N₄'ün elektrokimyasal performansı (a) AK'nun CV eğrileri, (b) AK'nun GCD eğrileri, (c) g-C₃N₄'ün CV eğrileri, (d) g-C₃N₄'ün GCD eğrileri.

3.3. Çiçeğe Benzer MoS₂ ve MXene'den Oluşan Esnek Süperkapasitör Bulguları

3.3.1. XRD Karakterizasyonu

MoS₂, MXene ve MoS₂@MXene'nin kristal yapısı, Şekil 3.23'de gösterildiği gibi X-ışını kırınımı analizi kullanılarak belirlendi. MXene'nin karakteristik kırınım zirvesi (002), MXene içeren tüm elektrotlarda görülebilen $2\theta = 10,6^\circ$ 'de bulunur [134]. MoS₂'nin standart kristal fazları, MoS₂'nin kırınım zirveleriyle iyi bir şekilde ilişkilendirilebilir (JCPDS kart No. 37-1492). MoS₂'nin üç belirgin zirvesi (002), (100) ve (110) düzlemlerine karşılık gelir [135].

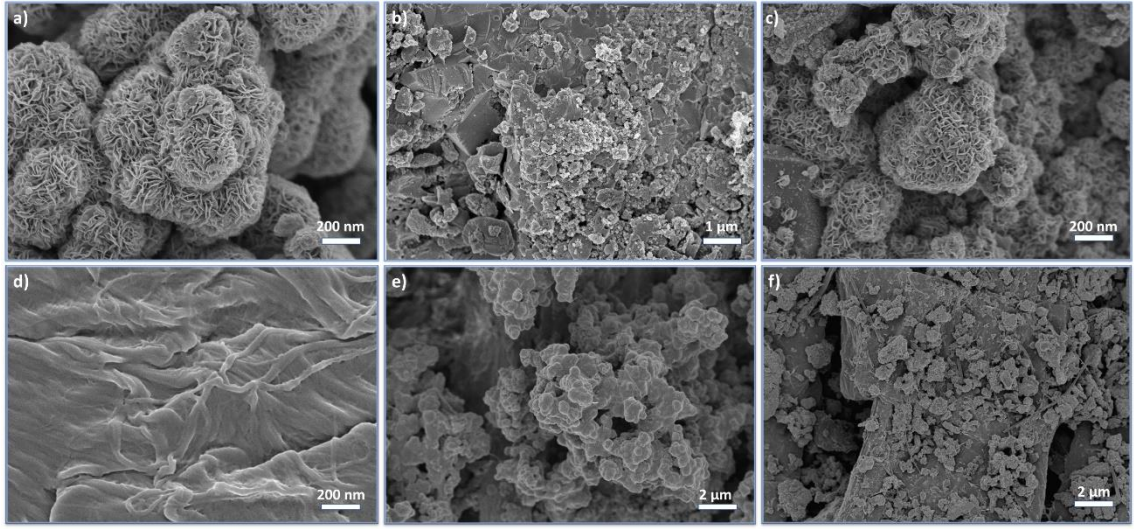


Şekil 3.23. Malzemelerin X-ışını kırınım (XRD) desenleri.

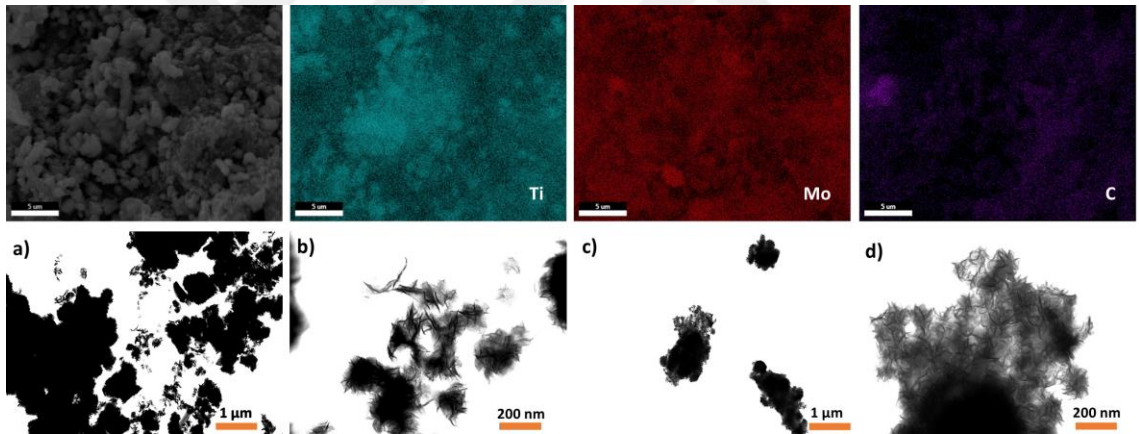
3.3.2. SEM, TEM, EDX ve BET Karakterizasyonu

Sentezlenen malzemelerin morfolojik ve yapısal özelliklerini araştırmak için alan emisyon taramalı elektron mikroskobu kullanıldı. MoS₂'nin FESEM görüntüsü çiçeğe benzer şeklini gösterir. Çiçek benzeri MoS₂ gibi birçok iç içe geçmiş nano tabaka yapısından oluşur. Şekil 3.24c'de görüldüğü gibi çiçek benzeri MoS₂ çoğunlukla MXene yüzeyinde geliştirildi. Üstelik MXene ilavesiyle MoS₂'nin çiçek şekli belirsizleşti. Filtre kağıdının ve kaplanmış kağıtların SEM görüntüleri şekil 3.24(d-f)'de gösterilmektedir; bu, boş filtre kağıdının sentezlenmiş malzemelerle eşit şekilde kaplandığını ortaya koymaktadır. SEM görüntüleri, MoS₂'nin morfolojisini kağıt üzerinde ortaya çıkardı. MoS₂@MXene kompozitinin filtre kağıdı üzerindeki görüntüleri, kompozitin iyi etkileşimli morfolojisini gösterir.

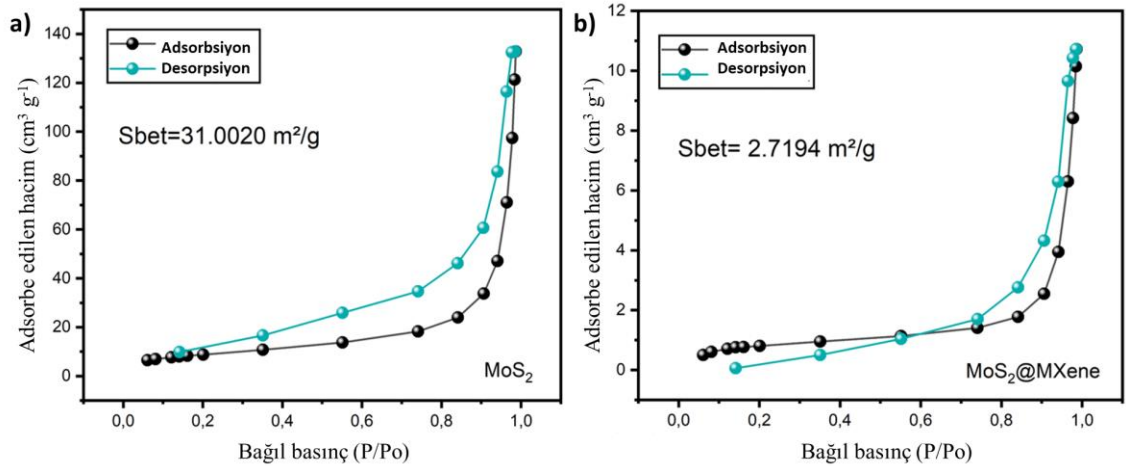
MoS₂@MXene'nin enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi spektrumu, kompozitte karbon, titanyum ve Molibden'in varlığını ortaya koymaktadır. Şekil 3.25 kompozitin element haritalama görüntülerini göstermektedir. STEM, MoS₂ ve MoS₂@MXene'nin morfolojisini ve iç yapısını incelemek için kullanıldı. Malzemelerin yüzey alanı nitrojen adsorpsiyon/desorpsiyon tekniği kullanılarak değerlendirildi.



Şekil 3.24. a) MoS₂, b) MXene, c) MoS₂@MXene, d) Boş filtre kağıdı, e) Filtre kağıdı@ MoS₂, f) Filtre kağıdı@ MXene SEM görüntüleri.

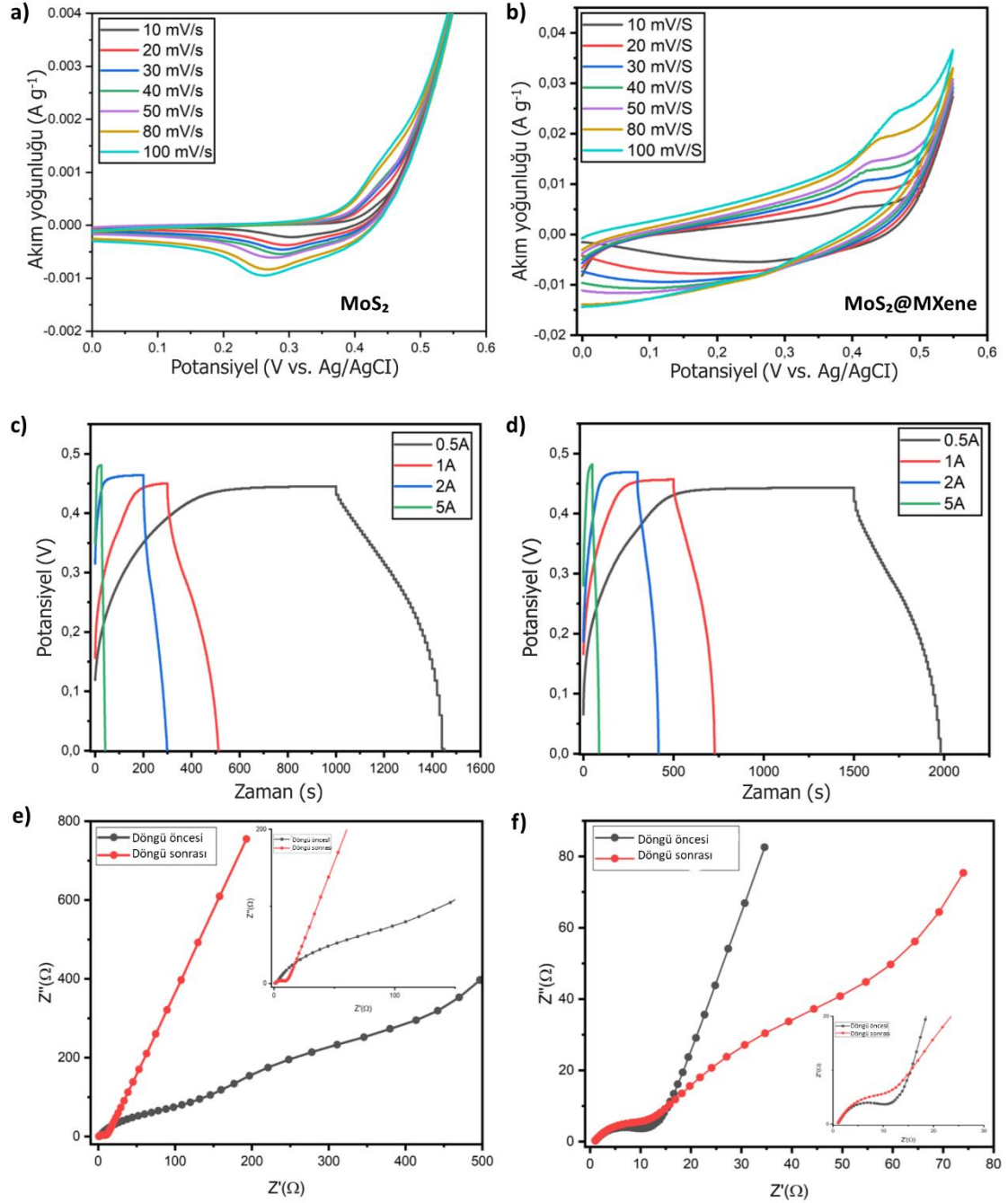


Şekil 3.25. Malzemelerin element haritalaması, a-b) MoS₂, c-d) MoS₂@MXene'nin STEM görüntüsü.



Şekil 3.26. (a) MoS_2 ve (b) $\text{MoS}_2@\text{MXene}$ 'nin nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.

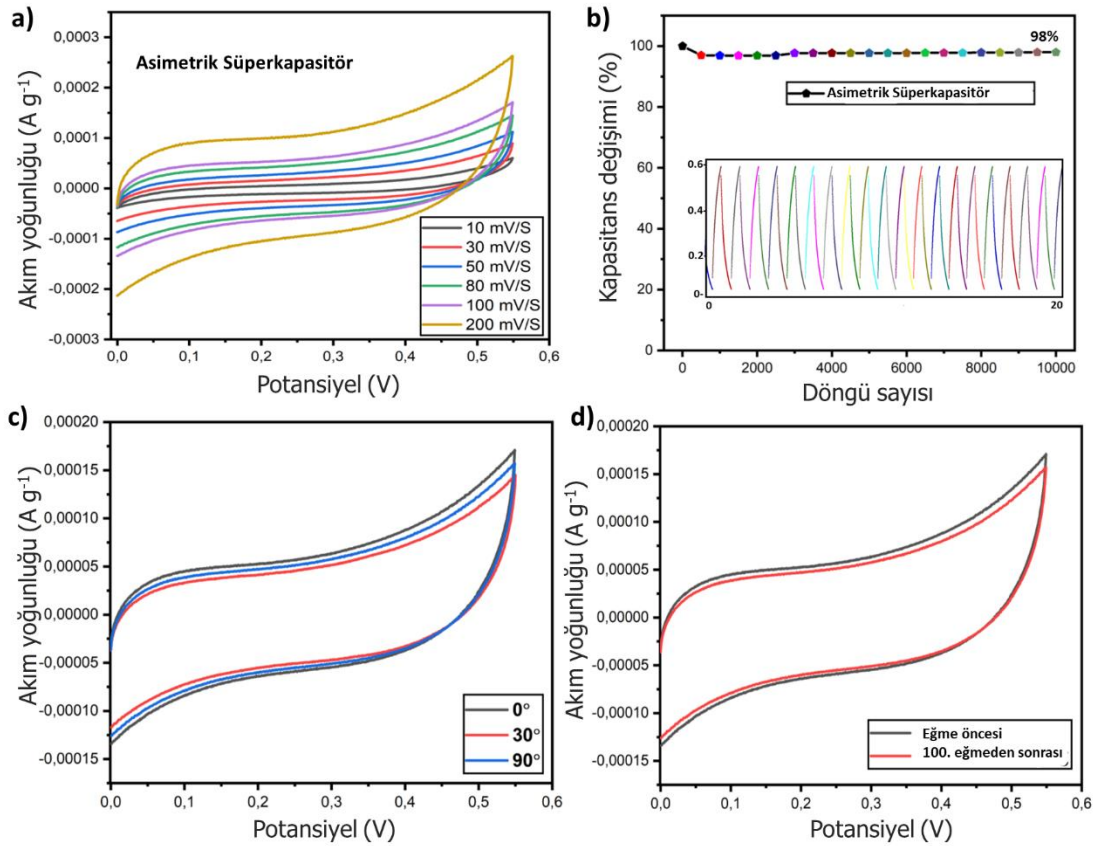
3.3.3. Elektrokimyasal Karakterizasyon



Şekil 3.27. Süperkapasitörün performansı (a) MoS_2 elektrotunun CV eğrileri, (b) $\text{MoS}_2@\text{MXene}$ elektrotunun CV eğrileri, (c) MoS_2 elektrotunun Şarj/Deşarj eğrileri (d) $\text{MoS}_2@\text{MXene}$ elektrotunun Şarj/Deşarj eğrileri, (e-f) Döngüden önce ve sonra MoS_2 ve $\text{MoS}_2@\text{MXene}$ elektrotunun nyquist empedans grafikleri.

MoS₂ ve MoS₂@MXene elektrotlarının elektrokimyasal karakterizasyon sonuçları şekil 3.27'de özetlenmiştir. Hazırlanan esnek elektrotların döngüsel voltamogramları, üç elektrotlu bir sistemde 0 ila 0,55V potansiyel penceresinde çeşitli tarama hızlarında ölçülmüştür. MoS₂ ve MoS₂@MXene elektrotlarının CV eğrileri, tüm tarama hızlarında bir çift görünür redoks tepe noktası gösterdi; bu, elektrot malzemelerinin enerji depolamasının çoğunlukla psödo kapasitif etki tarafından kontrol edildiğini gösterir. Bununla birlikte, MoS₂ ve MoS₂@MXene'nin CV eğrileri farklıdır bu durum MXene katkısına ve MoS₂ ile MXene'nin etkileşimiyle açıklanabilir. Tarama hızı 10 mV s⁻¹'den 100 mV s⁻¹'e çıktığında anodik ve katodik tepe noktaları pozitif ve negatif değerlere doğru hareket etme eğilimindedir [136-138]. Bu durum düşük iletkenlik, yüksek yük aktarım direnci veya her ikisinin birleşimiyle açıklanabilir. MoS₂@MXene elektrotunun CV profili, kompozit elektrotun en aktif faradaik reaksiyonlara sahip olduğunu ve MoS₂ elektrotundan daha iyi elektrokimyasal performansla daha iyi yük depolamaya sahip olduğunu açıkça göstermektedir. Kapasitans değerleri, MoS₂@MXene elektrotunun çeşitli tarama hızlarında MoS₂ elektrotundan daha iyi spesifik kapasitanslara sahip olduğunu göstermiştir. Elektrotların elektrokimyasal performansları hakkında daha fazla bilgi için GCD ve EIS elektrokimyasal testleri üç elektrotlu bir sistemde ölçülmüştür. Şekilde gösterildiği gibi, MoS₂ ve MoS₂@MXene'nin GCD eğrileri, aynı potansiyel aralığına sahip farklı akım yoğunluklarında test edildi. MoS₂ @MXene elektrotunun GCD eğrileri, MoS₂ elektrotuyla karşılaştırıldığında en uzun deşarj döngüsünü sergiler. Ayrıca esnek MoS₂ elektrotunun GCD eğrileri, farklı akım yoğunluklarında ideal bir kapasitif performans sunmaktadır. Farklı akım yoğunlukları arasındaki GCD eğrileri, elektrokimyasal tersinirliği gösterir şekilde neredeyse aynı doğrusal olmayan üçgenleri göstermiştir [139].

Elektrotların yük ve iyon transfer aktivitesi, elektrokimyasal empedans spektrumu analizi kullanılarak belirlendi. Nyquist grafiği empedansın sanal bileşeninden (Z'') ve gerçek kompozisyonundan (Z') oluşur. Grafiğin üst kısmı düşük frekans bölgesinde çapraz bir çizgi ve yüksek frekans bölgesinde belirgin bir yarım dairedir. MoS₂ ve MoS₂@MXene elektrotları, yüksek frekans bölgesinde döngüden sonra daha küçük yarım daire çapını gösterir bu durum döngü sırasında daha hızlı elektron transfer hızı ile açıklanabilir.



Şekil 3.28. a) Asimetrik süperkapasitörün CV eğrileri, b) Cihazın döngü stabilitesi, (c) Cihazın 100 mV s⁻¹'de farklı bükülme açılarındaki CV profilleri, (d) Cihazın 100 mV s⁻¹'de 100 bükme döngüsü için esnekliği.

Şekil 3.28, 0-0,6 V voltaj aralığında 10 mV s⁻¹ ila 200 mV s⁻¹ tarama hızında asimetrik cihazın CV eğrilerini göstermektedir. Üretilen asimetrik cihazların uzun kullanım ömrüyle başa çıkmak uygulamalar için zorlayıcı olmuştur. Şekilde gösterildiği gibi, üretilen cihazın döngü stabilitesi, 10.000 döngüye kadar olan şarj/deşarj döngüleri sırasında belirlendi. Kapasitans veriminin ilk döngülerde azaldığı ve ardından %2 kapasitans kaybıyla dengelendiği görülebilir. Esnek/giyilebilir enerji depolama sistemleri yüksek derecede esneklik gerektirir. Eğilme koşulları altında CV eğrilerindeki küçük fark, kompozit ile kağıt altlık arasındaki ara yüzey bağlantısının deformasyonlarla zayıflamasından kaynaklanabilir. Cihazın CV'si, 100 bükülmeden önce ve sonrası şeklinde değerlendirildiğinde önemli değişiklikler görülmemiştir. Sonuç olarak hazırlanan asimetrik cihazın giyilebilir elektroniklerde gelecek vaat eden elektrot malzemesi olarak kullanılma potansiyeline sahip olduğu ortaya çıkmıştır.

4. BÖLÜM

SONUÇ VE ÖNERİLER

Sonuç olarak, tez çalışması kapsamında nano yapılı malzemelerin sentezi ile yenilikçi nano kompozit yapıların hazırlanması ve enerji depolama performanslarının incelenmesi 3 ayrı çalışma ile gösterilmiştir. Çalışmaların kısa özetleri ve sonuçları şu şekildedir:

1.Çalışma: NiO/MnO₂/KNT, önemli miktarda arayüz oluşturmak için PDMS süngeri üzerinde biriktirilmiştir. Üç elektrotlu bir sistemde 0,1 A/g'de 23 F/g'lik ve simetrik süperkapasitör sisteminde 0,5 mA'da 1,32 F/g'lik spesifik kapasitans belirlenmiştir. Önerilen sistem, 10.000 döngünün üzerinde kapasitans tutma özelliğiyle mükemmel döngü stabilitesi sergiler. İkili metal oksitlerin ve karbon malzemenin, gözenekli iletken olmayan sünger üzerine güçlü bağlanması, sıkıştırma-bırakma döngüleri altında mekanik stabilite sağlar. Bu çalışma, giyilebilir enerji depolama sistemlerinde faydalı olacak esnek, yüksek performanslı ve düşük maliyetli elektrotların geliştirilmesi için yol gösterici niteliğindedir.

2.Çalışma: Süperkapasitörlerin ticarileştirilmesindeki en büyük zorluklardan biri, özellikle yüksek akım yoğunluklarında düşük enerji yoğunluğudur. Geniş çalışma voltajına ve yüksek kapasitansa sahip elektrot malzemeleri bu zorluğun üstesinden gelmek için umut vericidir. Bizmut ferrit tersinir redoks reaksiyonları yoluyla yükü depolayarak geniş bir voltaj penceresi ve yüksek spesifik kapasitans sergiler. Hazırlanan cihaz, 1 A g⁻¹ akım yoğunluğunda 330 F/g'lik yüksek spesifik kapasitans, 244,8 Wh kg⁻¹ mükemmel enerji yoğunluğu ve 1,155 kW kg⁻¹ güç yoğunluğu sergilemiştir. BiFeO₃/g-C₃N₄'ten oluşan katot, enerji depolama uygulamaları için umut verici bir malzeme gibi görünmektedir. Biyoatıktan türetilmiş aktif karbonun kullanımı, yalnızca süperkapasitör

performansında önemli bir rol oynamakla kalmamış, aynı zamanda pratik uygulamalar için sürdürülebilir bir yol sunmuştur.

3.Çalışma: Düşük maliyetli esnek $\text{MoS}_2@\text{MXene}$ kompozit elektrotları, hidrotermal sentez ve kaplamadan oluşan iki aşamalı yaklaşım kullanılarak başarıyla sentezlendi. Negatif elektrot olarak MXene'den ve pozitif elektrot olarak $\text{MoS}_2@\text{MXene}$ kullanılarak yüksek performanslı esnek cihaz sunulmuştur. $\text{MoS}_2@\text{MXene}$ elektrotu, benzersiz yapının sağladığı birçok özellik sayesinde dikkate değer elektrokimyasal davranış ve olağanüstü döngü stabilitesi sergiler. Asimetrik süperkapasitör, $1,21 \text{ W h / kg'lık}$ yüksek enerji yoğunluğu ve $54,45 \text{ W / kg'lık}$ güç yoğunluğu ile 50 mA g^{-1} akım yoğunluğunda 29 Fg^{-1} spesifik kapasitansa sahiptir. Tekrarlanan mekanik bükülmelere rağmen esnek cihaz mükemmel performans stabilitesi sergiler. Önerilen esnek elektrot tasarımı, gelecekteki giyilebilir enerji depolama sistemleri için büyük bir potansiyele sahiptir.

KAYNAKÇA

1. Largeot, C., Portet, C., Chmiola, J., Taberna, P. L., Gogotsi, Y., & Simon, P. Relation between the ion size and pore size for an electric double-layer capacitor. **Journal of the American Chemical Society**, **130**(9), 2730-2731.
2. Karthikeyan, S., Narenthiran, B., Sivanantham, A., Bhatlu, L. D., & Maridurai, T. Supercapacitor: Evolution and review. **Materials Today: Proceedings**, **46**, 3984-3988.
3. Sharma, K., Arora, A., & Tripathi, S. K. Review of supercapacitors: Materials and devices. **Journal of Energy Storage**, **21**, 801-825.
4. D. Jacob, P. A. Mini, A. Balakrishnan, S. V. Nair, K. R. V. Subramanian, Electrochemical behaviour of graphene-poly (3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) composite electrodes for supercapacitor applications. **Bull. Mater. Sci**, **37**, 61–69.
5. Lim, C. Jo, J. Lee, Mini review of designed mesoporous materials for energy-storage applications: from electric double-layer capacitors to hybrid supercapacitors. **Nanoscale**.
6. Halper, M. S., & Ellenbogen, J. C. (2006). MITRE Nanosystems Group.
7. Iro, Z. S., Subramani, C., & Dash, S. S. A brief review on electrode materials for supercapacitor. **Int. J. Electrochem. Sci**, **11**(12), 10628-10643.
8. Rodriguez-Martinez, L. M., & Omar, N. (Eds.). Emerging nanotechnologies in rechargeable energy storage systems. William Andrew.
9. Wang, Z., Hu, T., Liang, R., & Wei, M. (2020). Application of zero-dimensional nanomaterials in biosensing. **Frontiers in chemistry**, **8**, 320.
10. Chen, C., Fan, Y., Gu, J., Wu, L., Passerini, S., & Mai, L. One-dimensional nanomaterials for energy storage. **Journal of Physics D: Applied Physics**, **51**(11), 113002.
11. Rafiei-Sarmazdeh, Z., Zahedi-Dizaji, S. M., & Kang, A. K. (2019). Two-dimensional nanomaterials. London, UK: IntechOpen.
12. Poonama, K. Sharmab, A. Aroraa, S.K. Tripathia, Review of supercapacitors: Materials and devices. **Journal of Energy Storage**, **21**, 801–825.

13. William, J. J., Babu, I. M., & Muralidharan, G. Nickel bismuth oxide as negative electrode for battery-type asymmetric supercapacitor. **Chemical Engineering Journal**, **422**, 130058.
14. M. Vangari, T. Pryor, L. Jiang, Supercapacitors: Review of Materials and Fabrication Methods. **Journal of Energy Engineering**, **139**(2), 72-79.
15. Miao, C., Xu, P., Zhao, J., Zhu, K., Cheng, K., Ye, K., ... & Zhang, X. Binder-free hierarchical urchin-like manganese–cobalt selenide with high electrochemical energy storage performance. **ACS Applied Energy Materials**, **2**(5), 3595-3604.
16. Wang, X., Su, D., Xiao, Y., Xu, S., Fang, S., & Cao, S. Ultra-dispersed island-like Co₉S₈ nanoparticles composed of nanosheets in-situ grown on nitrogen-doped graphene for asymmetric supercapacitor. **Electrochimica Acta**, **293**, 419-425.
17. Moosavifard, S. E., Mohammadi, A., Darzi, M. E., Kariman, A., Abdi, M. M., & Karimi, G. A facile strategy to synthesis graphene-wrapped nanoporous copper-cobalt-selenide hollow spheres as an efficient electrode for hybrid supercapacitors. **Chemical Engineering Journal**, **415**, 128662.
18. Simon, P., & Gogotsi, Y. Materials for electrochemical capacitors. **Nature materials**, **7**(11), 845-854.
19. Wang, Y., Shi, Z., Huang, Y., Ma, Y., Wang, C., Chen, M., & Chen, Y. Supercapacitor devices based on graphene materials. **The Journal of Physical Chemistry C**, **113**(30), 13103-13107.
20. Samantara, A. K., & Ratha, S. Materials development for Active/Passive components of a supercapacitor: background, present status and future perspective.
21. González, A., Goikolea, E., Barrena, J. A., & Mysyk, R. Review on supercapacitors: Technologies and materials. **Renewable and sustainable energy reviews**, **58**, 1189-1206.
22. Zhang, Y., Feng, H., Wu, X., Wang, L., Zhang, A., Xia, T., ... & Zhang, L. Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review. **International journal of hydrogen energy**, **34**(11), 4889-4899.

23. Iro, Z. S., Subramani, C., & Dash, S. S. A brief review on electrode materials for supercapacitor. **Int. J. Electrochem. Sci**, **11**(12), 10628-10643.
24. Bo, Z., Wen, Z., Kim, H., Lu, G., Yu, K., & Chen, J. One-step fabrication and capacitive behavior of electrochemical double layer capacitor electrodes using vertically-oriented graphene directly grown on metal. **Carbon**, **50**(12), 4379-4387.
25. Salitra, G., Soffer, A., Eliad, L., Cohen, Y., & Aurbach, D. Carbon electrodes for double-layer capacitors I. Relations between ion and pore dimensions. **Journal of the Electrochemical Society**, **147**(7), 2486.
26. Raymundo-Piñero, E., Leroux, F., & Béguin, F. A high-performance carbon for supercapacitors obtained by carbonization of a seaweed biopolymer. **Advanced Materials**, **18**(14), 1877-1882.
27. Hulicova, D., Yamashita, J., Soneda, Y., Hatori, H., & Kodama, M. Supercapacitors prepared from melamine-based carbon. **Chemistry of Materials**, **17**(5), 1241-1247.
28. Frackowiak, E. Carbon materials for supercapacitor application. **Physical chemistry chemical physics**, **9**(15), 1774-1785.
29. Seredych, M., Hulicova-Jurcakova, D., Lu, G. Q., & Bandosz, T. J. Surface functional groups of carbons and the effects of their chemical character, density and accessibility to ions on electrochemical performance. **Carbon**, **46**(11), 1475-1488.
30. Hulicova-Jurcakova, D., Seredych, M., Lu, G. Q., & Bandosz, T. J. Combined effect of nitrogen-and oxygen-containing functional groups of microporous activated carbon on its electrochemical performance in supercapacitors. **Advanced functional materials**, **19**(3), 438-447.
31. Ilnicka, A., Skorupska, M., Szkoda, M., Zarach, Z., Kamedulski, P., Zielinski, W., & Lukaszewicz, J. P. Combined effect of nitrogen-doped functional groups and porosity of porous carbons on electrochemical performance of supercapacitors. **Scientific Reports**, **11**(1), 18387.
32. Ding, Z., Trouillet, V., & Dsoke, S. Are functional groups beneficial or harmful on the electrochemical performance of activated carbon electrodes?. **Journal of The Electrochemical Society**, **166**(6), A1004.

33. Wang, G., Zhang, L., & Zhang, J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. **Chemical Society Reviews**, **41**(2), 797-828.
34. Candelaria, S. L., Shao, Y., Zhou, W., Li, X., Xiao, J., Zhang, J. G., ... & Cao, G. Nanostructured carbon for energy storage and conversion. **Nano energy**, **1**(2), 195-220.
35. Cherusseri, J., & Kar, K. K. Ultra-flexible fibrous supercapacitors with carbon nanotube/polypyrrole brush-like electrodes. **Journal of Materials Chemistry A**, **4**(25), 9910-9922.
36. Sobamowo, M. G., Akanmu, J. O., Adeleye, O. A., Akingbade, S. A., & Yinusa, A. A. Coupled effects of magnetic field, number of walls, geometric imperfection, temperature change, and boundary conditions on nonlocal nonlinear vibration of carbon nanotubes resting on elastic foundations. **Forces in Mechanics**, **3**, 100010.
37. Dai, H. Carbon nanotubes: opportunities and challenges. **Surface science**, **500**(1-3), 218-241.
38. Raccichini, R., Varzi, A., Passerini, S., & Scrosati, B. The role of graphene for electrochemical energy storage. **Nature materials**, **14**(3), 271-279
39. Ke, Q., & Wang, J. Graphene-based materials for supercapacitor electrodes—A review. **Journal of Materiomics**, **2**(1), 37-54.
40. Yang, W., Ni, M., Ren, X., Tian, Y., Li, N., Su, Y., & Zhang, X. (2015). Graphene in supercapacitor applications. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **20**(5-6), 416-428.
41. Bokhari, S. W., Siddique, A. H., Sherrell, P. C., Yue, X., Karumbaiah, K. M., Wei, S., ... & Gao, W. Advances in graphene-based supercapacitor electrodes. **Energy Reports**, **6**, 2768-2784.
42. Lakra, R., Kumar, R., Sahoo, P. K., Thatoi, D., & Soam, A. A mini-review: Graphene based composites for supercapacitor application. **Inorganic Chemistry Communications**, **133**, 108929.
43. Kar, K. K. (Ed.). Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials IV: Next-Generation Supercapacitors (Vol. 331). Springer Nature.

44. Baker, F. S., Miller, C. E., Repik, A. J., & Tolles, E. D. Activated carbon. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology.
45. Zhang, L. L., & Zhao, X. S. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. **Chemical society reviews**, **38**(9), 2520-2531.
46. Kim, Y. A., Hayashi, T., Endo, M., & Dresselhaus, M. S. Carbon nanofibers. Springer handbook of nanomaterials, 233-262.
47. Shafi, A., Bano, S., Sabir, S., Khan, M. Z., & Rahman, M. M. Eco-Friendly Fluorescent Carbon Nanodots: Characteristics and Potential Applications. In Carbon-Based Material for Environmental Protection and Remediation. IntechOpen.
48. Augustyn, V., Simon, P., & Dunn, B. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage. **Energy & Environmental Science**, **7**(5), 1597-1614.
49. Kumar, S., Saeed, G., Zhu, L., Hui, K. N., Kim, N. H., & Lee, J. H. 0D to 3D carbon-based networks combined with pseudocapacitive electrode material for high energy density supercapacitor: A review. **Chemical Engineering Journal**, **403**, 126352.
50. Chen, X., Paul, R., & Dai, L. Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage. **National Science Review**, **4**(3), 453-489.
51. Zhang, D., Zhang, X., Chen, Y., Yu, P., Wang, C., & Ma, Y. (2011). Enhanced capacitance and rate capability of graphene/polypyrrole composite as electrode material for supercapacitors. **Journal of Power Sources**, **196**(14), 5990-5996
52. Zhong, C., Deng, Y., Hu, W., Qiao, J., Zhang, L., & Zhang, J. A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. **Chemical Society Reviews**, **44**(21), 7484-7539.
53. Muzaffar, A., Ahamed, M. B., Deshmukh, K., & Thirumalai, J. A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications. Renewable and sustainable energy reviews, 101, 123-145.
54. Mastragostino, M., Arbizzani, C., & Soavi, F. Conducting polymers as electrode materials in supercapacitors. **Solid state ionics**, **148**(3-4), 493-498.

55. Afif, A., Rahman, S. M., Azad, A. T., Zaini, J., Islan, M. A., & Azad, A. K. Advanced materials and technologies for hybrid supercapacitors for energy storage—A review. **Journal of Energy Storage**, **25**, 100852.
56. Pal, B., Yang, S., Ramesh, S., Thangadurai, V., & Jose, R. Electrolyte selection for supercapacitive devices: a critical review. **Nanoscale Advances**, **1**(10), 3807-3835.
57. Bhat, T. S., Patil, P. S., & Rakhi, R. B. Recent trends in electrolytes for supercapacitors. **Journal of Energy Storage**, **50**, 104222.
58. Kim, B. K., Sy, S., Yu, A., & Zhang, J. (2015). Electrochemical supercapacitors for energy storage and conversion. Handbook of clean energy systems, 1-25.
59. Salunkhe, R. R., Young, C., Tang, J., Takei, T., Ide, Y., Kobayashi, N., & Yamauchi, Y. A high-performance supercapacitor cell based on ZIF-8-derived nanoporous carbon using an organic electrolyte. **Chemical Communications**, **52**(26), 4764-4767.
60. Shahzad, S., Shah, A., Kowsari, E., Iftikhar, F. J., Nawab, A., Piro, B., ... & Zou, Y. Ionic Liquids as Environmentally Benign Electrolytes for High-Performance Supercapacitors. *Global Challenges*, **3**(1), 1800023.
61. Yu, L., & Chen, G. Z. Ionic liquid-based electrolytes for supercapacitor and supercapattery. **Frontiers in chemistry**, **7**, 272.
62. Alipoori, S., Mazinani, S., Aboutalebi, S. H., & Sharif, F. Review of PVA-based gel polymer electrolytes in flexible solid-state supercapacitors: Opportunities and challenges. **journal of energy storage**, **27**, 101072.
63. Amaral, M. M., Venancio, R., Peterlevitz, A. C., & Zanin, H. Recent advances on quasi-solid-state electrolytes for supercapacitors. **Journal of Energy Chemistry**, **67**, 697-717.
64. Yan, J., Wang, Q., Wei, T., & Fan, Z. Recent advances in design and fabrication of electrochemical supercapacitors with high energy densities. **Advanced Energy Materials**, **4**(4), 1300816.
65. Tönurist, K., Thomberg, T., Jänes, A., Kink, I., & Lust, E. Specific performance of electrical double layer capacitors based on different separator materials in room temperature ionic liquid. **Electrochemistry Communications**, **22**, 77-80.

66. Gong, X., Cheng, J. P., Liu, F., Zhang, L., & Zhang, X. Nickel–Cobalt hydroxide microspheres electrodepositioned on nickel cobaltite nanowires grown on Ni foam for high-performance pseudocapacitors. **Journal of Power Sources**, **267**, 610-616.
67. Zhu, Z., Tang, S., Yuan, J., Qin, X., Deng, Y., Qu, R., & Haarberg, G. M. Effects of various binders on supercapacitor performances. **Int. J. Electrochem. Sci**, **11**(10), 8270-8279.
68. Zhang, S., & Pan, N. Supercapacitors performance evaluation. **Advanced Energy Materials**, **5**(6), 1401401.
69. Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., & Dempsey, J. L. A practical beginner's guide to cyclic voltammetry. **Journal of chemical education**, **95**(2), 197-206.
70. Ratha, S., & Samantara, A. K. Supercapacitor: instrumentation, measurement and performance evaluation techniques. Springer.
71. Simon, P., Gogotsi, Y., & Dunn, B. Where do batteries end and supercapacitors begin? *Science*, 343(6176), 1210-1211.
72. Mevada, C., & Mukhopadhyay, M. High mass loading tin oxide-ruthenium oxide-based nanocomposite electrode for supercapacitor application. **Journal of Energy Storage**, **31**, 101587.
73. Pecenek, H., Dokan, F. K., Onses, M. S., Yilmaz, E., & Sahmetlioglu, E. High energy density hybrid supercapacitors based on graphitic carbon nitride modified BiFeO₃ and biomass-derived activated carbon. **Journal of Energy Storage**, **64**, 107075.
74. Mevada, C., Chandran, P. S., & Mukhopadhyay, M. Room-temperature synthesis of tin oxide nanoparticles using gallic acid monohydrate for symmetrical supercapacitor application. **Journal of Energy Storage**, **28**, 101197.
75. Girija, T. C., & Sangaranarayanan, M. V. Analysis of polyaniline-based nickel electrodes for electrochemical supercapacitors. **Journal of Power Sources**, **156**(2), 705-711.
76. Zhang, Z., Zhou, Z., Peng, H., Qin, Y., & Li, G. Nitrogen-and oxygen-containing hierarchical porous carbon frameworks for high-performance supercapacitors. **Electrochimica Acta**, **134**, 471-477.

77. Zhang, Q., Uchaker, E., Candelaria, S. L., & Cao, G. Nanomaterials for energy conversion and storage. **Chemical Society Reviews**, **42**(7), 3127-3171.
78. Scibioh, M. A., & Viswanathan, B. Materials for supercapacitor applications. Elsevier.
79. Nam, K. W., Kim, K. H., Lee, E. S., Yoon, W. S., Yang, X. Q., & Kim, K. B. Pseudocapacitive properties of electrochemically prepared nickel oxides on 3-dimensional carbon nanotube film substrates. **Journal of power sources**, **182**(2), 642-652.
80. Tripathi, H. S., Dutta, A., & Sinha, T. P. Tailoring structural and electrochemical properties in Sr²⁺ incorporated nanostructured BiFeO₃ for enhanced asymmetric solidstate supercapacitor. **Electrochimica Acta**, **421**, 140505.
81. Pan, Q., Yang, C., Qi, W., Wei, H., Ling, R., Jiao, N., ... & Cao, B. Electrochemically constructing V-doped BiFeO₃ nanoflake network anodes for flexible asymmetric micro-supercapacitors. **Electrochimica Acta**, **393**, 139079.
82. Pan, Q., Yang, C., Jia, Q., Qi, W., Wei, H., Wang, M., ... & Cao, B. Oxygen-deficient BiFeO₃-NC nanoflake anodes for flexible battery-supercapacitor hybrid devices with high voltage and long-term stability. **Chemical Engineering Journal**, **397**, 125524.
83. Soam, A., Kumar, R., Mahender, C., Singh, M., Thatoi, D., & Dusane, R. O. Development of paper-based flexible supercapacitor: Bismuth ferrite/graphene nanocomposite as an active electrode material. **Journal of Alloys and Compounds**, **813**, 152145.
84. Yang, G., & Park, S. J. Conventional and microwave hydrothermal synthesis and application of functional materials: A review. *Materials*, **12**(7), 1177.
85. Ho, S. M., Sreekanth, M., Ramkumar, C., Archana, M., Mohammad Arif Sobhan, B., & Deepa, K. G. Preparation of CuInSe₂ thin films by using various methods (a short review). *Oriental Journal of Chemistry*.
86. Lu, X., Wang, C., Favier, F., & Pinna, N. Electrospun nanomaterials for supercapacitor electrodes: designed architectures and electrochemical performance. **Advanced Energy Materials**, **7**(2), 1601301.
87. Liu, X., Marlow, M. N., Cooper, S. J., Song, B., Chen, X., Brandon, N. P., & Wu, B. Flexible all-fiber electrospun supercapacitor. **Journal of Power Sources**, **384**, 264-269.

88. Yilbas, B. S., Al-Sharafi, A., & Ali, H. Self-cleaning of surfaces and water droplet mobility. Elsevier.
89. Saha, S., Samanta, P., Murmu, N. C., & Kuila, T. A review on the heterostructure nanomaterials for supercapacitor application. **Journal of Energy Storage**, **17**, 181-202.
90. Zhang, Y., Li, L., Su, H., Huang, W., & Dong, X. Binary metal oxide: advanced energy storage materials in supercapacitors. **Journal of Materials Chemistry A**, **3**(1), 43-59.
91. Jiang, H., Ma, J., & Li, C. Hierarchical porous NiCo₂O₄ nanowires for high-rate supercapacitors. **Chemical communications**, **48**(37), 4465-4467.
92. Peçenek, H., Dokan, F. K., Onses, M. S., Yılmaz, E., & Sahmetlioglu, E. Outstanding supercapacitor performance with intertwined flower-like NiO/MnO₂/CNT electrodes. **Materials Research Bulletin**, **149**, 111745.
93. Peçenek, H., Dokan, F. K., Onses, M. S., Yılmaz, E., & Sahmetlioglu, E. Highly compressible binder-free sponge supercapacitor electrode based on flower-like NiO/MnO₂/CNT. **Journal of Alloys and Compounds**, **913**, 165053.
94. Stanjek, H., & Häusler, W. J. H. I. Basics of X-ray Diffraction. Hyperfine interactions, 154, 107-119.
95. Ortega, E. O., Hosseini, H., Meza, I. B. A., López, M. J. R., Vera, A. R., & Hosseini, S. Material Characterization Techniques and Applications. Springer Singapore.
96. Lee, M. X-Ray diffraction for materials research: from fundamentals to applications. CRC Press.
97. Kumar, C. S., Singh, M. M., & Krishna, R. Advanced Materials Characterization: Basic Principles, Novel Applications, and Future Directions. CRC Press.
98. Ul-Hamid, A. A beginners' guide to scanning electron microscopy (Vol. 1, p. 402). Cham, Switzerland: Springer International Publishing.
99. Khan, S. A., Khan, S. B., Khan, L. U., Farooq, A., Akhtar, K., & Asiri, A. M. Fourier transform infrared spectroscopy: fundamentals and application in functional groups and nanomaterials characterization. Handbook of materials characterization, 317-344.

100. Berthomieu, C., & Hienerwadel, R. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. *Photosynthesis research*, 101, 157-170.
101. Aziz, M., & Ismail, A. F. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). In *Membrane Characterization* (pp. 81-93). Elsevier.
102. Stevie, F. A., & Donley, C. L. Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 38(6).
103. Munaweera, I., Madhusa, C. *Characterization Techniques for Nanomaterials* (pp 77-79). CRC Press.
104. Wang, H., Ren, Q., Brett, D. J., He, G., Wang, R., Key, J., & Ji, S. Double-shelled tremella-like NiO@ Co₃O₄@ MnO₂ as a high-performance cathode material for alkaline supercapacitors. ***Journal of Power Sources***, **343**, 76-82.
105. Jiang, H., Yang, L., Li, C., Yan, C., Lee, P. S., & Ma, J. High-rate electrochemical capacitors from highly graphitic carbon-tipped manganese oxide/mesoporous carbon/manganese oxide hybrid nanowires. ***Energy & Environmental Science***, **4**(5), 1813-1819.
106. Abdel-Ghani, N. T., El-Chaghaby, G. A., & Helal, F. S. Individual and competitive adsorption of phenol and nickel onto multiwalled carbon nanotubes. ***Journal of advanced research***, **6**(3), 405-415.
107. Torun, I., Celik, N., Ruzi, M., & Onses, M. S. Transferring the structure of paper for mechanically durable superhydrophobic surfaces. ***Surface and Coatings Technology***, **405**, 126543.
108. Zhang, Y., Xu, X., Gao, Y., Gao, D., Wei, Z., & Wu, H. In-situ synthesis of three-dimensionally flower-like Ni₃V₂O₈@ carbon nanotubes composite through self-assembling for high performance asymmetric supercapacitors. ***Journal of Power Sources***, **455**, 227985.
109. Wang, H., Ren, Q., Brett, D. J., He, G., Wang, R., Key, J., & Ji, S. Double-shelled tremella-like NiO@ Co₃O₄@ MnO₂ as a high-performance cathode material for alkaline supercapacitors. ***Journal of Power Sources***, **343**, 76-82.
110. Kumar, R., Matsuo, R., Kishida, K., Abdel-Galeil, M. M., Suda, Y., & Matsuda, A. Homogeneous reduced graphene oxide supported NiO-MnO₂ ternary hybrids for

- electrode material with improved capacitive performance. **Electrochimica Acta**, **303**, 246-256.
111. Kang, C., Fang, J., Fu, L., Li, S., & Liu, Q. Hierarchical Carbon Nanowire/Ni@ MnO₂ Nanocomposites for High-Performance Asymmetric Supercapacitors. **Chemistry–A European Journal**, **26**(69), 16392-16401.
 112. Hwang, S. G., Ryu, S. H., Yun, S. R., Ko, J. M., Kim, K. M., & Ryu, K. S. Behavior of NiO–MnO₂/MWCNT composites for use in a supercapacitor. **Materials Chemistry and Physics**, **130**(1-2), 507-512.
 113. Jiao, Y., Liu, Y., Yin, B., Zhang, S., Qu, F., & Wu, X. Hybrid α -Fe₂O₃@ NiO heterostructures for flexible and high performance supercapacitor electrodes and visible light driven photocatalysts. **Nano Energy**, **10**, 90-98.
 114. Bi, Y., Nautiyal, A., Zhang, H., Luo, J., & Zhang, X. One-pot microwave synthesis of NiO/MnO₂ composite as a high-performance electrode material for supercapacitors. **Electrochimica Acta**, **260**, 952-958.
 115. Wang, Y., Liu, Y., Wang, H., Liu, W., Li, Y., Zhang, J., ... & Yang, J. Ultrathin NiCo-MOF nanosheets for high-performance supercapacitor electrodes. **ACS Applied Energy Materials**, **2**(3), 2063-2071.
 116. Zhang, X., & Samorì, P. Graphene/polymer nanocomposites for supercapacitors. **ChemNanoMat**, **3**(6), 362-372.
 117. Peçenek, H., Yetiman, S., Dokan, F. K., Onses, M. S., Yılmaz, E., & Sahmetlioglu, E. Effects of carbon nanomaterials and MXene addition on the performance of nitrogen doped MnO₂ based supercapacitors. **Ceramics International**, **48**(5), 7253-7260.
 118. Yang, X., Xu, G., Ren, Z., Wei, X., Chao, C., Gong, S., ... & Han, G. The hydrothermal synthesis and formation mechanism of single-crystalline perovskite BiFeO₃ microplates with dominant (012) facets. **CrystEngComm**, **16**(20), 4176-4182.
 119. Rajendran, R., Vignesh, S., Suganthi, S., Raj, V., Kavitha, G., Palanivel, B., ... & Algarni, H. g-C₃N₄/TiO₂/CuO S-scheme heterostructure photocatalysts for enhancing organic pollutant degradation. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, **161**, 110391.

120. Shi, X., Quan, S., Yang, L., Liu, C., & Shi, F. Anchoring Co₃O₄ on BiFeO₃: achieving high photocatalytic reduction in Cr (VI) and low cobalt leaching. **Journal of Materials Science**, **54**(19), 12424-12436.
121. Pareek, S., Sharma, M., Lal, S., & Quamara, J. K. Polymeric graphitic carbon nitride–barium titanate nanocomposites with different content ratios: a comparative investigation on dielectric and optical properties. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, **29**, 13043-13051.
122. Ye, C., Wang, R., Wang, H., & Jiang, F. The high photocatalytic efficiency and stability of LaNiO₃/g-C₃N₄ heterojunction nanocomposites for photocatalytic water splitting to hydrogen. *BMC chemistry*, **14**(1), 1-13.
123. Li, R., Wang, Y., Zhou, C., Wang, C., Ba, X., Li, Y., ... & Liu, J Carbon-stabilized high-capacity ferroferric oxide nanorod array for flexible solid-state alkaline battery–supercapacitor hybrid device with high environmental suitability. **Advanced Functional Materials**, **25**(33), 5384-5394.
124. Wang, H., Liang, M., Duan, D., Shi, W., Song, Y., & Sun, Z. Rose-like Ni₃S₄ as battery-type electrode for hybrid supercapacitor with excellent charge storage performance. **Chemical Engineering Journal**, **350**, 523-533.
125. Dai, S., Zhang, W., Xia, T., Hu, H., Zhang, Z., & Li, X. Insight into faradaic mechanism of NiCo-CHH microspheres in high-performance Ni-Cu batteries. **Scripta Materialia**, **215**, 114691.
126. Shang, Y., Xie, T., Gai, Y., Su, L., Gong, L., Lv, H., & Dong, F. Self-assembled hierarchical peony-like ZnCo₂O₄ for high-performance asymmetric supercapacitors. **Electrochimica Acta**, **253**, 281-290.
127. Chen, L., Xu, X., Wan, L., Zhu, G., Li, Y., Lu, T., ... & Yamauchi, Y. Carbon-incorporated Fe₃O₄ nanoflakes: high-performance faradaic materials for hybrid capacitive deionization and supercapacitors. **Materials Chemistry Frontiers**, **5**(8), 3480-3488.
128. Huang, Y., Buffa, A., Deng, H., Sarkar, S., Ouyang, Y., Jiao, X., ... & Mandler, D. Ultrafine Ni (OH)₂ nanoplatelets grown on 3D graphene hydrogel fabricated by electrochemical exfoliation for high-performance battery-type asymmetric supercapacitor applications. **Journal of Power Sources**, **439**, 227046.

129. Huang, B., Yao, D., Yuan, J., Tao, Y., Yin, Y., He, G., & Chen, H. Hydrangea-like NiMoO₄-Ag/rGO as Battery-type electrode for hybrid supercapacitors with superior stability. **Journal of Colloid and Interface Science**, **606**, 1652-1661.
130. Lv, X., Min, X., Feng, L., Lin, X., & Ni, Y. A novel NiMn₂O₄@ NiMn₂S₄ core-shell nanoflower@ nanosheet as a high-performance electrode material for battery-type capacitors. **Electrochimica Acta**, **415**, 140204.
131. Dai, S., Bai, Y., Shen, W., Zhang, S., Hu, H., Fu, J., ... & Liu, M. Core-shell structured Fe₂O₃@ Fe₃C@ C nanochains and Ni-Co carbonate hydroxide hybridized microspheres for high-performance battery-type supercapacitor. **Journal of Power Sources**, **482**, 228915.
132. Xu, X., Tang, J., Qian, H., Hou, S., Bando, Y., Hossain, M. S. A., ... & Yamauchi, Y. Three-dimensional networked metal-organic frameworks with conductive polypyrrole tubes for flexible supercapacitors. **ACS applied materials & interfaces**, **9**(44), 38737-38744.
133. Shaheen Shah, S., Abu Nayem, S. M., Sultana, N., Saleh Ahammad, A. J., & Abdul Aziz, M. Preparation of sulfur-doped carbon for supercapacitor applications: a review. **ChemSusChem**, **15**(1), e202101282.
- 134 Li, H., Liu, Y., Lin, S., Li, H., Wu, Z., Zhu, L., ... & Sun, Y. Laser crystallized sandwich-like MXene/Fe₃O₄/MXene thin film electrodes for flexible supercapacitors. **Journal of Power Sources**, **497**, 229882.
- 135 Zhao, C., Gu, P., Liu, X., Wen, T., & Ai, Y. Synthesis of a flower-like MoS₂/carbon nanocomposite with enhanced adsorption performance toward Eu (iii): the cooperative effects between S atoms and carboxyl groups. *Environmental Science: Water Research & Technology*, **6**(5), 1482-1494.
- 136 Fu, J., Li, L., Yun, J. M., Lee, D., Ryu, B. K., & Kim, K. H. Two-dimensional titanium carbide (MXene)-wrapped sisal-Like NiCo₂S₄ as positive electrode for High-performance hybrid pouch-type asymmetric supercapacitor. **Chemical Engineering Journal**, **375**, 121939.
- 137 Turac, E., Sahmetlioglu, E., Toppare, L., Yuruk, H. Synthesis, Characterization and Optoelectrochemical Properties of Poly (2, 5-di (thiophen-2-yl)- 1-(4-(thiophen-3-yl)

phenyl)-1H-pyrrole-co-EDOT). Designed Monomers and Polymers, doi.org/10.1163/138577210X12634696333677

138 Wang, H., Liang, M., Duan, D., Shi, W., Song, Y., & Sun, Z. Rose-like Ni₃S₄ as battery-type electrode for hybrid supercapacitor with excellent charge storage performance. **Chemical Engineering Journal**, **350**, 523–533.

[139] Saraf, M., Natarajan, K., & Mobin, S. M. Robust Nanocomposite of Nitrogen-Doped Reduced Graphene Oxide and MnO₂ Nanorods for High-Performance Supercapacitors and Nonenzymatic Peroxide Sensors. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, **6**(8), 10489–10504.



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Hilal PEÇENEK HAYAT
Uyruğu: Türkiye (T.C)

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Erciyes Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği	2019
Lisans	Erciyes Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği	2016

YABANCI DİL

İngilizce

Fransızca

YAYINLAR

1. Pecenek, H., Yetiman, S., Dokan, F. K., Onses, M. S., Yılmaz, E., & Sahmetlioglu, E. (2022). Effects of carbon nanomaterials and MXene addition on the performance of nitrogen doped MnO₂ based supercapacitors. *Ceramics International*, 48(5), 7253-7260.
2. Yetiman, S., Peçenek, H., Dokan, F. K., Onses, M. S., Yılmaz, E., & Sahmetlioglu, E. (2022). Microwave-assisted fabrication of high- performance supercapacitors based on electrodes composed of cobalt oxide decorated with reduced graphene oxide and carbon dots. *Journal of Energy Storage*, 49, 104103.
3. Peçenek, H., Dokan, F. K., Onses, M. S., Yılmaz, E., & Sahmetlioglu, E. (2022). Outstanding Supercapacitor Performance With Intertwined Flower-Like NiO/MnO₂/CNT Electrodes. *Materials Research Bulletin*, 111745.
4. Peçenek, H., Dokan, F. K., Onses, M. S., Yılmaz, E., & Sahmetlioglu, E. (2022). Highly Compressible Binder-Free Sponge Supercapacitor Electrode Based on Flower-Like NiO/MnO₂/CNT. *Journal of Alloys and Compounds*, 165053.
5. Hasan, M. M., Sadeque, M. S. B., Albasar, I., Pecenek, H., Dokan, F. K., Onses, M. S., & Ordu, M. (2022). Scalable Fabrication of MXene-PVDF Nanocomposite Triboelectric Fibers via Thermal Drawing. *Small*, 2206107.
6. Pecenek, H., Dokan, F. K., Onses, M. S., Yılmaz, E., & Sahmetlioglu, E. (2023). High energy density hybrid supercapacitors based on graphitic carbon nitride modified BiFeO₃ and biomass-derived activated carbon. *Journal of Energy Storage*, 64, 107075.
7. Savas, S., Pecenek, H., Atabek Savaş, L., & Dogan, M. (2023). Mechanical and tribological performances of ceramic microsphere reinforced polyamide 6 composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 07316844231197257.

ULUSLARARASI HAKEMLİ KONFERANSLAR

1. Pecenek, H., Yetiman, S., Dokan, F. K., Onses, M. S., Yılmaz, E., & Sahmetlioglu, E. (2021). MnO₂/g-C₃N₄/ Co₃O₄ nanocomposite as a promising supercapacitor electrode with high cycling stability. 8th International Conference on Materials Science and Nanotechnology For Next Generation (MSNG-2021)
2. Pecenek, H., Yetiman, S., Dokan, F. K., Onses, M. S., Yılmaz, E., & Sahmetlioglu, E. (2021). Electrochemical characterization of sulfur-doped CNT/MnO₂ composites prepared by a facile synthesis. 8th International Conference on Materials Science and Nanotechnology For Next Generation (MSNG-2021)
3. Yetiman, S., Peçenek, H., Dokan, F. K., Onses, M. S., Yılmaz, E., & Sahmetlioglu, E. (2021). Investigation of the effect between environment friendly g-C₃N₄ nanoparticles to Co₃O₄ for supercapacitors application. 8th International Conference on Materials Science and Nanotechnology For Next Generation (MSNG-2021)
4. Yetiman, S., Peçenek, H., Dokan, F. K., Onses, M. S., Yılmaz, E., & Sahmetlioglu, E. (2021). The effect of RGO nanoparticles on Co₃O₄ specific capacitance of supercapacitors: A novel and economical approach to derive highly capacitive cathode electrode. 8th International Conference on Materials Science and Nanotechnology For Next Generation (MSNG-2021)
5. Sahmetlioglu, E. Peçenek, H., Dokan, F. K., Onses, M. S., Yılmaz E., (2022). Highly Flexible Binder-Free Supercapacitor Electrode Based on Carbon Material. 6th International ISCMP Joint Science Congress of Materials and Polymers
6. Pecenek, H., Dokan, F. K., Onses, M. S., Yılmaz, E., & Sahmetlioglu, E. (2022). Bio-waste Based High Performance Supercapacitor System Design. 16th Nanoscience and Nanotechnology Conference (NANOTR16)
7. Ordu, M., Hasan M. M., Sadeque, M. S. B., Pecenek, H., Albasar, I, Dokan, F. K, M. Onses, M. S., (2022) MXene-Polymer Nanocomposite Fiber-Based Triboelectric Nanogenerator. MRS Fall Meeting USA