



**İLETKEN POLİMER TABANLI KOMPOZİT SÜPERKAPASİTÖR
ELEKTROT FABRİKASYONU VE ELEKTROKİMYASAL
PERFORMANSININ İNCELENMESİ**

Müge ÖZBAKIŞ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

TEMMUZ 2019

Müge ÖZBAKIŞ tarafından hazırlanan “İLETKEN POLİMER TABANLI KOMPOZİT SÜPERKAPASİTÖR ELEKTROT FABRİKASYONU VE ELEKTROKİMYASAL PERFORMANSININ İNCELENMESİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS Tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Muzaffer BALBAŞI

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.



Başkan: Prof. Dr. Nuray YILDIZ

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Ankara Üniversitesi

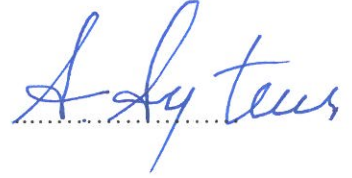
Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.



Üye: Doç. Dr. Aylin AYTAÇ

Kimya Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.



Tez Savunma Tarihi: 24/07/2019

Jüri tarafından kabul edilen bu çalışmanın Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....
Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.



Müge ÖZBAKİŞ

24/07/2019

İLETKEN POLİMER TABANLI KOMPOZİT SÜPERKAPASİTÖR ELEKTROT FABRİKASYONU VE ELEKTROKİMYASAL PERFORMANSININ İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Müge ÖZBAKİŞ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Temmuz 2019

ÖZET

Bu çalışmada elektrot olarak aktive edilmiş karbon ve iletken polimer katkılı aktive edilmiş karbon kullanılarak simetrik bir süperkapasitörün enerji depolama performansı karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. İletken polimer kimyasal yöntemle sentezlenmiş ve süperkapasitör, çevrim ömrü, yük depolama kapasitesi, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu gibi performans kriterlerine göre karşılaştırılmıştır. Çalışmada döngüsel voltametri, galvanik şarj-deşarj ve selfdeşarj tekniklerinden faydalanılmıştır. Jelatinize 1,0 M H₂SO₄ elektroliti içinde aktif karbon/polianilin (PANI) kompozit süperkapasitör elektrotların elektrokimyasal performansları incelenmiştir. Ham PANI-HCl tuzu kimyasal polimerizasyon yöntemiyle hazırlanmış ve sırasıyla 0,1 M triflorometan sülfonik asit (TFA) ve %25 amonyak ile muamele edilmiştir. PANI-HCl, PANI-TFA ve PANI-NH₃ katkılı aktif karbon kompozit elektrotların kapasitans değerleri sırasıyla 101 F/g, 131 F/g ve 171 F/g olarak bulunmuştur. Aktif karbon/PANI-HCl kompozit elektrot 56 F/g kapasite değerindeki referans aktif karbon elektroda göre en az iki kat daha iyi performans sergilemiştir. Zahiri kapasitif etkinin bir sonucu olarak, aktif karbon/PANI-NH₃ kompozit elektrot referans aktif karbon elektroda göre yaklaşık 3 kat daha iyi kapasitans gösterdi. Enerji ve güç yoğunluğu arasındaki ilişkiyi gösteren Ragon grafiği zahiri kapasitif katkıyı belirgin bir şekilde açıklamaktadır. Ayrıca en iyi performans gösteren PANI-NH₃ katkılı aktif karbon kompozit elektrotların içerdiği yüzde katkı değiştirilerek çalışılmıştır. Aktif karbon, %10 PANI- NH₃ katkılı, %30 PANI- NH₃ katkılı ve %50 PANI- NH₃ katkılı elektrotların kapasitans değerleri sırasıyla, 44,47 F/g, 85,69 F/g, 208,24 F/g ve 376,67 F/g olarak bulunmuştur. Böylece %50 PANI-NH₃ spesifik kapasitans bakımından aktif karbon elektrodundan yaklaşık 8 kat, spesifik güç açısından 50 kat, spesifik enerji değeri açısından 8,5 kat daha fazla performans sergilemiştir.

Bilim Kodu : 91205
Anahtar Kelimeler : İletken polimer, Süperkapasitör, Sentez, Elektrokimyasal performans
Sayfa Adedi : 76
Danışman : Prof. Dr. Muzaffer BALBAŞI

FABRICATION OF CONDUCTIVE POLYMER COMPOSITE SUPERCAPACITOR
ELECTRODE AND INVESTIGATION OF ITS ELECTROCHEMICAL
PERFORMANCE

(M. Sc. Thesis)

Müge ÖZBAKİŞ

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

July 2019

ABSTRACT

In this study, the energy storage performance of a symmetrical supercapacitor is compared by using activated carbon as electrode and activated carbon with conductive polymer doping. The conductive polymer was synthesized by chemical method and the supercapacitor compared with performance criteria such as cycle life, load storage capacity, energy density and power density. In this study, cyclic voltammetry, galvanic charge-discharge and self-discharge techniques were utilized. Electrochemical performance of activated carbon / polyaniline (PANI) composite supercapacitor electrodes were investigated in gelatinised 1.0 M H_2SO_4 electrolyte. The crude PANI-HCl salt was prepared by the chemical polymerization method and treated with 0.1 M trifluoromethanesulfonic acid (TFA) and 25% ammonia, respectively. The capacitance values of PANI-HCl, PANI-TFA and PANI-NH₃ doped activated carbon composite electrodes were found to be 101 F/g, 131 F/g and 171 F/g, respectively. The activated carbon / PANI-HCl composite electrode performed at least two times better than the reference active carbon electrode with a capacity of 56 F / g. As a result of the apparent capacitive effect, the activated carbon / PANI-NH₃ composite electrode showed about 3 times better capacitance than the reference activated carbon electrode. The Ragon graph showing the relationship between energy and power density clearly explains the apparent capacitive contribution. In addition, the best performing PANI-NH₃ doped activated carbon composite electrodes were studied by changing the percentage of additives. Capacitance values of activated carbon, 10% PANI-NH₃ doped, 30% PANI-NH₃ doped and 50% PANI-NH₃ doped electrodes were 44,47 F/g, 85,69 F/g, 208,24 F/g and 376 F/g. Was found to be 67 F/g. Thus, 50% PANI-NH₃ exhibited a specific capacitance of approximately 8 times the active carbon electrode, 50 times the specific power, and 8.5 times the specific energy value.

Science Code : 91205
Key Words : Conductive polymers, Supercapacitor, Synthesis, Electrochemical performance
Page Number : 76
Supervisor : Prof. Dr. Muzaffer BALBAŞI

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca tecrübe, bilgi ve ön görüleriyle bana ışık tutan, tüm süreçlerde sabır ve hoş görüşüyle bana cesaret veren, meslek hayatımda da bana verdiği değerli bilgilerden yararlanabileceğimi düşündüğüm Saygıdeğer Danışman Hocam Prof. Dr. Muzaffer BALBAŞI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Çalışmam boyunca manevi desteklerini esirgemeyen bana cesaret veren başta Murat GÜRSOY, Kübra AKASLAN ve Merve GÜNDÖĞAN olmak üzere tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim. Aldığım ve alacağım tüm kararlarımda yanımda olduklarını hissettiğim, tüm eğitim hayatımda beni destekleyen, sevgi ve güvenlerini benden esirgemeyen hayatımın en önemli en değerli varlıkları annem Fatma ÖZBAKİŞ'a, babam Mahsen ÖZBAKİŞ'a, kardeşlerim Mete ve Enes'e ve abim Seçkin'e minnettarım. Bu tez çalışması 06/2018-04 kodlu Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi ile desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	x
RESİMLERİN LİSTESİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Enerji Depolama ve Sistemleri	3
2.2. Süperkapasitörler	5
2.2.1. Süperkapasitörlerde kullanılan elektrolit çeşitleri	8
2.2.2. Süperkapasitörlerde kullanılan ayırıcılar	11
2.2.3. Süper kapasitör elektrotları için kullanılan materyaller.....	12
2.3. İletken Polimerler	18
2.3.1. Polianilin ve sentezi	20
2.4. Enerji Depolama Mekanizmaları İçin Karakterizasyon Teknikleri.....	22
2.4.1. Dönüşümlü voltametri (CV)	22
2.4.2. Galvanostatik şarj / deşarj testi (GCD)	23
2.4.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS).....	23
2.5. Süperkapasitörlerin Karakteristik Karşılaştırması	23
2.6. Literatür Araştırmaları	24
3. DENEYSEL YÖNTEM VE MATERYAL	29

	Sayfa
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar.....	29
3.2. Elektrot Hamurunun Hazırlanması	30
3.3. Elektrolitin Hazırlanması	32
3.4. Deneysel Yöntem.....	32
3.4.1. Çevrimsel voltametri deneyleri.....	32
3.4.2. Galvanostatik şarj-deşarj deneyleri.....	33
3.4.3. Selfdeşarj deneyleri.....	33
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	35
4.1. PANI Emeraldin Tuzun Yapısal Karakterizasyonu.....	35
4.2. Çevrimsel Voltametri Deney Sonuçları	36
4.3. Galvanostatik Şarj- Deşarj Deneyleri	40
4.4. Self- Deşarj Deneyleri	51
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	53
KAYNAKLAR	57
EKLER.....	65
EK-1. Çevrimsel voltametri deney ve hesaplama sonuçları	66
EK-2. Sabit akım şarjdeşarj eğrileri.....	72
EK-3. Tüm deney sonuç ve hesaplamaları	74
ÖZGEÇMİŞ	76

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Depolama teknolojilerinin özelliklerinin karşılaştırılması	7
Çizelge 2.2. Konjüge yapıya sahip bazı iletken polimerler ve kimyasal formülleri	19
Çizelge 4.1. Polianilin bazı IR titreşim modları	36
Çizelge 4.2. Farklı tarama hızlarında aktif karbon, AC+PANI-HCl ve AC+PANI-TFA ve AC+PANI-NH ₃ için spesifik kapasitans sonuçları ...	37
Çizelge 4.3. Farklı tarama hızlarında spesifik kapasitans sonuçları	39
Çizelge 4.4. Aktif karbon elektrot için farklı tarama hızlarında sonuçlar	45
Çizelge 4.5. Aktif karbon elektrot için farklı tarama hızlarında sonuçlar	47
Çizelge 4.6. 5 mV/s için deney sonuçlarının karşılaştırılması	48
Çizelge 4.7. 50 mV/s için deney sonuçlarının karşılaştırılması	48
Çizelge 4.8. Tarama hızı 5mV/s'den 50mV/s ve spesifik kapasitans arasındaki ilişki ...	49

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Enerji depolama aygıtlarının Ragon eğrisi	1
Şekil 2.1. Bir süperkapasitör şeması	6
Şekil 2.2. Polianilinin farklı oksidasyon durumları ($y = 1$: lökoemeraldin, $y = 0.5$: emeraldine ve $y = 0$: pernigranilin)	21
Şekil 4.1. PANI'nin FTIR spektrumu	35
Şekil 4.2. Farklı katkılı elektrotlarla yapılan süper kapasitörün çevrimsel voltametri eğrileri (5 mV/s).....	37
Şekil 4.3. Aktif karbon elektrot için değişik tarama hızlarında voltamogram eğrileri ...	38
Şekil 4.4. 5 mV/s tarama hızında çevrimsel voltametri eğrilerinin karşılaştırılması.....	40
Şekil 4.5. (0.03 A) sabit akım altında potansiyel zaman-eğrileri.....	41
Şekil 4.6. Sabit akım şarj-deşarj eğrileri (0,03 A)	42
Şekil 4.7. Sabit akım-zaman grafikleri	43
Şekil 4.8. Spesifik kapasitansın tarama hızıyla değişimi.	45
Şekil 4.9. Ragon grafiği	46
Şekil 4.10. Ragon grafiği	49
Şekil 4.11. Spesifik kapasitansın tarama hızıyla değişimi.	50
Şekil 4.12. Self-Deşarj eğrileri.....	51

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. Demonte elektrot konfigürasyonu	31
Resim 3.2. Elektrotun ses dalgaları yardımıyla hazırlanışı (solda) ve Süperkapasitör elektrot sistemi (sağda)	31

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
A^-	Anyon
A	Alan
Al	Alüminyum
Au	Altın
C	Kapasitans
C^+	Katyon
Es	Elektrot yüzeyi
H_2	Hidrojen
Pb	Kurşun
Q	Elektrik yükü
V	Volt
ΔE	Potansiyel farkı
ϵ	Dielektrik sabiti
Ω	Ohm

Kısaltmalar	Açıklamalar
AC	Aktif Karbon
ACN	Asetilonitril
CHCl₃	Kloroform
EDL	Elektriksel çift tabaka
EDLC	Elektriksel çift tabaka kapasitör
ESR	Eşdeğer seri direnç
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GCD	Galvanostatik şarj/deşarj
H₂SO₄	Sodyum hidroksit
ILs	İyonik sıvılar

Kısaltmalar**Açıklamalar****MWCNTs**

Çok duvarlı karbon nanotüpler

Na₂SO₄

Sodyum sülfat

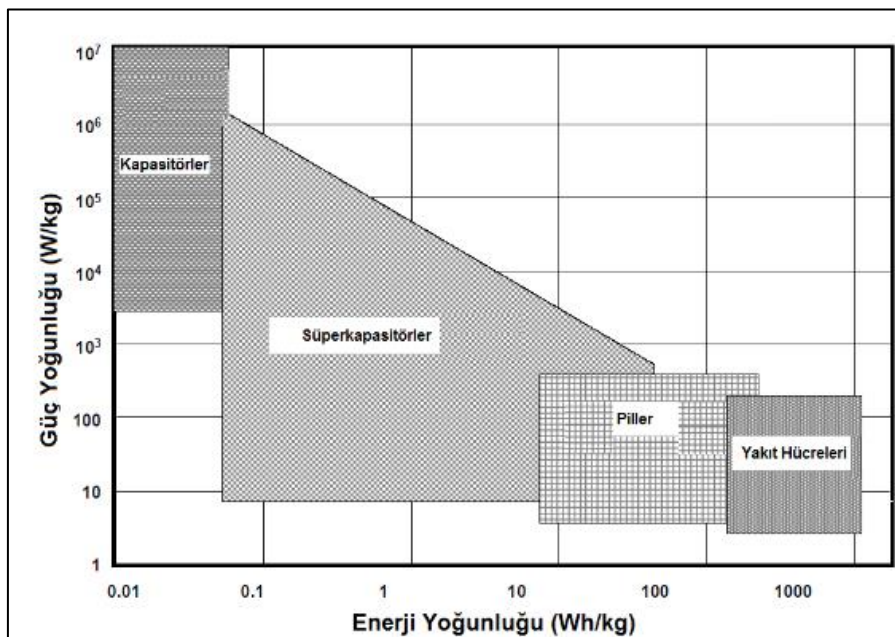
NH₄Cl

Amonyum klorür

1. GİRİŞ

Günümüz modern enerji sistemleri dağıtım güvenilirliği, sistem kararlılığı, mevcut enerji kaynaklarının daha verimli kullanılması, iletim/dağıtım süreçlerinin ve maliyetlerinin minimize edilmesi gibi pek çok nedenlerle enerjinin depolanarak kullanılmasını zorunlu kılmaktadır. Hidroelektrik, biyokütle ve geleneksel yakıtlar, elektrik üretiminden önce depolanabilirken rüzgar, güneş ve dalga enerjisi elektrik formuna çevrildikten yani elektrik üretildikten sonra depolanmayı gerektirir. Günümüz teknolojisiyle rüzgar ve güneş gibi yenilenebilir ve kesintili enerji kaynaklarıyla enerji ihtiyacını birebir eşleştirmek olanaksızdır. Bundan dolayı, farklı formlarda depolanan enerji, ancak ihtiyaç olduğu durumda elektriğe dönüştürülmek suretiyle kullanım olanağı sağlayabilmektedir.

Enerji sıkıntısı ve çevre kirliliği, insanın sürdürülebilir kalkınmasında en ciddi konulardır. Bu sorunları çözmek için, enerjiyi verimli kullanmak, temiz ve yenilenebilir enerji kaynakları aramak umut verici yöntemlerdir, bu nedenle yeni malzemelerin sentezi ve verimli hazırlık süreci dahil olmak üzere verimli ve düşük maliyetli enerji depolama teknolojileri son derece acildir. Bilim ve teknolojinin gelişmesiyle birlikte, piller, yakıt hücreleri, elektrokimyasal süperkapasitörler ve benzeri gibi birçok pratik ve etkili enerji depolama teknolojisi araştırılmıştır [1]. Şekil 1, en önemli enerji depolama sistemleri için enerji yoğunluğuna karşı gücün grafiğini göstermektedir.



Şekil 1.1. Enerji depolama aygıtlarının Ragone eğrisi [42]

İnsan sürdürülebilir kalkınmasında en ciddi konulardan biri enerjidir. Bu problemleri çözmek için, enerji kaynaklarını depolama teknolojilerine hazırlama süreci son derece acildir. En eski süper kapasitörler patenti 1957'de sunulmuş ancak birkaç bilim insanı 1990'lara kadar bu konuda endişe duymuştur, insanlar bu teknolojinin hibrid araçlar alanında uygulama potansiyelini farketmeye başlamışlardır [2]. Ultra kapasitörler veya elektrokimyasal kapasitörler olarak da bilinen süper kapasitörler, sadece birkaç saniye içinde iletimi (10 kW / kg) [3] ile sonuçlanır. Büyük güç çıkışına sahip geleneksel dielektrik kapasitörler ile yüksek enerji depolama yeteneğine sahip piller arasındaki güç / enerji boşluğunu mükemmel bir şekilde doldurabilirler [4,5].

İletken polimerler (CP), konjuge bir bağ matrisi ile elektrik ileten organik polimerlerdir. Son yirmi yılda, metal oksitlere göre daha yüksek enerji yoğunluğu, düşük maliyetli ve geri dönüşümlü redoks özelliklerinden dolayı, çeşitli süperkapasitör uygulamalarında kullanım için kapsamlı bir şekilde çalışılmıştır [17]. İletken polimerler arasında, polianilin (PANI), poliprol (PPy) ve polietiyo türevleri, yüksek iletkenlikleri ve düşük maliyetleri nedeniyle elektrot malzemeleri olarak incelenmiştir [24-25].

PANI (polianilin), kolay sentezi, düşük maliyeti, iyi elektriksel etkinliği ve iyi kararlılığı nedeniyle enerji depolama cihazlarında elektrik ileten bir polimerdir. Geniş bir yüzey alanı sağlayan PANI, süperkapasitör elektrotları için umut verici bir malzeme olarak büyük ilgi kazanmış ve elektrokimyasal performanslar üretilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Enerji Depolama ve Sistemleri

Enerji depolanması, yenilenebilir kaynakların entegrasyonunda baskın bir etken olup, sağlam ve güvenilir bir modern elektrik sisteminin korunmasında önemli bir rol oynamaktadır. Güç dalgalanmalarını azaltır, elektrik sistemi esnekliğini artırır ve rüzgar, güneş gibi değişken yenilenebilir enerji kaynakları tarafından üretilen elektriğin depolanmasını ve iletimini sağlar. Elektrik güç sistemlerinde farklı depolama teknolojileri kullanılmaktadır. Kimyasal, elektrokimyasal, mekanik, elektriksel veya termal olabilirler. Enerji depolama tesisi, bir depolama ortamı, bir güç dönüşüm sistemi ve bir fabrika dengesinden oluşur [6].

Yenilenebilir enerjilerin gelişimi ve düşük CO₂ emisyonlu ulaştırma araçlarına duyulan ihtiyaç, sürdürülebilir kalkınmanın önemli bir bileşeni olan depolamaya yeni ilgi yaratmıştır. Enerji depolaması, yenilenebilir enerji santrallerinde baskın bir faktördür. Güç değişimlerini azaltabilir, sistemin esnekliğini artırabilir ve rüzgar ve güneş gibi değişken yenilenebilir enerji kaynakları tarafından üretilen elektriğin depolanmasını ve gönderilmesini sağlar. Elektrik güç sistemlerinde farklı depolama teknolojileri kullanılmaktadır. Kimyasal veya elektrokimyasal, mekanik, elektromanyetik veya termal depolama olabilirler [7,8].

Küresel enerji talebinin artması ve fosil yakıtların tükenmesi ile birlikte yenilenebilir enerji kaynakları hızla gelişmektedir. Bununla birlikte, büyük yenilenebilir enerji kaynaklarının öngörülebilir şekilde konuşturulması, enerji şebekelerinin istikrarını ciddi şekilde ihlal edebilir. Yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen güç çıktısının doğal olarak öngörülemez olması, talep ve arzın doğru bir şekilde karşılanmasını imkansız kılıyor, aralıklı yenilenebilir enerji kaynaklarına dayanan bir enerji sisteminin güvenilirliğini ve verimliliğini teşvik etmek için arz ile talep arasında tampon görevi gören birçok esnek teknoloji geliştirilmiştir [9].

Genel olarak, bir enerji depolama tesisi bir depolama ortamı, bir güç dönüşüm sistemi ve bir sistem dengesi içerir. Yenilenebilir elektrik sistemlerinde kullanılan çeşitli depolama teknolojileri kimyasal, elektrokimyasal, mekanik, elektriksel veya termal olabilir [6,10].

Elektrokimyasal depolama

İstenen batarya, belirli bir yük için gereken çalışma voltajını ve kapasitesini elde etmek için iki veya daha fazla hücre uygun bir seri ve paralel düzende bağlandığında elde edilir. Piyasada, birçok farklı tipte pil vardır ve bunların çoğu daha fazla araştırma ve geliştirmeye tabidir. PV sistemlerinde, çeşitli tipte piller kullanılabilir: Nikel Kadmiyum (NiCd), Nikel Çinko (NiZn) veya kurşun asit. Batarya, yüksek şarj veya deşarj verimliliği, düşük kendiliğinden deşarj ve uzun çevrim ömrü gibi bazı önemli özelliklere sahip olmalıdır [10].

Mekanik depolama

Mekanik enerji kinetik ve potansiyel enerji toplamıdır. Modern mekanik enerji depolaması, elektrik enerjisini mekanik enerjiye dönüştürür ve enerjiyi döner bir tekerlek şeklinde kinetik olarak veya pompalanan su şeklinde potansiyel enerji olarak depolar. Bu teknolojilerin ortak isimleri volanlar ve pompalı hidro'dur. Enerjiyi elektrik ile mekanik enerji arasında dönüştüren birim, depolanan enerjiyi boşaltırken elektrik jeneratörü görevi gören elektrik motorudur [11].

Elektrik depolama

ES, aktif dağıtım ağının ekonomik yararını artırabilir, enerji kalitesini arttırmak için enerji üretiminin rastlantısallığını ve değişkenliğini azaltabilir ve güç sistemlerinin iyileştirilebilirliğini artırabilmektedir [12]. Elektriksel depolama esas olarak süper kapasitör ve manyetik depolama uygulanarak gerçekleştirilir.

Süper iletken manyetik enerji depolaması (SMES): Bir SMES sisteminin enerjisi, esasen bir indüktör olan bir mıknatıstan geçen akım olarak depolanır, bu nedenle, güç sistemi seviyesi simülasyon çalışmaları için SMES için kontrol edilebilir bir akım kaynağı yeterlidir [13].

Süper kapasitör enerji depolama (SES): Süper kapasitörler (SC), elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler (EDLC'ler) veya ultrakapasitörler olarak bilinir. Kapasitansı artırmak için iletken iyonik elektrolit ile iletken elektrot arasında polarize sıvı tabakaları kullanılır. Yüksek güç yoğunluğuna sahip çok daha yüksek bir enerji yoğunluğuna izin verirler, ancak voltaj depolanan enerjiye göre değişir ve daha yüksek bir dielektrik absorpsiyona sahiptir. Bunlar genellikle hibrit bir depolama sisteminde bir akü sistemi ile birleştirilir [10].

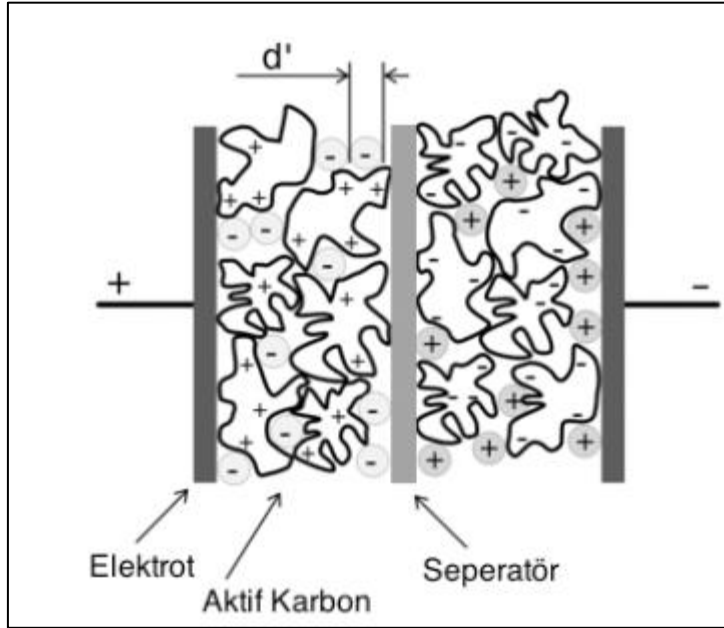
2.2. Süperkapasitörler

Bataryalar, elektrokimyasal deşarj reaksiyonları yoluyla kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürerek çalışır. Bataryalar elektronik şarj ya da malzemeye karşıt iyonların yer değişimiyle alınan elektrik yüklü yığın katı redoks malzemelerini saklar. Bu katı redoks malzemelerindeki yüksek redoks parça yoğunluğu, katılarda iyon difüzyonu ihtiyacı nedeniyle oldukça düşük oranda olmasına rağmen, pillere üstün enerji yoğunluğu kazandırmaktadır. Buna karşılık, elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler (EDLC), elektrot/elektrolit ara yüzünde iyonların elektrostatik emilimiyle yükü depolar. Tamamen elektrostatik bir EDLC, iyon iletken ve elektron yalıtıcı bir elektrolit içine daldırılmış iki gözenekli elektron ileten inert elektrottan oluşur. Bir elektrotun diğerine karşı polarizasyonu üzerine, karşıt işaretin iyonları elektrot üzerine çekilecek ve dış devrede akan elektronik akımla orantılı bir miktarda yüzeyde birikecektir. Bu, ara yüzün çevresindeki bir alan yük bölgesinden oluşan elektriksel çift katman veya Helmholtz katmanını oluşturur; elektrot tarafında bir elektrik alanı şarj bölgesi ve elektrolit tarafında bir iyon alanı şarj bölgesi. Yük depolama mekanizması tamamen elektrostatik ve Non-Faradaik'tir. Bu arayüz boyunca elektrolit veya yüzeydeki bir türe doğru hiç bir yük transferi olmadığı anlamına gelir. Faradaik reaksiyonların bulunmamasından dolayı, elektrotlar bloke olur ve bu nedenle hız, bataryalarda olduğu gibi overpotential aktivasyon ile sınırlı değildir. Bu, yalnızca Ohmik dirençlerle sınırlanan çok hızlı oranlara izin verir. Bu nedenle, bu dirençleri azaltmak ve maksimum oranları sağlamak için mevcut kollektörlere ve hücre yapımına özel dikkat gösterilmelidir [14].

Süper kapasitörler, orta düzey spesifik enerjinin hızlı şarjlı enerji depolama aygıtlarını oluşturmak için piller ve kapasitörler arasındaki boşluğu doldurmak için tasarlanmıştır. Süper kapasitörler, enerji depolama ve dönüştürme sistemlerindeki önemli cihazlardır ve elektrikli araçlarda, kesintisiz güç kaynaklarında (UPS) ve bilgisayar elektroniği ve hücresel cihazların hafıza korumasında kullanılır. Bir süper kapasitör, çok yüksek bir kapasitansa sahip olması nedeniyle geleneksel bir kondansatörden farklıdır. Kapasitörler, elektrokimyasal reaksiyonun aksine statik bir yük vasıtasıyla enerji depolar, pozitif ve negatif plakalara bir voltaj farkı uygulamak, kapasitörü şarj eder. Kondansatörler üç tipe ayrılabilir. En temel tip, kuru ayırıcılı elektrostatik kondansatördür. Bu kapasitör çok düşük bir kapasitansa sahiptir ve sinyalleri filtrelemek ve radyo frekanslarını (RF) ayarlamak için kullanılır. Boyutu birkaç picofarad ile düşük mikrofaraad arasında değişmektedir. Diğer tip,

gücün filtrelenmesi, tamponlanması ve birleştirilmesi için kullanılan elektrolitik kapasitördür. Mikro bantlarla derecelendirilen bu kapasitör, elektrostatik kapasitörün depolama kapasitesinin birkaç katıdır ve nemli bir ayırıcı kullanır. Son tip, elektrolitik kapasitörden farad cinsinden binlerce kez daha yüksek olan süper kapasitördür [30].

Bir süper kapasitör, iki elektrot, elektrolit ve ayırıcı içerir ve elektrolit içine daldırılan elektrotlar süper kapasitörün özelliğinde önemli bir rol oynar. Depolama mekanizmasının farkına bağlı olarak, süper kapasitörler elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler (EDLC'ler) ve psödokapasitörler olmak üzere iki tipe ayrılabilir. EDLC'lerin enerji depolama mekanizması, aktif elektrot malzemelerinin geniş spesifik yüzeyindeki iyonlar ve elektrolit arasındaki elektrostatik etkileşime dayanmaktadır. Çok hızlı şarj boşalma işlemi saniyeler içinde gerçekleşebilir ve EDLC sistemlerinde 100.000'den fazla döngü gerçekleşebilir. Bir EDLC bir elektrotta bir uzay yük katmanı, bir elektrolitte bir difüzyon katman ve bir kompakt Helmholtz katmanı içerir ve kalınlığı yaklaşık 1 nm'dir.



Şekil 2.1. Bir süperkapasitör şeması [43].

Süper kapasitörler, enerjiyi statik elektrik yükü şeklinde depolayabilen geleneksel elektrik kapasitörüne konsept olarak benzer elektronik cihazlardır. Geleneksel kapasitörler sadece çok sınırlı miktarda enerji depolayabilirler ancak süper kapasitörler binlerce kez depolayabilecekleri şarj miktarını yükseltmelerini sağlayan karmaşık elektrokimyasal yapılar kullanır. Cihazlar oldukça hızlı aktive olurlar ve çok hızlı bir şekilde güç absorplayıp

dağıtabilirler. Bununla birlikte, tek bir süper kapasitörün depolayabileceği mutlak enerji miktarı, bir akü sistemine kıyasla küçüktür. Sonuç olarak, genellikle kısa süreli hızlı teslimat güç desteğinin gerekli olduğu yerlerde kullanılırlar. Tekli süper kapasitörler yalnızca düşük voltaj sağlayabilir, bu nedenle pratik uygulamalar için gereken daha yüksek voltajı sağlamak için cihazların seri halde istiflenmesi gerekir [15].

Çizelge 2.1. Depolama teknolojilerinin özelliklerinin karşılaştırılması [42]

	Kurşun Asit Aküler	Süperkapasitörler	Kapasitörler
Spesifik Güç (W/kg)	< 1000	< 10 000	< 100 000
Spesifik Enerji (Wh/kg)	10-100	1-10	<0,1
Döngü Ömrü	1 000	> 500 000	> 500 000
Şarj Zamanı	1-5 saat	0,3-30 saniye	$10^{-3} - 10^{-6}$ saniye
Deşarj Zamanı	0,3-30 saat	0,3-30 saniye	$10^{-3} - 10^{-6}$ saniye
Şarj/Deşarj Verimi	0,7-0,85	0,85-0,98	> 0,95

Süper kapasitörlerin sınıflandırılması

Süperkapasitörler elektrot tasarımına göre 3 gruba ayrılır.

Elektrikli çift katmanlı kapasitörün depolama mekanizması (EDLC): EDLC, dielektrik kapasitörlerin tipik kapasitans mekanizmalarına benzer. Geleneksel kapasitörlerde, kapasitans, iki şarj plakası arasındaki ayırıcıyla ilgilidir ve sınırlı şarj depolaması sağlar. Bununla birlikte, bir süper kapasitör, konvansiyonel kapasitörünki ile benzer şarj / deşarj mekanizmasına sahip elektrotların geniş arayüz alanı sayesinde EDL prensibine bağlı olarak daha fazla enerji depolayabilir. EDLC'de şarj, elektrolit iyonlarının elektrokimyasal olarak stabil aktif madde elektrotu üzerine geri dönüşümlü adsorpsiyonuyla elektrostatik olarak depolanır. Çift tabakanın kalınlığı, elektrolit konsantrasyonuna ve iyonların boyutuna bağlıdır ve konsantre elektrolitler için 5-10 Å'dir [16].

Psödokapasitörün depolama mekanizması (PC): Çift yönlü veya tek yönlü bir Faradaik şarj işlemine (bir kimyasal türün oksidasyonu veya indirgenmesiyle elektrot arabirimi boyunca elektron transferi) dayanmaktadır. Tersine çevrilebilir işlemde, kimyasal reaksiyonlar sırasında (yükseltgenme / indirgenme) yeni kimyasal türler üretilmez; geri dönüşümsüz

Faradaik proseste yeni türler üretilir. Zahiri kapasitif malzemelerin tepkisi, çift katmanlı kondansatörlerin tepkisi ile aynıdır. PC, bir EDLC'nin kapasitesinden çok daha fazla katlanabilir (10-100). Ancak PC'nin güç performansı EDLC'nin performansından daha düşüktür, çünkü daha yavaş olan Faradaik mekanizma şarj ve deşarj sırasında büzülme ve şişme gösterir, bu da düşük çevrim ömrü ve mekanik stabilite sağlamaktadır [17].

Hibrit Kapasitörler: Süperkapasitörler, pillerle kapasitörler arasında EDLC'lere ve PC'lere ayrılabilir orta bir temeli temsil eder. Ana fark, depolama mekanizmalarında yatmaktadır; EDLC'lerde elektrotlar üzerinde kimyasal reaksiyon oluşmazken, elektrot / elektrolit ara yüzünde yükler yükselir. Buna karşılık, PC'ler, elektrot yüzeyinin yakınında meydana gelen redoks reaksiyonlarını başlattıkları için (örneğin EDLC'lere kıyasla) yüksek kapasitans sergilerler. Süperkapasitörlerin enerji yoğunluğuna iki faktör tarafından karar verilir; elektrot kapasitansı ve hücre voltajı. Kapasitanslarını arttırmada etkili bir yöntem olarak, nano boyut ve gözenekli elektrot malzemesini arttırılmış enerji yoğunluğu ile geliştirmeyi düşünülebilmektedir. Alternatif yaklaşım, toplam hücre voltajını arttırmak için potansiyel boşluğu (iki elektrot tipi arasında) kullanabilen iki tipli asimetrik / hibrit Süperkapasitörler oluşturmaktır; yani, sırasıyla PC ve EDLC malzemesi ile pozitif ve negatif elektrotlar üretilir. İki tip asimetrik / hibrit SC vardır. İlk olarak, kapasitör tipi elektrot / kapasitör tipi elektrot süperkapasitörler. İkinci tip kapasitör tipi bir elektrot / pil tipi elektrot süperkapasitörlerdir [18,19].

2.2.1. Süperkapasitörlerde kullanılan elektrolit çeşitleri

Elektrolit, sisteme üç çeşit etki verir:

- Elektrolit iletkenliği ve eşdeğer seri direnç.
- Elektrolit bazlı anyon veya katyon adsorpsiyonu.
- Dielektrik özelliklerle spesifik kapasitansın ve çift katmanın potansiyeline bağımlılığının belirlenmesi [36].

EDLC'lerin hem enerjisi hem de gücü birinci dereceden çalışma voltajı karesine ve dolayısıyla elektrolitin elektrokimyasal stabilitesine bağlıdır, çünkü EDLC elektrotları üzerinde katı elektrolit ara yüzü veya katod elektrolit ara yüzü oluşumu performanslarını ve döngü ömrünü önemli ölçüde azaltacaktır. Bu nedenle optimize etmek için kararlılık en

önemli özelliklerden biridir. EDLC için gerekli olan hızlı ve verimli depolama işlemi, çok çeşitli çalışma sıcaklıklarında düşük viskozite (genellikle yüksek iyon mobilitesiyle ilişkili) ve yüksek iletkenlik (iyon mobilitesi ve iyon konsantrasyonunun katları ile orantılı) elektrolitlerine olan ihtiyacı vurgulamaktadır. EDLC'nin kuvvetlerinden biri olan uzun bir kullanım ömrünü garanti etmek için, elektrolit çözücülerin ve tuzların bütünlüğünün korunmasına ihtiyaç vardır. Sonuç olarak, yüksek (elektro) bir kimyasal stabilite, elektrolit bileşenleri için de çok önemlidir [29].

Bir EDLC'nin performans özellikleri, elektrolitinin doğasını değiştirerek ayarlanabilir. Bir EDLC sulu veya organik bir elektrolit kullanabilir. Genel olarak sulu elektrolitler (örneğin, sülfürik asit, potasyum hidroksit), organik elektrolitler (örneğin, asetonitril) ile karşılaştırıldığında minimum gözenek boyutu için daha düşük gereksinimlere ve daha düşük ESR'ye sahiptir. Bununla birlikte, sulu elektrolitler daha düşük kırılma voltajlarına sahiptir. Bu nedenle sulu veya organik bir elektrolit arasında seçim yaparken, kapasitans, ESR ve voltaj arasındaki değişimler dikkate alınmalıdır. Bu değişimler nedeniyle, elektrolit seçimi genellikle süperkapasitörün amaçlanan uygulamasına bağlıdır [30].

Sulu elektrolitler

Genel olarak, sulu elektrolitlerin, elektrokimyasal davranışın yanı sıra ekonomik ve çevresel etkiler açısından sulu olmayan çözücülere kıyasla birçok avantaja sahip olduğu anlaşılmıştır. Bununla birlikte, sulu elektrolitlerde, suyun gaz üretmek için kolayca elektrolize olması ciddi dezavantajdır. Bu sulu çözeltilerin dar elektrokimyasal potansiyel pencereleriyle ilişkilendirilir ve suyun termodinamik potansiyel penceresinin 1,23 V olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, kapasitörlerde sulu elektrolitlerin kullanımına potansiyel pencerenin uzatılması eşlik etmelidir [31].

Çoğu elektrokimyasal güç kaynağının ortak bir sorunu, ciddi güvenlik risklerine neden olan sıvı elektrolit sızıntısı olabilir. Muhtemel bir çözüm, sıvı elektrolitlerin çeşitli katı elektrolitlerle değiştirilmesidir. Jel polimer elektrolitler, özellikle esnek süper kapasitörler tasarlamak için adayları katı elektrolitler olarak umut vericidir. Süper kapasitörler için jel polimer elektrolitlerin ilginç bir özelliği, kararlı elektrokimyasal potansiyel penceresinin geleneksel sulu elektrolitlerinkinden önemli ölçüde daha yüksek olabileceğidir [32].

Sulu elektrolitte, H_2SO_4 ve KOH gibi konsantre elektrolitler, içsel direnci en aza indirebilir ve mükemmel iyonik iletkenlik ($0,5 - 1 \text{ S / cm}$) veya daha düşük elektrolit direncinden ($1-2 \text{ cm}$) dolayı güç kapasitesini en üst seviyeye çıkarabilir. Organik elektrolitler ile karşılaştırıldığında, sulu elektrolitler nispeten daha küçük iyonik boyut ve daha düşük iç direnç nedeniyle yüksek kapasitans sergiler. Elektrokimyasal kapasitörün direnci, elektrolitin iletkenliğine ve elektrot parçacıklarının gözeneklerinden içeri ve dışarı giren elektrolitlerin boyutuna büyük ölçüde bağlıdır. Aynı nedenlerle, sulu elektrolitler de daha hızlı şarj ve deşarj oranları üretme eğilimindedir. Ek olarak, sulu elektrolitlerin hazırlanması, tutuşabilir ve toksik çözücü olmadığından daha az katı temizleme ve kurutma işlemlerine tabi tutulur. Sonuç olarak, sulu elektrolitlerin fabrikasyon ve malzeme maliyeti, organik elektrolitlere kıyasla çok daha düşüktür. Bununla birlikte, sulu elektrolitlerin ana dezavantajı, nispeten küçük voltaj pencereleridir ve bu, suyun 25°C 'de $1,23 \text{ V}$ ile elektrolizi ile sınırlıdır [33].

Organik elektrolitler

EC hücre voltajı, yüksek potansiyellerde elektrolit ayrışması ile sınırlıdır. Buna göre, elektrolit stabilize voltaj penceresi ne kadar büyükse, süper kapasitör hücre voltajı da o kadar yüksek olur. Sulu ortamdan organik elektrolitlere geçiş, hücre voltajını EDLC'ler için $0,9 \text{ V}$ 'den $2,5-2,7 \text{ V}$ 'a çıkarmıştır [34]. Organik elektrolitler ile asetonitril (AN) ve propilen karbonat (PC) standart çözücülerdir. Kullanılan tuzlar arasında alkali ve üçüncül alkilamonyum katyonları ve çoğunlukla BF_4^- anyonları bulunur. Organik elektrolitler ile asetonitril (AN) ve propilen karbonat (PC) standart çözücülerdir. AN elektrolit, yüksek iletkenliği 60 mS/cm ' e ulaşması nedeniyle yüksek güçlü EC'ler için mükemmeldir. Güvenlik ve toksisite nedenlerinden dolayı, düşük iletkenlik nedeniyle PC'lerde güç düşüşleri olsa bile yer değiştirilebilmektedir [35].

İyonik sıvılar

İyonik sıvılar elektrolitleri toksik değildir, yanıcıdır ve en geniş çalışma voltaj aralığı $0-5 \text{ V}$ arasındadır. İyonik sıvı elektrolitler, oda sıcaklığında çözücüsüz erimiş tuzların sıvı bir formudur [36]. Kullanılabilir gerilim penceresini daha da genişletmek için iyonik sıvılar (IL) elektrolitler olarak giderek daha fazla araştırılmaktadır. Ayrıca, uçuculuk ve yanmazlık nedeniyle çok daha fazla güvenlik avantajı sunarlar. Oda sıcaklığında yüksek viskozite ve

düşük iletkenlik, ortam koşullarında kullanım için, oluşan iyonların dikkatlice seçilmesini gerektiren bir engeldir. Solventsiz oldukları sürece, geleneksel seyreltilmiş elektrolitlerden uzak, sadece iyon içeren ortamlardır. Özellikle elektrikli çift tabakanın arayüzlerdeki yapısı, elbette, EDLC'lerde kullanıldığında yük depolanmasını ciddi şekilde etkilemektedir [35].

2.2.2. Süperkapasitörlerde kullanılan ayırıcılar

İki elektrot arasında işlev gören bariyer ayırıcı olarak adlandırılmaktadır. Temel ve hücre sürdürme işlevlerini yerine getirir. Düşük kaliteli ayırıcılar, ek direnci uyararak genel hücre performansına olumsuzluk verebilir. Ayırıcılar [37] :

- Ayırıcılar iletken olmamalıdır.
- Elektrolit iyon geçirgenliği ile minimum iyonik direnç göstermelidirler.
- Mekanik direnç göstererek hücrede meydana gelen basınç ve hacim değişikliklerine karşı gelmelidir. Bu değişiklikler hücrenin şişmesine neden olabilir
- Ayırıcılar, elektrolit tarafından ıslanma kolaylığına sahip olmalıdır.

Ayırıcılar, cam, kağıt, seramik vb. gibi malzemeleri içerebilir. Ayrıca, düşük maliyetli, gözenekli ve esnek özellikli polimer bazlı ayırıcılar, süper kapasitörlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu polimer bazlı ayırıcılar, elyafı ve monolitik ayırıcılar olarak sınıflandırılır. Süper kapasitörler için kullanılan polimerik ayırıcılar polipropilen, polipropilen-karbonat, poliviniliden diflorür, polietilen ve poliamittir. Bu polimerler arasında, polipropilen, ıslanabilirlik kolaylığı nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Süper kapasitördeki ayırıcı varlığı, herhangi bir kimyasal değişime maruz kalmadan yumuşak iyon taşınmasını sağlar. Polimer, düşük maliyetleri, işlem kolaylığı, erişilebilirliği ve çok yüksek mekanik ve kimyasal direncinden dolayı ayırıcı işlevsellik konusunda umut verici olmaktadır. Ancak farklı elektrolitlerdeki ıslanabilirlikleri ve nemin giderilmesi sınırlamaya neden olmaktadır (çoğunlukla polipropilen). Bu sınırlamalardan kaçınmak için, plazma teknolojisini kullanarak polimerin yüzey modifikasyonu bildirilmiştir. Plazma teknolojisi ile yapılan yüzey modifikasyonlarının yanı sıra, polimerin yüzey temizliği ve ıslanabilirlikteki iyileşme gibi kimyasal ve fiziksel yüzey özelliklerini değiştirebilecek başka olası değişiklikler de vardır. Bu nedenle, ayırıcının rolü bir süper kapasitörün performansını belirlemede önemlidir [16,38].

2.2.3. Süper kapasitör elektrotları için kullanılan materyaller

Bir süperkapasitörün yük depolama ve kapasitansı büyük ölçüde elektrot malzemelerine bağlıdır. Bu nedenle, yeni tasarlanmış malzemelerin yüksek kapasitanslı ve geleneksel malzemelere göre yükseltilmiş performansla kullanılması, cihazlar için en büyük amaçtır. Bir süperkapasitörün kapasitansı, özel elektrot malzemeleri için etkili alana bağlıdır. Ayrıca, tüm etkili alanın, elektrolit ve elektrot malzemesinin etkileşimi için tamamen erişilebilir olmadığının belirtilmesi de önemlidir; bu, farklı malzemeler için kapasitansın, etkili yüzey alanı ile doğrusal olarak orantılı olmadığını gösterir. Böylece, elektrokimyasal olarak erişilebilir alan, elektrokimyasal aktif yüzey alanı olarak adlandırılabilir [28].

Elektrik enerjisinin depolandığı süperkapasitörlerdeki ana madde olan elektrot malzemeleri, elektrokimyasal performanslarına, üretim maliyetlerine ve işlenebilirliklerine etki edeceklerinden, süperkapasitörlerde en çok incelenen konu haline gelmiştir [39].

Süper kapasitörlerde en çok kullanılan elektrot malzemeleri arasında, iletken polimerler, özellikle polianilin (PANI), yüksek enerji yoğunluğu, hızlı doping / katlama işlemi, basit hazırlık ve düşük maliyet gibi diğerlerine göre avantajları nedeniyle daha fazla ilgi çekmiştir. Maalesef, zayıf döngüsel stabilite, PANI'nın şişmesi/büzülmesi nedeniyle hacim değişikliklerine neden olduğu ve karşı iyonların yerleştirme/ ayrılma işlemi sırasında polimerin omurgasını tahrip ettiği için, pratik uygulamasını sınırlar [40].

Karbona dayalı elektrot malzemeleri

Çeşitli modifikasyonlardaki karbon, elektrokimyasal kapasitörlerin elektrotları için en sık kullanılan elektrot malzemesi olmaktadır. Karbon kullanımının nedenleri, düşük maliyetli, yüksek yüzey alanı, bulunabilirlik, yerleşik elektrot üretim teknolojileri gibi çok çeşitlidir. Karbon, toz, dokuma kumaş, keçe veya elyaf olarak $2500 \text{ m}^2 / \text{g}$ 'ye kadar spesifik bir yüzey alanına sahiptir [41].

Aktif Karbon

Süper kapasitörler için umut vaat eden malzeme, geniş bir yüzey alanı, iyi elektrik performansı ve uygun maliyet sunan aktif karbondur (AC). Aktif karbonlar genellikle fiziksel (termal) veya kimyasal adımlarla çeşitli karbonlu malzemelerden (yani atık, kömür,

findık kabuğu ve odun) yapılıdır. Fiziksel aktivasyon, karbon öncüllerinin indirgeyici ve oksitleyici ajanların (yani, hava, CO₂ ve buhar) yardımıyla yüksek sıcaklıklarda (700-1200 ° C) ısıtma işlemi görmesini tarif eder. Kimyasal işlem, aktivasyon yöntemine ve üretimde kullanılan öncüllere bağlı olarak, oksiasit, potash, hidroksit veya metal klorür gibi kimyasal maddeler kullanılarak düşük sıcaklık koşullarında (400-700° C) gerçekleştirilir. AC'lerin yüzey alanını 3000 m²/g kadar arttırmak ve elektrokimyasal özelliklerini (toplam kapasitans, gerçek zamanlı sabit, gravimetrik kapasitans, enerji yoğunluğu ve elektriksel iletkenlik) geliştirmek için kayda değer teknik gelişmeler sağlanmıştır [47].

Aktivasyon sürecinde oluşturulan aktif karbonların gözenekli yapısı mikro, mezo ve makro gözenekler olarak sınıflandırılabilir. Spesifik yüzey alanı ve aktif karbon için kapasitans arasında birçok tutarsızlık vardır (örneğin, grafen durumunda, Grafen oksitinin azaltılması işlemi sırasında düşük yüzey alanıyla sonuçlanan ve kontrol edilemeyen bir gözenek büyüklüğü dağılımı ile sonuçlanan kapasitansı düşüren tabakalar) aglomera yapar. Yüksek derecede elverişli bir yüzey alanı (3000 m²/g) koşullarında bile, EDLC teorik kapasitansından (15-25 mF cm⁻²) düşük, <10 mF cm⁻² değerinde önemsiz bir spesifik kapasitans elde edilmiştir [17].

Her ne kadar EDLC performansı mevcut yüzey alanına dayansa da gözenek boyut dağılımı, yapısı ve şekli gibi diğer parametreler; yüzey işlevselliği ve iletkenliğin tümü EDLC'nin elektriksel özellikleri üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Ba ve arkadaşları incir atığının kimyasal aktivasyonunu kullanarak süper kapasitör elektrotları için biyolojik olarak uygun maliyetli gözenekli karbon mimarileri geliştirmişlerdir. Bu yeni üretilmiş gözenekli malzeme mükemmel yüzey alanı (2000 m² / g) ve iyi düzenlenmiş mikro, mezo ve makro gözeneklerle yüksek gözeneklilik sergilemiştir. Bu malzeme, sırasıyla 0,5 ve 20 A/ g akım yoğunluklarında 340 ve 217 F / g spesifik kapasitansları ve ayrıca önceden bildirilen, ticari olarak mevcut süperkapasitörlerden daha yüksek enerji ve güç yoğunluklarını sergilemiştir [48,49]. Ayrıca, malzeme 10.000 döngüden sonra % 99'dan fazla kapasitif tutma ile olağanüstü yüksek stabilite göstermiştir. Yüksek kapasitans değeri, üç gerçekliğe aktarılabilir:

- Şarj / deşarj sırasında yüksek iyonik difüzyon sağlayabilen grafen gibi yüksek spesifik yüzey alanı, > 2000 m² / g ve nano-trombosit mikro yapılarının kombinasyonu
- Yüksek kapasitans ve yüksek oran performansı veren hiyerarşik gözeneklilik

- Elektrot malzemesinin mükemmel elektriksel iletkenliği. Elde edilen sonuçlar, aktif karbonların elektrik performansının, elektrot malzemesinin mükemmel elektriksel iletkenliği olduğunu açıkça ortaya koymaktadır [50-52].

Karbon nanotüpler

1991'deki keşiflerinden bu yana, Karbon nanotüpler (CNT'ler) yapısal uygulamaları, elektriksel ve mekanik özellikleri nedeniyle çeşitli uygulamalar için, örneğin kirlilik kontrolü, ayırma ve enerji depolaması için ümit verici materyaller olarak büyük ilgi görmüştür. Genel olarak, CNT'ler iki tipte sınıflandırılabilir. Silindirik formda kıvrılmış tek bir grafit levha, tek cidarlı bir CNT (SWCNT) oluşturur ve çok cidarlı CNT'ler (MWCNT'ler), farklı çaplarda birçok konsantrik SWCNT içerir. CNT'lerin yüksek akım yükleri altında kararlılıkları ve düşük iç dirençleri sayesinde onları mükemmel polarize edilebilir elektrotlar yapmakta ve bu nedenle birçok çalışmada hem SWCNT'ler hem de MWCNT'ler elektrokimyasal süper kapasitör elektrotları olarak tartışılmıştır. Ayrıca, nanoboru yapıların kombinasyonları, süper kapasitörler için üç temel nedenden ötürü yeni yollar açabilir:

- Nanotüplü aktif parçacık yüzeyleri, aktif karbonlar gibi karbon bazlı malzemelerinkilerden daha yetkindir
- Nanotüpler tarafından oluşturulan mezoporoz matrisi, iyonların kompozitlerin aktif yüzeylerine difüzyonunu hızlandırır
- Nano boru şeklindeki malzemeler, şarj etme ve boşaltma sırasında volümetrik değışiklikler için esneklikleri ve kolay saklama mekanizmalarıyla karakterize edilebilir olduğundan döngüsel performans çarpıcı bir şekilde geliştirilebilir [17].

CNT'ler, hafiflikleri, içsel esneklikleri, yüksek yüzey alanları ($1600\text{m}^2\text{ g}^{-1}$) ve elektrik iletkenlikleri (105 S cm^{-1}) nedeniyle öne çıkan bir SC elektrot malzemesidir. Ancak, performansları, mikropor ve iç dirençten büyük ölçüde etkilenir. Gerçek kapasitansı teorik olarak öngörülen olandan azaltabilir. Bu nedenle, araştırmacılar şimdi sinerjik etkilerinden yararlanmak için esnek karbon fiber (CF) hibrid elektrotlar (CF-CNT) geliştirmeye çalışıyorlar. Çeşitli koşullar altında elektrokimyasal performans özelliklerini koruyan enerji depolaması için esnek bir elektrot malzemesini imal etmek için, CF, CNT ve grafen kombinasyonuyla bir 3D kompozit mimarinin geliştirilmesi oldukça arzu edilmektedir.

Xiong ve arkadaşları elektroforetik biriktirme ve kimyasal buhar biriktirme kullanılarak CF üzerinde büyütülmüş grafen oksit (rGO) karbon nanotüpleri üzerinde çalışmışlardır. Bildirilen kompozit, saf CF'nin 4 katı olan 203 F / g spesifik kapasitans göstermiştir. Bu hibrid ayrıca çeşitli bükülme açılarında yüksek elektrokimyasal kararlılık sergilemiş ve mükemmel süper kapasitör performansı ile doğrudan bağlayıcı olmayan ve esnek bir elektrot malzemesi olarak kullanılabilir [53].

Grafen

Grafen, bir petekli tek tabakada sp^2 - bağlanmış karbon atomlarının yapısal bir düzenlemesidir. Sadece karbon içermesine rağmen, atomları farklı şekillerde düzenlemek, özelliklerini geniş aralıklar içinde ayarlamaktadır. Grafen ayrıca enerji depolama uygulamaları için son zamanlarda çok popüler bir malzemedir. Aynı zamanda yüksek iletkenliğe, geniş yüzey alanına, esnekliğe ve kimyasal stabiliteye sahiptir. Son zamanlarda, grafit oksitten (GO) grafen bazlı malzeme düşük miktarlarda büyük miktarlarda üretilebilir ve daha sonra geniş bir yüzey alanı elde etmek için termal veya kimyasal olarak azaltılabilir. Grafen ayrıca doğrudan kimyasal buhar biriktirme ile yetiştirilebilir, ancak etkin maliyet çok daha yüksektir [54].

Yeni ultra ince azot katkılı grafitli karbon nanokajları, orta dereceli grafitleme, yüksek yüzey alanı, iyi mesoporosite ve mükemmel hız özelliğine sahip süper kapasitör için kullanılan en değerli ilerlemeli elektrot malzemeleridir [55].

İyonik sıvı elektrolitler, sulu elektrolitler ve organik elektrolitler kullanan grafen bazlı SC'lerin sırasıyla 75, 135 ve 99 F / g spesifik kapasitanslarına sahip oldukları bulunmuştur. Düşük bir aglomerasyon ile azaltılmış grafen, maksimum sulu bir elektrolitte 28,5 W h / kg enerji yoğunluğuna ve 205 F / g maksimum kapasitansa ulaşmıştır [56].

Grafen, sadece elektroaktif malzemenin elektriksel iletkenliğine katkıda bulunmayacak, aynı zamanda iyon difüzyonu için açık kanallara da katkıda bulunabilecek ince 2B yapısı nedeniyle ünlüdür. Bununla birlikte, grafenin ideal 2D yapısından daha fazla, yapısal ve kimyasal düzensizlikler, nano-kompozit matris boyunca yüksek bir mekanik kararlılık ve kolay yük transferi elde etmek için ikinci birleştirme bileşeni ile etkili etkileşimlerden sorumludur [57].

Grafen, enerji depolanması ve dönüşümü için çeşitli nanokompozit tipleri için bel kemiğidir. PANI'nın grafenli nanokompozitleri, PANI zincirlerinin mono tabakalarının grafen tabakaları ile oldukça ayrıldığı, katmanlı bir yapının oluşmasına neden olur. Bu, grafen düzenlemesi boyunca iyon difüzyonunu kolaylaştırabilir ve elektrik iletkenliğini büyüklük sırasına göre arttırabilir, iç iR düşüşünü önemli ölçüde azaltır [58].

İşlevselleştirilmiş yüzeye sahip grafen polimerleşme sırasında çekirdeklenme sürecine katkıda bulunabilir. Bu, zinciri grafen katmanına kovalent olarak bağlarken, polimer zinciri büyümesini kontrol edebilir. Bu özellik, süper kapasitör uygulaması için PANI'nın elektrokimyasal erişilebilirliğini arttırmak için fonksiyonel olarak grafen üzerine dikey olarak hizalanmış PANI'nın büyütülmesi için kullanılmıştır [59].

Metal oksitler

Nikel oksitler (NiO), kobalt oksit (Co_3O_4), rutenyum oksit (RuO_2) ve mangan dioksit (MnO_2) gibi geçiş metali familyasından birçok oksit, gözenekli yapıları nedeniyle yoğun olarak süper kapasitör elektrot malzemeleri olarak incelenmiştir, yüksek yüzey alanlarından ve gözenek büyüklüğü dağılımlarından dolayı ümit vaat eden elektrot malzemeleri olmuşlardır. Elektrotlar ve elektrolitler arasındaki etkili etkileşimler, yığın elektrottaki ve elektrot / elektrolit arayüzündeki iyonik türler için hızlı bir aktarım hızı ve yüksek spesifik kapasitans sağlamaktadır. Metal oksitlere ek olarak, MnO_2 - grafen gibi diğer malzemelerle metal oksitlerin kompozitleri de süper kapasitör uygulamaları için geniş ölçüde çalışılmıştır [17].

RuO_2 (ve ayrıca IrO_2) elektrotlarının çevrimel voltammogramı neredeyse dikdörtgen şeklindedir ve iyi bir kapasitör davranışı sergilemektedir. Bununla birlikte, CV'nin şekli saf çift katmanlı şarjın bir sonucu değil, metalik okside meydana gelen bir dizi redoks reaksiyonunun bir sonucudur. Ru'nun değerlik durumu, 1 V'tan çok az yüksek bir potansiyel pencere içinde III'den VI'ya değişebilir [41,44].

Nispeten düşük sıcaklıklarda hazırlanan RuO_2 için 750 F/g'ye kadar çok yüksek spesifik kapasitans bildirilmiştir. RuO_2 veya IrO_2 gibi metal oksitler, uzay veya askeri uygulamalar için kullanılan elektrokimyasal kapasitörlerde elektrot malzemeleri olarak tercih edilmektedir.

Düşük dirençle birlikte yüksek spesifik kapasitans, çok yüksek spesifik güçlere yol açmıştır. Bununla birlikte bu kapasitörlerin çok pahalı olduğu ortaya çıkmıştır. Kapasitör maliyetinin kaba bir şekilde hesaplanması, maliyetin % 90'ının elektrot malzemesinde bulunduğunu göstermiştir. Ek olarak, bu kapasitör malzemeleri sadece sulu elektrolitler için uygundur, bu nedenle nominal hücre voltajını 1 V ile sınırlandırmaktadır [45,46].

İletken polimerler

İletken polimerler (CP'ler), konjuge bir bağ matrisi ile elektrik ileten organik polimerlerdir. Son yirmi yılda, metal oksitlere göre daha yüksek enerji yoğunluğu, düşük maliyetli ve geri dönüşümlü Faradaik redoks özelliklerinden dolayı, çeşitli süper kapasitör uygulamalarında kullanım için CP'ler kapsamlı bir şekilde çalışılmıştır. CP'ler arasında, polianilin (PANI), poliprol (PPy) ve polietiyo türevleri, yüksek iletkenlikleri ve düşük maliyetleri nedeniyle özellikle süper kapasitör elektrot malzemeleri olarak incelenmiştir. CP'lerin morfolojisini optimize etmek, elde edilen SC'lerin elektrokimyasal performansı için önemli bir faktördür. Daha önceki çalışmalarda, çeşitli şekillerde (örneğin, nanorods, nanosheets ve nanowalls) CP'ler geliştirilmiş ve enerji depolama seçenekleri olarak etkili bir şekilde uygulanmıştır. Nano mimarilere sahip olan CP'ler, içsel iletkenliği, yüksek yüzey / hacim oranı ve nano ölçekli yüzey etkileşimleri nedeniyle nihayetinde iyi performanslara neden olan yüksek yüzey alanına ve yüksek gözenekliliğe sahiptir [17].

Polianilin nano kompozitlerine benzer şekilde, esnek süper kapasitörlerin hazırlanmasında polimer matrisinin kullanışlılığı üzerinedir. Bu bağlamda, en azından geleneksel iletken polimerler benzer şekilde nanokompozit mimaride kullanılmaktadır. Bununla birlikte, diğer bileşenlerin (metal oksitler ve karbon nanomalzemeleri) polimer zincirleriyle kimyasal etkileşimi nedeniyle, iletken polimer seçimi süper kapasitörlerin tasarımı için önemli olabilmektedir.

PEDOT, örneğin, yüksek bir elektrik iletkenliğine sahiptir, ancak elektrokimyasal etkinliği, süper kapasitör gereksinimlerini karşılayacak kadar güçlü değildir. Sorunlar arasında düşük spesifik kapasitans, düşük hız kapasitesi, kolay şişme ve zayıf yapısal kararlılık bulunmaktadır. Bu nedenle, süper kapasitörlerin üretimi için PEDOT kullanan çalışmaların çoğu, metal oksitler gibi başka bir bileşene katkılандırılmıştır [32].

Poliprol, PANI'ya çok benzer, PANI'ninkinden daha az olsa da, yüksek bir spesifik kapasitans sağlar. Bununla birlikte, bazı durumlarda poliprolün elektrokimyasal performansı, çevrimsel voltammogramlardaki farklı redoks piklerinin yokluğunda ideal bir zahiri kapasitif davranışa daha yakındır. PANI gibi, poliprol, spesifik kapasitansın yüksek değerlerini sağlamak için zahiri kapasitans ile metal oksitler ile birleştirme için mükemmel bir yetenek sergilemiştir. PANI ve poliprolün benzerlikleri temel olarak nanokompozit içindeki polimer matrisi tarafından oluşturulan benzer mimaride yatmaktadır [60].

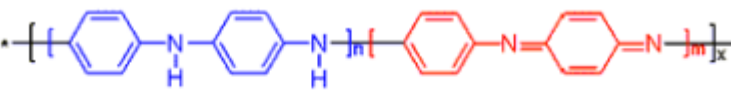
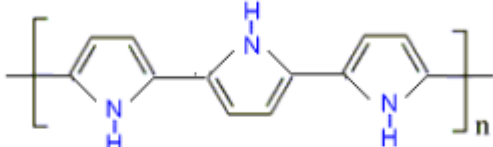
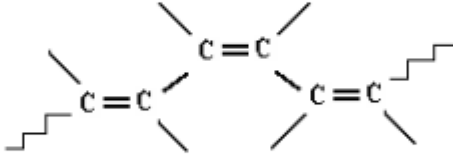
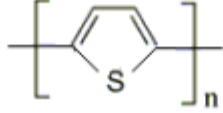
Enerji depolamak için polimerlerin iletkenliği (pil, süperkapasitör, vb.) ile ilgili yaygın bir sorun, yük taşıyıcıların dopant olmaları ve polimer zincirinde depolanmaları nedeniyle kendiliğinden boşalma olabilmesidir. Bu, karşı iyonların kafes içinde güvenli bir şekilde depolandığı inorganik elektroaktif malzemelerden farklıdır. Şarj taşıyıcıları hücre depolandığında elektrolitin içine salınabilir. Bu başarısızlık, poliasetilen gibi bazı iletken polimerler için son derece şiddetlidir ancak poliprol ve polietiyofen için orta düzeydedir. Konvansiyonel iletken polimerler arasında, PANI'nın kendiliğinden boşalması konvansiyonel iletken polimerler arasında en düşüktür [32].

2.3. İletken Polimerler

İletken polimerler, diğer organik bileşiklere kıyasla makul derecede iyi iletkenlik, stabilite, hazırlık kolaylığı, uygun fiyat ve redoks özellikleri nedeniyle araştırmacılar arasında büyük ilgi uyandırmıştır. Özellikle, iletken polimerlerin elektronik ve elektrokimyasal özellikleri, fotovoltaiik hücreler, organik ışık yayan diyot ve sensörlerdeki uygulamaları bulmalarını sağlamıştır. İletken polimerler arasında, polianilin çok dikkat çekmiştir ve polimer ile doğal haliyle veya işlevselleştirilmiş formunda yoğun araştırma çalışmaları yapılmıştır. Bunun temel nedeni, polianilin ve bunun türevlerinin veya kompozitlerinin veya diğer malzemelerle birlikte polimerlerin oksidatif polimerizasyon ile kimyasal veya elektrokimyasal olarak sentezlenmesinin kolay olmasıdır [66].

İletken polimerler, uygun bir reaktif ile konjuge π bağlaına sahip monomerin indirgenmesi ya da yükseltgenmesiyle elde edilir. Bu işlem dop etme (katkılama), kullanılan molekül ya da molekül ise dopant olarak adlandırılır. Genellikle indirgeyici dopant olarak sodyum naftalid oksitleyici dopant olarak da; FeCl_3 , I , AsCl_5 , NOPF_6 ; kullanılmaktadır. Katkılama ile iletkenlik önemli ölçüde artmaktadır [76,77].

Çizelge 2.2. Konjüge yapıya sahip bazı iletken polimerler ve kimyasal formülleri [78]

Polimer	Yapısı
Polianilin	
Polipirrol	
Poliasetilen	
Poli(p-feniler)	
Politiyofen	

Elektriksel olarak iletken polimer (ECP) malzemelerindeki yük depolama mekanizması, polimer zincirinin oksidasyonundan (veya indirgenmesinden) kaynaklanan yapısal kusurların (polaronlar ve bipolaronlar) oluşturulmasına dayanır. P veya n doping terimi, sırasıyla nötr bir polimerin oksidasyonunu veya indirgenmesini belirtir. Aygıtları tasarlarken çeşitli yapılandırmalar yapılabilir:

- Aynı p-katkılı polimeri kullanan iki elektrot (tip I);
- Her elektrotta farklı bir p-katkılı polimer (tip II);
- Negatif elektrotta n katkılı bir polimer ve pozitif elektrotta p katkılı bir polimer (tip III).

Tip III sistemleri dışında, voltaj, enerji yoğunluğu ve güç bakımından performans oldukça sınırlıdır. Bu dezavantajların yanı sıra, sentez maliyetleri hala çok yüksektir ve elektrotun malzeme kaybı ve polaronların sıkışması nedeniyle mekanik olarak parçalanması şarj-deşarj döngüleri sayısı sınırlamaktadır (<10.000). Bu nedenle, endüstriyel bakış açıları bu tür cihazlarla sınırlıdır. Bu nedenle birkaç grup, daha az çevrim kaybı olan hibrit cihazlarda aktif

karbon bazlı negatif elektrotlarla birlikte p-katkılı polietiyofenler pozitif elektrotlar kullanmıştır [75].

Son araştırmalar, iletken polimerlerin de süper kapasitörler ve fotovoltaik sistemler şeklinde enerji depolamak için kullanılan cihazlarda ortaya çıkacak şekilde ayarlandığını göstermiştir. Bu uygulamalara yoğun ilgi, elektrikli araçlardaki gelişmeler ve genel olarak alternatif enerjiden kaynaklanmaktadır. Süper kapasitörler, 50 F / g (veya 30 F / cm³) veya daha yüksek bir yük depolayabilen cihazlardır. Bu yüksek depolama kapasitesi ve yüksek güç yoğunluğu sağlama yeteneği elektronik cihazlarda ve elektrikli araçlarda kullanılabilir.

Polianilin, poliproller, politiyofenler ve polifenilen vinilleri [67,68] iletken polimerler ailesinde en çok çalışılan malzemeler arasındadır. Bununla birlikte, PANI muhtemelen çözeltilerden ince filme dönüştürülebilmesi, yüksek çevresel stabilite sergilemesi, düşük sentetik maliyeti ve morfolojik, elektriksel ve optik özellikleri doping ve deprotonlama ile kontrol edilebildiği için muhtemelen en önemli endüstriyel iletken polimerdir [69-71].

PANI'nın bu benzersiz özellikleri, enerji depolaması (hafif piller, kapasitörler) enerji dönüşümü (fotovoltaik hücreler), optik sinyal işleme (ışık yayan iyodürler) ve elektrokatiz gibi alanlarda uygulamalarını gerektirmiştir [72,73].

2.3.1. Polianilin ve sentezi

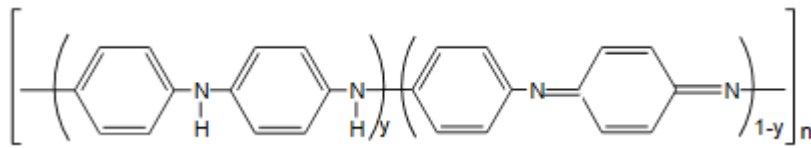
Polianilin (PANI), 1860'larda pamuk boyası olarak erken kullanımdan söz edilen anilin siyahlarının sentezinden bu yana bir yüzyıldan fazla bir süredir bilinmektedir. Birinci Dünya Savaşı öncesi özelliklerinin sistematik olarak incelenmesi, bir anilin oktamer yapısının Green ve Woodhead'in önerisine ve çeşitli oksidasyon durumlarının varlığına yol açtı. 1980'lerin ortalarında MacDiarmid ve iş arkadaşları tarafından yapılan araştırmalarla özellikle emeraldin tuzu (ES) formunun elektriksel iletkenliğini keşfedene kadar takip eden 70 yıl boyunca nadiren çalışmalar yapılmıştır [65].

PANI, iletken elektroaktif polimerler arasında benzersizdir, çünkü asit veya baz ile muamele edilerek baz ve tuz formları arasında hızlı bir şekilde dönüştürülebilir. Bu tersine çevrilebilir redoks ve pH-anahtarlama özellikleri, ES'nin elektrik iletkenliği, sentez kolaylığı ve

ucuzluğu ve iyi çevresel stabilitesi ile PAN'nin, son on yılda en kapsamlı şekilde çalışılan organik polimer iletkenliği ve geniş bir aralıkta olmasını sağlamıştır [64].

Polianilinin yapısı

Benzoid ve oksidize kinoid birimlerinden oluşan karışık bir oksidasyon durumu polimeri olarak PANI'nın ortalama oksidasyon durumu, $1-y$ olarak ifade edilir; buradaki y değeri, Şekil 2.2'de gösterilen üç ayrı PANI oksidasyon durumunun her birinin varlığını belirler. tamamen indirgenmiş lökoemeraldin (LE) olarak, $1-y = 0$, yarı okside edilmiş zümrüt baz (EB) burada $1-y = 0.5$ ve tamamen okside pernigranilin (PE) burada $1-y = 1$ [15] olarak kabul edilir. Oda sıcaklığında yüksek stabilitesi nedeniyle en kullanışlı polianilin formu, alternatif olarak değişen iki benzoid ünite ve bir kinoid üniteden oluşur ve yarı iletken olduğu bilinmektedir [74].



Şekil 2.2. Polianilinin farklı oksidasyon durumları ($y = 1$: lökoemeraldin, $y = 0.5$: emeraldine ve $y = 0$: pernigranilin [66])

PANI en yaygın olarak, asidik çözelti içinde ilgili anilin monomerlerinin kimyasal veya elektrokimyasal oksidatif polimerizasyonu yoluyla hazırlanır. Bununla birlikte, şu an dahil olmak üzere bir dizi polimerizasyon tekniği geliştirilmiştir.

1. Elektrokimyasal polimerizasyon
2. Kimyasal polimerizasyon
3. Fotokimyasal olarak başlatılmış polimerizasyon
4. Enzim katalizli polimerizasyon
5. Elektron alıcısı kullanan polimerizasyon [64]

Yapılan bu tez çalışmasında kimyasal polimerizasyon yöntemi kullanılmıştır.

Kimyasal polimerizasyon

Kimyasal polimerizasyon için, oksitleme kuvveti çözeltideki kimyasal bir oksidan tarafından sağlanır. En yaygın olarak kullanılan kimyasal oksidan, sulu amonyum persülfat,

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, PANI / HA ürününde dopant anyonları (A^-) olarak $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ 'nin birleşmesi olmuştur. Asidik koşulları ($\text{pH} \leq 3$) genellikle anilin suda çözünmesini sağlamak ve istenmeyen dallanmış ürünlerin aşırı oluşumunu önlemek için gereklidir. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ / anilin molar oranı $< 1,2$ kullanılır. $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ anyonu iki elektronlu bir oksitleyici (alıcı) olduğundan, bu polimerizasyon sırasında her iki anilin monomerinden biraz iki elektronun uzaklaştırıldığını gösterir.

Kimyasal polimerizasyon yöntemi ile daha fazla polimer elde edilebildiğinden en fazla tercih edilen polimer sentez yöntemidir. Uygun bir çözücüde çözünen monomer asit, baz ya da tuz kullanılarak indirgenme ya da yükseltgenmeyle polimerleştirilir. İstenilen miktar ve makul bir maliyetle elde edimesinin yanında yükseltgenme basamağının kontrol edilememesi ve oluşan ürünün saf olmaması gibi dezavantajları da bulunmaktadır. İletken polimerin elde edilmesi sırasında kullanılan katalizörün ve doping maddesinin de önemli etkisi bulunmaktadır [79].

2.4. Enerji Depolama Mekanizmaları İçin Karakterizasyon Teknikleri

Süperkapasitörlerin performansı, hücre kapasitansı, seri direnç, enerji yoğunluğu, zaman ve çalışma voltajı gibi parametreler kullanılarak değerlendirilebilir. Bu üç tekniğin temel amacı, enerji depolama cihazlarının elektrokimyasal özelliklerini farklı bakış açılarından değerlendirmektir. Örneğin, döngüsel voltammetride (CV), sabit tarama hızı ve potansiyeli kullanılarak akım ölçülür, galvanostatik şarj / deşarj (GCD) akım yoğunluğu ve sabit potansiyel kullanır ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) empedans veya kapasitans kullanır. Süperkapasitörlerde, GCD elektrokimyasal davranışın değerlendirilmesi için en güvenilir parametredir [20].

2.4.1. Dönüşümlü voltametri (CV)

Çevrimsel voltammetri (CV) elektrokimyada operatif bir tekniktir. Uygulanan bir voltaj Nernst denklemi tarafından öngörülen voltajın üzerinde olduğunda üretilen akımı ölçer. Enerji depolama cihazlarının elektriksel performansını göstermek için yaygın olarak kullanılmıştır. CV mekanizması, elektrotlara doğrusal voltajın taranmasını takip eder. Kısacası, pozitif voltaj taraması belirli bir voltaja (0-0,8 V) şarj olur ve maksimum voltaj elde edildikten sonra, işlem derhal boşaltma için tersine çevrilir. CV, enerji depolama

cihazlarının mekanizmasını değerlendirmek için önemli bir tekniktir, çünkü ileri taramada bir tür üretebilir ve birkaç saniye içinde ters taramaya sokabilir. CV, üç elektrot (çalışma, referans ve sayaç) prensibi ile çalışan elektrotlar için çok iyi bir tekniktir. Elektrokimyasal kapasitörlerin elektrokimyasal performansı, uygulanan voltaj ve akım tepkisi kullanılarak değerlendirilebilir [21,22]. CV eğrileri tarafından sağlanan bilgiler, esas olarak farklı voltaj tarama hızlarında ve değerlendirilen kapasitanslarda bir dizi CV verisi ve değerlendirilmiş kapasitanslar, şarj etme ve boşaltma işlemleri sırasında kapasitif veya faradik gibi elektrokimyasal reaksiyon tipini tanımlamayı mümkün kılar. Çoğu durumda, voltammogram yavaş multielektron transferleri ile değiştirilebilir; Böylece bu elektron transfer reaksiyonları, spesifik reaksiyon tiplerini kolayca ayırt edebilir [23].

2.4.2. Galvanostatik şarj / deşarj testi (GCD)

Galvanostatik şarj / deşarj kapasitans, enerji yoğunluğu, güç yoğunluğu, ESR ve döngü kararlılığı gibi bir dizi süperkapasitör performans parametresini değerlendirmek için geleneksel bir yöntemdir. GCD süreci, zamana göre duyarlı potansiyeli izler ve bir elektrokimyasal olgunun süperkapasitör elektrot malzemesinde meydana gelmesiyle ilgili bilgileri hesaplar. Genel GCD ölçüm süreci iki aşamayı içerir: birincisi, süperkapasitör sabit bir akımla yüklenir ve ikincisi belirli bir zaman veya voltaj aralığında boşaltılır. GCD, elektriksel özellikleri değerlendirmek için uygun bir tekniktir, tüm çift katmanlı kapasitif malzemeler için hücre gerilimi ve zaman arasındaki aynı üçgen şeklini gösterir.

2.4.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), bir malzemenin kapasitif performansını değerlendirmek ve bir enerji depolama cihazının elektrik performansına katılan elektrotların ve elektrolitik işlemlerin katkısını belirlemek için önemli bir tekniktir. Genel olarak, EIS ölçümleri için, empedans verileri, geniş bir frekans aralığında (örneğin, 0,01 ila 100 kHz) küçük bir genlikte (örneğin ± 5 ila ± 10 mV) alternatif potansiyel uygulanarak açık devre potansiyelinde toplanır [27].

2.5. Süperkapasitörlerin Karakteristik Karşılaştırması

Süper kapasitör, yüksek enerji ve güç yoğunlukları, uzun ömür, yüksek güvenilirlik, mükemmel hız davranışı ve çevre dostu gibi çekici özelliklere sahip, yetkin bir enerji

depolama sistemidir. Her süper kapasitör tipi (EDLC'ler, zahiri kapasitörler ve hibrit kapasitörler) farklı özelliklere sahiptir. Her ne kadar EDLC'lerdeki enerji depolama yoğunluğu nispeten küçük olsa da, güç yoğunluğu zahiri kapasitörlerden daha yüksektir. Çevrim ömrü, süper kapasitörlerin değerlendirilmesinde önemli bir faktördür. Genel olarak, stabilite testleri şarj ve belirli bir döngü sayısı için kapasitörler boşaltma ve daha önce ve çevrim stresinden sonra kapasitanslarının karşılaştırılmasını içerir. Çoğu EDLC, uzun ömürlü olan ve yüksek hızda çevrilebilen ve performansta çok küçük bir bozulma olan karbona dayalı elektrotlar kullanır. Sahte kapasitörler EDLC'lerden tamamen farklıdır. EDLC'lerde olduğundan 10 - 100 kat daha büyük kapasiteye sahip tersinir faradik reaksiyonlarla enerji depolarlar. Çalışma gerilimi penceresini ve güç ve enerji yoğunluğunu arttırmak için hibrid kapasitörler geliştirilmiştir. Örneğin, EDLC / redoks tipi hibrid kapasitörler, her iki tip materyali birleştirerek EDCL'lerin ve zahiri kapasitörlerin avantajlarını birleştirir.

Yeni gelişmeler, taşınabilir aygıtları ve elektronikleri daha ince olması ve daha fazla güç gerektirmektedir. Süper kapasitörler pillerden daha hafif ve daha güçlü olan yeni ticari fırsatlar sunabilmektedir. Tüm heyecan verici özellikleri ve artan sayıda uygulamada olası kullanımları nedeniyle, süper kapasitör pazarının 2024 yılına kadar 11 milyar doları aşması beklenmektedir. Bununla birlikte, süper kapasitörler henüz geniş kullanımda değildir. Geliştiricilere, üreticilere ve süper kapasitör tedarikçilerine göre, bu ticari başarı eksikliği, mevcut düşük enerji yoğunluğu ve yüksek maliyet-performans oranından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, enerji yoğunluğunu artırmak ve işleme ve hazırlama yöntemlerinin maliyetlerini azaltmak için malzeme ve yapılandırmaların geliştirilmesi gerekmektedir ve şu anda çok sayıda iddialı araştırma faaliyeti yürütülmektedir [17, 61-63].

2.6. Literatür Araştırmaları

Endüstri devriminin başlangıcından beri, fosil yakıtlar, çeşitli şekillerde bulunma kolaylığı nedeniyle birincil enerji kaynağı olarak kullanılmıştır. Bu, sera gazı emisyonlarının yanmalarından olumsuz etkilenmesinin yanı sıra, güneş, rüzgar, deniz dalgası vb. Geleneksel olmayan enerji kaynaklarını daha etkili bir şekilde kullanmamıza neden olan yanmalarından kaynaklanan fosil yakıtların tükenmesiyle sonuçlanır. Kaynaklar talebe göre depolanmalı ve tedarik edilmelidir [80].

Yenilenebilir enerji teknolojileri, enerji tasarruflu endüstriyel ekipman, bireysel, yük ve toplu taşıma araçları, taşınabilir elektronik cihazlar ve uçaklar ortak bir gereksinimi paylaşıyor: hepsinin güvenilir elektrik depolama çözümlerine ihtiyacı var. Bununla birlikte, ihtiyacın niteliğine bağlı olarak (örneğin, enerji miktarı, şarj veya deşarj oranı, döngü kararlılığı, işlemlerin sıcaklığı vb.) Ve yerle (örneğin, merkezi bir endüstriyel elektrik santralinde, doğrudan temas halinde) Bir tüketici, vb.), mevcut en iyi çözümler önemli ölçüde değişebilir [81].

Farklı depolama cihazları arasında süper kapasitörler, hızlı şarj, yüksek güç yoğunluğu, orta derecede enerji yoğunluğu ve uzun çevrim ömrü nedeniyle büyük ilgi görmüştür. Bu benzersiz özellikler, onları yeni nesil taşınabilir elektronik cihazlar, hibrit arabalar vb. İçin çok faydalı enerji depolama cihazları yapıyor [80].

İklim değişikliği ve fosil yakıtların azalması, toplumun sürdürülebilir ve yenilenebilir kaynaklara yönelmesini gerektiriyor. Sonuç olarak, CO₂ emisyonu düşük elektrikli araçların veya hibrit elektrikli araçların yanı sıra, güneş ve rüzgardan yenilenebilir enerji üretiminde bir artış gözlemliyoruz. Güneş gece boyunca parlamadığından, rüzgâr talep üzerine eskimez ve hepimiz arabamızı en az birkaç saat özerklikle sürmeyi umuyoruz, enerji depolama sistemleri hayatımızda daha büyük bir rol oynamaya başlıyor. Bunların başında piller ve elektrokimyasal kapasitörler (EC) 1 gibi elektrik enerjisi depolama sistemleri vardır. Bununla birlikte, yeni malzemeler geliştirerek ve nano ölçekli elektrokimyasal arayüzleri anlamamızı geliştirerek, taşınabilir elektroniklerden hibrid elektrikli taşıtlara ve büyük endüstriyel ekipmanlara kadar gelecekteki sistemlerin daha yüksek gereksinimlerini karşılamak için performanslarını büyük ölçüde iyileştirmemiz gerekir. Şekil 1, en önemli enerji depolama sistemleri için Ragon grafiği olarak da adlandırılan enerji yoğunluğuna karşı güç grafiğini göstermektedir [1].

Fosil yakıtların tükenmesi ve CO₂ salınmasının neden olduğu çevre kirliliğinin artması, temiz ve yenilenebilir enerji kaynakları için acil bir talebi tetiklemiştir. Çeşitli enerji depolama sistemleri arasında, süper kapasitörler, daha yüksek güç yoğunluğu, daha uzun çevrim stabilitesi, daha düşük maliyet ve çevre dostu olmaları nedeniyle, yeni nesil enerji depolama uygulamalarına daha fazla dikkat çekmiştir [83].

V. Khomenko ve arkadaşları tarafından bu çalışmada, çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) Polypyrrole (PPy) ve Polyaniline (PANI) kimyasal polimerizasyon karışımına ilave edilerek %80 MWCNT ve %20 oranında ECP (elektronik olarak iletken polimer) kompozitleri elde edilmiştir. Deneysel çalışmalar cyclic voltametri ve galvanik şarj deşarj teknikleriyle hem iki elektrotlu sistemde hem de 3 elektrotlu sistemde test edilmiştir. İki elektrotlu sistemde altın akım toplayıcılar üzerinde bağlayıcı kullanmadan elde edilen pellet şeklinde MWCNT/ECP ve seperatör olarak poröz seramik kullanılmıştır. Ancak bu kapasitörler asimetrik kapasitör sınıfındadır. Yani her iki elektrodu da farklı kompozitlerden oluşmuştur. Pozitif elektrodu MWCNT/PANI negatif elektrodu MWCNT/PPy şeklinde hazırlanarak CV ve GCD teknikleriyle ölçümler alınmıştır. Üç elektrotlu sistemde ise çalışma elektrodu MWCNT/PANI veya MWCNT/PPy , referans elektrot Hg/HG₂SO₄ ve karşı elektrot ise platin tel olarak kullanılmıştır. Sonuçlar, iki elektrotlu ölçümlerde üç elektrotlu sistemlere göre daha düşük spesifik kapasitans değerleri elde edildiğini göstermiştir. Karakterizasyon deneyleri ise, MWCNT 'nin elektrot içinde uniform yapıda bir mezo gözeneklilik sağladığını göstermektedir [84].

H. El Brouji ve arkadaşları kimyasal olarak inert olan gözenekli karbon elektrotlar üzerindeki yük biriktirme mekanizmasının yüksek derecede tersinir olmasının sonsuz bir raf ömrü gerektirdiği ancak uygulamada bu durumdan emin olunması gerektiği anlatılmaktadır. Öyle ki süperkapasitörle güç çevrim testlerinde aylarca kullanıldığında kapasitelerinde düşüş meydana gelmekte ve performansları düşmektedir. Bu çalışmada H. El Brouji ve arkadaşları ilk aşamada bir süperkapasitörün elektrot-elektrolit ara yüzeyindeki fiziksel olayları tanımlayan kapsamlı bir empedans modeli çıkarmış ve ikinci aşamada bu periyodik karakterizasyonun (simulasyonun) sonuçları süperkapsitörün empedans ve parametrelerinin değişimini izlemek için kullanmıştır. Son olarak süperkapasitör performans düşüşlerinde farklı test koşulları ve hücre teknolojileri karşılaştırılmıştır. Kapasiteki azalma, elektrot yüzeyinin zahiri-kapasitif özelliklerinin kaybedilmesine bağlanmıştır. Kaçak akımdaki azalmalar ise, elektrot yüzeylerindeki tersinmez kimyasal reaksiyonlarla yüzey oksijen işlevselliğinin kaybolmasıyla açıklanmaktadır [85].

Grafen yüzey kimyasının, polianilin-grafen hibrit malzeme elektrotlarına dayalı elektrokimyasal performans üzerindeki etkisini araştırmak için dört farklı PANI-Grafen nanokompoziti sırasıyla, grafen oksit, indirgenmiş grafen oksit, aminlenmiş grafen ve taşıyıcı olarak sülfanatlı grafen üretilmiştir. Nanokompozitler, yüzey kimyası

elektrokimyasal performans üzerindeki morfoloji ve yapı etkilerini daha derinlemesine anlamak için kullanılabilecek çeşitli yapılar ve morfolojilere sahiptir. Deneysel sonuçlar, işlevselleştirilmiş elektronegatif grafenin, PANI nano çubuklarının dikey ve düzgün büyümeye yardımcı olduğunu ortaya koymaktadır. Dizi yapısı, büyük bir iyonla erişilebilir yüzey alanı ve yüksek verimli elektron ve iyon taşıma yolları ile PANI-GS nanokompozitine sahiptir. Bu arada, sülfanoik asit fonksiyonel grupların katılması, redoks reaksiyonunu PAN'nin doping ve dedopingi ile hızlandırmıştır. PANI-GS spesifik kapasitans değeri 863,2 F/g bulunmuştur. 0,2 akım yoğunluğunda çok iyi rate kapabilitiye sahip bulunmuştur. %67,4 (581,6 F/g, 5 A/g'de) [86].

Kimyasal polimerizasyon yöntemiyle sentezlenen (PANI-UWCNT) kompozit, süperkapasitör için olası elektrot malzemesi olarak ve asidik ortamda hidrojen oluşum reaksiyonu(HER) için bir elektro-katalizör olarak incelenmiştir. UV-Vis spektroskopisi, FTIR spektroskopisi ve alan emisyonu taramalı elektron mikroskobu(FESEM) elektrot malzemelerini karakterize etmek için kullanılmıştır. Bağlayıcı içermeden hazırlanan elektrotlar 1M H₂SO₄ elektroliti içinde 2 mV/s tarama hızında 540,29 F/g spesifik kapasitans sergilenmiştir. Elektrot 5000 devirden sonra %87,4'lük alıkonmada uzun süreli döngüsel kararlılığa sabit olan PANI varlığından dolayı elektrot mükemmel bir psödokapasitans davranış sergilemektedir. PANI-MWCNT kompoziti ayrıca(-395 mv) aşırı gerilim ile iyi HER aktivitesi göstermiştir [87].

Grafen nanosheet/karbon nanotüp PAN(GNS/CNT/PANI) kompoziti situpolimerizasyon yöntemiyle sentezlenmiştir. Spesifik kapasitans değerleri GNS/CNT/PANI = 1055 F/g (1 mV/s VE 6M KOH içinde) GNS/PANI = 1046 F/g Saf PANI = 115 F/g CNT/PANI = 780 F/g Az miktarda CNT/1 wt GNS'ye eklenmesine rağmen iletkenlik, çevrimsel kararlılık, mekanik kuvvet proseteki yükleme/boşalma süresince oldukça iyileşmiştir. 1000 çevrimden sonra kapasitans değeri sadece % 6 azalmıştır. GNS/PANI = %52, CNT/PANI = % 67 azalmıştır [88].

Bu çalışmada, indirgenmiş grafen oksit (RGO), PANI ve grafen, PANI(G/PANI) elektrotlarından süperkapasitör üretilmiştir. S.C'lerin elektro-kimyasal aktiviteleri döngüsel voltmetre(CV), elektriksel empedans spektroskopisi(EIS) ve yüklü şarj/deşarj ölçümleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Sulu elektrolit içinde hazırlanan grafen süperkapasitörün spesifik kapasitans değeri 292 F/g, enerji yoğunluğu 40,5 Wh/kg, püskürtmeli PANI = 595

F/g 82,63 Wh/kg İndirgenmiş grafen içinde püskürtmeli PANI ile geliştirilen (G/PANI) hibritin spesifik kapasitansı = 916 f/g, Enerji yoğunluğu = 127,19 wh/kg değerleriyle grafen ve PANI'den çok yüksektir [89].

Bu çalışmanın amacı ise, elektrokimyasal yöntemlerle farklı formlarda katkılандırılmış iletken polimer ile yapılan kompozit elektrotların çift tabakalı simetrik bir süperkapasitörün yük depolama kapasitesi üzerindeki etkisini karşılaştırmalı olarak incelemektir. Bu amaçla ilk olarak, iletken polimer olarak Polianilin-HCl tuzu sentezlenmiş ve ön çalışma olarak Polianilin-HCl tuzu impregnasyon yöntemiye asit ve baz formuna dönüştürülmüş ve bu farklı üç form aktif karbon kütlesinin %30'u oranında olacak şekilde bir süper kapasitör elektrot hamuru bileşimi içine katkı olarak ilave edilmiştir. Elektrokimyasal deneyler, en yüksek performansı sergileyen elektrot sisteminin, bileşiminde baz formu içeren eden Polianilin olduğunu göstermiştir. Çalışmanın ikinci aşaması olarak en iyi performans sergileyen Polianilin baz formu aktif karbon kütlesinin %50, %30 %10 oranında olacak şekilde katkılандırılmış ve elektrokimyasal performansları karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

3. DENEYSEL YÖNTEM VE MATERYAL

Deneysel çalışma ilk olarak polianilin emeraldin tuzun sentezlenmesiyle başlanmış ve FTIR ile hazırlanan PANI-HCl emeraldin tuzunun karakterizasyonu yapılmıştır. Yapılan tez çalışmasında deneyler iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Referans olarak kullanılmak üzere aktif karbon ile elektrot hamuru hazırlanmıştır. Daha sonra PANI-HCl, PANI-TFA ve PANI-NH₃ formları hazırlanmıştır. İkinci aşamada PANI-NH₃ formu elektrot hamuruna değişik yüzdelerde (%10, %30 ve %50) katılarak hazırlanmıştır. Her iki aşamada Polianilin (PANI) katkılı hazırlanan süperkapasitör elektrodunu karşılaştırmak amacıyla aktif karbon ile hazırlanan süperkapasitör elektrotları şahit olarak kullanılmıştır.

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

- Anilin-HCl, Sigma Aldrich
- HCl (%37), Merck
- APS (%98) Fluka
- Amonyak Çözeltisi, (%25) Merk
- Triflorametansülfanoik asit TFA (0,1 mol/l), Sigma Aldrich
- Granüler Aktif Karbon (AC) (1050 m²/g), Filtracab® CC60 CPL Carbon Link
- Genişleyen Grafit (MWAG), Sigma Aldrich
- İzopropil alkol (IPA) (%98), Fluka
- H₂SO₄ (%95-97), Merck
- Politetrafluoroetilen (PTFE) (%60), Sigma Aldrich
- Aerosil-200, Sigma Aldrich
- Selülozik elektriksel yalıtım kağıdı COPA ISO (≤20 µm), SPO GmbH
- Sonik Prob (bandelin Sonopuls)

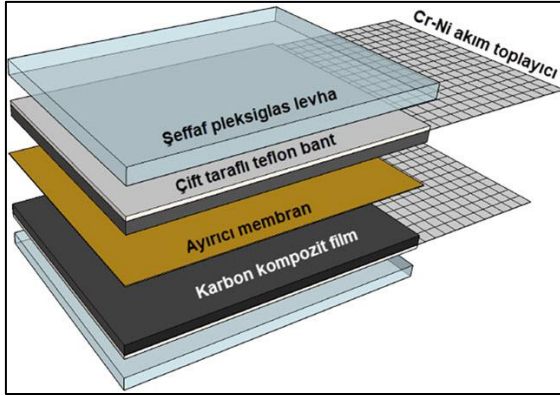
Kullanılan kimyasallarda sonradan saflaştırma işlemi yapılmamıştır. Yapılan çalışmada 0,012 mm elek altı partikül boyutundaki aktif karbon kullanılmıştır.

- Solartron 1287 Model Potansiyostat/Galvonostat
- Bandelin Sonopuls Homojenizer
- Manyetik Karıştırıcı
- Santrifüj

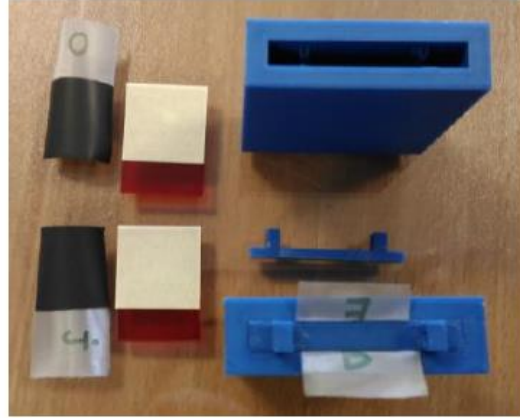
3.2. Elektrot Hamurunun Hazırlanması

Bileşiminde 80:10:10 oranında sırasıyla aktif karbon, PTFE-izopropil alkol ve genişleyen grafit kullanılmıştır. Genişleyen grafit, grafit partiküllerinin 800 Watt gücündeki mikrodalga enerjisine 2 dakika süreyle maruz bırakılarak elde edilmiştir. Karışım izopropil alkol içinde sonik prob yardımıyla 20-25 kHz şiddetinde ses dalgalarına maruz bırakılarak homojen hale geldikten sonra çelik bir boru yardımıyla Decal yöntemi ile [93] geniş bir cam yüzey üzerinde ince bir film haline getirilmiştir. Bu filminden 25x25 mm boyutlarında düzgün kare biçimli parçalar kesilmiştir. Karbon filmler IPA'nın tamamen uzaklaşması için 60°C vakumlu fırında bekletilmiştir. Filmler tartılarak 25 MPa altında gözenek açıklığı 38 μ olan Cr-Ni paslanmaz çelik elek akım toplayıcı bir ağ üzerine transfer edilmiştir. Karbon yüzeyleri birbirine bakacak şekilde konumlandırılmış, arasına membran vazifesi gören selülozik esaslı yalıtım kağıdı yerleştirilmiş ve elektrot sistemi kapalı bir hücrenin içerisine yerleştirilmiştir. Elektrotların düzgün bir biçimde kalmasını sağlamak amacıyla karbon yüzeyin arka tarafı aynı boyutta dikdörtgen geometriye sahip pleksiglass plaka üzerine çift taraflı bant yardımıyla yapıştırılmıştır. Şekil 3.2'de (sağda) hazırlanan elektrot sistemi verilmiştir. PANI'nin farklı formlarını içeren elektrotlar aynı deneysel yöntemle hazırlanmıştır. Elektrodun %80'ini oluşturan aktif karbonun kütlece %30'u olacak şekilde elektrot karışımına PANI-TFA, PANI-NH₃, PANI-HCl eklenmiştir.

Deneyin ikinci aşamasında ise en iyi performansı gösteren PANI-NH₃'ün farklı oranlarda karışıma eklenmesiyle hazırlanan elektrotlar referans elektrotla karşılaştırılmıştır. Elektrotlar ilk aşamadaki deneysel yöntemle hazırlanmış ancak bu kez karışımın %80'ini oluşturan aktif karbonun (PANI00) kütlece %10 (PANI10), %30 (PANI30) ve %50 (PANI50)'si kadar PANI-NH₃ eklenmiştir. Buna göre toplam 2 g karışım içinde baz formundaki iletken polimer oranları da sırasıyla %8, %24 ve %40 olarak hesaplanmıştır. Bu şekilde dört farklı bileşimde hazırlanan toz halindeki karışımlar, IPA(İzopropil alkol) içinde Bandelin marka sonik prob yardımıyla homojen hale geirildikten sonra petri kabına aktararak bünyesindeki alkolün oda sıcaklığında yavaşça buharlaşması sağlanmıştır. Karışım, yumuşak hamur hale geldikten sonra aynı yöntemle elektrot hazırlanmıştır. Şekil 3.1.'de, karbon yüzeyleri birbirlerine bakacak şekilde konumlandırılmış demonte süperkapasitörün elektrot konfigürasyonu verilmiştir.



Resim 3.1. Demonte elektrot konfigürasyonu



Resim 3.2. Elektrot hamurunun ultrasonik homojenizatör yardımıyla karıştırılması (solda) ve Süperkapasitör elektrot sistemi (sağda)

PANI-HCl eldesi

PANI monomer Anilin hidroklorür tuzunun kimyasal oksidatif polimerizasyonu yöntemiyle elde edilmiştir. 2.59 g Anilin-HCl 50 ml saf su içinde; 5.71 g amonyum peroksidisülfat 50 ml saf su içinde çözülmüştür. Her iki karışım 1 saat oda sıcaklığında tutulmuş daha sonra bir beherde hafifçe karıştırılıp polimerize olması için dinlendirilmiştir. Ekzotermik tepkime buz granülleri ile soğutulan bir ortamda gerçekleştirilmiştir. Ertesi gün PANI çözeltisi 3 kere 100 ml 0,2 M'lık HCl ile yıkanıp satrifüjle koyu yeşil çökelti ayrılmıştır. 60°C'de polianilin (emeraldin) hidroklorür tuzu kurutulup öğütülmüştür.

PANI-NH₃ eldesi

Hazırlanan PANI-HCl formunun bir kısmı 0,5 M NH₄OH çözeltisi içinde kuvvetli biçimde karıştırılarak çözülmüştür. Ertesi gün 500 ml 0,5 M NH₄OH ile yıkanıp satrifüjle koyu mavi çökelti ayrılmıştır. PANI-NH₃ formuna dönüşen çökelti 72 saat kurutulup öğütülmüştür.

PANI-TFA eldesi

Hazırlanan PANI-HCl formunun diğer kısmı 0,1 M Triflorametansülfanoik asit çözeltisi içinde kuvvetli biçimde karıştırılarak çözülmüştür. Ertesi gün satrifüjle koyu yeşil PANI-TFA çökeltisi ayrılıp kurutulmuştur.

3.3. Elektrolitin Hazırlanması

Aerosil fumed silica ve H₂SO₄'ten oluşan jel kullanılmıştır. %95-98 saflıkta 1 M H₂SO₄ hazırlanmıştır. %7,5'luk aerosil içeren jeli hazırlanmıştır. Hazırlanan karışım jelimsi bir kıvama gelene kadar karıştırılmıştır.

%7,5 SiO₂–H₂SO₄ Jel Hesaplaması İçin;

$$\frac{m_1}{m_1+m_2} = 0,075$$

$$m_1 + m_2 = 60$$

$$m_1 = 4,5 \text{ g}$$

$$m_2 = 55,5 \text{ g}$$

3.4. Deneysel Yöntem

3.4.1. Çevrimsel voltametri deneyleri

Çift terminalli elektrot konfigürasyonunun çevrimsel voltametri deneyleri 0-0,75 V potansiyel penceresinde 5 mV, 10mV, 20 mV, 30 mV,40 mV, 50 mV tarama hızları kullanılmıştır. Her tarama hızında 10 çevrim kullanılmıştır. Hazırlanan farklı her elektrot için deneyler tekrarlanmıştır. Süperkapasitörün toplam spesifik kapasitansı çevrimsel voltametri (CV) eğrilerinden yararlanılarak hesaplanmıştır. Örnek hesaplamada kullanılan bağıntı ve hesaplama yöntemi verilmiştir.

3.4.2. Galvanostatik şarj-deşarj deneyleri

Çevrimsel voltametri deneylerinde sabit tarama hızında (5 mV) gerçekleştirilen potansiyel-akım grafikleri zamana karşı akım grafiklerine dönüştürüldüğünde katodik tarafından elde edilen en düşük akım değeri 0,018 A en yüksek akım değeri 0,15 olarak hesaplanmıştır. Tüm deneyleri karşılaştırmak amacıyla çalışacak minumum ve maksimum akım değerleri 0,015-0,15 A olarak belirlenmiştir. Belirlenen aralıkta olmak üzere 0,015 0,03 0,06 0,09 0,12 ve 0,15 akımlarda 10 çevrimden oluşan galvanik şarj-deşarj deneyleri yapılmıştır. Bu deneyler her bir elektrot hamuruyla hazırlanan süperkapasitör sistemleri için tekrarlanmıştır.

3.4.3. Selfdeşarj deneyleri

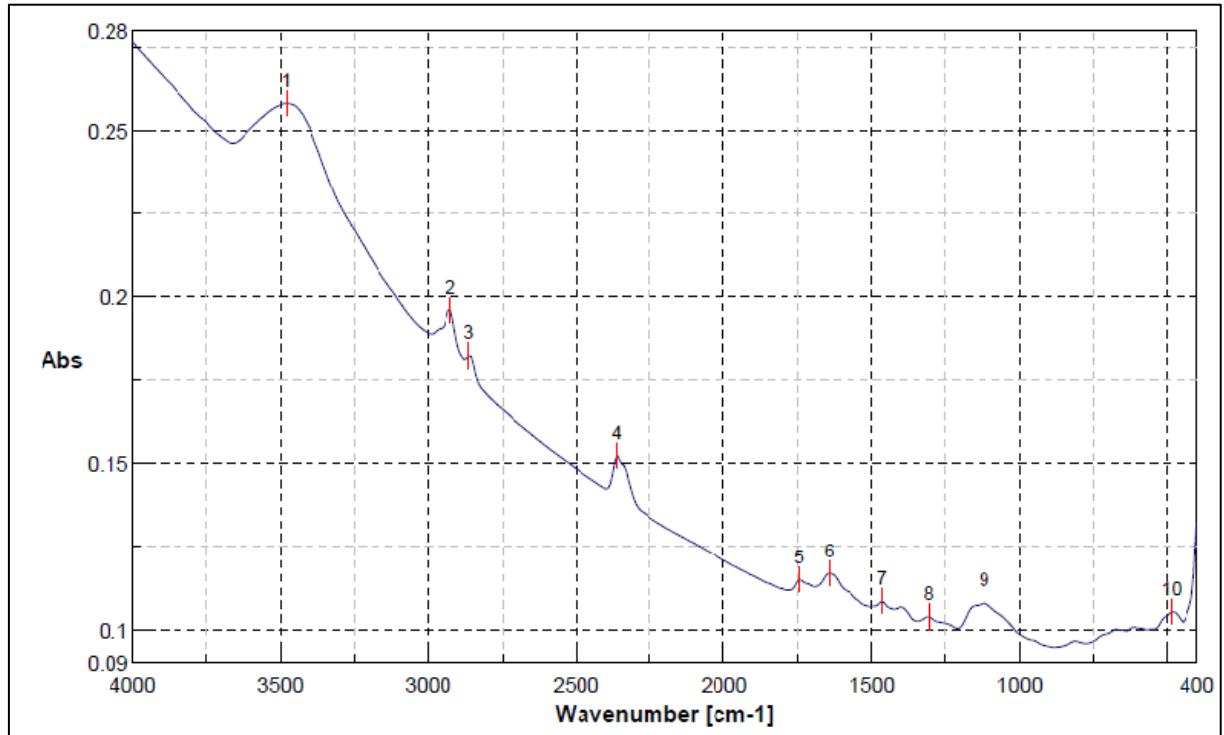
Farklı formlardaki elektrot hamurlarıyla hazırlanan süperkapasitör sistemleri 0,15 A ve 1 V başlangıç değerine kadar şarj edilmiş ve self-deşarj karakteristikleri belirlenmiştir. Deneylerin her birinde self-deşarj işlemi toplamdeşarj süresi 7200 s olarak sürdürülmüştür.

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. PANI Emeraldin Tuzun Yapısal Karakterizasyonu

Deneyin ilk aşamasında hazırlanan PANI emeraldin tuzu olduğundan emin olmak için FTIR spektrum ile (Jasco marka FTIR- 480 plus model cihaz) 400-4000 cm^{-1} aralığında karakterizasyonu yapılmıştır. (KBr pellet)

1 nolu tepe N-H germe moduna atfedilir. 2 ve 3 nolu gözlenen emilim tepe noktaları, asimetrik C - H ve simetrik C - H germe titreşimlerinden kaynaklanmaktadır [90]. Ek olarak, benzenoid halkanın varlığını temsil eden 2000 cm^{-1} ila 1600 cm^{-1} dalga sayıları aralığında görünen birkaç zayıf tepe de vardır [91]. 1643 cm^{-1} 'deki pik, imin için C = N germe moduna karşılık gelir. 1640 cm^{-1} - 1560 cm^{-1} aralığında tepe noktası yoktur, bu, N-H kayma titreşiminin olmadığı anlamına gelir. 1465 cm^{-1} 'deki pik, benzenoid halkası için C = C germe titreşimi ile ilgilidir. 1107 cm^{-1} 'deki tepe noktası, benzenoid halka için C-N germe moduna atfedilir [91].



Şekil 4.1. PANI'nin FTIR spektrumu

Çizelge 4.1. Polianilin bazı IR titreşim modları

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Özellikleri
~3500	N-H gerdirme
~3400	O-H bağ gerdirme
~3000	C-H gerdirme
1583	C = C kinoid bir halkada gerdirme
1492	C-C bir benzenoid halka içinde gerilir + C-H karışık titreşim
1378	C-C kinoid bir halkada gerilme + bir C-H benzenoid halkada bükülme
1306	C-H bükme
1214	C-N gerdirme + C-H bükme
1161	C-H bükme
1107	Aromatik halkanın deformasyonu + C-H bükme
826,506	C-H (düzlem dışı) 1-4 değiştirilmiş aromatik halka deformasyonu

4.2. Çevrimsel Voltametri Deney Sonuçları

Süperkapasitörün toplam hücre kapasitans değerleri C_T (F/g) çevrimli voltametri (CV) eğrilerinden aşağıdaki bağıntıya göre hesaplanmıştır [10].

$$C_T = \frac{\Delta Q}{2 \times \Delta V \times m_{AC}} \quad (4.1)$$

m_{AC} : Aktif karbon kütlesi(g)

ΔQ : Şarj-Deşarj yük toplamı (coulomb)

ΔV : Potansiyel fark (0,75 V)

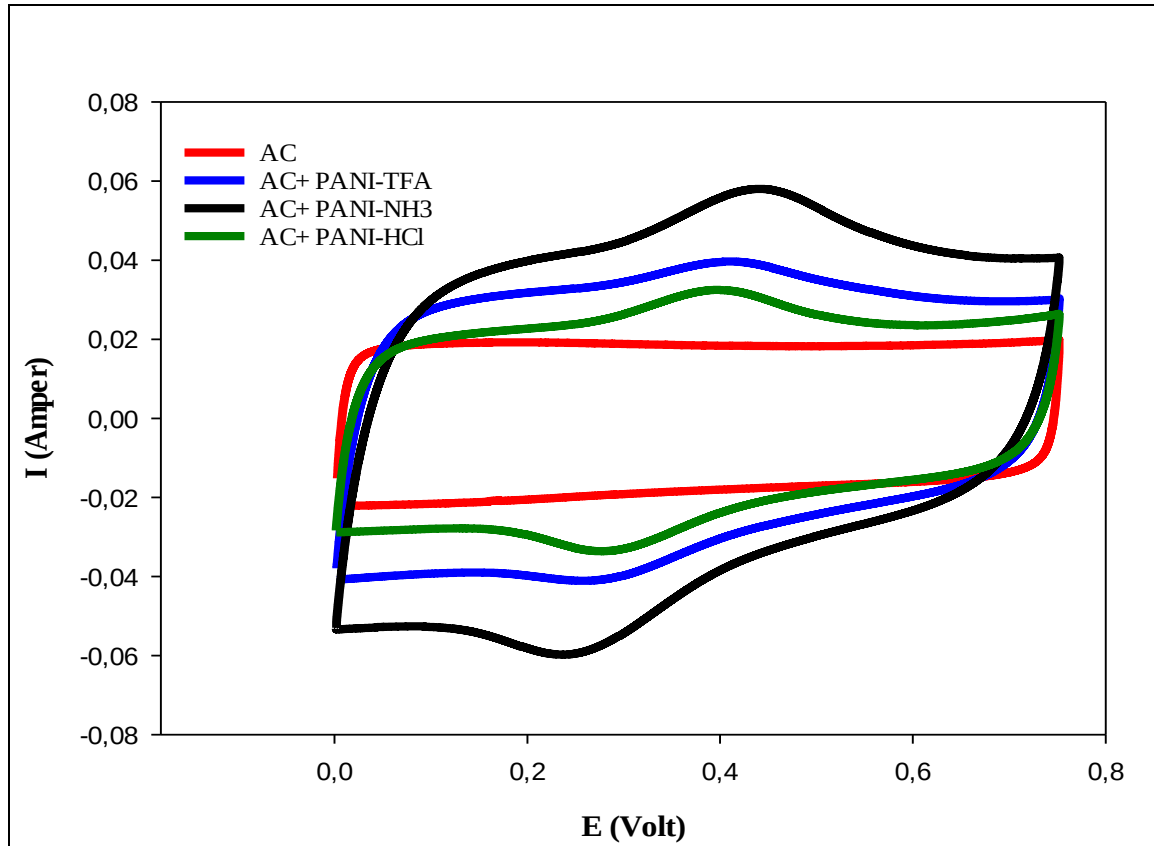
Bu tez çalışmasının ilk aşamasında, çift katmanlı elektrot konfigürasyonunda PANI'nin farklı formlarının elektrokapatif davranışları aktif karbondan oluşan elektrot performansı ile karşılaştırılması amaçlanmıştır. Temel performans kriteri olarak spesifik kapasitans belirlenmiş ancak eşdeğer seri direnç, klombik verim, spesifik enerji ve güç yoğunlukları da süperkapasitör performanslarının değerlendirilmesinde kullanılmıştır [10].

Şekil 4.2'de 0-0.75 V potansiyel penceresinde 5 mV/s tarama hızında gerçekleştirilen çevrimsel voltametri deneylerinin akım-potansiyel eğrilerini göstermektedir. Toplam

spesifik kapasite çevrimsel voltametri eğrilerinden [92] hesaplanmıştır. Çizelge 4.2' de verilen sonuçlara göre PANI katkılı elektrotların referans olarak kullanılan aktif karbon elektroduna göre spesifik kapasitans değerindeki pozitif katkısı net bir biçimde gözlemlenmektedir. Buna göre spesifik kapasitans bakımından en iyi performans gösteren elektrotlar sırasıyla, PANI -NH₃, PANI-TFA, PANI-HCl ve aktif karbon şeklindedir.

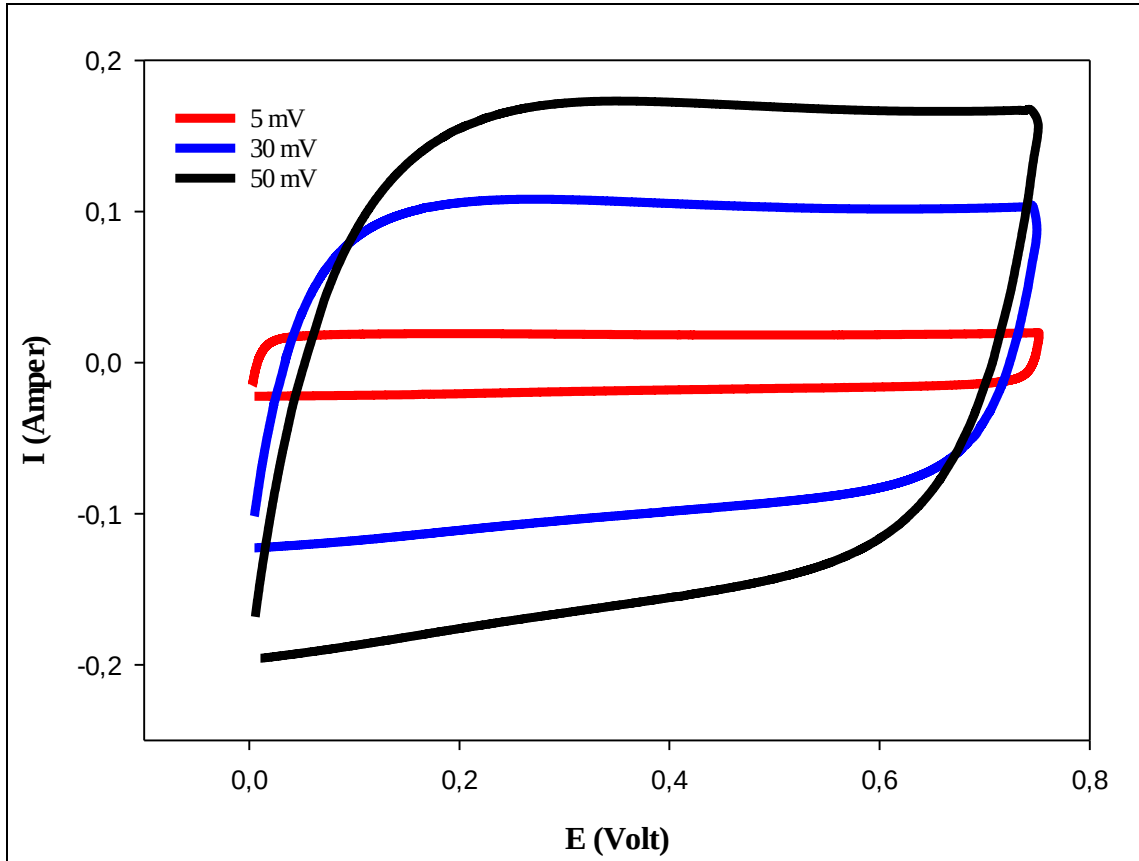
Çizelge 4.2. Farklı tarama hızlarında aktif karbon, AC+PANI-HCl ve AC+PANI-TFA ve AC+PANI-NH₃ için spesifik kapasitans sonuçları

Tarama Hızı (mV/s)	AC	AC+PANI-HCl	AC+PANI-TFA	AC+PANI-NH ₃
5	55,9	101,18	126,9	147,6
10	54,8	94,30	115	134,4
20	50,5	83,73	97,1	100,9
30	47,6	74,55	83,2	83,6
40	45,4	66,43	72,9	70,4
50	43,4	58,60	64,3	59,2



Şekil 4.2. Farklı katkılı elektrotlarla yapılan süper kapasitörün çevrimsel voltametri eğrileri (5 mV/s)

Çevrimsel voltametrinin bu dikdörtgen şekilleri, elektrotlarda iyi bir yük iletimi ve ayrıca etkili çift katmanlı şarj depolama mekanizması nedeniyle ideal kapasitif davranışa işaret etmektedir. Hücrenin ideal özellikleri, elektrotun elektrolite kolayca erişebildiğini göstermektedir. Bununla birlikte, elektrotların düşük elektrik direnci ve elektrolitin yüksek iyonik iletkenliği de mükemmel şarj depolama özellikleri elde etmek için önemli katkı sağlamaktadır[11]. Aktif karbon ve PANI elektrotları ayrıca iyi kapasitif değerler sağlamıştır. PANI-NH₃ elektrodunda kapasitif akım yükselmiştir; bu elektrolitin asidik olması ile de açıklanabilir. Tüm durumlarda, Şekil 4.3'te de görüldüğü gibi kapasitif akım tarama hızları ile artar.



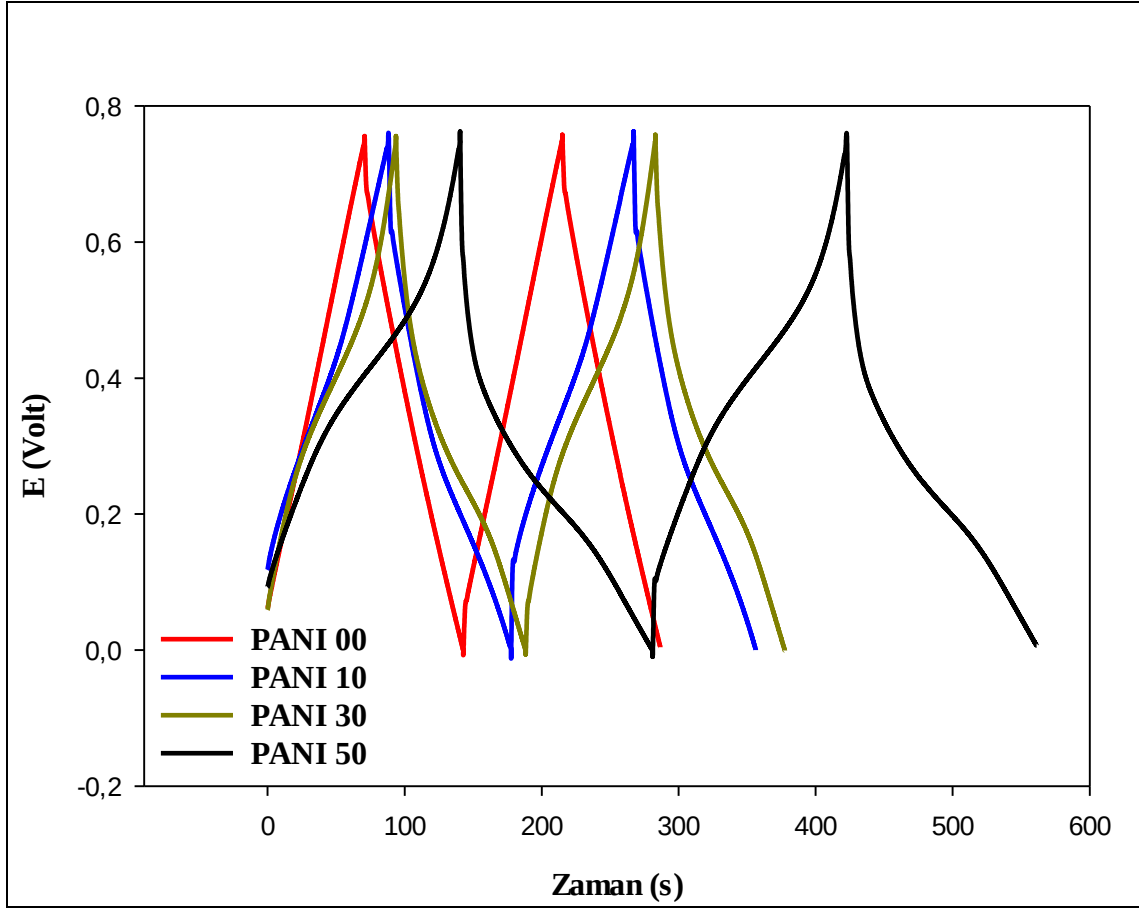
Şekil 4.3. Aktif karbon elektrot için değişik tarama hızlarında voltamogram eğrileri

PANI katkılı elektrotlarda spesifik kapasitans değerindeki artış en fazla PANI emeraldin baz formu elektrotta gözlemlenmiştir. Bu nedenle tez çalışmasının ikinci aşamasında elektrot hamuru hazırlanırken PANI-NH₃ formunun farklı yüzdelere katkılanarak performansı incelenmiştir. Çizelge 4.3'te verilen farklı yüzdelere katkılanılan PANI ile hazırlanan elektrot ve aktif karbon elektrot ile hazırlanan süper kapasitörün değişik tarama hızlarındaki

spesifik kapasitans değerleri verilmiştir. Buna göre en yüksek performansı %50 PANI (PANI50) ile katkılanırılan elektrot göstermiştir. şekil 4.4'te PANI- NH₃ formunun 5 mV/s tarama hızında, 0-0.75 V potansiyel aralığında değişen eğrilerinin karşılaştırılmış ve potansiyele karşı akımın değişimi izlenmiştir. Eğriler şarj ve deşarj işlemi boyunca kapalı bir alan sergilemektedir. Potansiyel 0,75 V değerine kadar belirlenen hızlarda değiştirildiğinde kapasitör üzerinden geçen akım da değişmektedir. şekil 4.4'te karşılaştırmalı olarak çevrimsel voltametri eğrilerini göstermektedir. Çevrimsel voltametri eğrilerine göre, iletken polimer katkısıyla, referans aktif karbon elektroda göre kapalı eğri alanlarındaki artış açık bir şekilde görülmektedir. Voltametrik alanların büyümesi kapasitör üzerinde biriken yük miktarının arttığını göstermektedir. Buna göre, en az yük referans aktif karbon elektrot üzerinde 5mV/s tarama hızında meydana gelmektedir. Bu sonuç referans elektrot üzerinde sadece elektrostatik yk birikiminden kaynaklanmaktadır. İletken polimer ile katkılanırılmış elektrotlar, yüzeylerinde elektrostatik yk birikimine ek olarak redox reaksiyonların da katkısıyla ayrıca zahiri bir kapasitans oluşmaktadır. Elektrot yüzeyinde redox reaksiyonların meydana gelmesi kompozit elektrotlar üzerinde daha fazla yük birikmesiyle sonuçlanır.

Çizelge 4.3. Farklı tarama hızlarında spesifik kapasitans sonuçları

Tarama Hızı (mV/s)	PANI 00	PANI 10	PANI 30	PANI 50
5	44,47	85,69	208,24	376,66
10	41,47	77,37	188,79	281,64
20	37,01	63,67	156,85	179,81
30	32,87	53,71	132,10	128,67
40	29,67	43,08	112,18	100,81
50	26,65	38,43	96,45	80,321



Şekil 4.4. 5 mV/s tarama hızında çevrimsel voltametri eğrilerinin karşılaştırılması

4.3. Galvanostatik Şarj- Deşarj Deneyleri

Galvanostatik şarj-deşarj (GCD), elektrot malzemelerinin elektrokimyasal performanslarının test edilmesi için önemli ve güvenilir bir ölçüm yöntemidir. Tezin iki aşamasında da gerçekleştirilmiştir.

Enerji yoğunluğu ‘E’ (W Saat/kg), eşdeğer seri direnç ‘ESR’ (Ω), güç yoğunluğu ‘P’ (W/kg) ve kulombik verim ‘ η ’ değerleri ise aşağıda verilen bağıntılara göre hesaplanmıştır [13].

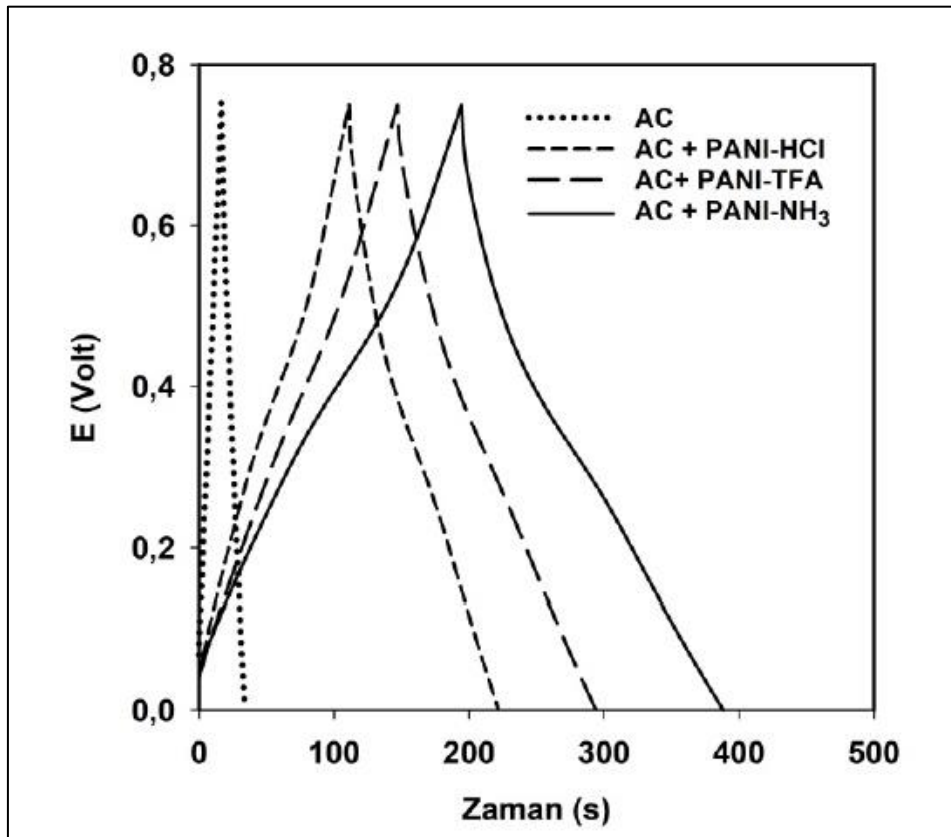
$$E = \frac{C \times \Delta V^2}{2} \times \frac{1000}{3600} \quad (4.2)$$

$$ESR = \frac{IR_d}{2 \times I} \quad (4.3)$$

$$P = \frac{E}{td} \times 3600 \quad (4.4)$$

$$\eta = \frac{Q_d}{Q_c} \times 100 \quad (4.5)$$

Bu bağıntılarda, I deşarj akımı (Amper), m_{ac} tek elektrot üzerindeki aktif madde (aktif karbon) ağırlığı (g), t_d deşarj süresi (s), ΔV süperkapasitörün çalışma voltajı (Volt), Q_d ve Q_c kapasitör üzerinde deşarj ve şarj esnasında biriken yükleri (coulomb) ve IR_d (Volt) şarj-deşarj boyunca iletken fazın iki ucu arasındaki elektriksel potansiyel farkı olarak tanımlanmıştır. Şekil 4.5'te Aktif karbon ve farklı formlardaki PANI katkılılandırılmalarıyla hazırlanan elektrotların sabit akımda potansiyel zaman eğrileri verilmiştir.



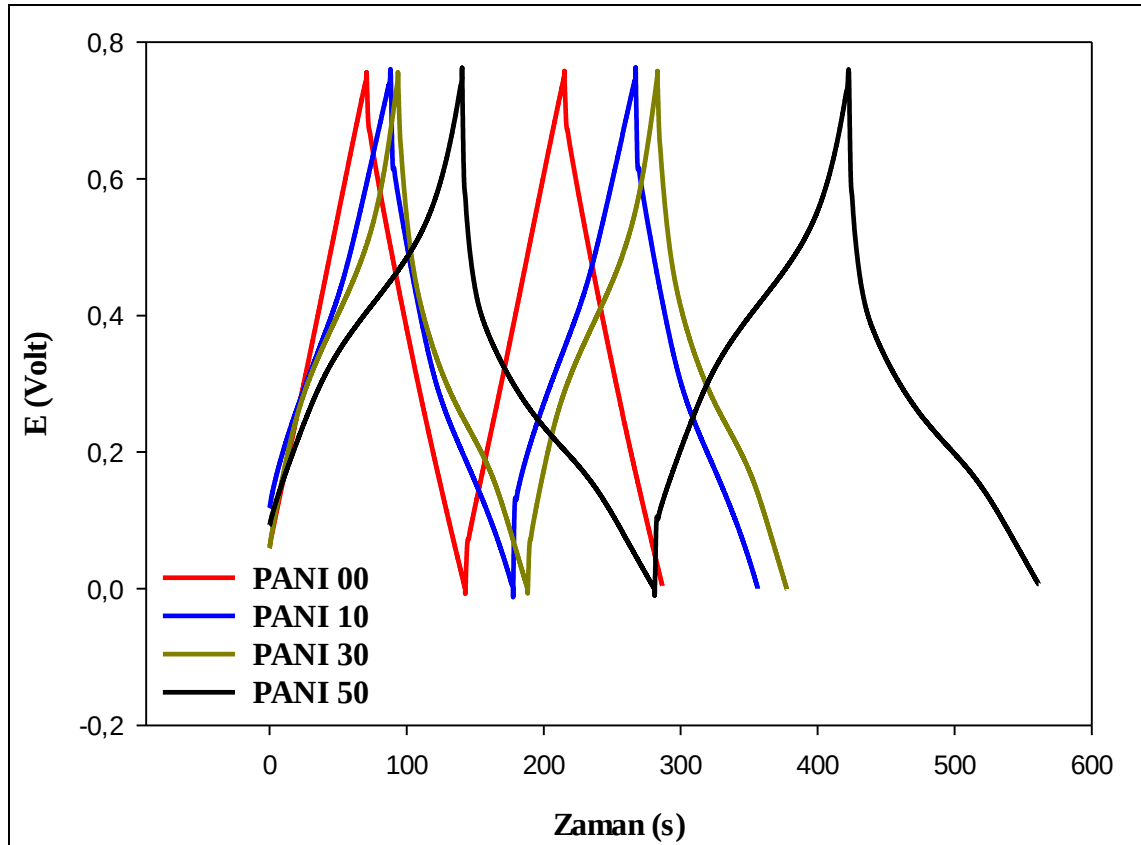
Şekil 4.5. (0.03 A) sabit akım altında potansiyel zaman-eğrileri.

Sonuçlar, iletken polimer katkılı elektrotlar üzerindeki elektriksel yük iletiminin, elektrolit içindeki anyon ve katyonların polimer omurga içinde p-katkı ve n-katkı durumları arasında tetiklemeyi [13] başlatmasına bağlı olarak meydana geldiğini ve bu olayın elektrostatik yük ayırımına eşlik ettiğini göstermiştir. Söz konusu potansiyel pikleri anodik yönde (şarj) ~ 450 mV kadodik (deşarj) yönde ise ~250 mV civarında ortaya çıkmaktadır. Polianilin her üç formda da enjekte edilen yükü dengelemek için pozitif veya negatif olarak yüklenebildiğinden, hem çift katmanlı kapasitans hem de zahiri kapasitans aynı anda

üretilmektedir. Bu eğrilerde sabit akım altında şarj ve deşarj anında depolanan veya salınan yük, aktif karbon < PANI-HCl < PANI-TFA < PANI -NH₃ sırasına göre değişmektedir

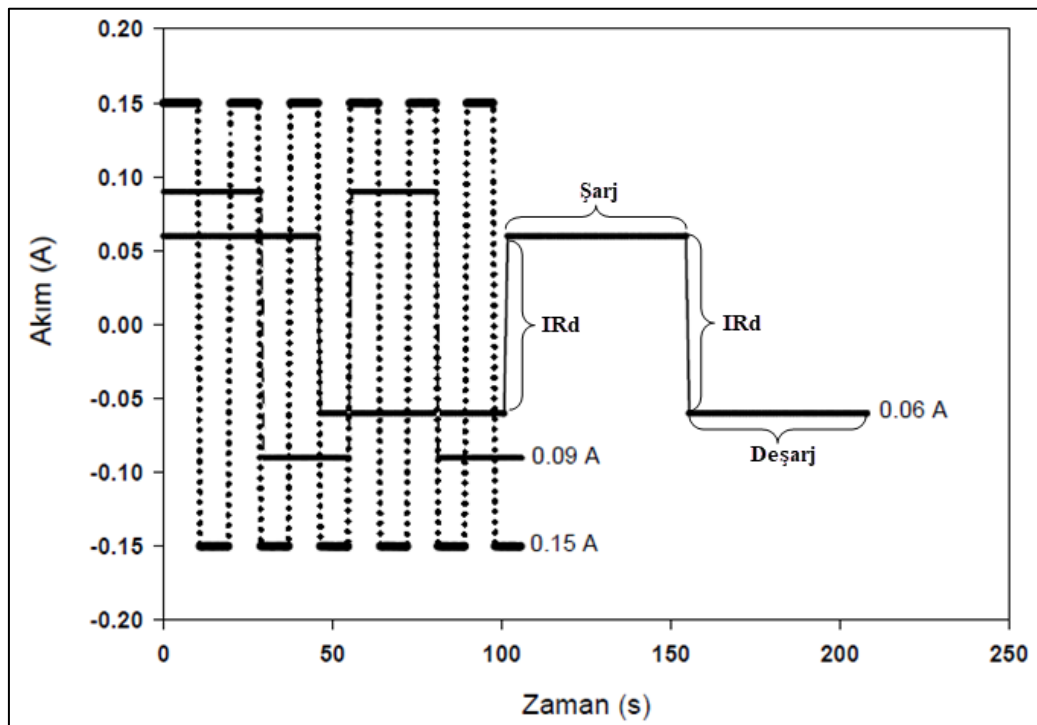
Şekil 4.6’da sabit akım yoğunluğundaki deneyler verilmiştir. Galvonastatik şarj deşarj eğrileri başlangıçta hızlı bir düşüş, ardından yavaş bir düşüş ile iki bölümden oluşur. Her eğride, başlangıçta, malzemelerin IR düşüşünden kaynaklanan kayıplar vardır. Bu IR düşüşü, elektrot malzemeleri arasındaki zayıf elektrik teması ve ayrıca elektrolitlerin iç dirençlerinden kaynaklanmaktadır [92]. Ek’te farklı yüzdelerdeki PANI katkılı elektrotların şarj-deşarj deney sonuçları verilmiştir.

Şekil 4.6’daki, farklı yüzdeli katkılı elektrotların 0,03 A sabit akım altında ve jel elektrolit içinde gerçekleştirilen galvonastatik şarj deşarj eğrileri incelendiğinde, sabit akım yoğunluklu bir çevrimde toplam şarj-deşarj sürelerinin herbiri için farklı olduğu görülür. Bu sonuç, sabit akım yoğunluğunda elektrotlar için herbir kapasitörün şarj-deşarj sürelerinin de farklı olduğunu ve dolayısıyla kapasitörün yük biriktirme kapasitesinin de farklı olduğunu göstermektedir



Şekil 4.6. Sabit akım (0,03 A) şarj-deşarj eğrileri

Akım-zaman grafiklerinden klon olarak hesaplanan yük tarama hızı esas alınarak şarj veya deşarj sürecinin tamamlanması için geçen süreye bölünerek sabit akım şarj-deşarj deneylerinin hangi sabit akım yoğunluklarında gerçekleştirileceği hesaplanmıştır. Buna göre çevrimsel voltametri deneylerinden elde edilen sabit akım yoğunlukları tarama hızlarıyla orantılı olacak şekilde 0,03-0,15 A sabit akım aralıklarında gerçekleştirilmiş ve sonuçlar referans aktif karbon ve kompozit elektrotlar için Şekil 4.6’da grafiksel olarak gösterilmiştir. Sabit akım değerinde yapılan şarj-deşarj deneyleri kompozit elektrotlar içinde iletken polimer miktarındaki artışla şarj ve deşarj eğrilerinin eğimlerinin azaldığını göstermektedir. Bu sonuç kapasitörün spesifik kapasitans değerinde artış lduğunu göstermektedir. Kapasitöre uygulanan gerilimin bir kısmı şarj-deşarj anında iç direnç üzerinde kaybolmaktadır. Yüksek akım yoğunluklarında iç direnç de orantılı olarak büyümektedir. Eş değer direnç potansiyel-zaman eğrilerinden Eşitlik-3 kullanılarak hesaplanabildiği gibi, bu çalışmada Şekil 4.7’de verilen akım-zaman eğrilerinden faydalanılmıştır. Kapasitör 0,75 V poltansiyeye kadar şarj olduğunda aynı byüklükteki ters akım kapasitörü bu kez deşarj etmektedir. Şekil 4.7’deki akım-zaman grafiklerinden açık bir şekilde görüldüğü gibi akım-zaman grafiklerinde grafiğin pozitif ve negatif eksenlerine geçişlerde ani direnç düşüşleri meydana gelmektedir Bu direnç düşüşleri ve Eşitlik-3 yardımıyla eşdeğer seri direnç değerleri hesaplanabilir.



Şekil 4.7. Sabit akım-zaman grafikleri

Şekil 7.7’de akım değeri arttıkça eşdeğer seri direncin de arttığı kolayca görülebilmektedir. Eşdeğer seri direnç (ESR) değeriyle doğru orantılı olan IR_d düşüşü süperkapasitörün akım çıkışını doğrudan [93] etkilediği için, şarj ve deşarj sırasında süperkapasitör içinde biriken ve boşalan enerjinin bir bölümü ESR üzerinde kaybolmaktadır. Bu nedenle IR_d düşüşü değerlerinin mümkün olduğu kadar küçük olması istenmektedir. Bu çalışmada ESR referans aktif karbon elektrot ve kompozit elektrotlar için 0.03-0.15 A aralığında ortalama olarak sırasıyla 0.96 Ω , 1.72 Ω , 1.00 Ω ve 1.72 Ω olarak bulunmuştur

Örnek hesaplama 1:

Çift terminalli elektrot konfigürasyonunda PANI’nin farklı formlarının elektrokapasitif davranışları aktif karbondan oluşan elektrot performansı ile karşılaştırmak için yapılan örnek hesaplama ve sonuçları:

Aktif Karbon– 5 mV/s Tarama Hızında

$$C_T = \frac{\Delta Q}{2 \times \Delta V \times m_{ac}} = \frac{2.7248 + 2.6766}{2 \times 0.75 \times 0.0644} = 55,92 \text{ F/g}$$

$$E = \frac{C \times \Delta V^2}{2} \times \frac{1000}{3600} = \frac{(55.92) \times (0.75)^2}{2} \times \frac{1000}{3600} = 4,37 \text{ Watt Saat/kg}$$

$IR_d = 0.02$ Sabit Akım = 0.02 Amper

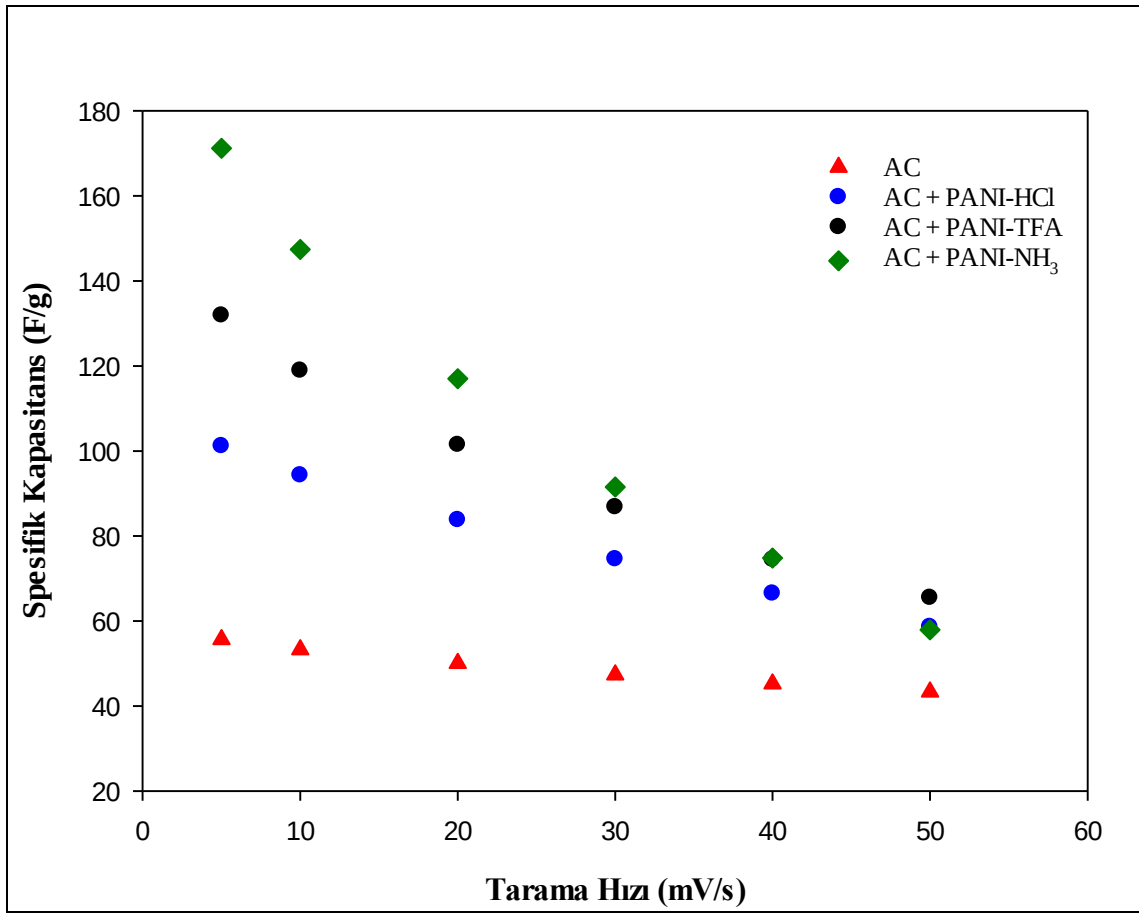
$$ESR = \frac{IR_d}{2 \times I} = \frac{0.02}{2 \times 0.02} = 0,5 \Omega$$

$$P = \frac{E}{t_d} \times 3600 = \frac{4.37}{147.27} \times 3600 = 106,82 \text{ Watt /kg}$$

$$\eta = \frac{Q_d}{Q_c} \times 100 = \frac{2.6766}{2.7248} \times 100 = \% 98,23$$

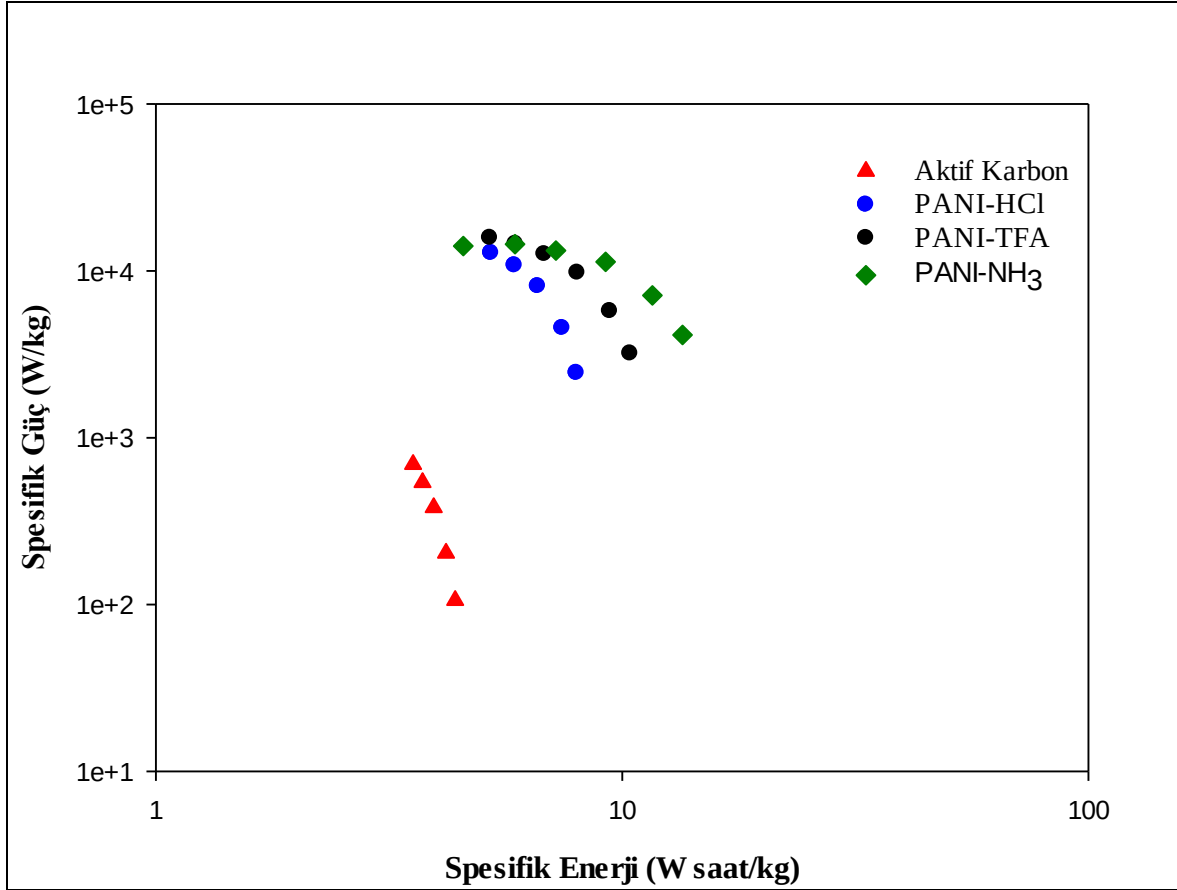
Çizelge 4.4. Aktif karbon elektrot için farklı tarama hızlarında sonuçlar

Tarama Hızı	5 mV/s	10 mV/s	20 mV/s	30 mV/s	40 mV/s	50 mV/s
C_T (F/g)	55.9	54.8	50.5	47.6	45.4	43.4
E (WSaat/kg)	4.4	4.3	3.9	3.7	3.5	3.4
ESR (Ω)	0.5	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2
P (W/kg)	106.8	210.2	392.7	567.9	595.2	884.9
η (%)	98.2	94.6	99.3	98.1	97.3	97.6



Şekil 4.8. Spesifik kapasitans değerlerinin tarama hızıyla değişimi.

Farklı tarama hızlarında spesifik kapasitansın değişimi ise Şekil 4.8’de gösterilmiştir. Yüksek tarama hızlarında elektrotlar üzerinde her iki mekanizmanın eşlik ettiği toplam yük depolama hızı, tarama hızıyla eş zamanlı olacak kadar hızlı meydana gelemediğinden, elektrotların yük depolama kapasiteleri tarama hızındaki artışla azalmaktadır.



Şekil 4.9. Ragon grafiği

Şekil 4.9’de Ragon grafiği ile verilen, elektrotların spesifik güç ve enerji yoğunlukları arasındaki ilişkiye göre PANI katkılı kompozit elektrotlarla aktif karbon referans elektrodu karşılaştırılmıştır. Buna göre PANI katkılı kompozit elektrotların, aktif karbon referans elektrotu göre, süperkapasitör spesifik güç açısından ~ 40 kat, spesifik enerji değeri açısından ~ 3 kat daha fazla performans sergilemiştir.

Örnek hesaplama 2:

Çift terminalli elektrot konfigürasyonunda PANI bazın farklı yüzdelerde katkılandırılarak hazırlanan elektrodun elektrokapasitif davranışları aktif karbondan oluşan elektrot performansı ile karşılaştırmak için yapılan örnek hesaplama ve sonuçlar:

Aktif Karbon İçinde PANI – 5 mV Tarama Hızında

$$C_T = \frac{\Delta Q}{2 \times \Delta V \times m_{ac}} = \frac{2,2794 + 2,2509}{2 \times 0.75 \times 0,0679} = 44,47$$

$$E = \frac{C \times \Delta V^2}{2} \times \frac{1000}{3600} = \frac{(35,57) \times (0,75)^2}{2} \times \frac{1000}{3600} = 3,50 \text{ Watt Saat/kg}$$

$$IRd = 0,03 \text{ Sabit Akım} = 0,015 \text{ Amper}$$

$$ESR = \frac{IRd}{2 \times I} = \frac{0,03}{2 \times 0,015} = 1,091 \Omega$$

$$P = \frac{E}{td} \times 3600 = \frac{2,80}{145,77} \times 3600 = 69,2 \text{ Watt/kg}$$

$$\eta = \frac{Qd}{Qc} \times 100 = \frac{2,2509}{2,2794} \times 100 = \% 98,75$$

Çizelge 4.5'te PANI katkısız aktif karbon referans elektrot ile hazırlanan süperkapasitör için deney sonuçları verilmiştir. Verim klombik olarak şarj/deşarj değerlerine göre hesaplanmış ve en düşük verim %97,8 olarak bulunmuştur. Spesifik kapasitans, enerji yoğunluğu ve spesifik güç değerlerinin artan tarama hızıyla düştüğü; eş değer seri direncin ise azaldığı gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.5. Aktif karbon elektrot için farklı tarama hızlarında sonuçlar

Tarama Hızı	5 mV/s	10 mV/s	20 mV/s	30 mV/s	40 mV/s	50 mV/s
C_T (F/g)	44,47	41,47	37,01	32,87	29,67	26,65
E (WSaat/kg)	3,5	3,27	2,91	2,59	2,34	2,1
ESR (Ω)	1,091	1,083	1,077	0,831	0,829	0,862
P (W/kg)	69,2	131,6	243,4	337,2	419,8	481,6
η (%)	98,75	99,45	98,97	97,76	97,8	99,06

Elektrotların spesifik güç ve enerji yoğunlukları arasındaki ilişki ise Şekil 4.8 'de Ragon grafiği ile verilmiştir. Buna göre %50 PANI katkılı kompozit elektrotların, aktif karbon referans elektrot ile karşılaştırıldığında, süperkapasitör spesifik güç açısından ~ 97 kat, spesifik enerji değeri açısından ~ 6,8 kat daha fazla performans sergilemiştir.

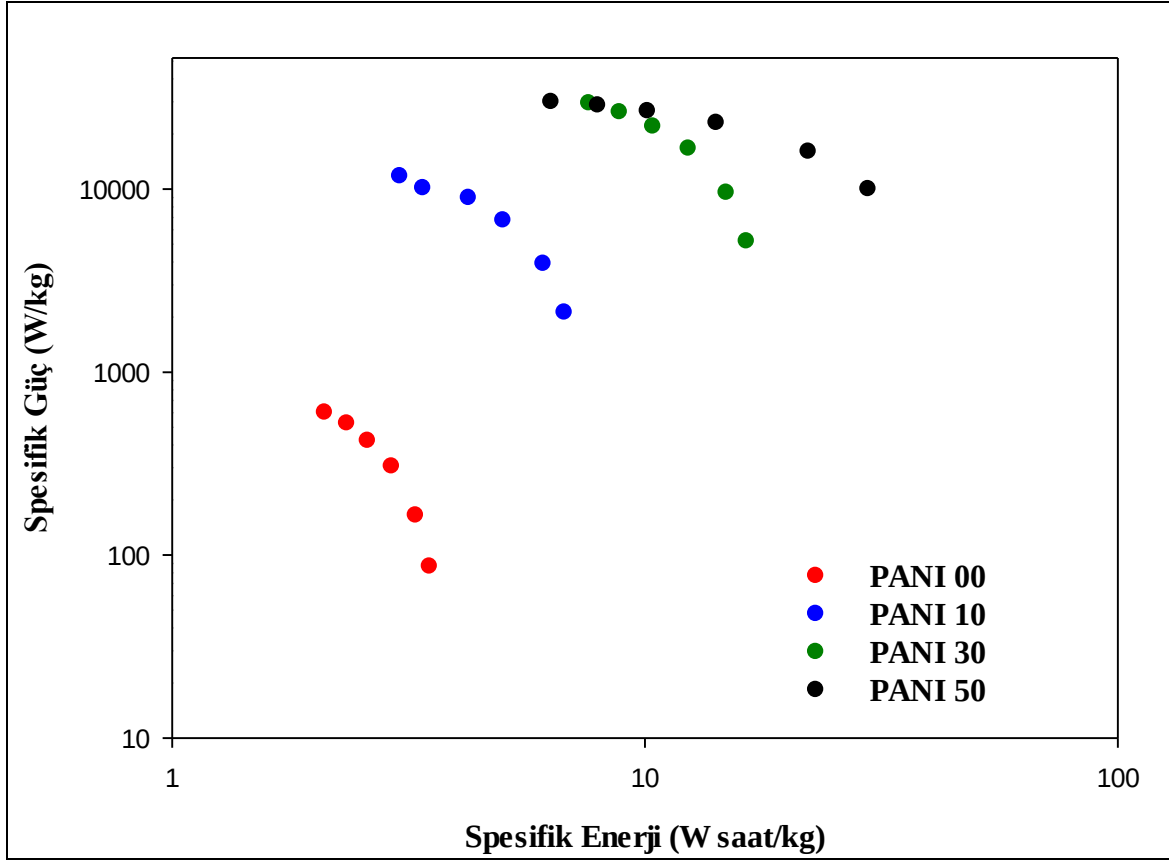
Çizelge 4.6. 5 mV/s için deney sonuçlarının karşılaştırılması

	Ct (F/g)	Verim (%)	E (W saat/kg)	P (W/kg)
PANI 00	44,47	98,75	3,50	86,5
PANI 10	85,69	98,41	6,75	2118,2
PANI 30	208,24	96,77	16,40	5192,0
PANI 50	376,67	90,12	29,66	10008,9

Çizelge 4.7. 50 mV/s için deney sonuçlarının karşılaştırılması

	Ct (F/g)	Verim (%)	E (W saat/kg)	P (W/kg)
PANI 00	26,65	99,06	2,10	602,0
PANI 10	38,43	93,57	3,03	11765,6
PANI 30	96,45	87,95	7,60	29449,9
PANI 50	80,32	91,91	6,33	29964,4

En düşük tarama hızı 5 mV/s ve en yüksek tarama hızı 50 mV/s' de referans aktif karbon ve %10, %30 ve %50 PANI katkılı elektrotların spesifik kapasite değerleri sırasıyla Çizelge 4.6 ve Çizelge 4.7'de verilmiştir. Sonuçlar, redox reaksiyonlar sonucu, yük transferi katkısının düşük tarama hızlarında çok daha belirgin bir şekilde ortaya çıktığını göstermektedir.



Şekil 4.10. Ragone grafiği

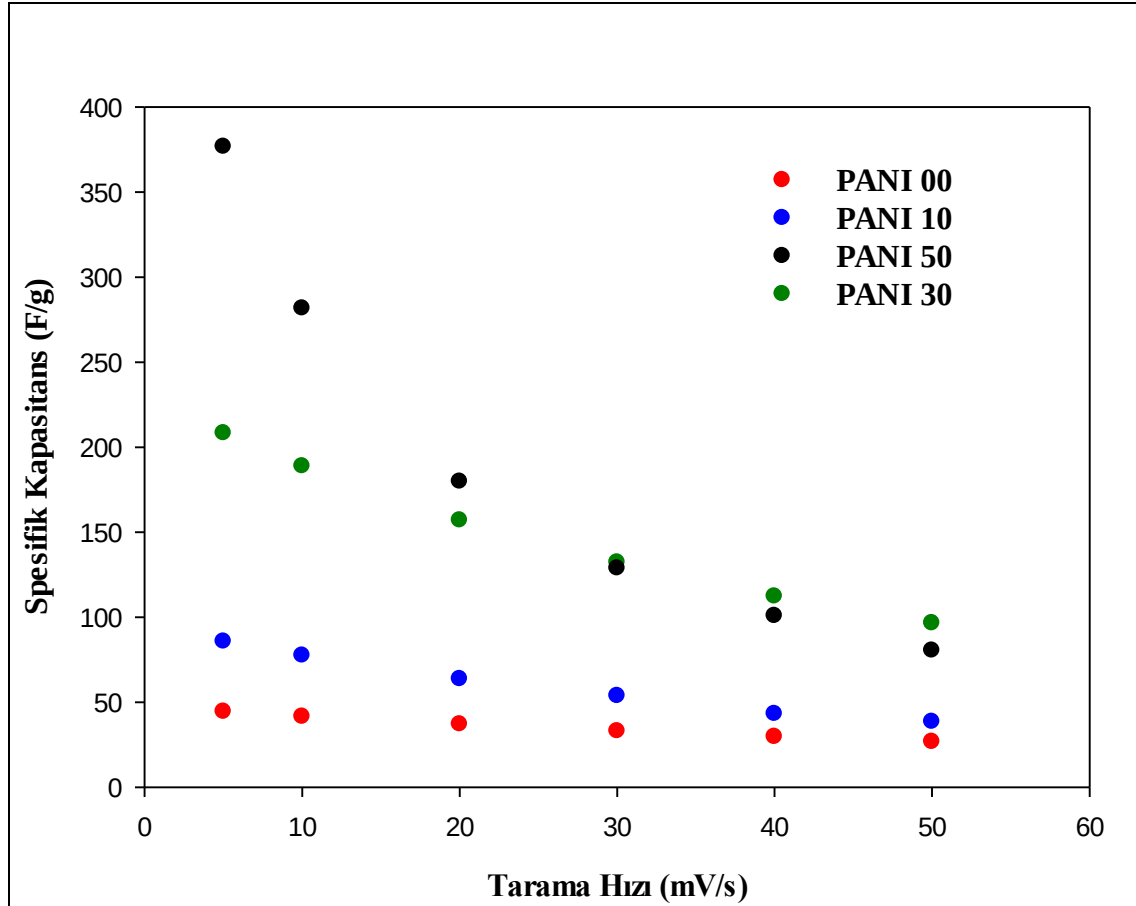
Logaritmik yapıdaki bu grafikler lityum pillerden geleneksel kapasitörlere kadar uzanan geniş bir yelpazede yer alan enerji depolama cihazlarının spesifik enerji ve spesifik güç açısından karşılaştırılmasını olanak sağlamaktadır. Şekil 4.10'da bu çalışmada kullanılan süperkapasitör elektrot düzeneğinin spesifik enerji-güç değerlerinin literatürde verilen sınır değerler [82] içinde kaldığı görülmektedir.

Çizelge 4.8. Tarama hızı 5mV/s'den 50mV/s ve spesifik kapasitans arasındaki ilişki

Tarama Hızı	5mV/s	50mV/s
PANI-00	44,47	26,65
PANI-10	85,69	38,43
PANI-30	208,24	96,45
PANI-50	376,67	80,32

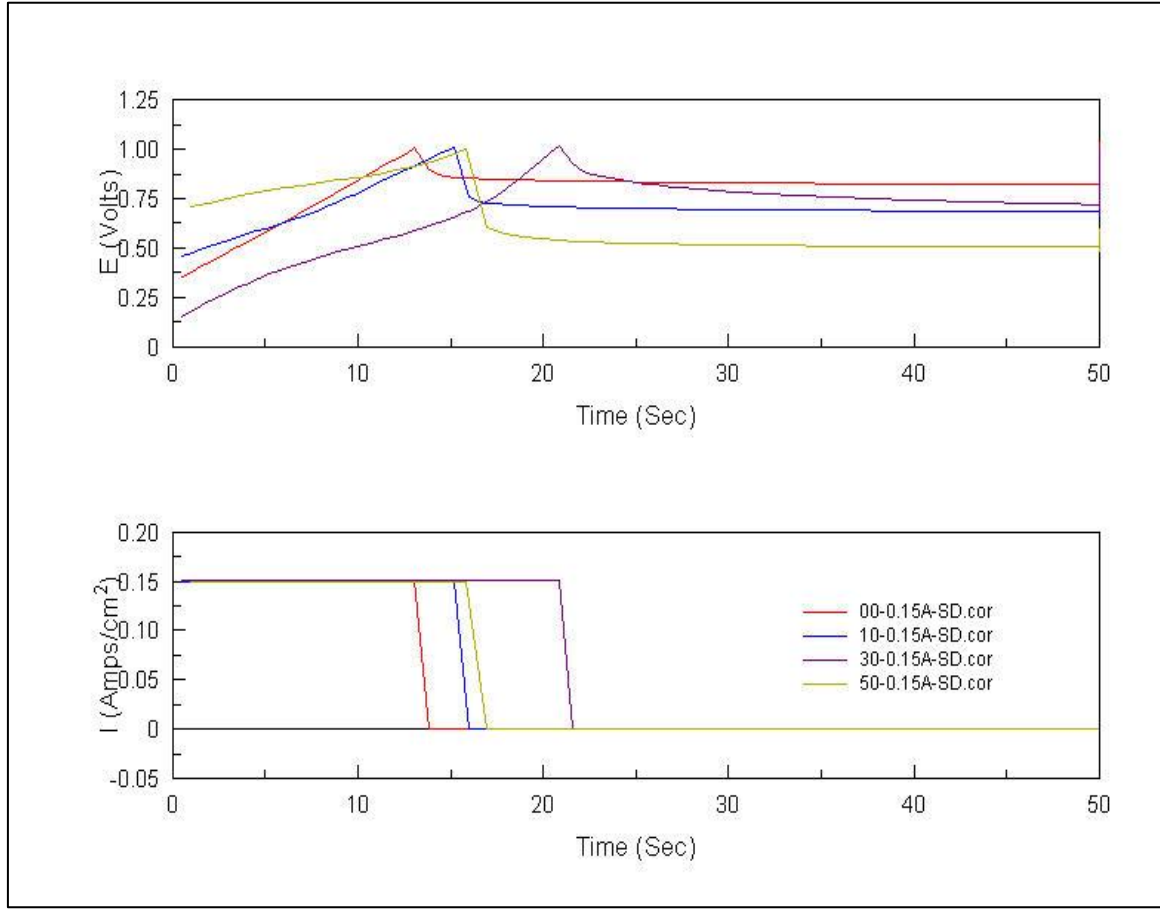
Çizelge 4.6'te farklı yüzdelarla katkılandırılmış PANI elektrotlarının 5 mV/s ve 50 mV/s tarama hızı sonuçları verilmiştir. Spesifik kapasitansın tarama hızına göre değişimi ise Şekil 4.11'de karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Buna göre kapasitör üzerinde meydana gelen

yük değişimleri ve reaksiyonlar için karakteristik zaman sabitlerinin tarama hızındaki artışa göre büyük olmasından tarama hızı arttıkça kapasite azalmaktadır. Böylece, düşük tarama hızlarında yük biriktirme kapasitesinin yüksek tarama hızlarındakinden daha büyük olacağı sonucuna varılabilir. Grafikler incelendiğinde ve Çizelge 4.6'da verildiği üzere iletken polimer katkısındaki artışla spesifik kapasitenin de arttığı kolayca görülebilmektedir.



Şekil 4.11. Spesifik kapasitansın tarama hızıyla değişimi.

4.4. Self- Deşarj Deneyleri



Şekil 4.12. Self-Deşarj eğrileri

Bir süperkapasitör şarj edilince iç enerjisi artacak ve termodinamik olarak varolan itici güç nedeniyle bu enerji kendiliğinden düşmesine neden olmaktadır. Kullanım dışındaki süperkapasitörün self deşarj olarak adlandırılan bu potansiyel farkın düşük olması istenmektedir. Yapılan deneyde, süperkapasitör herhangi bir elektrik devresine bağlı olmadan istenilen voltaj değerine kadar şarj edildikten sonra, kendi kendine deşarj işlemine maruz bırakılıp, meydana gelen potansiyel düşüş hızının zamanla değişimi incelenmiştir. Her bir deney için geçen süre 7200 s'dir. Kendiliğinden boşalma süresi beklenenin aksine % 30 PANI-NH₃'ün % 50 PANI-NH₃'ten daha uzun olarak gözlemlenmiştir. Bu nedenle self deşarj deneylerinde toplam süre 7200 saniyeden daha uzun olarak belirlenebilir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Sanayileşmenin gösterdiği hızlı gelişime paralel olarak yeni teknolojilerin kullanıma sunduğu pek çok mobil makine ve cihaz depolanmış enerjiyle çalışmaktadır. Enerji depolama sistemlerinin birçoğu dolaylı depolama sistemleri olmakla birlikte temel amaç, elektriğin diğer enerji formlarına dönüştürülerek ihtiyaç anında hızla devreye sokulabilecek şekilde bekletilmesidir. Depolama sistemleri teknolojisine göre (Kimyasal piller, Bataryalar, Süperkapasitörler), güç ve enerji sınıflamasına göre, (büyük ölçekli veya küçük ölçekli) ve uygulama alanlarına göre, (Enerji kalitesi ve güvenilirliği, şebeke uygulamaları, kaynakların verimli kullanılması) gibi üç ana başlıkta toplanabilir. Yakıt pilleri ve süper kapasitör sistemleri kW boyutunda ve küçük ölçekli depolama yapabilen sistemlerdir. Uzay araçlarında, meteoroloji istasyonlarında, büyük parklarda, kırsal alanlarda, bazı askeri uygulamalarda, mobil bilgisayarlarda, küçük elektronik cihazlar için taşınabilir şarj istasyonu olarak ve yerleşim alanlarından uzak bölgelerde güç kaynağı olarak da kullanılabilir. Ancak bu konuda yapılan çalışmalar teknik ve ticari anlamda henüz istenilen boyutlarda değildir. Konveksiyonel enerji depolama araçları ile karşılaştırıldıklarında, yüksek güç yoğunluğunda anlık enerji sağlayabilmeleri, uzun çevrim ömürleri ve hızlı şarj-deşarj özellikleriyle süperkapasitörler, elektrikli hibrit araçlar, taşınabilir cihazlar, rüzgar ve güneş enerjisi gibi çevre dostu yenilenebilir enerji üretim sistemleriyle kolaylıkla entegre olabilen potansiyel uygulamalara sahiptir.

Bu çalışmadaki deneysel sonuçlar iletken polimer tabanlı kompozit malzeme olan polianilin aktif karbona katkılanarak aktif karbon/polianilin kompozit elektrodun süperkapasitörde daha fazla yük biriktirmesini sağladığını göstermiştir. Çevrimsel voltametri ve sabit akım şarj-deşarj yöntemiyle yapılan deneylerde, ham PANI-HCl tuzu kimyasal polimerizasyon yöntemiyle hazırlanmıştır. PANI-HCl, PANI-TFA ve PANI-NH₃ katkılı aktif karbon kompozit elektrotların spesifik kapasitans değerleri sırasıyla 101 F/g, 131 F/g ve 171 F/g olarak bulunmuştur. Referans elektrot olarak kullanılan aktif karbonun kapasitans değeri 56 F/g'dir. İletken polimere farklı fonksiyonel grupların girmesi, spesifik kapasitansın etkisini de değiştirmektedir. Polimerin zayıf bir baz ile fonksiyonel hale getirilmesi, aynı deneysel şartlarda referans aktif karbon elektrotlara göre yaklaşık 3 kat daha iyi kapasite değeri elde edilmesiyle sonuçlanmıştır. Yük transferinin iletken polimer katkılı elektrotlar üzerinde, elektrolit içindeki anyon ve katyonların polimer omurga içinde p-katkı ve n-katkı durumları arasında tetikleme başlatmasına bağlı olarak meydana geldiğini ve

bu olayın elektrostatik yük ayırımına eşlik ettiğini göstermiştir. Ayrıca elektrot-elektrolit ara yüzeyinde oluşan redox reaksiyonlar ve zahiri kapasitans etkisiyle oluşan ilave yük transferi, elektrotlar üzerinde mevcut elektrostatik yük ayırımına eşlik etmekte ve bu etki kapasitede anlamlı bir artışa neden olmaktadır.

En iyi elektrokimyasal performansı sergileyen PANI-NH₃ katkılı aktif karbon kompozite elektrodun farklı oranlarda kullanılarak deneyler yapılmıştır. Buna göre 1,0 M H₂SO₄ jel elektrolit içinde PANI-NH₃ katkılı elektrotlar 5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s, 30 mV/s, 40 mV/s ve 50 mV/s tarama hızlarında referans elektroda göre hissedilir bir farkla daha iyi bir elektrokimyasal performans farklılığı göstermiştir. En düşük tarama hızı olan 5 mV/s’de %8 PANI, %24 PANI ve %40 PANI katkılı elektrotlar sırasıyla referansa elektroda göre maksimum 1.8, 4.5 ve 8 kat daha iyi spesifik kapasitans değerleri göstermiştir. Spesifik enerji bakımından karşılaştırmada; iletken polimer katkısının değeri arttıkça referans aktif karbon elektroda göre sırasıyla 1.4, 3.6 ve 3 kat daha iyi sonuç gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, iletken polimer katkısının artması, referans elektroda göre yaklaşık 24, 59 ve 115 kat daha iyi spesifik güç değerleriyle sonuçlandığı gözlenmiştir. Buna göre iletken polimer kompozit elektrotlarla hissedilebilir derecede yüksek spesifik güç ve spesifik enerji değerleri elde edilebilmektedir.

Referans elektrot, çift tabakalı kapasitörlerde (DLC=Double Layer Capacitor) olduğu gibi Helmholtz tabakasında sadece elektrostatik yük ayırımından oluşan bir kapasitif davranış gösterirken, kompozit elektrotlar üzerinde elektrostatik yük ayırımına ilaveten Redoxreaksiyonların da meydana gelmesine izin veren hibrit kapasitörlerin (HC=Hybrid Capacitor) davranışını sergilemektedir. Bu nedenle iletken polimer matris içinde gerçekleşen şarj-deşarj çevrimleri sırasında oluşan redox reaksiyonlar kompozit elektrotların performanslarında ciddi bir artış sağlamaktadır.

Sabit akım şarj-deşarj yöntemiyle yapılan deney sonuçlarına göre, potansiyel-zaman eğrilerinin zamana bağlı olarak testere dişine benzer karakteristik tepkiler verdiği ve çevrimlerin referans elektrot için mükemmel bir tersinirlik sergilediğini göstermiştir. Karakteristik potansiyel-zaman eğrileri kompozit elektrotlar üzerinde meydana gelen redox reaksiyonlar nedeniyle simetrik olmamıştır.

Yapılan tez çalışmasının deneysel sonuçları belirgin bir şekilde, süperkapasitörlerin performans değerleri elektrotlarda iletken polimer ve benzeri elektro-aktif materyallerin kullanımıyla iyileştirilebileceğini göstermiştir

KAYNAKLAR

1. Simon, P. and Gogotsi, Y. (2008). Materials for electrochemical capacitors. *Nature Materials*, 7(11), 845-854. doi: 10.38/nmat2297.
2. Kötz, R. and Carlen, M. J. E. A. (2000). Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, 45(15-16), 2483-2498.
3. Conway, B. E. (2013). *Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications*. Springer Science & Business Media, New York, USA.
4. Largeot, C., Portet, C., Chmiola, J., Taberna, P. L., Gogotsi, Y. and Simon, P. (2008). Relation between the ion size and pore size for an electric double-layer capacitor. *Journal of the American Chemical Society*, 130(9), 2730-2731.
5. Kandalkar, S. G., Dhawale, D. S., Kim, C. K. and Lokhande, C. D. (2010). Chemical synthesis of cobalt oxide thin film electrode for supercapacitor application. *Synthetic Metals*, 160(11-12), 1299-1302.
6. Amrouche, S. O., Rekioua, D., Rekioua, T. and Bacha, S. (2016). Overview of energy storage in renewable energy systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(45), 20914-20927.
7. Rekioua, D. and Matagne, E. (2012). *Optimization of photovoltaic power systems: Modelization, simulation and control*. Springer Science & Business Media. New York, USA.
8. Rekioua, D. (2014). Wind power electric systems. In *Green Energy and Technology*. Springer, Verlag, London.
9. Niu, J., Tian, Z., Lu, Y. and Zhao, H. (2019). Flexible dispatch of a building energy system using building thermal storage and battery energy storage. *Applied Energy*, 243, 274-287.
10. Balbasi, M. and Sahin, A. (2015). Symmetrical supercapacitor application with low activated carbon content. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 30(4), 683-692.
11. Burheim, O. S. (2017). *Mechanical energy storage. Engineering energy storage*, Academic Press, 29–46.
12. Zhu, Q., Li, Q., Zhang, B., Wang, L., Li, G. and Wang, R. (2019). Capacity Optimization for Electrical and Thermal Energy Storage in Multi-energy Building Energy System. *Energy Procedia*, 158, 6425-6430.
13. Zhu, J., Chen, P., Gu, C., Zhang, H., Li, J., Zhang, H. and Gil, I. H. (2018). Techno-economic analysis of MJ class high temperature Superconducting Magnetic Energy Storage (SMES) systems applied to renewable power grids. *Global Energy Interconnection*, 1(2), 172-178.

14. Liew, S. Y., Thielemans, W., Freunberger, S. and Spirk, S. (2017). *Polysaccharide based supercapacitors*. Springer Briefs in Molecular Science, 15-53.
15. Breeze, P. (2018). *Super-capacitors. Power system energy storage Technologies*, Academic Press Elsevier Ltd. USA, 61–68.
16. Muzaffar, A., Ahamed, M. B., Deshmukh, K. and Thirumalai, J. (2019). A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 101, 123-145.
17. Raza, W., Ali, F., Raza, N., Luo, Y., Kim, K. H., Yang, J. and Kwon, E. E. (2018). Recent advancements in supercapacitor technology. *Nano Energy*, 52, 441-473.
18. Wu, S. and Zhu, Y. (2017). Highly densified carbon electrode materials towards practical supercapacitor devices. *Science China Materials*, 60(1), 25-38.
19. Zhang, J. and Zhao, X. S. (2012). On the configuration of supercapacitors for maximizing electrochemical performance. *ChemSusChem*, 5(5), 818-841.
20. Zhang, S. and Pan, N. (2015). Supercapacitors performance evaluation. *Advanced Energy Materials*, 5(6), 1401401.
21. Zhang, R. R., Xu, Y. M., Harrison, D., Fyson, J., Qiu, F. L. and Southee, D. (2015). Flexible strip supercapacitors for future energy storage. *International Journal of Automation and Computing*, 12(1), 43-49.
22. Zhang, R., Xu, Y., Harrison, D., Fyson, J., Southee, D. and Tanwilaisiri, A. (2014, September). *Fabrication and characterisation of energy storage fibres*. In 2014 20th International Conference on Automation and Computing, IEEE, 228-230.
23. Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T. and Dempsey, J. L. (2017). A practical beginner's guide to cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 95(2), 197-206.
24. Frackowiak, E., Khomenko, V., Jurewicz, K., Lota, K. and Béguin, F. (2006). Supercapacitors based on conducting polymers/nanotubes composites. *Journal of Power Sources*, 153(2), 413-418.
25. Lota, K., Khomenko, V. and Frackowiak, E. (2004). Capacitance properties of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) /carbon nanotubes composites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65(2-3), 295-301.
26. Liu, D., Du, P., Wei, W., Wang, H., Wang, Q. and Liu, P. (2017). Flexible and robust sandwich-structured S-doped reduced graphene oxide/carbon nanotubes/polyaniline (S-rGO/CNTs/PANI) composite membranes: excellent candidate as free-standing electrodes for high-performance supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 233, 201-209.
27. Zhang, J. and Zhao, X. S. (2012). On the configuration of supercapacitors for maximizing electrochemical performance. *Chem Sus Chem*, 5(5), 818-841.

28. Lobato, B., Suárez, L., Guardia, L. and Centeno, T. A. (2017). Capacitance and surface of carbons in supercapacitors. *Carbon*, 122, 434-445.
29. Yu, A., Chabot, V. and Zhang, J. (2013). *Electrochemical supercapacitors for energy storage and delivery: fundamentals and applications*. CRC Press, 39.
30. Kondawar, S. (2015). *Conducting Polymer Nanocomposites for Supercapacitors*. Smithers Rapra, United Kingdom, 11-12.
31. Tomiyasu, H., Shikata, H., Takao, K., Asanuma, N., Taruta, S. and Park, Y. Y. (2017). *An aqueous electrolyte of the widest potential window and its superior capability for capacitors*. Scientific Reports, 7, London 45048.
32. Eftekhari, A., Li, L. and Yang, Y. (2017). Polyaniline supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 347, 86-107.
33. Ho, M. Y., Khiew, P. S., Isa, D., Tan, T. K., Chiu, W. S. and Chia, C. H. (2014). A review of metal oxide composite electrode materials for electrochemical capacitors. *Nano, Brief Reports and Reviews*, 9(6), 1-25.
34. Simon, P. and Gogotsi, Y. (2010). Materials for electrochemical capacitors. In *Nanoscience And Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals*, 320-329.
35. Liew, S. Y., Thielemans, W., Freunberger, S. and Spirk, S. (2017). *Polysaccharide based supercapacitors*. Springer Briefs In Molecular Science Biobased Polymers, Springer International Publishing, France, 9-10.
36. Aleksenskii, A. E., Brunkov, P. N., Dideikin, A. T., Kirilenko, D. A., Kudashova, Y. V., Sakseev, D. A. and Shestakov, M. S. (2013). Single-layer graphene oxide films on a silicon surface. *Technical Physics*, 58(11), 1614-1618.
37. Zhang, L., Huang, D., Hu, N., Yang, C., Li, M., Wei, H. and Zhang, Y. (2017). Three-dimensional structures of graphene/polyaniline hybrid films constructed by steamed water for high-performance supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 342, 1-8.
38. Szubzda, B., Szmaja, A., Ozimek, M. and Mazurkiewicz, S. (2014). Polymer membranes as separators for supercapacitors. *Applied Physics A*, 117(4), 1801-1809.
39. Simon, P., Gogotsi, Y., Schneuwly, A. and Gallay, R. (2008). Materials for electrochemical capacitors nature materials. *Properties and Applications of Supercapacitors, From The State-of-The-Art to Future Trends*, 7(1), 845-854.
40. Duan, X., Deng, J., Wang, X. and Liu, P. (2017). Preparation of rGO/G/PANI ternary nanocomposites as high performance electrode materials for supercapacitors with spent battery powder as raw material. *Materials & Design*, 129, 135-142.
41. Kötzt, R. and Carlen, M. J. E. A. (2000). Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, 45(15-16), 2483-2498.

42. Douglas, H. and Pillay, P. (2005, November). *Sizing ultracapacitors for hybrid electric vehicles*. In 31st Annual Conference of IEEE Industrial Electronics Society, IECON 2005, IEEE, 1-3, 1599-1604.
43. Wang, H. (2012). *Carbon nanomaterials for supercapacitors*. Introduction to the physics of energy, Stanford University, Fall, ABD.
44. Ardizzone, S., Fregonara, G. and Trasatti, S. (1990). "Inner" and "outer" active surface of RuO₂ electrodes. *Electrochimica Acta*, 35(1), 263-267.
45. Zheng, J. P., Cygan, P. J. and Jow, T. R. (1995). Hydrous ruthenium oxide as an electrode material for electrochemical capacitors. *Journal of the Electrochemical Society*, 142(8), 2699-2703.
46. Trasatti, S. and Kurzweil, P. (1994). Electrochemical supercapacitors as versatile energy stores. *Platinum Metals Review*, 38(2), 46-56.
47. Qu, D. and Shi, H. (1998). Studies of activated carbons used in double-layer capacitors. *Journal of Power Sources*, 74(1), 99-107.
48. Ba, H., Wang, W., Pronkin, S., Romero, T., Baaziz, W., Nguyen-Dinh, L. and Pham-Huu, C. (2018). Biosourced foam-like activated carbon materials as high-performance supercapacitors. *Advanced Sustainable Systems*, 2(2), 1700123.
49. Miller, J. R. and Simon, P. (2008). Electrochemical capacitors for energy management. *Science*, 321(5889), 651-652.
50. Xu, K., Yang, J., Li, S., Liu, Q. and Hu, J. (2017). Facile synthesis of hierarchical mesoporous NiCo₂O₄ nanoflowers with large specific surface area for high-performance supercapacitors. *Materials Letters*, 187, 129-132.
51. Gu, J., Fan, X., Liu, X., Li, S., Wang, Z., Tang, S. and Yuan, D. (2017). Mesoporous manganese oxide with large specific surface area for high-performance asymmetric supercapacitor with enhanced cycling stability. *Chemical Engineering Journal*, 324, 35-43.
52. Su, D., Ma, J., Huang, M., Liu, F., Chen, T., Liu, C. and Ni, H. (2017, June). Manganese oxides-based composite electrodes for supercapacitors. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, IOP Publishing, 207(1), 012087.
53. Xiong, C., Li, T., Zhao, T., Dang, A., Li, H., Ji, X. and Zhang, Y. (2017). Reduced graphene oxide-carbon nanotube grown on carbon fiber as binder-free electrode for flexible high-performance fiber supercapacitors. *Composites Part B: Engineering*, 116, 7-15.
54. Huiliang, W. (2012). *Carbon nanomaterials for supercapacitors*, Stanford University, Fall, ABD.
55. Tan, Y., Xu, C., Chen, G., Liu, Z., Ma, M., Xie, Q. and Yao, S. (2013). Synthesis of ultrathin nitrogen-doped graphitic carbon nanocages as advanced electrode materials for supercapacitor. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(6), 2241-2248.

56. Stoller, M. D., Park, S., Zhu, Y., An, J. and Ruoff, R. S. (2008). Graphene-based ultracapacitors. *Nano Letters*, 8(10), 3498-3502.
57. Eftekhari, A. and Garcia, H. (2017). The necessity of structural irregularities for the chemical applications of graphene. *Materials Today Chemistry*, 4, 1-16.
58. Wu, Q., Xu, Y., Yao, Z., Liu, A. and Shi, G. (2010). Supercapacitors based on flexible graphene/polyaniline nanofiber composite films. *American Chemical Society Nano*, 4(4), 1963-1970.
59. Ma, B., Zhou, X., Bao, H., Li, X. and Wang, G. (2012). Hierarchical composites of sulfonated graphene-supported vertically aligned polyaniline nanorods for high-performance supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 215, 36-42.
60. Devi, M. and Kumar, A. (2016). In-situ reduced graphene oxide nanosheets–polypyrrole nanotubes nanocomposites for supercapacitor applications. *Synthetic Metals*, 222, 318-329.
61. Li, H. B., Yu, M. H., Wang, F. X., Liu, P., Liang, Y., Xiao, J. and Yang, G. W. (2013). Amorphous nickel hydroxide nanospheres with ultrahigh capacitance and energy density as electrochemical pseudocapacitor materials. *Nature Communications*, 4, 1894.
62. Zhao, C., Wang, X., Wang, S., Wang, H., Yang, Y. and Zheng, W. (2013). Pseudocapacitive properties of cobalt hydroxide electrodeposited on Ni-foam-supported carbon nanomaterial. *Materials Research Bulletin*, 48(9), 3189-3195.
63. Hou, Y., Chen, L., Liu, P., Kang, J., Fujita, T. and Chen, M. (2014). Nanoporous metal based flexible asymmetric pseudocapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(28), 10910-10916.
64. Wallace, G. G., Teasdale, P. R., Spinks, G. M. and Kane-Maguire, L. A. (2002). *Conductive electroactive polymers: Intelligent Materials Systems*. CRC Press.
65. Nakajima, T. and Kawagoe, T. (1989). Polyaniline: Structural analysis and application for battery. *Synthetic Metals*, 28(1-2), 629-638.
66. Molapo, K. M., Ndangili, P. M., Ajayi, R. F., Mbambisa, G., Mailu, S. M., Njomo, N. and Iwuoha, E. I. (2012). Electronics of conjugated polymers (I): polyaniline. *International Journal of Electrochemical Science*, 7(12), 11859-11875.
67. Kaveeta, P.J., Prasad, R.G., Venkata, S.J., Aparna, R.S. and Phani, A.R. (2012). *Nano Biomedicine Engineering*, 4, 144-149.
68. Rahman, M. D., Kumar, P., Park, D. S. and Shim, Y. B. (2008). Electrochemical sensors based on organic conjugated polymers. *Sensors*, 8(1), 118-141.
69. Michira, I., Akinyeye, R., Somerset, V., Klink, M. J., Sekota, M., Al-Ahmed, A. and Iwuoha, E. (2007, September). Synthesis, characterisation of novel polyaniline nanomaterials and application in amperometric biosensors. In *Macromolecular Symposia*, Weinheim, 255(1), 57-69.

70. Shimano, J. Y. and MacDiarmid, A. G. (2001). Polyaniline, a dynamic block copolymer: key to attaining its intrinsic conductivity?. *Synthetic Metals*, 123(2), 251-262.
71. Sainz, R., Benito, A. E., Martinez, M. T., Galindo, J. F., Sotres, J., Baro, A. M. and Maser, W. K. (2005). A soluble and highly functional polyaniline–carbon nanotube composite. *Nanotechnology*, 16(5), 150-154.
72. Hino, T., Namiki, T. and Kuramoto, N. (2006). Synthesis and characterization of novel conducting composites of polyaniline prepared in the presence of sodium dodecylsulfonate and several water soluble polymers. *Synthetic Metals*, 156(21-24), 1327-1332.
73. Bansal, V., Bhandari, H., Bansal, M.C. and Dhawan, S.K. (2009). Electrical and optical properties of poly (aniline-co-8-anilino-1-naphthalene sulphonic acid)—A material for ESD applications. *Indian Journal of Pure Applied Physics*, 47, 667-675.
74. Masdarolomoor, F. (2006). *Novel nanostructured conducting polymer systems based on sulfonated polyaniline*, Doctoral Dissertation, Department of Chemistry, University of Wollongong, Australia.
75. Simon, P., Brousse, T. and Favier, F. (2017). *Supercapacitors based on carbon or pseudocapacitive materials*. Wiley ISTE.
76. Fried, J. R. (2014). *Polymer science and technology*. Prentice Hall, Simon&Schuster Company, USA, 367-465.
77. Pratt, C. (1996). *Applications of Conducting Polymers*, Kingston University, London, 1-7.
78. Huheey, E. J. (1972). Valenz Band Theory. *Inorganic Chemistry*, New York, 737.
79. Toshima, N. and Hara, S. (1995). Direct synthesis of conducting polymers from simple monomers. *Progress in Polymer Science*, 20(1), 155-183.
80. Roy, A., Ray, A., Saha, S. and Das, S. (2018). Investigation on energy storage and conversion properties of multifunctional Polyaniline–multi-wall-carbon nanotube composite. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(14), 7128-7139.
81. Lin, Z., Goikolea, E., Balducci, A., Naoi, K., Taberna, P. L., Salanne, M. and Simon, P. (2018). Materials for supercapacitors: When Li-ion battery power is not enough. *Materials Today*, 21(4), 419-436.
82. Peng, C., Zhang, S., Jewell, D. and Chen, G. Z. (2008). Carbon nanotube and conducting polymer composites for supercapacitors. *Progress in Natural Science*, 18(7), 777-788.
83. Tabrizi, A. G., Arsalani, N., Mohammadi, A., Ghadimi, L. S., Ahadzadeh, I. and Namazi, H. (2018). A new route for the synthesis of polyaniline nanoarrays on graphene oxide for high-performance supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 265, 379-390.

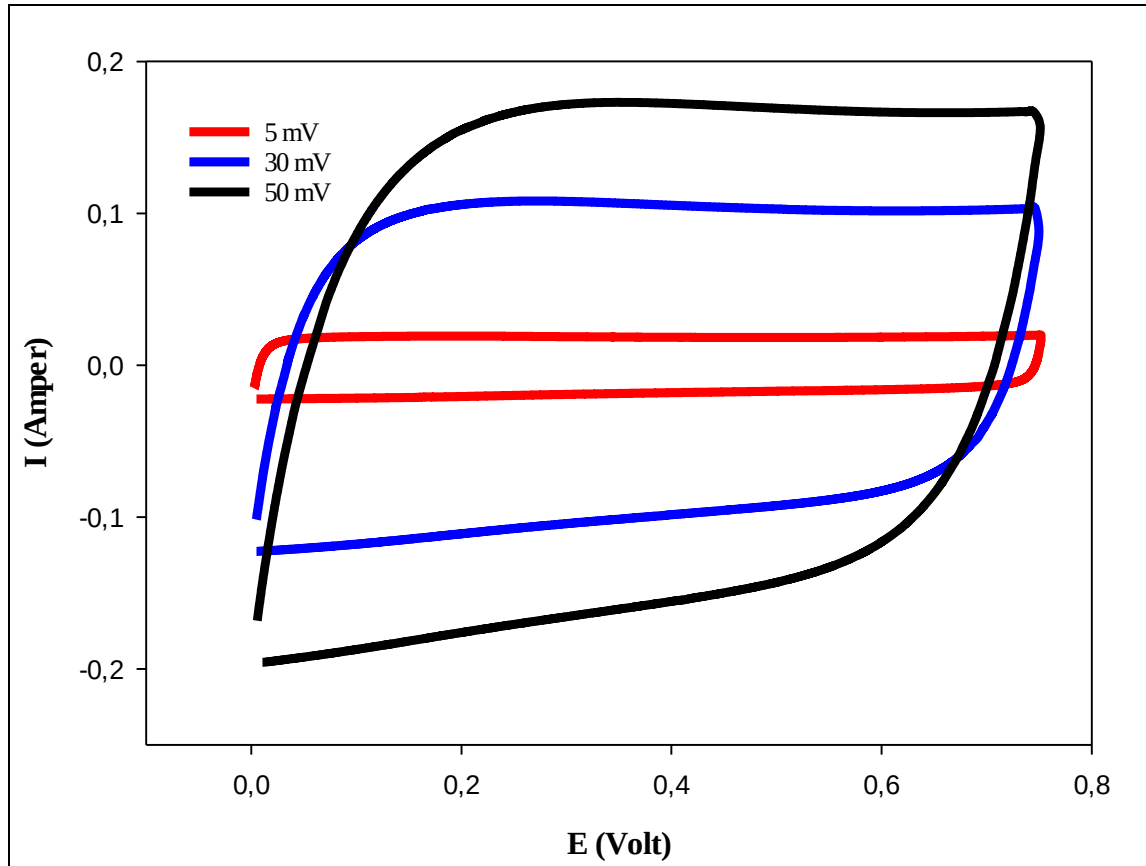
84. Khomenko, V., Frackowiak, E. and Beguin, F. (2005). Determination of the specific capacitance of conducting polymer/nanotubes composite electrodes using different cell configurations. *Electrochimica Acta*, 50(12), 2499-2506.
85. El Brouji, H., Briat, O., Vinassa, J. M., Henry, H. and Woirgard, E. (2009). Analysis of the dynamic behavior changes of supercapacitors during calendar life test under several voltages and temperatures conditions. *Microelectronics Reliability*, 49(9-11), 1391-1397.
86. Liu, X., Zheng, Y. and Wang, X. (2015). Controllable preparation of polyaniline-graphene nanocomposites using functionalized graphene for supercapacitor electrodes. *Chemistry-A European Journal*, 21(29), 10408-10415.
87. Roy, A., Ray, A., Saha, S. and Das, S. (2018). Investigation on energy storage and conversion properties of multifunctional PANI-MWCNT composite. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(14), 7128-7139.
88. Yan, J., Wei, T., Fan, Z., Qian, W., Zhang, M., Shen, X. and Wei, F. (2010). Preparation of graphene nanosheet/carbon nanotube/polyaniline composite as electrode material for supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 195(9), 3041-3045.
89. Tayel, M. B., Soliman, M. M., Ebrahim, S. and Harb, M. E. (2016). Sprayed polyaniline layer onto chemically reduced graphene oxide as electrode for high performance supercapacitor. *Synthetic Metals*, 217, 237-243.
90. Wang, X. F., Ruan, D. B., Wang, D. Z. and Liang, J. (2005). Hybrid electrochemical supercapacitors based on polyaniline and activated carbon electrodes. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 21(03), 261-266.
91. Zhu, H., Peng, S. and Jiang, W. (2013). Electrochemical properties of PANI as single electrode of electrochemical capacitors in acid electrolytes. *The Scientific World Journal*, 940153, 6 8.
92. Peng, C., Zhang, S., Jewell, D. and Chen, G. Z. (2008). Carbon nanotube and conducting polymer composites for supercapacitors. *Progress in Natural Science*, 18(7), 777-788.
93. Shao, Z. G., Hsing, I. M., Zhang, H. and Yi, B. (2006). Influence of anode diffusion layer on the performance of a liquid feed direct methanol fuel cell by AC impedance spectroscopy. *International Journal of Energy Research*, 30(14), 1216-1227.

EKLER

EK-1. Çevrimsel voltametri deney ve hesaplama sonuçları

Çizelge 1. Aktif karbon elektrot için farklı tarama hızlarında sonuçlar

Tarama Hızı	5 mV/s	10 mV/s	20 mV/s	30 mV/s	40 mV/s	50 mV/s
C_T (F/g)	55.9	54.8	50.5	47.6	45.4	43.4
E (WSaat/kg)	4.4	4.3	3.9	3.7	3.5	3.4
ESR (Ω)	0.5	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2
P (W/kg)	106.8	210.2	392.7	567.9	595.2	884.9
η (%)	98.2	94.6	99.3	98.1	97.3	97.6

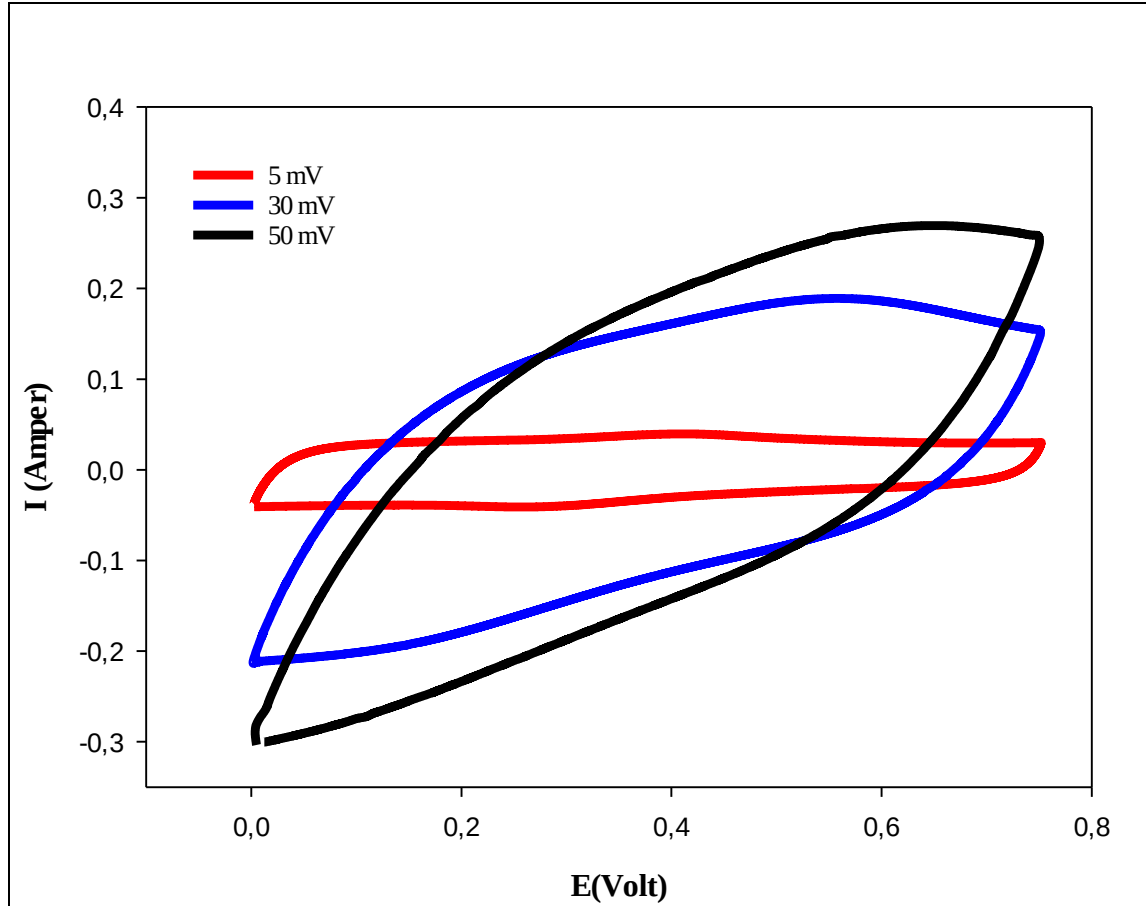


Şekil 1. Aktif karbon elektrot için farklı tarama hızlarında çevrimsel voltametri eğrileri

EK-1. (devam) Çevrimsel voltametri deney ve hesaplama sonuçları

Çizelge 2. AC + PANI-TFA elektrot için farklı tarama hızlarında sonuçlar

Tarama Hızı	5 mV/s	10 mV/s	20 mV/s	30 mV/s	40 mV/s	50 mV/s
C_T (F/g)	126.9	115.0	97.1	83.2	72.9	64.3
E (WSaat/kg)	9.9	8.9	7.6	6.6	5.7	5.0
ESR (Ω)	0.7	0.6	0.3	0.6	0.5	0.5
P (W/kg)	246.0	453.7	805.4	1075.2	1287.3	1472.2
η (%)	95.7	96.2	94.3	94.7	94.9	93.7

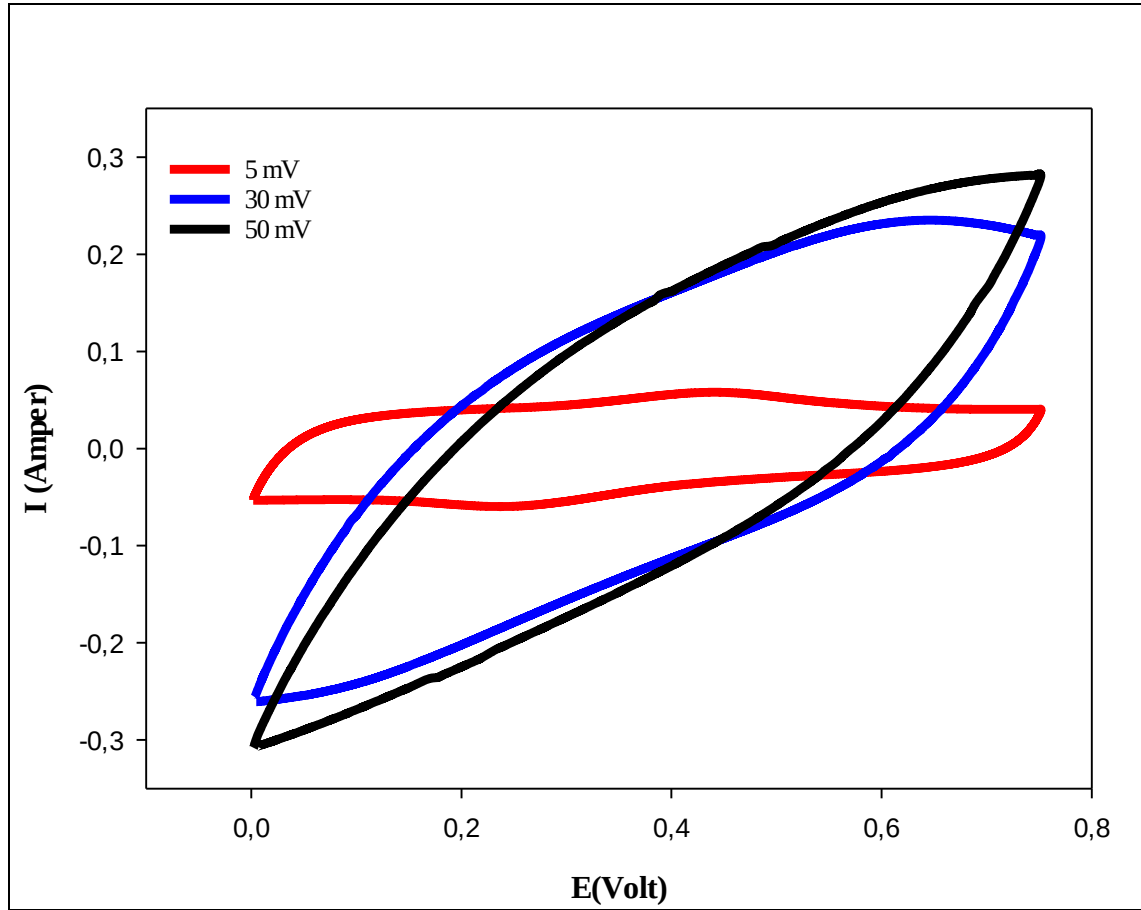


Şekil 2. AC + PANI-TFA elektrot için farklı tarama hızlarında çevrimsel voltametri eğrileri

EK-1. (devam) Çevrimsel voltametri deney ve hesaplama sonuçları

Çizelge 3. AC + PANI –NH₃ elektrot için farklı tarama hızlarında sonuçlar

Tarama Hızı	5 mV/s	10 mV/s	20 mV/s	30 mV/s	40 mV/s	50 mV/s
C _T (F/g)	147.6	134.4	100.9	83.6	70.4	59.2
E (WSaat/kg)	11.5	10.5	7.9	6.53	5.5	4.6
ESR (Ω)	0.7	0.6	0.5	0.58	0.5	0.5
P (W/kg)	288.7	535.4	844.3	1099.0	1288.0	1442.8
η (%)	99.6	86.7	92.7	92.2	93.6	92.4

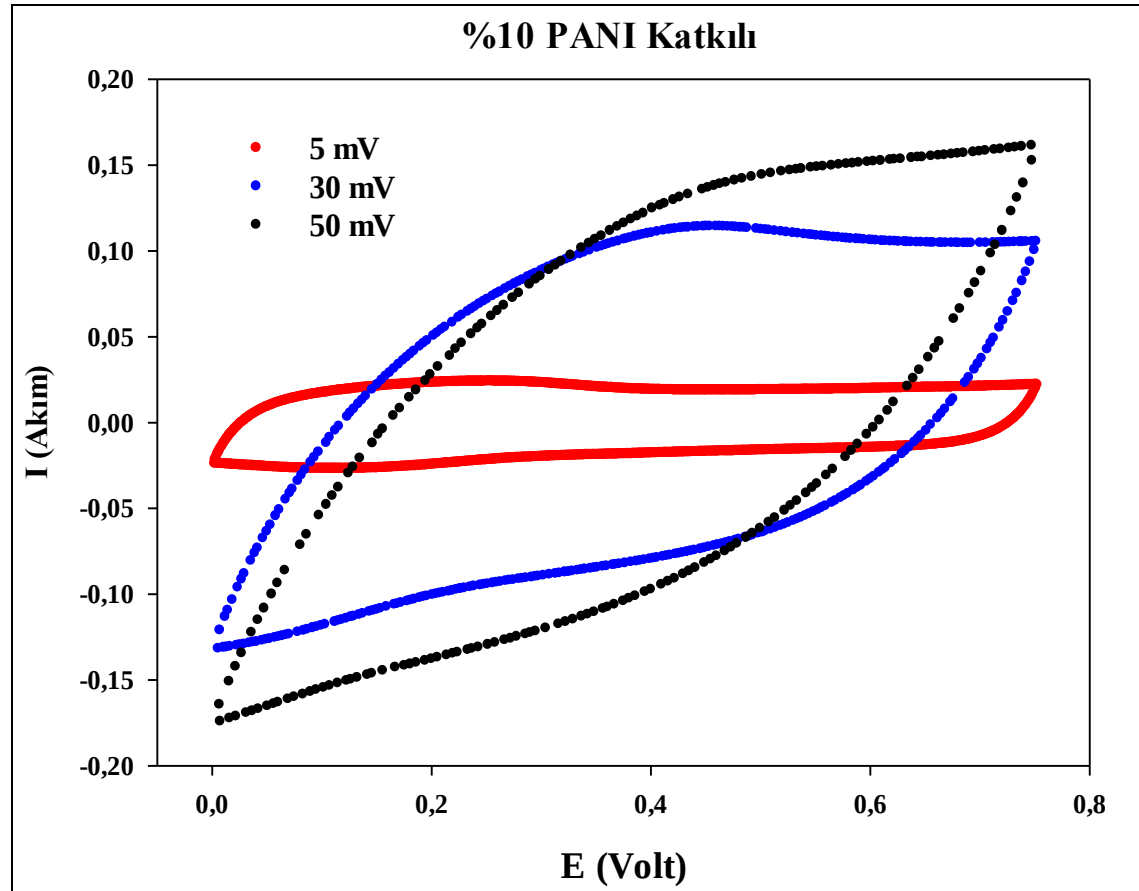


Şekil 3. AC + PANI –NH₃ elektrot için farklı tarama hızlarında çevrimsel voltametri eğrileri

EK-1. (devam) Çevrimsel voltametri deney ve hesaplama sonuçları

Çizelge 4. %10 PANI Katkılı Elektrot için değişik tarama hızlarında sonuçlar

Tarama Hızı	5 mV/s	10 mV/s	20 mV/s	30 mV/s	40 mV/s	50 mV/s
C_T (F/g)	85,69	77,37	63,67	53,71	43,08	38,43
E (WSaat/kg)	6,75	6,09	5,01	4,23	3,39	3,03
ESR (Ω)	1,086	1,986	1,941	1,772	1,774	1,773
P (W/kg)	2118,2	3915,2	6743,2	8951,2	10130,4	11765,6
η (%)	98,41	97,81	96,28	94,99	94,72	93,57

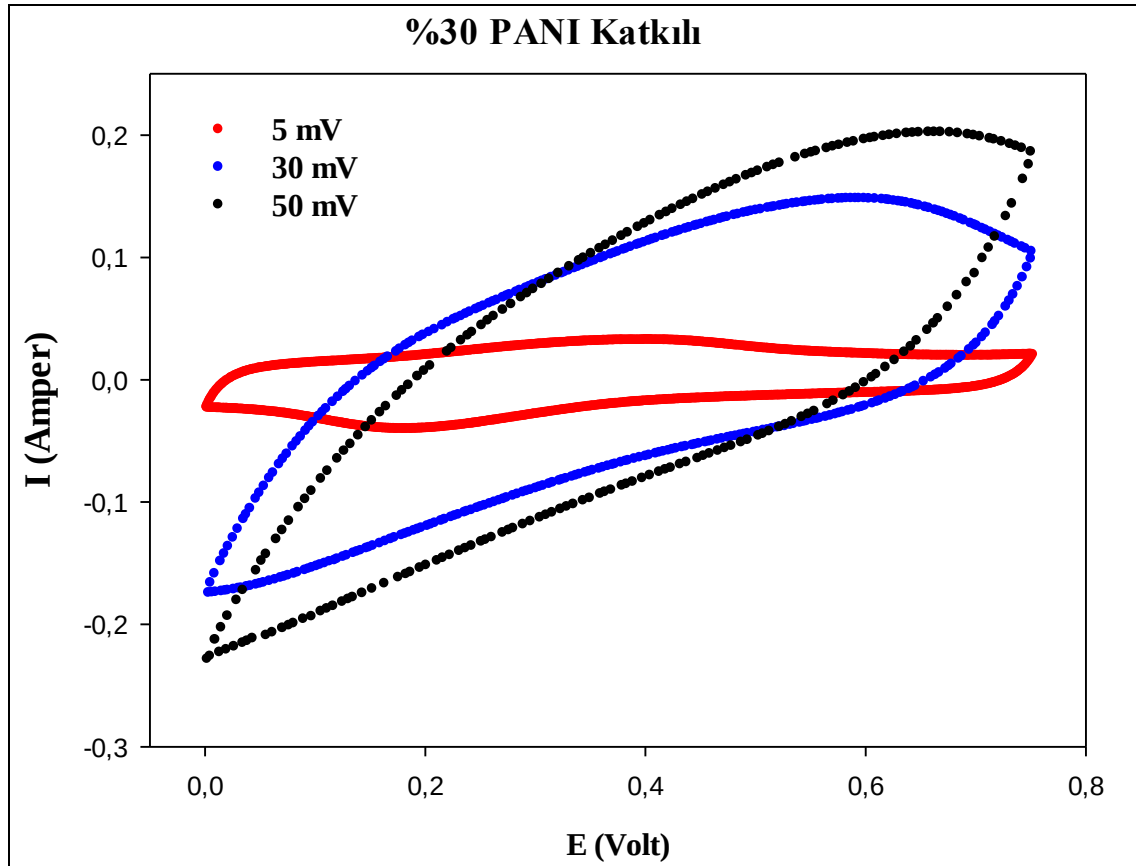


Şekil 4. %10 PANI Katkılı Elektrot için değişik tarama hızlarında voltametri eğrileri

EK-1. (devam) Çevrimsel voltametri deney ve hesaplama sonuçları

Çizelge 5. %30 PANI katkılı elektrot için farklı tarama hızlarında sonuçlar

Tarama Hızı	5 mV/s	10 mV/s	20 mV/s	30 mV/s	40 mV/s	50 mV/s
C_T (F/g)	208,24	188,79	156,85	132,1	112,18	96,45
E (WSaat/kg)	16,4	14,87	12,35	10,4	8,83	7,6
ESR (Ω)	1,19	1,181	1,043	0,893	0,841	0,83
P (W/kg)	5192	9556,3	16656,5	22016,2	26326	29449,9
η (%)	96,77	96,54	91,57	89,38	88,25	87,95

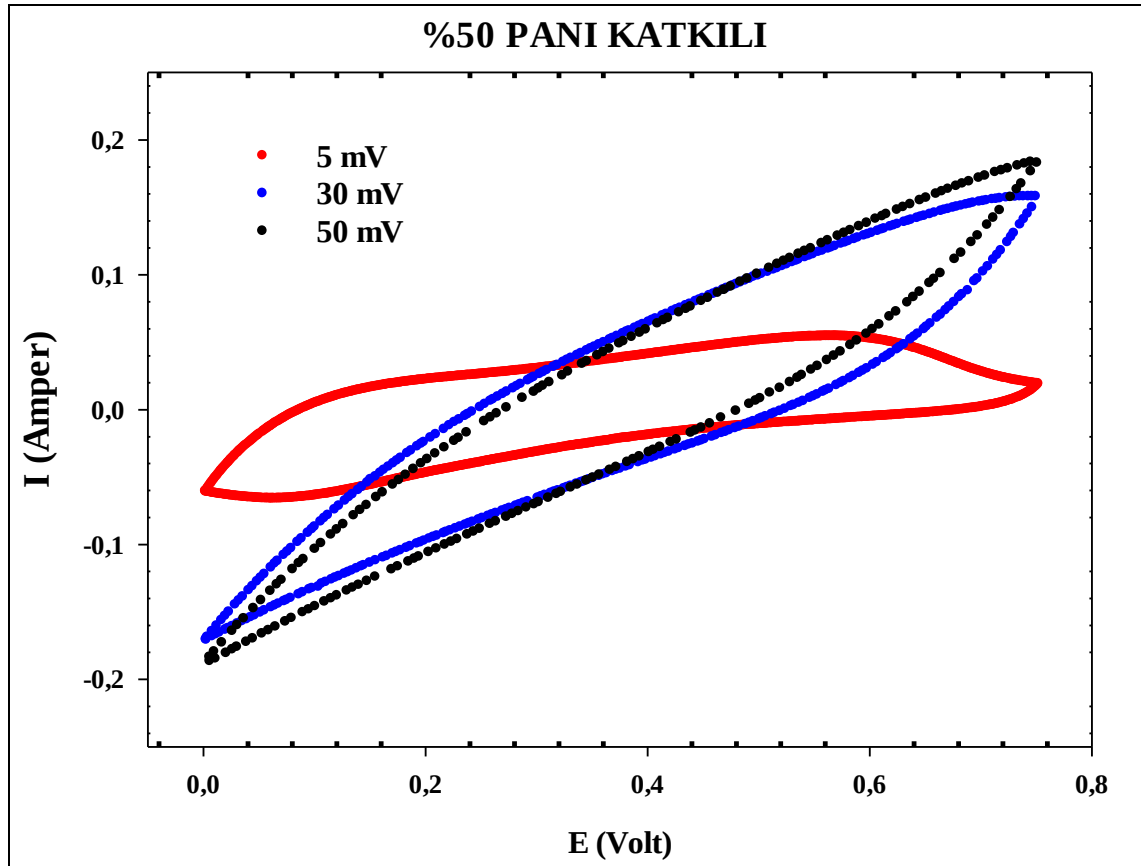


Şekil 5. %30 PANI katkılı elektrot için değişik tarama hızlarında voltametri eğrileri

EK-1. (devam) Çevrimsel voltametri deney ve hesaplama sonuçları

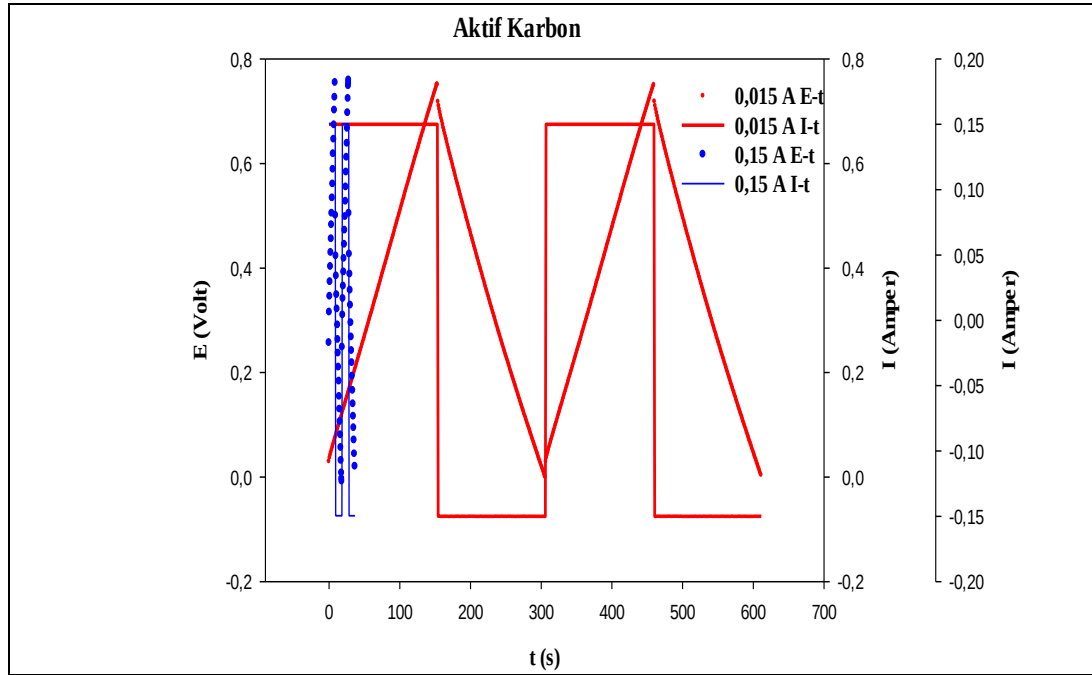
Çizelge 6. %50 PANI katkılı elektrot için farklı tarama hızlarında sonuçlar

	5 mV/s	10 mV/s	20 mV/s	30 mV/s	40 mV/s	50 mV/s
C_T (F/g)	376,67	281,64	179,82	128,67	100,81	80,32
E (WSaat/kg)	29,66	22,18	14,16	10,13	7,94	6,33
ESR (Ω)	2,306	2,106	1,777	1,415	1,382	1,362
P (W/kg)	10008,9	16025,2	23029	26698,7	28667,1	29964,4
η (%)	90,12	86,01	85,17	86,95	91,52	91,91

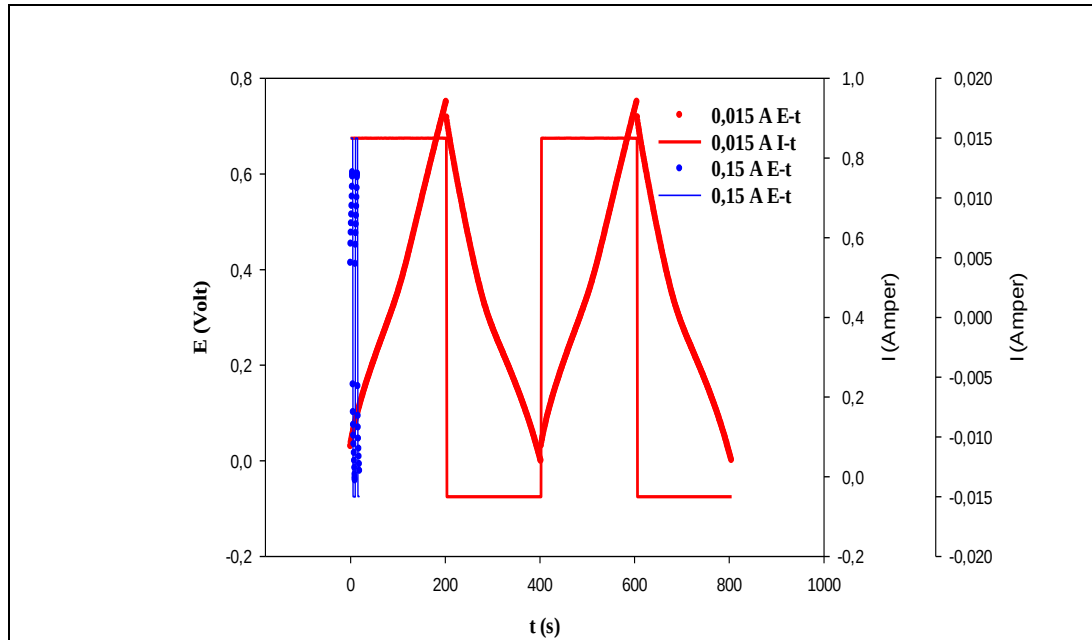


Şekil 6. %50 PANI katkılı elektrot için değişik tarama hızlarında voltametri eğrileri

EK-2. Sabit akım şarjdeşarj eğrileri

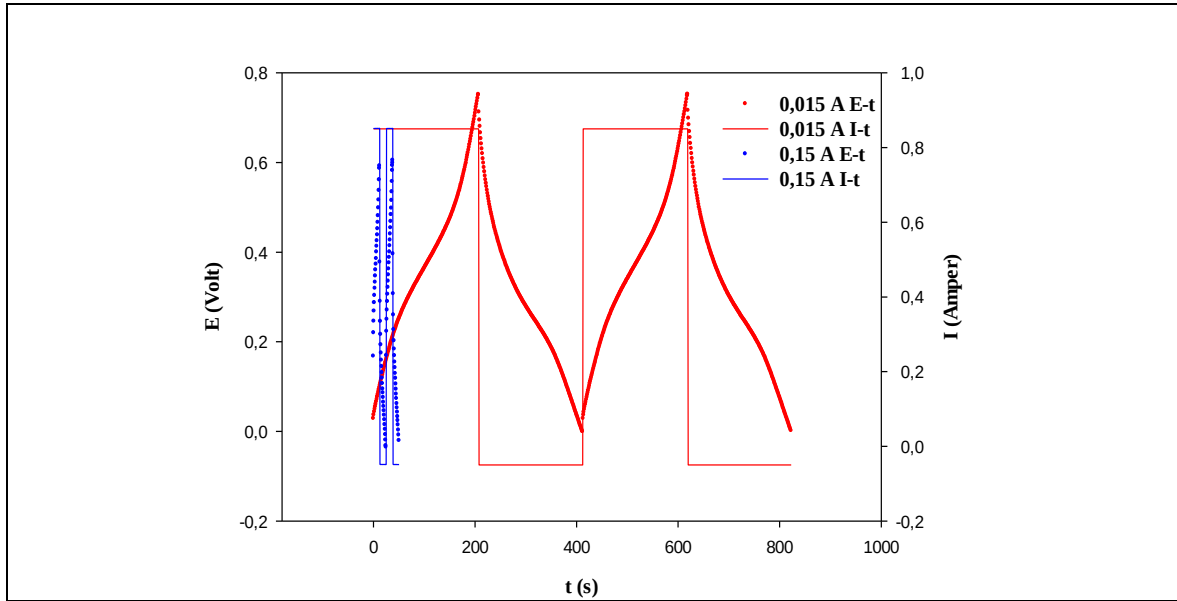


Şekil 1. Sabit akımda (0,015 A ve 0,15 A) aktif karbon şarj-deşarj deney eğrileri

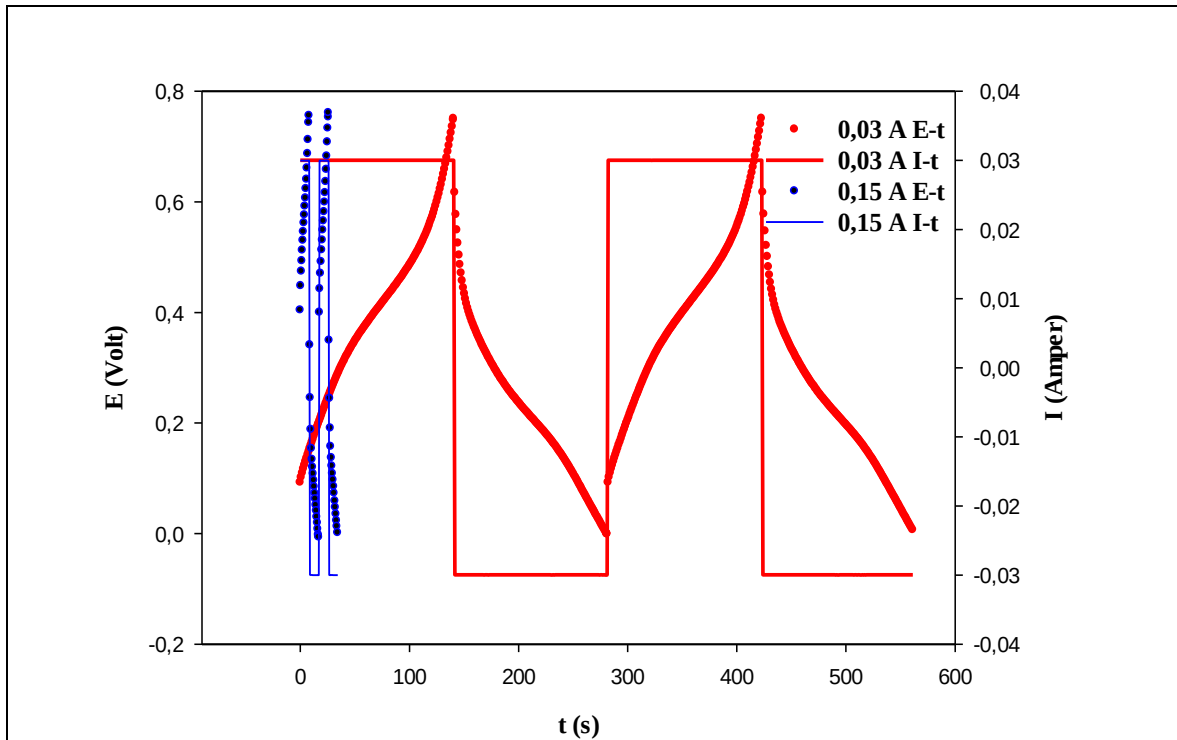


Şekil 2. Sabit akımda (0,015 A ve 0,15 A) %10 PANI katkı şarj-deşarj deney eğrileri

EK-2. (devam) Sabit akım şarjdeşarj eğrileri



Şekil 3. Sabit akımda (0,015 A ve 0,15 A) %30 PANI katkılı şarj-deşarj deney eğrileri



Şekil 4. Sabit akımda (0,03 A ve 0,15 A) %50 PANI katkılı şarj-deşarj deney eğrileri

EK-3. Tüm deney sonuç ve hesaplamaları

Çizelge 1. Aşama deney sonuç ve hesaplamaları

	Tarama Hızı (mV/s)	Şarj (Coul)	Deşarj (Coul)	m (g)	Ct (F/g)	Verim (%)	E (WSaat/kg)	P (W/kg)	I (A)	Vd,p (Volts)	V IRd (Volts)	V IR _{drop}	ESR (Ohm)
AC	5	2,7532	2,6744	0,0650	55,67	97,14	4,38	105,9	0,03	0,75	0,72866	0,02134	0,356
AC	10	2,6101	2,5820	0,0650	53,25	98,92	4,19	203,1	0,06	0,75	0,70528	0,04472	0,373
AC	20	2,4497	2,4317	0,0650	50,07	99,27	3,94	380,9	0,09	0,75	0,68927	0,06073	0,337
AC	30	2,3218	2,2932	0,0650	47,33	98,77	3,73	539,3	0,12	0,75	0,68107	0,06893	0,287
AC	40	2,2298	2,1800	0,0650	45,23	97,77	3,56	692,4	0,15	0,75	0,68237	0,06763	0,225
AC	50	2,1340	2,0891	0,0650	43,31	97,90	3,41	830,8					
AC+ PANI-HCl	5	3,5290	3,3766	0,0455	101,18	95,68	7,97	2451,7	0,03	0,75	0,70751	0,04375	0,356
AC+ PANI-HCl	10	3,2626	3,1733	0,0455	94,30	97,26	7,43	4553,7	0,06	0,75	0,66912	0,08214	0,685
AC+ PANI-HCl	20	2,9101	2,8042	0,0455	83,73	96,36	6,59	8109,1	0,09	0,75	0,65226	0,1003	0,557
AC+ PANI-HCl	30	2,6121	2,4756	0,0455	74,55	94,77	5,87	10808,0	0,12	0,76	0,61878	0,13646	0,569
AC+ PANI-HCl	40	2,3259	2,2078	0,0455	66,43	94,92	5,23	12850,1	0,15	0,75	0,58866	0,16482	0,549
AC+ PANI-HCl	50	2,0716	1,9280	0,0455	58,60	93,07	4,61	14312,6					
AC+ PANI-TFA	5	4,5975	4,4022	0,0455	131,86	95,75	10,38	3206,2	0,03	0,75	0,70835	0,04176	0,696
AC+ PANI-TFA	10	4,1260	3,9916	0,0455	118,94	96,74	9,37	5752,8	0,06	0,75	0,66965	0,08123	0,677
AC+ PANI-TFA	20	3,5360	3,3863	0,0455	101,43	95,77	7,99	9786,4	0,09	0,76	0,66782	0,08819	0,490
AC+ PANI-TFA	30	3,0464	2,8742	0,0455	86,75	94,35	6,83	12612,9	0,12	0,76	0,63655	0,11984	0,499
AC+ PANI-TFA	40	2,6374	2,4395	0,0455	74,39	92,50	5,86	14538,1	0,15	0,76	0,61311	0,14658	0,489
AC+ PANI-TFA	50	2,2930	2,1746	0,0455	65,46	94,84	5,15	15815,7					
AC + PANI-NH ₃	5	6,0445	5,6420	0,0455	171,23	93,34	13,48	4134,9	0,03	0,75	0,70199	0,04801	0,800
AC + PANI-NH ₃	10	5,2165	4,8440	0,0455	147,41	92,86	11,61	7130,7	0,06	0,75	0,65333	0,09667	0,806
AC + PANI-NH ₃	20	4,1209	3,8649	0,0455	117,01	93,79	9,21	11323,4	0,09	0,75	0,63770	0,11230	0,624
AC + PANI-NH ₃	30	3,2008	3,0454	0,0455	91,52	95,14	7,21	13253,0	0,12	0,75	0,60437	0,14563	0,607
AC + PANI-NH ₃	40	2,6284	2,4762	0,0455	74,79	94,21	5,89	14491,6	0,15	0,75	0,56062	0,18938	0,631
AC + PANI-NH ₃	50	2,0268	1,9254	0,0455	57,91	95,00	4,56	14085,7					

EK-3. (devam) Tüm deney sonuç ve hesaplamaları

Çizelge 2. Aşama deney sonuç ve hesaplamaları

	Tarama Hızı (mV/s)	Şarj (Coul)	Deşarj (Coul)	m (g)	Ct (F/g)	Verim (%)	E (WSaat/kg)	P (W/kg)	I (A)	Vd,p (Volts)	V IRd (Volts)	V IR _{drop}	ESR (Ohm)
PANI-00	5	2,2794	2,2509	0,0679	44,47	98,75	3,50	86,5	0,015	0,75088	0,71816	0,03272	1,091
PANI-00	10	2,1182	2,1066	0,0679	41,47	99,45	3,27	164,5	0,030	0,75072	0,68575	0,06497	1,083
PANI-00	20	1,8949	1,8754	0,0679	37,01	98,97	2,91	304,2	0,060	0,75318	0,62399	0,12919	1,077
PANI-00	30	1,6935	1,6556	0,0679	32,87	97,76	2,59	421,5	0,090	0,75118	0,60161	0,14957	0,831
PANI-00	40	1,5284	1,4948	0,0679	29,67	97,80	2,34	524,8	0,120	0,75295	0,55395	0,1990	0,829
PANI-00	50	1,3640	1,3512	0,0679	26,65	99,06	2,10	602,0	0,150	0,76206	0,50346	0,2586	0,862
PANI-10	5	2,9817	2,9342	0,0460	85,69	98,41	6,75	2118,2	0,015	0,75126	0,71869	0,03257	1,086
PANI-10	10	2,7002	2,6411	0,0460	77,37	97,81	6,09	3915,2	0,030	0,75126	0,63211	0,11915	1,986
PANI-10	20	2,2394	2,1560	0,0460	63,67	96,28	5,01	6743,2	0,060	0,75517	0,52230	0,23287	1,941
PANI-10	30	1,9015	1,8063	0,0460	53,71	94,99	4,23	8951,2	0,090	0,75203	0,43304	0,31899	1,772
PANI-10	40	1,5275	1,4468	0,0460	43,08	94,72	3,39	10130,4	0,120	0,75678	0,33113	0,42565	1,774
PANI-10	50	1,3708	1,2826	0,0460	38,43	93,57	3,03	11765,6	0,150	0,75049	0,21856	0,53193	1,773
PANI-30	5	3,2106	3,1070	0,0202	208,24	96,77	16,40	5192,0	0,015	0,75218	0,71647	0,03571	1,190
PANI-30	10	2,9141	2,8133	0,0202	188,79	96,54	14,87	9556,3	0,030	0,75379	0,68291	0,07088	1,181
PANI-30	20	2,4839	2,2745	0,0202	156,85	91,57	12,35	16656,5	0,060	0,75501	0,62981	0,12520	1,043
PANI-30	30	2,1161	1,8914	0,0202	132,10	89,38	10,40	22016,2	0,090	0,75287	0,59219	0,16068	0,893
PANI-30	40	1,8078	1,5954	0,0202	112,18	88,25	8,83	26326,0	0,120	0,75578	0,55387	0,20191	0,841
PANI-30	50	1,5568	1,3692	0,0202	96,45	87,95	7,60	29449,9	0,150	0,75785	0,50882	0,24903	0,830
PANI-50	5	4,5825	4,1298	0,0154	376,67	90,12	29,66	10008,9	0,015	0,75008	0,68089	0,06919	2,306
PANI-50	10	3,5021	3,0123	0,0154	281,64	86,01	22,18	16025,2	0,030	0,75019	0,62383	0,12636	2,106
PANI-50	20	2,2461	1,9131	0,0154	179,82	85,17	14,16	23029,0	0,060	0,75501	0,54177	0,21324	1,777
PANI-50	30	1,5920	1,3842	0,0154	128,67	86,95	10,13	26698,7	0,090	0,75555	0,50085	0,25470	1,415
PANI-50	40	1,2175	1,1143	0,0154	100,81	91,52	7,94	28667,1	0,120	0,76199	0,43043	0,33156	1,382
PANI-50	50	0,9681	0,8897	0,0154	80,32	91,91	6,33	29964,4	0,150	0,76528	0,35657	0,40871	1,362

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ÖZBAKİŞ, Müge
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 31.08.1991, Gaziantep
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0506 346 11 74
 e-mail : mugeozbakis@gmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	Devam Ediyor
Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	2015
Lise	Ayten Kemal Akınal Anadolu Lisesi	2009

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2016-Halen	Ankara Seramik A.Ş	Üretim Mühendisi

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

- Özbakış, M., Balbaş, M. Şahin, A. (2019). Aktif Karbon/PANI Süperkapasitör Kompozit Elektrotlarının Elektrokimyasal Performansının İncelenmesi, *Van Yüziüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 24,53- 58.
- Özbakış, M., Balbaş, M. Şahin, A. (2018). *Aktif Karbon/PANI Süperkapasitör Kompozit Elektrotlarının Elektrokimyasal Performansının İncelenmesi*, 13. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Van.

Hobiler

Kitap okumak, genellikle grup halinde gezmek



GAZİ GELECEKTİR..