

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**AKTİF KARBON VE GRAFEN ESASLI SÜPERKAPASİTÖRLERİN FARKLI
DEŞARJ AKIMI VE İYON TÜRLERİNDEKİ ELEKTROLİTLER İLE
GÖSTERDİĞİ PERFORMANS DEĞİŞİMLERİ**

Batu CURA

FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2015**

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Batu CURA tarafından hazırlanan “**Aktif Karbon ve Grafen Elektrot Esaslı Süperkapasitörlerin Farklı Derişim Seviyesinde ve İyon Türlerindeki Elektrolitler ile Gösterdiği Performans Değişimleri**” adlı tez çalışması 03/07/2015 tarihinde aşğıdaki jüri tarafından oy birliğı ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Mühendisliğı Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Hüseyin SARI
Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliğı Anabilim Dalı

Jüri Üyeleri :

Başkan : Prof. Dr. Zeki AKTAŞ
Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Handan OLĞAR
Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliğı Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Hüseyin SARI
Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliğı Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. İbrahim DEMİR
Enstitü Müdürü

ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

03.07.2015

Batu CURA

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

AKTİF KARBON VE GRAFEN ESASLI SÜPERKAPASİTÖRLERİN FARKLI DEŞARJ AKIMI VE İYON TÜRLERİNDEKİ ELEKTROLİTLER İLE GÖSTERDİĞİ PERFORMANS DEĞİŞİMLERİ

Batu CURA

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hüseyin SARI

Geçmişe göre üzerinde daha yoğun çalışılan süperkapasitörler, elektronik cihaz ve sistemler için bugün ve gelecekte gereksinimleri karşılama bakımından sahip olduğu potansiyel ile önemli bir konuma sahiptir. Elektrik enerjisinin üretimi kadar minimum kayıpla depolanması ve enerji yoğunluğu yüksek depolama bileşenlerinin geliştirilmesi günümüzün önemli çalışma alanlarından. Alternatif kaynaklardan elde edilen enerjinin sürekliliğinin sağlanamaması yüksek verimli ve düşük maliyetli depolama bileşenlerinin geliştirilmesini zaruri kılmaktadır. Bu çalışma kapsamında süperkapasitör teknolojisinin tarihsel gelişimi hakkında bilgi verilmiş, temel prensipleri ve teorisi irdelenmiştir. COMSOL Multiphysics benzetim programı kullanılarak elektrokimyasal çift tabaka kapasitörleri için farklı tipte elektrolitlerin elektrot yüzeyi ile etkileşimi ve farklı deşarj akımı değerlerine karşı gösterdiği performans değişimini incelenmek üzere süperkapasitör modeli oluşturulmuştur. H₂SO₄ ve KOH sulu çözeltileri için 1400 m²/g yüzey alanına sahip aktif karbon ve 800 m²/g yüzey alanı değerine sahip grafen elektrot malzemeleri için deşarj rejimleri benzetim yolu ile irdelenmiştir. Bununla beraber, modellenen süperkapasitörler için beklenen toplam kapasitans, güç ve enerji yoğunlukları hesaplanmıştır.

Temmuz 2015, 154 sayfa

Anahtar Kelimeler: Süperkapasitör, Ultrakapasitör, Elektriksel Çift Tabaka, Karbon Elektrot, Grafen Elektrot, NiMH Batarya

ABSTRACT

Master Thesis

PERFORMANCE DEPENDENCIES OF ACTIVATED CARBON AND GRAPHENE BASED SUPERCAPACITORS AGAINST TO THE CHANGE OF DISCHARGE RATES AND ELECTROLYTE TYPES

Batu CURA

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Engineering Department of Physics

Supervisor: Prof. Dr. Hüseyin SARI

Electrochemical capacitor technology is an emerging technology that promises to play an important role in meeting the requirements of electronic devices and systems both now and in the future. For this reason, electrochemical supercapacitors have an attraction for the researchers. Developing new electrical energy storage components which have high energy density and minimum loss at the increasing rate of charge/mass (W/kg) is important as much as generating the electrical energy. Because of the discontinuity of energy generation by using alternative green resources, the requirement of storing this energy into the storage components is an inevitable requirement such as generating energy in large budgets. As a result of this requirement, it is mandatory to develop high efficient and low cost storage components. In this study, supercapacitor technology has been introduced as a promising and hopeful technology. All technical parameters have been discussed from historical evolution to its teoritical background. An electrochemical double layer capacitor simulation model has been established in COMSOL Multiphysics simulation environment. And different combinations of iterations have been performed to investigate interactions between different types of dilluted electrolytes (H_2SO_4 and KOH) and high surface area electrode materials (activated carbon [$1400\text{ m}^2/\text{g}$], graphene [$800\text{ m}^2/\text{g}$]).

July 2015, 154 pages

Key Words: Supercapacitor, Ultracapacitor, Electrical Double Layer, Carbon Electrode, Graphene Electrode, NiMH Battery

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın amacını oluşturan noktalardan bir tanesi, araştırma konusu itibarı ile ülkemiz için yeni sayılabilecek süperkapasitörler hakkında farkındalık yaratmak ve uygulamaya yönelik teknik bilgi birikimini arttırmaktır. Fosil yakıt esaslı teknolojilerin (elektrik enerjisi üretimi başta olmak üzere, ulaşım, vs.) yakın gelecekte yerini alternatif enerji kaynaklarına ve elektrik enerjisi odaklı teknolojilere bırakması, gerek üzerinde yaşadığımız gezegenin sağlığı açısından gerek enerji savaşlarına maruz kalan coğrafyalardaki huzurun sağlanması açısından gerekse ülkemizin sahip olduğu potansiyeli mümkün olduğunca en iyi şekilde değerlendirmesine olanak sağlaması bakımından hem stratejik olarak hemde ekonomik olarak önem arz etmektedir. II. sanayi devriminden hak ettiği ölçüde yeterince faydalanamayan ülkemizin, birçok çevre tarafından III. sanayi devrimi olarak nitelenen ve bilgisayar teknolojisi, mikroelektronik teknolojisi, fiber optik teknolojisi, lazerler, holografi, nanobilim gibi teknolojilerden oluşan bu yeni çağın, daha öncede olduğu gibi esasen temelini teşkil eden enerjinin, doğaya ve insanlığa zarar vermeden üretimi, iletimi ve saklanması büyük öneme haizdir. Elektrikli taşıt teknolojileri üzerine dünyanın birçok yerinde gerek üniversitelerde gerek özel şirketlerde yürütülen araştırma ve geliştirme faaliyetleri gelecek vaat etmekte, bu teknolojinin ülkemiz açısından kaçırılmaması gereken yeni bir atılım fırsatı olduğu aşikârdır. Gerçekleştirdiğim bu çalışmanın, bu konuda çalışmaya istek ve merak uyandırmasını ve Türk bilim camiasında yeni ufuklara yelken açmasını dilerim.

Yüksek lisans eğitimim sırasında çalışma ve araştırmalarımı yönlendiren, araştırmalarımı yürüttüğüm süre içerisinde ihtiyaç duyduğum her anda öneri ve yardımlarını esirgemeyerek akademik ortamda olduğu kadar beşeri ilişkilerdeki paylaşımlarıyla hayatımda farklı bir yol çizmemi sağlayan danışman hocam sayın Prof. Dr. Hüseyin SARI'ya, (Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı) bugüne kadar eğitim hayatımın her noktasında ve çalışmalarımı sürdürdüğüm süre içinde maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, idealim olan mühendislik eğitimini alabilmem için her türlü sıkıntıya göğüs geren çok değerli anne ve babama, yüksek lisans eğitimime başlama yönündeki teşviki ve eğitim hayatımın istinasız her noktasında her türlü desteği veren, her an yanımda olduğunu bildiğim çok kıymetli ablam Uzm. Dr. Püren CURA ECEVİT'e, akademik çalışmalarımı yürüttüğüm süre içerisinde destek ve yardımlarını sürekli hissettiğim, yüksek lisans araştırma konumu belirleme sürecinde verdiği fikir ve önerilerle bu çalışma konusuna vesile olan değerli meslektaşım ve büyüğüm Sayın Mete ERAY'a, değerli arkadaşım Ramazan UZEL'e yüksek lisans eğitimim sürecinde gerek almış olduğum dersler sırasında gösterdiği ilgi ve alaka için gerekse akademik araştırmam süresince bilgilerine ve fikirlerine çekinmeden başvurduğum Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi sayın Prof. Dr. Ali Ulvi YILMAZER'e, hayatıma dâhil olduğu andan buyana çalışmamı yürüttüğüm süreçte beni her daim destekleyen değerli eşim Yelda CURA'ya en derin duygularla teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Batu CURA
Ankara, Haziran 2015

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAYI

ETİK	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	iii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1 Bilinen Enerji Depolama Bileşenleri ve Yapıları	2
1.1.1 Kurşun-asit bataryalar	2
1.1.2 Nikel-kadmiyum bataryalar.....	5
1.1.3 Nikel-metal hidrür bataryalar	7
1.1.4 Lityum-iyon bataryalar	10
1.1.5 Lityum-polimer bataryalar	12
1.2 Bilinen Enerji Depolama Bileşenlerinin Teknik Verileri ve Dezavantajları	13
1.2.1 Sıcaklık.....	15
1.2.2 Basınç	15
1.2.3 Yaşlanma.....	15
1.2.4 Hafıza etkisi	16
1.2.5 Şarj seviyesi	16
1.2.6 Elektrolit kaybı.....	16
1.3 Kapasitörler ve Yapıları.....	22
1.3.1 Bir kapasitörün yüklenmesi	26
1.3.2 Kapasitörde akım gerilim ilişkisi.....	29
1.3.3 Yüklü bir kapasitörün sahip olduğu enerjinin hesaplanması.....	30
1.3.4 Kapasitör çeşitleri	30
2. KURAMSAL TEMEL VE KAYNAK ÖZETLERİ.....	32
2.1 Süperkapasitörler ve Çeşitleri	32
2.2 Süperkapasitörlerinin Temelleri.....	35

2.3 Elektriksel Çift Tabaka ve Yapısı.....	39
2.3.1 Elektriksel çift tabaka.....	39
2.3.2 Elektriksel çift tabaka modelleri.....	43
2.3.3 Zeta potansiyeli ve önemi	47
2.2.4 Elektriksel çift tabakanın kalınlığı	48
2.4 Süperkapasitörlerin Sınıflandırılması.....	49
2.4.1 Elektrokimyasal çift tabaka kapasitörleri	52
2.4.2 Sûdokapasitörler	61
2.4.3 Hibrit süperkapasitörler.....	65
2.5 Bir Elektriksel Çift Tabaka Kapasitörünün Yapısal Bileşenleri.....	67
2.5.1 Geleneksel ve yeni nesil elektrolit çözeltileri	68
2.5.2 Geniş yüzey alanına sahip karbon elektrotlar.....	74
2.5.3 Ayıraçlar (Seperatörler)	76
2.5.4 Akım toplayıcı	77
2.6 Süperkapasitörlerde Gözenek Büyüklüğünün Kapasitansa Etkisi.....	79
2.7 Süperkapasitör Performans Karakteristiği Tayini.....	82
2.7.1 Dönüşümlü voltametri	84
2.7.2 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi.....	86
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	89
3.1 Materyal.....	89
3.1.1 Benzetim-1 malzeme özellikleri	90
3.1.2 Benzetim-2 malzeme özellikleri	91
3.1.3 Benzetim-3 malzeme özellikleri	93
3.1.4 Benzetim-4 malzeme özellikleri	94
3.1.5 Benzetim-5 malzeme özellikleri	96
3.1.6 Benzetim-6 malzeme özellikleri	99
3.1.7 Benzetim-7 malzeme özellikleri	102
3.1.8 Benzetim-8 malzeme özellikleri	104
3.2 Yöntem	107
3.2.1 AC/DC modülü	108
3.1.1 Bataryalar ve yakıt hücresi modülü	108
3.1.1 Elektrokimya modülü	109

3.1.1 Malzeme kütüphanesi	109
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	110
4.1 NiMH Batarya ve Performans Karakteristiği	112
4.2 Benzetim-1 Performans Karakteristiği	114
4.3 Benzetim-2 Performans Karakteristiği	116
4.4 Benzetim-3 Performans Karakteristiği	118
4.5 Benzetim-4 Performans Karakteristiği	120
4.6 Beklenen Kapasitans Değerleri	122
4.6.1 Sülfürik asit çözeltilisi ile beklenen kapasitans değerleri	123
4.6.2 Potasyum hidroksit çözeltilisi ile beklenen kapasitans değerleri	125
4.7 Benzetim-6 Performans Karakteristiği	126
4.8 Benzetim-7 Performans Karakteristiği	130
4.9 Benzetim-8 Performans Karakteristiği	133
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	135
KAYNAKLAR	141
EKLER	150
EK 1 Aktif karbon malzemesi için üretici ve teknik özellik bilgisi	151
EK 2 Grafen malzemesi için üretici ve teknik özellik bilgisi	153
ÖZGEÇMİŞ	154

SİMGELER DİZİNİ

a	Efektif iyon çapı
A	Yüzey Alanı
Al	Aluminyum
°C	Santigrat
c	Derişim
C	Kapasitans/Sığa
C ₃ H ₄ N ₂	Imidazolyum
C ₄ H ₆ O ₃	Propilen karbonat
C _{diff}	Farksal kapasitans
C _{d1}	Çift tabaka kapasitansı
CH ₃ CN	Asetonitril
C _i	İntegral kapasitans
d	Kutup plakaları arası mesafe
E	Elektrik alan şiddeti
e-	Elektron
F	Farad
H	Helmholtz çift tabaka arayüzeyi kalınlığı
Hz	Hertz
kHz	Kilo Hertz
H ₂ O	Su
H ₂ SO ₄	Sülfürik Asit
I	Elektrik akımı
K	Coulomb
k _B	Boltzmann sabiti
K ₂ SO ₄	Potasyum sülfat
KOH	Potasyum Hidroksit
Li	Lityum
Li ₂ SO ₄	Lityum sülfat
m	Metre

m	Kütle
M	Molarite
MA	Molekül ağırlığı
nm	Nanometre
Na_2SO_4	Sodyum sülfat
$NiCd$	Nikel kadmiyum
$NiMH$	Nikel metal hidrür
$NiOH$	Nikel hidroksit
N_A	Avagadro sayısı
P	Güç (elektrik akımı için)
Q, q	Elektrik yükü
R	İyon yarıçapı
R_s	Arayüzey elektrolit çözeltisi direnci
t	Zaman
T	Sıcaklık
V	Volt
Wh/kg	Kilogram başına watt saat
W/kg	Kilogram başına watt
Wh/L	Litre başına watt saat
W_C	Kapasitördeki enerji
Z_w	Faradaik empedans
ϵ_0	Boşluk elektrik geçirgenliği
ϵ_r	Elektrik geçirgenlik
λ_D	Çift tabaka kalınlığı
Ψ_d	Dış Helmholtz düzlemi için potansiyel
Ψ_s	İç Helmholtz düzlemi için potansiyel
K^{-1}	Debye-Huckel uzunluğu
Ω	Ohm
1D	Tek boyut/düzlem
2D	İki boyut/düzlem
3D	Üç boyut/düzlem

Kısaltmalar

AC	Alternatif akım
Bkz	Bakınız
DC	Doğru akım
DHD	Dış Helmholtz düzlemi
EÇTK	Elektrokimyasal çift tabaka kapasitörü
EMK	Elektromotor kuvveti
ESR	Elektriksel seri direnç
HOPG	Yüksek oranda yönlendirilmiş pirolitik grafit
Örn	Örneğin
IHD	İç Helmholtz düzlemi
IUPAC	Uluslararası temel ve uygulamalı kimya birliği
SEM	Taramalı elektron mikroskop
vs	ve sair

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Örnek kurşun-asit batarya iç yapısı.....	3
Şekil 1.2 Örnek nikel-kadmiyum batarya ve pil içyapısı	6
Şekil 1.3 Örnek nikel-metal hidrür batarya ve pil içyapısı	8
Şekil 1.4 Örnek lityum-iyon batarya ve pil içyapısı	11
Şekil 1.5 Örnek lityum-polimer batarya ve içyapısı	13
Şekil 1.6 Batarya tipine göre tipik hücre voltajları (V)	17
Şekil 1.7 Batarya tipine göre spesifik/gravimetrik enerji seviyeleri (Wh/kg)	18
Şekil 1-8 Batarya tipine göre enerji volumetrik yoğunluğu (Wh/L)	18
Şekil 1.9 Batarya tiplerine göre raf ömür bilgileri	19
Şekil 1.10 Batarya tiplerine göre ömür çevrim sayıları (şarj/deşarj).....	19
Şekil 1.11 Batarya tiplerine göre çalışma sıcaklık aralıkları (°C).....	20
Şekil 1.12 Elektrostatik elektrik yükü depolama sistemi	23
Şekil 1.13 Kapasitörün DC akım ile beslenmesi	24
Şekil 1.14 Bir kapasitörün şarj süreci.....	27
Şekil 1.15 Kapasitör şarj devresi	28
Şekil 1.16 Kapasitörün şarj/akım grafiği.....	28
Şekil 2.1 EÇTK'ların enerji depolama teknolojilerindeki mevcut yeri.....	33
Şekil 2.2 Şarj edilmiş bir geleneksel kapasitörün yapısı	35
Şekil 2.3 Bir süperkapasitörün elektriksel eşdeğer devresi	37
Şekil 2.4 Enerji depolama birimlerinin ragone grafiği	39
Şekil 2.5 Bir elektrokimyasal hücrenin elektrik eşdevresi	41
Şekil 2.6 Klasik ve basitleştirilmiş bir çift katman/tabaka modeli	44
Şekil 2.7 (a) İç ve dış Helmholtz düzlemleri (b) Elektriksel çift tabaka	45
Şekil 2.8 Elektriksel çift tabaka potansiyel dağılımı	48
Şekil 2.9 Süperkapasitörlerin sınıflandırılması	51
Şekil 2.10 Elektrokimyasal çift tabaka süperkapasitörünün şeması	52
Şekil 2.11 Aktif karbon SEM görüntüsü	56
Şekil 2.12 Karbon aerogel SEM görüntüsü	57
Şekil 2.13 Karbon nanotüp	58
Şekil 2.14 İki boyutlu (2B) grafen yapısı	59
Şekil 2.15 Üç boyutlu (3B) grafit yapısı	60
Şekil 2.16 Grafit ekleme bileşiği / Graphite intercalation compound - GIC	61
Şekil 2.17 Metal ve elektrolit arayüzeyinde görülen yük tutunumları	62
Şekil 2.18 Südokapasitor blok şeması	63
Şekil 2.19 Aktif karbon elektrodun 6M/L KOH, 1M/L H ₂ SO ₄ ve 0.5M/L Na ₂ SO ₄	70
Şekil 2.20 Gözenek tipleri.....	74

Şekil 2.21 Asit ile oyulmuş bir Al folyo yüzeyinin SEM görüntüsü	78
Şekil 2.22 Yüzeyi karbon içerikli malzeme ile kaplanan Al folyonun SEM görüntüsü	78
Şekil 2.23 Gözenek boyutunun kapasitansa etkisi	80
Şekil 2.24 Farklı karbon numuneleri için gözenek boyutu ve normalize kapasitans	82
Şekil 2.25 Elektroanalitik tekniklerin sınıflandırılması	83
Şekil 2.26 Lineer dönüşümlü potansiyel taraması	85
Şekil 2.27 Dönüşümlü voltametri tekniğinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi	86
Şekil 2.28 Randles devresinin şematik gösterimi	88
Şekil 2.29 Elektriksel çift tabaka kapasitörü eşdeğer devresi	88
Şekil 3.1 NiMH batarya blok şeması	96
Şekil 3.2 Çift tabaka dağılım geometrisi (1D)	102
Şekil 3.3 Elektrot tarama potansiyeli eğrisi	103
Şekil 4.1 Süperkapasitör 1D COMSOL modeli	110
Şekil 4.2 NiMH batarya 1D COMSOL modeli	112
Şekil 4.3 NiMH batarya deşarj grafiği	113
Şekil 4.4 Aktif karbon sülfürik asit hücresi için deşarj karakteristiği [$3A/m^2$]	115
Şekil 4.5 Aktif karbon sülfürik asit hücresi için deşarj karakteristiği [$6A/m^2$]	116
Şekil 4.6 Grafen sülfürik asit hücresi için deşarj karakteristiği [$3A/m^2$]	117
Şekil 4.7 Grafen sülfürik asit hücresi için deşarj karakteristiği [$6A/m^2$]	118
Şekil 4.8 Aktif karbon potasyum hidroksit hücresi için deşarj karakteristiği [$3A/m^2$]	119
Şekil 4.9 Aktif karbon potasyum hidroksit hücresi için deşarj karakteristiği [$6A/m^2$]	120
Şekil 4.10 Grafen potasyum hidroksit hücresi için deşarj karakteristiği [$3A/m^2$]	121
Şekil 4.11 Grafen potasyum hidroksit hücresi için deşarj karakteristiği [$6A/m^2$]	122
Şekil 4.12 Elektroda olan mesafeye göre konsantrasyon değişim eğrisi (boyutsuz)	129
Şekil 4.13 Yük yoğunluğu eğrisi	129
Şekil 4.14 Potansiyel eğrisi	130
Şekil 4.15 Farklı tarama voltajları için dönüşümlü voltametri eğrileri (-0.5/0.5V aralığı)	132
Şekil 4.16 Farklı tarama voltajları için dönüşümlü voltametri eğrileri (0/0.5V aralığı)	132
Şekil 4.17 Farklı safsızlık oranlarında H_2SO_4 çözeltisi için frekans-empedans eğrisi	133
Şekil 4.18 Farklı safsızlık oranlarında KOH çözeltisi için frekans-empedans eğrisi	134
Şekil 5.1 Batarya ve süperkapasitör şarj/deşarj rejimleri arasındaki fark	135

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 Kurşun-asit bataryalarda pozitif ve negatif elektrot tepkimeleri	3
Çizelge 1.2 Kurşun asit bataryaların tipik özellikleri	4
Çizelge 1.3 NiCd bataryaların tipik özellikleri.....	7
Çizelge 1.4 NiMH bataryaların tipik özellikleri	9
Çizelge 1.5 Lityum İyon Batarya Anot ve Katot Kimyasal Tepkimeleri	11
Çizelge 1.6 Li-iyon bataryaların tipik özellikleri	12
Çizelge 1.7 Li-polimer bataryaların tipik özellikleri	13
Çizelge 1.8 En yaygın sekonder batarya tiplerinin karakteristik özellikleri	21
Çizelge 1.9 Bazı tipik dielektrik malzemelerin izafi geçirgenlik değerleri	26
Çizelge 1.10 Zamana göre kapasitördeki akım, kapasite ve kapasitör voltajı değişimi	28
Çizelge 1.11 Bazı kapasitörlerin dielektirik sabitleri ve delinme gerilimleri	31
Çizelge 2.1 Sudokapasitörler için elektrot malzemeleri ve tipik kapasitans değerleri	62
Çizelge 2.2 Süperkapasitörlerde kullanılan örnek elektrot malzemeleri	75
Çizelge 2.3 Elektriksel çift tabaka kapasitörleri membran/seperatörleri için gaz hali.....	77
Çizelge 3.1 Elektrokimyasal hücre tasarım ve benzetim durum tablosu	89
Çizelge 3.2 Benzetim-1 için parametre listesi	90
Çizelge 3.3 Benzetim-2 için parametre listesi	92
Çizelge 3.4 Benzetim-3 için parametre listesi	93
Çizelge 3.5 Benzetim-4 için parametre listesi	95
Çizelge 3.6 Benzetim-5 için parametre listesi	98
Çizelge 3.7 Benzetim-6 için parametre listesi	101
Çizelge 3.8 Benzetim-7 için parametre listesi	104
Çizelge 3.9 H ₂ SO ₄ çözeltisi elektrokimyasal empedans spektroskopi parametreleri.....	106
Çizelge 3.10 KOH çözeltisi elektrokimyasal empedans spektroskopi parametreleri	107
Çizelge 4.1 Kapasitans hesaplamasında kullanılan sabit ve değişken.....	123
Çizelge 5.1 Farklı deşarj akım değerleri için e yüksek ve en düşük hücre	137
Çizelge 5.2 Kullanılan elektrot malzemeleri için beklenen toplam kapasitans	138
Çizelge 5.3 Süperkapasitör modelleri için beklenen enerji yoğunlukları	138
Çizelge 5.4 Süperkapasitör benzetim modelleri için beklenen güç yoğunlukları	139

1. GİRİŞ

Elektrik enerjisi keşfedildikten sonra bu enerjinin kullanım alanı her geçen gün insanoğlunun hayatına farklı alanlarda dâhil olmuştur. İlk etapta durağan yükleri¹ keşfeden dönemin bilim adamları, daha sonrasında bu durağan yükü sürekli kılacak yük akışını (akım) sağlamak üzere bugün pil adını verdiğimiz kaynakları bulmuşlardır. 1800 yılında Alessandro Volta² belirli çözeltiler ile metal elektrotlar arasında gerçekleşen kimyasal tepkimelerden faydalanarak ilk pili geliştirmişti. Günümüzde kullanmakta olduğumuz pillerin dayandığı çalışma mantığı aynı ilke üzerine inşaa edilmiştir. Zaman içerisinde gerçekleşen üretim teknolojilerindeki yenilikler ve farklı yaklaşımlarla pil teknolojisi gelişim göstermiştir. Ancak, bugün dahi ilerleyen bölümlerde bahsedileceği üzere pil performans ölçümlerinde kabul edilen birtakım parametreler yeterli düzeyde değildir. Bu çalışmanın amacını oluşturan yenilikçi pil/batarya teknolojisi olarak kabul edilen süperkapasitörlerin mevcut pil teknolojisi parametrelerinin kıyaslamalı mukayesesi ilerleyen bölümlerde verilmiştir. Süperkapasitörler³ enerji depolamadaki önemli avantajları ile yeni bir teknoloji olarak öne çıkmakta ve günümüz araştırma konuları arasında önemli bir yeri bulunmaktadır. Süperkapasitörler temel olarak iki farklı tasarım yaklaşımına sahiptir. Bunlardan birincisi, bugüne kadar alışlagelmiş geleneksel kapasitör mantığı ve eşitlikleri ile aynı yaklaşımı esas alırken, toplam kapasite değerini yükseltmek amacıyla daha geniş yüzey alanlı elektrotlara sahip elektrokimyasal çift tabaka kapasitörleridir. İkinci yaklaşım ise, kapasitör elektrot yüzeyi üzerinde hızlı redoks kimyasal tepkimeleri⁴ sayesinde elektrik yükünün depolanmasına dayanan sūdokapasitörlerdir. Süperkapasitörlerin bu sayede enerji yoğunlukları geleneksel kapasitelere göre oldukça yüksek olmakla beraber, günümüzde enerji depolama amaçlı kullanılan bileşenlere göre güç yoğunlukları oldukça yüksektir.

Bu özellikleri göz önünde tutulduğunda sonuç olarak süperkapasitörler birçok uygulamada güç kaynağı özelliği başta olmak üzere birçok farklı uygulama amacı ile

¹ Bir kumaş parçasını fosil ağaç reçinesinden oluşmuş sarı bir kayaç türü olan kehribara sürmek suretiyle yük dağılımı sağlayarak veya kıvılcıma sebep olarak.

² Alessandro Giuseppe Antonio Anastasio Volta, (doğum 18 Şubat 1745 – ölüm 5 Mart 1827) Rus asıllı İtalyan fizikçi.

³ Literatürde ‘Elektrokimyasal Kapasitör’ veya ‘Ultrakapasitör’ isimleriyle de bilinirler.

⁴ İndirgenme ve oksidasyon tepkimeleri

artan sayıda çözüm alternatifi olma potansiyeline sahip bir bileşen olarak değerlendirilebilir.

Çalışmanın bu bölümünde sırasıyla, yukarıda bahsi geçen pil ve batarya teknolojilerinden en yaygın olanları için örnekler verilerek, yapılarından, performans parametrelerinden ve dezavantajlarından bahsedilecek, ardından süperkapasitörlere temel bilgi teşkil etmesi ve ön hazırlık olması bakımından kapasitörler hakkında bilgi verilecektir. Son olarak süperkapasitörlere giriş yapılarak yapısal özellikler ve bileşenleri hakkında detaylı bilgi verilecek, literatürde kullanılan tipleri ve yapısal özelliklerinden bahsedilecek ve mevcut pil teknolojileri ile teknik parametreleri mukayese edilecektir.

1.1 Bilinen Enerji Depolama Bileşenleri ve Yapıları

Bu alt başlık altında günümüzde kullanımları yaygın olan enerji depolama bileşenleri hakkında bilgi verilerek teori ve teknik verileri incelenecektir.

1.1.1 Kurşun-asit bataryalar

Yüksek sığalı ve buna karşılık ucuz bir akım kaynağı olmaları nedeniyle kurşun-asit bataryalar⁵ birçok alanda enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır. Bataryanın içinde oluşan kimyasal reaksiyonlar sayesinde elektron üretilmekte ve bu elektron üretiminin hızı kimyasal reaksiyonun kontrolünde gerçekleşmektedir. İki kutup⁶ arasında akan akım⁷ bataryanın iç direnci tarafından kontrol altında tutulmaktadır. Pozitif ve negatif uçlar arasında her hangi bir bağlantı olmaması durumunda kimyasal reaksiyon başlamayacağından bataryanın ömrünün azalması da söz konusu olmayacaktır.

Kurşun-asit bataryalarda hücrenin pozitif elektrot yapıtaşı kurşun, negatif elektrot yapıtaşı ise bir metal levha üzerine oturtulmuş kurşun-dioksit'ten (PbO₂) meydana

⁵ Birden fazla pilin bir araya gelerek oluşturdukları pil gruplarına verilen isimdir.

⁶ Pozitif(+) ve Negatif(-) kutuplar veya Pozitif Elektrot ve Negatif Elektrot.

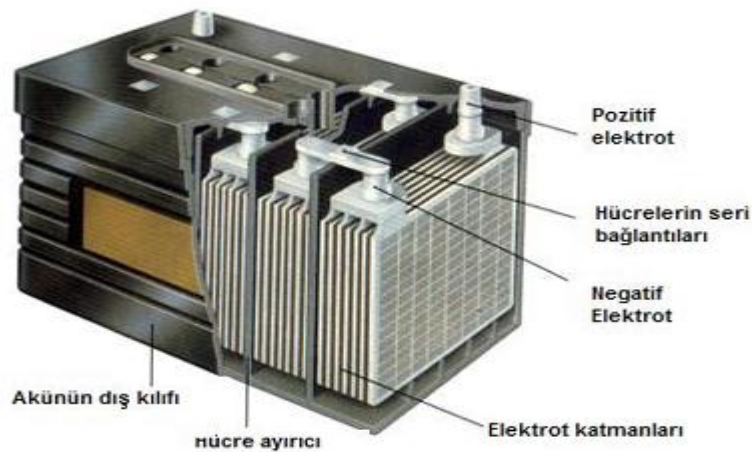
⁷ Elektriksel yük taşıyan parçacıkların hareketine verilen genel isimdir.

gelmektedir. Bu iki elektrot yapısı güçlü bir sülfürik asit çözeltisine daldırılmıştır. Kurşun yapıtaşlı pozitif elektrot, hidrojen sülfat bileşiği ile (HSO_4) ile tepkimeye girerek kurşun sülfat (PbSO_4) bileşiğini, hidrojen iyonunu (H^+) oluşturur ve bu tepkimenin neticesinde iki elektron (e^-) açığa çıkar. PbO_2 yapıtaşlı negatif elektrot, HSO_4 bileşiği ile birlikte pozitif elektrot tepkimesi neticesinde oluşan H^+ iyonu ve $2e^-$ ile tepkimeye girerek kurşun sülfat ve su oluşturur. Bataryanın deşarj olma sürecinde HSO_4 asidik ortamına sülfat ve su bileşiği birikecektir. Pozitif ve negatif elektrotlarda gerçekleşen ve çizelge 1.1’de gösterilen kimyasal tepkimeler tersine çevrilebilir olması nedeniyle kurşun-asit bataryalar tekrar şarj⁸ edilebilme özelliğine sahiptirler.

Çizelge 1.1 Kurşun-asit bataryalarda pozitif ve negatif elektrot tepkimeleri



Kurşun-asit bataryalar birkaç bağımsız hücreden yapılmış olup, her hücrenin gerilimi 2 volt mertebesinde. Bu tip bataryaların çoğu 3 veya 6 hücreli üretilmesi nedeniyle, batarya gerilimleri 6 volt ya da 12 volt olarak ölçülür. Bu bataryalarda enerji yoğunluğunu arttırmanın yolu şekil 1.1’de elektrot katmanı olarak gösterilen yapıların kalınlığının arttırılması ile mümkündür.



Şekil 1.1 Örnek kurşun-asit batarya iç yapısı (Anonymous 2012)

⁸ Şarj kelimesi Türkçe’de “yükleme” ya da “doldurma” anlamlarına karşılık gelmektedir.

Batarya fiziksel büyüklüğünün önemli olmadığı ortamlar için ekonomik bir batarya türüdür. Tıbbi cihazlarda, engellilerin kullandığı motorlu sandalyeler, acil durum ışıldakları, kesintisiz güç kaynakları, motosikletler ve arabalar kullanıldığı yerlerin başında gelir. Kurşun-asit bataryalar düşük çevre sıcaklıklarından çok fazla etkilenmektedir. 10°C'nin altındaki çalışma şartlarında enerji ve güç yoğunluğunda^{9,10} belirgin bir düşüş gözlenir. Bu bataryaları kullanan elektrikli araçların daha düşük ortam sıcaklıklarına maruz kaldıklarında yardımcı bir batarya ısıtmasına ve yalıtımına ihtiyaç duyarlar. Elektrikli araçlar için maliyet açısından bir değerlendirme yapılırsa enerji depolama konusunda en uygun batarya teknolojisinin kurşun asit olduğu ifade edilmektedir. Fakat kurşun asit bataryaların aracın menzilini doğrudan etkileyen enerji yoğunluğu oldukça düşüktür. Bu bataryalar uzun bir gelişme süreci geçirmiş olmalarına rağmen 30-50 Wh/kg¹¹ gibi düşük bir enerji yoğunluğuna sahiptir. Buna karşılık güç yoğunluğu 150 W/kg gibi oldukça yüksek bir değerdedir. Kullanım ömürleri ise yapılarında kullanılan elektrot kalınlığına ve elektrot katman sayısına bağlı olarak genellikle yaklaşık 3 yıldır. Çizelge 1.2'de kurşun asit bataryanın özellikleri genel olarak paylaşılmıştır.

Çizelge 1.2 Kurşun asit bataryaların tipik özellikleri

Kurşun Asit Batarya	Avantajları	Dezavantajları
30-50Wh/kg 85-90Wh/L ¹²	<ul style="list-style-type: none"> ☞ Son derece yüksek akım çıkışı, ☞ düşük iç direnç, ☞ Hafıza etkisine bağlı voltaj düşümü olmaması, ☞ Kullanım amacına yönelik şekillenebilmesi, ☞ Düşük maliyet, ☞ Ay başına %8 ile %40 aralığında kendiliğinden deşarj seviyesi, 	<ul style="list-style-type: none"> ☞ Yapısında çok tehlikeli kimyasallar bulundurması, ☞ Ağır olmaları, ☞ Düşük depolama yoğunluğu, ☞ Artan ortam sıcaklıklarında kapasite düşmesi (her 8°C'de %50), ☞ Ağır yük altında kapasite düşümü,

⁹ Enerji Yoğunluğu: Birim hacim veya kütlede depolanabilen enerji miktarı olarak tanımlanır.

¹⁰ Güç Yoğunluğu: Birim hacim başına belirli bir süre içinde transfer edilen enerji miktarı olarak tanımlanır.

¹¹ Gravimetrik (ağırlıksal) enerji yoğunluğu

¹² Volumetrik (hacimsel) güç yoğunluğu

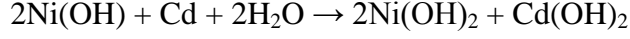
1.1.2 Nikel-kadmiyum bataryalar

Bilinen en eski şarj edilebilir batarya türlerinden birisi olan nikel kadmiyum (NiCd) bataryalar, şarjlı durumdayken pozitif elektrotta nikel hidroksit bileşiği (NiOH) oluşur, negatif elektrot ise kadmiyumdan ibarettir. Potasyumhidroksit (KOH) bileşiğinin elektrolit maddesi olarak kullanıldığı NiCd bataryalarının daha sonra kullanıma giren diğer şarjlı batarya türlerine nazaran başlıca avantajları son derece güvenli olmaları, hızlı şarjlara dayanlıkları ve -15°C gibi düşük sıcaklıklarda rahatlıkla kullanılabilmesidir. Bu özelliklerinden dolayı söz konusu bataryalar hala yaygın olarak taşınabilir kablosuz güç aletleri için tercih edilmektedirler. Ancak bünyesinde barındırdığı yüksek orandaki kadmiyum maddesinden dolayı diğer birçok uygulamada yerini nikel metalhidrit bataryalara bırakmıştır. Önemli diğer bir dezavantaj primer¹³ alkali mangan ve lityum bataryalarına nazaran düşük enerji kapasitesine sahip olmalarıdır. Diğer taraftan, “hafıza etkisi¹⁴”de batarya sistemlerinde zaman zaman problemlere yol açmaktadır. Yalnız nikel kadmiyum bataryalarında rastlanan klasik hafıza etkisine, negatif elektrotu teşkil eden kadmiyum maddesi sebep olmaktadır. Hafıza etkisi negatif bir olgu olup batarya doğru kullanılmazsa kapasite düşüklüğüne kolaylıkla yol açabilmektedir. Temel sebep ve bunun teknik izahı, bataryanın uzun süreyle düşük akımlarla şarj edilmesi veya bataryanın deşarj esnasında kapasitesinin önemli bir bölümünün kullanılmaması sonucunda negatif elektrot çevresinde kristallerin oluşmasıdır. Bu kristaller zamanla artarak negatif elektrotun çevresini sarar ve bunun sonucunda negatif elektrot istenilen batarya kapasitesi ve gerilimini yalnızca birkaç dakika süreyle sağlayabilir duruma gelecektir. Klasik hafıza etkisi problemi geri dönüşümlüdür ve bu etken nedeniyle kapasite kaybına uğramış nikel kadmiyum bataryalarını tekrar normal durumuna getirilmesi mümkündür. Nikel kadmiyum bataryalar ile kurşun asit bataryalar kıyaslandığında, nikel kadmiyum bataryaların birim ağırlık başına depoladığı enerji miktarı kurşun asit bataryalardan bir miktar daha fazladır. Bu bataryaların enerji yoğunluğu 50 Wh/kg ve güç yoğunluğu 200W/kg civarındadır. Şarjlı halde 1.44 volt maksimum voltaja sahiptir. Boş halde ise 1.2 volt tutulmalıdır. Bu bataryaların verimli kullanılabilmesi için 1.1 volt geriliminde tekrar

¹³ Primer Batarya: Tekrar şarj edilemeyen batarya.

¹⁴ Hafıza Etkisi: Bataryanın bir önceki deşarj seviyesini hatırlama eğiliminde olması neticesinde, hemen bir sonraki şarj işleminde de bu seviyeye ulaşacak şarjı kabul etmesi durumudur.

şarj edilmeleri gerekir. Bunun yapılması için de özel düzenekleri mevcuttur. Şekil 1.2'de bir NiCd bataryanın iç yapısı görülmektedir. Batarya bünyesindeki ortalama kimyasal reaksiyonlar aşağıda belirtildiği gibi özetlenebilir:



Şekil 1.2 Örnek nikel-kadmiyum batarya ve pil iç yapısı (Anonymous 2014)

Nikel-kadmiyum bataryalar sarsıntılara karşı oldukça dayanıklı enerji depolama birimleri olup, yüksek sayıda şarj ve deşarj oranları ile yüksek akım değeri gibi özellikler istendiğinde tercih edilebilecek bir batarya çeşididir. Bu özelliklere sahip olması nedeniyle elektrikli araçlarda da kullanılabilir. Ancak, NiCd bataryalar yapılarında barındırdıkları zararlı toksik maddeler nedeniyle gerek insan sağlığına gerekse çevreye yüksek derecede tehlike arz etmekte, geri dönüşümü doğru yapılmadığı takdirde ise çevreye ciddi zararlar verme riski taşımaktadır. Bu sebepten dolayı NiCd bataryaların üretim tesislerinde maliyeti arttıran su ve hava arıtma sistemi kullanılması zorunlu hale getirilmiştir. Çevre kirlenmesine verilen önemin artmasıyla birlikte bu bataryaların kullanılması da durdurulmuştur. Çizelge 1.3'te NiCd bataryanın özellikleri genel olarak paylaşılmıştır.

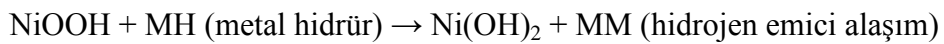
Çizelge 1.3 NiCd bataryaların tipik özellikleri

NiCd Batarya	Avantajları	Dezavantajları
40-80Wh/kg 100-150Wh/L	<ul style="list-style-type: none">☞ Son derece yüksek akım çıkışı, düşük iç direnç,☞ Yüksek elektriksel yük altında çok fazla kapasite kaybı olmaması,☞ Oldukça düzgün çıkış voltajı eğimi (1.2 V'ta durağan tutarak),☞ Uygun şartlarda kullanıldığı durumda, birçok defa tekrar şarj edilebilme (tipik 500-1000 çevirim),☞ Uygun şartlarda kullanıldığı durumda, derin deşarj, yüksek elektriksel yük bağlanması durumu gibi kötü şartlar altında çalışabilme,☞ Herhangi bir şarj seviyesinde saklanabilme.	<ul style="list-style-type: none">☞ Yapısında kullanılan kadmiyumun çevre için zararlı olması☞ Batarya hafıza etkisine bağlı olarak voltaj düşümü gösterir☞ Aşırı deşarj yapılmamalıdır,☞ Artan ortam sıcaklıklarında kapasite düşmesi (her 8°C'de %20),☞ Yüksek akım çıkışı sebebiyle dikkatli kullanım gerektirir.

1.1.3 Nikel-metal hidrür bataryalar

Bu batarya sistemi şarjlı durumda, pozitif elektrotta nikel hidroksit (NiOH) bileşiği, negatif elektrotta ise bir hidrojen alaşımı ve bazik esaslı bir elektrolitten ibarettir. Nikel kadmiyum bataryalardan temel farkı kadmiyum maddesinin yerini hidrojen alaşımının almasıdır. Batarya sistemi üzerinde yapılan yoğun çalışmalar sonucunda NiMH bataryalarının birim hacim esasına göre enerji yoğunlukları NiCd bataryalarının çok üzerine çıkartılmıştır. NiMH bataryalarının geliştirilmesi çok yönlü boyutlarda gerçekleştirilmiş olup, elektrot ve elektrolit maddeleri farklılaştırılarak, bataryaların çevrim ömürleri arttırılmış ve NiCd bataryalarına yakın bir seviyeye getirilmiştir. Ayrıca iç dirençleri çok düşük bataryalar üretilerek, ısı oluşumu azaltılmış ve bu suretle batarya performansı arttırılmıştır. Bu türdeki gelişmiş NiMH bataryalar yüksek akım gereksinimi gösteren elektrikli cihazlarda rahatlıkla kullanılabilir. Diğer bir gelişme, yüksek sıcaklıklara dayanıklı NiMH bataryalarının artık üretilmesidir. Bu

özelliğindeki bataryalar acil aydınlatma cihazlarına veya hafıza besleme devrelerine yerleştirilebilmekte ve bu suretle NiCd bataryalarına nazaran aynı kapasitede ancak daha az hacimli bataryaların kullanılmasına imkân yaratmaktadır. NiMH ve NiCd bataryalarının esas itibariyle temel yapıları aynıdır. Ancak bugün NiMH bataryaları hızlı bir şekilde NiCd bataryaların yerini almaya başlamıştır. NiMH batarya teknolojisinde de klasik hafıza etkisine benzer bir “ tembelleşmiş pil” sendromu yaşanır. Geri dönüşlü olan bu etken, bataryanın pozitif nikel hidroksit elektrotunda ortaya çıkmaktadır. Nedeni NiCd pillerinde olduğu gibi sürekli uygulanan aşırı şarjlar ve pil kapasitesinin kısmen kullanılmasıdır. Bataryanın deşarj gerilimin düşmesiyle ortaya çıkan bu tembellik durumu bataryanın tamamen boşaltılması ve bu tam şarj ve tam boşaltma işleminin ardı ardına 2-3 defa tekrarlanması sonucunda tamamen giderilebilir. Deşarj fonksiyonlarına sahip şarj cihazları bu sorunun giderilmesi için kullanılmakta, tembellik sendromu NiCd bataryalarında görülen hafıza etkisi kadar ciddi bir sorun yaratmamakta ve gerilim düşüşü de çok fazla olmamaktadır. Sonuç olarak batarya içinde kristalleşmeyi önleyebilmek için NiMH bataryalar belirli süreler içinde deşarj edilmelidir. NiCd bataryalar için bu süre ayda bir, NiMH bataryalar için de üç ayda bir mertebesindedir. NiMH bataryaların çevre dostu olduğu söylenebilir. Çok az zehirli madde içermeleri nedeniyle geri dönüşümleri kolaydır. Şekil 1.3’te bir NiMH bataryanın iç yapısı görülmektedir. Batarya bünyesindeki ortalama kimyasal reaksiyonlar aşağıda belirtildiği gibi özetlenebilir:



Şekil 1.3 Örnek nikel-metal hidrür batarya ve pil iç yapısı (Anonymous 2015a)

NiMH bataryalar NiCd bataryalara göre daha yüksek enerji yoğunluklarına ulaşarak verimlerini 2-3 kat arttırmaları ve toksik madde içermemeleri birçok elektrikli araç uygulamasında NiCd bataryanın yerini almasını sağlamış ve kullanım alanlarını genişletmiştir. NiMH bataryalar NiCd bataryalardan %30–40 daha fazla kapasiteye sahiptirler. NiMH bataryası 70 Wh/kg'dan fazla enerji yoğunluğuna ve 200 W/kg'dan daha fazla güç yoğunluğuna sahiptir. Batarya %80 derin deşarj durumunda 600'ün üzerinde tam şarj deşarj çevrimine sahiptir. Ve hızlı bir şekilde %80 şarj olması yaklaşık olarak 35 dakikadır. NiMH bataryaların dezavantajları olarak ise diğer bataryalara nazaran daha pahalı olması (kurşun asit bataryanın fiyatının yaklaşık beş katı kadar) ve boşta kaldıklarında kendi kendine deşarj olmaları¹⁵ sıralanabilir. 2005 yılında yapılan iyileştirme ile bu batarya teknolojisi LSD NiMH¹⁶ batarya adı altında piyasaya sürülerek, kullanılmadığı durumlarda gösterdiği enerji kaybı dikkate değer ölçüde azaltılmıştır. Ancak bu iyileştirme, bataryanın sahip olduğu kapasitesinden yaklaşık %20 kaybedilmesine mal olmuştur. Bu bataryaların kullanım yerleri olarak, cep telefonları, dizüstü bilgisayar bataryaları, fotoğraf makineleri ve oyuncaklar sayılabilir. Çizelge 1.4 NiMH bataryaların genel özelliklerini göstermektedir.

Çizelge 1.4 NiMH bataryaların tipik özellikleri

NiMH Batarya	Avantajları	Dezavantajları
60-120Wh/kg 220-300Wh/L	<ul style="list-style-type: none"> 👍 Son derece yüksek akım çıkışı, 👍 Yüksek elektriksel yük altında çok fazla kapasite kaybı olmaması, 👍 Oldukça düzgün çıkış voltajı, 👍 Hafıza etkisine bağlı az voltaj düşümü gösterme, 👍 Yapısında kadmiyum bulunmaması nedeniyle çevre dostu olma, 👍 Herhangi bir şarj seviyesinde saklanabilme, 	<ul style="list-style-type: none"> 👎 Aşırı deşarj yapılmamalıdır, 👎 Kısmen yüksek (ayda %30) kendiliğinden deşarj, 👎 Yüksek şarj bataryaya zarar vereceğinden özel şarj ekipmanı gereksinimi.

¹⁵ NiMH bataryalar sahip oldukları şarjın yaklaşık %4'ünü bir günde kaybederek, Ni-Cd bataryaların %50'si kadar daha hızlı deşarj olurlar

¹⁶ LSD NiMH (Low Self Discharge NiMH): Bu iyileştirme bataryada kullanılan seperatör ve pozitif elektrot'ta yapılan geliştirme sayesinde olmuştur.

1.1.4 Lityum-iyon bataryalar

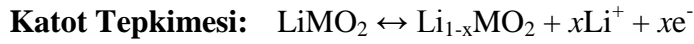
Batarya veya pil teknolojilerinin geçmişinde lityum (Li) kullanılarak yeni bir batarya türü geliştirilmesi çalışmaları yoğun bir şekilde yer almıştır. İlk defa 1990 yılında Sony firması tarafından piyasaya sürülen bu batarya tipi bugün yüksek enerji yoğunluklarına ihtiyaç duyulan birçok uygulamada tercih edilmektedir. (Patrice Simon & Yury Gogotsi, 2008) Lityum metali en hafif metal olma özelliğine karşın, çok yüksek bir elektrokimyasal potansiyeline sahip olmasından dolayı tek başına sekonder batarya¹⁷ sistemlerinde kullanılamaz. Sekonder bataryalarda lityum metali yerine lityumun iyon durumunda yer aldığı kimyasallar kullanılmaktadır. Şarj edilebilir nitelikteki lityum bataryaların bünyesinde metal halinde lityum bulunmaz. Lityum iyon bataryaların başlıca kullanım yerleri cep telefonları ve taşınabilir bilgisayarlar olup, endüstriyel türdeki lityum iyon sistemleri ise bu gün hibrit türü elektrikli araçlar için önemli bir enerji kaynağını teşkil etmektedirler. Lityum iyon bataryalar NiCD veya NiMH bataryalar ile ölçüleri açısından birbirine değışken değildirler. Ve bataryaların kullanım koşulları ile şarj metotları çok farklıdır.

Diğer tüm batarya sistemlerinin aksine, lityum iyon bataryanın bünyesindeki aktif maddeler reaksiyona girmez. Bunun yerine lityum iyonları şarj ve deşarj işlemleri esnasında pozitif ve negatif elektrotlar arasında sürekli yer değıştirirler. Lityum iyon bataryalarının enerji yoğunlukları büyük ölçüde katot maddesine bağımlıdır. Bu maksat için genellikle günümüzde kobalt oksit kullanılır. Bu suretle üretilen Lityum Nikel Kobalt bataryalarında 240 Wh/kg seviyelerine kadar enerji yoğunlukları elde edilebilmektedir. Tekrar şarj edilebilir batarya sistemleri arasında lityum iyon bataryaları ağırlık ve hacim esasına göre yüksek enerji yoğunluklarına sahip olan sistemlerdir. Örneğin bu enerji yoğunluğu standart NiCd bataryalarına nazaran 2 mislidir ve lityum iyon batarya geriliminin 3,6 volt mertebelerinde olması çok önemli bir avantajdır. Daha önce NiCd veya NiMH bataryalarda görüldüğü belirtilen ve olumsuz bir özellik olarak bilinen hafıza veya tembellik sendromu lityum iyon batarya sistemlerinde bulunmamaktadır.

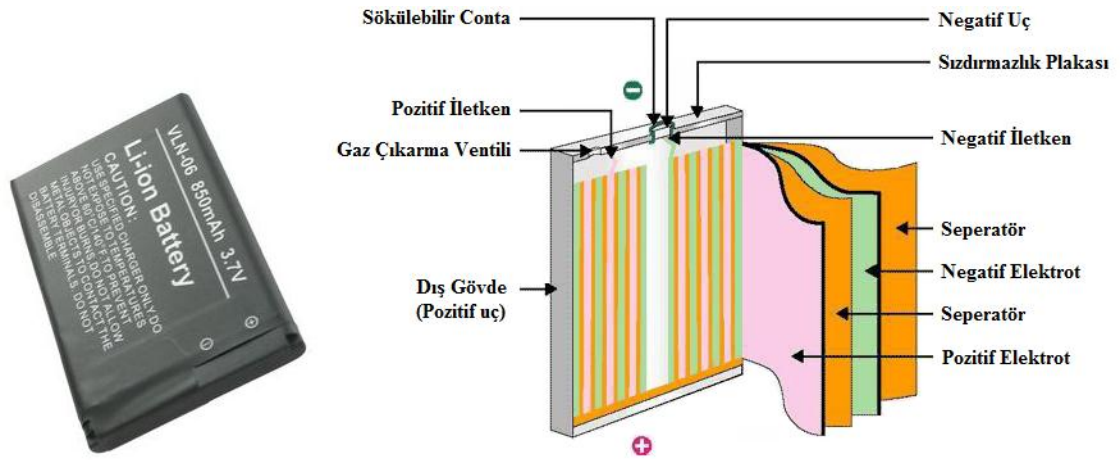
¹⁷ Sekonder Batarya: Tekrar şarj edilebilir bataryalar için kullanılan bir terimdir.

NiCd ve NiMH bataryalara nazaran daha çevreci olan lityum iyon bataryaların üretim maliyetleri daha yüksektir. Lityum iyon bataryalarda, gerilim ve sıcaklık artışları, ısı algılayıcıları ve devre kesiciler gibi harici koruma düzenekleri vasıtasıyla sürekli kontrol altında tutulur. Bu da bataryanın maliyetini arttıran en önemli faktörlerden biridir. Lityum iyon bataryaların katot ve anot tepkimeleri çizelge 1.5’te verilmiştir.

Çizelge 1.5 Lityum iyon batarya anot ve katot kimyasal tepkimeleri (Polat ve Keleş 2012)



Şekil 1.4 bir Li iyon bataryanın iç yapısını göstermekte olup, çizelge 1.6 Li iyon bataryaların genel özellikleri hakkında bilgi vermektedir.



Şekil 1.4 Örnek lityum-iyon batarya ve pil içyapısı

Çizelge 1.6 Li-iyon bataryaların tipik özellikleri

Li iyon Batarya	Avantajları	Dezavantajları
100-140Wh/kg 270Wh/L	<ul style="list-style-type: none">Hafıza etkisi kaynaklı herhangi bir voltaj düşüşü olmaz,Oldukça yüksek depolama yoğunluğu (NiCd bataryaların yaklaşık %200'ü mertebesinde)	<ul style="list-style-type: none">Aşırı deşarj yapılmamalıdır,Yüksek elektriksel yük altında kapasite düşümü,Sadece birkaç yüz defa tekrar şerj edilebilirler (NiCd ve NiMH bataryalardan düşük)

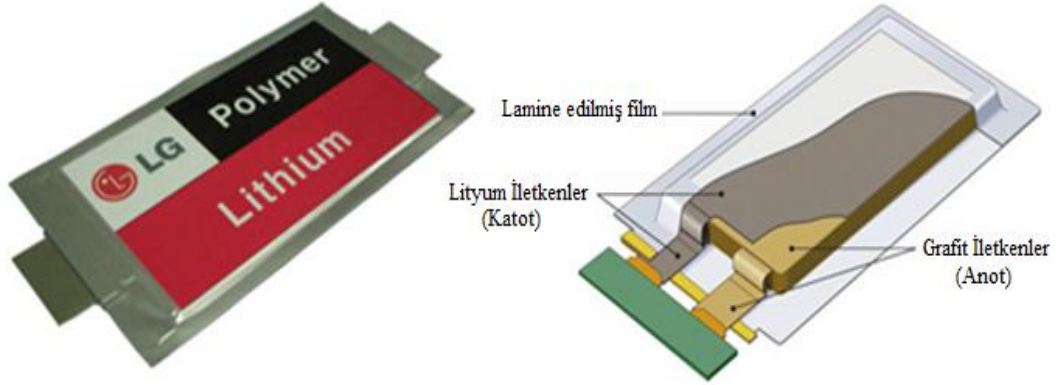
1.1.5 Lityum-polimer bataryalar

Uzun yıllardır bilim insanları bataryalarda kullanılan sıvı haldeki organik elektrolit maddesi yerine polimer tipi elektrolit kullanılması ve bu suretle batarya pili bünyesinde yer alan klasik separatörün kaldırılması konusunda araştırmalar yapmışlardır. Li Polimer pilleri diğer şarj edilebilir lityum pillerine nazaran kullanılan elektrolit maddesi bakımından farklılık gösterir. Li Polimer sisteminde elektrolit, iletkenliği olmayan ancak iyonların¹⁸ geçişine müsaade eden plastik türü bir maddeden yapılmıştır. Bu suretle elektrolit maddesine batırılmış gözenekli klasik separatör maddesi polimer türde bir elektrolitle değiştirilmiş durumdadır. Sıvı elektrolitin olmaması batarya pilindeki sızma olayını tamamen kaldırmakta ve metalik bir pil dış kabı kullanımı yerine alüminyum veya diğer tipte metal folyolar kullanılabilir. Katı halde polimer uygulaması da üretimi basitleştirmekte, batarya güvenliğini arttırmakta ve ince yapılı batarya pillerinin oluşumuna imkan sağlamaktadır. Bu suretle cihaz içerisinde mevcut kısıtlı hacime uyacak enerji kaynağının kullanılması da kolaylaşmaktadır. Söz konusu elektrolit vasıtasıyla kalınlığı 1 mm mertebesinde folyo şeklinde lityum pil üretimi mümkün durumdadır.

Diğer taraftan, kuru haldeki lityum polimer pillerinin iletkenliği oldukça düşüktür. İç direncin yüksek oluşu modern iletişim cihazlarında ihtiyaç duyulan yüksek enerji gereksinimlerini karşılayamamaktadır. Pillerin 60°C veya üstüne ısıtılması iletkenliği

¹⁸ İyon tabirinden elektrik yüklü atomlar veya atom grupları anlaşılır.

arttırmakla beraber, taşınabilir türdeki böyle bir uygulamanın yapılması mümkün değildir. Şekil 1.5 bir Li polimer bataryanın iç yapısını göstermekte olup, Çizelge 1.7 Li polimer bataryaların genel özellikleri hakkında bilgi vermektedir.



Şekil 1.5 Örnek lityum-polimer batarya ve iç yapısı (Anonymous 2015b)

Çizelge 1.7 Li-polimer bataryaların tipik özellikleri

Li Polimer Batarya	Avantajları	Dezavantajları
130-200Wh/kg 300Wh/L	<ul style="list-style-type: none"> ☝ Hafıza etkisi kaynaklı herhangi bir voltaj düşüşü olmaz, ☝ Li iyon bataryalardan da yüksek olmak üzere, oldukça yüksek depolama yoğunluğu (NiCd bataryaların yaklaşık %300'ü mertebesinde) ☝ Silindirik bir yapıda olma zorunluluğu taşımamaları, ☝ Çevre dostu olma 	<ul style="list-style-type: none"> ☝ Aşırı deşarj yapılmamalıdır, ☝ Yüksek elektriksel yük altında kapasite düşümü, ☝ Sadece birkaç yüz defa tekrar şerj edilebilirler (NiCd ve NiMH bataryalardan düşük)

1.2 Bilinen Enerji Depolama Bileşenlerinin Teknik Verileri ve Dezavantajları

Bölüm 1.1'de temel yapıları ve prensipleri paylaşılan günümüz enerji depolama bileşenleri taşınabilir cihazların vazgeçilmez enerji kaynakları olup, bünyelerindeki

aktif maddelerin kaybı ve istenmeyen kimyasal veya fiziksel değişimlerin sonucunda ömürlerini tüketirler. Enerji depolama birimleri için ömür kavramı ay veya yıl gibi zaman kavramlarından ziyade çevrim ömrü adı verilen şarj/deşarj sayısını ifade etmektedir.

Tekrar şarj edilebilir tip bataryalar tiplerine göre 500-1500 çevrime ulaşılması mümkün olabilmektedir. Her bir çevrim sonucunda batarya başlangıçta sahip olduğu nominal enerji kapasitesini bir miktar kaybeder ve kapasite başlangıca göre %60-70'e düştüğü zaman o cihaz için bataryanın ömrünü tamamladığı söylenebilir. (Arna, 2007) Batarya ömrü tanımlamasında iç direnç¹⁹ kavramı da önemli bir parametredir. Bataryalar kullanıldıkça iç direnç değerlerinde yükselme eğilimi görülür ve genellikle iç direnç başlangıca göre iki kat arttığında bataryanın ömrünün tamamlandığı kabul edilir. Ancak iç direnç ölçümünün zor olması nedeniyle, bir bataryanın ömür tespitinde genellikle çevrim sayısı esas tutulmaktadır.

Bataryaların, kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine geri dönüşümlü veya geri dönüşümsüz olarak çevirmesi esnasında istenilen kimyasal reaksiyonlara paralel olarak, bir takım istenmeyen yan reaksiyonlar da oluşur ve bu yan reaksiyonlar bataryanın aktif maddelerini negatif yönde etkiler. Aktif kütlelerin bu şekilde etkilenmesi, aktif kütlede azalma olmasa dahi, zaman içerisinde elektroliti tutan bölmenin çeperlerinde meydana gelen istenmeyen fiziksel ve kimyasal değişimler batarya ömrünün ayrıca kısılmasına neden olacaktır. Bataryaların olumsuz özelliklerinden sayılan ve ömrünü kısaltan önemli dahili ve harici etkenlerden bazıları aşağıda detaylı olarak ele alınmış ve hücre (pil) voltajı, raf ömrü, operasyonel çalışma sıcaklık aralığı, enerji yoğunluğu, ömür çevrim sayısı gibi parametrelere göre farklı tipteki bataryalar için grafikler üzerinde performans kıyaslamaları yapılmıştır.

¹⁹ İç Direnç: Batarya iç direnci bataryadan akım akmasına karşı yönde bir güç olarak tanımlanmakta, elektronik ve iyonik rezistivite olmak üzere iki temel bileşeni bulunmaktadır. (Energizer, 2005)

1.2.1 Sıcaklık

Batarya bünyesindeki gerilim ve sıcaklık farklılıkları kimyasal reaksiyonları etkileyen en önemli faktörlerdir. Sıcaklık arttıkça kimyasal reaksiyonların hızı da artar. Bu nedenle sıcaklık artışı batarya performansını arttırıcı bir neden olarak görülse de, istenmeyen reaksiyonların da paralel biçimde artması sonucunda batarya ömründe kayıplar ortaya çıkar. Diğer taraftan, bataryaların depolama esnasındaki raf ömürleri ve şarjlarını muhafaza etme özellikleri önemli ölçüde söz konusu istenmeyen bu yan reaksiyonlara bağlıdır. Ayrıca bu tür reaksiyonlar elektrotların pasifleşmesine, korozyona ve bünyeden gaz çıkışı artışına yol açarlar.

1.2.2 Basınç

Bataryaların iç basıncındaki değişmelerin etkileri yalnız sızdırmaz tiplerinde görülür. Sızdırmaz tabirinden, bataryanın içerden dışarıya veya dışardan içeriye herhangi bir türdeki gaz ya da sıvıyı geçirmeme özelliğine sahip olmaları anlaşılmalıdır. İç basıncın artması genellikle sıcaklık artışı sonucunda ortaya çıkar. Batarya bünyesinden yüksek akımların çekilmesi veya çevre sıcaklığının yüksek olması aktif kütleliyi teşkil eden kimyasal maddelerde şişme ve genişleme meydana getirir ve bunun sonucunda da iç basınç artar. Aşırı şarj akımları da sıcaklık artışına yol açarlar ve bunun aşırı seviyelere ulaşması durumunda ise iç basınç çok yükselerek, gaz çıkışına sebebiyet verilir.

1.2.3 Yaşlanma

Batarya bünyesindeki elektrolit maddesi ve elektrotların başlangıçtaki kristal yapıları, üreticinin bu maddelere uyguladığı üretim süreçlerine ve elektrotlar üzerinde gerçekleştirilen kaplama işlemlerine bağlıdır. Bataryaların yaşlanma sürecinde aktif kütlelerinin hem kimyasal ve hem de kristal yapısı değişir. Bu süreçte daha büyük kristallerin oluştuğu ve elektrotlar üzerinde metal partiküllerinin biriktiği görülür. Kristal yapıdaki büyümeler bataryanın iç direncini arttırdığından, batarya kapasitesi düşmeğe başlar. Kristal yapısındaki değişiklikler ve metal partiküllerinin oluşması elektrotların bir nevi şişmesine yol açar. Bu durum elektrolit ve separatör bileşenleri

üzerindeki basıncı arttırdığından, elektrotlar birbirlerine yakınlaşmağa başlar ve neticede bataryanın kendiliğinden deşarj olma özelliği artar. İleri aşamalarda kristal yapı değişiklikleri ve metal partiküllerin oluşumu separatör maddesinin de delinmesine sebebiyet verecektir. Bunun sonucunda çok yüksek oranlarda şarj kayıpları ve kısa devrelerin oluşması kaçınılmazdır ve bu da bataryalarda geri dönüşümü mümkün olmayan ömür kayıpları anlamına gelmektedir.

1.2.4 Hafıza etkisi

Hafıza etkeni olarak bilinen oluşum yalnız tekrar şarj edilebilen bataryalarda görülür. Nikel-kadmiyum bataryalar bir önceki deşarj seviyesini hatırlama özelliğine sahiptirler ve hemen bir sonraki şarj işleminde de bu seviyeye ulaşacak şarjı kabul etme eğilimindedirler. Nikel-metalhidrür bataryalarında ise hafıza etkeninin şiddeti daha düşüktür. Hafıza etkeninin temel nedeni düşük seviyeli deşarjların (sığ deşarjlar) üst üste tekrarlanması sonucunda batarya elektrotlarının kristal yapısının değişmesi, büyümesi ve bilahare batarya iç direncinin artarak, kapasite düşüklüğünün ortaya çıkmasıdır. Hafıza etkeni çoğu kez geri dönüşümlüdür ve oluşan büyük kristaller eski yapılarına döndürülerek, bataryanın normal kapasitesini elde etmek mümkündür. Bunun için bataryanın birkaç kez kontrollü biçimde zayıf akımlarla 1,0 volt altına kadar deşarj edilmeleri ve sonra tekrar tam şarjlı duruma getirilmeleri yeterlidir.

1.2.5 Şarj seviyesi

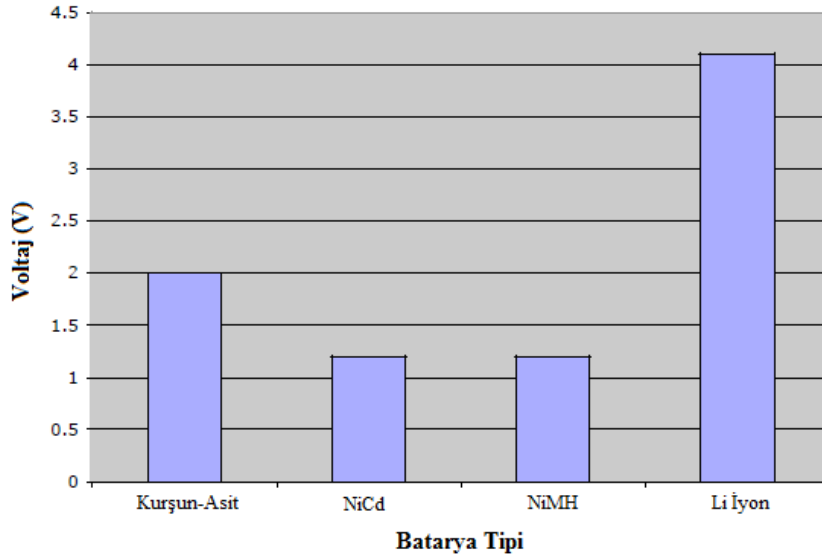
Bazı batarya sistemlerinde (örneğin lityum bataryalarda), şarj akım seviyesinin sınırlandırılması çevrim ömrünün uzamasına yol açar. Diğer bir ifade ile bu tür bataryalarda tam şarj yerine, kısmi şarj uygulamaları avantajlıdır.

1.2.6 Elektrolit kaybı

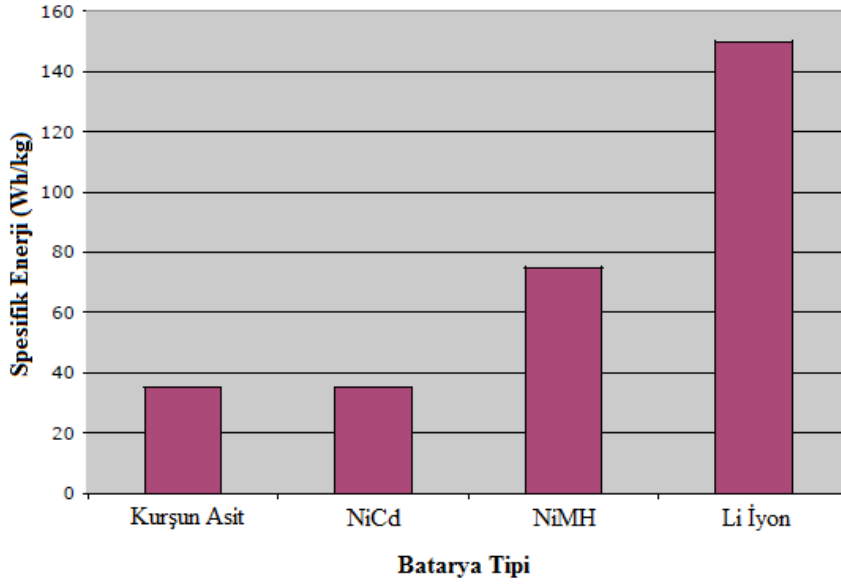
Bataryalarda elektrolit kaybı, bataryanın sızdırmazlığını sağlayan kısımlarının yıpranması ile ortaya çıkar. Sızdırmazlık ne kadar iyi olursa olsun, uzun sürede

elektrolit maddesi içerisindeki solventlerin geçirgenliği artar ve neticede batarya kurumaya başlar. Bu durum bataryaların kuru bir atmosferde veya çok sıcak ortamlarda tutulması ile de hızlanır. Ancak elektrolit kaybı yalnız fiziksel bir oluşum değildir. Elektro-kimyasal sistemdeki çözümler ve aktivitesi olmayan diğer maddelerin oluşumu da elektrolit kaybına yol açabilir. Bataryalar bünyesinde meydana gelebilecek korozyon, gaz çıkışları ve buharlaşmalar bunlara örnektir ve bu gibi oluşumlar sonucunda bataryanın kapasitesini kaybetmesi kaçınılmazdır.

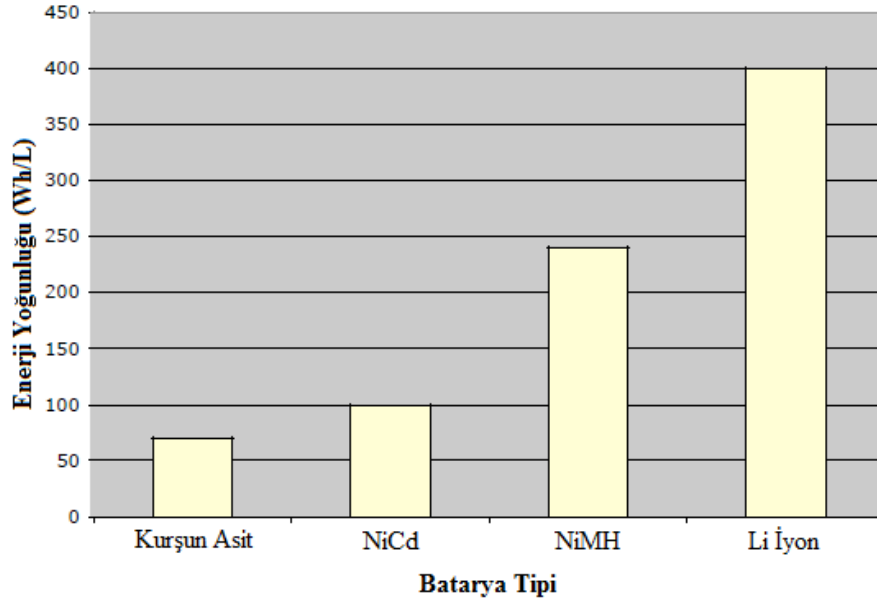
Şekil 1.6'den şekil 1.11'e kadar şuna kadar anlatılan batarya teknolojilerinin belirli performans kriterleri dikkate alınarak birbirlerine göre kıyaslamaları yapılmış olup, çizelge 1.8'de bu kıyaslamalar daha geniş olarak gösterilmiştir.



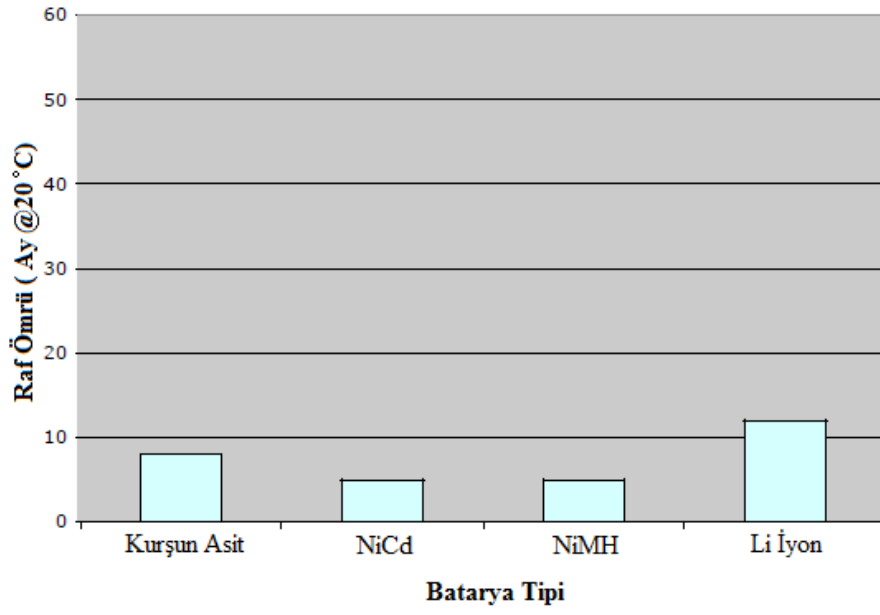
Şekil 1.6 Batarya tipine göre tipik hücre voltajları (V) (Linden ve Reddy 2002)



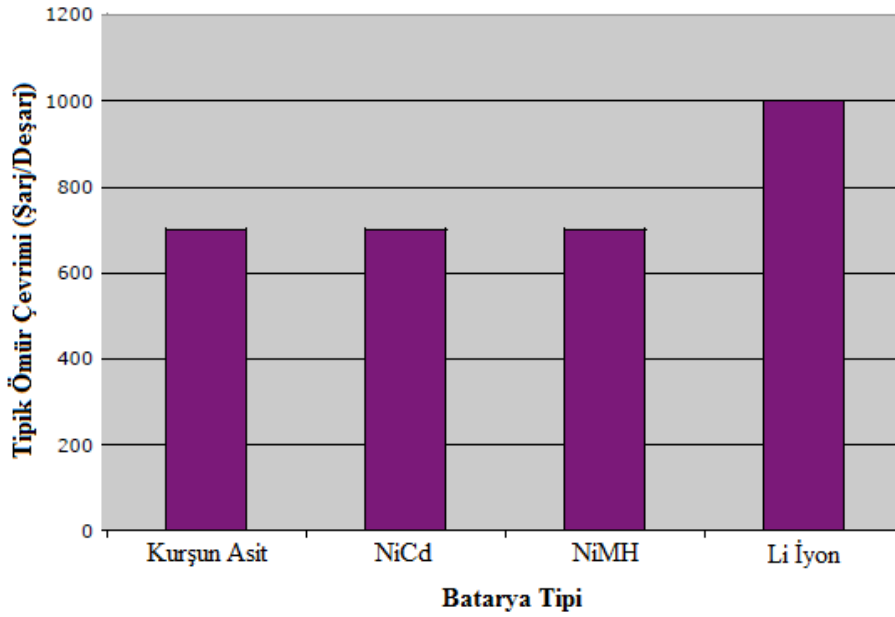
Şekil 1.7 Batarya tipine göre spesifik/gravimetrik enerji seviyeleri (Wh/kg) (Linden ve Reddy 2002)



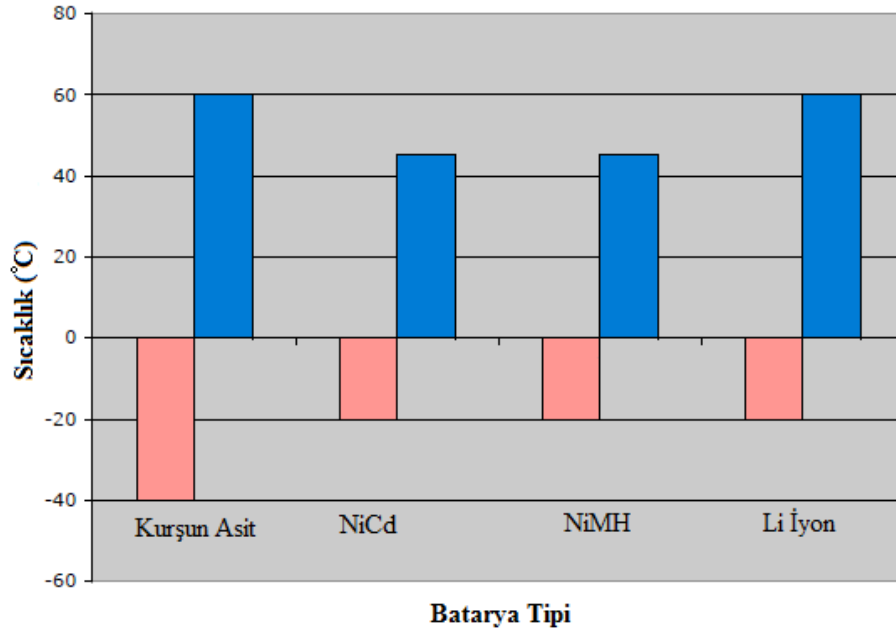
Şekil 1.8 Batarya tipine göre enerji volumetrik yoğunluğu (Wh/L) (Linden ve Reddy 2002)



Şekil 1.9 Batarya tiplerine göre raf ömür bilgileri (Linden ve Reddy 2002)



Şekil 1.10 Batarya tiplerine göre ömür çevrim sayıları (şarj/deşarj) (Linden ve Reddy 2002)



Şekil 1.11 Batarya tiplerine göre çalışma sıcaklık aralıkları (°C) (Linden ve Reddy 2002)

Çizelge 1.8 En yaygın sekonder batarya tiplerinin karakteristik özellikleri (Buchmann 2010)

	NiCd	NiMH	Kurşun Asit	Li-iyon	Li-polimer
Gravimetrik Enerji Yoğunluğu (Wh/kg)	45-80	60-120	30-50	110-160	100-130
İç Direnç (bir takım çevresel bileşenleri içermek üzere) mΩ	100 to 200 ¹ 6V'luk birim	200 to 300 ¹ 6V'luk birim	<100 ¹ 12V'luk birim	150 to 250 ¹ 7.2V'luk birim	200 to 300 ¹ 7.2V'luk birim
Çevrim Ömrü (ilk kapasite değerinin %80'ine kadar)	1500 ²	300 – 500 ^{2,3}	200 – 300 ²	500 – 1000 ³	300 - 500
Hızlı Şarj Olma Süresi	1saat (tipik)	2-4saat	8-16saat	2-4saat	2-4saat
Aşırı Şarj Toleransı	Orta	Düşük	Yüksek	Çok düşük	Düşük
Kendiliğinden Deşarj / Ay (oda sıcaklığında)	20% ⁴	30% ⁴	5%	10% ⁵	~10% ⁵
Hücre Voltajı(nominal)	1.25V ⁶	1.25V ⁶	2V	3.6V	3.6V
Yük Akımı					
- tepe	20C	5C	5C ⁷	>2C	>2C
- en iyi sonuç	1C	0.5C veya daha düşük	0.2C	1C veya daha düşük	1C veya daha düşük
Operasyonel Sıcaklık Aralığı (sadece deşarj için)	-40°C / +60°C	-20°C / +60°C	-20°C / +60°C	-20°C / +60°C	0°C / +60°C
Bakım Gereklinimi	30 - 60 gün	60 - 90 gün	3 - 6 ay ⁹	-	-
Tipik Batarya Maliyeti (ABD\$, referans amaçlı)	\$50 (7.2V)	\$60 (7.2V)	\$25 (6V)	\$100 (7.2V)	\$100 (7.2V)
Çevrim Başına Maliyet(ABD\$)¹¹	\$0.04	\$0.12	\$0.10	\$0.14	\$0.29
Ticari Amaçlı Kullanılmaya Başlama Tarihi	1950	1990	1970	1991	1999

1. Bir batarya biriminin iç direnci hücre özelliğine, hücre sayısı ve koruma devresinin tipine göre değişim gösterir. Li-iyon ve Li-polimer bataryalar için koruma devreleri yaklaşık olarak 100mΩ artışa sebep olur.
2. Çevrim ömrü bataryanın düzenli bakımının yapıp yapılmamasına göre değişir.
3. Çevrim ömrü deşarj derinliğine göre değişim gösterir. Sığ deşarjlar derin deşarjlara göre daha çok çevrim sağlarlar.
4. Şarj işleminin hemen ardından gerçekleşen deşarj en yüksek olanıdır. Ardından deşarj gitgide azalarak son bulur. NiCd bataryanın kapasitesi ilk 24 saatte %10 azalım gösterir, ardından bu seviyeye her 30 günde %10 mertebesinde. Kendiliğinden deşarj sıcaklık artışı ile artar.
5. Dahili koruma devreleri tipik olarak her ay depolanan enerjinin %3'ünü harcarlar.
6. 1.25V açık devre voltajıdır. 1.2V genellikle kullanılan değerdir. Batarya hücreleri arasında fark bulunmamaktadır.
7. Yüksek akım darbelerine dayanıklıdır.
8. Sadece deşarj için geçerlidir. Şarj sıcaklık aralığı daha sınırlıdır.
9. Bakım, eşitleme veya en iyileştirme formunda olabilir.
10. Ticari olarak erişilebilen taşınabilir cihazlar için batarya maliyeti.
11. Batarya fiyatından türetilmiş çevrim ömrüne bölünmüştür. Harcanan elektriğin maliyetini ve şarj edici cihaz maliyetini içermez.

1.3 Kapasitörler ve Yapıları

Kapasitör²⁰, elektronları kutuplamak suretiyle elektriksel yükleri elektrik alanının içerisinde depolayabilme özelliğinden faydalanılarak, bir yalıtkan malzemenin iki metal tabaka arasına yerleştirilmesiyle oluşturulan temel elektrik ve elektronik devre elemanı olarak tanımlanabilir. Kondansatör, sığa gibi isimlerle de anılan kapasitörler, 18. yüzyılda icat edilmiş, geliştirilmeye başlanmış ve günümüzde teknolojinin ilerlemesinde büyük önemi olan elektrik&elektronik meslek dalının en vazgeçilmez ve sıklıkla kullanılan temel bileşenlerinden birisi olmuştur. Elektrik yükü depolama, reaktif güç kontrolü, bilgi kaybı engelleme, AC/DC²¹ arasında dönüşüm yapılmasında kullanılan kapasitörler, tüm bütünleşik elektronik devrelerin vazgeçilmez elemanıdır.

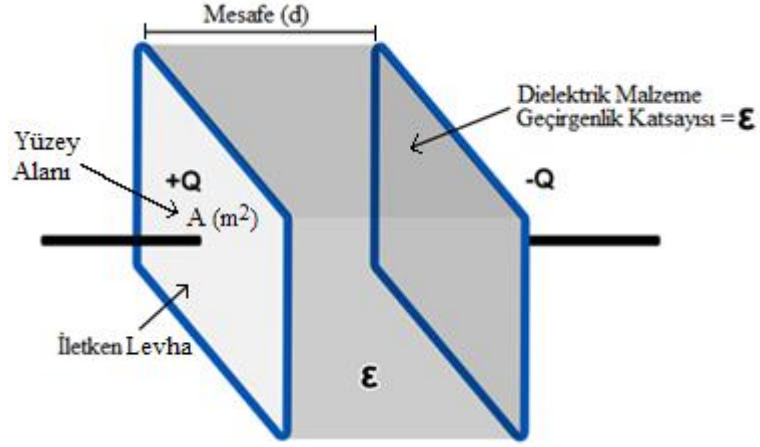
Kapasitörlerin karakteristik özelliklerini belirlemek üzere;

- Plakalar arasında kullanılan yalıtkanın cinsi
- Çalışma ve dayanma gerilimleri,
- Depolayabildikleri yük miktarı

gibi parametreler sayılabilir. Bu kıstaslar göz önünde bulundurulduktan sonra gereksinime uygun olan kapasitör tercih edilir. Kondansatörlerin fiziksel büyüklükleri, çalışma gerilimleri ve depolayabilecekleri yük miktarına bağlıdır. Tasarım açısından ise çeşitlilik fazla olup, hemen hemen her boyut ve şekilde kapasitör temin edilebilir.

²⁰ Bu çalışmanın temelini süperkapasitör terimi teşkil etmesi nedeniyle bu isim seçilmiştir.

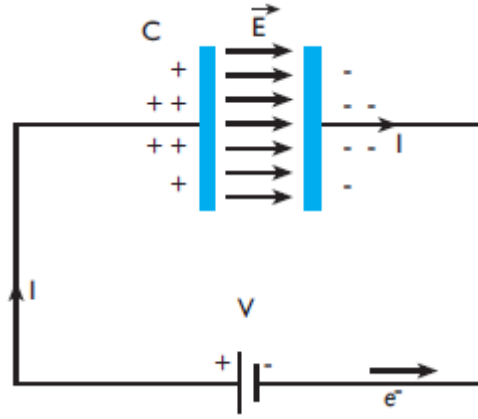
²¹ AC: Alternatif Akım, DC: Doğru Akım



Şekil 1.12 Elektrostatik elektrik yükü depolama sistemi

Kapasitör, elektrik alanı biçiminde enerjiyi depolayan pasif bir elemandır. Basit bir kapasitör şekil 1.12’de görüldüğü gibi bir dielektrik malzeme ile ayrılan paralel bir çift iletken levhadan meydana gelir. Dielektrik malzeme, malzemedeki elektrik dipollerinin indüksiyonu veya kalıcılığının bir sonucu olarak kapasiteyi arttıran yalıtkan bir sistem bileşenidir. Şekil 1.12, boşluk tarafından ayrılan iki paralel iletken metal levhayı göstermektedir. Ters işaretli bir potansiyel fark, eşit şiddette yük oluşana kadar uygulanır. Kapasitörlerin çeşitli amaçlarla birçok kullanım alanı bulur. Elektrik enerjisini depolamak ise bunlardan sadece bir tanesidir. Şekil 1.13’te belirtilen düzenekte, DC akım asla kapasite boyunca akmaz. Buna karşılık yükler kapasitörün bir ucundan iletken devrenin diğer ucuna bir elektrik alanı kurarak yer değiştirir. Yükün bu yer değişimi, kapasitörde akımın anlık olarak görülmesiyle ‘yer değiştirme akımı’ adını alır. Bununla birlikte birleşik alan yaklaşımı, elektrostatik sistemlerin davranışını iyi bir şekilde ifade eder.

Şekil 1.13’te belirtilen düzenekte kapasitöre elektrik enerjisi uygulanmadan önce kapasitör nötr’dür. Bu durum plakaların elektrik yükü ile yüklenmemiş olması anlamına gelmektedir. Kapasitöre elektrik enerjisi uygulandığı anda elektrik kaynağının pozitif kutbu elektronları çekmeye, negatif kutbu ise elektronları itmeye başlar. Bu esnada elektronlar hareket etmekte, yani akım akışı gerçekleşmektedir.



Şekil 1.13 Kapasitörün DC akım ile beslenmesi

Kapasitörün iletken levhaları arasında bulunan yalıtkan malzeme üzerinden akım geçmez. Elektronlarını kaybeden levha pozitif elektrik yükü ile elektron kazanan plaka ise negatif elektrik yükü ile yüklenir. Levhalar, kapasitörün kapasitesi doluncaya kadar yüklenmeye devam eder. Levhalar dolunca akım akışı durur. Bu şekilde yüklenen levhalarda potansiyel fark meydana geldiğinden, kapasitörde elektrostatik enerji yüklenmiş olur. Bu duruma “kapasitörün şarjı” denir. Elektrik kaynağı devreden çıkarıldığında kapasitör sahip olduğu elektrostatik enerjiyi elektrik enerjisi olarak devreye verir. Bu duruma “kapasitörün deşarjı” ya da “kapasitörün boşalması” denir. Bu sırada geçen akım devrede üreteç bağlı iken geçen akım ile zıt yönlüdür. Kapasitörün elektrik yükü yüklenebilme yeteneğine *kapasite* ya da *sığa* denir ve C ile gösterilir. Kapasitörlerin kapasite birimi Farad (F)’dır. SI birim sisteminde 1 Farad, 1 Coulomb’luk elektrik yüklendiğinde kutupları arasında 1 Voltluk bir potansiyel farkı oluşturan bir kapasitörün kapasitesidir. Dolayısıyla 1 Farad, 1 Coulomb/Volt’a eşittir. C kapasitörün kapasitesini, Q elektrik yükünü ve V potansiyel farkı göstermek üzere kapasitenin matematiksel ifadesi:

$$C = \frac{Q}{V} \quad (1.1)$$

Bu eşitlikten hareketle, kapasitörün plakalarına yüklenen elektrik yükü eşitliği ile belirlenir:

$$Q = C \cdot V \quad (1.2)$$

Şekil 1.12' de belirtilen paralel plakalı elektrostatik sistem için, Akı'nın genel ifadesi yazılırsa;

$$Q = \frac{\epsilon_0 A V}{d} \quad (1.3)$$

Burada,

- Q : toplam yük, C (Coulomb)
- ϵ_0 : boşluğun elektrik geçirgenliği, (Farads/m)
- A : levhaların kesit alanı, (m²)
- d : levhalar arası mesafe, (m)
- V : kapasitöre uygulanan potansiyel fark, (V)

($\epsilon_0 A/d$) sistemin kapasitesi olarak adlandırılır. Genellikle C ile gösterilir ve Farad (F) birimi cinsinden ölçülür. Böylece;

$$Q = C \cdot V \quad (1.4)$$

Sistemin kapasitesi olarak adlandırılan C, ilerleyen bölümde yapısı ve tasarımı detaylı açıklanacak olan süperkapasitör'ün kapasite tanımı için de geçerlidir.

Farad (F) kapasite birimi, kapasitörlerin genel uygulamaları dikkate alındığında (elektrik veya elektronik uygulamalarda) çok büyük bir değer olarak değerlendirilmesi nedeniyle, yaygın olarak mikroyarad (μ F) veya pikofarad (pF) cinsinden kullanılmakta ve ölçümlendirilmektedir.

$$1 \mu\text{F} = 10^{-6} \text{F}, \quad 1 \text{pF} = 10^{-12} \text{F} \quad (1.5)$$

Her ne kadar farad ölçü birimi elektronik uygulamalar için büyük bir değer gibi görülsede, süperkapasitörler için telafuz edilecek olan ölçü birimi farad ve 10³ farad'lar aralığında olup bu değerler süperkapasitörler için normal sayılırlar.

Eğer şekil 1.12 - 1.13'te belirtilen iletken levhalar boşluktan farklı bir diğer yalıtkan ortam tarafından ayrılırsa, farklı geçirgenliğe sahip dielektrik ortam olarak adlandırılır ve toplan kapasite değişim gösterir. Gerçekleşen geçirgenlik bu dielektrik malzemenin izafi geçirgenliği ve boşluğun geçirgenliği ile ilişkilidir, yani,

$$\epsilon = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \quad (1.6)$$

Burada ϵ_r bağıl elektrik geçirgenliğidir. Boşluğun elektrik geçirgenliğinin sayısal değeri, $4\pi \times 10^{-7}$ 'dir. Yaygın olarak kullanılan dielektrik malzemelerden bazılarının izafi geçirgenlik dielektrik değerleri çizelge 1.9'da verilmiştir.

Çizelge 1.9 Bazı tipik dielektrik malzemelerin izafi geçirgenlik değerleri (Sears vd. 1982)

Malzeme	Dielektrik Sabit
Vakum	1
Cam	5-10
Mika	3-6
Teflon	2.1
Germanyum	16
Stronsiyum Titanat	310
Su	80.4
Gliserin	42.5
Hava (1 atm)	1.00059

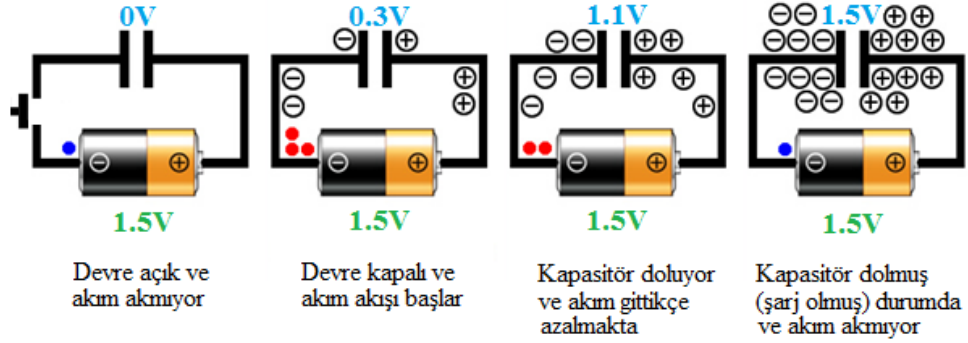
1.3.1 Bir kapasitörün yüklenmesi

Kapasitör bir DC kaynağına (örneğin pile) bağlandığında elektron bazında gerçekleşen olaylar şöyledir;

- ❖ Kapasitörün pilin (-) ucuna bağlı olan ucu, pilin ürettiği elektronları kabul eder ve kendine çeker.
- ❖ Kapasitörün pilin (+) ucuna bağlı olan ucu, pilin ürettiği deşikleri²² kabul eder ve kendine çeker.

²² Deşik'ten kastedilen + yüklü parçacıklardır.

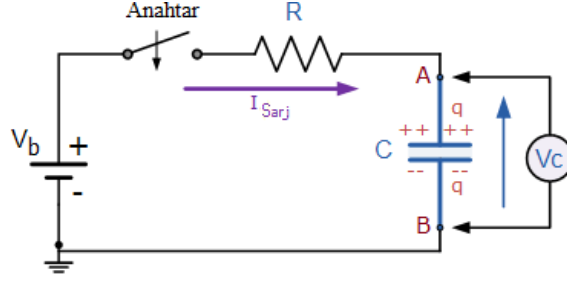
Kapasitörün uçları arasında oluşan bu elektron sayıları farkı, uçlar arasında gerilim farkına yol açar. Bu gerilim farkı, kapasitör uçlarına bağlanan DC kaynağın veya pilin gerilimine eşittir. Kapasitör DC kaynağa bağlandığı zaman kapasitesi dolana dek devreden bir akım geçer. Bu durum şekil 1.14’te görülmektedir.



Şekil 1.14 Bir kapasitörün şarj süreci

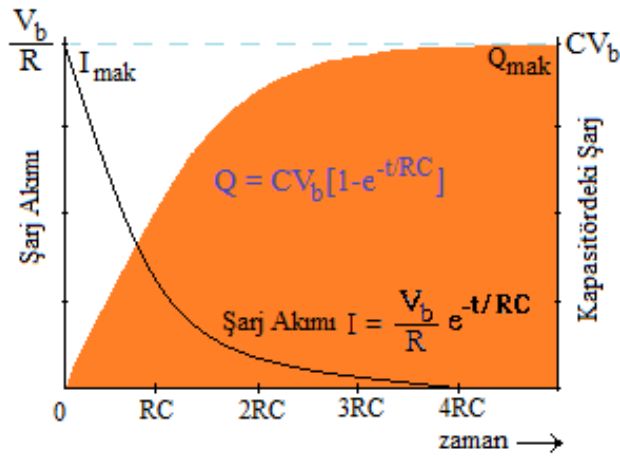
Şekil 1.15 - 1.16 ise şekil 1.14’te görselleştirilen kapasitör şarj sürecinin elektriksel devresi ile şarj/akım/zaman değişimlerini göstermektedir. Şekil 1.15 bir bataryaya (V_b) anahtarla ve bir direnç (R) ile seri bağlı olan paralel plaka kapasitörünün şarj devresini göstermektedir. Başlangıçta, anahtar kapatılmadan önce kapasitör yüksüz durumdadır. Anahtar kapatıldığı zaman ($t=0$), kapasitör üzerinde oluşan potansiyel fark kaynaktan uygulanan emk’ya²³ eşit olana kadar akım akacaktır. Yüklenme işlemi, elektronları A’dan alarak, dış metal B plakasına aktarmayı içerir. Bunun için gerekli olan enerji bataryadan sağlanır. Bataryanın negatif ucundan kapasitörün B levhasına elektronların geçişi, plakalar arasında bir akıya sebep olur ve pozitif yük dengesini A plakası üzerinde oluşturur. Bu akı değiştiği sürece akım dışardan akacaktır. Sonunda bir denge durumuna ulaşılacaktır. Plakalar arası yalıtkan olduğundan elektronlar, dielektrik ortam boyunca geçmezler.

²³ Elektromotor kuvvet: Bir elektrik devresinden elektrik akımı çekilmediği durumda devredeki kaynağın iki kutbu arasındaki potansiyel farka verilen addır.



Şekil 1.15 Kapasitör şarj devresi²⁴

Şekil 1.6 yukarıda açıklanan boş bir kapasitörün bir DC kaynağa bağlandığı an olan $t=0$ anından itibaren şarj sürecini ve üzerinden geçen akım seviyesindeki azalışı göstermektedir. Çizelge 1.10 zamanın sıfır ve sonsuz olduğu noktalarda kapasitör şarj, voltaj ve akım değişimini ifade etmektedir.



Şekil 1.16 Kapasitörün şarj/akım grafiği

Çizelge 1.10 Zamana göre kapasitördeki akım, kapasite ve kapasitör voltajı değişimi

$t=0$ anında	$t \rightarrow \infty$
$Q=0$	$Q \rightarrow CV_b$
$V_c=0$	$V_c \rightarrow V_b$
$I = \frac{V_b}{R}$	$I \rightarrow 0$

²⁴ R: Yük Direnci, C: Sığa, V_b: Batarya Voltajı, V_c: Kapasitör terminallerinden ölçülen voltaj

1.3.2 Kapasitörde akım gerilim ilişkisi

Şekil 1.15’de kapasitör üzerinden geçen akım yönü ve kapasitör uçlarındaki gerilimin polariteleri görülmektedir. Şekil 1.15’deki kapasitör üzerinden geçen akım aşağıdaki eşitliklerle ile belirlenir.

Kapasitörün şarjı sırasındaki ani akım değeri;

$$i = \frac{dQ}{dt} \quad (1.7)$$

Yukarıdaki ani akım eşitliğini şu şekilde yeniden yazarsak;

$$i = \frac{dQ}{dt} = \frac{d}{dt} CV = C \frac{dV}{dt} \quad (1.8)$$

Burada V ani gerilim değeridir. Bu yüzden ani güç ifadesi;

$$p = iv = C \frac{dV}{dt} v \quad (1.9)$$

Herhangi bir t zamanında uygulanan enerji;

$$Cv \left(\frac{dv}{dt} \right) dt = Cvdv \quad (1.10)$$

Böylece uygulanan enerji;

$$\int_0^V C v dv = \frac{1}{2} CV^2 \quad (1.11)$$

1.3.3 Yüklü bir kapasitörün sahip olduğu enerjinin hesaplanması

Kapasitörü şarj eden V gerilimine ‘şarj gerilimi’ denir. Elektrik yükü (Q), sığa (C) ve uygulanan gerilim (V) arasında şu bağıntı vardır:

$$Q = C \cdot V = I \cdot t \quad (1.12)$$

Şarj işlemi sonunda kapasitör, Q elektrik yüküyle yüklenmiş olur ve bir enerji (W_C) kazanır. Bu enerjinin hesaplanmasında aşağıdaki formül kullanılır. Birimi Joule’dür.

$$W_C = C \frac{V_c^2}{2} \quad (1.13)$$

Güç ise şu şekilde hesaplanır:

$$P = V \cdot I = CV \frac{dV}{dt} \quad (1.14)$$

1.3.4 Kapasitör çeşitleri

Kondansatörler kullanılan yalıtkan malzemeye ve kapasite değerine göre sınıflandırılır. Yalıtkan malzemeye göre sınıflandırmada kapasitör arada kullanılan yalıtkan malzemeye göre isim alır. Aşağıda bu sınıflandırmada yer alan kondansatör tiplerinden bazılarına yer verilmiştir.

- Seramik kapasitör
- Mika kapasitör
- Havalı kapasitör
- Yağlı kapasitör
- Kâğıtlı kapasitör
- Vakumlu kapasitör
- Camlı kapasitör
- Elektrolitik kapasitör

Yukarıda verilen kondansatörler arasında elektrolitik kapasitörler diğerlerinden farklı olduğundan bu bölümde elektrolitik kapasitörlere değinilmiştir. Elektrolitik kapasitörler kutupludur ve daha yüksek kapasiteye sahiptir. Kutuplar kapasitör üzerinde belirtilmiştir. Kapasitörlerin kapasitesini artırmanın bir yolu plakalar arasındaki mesafeyi azaltmaktır. Elektrolitik kondansatör bu yaklaşımla üretilmiş bir kapasitör çeşididir. Plakalar arasına elektrolit (iletken sıvı) veya elektrolit tabaka (süngerimsi bir malzemenin elektroliti absorbe etmesiyle elde edilir) yerleştirilir. Plakalardan biri ya da her ikisi ince bir oksit film ile kaplanır. Bu şekilde plakalar arasında yalıtım sağlanmış olur. Plakalara birer elektrot bağlanır. Oksitlenmiş plakaya bağlanan elektrot pozitif elektrot, gövdeyi oluşturan diğer plakaya bağlanan elektrot ise negatif elektrotur. Plakalar, oksit ve elektrolitten oluşan bu yapı bir kapasitör etkisi gösterir. Bu şekilde üretilen kondansatörün kapasitesi çok yüksektir ve *elektrolitik kapasitör* olarak isimlendirilir. Elektrolitik kapasitörler kutuplu olduğundan genellikle doğru gerilimde kullanılır. Ters gerilim bağlandığında yalıtkan malzeme görevi yapan oksit film bozulur ve kapasitörün patlamasına neden olur. Bunun yanında elektrolitik kapasitörler yüksek sızıntı akımı nedeniyle iyi bir kapasitör türü değildir. Elektrolit ısıdan dolayı kuruyabildiği için kullanım ömürleri kısa olmaktadır. Kapasite değerine göre kapasitörler sabit ve değişken değerli kapasitör olmak üzere iki sınıfa ayrılır. Belli başlı kapasitör tipleri ve özellikleri çizelge 1.11’de verilmiştir.

Çizelge 1.11 Bazı kapasitörlerin dielektirik sabitleri ve delinme gerilimleri

Dielektrik Malzemenin İsmi	Bağıl Dielektrik Sabiti	Delinme Gerilimi
Hava	1	30,000 V/cm
Teflon	2.1	600,000 V/cm
Polistren	2.4 – 2.7	240,000 V/cm
Kâğıt	3.5	160,000 V/cm
Pireks (Cam)	4.7 (3.7 – 10)	140,000 V/cm
Silikon	11.68	150,000 V/cm
Bakalit	3.7	240,000 V/cm
Kuvartz	3.7 – 4.5	80,000 V/cm
Mika	4 – 8	800,000 V/cm

2. KURAMSAL TEMEL VE KAYNAK ÖZETLERİ

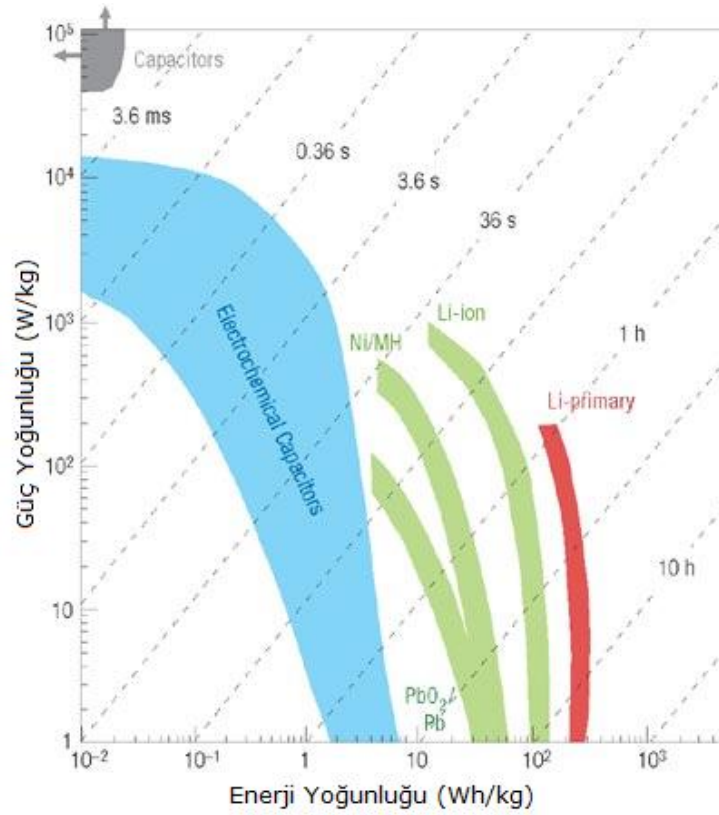
2.1 Süperkapasitörler ve Çeşitleri

Genel olarak elektrokimyasal kapasitörler olarak bilinen bu kapasitör teknolojisi, süperkapasitör, ultrakapasitör gibi isimlerle de literatürde anılmakta olup, bu isim farklılığı üreticilerin ürünlerini farklı isimler altında tescil ettirmelerinden kaynaklanmaktadır. Süperkapasitör terimi bu teknoloji için kullanılan en yaygın terim olmakla beraber, NEC²⁵ firmasının ticari olarak ürettiği ilk ürününe verdiği isimdir. Bu çalışma kapsamında gerek dikkate alınacak yapısal teknolojisi itibarı ile gerekse konunun anlaşılmasına yönelik yapılan anlatımda tekdüzelikten uzak durmak amacıyla, söz konusu enerji depolama biriminin teorik alt yapısının aktarımında, elektrokimyasal çift tabaka kapasitörü (bundan sonra EÇTK olarak anılacaktır) terimi de kullanılacaktır. Bununla birlikte, tezin ilerleyen bölümlerinde ve başlığında en popüler isim olan süperkapasitör teriminin kullanımı tercih edilmiş ve tez kapsamında gerek EÇTK gerekse süperkapasitör terimlerinden anlaşılması gereken, bir elektrolit ile bir katı elektrot arasında bulunan arayüzeyde elektrik enerjisinin depolanıyor olduğudur.

Bölüm 1.3'te detaylı bir şekilde açıklanan elektrostatik kapasitörler oldukça uzun bir süredir enerji depolama elemanları olarak kullanılıyor olsa da, sahip oldukları düşük kapasitans (sığa) değerleri nedeniyle kullanımları analog elektronik devreler veya kısa süreli hafıza yedeklemesi gibi düşük güç uygulamaları ile sınırlı kalmıştır. Özellikle nanoteknoloji bilim dalındaki büyük atılımlar sayesinde yapılan son çalışmalarla üretim teknikleri çok büyük adımlarla gelişme göstermiştir. Bu sayede, oldukça geniş yüzey alanına ve düşük elektriksel dirence sahip elektrot malzemelerinin üretimi ve daha yüksek değerlerde elektrik enerjisinin yeni nesil kapasitörlerde depolanabilmesi mümkün olmuştur. Üretim sürecindeki bu teknolojik gelişim ile bölüm 2.2'de açıklanacak olan elektriksel çift tabaka'da görülen yük dağılım yapısının anlaşılması yüksek sığa ve güç özelliğine sahip elektrokimyasal kapasitörlerin (süperkapasitörlerin) yapımını olanaklı kılmaktadır.

²⁵ NEC: Nippon (Japon) Electric Company

Bu gelişmeler dikkate alındığında EÇTK'lar var olan enerji depolama teknolojileri arasında kendine yeni bir yer edinmekte ve yeni nesil doğa dostu bir teknoloji olarak doğmaktadır. Teknolojisi gereği EÇTK'lar geleneksel kapasitörler ile kıyaslanamayacak ölçüde fazla enerji depolarlar ve Bölüm 1.1'de farklı türlerinden bahsedilen bataryalardan çok daha yüksek elektriksel güç yoğunluğu (W/kg) sağlarlar. EÇTK'ların günümüz enerji depolama teknolojileri arasındaki enerji ve güç yoğunluğu bakımından konumu Şekil 2.1'de görülmektedir.



Şekil 2.1 EÇTK'ların enerji depolama teknolojilerindeki mevcut yeri (Simon ve Gogotsi 2008)

Şekil 2.1'de görüldüğü üzere kapasitörler ile bataryalar arasında yer alan EÇTK'lar sahip oldukları bir takım özellikleri ile enerji depolama konusunda çekicilik yaratmaktadır. Örneğin EÇTK'lar sahip oldukları yapısal özelliği gereği yük depolama ve tekrar geri verme süreçlerini tersine çevirebilme yeteneğine sahiptir. Bu sayede çok yüksek sayılarla anılan şarj-deşarj çevrimlerine dayanıklı ve son derece verimlidirler. Elektrik enerjisini oldukça kısa bir zamanda depolayıp geri verebilir ve geniş bir

sıcaklık aralığında operasyonel olabilmektedirler. Bununla birlikte, bataryalarla kıyaslandığında güvenlik ve güvenilirlik seviyeleri bakımından çok daha iyi durumda olan EÇTK'lar bu özellikleri sayesinde Airbus A380 yolcu uçaklarının acil durum kapılarında kullanılmıştır. Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bakanlığı yayınladığı bir raporda süperkapasitörlerin gelecekte enerji depolama sistemleri için bataryalar ile eşit seviyede öneme sahip olacağını belirtmiştir (Simon ve Gogotsi 2008).

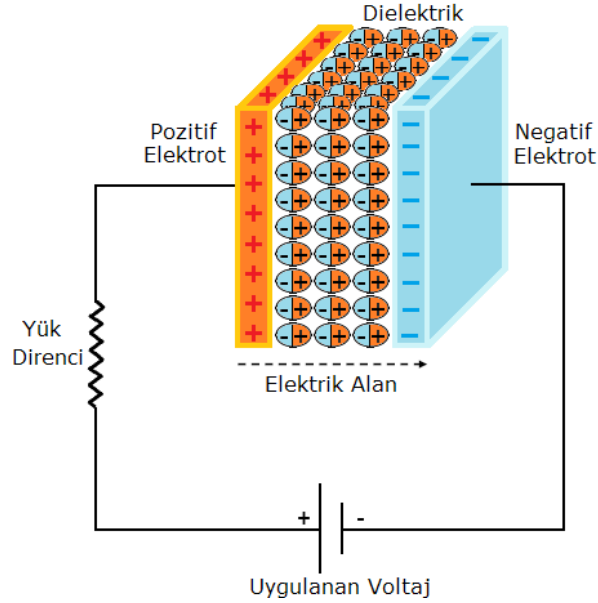
Bu teknoloji üzerine bilinen ilk patent 1957 yılında Becker tarafından alınmış ve içeriği itibarı ile metalik bir akım toplayıcı üzerine yüksek yüzey alanına sahip bir karbon kaplanarak sülfürik asit çözeltisi içine daldırılması üzerinedir (R. Kötz, M. Carlen, 2000). 1971 yılında NEC firmasının SOHIO²⁶ enerji şirketi lisansı altında su bazlı elektrolit kullanarak elektronik devrelerde güç depolamak amacıyla bir kapasitör (süperkapasitör) geliştirilmiştir. Bu kapasitör, ticari olarak elektrokimyasal kapasitörlerin başlangıcı olarak kabul edilebilir.

Tezin bu bölümünde süperkapasitörler için yapılan açıklamalar söz konusu kapasitör teknolojisine ait araştırma ve geliştirme faaliyetlerine ait geçmiş ve mevcut çalışmaların geniş bir özeti olarak değerlendirilebilir. Bu kapsamda ilerleyen bölümlerde süperkapasitörlerin sınıflandırılması yapılarak türlerine göre teknolojileri açıklanacaktır. Tezin bir sonraki bölümünde ise (Bölüm 3) adım adım bir elektrokimyasal çift tabaka kapasitörüne ait benzetim modeli geliştirilecek ve farklı performans parametreleri için benzetim verileri dikkate alınarak neticeleri paylaşılacaktır. Son bölümde ise simüle edilen EÇTK'nın sonuç verileri değerlendirilerek, gelecek uygulamaları, araştırma ve geliştirme faaliyetlerinin yoğunlaşması gereken noktalardan bahsedilecektir. Ekler bölümünde süperkapasitör teknolojisi ve teknik altyapısı hakkında detaylı bilgi edinilebilecek okunması önerilen makalelere ait bilgiler paylaşılmıştır.

²⁶ SOHIO (Standard Oil of Ohio): Geçmişte bir Amerikan madeni yağ şirketi olan ve bugün British Petroleum (BP) olarak bilinen şirkettir.

2.2 Süperkapasitörlerinin Temelleri

Bölüm 1.3.2’de açıklandığı üzere geleneksel kapasitörler iki iletken elektrot yüzeyi arasına yerleştirilen yalıtkan bir dielektrik malzemeden oluşmaktadır. Kapasitör terminal uçlarına bir voltaj uygulandığı takdirde her elektrot yüzeyinde zıt yük yığılımı oluşacaktır. Bu yükler sistemde kullanılan dielektrik malzeme sayesinde ayrı tutulacak ve böylece kapasitörün enerji depolayabilmesi için bir elektrik alan yaratılmış olacaktır. Elektrot yüzeylerinde toplanacak olan yük miktarı aynı zamanda sistemde kullanılan dielektrik malzemenin elektriksel geçirgenlik katsayısı ile doğrudan ilişkilidir. Bu yapı Şekil 2.2’de görsel olarak paylaşılmıştır.



Şekil 2.2 Şarj edilmiş bir geleneksel kapasitörün yapısı

C ile ifade edilen kapasitans (sığa) kapasitörde depolanan Q elektrik yükünün uygulanan voltaja oranı olarak ifade edilmektedir.

$$C = \frac{Q}{V} \quad (2.1)$$

Geleneksel bir kapasitör için kapasite (C) değeri doğrudan toplam elektrot yüzey alanı (A) ile doğru, elektrotlar arasındaki mesafenin (d) büyüklüğü oranında ters orantılıdır.

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d} \quad (2.2)$$

Yukarıdaki eşitliğin sağ tarafında bulunan ilk iki faktör olan ϵ_0 (boş uzayın elektrik geçirgenlik katsayısı) ve ϵ_r (elektrotlar arasında kullanılan yalıtım malzemesinin dielektrik katsayısı) çarpımı orantılılık katsayısıdır. Bu ilk iki parametrenin çarpım sonucu kapasitörün enerji ve güç yoğunluklarına artış yönünde katkıda bulunurlar. Bu yoğunluk kavramının ölçümü hesaplanan birim ağırlık miktarının birim hacime oranı olarak değerlendirilir. Bir kapasitörde depolanan toplam enerji ise aşağıdaki eşitlikten de görülebileceği üzere kapasitans ile doğrudan orantılıdır.

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (2.3)$$

Genel olarak güç ise birim zamanda beklenen enerji olarak tanımlanabilir. Bir kapasitörün gücünü ifade etmek için, şekil 2.3' de gösterildiği gibi elektriksel olarak kapasite bir seri yük direnci ile gösterilmelidir.

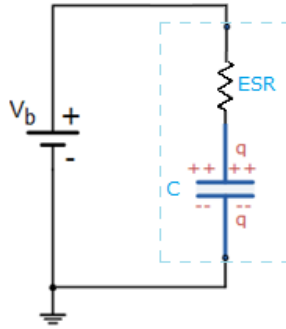
Bir süperkapasitörün en bilindik konfigürasyonu bir elektrolit içine daldırılmış simetrik ve özdeş iki aktif karbon elektrodundan oluşmaktadır. Bu konfigürasyon ile tasarlanmış olan bir süperkapasitörün sistem işlevselliği ağırlıklı olarak elektriksel çift tabakanın şarj ve deşarj olması çevrimlerine dayanır. Pozitif elektrot anyonları²⁷ kendine doğru çekerken negatif elektrot ise katyonlara²⁸ çekim kuvveti uygulamaktadır. Elektrotların bir süperkapasitör tasarımının ve sisteminin en önemli bileşeni olduğu söylenebilir. Bunun nedeni elektrot yüzey alanının büyüklüğüne bağlı olarak süperkapasitörün toplam kapasitansını belirlemesidir. Bununla beraber, elektrot iletkenliğine bağlı olarak süperkapasitör, iç direncinin seviyesi oranında kendiliğinden deşarj olma

²⁷ Anyon: Elektron sayısının proton sayısından fazla olduğu iyonlara verilen isimdir. Toplam net yük negatiftir.

²⁸ Katyon: Proton sayısının elektron sayısından fazla olduğu iyonlara verilen isimdir. Toplam net yük pozitifdir.

karakteristiğini belirler. Süperkapasitör'ün yapısında bulunan alt bileşenlerin (akım toplayıcı alt taş, elektrotlar ve dielektrik malzemesi) herbiri bu seri direnç değerine katkıda bulunurlar. Bu bileşenlere ait direnç değerlerinin toplamı dikkate alındığında toplam direnç değeri eşdeğer seri direnç (ESR) olarak adlandırılır. Süperkapasitörün deşarjı sırasındaki voltaj bu direnç değeri ile net olarak hesaplanabilmektedir. ESR direnç değrinin tam olarak biliniyor olması durumunda bir süperkapasitörün maksimum gücü aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir (Kotz ve Carlen 2000) (United States of America Patent No. 2800616, 1957) (Endo vd. 2001).

$$P_{mak} = \frac{V^2}{4(ESR)} \quad (2.4)$$



Şekil 2.3 Bir süperkapasitörün elektriksel eşdeğer devresi

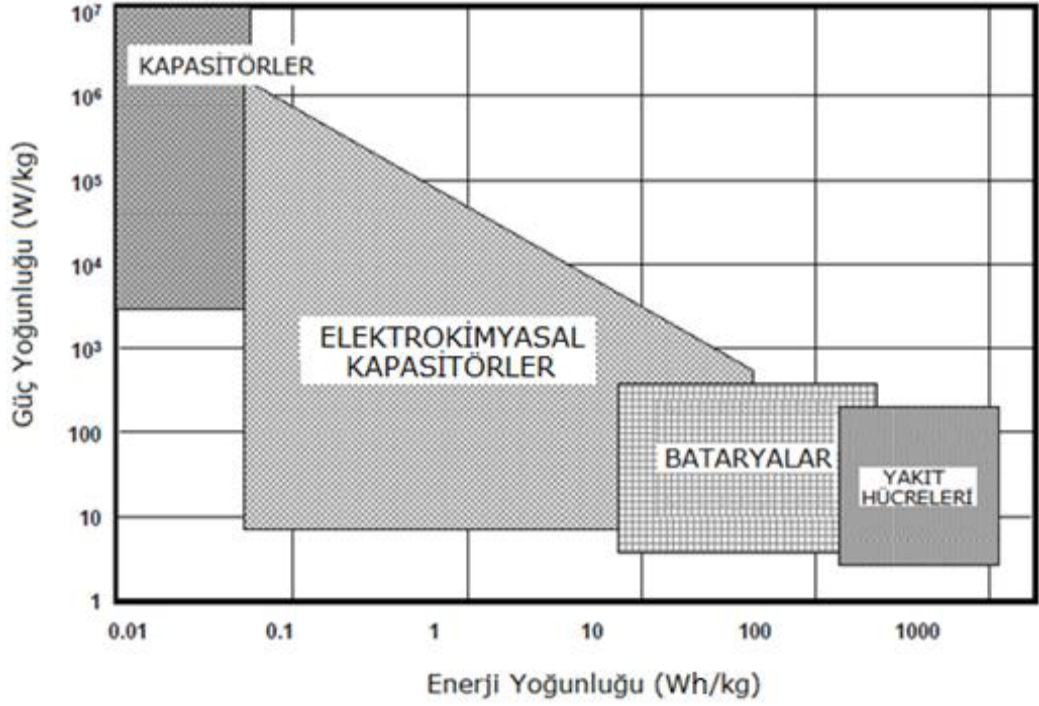
Maksimum güç eşitliğinde ESR değerinin kapasitörün maksimum güç değerini büyüklüğü oranında nasıl etkileyeceği görülmektedir. Geleneksel kapasitörler elektrokimyasal batarya ve yakıt hücreleri ile karşılaştırıldığında nispeten daha yüksek güç yoğunluğuna, bununla birlikte daha düşük enerji yoğunluğuna sahip oldukları söylenebilir. Bu bataryaların kapasitörlere göre toplamda daha fazla enerji depolayabildiklerini ancak depoladıkları bu enerjiyi hızlıca yük üzerine aktaramadıkları sonucuna varılabilir. Öte yandan kapasitörler bataryalara göre birim hacim veya ağırlık başına nispeten daha düşük enerji depolasa da, oldukça yüksek güç aktarımı yapabilmek için elektrik enerjisini hızlıca boşaltabilmektedirler. Bu özellikleri ile yüksek güç yoğunluklarına sahip olmaları süperkapasitörleri diğer enerji depolama teknolojilerinden farklı kılmaktadır. Süperkapasitör yapısında bulunan özdeş elektrot

çifti elektrolit içerisine daldırılmış olmaları nedeniyle esasen sistem içerisinde fiziksel olarak iki ayrı kapasitör bulunduğu söylenebilir. Bu iki kapasitörün toplan kapasitans değerleri ise süperkapasitörün kapasitansını verecektir. Bu nedenle sistem eşdeğer devresi birbirine seri bağlı iki kapasitör olarak kabul edilebilir.

$$\frac{1}{C_{sistem}} = \frac{1}{C_{Anot}} + \frac{1}{C_{katot}} \quad (2.5)$$

Daha öncede belirtildiği gibi süperkapasitörler geleneksel kapasitörler ile aynı temel prensiplere sahiptirler. Bununla birlikte, geleneksel kapasitelerin sahip oldukları elektrot yüzey alanından çok daha yüksek yüzey alanına ve çok daha ince dielektrik malzemelerine (ve dolayısıyla elektrotlar arasında çok daha düşük mesafeye) sahiptirler. Bu özellikleri sayesinde toplam kapasite ve enerji yoğunluğu değerleri yüksektir. Bununla birlikte, toplam ESR değerlerinin geleneksel kapasitelere göre düşük olması çok daha yüksek güç yoğunluklarına erişmelerini sağlamaktadır. Süperkapasitörler bu yapısal özellikleri bakımından elektrokimyasal batyalara ve yakıt hücrelerine göre daha yüksek güç yoğunluklarına sahip olmalarının yanı sıra, daha kısa yüklenme (şarj) zamanlarına, daha uzun ömür çevrimine ve raf süresine sahiptir (Anonymous 1999) (Kotz ve Carlen 2000).

Bir süperkapasitörün performans gelişimi ‘Ragone Plot’ adı verilen grafik ile şekil 2.4’ te gösterilmiştir. Bu tip grafik gösterimi, dik ekseninde farklı tipteki enerji depolama birimlerinin enerji yoğunluklarını, yatay ekseninde ise güç yoğunluklarını göstermektedir. Şekilde de görülebileceği üzere elektrokimyasal kapasitörler (süperkapasitörler) geleneksel kapasiteler ile bataryalar arasında yer bulmaktadır (Kötz ve Carlen 2000). Süperkapasitörler geleneksel kapasitörlere göre oldukça yüksek kapasitans değerlerine sahip olsalar da enerji yoğunlukları bakımından batarya ve yakıt hücrelerinin sahip oldukları enerji yoğunluğu seviyelerinin ortalama değerlerine yaklaşmamaktadırlar.



Şekil 2.4 Enerji depolama birimlerinin ragone grafiği (Kötz ve Carlen 2000)

2.3 Elektriksel Çift Tabaka ve Yapısı

2.3.1 Elektriksel çift tabaka

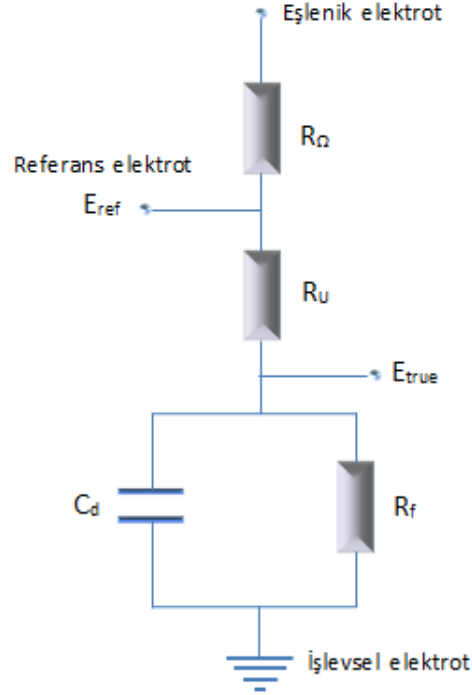
Elektriksel çift tabaka sadece bir elektrodun sıvı elektrolit çözeltisine daldırıldığında değil, bir katı cismin bir sıvı içine (su veya bir çözelti) daldırılması neticesinde gözlemlenebilecek özel bir ara yüzeydir. Coulomb yasasına göre katı yüzeydeki yükler kendilerine göre zıt yüklü iyonları çekerek çözelti içindeki bazı iyonların konsantrasyonunun katı yüzeyde artmasına neden olur. Sıvı çözeltiye veya suya daldırılan maddenin yüzeyinin zıt yüklü iyonların difüz tabakası ile kaplanması sonucu meydana gelen bu tabakaya literatürde elektriksel çift tabaka adı verilir. Böyle bir tabakanın elektriksel özellikleri, elektrokimyasal ölçümleri dikkate değer ölçüde etkilemesi nedeniyle önemlidir. Elektriksel çift tabaka bir yüzeyin yakınındaki elektriksel potansiyel değişimini açıklar ve çözelti ile temas halinde olan kolloidal tanecikler ve diğer taneciklerin davranışı hakkında birçok bilgi verir.

Su veya bir çözelti içine daldırılan bir katı madde yüzeyinin elektriksel bir yük kazanması, bu yükün oluşturduğu potansiyeli tayin eden iyonlar sayesinde meydana gelmektedir. Yüzey yükü ile zıt işaretli olan iyonlar yüzey yakınında toplanarak yüzey elektrik yükünü dengelemeye çalışacaklardır. Yüzey yakınında yani katı-sıvı arayüzeyinde toplanan bu iyonlara dengeleyici iyonlar (counter ions) adı verilir. Dengeleyici iyonlar katı yüzey civarında artan konsantrasyonları yüzeyden uzaklaştıkça azalarak çözeltinin normal konsantrasyonuna erişir. Böylelikle, dengeleyici iyonların yüzeyde toplanması ile katı yüzeyi potansiyeli olan Ψ_0 yüzeyden uzaklaştıkça azalacaktır. Kimyasal dengeye erişildiğinde, katı yüzeydeki elektrik yükü difüz tabakadaki iyonların meydana getirdiği elektrik yükü ile dengelenmiş olacaktır. Yani katı yüzey potansiyeli Ψ_0 sıfır olacaktır.

Çoğu zaman çözelti içindeki iyonlar kolloidal tanecik yüzeyine elektrostatik çekim kuvveti ile tutunurlar. Bu ilk tutunum tabakası yukarıda ifade edildiği üzere yüzeyde bir yüzey yükünün ya da bir yüzey potansiyelinin oluşmasını sağlar. Ve oluşan bu yüzey yükü, birbirine yaklaşan iki tanecik arasında bir itme kuvvetinin oluşmasına, dengeleyici iyonların kolloidal tanecik tarafından çekilmesine neden olabilir. Böylece kolloidal tanecikten belirli bir uzaklıkta bulunan yüzey yükünü etkin bir şekilde dengeleyen yüklü bir yüzey etrafındaki iyon bulutu çözeltinin iç kısımlarına doğru genişler. Kolloidal tanecik etrafındaki elektriksel çift tabakanın veya iyon bulutunun kalınlığı tutunan iyonun çözelti konsantrasyonuna ve değerliğine bağlı olarak değişebilir. İyonların konsantrasyonunun çok yüksek olması çok fazla pozitif iyonun koloidi nötralleştirmek için mevcut olacağı anlamına gelir. Bunun sonucu olarak daha ince bir çift tabaka elde edilir. Yani konsantrasyon (derişim) arttıkça, dengeleyici iyonlar çok daha yoğun olarak yüzey civarında bulunurlar ve elektriksel çift tabakanın kalınlığı azalır. İyon derişiminin azalması (örneğin seyreltme yöntemi ile) pozitif iyonların sayısını azaltır ve sonuç olarak daha kalın bir tabaka elde edilir. Öte yandan, dengeleyici iyonların değerliği de çift tabaka kalınlığını etkileyen bir faktördür. İyon konsantrasyonunda, iyon değerliklerindeki artışa bağlı olarak gözlenen bu olaylar çift tabaka sıkışması olarak adlandırılır.

Bir elektrik devresinden akan akımı ölçmek üzere, kullanılan elektrot için çift tabaka bir

kapasitör gibi modellenebilir. Şekil 2.5’de elektrokimyasal hücre/birim bir elektrik devresi olarak modellenmiş ve C_d kapasitörü çift tabakanın kapasitansını ifade etmektedir.



Şekil 2.5 Bir elektrokimyasal hücrenin elektrik eşdevresi (Stojek ve Scholz 2010)

R_u : Üç elektrotlu sistemin dengesiz direnç değeri

C_d : Çift tabakanın toplam faradsal kapasitansı

R_f : Elektrot yüzeyindeki faradsal (faradaic) akıma karşı koyan direnç

R_Ω : Üç elektrotlu sistemdeki dengelenmiş çözelti direnci

İşlevsel elektrotta istenilen potansiyeli elde edebilmek için çift tabaka kapasitörü yeterince şarj edilmiş olmalıdır. Bir başka ifade ile alt taşların indirgenme ya da oksidasyonundan bağımsız olarak kapasitif akımın eşdeğer elektrik devre modeli üzerinden akması gerekir. Bu kapasitif akım çift tabakayı ve yapısını ilgilendiren birtakım bilgiler içerirken aynı zamanda bazı durumlarda (genellikle elektrokimyasal incelemelerde) analitik amaçlı kullanılır. Bu kapasitif akımı bastırmak amacıyla elektrokimya da birkaç farklı yöntem uygulanmaktadır.

Literatürde çift tabakayı modellemek üzere birçok model bulunsa da, tüm deneysel durumların göz önüne alınabileceği veya dâhil edildiği bir model bulunmamaktadır.

Bunun nedeni çift tabaka yapısının ve kapasitesinin, elektrot malzemesi (metaller, karbonlar, yarıiletkenler, elektrot gözenekliliği, yüzeyde oluşabilecek oksit bileşikleri, polimerik filmlerin veya diğer katı materyallerin bulunması) solvent (çözücü) tipi, destekleyici elektrolit tipi, iyon veya molekül emiliminin (adsorption) iyileştirilmesi ve ortam sıcaklığı gibi parametrelere bağlı olmasıdır.

Çift tabakayı oluşturan yapı kompozisyonu, elektron taşınım/transfer oranını doğrudan etkilemektedir. Elektrot yüzeyinde özellikle tutunan bazı iyon veya moleküller elektrot süreç (proses) oranını iyileştirmektedir. Böylesi bir durumda düzensiz yapılı elektrokatalistlerden bahsetmek gerekir (Heterogeneous electrocatalysis). Öte yandan tutunma (adsorption) sonrasında sayısız bileşik elektron transfer oranını düşürmektedir. Bazı yüzey aktif bileşikler oldukça güçlü bir şekilde tutunabilmektedir. Bu durum elektrot yüzeyinin tamamen izole olmasına neden olmakta ve sonuç olarak voltametik tepe veya dalgaların (voltammetric peaks&waves) önemli oranda azalmasına veya yok olmasına sebep olacaktır. Metalik elektroda harici bir kaynaktan (potentiostat /voltammograph) potansiyel uygulanması metal üzerinde σ_M yükünün oluşmasına ve çözültide de σ_s yükünün oluşmasına neden olacaktır. Elektrotta bulunan yük doğrudan çift tabaka ara yüzeyindeki kapasitansa bağlıdır.

Bir elektrodun kapasitansının/sığasının tanımlanması için iki yöntem söz konusudur:

1. Farksal kapasitans (differential capacity) C_{diff} yükün olmadığı sıfır potansiyel seviyesinde aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir.

$$C_{diff} = \frac{\partial \sigma_M}{\partial E} \quad (2.6)$$

2. İntegral kapasitans C_i :

$$C_i = \frac{\sigma_M}{E - E_{\sigma=0}} \quad (2.7)$$

Metalik elektrot üzerindeki aşırı yük σ_M elektrot potansiyelinin bir fonksiyonudur. Metal üzerindeki yükü ifade eden en basit eşitlik cıva (mercury) elektrotları için verilmiştir. Bunun nedeni, aşırı yükün cıvanın yüzey gerilimini kuvvetli bir şekilde etkilemesi ve ikinci olarak ise aşırı yükün deneysel olarak kolayca ölçülebilmesidir. Cıvaya ait yüzey geriliminin uygulanan potansiyel farka göre çizilen grafiği genellikle parabolik bir eğridir. Bu eğrinin maksimumu sıfır yük potansiyelindedir. ($E_{\sigma=0}$)

$$-\sigma_M = \frac{\partial \gamma}{\partial E} \quad (2.8)$$

Yüzey geriliminin türevi maksimum noktada sıfırdır. Farksal kapasite (differential capacity) C_{diff} , sıfır yük potansiyelinde minimum değerdedir.

2.3.2 Elektriksel çift tabaka modelleri

Bir elektrolit ile temas halinde bulunan bir metalin yüzeyinde çift tabakanın varlığı ilk olarak 1879 yılında Helmholtz²⁹ tarafından gözlemlenmiştir. İlk teorik model yüklü bir metal yüzey ile etkileşimde olan iyon kompakt tabakasının varlığına yöneliktir. Sonraki model ise Gouy&Chapman^{30/31} tarafından geliştirilen, katı yüzeyden biraz daha uzakta Boltzmann dağılımına uygun iyon birikimi ile çift tabaka dağılımı (diffuse double layer) modelidir. Daha sonra yapılan araştırmalarda Stern³², 1924 yılında Helmholtz tabakasını ve Gouy&Chapman'ın dağılımını kapsayan elektrikleştirilmiş katı-sıvı ara yüzünü önermiştir (electrified solid-liquid interface).

1947 yılında ise metal yüzeyindeki özel iyon tutunum (adsorption) Grahame³³'in dikkatini çekmiştir. Bunu müteakip yapılan birçok araştırmada kullanılan solventin etkisi de dikkate alınmaya başlanmıştır. (Parsons 1961, Bockris 1954) Kısa zamanda dipolar solventlerde (su gibi) dipollerin yüklü metal yüzeyi ile etkileşime girmesi

²⁹ Hermann von Helmholtz: Alman fizyolog ve fizikçi (1821 - 1894)

³⁰ David Leonard Chapman: İngiliz fiziksel kimyacı (1869 - 1958)

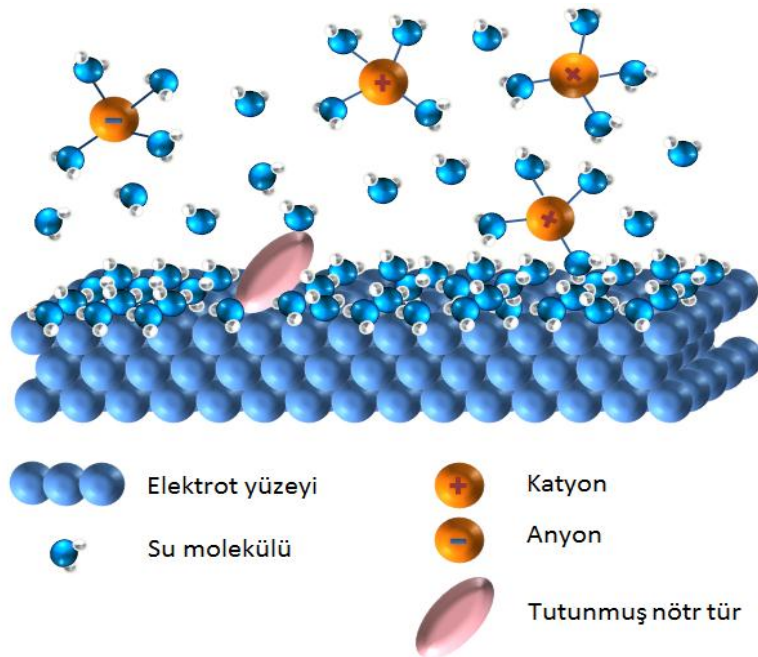
³¹ Louis Georges Gouy: Fransız fizikçi (1854 - 1926)

³² Otto Stern: Alman fizikçi (1888 - 1969)

³³ David C. Grahame: ABD'li kimyacı

gerektiği anlaşılmıştır. Bu etkileşim yüksek konsantrasyonlu (derişimli) solventlerde daha da yükseltgenir (en düşük seviyede litre başına birkaç mol mertebesinde).

Parson, teorisinde tutunmuş moleküllerin oluşturduğu kompakt katmandaki solventin dielektrik katsayısının dış bölgedeki ile karşılaştırıldığında çok düşük olduğunu gözlemlemiştir. Klasik ve basitleştirilmiş bir çift katman/tabaka modeli (bir metal elektrot yüzeyi için) Şekil 2.6'da resmedilmiştir.

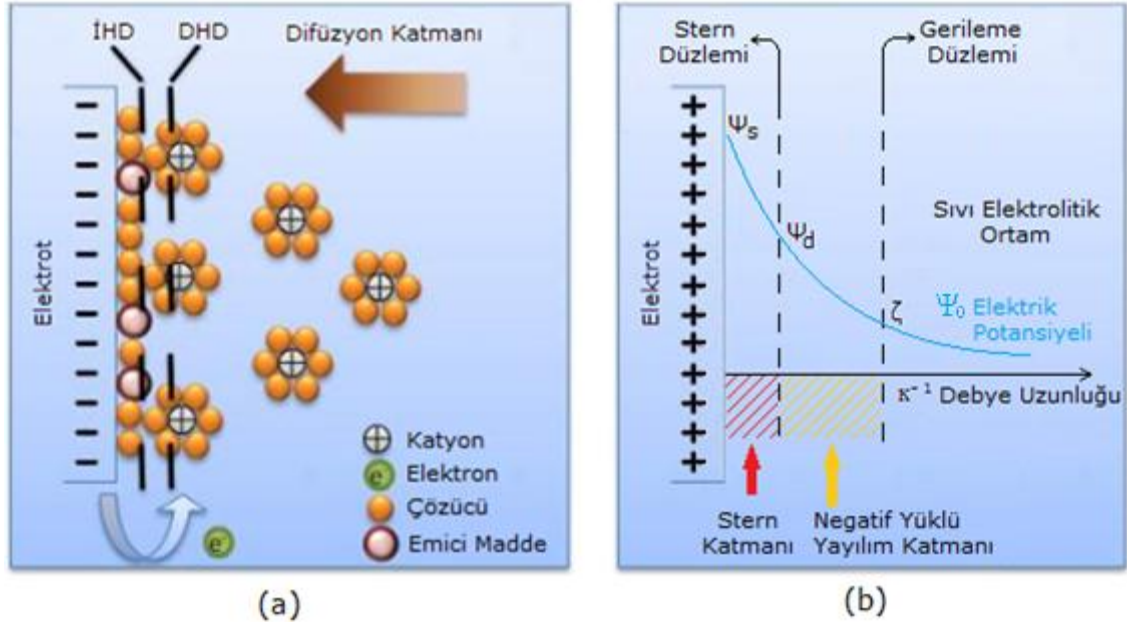


Şekil 2.6 Klasik ve basitleştirilmiş bir çift katman/tabaka modeli (Stojek ve Scholz 2010)

Şekil 2.6'da görüleceği üzere elektrot yüzeyi üzerinde tutunmuş su moleküllerinin oluşturduğu bir katman bulunmaktadır. Böylece metal fazında fazlaca negatif yük bulunduğu kabul edilir. Su moleküllerindeki hidrojen atomları metal yüzey doğrultusunca yönelmiştir. Ancak bununla birlikte, tüm su moleküllerinin belirli bir elektrot potansiyelinde ve bu potansiyele karşılık gelen fazla yükün aynı yönlendirmeye sahip olması için bir ön koşul yoktur. Metal yüzeydeki fazla pozitif yükü su dipolleri farklı yönlendirecektir.

Şekilde görüldüğü gibi büyük nötr moleküllerde yüzeye tutunmuştur. Bu molekül yüzeyden bazı su moleküllerinin uzaklaşmasına neden olmaktadır. Öte yandan su ile birleşmiş katyonlar yüzeyden suyu uzaklaştırmamaktadır. (katyonların özellikle yüzeye tutunduğu söylenemez.)

Şekildeki her iki düzlem genellikle çift tabaka olarak ilişkilendirilir. İlk düzlem iç Helmholtz düzlemi (IHD) özellikle tutunmuş iyonların merkezi boyunca uzanır. Veya daha basit bir ifade ile tutunmuş su moleküllerinin hemen arkasındaki yüzeydir. İkinci düzlem ise, dış Helmholtz düzlemi (DHD) olarak adlandırılır. Ve metal yüzey ile kontak halinde olan sulu iyonların (hydrated ions) merkezi boyunca uzanır.



Şekil 2.7. İç ve dış Helmholtz düzlemleri(Dawib 2013) b. Elektriksel çift tabaka potansiyel değişimi (Anonymous 2015c)

IHD ve DHD'ye ait elektrik potansiyelleri şekil 2.7.b'de görülen Ψ_s ve Ψ_d sembolleri ile ifade edilir. DHD'nin dış bölgesini yayılım katmanı olarak adlandırılan (diffuse layer) katman oluşturur. Bu yayılım katmanındaki katyon derişimi elektrot yüzeyinden artan mesafeye oranla eksponansiyel oranda azalış gösterir. Solüsyondaki sulu iyonlar

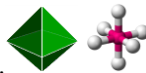
sıklıkla oktahedral³⁴ komplekslerdir. Bununla beraber şekil 2.7.a'da görüldüğü üzere basitleştirmek amacıyla heksagonal yapıda gösterilmiştir. Şekil 2.7.b'de çift tabakanın elektriksel potansiyelindeki değişimi gösterilmiştir. Bu gösterimde elektrodun pozitif yüklü olduğu varsayılmıştır. Ψ_0 elektrik potansiyeli solüsyon tarafında bulunan metal atomlarının oluşturduğu katmanın metalik fazı boyunca görsel olarak sabittir. Bu etki yarıiletken elektrotlarda çok daha kuvvetlidir.

Elektrokimya da çok geniş kullanım alanına sahip karbon elektrotlarda da çift tabaka oluşur. Ancak bu elektrotlar bazı özel ara yüzeysel özelliklere sahiptir. Karbon elektrotlarının başlıca tipleri;

- Camsı Karbon
- Yüksek Oranda Yönlendirilmiş Piroolitik Grafit / Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG)
- Bor Takviyeli Elmas

olarak sıralanabilir. Her üç tip kendi aralarında yüzey yapıları ve elektrokimyasal aktiviteleri bakımından farklılık göstermektedir. Özellikle en büyük fark HOPG'nin iki yüzeyi için (temel & kenar olmak üzere) söz konusudur. Kenar düzleminde (edge plane) elektrot süreçleri genellikle daha hızlıdır. Elektron transfer oranı için en önemli faktörlerden birisi de yüzeydeki oksijen varlığıdır. Grafitik materyallerde (graphitic materials) bulunan SP2 karbon yapısına oksijen kolaylıkla kimyasal olarak bağlanır. Bu durum elektrot süreç oranında artışa ve birçok fonksiyonel grubun (carbonyl, phenolic ve carboxylate gibi) biçimlenmesine (formasyonuna) neden olur. Oksijenin yüzeyden kimyasal olarak çözünmesi ve oksijensiz bir yüzey elde etmek kolay bir süreç değildir. Bununla birlikte yüzey üzerinde oksijen-karbon oranını sabit tutmakta kolay bir süreç değildir. Yukarıda belirtilen fonksiyonel grupların grafitik yüzeylerde bulunmasının nedeni kimyasal modifikasyonu kolaylaştırmalarıdır.

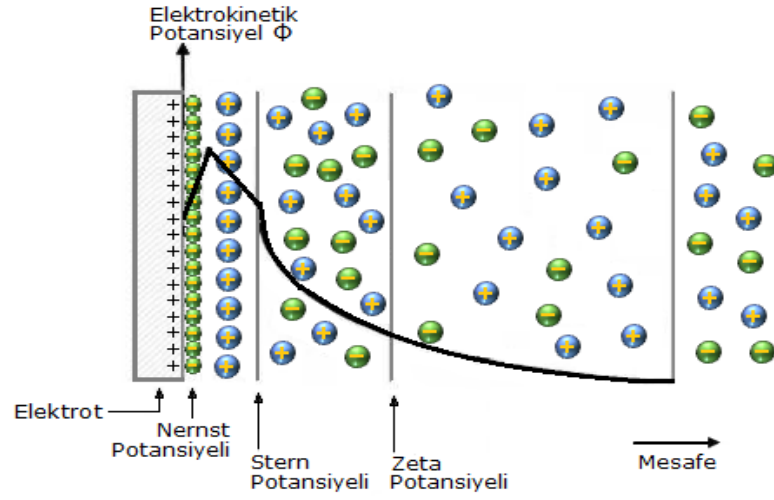
³⁴ Sekiz düzlem parçası bulunan cisim.



2.3.3 Zeta potansiyeli ve önemi

Zeta potansiyeli, arayüzeylerde elektrokimyasal dengenin karakterizasyonu için kullanılan bir parametre olarak tanımlanabilir. Arayüzeyi oluşturan sıvı ve yüzey özelliklerine bağlıdır. Parçacıklar arası elektrostatik itme, zeta potansiyelinin değerine bağlıdır. Zeta potansiyeli yükseldikçe bu itme artacak sistem daha dengeli ve durağan duruma gelecektir. J. Lyklema'ya göre dengeye ulaşmış bir çift tabaka formasyonunun sebebi, bir yüzey için yükü belirleyen iyonların elektriksel olmayan benzerliğidir (Lyklema 1995). Bu süreç, elektriksel yüzey yükünü oluşturarak bir elektrostatik alan yaratır. Bu elektrostatik alan ise düzensiz yığın halde bulunan sıvı içindeki iyonları etkilemektedir. Elektrostatik alan iyonların termal hareketliliği ile birlikte karşı bir yük oluşturur ve elektriksel yüzey yükünü gösterir.

Şekil 2.8'de, negatif yüklü tanecikler ve çevresindeki pozitif yüklü iyon ortamı difüz tabakaya karşı bir elektriksel potansiyel üretir. Bu potansiyel yüzeyde en yüksektir ve yüzeyden uzaklaştıkça devamlı olarak azalmak suretiyle difüz tabakanın dışında (elektriksel çift tabakanın kalınlığını ifade eden Debye uzunluğunun sonunda) sıfıra yaklaşır. Yüzey ile yığın halinde bulunan sıvı arasındaki potansiyel farka elektrik yüzey potansiyeli adı verilirken, yüzeye yakınlaşmış/tutturulmuş durumda olan sıvı ile yığın halinde bulunan sıvının ayrıştığı noktada ölçülen sıvıya zeta potansiyeli adı verilir. Zeta potansiyeli genellikle yüzey potansiyelinin derecesini tahminlemede kullanılmaktadır ve daima yüzey potansiyelinden küçüktür.



Şekil 2.8 Elektriksel çift tabaka potansiyel dağılımı (Pinka 2007)

Zeta potansiyeli değerinin belirlenmesinin en önemli nedeni tanecik etrafındaki difüz çift tabakanın büyüklüğünü belirlemektir. Zeta potansiyeli, kolloidal sistemlerin birçok önemli özelliklerinin anlaşılmasını, kontrol edilmesini ve tanecikler üzerindeki elektriksel yükün veya potansiyelin belirlenmesini sağlar.

2.2.4 Elektriksel çift tabakanın kalınlığı

K^{-1} , Debye-Hückel uzunluğu olmak üzere, elektriksel çift tabakanın karakteristik kalınlığı genellikle (yaklaşık olarak) $1.5 K^{-1}$ ile ifade edilir.

$$K^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon \epsilon_0 kT}{2C^0 z_i^2 e_0^2}} \quad (2.9)$$

C^0 : Çözücünün bağlı derişimi

ϵ : Solventin relatif dielektrik geçirgenliği

k : Boltzmann sabiti

T : Sıcaklık

z : İyon yükü

e_0 : Temel seviyedeki yük (elementary charge)

$z=1$ olduğu durumda 1×10^{-3} , 1×10^{-5} ve 1×10^{-7} M elektrolit derişimleri için yaklaşık K^{-1} değerleri sırasıyla 10nm, 100nm ve $1 \mu\text{m}$ olarak hesaplanmaktadır. Çift tabakanın kalınlığı bu faktörlerin yansıra uygulanan potansiyele de bağlıdır (Elektrot potansiyelindeki fark ne kadar büyük olursa Debye-Hückel uzunluğuda o oranda kısa olacaktır).

Tüm koşullar ve uygulanabilir potansiyel aralığında çift tabakaya ait kapasitenin ve çift tabakanın davranışının tahmin edilebilmesi için yapılması gereken çok çalışma bulunmaktadır. Bu amaçla farklı tipte özelliklere sahip kimyasal ve elektrokimyasal elektrot malzemelerinin özel iyon tutunumunun ve nötr moleküllerin dikkate alındığı titiz bir teoriye atılan adım sıradan ve önemsiz sayılmamalıdır. Sonuç olarak çift tabakanın kapasitansına dair teorik ve deneysel veriler arasında tatmin edici bir benzeşim hala bulunmamaktadır. Ümit edilen odur ki, yeni deneysel teknikler (atomsal kuvvet mikroskopisi, tarama tünelleme mikroskobu, taramalı elektrokimyasal gerilim mikroskopisi gibi) elektrokimyacılar atomik seviyede çift tabakanın yapısı hakkında daha fazla öğrenecek ve gözlemlenebilecek fırsatlar yaratacaktır. Teorik açıdan değerlendirecek olursak yeni dijital hesaplama metotları çift tabakadaki değişimleri simüle etmeyi olanaklı kılacaktır.

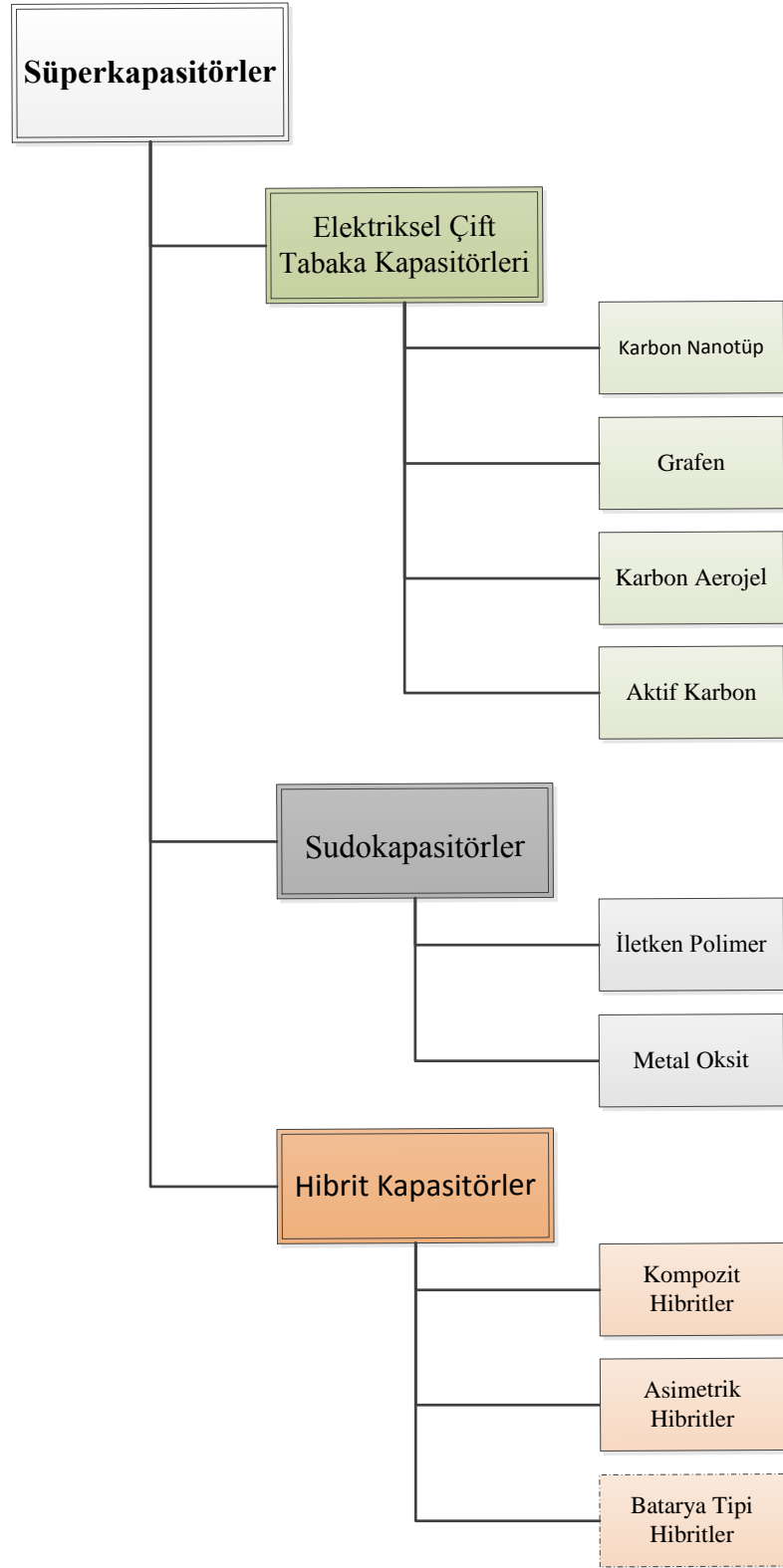
2.4 Süperkapasitörlerin Sınıflandırılması

Günümüz mevcut araştırma-geliştirme eğilimi dikkate alındığında süperkapasitörler üç genel alt kırılımda sınıflandırılabilirler;

- Elektrokimyasal Çift Tabaka Kapasitörleri
- Südokapasitörler
- Hibrit Kapasitörler

Yukarıdaki herbir sınıflandırmaya ait özel mekanizmalar ilerleyen bölümlerde detaylı bir şekilde açıklanmıştır. Bu süperkapasitör teknolojilerinin sırasıyla faradik, faradik

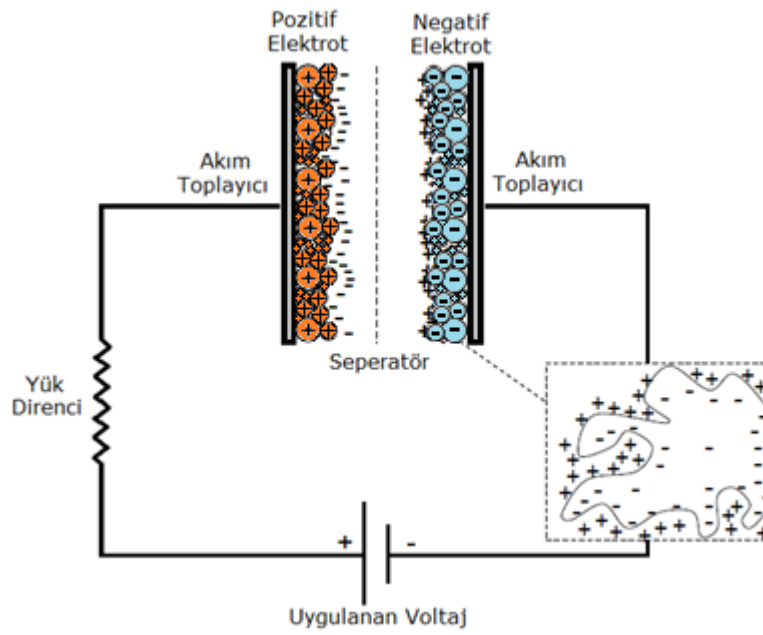
olmayan ve her ikisinin ortak bir kombinasyonu olduğu söylenebilir. Faradik mekanizma (oksidasyon ve indirgenme reaksiyonlarının gerçekleştiği durum), kullanılan elektrolit ile elektrot arasında fiziksel bir yük transferi olduğunu ifa etmektedir. Faradik olmayan mekanizmada ise herhangi bir kimyasal reaksiyon gözlenmez. Bu uygulama tipinde, Bölüm 2.2’de detaylıca irdelenen elektriksel çift tabaka arayüzeyinde yükler yüzeye elektrostatik olarak dağılmış ve bağlanmış olup hiçbir kimyasal bağın kopması veya bozulması gibi bir durum gözlenmemektedir. İlerleyen bölümlerde bu üç ana kırılım altında sınıflandırılan süperkapasitörlerin elektrot materyallerine göre alt kırılımları yapılmış olup yapısal özellikleri gereği elektriksel yük tutma şekilleri açıklanmıştır. Şekil 2.9 süperkapasitörlerin tip ve elektrot malzemelerine göre bütün çeşitlerinin kırılımını göstermektedir. Bu kırılıma göre literatürde süperkapasitör, ultrakapasitör gibi isimlerle anılan elektriksel yük depolama birimleri üç ana yapısal grup/teknoloji altında toplanmıştır. Bunlardan birincisi, bu alışmanında üzerinde yoğunlaştığı teknoloji olan elektriksel çift tabaka kapasitörleri olup, ikincisi sũdokapasitörler üçüncüsü ise hibrit kapasitörlerdir. Bu üç alt ana grup altında toplanan süperkapasitör teknolojileri, kendi içlerinde yine yapısal birtakım farklı yapısal özellikler doğrultusunda alt kırılımlara inerek farklı süperkapasitör türlerini oluşturmaktadır. Bütün bu yapısal farklılıklar ve süperkapasitör türleri ilerleyen bölümlerde detaylıca incelenmiş ve açıklanmıştır.



Şekil 2.9 Süperkapasitörlerin sınıflandırılması

2.4.1 Elektrokimyasal çift tabaka kapasitörleri

Elektrokimyasal çift tabaka kapasitörleri (EÇTK) iki karbon esaslı elektrot, bir elektrolitik sıvı ve iki elektrodu elektriksel açıdan birbirinden ayıran seperatörden (ayıraç) meydana gelmektedir. Şekil 2.10 bir EÇTK'nın yapısal detayını göstermektedir. Geleneksel kapasitörlerde olduğu gibi, EÇTK'lar da (faradik olmayan mekanizmada) elektrik yükünü elektrostatik olarak depolar ve elektrot ile elektrolit arasında herhangi bir yük transferi bulunmamaktadır.



Şekil 2.10 Elektrokimyasal çift tabaka süperkapasitörünün şeması

EÇTK'lar enerjiyi depolamak üzere elektriksel çift tabaka adı verilen bir elektrokimyasal tabakayı kullanmaktadır. Kapasitör terminal uçlarına bir voltaj uygulandığı takdirde elektrik yükü elektrot yüzeyinde toplanır. Zıt işaretli yüklerin birbirlerini çekim kuralına uygun olarak elektrolit çözeltisi içerisinde bulunan iyonlar seperatörden elektrot yüzeyinde bulunan gözeneklere doğru yayılım gösterirler. Bu süreçte elektrot yüzeyleri, uygulanan voltajın kapasitör terminal uçlarından kaldırılması sonrasında iyonların tekrar birleşimini önlemek için özel olarak mühendislik çalışması gerektiren bir süreçten geçirilmiştir. Bu sayede elektrot yüzeyinde bir çift tabaka yükü oluşturulmuş olunur. Her iki elektrot yüzeyinde oluşturulan bu çift tabakalar, yüzey

alanının büyüklüğü ve elektrotlar arası mesafenin kısalığı ile ilişkili olarak geleneksel kapasitörlere göre çok daha yüksek enerji yoğunluklarının elde edilmesini sağlamaktadır (Anonymous 1999) (Kötz ve Carlen 2000).

Elektrot ve elektrolit arasında herhangi bir yük transferi olmaması nedeniyle, hiçbir kimyasal veya yapısal değişim, faradik olmayan bu enerji depolama mekanizmasında gözlenmez. Bu nedenle, EÇTK'larda çok yüksek sayıda yük depolama çevrimine izin veren tersine çevrilebilir yük depolanması mümkündür. EÇTK'lar genel olarak bazı durumlarda 10^6 mertebelerine varabilecek şarj/deşarj çevrimlerinde durağan performans karakteristiklerine sahiptir. Bununla birlikte, elektrokimyasal bataryaların şarj/deşarj çevrimleri 10^3 mertebelerine kadar mümkündür. Süperkapasitörlerin bu durağan performans özellikleri ve çevrim sayıları nedeniyle, operatör servis müdahalesinin bulunmadığı ortamlarda (derin deniz, yüksek irtifa veya uzay ortamları gibi) kullanım potansiyelleri yüksektir (Anonymous 1999) (Kötz ve Carlen 2000) (Jordan ve Spyker 2000).

Bir EÇTK'nın performans karakteristiği, yapısında kullanılan elektrolitik sıvının özelliğinin değiştirilmesi ile kontrol edilebilir. Bir EÇTK'da en çok kullanılan iki tipte elektrolitik sıvı bulunmaktadır. Bunlarla ilgili kapsamlı ve detaylı bilgi Bölüm 2.4'te verilmiş olsa da kısaca değinmek gerekirse bu elektrolitler şunlardır;

- Su tabanlı elektrolitik çözeltiler
- Organik elektrolitik çözeltiler

Su tabanlı (çözücüsü su olan) elektrolitik sıvılardan en yaygın olarak kullanılan H_2SO_4 ³⁵ ve KOH ³⁶'dir. Bu elektrolitik çözeltilerin organik alternatiflerine göre öne çıkan avantajları daha düşük ESR³⁷ değerine ve daha küçük gözenek büyüklüklerine sahip elektrotlar için uygun olmalarıdır. Bununla birlikte su bazlı elektrolitlerin bozunum voltajlarının organik muadillerine göre düşük olması en büyük dezavantajlarıdır. Bir su bazlı elektrolitik çözeltinin tipik bozunum potansiyeli $1.5V_{dc}$

³⁵ Sülfürik Asit

³⁶ Potasyumhidroksit

³⁷ Elektriksel Seri Rezistivite

mertebelerindedir. Bu gibi kıstasları dikkate alarak, süperkapasitörün türüne karar verilmesi gerektiğinde ESR değeri ve maksimum voltaj parametreleri arasında hangisinin uygulamaya göre önem kazandığı dikkate almak en doğru seçim olacaktır (Anonymous 1999) (Kotz ve Carlen 2000) (Frackowiak ve Beguin 2001).

Organik elektrolitlerin süperkapasitör uygulamalarında kullanımının tercih edilmesinin başlıca nedeni, su tabanlı elektrolitlere göre daha yüksek voltaj mertebesinde işlevsel olmaları ve bu sayede aşağıdaki enerji eşitliği dikkate alındığında daha yüksek enerji yoğunluğu sağlamalarıdır.

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (2.10)$$

Organik elektrolitlerin işlevsel operasyonel voltaj mertebesi 2.7-2.8 V'tur. Ancak bu voltaj seviyesi elektrolit içindeki safsızlık derecesine ve karbon elektrottaki yüzey gruplarına bağlıdır. (Ue vd. 1994, Azais vd. 2007)

Yukarıda bahsedildiği üzere bir süperkapasitör tasarımında kullanılacak olan elektrolitik çözelti büyük öneme sahipken, bir diğer taraftan kullanılacak olan elektrodu oluşturan aktif malzeme tipi de büyük öneme sahiptir. EÇTK'lar elektrotlarında kullanılan aktif malzemenin tipine göre alt sınıflara ayrılmaktadır. Karbon elektrot malzemeleri genellikle geniş yüzey alanlarına sahip olmanın yanı sıra düşük maliyetli ve iletken diğer süperkapasitör teknolojilerinde kullanılan polimer, metaloksit gibi materyallere göre fabrikasyon teknikleri çok daha bilindik ve basittir (Anonymous 1999) (Kotz ve Carlen 2000) (Frackowiak ve Beguin 2001). EÇTK'larda karbon malzemesinin enerji depolamak üzere farklı tipleri kullanılmakta olup, bu malzemelerin başlıcaları şunlardır;

- Aktif Karbonlar
- Karbon Aerojeller
- Karbon Nanotüpler
- Grafen

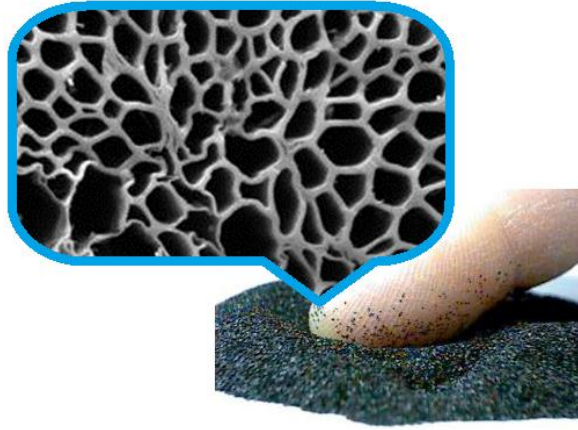
2.4.1.1 Aktif karbonlar

Düşük maliyetlere ve geniş yüzey alanların sahip olmaları nedenleri ile aktif karbonlar EÇTK'larda diğer karbon malzemelerden daha çok kullanım potansiyeline sahip olan malzemelerdir. Aktif karbonlar geniş yüzey alanlarına karmaşık gözenekli yapısı sayesinde erişmekte ve bu gözenekli yapılar IUPAC tanımlamasına göre aşağıda belirtildiği gibi sınıflandırılmaktadır.

- Mikrogözenek < 2nm
- 2nm < Mezogözenek < 50nm
- 50nm < Makrogözenek

Aktif karbon malzemesinin sahip olduğu yüzey alanının büyüklüğü toplam kapasitans değerine olumlu yönde katkıda bulunacağı düşünülse de pratikte bu faktör doğrudan etkili değildir³⁸. Bunun en büyük sebebi aktif karbon üretim sürecinin gözenek yapısını istenilen şekilde yönlendirilmesine müsait kontrollü bir süreç olmamasıdır. Aktif karbon malzemelerinde gözenek büyüklüğü bazında dağılımının kontrol edilememesi bu tür aktif malzemelerin kullanılacağı süperkapasitörlerde uygun elektrolitik çözeltinin seçimini de gerektirmektedir. Süperkapasitörün verimini ve kapasitansını arttırmaya yönelik olarak aktif karbon malzemesinin uygun bir analiz yöntemi ile (BET yöntemi vb.) ağırlıklı gözenek büyüklüğü tespit edilerek buna uygun iyon çapına sahip elektrolitik çözelti seçimi yapılmalıdır. Şekil 2.11'de örnek bir aktif karbon malzemesi görülmektedir.

³⁸ (Frackowiak, E. and F. Beguin, 2001) (Qu, D. Y. and H. Shi , 1998)



Şekil 2.11 Aktif karbon SEM³⁹ görüntüsü (Anonymous 2015d)

Aktif karbon üzerine yapılan araştırmalar gözenek tipinin enerji ve güç yoğunluklarına farklı şekilde katkıda bulduklarını ortaya koymuştur. Elde edilen verilere göre geniş gözenek büyüklüğü güç yoğunluğunu artırıcı bir etki gösterirken küçük gözenek büyüklüğü ise enerji yoğunluğunda artırıcı etki gösterdiği sonucuna varılmıştır (Qu, D. Y. and H. Shi , 1998) (Shi, 1996). Bütün bu bilgiler ışığında aktif karbon malzemeleri kullanılarak elektrot tasarımının gerçekleştirilmesi konusunda araştırmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir. Araştırmacıların bu çalışmalarında yoğunlaştıkları konu verilen bir elektrolitik çözeltinin karakteristik özelliğine uygun aktif karbonun kontrollü olarak üretilmesi sürecinin geliştirilmesi üzerinedir (Shi 1996), (Frackowiak ve Beguin 2001).

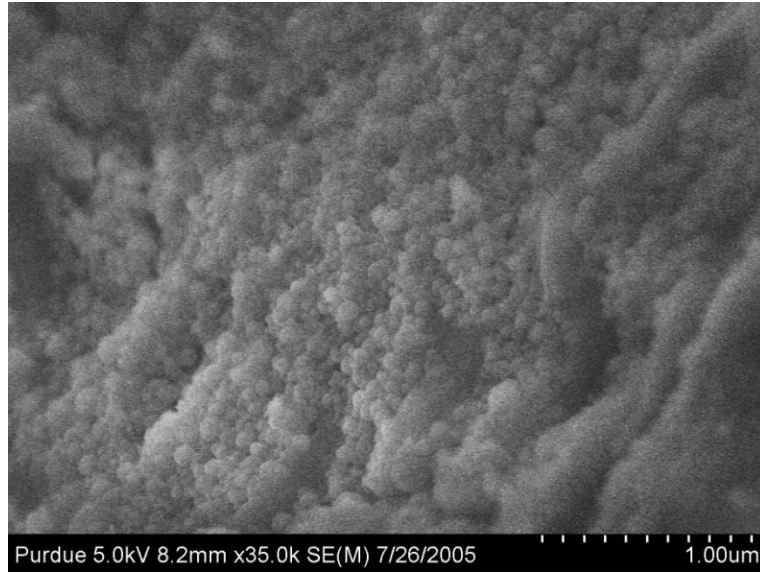
Aktif karbon malzemesinin elektrot tasarımlarında kullanılmasının getirdiği bir dezavantaj aktif malzemesinin akım toplayıcı alt taşa uygun bir iletken polimer malzeme ile tutturulması gerekliliğidir. Söz konusu bu ara malzeme aktif akarbonun sahip olduğu geniş yüzey alanından %20 mertebesine kadar kaybına ve ek ESR kaynağı olmasını nedenleri ile süperkapasitörün verimini etkilemektedir.

2.4.1.2 Karbon aerojeller

Süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak karbon aerojel kullanımı bir diğer araştırma konusudur. Karbon aerojeller iletken karbon nanoparçacıkların sürekli bir ağ

³⁹ SEM: Scanning Electron Microscopy/ Taramalı Elektron Mikroskobu

yapı oluşturduğu ve dağınık mezogözenek yapısına sahip malzemelerdir. Yapıları gereği karbon aerojeller akım toplayıcı altına herhangi bir özel bağlayıcı malzeme gerektirmeksizin kimyasal olarak bağlanabilmektedirler. Bu özellikleri sayesinde aktif karbonlara göre ESR değerleri çok daha iyidir (Frackowiak ve Beguin 2001, Wang vd. 2001, Arico 2005). İndirgenmiş olan bu ESR değeri aktif karbon malzemesi kullanılarak üretilen eletrot sistemlerinden çok daha fazla güç elde edilmesini sağlamaktadır. Bütün bu dikkat çekici avantajları nedeniyle karbon aerojeller üzerinde çoğunlukla çalışılan malzemeler arasındadır. Şekil 2.12’de karbon aerjel malzemesinin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü görülmektedir.

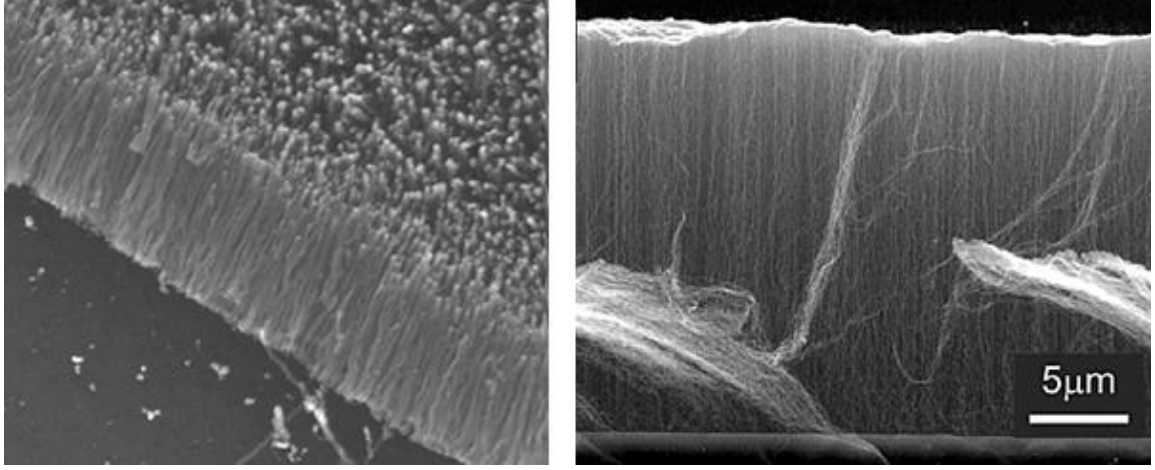


Şekil 2.12 Karbon aerjel SEM görüntüsü (Al-Mufachi 2005)

2.4.1.3 Karbon nanotüpler

Son zamanlarda özellikle nanoteknolojideki gelişmelerin getirdiği olumlu gelişmeler neticesinde karbon nanotüpler büyük araştırma konusu olmuş ve süperkapasitörlerde kullanımı büyük heyecan yaratmıştır (Sichel vd. 1997, Frackowiak ve Beguin 2001, An vd. 2002). Karbon atomunun sarmal olarak dizildiği ve büyütüldüğü bu nano yapı türü özellikle sürecinin kontrol edilebilmesi sayesinde gözenek büyüklüğünün istenilen

seviyelerde ayarlanabilemesini olanaklı kılmaktadır. Şekil 2.13’de örnek bir nanotüp yapısı görülmektedir.

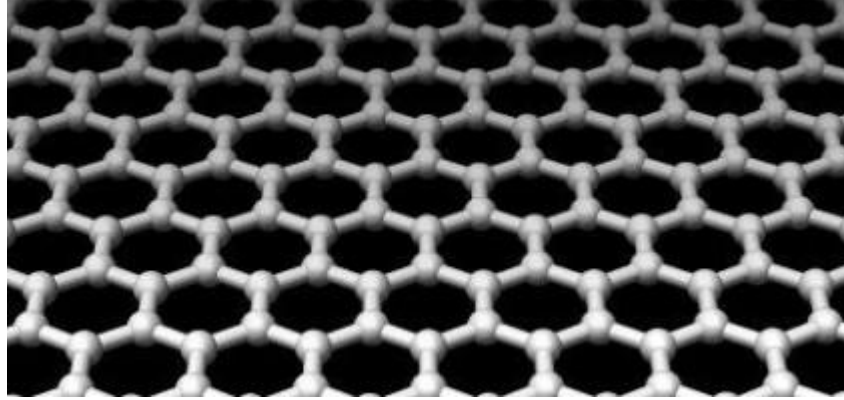


Şekil 2.13 Karbon nanotüp (Anonymous 2015e)

Diğer karbon malzemelerinden farklı olarak karbon nanotüpler sahip oldukları homojen mezogözenekli yapıları sayesinde erişilebilir tüm yüzey alanında kesiksiz yük dağılımı özelliği gösterirler. Bu özellikleri sayesinde aktif karbonlara göre her ne kadar toplam yüzey alanları düşük olsa da, mevcut yüzey alanlarının tamamını verimli olarak kullanabilmeleri nedeniyle elde edilen kapasitans değeri dikkate değer olup, aktif karbon malzemesi ile kıyaslanabilir (Frackowiak ve Metenier 2000, Frackowiak ve Beguin 2001). Elektrolitik çözelti içinde bulunan iyonlar mezogözeneklere kolaylıkla nüfuz edebilmeleri neticesinde karbon nanotüplerin ESR değerleri aktif karbonlara göre düşüktür. Bununla birlikte ESR değerini düşüren fabrikasyon teknikleri de geliştirilmiştir (Niu vd. 1997, An vd. 2001). Özellikle alttaş üzerine büyütülebilmeleri sayesinde herhangi bir bağlayıcıya ihtiyaç duyulmamaktadır.

2.4.1.4 Grafen

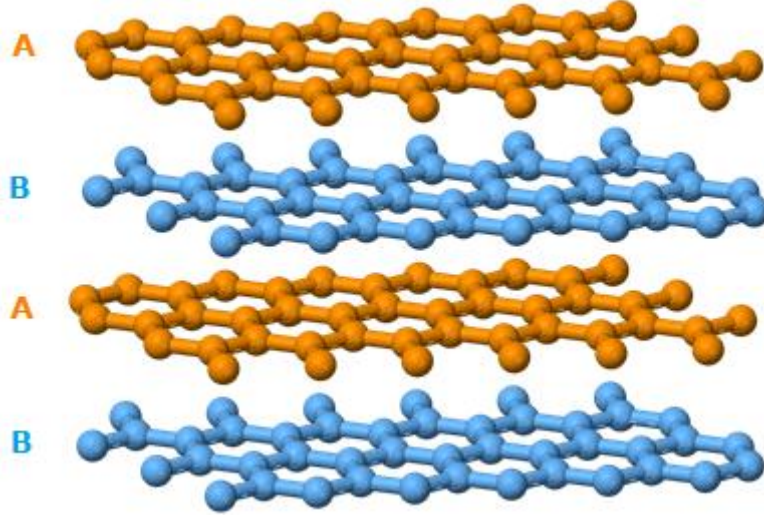
Grafen tüm karbon esaslı malzemelerin en başlıcasıdır. SP2 bağı ile birbirine bağlanan tek düzlemsel bir altıgenin köşelerine karbon atomlarının yerleşmesi sonucu elde edilen yapı şekil 2.14’de görselleştirilmiştir.



Şekil 2.14 İki boyutlu (2B) grafen yapısı (Szkopek, 2010)

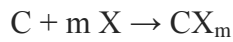
Grafen yapısı birçok karbon yapısal şeklinin geometrisine öncülük etmektedir. Nanotüp'ler veya fuleren'lerin yapısında grafen geometrisi bulunmaktadır. Bununla birlikte tek katmanlı (2B) düzlemsel grafen sentezlemeye yönelik farklı metod arayışları devam etmektedir.

Grafit ise sentezlenen birçok grafen yapısının ABAB formatında yığın olarak bir araya getirilmesi ile oluşturulan 3B yapıdır. Grafen yapısında katmanlar arası mesafenin (C-C atomları arası mesafe) geniş tutulması grafit yapısını ideal iki eksenli bir sistem kılmaktadır. Highly Oriented Prolytic Graphite (HOPG) grafit yapısının katmanları arasında 1Å'dan daha az aralığın bulunduğu yapıdır. Bilimsel araştırmalarda bu en yüksek kalitedeki sentetik yapı kullanılmaktadır. Şekil 2.15'te üç boyutlu bir grafit yapısı paylaşılmıştır.

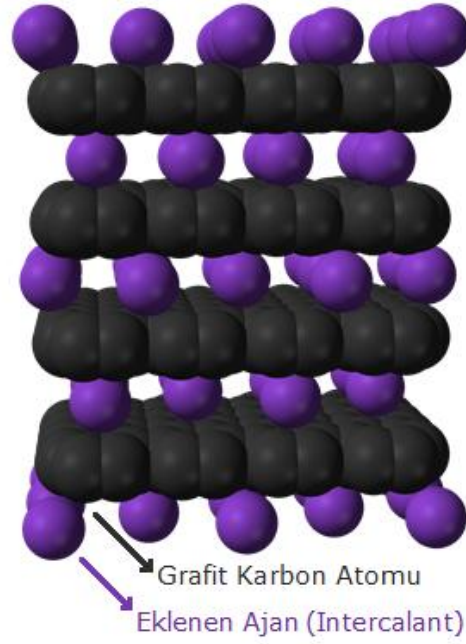


Şekil 2.15 Üç boyutlu (3B) grafit yapısı (Benjah, n.d.)

Grafit elektriksel olarak iletken özeliğe sahip bir malzeme olup yarımetaldir. Normal şartlar altında karbonun en kararlı olduğu yapı olan grafit çeşitli fiziksel özellik gereksinimleri doğrultusunda üzerinde değişiklikler yapılabilmektedir. Araya eklenen (intercalate) olarak alandırılan yabancı atom ya da moleküllerin 2B grafit katmanları arasına katkılanılmasıyla superiletkenlik veya küçük ölçekli manyetizma (low dimensional magnetism) gibi değişik özellikler Graphite Intercalations Compound'lar (GIC) elde edilebilmektedir. Bu bileşikler, aşağıdaki tersine çevrilebilir tepkime denklemi sayesinde zıt yüklü karbon katmanlarına Xn^+ veya X^{n-} iyonları eklenerek oluşur.



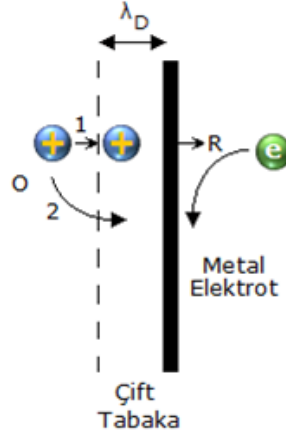
Bu malzeme yapısındaki grafit, güçlü bir oksidant veya güçlü bir indirgeme ajanı ile işleme tabi tutulmasının ardından yük transferi sayesinde etkileşime girer. Şekil 2.16'da GIC yapısı görselleştirilmiştir.



Şekil 2.16 Grafit ekleme bileşiği / Graphite intercalation compound - GIC (Benjah, n.d.)

2.4.2 Sûdokapasitörler

Elektrik yükünü elektrostatik olarak çift tabaka içinde herhangi bir elektron alış verişi yapmaksızın tutarak depolayan EÇTK'lerden farklı olarak, sûdokapasitörler yükü elektrot ve elektrolit arasında transfer ederek faradik olarak depolarlar. Bu süreç elektroabzorpsiyon adı verilen ve indirgenme-oksidasyon reaksiyon adımlarının meydana gelmesi ile oluşmaktadır (Anonymous 1991, Conway ve Birss 1997, Anonymous 1999). Örneğin, süperkapasitör elektrodu yapısında bir takım fonksiyonel gurupların bulunduğu karbon nanotüplerden veya Li iyonlarının eklenmesinin mümkün olduğu nanopartiküllerden inşa edilirse, elektrot yüzeyinde faradik reaksiyon adı verilen elektron transfer tepkimeleri gerçekleşir. Şekil 2.17'de sûdokapasitör yapısında bulunan her iki mekanizmada görülmektedir.



Şekil 2.17 Metal ve elektrolit arayüzeyinde görülen yük tutunumları

Şekil 2.17’de R kimyasal tepkimeye katılan örnek maddeyi ifade ederken λ_D çift tabakanın kalınlığıdır. Bu faradik süreçler sükapazitörlerin enerji yoğunluğu bakımından EÇTK’lara göre daha büyük değerlere ulaşmasını sağlamaktadır (Kim ve Kim 2001, Ryu ve Kim 2002). Bu süperkapasitör türünde kullanılan iki tür elektrot malzemesi bulunur. Bu elektrot malzemeleri şunlardır;

- İletken Polimerler
- Metal Oksitler

Bu elektrot malzemeleri kullanılarak elde edilen elektrot yapıları ile ulaşılan kapasitans değerleri ise çizelge 2.1’de paylaşılmıştır. Şekil 2.18’de bir sudokapasitörün blok şeması paylaşılmıştır.

Çizelge 2.1 Sudokapasitörler için elektrot malzemeleri ve tipik kapasitans değerleri (I. H. Kim, S. B. Ma, K. B. Kim, 2005)

Elektrot Malzemesi	Tipik Kapasitans Değerleri
RuO₂	650~720 F/g
MnO₂	100~720 F/g
CoO_x	~290 F/g
NiO_x	~250 F/g
V₂O₅	~350 F/g
FeO_x	~200 F/g

durağanlığı iletken polimer kullanılarak üretilen bu tür süperkapasitörlerin geliştirilmesini engellemiştir.

2.2.3.2 Metal oksitler

Yüksek iletkenlik özellik göstermeleri nedeniyle metal oksit malzemeleri südokapasitörlerde muhtemel bir alternatif elektrot malzemesi olarak değerlendirilmektedir (Burke 2009) (Kotz ve Carlen 2000) (Kim ve Kim 2001) (Zheng ve Jow 1995) (Zheng ve Cygan 1995). Bu alandaki çalışmaların büyük çoğunluğu Rutenyum-Oksit (RuO) üzerine yoğunlaşmıştır. Bunun başlıca nedeni diğer metal oksitlerin kapasitans değerleri bakımından RuO'e yaklaşmamasıdır. Bu malzemenin sulu formunda elde edilen kapasitans değeri karbon esaslı ve iletken polimer esaslı elektrot malzemelerine ait kapasitans değerlerini oldukça aşmaktadır (Zheng ve Jow 1995) (Zheng ve Cygan 1995). Bununla birlikte sulu formdaki RuO elektrodun ESR performansı da diğer elektrot türlerinin ilerisindedir. Sonuç olarak bütün bu avantajlı noktaları değerlendirildiğinde, rutenyum-oksit elektrotlu süperkapasitörler enerji ve güç yoğunlukları bakımından EÇTK'ları ve iletken polimer elektrotlu süperkapasitörleri geride bırakmaktadır. Ancak, bu teknolojinin kullanılmasının önündeki en büyük engel, bu elektrot malzemesinin üretimindeki maliyet faktörüdür. Bu nedenle bu elektrot malzemesi üzerindeki araştırmaların merkezinde üretim/fabrikasyon yöntemleri ve RuO'in var olan performansından kaybetmeden aynı karakteristik özelliğe sahip kompozit malzeme geliştirme faaliyetleri bulunmaktadır.

2.4.3 Hibrit süperkapasitörler

Hibrit süperkapasitörler yapısal olarak asimetric özellikte⁴⁰ olup, adından da anlaşılacağı üzere farklı tipteki kapasitör teknolojilerinin bir araya getirilmesi neticesinde elde edilen bir tür süperkapasitördür. Daha önce yapısal özelliklerinden bahsedilmiş olan elektriksel çift tabaka kapasitörlerinin yüksek güç yoğunluğu özelliğine sahip elektrot tasarımı ve sùdokapasitörlerin yüksek enerji yoğunluğu gösteren elektrot tasarımlarının tek bir yapı altında bir araya getirildiği, dezavantaj olarak değerlendirilen özelliklerinin kapsam dışı bırakıldığı bir yaklaşıma sahip olan bu süperkapasitör teknolojisinde amaç, var olan performans seviyelerinin de üzerine çıkılmasıdır. Bu alandaki araştırmalar elektrot yapılandırmasına bağlı olarak üç farklı kapasitör tipine yoğunlaşmıştır. Bunlar;

- Kompozit Elektrot
- Asimetrik Elektrot
- Batarya Tipi Elektrot

2.4.3.1 Kompozit elektrot

Kompozit elektrot sistemi karbon esaslı malzemelerle birlikte iletken polimer veya metal oksit malzemeleri bir arada kullanarak yükü tek elektrot üzerinde hem fiziksel hem de kimyasal yöntem ile tutabilen bir sistemdir. Bu yapıdaki karbon esaslı malzeme kapasitif çift tabaka yükü oluşumuna yardım ederken aynı zamanda sağladığı geniş yüzey alanı ile sùdokapasitans etkisinin elektrot ile elektrolitik çözelti arasındaki temasın en yüksek seviyede olmasına yardımcı olmaktadır. Sùdokapasitif malzemeler faradik reaksiyonlar üzerinden elektrot kompozisyonu üzerinde oluşacak olan kapasiteye arttırıcı yönde katkı sağlarlar (Frackowiak ve Khomenko 2005).

Kompozit elektrotlar genellikle karbon nanotüplerden ve iletken bir polimer olan polipirol'den başarılı bir şekilde imal edilmektedir. Gerçekleştirilen farklı denemelerde

⁴⁰ Asimetrik özellikten kastedilen, yapısındaki elektrotların özdeş olmamasıdır.

bu yapısal inşanın, sade karbon nanotüp veya sade polimer esaslı polipirol elektrot yapılarından çok daha verimli olduğu gözlemlenmiştir. Karbon nanotüpten ve polipirol yapısından oluşan elektrot, karbon nanotüp sarmal yapısı etrafında polimer yapının homojen bir şekilde dağılım gösterdiği ve bunun bir sonucu olarak yükün üç boyutta elektrot yüzeyine nüfuz ettiği sonucuna varılmıştır. Bununla beraber söz konusu sarmal iskeletin yapısal bütünlüğünün polipirol üzerindeki iyonların nüfuzu ve geri yayılımına bağlı mekanik stresi sınırladığı da gözlemlenen neticeler arasındadır. Dolayısıyla, iletken polimer esaslı sùdokapasitörlerde karşılaşılan şarj-deşarj çevrim durağanlığındaki problemler aşılmıştır (Frackowiak ve Jurewicz 2001) (Frackowiak ve Khomenko 2005) (Jurewicz ve Delpoux 2001).

2.4.3.2 Asimetrik elektrotlar

Asimetrik hibrit elektrotlar da kompozit elektrotlarda olduğu gibi, EÇTK elektrotları ve sùdokapasitör elektrotlarında gözlemlenen faradik ve faradik olmayan süreçleri bir araya getirmektedir. Özellikle, bu sistemde negatif elektrot aktif karbon malzemesinden üretilirken, pozitif kutup elektrodu ise iletken polimer malzemesi kullanılarak üretilmektedir (Yoshida vd. 1991) (Laforgue ve Simon 2003) (Mastragostino ve Arbizzani 2002). Negatif yüklenmemiş ve verimli olmayan bir iletken polimer malzeme sùdokapasitörün başarısını büyük oranda kısıtlamaktadır. Bundan dolayı asimetrik elektrot sistemlerinde negatif yüklenmiş aktif karbon uygulaması gerçekleştirilmekte ve sùdokapasitörlerde gözlenen bu problem aşılmaktadır.

İletken polimer elektrotlar genel olarak aktif karbon elektrotlar ile karşılaştırıldığında daha yüksek kapasitans değerine ve daha düşük ESR değerlerine sahiptir. Bununla beraber, aktif karbonlara göre ulaşabildikleri maksimum voltaj mertebesi daha düşük ve çevrim durağanlıkları daha zayıftır. Asimetrik hibrit süperkapasitörler yukarıda belirtilen iki farklı elektrot kompozisyonunu kullanarak EÇTK'lar ile mukayese edilebilir daha yüksek enerji ve güç yoğunluğu seviyelerine ulaşmakta ve sùdokapasitörler ile karşılaştırıldıklarında çok daha iyi bir şarj-deşarj çevrim durağanlığı göstermektedirler (Yoshida vd.1991) (Mastragostino ve Arbizzani 2002) (Laforgue ve Simon 2003).

2.4.3.3 Batarya tipi elektrotlar

Asimetrik hibrit sisteminde olduğu gibi batarya tipi hibrit sistemleri yapılarında süperkapasitör elektrodu ile batarya elektrodunun beraber kullanıldığı farklı bir tasarım şeklindedir. Bu çok özel yapılandırma şeklinin temel amacı, bataryaların sahip olduğu enerji karakteristikleri ile süperkapasitörlerin sahip olduğu güç yoğunluğu, uzun çevrim ömrü ve kısa şarj süreleri gibi çok önemli avantajlarını bir araya getirerek enerji depolama teknolojisindeki en verimli bileşenin inşasıdır. Sistemin yapısal olarak batarya elektrot bölgesi yapılan araştırmalar sonucunda nikel hidroksit (NiOH), kurşun dioksit (PbO₂), LTO (Li₄Ti₅O₁₂) gibi bileşiklerden meydana gelirken, diğer elektrot ise elektriksel çift tabaka oluşumu gösteren aktif karbondan inşa edilmektedir (Li vd. 2005) (Wang ve Zheng 2004) (Du Pasquier vd. 2003) (Pell ve Conway 2004) (Amatucci vd. 2001). Bu tür enerji depolama bileşenleri üzerinde her ne kadar literatürde çok sayıda araştırma sonucu bulunmasa da, eldeki verilerle diğer süperkapasitör çeşitlerinden ziyade bu yapısal sistemin süperkapasitörler ile bataryalar arasındaki boşluğu doldurabileceği öngörülmektedir (Du Pasquier ve Plitz 2003) (Pell ve Conway 2004).

2.5 Bir Elektriksel Çift Tabaka Kapasitörünün Yapısal Bileşenleri

Bu çalışma kapsamında incelenen süperkapasitör türü elektriksel çift tabaka kapasitörleri olup, EÇTK'lar yapıları gereği,

1. Geniş yüzey alanına sahip iki elektroda,
2. Uygun derişime, yüksek iletkenliğe ve tercihen yüksek operasyonel voltaj seviyesine sahip elektrolitik çözeltiye,
3. Elektriksel iletkenliği bulunmayan ancak kullanılan elektrolitik çözelti içindeki iyonlara karşı geçirgen özelliğe sahip bir ayıraca

ihtiyaç duyarlar. Bu yapısal bileşenlere ait detaylı bilgiler ilerleyen bölümlerde paylaşılmıştır. Bununla beraber, elektriksel çift tabaka kapasitörleri için yeni nesil elektrolitik ve iyonik sıvılar ile ilgili bilgilerde avantajları-dezavantajları dikkate alınarak paylaşılmıştır.

2.5.1 Geleneksel ve yeni nesil elektrolit çözeltileri

Bir elektrolit tipik olarak bir ya da daha fazla çözücü (solvent) ve yine bir veya daha fazla tuzdan meydana gelir. Aşağıda belirtilen hücre voltajı ve maksimum güç eşitliklerinde görüldüğü üzere, daha yüksek voltaj ve de daha düşük ESR var olan güç ve enerji yoğunluk seviyelerini daha yukarıya taşıyacaktır.

$$E_{\text{hücre}} = \frac{1}{2} CV^2 \quad P_{\text{mak}} = \frac{V^2}{4 \text{ (ESR)}} \quad (2.11)$$

Bu nedenle elektrolitik sistem şu özellikler göstermelidir;

- Çıkış gücü seviyesini belirleyen iyi bir iletkenlik,
- Özgün çift tabaka kapasitesini belirleyen iyi seviyede bir iyonik tutunma,
- Çift tabakanın kapasitans değerini aynı zamanda iletkenliği etkileyen çözünen tuzdaki iyon çiftlerini veya iyonlaşmanın genişlemesine bağlı elektrot potansiyelini belirleyen dielektrik sabiti.

Genel bir değerlendirme yapılacak olunursa, bir süperkapasitör için elektrolitik sistemin sahip olması gereken özellikleri;

- Yüksek iyonik iletkenlik,
- Geniş bir işlevsel voltaj penceresi,
- Yüksek elektrokimyasal sıcaklık dengesi,
- Düşük viskozite⁴¹,
- Düşük toksiklik/zehirlilik,
- Düşük maliyet vb.

Bugün EÇTK süperkapasitör teknolojisinde kullanılan elektrolitler, sulu elektrolitler⁴² (H₂SO₄ ve KOH gibi), organik elektrolitler (C₄H₆O₃⁴³ ve C₂H₃N⁴⁴ esaslı olanlar) ve son

⁴¹ Viskozite: Akmaçlık, akışkanlığa karşı direnç olarak tanımlanır.

⁴² Çözücüsü su olan elektrolit

zamanlarda kullanılmaya başlanılan iyonik sıvılardır. Bunlarla ilgili daha detaylı bilgiler aşağıdaki bölümlerde paylaşılmıştır.

2.5.1.1 Sulu elektrolitler

Bugüne kadar sıklıkla tercih edilen su bazlı elektrolitler, 1 M/L H₂SO₄ ve 6 M/L KOH çözeltileridir (Toupin vd. 2005). Organik elektrolitler ile karşılaştırıldıklarında çözücünün su olduğu ortamın çok daha yüksek iletkenlik göstermesi çok daha yüksek güç yoğunluğuna erişilmesini sağlamaktadır. Oda sıcaklığı olarak kabul edilen 25°C’de C₄H₆O₃ içinde (C₂H₅)₄BF₄⁴⁵ için iletkenlik 20 mS/cm, iyonik sıvılar için yaklaşık 10mS/cm mertebesinde iken, 6M/L KOH çözeltisi iletkenlik değeri 600mS/cm mertebesindedir Hall vd. 2010). Öte yandan, düşük maliyet ve kolay manipulasyon gibi diğer özellikleri nedeniyle su esaslı elektrolitler tercih sebebi olmaktadır. Ancak, bu tip elektrolitlerin en büyük dezavantajı, suyun termodinamiksel bakış açısı ile incelendiğinde maksimum dayanım voltajının 1.23V seviyesinde olmasıdır. Hücre voltajı 0.8V’un üzerine çıktığında süperkapasitör yapısındaki elektrotlardan birisi termodinamik sınırının ötesine geçerek suyun yapısal bileşenlerine ayrılması gibi bir sonuç ile karşılaşılabilir.

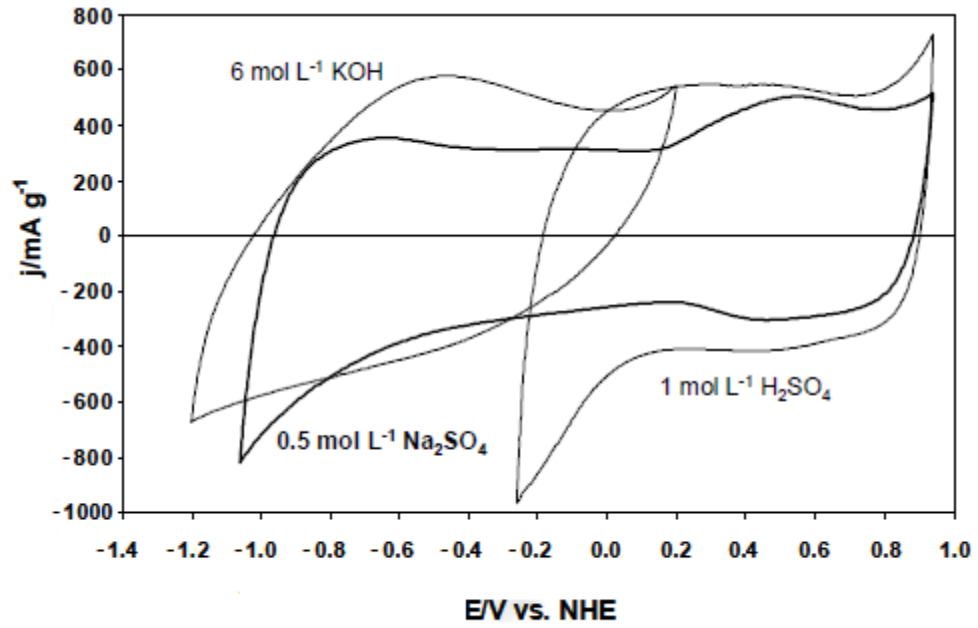
Beklenmedik bir şekilde, alkali sülfatlar gibi nötr sulu elektrolitler, simetrik karbon/karbon süperkapasitörlerinde asidik veya bazik ortamlara nazaran daha yüksek voltajlara erişilebilmektedir. Orléans üniversitesi Centre de Recherche sur la Matière Divisée (CMRD) araştırma merkezinde yapılan bir araştırmaya göre (Demarconny vd. 2010) aktif karbon elektrot 0.5 M/L Na₂SO₄⁴⁶ çözeltisinde 2.0V gibi bir potansiyel göstermiştir. Sonuç olarak, simetrik karbon/karbon sistemlerinde 10.000 şarj/deşarj çevrimine dayanımlı, 1.6 V potansiyeline erişilmesi mümkündür. Şekil 2.19’da farklı derişim seviyelerindeki ve farklı türdeki elektrolitik çözeltiler için dönüşümlü voltametri eğrileri görülmektedir.

⁴³ Profilin Karbonat

⁴⁴ Asetonitril

⁴⁵ Tetraetilamonyum Tetrafloroboroat

⁴⁶ Sodyum sülfat



NHE: Normal Hidrojen Elektrot

Şekil 2.19 Aktif karbon elektrodun 6M/L KOH, 1M/L H₂SO₄ ve 0.5M/L Na₂SO₄ elektrolitleri ile 2mV/s dönüşümlü voltamogram (cyclic voltammogram) potansiyel penceresi eğrileri (Demarconny vd. 2010)

0.5 M/L Na₂SO₄ çözeltisi içinde bulunan aktif karbon elektrodun elektrokimyasal analizi gösteriyor ki, elektrot malzemesinin yapısı ve elektrolitin pH değeri toplam kapasitansın değeri ile birlikte durağan hücre potansiyeli aralığını tayin etmektedir. Qu ve çalışma ekibi yaptığı araştırmada aktif karbon elektrodun iç katmanlarındaki gözeneklere yığın haldeki elektrolitte bulunan hidratlaşmış iyonların⁴⁷ hareket oranını Li⁺ < Na⁺ < K⁺ sıralaması ile arttığını saptamıştır. Bununla birlikte elektrolit performansları da sırasıyla Li₂SO₄ < Na₂SO₄ < K₂SO₄ şeklindedir (Q. T. Qu, B. Wang, L. C. Yang, Y. Shi, S. Tian, Y. P. Wu, 2008). En yüksek işlevsel voltaj seviyesi (istisnai çevrimsel kararlılıkla) Li₂SO₄ çözeltisinde 2.2V'tur. Fic ve çalışma ekibi, Li₂SO₄ çözeltisinin bu yüksek voltaj seviyesinin nedenini Na⁺ ve K⁺ iyonları ile karşılaştırıldığında Li⁺ iyonlarının hidratlaşmasının daha güçlü olmasının neden olduğunu belirtmektedir (Fic vd. 2012). Asidik veya bazik özelliğe sahip çözeltiler yüksek elektrokimyasal aktiflik gösterse de, korozif özelliklerini önlemek üzere, yüksek

⁴⁷ Hidratlaşmış iyon'dan kastedilen, elektrolit içerisindeki iyonların yapılarında su veya suyu oluşturan elementleri barındırdığı anlaşılır. Örneğin CH₂=CH₂ etilen yapısının hidratlaşma reaksiyonu neticesinde CH₃-CH₂-OH etanol yapısı oluşur.

maliyetli korozyona karşı direnç gösterebilen altın veya platinyum gibi akım toplayıcı alt taşların kullanım gerekliliği bu tip elektrolitlerin ticari olarak yaygınlaşmasının önündeki en büyük engeldir (Frackowiak vd. 2012). Bu nedenle, nötr-pH sulu elektrolitik çözeltiler endüstriyel açıdan en uygun çözüm olarak değerlendirilmektedir.

2.5.1.2 Organik elektrolitler

Organik elektrolitler süperkapasitörlerde sulu elektrolitlere göre daha yüksek operasyon voltajına sahiptirler. Bu özellikleri sayesinde süperkapasitörün daha büyük enerji yoğunluğuna sahip olmasını sağlamaktadırlar. Organik elektrot kullanılan simetrik karbon/karbon süperkapasitörlerde tipik operasyon voltaj seviyesi 2.7-2.8V'tur (P. Azais vd. 2007) (Ue vd.1994).

Bilinen bu tip elektrolitler yapılarında CH_3CN ⁴⁸ veya $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ ⁴⁹ gibi bir çözücü ile birlikte $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{BF}_4$ gibi bir tuz içerirler. Tetraetil amonyum tuzları yüksek iletkenlikleri ve su esaslı olmayan çözücülerdeki yüksek çözünürlükleri nedeniyle kullanımlarında çoğunlukla tercih sebebidir. Bugün karbonatlar (propilen karbonatlar) çözücü olarak genellikle Japonya'da tercih edilirken, Amerika Birleşik Devletleri ve Avrupa'da asetonitril daha popüler durumdadır. Ancak, asetonitrilin parlama noktası 5°C'nin altındaki sıcaklıklarda güvenlik sorunu teşkil ederken, propilen karbonat esaslı organik elektrolitler asetonitrile göre daha düşük iletkenlik ve çıkış gücü verse de çok daha güvenilir bir operasyon karakteristiğine sahiptir (Lin vd. 2011). Bununla birlikte, ortam sıcaklığının düşme eğilimine girmesi durumunda süperkapasitörün toplam kapasitans değerinde gözlenen azalma, propilen karbonat çözücülü elektrolitler için asetonitril çözücülü elektrolitlere göre daha fazladır (Liu vd.2006) (Kötz vd.2006). Genel olarak üreticiler, asetonitril ve propilen karbonat esaslı süperkapasitörler için operasyonel çalışma sıcaklığı aralığını -40°C ile +70°C olarak belirtmektedir. Laboratuvar koşullarına ölçeklendirilmiş propilen karbonat esaslı bir süperkapasitör için erişilen en yüksek operasyonel çalışma sıcaklığı 100°C iken, düşük kaynama sıcaklığı

⁴⁸ Asetonitril

⁴⁹ Propilen karbonat

nedeniyle⁵⁰ asetonitril tabanlı elektrolitin kullanıldığı süperkapasitör +70°C sıcaklığına kadar dayanım göstermektedir (Hung vd. 2009) (Lin vd. 2011).

Brandt ve ekibi, yaptığı son çalışmalarla organik elektrolitlerin sahip olduğu maksimum operasyonel çalışma voltaj seviyesini (CH₂)₄(CN)₂⁵¹ içerisinde 0.7M/L Et₄NBF₄ kullanarak 3.75V'un üzerine taşımayı hedeflemiştir (Brandt vd 2012). Geniş elektrokimyasal kararlılık gösteren adiponitril bileşiği, geleneksel organik solventlerde daha yüksek potansiyel seviyelerine çıkılmasına yardımcıdır. Ancak öte yandan, adiponitril içeren ortamın iletkenliği asetonitril içerikli geleneksel çözeltilerden daha düşüktür.

Organik elektrolitler endüstride en yaygın kullanılan çözeltiler olsa da, özellikle bir takım dezavantajları kullanım tercihlerinde dikkati çekmektedir. Örneğin, yüksek maliyetleri, güç kaybına neden olan düşük iletkenlikleri, kapasitans azalmasına neden olan düşük dielektrik sabitleri, yanıcılık ve zehirli olma özellikleri taşımaları güvenli kullanımlarını kısıtlamaktadır (Zhang ve Zhao 2009).

2.5.1.3 İyonik Sıvılar

İyonik sıvılar tamamen anyon ve katyonlardan oluşmuş olan, oda sıcaklığında eriyik durumda bulunan sıvılardır. Organik ve sulu elektrolitler ile kıyaslandığında iyonik sıvılar şu özellikleri ile süperkapasitör uygulamalarında dikkati çekmektedir;

- 300°C sıcaklığına kadar yaklaşık sıfır gaz basıncı ile yüksek termal durağanlık,
- Yanıcı veya parlayıcı olmama,
- Çok düşük toksik özellik
- Yüksek sıcaklıklarda süperkapasitör bileşenlerine korozyon etkisi göstermeme,
- 2V ile 6V gibi geniş bir voltaj aralığında yüksek elektrokimyasal denge.

(Wang vd.2012) (Burke 2007)

⁵⁰ Asetonitril çözücülü organik elektrodun kaynama noktası sıcaklığı +80°C'dir.

⁵¹ Adiponitril

İyonik sıvılar organik ve sulu elektrolitlerde bulunan çözücülerden bağımsız olmaları nedeniyle, çok daha açık ve net tanımlanabilecek iyon çapı büyüklüğü sayesinde, gözenekli karbon malzeme ve iyon etkileşimleri daha iyi anlaşılabilir. Ancak bu gibi merak ve ilgi uyandıran özelliklerinin yanısıra iyonik sıvılar yüksek fiyatları ve oda sıcaklığında gösterdikleri düşük iletkenlikleri nedenleri ile geniş bir skalada süperkapasitör uygulamaları için gereksinimleri yeterince karşılamamaktadır. İyonik sıvılar oda koşullarında yaklaşık olarak 14mS/cm gibi bir iletkenlik değerine sahiptirler (Balducci vd. 2007). Bununla birlikte, iyonik sıvıların bu yüksek saflıklarının sağlanabilmesi için karmaşık bir takım üretim süreçleri gerekmektedir.

İyonik sıvı olarak bugün süperkapasitörlerde genellikle $C_3H_4N_2$ (imidazolyum), $C_4H_{10}N$ (pirolidinyum), bununla beraber BF_4 (tetrafloroborat), CF_3O_3S (triflorometansulfat), F_6P (hekzaflorofosfat) gibi anyonlar barındıran asimetrik alifatik dördü amonyum tuzları üzerinde çalışılmaktadır (Wang vd. 2012). Bu iyonik sıvıların rezistivitesi (veya iletkenliği) büyük oranda sıcaklığa bağlıdır. Asetonitril tabanlı bir elektrolit ile öz dirençlerinin karşılaştırılabilmesi için $125^\circ C$ gibi bir sıcaklığa ihtiyaç vardır. İyonik sıvıların bu nedenle elektrolitlerin yerine kullanımı rezistivitelerinin kabul edilebilir olduğu yüksek sıcaklık değerlerinde ilgi çekici olmakla beraber, organik elektrolitlere nazaran çok daha iyi termal performans gösterirler. Bununla birlikte, düşük sıcaklık seviyesinde oldukça büyük bir atılım gerçekleştirilmiştir. 1:1 ağırlık oranında bir ötektik elektrolit karışımı kullanılarak (N-metil-N-propilpiperidinyum bis[bisflorosülfonil]imide ve N-bütül-N-metilpropilidinyum bis[florosülfonil]imide) operasyonel sıcaklık aralığı $-50^\circ C$ ile $+100^\circ C$ 'ye genişletilmiştir (Lin vd.2011). Bu yeni bileşik ile yapılan deneylerde elektrot malzemesi olarak kullanılan karbon, mezogözenek karakteri ile ilişkili olarak düşük bir yoğunluk gösterse de, aşırı iklimsel koşullarda süperkapasitörlerin iyonik sıvıların bu genişletilmiş çalışma sıcaklığı aralığı ile kullanımlarının yolu açılmıştır.

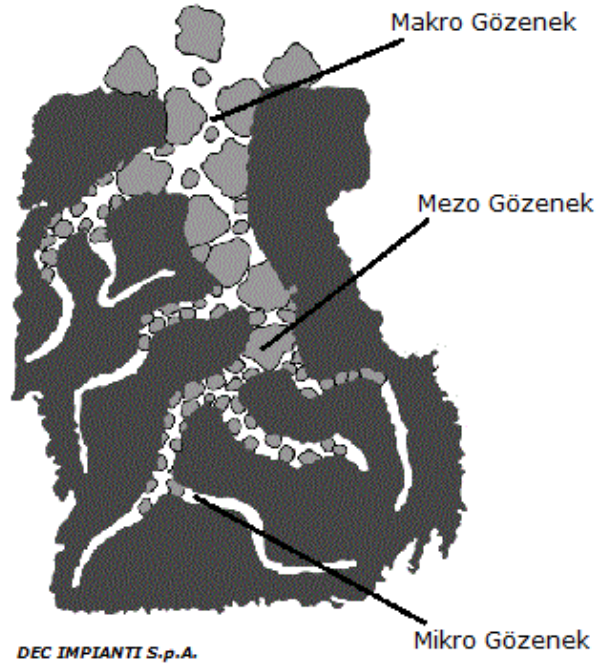
⁵² Organik ve sulu elektrolit ortamında katyon veya anyon grupları gözenekli elektroda tutunmanın yanında difüz tabakalarında çözelti içinde bulunan diğer gruplarca çevrelenmektedir.

2.5.2 Geniş yüzey alanına sahip karbon elektrotlar

Günümüzde çeşitli karbon malzemeleri, elektriksel çift tabaka kapasitörlerinin elektrot tasarımlarında gerek endüstride gerekse akademik uygulamalarda öne çıkan şu özellikleri nedeniyle tercih edilmektedir;

- ❖ Yüksek iletkenlikleri
- ❖ Geniş yüzey alanları
- ❖ Kontrol edilebilir gözenek yapıları (kullanılan teknolojiye göre)
- ❖ Kompozit malzemelerle işlenebilme ve uyumluluk göstermeleri
- ❖ Düşük maliyetli olmaları

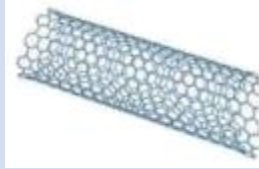
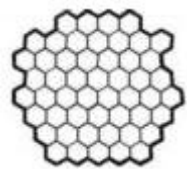
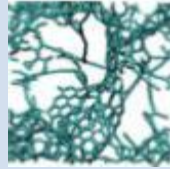
Uygun şekilde oluşturulmuş kimyasal ve fiziksel aktivasyon yöntemleri ile geniş yüzey alanına sahip karbon malzemelerin kontrollü olarak değiştirilebilen gözenek dağılımları süperkapasitör uygulamalarında elektrolit-elektrot arayüzünü belirlemektedir (Frackowiak 2007) (Frackowiak ve Beguin 2001) (Simon ve Gogotsi 2008) (Bose vd. 2012) (Liu vd. 2010).



Şekil 2.20 Gözenek tipleri (Dec, n.d.)

Şekil 2.20 bir aktif karbon granülü içerisindeki gözenek ağ yapısını göstermektedir. Adsorpsiyonun (tutunum) büyük oranda görüldüğü yer, mikro gözenek adı verilen tutunum noktalarında görülmektedir. Mezo ve makro gözenekler bu noktalara iyon taşınımında büyük rol oynamaktadır. Bununla birlikte, aktif karbon elektrot yüzeyine sahip bir elektriksel çift tabaka kapasitörü tasarlanırken, elektrot yüzeyindeki gözenek dağılımının kontrol edilebilen bir süreç sonucunda şekillenebilmesi nedeniyle, tasarımda kullanılacak elektrolit içerisindeki iyon çapı ve buna uygun gözenek dağılımı önemli birer tasarım parametresidir. Çizelge 2.2’de literatürde süperkapasitör elektrot yapı taşı olarak kullanılan bir takım malzemelerin karşılaştırmalı özellikleri paylaşılmıştır. Düşük maliyet ve hacimsel yüksek kapasitans gibi iki ana kıstas dikkate alındığında aktif karbon malzemesinin süperkapasitör uygulaması için öne çıkan ilk malzeme olduğu görülmektedir.

Çizelge 2.2 Süperkapasitörlerde kullanılan örnek elektrot malzemeleri
(Simon ve Gogotsi 2013)

<i>Kriter</i>	<i>Malzeme</i>		
	Karbon Nanotüp	Grafen	Aktif Karbon
İletkenlik	Yüksek	Yüksek	Düşük
Hacimsel Kapasitans	Düşük	Orta	Yüksek
Maliyet	Yüksek	Orta	Düşük
Yapı			

Her ne kadar aktif karbonların iletkenlik özellikleri diğer malzemelere göre geride kalıyor görünse de, yüksek kalitede elektrot üretimi sayesinde aktif karbon malzemesinin kullanımı olanaklı hale gelmektedir. Süperkapasitör endüstrisinde, elektrot inşasında bir metal akım toplayıcı⁵³ (örn. alüminyum folyo) ve bu akım toplayıcının üzerine polivinilidinden florüd (PVdF) veya politetrafloroetilen (PTFE) gibi bağlayıcı maddelerle elektrokimyasal aktif malzeme (aktif karbon gibi) tutturulur.

⁵³ Daha önce akım toplayıcı alt taş olarak ifade edilen elektrot bileşeni.

2.5.3 Ayıraçlar (Seperatörler)

Elektriksel çift tabaka kapasitörleri (süperkapasitörler) daha öncede belirtildiği gibi yüksek spesifik güce ve yüksek oranda uzun çevrim yeteneğine sahip enerji depolama bileşenleridir. Süperkapasitörler geleneksel kapasitörlerin aksine, yapısal özelliklerinin bir gereği olarak elektriksel açıdan iki elektrodu birbirinden izole edecek ve bununla birlikte elektrolit içerisindeki iyonların iki elektrot bölgesi arasında geçişini engellemeyecek bir yapıda olması gerekmektedir. Süperkapasitörlerde elde edilen spesifik güç ve buna karşılık gelen spesifik enerji büyük oranda, elektrolit ile dolmuş olan gözenekli membran (seperatör) ve gözenekli matris yapısında olan elektrodun içindeki elektrolit direncinin (rezistivitesi) dağılımına bağlı olan toplam seri direnç değerine (ESR) bağlıdır. Süperkapasitörün performansının yükseltilebilmesi için, seperatör bileşeninin, kalınlığının, ıslanabilirliğinin, gözenek yapısının ve iyonların sınırlayıcı molar iletkenliğinin optimize edilmesi gerekmektedir (Tönurist vd. 2012). Bugün ticari olarak kolaylıkla erişilebilir olan seperatör bileşenleri daha çok bataryalar için geçerli olan gereksinimlere uygunluk göstermektedir. Bu nedenle süperkapasitörlerin performans gereksinimlerine uygun bir seperatörün geliştirilmesi önem arz etmektedir. Organik elektrolitlerin kullanıldığı elektriksel çift tabaka kapasitörlerinde polimer veya kâğıt seperatör uygulaması geçerli iken, sulu elektrolitlerin kullanıldığı bir süperkapasitörde cam yününden üretilmiş seperatörler tercih edilmektedir (Adrian Schneuwly, Roland Gallay, 2000).

Kerli Tönurist ve çalışma ekibinin yaptığı bir çalışmanın amacı, seperatör (membran) karakteristiklerinin elektriksel çift tabaka performansına olan etkisini araştırmak üzere olup, bu çalışma kapsamında hazır ürünler olan selüloz (TF4425), poliprofilen (Celgrad 2400) kullanarak ve elektro lif çekim yöntemi (electrospinning) ile polivinilidınflorüd malzemesinden membran üretimi yaparak farklı türde ve morfolojilerde seperatör malzemeleri hazırlamışlardır. Bu farklı gözenek yapılarındaki lifli seperatörler, birbiri ile tamamen özdeş mikrogözenekli iki elektrot arasında, 1M derişimli asetonitril içinde $(C_2H_5)_3CH_3NBF_4$ elektrolit kullanılarak dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektrometresi yöntemleri ile test edilmiştir. Yapılan araştırma neticesinde,

süperkapasitörlerde spesifik enerji⁵⁴ değerlerinin seperatör malzemesinin türünden ziyade daha çok elektrot malzemesinin özelliğine bağlı olduğu saptanmıştır. Ancak bununla birlikte, spesifik güç⁵⁵ değerinin belirgin ölçüde kullanılan seperatör malzemesinin parametrelerine bağlı olduğu görülmüştür (Tönurist vd. 2012). Çizelge 2.3'te farklı malzeme türlerinde hazırlanmış seperatörlere ait parametre değerleri paylaşılmıştır.

Çizelge 2.3 Elektriksel çift tabaka kapasitörleri membran/seperatörleri için gaz hali karakteristikleri (Simon vd. 2008)

Membran/Seperatör Malzemesi	Kimyasal Kompozisyonu	d (μm)	ρ (g/cm^3)	S_{BET} (m^2/g)	r_{av} (nm)	V_{tot} (cm^3/g)
TF4425	C	25	0.440*	19.7	2.0	0.020
TF4030	C	30	0.400*	16.4	3.5	0.029
TF4530	C	30	0.450*	10.7	3.6	0.019
Celgrad 2004	PP	25	0.561	463	2.3	0.529

d : Membran kalınlığı

V_{tot} : Toplam gözenek voltajı

ρ : Membran yoğunluğu

C : Selüloz

S_{BET} : BET⁵⁶ yüzey alanı

PP : Polipropilen

r_{av} : Ortalama gözenek yarıçapı

* : Üreticiden edinilen bilgi

2.5.4 Akım toplayıcı

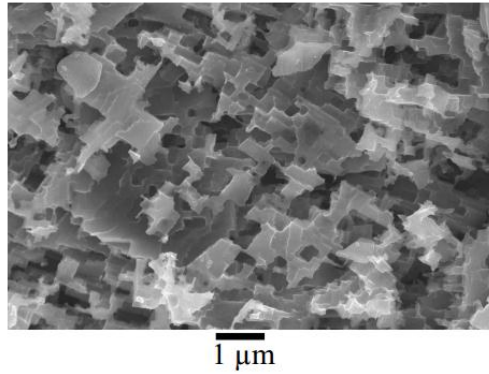
Elektrokimyasal çift tabaka kapasitörleri yüksek elektrik gücü sağlayan bileşenler olmaları nedeniyle iç dirençleri oldukça önem arz etmekte ve mümkün olduğunca düşük seviyelerde tutulması gerekmektedir. Özellikle dikkat edilmesi gereken nokta akım toplayıcı ve aktif malzeme (aktif karbon vs.) arasındaki kontak direncidir. Organik

⁵⁴ Spesifik enerji ile ifade edilmek istenen, enerji yoğunluğu yani birim kütle veya hacim başına enerji miktarıdır.

⁵⁵ Spesifik güç ile ifade edilmek istenen daha önce tanımlanmış olan güç yoğunludur. Yani birim hacim başına belirli bir süre zarfında transfer edilen enerji miktarıdır.

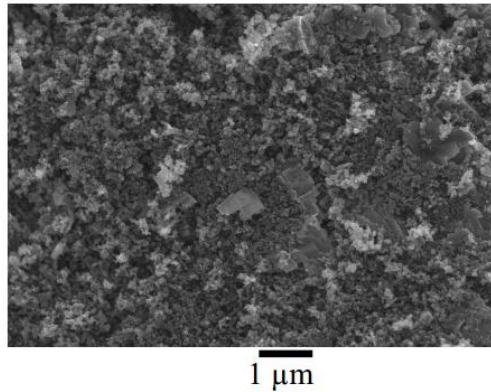
⁵⁶ BET teorisi: Brunauer–Emmett–Teller teorisi, katı haldeki bir malzemenin sahip olduğu yüzey alanını bulabilmek için malzeme yüzeyine gaz moleküllerinin fiziksel tutunmasını esas alan yöntemdir.

elektrolit kullanılan elektrokimyasal kapasitörlerde yüzey işlemine tabii tutulmuş alüminyum folyo veya örgü akım tolayıcı malzemeler kullanılmaktadır (Simon ve Gogotsi 2008). Al akım tolayıcının yüzeyinin işlenmesi akım tolayıcı ile aktif malzeme arayüzündeki kontak direncinde azalmaya sebep olduğu görülmüştür. Söz konusu yüzey işlemi iki aşamalı bir işlemdir. İlk adımda Al folyo kimyasal olarak 80°C sıcaklıkta asidik ortamda asitle oyularak ardından 1 M derişimli sodyum hidroksit (NaOH) ile yağından ayrıştırılır. Bu adım alüminyum yüzeyinde şekil 2.21’de görüldüğü gibi bir gözenekli yapı oluşturur.



Şekil 2.21 Asit ile oyulmuş bir Al folyo yüzeyinin SEM görüntüsü (Portet vd. 2004)

İkinci aşamada ise alüminyum folyo yüzeyi sol-jel yöntemi ile iletken karbon içerikli bir malzeme ile kaplanır. Şekil 2.22’de yüzey kaplaması sonrası Al folyoyu göstermektedir.



Şekil 2.22 Yüzeyi karbon içerikli malzeme ile kaplanan Al folyonun SEM görüntüsü (Portet vd. 2004)

2.6 Süperkapasitörlerde Gözenek Büyüklüğünün Kapasitansa Etkisi

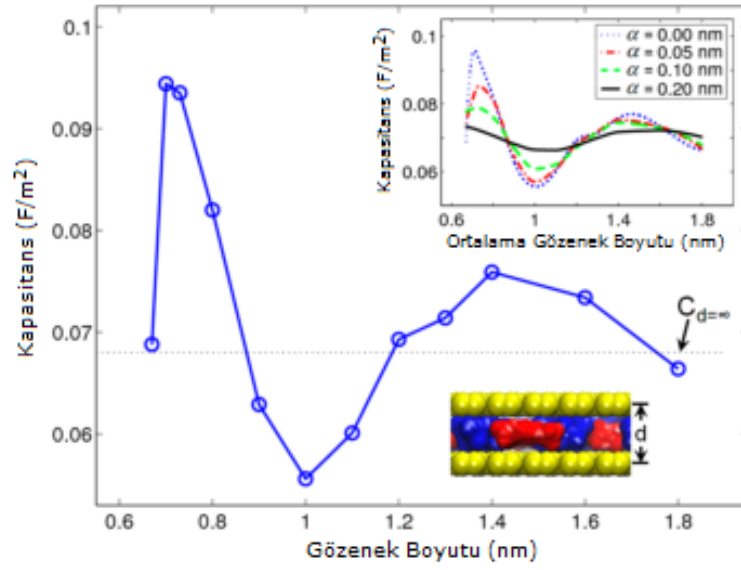
Süperkapasitörlerin performansı elektrolit-elektrot arayüzeyinde oluşan elektriksel çift tabaka ile tayin edilir (Feng vd. 2013). Guang ve ekibi, süperkapasitörlerdeki enerji depolama mekanizmasının anlaşılabilmesi için, oda sıcaklığındaki iyonik sıvıların kullanıldığı karbon esaslı süperkapasitörlerin kapasitif davranışlarını incelemek üzere moleküler dinamik benzetimleri yapmış ve gözenekli süperkapasitörlerin performansının uygulanan voltaj ile iyon/gözenek büyüklüğü arasındaki bir ilişkiye dayandığını ortaya koymuştur. En genel endohedral⁵⁷ süperkapasitör elektrot malzemeleri, aktif karbon veya karbürden türetilmiş karbonlar gibi çok yüksek spesifik yüzey alanına ve dolayısıyla yüksek enerji yoğunluğu sağlayan gözenekli karbon yapılarıdır.

Karbür türevi karbon veya aktif karbon malzemelerin aprotik⁵⁸ asetonitril çözücü içindeki tetraetilamonyum tetrafloroborat ([TEA][BF₄]) gibi organik bir elektrolit ile mikro gözenekli karbonun gözenek boyutunun düşürülmesi, 1 nm'den daha düşük gözenek büyüklüğünde kapasitansın arttığını ortaya koymuştur (Feng vd. 2013). Benzer sonuçlar deneysel olarak karbon süperkapasitörler için potasyum hidroksit (KOH) gibi sulu elektrolitlerle de gözlenmiştir. 1-etil-3-metilimidazolyum bis(triflorometilsülfonil)imid ([emim][Tf₂N]) gibi oda sıcaklığındaki iyonik bir sıvının elektrolit olarak kullanıldığı deneyde, Largeot ve ekibi 0.65-1.1 nm büyüklüğü arasındaki gözenek boyutlarında kapasitansın önemli bir artış gözlemlemiş ve kapasitansın en yüksek değerini 0.7 nm'lik gözenek boyutunda kaydetmişlerdir (Largeot vd. 2008).

⁵⁷ Gözenek yapısının sıfır veya negatif yüzey eğimi gösterdiği varsayılan karbon esaslı süperkapasitör elektrot malzemesidir.



⁵⁸ Aprotik: Protonu bulunmayan, protonsuz anlamındadır.

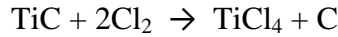


Şekil 2.23 Gözenek boyutunun kapasitansa etkisi (Feng vd. 2013)

Şekil 2.23’de görüldüğü üzere, 0.67 nm’den 1.8 nm’ye olan geniş bir gözenek boyutu aralığında ve yaklaşık olarak uygulanan 1.4 V’luk potansiyel altında, yarık şeklindeki mikrogözeneklerin kapasitansının gözenek büyüklüğüne bağlı olarak dalgalandığı gözlenmiştir. Özellikle, kapasitans-gözenek büyüklüğü eğrisinin ilk tepe değerinde, gözenek büyüklüğünün 1.0 nm’den 0.7 nm’ye düştüğü noktada kapasitans artışı görülmekte ve bu sonuç Gogotsi ve ekibinin deneysel gözlemleri ile uyumluluk göstermektedir (Chmiola vd. 2006) (Largeot vd.2008) (Lin vd.2009). Kapasitans değeri iyon büyüklüğüne benzer bir şekilde 0.7nm gözenek boyutunda maksimuma ulaşmakta, ardından gözenek büyüklüğü azaldıkça kapasitans değeri de azalmaktadır. Bu sonuç aynı elektrolit ile gözenekli karbon süperkapasitörlerinin deneysel sonuçları ile uyumaktadır. Guang ve ekibinin yapmış olduğu moleküler dinamik benzetim çalışma neticesinde bir diğer göze çarpan nokta ise, kapasitans-gözenek büyüklüğü eğrisinde 1.0-1.8 nm gözenek boyutu aralığında gözlenen ikinci bir kapasitans tepe değeridir. Gözenek büyüklüğünün 1.4nm olduğu değerinde gözlenen bu kapasitans artışı, sadece oldukça dar bir gözenek boyutu dağılımının modellenmesi sırasında elde edilmiş ancak deneysel olarak henüz doğrulanmamıştır.

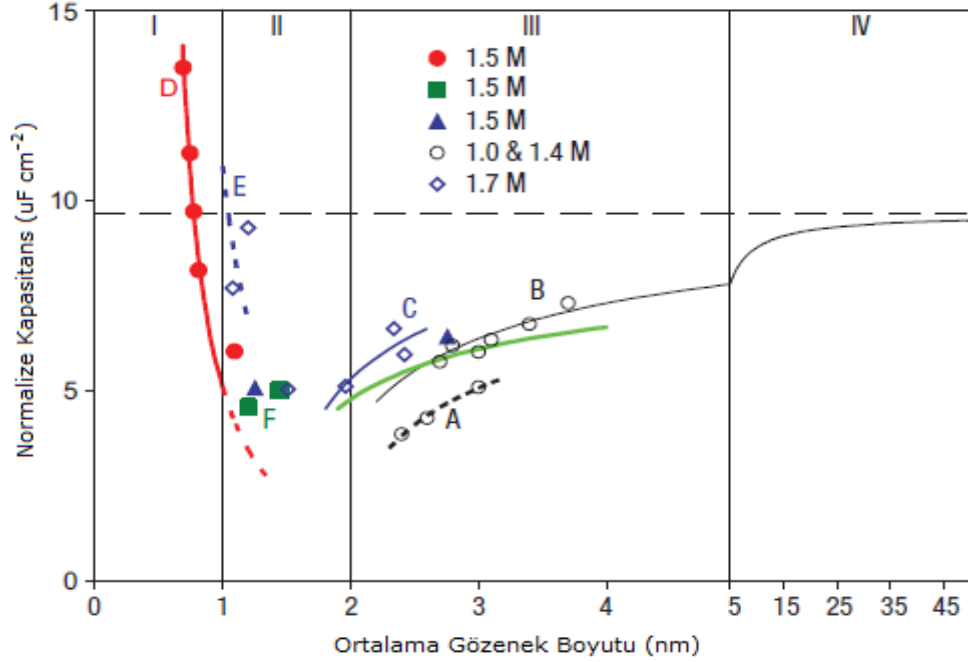
Guang ve ekibinin gerçekleştirdiği moleküler dinamik benzetim çalışmasını destekler yönde, Salitra ve ekibi aktif karbon kullandığı deneylerinde, iyonların çözücünden kısmi arınmasının 2nm'den küçük gözeneklerin (mikrogözeneklerin) kapasitansa katkı sağlayacağını önermiştir. Yüksek miktarda mikro gözenek barındıran mezo gözenekli karbonun, çözücünden arınmış iyonların toplam kapasitans artışında etkin rol aldığı düşünülmektedir Mikrogözenekler için organik elektrolit bulunan ortamda 120 F/g ve 80 F/g gibi yüksek kapasitans değerleri saptanmıştır (Salitra vd. 2000). Bununla beraber, Raymundo-Pinero ve ekibi, kömür tabanlı mikro gözenekli aktif karbon malzeme kullanarak yaptıkları çalışmada, en yüksek kapasitans değerini 0.7 nm ve 0.8 nm büyüklüğündeki gözenek boyutlarında sulu ve organik elektrolitler için gözlemlemiştir (Raymundo-Pinero vd. 2006).

Elektrolit ortamındaki moleküller ile çevrelenmiş olan iyonların boyutundan daha küçük olan mikrogözenek yapısının kapasitansa olan etkisini daha somut bir şekilde ortaya koymak adına, aktif elektrot malzemesi olarak karbür türevi karbonun kullanıldığı deney incelenebilir. Bu gözenekli karbon yapısı aşağıdaki kimyasal reaksiyon tepkimesi neticesinde karbür yapısından metalin yüksek sıcaklıkta işlenmesi ile elde edilmektedir.



Bu kimyasal tepkime sırasında Ti, TiC yapısından ayrılarak karbon atomları amorf yapıda kendiliğinden sp^2 bağ yapısı ile sıralanırlar. Bu amorf karbon yapısındaki gözenek büyüklüğü, klorlama sıcaklığı ve diğer birtakım süreç parametrelerinin kontrol edilmesi ile hassasiyetle ayarlanabilir. Bu malzeme, 1M derişimli asetonitril çözücü içindeki tetraetilamonyum tetrafloroborat elektroliti içinde mikrogözeneklerin enerji depolama yeteneğinin anlaşılması için kullanılmıştır. Şekil 2.24'de görüleceği üzere, gözenek boyutu küçülme gösterdikçe (1nm değerine kadar) normalize kapasitans değeri azalma göstermektedir. 1nm gibi kritik bir değer altındaki gözenek boyutunda (gözenek boyutu iyon büyüklüğüne yaklaştığında) kapasitans değeri keskin bir artış göstermektedir. Bu elektrolit içindeki moleküllerce çevrelenmiş olan iyonların büyüklükleri katyonlar için 1.3 nm ve anyonlar için 1.16 nm'dir (Simon ve Gogotsi 2008). Çevrelenmiş olan bu iyonların etrafındaki çözücü molekül katmanının kısmen ya

da tamamen ortadan kalktığı durumda iyonların söz konusu mikro gözeneklere nüfuz ederek kapasitansta artışa neden oldukları düşünülmektedir. Sonuç olarak, gözenekli elektrot yapısının gözenek dağılımının hassas kontrolü yüksek performanli süperkapasitör tasarımı için oldukça önemli olduğu söylenebilir.

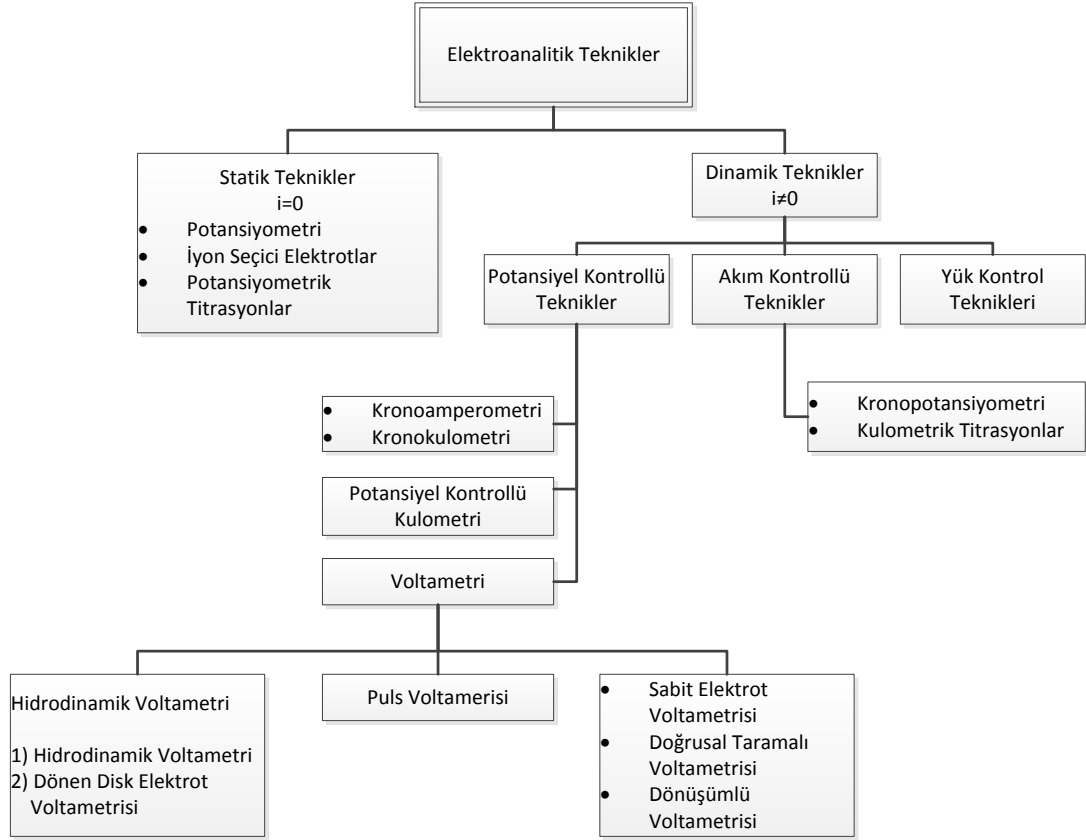


Şekil 2.24 Farklı karbon numuneleri için gözenek boyutu ve normalize kapasitans eğrisi (Simon ve Gogotsi 2008)

2.7 Süperkapasitör Performans Karakteristiği Tayini

Elektrokimyasal tekniklerde, elektrot-çözelti sistemine uygulanan bir elektriksel potansiyelin verdiği cevap daha çok akım olarak ortaya çıkar ve sistemin özellikleri hakkında bilgi verir. Hemen hemen bütün elektrokimyasal tekniklerde potansiyel, akım ve zaman parametreleri bulunur. Bu parametrelere tekniğin adında yer verilir. Örneğin, voltametri tekniği adı verilen teknikte, potansiyel-akım parametrelerinden teknik hakkında kabaca bilgi edinilebilir. Elektroanalitik tekniklerin çok çeşitli sınıflandırılmaları bulunur. En yaygın olarak kabul edilen sınıflandırma Şekil 2.25'de gösterilmiştir. Şekildeki kırılımda görüldüğü gibi elektroanalitik metodlar genelde net akımın sıfır olduğu denge durumundaki statik ve denge durumundan uzakta net akımın sıfırdan farklı gözlemlendiği dinamik metodlar olmak üzere ikiye ayrılır. Tekniklerin çok

büyük bir kısmında bir akımın varlığı gözlenir ve bunlar çoğunlukla potansiyel kontrollü veya akım kontrollüdür. Potansiyel ve akımın kontrol edildiği tekniklerde bu parametreler büyük genlikli veya küçük genlikli olarak uygulanır. Büyük genlikli teknikler diğerlerine göre daha yaygın olarak kullanılanlardır.



Şekil 2.25 Elektroanalitik tekniklerin sınıflandırılması

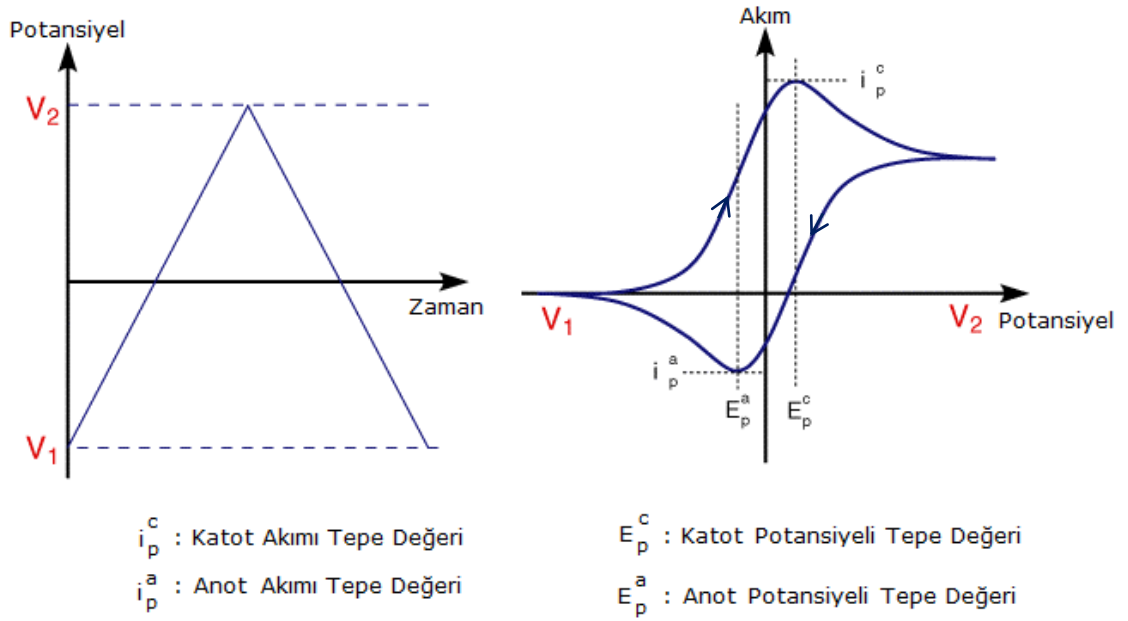
Elektrokimyasal metodların diğer analitik metodlara göre avantajları;

- ❖ Maliyetinin düşük olması
- ❖ Seçici olması
- ❖ Çok az miktarda numune ile çalışılabilmesi
- ❖ Alt tayin sınırının düşük olması
- ❖ Doğrusallık aralığının geniş olması
- ❖ Çok farklı elektrotlar ile çalışılabilmesidir

Voltametri, elektrot potansiyelinin değişmesi ile elektroanalitik hücreden geçen akımın ölçülmesine dayanan elektroanalitik tekniklerin genel adıdır. Voltametrde deneyler üçlü elektrot sisteminde gerçekleşir. Potansiyeli değişen elektrot, çalışma elektrodu adını alır. Voltametrde çok çeşitli çalışma elektrotları kullanılır. Bu elektrotlar; camı karbon, platin, altın, nikel, grafit, civa vb. elektrotlardır. Çalışma elektrodu üzerinde maddelerin indirgenmesinden dolayı oluşan akıma katodik akım, yükseltgenmesinden dolayı oluşan akıma anodik akım denir.

2.7.1 Dönüşümlü voltametri

İletken bir maddeyi içeren durgun bir çözeltide bir çalışma elektroduna zamanla doğrusal olarak artan bir potansiyel uygulandığında akım-potansiyel eğrisinin bir tepe değere (i_p^c) çıktığı görülür. Bu uygulamada potansiyel taraması Şekil 2.26'da görüldüğü gibi ileri yönde belirli bir potansiyel değerine ulaştıktan sonra yine doğrusal olarak azalacak biçimde ters çevrilirse bu tekniğe dönüşümlü voltametri adı verilir. Dönüşümlü voltametrde ileri ve geri yöndeki potansiyel tarama hızları aynı tutulabildiği gibi, istenildiğinde farklı tarama hızları/oranları da kullanılabilir. Ayrıca ileri ve geri yöndeki tarama bir kez yapılabildiği gibi, birçok kez de yapılabilir.



Şekil 2.26 Lineer dönüşümlü potansiyel taraması (Anonymous 2015f)

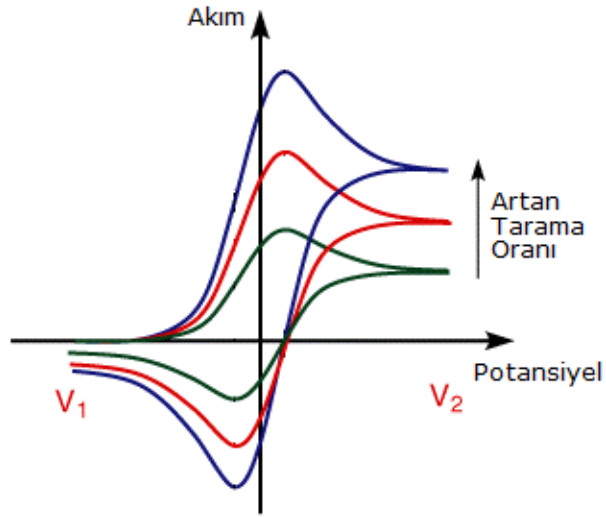
Elektroda hızlı bir potansiyel taraması uygulandığı zaman, potansiyel standart indirgenme potansiyeli değerine yaklaşır ve madde indirgenmeye başlar. Potansiyel negatif değerlere ulaştıkça elektrot yüzeyindeki maddenin indirgenme hızı ve buna bağlı olarak da daha fazla madde indirgeneceğinden akım değeri artar. İndirgenme hızı arttıkça akımı, elektrot yüzeyine difüzyonla gelen madde miktarı kontrol etmeye başlar. Difüzyon tabakası zamanla kalınlaşacağı için difüzyon hızı ve dolayısıyla akım azalır. Şekil 2.27’de dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak elde edilen voltamogramda akım-potansiyel ilişkisi gösterilmiştir.

Dönüşümlü voltametri tekniğinde, tarama hızı değiştirilerek tepe değer yüksekliklerinin tarama hızı ile değişiminden adsorpsiyon, difüzyon ve elektron aktarım sayısına eşlik eden kimyasal reaksiyon olaylarının var olup olmadığı ve eğer varsa büyüklüğü belirlenebilir. Ayrıca ileri ve geri tarama piklerinden reaksiyon mekanizması hakkında fikir edinilip, kinetik veriler elde edilebilir. Dönüşümlü voltametri birçok alanda kullanılır.

Bu tekniğin kullanım alanlarını;

- Kantitatif analizler,
- Yüzey modifikasyonu,
- Elektrot reaksiyonlarının kinetiklerinin incelenmesi,
- Çeşitli fizikokimyasal sabitlerin bulunması (D , n , i , K , E , α gibi),
- Adsorpsiyon olaylarının incelenmesi,
- Elektrot reaksiyonlarının mekanizmalarının incelenmesi,
- Kompleks yapıların belirlenmesi

olarak sıralanabilir.



Şekil 2.27 Dönüşümlü voltametri tekniğinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi (dönüşümlü voltamogram) (Anonymous 2015f)

2.7.2 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi

Bir devredeki bütün toplam dirence empedans adı verilir. Empedans spektroskopisi elektrokimyasal sistemleri ve yöntemleri araştırmak için etkili bir tekniktir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi elektrokimyasal tekniklerden farklı olarak, hem hacim araştırmalarında hem de dakikalardan mikrosaniyelere uzanan zaman sabitleriyle bağlantılı arayüzey işlemlerinde kullanılabilir. Ayrıca empedans

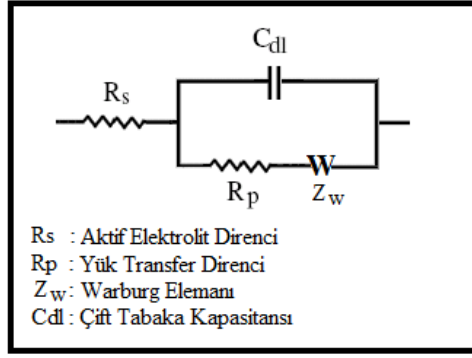
metodu denge veya sabit halde küçük boyutta bir dalga sinyali ölçülen elektrokimyasal hücrenin pertürbasyonuna dayanmaktadır. Pertürbasyon uygulanan potansiyel, uygulanan akım veya hidrodinamik elektrotlarda konveksiyon hızı gibi parametrelerin geniş bir aralığı olabilir. Bu tekniğin temel avantajı pertürbasyonlar (değişimler), yeterince küçük olduğu sürece cevabın yaklaşık olarak doğrusal olmasıdır (Bard ve Faulkner 2001). Empedans temelde yüksek frekanslar uygulandığında kapasitans ve indüktif değişikliklerden etkilenen direncin ölçümüne dayanmaktadır. Elektriksel direnç, bir devre elemanının elektriksel akıma karşı gösterdiği dirençtir. Empedans ile direnç arasındaki benzerlik; empedans'da direnç gibi elektriksel akıma karşı bir devrenin direnç göstermesi ile ölçülen bir değerdir. Dirençten farkı ise; ideal direncin sahip olduğu basit özellikler ile sınırlandırılmamasıdır. Eşdeğer devre elemanına bağlı olarak üçlü elektrot sisteminde, en az üç tane değere ihtiyaç vardır. Bunlar;

- ❖ Referans elektrot ile çalışma elektrodu arasında kalan elektrolit çözeltinin direnci (R_s),
- ❖ Çift tabaka kapasitansı C_{dl} ,
- ❖ Faradaik empedans olarak adlandırılan yük transfer impedansı (Z_w)

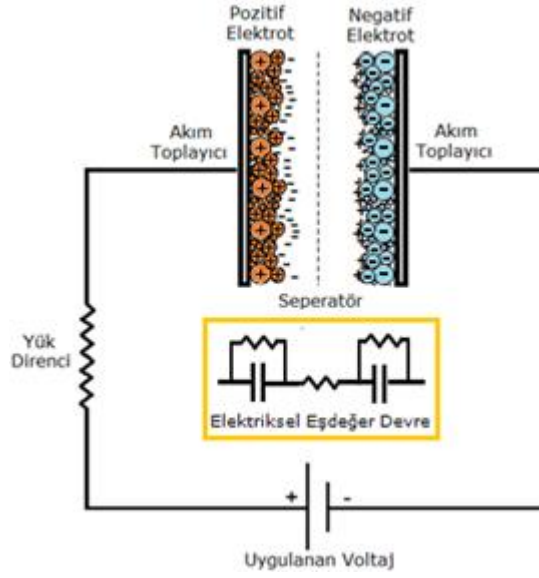
olarak sıralanabilir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisinin verilerinin doğru olup olmadığı, denk olabileceği düşünülen bir elektriksel devre ile özdeşleştirilmek suretiyle kontrol edilir. Model devrelerde yaygın olarak bulunan başlıca devre elemanları;

- ❖ Dirençler (Örneğin; ortamdaki çözelti direnci),
- ❖ Kapasitörler,
- ❖ İndüktörlerdir.

Elektrokimyasal empedans spektroskopisinin en basit devresi Randles devresidir. Çözelti direnci, bir çift tabaka kapasitörü, bir yük transfer veya polarizasyon direncine ve Warburg elemanı adı verilen spesifik bir elektrokimyasal difüzyon elemanına sahiptir. Şekil 2.28 ve Şekil 2.29'da elektrik çift tabaka kapasitörüne ait elektriksel eş değer devre görülmektedir.



Şekil 2.28 Randles devresinin şematik gösterimi (Anonymous 2007)



Şekil 2.29 Elektriksel çift tabaka kapasitörü eşdeğer devresi

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

Çalışmanın başlığında belirtildiği üzere elektrot malzemesi olarak aktif karbon ve grafenin kullanıldığı bir süperkapasitör elektrot çiftinin, çözücüsü su olan H₂SO₄ ve KOH çözeltileri ile COMSOL Multiphysics programı kullanılarak benzetimleri yapılacaktır. Elektrokimyasal hücre tasarımı, kullanılacak malzemelerin farklı kombinasyonlarını kapsayacak şekilde gerçekleştirilerek benzetim çeşitliliği çizelge 3.1’de belirtildiği gibi sağlanacaktır. Grup-I benzetim çalışmasında süperkapasitörlerin deşarj eğrileri, Grup-II benzetim çalışmasında bir NiMH bataryanın deşarj eğrisi, Grup-III benzetim çalışmasında elektrik çift tabaka dağılımı, Grup-IV benzetim çalışmasında Benzetim-I için dönüşümlü voltametri ve Grup-V benzetim çalışmasında ise elektrokimyasal empedans spektroskopisi irdelenmiştir.

Çizelge 3.1 Elektrokimyasal hücre tasarım ve benzetim durum tablosu

Grup	Elektrolit	Elektrot Malzemesi	Benzetim Numarası
I	H ₂ SO ₄	Aktif Karbon	Benzetim-1
	H ₂ SO ₄	Grafen	Benzetim-2
	KOH	Aktif Karbon	Benzetim-3
	KOH	Grafen	Benzetim-4
II	KOH	MH & NiOHO-O	Benzetim-5
III	H ₂ SO ₄	Aktif Karbon	Benzetim-6
IV	H ₂ SO ₄	Aktif Karbon	Benzetim-7
V	KOH & H ₂ SO ₄	Aktif Karbon& Grafen	Benzetim-8

Toplam dört farklı benzetim için hazırlanan modelde kullanılacak olan aktif karbon ve grafen nano malzemeler US Research Nanomaterials INC. tarafından üretilen malzemeler olup, aktif karbon için detaylı teknik veriler EK 1’de, grafen için detaylı bilgiler ise EK 2’de paylaşılmıştır. Sülfürik asit (H₂SO₄) çözeltisi için kullanılan teknik veriler, Derek G. LEAIST tarafınca yapılan çalışma (Leaist, 1984) kapsamında sülfürik

asidin sulu çözeltilerinde konsantrasyon değerine bağlı difüz katsayıları dikkate alınarak kullanılmıştır. Diğer elektrolit malzemesi olan potasyum hidroksit için kullanılan veriler, 2013 yılında yapılan bir çalışmadan yararlanılmıştır (Jinli vd. 2013).

Her benzetim durumu için, COMSOL Multiphysics ortamında oluşturulan modelde kullanılmak üzere parametre ve değer bilgileri ilgili paragraflarda paylaşılmıştır. Yukarıda ifade edilen farklı malzeme çeşitlendirmelerine dayalı benzetim çalışmalarından elde edilecek neticelerin kıyaslanarak mukayese edilebilmesine yardımcı olması amacıyla, yine COMSOL Multiphysics benzetim programı kullanılarak modellenmiş bir NiMH batarya verileri paylaşılmıştır. Söz konusu modele ait detaylı bilgi Bölüm 4.1’de paylaşılmış olup kısaca ifade etmek gerekirse, tam dolu bir NiMH bataryanın 3 A/m² ve 30 A/m² deşarj rejimlerindeki performans karakteristiklerini irdelemekte ve benzetim parametreleri çizelge 3.6’da belirtildiği gibidir.

3.1.1 Benzetim-1 malzeme özellikleri

Modellenecek ilk elektrokimyasal hücrede kullanıldığı varsayılan elektrot malzemesi EK 1’de özellikleri detaylı bir şekilde paylaşılan US1074 üretici parça numaralı aktif karbon malzemesi olup elektrot için ise sulu sülfirik asit çözeltisi öngörülmüştür. Modelde kullanılan ve öne çıkan parametre listesi çizelge 3.2’de varsayılan değerleri ile birlikte belirtilmiştir.

Çizelge 3.2 Benzetim-1 için parametre listesi

Sembol	Değer	Açıklama
L_neg	200 [um]	Negatif elektrot kalınlığı
L_sep	250 [um]	Elektrolit bölgesinin kalınlığı
L_pos	200 [um]	Pozitif elektrot kalınlığı
dlnfdlnc	2	Konsantrasyona bağımlı aktivite
sigma_1	92 [S/m]	Elektrolit İletkenliği
D1	3.75e-9 [m ² /s]	Elektrolit difüzyon sabiti

Çizelge 3.2 Benzetim-1 için parametre listesi (devam)

rho	1.263e3 [kg/m ³]	Elektrolit çözelti yoğunluğu
sigma_s_neg	0.2 [S/cm]	Negatif elektrot iletkenliği
sigma_s_pos	0.2 [S/cm]	Pozitif elektrot iletkenliği
r_neg	1.5 [um]	Negatif elektrot parçacık yarıçapı
r_pos	2.5e-6 [m]	Pozitif elektrot parçacık yarıçapı
T	298 [K]	Operasyonel sıcaklık seviyesi
cl_init	5 [mol/dm ³]	Elektrolit ilk konsantrasyon değeri
M_H	1.0079 [g/mol]	Hidrojen molar ağırlığı
M_SO4	96.0626 [g/mol]	Anyon molar ağırlığı
M_H2O	18 [g/mol]	Çözücü molar ağırlığı
C1	40 [mA/cm ²]	1 saat için öngörülen deşarj akımı
cl_ref	6.91 [mol/dm ³]	Elektrolit tuzu için referans konsantrasyon
c0_ref	5e4 [mol/m ³]	Çözücü için referans konsantrasyon
Cap	$(\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot SA) / (\lambda D + \lambda S)$	Kapasitans
epsilon_0	8.854187817e-12 [F/m]	Vakumlu ortamın elektriksel geçirgenliği
SA	1400 [m ² /g]	Elektrot yüzey alanı
epsilon_r	100 [F/m]	Elektrolit elektriksel geçirgenlik katsayısı
lambdaD	$\sqrt{(\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot RT) / (2 \cdot Z^2 \cdot F_{const}^2 \cdot cl_{ref})}$	Debye mesafesi
lambdaS	$\delta \cdot \lambda D$	Stern mesafesi
delta	0.4	Stern mesafesi katsayısı (boyutsuz)
RT	$R_{const} \cdot T$	Gaz sabiti sıcaklık çarpımı
Z	1	Yük

3.1.2 Benzetim-2 malzeme özellikleri

Modellenecek ikinci elektrokimyasal hücrede kullanıldığı varsayılan elektrot malzemesi EK 2’de özellikleri detaylı bir şekilde paylaşılan US1059 üretici parça numaralı grafen malzemesi olup elektrot için ise yine sulu sülfirik asit (H₂SO₄) çözeltisi öngörülmüştür. Modelde kullanılan ve öne çıkan parametre listesi çizelge 3.3’de varsayılan değerleri ile birlikte belirtilmiştir.

Çizelge 3.3 Benzetim-2 için parametre listesi

Sembol	Değer	Açıklama
L_neg	200 [um]	Negatif elektrot kalınlığı
L_sep	250 [um]	Elektrolit bölgesinin kalınlığı
L_pos	200 [um]	Pozitif elektrot kalınlığı
dlnc	2	Konsantrasyona bağımlı aktivite
sigma_l	92 [S/m]	Elektrolit iletkenliği
Dl	3.75e-9 [m ² /s]	Elektrolit difüzyon sabiti
rho	1.263e3 [kg/m ³]	Elektrolit çözelti yoğunluğu
sigma_s_neg	0.0004 [S/cm]	Negatif elektrot iletkenliği
sigma_s_pos	0.0004 [S/cm]	Pozitif elektrot iletkenliği
alpha_a_neg	0.90	Negatif elektrot için anodik transfer sabiti
alpha_a_pos	0.10	Pozitif elektrot için anodik transfer sabiti
alpha_c_neg	0.70	Negatif elektrot için katodik transfer sabiti
alpha_c_pos	0.074	Pozitif elektrot için katodik transfer sabiti
r_neg	3 [um]	Negatif elektrot partikül yarıçapı
r_pos	3e-6 [m]	Pozitif elektrot partikül yarıçapı
T	298 [K]	Operasyonel sıcaklık seviyesi
cl_init	5 [mol/dm ³]	Elektrolit ilk konsantrasyon değeri
M_H	1.0079 [g/mol]	Hidrojen molar ağırlığı
M_SO4	96.0626 [g/mol]	Anyon molar ağırlığı
M_H2O	18 [g/mol]	Çözücü molar ağırlığı
C1	40 [mA/cm ²]	1 saat için öngörülen deşarj akımı
cl_ref	6.91 [mol/dm ³]	Elektrolit tuzu referans yoğunlaşma
c0_ref	5e4 [mol/m ³]	Çözücü için referans konsantrasyon
Cap	$(\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot SA) / (\lambda_D + \lambda_S)$	Kapasitans
epsilon_0	8.854187817e-12 [F/m]	Vakumlu ortamın elektriksel geçirgenliği
SA	800 [m ² /g]	Elektrot yüzey alanı
epsilon_r	100 [F/m]	Elektrolit elektriksel geçirgenlik katsayısı
lambdaD	$\sqrt{\epsilon_0 \cdot RT / (2 \cdot Z^2 \cdot F_{const}^2 \cdot cl_{ref})}$	Debye mesafesi
lambdaS	$\delta \cdot \lambda_D$	Stern mesafesi
delta	0.4	Stern mesafesi katsayısı (boyutsuz)
RT	$R_{const} \cdot T$	Gaz sabiti sıcaklık çarpımı
Z	1	Yük

3.1.3 Benzetim-3 malzeme özellikleri

Modellenecek üçüncü elektrokimyasal hücrede kullanıldığı varsayılan elektrot malzemesi EK 1’de özellikleri detaylı bir şekilde paylaşılan US1074 üretici parça numaralı aktif karbon malzemesi olup elektrot için ise potasyum hidroksit (KOH) baz çözeltisi öngörülmüştür. Modelde kullanılan ve öne çıkan parametre listesi çizelge 3.4’de varsayılan değerleri ile birlikte belirtilmiştir.

Çizelge 3.4 Benzetim-3 için parametre listesi

Sembol	Değer	Açıklama
L_neg	200 [um]	Negatif elektrot kalınlığı
L_sep	250 [um]	Elektrolit bölgesinin kalınlığı
L_pos	200 [um]	Pozitif elektrot kalınlığı
dlnfdlnc	2	Konsantrasyona bağımlı aktivite
sigma_l	65 [S/m]	Elektrolit İletkenliği
Dl	7.5e-6 [m^2/s]	Elektrolit difüzyon sabiti
rho	1.29e3 [kg/m^3]	Elektrolit çözelti yoğunluğu
sigma_s_neg	0.2 [S/cm]	Negatif elektrot iletkenliği
sigma_s_pos	0.2 [S/cm]	Pozitif elektrot iletkenliği
alpha_a_neg	0.90	Negatif elektrot için anodik transfer sabiti
alpha_a_pos	0.10	Pozitif elektrot için anodik transfer sabiti
alpha_c_neg	0.70	Negatif elektrot için katodik transfer sabiti
alpha_c_pos	0.074	Pozitif elektrot için katodik transfer sabiti
r_neg	3 [um]	Negatif elektrot partikül yarıçapı
r_pos	3e-6 [m]	Pozitif elektrot partikül yarıçapı
T	298 [K]	Operasyonel sıcaklık seviyesi
cl_init	5 [mol/dm^3]	Elektrolit ilk konsantrasyon değeri
M_K	39.1 [g/mol]	Potasyum molar ağırlığı
M_OH	17 [g/mol]	Anyon molar ağırlığı
M_H2O	18 [g/mol]	Çözücü molar ağırlığı
C1	40 [mA/cm^2]	1 saat için öngörülen deşarj akımı
cl_ref	6.91 [mol/dm^3]	Elektrolit tuzu için referans konsantrasyon
c0_ref	5e4 [mol/m^3]	Çözücü için referans konsantrasyon
Cap	$(\epsilon_0 * \epsilon_r * SA) / (\lambda D + \lambda S)$	Kapasitans
epsilon_0	8.854187817e-12 [F/m]	Vakumlu ortamın elektriksel geçirgenliği

Çizelge 3.4 Benzetim-3 için parametre listesi(devam)

SA	800 [m ² /g]	Elektrot yüzey alanı
epsilon_r	100 [F/m]	Elektrolit elektriksel geçirgenlik katsayısı
lambdaD	$\sqrt{\epsilon_0 \cdot RT / (2 \cdot Z^2 \cdot F_{\text{const}}^2 \cdot c_{\text{l_ref}})}$	Debye mesafesi
lambdaS	delta * lambdaD	Stern mesafesi
delta	0.4	Stern mesafesi katsayısı (boyutsuz)
RT	R_const * T	Gaz sabiti sıcaklık çarpımı
Z	1	Yük

3.1.4 Benzetim-4 malzeme özellikleri

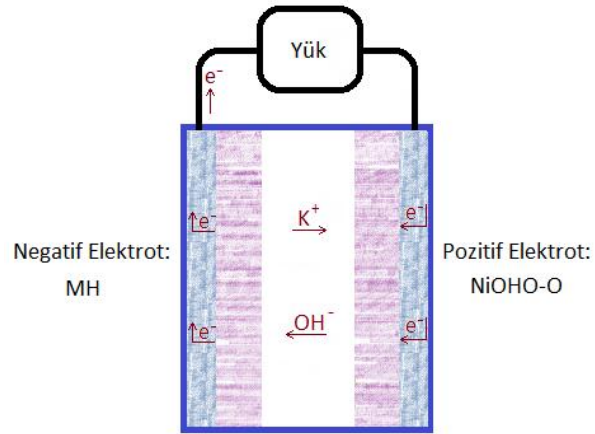
Modellenecek dördüncü elektrokimyasal hücrede kullanıldığı varsayılan elektrot malzemesi EK 2’de özellikleri detaylı bir şekilde paylaşılan US1059 üretici parça numaralı grafen malzemesi olup elektrot için ise yine potasyum hidroksit (KOH) baz çözeltisi öngörülmüştür. Modelde kullanılan ve öne çıkan parametre listesi çizelge 3.5’de varsayılan değerleri ile birlikte belirtilmiştir.

Çizelge 3.5 Benzetim-4 için parametre listesi

Sembol	Değer	Açıklama
L_neg	200 [um]	Negatif elektrot kalınlığı
L_sep	250 [um]	Elektrolit bölgesinin kalınlığı
L_pos	200 [um]	Pozitif elektrot kalınlığı
dlnc	2	Konsantrasyona bağımlı aktivite
sigma_l	65 [S/m]	Elektrolit İletkenliği
DI	7.5e-6 [m ² /s]	Elektrolit difüzyon sabiti
rho	1.29e3 [kg/m ³]	Elektrolit çözelti yoğunluğu
sigma_s_neg	0.0004 [S/cm]	Negatif elektrot iletkenliği
sigma_s_pos	0.0004 [S/cm]	Pozitif elektrot iletkenliği
alpha_a_neg	0.90	Negatif elektrot için anodik transfer sabiti
alpha_a_pos	0.10	Pozitif elektrot için anodik transfer sabiti
alpha_c_neg	0.70	Negatif elektrot için katodik transfer sabiti
alpha_c_pos	0.074	Pozitif elektrot için katodik transfer sabiti
r_neg	3 [um]	Negatif elektrot partikül yarıçapı
r_pos	3e-6 [m]	Pozitif elektrot partikül yarıçapı
T	298 [K]	Operasyonel sıcaklık seviyesi
cl_init	5 [mol/dm ³]	Elektrolit ilk konsantrasyon değeri
M_K	39.1 [g/mol]	Potasyum molar ağırlığı
M_OH	17 [g/mol]	Anyon molar ağırlığı
M_H2O	18 [g/mol]	Çözücü molar ağırlığı
C1	40 [mA/cm ²]	1 saat için öngörülen deşarj akımı
cl_ref	6.91 [mol/dm ³]	Elektrolit tuzu için referans konsantrasyon
c0_ref	5e4 [mol/m ³]	Çözücü için referans konsantrasyon
Cap	$(\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot SA) / (\lambda_D + \lambda_S)$	Kapasitans
epsilon_0	8.854187817e-12 [F/m]	Vakumlu ortamın elektriksel geçirgenliği
SA	800 [m ² /g]	Elektrot yüzey alanı
epsilon_r	100 [F/m]	Elektrolit elektriksel geçirgenlik katsayısı
lambdaD	$\sqrt{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot RT / (2 \cdot Z^2 \cdot F_{const}^2 \cdot cl_{ref})}$	Debye mesafesi
lambdaS	$\delta \cdot \lambda_D$	Stern mesafesi
delta	0.4	Stern mesafesi katsayısı (boyutsuz)
RT	$R_{const} \cdot T$	Gaz sabiti sıcaklık çarpımı
Z	1	Yük

3.1.5 Benzetim-5 malzeme özellikleri

Bu benzetim çalışmasında, süperkapasitör benzetimlerinin daha iyi mukayese edilebilmesi için bir NiMH batarya modellenmesi yapılması uygun görülmüştür. Bu bataryada gözenekli negatif elektrot için metal hidrür, gözenekli pozitif elektrot için ise nikel oksit kullanılmaktadır. Kullanılan elektrolit ise KOH çözeltisidir. Deşarj rejiminde negatif elektrotta metal hidrür OH^- iyonu ile tepkimeye girerek, su (H_2O), metal ve bir e^- açığa çıkarır. Pozitif elektrotta ise nikel oksit (NiO) su ve bir adet e^- ile tepkimeye girerek nikel hidroksit ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) ve OH^- iyonunu oluşturur (Şekil 3.1 NiMH batarya blok şeması). Bu benzetimde, B. Paxton, ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmalar referans alınmıştır (Paxton ve Newman 1997)(Albertus vd. 2008)



Şekil 3.1 NiMH batarya blok şeması

Benzetimde bataryanın yükseklik ve uzunluk etkileri gözardı edilmiştir. Gözenekli elektrotların efektif iletkenlikleri σ_s^{eff} , gözeneklilik ve kıvrımlılık özelliklerini hesaba katmak üzere aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir.

$$\sigma_s^{eff} = \sigma_s \varepsilon \gamma \quad (3.1)$$

Eşitlikte γ ile ifade edilen terim Bruggeman sabiti olup, bu modelde 1.5 kabul edilmiştir. Bununla birlikte, elektrolit tuzu için difüzyon sabiti gözeneklilik ve kıvrımlılık özellikleri için düzenlenmiştir. Butler-Volmer elektrot kinetiği, elektrotlardaki yerel yük transferi akım yoğunluğunu tanımlamakta olup, bu benzetim çalışmasında yük ve malzeme dengesinde kaynak terimi gibi kabul edilmiştir.

$$i_{yere1} = nFk_0 \left(c_A \exp \left(\frac{(n-\alpha_c)F\eta}{RT} \right) - c_B \exp \left(\frac{-\alpha_c F\eta}{RT} \right) \right) \quad (3.2)$$

- α_c, α_c : Katodik ve anodik yük transfer sabitleri
- F : Faraday sabiti
- k_0 : Heterojen oran sabiti
- η : Çalışan elektrottaki aşırıpotansiyel ($V_{uygulanan} - V_{denge}$)
- n : Elektron sayısı
- T : Sıcaklık
- R : Gaz sabiti

Elektronik yük dengesi için negatif elektrodun akım toplayıcı/besleyici sınır değeri 0V potansiyeline koşullandırılmıştır. Pozitif elektrodun akım toplayıcı/besleyici sınır değerindeki akım yoğunluğu benzetim modeli ile belirlenmeye çalışılmakta olup, akım yoğunluğu sabit bir deşarj akım değerine sınırlanarak ölçülmeye çalışılmaktadır. Bahsi geçen modellemeye ait parametre listesi çizelge 3.6'da, varsayım ve model koşullandırmaları doğrultusunda elde edilen veriler ise Bölüm 4.1'de paylaşılmıştır.

Çizelge 3.6 Benzetim-5 için parametre listesi

Sembol	Değer	Açıklama
L_neg	350 [um]	Negatif elektrot kalınlığı
L_sep	250 [um]	Elektrolit bölgesinin kalınlığı
L_pos	843 [um]	Pozitif elektrot kalınlığı
t_plus	0.22	Transfer numarası
sigma_l	65 [S/m]	Elektrolit iletkenliği
DI	3.75e-9 [m ² /s]	Elektrolit difüzyon sabiti
rho	1.293e3 [kg/m ³]	Elektrolit çözelti yoğunluğu
eps_l_neg	0.4	Negatif elektrot bölgesinde elektrolit hacim oranı
eps_l_pos	0.3	Pozitif elektrot bölgesinde elektrolit hacim oranı
Ds_neg	2e-8 [cm ² /s]	Negatif elektrotta arakatki difüzyon sabiti
Ds_pos	1e-8 [cm ² /s]	Pozitif elektrotta arakatki difüzyon sabiti
sigma_s_neg	1000 [S/cm]	Negatif elektrot iletkenliği
sigma_s_pos	25 [S/cm]	Pozitif elektrot iletkenliği
alpha_a_neg	0.25	Negatif elektrot, anodik transfer katsayısı
alpha_a_pos	0.13	Pozitif elektrot, anodik transfer katsayısı
alpha_c_neg	0.54	Negatif elektrot, katodik transfer katsayısı
alpha_c_pos	0.074	Pozitif elektrot, katodik transfer katsayısı
r_neg	1.5 [um]	Negatif elektrot, elektrot parçacık yarıçapı
r_pos	2.5e-6 [m]	Pozitif elektrot, elektrot parçacık yarıçapı
i0_ref_neg	8 [A/m ²]	Negatif elektrot, akım yoğunluğu referans değişimi
i0_ref_pos	1 [A/m ²]	Pozitif elektrot, akım yoğunluğu referans değişimi
T	298 [K]	Sıcaklık
cs_max_neg	0.1025 [mol/cm ³]	Negatif elektrot, maksimum arakatki derişimi
cs_max_pos	0.0383 [mol/cm ³]	Pozitif elektrot, maksimum arakatki derişimi
cs_init_neg	0.95*cs_max_neg	Negatif elektrot, ilk durum yükü konsantrasyonu
cs_init_pos	0.01*cs_max_pos	Pozitif elektrot, ilk durum yükü konsantrasyonu
cl_init	6.91 [mol/dm ³]	Elektrolitin ilk durum derişimi
M_K	39.1 [g/mol]	Potasyum molar ağırlığı
M_OH	17 [g/mol]	Anyon molar ağırlığı
M_H2O	18 [g/mol]	Çözücü molar ağırlığı
C1	43 [mA/cm ²]	1 saatteki deşarj akımı
eps_s_neg	0.5	Negatif elektrot hacim oranı
eps_s_pos	0.5	Pozitif elektrot hacim oranı
cl_ref	6.91 [mol/dm ³]	Elektrolit tuzunun referans derişimi
c0_ref	5e4 [mol/m ³]	Çözücü (su) referans derişimi

3.1.6 Benzetim-6 malzeme özellikleri

Bu benzetim çalışmasında süperkapasitör modellemelerinden Benzetim-1 için kullanılması öngörülen malzeme özellikleri dikkate alınarak tek boyutta modellenecek yarı elektrokimyasal hücre (bir elektrot ve elektrolit ortamı) için Poisson-Nernst-Planck eşitliklerinden yararlanılarak çift tabaka dağılımı modellenecektir. Benzetim çalışmasına dâhil edilen parametre listesi ve malzeme özellikleri sırasıyla Benzetim-1’de detaylı bir şekilde verilmiştir. Model geometrisi şekil 3.2’de görüleceği üzere, 1D (elektrot yüzeyi ve L uzunluğundaki elektrolit ortamı) olmak üzere bir elektrik alandaki iyonik taşınım olayı Nernst-Planck eşitliğini devreye sokmaktadır.

$$\vec{j}_i = -D_i \vec{\nabla} c_i - \frac{z_i F}{RT} D_i c_i \vec{\nabla} \varphi + c_i \vec{u} \quad (3.3)$$

Yukarıdaki diferansiyel eşitlik elektrolitteki i örneğinin konsantrasyonu, elektrik potansiyeli ve elektrolitik sıvının ortamdaki herhangi bir nokta için akış hızını iyon molar akısıyla ilişkilendirmektedir. Bu eşitlikteki semboller sırasıyla şunlardır;

- \vec{j}_i : Molar akı
- D_i : Difüzyon sabiti
- c_i : Konsantrasyon
- z_i : i iyon örneği için yük (e biriminden)
- F : Faraday sabiti ($F = N_A e$)
- R : Gaz sabiti ($R = k_B N_A$)
- T : Sıcaklık
- \vec{u} : akışkan hızı

Elektrolitte bulunabilecek i iyon örneği için difüzyon sabiti olan D_i , Einstein bağıntısı sayesinde aşağıdaki gibi iyon mobilitesi ile ilişkilendirilebilir.

$$D_i = \frac{\mu_i k_B T}{z_i} \quad (3.4)$$

Nernst-Planck eşitliği toplam iyon akısını elde etmek üzere yapısında üç ifade barındırır. Bunlar eşitliğin sağındaki ilk ifade olan ve termal yayılıma göre iyon akısını veren $-D_i \nabla c_i$ difüzyon terimi, ikinci ifade olan ve elektrik alana bağlı iyon akısını veren $-\frac{z_i F}{RT} D_i c_i \nabla \phi$ yedeğiştirme terimi ve yığın haldeki elektrolitik sıvının akışına bağlı iyon akısını veren $c_i \nabla u$ terimleridir.

Nernst-Planck eşitliği iyonik bir sıvıya uygulanırken, elektrik potansiyeli ϕ , tüm ortam (domain) dikkate alınarak yük yoğunluğu ile hesaplanacaktır. Matematiksel olarak bu hesaplama Poisson eşitliği ile mümkün olabilmektedir.

$$\nabla^2 \phi = -\frac{\rho_e}{\varepsilon \varepsilon_0} \quad (3.5)$$

ρ_e istenilen noktaki yük yoğunluğunu, ε ortamın geçirgenliğini ve ε_0 boş uzayın elektrik geçirgenliğini ifade etmektedir. Nernst-Planck ve Poisson eşitliklerinin birleştirilmesi ile elde edilecek model bilinen bir iyon dağılımını kullanarak iyon akısının hesaplanmasını sağlayacaktır. Bu model ise literatürde Poisson-Nernst-Planck (PNP) modeli olarak bilinmektedir. Bu çalışmada Nernst-Planck eşitliğinde bulunan üçüncü terim olan elektrolitik sıvının akışına bağlı iyon akısı ihmal edilmiştir. Benzetim-6 için kullanılacak parametre listesi çizelge 3.7'de verilmiştir.

Çizelge 3.7 Benzetim-6 için parametre listesi

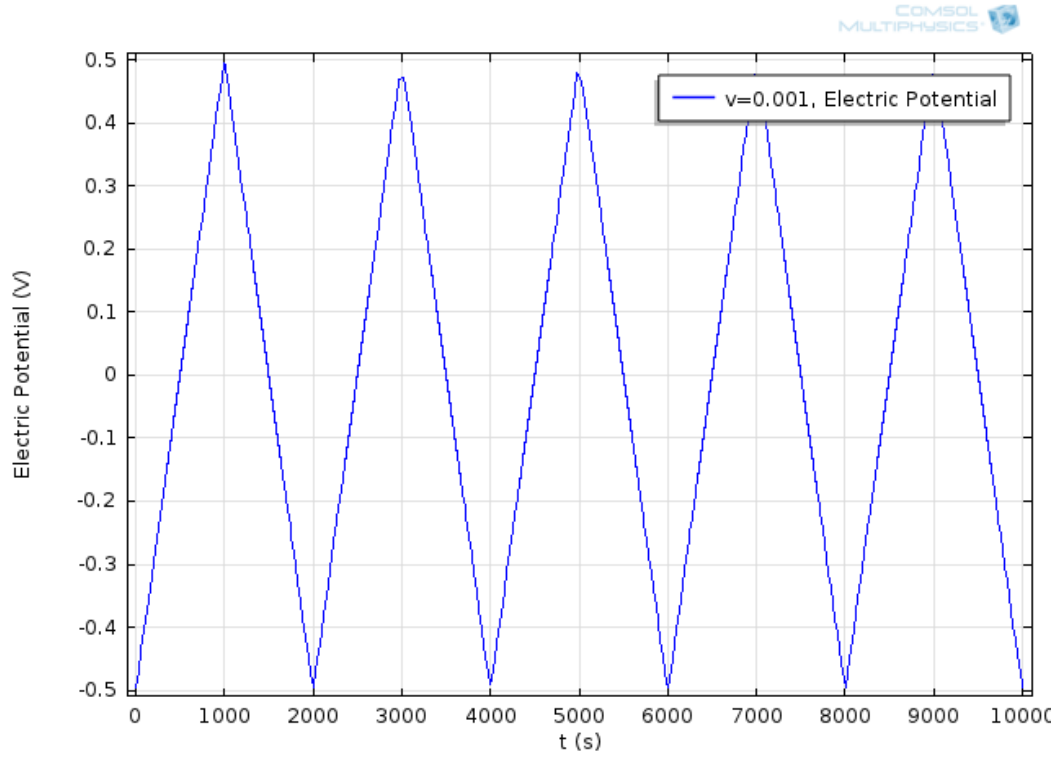
Sembol	Değer	Açıklama
epsilon	0.4	Debye uzunluk oranı (boyutsuz)
L	lambdaD/epsilon	Hücre uzunluğu
Dp	1e-9 [m ² /s]	Difüzyon sabiti, pozitif iyon
T	298.15 [K]	Sıcaklık
RT	R_const*T	Molar gaz sabiti*Sıcaklık
Dm	Dp	Difüzyon sabiti, negatif iyon
c _{ref}	6.91 [mol/m ³]	Referans iyon konsantrasyonu
c _M	6.91 [mol/m ³]	Metal referans konsantrasyonu
Z	1	İyon yükü
alpha _c	0.5	Katodik yük transfer sabiti
alpha _a	1-alpha _c	Anodik yük transfer sabiti
j _r	10	Anodik tepkime akım yoğunluğu (boyutsuz)
k _c	10	Katodik oran sabiti (boyutsuz)
delta	0.1	Stern tabakası kalınlığı (boyutsuz)
J	0.3	Hücre akım yoğunluğu (boyutsuz)
K _c	k _c *4*D _p /L	Katodik oran sabiti
K _a	j _r *4*D _p *c _{ref} /(L*c _M)	Anodik oran sabiti
i _d	4*Z*F_const*D _p *c _{ref} /L	Nerst sınırlayıcı akım yoğunluğu
i _{cell}	J*i _d	Hücre akım yoğunluğu
lambda _D	sqrt(epsilon0_const*RT/(2*Z ² *F_const ² *c _{ref}))	Debye uzunluğu
lambda _S	delta*lambda _D	Stern tabakası kalınlığı
deltaphi	phi _M -phi	Metal-tepkime düzlemi potansiyel farkı
r	-(K _c *c _p *exp(-alpha _c *Z*F_const*deltaphi/RT)-K _a *c _M *exp(alpha _a *Z*F_const*deltaphi/RT))	Tepkime oranı
i _{loc}	r*F_const*Z	Yerel tepkime akım yoğunluğu
rho _s	-epsilon0_const*deltaphi/lambda _S	Yüzey yük yoğunluğu



Şekil 3.2 Çift tabaka dağılım geometrisi (1D)

3.1.7 Benzetim-7 malzeme özellikleri

Bu benzetim çalışmasında süperkapasitör modellemelerinden Benzetim-1 için kullanılması öngörülen malzeme özellikleri dikkate alınarak elektrokimyasal sistemlerin araştırılmasında yaygın bir teknik olarak kullanılmakta olan (detaylı bilgisi bölüm 2.7.1’de paylaşılmıştır) dönüşümlü voltametri tekniği incelenecektir. Bu benzetim modelinde elektrotlar arası potansiyel fark çizgisel formda E_1 - E_2 potansiyelleri (-0.5/0.5) arasında sürdürülerek uygulanmıştır. Elektrottaki akım, toplam 5 çevirim uygulanan potansiyele karşın gözlenmiş ve kaydedilerek voltamogram içinde gösterilmiştir. Uygulanan E_1 ve E_2 potansiyel rejimi şekil 3.3 ‘de belirtildiği gibidir.



Şekil 3.3 Elektrot tarama potansiyeli eğrisi

Bu benzetim modelinde farklı voltametrik tarama oranlarında veri toplamak üzere [0.001, 0.01, 0.1, 1.0] V/s değerleri ile parametrik tarama kullanılmıştır. Model, içinde yayılım tabakasını da barındıran L uzunluğuna sahip 1D boyuttaki anabölgede (domain) gerçekleşmeye çalışılmış ve L uzunluğu yayılım tabakası kalınlığını büyük ölçüde aşmaktadır. Hücre uzunluğu L, aşağıdaki eşitlikle hesaplanmakta ve benzetim modelinde yansıtılmaktadır.

$$L = 6\sqrt{Dt_{max}} \quad (3.6)$$

D ile ifade edilen parametre difüzyon sabiti olup, t_{max} çevrimsel voltametrimin süresini ifade etmektedir. Elektrokimyasal hücrede var olduğu kabul edilen elektrolitin miktarsal olarak büyük değere sahip olduğu kabul edilirse, elektrolit iletkenliğinin ihmal edilebilir seviyede düşük olacağı ve böylelikle üzerine düşecek potansiyelin de (ϕ_l) ihmal edilebileceği düşünülebilir. COMSOL benzetim programı elektroanaliz modülünde anabölge (domain) eşitliği, difüzyon eşitliği olarak bilinen Fick'in ikinci eşitliği

elektrolitte bulunan elektroaktif örneklerin taşınımını tarif etmek için kullanılmaktadır (Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, 2001).

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \nabla \cdot (D_i \nabla c_i) \quad (3.7)$$

Mesafe değişkeni olan x 'in L 'ye eşit olduğu noktada ($x=0$ elektrot yüzeyini ifade eder) yığın halde bulunan elektrolitin düzenli bir konsantrasyona sahip olduğu varsayılmıştır. Dönüşümlü voltametri benzetiminde kullanılan parametre listesi çizelge 3.8'de paylaşılmıştır.

Çizelge 3.8 Benzetim-7 için parametre listesi

v	1[V/s]	Voltametrik tarama oranı
V_therm	298.15[K]*R_const/F_const	Termal Volt
c_bulk	6.91[mmol/L]	Reaktant konsantrasyonu
re	200[um]	Elektrot uzunluğu
DA	3.75e-9[m^2/s]	Reaktant difüzyon sabiti
K0	1e10	Tepkime oranı (boyutsuz)
k0	K0*DA/re	Tepkime oranı
E1	-0.5[V]	Başlangıç potansiyeli
E2	0.5[V]	Anahtarlama potansiyeli
L	6*sqrt(DA*2*abs(E1-E2)/v)	Elektrokimyasal hücre uzunluğu

3.1.8 Benzetim-8 malzeme özellikleri

Bu benzetim çalışmasında süperkapasitör modellemeleri için kullanılması öngörülen malzemeler ve özellikleri dikkate alınarak elektroanalizde yaygın bir teknik olarak kullanılmakta olan ve detaylı bilgisi bölüm 2.7.2'de paylaşılan elektrokimyasal empedans spektroskopisi incelenecektir. Bu yöntem elektrokimyasal sistemlerin harmonik tepkisi üzerine araştırma yapmak üzere kullanılan bir yöntemdir. Aktif (çalışan) elektroda düşük seviyeli sinüsoydal bir değişim uygulanarak oluşan akım frekans tabanında analiz edilir. Empedansın gerçel ve sanal bileşenleri elektrokimyasal hücrenin kinetik ve kütle taşınımı ve hatta kapasitif özellikleri ile ilgili bilgi vermektedir.

Bu benzetim yine 1D (tek boyutta) gerçeklenmiř olup L deęeri 1 mm gibi çalıřılan en dūřuk frekanstaki difūzyon zaman leęi ile karřılařtırıldıęında oldukça būyuk bir deęere ayarlanmıřtır. Elektrokimyasal hūcrede var olduęunu kabul ettięimiz elektrolitin miktarsal olarak būyuk deęere sahip olduęu dūřunūlūrse, elektrolitin elektriksel direnci ihmal edilebilir seviyede dūřuk olacaęı ve byulelikle ūzerine dūřecek potansiyelin de ihmal edilebileceęi kabul edilebilir ($\phi_l = 0$). Anablge (domain) eřitlięi olarak yine difūzyon eřitlięi olarak bilinen Fick'in ikinci eřitlięi elektrolitte bulunan elektroaktif örneklerin tařınımını tarif etmek için kullanacak olursak (Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, 2001);

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \nabla \cdot (D_i \nabla c_i) \quad (3.8)$$

Akım yoğunluğu elektroanalitiksel Butler-Volmer eşitliği ile ifade edilecek olunursa;

$$i_{yereI} = nFk_0 \left(c_A \exp\left(\frac{(n-\alpha_c)F\eta}{RT}\right) - c_B \exp\left(\frac{-\alpha_c F\eta}{RT}\right) \right) \quad (3.9)$$

Bu eşitlikteki semboller ve anlamları şunlardır;

- α_c, α_c : Katodik ve anodik yūk transfer sabitleri
- F : Faraday sabiti
- k_0 : Heterojen orantı sabiti
- η : alışan elektrottaki aşırı potansiyel ($V_{uygulanan} - V_{denge}$)
- n : Elektron sayısı
- T : Sıcaklık
- R : Gaz sabiti

Alternatif akım sabit empedans çalışması iki aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada elektrot yūzeyindeki tahmini merkez voltajın dayanma koşulları ilklenir (resetlenir). Bunun için anablge (domain) eşitliği;

$$\nabla \cdot (D_i \nabla c_{i,0}) = 0 \quad (3.10)$$

olup, eşitlik $c_{i,0}$ yığın formda olan elektrolitten sabit $1 \mu\text{M}$ konsantrasyona ve elektrot yüzeyindeki merkez potansiyeline bağlıdır.

$$\varphi_{s,ext} = E_{eq} \quad (3.11)$$

Ardından tahminleme için ikinci aşama olan ve 1 Hz 'den 1 kHz 'e kadar olan frekans bölgesi/etkinlik alanı çalışması gelmektedir. Her durumda ana bölge/etkinlik alanı (domain) eşitliği Fick'in ikinci kanununun frekans etkinlik alanı formu olan aşağıdaki eşitliktir. Bu eşitlik benzetim programı tarafından $c_{i,1}=0$ ve $\varphi_{s,ext} = \Delta\varphi$ durumlarına bağlı çözümlenmiştir.

$$j\omega c_{i,1} = \nabla \cdot (D_i \nabla c_{i,1}) \quad (3.12)$$

Benzetim çalışmasına dahil edilen parametre listesi sırasıyla sülfürik asit (H_2SO_4) çözeltisi için çizelge 3.9'da, potasyum hidroksit (KOH) çözeltisi için çizelge 3.10'da paylaşılmıştır.

Çizelge 3.9 H_2SO_4 çözeltisi elektrokimyasal empedans spektroskopi parametreleri

Parametre	Değer	Tanım
D	$3.75\text{e-}9 \text{ [m}^2/\text{s]}$	Difüzyon sabiti
V_app	5 [mV]	Uygulanan potansiyel
A_el	$1400 \text{ [m}^2]$	Elektrot yüzey alanı
L_el	250 [um]	Elektrolit mesafesi
C_dl	$0.0628 \text{ [F/m}^2]$	Çift tabaka kapasitansı
c_bulk	$6.91 \text{ [mol/m}^3]$	Derişim
k0	0.001 [cm/s]	Heterojen oran sabiti
freq_max	1000 [Hz]	Maksimum frekans
xdiff_min	$\text{sqrt}(D/(\text{pi}*\text{freq_max}))$	En yüksek frekans değerinde ortalama dağılım tabakası kalınlığı

Çizelge 3.10 KOH çözeltisi elektrokimyasal empedans spektroskopisi parametreleri

Parametre	Değer	Tanım
D	7.5e-6 [m ² /s]	Difüzyon sabiti
V_app	5 [mV]	Uygulanan potansiyel
A_el	800 [m ²]	Elektrot yüzey alanı
L_el	250 [um]	Elektrolit mesafesi
C_dl	0.152 [F/m ²]	Çift tabaka kapasitansı
c_bulk	6.91 [mol/m ³]	Derişim
k0	0.001 [cm/s]	Heterojen oran sabiti
freq_max	1000 [Hz]	Maksimum frekans
xdiff_min	sqrt(D/(pi*freq_max))	En yüksek frekans değerinde ortalama dağılım tabakası kalınlığı

3.2 Yöntem

Bu çalışma kapsamında belirtilen tez konusu benzetim esaslı irdelenmiştir. Benzetim çalışması için COMSOL Multiphysics programının 5.1 versiyonu tercih edilmiştir. Kullanılan bu benzetim programı, herhangi bir fiziksel sürecin benzetimi için isteğe bağlı olarak 1, 2 veya 3 boyutta model geliştirilerek üzerinde sonlu eleman analizi yapılabilmesini olanaklı kılan bir yazılımdır. Kullanıcı arayüzünün kolay ve esnek tasarımı sayesinde karmaşık problemleri hassas bir şekilde çözümlene yeteneğine sahiptir. COMSOL Multiphysics, eğitim, ürün geliştirme ve araştırma alanlarında akademik çalışmalarda olduğu kadar ticari işletmeler tarafından da sıklıkla kullanılmaya başlanan bir modelleme ve benzetim yazılımı olup, özel çözümler için eklenebilen modüllerle hazır örnek modelleri içermektedir.

COMSOL Multiphysics mühendislik benzetim yazılım araçları tüm modelleme adımlarını bütünleşik olarak sunmaktadır. Geometri tanımları, ağ örme, fizik ayarları, çözüm ve sonuçların görüntülenmesi gibi model oluşturmaya, inşaa edilen modele ait analiz kıstaslarını belirleme işlemleri kullanıcı dostu olan arayüz sayesinde oldukça pratiktir. Model oluşturma süreci önceden tanımlı fizik arayüzleri sayesinde hızlı olup, akış problemlerinden ısı taşınımına, yapısal mekanikten elektromanyetik analizlere kadar geniş bir kapsama sahiptir. Malzeme özellikleri, kaynak terimler ve sınır şartları

alan değişkenlerinin keyfi fonksiyonları olarak atanabilmektedir. Ön tanımlı çoklu-fizik uygulama arayüz şablonları sayesinde genel geçer problemlerin birçoğu ele alınabilir. Farklı fizik seçme ve ara ilişkileri atama olanağı çalışmanın her aşamasında ayrıca mevcuttur. Var olan tanımlı modelleme alt yapısının yanı sıra ihtiyaç olduğunda kolayca kısmı türevli diferansiyel arayüzleri ile denklemler genişletebilir veya ileri seviyede ilişkilendirebilmek mümkündür. Bu çalışma kapsamında irdelenen konuya ilişkin incelenmesi önerilen alt modüller, AC/DC Modülü, Bataryalar ve Yakıt Hücresi Modülü, Elektrokimya Modülü ve Malzeme Kütüphanesi'dir. Bu alt modüller hakkında açıklayıcı bilgiler aşağıda paylaşılmıştır.

3.2.1 AC/DC modülü

Kapasitörlerin, indüktörlerin, motorların ve mikrosensörlerin performanslarını modellemek için bir platform niteliği taşıyan AC/DC modülünün kabiliyetleri elektrostatik, magnetostatik ve elektromanyetik kuasi-statik başta olmak üzere herhangi bir alan değişkeni ve sınırsız sayıda diğer fizik konuları ile eşlenik çalışma imkanı sunmaktadır. Örneğin bir elektrik elemanı için AC/DC modülü SPICE⁵⁹ devre listesi sayesinde daha ileri seviye modelleme olanakları için sunmaktadır. Bu sayede geleneksel modelleme sınırlarının ötesinde, kapalı ve yüksek bağımlı eleman modelleri için karışık bir sistem modellemesi yapma imkânını mümkün kılmaktadır.

3.1.1 Bataryalar ve yakıt hücresi modülü

Batarya ve yakıt hücresi modülü, temel elektrot ve elektrolit süreçlerinin kurşun-asit bataryalar, lityum-iyon bataryalar, nikel metal-hidrid bataryalar, katı oksit yakıt hücreleri, doğrudan-metanol yakıt hücreleri ve proton geçirgen membran yakıt hücreleri için kullanıma hazır araçları barındırmaktadır. Söz konusu araçlar sayesinde hızlıca ve hassasiyetle farklı malzemelerin, geometri kombinasyonlarının ve işletim şartlarının etkileri simule edilebilmektedir. Birincil, ikincil ve üçüncül akım yoğunluk dağılımlarını elektrokimyasal hücreler içerisinde çalışabilmek için özellikli arayüzler

SPICE: (Simulation Program with Integrated Circuit Emphasis) Genel amaçlı ve açık kaynaklı analog elektronik devre benzetim yazılımıdır.

hazırlanmıştır. Madde taşınımı olaylarına tamamen bağımlı olan elektrot reaksiyonlarının, aktivasyon ve aşırı-potansiyel konsantrasyonu durumlarında elektrot kinetiği için tam tanımlarını sunar. Hücre, katı veya gözenekli elektrotları seyreltik veya derişik elektrotlar içerisinde barındırabilmektedir. Isı taşınımı, elektrik potansiyeli ve akış gibi diğer etkileşimlerin elektrokimyasal reaksiyonlar ve kütle taşınımı ile kolayca eşleştirilmesi COMSOL Multiphysics'in kuvvetli ve önemli bir yanıdır.

3.1.1 Elektrokimya modülü

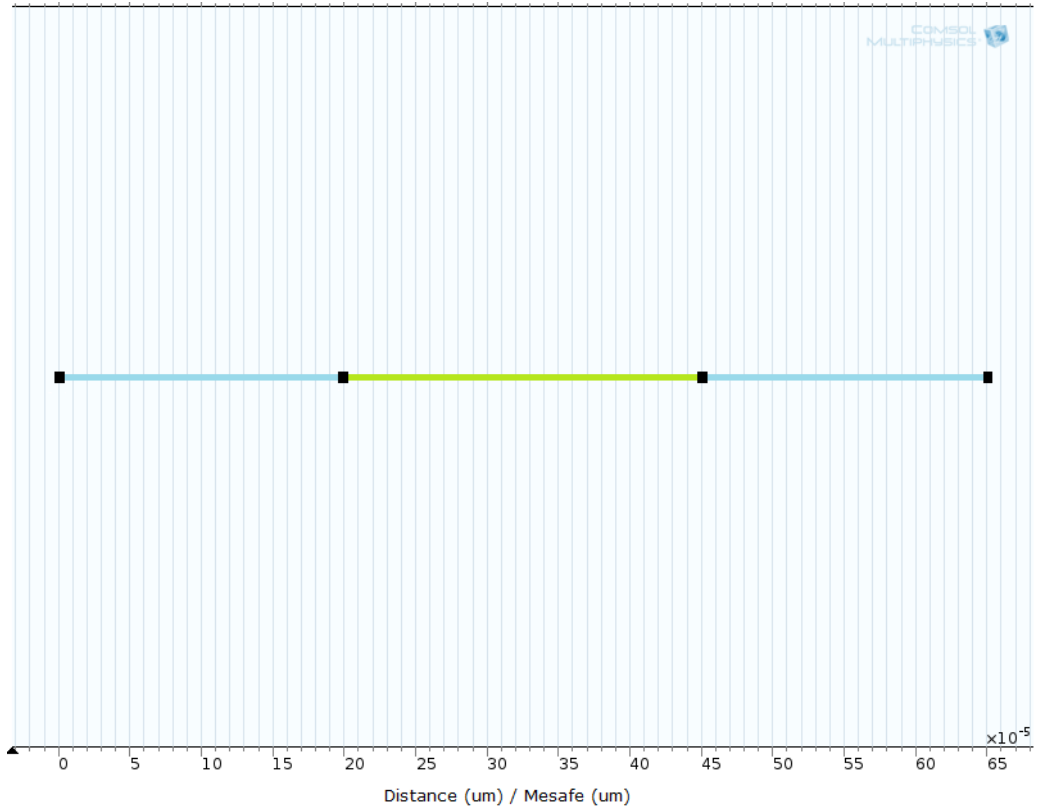
Hassas benzetim imkanı sunarak elektrokimyasal hücrelerin tasarımı, anlaşılması ve en iyileştirilmesi konusunda tüm sınırları genişleten bu modül sayesinde laboratuvar ortamındaki detay endüstriyel mühendislik ortamına taşınabilmektedir. Kimyasal reaksiyon mekanizmaları, kütle taşınımı ve akım yoğunluğu dağılımı gibi çoklu-fizik etkileşimlerinin birarada ele alınabildiği arayüzler sayesinde elektroliz, elektrodializ, elektroanaliz, elektrokimyasal sensörler ve biyo-elektrokimya gibi alanlarda yüksek kalitede çıktılar alınabilmektedir. Birincil, ikincil ve üçüncül akım dağılımları, elektroanaliz, serbest ve gözenekli ortam akışı, ısı taşınımı, heterojen ve homojen kimyasal reaksiyonlar ve seyreltik veya doygun çözeltilerde kütle taşınımı gibi önceden tanımlı arayüzler sayesinde birçok uygulama alanında yaygın olarak kullanılabilir.

3.1.1 Malzeme kütüphanesi

COMSOL Multiphysics, malzeme özelliklerini model penceresi ve malzeme veritabanı üzerinden atanmasında tam kontrol sağlar. Malzeme veritabanı sayesinde modelin tüm malzeme özellikleri tek bir arayüzden (pencereden) yönetilir ve malzeme kütüphanesi eklentisi ile zenginleştirilebilmektedir. Malzeme kütüphanesi, veri tabanında 2500'den fazla malzeme barındırmaktadır. Bunlar arasında elementler, mineraller, metal alaşımları, ısı yalıtıcılar, yarı iletkenler ve piezoelektrik malzemeler bulunmaktadır. Her malzeme değinilen özelliği ile saklanır. Genellikle sıcaklık olmak üzere, başka alan değışkenleri ile ilişkilerini de kapsayan 24 adet farklı özelliğe kadar tanımlama mevcuttur. Verilen fonksiyonlar grafikleştirerek incelenebilir ve hatta istenilen şekilde değışiklik yapabilir. Öte yandan ihtiyaç duyulursa, başka fizik prensipleri ile ilişkilendirmek için değışkenler eşleyebilmektedir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Oluşturulan tek boyuttaki (1D) benzetim modeli, şarj edildiği varsayılan bir süperkapasitörün belirli ve sabit bir akım vermek üzere deşarjını incelemek üzere çizelge 3.1’de belirtilen varyasyonlar dikkate alınarak hazırlanmıştır. Model simetrik özelliğe sahip olup sıcaklığın değişmediği varsayılmıştır. COMSOL benzetim programında oluşturulan benzetim modeli şekil 4.1’de belirtilmiştir.



Şekil 4.1 Süperkapasitör 1D COMSOL modeli

1D modelde mavi renk ile gösterilen bölgeler pozitif ve negatif elektrotları gösterirken, yeşil bölge modelde kullanılan elektrolit ara bölgesini temsil etmektedir. Elektrotlar için öngörülen kalınlık 200 μm , elektrolit için ayrılan ara bölge ise 250 μm ’dir. Bu yapı, COMSOL benzetim programının yapısal özelliği gereği Türkçe’ye ana bölge (domain) ve sınır bölge (boundary) olarak çevrilebilecek yapılara bölmektedir. Bu kapsamda

model 3 adet ana bölge ve 4 adet sınır bölgeye sahiptir. Benzetim programı arayüzünde bu bölgeler için gerekli olan seçim işlemleri ve atamalar yapılarak ana ve sınır bölge özellikleri sisteme tanıtılmaktadır. Gerçekleştirilen çalışmalar şu şekildedir;

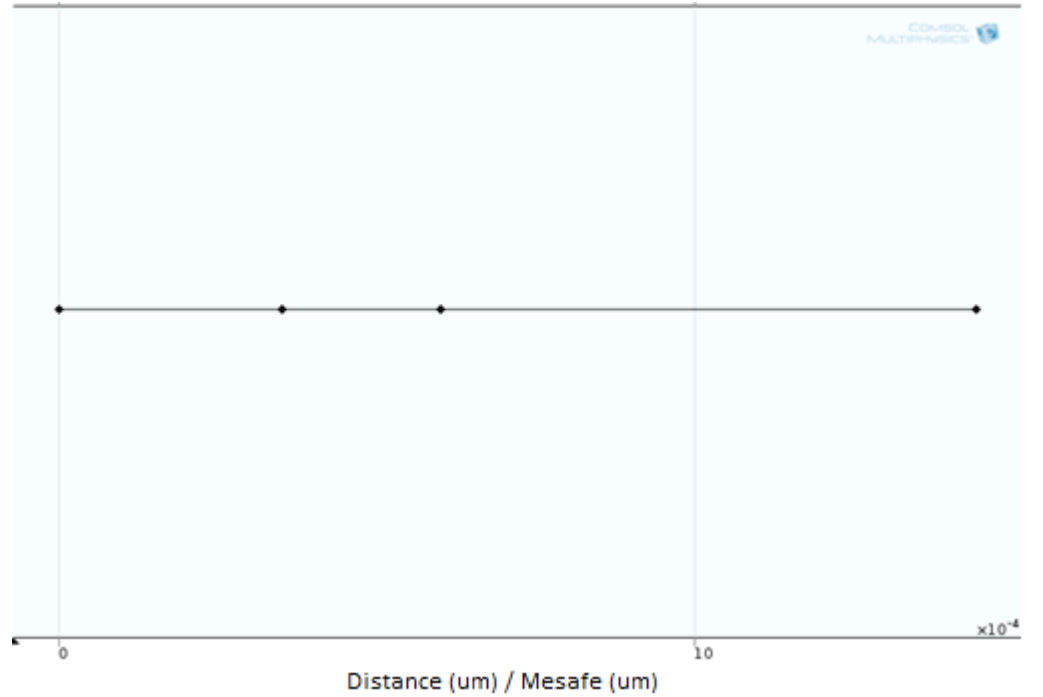
- ❖ Elektrotlardaki elektronik akım iletimi
- ❖ Elektrotlarda ve elektrolitte iyonik yük taşınımı
- ❖ Elektrotlardaki hücre potansiyeli
- ❖ Elektrotların potansiyel deşarj eğrileri

Elektrolitik hücre modelinin tek boyutta olması nedeniyle yükseklik bilgisi ihmal edilmiştir. Bununla birlikte iyon geçirgenliği özelliğine sahip elektriksel yalıtım görevi gören seperatör/membran yapısı da geliştirilen model kapsamında ihmal edilmiştir. Elektronik akım dengesini gözetmek amacıyla tamamen şarj edildiği varsayılan süperkapasitörün negatif elektrodundaki akım toplayıcı/dağıtıcı uca ait elektriksel potansiyel 0V, pozitif elektrottaki akım toplayıcı/dağıtıcı uca ise belirli bir miktar akım yoğunluğu atanmıştır. Bu akım yoğunluğu sabit bir deşarj akımı sağlamaktadır. Elektrolit içinde iyonik yük dengesini sağlayabilmek için akım toplayıcı/dağıtıcı sınır bölgesi izole edilmiştir. Asit ve baz esaslı kullanılan sülfürik asit ve potasyum hidroksit çözeltileri %30 oranında su ile seğreltilmiş çözeltilerdir. Modelde, benzetim boyunca elektrolit iletkenliği, elektrolit difüzesi ve elektrolit konsantrasyonu sabit varsayılmıştır. Benzetim hücre potansiyeli 0.4V'un altına düştüğü noktada sonlandırılmış ve hücre potansiyeli değişimlerinin paylaşıldığı grafiklerin x-ekseni, kullanım yüzdesine ayrılmıştır. Kullanım yüzdesinin %100 değeri 1 saat'e tekabül etmektedir.

Gerçekleştirilen benzetimlerin neticelerinin daha kolay değerlendirilebilmesi amacıyla yine COMSOL uygulama programı kullanılarak modellenen bir NiMH bataryaya ait performans grafikleri paylaşılmıştır.

4.1 NiMH Batarya ve Performans Karakteristiği

İlgili parametre listesi **Benzetim-5 malzeme özellikleri** paragrafında paylaşarak modellenen NiMH batarya, bu çalışma kapsamında bir süperkapasitörün varsayılan çalışma rejimlerine uygun olarak tam dolu yük yoğunluğuna sahipken deşarj edildiğini öngörmektedir. Model yapısında kullanılan geometri şekil 4 2’de görüldüğü gibi olup şekil 4.1’e benzer yapıdadır.



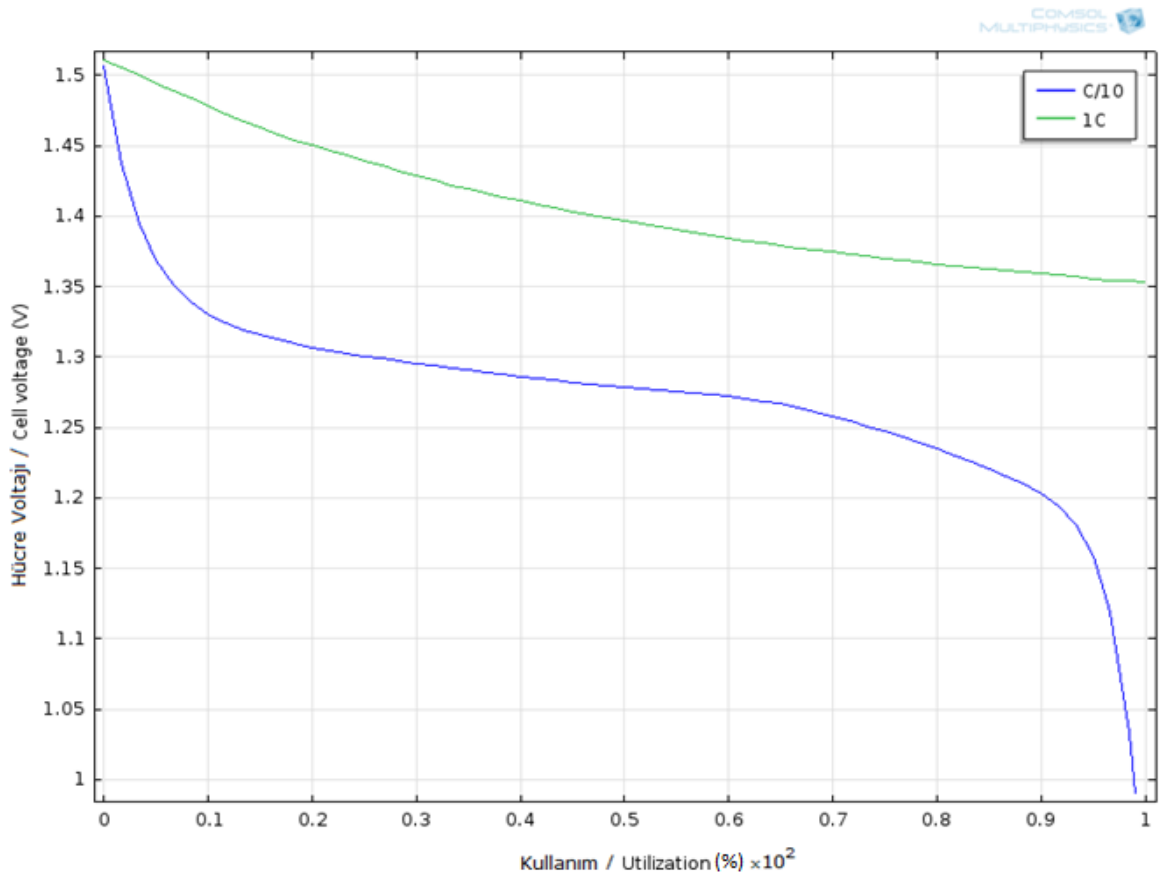
Şekil 4.2 NiMH batarya 1D COMSOL modeli

NiMH batarya modeline ait elektrot ve elektrolit arayüzü kalınlıkları aşağıdaki gibidir;

- ❖ Gözenekli Negatif Elektrot: 350 μm
- ❖ Elektrolit Arayüzeyi: 250 μm
- ❖ Gözenekli Pozitif Elektrot: 843 μm

Modelde kullanılan malzeme özellikleri ise, elektrolit için yine %30 seyreltilmiş 3M potasyum hidroksit çözeltisi, pozitif elektrot için aktif malzeme olarak nikel oksit

(Ni(OH)₂) kullanılırken, negatif elektrot için aktif malzeme olarak metal hidrit (LaNi₅H_x) kullanıldığı varsayılmıştır. Sınır koşulları olarak negatif elektrot potansiyeli 0V olarak atanmış, pozitif elektrota ise belirli bir seviyede akım yoğunluğu (8 A/m²) olduğu kabul edilmiştir. Model koşullandırmasında dikkate alınan parametrelerde, sıcaklığın oda şartlarında sabit olduğu ve zamanla elektrolit konsantrasyonunun değişmediği kabul edilerek, bataryanın sabit bir akım değeri ile (30 A/m² [1C], 3 A/m² [C/10]) deşarj olduğu varsayılmaktadır.



Şekil 4.3 NiMH batarya deşarj grafiği

NiMH batarya için gerçekleştirilen bu benzetimde, bataryanın tamamen şarj edilmiş olduğu varsayılarak iki farklı akım değerinde deşarj edildiğinde hücre voltajının değişimi grafiğe yansıtılmıştır. Gerçekleştirilen çalışmada deşarj rejiminin son bulduğu nokta 0.99 V'tur. Daha önce de belirtildiği üzere, batarya 30 A/m² (1C durumu) ve 3 A/m² (C/10 durumu) olmak üzere iki farklı akımda deşarj edilmiştir. Şekil 4.3'de görüldüğü gibi 1C durumunda deşarj kapasitesi⁶⁰ daha dramatik bir şekilde kendini göstererek hücre potansiyeli 1.5 V'un üzerinde bir değerden 0.99V'un altına 1 birim (%100) kullanımla düşmüştür. Daha düşük deşarj akımının dikkate alındığı C/10 durumunda ise bataryanın sahip olduğu enerji yoğun özelliği sayesinde birim kullanım ya da zaman başına hücre potansiyelindeki değişim göreceli olarak daha azdır. Ancak her iki deşarj rejiminden de görüleceği üzere NiMH batarya yapısal olarak sahip olduğu yüksek enerji yoğunluğu özelliği nedeniyle belirli bir kullanım aralığında hücre voltajını yine belirli bir voltaj aralığında sağlayabilmiştir.

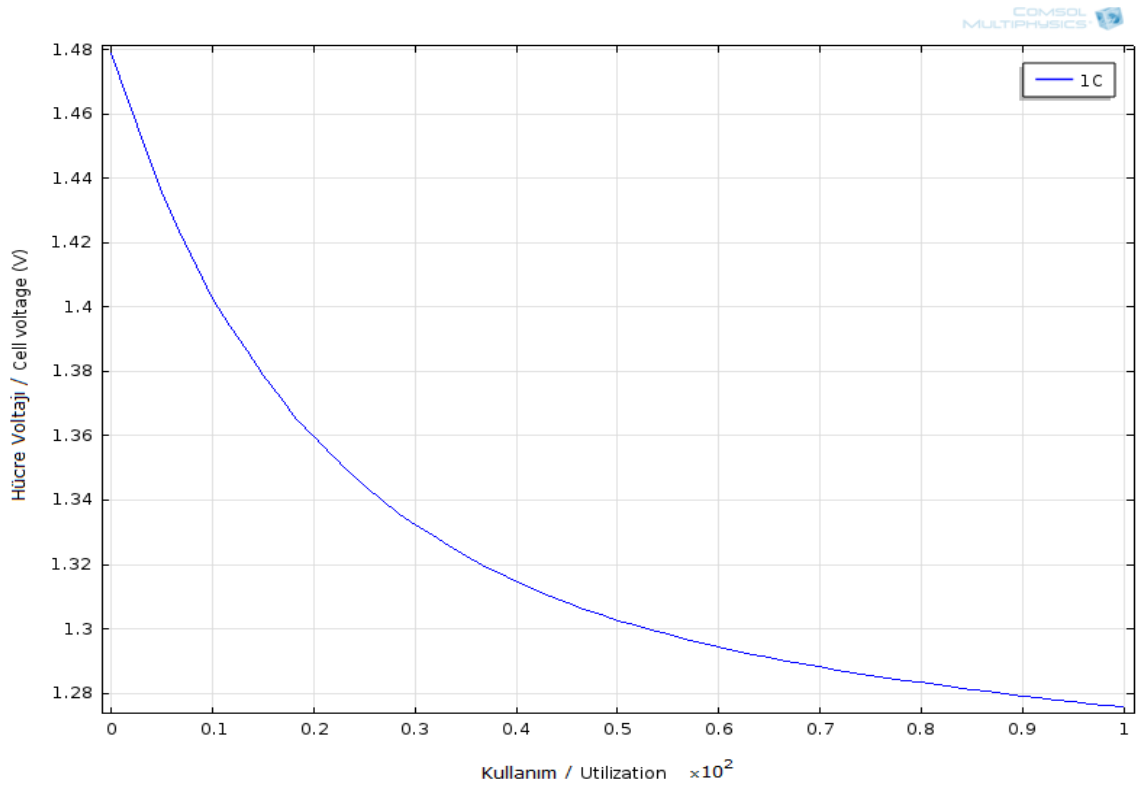
4.2 Benzetim-1 Performans Karakteristiği

Tek boyuttaki (1D) süperkapasitör modeline çizelge 3.2 'de paylaşılan parametre değerleri uygulanarak yapılan benzetim sonucunda en yüksek hücre potansiyeli tepe değeri 1.481V olarak elde edilmiş ve deşarj eğrisi farklı deşarj akımları gözetilerek sırasıyla şekil 4.4 ve şekil 4.5'de paylaşıldığı gibi gerçekleşmiştir. Benzetim neticesinden elde edilen verilere göre süperkapasitör elektrolitik hücresi 3 A/m²'lik deşarj akımı ile 1.481 V'luk tepe potansiyel değerine sahip olup bu değer, NiMH bataryanın deşarj eğrisine göre benzer bir kullanım rejimi ile 1.273 V gibi bir değere düşmekte ve söz konusu potansiyel düşüşünün logaritmik azalan şekilde gerçekleştiği saptanmıştır. Deşarj akımının artan değerlerinde hücre potansiyelinin tepe değerinde azalma görülürken, deşarj karakteristikleride farklılıklar göstermektedir. NiMH batarya sahip olduğu yapısal özelliği gereği (30 A/m²) deşarj akımı ile deşarj karakteristiğini 10 birimlik (veya yüzdelik) bir yelpazeye yayarak 0.99 V gibi bir minimum voltaj seviyesine inmektedir. Bununla beraber, 3 A/m² deşarj akım değeri ile benzetim yapılmasına rağmen süperkapasitör hücresinin elektrokimyasal akım dağılımında NiMH

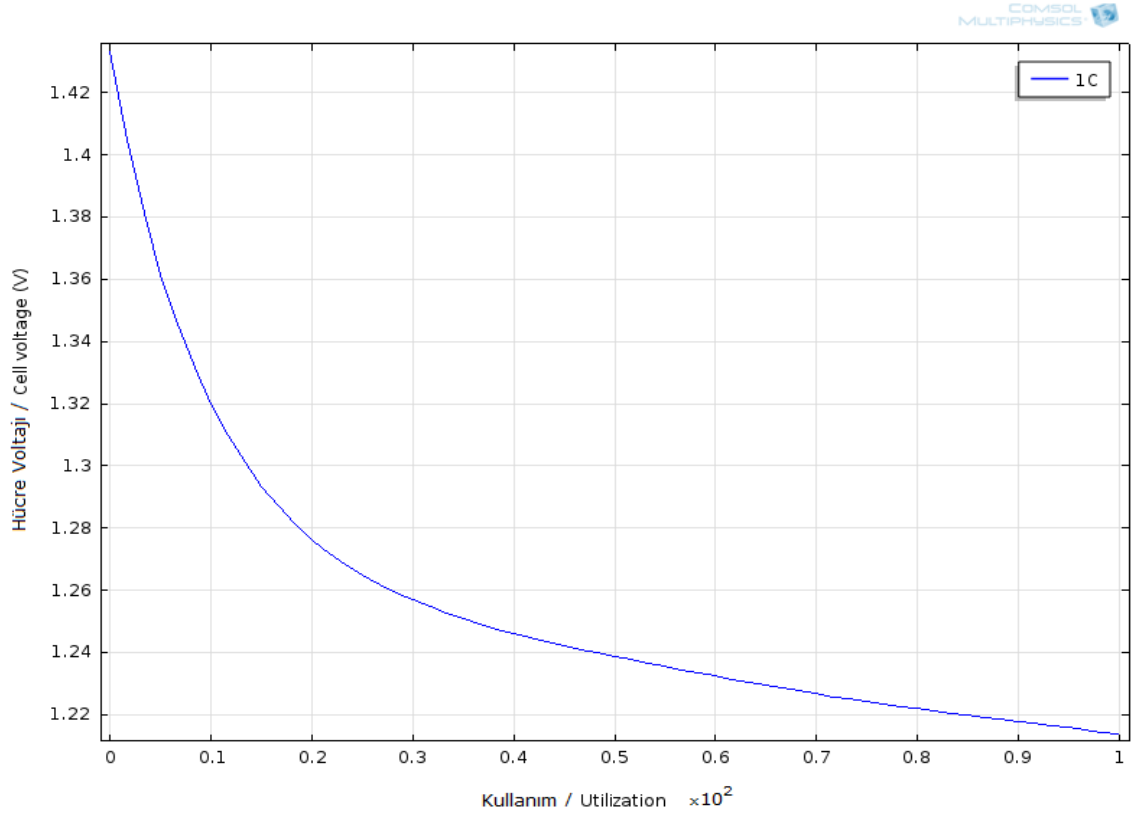
⁶⁰ Burada kapasite kelimesi sığa anlamında değil yetenek anlamında kullanılmıştır.

bataryaya göre görülen zaman değerlerindeki farklılık (kullanım yüzdesine göre potansiyel farklılığı), deşarj rejimlerinin ve tepe voltajı değerinin farklılık arz etmesinden kaynaklanmakta olduğu söylenebilir. Akım yoğunluğunun büyüklüğü elektrot yüzeyindeki parçacıkların konsantrasyonuna bağlı olup, COMSOL benzetim programının koşturulduğu bilgisayar donanımının kabiliyeti doğrultusunda model yaklaşık olarak 1.1 V'luk minimum voltaj değerine kadar simule edilebilmiştir.

Yapılan benzetim çalışması ile artan deşarj akımı ile hücre potansiyelinin tepe değerinde düşüş ve deşarj rejminde ise enerji yoğunluğundan ziyade güç yoğunluğu özelliğinin ön planda olduğu görülmektedir.



Şekil 4.4 Aktif karbon sülfürik asit hücresi için deşarj karakteristiği [3 A/m^2]



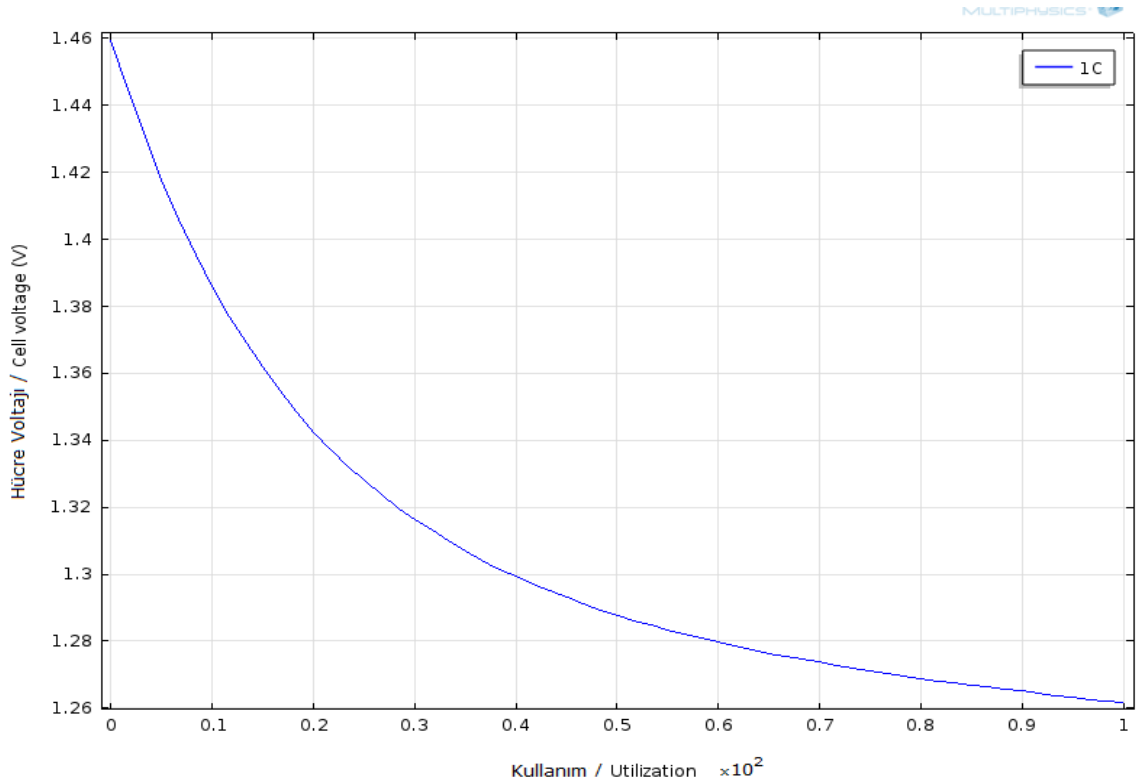
Şekil 4.5 Aktif karbon sülfürik asit hücresi için deşarj karakteristiği [6 A/m^2]

4.3 Benzetim-2 Performans Karakteristiği

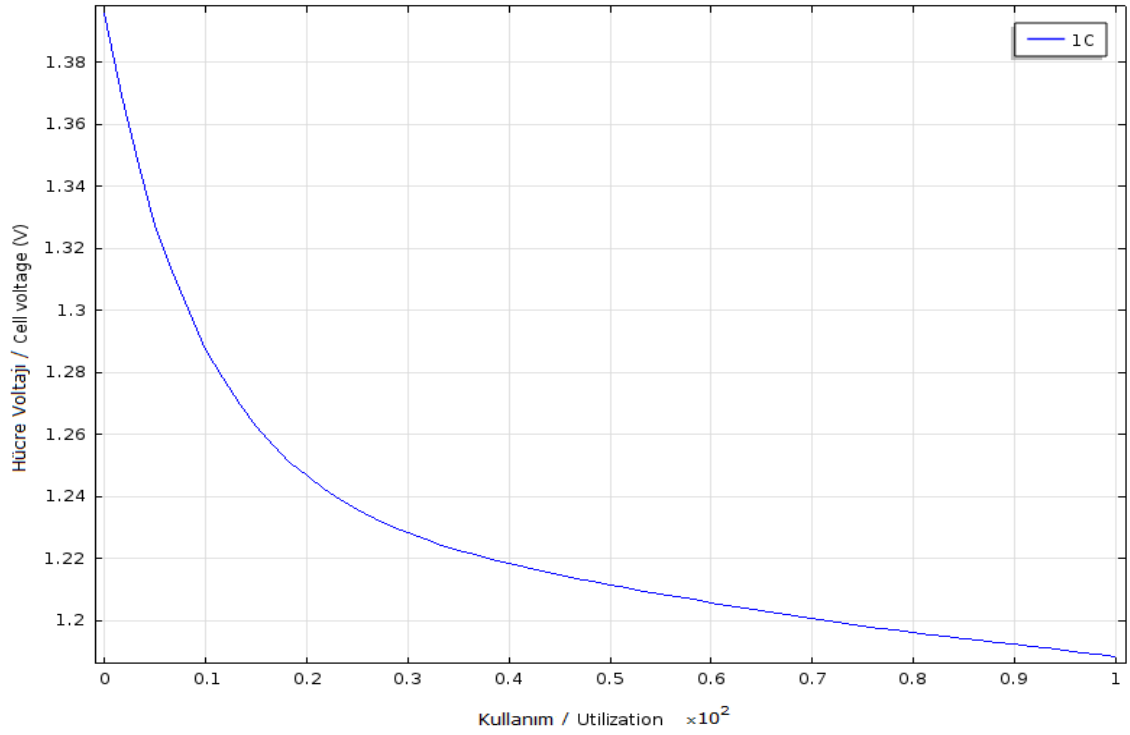
Tek boyuttaki (1D) süperkapasitör modeline çizelge 3.4’de paylaşılan parametre değerleri uygulanarak yapılan benzetim sonucunda en yüksek hücre potansiyeli tepe değeri 1.461 V olarak elde edilmiş ve deşarj eğrileri farklı deşarj akımı koşullarında sırasıyla şekil 4.6 ve şekil 4.7’deki gibi gerçekleştiği görülmüştür.

Benzetim neticesinden elde edilen verilere göre süperkapasitör elektrolitik hücresi 3 A/m^2 ’lik deşarj ekımı ile 1.461 V ’luk tepe potansiyel değerine sahip olup bu değer, NiMH bataryanın deşarj eğirisine göre benzer bir kullanım rejimi ile 1.259 V gibi bir değere düşmekte ve söz konusu potansiyel düşüşünün logaritmik azalan şekilde gerçekleştiği saptanmıştır. Elektrot malzemesindeki değişim ile (kullanılan malzemenin iletkenlik gözeneklilik gibi parametrelerindeki değişimler ile) hücre potansiyelinin tepe değeri ve kullanım yüzdesine oranla voltaj dağılımı grafen malzemenin aktif karbona

göre fark yarattığını ortaya koymuştur. NiMH batarya sahip olduğu yapısal özelliği gereği (3 A/m^2) deşarj akımı ile deşarj karakteristiğini 10 birimlik (veya yüzdelik) bir aralığa enerji yoğun bir karakteristikte yayarak minimum 1 V gibi bir voltaj seviyesine inmekte iken, yine 3 A/m^2 deşarj akım değeri ile simule edilmesine rağmen süperkapasitör hücresinin elektrokimyasal akım dağılımında NiMH bataryaya göre güç yoğun karakteristik göstererek, elde edilen potansiyel-zaman değerlerindeki farklılığın, deşarj rejimlerinin ve tepe voltajı değerinin farklılığından kaynaklanmakta olduğu söylenebilir. Akım yoğunluğunun büyüklüğü elektrot yüzeyindeki partiküllerin konsantrasyonuna bağlı olup, COMSOL benzetim programının koşturulduğu bilgisayar donanımının kabiliyeti doğrultusunda model 1.062 V mertebesinde minimum voltaj değerine kadar simule edilebilmiştir.



Şekil 4.6 Grafen sülfürik asit hücresi için deşarj karakteristiği [3 A/m^2]



Şekil 4.7 Grafen sülfürik asit hücresi için deşarj karakteristiği [6 A/m²]

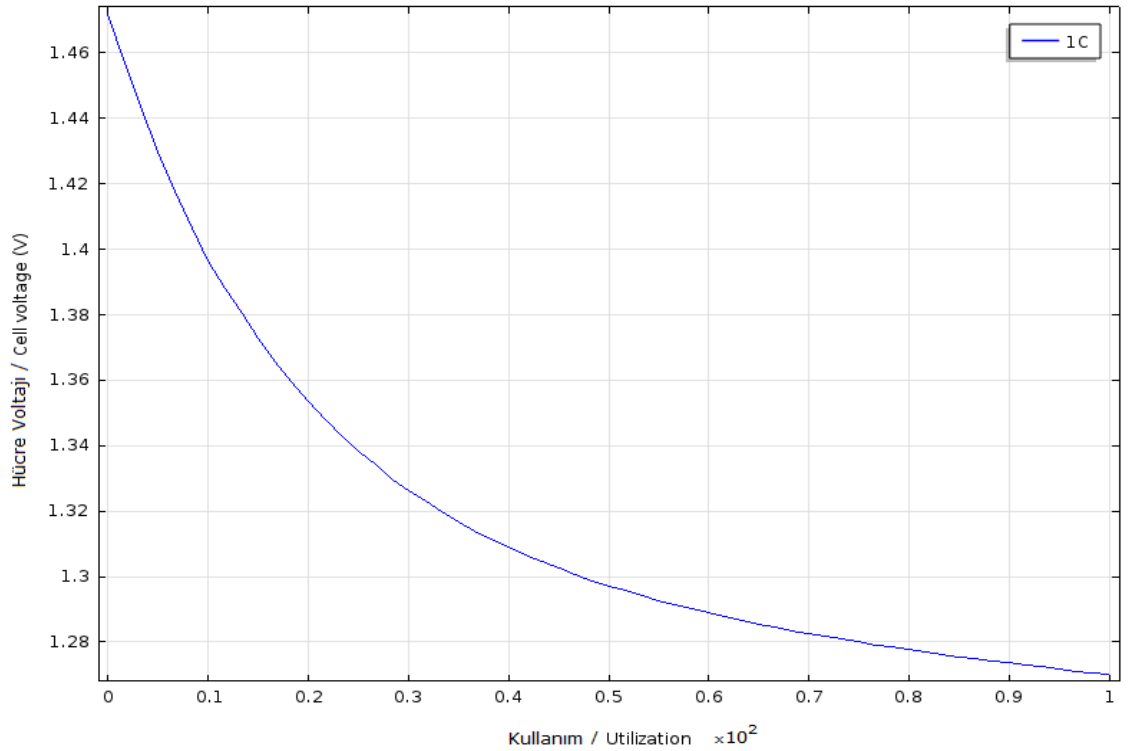
4.4 Benzetim-3 Performans Karakteristiği

Tek boyuttaki (1D) süperkapasitör modeline çizelge 3.6'da paylaşılan parametre değerleri uygulanarak yapılan benzetim sonucunda en yüksek hücre potansiyeli tepe değeri yaklaşık olarak benzetim-1 sonucuna yakın bir değer olan 1.474 V civarında elde edilmiş ve farklı deşarj akımı rejimlerindeki deşarj eğirileri şekil 4.8 ve şekil 4.9'daki gibi gerçekleşmiştir.

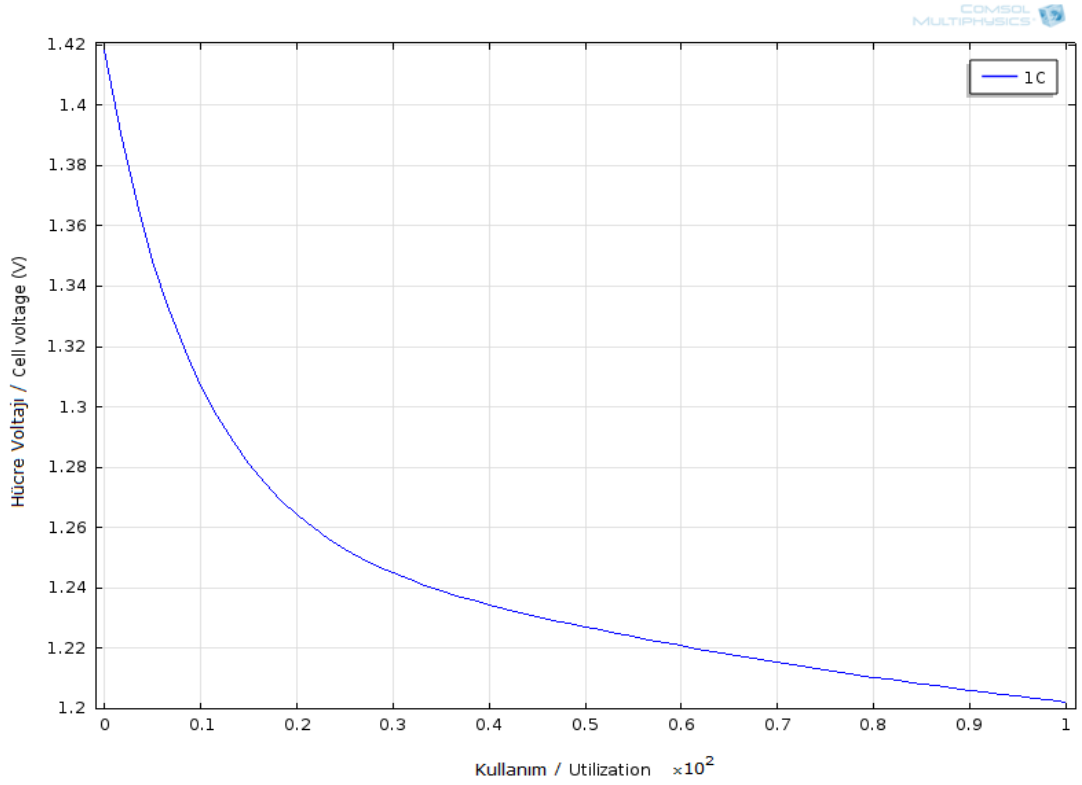
Benzetim neticesinden elde edilen verilere göre süperkapasitör elektrolitik hücresi 3 A/m²'lik deşarj ekımı ile 1.474 V'luk tepe potansiyel değerine sahip olup bu değer, NiMH bataryanın deşarj eğirisine göre benzer bir kullanım rejimi ile 1.267 V gibi bir değere düşmekte ve söz konusu potansiyel düşüşünün logaritmik azalan şekilde gerçekleştiği saptanmıştır. Elektrolit malzemesindeki değişim ile hücre potansiyelinin tepe değeri ve kullanım yüzdesine oranla voltaj dağılımı, benzetim-1 yapısında kullanılan aktif karbona göre bir fark yarattığını ortaya koymuştur. NiMH batarya sahip

olduğu yapısal özelliği gereği (3 A/m^2) deşarj akımı ile deşarj karakteristiğini 10 birimlik (veya yüzdelik) bir skalaya kadar yayarak minimumun 1 V gibi bir voltaj seviyesine inmekte iken, 3 A/m^2 deşarj akım değeri ile simule edilmesine rağmen süperkapasitör hücresinin potansiyel-zaman dağılımında NiMH bataryaya göre görülen farklılığın, deşarj rejimlerinin ve tepe voltajı değerinin farklılık arz etmesinden kaynaklanmakta olduğu söylenebilir. Akım yoğunluğunun büyüklüğü elektrot yüzeyindeki partiküllerin konsantrasyonuna bağlı olup, COMSOL benzetim programının koşturulduğu bilgisayar donanımının kabiliyeti doğrultusunda model 1.074 V mertebesinde minimum voltaj değerine kadar simule edilebilmiştir.

Yapılan benzetim çalışması ile artan deşarj akımı ile hücre potansiyelinin tepe değerinde düşüş ve deşarj rejminde ise enerji yoğunluğundan ziyade güç yoğunluğu özelliğinin ön planda olduğu görülmektedir.



Şekil 4.8 Aktif karbon potasyum hidroksit hücresi için deşarj karakteristiği [3 A/m^2]



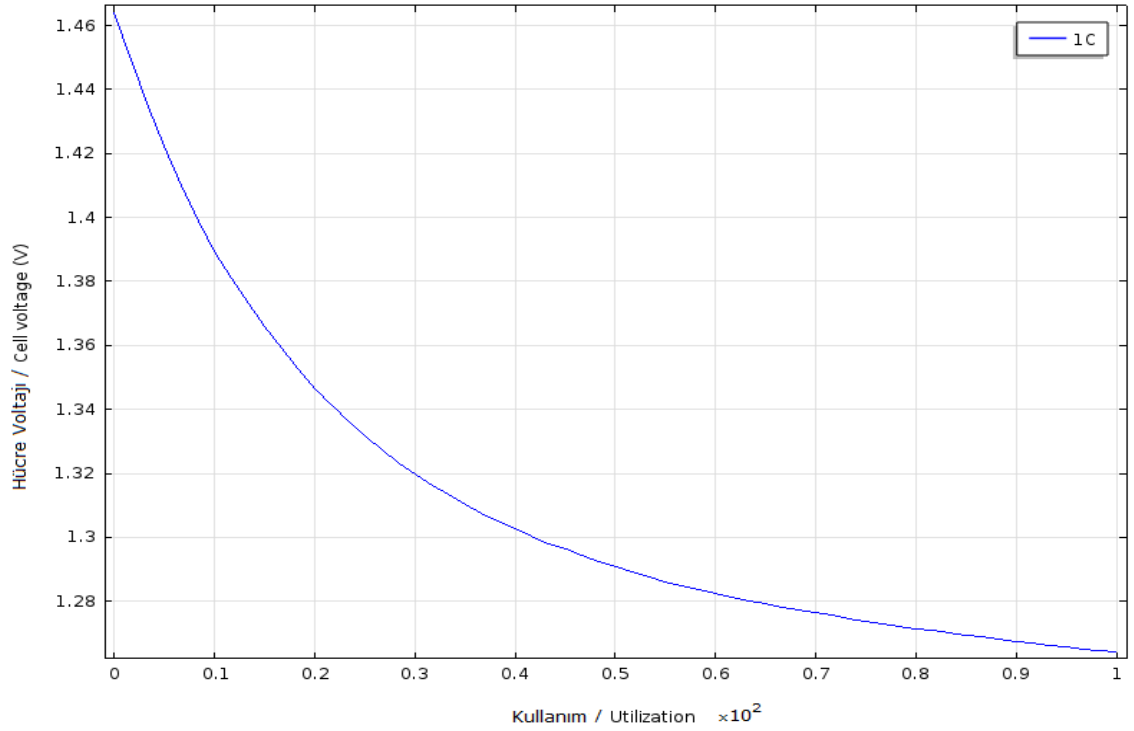
Şekil 4.9 Aktif karbon potasyum hidroksit hücresi için deşarj karakteristiği [6 A/m²]

4.5 Benzetim-4 Performans Karakteristiği

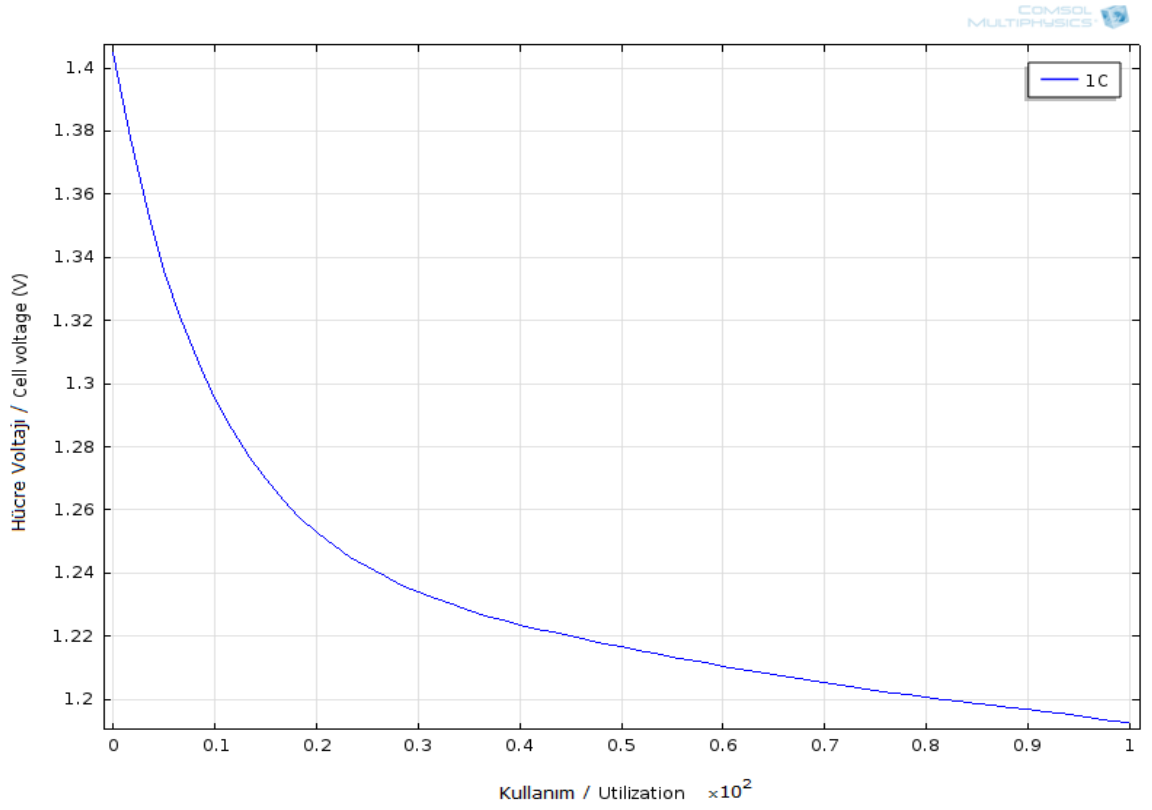
Tek boyuttaki (1D) süperkapasitör modelinde tanımlanan model ve çizelge 3.8'de paylaşılan parametre değerleri uygulanarak yapılan benzetim neticesinde en yüksek hücre potansiyeli tepe değeri 1.463V olarak elde edilmiş ve farklı akım değerleri için deşarj eğirileri şekil 4.10 ve şekil 4.11'deki gibi gerçekleşmiştir.

Benzetim neticesinden elde edilen verilere göre süperkapasitör elektrolitik hücresi 3 A/m²'lik deşarj akımı ile 1.463 V'luk tepe potansiyel değerine sahip olup bu değer, NiMH bataryanın deşarj eğrisine göre benzer bir kullanım rejimi ile 1.261 V gibi bir değere düşmekte ve söz konusu potansiyel düşüşünün logaritmik azalan şekilde gerçekleştiği saptanmıştır. Elektrot malzemesindeki değişim ile (kullanılan malzemenin iletkenlik, gözeneklilik gibi parametrelerindeki değişimler ile) hücre potansiyelinin tepe değerleri ve kullanım yüzdesine oranla voltaj dağılımı grafen malzemenin aktif karbona göre fark yarattığını göstermiştir. NiMH batarya sahip olduğu yapısal özelliği gereği (3

A/m^2) deşarj akımı ile deşarj karakteristiğini 10 birimlik (veya yüzdelik) bir skalaya enerji yoğun bir karakteristikte yayarak minimumun 1 V gibi bir voltaj seviyesine inmekte iken, yine $3 A/m^2$ deşarj akım değeri ile simule edilmesine rağmen süperkapasitör hücresinin elektrokimyasal akım dağılımında NiMH bataryaya göre güç yoğun karakteristik göstererek, elde edilen potansiyel-zaman değerlerindeki farklılığın, deşarj rejimlerinin ve tepe voltajı değerinin farklılığından kaynaklanmakta olduğu söylenebilir. Akım yoğunluğunun büyüklüğü elektrot yüzeyindeki partiküllerin konsantrasyonuna bağlı olup, COMSOL benzetim programının koşturulduğu bilgisayar donanımının kabiliyeti doğrultusunda model 1.062 V mertebesinde minimum voltaj değerine kadar simule edilebilmiştir.



Şekil 4.10 Grafen potasyum hidroksit hücresi için deşarj karakteristiği [$3 A/m^2$]



Şekil 4.11 Grafen potasyum hidroksit hücresi için deşarj karakteristiği [6 A/m²]

4.6 Beklenen Kapasitans Değerleri

Bölüm 2.3.2’de belirtildiği üzere elektriksel çift tabaka süregelen zaman içinde farklı modeller üzerinden çalışılmış ve son olarak Gouy-Chapman-Stern modeli genel geçerlilik kazanmıştır. Birim alan başına elektrot yüzeyinde elde edilmesi beklenen kapasitans, bahsi geçen elektriksel çift tabaka modeline göre iki ayrı kapasitansın toplamı olarak değerlendirilir;

$$\frac{1}{C_{diff}} = \frac{1}{C_S^H} + \frac{1}{C_S^D} \quad (4.1)$$

Helmholtz spesifik kapasitansı C_S^H ve yayılım (diffuse) tabakası spesifik kapasitansı C_S^D toplamı elektriksel çift tabakada birim alan başına düşecek olan toplam kapasitans değerini verecektir. Düzlemsel yapıdaki elektrot yapısı gözetilerek bu çalışma

kapsamında değerlendirilen süperkapasitörlerin beklenen kapasitans değerleri aşağıdaki başlıklar altında hesaplanmıştır. Bu hesaplamalarda kullanılan sabit ve değişkenlere ait değer bilgileri çizelge 4.1’de paylaşılmıştır.

Çizelge 4.1 Kapasitans hesaplamasında kullanılan sabit ve değişken parametrelere ait değer çizelgesi

	H₂SO₄		KOH
ε_r :	101 (°25C’de)	ε_r :	101 (°25C’de)
ε₀ :	8.854187e-12 F/m	ε₀ :	8.854187e-12 F/m
R_{SO₄} :	258e-12 m	R_{OH} :	133e-12 m
e:	1.60217657e-19K	e:	1.60217657e-19K
N_A:	6.02214199e23	N_A:	6.02214199e23
k_B:	1.380658e-23	k_B:	1.380658e-23
MA:	98.07848 g/mol	MA:	56.10564 g/mol
c:	12.877 mol/L	c:	22.0298

4.6.1 Sülfürik asit çözeltisi ile beklenen kapasitans değeri

Düzlemsel yapıya sahip elektrot çifti ile oluşturulan bir süperkapasitör için her bir elektrodun yüzeyine hücum eden iyonların oluşturduğu ilk tabaka olan Helmholtz tabakası için spesifik kapasitans değeri şu formül ile bulunabilir (Hainan Wang, Laurent Pilon, 2011);

$$C_S^H = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{R_{SO_4}} \quad (4.2)$$

Eşitlikte kullanılan sülfürik asit çözeltisi için elektriksel geçirgenlik katsayısı oda koşullarında yaklaşık olarak 100 kabul edilmiştir (R.J. Gillepsie, R. H. Cole, 1956). Çizelge 4.1’de belirtilen parametre değerleri kullanılarak hesaplanan Helmholtz tabakası kapasitansı;

$$C_S^H = \frac{(8,854 \times 10^{-12})(101)}{(258 \times 10^{-12})} = 3,466 \text{ F/m}^2 \quad (4.3)$$

olup, toplam kapasitans değeri için dağılım tabakası (diffuse layer) kapasitansının da hesaplanması gerekmektedir. Hainan Wang ve Laurent Pilon (Hainan Wang, Laurent Pilon, 2011) tarafından yapılan çalışmada düzlemsel elektroda sahip bir sistem için dağılım tabakasına ait kapasitans şu şekilde bulunabilmektedir;

$$C_S^D = \frac{4ezN_A c_\infty \lambda_D}{\varphi_D} \sinh\left(\frac{ze\varphi_D}{2k_B T}\right) \quad (4.4)$$

Bu eşitlikte kullanılan φ_D ve λ_D ifadeleri sırasıyla dağılım tabakası potansiyeli ve dağılım tabakası uzunluğudur. T ise sıcaklığı ifade etmekte olup Kelvin cinsinden kullanılmaktadır. Eşitlikte kullanılan z ise iyonlaşan elektrolitin değerliğidir. SO_4 için değerlik 2'dir. Dağılım tabakasına ait kapasitansı bulabilmek için öncelikle bu eşitlikte belirtilen φ_D ve λ_D ifadelerinin değerleri hesaplanmalıdır. Dağılım tabakasının Helmholtz tabakasından itibaren elektrolit ortamındaki uzunluğu;

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}{2e^2 z^2 N_A c_\infty}}$$

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{(83854 \times 10^{-12})(101)(1,380 \times 10^{-23})(298,15)}{(2)(1,602 \times 10^{-19})(2^2)(6,022 \times 10^{23})(12,877)}} = 1,520 \times 10^{-9} \text{ m} \quad (4.4)$$

Dağılım tabakası potansiyelinin tepe değeri ise şu şekilde bulunabilir;

$$\varphi_D = -\frac{k_B T}{ze} \log(N_A a^3 c_\infty)$$

$$\varphi_D = -\frac{(1,381 \times 10^{-23})(298,15)}{(2)(1,602 \times 10^{-19})} \log[(6,022 \times 10^{23})(258 \times 10^{-12} \times 2)(12,877)]$$

$$\varphi_D = 0,038 V \quad (4.5)$$

Dağılım tabakasının birim alan başına gösterdiği kapasitans değeri;

$$C_S^D = \frac{4ezN_A c_{\infty} \lambda_D}{\varphi_D} \sinh\left(\frac{ze\varphi_D}{2k_B T}\right)$$

$$C_S^D = \frac{(4)(1,602 \times 10^{-19})(2)(6,022 \times 10^{23})(1,520 \times 10^{-9})}{0,038}$$

$$\sinh\left(\frac{(2)(1,602 \times 10^{-19})(0,038)}{(2)(1,381 \times 10^{-23})(298,15)}\right) = (0,038) \sinh(1,4784) = 0,064 F/m^2 \quad (4.6)$$

Sülfürik asit çözeltisinin kullanıldığı süperkapasitör modeli için birim alan başına beklenen toplam kapasitans değeri;

$$\frac{1}{C_{diff}} = \frac{1}{C_S^H} + \frac{1}{C_S^D} = \frac{1}{3,466 F/m^2} + \frac{1}{0,064 F/m^2} = 0,0628 F/m^2 \quad (4.9)$$

4.6.2 Potasyum hidroksit çözeltisi ile beklenen kapasitans değeri

Bölüm 4.6.1’de ifade edildiği üzere birim alan için toplam kapasitans değeri Helmholtz ve Dağılım tabakalarında görülen kapasitans değerlerinin toplamına eşittir. Helmholtz tabakası için kapasitans değeri;

$$C_S^H = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{R_{OH}} = \frac{(8,854 \times 10^{-12})(10)}{(133 \times 10^{-12})} = 0,67 \frac{F}{m^2} \quad (4.10)$$

Eşitlikte kullanılan potasyum hidroksit çözeltisi için elektriksel geçirgenlik katsayısı oda koşullarında yaklaşık olarak 10 kabul edilmiştir. Dağılım tabakası kapasitans değerini bulabilmek için sırasıyla;

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}{2e^2 z^2 N_A c_\infty}} = 0,731 \times 10^{-9} \text{ m} \quad (4.11)$$

$$\varphi_D = -\frac{k_B T}{ze} \log(N_A a^3 c_\infty) = 0,0925 \text{ V} \quad (4.12)$$

$$C_S^D = \frac{4ezN_A c_\infty \lambda_D}{\varphi_D} \sinh\left(\frac{ze\varphi_D}{2k_B T}\right) = 0,197 \text{ F/m}^2 \quad (4.13)$$

Potasyum hidroksit çözeltisinin kullanıldığı süperkapasitör modeli için birim alan başına beklenen toplam kapasitans değeri;

$$\frac{1}{C_{diff}} = \frac{1}{C_S^H} + \frac{1}{C_S^D} = \frac{1}{0,67 \text{ F/m}^2} + \frac{1}{0,197 \text{ F/m}^2} = 0,152 \frac{\text{F}}{\text{m}^2} \quad (4.14)$$

olarak hesaplanmıştır. Elde edilen değerler ve benzetim grafikleri sonuç paragrafında bir araya getirilerek değerlendirilmiştir.

4.7 Benzetim-6 Performans Karakteristiği

Bölüm 3.1.6'da belirtildiği üzere Nernst-Planck eşitliğinde yığın halde bulunan elektrolitin akışına bağlı iyon akısı terimi ihmal edilmiştir. D_i difüzyon sabiti, c_i konsantrasyon, $u_{m,i}$ iyon mobilitesi, F Faraday sabiti ve φ potansiyel olmak üzere dikkate alınan Nernst-Planck eşitliği şu şekilde yazılabilir (M. Bazant, 2005);

$$j_i = -D_i \nabla c_i - u_{m,i} z_i F c_i \nabla \varphi \quad (4.15)$$

Potansiyel değerinin belirlenebilmesi için ise Poisson eşitliği;

$$\nabla \cdot (-\epsilon \nabla \varphi) = \rho \quad (4.16)$$

ε elektriksel geçirgenliği (F/m) ifade ederken, ρ iyon konsantrasyonuna aşağıda belirtilen eşitlikle bağlı olan yük yoğunluğunu (C/m^3) ifade etmektedir.

$$\rho = F(c_+ + c_-) \quad (4.17)$$

Benzetim sırasında dikkate alınması gereken bir diğer husus olan sınır koşulları, her iki elektrodun tepkime düzleminde aynıdır. Aynı elektrot tepkimelerinin gözleneceği sınır koşulları kapsamında tepkime oranı olarak adlandırılan ve $\text{mol/m}^2\text{s}$ ile ifade edilen r değişkeni şu şekilde formüle edilebilir;

$$r = K_a c_M \exp\left(\frac{\alpha_a F \varphi_\Delta}{RT}\right) - K_c c_+ \exp\left(\frac{-\alpha_c F \varphi_\Delta}{RT}\right) \quad (4.18)$$

- K_a, K_c anodik ve katodik oran sabitleri (mol/m^3)
- c , ortamda bulunan örneklerin aktiviteleri
- $\alpha_a, -\alpha_c$ anodik ve katodik transfer sabitleri
- φ_Δ , elektrot ve difüz tabaka arası potansiyel farkı

Hücre potansiyeli, φ_M 'in verilen voltajları için elektrot fazının her kenarı için elde edilebilir. φ_M elektrot fazı ve x mesafe olmak üzere aşağıdaki eşitliklerden birincisi bir elektrodu topraklarken (0 V seviyesinde tutarken) diğeri V gibi bir hücre potansiyeli değerine eşitler.

$$\varphi_M|_{x=0} = 0 \quad (4.19)$$

$$\varphi_M|_{x=L} = V \quad (4.20)$$

Hücre akım yoğunluğu eşitliği V 'nin önceden bilinmediği durumda, ek bir genel eşitliği V için çözerek şu ifade ile bulunabilir;

$$i_{cell} = Fr|_{x=L} \quad (4.21)$$

Bu benzetim, COMSOL benzetim uygulamasının bir özelliği olan parametrik çalışma yönteminden yararlanarak ϵ_D parametresi için $\epsilon_D = (0.001, 0.01, 0.1)$ değerleri dikkate alınarak parametrik tarama ile gerçekleştirilmiştir. λ_D Debye uzunluğu olmak üzere,

$$\epsilon_D = \lambda_D/L \quad (4.22)$$

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon RT}{2F^2 c_0}} \quad (4.23)$$

Elektrokimyasal hücrenin davranışını verecek bir takım boyutsuz sayılardan yararlanarak, hücrenin akım değeri j boyutsuz sayısı ve i_D Nernst sınırlayıcı akım yoğunluğu olmak üzere şu şekilde bulunabilir;

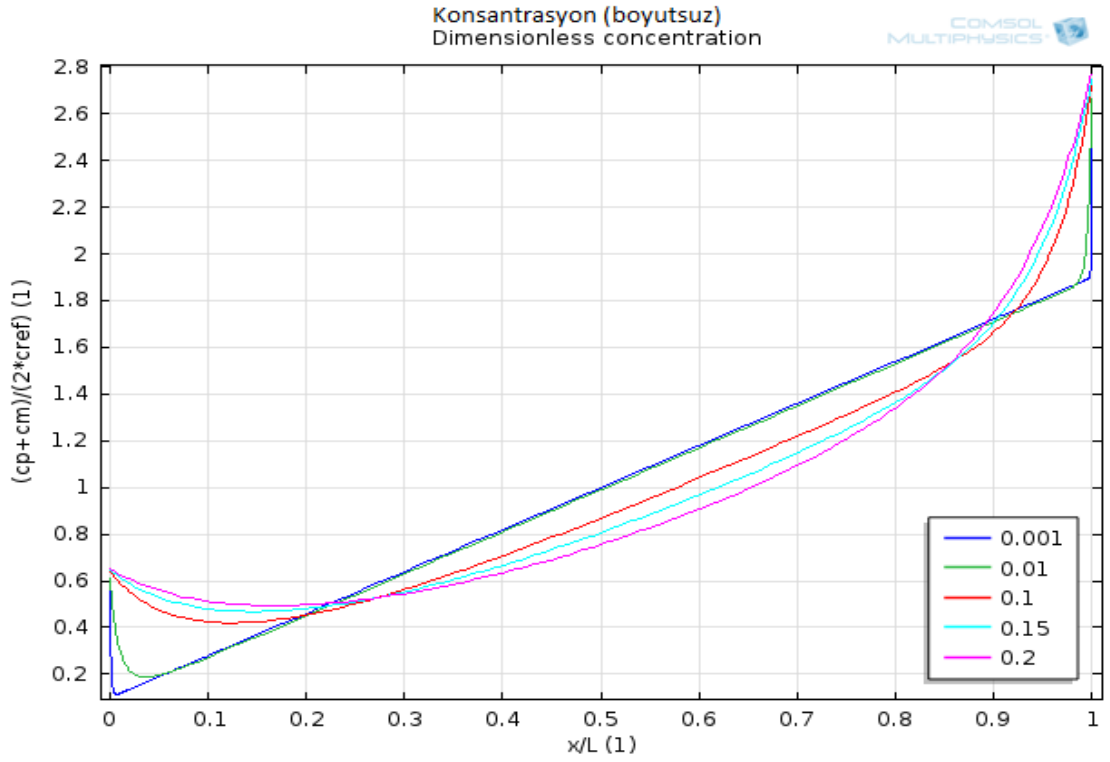
$$j = i_{cell}/i_D \quad (4.24)$$

$$i_D = 4FD_+c_0/L \quad (4.25)$$

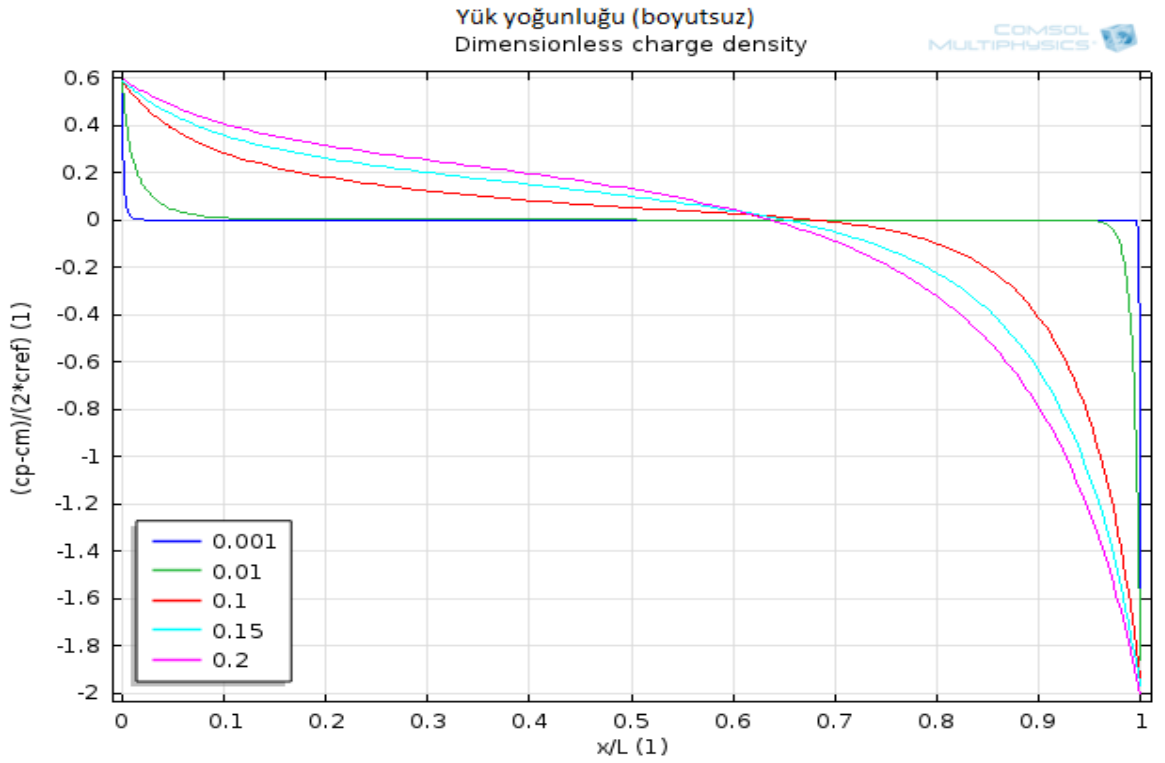
Stern tabakası kalınlığı $\delta=0.1$ boyutsuz sayısı kabul edilerek şu şekilde ifade edilebilir;

$$\delta = \frac{\lambda_S}{\lambda_D} \quad (4.26)$$

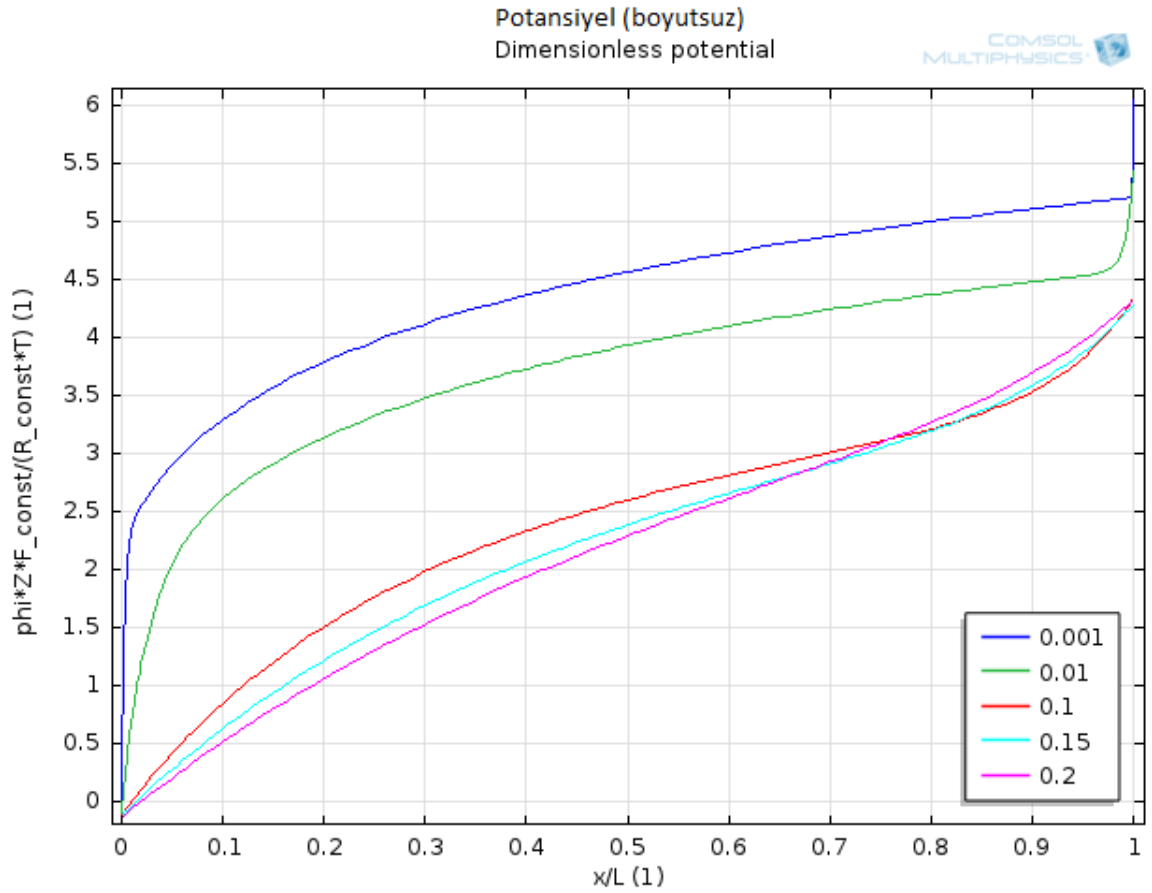
Bu benzetim modelinde gerçekleştirilen çalışmalara ait grafikler şekil 4.12, şekil 4.13 ve şekil 4.14'te paylaşılmıştır.



Şekil 4.12 Elektroda olan mesafeye göre konsantrasyon değişim eğrisi (boyutsuz)



Şekil 4.13 Yük yoğunluğu eğrisi (Yük yoğunluğu eğrisi boyutsuz olup, yük ayrışımı elektrotlara yakın gerçekleşir.)



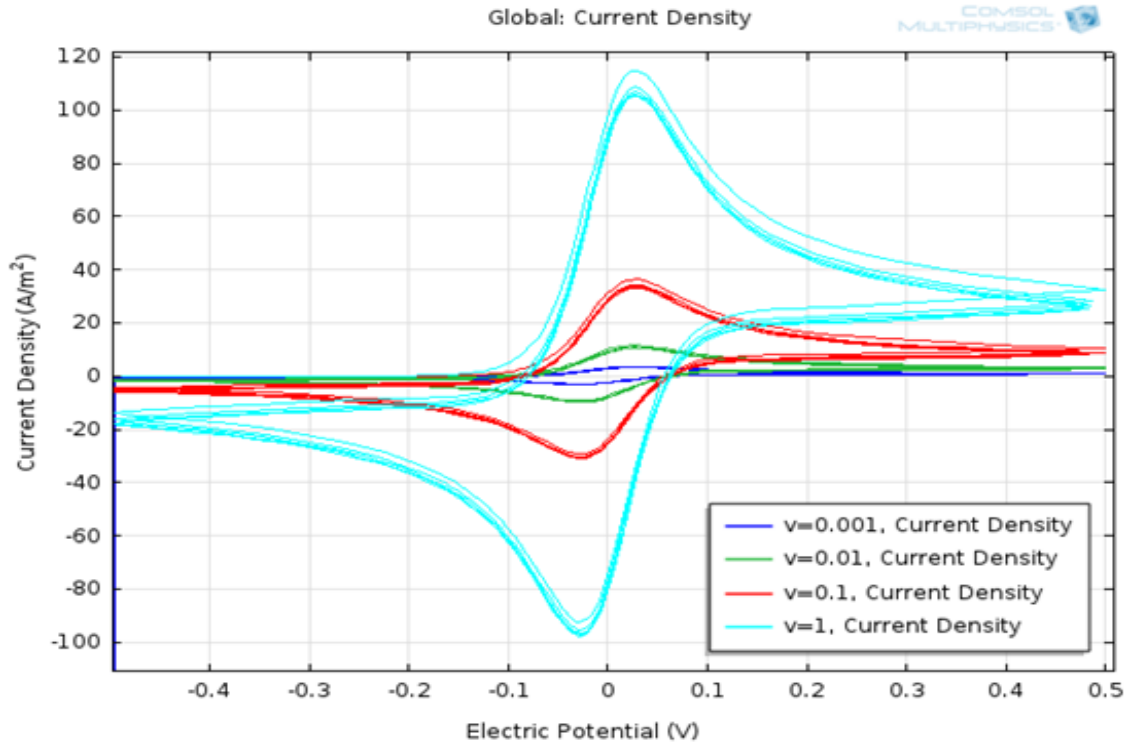
Şekil 4.14 Potansiyel eğrisi (Potansiyel eğrisi boyutsuz olup, ϵ_D 'nin büyük değerleri için hücre potansiyelinin düşme eğiliminde olduğu görülmektedir. Bunun nedeni $\epsilon_D = \lambda_D/L$ eşitliğinde hücre uzunluğu L 'nin azalmasıdır.)

4.8 Benzetim-7 Performans Karakteristiği

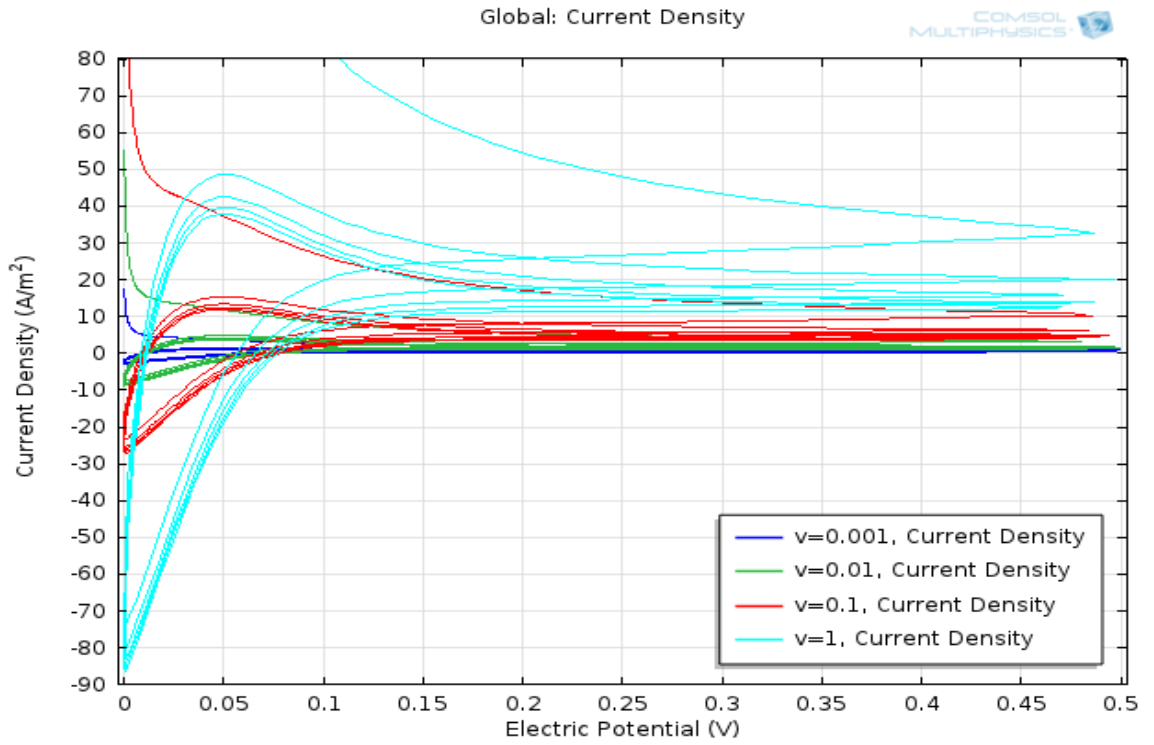
Şekil 4.15 ve şekil 4.16'da paylaşılan dönüşümlü voltametri eğrileri farklı tarama voltajları için elektrot kinematiği ve elektrolitte bulunan kimyasal örneklerin taşınımı (difüzyonu) arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Benzetim modeli ile elde edilen bu eğriler, elektrik çift tabakanın elektrolit içinde var olan iyonların etkileşime gireceği elektrolit/elektrot arayüzeyini şekillendirmesinin bir neticesi olarak yorumlanabilir. Şekil 4.15'den de görüleceği üzere akım ilk olarak süperkapasitörün şarj olma rejiminde yükseliş göstermektedir. Bu yükseliş sırasında oluşan kambur (tepe eğrisi) dönüşümlü voltametri çalışmalarında sıklıkla gözlenen bir durumdur. Literatürde bu kamburun oluşması farklı yaklaşımlarla farklı nedenlere bağlanmaktadır. Örneğin Pell ve ekibi

süperkapasitörlerin şarj/deşarj sırasında kullanılan elektrolitin konsantrasyonunun farklı değerlerinin etkisini araştırmıştır (W.G. Pell, B.E. Conway, N. Marincic, 2000). Bu çalışma neticesinde düşük elektrolit konsantrasyonlarında bu kamburun gözlemlendiğini, yüksek konsantrasyon seviyelerinde yok olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonucun nedeni olarak ise, 'elektrolit açlığı' adını verdikleri düşük konsantrasyon seviyelerindeki sınırlı sayıda iyon miktarı ifade edilmektedir. Bununla birlikte, şekilden de görüleceği üzere daha yüksek potansiyel seviyelerinde voltametrik akım potansiyelden bağımsız bir oranda azalma göstermektedir. Bunun nedeni Pell ve ekibinin çalışması sonucunda elektrolit içindeki iyon miktarının elektrokimyasal sisteme uygulanan tarama voltajının bir seviyesinden sonra elektrota bağlayacak yeterli iyon bulamaması olduğu söylenebilir. Bu bölge difüzyon kontrollü veya taşınım kontrollü olarak ifade edilir. şekil 3.3'de paylaşılan tarama voltajı rejiminin azalan/düşen kenarında şuna kadar gerçekleşen olaylar tam tersi yönde gerçekleşerek katodik/negatif akımı doğurmaktadır.

Dönüşümlü voltametri eğrilerinde gözlenen bu kamburun nedenine açıklık getirmek üzere Mysyk ve ekibinin, su bazlı ve organik elektrolit ile vizkoz tabanlı karbon malzeme kullanarak gerçekleştirdiği çalışma sonucunda şu sonuca varılmıştır. Farklı yüzey alanı ve gözenek büyüklüğüne sahip malzemeler ile gerçekleştirilen dönüşümlü voltametri çalışmalarında, söz konusu kambur eğrisinin, gözenek boyutu küçük karbon elektrotların iyon çapı daha büyük olan elektrolitler ile oluşturduğu sistemde maksimum potansiyel seviyesine ulaşmadan elektrot yüzeyindeki erişilebilir aktif yüzey alanının iyonlar ile tamamen doyuma ulaşmasının (sature olması) bir sonucu olduğu belirtilmiştir(Mysyk vd. 2009).



Şekil 4.15 Farklı tarama voltajları için dönüşümlü voltametri eğrileri (-0.5/0.5V aralığı)

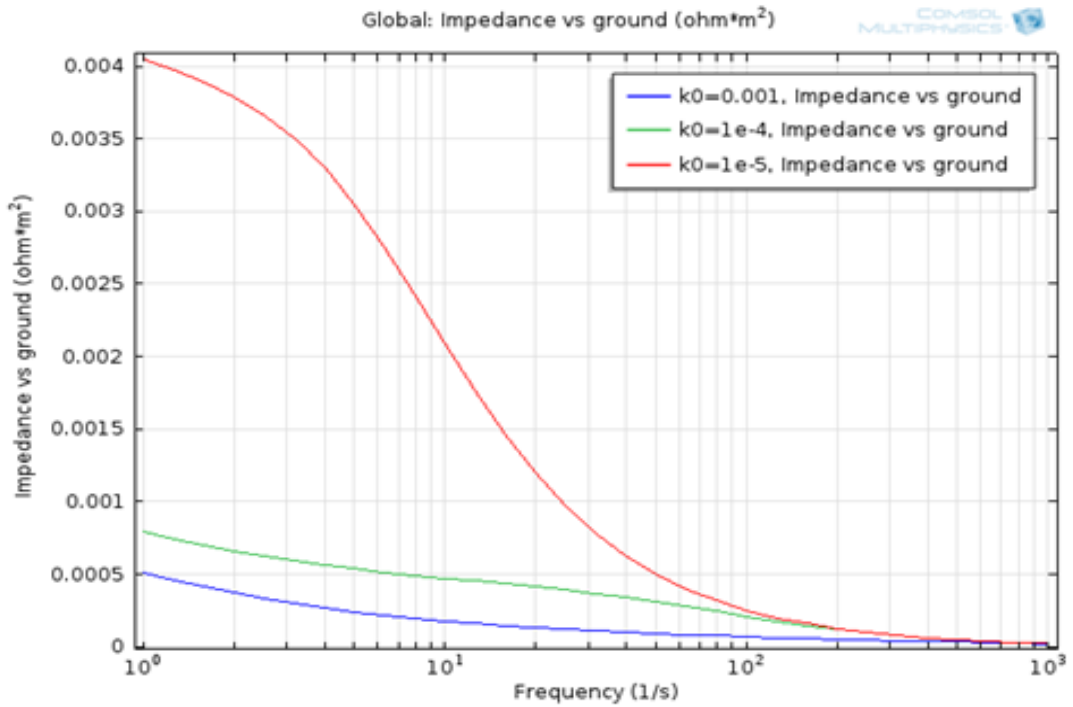


Şekil 4.16 Farklı tarama voltajları için dönüşümlü voltametri eğrileri (0/0.5V aralığı)

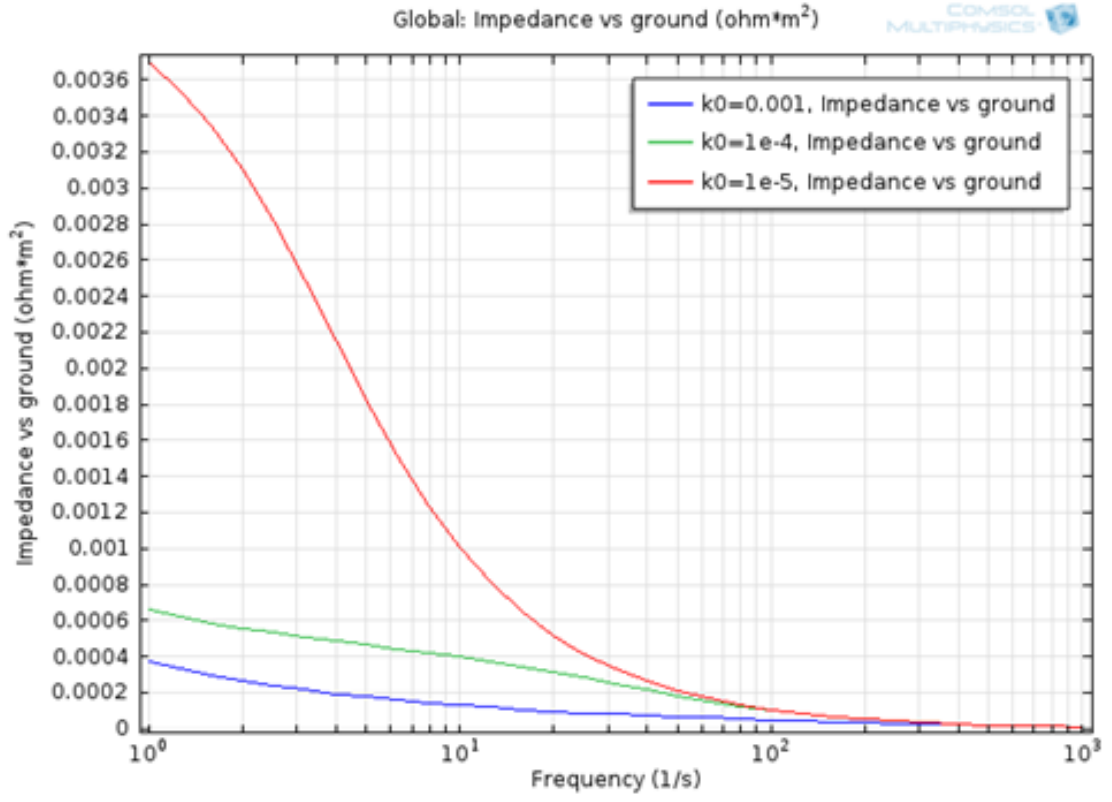
4.9 Benzetim-8 Performans Karakteristiği

Tek boyuttaki (1D) süperkapasitör modelinde (Bkz Şekil 4.1) yeşil bölge ile gösterilen alan elektrolit çözeltisi olup gerçekleştirilen bu simülasyonda ana bölge (domain), elektrotlar ise ara bölge (boundary) olarak dikkate alınmıştır. Elektrolit olarak sülfürik asit kullanılan süperkapasitör modeli için, frekans-empedans eğrisi Şekil 4.17’de paylaşılmış ve farklı safsızlık seviyeleri için yapılmış analiz sonucuna göre en düşük empedans değeri $4,77 \times 10^{-5} \Omega/m^2$, en yüksek empedans değeri ise $0,00434 \Omega/m^2$ olarak elde edilmiştir.

Potasyum hidroksit çözeltisini kullanıldığı süperkapasitör modeli için, frekans-empedans eğrisi Şekil 4.18’de paylaşılmış ve farklı safsızlık seviyeleri için yapılmış analiz sonucuna göre en düşük empedans değeri $3,64 \times 10^{-5} \Omega/m^2$, en yüksek empedans değeri ise $0,00397 \Omega/m^2$ olarak elde edilmiştir.



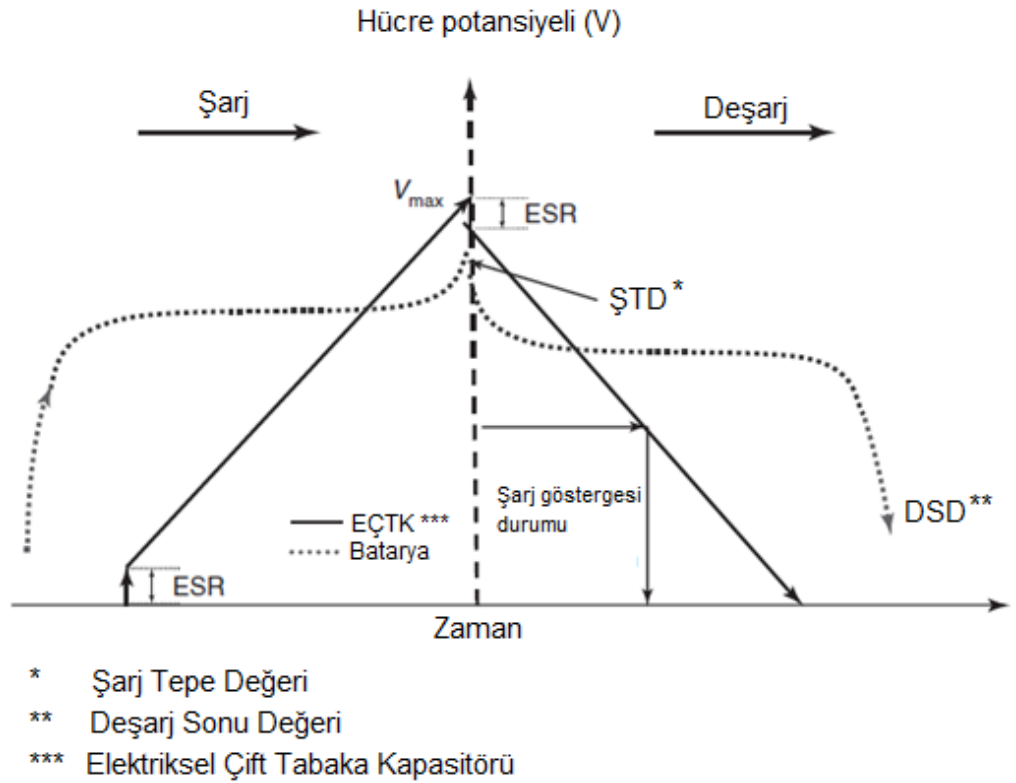
Şekil 4.17 Farklı safsızlık oranlarında H₂SO₄ çözeltisi için frekans-empedans eğrisi



Şekil 4.18 Farklı safsızlık oranlarında KOH çözeltisi için frekans-empedans eğrisi

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışma kapsamında oluşturulan süperkapasitör modeli COMSOL Multiphysics benzetim programının kabiliyetleri ölçüsünde bir takım varsayımlar ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bulgular doğrultusunda, süperkapasitörlerin mevcut batarya teknolojisi ve teknik açıdan performans verilerine henüz erişememiş olduğu, malzeme teknolojisindeki iyileştirme çalışmaları ile süperkapasitörlerin bataryalara nazaran sahip olduğu avantajlı özellikleri (örn. düşük iç dirence bağlı uzun raf ömrü ve oldukça yüksek tekrar kullanım sayısı gibi) sayesinde bataryalara/bataryalı sistemler için önemli bir destekçi olduğu yönündeki bilgiyi doğrulamaktadır. Gerçekleştirilen benzetim modelleri neticesinde elde edilen deşarj rejimleri şekil 5.1 ile benzerlik gösterdiği söylenebilir.



Şekil 5.1 Batarya ve süperkapasitör şarj/deşarj rejimleri arasındaki fark (Beguin ve Frackowiak 2013)

Süperkapasitör ve batarya performanslarının örnekli kıyaslamasını yapabilmek için Bölüm 4.1’de referans olarak alınabilecek bir NiMH batarya modellenmiştir. NiMH batarya tam dolu olduğu varsayımı ile farklı iki deşarj akımı değeri için elde edilen benzetim grafikleri dikkate alınabilir. Söz konusu deşarj rejimleri 10 birimlik deşarj (yüzdelerik sıkala olarak düşünülebilir) sürecinde olup 30 A/m^2 ’lik deşarj akımı değeri için batarya 1.35 V-1.20 V aralığında enerji yoğun olma özelliği gereği hemen hemen durağan olduğu söylenebilecek bir performans göstermiştir. Bir diğere ifade ile bataryaya bağlanan yüke 8 birim boyunca durağan bir güç sağlamıştır. Bununla birlikte 3 A/m^2 ’lik deşarj akımı ile batarya oldukça uzun ve durağan bir güç performansı sergilediği görülmektedir. Elde edilen bu veriler NiMH bataryanın Bölüm 1.1.3’de belirtilen avantajları ile uyumluluk göstermektedir.

Farklı elektrot ve elektrolit malzemelerinin birleşimleri dikkate alınarak modellenen süperkapasitör yapılarından elde edilen veriler ışığında, süperkapasitörlerin 3 A/m^2 ve 6 A/m^2 ’lik deşarj akımı değerlerinde enerji yoğun bir özellikten uzak oldukları ilgili benzetim çalışmaları neticesinde elde edilen grafiklerden görülmektedir. Bununla beraber, artan deşarj akımı değerlerinde deşarj rejimlerinin daha keskin düşüşler göstereceği anlaşılmaktadır. Gerçekleştirilen benzetimler neticesinde, tam şarj ve 10 birimlik deşarj sonunda geliştirilen modellerde gözlenen en yüksek ve en düşük potansiyel değerleri çizelge 5.1’de paylaşılmıştır. Elektrolit çözeltisi için değerlendirilen H_2SO_4 ve KOH sulu çözeltileri deşarj eğrileri bakımından oldukça benzer özellik gösterirken, iyon çapları, elektriksel geçirgenlik ve iletkenlik özelliklerindeki farklılıklardan dolayı gözenekli elektrot yüzeyi üzerinde önemli ölçüde kapasitans farklılığı yaratmaktadır. Özellikle iyon yarıçapı daha düşük olan KOH çözeltisi için hesaplanan birim alan başına kapasitans değerinin, H_2SO_4 çözeltisine göre daha yüksek çıkması bunun bir örneğidir. Bu sonuç, Bölüm 2.6’da belirtilen mikro gözenekli elektrot malzemesinin gözenek boyutunun düşürülmesinin kapasitans artışına katkıda bulunduğu sonucunu doğrular niteliktedir (Guang vd. 2013).

Çizelge 5.1 Farklı deşarj akım değerleri için en yüksek ve en düşük hücre voltajları

		Deşarj Akımı [3A/m ²]	Deşarj Akımı [6A/m ²]
Benzetim-1	V _{max}	1,481V	1,435V
	V _{min}	1,273V	1,211V
Benzetim-2	V _{max}	1,461V	1,398V
	V _{min}	1,259V	1,186V
Benzetim-3	V _{max}	1,474V	1,420V
	V _{min}	1,267V	1,199V
Benzetim-4	V _{max}	1,463V	1,402V
	V _{min}	1,261V	1,189V

Gerçekleştirilen benzetimlerde, bir süperkapasitör yapısında bulunması gereken bileşenlerin (Bkz Bölüm 2.5) bir kısmı ihmal edilmiş ve kullanılan analiz aracının sistem gereksiniminin yüksek olması nedeniyle 3-boyutlu benzetim yerine tek boyutta bir model oluşturulmuştur. Bununla beraber, ihmal edilen sistem bileşenlerinden olan akım toplayıcı alt taş malzemesinin kullanılan elektrot malzemesine tuturulması sırasında elektrot yüzey alanı kaybının olmadığı kabul edilmektedir. Gerçekleştirilen bu çalışmanın doktora seviyesinde yapmayı planladığım akademik çalışmalarımda farklı türde malzemeler dikkate alınarak gerçeğe çok daha yakın 3-boyutlu sistem modellemesi ve gerekli teknik alt yapının bulunabilmesi durumunda prototip geliştirilmesi hedeflenmektedir.

Bölüm 4.6.1 ve 4.6.2’de değinilen beklenen kapasitans değerleri kapsamında hesaplanan birim alan başına kapasitanslar dikkate alınarak EK 1 ve EK 2’de paylaşılan malzeme özelliklerine göre toplam birim kapasitansları çizelge 5.2’de paylaşılmıştır. çizelgedeki değerlerden görüleceği üzere, küçük iyon çapına sahip elektrolit çözeltisinin toplam kapasitans değerine katkısı yüksek olmaktadır.

Çizelge 5.2 Kullanılan elektrot malzemeleri için beklenen toplam kapasitans değerleri

Elektrot Malzemesi /Yüzey Alanı Genişliği	Elektrolit Çözeltisi	Birim Alan Başına Beklenen Kapasitans (F/m ²)	Beklenen Toplam Kapasitans (F)
Aktif Karbon / 1400m ²	H ₂ SO ₄	0,0628	87,92
	KOH	0,152	212,8
Grafen / 800m ²	H ₂ SO ₄	0,0628	50,24
	KOH	0,152	121,6

Bölüm 2.2’de değinilen enerji ve güç yoğunluklarının, geliştirilen süperkapasitör modeli için beklenen değerleri ise elde edilen veriler ışığında şu şekilde beklenmektedir.

Enerji yoğunluğu formülü;

$$E = \frac{\frac{1}{2}CV^2}{3600 \cdot m} \quad (5.1)$$

Çizelge 5.1 ve çizelge 5.2’deki verilerden yararlanarak öngörülen süperkapasitör benzetim modelleri için beklenen enerji yoğunlukları çizelge 5.3’de paylaşılmıştır.

Çizelge 5.3 Süperkapasitör modelleri için beklenen enerji yoğunlukları

Elektrot Malzemesi	Elektrolit Çözeltisi	Maksimum Hücre Voltajı (V)	Toplam Kapasitans (F)	Beklenen Enerji Yoğunluğu (Wh/kg)
Aktif Karbon	H ₂ SO ₄	1,481	87,92	0,027
	KOH	1,461	212,8	0,063
Grafen	H ₂ SO ₄	1,474	50,24	0,015
	KOH	1,463	121,6	0,036

Güç yoğunluğu formülü;

$$P_{mak} = \frac{V^2}{4 (ESR) \cdot m} \quad (5.2)$$

Bölüm 4.9’da benzetim neticesi paylaşılan elektrokimyasal empedans analizi sonucundan ve çizelge 5.1’de belirtilen maksimum hücre voltajlarından yararlanarak benzetim modelleri için beklenen enerji yoğunlukları çizelge 5.4’de paylaşılmıştır. Güç yoğunluğu hesabında kabul edilen empedans değeri, ESR değeri olarak değerlendirilmiştir. Ancak geliştirilen model kapsamında, akım toplayıcı alt taşın ihmal edilmesi nedeniyle olması gereken elektrot malzemesi ve akım toplayıcı malzeme arasındaki ESR değeri nedeniyle beklenen güç yoğunluğu değerlerinin olması gerekenden yüksek çıkacağı unutulmamalıdır.

Çizelge 5.4 Süperkapasitör benzetim modelleri için beklenen güç yoğunlukları

Elektrot Malzemesi	Elektrolit Çözeltisi	Maksimum Hücre Voltajı (V)	Kabul Edilen ESR Değerleri		Beklenen Güç Yoğunluğu	
			(Ω/m^2)	($m\Omega/m^2$)	(W/kg)	(W/kg)
Aktif	H ₂ SO ₄	1,481	4,77x10 ⁻⁵	4,34	11.495,60	126,34
Karbon	KOH	1,461	3,64x10 ⁻⁵	3,97	14.660,17	134,41
Grafen	H ₂ SO ₄	1,474	4,77x10 ⁻⁵	4,34	11.387,19	125,15
	KOH	1,463	3,64x10 ⁻⁵	3,97	14.700,33	134,78

Gerçekleştirilen çalışma sonucunda, yukarıda belirtilen teknik performans parametrelerinin beklenen değerleri bir takım varsayımlarla da olsa (deneysel verilerden sapmalar gösterecek olsa da) süperkapasitör ve bataryalar arasındaki farklılıkları ortaya koyması bakımından beklendiği gibi süperkapasitörlerin güç yoğun, bataryaların ise enerji yoğun enerji depolama bileşenleri olduklarını ortaya koymuştur. Gerek yapılarında toksik malzeme barındırmamaları (geri dönüşümlerinin tehlike arz etmemesi ve çevre dostu olması), gerek milyon çevrim gibi oldukça uzun ömürlerinin bulunması, yapısal iç dirençlerinin bataryalara göre oldukça düşük olması nedeniyle şarj/enerji kayıplarının çok düşük olması ve bataryalarda görülen hafıza etkisi gibi kapasite kaybı göstermemeleri nedenleriyle süperkapasitör teknolojisinin gelecek vaad ettiği

söylenebilir. Söz konusu avantajları dikkate alındığında, çok daha geniş yüzey alanına sahip elektrot malzemelerinin geliştirilerek enerji yoğunluklarının artırılması ve üretim maliyetlerinin azaltılması yönündeki çalışmalar önem arz etmektedir.

KAYNAKLAR

- Amatucci, G. G. and Badway, F. 2001. An asymmetric hybrid nonaqueous energy storage cell. *Journal of the Electrochemical Society* 148(8), A930-A939.29.
- An, K. H. and Jeon, K. K., 2002. High-capacitance supercapacitor using a nanocomposite electrode of single-walled carbon nanotube and polypyrrole. *Journal of the Electrochemical Society* 149(8), A1058-A1062.
- Anonim. 2012. Web Sitesi: [http://www.eie.gov.tr \(/teknoloji/bataryalar.aspx\)](http://www.eie.gov.tr (/teknoloji/bataryalar.aspx)) Erişim Tarihi: 01.05.2015
- Anonymous. 1999. *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. New York: Kluwer-Plenum.
- Anonymous. 2007. Web Sitesi: [http://en.wikipedia.org \(/wiki/Randles_circuit#mediaviewer/File:Randles_circuit.png\)](http://en.wikipedia.org (/wiki/Randles_circuit#mediaviewer/File:Randles_circuit.png)) Erişim Tarihi: 17.03.2015
- Anonymous. 2012. Web Sitesi: [http://en.wikipedia.org \(/wiki/Graphite\)](http://en.wikipedia.org (/wiki/Graphite)) Erişim Tarihi:21.05.2014
- Anonymous. 2014. Web sitesi: [http://www.fbtech.com.cn \(/en/product/index71.html\)](http://www.fbtech.com.cn (/en/product/index71.html)) Erişim Tarihi: 25.12.2014
- Anonymous. 2015a. Web Sitesi: [http://na.suzohapp.com \(/all_catalogs/electrical_supplies/49-0860-00\)](http://na.suzohapp.com (/all_catalogs/electrical_supplies/49-0860-00)) Erişim Tarihi: 06.04.2015
- Anonymous. 2015b. Web Sitesi: <http://www.hyundai-blog.com/hyundai-electric-car-battery/> Erişim Tarihi: 14.02.2015
- Anonymous. 2015c. Web Sitesi: [http://en.wikipedia.org \(/wiki/Double_layer_\(interfacial\)\)](http://en.wikipedia.org (/wiki/Double_layer_(interfacial))) Erişim Tarihi: 13.03.2015
- Anonymous. 2015d. Web Sitesi: <http://chemical.eng.usm.my/>. Erişim Tarihi: 30.05.2015
- Anonymous. 2015e. Web Sitesi: [http://www.surreynanosystems.com \(/page/8/enabling-nanoelectronics-processing-techniques\)](http://www.surreynanosystems.com (/page/8/enabling-nanoelectronics-processing-techniques)) Erişim Tarihi: 19.07.2014
- Anonymous. 2015f. Web Sitesi: [http://www.ceb.cam.ac.uk \(/research/groups/rg-eme/teaching-notes/linear-sweep-and-cyclic-voltametry-the-principles\)](http://www.ceb.cam.ac.uk (/research/groups/rg-eme/teaching-notes/linear-sweep-and-cyclic-voltametry-the-principles)) Erişim Tarihi: 28.02.2015

- Arbizzani, C. and Mastragostino, M. 1996. Polymer-based redox supercapacitors: A comparative study. *Electrochimica Acta* 41(1), 21-26.
- Aricò, A. S. and Bruce, P. 2005. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. *Nature Materials*(4), 366-377.
- Arna, S. 2007. Pil ve Bataryaların Ömürleri. İstanbul: Taşınabilir Pil Üreticileri ve İthalatçıları Derneği.
- Albertus, P., Christensen, J. and Newman, J. 2008. Modeling Side Reactions and Nonisothermal Effects in Nickel Metal-Hydride Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, A48.
- Azaïs, P., Duclaux, L., Florian, P., Massiot, D., Lillo-Rodenas M., Linares-Solano, A., Peres, J., Jehoulet, C. and Béguin, F. 2007. Causes of supercapacitors ageing in organic electrolyte. *Power Sources*, 1046-1053.
- Balducci, A., Dugas, R., Taberna, P. L., Simon, P., Plée, D., Mastragostino, M. and Passerini, S. 2007. High temperature carbon-carbon supercapacitor using ionic liquid as electrolyte. *J Power Sources*, 922-927.
- Brandt, A., Lex-Balducci, A. and Balducci, A. 2012. Adiponitrile-based electrochemical double layer capacitor. *J Power Sources*, 213-219.
- Bard, A.J. and Faulkner, L.R. 2001. *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, 2nd Edition. Hoboken: Wiley.
- Schneuwly, A. and Gallay, R. 2000. Properties and applications of supercapacitors from the state-of-the-art to future. *Proceeding PCIM*.
- Polat, B. D. ve Keleş, Ö. 2012. Lityum İyon Pil Teknolojisi. TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası, 42-48.
- Paxton, B. and Newman, J. 1997. Modeling Nickel/Metal Hydride Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 3818.
- Bard, A.J. and Faulkner, L.R. 2001. *Electrochemical Methods*, 2nd Ed. New York: John Wiley and Sons, Inc.
- Becker, H. 1957. US. 2800616.
- Benjah. (n.d.). Wikipedia. Retrieved from Wikipedia Web Site:
[http://en.wikipedia.org/wiki/Graphite_intercalation_compound#mediaviewer/](http://en.wikipedia.org/wiki/Graphite_intercalation_compound#mediaviewer/File:Potassium-graphite-xtal-3D-SF-A.png)
File:Potassium-graphite-xtal-3D-SF-A.png Erişim Tarihi : 22.02.2014
- Bockris, J. O'M. 1954 "Modern Aspects of Electrochemistry" 1, pp. 180-276, Butterworths, London.

- Buchmann, I. 2010. What's the Best Battery? www.batteryuniversity.com. adresinden alındı Erişim Tarihi : 03.04.2014
- Burke, A. 2000. Ultracapacitors: why, how, and where is the technology. *Journal of Power Sources* 91(1), 37-50.
- Burke, A. 2007. R&D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors. *Electrochim. Acta*, 1083-1091.
- Bazant, M., Chu, K. and Bayly, B.J. 2005. Current-Voltage Relations for Electrochemical Thin Films. *SIAM Journal of Applied Math*, 1463-1484.
- Bose, S., Kuila, T., Mishra, A. K., Rajasekar, R., Kim, N. H. and Lee, J. H. 2012. Carbon-based nanostructured materials and their composites as supercapacitor electrodes. *J. Mater Chem*, 767-784.
- Conway, B. E. 1991. Transition from "supercapacitor" to "battery" behavior in electrochemical energy storage. *Journal of the Electrochemical Society* 138(6), 1539-1548.
- Chmiola, J.; Yushin, G.; Gogotsi, Y.; Pirtle, C.; Simon, P. and Taberna, P. L. 2006. Anomalous Increase in Carbon at Pore Sizes Less Than 1 Nanometer. *Science*, 1760-1763.
- Conway, B. E. 1999. *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. New York: Kluwer-Plenum.
- Conway, B. E. and Birss, V. 1997. The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors. *Journal of Power Sources* 66(1-2), 1-14.
- Dec. (n.d.). DEC IMPIANTI . Retrieved from DEC IMPIANTI Web Site: http://www.decimpianti.com/dec-impianti/activated-carbon_en.html Erişim Tarihi: 18.07.2014
- Du Pasquier, A. and Plitz, I. 2003. A comparative study of Li-ion battery, supercapacitor and nonaqueous asymmetric hybrid devices for automotive applications. *Journal of Power Sources* 115(1), (171-178).
- Demarconny, L., Raymundo-Pinero, E. and Beguin, F. 2010. High Energy Symmetric And Asymmetric Carbon Based Capacitors in Neutral Aqueous Electrolyte. Orleans: Centre de Recherche sur la Matière Divisée, CRNS-Université Orleans.
- Dawib, Y. 2013. Organic Corrosion Inhibitors: Factors that affect the inhibition efficiency of organic molecules. Missouri : Missouri S&T Coatings Institute, Department of Chemistry.

- Endo, M. and Maeda, T. 2001. Capacitance and pore-size distribution in aqueous and nonaqueous electrolytes using various activated carbon electrodes. *Journal of the Electrochemical Society* 148(8), A910-A914.
- Endo, M.; Takeda, T.; Kim, Y.J.; Koshiba, K. and Ishii, K. 2001. High power electrical double layer capacitor; from operating principles to pore size control in advanced activated carbons. *Carbon Science*, 117-128.
- Energizer. (2005). Battery Internal Resistance. *Energizer Technical Bulletin*(1.1.0).
- Frackowiak, E., Fic, K., Meller, M. and Lota, G. 2012. Electrochemistry serving people and nature: high-energy ecocapacitors based on redox-active electrolytes. *ChemSusChem*, 1181-1185.
- Frackowiak, E. 2007. Carbon materials for supercapacitor application. *Phys. Chem.*, 1774-1785.
- Frackowiak, E. and Beguin, F. 2001. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon* 39(6), 937-950.
- Frackowiak, E. and Jurewicz, K. 2001. Nanotubular materials for supercapacitors. *Journal of Power Sources* 97-8, 822-825.
- Frackowiak, E. and Metenier, K. 2000. Supercapacitor electrodes from multiwalled carbon nanotubes. *Applied Physics Letters* 77(15), 2421-2423.
- Frackowiak, E. and Khomenko, V. 2005. Supercapacitors based on conducting polymers/nanotubes composites. *Journal of Power Sources* In Press.
- Frackowiak, E. and Beguin, F. 2013. *Supercapacitors Materials, Systems, And Applications*. Poznan: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.
- Fritts, D. H. 1997. An analysis of electrochemical capacitors. *Journal of the Electrochemical Society* 144(6), 2233-2241.
- Feng, G., Li, S.; Presser, V. and Cummings., P.T. 2013. Molecular Insights into Carbon Supercapacitors Based on Room Temperature Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3367-3376.
- Fic, K., Lota, G., Meller, M. and Frackowiak, E. 2012. Novel insight into neutral medium aselectrolyte for high-voltage supercapacitors. *Energy Environ. Sci.*, 5842-5850.
- Gillepsie, R.J. and Cole, R. H. 1956. *The Dielectric Constant of Sulfuric Acid*. Providence, Rhode Island, USA: Metcalf Research Laboratory, Brown University.

- Hung, K., Masarapu, C., Ko, T. and Wei, B. Q. 2009. Wide-temperature range operationsupercapacitors from nanostructured activated carbon fabric. *J. Power Sources*, 944-949.
- Hall, P. J., Mirzaeian, M., Fletcher, S. I., Sillars, F. B., Rennie, A. R., Shitta-Bey, G. O., Wilson, G., Cruden, A. and Carter, R. 2010. Energy storage in electrochemical capacitors: designing functional materials to improve performance. *Energy Environ. Sci.*, 1238-1251.
- Jordan, B.A. and Spyker, R.L. 2000. Integrated capacitor and converter package. 15th Annual IEEE Applied Power Electronics Conference and Exposition. New Orleans: APEC.
- Jurewicz, K. and Delpeux, S. 2001. Supercapacitors from nanotubes/polypyrrole composites. *Chemical Physics Letters* 347(1-3), 36-40.
- Kim, I. H., Ma, S. B. and Kim, K. B. 2005. Supercapacitor. Seoul: Yonsei University Lab. of Energy Conversion & Storage Materials.
- Kim, I.H. and Ma, S.M. Ma. Web Sitesi: [http://web.yonsei.ac.kr \(/echemlab/public_html/data/sucap.pdf\)](http://web.yonsei.ac.kr (/echemlab/public_html/data/sucap.pdf) Erişim Tarihi: 15.08.2014
- Kim, I. H. and Kim, K. B. 2001. Ruthenium oxide thin film electrodes for supercapacitors. *Electrochemical and Solid State Letters* 4(5), A62-A64.
- Kötz, R. and Carlen, M. 2000. Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta* 45(15-16), *Electrochimica Acta* 45(15-16):.
- Kötz, R. and Carlen, M. 2000. Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, pp. 15-16.
- Kötz, R., Hahn, M. and Gallay, R. 2006. Temperature behavior and impedance fundamentals of supercapacitors. *J. Power Sources*, 550-555.
- Liu, C., Li, F., Ma, L-P. and Cheng, H-M. 2010. Advanced materials for energy storage. *Adv Mater*, E28-E62.
- Linden, D. and Reddy., T. B. 2002. HANDBOOK OF BATTERIES. McGraw-Hill.
- Laforgue, A. and Simon, P. 2003. Activated carbon/conducting polymer hybrid supercapacitors. *Journal of the Electrochemical Society* 150(5), A645-A651.
- 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. *J. Am. Chem. Soc.*, 2730-2731.

- Leaist, D. G. 1984. Diffusion in aqueous solutions of sulfuric acid. *CAN J. CHEM*, 1692-1697.
- Li, H. Q. and Cheng, L. 2005. A hybrid electrochemical supercapacitor based on a 5V Li-ion battery cathode and active carbon. *Electrochemical and Solid State Letters* 8(9), A433-A436.
- Lin, C., and Ritter, J. A. 1999. Correlation of double-layer capacitance with the pore structure of sol-gel derived carbon xerogels. *Journal of the Electrochemical Society* 146(10), 3639-3643.
- Lin, R., Huang, P., Segalini, J., Largeot, C., Taberna, P. L., Chmiola, J., Gogotsi, Y. and Simon, P. 2009. Solvent Effect on the Ion Adsorption from Ionic Liquid Electrolyte into Sub-Nanometer Carbon Pores. *Electrochim. Acta*, 7024-7032.
- Lyklema, J. 1995. *Fundamentals of Interface and Colloid Science*. Wageningen: Academic Press.
- Liu, P., Verbrugge, M. and Soukiazian, S. 2006. Influence of temperature and electrolyte on the performance of activated-carbon supercapacitors. *J. Power Sources*, 712-718.
- Lin, R. Y., Taberna, P-L., Fantini, S., Presser, V., Pérez, C. R., Malbosc, F., Rupesinghe, N. L., Teo, K. K., Gogotsi, Y. and Simon., P. 2011. Capacitive energy storage from -50 to 100oC using an ionic liquid electrolyte. *J. Phys. Chem. Letter*, 2396-2401.
- Mastragostino, M. and Arbizzani, C. 2001. Polymer-based supercapacitors. *Journal of Power Sources* 97-8, 812-815.
- Mastragostino, M. and Arbizzani, C. 2002. Conducting polymers as electrode materials in supercapacitors. *Solid State Ionics* 148(3-4), 493-498.
- Mysyk, R., Raymundo-Piñero, E., Pernak, J. and Béguin, F. 2009. Confinement of Symmetric Tetraalkylammonium Ions in Nanoporous Carbon Electrodes of Electric Double Layer Capacitors. *J. Phys. Chem(C* 113), 13443–13449.
- Niu, C. M. and Sichel, E. K. 1997. High power electrochemical capacitors based on carbon nanotube electrodes. *Applied Physics Letters* 70(11), 1480-1482.
- Pell, W.G., Conway, B.E. and Marincic, N. 2000. Analysis of non-uniform charge/discharge and rate effects in porous carbon capacitors containing sub-optimal electrolyte concentrations. *JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY*(491), 9-21.

- Parsons, R. 1961 The structure of the electric double layer and its influence on the rates of electrode reaction, in *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol. I Interscience Publications, Inc., New York
- Pell, W. G. and Conway, B. E. 2004. Peculiarities and requirements of asymmetric capacitor devices based on combination of capacitor and battery-type electrodes. *Journal of Power Sources* 136(2), 334-345.
- Pinka, J. 2007. Wiki Biomine. Retrieved from Wiki Biomine Web Site: http://wiki.biomine.skelleftea.se/wiki/index.php/Image:Electokinetic_potential_versus_distance.jpg Erişim Tarihi: 06.02.2015
- Portet, C., Simon, P, Taberna, P.-L. and Laberty, C. Current collectors surface treatments for carbon supercapacitors in organic electrolytes. Toulouse: Univ. P. Sabatier.
- Qu, Q. T., Wang, B., Yang, L. C., Shi, Y., Tian, S. and Wu, Y. P. 2008. Study on electrochemical performance of activated carbon in aqueous Li₂SO₄, Na₂SO₄ and K₂SO₄ electrolytes. *Electrochem. Commun.* 1652-1655.
- Qu, D. Y. and Shi, H. 1998. Studies of activated carbons used in double-layer capacitors. *Journal of Power Sources* 74(1), 99-107.
- Qiao, J., Xu, L., Ding, L., Shi, P., Zhang, L., Baker, R. and Zhang, J. 2013. Effect of KOH Concentration on the Oxygen Reduction Kinetics Catalyzed by Heat-Treated Co-Pyridine/C Electrocatalysts. *International Journal of Electrochemical Science*, 1189-1208.
- Raymundo-Pinero, E., Kierzek, K., Machnikowski, J. and Beguin, F. 2006. Relationship between the nanoporous texture of activated carbons and their capacitance properties in different electrolytes. *Carbon*, 2498-2507.
- Rightmire, R. 1966. U.S. 3288641.
- Ryu, K. S. and Kim, K. M. 2002. Symmetric redox supercapacitor with conducting polyaniline electrodes. *Journal of Power Sources* 103(2), 305-309.
- Simon, P., Brodd, R. J., Abraham, K. M., Kim, K. B., Morita, M., Naoi, K., Park, S-G., Sirinivasan, V., Sugimoto, W. and Zaghbi, K. 2008. *Electrochemical Capacitors and Hybrid Power Batteries 2008*. New Jersey: The Electrochemical Society.
- Simon, P. and Gogotsi, Y. 2013. Capacitive energy storage in nanostructured carbon-electrolyte systems. *Acc. Chem. Res.* 1094-1103.
- Simon, P. and Gogotsi, Y. 2008. Materials for Electrochemical Capacitors. *Nature Materials*, pp. 845-854. Retrieved from Nature Materials

- Salitra, G., Soffer, A., Eliad, L., Cohen, Y. and Aurbach, D. 2000. Carbon electrodes for double-layer capacitors. I. Relations between ion and pore dimensions. *J. Electrochem. Soc.*, 2486-2493.
- Shi, H. 1996. Activated carbons and double layer capacitance. *Electrochimica Acta* 41(10), 1633-1639.
- Szkopek, D. T. 2010. Wikipedia. Retrieved from Wikipedia Web Site: http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Graphene_xyz.jpg Erişim Tarihi: 13.03. 2015
- Sears, F. W., Zemansky, M. W. and Young, N. D. 1982. Web Sites: [http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu \(/hbase/tables/diel.html](http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu (/hbase/tables/diel.html). Retrieved from [http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/.](http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/)) Erişim Tarihi: 13.04.2015
- Stojek, Z. and Scholz, F. 2010. *Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications*. In F. Scholz. London: Springer.
- Toupin, M., Bélanger, D., Hill, I. R. and Quinn, D. 2005. Performance of experimental carbon blacks in aqueous supercapacitors. *J Power Sources*, 203-210.
- Ue, M., Ido, K. and Mori, S. 1994. Electrochemical properties of organic liquid electrolytes based on quaternary onium salts for electrical double-layer capacitors. *Electrochem. Society*, 2989-2996.
- Wang, J. and Zhang, S. Q. 2001. Morphological effects on the electrical and electrochemical properties of carbon aerogels. *Journal of the Electrochemical Society* 148(6), D75-D77.
- Wang, X. and Zheng, J. P. 2004. The optimal energy density of electrochemical capacitors using two different electrodes. *Journal of the Electrochemical Society* 151(10), A1683-A1689.
- Yoon, B. J. and Jeong, S. H. 2004. Electrical properties of electrical double layer capacitors with integrated carbon nanotube electrodes. *Chemical Physics Letters* 388(1-3), 170-174.
- Yoshida, A., Imoto, K., Nishino, A. and Yoneda, H. 1991. An electric double layer capacitor with high capacitance and low resistance. 41st Electronic Components and Technology Conference. Atlanta.
- Zheng, J. P. and Jow, T. R. 1995. A New Charge Storage Mechanism for Electrochemical Capacitors. *Journal of the Electrochemical Society* 142(1), L6-L8.

Zheng, J. P. and Cygan, P. J. 1995. Hydrous Ruthenium Oxide as an Electrode Material for Electrochemical Capacitors. *Journal of the Electrochemical Society* 142(8), 2699-2703.

Zhang, L. L. and Zhao, X. S. 2009. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chem. Soc. Rev.*, 2520-2531.

EKLER

- EK 1 Aktif karbon malzemesi için üretici ve teknik özellik bilgisi
- EK 2 Grafen malzemesi için üretici ve teknik özellik bilgisi

EK 1 Aktif karbon malzemesi için üretici ve teknik özellik bilgisi

Super Activated Porous Carbon (C) Nanopowder / Nanoparticles (C, 20-40nm, Plant as Raw Materials)

\$125/25g

\$380/100g

For wholesale, please [contact us!](#)

Stock#: US1074

***Super Activated Porous Carbon Nanopowder (C, 20-40 nm, Plant as Raw Materials--
The product is not activated! Because it has powerful specific surface area and
powerful iodine adsorption, we can also call it as "Super Activated Porous Carbon
Nanopowder")**

Activated Porous Carbon Nanopowder Morphology: spherical

Activated Porous Carbon Nanopowder Color: Black

Activated Porous Carbon Nanopowder Decoloration Rate: 99%

Activated Porous Carbon Nanopowder Purity: >95%

Activated Porous Carbon Nanopowder Cobalt-60 Radiation Sterilization

Activated Porous Carbon Nanopowder APS: 20-40nm

Activated Porous Carbon Nanopowder H₂O: <5%

Activated Porous Carbon Nanopowder Ash: <2%

Activated Porous Carbon Nanopowder PH: 7-10

Activated Porous Carbon Nanopowder True density:0.44g/ml

Activated Porous Carbon Nanopowder Bulk density:0.32g/ml

Activated Porous Carbon Nanoparticles Product Features:

Our company's natural plant porous nano-carbon powder is produced by selecting perennial mountain bamboo and holly trees as raw materials, through high temperature carbonization, ultra-fine nano-grinding, cobalt-60 radiation sterilization, therefore, the nanopowder possesses the following features: Powerful specific surface area (SSA>1400m²/g); Electrical conductivity (0.2 Ω.cm); high activation; Easy to disperse; Powerful iodine adsorption (absorption capability >1350mg/g); Methylene blue number >280mg/g; Negative-ions concentration 7150/cm³; Far Infrared emission rate 91%.

Activated Porous Carbon Nanoparticles Applications:

It can be used for medicine, food, cosmetics, health products and functional materials...

Activated Porous Carbon Nanoparticles Storage Conditions:

Damp reunion will affect its dispersion performance and using effects, therefore, this product should be sealed in vacuum and stored in cool and dry room and it should not be exposure to air. In addition, the product should be avoided under stress.

Activated Porous Carbon Nanoparticles Frequently Asked Questions:

"Activated Carbon", also called **activated charcoal** or **activated coal** is a form of carbon that has been processed to make it extremely porous and thus to have a very large surface area available for adsorption or chemical reactions

- 1) What is the carbonization temperature for these products? --- 1000-1300 °C
(Material with carbon content is pyrolyzed at temperatures in the range 1000–1300 °C, in absence of oxygen)
- 2) Activation: what type of activation was performed? --- Physical activation—Raw material or Carbonized material is exposed to steam at temperatures about 1000°C.
- 3) What are the pore sizes of these porous carbons? --- 2-50nm
- 4) Are the pores inside individual carbon nanoparticle interconnected? -- By random, some of the pores are interconnected, the others are not.
- 5) What are the pore volumes of these porous carbons? --- 1.1-1.3 cm³/g

Web Site: <http://www.us-nano.com/inc/sdetail/758>

EK 2 Grafen malzemesi için üretici ve teknik özellik bilgisi

Research Grade Graphene Nanoplatelets (99.5+%, Thickness 2-18 nm with Less Than 32 Layers)

\$169/1g

Please [contact us](#) for large quantity. ([Graphene Oxide](#), [Graphene](#)) ([Graphene Nanoplatelets 95+%](#))

Stock#: US1059

Research Grade Graphene Nanoplatelets Powder

Purity: 99.5% - **Graphene**

Thickness: 2-18nm, Less Than 32 Layers

Ph: 7 - 7.7 (30 °C)

Volume Resistivity: 4×10^{-4} ohm.cm

Diameter: 4-12um

Graphene Specific Surface Area: 500 - 1200m²/g

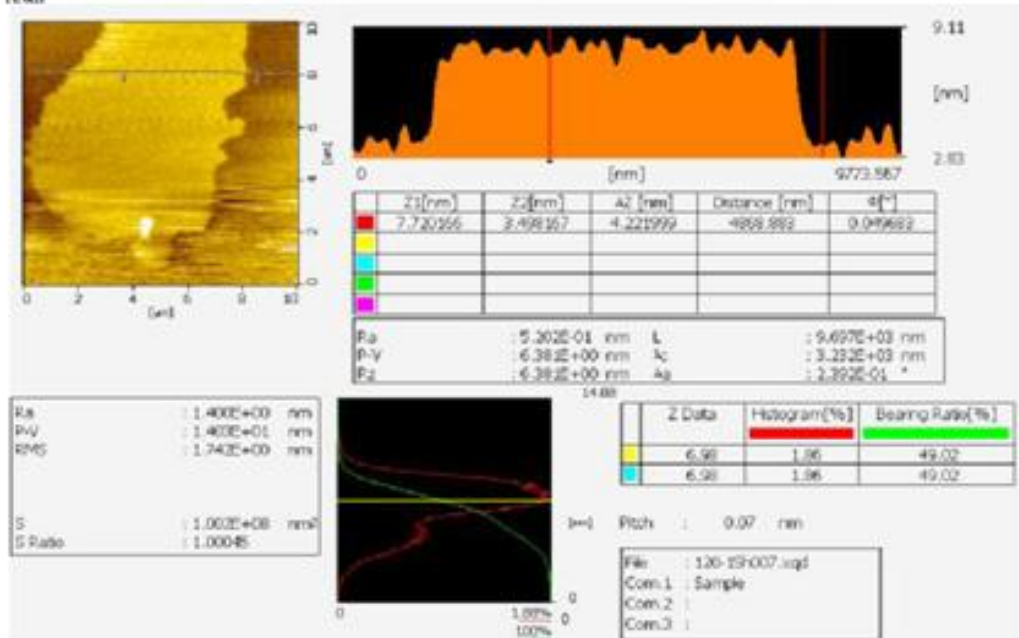
The Product COA: C=99.7%, O<0.3%

Web Site: <http://www.us-nano.com/inc/sdetail/3767>

Graphene Nanoplatelets
Purity: >99.5%
Thickness: 2-18nm
Ph: 7 - 7.7
Volume Resistivity: 4×10^{-4} ohm.cm
Diameter: 4 - 12um

Graphene Nanoplatelets Technical Data

US Research Nanomaterials, Inc.



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Batu CURA
Doğum Yeri : MERSİN
Doğum Tarihi : 25.05.1983
Medeni Hali : Evli
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Mersin Mezitli Teknik Lisesi - Elektronik Bölümü (1997/2000)
Lisans : Yakın Doğu Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü (2000/2003)
Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü (2003/2006)
Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı (Şubat 2013-Temmuz 2015)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

YENEL Yenilikçi ve Buluşçu Elektronik Sistemler L.T.D. Şti. (2007/2008)
MiKES Mikrodalga Elektronik Sistemler A.Ş. (2008/2015)
ASELSAN A.Ş. (2015-