

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**YÜKSEK VE DÜŞÜK SICAKLIK DAYANIMINA SAHİP AKTİF KARBON
TEMELLİ SÜPERKAPASİTÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ**

Ezgi YURTTAŞ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2019**

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Ezgi YURTTAŞ tarafından hazırlanan “**Yüksek ve Düşük Sıcaklık Dayanımına Sahip Aktif Karbon Temelli Süperkapasitörlerin Geliştirilmesi**” adlı tez çalışması 22/05/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Zeki AKTAŞ

Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Jüri Üyeleri :

Başkan : Prof. Dr. H. Emrah ÜNALAN

ODTÜ Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye

: Prof. Dr. Zeki AKTAŞ

Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye

: Doç. Dr. Emine YAĞMUR

Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Özlem YILDIRIM
Enstitü Müdür Vekili

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 davranışımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

22.05.2019



Ezgi YURTTAŞ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

YÜKSEK VE DÜŞÜK SICAKLIK DAYANIMINA SAHİP AKTİF KARBON TEMELLİ SÜPERKAPASİTÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ

Ezgi YURTTAŞ

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Zeki AKTAŞ

İleri teknoloji ürünlerinin yaygınlaşması, enerji üretim ve depolama sistemlerinin geliştirilmesi yönelik araştırmaların yoğunlaşmasına neden olmuştur. Enerjinin sürekli ve kaliteli depolanabilmesi amacıyla piller, yakıt hücreleri ve elektrokimyasal kapasitörler gibi çeşitli elektrokimyasal enerji depolama sistemleri geliştirilmiştir. Geliştirilen bu sistemler, birçok elektronik cihazın, hibrit (melez) ve elektrikli araçların işletilmesine ve yenilenebilir enerji kaynaklarının (güneş, rüzgâr ve gelgit gücü vb.) yaygın bir şekilde kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Ayrıca ileri savunma ve uzay sanayi cihazları, farklı sıcaklık koşullarında çalışabilen güç kaynaklarına gereksinim olduğunu göstermiştir. Süperkapasitörler olarak bilinen elektriksel çift tabaka kapasitörler, elektrot/elektrolit arayüzeyinde iyon adsorpsiyonu/desorpsiyonu ile yük depolaması özeliğine sahiptirler. Sınırlı sayıdaki araştırmalar, süperkapasitörlerin uygun elektrolit seçildiğinde yüksek ve düşük sıcaklık uygulamalarında kullanılabileceğini göstermiştir. Bu çalışmada, yüksek ve düşük sıcaklık dayanımına (direncine) sahip elektrolitler kullanılarak aktif karbon temelli süperkapasitörlerin üretilmesi, düşük ve yüksek sıcaklıklarda elektrokimyasal performanslarının incelenmesi amaçlanmıştır. Araştırmanın ilk aşamasında tekrarlanabilir testlerin yapılabilmesi için aktif karbon temelli elektrotlar hazırlanmıştır. İkinci aşamada ise süperkapasitör üretiminde kullanılacak yüksek ve düşük sıcaklık dayanımına sahip elektrolitler hazırlanmıştır. Son aşamada ise süperkapasitörler hazırlanarak -40 °C, 25°C ve 80 °C ortam sıcaklıklarında 2V çalışma potansiyeli uygulanarak elektrokimyasal performansları incelenmiştir. Elektrokimyasal performans testleri, iyonik sıvı elektrolitlerin organik çözüçüler ile birlikte kullanıldığında, süperkapasitörlere yüksek iyonik iletkenlik ve yüksek ısıl kararlılık kazandırdığını göstermiştir. Sulu ortamda sentezlenen iyonik sıvı elektrolit 1.5V potansiyelin üzerinde bozulma göstermiştir. Bu duruma sentez sonrasında tamamen uzaklaşmayan suyun neden olduğu sonucuna varılmıştır. Katyonu pirolidinium (pyrrolidinium) temelli olan iyonik sıvı kullanılan süperkapasitörlerin 5000 döngü sonunda, 25°C'de kapasitanslarını yaklaşık % 10 arttırdıkları, -40°C ve 80°C'de kapasitanslarını yaklaşık % 90 oranında korudukları saptanmıştır.

Mayıs 2019, 89 sayfa

Anahtar Kelimeler: Süperkapasitör, Elektriksel Çift Tabaka Kapasitör, İyonik Sıvı, Aktif Karbon, Yüksek Sıcaklık, Düşük Sıcaklık

ABSTRACT

MSc Thesis

DEVELOPMENT OF ACTIVATED CARBON BASED SUPERCAPACITORS HAVING HIGH AND LOW TEMPERATURE RESISTANCE

Ezgi YURTTAŞ

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

Supervisor: Prof. Dr. Zeki AKTAŞ

Expansion of high technology products has caused to intensify research on the development of energy production and storage systems. Various electrochemical energy storage systems such as batteries, fuel cells and electrochemical capacitors have been developed in an attempt to ensure sustainable and high quality energy storage. These developed systems provide an opportunity the operation of many electronic devices, hybrid and electric vehicles and widespread use of renewable energy sources (solar, wind and tidal power, etc.). In addition, advanced defence and aerospace industry devices have shown the need for power supplies, which can operate in different temperature conditions. Electrical double layer capacitors, known as supercapacitors, characteristically possess the capability of charge storage via ion adsorption/desorption at electrode/electrolyte interface. Limited number of studies have shown that the supercapacitors can be used in high and low temperature applications as long as the selection of appropriate electrolyte is ensured. The aim of this study is to design activated carbon based supercapacitors using electrolytes having high and low temperature resistance and to study their electrochemical performance at low and high temperatures. In the first stage of the study, the active carbon based electrodes were prepared to perform reproducible tests. In the second stage, the electrolytes with high and low temperature resistance to be used in supercapacitor production were prepared. Finally, the supercapacitors were prepared and their electrochemical performances were investigated by applying 2V working potential at ambient temperatures of -40°C, 25°C, and 80°C. Results of electrochemical performance tests demonstrate that supercapacitors gain high ionic conductivity and high thermal stability, when ionic liquid electrolytes are used with organic solvents. The ionic liquid synthesized in the aqueous medium showed a deterioration above the electrolyte potential of 1.5V. The reason lying behind is considered to be the remaining water being not able to be removed completely after the synthesis. The supercapacitors using pyrrolidinium cation based ionic liquids have been observed to, after 5000 cycles, increase capacitance by 10% at 25°C and preserve by approximately 90% at -40°C and 80°C.

May 2019, 89 pages

Key Words: Supercapacitor, Electrical Double Layer Capacitor, Ionic Liquid, Activated Carbon, High Temperature, Low Temperature

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Çalışmalarımı yönlendiren, araştırmalarımın her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyen saygideğer danışman hocam Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği öğretim üyesi sayın Prof. Dr. Zeki AKTAŞ'a, çalışmalarım süresince bilgi ve desteğini esirgemeyen parçacık teknolojisi araştırma grubuna özellikle de Dr. Yavuz GÖKÇE'ye, elektrolit sentezi için bilgisini ve desteğini esirgemeyen Ankara Üniversitesi Enerji Mühendisliği öğretim üyesi Yrd. Doç. Dr. N. İlk SEMERCİ'ye, en olumsuz anlarda bile gerek manevi gerekse pratik çözümleriyle destek olan sevgili iş arkadaşım Gizem ŞENYURT'a, yüksek lisans çalışmamı bir projeye dönüştürmemeye vesile olan ve her aşamasında desteğini ve fikirlerini esirgemeyen sayın Köksal ÖZDEMİR'e, yüksek lisans ve proje çalışmalarım için gerekli imkanları sağlayan sayın Yılmaz Hayrettin TÜRK'e ve AKANA Mühendislige, çalışmalarım ve tez yazım süresince birçok fedakarlıklar göstererek beni destekleyen eşim Ali Semih YURTTAŞ'a ve aileme en derin duygularla teşekkür ederim.

Bu tez çalışması “TEYDEB-1501 Sanayi Araştırma Teknoloji Geliştirme Ve Yenilik Projeleri Destekleme Programı” 3170539 numaralı “Ultra Kapasitor Geliştirme” projesi tarafından desteklenmiştir.

Ezgi YURTTAŞ

Ankara, Mayıs 2019

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAYI SAYFASI

ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
SİMGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1 Elektrokimyasal Enerji Depolama Sistemleri	3
2.2 Süperkapasitör	5
2.3 Elektrot Malzemeleri	9
2.3.1 Karbon malzemeler.....	9
2.3.2 İletken polimerler	10
2.3.3 Metal Oksitler/Hidroksitler.....	11
2.4 Elektrolit Malzemeler	12
2.4.1 Organik elektrolitlerin ısıl kararlılığı.....	14
2.4.2 Sulu elektrolitlerin ısıl kararlılığı	17
2.4.3 İyonik sıvıların ısıl kararlılığı	18
2.4.4 Katı-yarı katı hal elektrolitlerin ısıl kararlılığı	21
2.5 Elektrokimyasal Test Yöntemleri.....	22
2.5.1 Döngüsel voltametre (CV)	23
2.5.2 Sabit akım şarj/ deşarj (CCCD).....	24
2.5.3 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS).....	26
3. KAYNAK ÖZETLERİ	29
4. MATERYAL ve YÖNTEM.....	39
4.1 Materyal	39
4.2 Yöntem	39
4.2.1 Elektrot hazırlama	39
4.2.2 Aktif karbon karakterizasyonu	41
4.2.3 Elektrolit hazırlama	42

4.2.4 Süperkapasitör paketleme	43
4.2.5 Elektrolit karakterizasyonu	44
4.2.6 Elektrokimyasal performans testleri.....	44
5. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	45
5.1 Aktif Karbon Karakterizasyonu.....	45
5.1.1 Parçacık boyut dağılımı, yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı analizleri	45
5.1.2 SEM, EDX, FTIR, TGA ve XPS analizleri.....	49
5.2 Elektrolit Karakterizasyonu	55
5.3 Elektrokimyasal Performans Testleri	57
6. TARTIŞMA ve YORUM	80
KAYNAKLAR	82
EK 1. CV ve CCCD Analizlerinden Elde Edilen Spesifik Kapasitans Değerleri ...	88
ÖZGEÇMIŞ.....	89

SİMGELER DİZİNİ

BF_4^-	Tetrafloroborat
DCA^-	Disiyanamid
FSI^-	Bis (Florosülfonil) İmid
KOH	Potasyum Hidroksit Çözeltisi
Na_2SO_4	Sodyum Sülfat Çözeltisi
H_2SO_4	Sülfürik Asit Çözeltisi
PF_6^-	Heksaflorofosfat
Pyr_{14}^+	1-butyl-1-methylpyrrolidinium
RuO_2	Ruthenyum Oksit
TFSI^-	Bis (Triflorometansülfonil) İmid

Kısaltmalar

AC	Aktif Karbon
ACN	Asetonitril
$\text{Azp}_{14}\text{TFSI}$	N-methyl-N-butylazepanium bis-(trifluoromethane)sulfonylimide
BJH	Barrett, Joyner and Halenda
$[\text{Bu}_3\text{HP}][\text{BF}_4^-]$	Tribütilfosfonyum Tetrafloraborat
C_T	Toplam Kapasitans
C_S	Spesifik Kapasitans
CCCD	Sabit Akım Şarj/Deşarj
CMC	Sodyum Karboksimetil Selüloz
DMSO	Dimethyl sulfoxide-D6
CNT	Karbon Nanotüp
CV	Döngüsel Voltametre
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
EES	Elektrokimyasal Enerji Depolama
EDLC	Elektriksel Çift Tabaka Kapasitör
EDX	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

[EMIM][BF ₄]	1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate
EMITFSI	1-ethyl-3-methylimidazolium-bis(trifluoromethanesulfonyl)imide
Et ₄ NBF ₄	Tetraetilamonyum Tetrafloroborat
Et ₃ NHBF ₄	Triethylammonium Tetrafluoroborate
Et ₄ NTFSI	Tetraethylammonium Bis- (Trifluoromethane)Sulfonylimid
FTIR	Fourier Dönüşümlü İnfra kırmızı ışık Spektrumu
GBL	γ-butyrolactone
I	Akım
IL	İyonik Sıvı
MnO ₂	Manganez Dioksit
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopı
NLDFT	Non-Local Density Functional Theory
OLC	Gözeneksiz Küresel Katı
PAN	Poliakrilonitril
PANI	Polianilin
PC	Propilen Karbonat
PEGDA	Polietilen Glikol Diakrilat
[PIP ₁₃][FSI]	N-metil-N-propilpiperidinyum bis(florosulfonil)imid
PMMA	Polimetil Metakrilat
PPy	Polipirrol
PSC	Pseudokapasitör
PTh	Politiyofen
PVA	Polivinil Alkol
PVC	Polivinil Klorür
PVdF	Poliviniliden Florür
PVP	Polivinil Pirolidinon
PVS	Polivinil Sulfon
Pyr ₁₄ BF ₄	N-methyl-N-butylpyrrolidinium tetrafluoroborate
Pyr ₁₃ FSI	1-propyl-1-methylpyrrolidinium-bis-(fluorosulfonyl)imide
[PYR ₁₄][FSI]	N-butil-N-metilprolidinyum bis(florosulfonil)imid
[PYR ₁₃][TFSI]	N-Propyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide

[PYR ₁₄][TFSI]	N-methyl-N-butylpyrrolidinium bis-(trifluoromethane)sulfonylimide
[Pyrr][NO ₃]	Pirrolidinyum Nitrat
R _{ES}	Eşdeğer Seri Direnç
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	Termogravimetrik Analiz
V	HÜCRE ÇALIŞMA VOLTAJı
V _{IR}	Düşen Gerilim
XPS	X-ışını Fotoelektron Spekroskopisi
Δt	Şarj Veya Deşarj Süresi
ΔV	Uygulanan Potansiyel Fark
ΔQ	Elektriksel Yük
γ-BL	Gama Bütirolakton

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Çeşitli enerji depolama sistemleri için Ragone grafiği (Xiong vd. 2015)	4
Şekil 2.2 a. Süperkapasitörlerde elektrokimyasal çift tabaka kapasitansı, b. Redoks kapasitansı (Yu vd. 2013).....	7
Şekil 2.3 Elektrolit çeşitleri (Zhong vd. 2015).....	13
Şekil 2.4 İyonik sıvıların kimyasal yapısı (Zhong vd. 2015).....	18
Şekil 2.5 Organik (kırmızı), sulu (yeşil) ve iyonik sıvı (mavi) elektrolitlerin termofiziksnel özelliklerinin karşılaştırmalı radar grafikleri. Yeşil grafik için çizim olmayan bölgede referans veri bulunmamaktadır (Xiong vd. 2015)	20
Şekil 2.6 Örnek CV grafiği (Beguin ve Frackoviak 2013)	24
Şekil 2.7 Örnek CCCD grafiği, grafikte belirtilen R, RES'i temsil etmektedir (Beguin ve Frackoviak 2013).....	26
Şekil 2.8 EDLC cihazı için eşdeğer elektrik devresi modeli (Kang vd. 2013)	27
Şekil 2.9 Örnek Nyquist Grafiği (Beguin ve Frackoviak 2013)	28
Şekil 4.1 Dr. Blade mekanizması ile üretilmiş 150 μm malzeme kalınlıklı elektrotun fotoğrafı	40
Şekil 4.2 4 cm^2 aktif yüzey alanlı bayrak elektrotların fotoğrafları.....	41
Şekil 4.3 Trietilamonyum tetrafloroborat sentezi deney sistemi	43
Şekil 4.4 Paketlenmiş 4 cm^2 alanlı süperkapasitörün fotoğrafı.....	43
Şekil 4.5 Klimatik test kabini ve test sisteminin fotoğrafı	44
Şekil 5.1 Aktif karbonun parçacık boyut dağılımı grafiği	46
Şekil 5.2 Aktif karbon ve 400 °C, 600 °C'de 800 °C'de ıslık işlem görmüş aktif karbonların, N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri	47
Şekil 5.3 NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımları.....	47
Şekil 5.4 BJH yöntemine göre gözenek boyut dağılımları	48
Şekil 5.5 Aktif karbonun SEM görüntüleri a) 15000 büyütme b)50000 büyütme.....	49
Şekil 5.6 Aktif karbonun EDX analizi sonucu.....	50
Şekil 5.7 Aktif karbon ve 400 °C, 600 °C'de 800 °C'de ıslık işlem görmüş aktif karbonların FTIR analizi sonuçları.....	50
Şekil 5.8 Aktif karbon ve 800 °C'de ıslık işlem görmüş aktif karbonun TGA grafiği.....	52

Şekil 5.9 Aktif karbon örneğinin C 1s XPS spektrumları.....	54
Şekil 5.10 800 °C'de ıslı işlem görmüş aktif karbon örneğinin C 1s XPS spektrumları.....	54
Şekil 5.11 Bileşik yapıları a) Trietilamonyum b) tetrafloroborat	56
Şekil 5.12 Trietilamonyum tetrafloroboratin NMR spektrumları.....	57
Şekil 5.13 ıslı işlem görmüş aktif karbonların empedans karşılaştırması.....	58
Şekil 5.14 Aktif karbon ve 400 °C, 600 °C'de 800 °C'de ıslı işlem görmüş aktif karbonların 100 mV/s tarama hızında, 25 °C'de CV analizleri.....	59
Şekil 5.15 Dört elektrolit için 25 °C de farklı tarama hızlarında yapılan CV analizi, mor 100 mV/s, yeşil 50 mV/s, kırmızı 10 mV/s, mavi 5mV/s tarama hızı	60
Şekil 5.16 Dört elektrolit için -40 °C de farklı tarama hızlarında yapılan CV analizi, mor 100 mV/s, yeşil 50 mV/s, kırmızı 10 mV/s, mavi 5mV/s tarama hızı	62
Şekil 5.17 Dört elektrolit için 80 °C de farklı tarama hızlarında yapılan CV analizi, mor 100 mV/s, yeşil 50 mV/s, kırmızı 10 mV/s, mavi 5 mV/s tarama hızı	63
Şekil 5.18 Elektrolit1 kullanılan süperkapasitörün 25 °C, -40 °C ve 80 °C'de, 5 mV/s ve 50 mV/s tarama hızlarında CV analizlerinin karşılaştırması	64
Şekil 5.19 Elektrolit2 kullanılan süperkapasitörün 25 °C, -40 °C ve 80 °C'de, 5 mV/s ve 50 mV/s tarama hızlarında CV analizlerinin karşılaştırması	65
Şekil 5.20 Elektrolit3 kullanılan süperkapasitörün 25 °C, -40 °C ve 80 °C'de, 5 mV/s ve 50 mV/s tarama hızlarında CV analizlerinin karşılaştırması	65
Şekil 5.21 Elektrolit4 kullanılan süperkapasitörün 25 °C, -40 °C ve 80 °C'de, 5 mV/s ve 50 mV/s tarama hızlarında CV analizlerinin karşılaştırması	66
Şekil 5.22 Elektrolitlerin 5 mV/s tarama hızında, 25 °C'de CV analizlerinin karşılaştırması.....	67
Şekil 5.23 Elektrolitlerin 5 mV/s tarama hızında, -40 °C'de CV analizlerinin karşılaştırması.....	67
Şekil 5.24 Elektrolitlerin 5 mV/s tarama hızında, 80 °C'de CV analizlerinin karşılaştırması.....	68

Şekil 5.25 Elektrolitlerin 50 mV/s tarama hızında, 25 °C'de CV analizlerinin karşılaştırması.....	69
Şekil 5.26 Elektrolitlerin 50 mV/s tarama hızında, -40 °C'de CV analizlerinin karşılaştırması.....	69
Şekil 5.27 Elektrolitlerin 50 mV/s tarama hızında, 80 °C'de CV analizlerinin karşılaştırması.....	69
Şekil 5.28 Elektrolitlerin 25 °C, -40 °C ve 80 °C'de EIS analizleri sonucu.....	70
Şekil 5.29 Farklı elektrolitlerle hazırlanan süperkapasitörlerin 25 °C'de EIS analizlerinin karşılaştırması.....	72
Şekil 5.30 Farklı elektrolitlerle hazırlanan süperkapasitörlerin -40 °C'de EIS analizlerinin karşılaştırması.....	73
Şekil 5.31 Farklı elektrolitlerle hazırlanan süperkapasitörlerin 80 °C'de EIS analizlerinin karşılaştırması.....	73
Şekil 5.32 Elektrolit1 25 °C, -40 °C ve 80 °C'de döngü sayısına karşılık spesifik kapasitans değişimi karşılaştırması	75
Şekil 5.33 Elektrolit2 25 °C, -40 °C ve 80 °C'de döngü sayısına karşılık spesifik kapasitans değişimi karşılaştırması	75
Şekil 5.34 Elektrolit3 25 °C, -40 °C ve 80 °C'de döngü sayısına karşılık spesifik kapasitans değişimi karşılaştırması	76
Şekil 5.35 Elektrolit4 25 °C, -40 °C ve 80 °C'de döngü sayısına karşılık spesifik kapasitans değişimi karşılaştırması	76
Şekil 5.36 Farklı elektrolit kullanılan süperkapasitörlerin 25 °C'de döngü sayısına karşılık spesifik kapasitans değişimi karşılaştırması	77
Şekil 5.37 Farklı elektrolit kullanılan süperkapasitörlerin -40 °C'de döngü sayısına karşılık spesifik kapasitans değişimi karşılaştırması	77
Şekil 5.38 Farklı elektrolit kullanılan süperkapasitörlerin 80 °C'de döngü sayısına karşılık spesifik kapasitans değişimi karşılaştırması	78
Şekil 5.39 Elektrolit2 kullanılarak hazırlanan süperkapasitörlerin 25 °C, -40 °C ve 80 °C'de, farklı akım yoğunluklarında (0,25 A/g, 0,50 A/g, 1 A/g, 2 A/g, 5 A/g) şarj/deşarj verilerine göre Ragon grafiği	79

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Asetonitril (ACN) ve propilen karbonat (PC) fiziksel özelliklerini (Zhong vd. 2015).....	16
Çizelge 2.2 Termal kararlılığı yüksek bazı elektrolitlerin fiziksel özelliklerini (Ruiz vd. 2012, Leyva-Garcia vd. 2016).....	21
Çizelge 5.1 Aktif karbon ve 400, 600 ve 800 °C'de ıslık işlem görmüş aktif karbon numunelerinin spesifik yüzey alanı ve gözenek hacimleri	48
Çizelge 5.2 Örneklerin elementel bileşimi ve O/C oranları	53
Çizelge 5.3 C1s XPS spektrumları ile elde edilen yüzey fonksiyonelliklerinin tipi ve bağlı içeriği.....	55
Çizelge 5.4 EDLC için eşdeğer elektrik devresi model benzetiminden direnç değerleri.....	58
Çizelge 5.5 Elektrolitlerin farklı sıcaklıklarda EDLC için eşdeğer elektrik devresi model benzetiminden elde edilen direnç değerleri	71

1. GİRİŞ

Fosil yakıtların yakılmasına dayanan enerji tüketimi/üretimi dünya ekonomisi ve ekolojisi üzerine ciddi etkilerinden dolayı araştırmacıları yenilenebilir enerji kaynaklarına yöneltmiştir. Bu enerjinin verimli ve doğa dostu bir şekilde üretilmesi ve depolanması çalışmaların odak noktası olmuştur. Yenilebilir enerjinin depolanması için yüksek performanslı enerji depolama aygıtlarının bulunması, bu teknolojiyi gerçekleştirmede hayatı bir rol oynamaktadır. Mevcut enerji depolama sorununa çözüm olabilecek süperkapasitörler; çevreci özellikleri, yüksek enerji ve güç yoğunluğu, enerjiyi hızlı depolama ve hızlı boşaltabilme yeteneklerinden dolayı, başta askeri amaçlar ve otomotiv endüstrisi olmak üzere çeşitli uygulamalarda verimli olabilecek enerji depolama sistemleridir. Bataryaların şarj/deşarj verimliliği %50-90 arasında iken, süperkapasitörlerin şarj/deşarj oranı %75-95 arasındadır ve şarj/deşarj bataryalardan neredeyse 100 kat daha hızlıdır.

Elektrokimyasal enerji depolama sistemleri olan süperkapasitörler genel olarak; elektriksel çift tabaka kapasitörler (EDLC), pseudokapasitörler (PSC) ve hibrit kapasitörler olarak sınıflandırılmaktadır. EDLC'lerde yük fiziksel olarak elektrot/elektrolit arayüzeyinde adsorpsiyon/desorpsiyon ile depolanır. Elektrot malzemesi olarak karbon temelli malzemeler (aktif karbon, grafen, karbon nanotüp vb.) kullanılır. PSC'lerde ise kimyasal olarak elektrot ve elektrolit arayüzeyinde hızlı ve tersinir redoks (faradik) reaksiyonları ile yük depolanır, elektrot malzemeleri metal oksitler, metal hidroksitler, metal sülfitler ve iletken polimerlerdir. Hibrit kapasitörler, karbon temelli pozitif elektrot ve pseudokapasitif (faradik) özelliğe sahip negatif elektrot malzeme yapılanmasıyla oluşturulan enerji depolama sistemleridir. Enerji yoğunluğu EDLC ve PSC'den yüksektir.

Son yıllarda enerji depolama sistemlerinin performanslarının (kapasitans, enerji yoğunluğu, güç yoğunluğu) geliştirilmesi üzerine çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Ancak yüksek performanslı kapasitörlerin geliştirilmesine rağmen, bu kapasitörlerin sert iklim koşullarında performansları önemli ölçüde düşüğü veya çalışmazlıklarla saptanmıştır. Elektriksel çift tabaka kapasitörler enerji depolama mekanizmalarında

herhangi bir redoks tepkimesi olmayacağı sebebiyle, doğru elektrolit seçimi ile geniş sıcaklık aralıklarında kullanılabilecek önemli sistemlerdir. Özellikle uzay/havacılık ve askeri uygulamalarda yüksek ve düşük sıcaklıklarda ihmali edilebilir performans kayıpları ile çalışabilecek süperkapasitörlerde ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu tez çalışmasında, aşırı sıcaklıklarda çalışabilen süperkapasitörlerin üretilmesi ve elektrokimyasal performans analizlerinin yapılması amaçlanmıştır. Elektrot malzemesi olarak ticari aktif karbon kullanılmıştır, aynı aktif karbona ikinci ısıl işlemler uygulanarak elektrokimyasal performansa etkileri belirlenmiştir. ısıl işlem uygulanan aktif karbonlar karakterize edilerek yüzey özelliklerindeki değişimler incelenmiştir. Çalışmada kullanılacak elektrolitlerin aşırı sıcaklık koşullarında çalışmaya elverişli olanları seçilmiştir. Bu doğrultuda dört farklı elektrolit hazırlanmıştır. Bu elektrolitlerden bir tanesi laboratuvar ortamında sentezlenmiştir. Farklı sıcaklıklarda ısıl işlem görmüş her aktif karbonla süperkapasitör hazırlanarak oda sıcaklığında elektrokimyasal performans analizleri yapılmıştır. En yüksek performansı gösteren ısıl işlem görmüş aktif karbon kullanılarak dört elektrolit için süperkapasitörler hazırlanmış ve aşırı sıcaklıklarda elektrokimyasal performans analizleri yapılmıştır. Gerçekleştirilen araştırmada hem yüksek performanslı aktif karbon hazırlanmış, hem de kullanılan elektrolitlerin çalışma sıcaklık aralıkları belirlenmiştir.

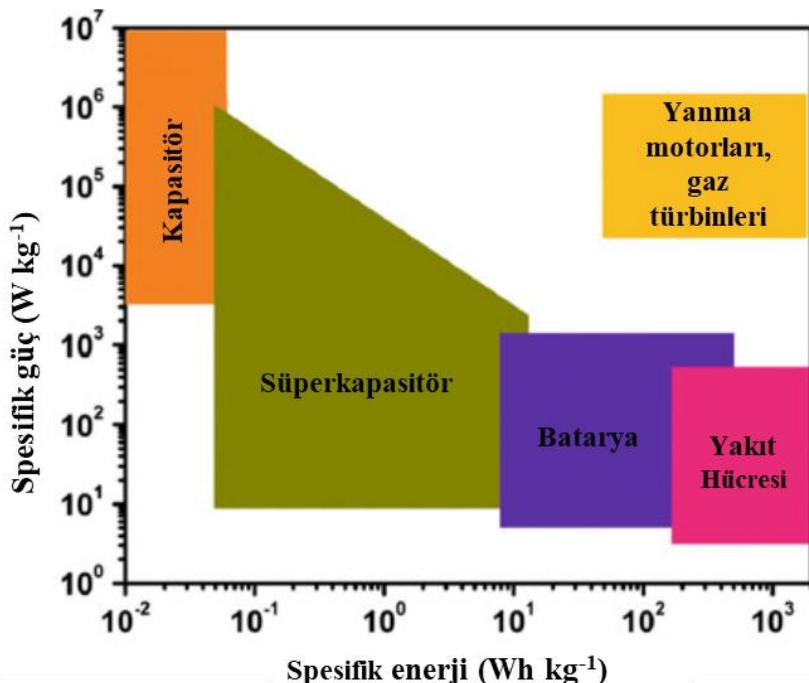
2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Elektrokimyasal Enerji Depolama Sistemleri

Son yıllarda, önemli bir enerji kaynağı olan fosil yakıtların rezervlerinin tükenmekte olması araştırmacıları rüzgâr, güneş enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynaklarına yöneltmiştir. Ancak bu kaynakların verimli ve kaliteli bir şekilde depolanabilmesi çok daha önemli bir konu haline gelmiştir. Bu doğrultuda enerji/güç depolama ve transferi için elektrokimyasal enerji depolama (EES) sistemleri olan batarya (pil), yakıt hücresi ve süperkapasitörler geliştirilmiştir. Bu teknolojilerin karşılaştırılmasında temel performans ölçütleri; güvenilirlik, güç ve enerji yoğunluğu, çevrim ömrü, sıcaklık aralığı ve kirleticilerin emisyonudur (Xiong vd. 2015).

Yakit hücresi yüksek enerji dönüşüm verimliliği sebebiyle yanma motorlarının yerini alabilecek açık bir sistemdir. Bu sistemde elektrolit tarafından ıslatılan yakıt ve oksitleyicinin kimyasal reaksiyonu sonucu elektrik üretilir, elektrotlar sadece yük transfer ortamı olarak kullanılır. Sistemin çalışması sırasında ısınması dehidratasyona, iletkenliğin düşmesine neden olabilir. Piller ve kapasitörler elektrolit ile ıslatılmış anot, katot ve membrandan (ayırıcı) oluşan kapalı sistemlerdir. Pillerde yük, elektrotlarda gerçekleşen hızlı redoks tepkimeleri ile depolanır ve elektrotlar yük aktarımında aktif olarak yer alırlar. Şekil 2.1'de Ragone grafiği verilmiş ve çeşitli enerji depolama sistemlerinin enerji yoğunluklarına karşı güç yoğunlukları karşılaştırılmıştır (Winter ve Brodd. 2004).

Grafikte yatay eksende yer alan enerji yoğunluğu iş yapma kapasitesinin, dikey eksendeki güç yoğunluğu ise gücün ne kadar hızlı salındığının göstergesidir. Grafikte de görüldüğü gibi; pillerin enerji yoğunlukları yüksektir ancak redoks tepkimelerinin ekzotermik olması sistemin ısınmasına dolayısıyla güvenlik problemlerine ve perforans kayıplarına neden olmaktadır. Süperkapasitörlerin enerji yoğunlukları pillerden az olsa da enerjiyi fiziksel olarak depolayan geleneksel kapasitörlerden daha yüksektir, bu özelliği ile süperkapasitörler piller ve geleneksel kapasitörler arasında köprü görevi görmektedir (Winter ve Brodd 2004, Zhang ve Zhoa. 2012).



Şekil 2.1 Çeşitli enerji depolama sistemleri için Ragone grafiği (Xiong vd. 2015)

Enerji depolama sistemlerinin termal (ısıl) davranışlarının yönetilmesi ve geliştirilmesi, uygun geniş sıcaklık aralıklarında yüksek performansları için önemlidir. Düşük sıcaklıklarda, performans temelde elektrolitin düşük iyonik iletkenliği nedeniyle azalır; yüksek sıcaklıklarda ise, bileşenler yan reaksiyonlar (tepkimeler) nedeniyle yaşlanma eğilimindedir, bu da güvenlik sorunlarına neden olabilmektedir. Bu nedenle ısıl davranışını yöneterek yüksek güç kaynakları elde edebilmek için sistem performansı, işlevsellik, tasarım, maliyet, bakım ve güvenlik arasında dengenin iyi sağlanması gerekmektedir (Xiong vd. 2015).

Yakıt hücrelerinde kimyasal enerjinin büyük bir kısmı (% 40-50) ısı olarak yayılmaktadır. Geri dönüşümü olmayan katodik reaksiyon, ohmik direnç ve kütle taşınımı yüksek gerilimden dolayı ısı üretir ve sıcaklık 80-100 °C'ye kadar yükselebilir. Bunun sonucunda membran su kaybeder ve iletkenliği düşer. Araştırmacılar yakıt hücrelerinde ısınma problemleri üzerine çalışmaktadır, ancak ısınma probleminin de yanında, yakıt hücreleri hala yüksek maliyet ve depolama sorunları gibi önemli pratik zorluklarla karşı karşıyadırlar (Chalk ve Miller. 2006, Xiong vd. 2015).

Lityum-iyon pillerin performansı, çalışma (depolama) sıcaklıklarından önemli ölçüde etkilenmektedir. Dış faktörler (çalışma voltajı vb.) ve iç faktörler (elektrot kusurları vb.) pillerde ısınmaya neden olmaktadır. Örneğin lityum-iyon pilleri normal koşullarda 20-50 °C arasında kullanılabilmektedir. Pillerde anlık yüksek güç çekimi sırasında ısı oluşumuna neden olabilmektedir, bu oluşumlar ise yıkıcı hasarlar oluşturabilmektedir.

Pil ve süperkapasitörlerin çalışma mekanizmalarının farklı olmasından dolayı ısıl davranışları da farklıdır. Süperkapasitörlerle kıyasladığında piller aşağıdaki nedenlerden dolayı yüksek sıcaklıklarda kararsızlığa daha yatkındır:

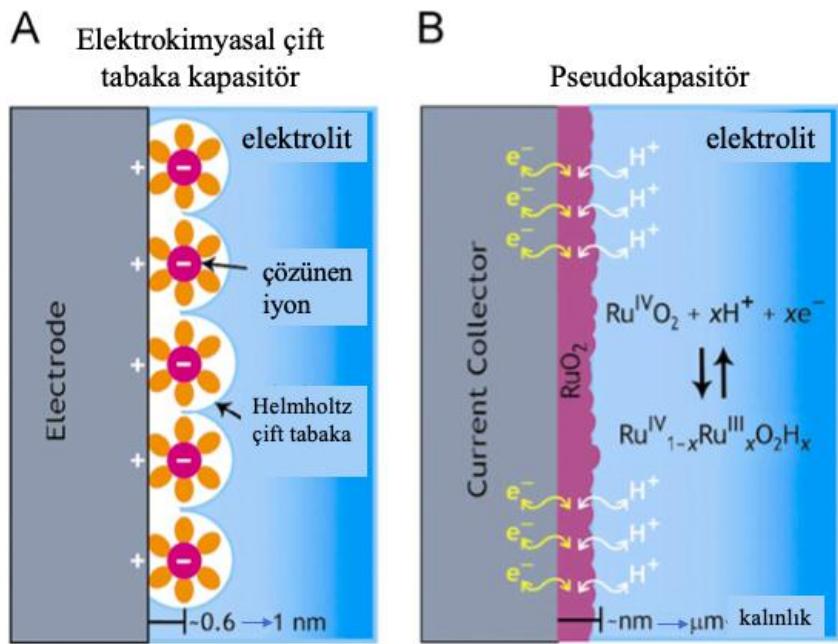
- Termal (Isıl) Sızıntı: Elektrot ve elektrolit arasın 130-150 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ekzotermik reaksiyonlar gerçekleşmeye başlar ve daha fazla ısı üretimi olur. Yüksek çalışma sıcaklıkları, hücrede meydana gelen kısa devreler, topraklama sorunları ve yüksek şarj akımları sistemde ısınmalara neden diğer faktörlerdir. Buna karşın, süperkapasitörlerde kendiliğinden gerçekleşen bu reaksiyonlar olusmaz.
- Yüksek Çalışma Voltajı: Piller ($\geq 4V$) geleneksel elektriksel çift tabaka kapasitörlere ($< 3V$) göre daha yüksek gerilimlerde (voltajlarda) çalıştırılırlar. Daha yüksek çalışma voltajı, sistem bileşenlerinin yüksek sıcaklıklarda daha hızlı bozunmasına neden olmaktadır.
- Pillerin şarj/deşarj sırasında iç direnci süperkapasitörlere göre daha yüksek ısı oluşumuna neden olmaktadır (Campana vd. 2006, Wang vd. 2012)

2.2 Süperkapasitör

Süperkapasitörler çeşitli kaynaklarda ultrakapasitör ve elektriksel çift tabaka kapasitör olarak da anılırlar. Süperkapasitörler iki elektrot, bir membran (ayırıcı) ve elektrolitten oluşur. Elektrolit enerji depolama için gerekli iyonları sağlar, membran ise iki elektrot arasında yük transferine izin veren ve kısa devre olmasını engelleyen birimdir. Sistemde iyonların depolandığı elektrotların büyük bir önemi vardır. Elektrot malzemesinin ve

elektrolitin sahip olduğu özellikler sistem performansını önemli ölçüde etkiler (Beguin ve Frackoviak 2013).

Süperkapasitörler yük depolama mekanizmalarına göre ise elektriksel çift tabaka kapasitör (EDLC), pseudokapasitör (PSC) ve hibrit kapasitör olarak sınıflandırılır. Enerji/güç, EDLC'de elektrot/elektrolit arayüzeyinde iyon adsorpsiyon/desorpsiyonu ile PSC'de elektrot/elektrolit arayüzeyinde hızlı redoks reaksiyonları ile (faradik) depolanır. Hibrit kapasitörler ise bu iki mekanizmanın bir arada bulunduğu sistemlerdir. Elektriksel çift tabaka kapasitörlerde redoks reaksiyonlarının olmaması çalışmasında termodinamik ısınmanın daha az olmasını sağlar, oldukça hızlı şarj/deşarj olurlar ve döngü ömrleri faradik depolama olan sistemlere göre daha uzundur. Ayrıca herhangi bir reaksiyon olmayıși geniş sıcaklık aralıklarında çalışmaya olanak sağlar. Pseudokapasitörlerde redoks tepkimelerinin varlığı döngü ömrünü ve çalışma sıcaklığını sınırlayan bir özelliklektir. Şekil 2.2'de EDLC ve PSC'nin çalışma mekanizmaları verilmiştir. EDLC'ler de yük elektrot/elektrolit arayüzünde geri dönüşümlü iyon emilimi yoluyla elektrostatik olarak depolanırken, PSC'ler de yük depolamak için elektroaktif maddelerin yüzeyinde hızlı ve geri dönüşümlü redoks reaksiyonları gerçekleşir. (Beguin ve Frackoviak 2013, Yu vd. 2013, Xiong vd. 2015).



Şekil 2.2 a. Süperkapasitörlerde elektrokimyasal çift tabaka kapasitansı, b. Redoks kapasitansı (Yu vd. 2013)

Enerji (E; Wh/kg) ve güç (P; W/kg) yoğunluğu süperkapasitör performansını gösteren en önemli iki parametredir. Bu performans parametrelerine ulaşmak için incelenen diğer parametreler ise, C_T , hücrenin toplam kapasitansı (F); V, elektroaktif elektrot malzemeleri ile etkileşen elektrolitin termodinamik kararlılığına bağlı olan hücre çalışma voltajı (V) ve R_{ES} , eşdeğer seri direnç (Ω). Eşdeğer seri direnç, elektroaktif malzemelerin dirençleri, elektroaktif malzemeler ve akım toplayıcı arasındaki temas direnci, iyonların elektroaktif malzemeler ve membran (ayırıcı) içerisindeki difüzyon direnci ve elektrolitin iyonik direncinden oluşur (Beguin ve Frackoviak 2013, Zhang ve Zhoa 2012).

Elektrolitik kapasitörlerin aksine, yükün elektrot ve bir elektrolit arasındaki arayüzde depolandığı süperkapasitörlerde, her elektrot-elektrolit arayüzü, bir kapasitörü temsil eder. Sonuç olarak, iki arayüzlü bir süperkapasitör cihazı, serideki iki kondansatöre eşdeğerdır. Süperkapasitörler enerji ve güç yoğunlukları kıyaslandığında pil ve geleneksel kapasitörler arasında köprü görevi görmektedir. Süperkapasitörlerin avantajları arasında yüksek güç yoğunluğu ve uzun çevrim ömrü yer almaktadır.

Son yıllarda süperkapasitör üreticilerinin karşılaştığı en büyük zorluklar enerji yoğunluğunu artırmak ve güç yoğunluğu, döngü ömrü ve güvenlikten kayıp vermeden üretim maliyetini düşürmektir. Süperkapasitörlerin enerji yoğunluklarının birkaç Wh/kg ile sınırlı olması nedeniyle hibrit araçların ihtiyaçlarını karşılayamamaktadır, buna bağlı olarak da anlık güç gerektiren batarya sistemlerinde yardımcı eleman olarak kullanılmışlardır. Bu sorunu çözme adına yeni elektrot ve elektrot malzemeleri ile yenilikçi yapısal tasarımlar üzerinde çalışmaya başlanmıştır. Örneğin; iyonik sıvı elektrolitler geniş çalışma voltajları ($> 4V$) ile yaygın olarak kullanılan organik elektrolitlere (2,7 V) alternatif oluşturmaktadır. Maksimum çalışma voltajları ve yük depolama kapasiteleri düşük olan süperkapasitör hücreleri bir araya getirilerek uygulamada istenilen akım ve voltaj değerleri elde edilebilmektedir.

Süperkapasitörlerin termal analizi ve yönetimi kritik bir öneme sahiptir, aşırı sıcaklıklarda çalıştırılmaları performans ve güvenlik sorunlarına yol açabilmektedir. Süperkapasitörlerde hücre sıcaklığı şarj/deşarj sırasında artış göstermektedir. Isı yayılımı, hücre içinde iletimle ve kapasitör duvarından çevreye konveksiyon ve radyasyonla gerçekleşmektedir. Isınma miktarı ise şarj akımı ve hücrenin elektriksel direnci ile ilişkilendirilmektedir. Kapasitör sıcaklıkları, özellikle aşırı sıcaklık koşullarında çalışıyorsa, içerisindeki isınmanın yanı sıra ortam/çevre sıcaklığına da bağlıdır. Yüksek sıcaklık çalışmalarına askeri uygulamalar örnek verilebilir. Yüksek sıcaklık uygulamalarına bir diğer örnek elektrikli hibrit araçlar verilebilir, ateşleme odası yakınında bulunan süperkapasitörün isınması yüksek olacaktır. Soğuk ortam çalışmalarında ise uzay uygulamaları ve soğuk havada araçlarda motorun ilk çalıştırılması örnek verilebilir.

Süperkapasitörlerin aşırı sıcaklıklardaki performansları normal şartlardaki performanslarından oldukça farklıdır. Bu nedenle, kapasitans ve döngü ömrü ile ilgili olarak süperkapasitör performansındaki termal/ıslık etkilerin anlaşılması, çeşitli uygulamalarda kullanımları için kritik öneme sahiptir (Xiong vd. 2015).

2.3 Elektrot Malzemeleri

Süperkapasitörlerde kapasitans ve yük depolama doğrudan kullanılan elektrot malzemesi ile ilişkilidir. Bu anlamda elektrot malzemesi seçimi süperkapasitör performansı için çok önemlidir. Yüksek kapasitans elde edebilmek için elektrot malzemenin, aktif yüzey alanı olarak tanımlanan elektrolitin erişebildiği yüzey alanın çok yüksek olması beklenmektedir. Ancak malzeme bir elektrolit ile temas halindeyken elektrokimyasal olarak erişilebilir olmadığından, ölçülen kapasitans, artan spesifik yüzey alanı ile doğrusal olarak artmayacaktır. Bu nedenle elektrot malzemesinin elektrokimyasal performansını incelerken aktif yüzey alanı tanımı kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra elektrot malzemenin gözenek boyutu ve boyut dağılımı da süperkapasitör performansını önemli ölçüde etkilemektedir. Gözenek boyutu ile iyon boyutu birbirine yakın olmalıdır. Gözenek boyutu arttıkça, gözenek duvarı ile iyon merkezi arasındaki uzaklık artmaktadır ve kapasitansı azaltıcı etki yaratabilmektedir. Gözenekliliğe bağlı olarak kapasitansın geliştirilmesi basit bir parametre değildir, kapasitans elektrolitin erişebileceği aktif yüzey alanına kuvvetle bağlıdır. Elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinde kullanılan elektrot malzemeler; metal oksitler, iletken polimerler ve karbon malzemelerdir.

2.3.1 Karbon malzemeler

Karbon malzemeler sanayileşme için muhtemel elektrot malzemesi olarak kabul edilmektedir. Karbon malzemeler bol bulunma, düşük maliyet, kolay işlenme, toksik olmama, yüksek spesifik yüzey alanı, iyi elektronik iletkenlik, yüksek kimyasal kararlılık ve geniş çalışma sıcaklığı aralığı avantajları ile süperkapasitör teknolojisinde yaygın olarak tercih edilmektedir.

Karbon malzemelerde yük elektrot/elektrolit arayüzeyinde elektriksel çift tabakada depolanmaktadır. Bu nedenle kapasitans ağırlıklı olarak aktif yüzeyin iyon geçirgenliğine bağlıdır. Bunun yanı sıra sistem performansı; aktif yüzey alanına, gözenek boyut ve dağılımına, gözenek şekli ve yapısına, malzemenin iletkenliğine ve yüzey fonksiyonalitesine bağlıdır (Wang vd. 2012).

Süperkapasitörde kullanılacak karbon malzemenin; yüksek yüzey alanı, gözenek içi ve parçacıklar arası iyi iletkenlik ve iyi elektrolit erişebilirliği özelliklerine sahip olması gerekmektedir (Conway 2013).

Yüksek yüzey alanlı karbon malzemeler temelde; aktif karbon, karbon aerojel, karbon nanotüp, kalıplanmış gözenekli karbonlar ve karbon fiberleri içermektedir. Bu karbon elektrotların performansları üzerine literatürde oldukça fazla çalışma vardır. Ancak, çoğu durumda karbon elektrot kullanılan süper kapasitörlerdeki ölçülen kapasitans, literatürde belirtilenlerden daha düşüktür. Kapasitans üzerinde yüksek yüzey alanı ve uygun gözenek boyutunun yanı sıra, yüzeydeki fonksiyonel gruplarında önemli ölçüde etkisi vardır. Yüzey fonksiyonel gruplarının veya heteroatomlarının, malzemenin hidrofilikliğini artırrarak iyonların adsorpsiyonuna yardımcı olabileceği ve böylece mikrogözenekler içinde ıslanabilirliğin artırrarak ve elektrolit iyonlarının hızlı taşınmasına yardımcı olduğu düşünülmektedir.

Özetle, yüksek yüzey alanına ve uygun gözenekli yapılara sahip karbon malzemeler, süperkapasitörler için spesifik güç ve çevrim ömrü açısından ideal malzemeler olarak görünmektedir. Ne yazık ki, karbon parçacıkları arasındaki temas direncinden kaynaklanan yüksek dirençler süperkapasitör performansının düşmesine neden olabilmektedir (Wang vd. 2012).

2.3.2 İletken polimerler

İletken polimerler, düşük maliyet, düşük çevresel etki, katkılı durumda yüksek iletkenlik, yüksek çalışma voltajı aralığı, yüksek depolama kapasitesi, yüksek gözeneklilik, yüksek tersinirlik ve kimyasal modifikasiyon ile ayarlanabilir redoks etkinliği özellikleri ile süperkapasitör uygulamalarında kullanılmaktadır.

İletken polimerler redoks prosesi yoluyla kapasitans davranışını sergilerler. İletken polimerlere oksidasyon gerçekleştiğinde iyonlar polimer yapısına aktarılır ve indirgeme meydana geldiğinde iyonlar bu omurgadan elektrolit içerisinde aktarılır. Redoks

reaksiyonları sadece yüzeyde değil tüm yığın içerisinde gerçekleşir. Şarj/deşarj reaksiyonları faz değişimi gibi yapısal değişiklikler içermediği için işlemler oldukça tersinirdir. Süperkapasitör uygulamalarında yaygın olarak polianilin (PANI), polipirrol (PPy), politiyofen (PTh) ve bunların türevleri kullanılmaktadır. Genellikle karbon gibi başka bir malzemeden yapılmış negatif bir elektrota karşılık pozitif elektrot olarak kullanılırlar. İletken polimer kullanılan süperkapasitörlerde çalışma voltajı önemli bir parametredir. Yüksek pozitif voltajda ve düşük negatif voltajda yapıları bozulabilmektedir. Ayrıca, bağlanma ve ayrılma işlemi sırasında polimerin şişip daralması mekanik özelliklerin bozulmasına ve döngü ömrünün azalmasına neden olabilmektedir (Wang vd. 2012).

2.3.3 Metal oksitler/hidroksitler

Metal oksitler süperkapasitör uygulamalarında karbon malzemelere göre yüksek enerji yoğunluğu, iletken polimerlere göre daha iyi elektrokimyasal kararlılık sağlamaktadırlar. Metal oksitler elektrostatik karbon malzemeler gibi enerji depolamanın yanı sıra redoks reaksiyonları ile de enerji depolayabilmektedir.

Süperkapasitör uygulamalarında oksitler elektronik olarak iletken olmalıdır, metal 3 boyutlu bir yapının geri dönüşümsüz modifikasyonlarını içeren bir faz değişimi olmadan, sürekli bir aralıkta iki veya daha fazla oksidasyon gerçekleştirmeli ve protonlar indirgeme sırasında oksit yapısına rahatça girebilmelidir (oksidasyon sırasında da yapıdan çıkabilecektir). Bu basit $O^{2-} \leftrightarrow OH^-$ dönüşümünü kolaylaştırır. Günümüze kadar araştırılan ve kullanılan metal oksitler rutenyum oksit, manganez oksit, kobalt oksit, nikel oksit ve vanadyum oksittir.

Bunların arasında ruthenyum oksit (RuO_2), geniş potansiyel penceresi, yüksek geri dönüşümlü redoks reaksiyonları, 1.2 V voltaj penceresi içinde erişilebilen üç farklı oksidasyon durumu, yüksek proton iletkenliği, oldukça yüksek spesifik kapasitans, iyi termal stabilité, uzun çevrim ömrü özellikleri nedeniyle en çok çalışılan metal oksit olmuştur (Wang vd. 2012).

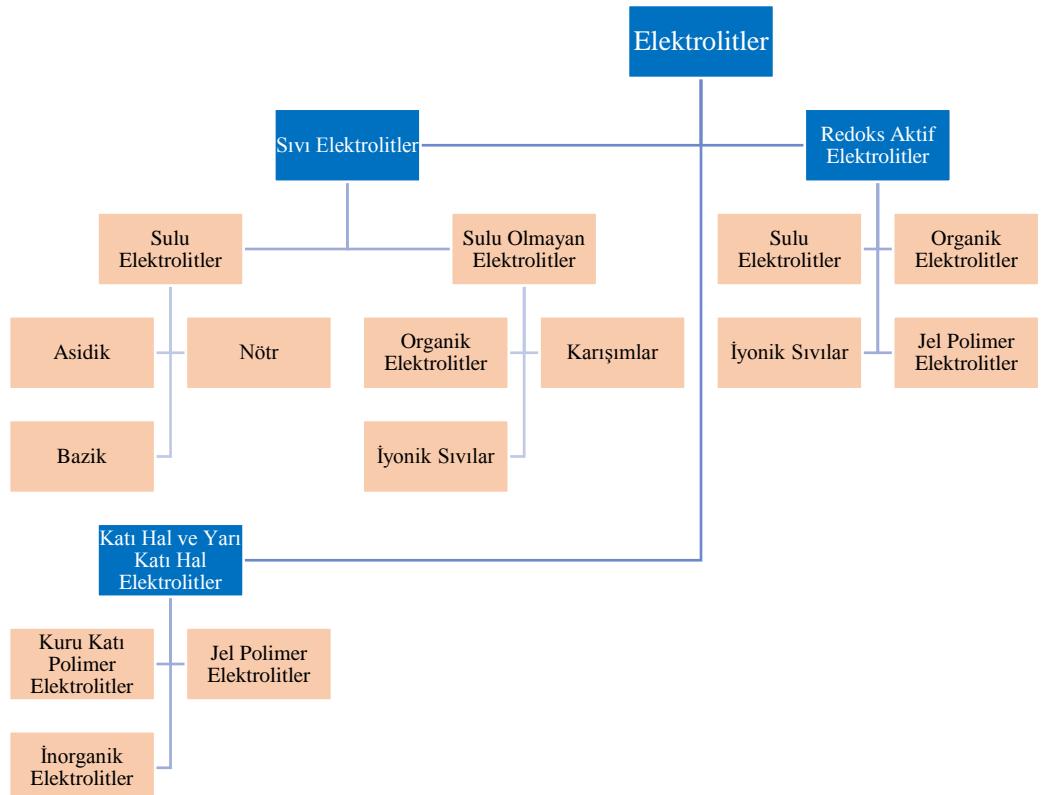
2.4 Elektrolit Malzemeler

Elektrolit süperkapasitörlerin ana bileşenlerden biridir ve elektrolit seçiminin süperkapasitör performansına önemli ölçüde etkisi vardır. Nitelikli bir elektrolitin; geniş bir voltaj penceresi, yüksek iyonik iletkenlik, geniş bir sıcaklık aralığında yüksek kararlılık, düşük maliyet, düşük viskozite, düşük uçuculuk ve düşük toksisite özelliklerine sahip olması beklenmektedir. Süperkapasitörde kullanılan elektrolit başta enerji yoğunluğu olmak üzere, güç yoğunluğu, eşdeğer seri direnç, termal/ıslık kararlılık, kapasitans ve döngü ömrünü önemli ölçüde etkilemektedir (Xiong vd. 2015, Zhong vd. 2015).

Elektrolitlerin, iyon tipi ve büyüklüğü, iyon derişimi ve çözücü, iyon ve çözücü arasındaki etkileşim, elektrolit ve elektrot malzemesi arasındaki etkileşim, çalışma potansiyeli nitelikleri enerji/güç yoğunluğu ve döngü ömrünü önemli ölçüde etkilemektedir. Süperkapasitörün eşdeğer seri direnci doğrudan elektrolitin iyonik iletkenliği ile ilişkilidir ve R_{ES} 'in güç yoğunluğu üzerinde etkisi vardır.

Genel anlamda literatürde günümüze kadar çeşitli elektrolitler geliştirilmiş ve incelenmiştir. Şekil 2.3' te belirtildiği gibi elektrolitler temelde sıvı elektrolitler, katı/yarı katı hal elektrolitler ve redoks aktif elektrolitler olarak sınıflandırılır. Bu güne kadar bütün gereksinimleri karşılayabilen mükemmel elektrolit geliştirilememiştir, her elektrolitin avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Örneğin sulu elektrolit kullanılan süperkapasitörler yüksek iletkenlik ve kapasitansa sahip olmaktadır, ancak suyun ayışma voltajı sebebiyle çalışma voltajları sınırlanmaktadır. Yine suyun ayışması sebebiyle aşırı ortam sıcaklıklarında kullanılması mümkün değildir. Yaygın olarak kullanılan sulu elektrolitler sülfürik asit çözeltisi (H_2SO_4) ve potasyum hidroksit çözeltisidir (KOH).

Organik elektrolitler ve iyonik sıvılar (IL) yüksek çalışma voltajlarına sahip olmalarına rağmen iyonik iletkenlikleri sulu elektrolitlere göre daha düşüktür.



Şekil 2.3 Elektrolit çeşitleri (Zhong vd. 2015)

Organik elektrolitler yüksek voltajlarda çalışabilseler de uçucu ve yanıcı olmaları güvenlik sorularına neden olmaktadır. Ticari EDLC'ler de kullanılan organik elektrolitler; asetonitril (ACN) veya propilen karbonat (PC) çözücüleri ile TEABF₄ (tetraetilamonyum tetrafluoroborat) iletken tuzundan oluşmaktadır. İyonik sıvılar (IL) düşük sıcaklıklarda ve oda sıcaklığında eriyik tuzlardır, oldukça yüksek termal ve kimyasal kararlılığa sahiptirler, bunun yanı sıra uçuculukları ihmali edilebilir seviyededir. En yaygın kullanılan iyonik sıvı 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([EMIM][BF₄])'tir (Galinski vd. 2006).

Katı hal elektrolitler ise sulu elektrolitlerin problemi olan potansiyel sızıntı sorununu ortadan kaldırmaktadır, ancak bunların iletkenlikleri oldukça düşüktür ve elektrot malzeme ile elektrolit etkileşimi oldukça sınırlıdır, bu durum eşdeğer seri direnç artışına neden olarak kapasitansı düşürmektedir. Redoks aktif elektrolitler ise kapasitorlere pseudokapasitif davranış kazandırmak için kullanılan faradik elektrolitlerdir.

Elektrolitlerin belirtilen problemlerini ortadan kaldırmak adına yeni elektrolitler geliştirme çalışmaları devam etmektedir (Zhong vd. 2015).

Daha önce de belirtildiği gibi süperkapasitörler aşırı ortam sıcaklıklarında çalışılan uygulamalar için tercih edilen enerji/güç depolama sistemleridir. Süperkapasitörin aşırı ortam sıcaklıklarında kullanılabilmeleri için termal performanslarının yüksek olması gerekmektedir, termal performansı belirleyen parametler ise kullanılan elektrolitin termal kararlılığı ve iyonik iletkenliğidir. İlki, süperkapasitör cihazlarının kullanılabilir sıcaklık aralığını belirlerken ve ikincisi, elektrokimyasal performansı farklı sıcaklıklarda belirleyen bir parametredir. Çalışma sıcaklığı arttıkça iyon hareketliliğinin artmasından dolayı elektrolitin iyonik iletkenliği de artmaktadır. Elektrolit viskozitesi ise artan sıcaklıkla azalır ve iyonik iletkenlik ile ters orantılıdır.

Termal/ısıl kararlılık, elektrolitin güvenli bir şekilde çalışılabileceği ayırtma sıcaklığını yansımaktadır ve bu günümüz enerji/güç depolama sistemleri için kritik bir konudur. Ticari süperkapasitörler -40 ile 70 °C sıcaklık aralığında çalışsalar da, bu aralık bazı pratik uygulamaların gereksinimlerini karşılayamamaktadır. Bu nedenle geniş sıcaklık aralığında çalışabilen yüksek termal kararlılığa ve iyonik iletkenliğe sahip elektrolitlerin geliştirilmesi önemli bir zorluk olmaya devam etmektedir (Xiong vd. 2015).

2.4.1 Organik elektrolitlerin ısıl kararlılığı

Organik elektrolitler nispeten yüksek çalışma voltajlarına (2.5-2.8 V), yüksek iyonik iletkenliğe sahiptir, ancak yüksek viskozite, maliyet ve uçuculuk gibi kısıtlayıcı özellikler vardır. Çalışma voltajı ve sıcaklık organik elektrolitlerin termal kararlılığını etkileyen en önemli iki parametredir. Süperkapasitörlerin çalışma voltajını artırmak eş zamanlı olarak enerji ve güç yoğunluğunun artmasını sağlayabilmektedir, bununla birlikte elektrot yüzey modifikasyonlarına ve elektrolit ayrışması gibi geri dönüşü olmayan faradik reaksiyonlara da neden olabilmektedir.

Sıcaklık organik elektrolitlerin kararlılığını da önemli ölçüde etkilemektedir. Uygulamalarda tercih edilen -40 °C ile 70 °C sıcaklıklar arasında, elektrolitin iyonik iletkenliği azalır veya elektrolit ayrışarak zararlı (toksik) gazların çıkışmasına neden olur, böyle elektrokimyasal performansta bozulma meydana gelir. Çözücülerin fiziksel özellikleri organik elektrolitlerin termal davranışlarını önemli ölçüde etkilemektedir. Organik elektrolitlerde çözücü olarak en yaygın kullanılanlar propilen karbonat (PC) ve asetonitril (ACN)'dır. PC temelli elektrolitler ile kıyaslandığında, ACN temelli elektrolitler; yüksek elektrokimyasal kararlılık, yüksek iletkenlik ve düşük dirence sahiptir, böylece çözücüün düşük viskozitesi ve yüksek dielektrik sabiti ($\epsilon \approx 38$) nedeniyle düşük sıcaklıklarda bile daha yüksek kapasite ve güç yoğunlukları sağlamaktadır. Bununla birlikte toksisitesi, düşük parlama noktası (≈ 5 °C) ve düşük çalışma sıcaklığı aralığı (kaynama noktası ≈ 80 °C) ve yanıcılığı çeşitli büyük ölçekli süperkapasitör uygulamalarında güvenlik problemlerine neden olmaktadır. Japonya gibi bazı ülkeler ACN'nin süperkapasitör uygulamalarında kullanımını yasaklamıştır, buradaki en büyük endişe toksik ve yanıcı olmasının yanı sıra, kötü elektriksel, termal ve mekanik koşullarda hidrojen siyanür (çok toksik madde) oluşabilmektedir. Organik elektrolitlere sıcaklık etkisini incelerken iki maddeye dikkat etmek gerekmektedir; yüksek sıcaklıklarda elektrolit ile elektrot arasındaki reaksiyonlar ve elektrolitin termofiziksel özelliklerindeki değişiklikler (Perricone vd. 2013, Harrop vd. 2014).

Elektrotlardaki su, oksijen veya fonksiyonel gruplar gibi yabancı maddeler, organik elektrolitlerin kararlılığını etkileyerek süperkapasitör performansında bozulmaya neden olmaktadır. Uzun vadeli döngüsel kararlılığı artırmak için, karbon elektrot malzemeleri genellikle, nem ve yüzeydeki fonksiyonel grupların çoğunu ortadan kaldırmak amacıyla, ön işleme (yüksek sıcaklıklarda ısıl işlem) tabi tutulmaktadır. Elektrolit içerisindeki az miktarda su varlığı (% 0.001) çalışma voltajını yaklaşık 10 mV azaltmaktadır. Ayrıca ticari karbon elektrotlarının emdiği su 150 °C'de kurutulduğunda bile uzaklaştırılamamaktadır. Aktif yüzey oksitlerinin ve az miktarda suyun bulunması, elektrot kararsızlığına, iç direnç artışına ve organik elektrolitin ayrışmasına neden olabilmektedir (Pandolfo ve Hollenkamp 2006). Örneğin, su içeren PC temelli elektrolitlerin indirgenmesi CO_3^{2-} ve propen oluşumuna neden olmaktadır. Karbonat, su-propilen dikarbonat anyonları reaksiyonunu içeren 3 farklı mekanizma ile

oluşabilmektedir; su indirgemesi ile oluşan OH^- iyonunun karbonat ile yer değiştirmesi, propilen karbonatın indirgenerek CO_3^{2-} ve propene elektron vermesi. Nem kirliliğinin yanı sıra, aktif karbon yüzeyindeki oksijen içeren fonksiyonel gruplar (karboksil ve kinon grupları) PC elektrolitlerin elektrokimyasal bozunmasına neden olmaktadır (Aurbach ve Gottlieb 1989, Xiong vd. 2015).

Organik elektrolitlerin iyonik iletkenliği üzerinde sıcaklığın büyük etkisi vardır, yüksek sıcaklıklarda iyon transferinin hızlanmasıdan dolayı iyonik iletkenlik daha fazladır. Genel olarak, camsı geçiş sıcaklığı ne kadar düşük olursa, belirli bir sıcaklıktaki iyonik iletkenlik o kadar yüksek olmaktadır. Viskozite ise özellikle düşük sıcaklıklarda iyonik iletkenliği önemli ölçüde etkilemektedir (Xiong vd. 2015). En yaygın kullanılan ACN ve PC'nin fiziksel özellikleri çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1 Asetonitril (ACN) ve propilen karbonat (PC) fiziksel özellikleri (Zhong vd. 2015)

Çözücü	İyonik iletkenlik (25 °C, mS/cm)	Viskozite (25 °C, Pa.s)	Erime Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)
ACN	49.6	0.369	-45	82
PC	10.6	2.513	-49	242

İletken tuzlar, organik elektrolitlerin termal kararlılığını ve süperkapasitör performansını önemli ölçüde etkilemektedir. Organik çözücüler için uygun tuzlar seçerken veya geliştirirken, çözünürlük, iletkenlik, kararlılık, güvenlik ve maliyet gibi çeşitli faktörler göz önünde bulundurulmalıdır. Tetraetilamonyum tetrafloroborat (Et_4NBF_4) en yaygın kullanılan tuzdur ve ticari süperkapasitörlerde yaygın olarak uygulanmaktadır (Zhong vd. 2015).

2.4.2 Sulu elektrolitlerin ıslı kararlılığı

Sulu elektrolitler genel olarak asit, alkali (baz) ve nötr olarak sınıflandırılır. Sulu elektrolitler, 1 S cm^{-1} derecesinde yüksek iyonik iletkenliğe sahiptir. Sulu elektrolitlere dayanan süperkapasitörler genellikle birçok nedenden ötürü diğer elektrolit türlerinden daha yüksek kapasitans sergiler. Yüksek iyonik iletkenliğin yanı sıra, sulu elektrolitler içindeki küçük çözünmüş iyon büyülüğü, organik elektrolitlere kıyasla küçük gözeneklere girmelerini kolaylaştırır ve daha yüksek yük depolamayı sağlar (Zhang ve Zhao 2009). Sulu elektrolitlerin en büyük dezavantajı nispeten düşük çalışma voltajı aralığına sahip olmalarıdır. Örneğin, 0 V civarında negatif elektrotta hidrojen dönüşümü, 1.23 V civarında pozitif elektrotta oksijen dönüşümü gerçekleşmektedir. Bu nedenle süperkapasitör voltajı 1,23 V'dur. Ticari süperkapasitörlerde enerji yoğunluğu göz önünde alındığında, dar çalışma voltajı aralıkları nedeniyle sulu elektrolitler tercih edilmemektedir. Sulu elektrolit yerine organik elektrolit tercih edilmesinin başlıca nedeni budur. Yaygın olarak sülfürrik asit çözeltisi (H_2SO_4), potasyum hidroksit çözeltisi (KOH) ve sodyum sülfat çözeltisi (Na_2SO_4) kullanılmaktadır (Yu vd. 2013, Zhong vd. 2015).

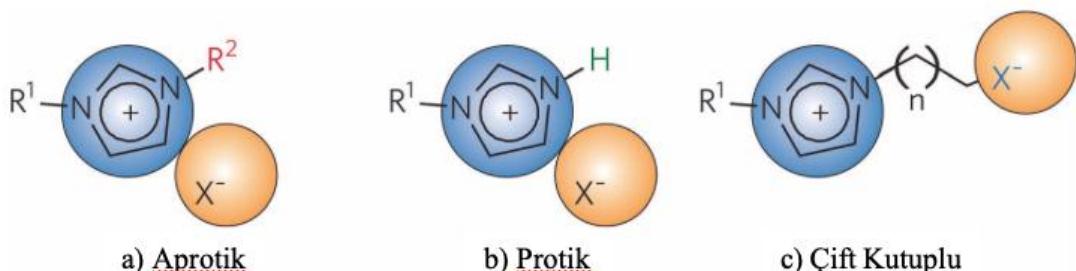
Sulu elektrolitlerin yüksek sıcaklıklardaki termal kararlılığı ile ilgili en büyük sorun, çözelti konsantrasyonu etkileyen suyun buharlaşmasıdır, bu nedenle de 80 °C'nin üzerinde çalışılması mümkün değildir. Sulu elektrolitlerin düşük sıcaklıklardaki performansı organik elektrolitlere göre daha düşüktür.

Normalde sulu elektrolitlerin iyonik iletkenliği organik ve iyonik sıvı elektrolitlerden daha yüksektir, bu da düşük direnç/yüksek güç yoğunluğu sağlamaktadır. Sulu elektrolitlerin iyonik iletkenlikleri asit/baz derişimine ve çalışma sıcaklığına bağlıdır. Düşük derişimlerde iyonlar su molekülleri ile güçlü hidrojen bağı oluşturdukları için iletkenlik düşüktür. Yüksek sıcaklıklarda iyonik iletkenlik iki nedenden dolayı artmaktadır; ilki yüksek sıcaklıklarda iyon derişimi suyun buharlaşmasından dolayı artmasıdır, ikincisi iyon titreşimlerinin daha hızlı olmasıdır (Xiong vd. 2015, Zhong vd. 2015).

2.4.3 İyonik sıvıların ıslık kararlılığı

İyonik sıvılar (IL) geniş bir sıvı faz aralığına sahip düşük sıcaklıklarda erimiş tuzlardır (sadece iyonlardan oluşur). İyonik sıvılar, erime ve camsı geçiş sıcaklıklarını oda sıcaklığının altında olduğu için oda sıcaklığı iyonik sıvıları olarak anılmaktadır. Bu elektrolitler düşük alev alabilirlik, düşük uçuculuk, düşük koroziflik, yüksek kimyasal ve elektrokimyasal kararlılık geniş çalışma voltajları (>3.5 V) ve geniş sıcaklık aralığında çalışma özellikleri nedeniyle süperkapasitörlerde kullanımı yoğun ilgi görmektedir. Ayrıca, IL'lerin fiziksel ve kimyasal özellikleri çok çeşitli katyon ve anyon kombinasyonları yapılarak ayarlanabilmektedir. Özellikle yüksek sıcaklık uygulamaları üzerine çok fazla çalışma yapılmaktadır (Armand vd. 2011).

Kompozisyonlarına göre IL'ler temel olarak aprotik (aprotic), protik (protic) ve çift kutuplu (zwitterionic) tipler olarak sınıflandırılmaktadır (Şekil 2.4). Literatürde yayınlanan süperkapasitör uygulamalarında IL'ler genellikle imidazolium, pirolidinyum, amonyum, sülfonyum, fosfonyum katyonlarına dayanmaktadır. İyonik sıvıların anyonları ise tetrafluoroborat (BF_4^-), heksaflorofosfat (PF_6^-), bis (triflorometansülfonil) imid (TFSI $^-$), bis (florosülfonil) imid (FSI $^-$) ve disiyananamid (DCA $^-$)dır. Genel olarak, imidazolium temelli IL'ler daha yüksek iyonik iletkenlik sağlayabılırken, pirrolidinyum temelli IL'ler daha büyük çalışma voltajı aralığına sahiptirler. Ancak yüksek viskozite, düşük iyonik iletkenlik ve yüksek maliyet IL'lerin dezavantajlarındandır (Xiong vd. 2015, Zhong vd. 2015).



Şekil 2.4 İyonik sıvıların kimyasal yapısı (Zhong vd. 2015)

Elektrokimyasal performansları düşünüldüğünde protik ve aprotik iyonik sıvılara sırasıyla; N-methyl-N-butylpyrrolidinium bis-(trifluoromethane)sulfonylimide, [PYR₁₄][TFSI] ve Triethylammonium tetrafluoroborate [Et₃NH][BF₄] örnek gösterilebilir (Zhong vd. 2015, McCarthy vd. 2014).

İyonik sıvıların bozunması karmaşık bir süreçtir ve birçok faktörden etkilenmektedir. Birkaç imidazolium tuzu üzerinde yapılan araştırmalarda, termal ayrışmanın inorganik anyonlarla endotermik ve organik anyonlarla ekzotermik olarak gerçekleştiği gözlemlenmiştir. İyonik sıvılar 300-400 °C'lere kadar termal kararlılıklarını korumaktadır (Maton vd. 2013).

İyonik sıvıların termal kararlılıkları IL temelli süperkapasitörlerin çalışma sıcaklığını aralığını belirlemektedir. Tuz yapıları, çevre ve hatta elektrot malzemeleri gibi çeşitli faktörler iyonik sıvıların termal kararlılığını etkileyebilmektedir. Su, halojenler ve metal iyonları gibi safsızlıklar iyonik sıvıların termal kararlılığını bozabilmektedir. İyonik sıvılardaki su varlığı şarj/deşarj sırasında anormal oluşumlara sebep olabilmektedir. Bazı hidrofilik fonksiyonel gruplar döngü kararlılığını bozacak, geri dönüşümü olmayan faradik reaksiyonlara neden olabilmektedir. Daha da kötüsü elektrot yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplar düşük elektrolit ıslatmasına neden olarak, erişilebilir yüzey alanını azaltabilmektedir (Xiong vd. 2015).

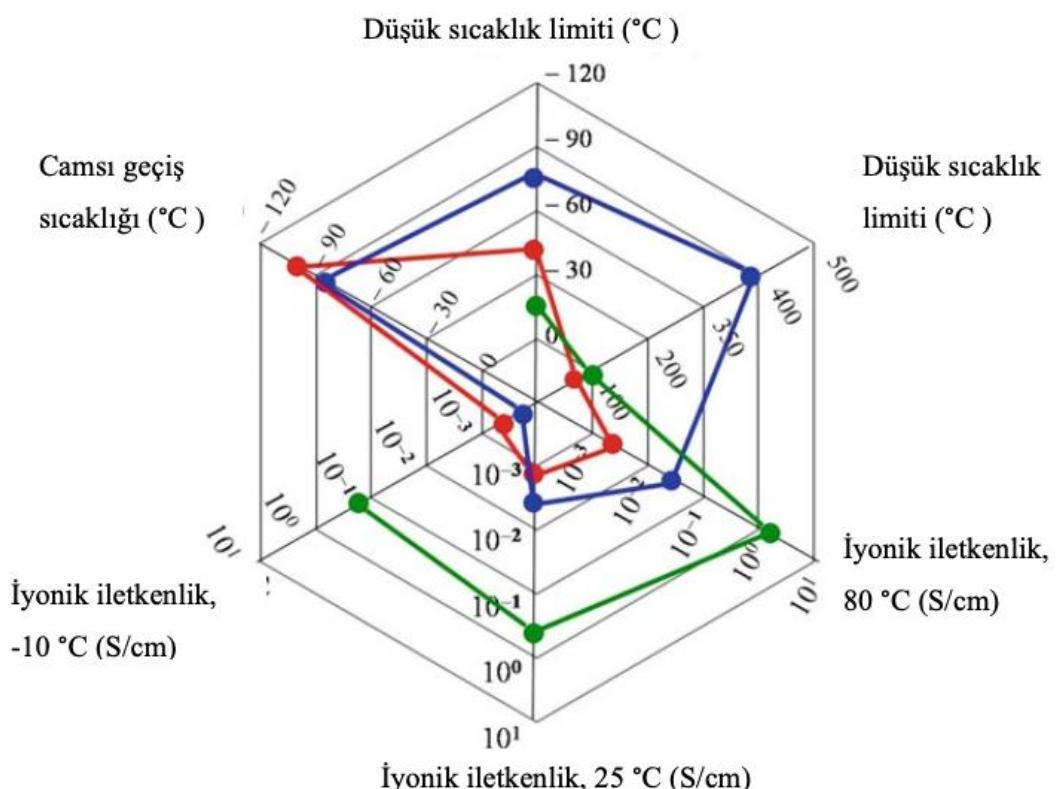
İyonik sıvıların viskozitesini azaltmak ve iyonik iletkenliğini artırmak amacıyla organik çözücülerle çözeltileri hazırlanmıştır. İyonik sıvılara çözücü eklenmesi viskozitesini azaltarak düşük sıcaklıklarda iyonik iletkenliğin artmasını sağlayabilmektedir. Yüksek çalışma voltajları nedeniyle, pirrolidinium (pyrrolidinium) bazlı IL/organik çözücü karışımı süperkapasitör uygulamalarında tercih edilmektedir. (Xiong vd. 2015, Zhong vd. 2015).

İyonik sıvıların iyonik iletkenlikleri oda şartlarında genellikle düşüktür. Ancak yüksek sıcaklıklarda artan iyonik iletkenlikleri, yüksek sıcaklık uygulamalarında tercih edilmelerine neden olmaktadır. Sıcaklığın yanı sıra, iyon boyutu ve kullanılan çözücülerde iyonik iletkenliği etkileyen faktörlerdir. İyonik sıvı kullanılan

süperkapasitörlerin elektrokimyasal performanslarını incelerken aşağıdaki faktörlerin dikkate alınması gerekmektedir:

- İyon boyutu: İyonik sıvıların iyonik iletkenlikleri anyon ve katyon boyutu ile ilişkilidir. Genellikle daha küçük iyonlar, hızlı iyon hareketliliği nedeniyle, daha yüksek iyonik iletkenliğe sahiptir. Ancak bu durum her zaman geçerli değildir.
- Çözücüler: Organik çözücüler iyonik sıvıların oda şartlarındaki iyonik iletkenliklerini geliştirmek için kullanılmaktadır. Bu durum termal kararlılığı azalta da daha iyi iyonik iletkenlikler elde edilebilmektedir (Vila vd. 2007).

Yukarıda anlatılan sulu, organik ve iyonik sıvı elektrolitler pratikteki uygulamalarında çeşitli avantaj ve dezavantajlar sergilemektedir. Bu elektrolitlerin karşılaştırması Şekil 2.5'te verilmiştir. Bazı elektrolitlerin fiziksel özellikleri Çizelge 2.2'de verilmiştir.



Şekil 2.5 Organik (kırmızı), sulu (yeşil) ve iyonik sıvı (mavi) elektrolitlerin termofiziksel özelliklerinin karşılaştırılmış radar grafikleri. Yeşil grafik için çizim olmayan bölgede referans veri bulunmamaktadır (Xiong vd. 2015)

Çizelge 2.2 Termal kararlılığı yüksek bazı elektrolitlerin fiziksel özellikleri (Ruiz vd. 2012, Leyva-Garcia vd. 2016)

Elektrolit	Viskozite (25 °C, mPa.s)	Erime Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)	İyonik iletkenlik (25 °C, mS/cm)
PYR ₁₄ TFSI	85	-18	-	2.6
PYR ₁₃ TFSI	71.23	12	-	-
1 M Et ₄ NBF ₄ /PC	4	-	-	10.7
1 M PYR ₁₄ TFSI/PC	5.1	-	-	7.3

2.4.4 Katı-yarı katı hal elektrolitlerin ısıl kararlılığı

Katı hal elektrolit tabanlı elektrokimyasal enerji cihazları son yıllarda taşınabilir ve giyilebilir elektronik, mikro elektronik ve özellikle esnek elektronik cihazları için dikkat çekici hale gelmiştir. Bugüne kadar, süperkapasitörler için geliştirilen katı hal elektrolitler polimer elektrolitlere dayanmaktadır ve sadece çok sınırlı bir sayıda inorganik katı malzemeler üzerine çalışılmıştır (Zhong vd. 2015).

Polimer elektrolitler genellikle jel ajan (matris), çözünen ve çözücüden oluşmaktadır. Polimer matrisine yayılan çözünen ve çözücüün tipine bağlı olarak, polimer elektrolitler organik çözücü içeren, su içeren (asidik, nötr ve alkali çözünen dahil) ve IL içeren elektrolitler olarak sınıflandırılmaktadır. Elektrokimyasal enerji cihazlarında en yaygın kullanılan polimer matrisleri polivinil alkol (PVA), poliakrilonitril (PAN), polivinil klorür (PVC), polivinil sülfon (PVS), polivinil pirolidinon (PVP), polietilen glikol diakrilat (PEGDA), polimetil metakrilat (PMMA), poliviniliden florür (PVdF)'dir. Katı hal elektrolitleri, sıvı elektrolitlere göre, sızıntı riski olmaması, gelişmiş güvenlik, şekil çok yönlülüğü, hafiflik ve üretim bütünlüğü avantajları sağlamaktadır. Bir polimer matrisinde ve katı hal lityum iyon iletkenlerinde çeşitli lityum tuzlarının hareketsiz hale getirilmesiyle hazırlanan lityum iletken polimer elektrolitleri üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Geniş bir elektrokimyasal voltaj

penceresine sahip olmasına rağmen, bu elektrolitler genellikle nispeten düşük bir iyonik iletkenlik göstermektedir (Abraham vd. 1997, Xiong vd. 2014).

Polimer jel elektrolitlerin termal kararlılığı polimer matrise bağlıdır. PVA, olağanüstü çözücü tutma kapasitesi, iyi ince film oluşturma kabiliyeti, yüksek mekanik mukavemet (dayanımı) ve jel fazında kararlı oldukları geniş sıcaklık aralığı ile süperkapasitörler için büyük ilgi görmektedir. Su içeren polimer elektrolit sistemleri olan PVA-H₃PO₄, PVA-H₂SO₄, PVA-KOH, PVA-Na₂SO₄ ve PVA-LiCl süperkapasitör uygulamalarında yaygın olarak tercih edilmektedir (Chatterjee vd. 2010).

Polimer jel elektrolitlerin termal kararlılığını polimerlerin ayrışma sıcaklığı da önemli ölçüde etkilemektedir. Polimer matrisin ayrışma sıcaklığı genellikle saf polimerden daha düşüktür. Polimer matriste çözünen tuzlar ayrışma sıcaklığını yükseltse de oda şartlarındaki iyonik iletkenliği düşürmektedir. Örneğin tuz temelli polimer jel elektrolit olan PVA-PVDF-LiClO₄ 273 °C'ye kadar termal kararlılık göstermektedir, fakat oda şartlarında düşük iyonik iletkenlik (3.04×10^{-5} S/cm) göstermektedir. Oksijen ve su gibi yabancı maddelerin varlığı da bu elektrolitlerin termal kararlılığını etkilemektedir. Bu safsızlıkların, elektrolitlerin ayrışmasına yol açan elektrot reaksiyonlarını neden olduğu düşünülmektedir (Rajendran vd. 2004).

Bir polimer jel elektrolitinden istenen özellikler, geniş bir sıcaklık aralığında yüksek iyonik iletkenlik ve polimer jel üretimi, hücre montajı, depolama ve kullanım sırasında yapısal kararlılıktır. Ayrıca, birçok pratik uygulamanın çalışma sıcaklığı oda sıcaklığı olduğundan, oda sıcaklığında yüksek iyonik iletkenlik de önemli bir performans parametresidir. Polimer jel elektrolitlerin iyonik iletkenliği, ayrılmış taşıyıcı iyonların derişimine ve hareketliliklerine bağlıdır (Xiong vd. 2015).

2.5 Elektrokimyasal Test Yöntemleri

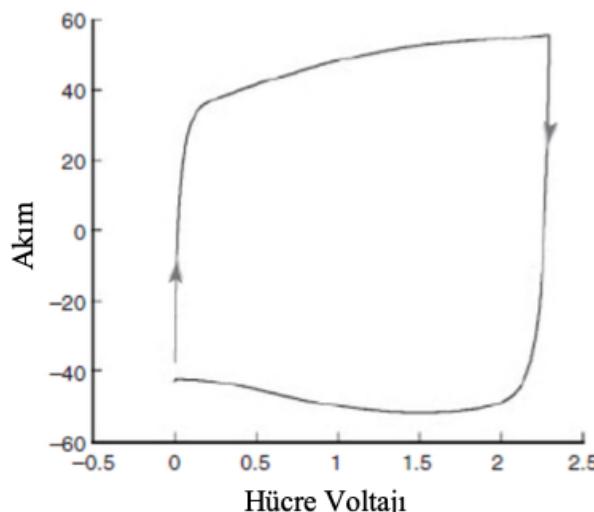
Süperkapasitörlerin elektrokimyasal performanslarını analiz etmek için çeşitli ekipmanlar ve yöntemler geliştirilmiştir. Döngüsel Voltametre (CV), Sabit Akım

Şarj/Deşarj (CCCD) ve Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) yaygın olarak uygulanan test yöntemleridir. Bu yöntemler üç ana parametre olan gerilim, akım ve zamanı incelemek için kullanılmaktadır, bu parametreler ile kapasitans, eşdeğer seri direnç, çalışma voltajı ve ardından süperkapasitörlerin zaman sabiti, enerji ve güç performansı değerlendirilmektedir. Ayrıca kullanılan üç test yöntemi süperkapasitör malzemelerini, yani elektrot malzemeleri ve elektrolit malzemeleri içeren elektrik depolama ortamını ve süperkapasitör cihazlarını, yani tüm süperkapasitör paketini incelemek için de kullanılabilir (Zhang ve Pan 2015).

2.5.1 Döngüsel voltametre (CV)

CV testi, iki elektrotlu sistemler için pozitif ve negatif elektrotlar arasında veya üç elektrotlu sistemler için referans ve çalışma elektrotları arasında doğrusal olarak değişen bir elektrik potansiyeli uygular. Potansiyel değişiminin hızı (mV/s) tarama hızı olarak, potansiyel değişim aralığı ise potansiyel pencere veya çalışma potansiyeli olarak tanımlanır. Veriler akım (A) - potansiyel (V) grafiğinde, bazen de akım (A) veya potansiyel (V) zamana (saniye) karşı grafiğinde gösterilir (Şekil 2.6).

Test ilk olarak CV eğrilerinin şecline göre yorumlanır, EDLC ve PC için genellikle dörtgen bir eğri gösterir, bunun yanı sıra PC'lerde yüksek redoks pikleri gözlemlenir. Ancak bu iki mekanizmayı birbirlerinden ayırmak için kullanılan güvenilir yöntem anlık indüklenen akım miktarını incelemektir. EDLC mekanizmasında çekilen akım tarama hızı ile doğru orantılı iken PC mekanizmasında tarama hızının karekökü ile orantılıdır. CV testi aynı zamanda süperkapasitörün çalışma potansiyelini belirlemek için de uygun bir yöntemdir. Ayrıca süperkapasitör malzemesinin spesifik kapasitansı CV eğrisinin integrasyonu ile elde edilebilir (Zhang ve Pan 2015).



Şekil 2.6 Örnek CV grafiği (Beguin ve Frackoviak 2013)

Testten elde edilen verilen Eşitlik 1'de yerine yazılıarak toplam kapasitans Eşitlik 2'de yazılıarak süperkapasitör malzemesinin spesifik kapasitansı hesaplanabilmektedir.

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

$$C_S = \frac{\Delta Q}{\Delta V \cdot \Pi} \quad (2.2)$$

Eşitlikte yer alan ΔQ uygulanan gerilim altında depolanan elektriksel yükü, ΔV uygulanan gerilim ifade etmektedir. Eşitlikte yer alan Π ise elektrot malzemesinin kütlesi, hacmi ve yüzey alanı ile tanımlanabileceği gibi elektrot boyutu olarak da tanımlanabilmektedir. Spesifik kapasitans bu tanımlamalara göre sırasıyla kütlesel kapasitans (F/g), hacimsel kapasitans (F/m^3), normalize kapasitans (mF/cm^2), alansal kapasitans (F/cm^2) veya doğrusal kapasitans (F/cm) olarak tanımlanmaktadır (Zhang ve Pan 2015).

2.5.2 Sabit akım şarj/ deşarj (CCCD)

CCCD testi yaygın olarak süperkapasitörün doğru akım altında karakterizasyonu için kullanılmaktadır. Süperkapasitör cihazının veya çalışma elektrotunun sabit bir akım

değerinde tekrar tekrar şarj/deşarj edilmesi ile test gerçekleştirilir ve grafikler genelde potansiyele (V) karşı zaman (saniye) olarak çizilir. Akım yoğunluğunun uygun seviyede seçilmesi karşılaşılabilir veriler elde etmek için çok önemlidir.

CCCD yöntemi süperkapasitörleri karakterize etmede çok yönlü ve doğru yaklaşım olarak kabul edilmektedir. Bu test yöntemi ile süperkapasitörün üç ana parametresi olan C_T , R_{ES} , V_0 (pik gerilimi) değerlerinin yanı sıra zaman sabiti, güç ve enerji yoğunlukları, kaçak ve pik akımları da test edilebilmektedir. Süperkapasitörlerin döngüsel kararlılığını incelemek için de rahatlıkla kullanılabilmektedir.

CCCD testinden elde edilen veriler kullanılarak da toplam kapasitans ve süperkapasitör malzemesinin spesifik kapasitansı elde edilebilmektedir.

$$C_T = \frac{I_{deşarj} \cdot \Delta t_{deşarj}}{\Delta V} \quad (2.3)$$

$$C_S = \frac{I_{deşarj} \cdot \Delta t_{deşarj}}{\Delta V \cdot \Pi} \quad (2.4)$$

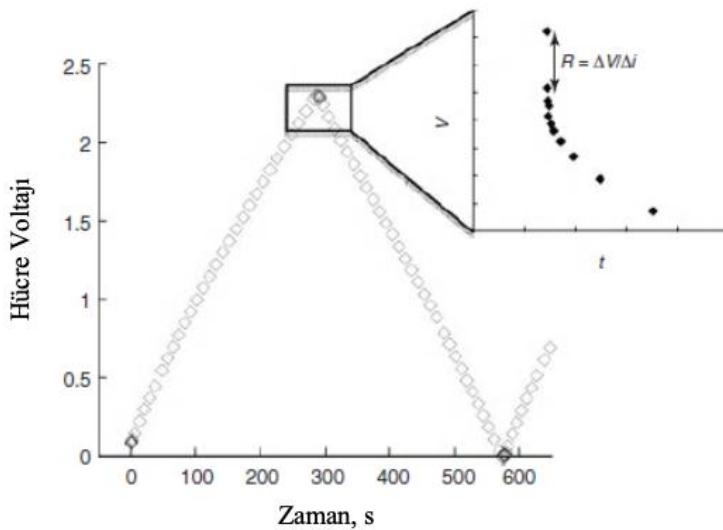
Eğer deşarj sırasında gerilim düşmesi (IR drop) gözlemlenirse 3 ve 4 numaralı eşitlikler aşağıdaki gibi kullanılır.

$$C_T = \frac{I_{deşarj} \cdot \Delta t_{deşarj}}{V - V_{IR}} \quad (2.5)$$

$$C_S = \frac{I_{deşarj} \cdot \Delta t_{deşarj}}{(V - V_{IR}) \Pi} \quad (2.6)$$

Eşitliklerde yer alan $I_{deşarj}$ deşarj sırasında uygulanan akımı, $\Delta t_{deşarj}$ deşarj süresini ifade etmektedir. Gerilim düşmesi olduğu durumlarda hesaplamada deşarjin başlayıp bittiği gerilim aralığı ($V - V_{IR}$) kullanılmalıdır (Zhang ve Pan 2015).

Bu test yöntemi ile gerilim düşmesine göre eşdeğer seri direnç Eşitlik 7'deki gibi hesaplanabilmektedir. Eşitlikte yer alan ΔV ve ΔI gerilim düşmesi ve akım değişimidir.



Şekil 2.7 Örnek CCCD grafiği, grafikte belirtilen R, RES’i temsil etmektedir (Beguin ve Frackoviak 2013)

$$R_{ES} = \frac{\Delta V}{\Delta I} \quad (2.7)$$

Süperkapasitörün enerji ve güç yoğunlukları Eşitlik 8 ve Eşitlik 9 kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$E = \frac{1}{2} C_s \Delta V^2 \quad (2.8)$$

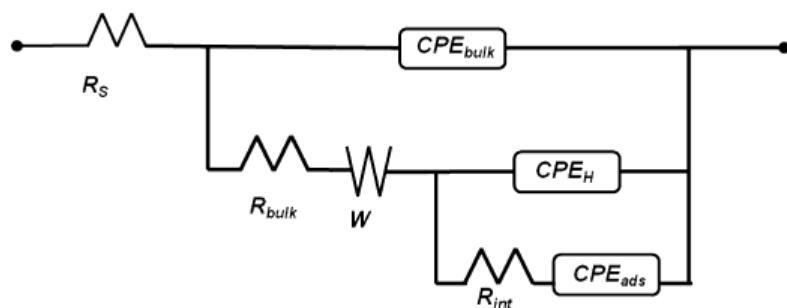
$$P = \frac{E}{\Delta t_{deşarj}} \quad (2.9)$$

2.5.3 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

Dielektrik spektroskopik test olarak da bilinen EIS testi, bir güç hücresinin empedansını, sabit durum potansiyeli üzerine bindirilmiş düşük genlikli alternatif bir gerilim (normal olarak 5 mV) uygulayarak frekansın bir fonksiyonu olarak ölçer. Elde edilen veriler, faz açısı ile empedans arasındaki hücre tepkisini gösteren Bode grafiği ve hücre empedanslarının karmaşık bir düzlemden hayali ve gerçek parçalarını gösteren Nyquist grafiği ile ifade edilir.

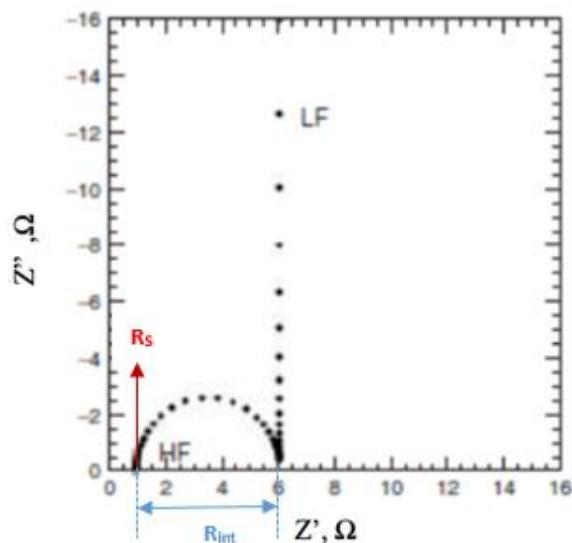
Frekans cevabı ve empedansa ek olarak, yük transferi, kütle taşınımı ve yük transfer mekanizmasını karakterize eder. Kapasitans, enerji ve güç özelliklerini hakkında yorum yapmayı sağlar. Süperkapasitör test edildiğinde seçilen frekansta karmaşık empedansın gerçek kısmı literatürde R_{ES} 'i temsil etmektedir. Bununla birlikte EIS testinden elde edilen R_{ES} değerinin CCCD testinden elde edilenden daha düşük olacağına dikkat edilmelidir (Zhang ve Pan 2015).

Elde edilen Nyquist grafiklerinin yorumlanabilmesi için Şekil 2.8' de gösterilen EDLC cihazı için eşdeğer elektrik devresi modeli referans alınmıştır. Elektriksel çift tabaka kapasitörler, elektrot malzemelerinin gözenekliliği, homojen olmayan gözeneklerin dağılımı, pürüzlülük ve doğrusal olmayan akım yoğunluğu nedeniyle ideal bir kapasitör değildir. Ideal olmayan davranış nedeniyle, çift katmanlı kapasitör, saf kapasitör değil sabit faz eleman (CPE) gösterimi ile değiştirilebilmektedir. Bu modelde R_S , elektrolit, ayırıcı ve dış devre dirençlerinde çözelti direncinden kaynaklanan hücrelerin seri direnci olarak tanımlanmaktadır. Ancak esas olarak elektrolitlerin direnci olarak yorumlanmaktadır. Elektrolitte sınırlı miktarda iyon bulunduğu durumlarda ve difüzyon işlemi difüzyon tabakası ile örtüsen yığın bir çözelti (bulk) içinde gerçekleşir, bu durum toplu çözeltinin direncine (R_{bulk}) seri Warburg elemanı (W) kullanılarak yorumlanabilir. Çift katmanlı arayüzde, elektrokimyasal reaksiyon genellikle yük transferi, adsorpsiyon ve kütle taşımاسından oluşur. Burada R_{int} , arayüzey direnci, şarj transfer direnci (R_{ct}) ve adsorpsiyon direncine (R_{ads}) bağlıdır. R_{ads} adsorpsiyon tabakasında adsorplanmış iyonlara bağlı olarak değişen yüzey yük yoğunluğunun sebep olduğu dirençtir (Kang vd. 2013).



Şekil 2.8 EDLC cihazı için eşdeğer elektrik devresi modeli (Kang vd. 2013)

Yukarıda gösterilen model doğrultusunda elde edilen R_s ve R_{int} değerleri Nyquist grafiğinde Şekil 2.9'da belirtildiği gibi sırasıyla yarım dairenin en yüksek frekansta x ekseniini kestiği noktayı ve yarım daire çapını ifade etmektedir (Kang vd. 2014).



Şekil 2.9 Örnek Nyquist Grafiği (Beguin ve Frackoviak 2013)

3. KAYNAK ÖZETLERİ

Süperkapasitörler yüksek güç yoğunluğuna, hızlı şarj/deşarj sürelerine ve uzun döngü ömrlerine sahip enerji depolama sistemidir. Bu sistemlerin performansları önemli ölçüde sıcaklığa bağlı olup, yüksek ve düşük sıcaklıklarda kayıplar meydana gelebilmektedir. Süperkapasitörlerin sıcaklık dayanımını etkileyen en önemli parametre ise elektrolit seçimidir. Bu doğrultuda son yıllarda farklı elektrolitler kullanılarak süperkapasitörlerin çalışma sıcaklık aralığını genişletmeye yönelik araştırmalar yapılmaktadır.

Kötz vd. (2005), ACN veya PC çözücüleri ile Et_4NBF_4 iletken tuzundan oluşan elektrolitler kullanarak süperkapasitör çalışma sıcaklığı aralığını genişletmeyi amaçlamışlardır. İç direnç ve kapasitans ölçümleri yapmışlardır. Analiz sonuçlarında -40 °C ile 60 °C arasında spesifik kapasitansta önemli bir değişim gözlemedişlerdir. Daha yüksek sıcaklıklara çözüçülerin yanıcı olmasından dolayı çıkışlamayacağını belirtmişlerdir.

Brandon vd. (2007), ACN çözucusu ve Et_4NBF_4 tuzu ile hazırladıkları elektroliti az çözünen esterler ile karıştırarak süperkapasitörün düşük sıcaklıklardaki performansını geliştirmeyi amaçlamışlardır. Eşdeğer seri direnç, kapasitans ve döngü ömrü testleri yapmışlardır. -75 °C'de gözlemediğleri düşük direnç sayesinde bu kadar düşük sıcaklıkta bile şarj/deşarj yapabilmişlerdir.

Lin vd. (2011), yaptıkları çalışmada N-metil-N-propilpiperidinyum bis(florosülfonil)imid ($[\text{PIP}_{13}][\text{FSI}]$) iyonik sıvısı ve N-butil-N-metilprolidinyum bis(florosülfonil)imid ($[\text{PYR}_{14}][\text{FSI}]$) iyonik sıvısını karıştırarak, gözeneksiz küresel katı (OLC) ve karbon nanotüp (CNT) elektrot ile süperkapasitörün geniş sıcaklık aralığında çalışmasını sağlamayı amaçlamışlardır. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) , CV, EIS analizleri yaparak süperkapasitör performansını incelemiştir. DSC analizine göre; $[\text{PIP}_{13}][\text{FSI}]$, $[\text{PYR}_{14}][\text{FSI}]$ ve karışımlarının sırasıyla erime noktaları -6 °C ve -18 °C derece olan faz değişimleri, karışımında -80 °C ile 100 °C arasında görülmemiştir. Bu sonuç karışımın söz konusu sıcaklık aralığında kullanılabileceğini

göstermiştir. CV analizleri 20 °C, -40 °C, -50 °C ve 100 °C'de yapılmıştır ve hepsinde saf kapasitif davranış göstergesi olan dörtgen eğri gözlemlenmiştir.

İç direnç ölçümü için -50 °C, -20 °C, 20 °C ve 100 °C'de EIS analizi yapılmıştır. Bütün sıcaklıklarda artan hayali empedans değerlerine rağmen kapasitif davranış korunmuştur.

Normalleştirilmiş kapasitans değerlerini sıcaklığa göre değerlendirmiştir. CNT/IL ile hazırlanan hücre kapasitansı -50 °C ile 100 °C arasında korunmuştur, OLC/IL'de ise düşük sıcaklıklarda kapasitansta düşüş olsada iyi bir performans göstermiştir. OLC/PC'de ciddi bir kapasitans kaybı görülmüştür.

Timperman vd. (2011), tribütilfosfonyum tetrafloraborat ($[Bu_3HP][BF_4]$) iyonik sıvısı ile ACN organik çözücüsünü karıştırarak karbon temelli süperkapasitör performansını incelemiştir. Kapasitans ve döngü ömrü analizleri yapmışlardır. Sonuçlara göre 1.5 V'a kadar geniş -40 °C ile 80 °C arasında kapasitans ölçümleri yapabilmişlerdir ve 1000 döngüye kadar elektrokimyasal kararlılık korunmuştur.

Ruiz vd. (2012), N-methyl-N-butylpyrrolidinium bis-(trifluoromethane)sulfonylimide ($[PYR_{14}][TFSI]$) iyonik sıvısı ile ACN organik çözücüsünü karıştırarak EDLC'nin aşırı sıcaklıklardaki performansını incelemeyi amaçlamışlardır. Yapılan analizler sonucu iyonik sıvının iletkenliğinin 2 mS/cm'den 45 mS/cm'ye yükseldiği görülmüştür ve -20 °C ile 80 °C arasında kapasitans ölçümü yapılmıştır.

Shimamoto vd. (2013), katı hal elektrolit kullanarak manganez dioksit (MnO_2)/CNT elektrot kullanılan kapasitörün performansını incelemiştir. Kendi geliştirdikleri fosfositik jel polimer ile -30 °C ile 100 °C arasında yüksek döngü performansı elde etmiştir.

Anouti ve Timperman (2013), aktif karbon temelli elektriksel çift tabaka kapasitörlerde pirrolidinium nitrat ($[Pyrr][NO_3]$) ve gama bütirolakton ($\gamma-BL$) iyonik sıvı karışımı elektrolit kullanarak çalışma sıcaklığı aralığını düşük ve yüksek sıcaklıklara

genişletmeyi amaçlamışlardır. İlk olarak DSC analizi yapmışlardır ve devamında iç direnç, iletkenlik, kapasitans ve kararlılık testleri yapmışlardır. DSC analizinde hazırlanan karışımın -60 °C ile 100 °C arasında herhangi bir faz geçisi olmamıştır. Bu karışımın geniş sıcaklık aralığında kullanılabileceğini göstermiştir.

Hazırlanan karışımın iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi incelenmiştir ve analizde sıcaklık düştükçe iletkenliğin azaldığı görülmüştür. İletkenlik -40 °C'de 9 mS/cm ölçülürken 80 °C'de 65 mS/cm olarak bulunmuştur. Düşük sıcaklıkta hala iletkenlik gözlenebiliyor olması, süperkapasitörün bu sıcaklık aralığında kullanılabileceğini göstermiştir.

Viskozitenin sıcaklıkla değişimini incelediklerinde, sıcaklık arttıkça viskozitenin azaldığını görmüşlerdir. EIS analizi ile iç direnç ölçümü yaptıklarında kapasitif davranışın çeşitli gerilimlerde korunduğu görülmüştür. 2v gerilim uygulandığında yüksek frekans bölgesi kaybolmuş ve iç direnç 1.8 Ω olarak ölçülmüştür.

Karışma farklı gerilimler uygulanarak CV analizi yapılmıştır, -40 °C (119 F/g) ve 50 °C'de (153 F/g) kapasitans değerleri bulunmuştur. Düşük sıcaklıkta kapasitif davranışın korunduğu görülmüştür.

Farklı potansiyel farklar uygulanarak galvanostatik şarj/deşarj yapmışlardır. Beklenen üçgen profil farklı potansiyel farklarda görülmüştür. Ancak -40 °C'de 16 mA'den sonra kapasitans ölçümü yapılamamıştır.

-40 °C'de kararlılık testi yapmışlardır, 1000 döngüden sonra kapasitansın 117 F/g'dan 102 F/g'a düşüğü görülmüştür. 80 saatlik yaşlandırma testi yaparak kapasitans değişimini incelemişlerdir. Endüstri tarafından 40 saatlik dalgalanmanın ardından kabul edilen % 20 kapasitans kaybı burada 80 saat sonunda sadece % 9'dur.

Sun vd. (2013), aktif karbon temelli elektriksel çift tabaka kapasitör üretiminde bağlayıcı olarak sodyum karboksimetil selüloz (CMC) kullanılmışlardır ve 1 M Et₄NBF₄/PC, 1 M Et₄NBF₄/ACN, EMIMBF₄ elektrolitleri ile elektrokimyasal

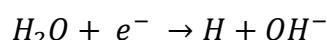
performansı incelemiştirlerdir. Elektrot malzemesini ağırlıkça % 80 aktif karbon, % 10 karbon siyahı ve % 10 CMC ile hazırlamışlardır. 16 mm'lik membran kullanmışlardır.

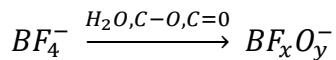
Bu üç elektrolit için 0-2.5 V, 0-2.7 V ve 0-3.2 V arasında 5, 10, 50 ve 100 mV/s tarama hızlarında CV analizi yapmışlardır. CV eğrileri ideal kapasitans profili olan simetrik dörtgensel şekil göstermiştir. Elektrolitlerden 1 M Et₄NBF₄/PC ve 1 M Et₄NBF₄/ACN'nin kapasitans değerleri yakın çıkmıştır. EMIMBF₄ kullanıldığında tarama hızı arttıkça kapasitans değerinde düşme olduğunu gözlemlemişlerdir.

Elektrokimyasal empedans spektrumu analizi yapmışlardır. Üç elektrolit içinde Nyquist eğrileri benzer çıkmıştır. Ancak empedans büyülü sırası ACN < PC < EMIMBF₄ olarak elde etmişlerdir. Bu durum PC temelli elektrolitlerin ve EMIMBF₄'ün düşük iletkenliklerine ve yüksek viskozitelerine bağlanmışlardır. Galvanostatik şarj/deşarj testlerini 1 A/g akım yoğunluğunda yapmıştır. Üç kondensatörde de voltaj-zaman eğrilerinin lineer (doğrusal) olduğunu gözlemlemişlerdir. Direnç değerlerini Et₄NBF₄/ACN, Et₄NBF₄/PC ve EMIMBF₄ elektrolitleri için sırasıyla 4.5, 13.7 ve 20.6 Ω olarak hesaplamışlardır.

Farklı akım yoğunluklarında spesifik kapasitans değişimlerini incelemiştirlerdir. Bu sonuçlar ile iç direncin kapasitansa etkisini kanıtlamışlardır, akım yoğunluğu arttıkça kapasitansın azaldığını gözlemlemişlerdir.

Elektriksel çift tabaka kapasitörün 1 A/g akım yoğunluğunda 10⁴ şarj/deşarj döngü sonunda Et₄NBF₄/PC'nin kapasitesini % 93, Et₄NBF₄/ACN' nin % 79 koruduğunu gözlemlemişlerdir. EMIMBF₄ 0-3,2 V arasında şarj edilmiş ve bozulma olduğunu, bunun da 2,5 V üzerinde artık su ve elektrolitlerin karbon yüzeyindeki ayrışma reaksiyonlarından kaynaklandığını ileri sürmüşlerdir. Aşağıdaki reaksiyonlarda görüldüğü gibi, su oksijen ve hidroksile indirgenebilir, BF₄⁻ ise su varlığından veya yüzeyi fonksiyonel gruplu aktif karbon varlığından oksitlenebilir.





Pohlmann vd. (2015), elektrolit olarak propilen karbonat (PC) organik çözücüsü içerisinde 5 farklı iletken tuzun elektrokimyasal performansını incelemiştir. Aktif malzeme olarak aktif karbon (ağırlıkça % 85), bağlayıcı olarak sodyum karboksimetil selüloz (ağırlıkça % 5), iletkenlik katkısı olarak Super C65 (ağırlıkça % 5) kullanılmışlardır. PC temelli bu elektrolitlerde; tetraethylammonium tetrafluoroborate (Et_4NBF_4), tetraethylammonium bis- (trifluoromethane)sulfonylimid (Et_4NTFSI), N-methyl-N-butylpyrrolidinium tetrafluoroborate ($Pyr_{14}BF_4$), N-methyl-N-butylpyrrolidinium bis-(trifluoromethane)sulfonylimide ($Pyr_{14}TFSI$) ve N-methyl-N-butylazepanium bis-(trifluoromethane)sulfonylimide ($Azp_{14}TFSI$) kullanılmıştır. İyonik sıvıların PC içerisindeki çözünürlüklerini incelemiştir ve en yüksek çözünürlüğü $Pyr_{14}TFSI$ elektrolitin gösterdiğini belirlemiştir. En yüksek viskoziteye $Azp_{14}TFSI$ 'nin, en yüksek iletkenliğe Et_4NBF_4 'nın sahip olduğunu görmüştür.

Verilen çözeltiler arasında 1M Et_4NBF_4/PC çözeltisinin en yüksek iletkenliğe ve en düşük viskoziteye sahip olduğunu, iyon büyüklüğünün viskozite ve iletkenliğe çok büyük etkisi olduğunu tespit etmişlerdir.

Yapılan Cyclic Voltammetry (CV) analizleri sonucunda Pyr_{14}^+ ve $TFSI^-$ içeren elektrolitlerin elektrokimyasal kararlılığının yüksek olduğunu gözlemlemişlerdir. Pyr_{14}^+ ve $TFSI^-$ içeren elektrolitlerin bu kararlılığı bu iyonların, yüksek bir yük dağılımı göstererek ve polar çözücü molekülleri ile daha az etkileşim sergilemesinden kaynaklanmaktadır. Bu durum, elektrokimyasal çift tabakayı oluşturan iyonların çözücü molekülü ile etkileşimi daha az olacağı için, doğrudan elektrotların yüklü yüzeyinde çözücü moleküllerinin derişiminin azalmasına neden olmaktadır. Azalan çözücü molekülü derişimi daha düşük faradik reaksiyonlara neden olarak daha yüksek çalışma voltajına imkan sağlamaktadır.

EDLC'nin her elektrolit için voltaj profilini galvanostatic şarj/deşarj analizi ile ortaya koymuşlardır. Analizi 10 mA/cm^2 akım uygulayarak yapmışlardır. Farklı elektrolitler ile

hazırlanan EDLC'ler üçgen şarj/deşarj profili göstermiştir ve her hangi bir faradik reaksiyon gözlenmemiştir. Şarj/deşarj süresince farklı akım yoğunluklarında spesifik kapasitans değişimlerini görülmüştür. Pyr₁₄TFSI ve Azp₁₄TFSI elektrolitler diğerlerine göre daha yüksek viskozitelere sahip olmalarından dolayı daha düşük kapasitans değerleri gösterdiğini gözlemlemişlerdir.

Farklı akım yoğunluklarında şarj/deşarj denemelerinden sonra 10 mA/cm² akım yoğunlığında her elektrolite 50.000 döngü yaptırılmışlardır. Kapasitansın test sonunda % 80 oranında korunduğunu belirtmişlerdir.

Analizlerden elde edilen güç ve enerji yoğunluğu değerlerini Ragon diyagramı oluşturmuşlardır. Yüksek çalışma voltajlarının yüksek güç ve enerji yoğunlukları sağladığını görmüşlerdir. Viskozitesi diğerlerine göre yüksek olan Pyr₁₄TFSI ve Azp₁₄TFSI elektrolitlerinde, kapasitansa bağlı olarak güç ve enerji yoğunluklarını daha düşük elde etmişlerdir.

Varzi vd. (2016), yüksek volajlı elektrokimyasal çift tabaka kapasitör (EDLC) prototipi yapmayı amaçlamışlardır. Yapılan çalışmada elektrot malzemesini aktif karbon (ağırlıkça % 90), karbon siyahı (ağırlıkça % 5) ve sodyum karboksimetil selüloz (ağırlıkça % 5) ile hazırlamışlardır, elektrolit olarak 1.5 M Pyr₁₄BF₄/ PC kullanılmışlardır. Elektrotlar alüminyum folyo 4×4 cm ölçülerinde 2 tek tarafı kaplı ve 1 çift tarafı kaplı hazırlayarak kuru odada paketlemişler ve vakumlayarak paketi kapatmışlardır. Az miktarda elektrolit (1.5 ml) kullanmışlar ve elektrotlara 4.2 mg/cm² malzeme yüklemişlerdir. İki alüminyum elektrot ucunu ultrasonik kaynak ile kaynatmışlardır.

Elektrokimyasal karakterizasyonu 3 adımda yapmışlardır. İlk adımda 1.5 ile 2.8 V arasında, ikinci adımda 3 V'a çıkarak, üçüncü adımda 3.2 V'a çıkarak analiz etmişlerdir (aksivasyon protokolü). Galvanostatic şarj/deşarj üçgensel bir eğri sergilemiştir, bu durum faradik reaksiyonların olmadığını göstermiştir. Voltaj artışının ohmik düşüşlerin artmasına neden olmadığını gözlemlemişlerdir. Elde ettikleri Nyquist eğrisi aktivasyon işlemi sonrasında direncin yalnızca 70 mΩ civarında arttığını göstermiştir. Bunun

sebebinin hücrede bulunan su ve oksijen varlığından kaynaklanan yüzey reaksiyonları olduğunu ileri sürmüşlerdir. Yüksek akım yoğunluklarında yapılan testlerde ohmik düşüşlerin arttığını ve kullanılabilir voltajın düşüğünü gözlemlemiştir. Bu durum ise düşük kapasitans değerleri elde etmelerine neden olmuştur.

Son olarak EDLC'nin en önemli özelliği olan uzun döngü ömrünü test etmişlerdir. Kolombik verimliliğin 50.000 döngü sonunda % 99 civarında olduğunu ve bu test sonunda kapasitansın % 65'inin korunduğunu gözlemlemiştir. Bu değerin laboratuvar hücrelerinin sonuçlarına göre düşük olsa da umut edici olduğunu rapor etmişlerdir. Sıcaklık arttıkça kapasitansın arttığını görmüşler, bunun azalan viskozite ve artan iletkenlikten kaynaklandığını ileri sürmüşlerdir. Ancak 60 °C'de, 40 °C'den daha düşük kapasitans elde etmişlerdir, bunun nedeninin elektrolitin bozulmuş olabileceğini düşünmüştür. Sonuç olarak 3.2 V prototip hücrede 37 Wh/kg maksimum enerji, 65 kW/kg maksimum güç elde etmişlerdir.

Leyva-Garcia vd. (2016), yaptıkları çalışmada aktif karbon temelli elektrotlar hazırlayarak 1 M Et₄NBF₄/PC, 1 M Pyr₁₄BF₄/PC ve 1 M Pyr₁₄TFSI/PC elektrolitlerini kullanarak kapasitörlerin 20 °C, 40 °C ve 60 °C'de elektrokimyasal performanslarını incelemiştir. Elektrot malzemeyi ağırlıkça % 90 aktif karbon, % 5 karbon siyahı ve % 5 sodyum karboksimetil selüloz ile hazırlamışlardır. Elektrot malzemesi olarak 30 µm kalınlığında alüminyum folyo, membran olarak 675 µm mikrofiber filtre kullanılmışlardır. Elektrokimyasal analizler 3 elektrot sistemi ile yapılmıştır.

Üç farklı elektrolit kullanarak 1 mV/s tarama hızında 20 °C'de yaptıkları CV analizi yapmışlardır. Düşük poyansiyel pencerelerde eğriler 3 elektrolitte de dörtgen benzeridir ve EDL davranışını göstermiştir. Daha yüksek pozitif pencerelerde 3 elektrolit için de yüksek voltajlarda anodik akımlar gözlemlenmiştir. Özellikle 1 M Et₄NBF₄/PC ortamında daha yüksek anodik akım gözlemlenmiştir. Katodik akımlar ise 1 M Et₄NBF₄/PC ve 1 M Pyr₁₄TFSI/PC'de 0.8 V civarında, 1 M Pyr₁₄BF₄/PC'de 1 V civarında gözlemlenmiştir. Anyonları aynı olan 1 M Et₄NBF₄/PC ve 1 M Pyr₁₄BF₄/PC'de elektrokimyasal davranışlarının farklı olduğunu ve bu davranışları etkileyen çok fazla parametre olduğunu ileri sürmüşlerdir. Negatif voltajlarda katodik

ve anodik akımlar saptamışlardır. Bu akımların faradik yük transfer reaksiyonları ile ilişkili olabileceğini ve bunlarında aktif karbon yüzeyindeki fonksiyonel gruplardan veya PC bozulmasından kaynaklanabileceği sonucuna varmışlardır. PC indirgemesinden propan ve H₂, oksitlenmesinden CO₂ açığa çıkabilmektedir.

TFSI⁻ anyonu büyülüğu yaklaşık 0.79 nm'ye (en) 0.29 nm (boy), BF₄⁻ anyonu büyülüğu yaklaşık 0.46 nm (küresel) olmasından kaynaklı olarak viskozite farklılığı gözlemlemişlerdir. Bu durumun kapasitansı doğrudan etkilediğini belirtmişlerdir.

Elektrolitler arasındaki kapasitans farklılıklarının katyon büyülüklüklerinden kaynaklandığını düşünmüşlerdir. Kapasitansı sadece spesifik yüzey alanının değil yüzey kimyasının da etkilediğini belirterek, gözenek genişliği ile iyon boyutu arasındaki oranın elektrokimyasal davranışını önemli ölçüde etkilediğini ortaya koymuşlardır.

Pyr₁₄TFSI elektrolit için 20 °C, 40 °C ve 60 °C'de CV analizleri gerçekleştirilmiş, 20 °C'deki analizler 40 °C ve 60 °C'ye göre dörtgensel profilden bozuk bir profil göstermiştir. Sıcaklık arttıkça iletkenliğin arttığı viskozitenin azaldığını gözlemlemişlerdir. Pyr₁₄TFSI elektrolit PC içerisinde çözülperek kullanıldığından azalan viskozite ve artan iletkenlikten dolayı daha iyi bir performans sergilemiştir. Bu analizde artan sıcaklığın yüksek voltajlarda redoks piklerine sebep olduğunu saptamışlardır. Bunlara ek olarak 40 °C ve 60 °C'de -0.22, -0.67, -1.10 V' da oksidasyon pikleri görülmüştür.

Son olarak üç elektrolit için ayrı ayrı EDLC performansını incelemiştir. CV analizini 1, 2, 5, 20, 50, 100 ve 200 mV/s tarama hızlarında, 1 M Et₄NBF₄/PC ve 1 M Pyr₁₄TFSI/PC'de, 1 M Pyr₁₄BF₄/PC için sırası ile 2.7, 3.2 ve 3.5 V potansiyel uygulayarak yapmıştır. Üç elektrolitin de 5 mV/s tarama hızında yapılan CV analizinde istikrarlı dörtgen benzeri EDLC kapasitif davranışını sergilediğini, tarama hızı arttıkça kapasitansta düşüş olduğunu belirlemiştir.

Dagousset vd. (2017), yaptıkları çalışmada 1-propyl-1-methylpyrrolidinium-bis-(fluorosulfonyl)imide ($\text{Pyr}_{13}\text{FSI}$), 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis-(trifluoromethanesulfonyl) imide ($\text{Pyr}_{14}\text{TFSI}$) ve 1-ethyl-3-methylimidazolium-bis-(trifluoromethanesulfonyl)imide (EMITFSI) iyonik sıvılarının γ -butyrolactone (GBL) ile yaptıkları ikili karışımıları elektrolit olarak kullanarak elektrokimyasal performanslarını -50°C ile 100°C arasında incelemiştir. Karışımı yaklaşık % 50 iyonik sıvı, % 50 organik çözücü olacak şekilde hazırlamışlardır. Aktif malzeme olarak tek duvarlı karbon nanotüp kullanmışlardır.

Yüksek voltajlarda, yüksek ve düşük sıcaklık değerlerinde kapasitansın % 20 azaldığını, iç direncin % 100 arttığını vurgulamışlardır. galvanostatik şarj/deşarjı 100°C 'de, 2'li elektrolitlere 0.4 mA/cm^2 akım yoğunluğu uygulayarak 1000 döngü yaptırmışlardır. TFSI⁻ anyonu içeren IL/GBL karışımı oldukça kararlılık göstermiştir, yaklaşık % 10 kapasitans kaybı gözlemlemişlerdir. FSI⁻nın kimyasal ve termal (ısıl) direncinin TFSI⁻dan daha düşük olduğunu belirlemiştir. EMITFSI/GBL, $\text{Pyr}_{14}\text{TFSI}/\text{GBL}$, $\text{Pyr}_{13}\text{FSI}/\text{GBL}$ ve $\text{Pyr}_{13}\text{TFSI}/\text{GBL}$ için galvanostatik şarj/deşarj yapmışlardır, EMITFSI/GBL ve $\text{Pyr}_{14}\text{TFSI}/\text{GBL}$ en yüksek kararlılığı göstermiştir. Ayrıca hızlandırılmış yaşlandırma testi yapmışlardır. Yaşılandırma testini 2V , 100°C 'de 500 saat uygulamışlardır ve her iki saatte bir kapasitans ölçümleri yapmışlardır. $\text{Pyr}_{14}\text{TFSI}$ 'de ilk 10 saatin sonunda kapasitansta artış gözlemlemişlerdir. Yüksek sıcaklıktaki yaşlandırma testinde süperkapasitör performansı düşmüştür, bu düşüşü iki parametreye bağlamışlardır; bunlar gerilim ve sıcaklıktır. Parametrelerin etkisini belirlemek için gerilim uygulanmadan 100°C iklimlendirme kabininde termal kararlılığı incelemiştir, 680 saat sonunda $\text{Pyr}_{13}\text{FSI}/\text{GBL}$ kapasitansın % 7'sini, diğerleri ise yaklaşık % 3,5'ini kaybettiğini görmüşlerdir.

Iyonik sıvıların organik çözüçülerle birlikte kullanıldığında düşük sıcaklıklara dayanımının arttığı bilgisine dayanarak -50°C 'de yaşlandırma testi yapmışlardır. Bu sıcaklıkta bozulma yavaş olsa da artan viskozite iyon geçişini yavaşlatarak performansı düşürmüştür. Yaşılandırma testini EMITFSI/GBL ve $\text{Pyr}_{14}\text{TFSI}/\text{GBL}$ için 3 V , 500 saat yapmışlardır. $\text{Pyr}_{14}\text{TFSI}/\text{GBL}$ 200 saatin sonunda % 20 kapasitans kaybı gösterirken, EMITFSI/GBL 500 saat sonunda sadece % 6 kapasitans kaybı olmuştur. Bu durumun

viskozite farkından kaynaklandığını ileri sürmüşler, -50 °C'de EMITFSI/GBL viskozitesinin 70 mPas iken Pyr₁₄TFSI/GBL viskozitesinin 186 mPas olduğunu belirtmişlerdir.

Sonuç olarak, FSI⁻ temelli elektrolitlerin 100 °C'de 1.500 döngüden sonra bozulduğunu, TFSI⁻ temelli olanların ise 100 °C'de 10.000 döngüye kadar herhangi bir bozulmaya uğramadığını gözlemlemişlerdir.

4. MATERİYAL ve YÖNTEM

4.1 Materyal

Araştırmada elektrot aktif malzemesi olarak düşük maliyetli ve kolay temin edilebilir olması nedeniyle odun temelli ticari aktif karbon (TARKİM) kullanılmıştır. Elektrot bağlayıcısı olarak sodyum karboksimetil selüloz (Sigma-Aldrich), iletkenlik katkısı olarak N220 karbon siyahı (Kremenchug, Ukrayna)) kullanılmıştır. Sentez elektrolitin başlangıç kimyasalları olarak; tetrafluoroboric acid çözeltisi (Sigma-Aldrich) ve Triethylamine (Sigma-Aldrich), hazır elektrolit olarak; tetraethylammonium tetrafluoroborate, Et₄NBF₄ (Sigma-Aldrich), N-Propyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, [PYR₁₃][TFSI] (Solvionic) ve 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis (trifluoromethanesulfonyl)imide [PYR₁₄][TFSI] (Solvionic), çözücü olarak propilen karbonat (Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. Süperkapasitör paketleme malzemesi olarak alüminyum akım kolektörü (toplayıcı), antistatik poşet ve ticari membran (Dreamwear Titanium30) kullanılmıştır.

4.2 Yöntem

Yüksek ve düşük sıcaklık dayanımına sahip süperkapasitörlerin üretimi elektrot hazırlama, elektrolit hazırlama, süperkapasitör paketleme aşamalarından oluşmaktadır. Elektrot hazırlama aşamasında kullanılan aktif malzemeye yüzey karakterizasyonları yapılmıştır. Hazırlanan süperkapasitörlerin elektrokimyasal performans testleri yapılmıştır.

4.2.1 Elektrot hazırlama

Süperkapasitör elektrotlarının üretiminde ilk aşamada aktif malzeme olarak kullanılacak olan ticari aktif karbona ıslı işlem fırınında (azot atmosferinde) 400 °C, 600 °C ve 800 °C’ de ıslı işlem uygulanmıştır ve süperkapasitöre direnç yarattığı düşünülen yüzey

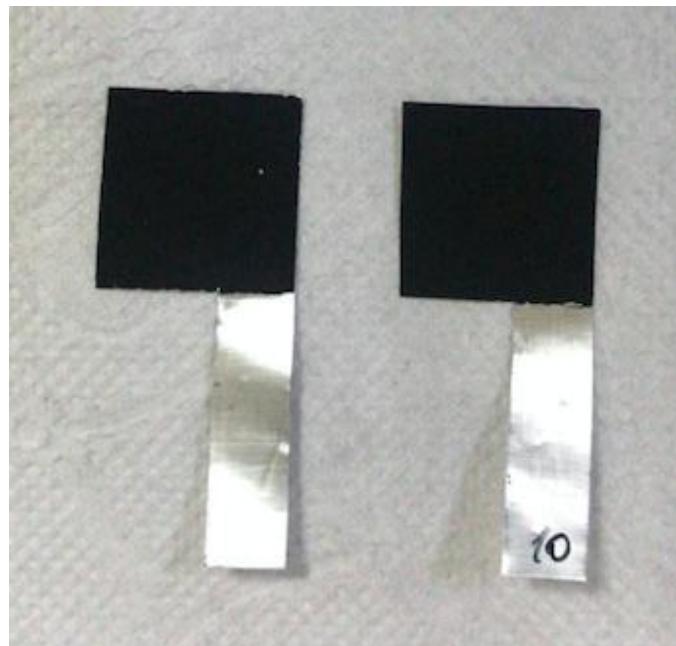
fonksiyonel grupları uzaklaştırılmıştır. Alındığı gibi kullanılan ticari aktif karbon karışıklık yaratmamak amacıyla “aktif karbon, AC” şeklinde tanımlanmıştır.

Aktif karbon ve ıslı işlem görmüş aktif karbonlar ile elektrotlar hazırlanmıştır ve 1 M Et4NBF₄/PC elektrolit kullanılarak elektrokimyasal performans analizi yapılmıştır (CV, EIS ve CCCD). En yüksek performansı ve düşük direnci gösteren aktif karbon (ıslı işlem görmüş) kullanılarak elektrot malzemesi hazırlanmıştır. Elektrot malzemesi yaklaşık % 80 aktif karbon, % 10 bağlayıcı ve %10 karbon siyahı içermektedir, bağlayıcı çözücüsü olarak su kullanılmıştır.

Karışım manyetik karıştırıcıda hazırlanmıştır. Elektrot malzemesi alüminyum akım kolektörü üzerine Dr. Blade mekanizması kullanılarak 150 μm kalınlığında film halinde sürülmüştür (Şekil 4.1). Elektrotlar etüvde 100 °C’ de 1 gece süre ile kurutulmuştur, kurutulan elektrot 4 cm² (bayrak elektrot), kare şekilli 2x2 boyutlarında kesilerek paketlemeye hazır hale getirmiştir (Şekil 4.2).



Şekil 4.1 Dr. Blade mekanizması ile üretilmiş 150 μm malzeme kalınlıklı elektrotun fotoğrafı



Şekil 4.2 4 cm² aktif yüzey alanlı bayrak elektrotlarının fotoğrafları

4.2.2 Aktif karbon karakterizasyonu

İlk olarak ticari olarak temin edilmiş aktif karbona taramalı elektron mikroskopu (Scanning electron microscopy, SEM) analizi, enerji dağılımlı x-ışını (Energy-dispersive x-ray spectroscopy, EDX) sistemi ile belirli iki bölge seçilerek elementel analiz, parçacık boyut dağılımı, yüzey alanı, gözenek boyut dağılımı analizleri ve Fourier dönüşümlü infrared (Fourier Transform Infrared, FTIR) spektrum analizi, Termogravimetrik Analiz (TGA) ve X-ışını Fotoelektron Spekroskopisi (XPS) analizi yapılmıştır. XPS ölçümleri, Al K α x ışını kaynağına (1486.6 eV) sahip bir Thermo Scientific, K-Alfa, x ışını fotoelektron spektrofotometresi kullanılarak yapılmıştır. Yüksek çözünürlüklü spektrumların bağlanma enerji ölçekleri, C1s tepe konumu 284.8 eV'ye kaydırılarak kalibre edilmiştir ve çakışan piklerin ayrıştırılması (deconvolution) Gaussian-Lorentzian eğrileri kullanılarak yapılmıştır. Ölçme taramaları 200 eV geçiş enerjisi ve 1 eV adım büyülüğu kullanılarak elde edilmiştir ve 30 eV' lik bir geçiş enerjisi ve 0.1 eV' lik bir adım büyülüğu kullanılarak yüksek çözünürlüklü taramalar yapılmıştır. TGA 25 °C-925 °C sıcaklık aralığında 10°C/dk sıcaklık değişimi ile yapılmıştır. Isıl işlem görmüş aktif karbon örneklerin yüzey alanı, gözenek boyut dağılımı ve FTIR analizi yapılmıştır.

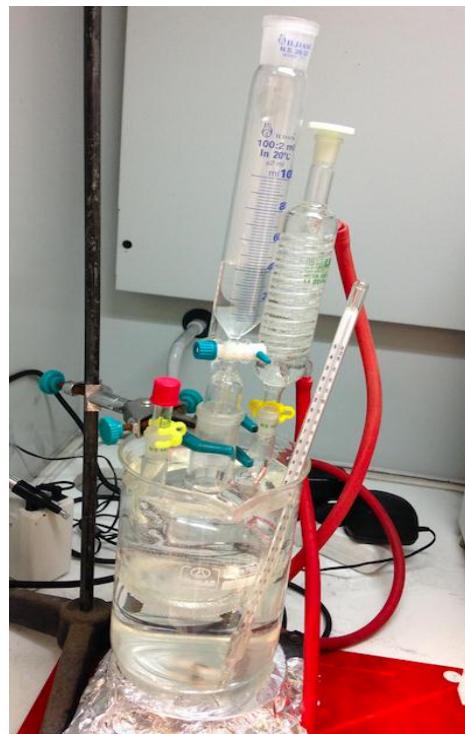
Parçacık boyut dağılımı analizleri Lazer Parçacık Boyut Analizöründe (Malvern Hydro 2000 MU) yapılmıştır. BET yüzey alanları ve gözenek boyut dağılımları (Non-Local Density Functional Theory (NLDFT) ve Barrett, Joyner and Halenda (BJH) yöntemlerinden) adsorpsiyon izotermelerinden belirlenmiştir. Gaz adsorpsiyon-desorpsiyon testlerinde Quantachrome Nova 2200 serisi yüzey alanı ve gözenek boyut analizörü kullanılmıştır. Analizörde yüksek saflıkta (% 99.999) azot gazı kullanılmıştır.

Örneklerin (aktif karbon ve ısıl işlem görmüş aktif karbon) yüzey kimyası hakkında bilgi edinmek için FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir, analizlerde Shimadzu FTIR-8040 marka cihaz kullanılmıştır. FTIR analizi için hazırlanan pelletlerde aktif karbon:KBr oranı kütlece 1:1400 oranında alınmıştır. Spektrumlar 400-4000 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında ayarlanmıştır.

4.2.3 Elektrolit hazırlama

Bu çalışmada dört farklı elektrolit incelenmiştir. İncelenen elektrolitlerden triethylammonium tetrafluoroborate protik iyonik sıvısı, Et₃NHBF₄, tetrafluoroboric acid ve triethylamine 1:1 reaksiyonu ile laboratuvar ortamında sentezlenmiştir. Trietilamin balona koyulmuştur, balon 60 °C su banyosuna daldırılmıştır, deney sistemine geri soğutucu bağlanmıştır ve tetrafloroborik asit sulu çözeltisi damlatma hunisi ile damlatılmıştır, damlatma tamamlandıktan sonra su banyosu 80 °C'ye çıkarılarak balon 2 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Karışma tamamlandıktan sonra suyun uzaklaştırılması için elektrolit vakumda 80 °C ağırlık sabitlenene kadar ısıtılmıştır (Wang vd. 2006). Deney sisteminin fotoğrafı şekil 4.3'de verilmiştir.

Sentezlenen Et₃NHBF₄, ve hazır alınan Et₄NBF₄, [PYR₁₄][TFSI] ve [PYR₁₃][TFSI] elektrolitlerin propilen karbontla 1 M çözeltileri hazırlanmıştır. Süperkapasitör üretiminde bu çözeltiler kullanılmıştır. İyonik sıvıların iyonik iletkenliğini artttırmak ve viskozitelerini azaltmak için organik çözücüler kullanılmaktadır (Pohlmann vd. 2015).



Şekil 4.3 Triethylamonyum tetrafloroborat sentezi deney sistemi

4.2.4 Süperkapasitör paketleme

Süperkapasitör üretiminde kullanılan 4 cm^2 alanlı elektrotlar ve membran vakum ortamında elektrolite daldırılarak ıslatılmıştır. Islanan elektrotlar ve membran birleştirilerek antistatik poşete yerleştirilmiş ve sıcak presle kapatılarak süperkapasitör hazırlanmıştır (Şekil 4.4).



Şekil 4.4 Paketlenmiş 4 cm^2 alanlı süperkapasitörün fotoğrafı

4.2.5 Elektrolit karakterizasyonu

Laboratuvar ortamında tetrafluoroboric acid ve triethylamine reaksiyonu ile sentezlenen, triethylammonium tetrafluoroborate, Et₃NHBF₄, Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (H Proton) ile Dimethyl sulfoxide-D6 (DMSO) çözücüsünde analizlenmiştir.

4.2.6 Elektrokimyasal performans testleri

Hazırlanan 4 cm²'lik süperkapasitör paketlerinin elektrokimyasal performans testleri GAMRY Interface 5000P Galvanostat/Potansiyostat cihazında gerçekleştirilmiştir. Isıl kararlılık için -40 °C ve 80 °C' deki performans testleri NUVE ID 300 klimatik test kabİNde (nem ayarı yapılmadan ortam neminde) gerçekleştirilmiştir. Klimatik test kabini ve test sisteminin fotoğrafı Şekil 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.5 Klimatik test kabini ve test sisteminin fotoğrafı

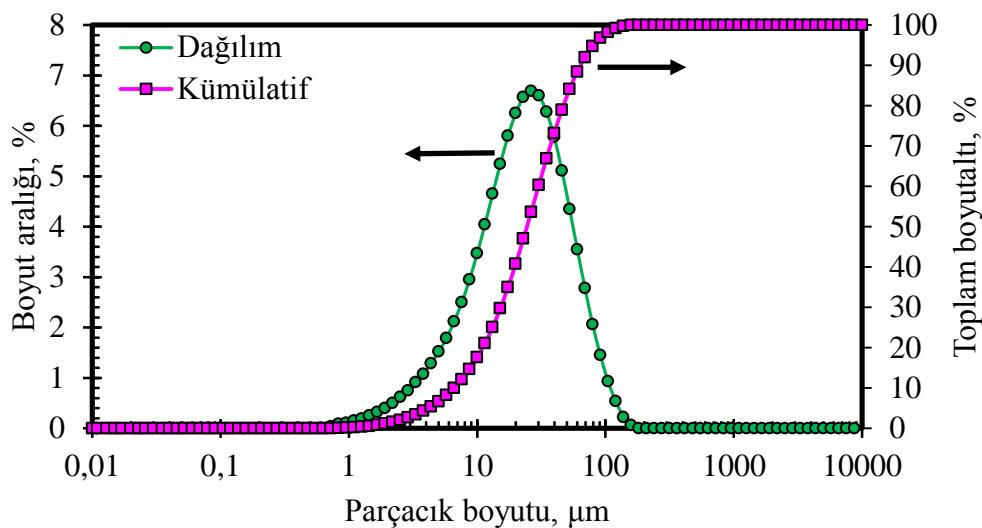
5. BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu bölümde ticari aktif karbon (Tarkim) ve 400 °C, 600°C, 800 °C’ de ıslı işlem görmüş aktif karbonların yüzey özelliklerinin ardından farklı elektrolitler ile hazırlanan süperkapasitörlerin 25 °C, -40 °C ve 80 °C’de elektrokimyasal performansları incelenmiştir ve sonuçlar tartışılmıştır. Ticari olarak temin edilmiş aktif karbonun parçacık boyut dağılımı, BET yüzey alanı, gözenek boyut dağılımı, SEM, EDX, FTIR, TGA ve XPS analizleri yapılmıştır. ıslı işlem görmüş örneklerin BET yüzey alanı, gözenek boyut dağılımı ve FTIR analizleri, 800 °C’ de ıslı işlem görmüş aktif karbona TGA ve XPS analizleri yapılmıştır. Sentezlenen Et₃NHBF₄ elektrolite NMR (H¹) analizi yapılmıştır. ıslı işlem görmüş aktif karbonlar 1 M Et₄NBF₄/PC elektroliti ile paketlenerek elektrokimyasal performansları kıyaslanmıştır. En iyi performans gösteren ıslı işlem görmüş aktif karbon ile elektrotlar hazırlanmış, 1 M Et₃NHBF₄/PC, 1 M Et₄NBF₄/PC, 1 M [PYR₁₄][TFSI]/PC ve 1 M [PYR₁₃][TFSI]/PC elektrolitleri kullanılarak süperkapasitörler paketlenmiştir ve 25 °C, -40 °C ve 80 °C’de elektrokimyasal performansları incelenmiştir.

5.1 Aktif Karbon Karakterizasyonu

5.1.1 Parçacık boyut dağılımı, yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı analizleri

Aktif karbonun parçacık boyut dağılımı analizi Lazer Parçacık Boyut Analizöründe (Malvern Hydro 2000 MU) yapılmıştır (Şekil 5.1).

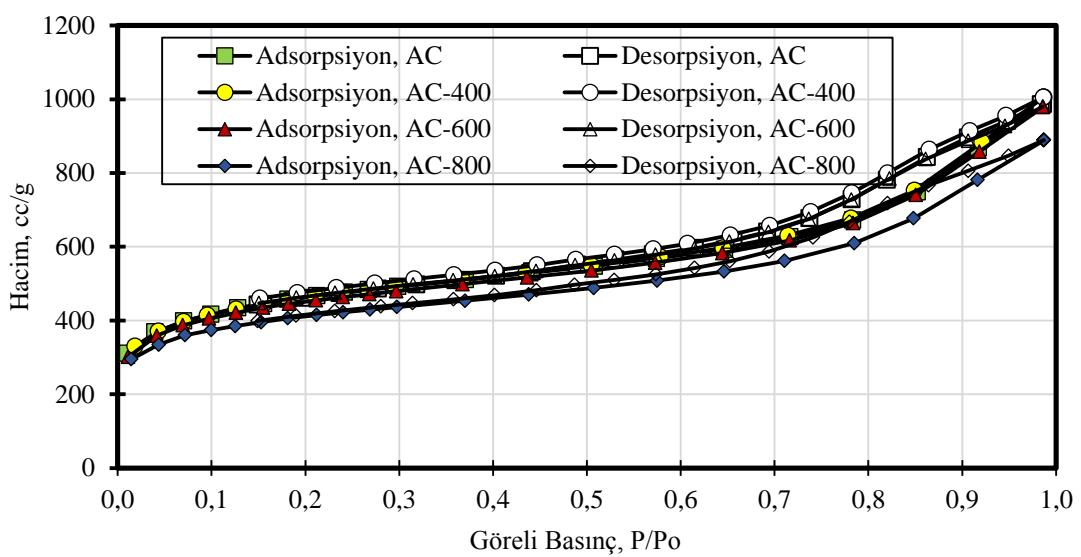


Şekil 5.1 Aktif karbonun parçacık boyut dağılımı grafiği

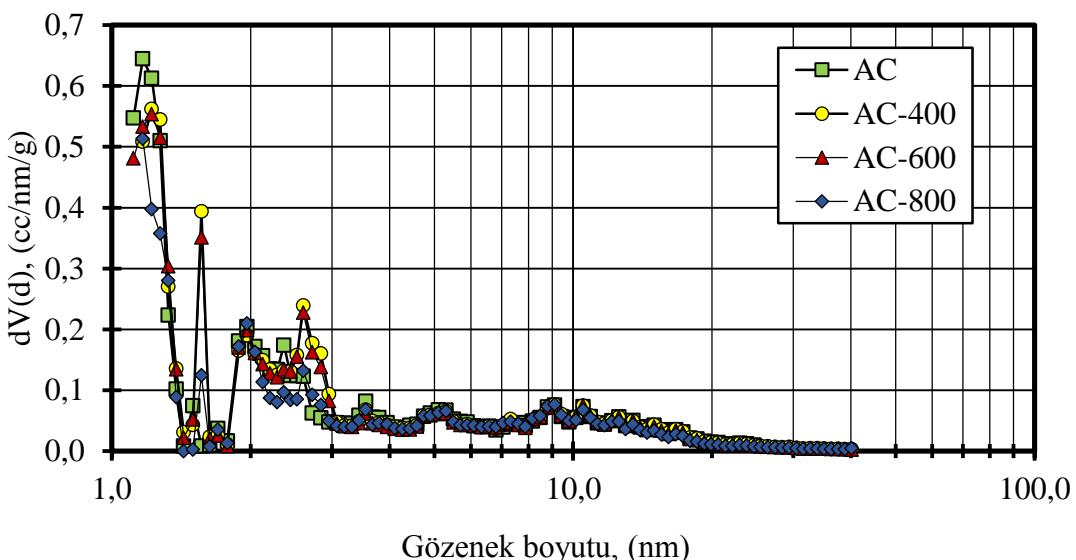
Yapılan parçacık boyut dağılımı analiziyle farklı yüzde noktalarında parçacık çapları belirlenmiştir. Parçacıkların %90'ının 63,86 μm ve altındaki parçacıklardan, %50'sinin 24,40 μm ve altındaki parçacıklardan, %20'sini 11,03 μm ve altındaki parçacıklardan, %10'unun ise 6,6 μm ve altındaki parçacıklardan meydana geldiği belirlenmiştir.

Aktif karbonun ve ıslı işlem görmüş aktif karbon örneklerinin yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımları azot adsorpsiyon/desorpsiyon verilerine göre belirlenmiştir. Şekil 5.2'de aktif karbon ile 400 °C, 600 °C ve 800 °C'de ıslı işlem görmüş aktif karbon örneklerinin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri verilmiştir. Adsorpsiyon izotermelerinden aktif karbon örneklerinde mezogözeneklerin daha baskın olduğu anlaşılmaktadır. Çünkü mezogözenekli katılar izotermelerinde histerizis yapısı (döngüsü) verirler. Şekil 5.2'de verilen izotermeler uluslararası sınıflandırmaya (IUPAC) göre Tip IV sınıfına girerler (ki bu da mezogözenekli katılarda görülür) (Thommes vd. 2015).

Aktif karbon ile 400 °C, 600 °C ve 800 °C'de ıslı işlem görmüş aktif karbon örneklerinin gözenek boyut dağılımları NLDFT ve BJH yöntemlerine göre belirlenmiştir, elde edilen sonuçlar sırasıyla Şekil 5.3 ve Şekil 5.4'te verilmiştir.



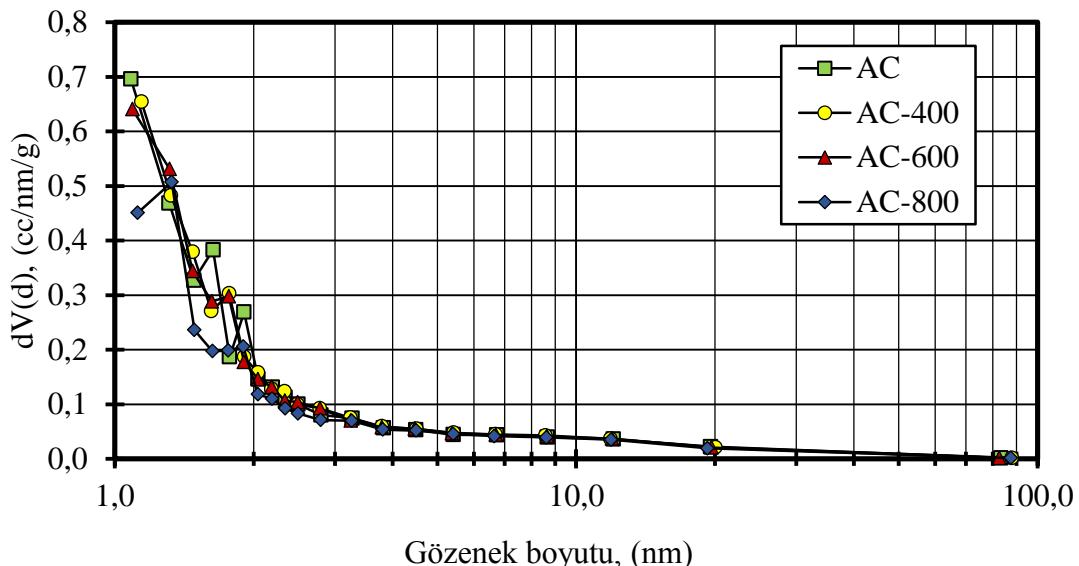
Şekil 5.2 Aktif karbon ve 400 °C, 600 °C'de 800 °C'de ısıl işlem görmüş aktif karbonların, N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermleri



Şekil 5.3 NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımları

Şekil 5.3 açıkça gözeneklerin çok önemli bir kısmının 20 nm'nin altında olduğunu göstermektedir. 2 ve 3 nm aralığında oldukça keskin piklerin, örneklerde bu gözeneklerin baskın olduğunu da işaret etmektedir. 1-2 nm aralığındaki mikrogözenekler de önemli bir fraksiyona sahip oldukları, aynı şekilde gözlenmektedir. BJH yöntemine göre belirlenen mezogözenek boyut dağılımlarında (2-

50 nm) belirgin bir farklılık görülmemiştir (Şekil 5.4). Çizelge 5.1'deki mikro ve mezogözenek hacim değerleri bu gözlemlerle uyumludur.



Şekil 5.4 BJH yöntemine göre gözenek boyut dağılımları

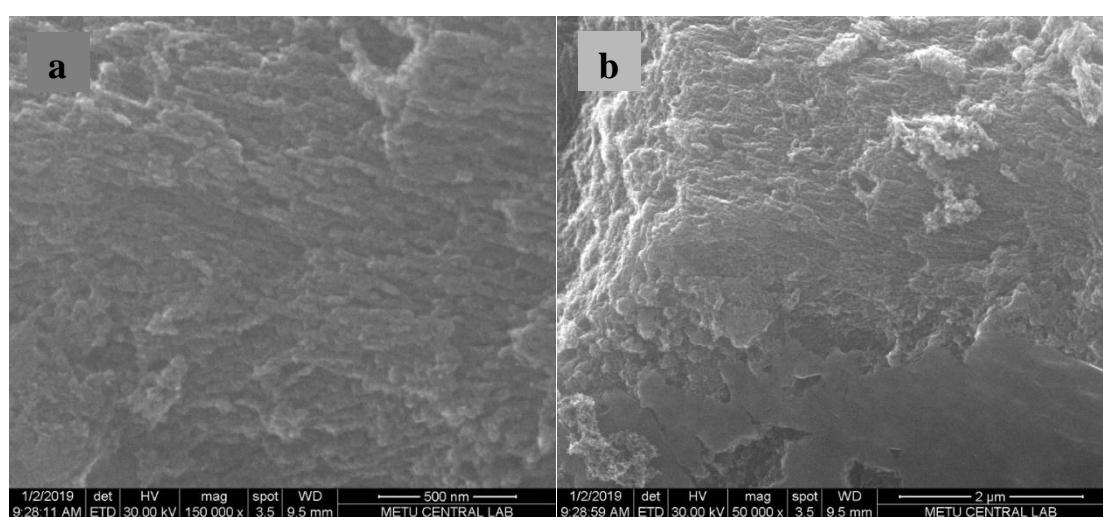
Aktif karbon ve 400, 600 ve 800 °C'de ıslık işlem görmüş aktif karbon örneklerinin BET yüzey alanları, $P/P_0 \approx 0,99$ 'da toplam gözenek hacmi ile mikro ve mezo gözenek hacimleri çizelge 5.1'de verilmiştir. $V_{\text{mezogözenek}}$ hacmi, V_t ($P/P_0 \approx 0,99$) toplam hacminden mikrogözenek hacminin çıkarılması ile hesaplanmıştır.

Çizelge 5.1 Aktif karbon ve 400, 600 ve 800 °C'de ıslık işlem görmüş aktif karbon numunelerinin spesifik yüzey alanı ve gözenek hacimleri

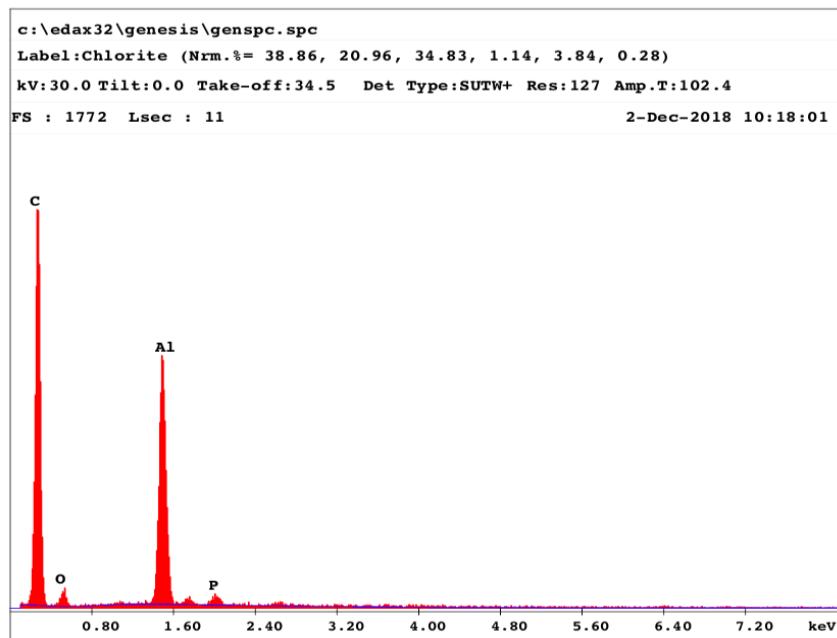
Örnek	BET Yüzey Alanı (m^2/g)	V_t (cm^3/g , $P/P_0 \approx 0,99$)	V_t (cm^3/g , NLDFT)	$V_{\text{mikrogözenek}}$ (cm^3/g)	$V_{\text{mezogözenek}}$ (cm^3/g)
AC	1539	1,527	1,4112	0,4485	1,0785
AC-400	1538	1,555	1,4344	0,4423	1,1127
AC-600	1502	1,515	1,3936	0,4337	1,0813
AC-800	1362	1,375	1,2681	0,4064	0,9686

5.1.2 SEM, EDX, FTIR, TGA ve XPS analizleri

Aktif karbonun SEM görüntüleri Şekil 5.5'te verilmiştir. Yapılan EDX analizi (Şekil 5.6) sonucunda ağırlıkça % 95,1 karbon, % 4,6 oksijen ve % 0,3 fosfor içeriği görülmüştür. Bu sonuç bize ticari aktif karbon aktivasyonu sırasında yapıya fosforun girdiğini göstermektedir. Literatürdeki bazı araştırmalar fosforun yapıya girdiğini göstermiştir (Molina-Sabio vd. 2004). Görüntüler farklı boşluk boyutlarında düzensiz ve pürüzlü bir yüzeye sahip olduğunu göstermiştir.

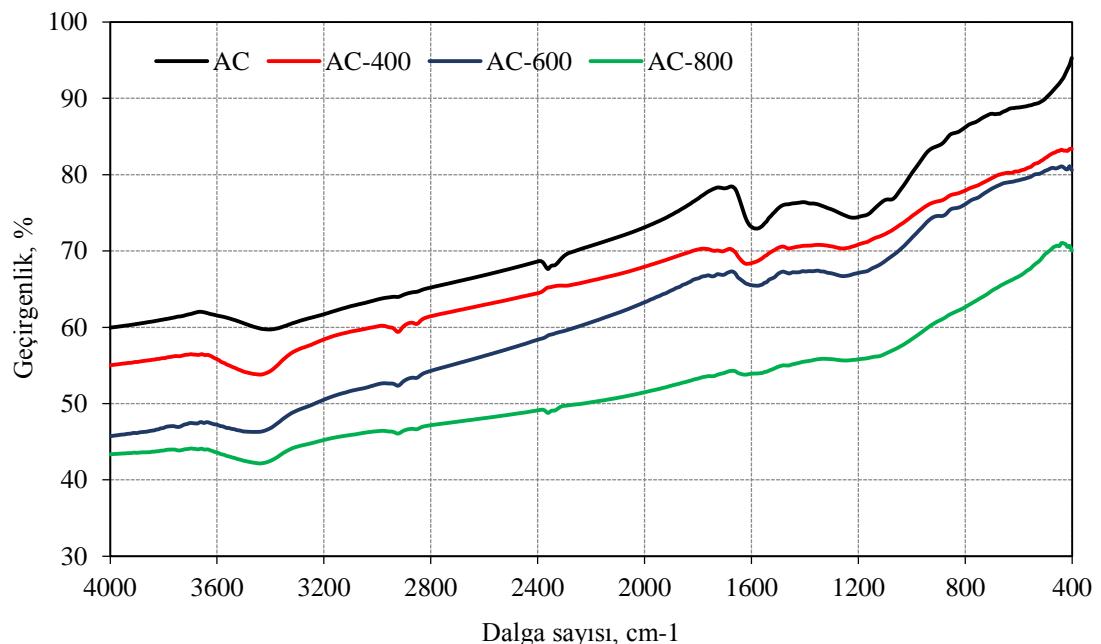


Şekil 5.5 Aktif karbonun SEM görüntüleri a) 15000 büyütme b)50000 büyütme



Şekil 5.6 Aktif karbonun EDX analizi sonucu

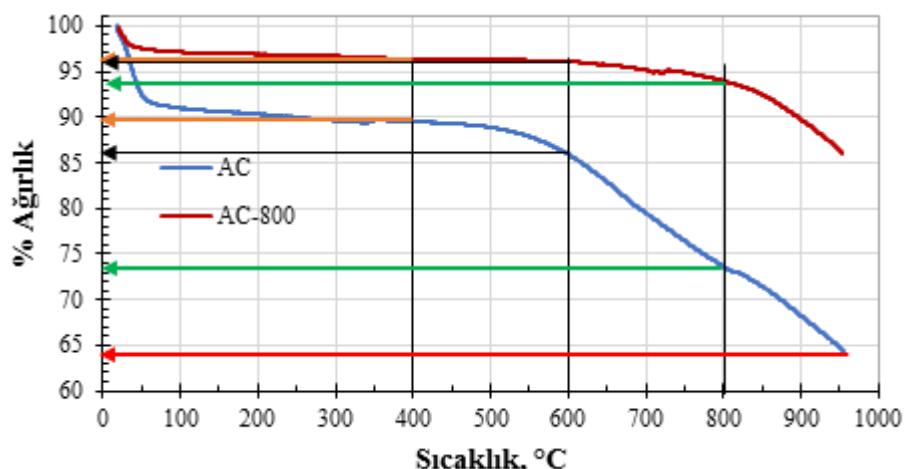
Aktif karbona ve 400°C , 600°C 'de 800°C 'de ıslı işlem görmüş aktif karbonlara yapılmış FTIR analizi Şekil 5.7'da verilmiştir.



Şekil 5.7 Aktif karbon ve 400°C , 600°C 'de 800°C 'de ıslı işlem görmüş aktif karbonların FTIR analizi sonuçları

Şekil 5.7'de elektrokimyasal çift tabaka kapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanılan ticari aktif karbon ve bu aktif karbon örneğinin farklı sıcaklıklarda ikinci ısıl işlem görerek ($400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $800\text{ }^{\circ}\text{C}$) hazırlanan aktif karbon örneklerine ait FTIR spektrumları yer almaktadır. Spektrumlar incelendiğinde, tüm örneklerin benzer yüzey fonksiyonel gruplara sahip oldukları görülmektedir. Ancak ısıl işlem görmüş örneklerde, spektrumlarda yer alan piklerin şiddetlerinde azalma olduğu dikkat çekmektedir. Bu durum, ısıl işlem sonucu bazı yüzey fonksiyonel gruplarının yapıdan uzaklaştiği şeklinde yorumlanmıştır. $3600\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında gözlenen geniş bant yapıdaki fenolik hidroksil, alkol grupları ve absorplanmış nemden kaynaklanan O–H gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir (Puziy vd 2005). ısıl işlem görmüş örneklerde bu geniş bandın daha yüksek dalga sayısı değerine kaydığı görülmektedir. Bunun nedeni, ısıl işlem görmüş örneklerde yapıya bağlı bulunan nemin ısıl işlem görmemiş örneginkinden daha düşük olması şeklinde yorumlanmıştır. $3000\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda ise alifatik C–H gruplarının neden olduğu gerilme titreşimleri görülmektedir. ısıl işlem görmüş örneklerde gözlenen bir diğer değişiklik, işlem görmemiş örnekte $1750\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında gözlenen bantta gerçekleşmiştir. Bu aralıkta gözlenen pik aktif karbon yapısında laktonek ve karboksilik grupların varlığına işaret etmektedir. ısıl işlem görmüş örneklerde bu bant 1744 cm^{-1} (laktonek gruplar) ve 1700 cm^{-1} iki pik halinde gözlenmiştir. $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ısıl işlem gören örneklerde bantların ayrılması $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ısıl işlem gören örneğe göre daha belirgindir. Ayrıca, $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ısıl işlem gören örnekte karboksilik gruplara ait bandın neredeyse kaybolduğu laktonek grupların ise kısmen yapıda kaldığı söylenebilir. Tüm örneklerde $1680\text{-}1530\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında gözlenen absorpsiyon bandı kinonik gruplar ve aromatik yapıdaki C=C gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. 1458 cm^{-1} dalga boyunda gözlenen düşük şiddetli bant C–H gruplarının varlığını göstermektedir. Tüm örneklerde $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında gözlenen geniş bant; CH düzlem-içi deformasyonu, C–O–C veya C–C gerilme titreşimi ve C–OH büükülme titreşimlerinin birleşimi şeklinde yorumlanabilir, bunlar4ın yanı sıra; hidrojen bağlı P–O gerilim titreşimine, P–O–C (aromatik) bağlandıktaki O–C germe titreşimine ve P–OOH bağı olarak da yorumlanabilir (Zielke vd. 1996, Puziy vd 2005, Llado vd. 2015).

Aktif karbona ve 800 °C'de ıslık işlem görmüş aktif karbona TGA yapılmıştır (Şekil 5.8). Her iki örnekte de 100 °C'de yapıdaki nemin uzaklaşmasına bağlı olarak kütle kaybı görülmüştür (Yağmur vd. 2013). AC örneği %8 kütle kaybederken, 800 °C'de ıslık işlem görmüş AC-800 örneği %3 kütle kaybetmiştir. Aktif karbon örneği 100 °C - 400 °C arasında uçucu maddelerin uzaklaşmasıyla kütle kaybı % 3'e ulaşmıştır. 400 °C civarında yavaş geçişli bir kütle kaybı gerçekleşerek bozunmaya başlamıştır ve toplamda %35,812 kütle kaybı görülmüştür. ıslık işlem görmüş aktif karbon AC-800 örneği ise daha kararlı bir yapı sergilemiştir, belirgin kütle kaybını \approx 730 °C'de göstermiştir ve toplamda % 13,69 kütle kaybı olmuştur.



Şekil 5.8 Aktif karbon ve 800 °C'de ıslık işlem görmüş aktif karbonun TGA grafiği

Aktif karbona ve 800 °C'de ıslık işlem görmüş aktif karbon örneklerinin yüzey (kimyasal) özelliklerini incelemek için XPS analizi yapılmıştır. Bu analiz yüzey fonksiyonel gruplarının tipinin ve bu grupların miktarındaki değişikliklerin belirlenmesine yardımcı olmuştur. Aktif karbon numunelerinin yüzey bileşimi (% atomik), her bir elementin pik alanı ve ölçüm taraması ile elde edilen toplam pik alanı kullanılarak belirlenmiştir.

Sonuçlara göre iki örnekte karbon, oksijen ve fosfor içermektedir ve karbon yüzeyde bulunan ana elementtir. Oksijen içeriği, yüzey fonksiyonel gruplarının varlığının göstergesidir ve yüksek O/C oranı hidrofilik yüzey karakterini ifade etmektedir. XPS

analizinden elde edilen örneklerin elementel bileşimi ve O/C oranları Çizelge 5.2'de verilmiştir.

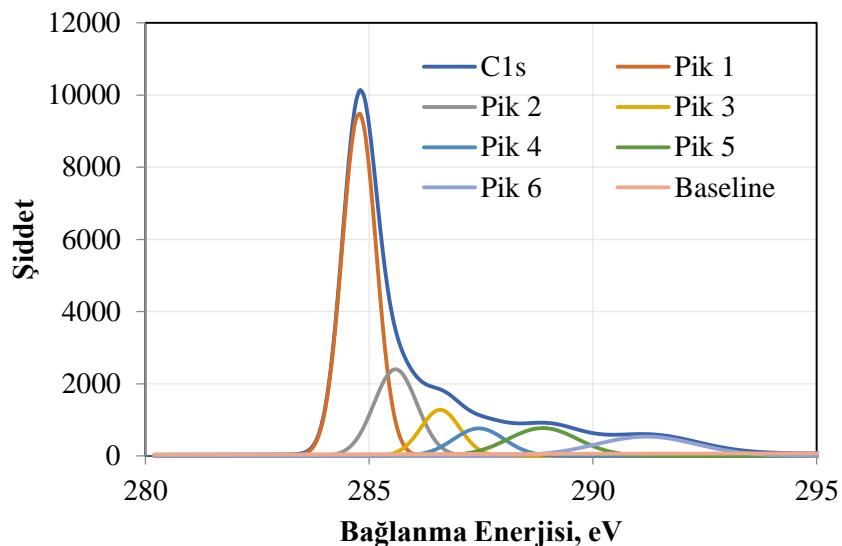
Çizelge 5.2 Örneklerin elementel bileşimi ve O/C oranları

Örnek	Atomik %			
	C	O	P	O/C
AC	89.2	9.8	1.0	0.11
AC-800	94.2	4.9	0.9	0.05

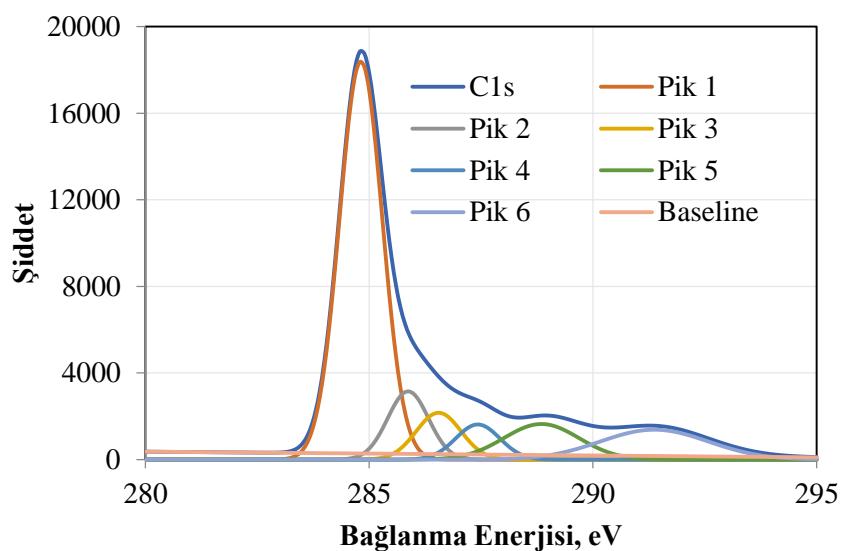
Örneklerdeki fosfor içeriği ticari aktif karbonun H_3PO_4 ile aktive edilmiş olma ihtimaline dayandırılmıştır. EDX sonuçları da yapıda fosfor olduğunu göstermiştir. Bu sonuçlar FTIR analiz verileri ile de tutarlıdır. FTIR analizinde, fosforik asitle aktifleştirilmiş karbonlar için 1180 cm^{-1} dalga sayılarındaki tepe noktası; hidrojen bağlı P—O gerilim titreşimine, P—O—C (aromatik) bağlantıdaki O—C germe titreşimine ve P—OOH bağına atfedilmektedir (Puziy vd 2005). C1s XPS spektrumları farklı karbon türlerinin varlığını gösteren asimetrik bir şekele sahiptir.

Karbon spektrumunda çakışan pikler çizildiğinde, iki örnekte de faklı bağlanma enerjilerinde 6 tepe noktası görülmüştür, aktif karbon ve $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ıslık işlem görmüş aktif karbon örnekleri için elde edilen XPS spektrumları sırasıyla Şekil 5.9 ve Şekil 5.10'da verilmiştir. Her iki örnek için $284.6 \pm 0.3\text{ eV}$ 'de gözlenen C=C / C—C sp² pikleri grafit karbon yapısına atfedilmiştir. C—C sp² piklerinin yanı sıra, örnekler C—C sp³ piklerini (285.5 ± 0.3) de içermektedir. Baskın sp² hibridizasyonu ve nispeten hafif sp³ karbon atomlarının hibridleşmesi, grafitleşme derecesine veya sınırlı kusur ve bozukluklara sahip olan yüksek grafitik yapıya karşılık gelmektedir (Tai vd 2006; Aria vd. 2013). $286.6 \pm 0.2\text{ eV}$ 'de elde edilen sinyal, hidroksil, fenol, eter veya fosfor kompleksleri formunda —C—O tipi yapıların varlığına işaret eder. $287.4 \pm 0.1'$ deki pik, karbon-oksijen çift bağlarının yüzeyde kinonik veya ketonik gruplar olarak oluştuğunu belirtir. FTIR sonuçları dikkate alındığında, bu tepe noktası yüksek konjuge kinon gruplarına atanabilir. Diğer yandan, $288.9 \pm 0.3\text{ eV}$ 'deki sinyal karboksil, ester, anhidrit

veya lakton tipi yüzey grupları ile ilişkilidir. 291.2 ± 0.2 eV 'de gözlemlenen sinyal, aromatik halkalardaki $\pi-\pi^*$ yapısından kaynaklanır.



Şekil 5.9 Aktif karbon örneğinin C 1s XPS spektrumları



Şekil 5.10 800 °C'de ıslık işlem görmüş aktif karbon örneğinin C 1s XPS spektrumları

Elde edilen fonksiyonel gruplarının tipi ve bağıl içerikleri çizelge 5.3'de verilmiştir. İçerikler değerlendirildiğinde ıslık işlem sonrasında oksijenli gruplarda azalma olduğu görülmüştür, bu sonuçlar FTIR sonuçlarını destekler niteliktedir.

Çizelge 5.3 C1s XPS spektrumları ile elde edilen yüzey fonksiyonelliklerinin tipi ve bağlı içeriği

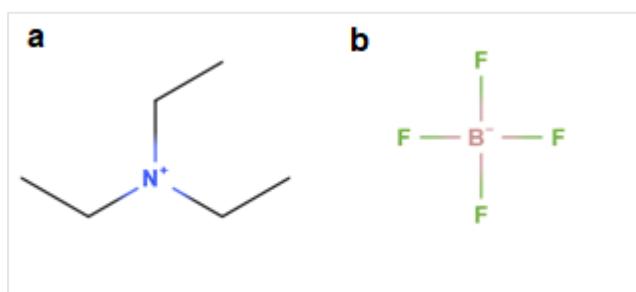
Pik	BE, eV	İçerik, %		Yüzey grupları	Atıf
		AC	AC-800		
1	284.6±0.3	57.98	62.41	C=C/C—C	sp ² grafitik, aromatik, alifatik (Tai et al. 2006; Aria et al. 2013; Tascon 2012; Zhu et al. 2008; Hsi et al. 2011)
2	285.5±0.3	9.5	9.36	C—C	sp ³ karbon (Aria et al. 2013; Tascon 2012; Zhu et al. 2008)
3	286.6±0.2	9.21	6.74	—C—OH/ —C—OR/ —C—OP	Hidroksil, fenol, eter, fosfor grupları (Aria et al. 2013; Hsi et al. 2011)
4	287.4±0.1	6.54	5.99	—C=O	Karbonil (kinon, keton) (Zhu et al. 2008)
5	288.9±0.3	7	6.43	O=C—O—	Karboksil, ester, anhidrid, laktan (Aria et al. 2013; Hsi et al. 2011)
6	291.2±0.5	9.71	9.07	π—π * satellite	Aromatiklerde geçişler (Tascon 2012, Hsi et al. 2011)

5.2 Elektrolit Karakterizasyonu

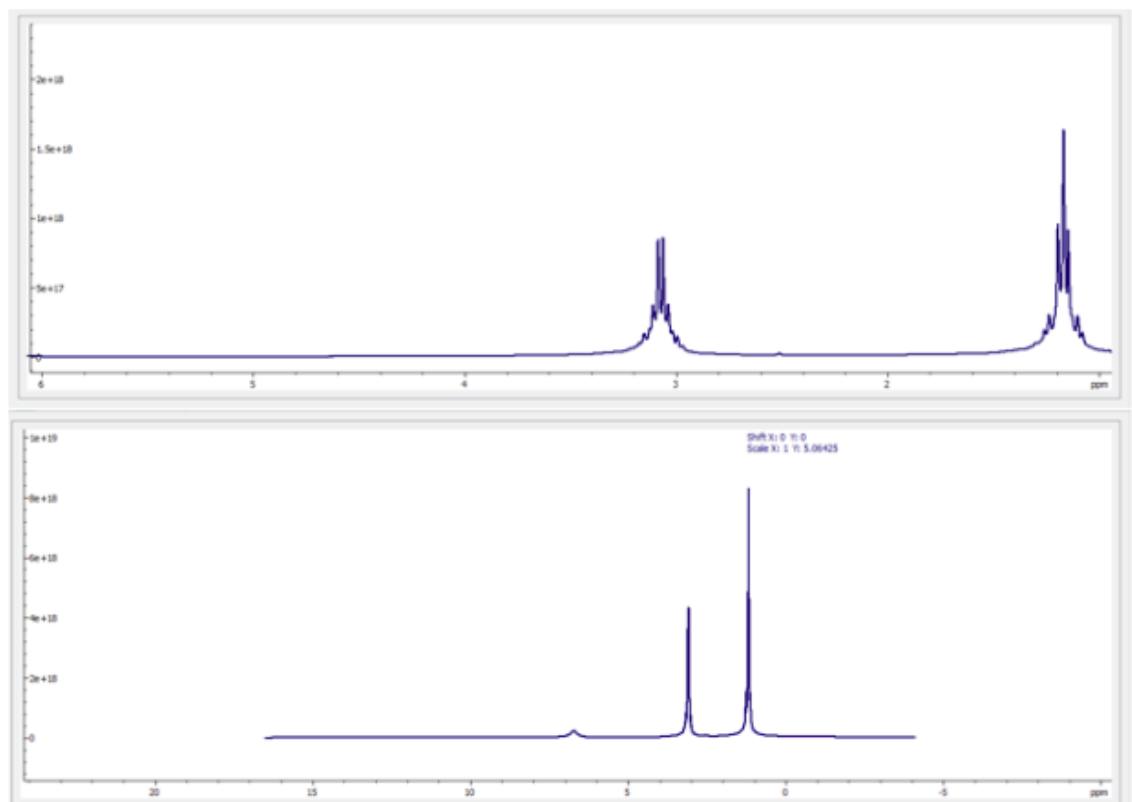
İyonik sıvı sentezinin doğrulanması için kullanılan Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi çekirdeğin manyetik özelliğine dayanır. Yapıldığı protonların yeri spektrumdaki kimyasal kayma (chemical shift) değerleri ve proton rezonans sinyallerinin komşu protonlarının sayısının bir fazlası ($n+1$) ile belirlenmektedir. Yani yapıldığı $-CH_2$ grubuna komşu olarak $-CH_3$ grubu bulunduğu için $-CH_2$ grubu 4 ($3+1$) sinyal (quartet) ile gösterilmektedir. Diğer taraftan $-CH_3$ grubuna komşu $-CH_2$ olduğu için de metil grubu triplet ile gösterilmektedir. Azota doğrudan bağlı komşu bir H

yoktur. O yüzden o da spektrumda singlet olarak gösterilmektedir (Balci 2000). Trietilamonyum tetrafloroboratın sentezi aşağıda ayrıntılı olarak verilen proton NMR spektrumları ile doğrulanmaktadır. Spektrumları elde ederken ham veri GSim programı kullanılarak açılmıştır. Ayrıca sinyallerin pozisyonları aşağıda özetlenmiştir, sinyal pozisyonlarının literatür ile de uyumludur (Wang vd. 2006). Elde edilen spektrumlar Şekil 5.12'de verilmiştir, yatay eksen sinyal pozisyonlarını ifade etmektedir (ppm). "Nmrdatabase" programı olan nmrdb.org tan bileşığın yapısını (Şekil 5.11) çizerek aynı ppm'de aynı pik sayısı elde ettiğimizi görüyoruz. Bu senteze sorun olmadığını gösteriyor. Spektrumda 2.5 ppm'deki pik çözücü pikidir, 7 ppm'e yakın olan singlet ise NH üzerindeki protonu göstermektedir. 1 ppm civarında komşu CH₂ varlığından dolayı triplet görülmektedir, 3 ppm civarında ise komşu CH₃ den dolayı quartet görülmektedir.

TEABF₄(300MHz,DMSO-*d*6): δ6.70 (s,1H,NH), 3.08 (q,6H,NCH₂CH₃), 1.16 (t,9H,NCH₂)



Şekil 5.11 Bileşik yapıları a) Trietilamonyum b) tetrafloroborat



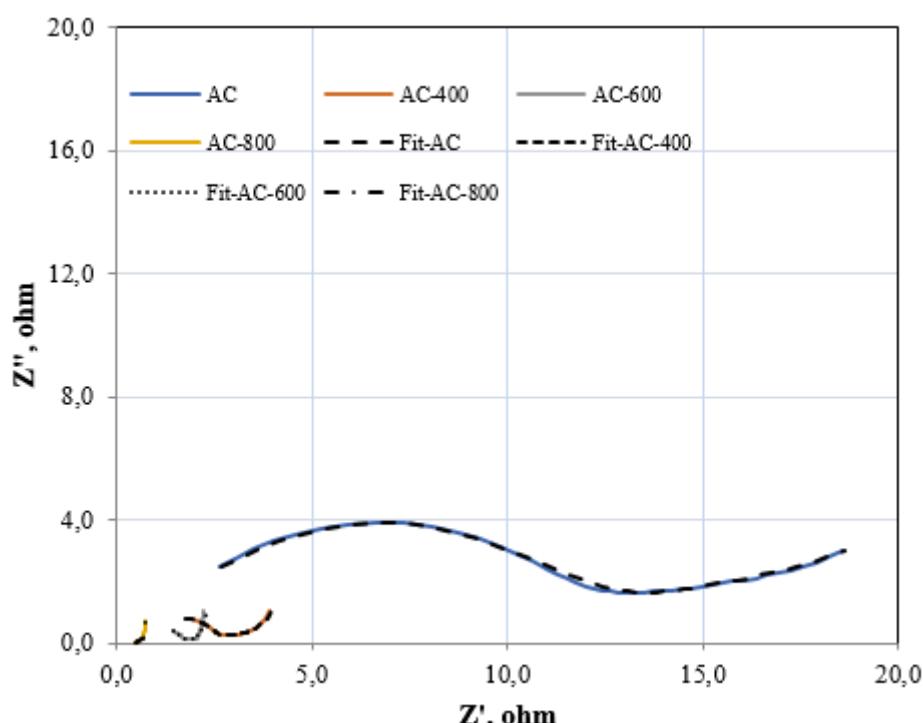
Şekil 5.12 Trietilamonyum tetrafloroboratın NMR spektrumları

5.3 Elektrokimyasal Performans Testleri

Aktif karbon ve ıslık işlem görmüş aktif karbonların elektrokimyasal performansının karşılaştırılması için 1M Et₄NBF₄/PC elektroliti kullanılarak 4 cm²lik süperkapasitör paketleri hazırlanmıştır ve bu paketlerin 25 °C'de CV, EIS, CCCD analizleri yapılmıştır. Analizler 2V çalışma voltajında yapılmıştır. Bu değer 1M Et₄NBF₄/PC için yapılan voltaj denemeleri ile belirlenmiştir ve diğer elektrolitler ile karşılaştırma yapılabilmesi için 2 V çalışma voltajı bütün analizlerde uygulanmıştır. Seçilen ELDC empedans modeli analizler ile eşleştirildiğinde modelin uyumlu olduğu görülmüştür (Şekil 5.13). Aktif karbon ve ıslık işlem görmüş aktif karbonların Nyquist grafiği yorumlandığında en düşük iç direnci 800 °C'de ıslık işlem görmüş aktif karbon kullanılan süperkapasitör paketi göstermiştir (Şekil 5.13). Uygulanan empedans modeli benzetiminden elde edilen direnç değerleri çizelge 5.4'de verilmiştir.

Çizelge 5.4 EDLC için eşdeğer elektrik devresi model benzetiminden direnç değerleri

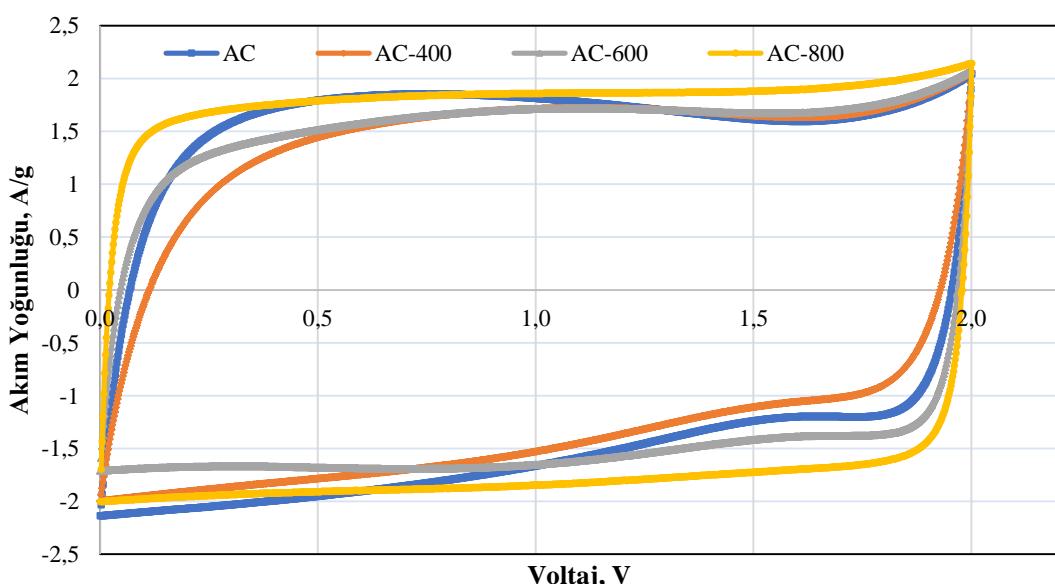
Temsili					
Aktif Malzeme	Sıcaklık	R_s (ohm)	R_{bulk} (ohm)	W (ohm/s ^{1/2})	R_{int} (ohm)
AC	25 °C	0,0001	13,59	0,0936	0,0122
AC-400	25 °C	0,7607	1,375	0,6446	1,96
AC-600	25 °C	0,1255	1,799	0,7458	1,527
AC-800	25 °C	0,4917	0,0780	5,682	0,2319



Şekil 5.13 Isıl işlem görmüş aktif karbonların empedans karşılaştırması

Yapılan benzetim, test edilen hücrelerin çalışma (ohm) direncinin belirlenmesinde R_{int} 'in en baskın parametre olarak kabul edilebileceğini göstermiştir. R_{int} direnci, kaçak akım veya EDLC hücrelerinin iç direnci hakkında yorum yapılabilmesine olanak sağlamaktadır. Aktif karbonun alınlığı hali ile isıl işlem görmüş örnekleri karşılaştırdığımızda; genelde yüksek frekans bölgesinde karşımıza çıkan yiğin elektrolit direnci R_{bulk} 'da isıl işlem sonrası ciddi bir düşüş gözlemlenmiştir. Seri direnç olan R_s , isıl işlem sonrası artmıştır, bu durumun paketleme hatalarından kaynaklanıyor olabileceği ve akım kaçaklarına sebep olmuş olma ihtimalinden kaynaklandığı düşünülmüştür, buna bağlı olarak da Walburg empedansı olarak ifade edilen difüzyon

direncinde artış gözlemlenmiştir. Isıl işlem görmüş örnekler kıyaslandığında en düşük R_{int} direnci 800 °C'de işlem görmüş örnekte görülmürken alındığı haline göre daha yüksektir, bu durumun temas direnci azalmasına rağmen artan difüzyon direncinden kaynaklandığı düşünülmüştür. Isıl işlem sonrası azalan oksijenli grupların ıslanabilirliği azaltmış olabileceği de düşünülmektedir. Sonuçlar doğrultusunda ciddi anlamda azalan temas direnciyle, 800 °C'de ısıl işlem görmüş numunenin test hücreleri için daha uygun olacağı düşünülmüştür (Kang vd. 2013, Kang vd. 2014).



Şekil 5.14 Aktif karbon ve 400 °C, 600 °C'de 800 °C'de ısıl işlem görmüş aktif karbonların 100 mV/s tarama hızında, 25 °C'de CV analizleri

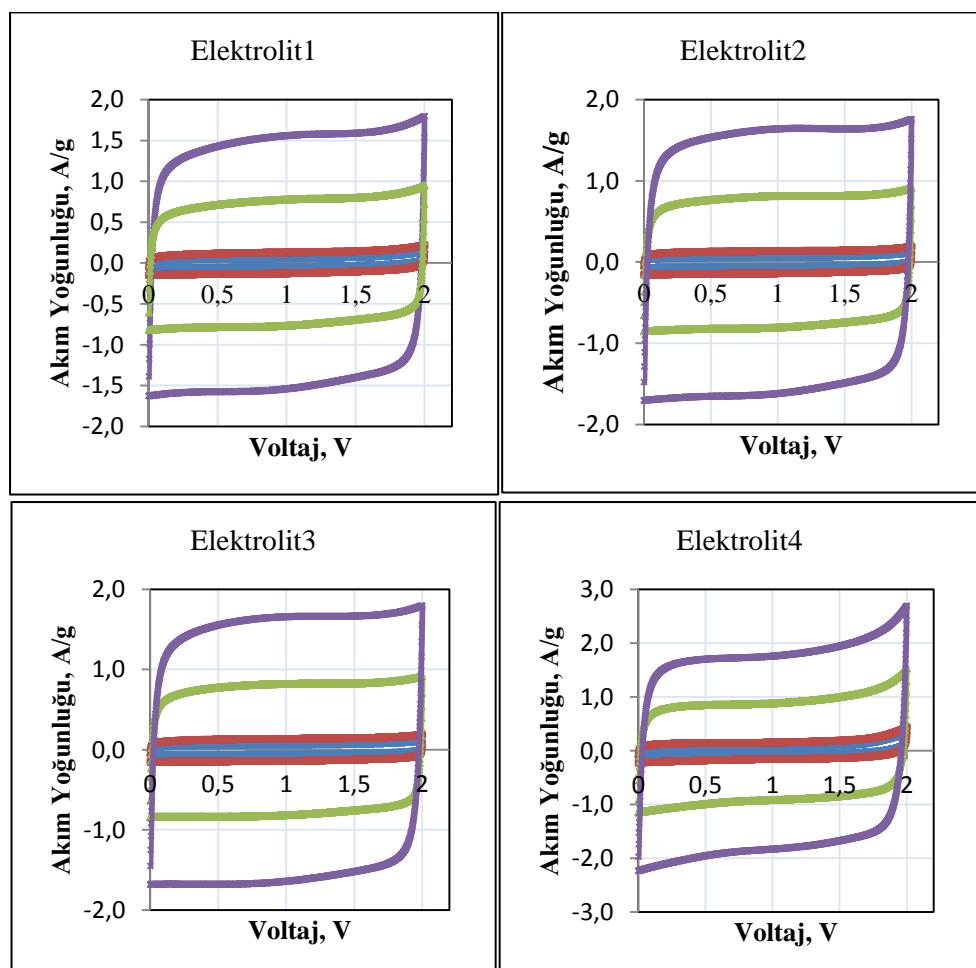
Aktif karbon ve ısıl işlem görmüş aktif karbonların 100 mV/s tarama hızında yapılan CV analizlerinin karşılaştırması Şekil 5.14'de verilmiştir. Aktif karbonla kıyaslandığında en iyi simetrik dörtgensel süperkapasitör davranışını 800 °C'de ısıl işlem görmüş aktif karbon kullanılan paket göstermiştir. Yapılan analiz yüksek tarama hızında bile simetrik dörtgensel eğri olarak gözenekler içine iyon difüzyonunun hızlı olduğunu kanıtlamıştır (Kang vd. 2017, Leyva-Garcia vd. 2016).

800 °C'de ısıl işlem görmüş aktif karbon kullanılarak hazırlanan elektrotlarla 4 farklı elektrolit ile süperkapasitör paketleri hazırlanmıştır ve -40 °C, 25 °C, 80 °C'de

elektrokimyasal performansları incelenmiştir. Takip kolaylığı açısından 1 M Et₄NBF₄/PC “Elektrolit1”, 1 M PYR₁₄TFSI/PC “Elektrolit2”, 1 M PYR₁₃TFSI/PC “Elektrolit3” ve 1 M Et₃NHBF₄/PC “Elektrolit4” olarak tanımlanmıştır.

a. 25 °C’da Gerçekleştirilen Testler:

Elektrokimyasal performans incelemeleri ilk olarak 25 °C’de CV analizleri ile yapılmıştır. Dört farklı elektrolit için elde edilen CV grafikleri Şekil 5.15’de verilmiştir. CV analizleri yaygın olarak tercih edilen çalışma voltajlarının üzerinde bir aralıkta (0-2V) yapılmıştır. Uygulanan bu çalışma voltajı iyonik sıvı elektrolitler için daha da arttırılabilir olmuştur.



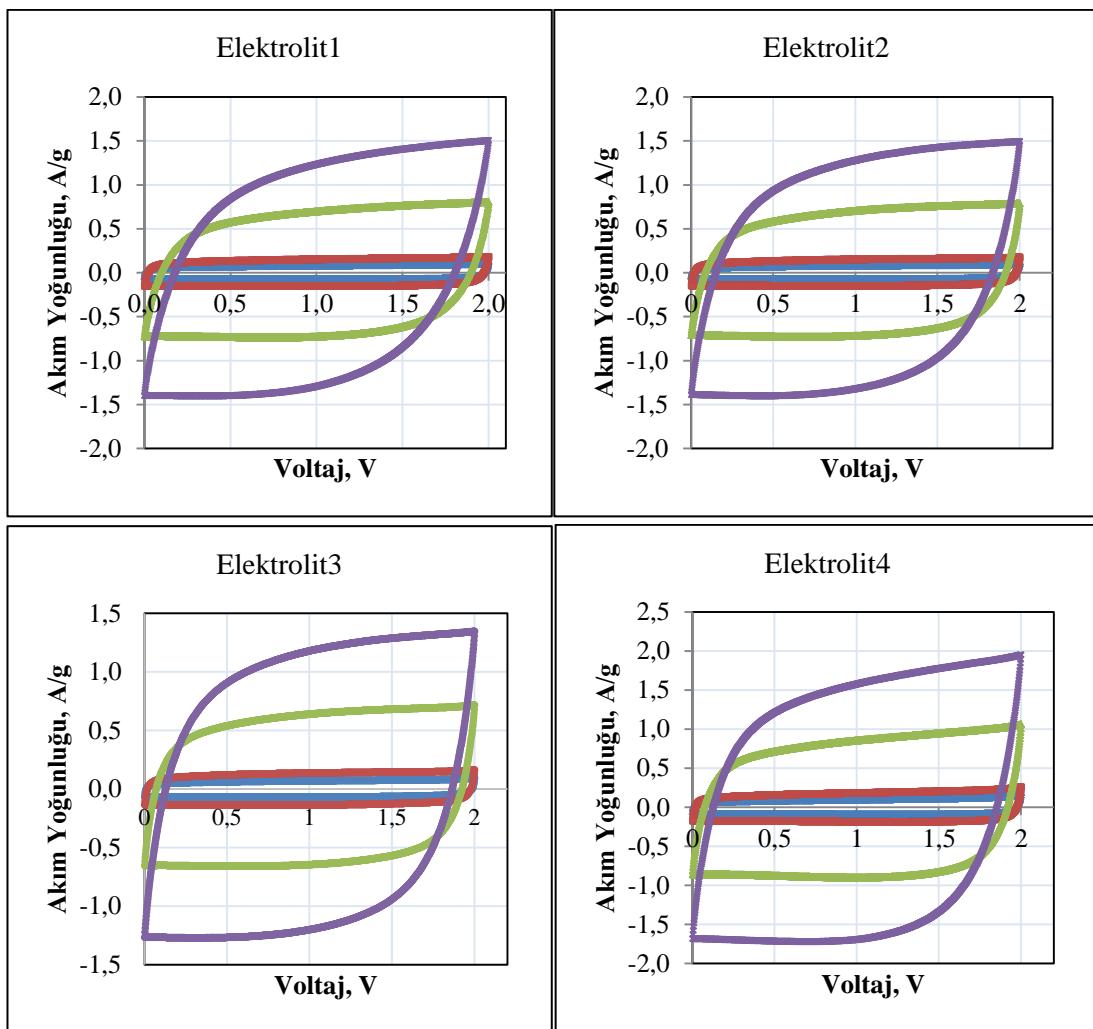
Şekil 5.15 Dört elektrolit için 25 °C de farklı tarama hızlarında yapılan CV analizi, mor 100 mV/s, yeşil 50 mV/s, kırmızı 10 mV/s, mavi 5mV/s tarama hızı

Dört elektrolit için 25 °C'de yapılan CV analizleri simetrik dörtgensel bir kapasitif davranış sergilediklerini göstermiştir. Artan tarama hızları ile birlikte çekikleri akım yoğunlukları da artmıştır. Elektrolit 4 2V gerilimde oksidasyon piki sergilemiştir, bu duruma sentez sonrasında artık olarak kalmış olabilecek su varlığının neden olabileceği veya tersinmez reaksiyonların neden olabileceği düşünülmüştür. CV analizleri art arda 3 döngü şeklinde yapılmıştır ve son döngü referans alınmıştır, her döngüde bu pikte azalma gözlemlenmiştir, birkaç döngü daha yaptırılarak bu konuda daha kesin yorum yapılabileceği düşünülmektedir. Kullanılan dört elektrolitte 50 mV/s tarama hızına kadar spesifik kapasitansta artış gözlemlenmiştir, 100 mV/s tarama hızında spesifik kapasitansta azalma görülmüştür. Elde edilen spesifik kapasitans değerleri Ek 1'de verilmiştir.

b. -40 °C'da Gerçekleştirilen Testler:

Dört farklı elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörlerin -40 °C'de yapılan CV analizlerinden elde edilen grafikler Şekil 5.16'da verilmiştir. Mevcut tepkiler 25 °C'deki dikdörgen şekline göre daha bozuktur. Genel olarak, bir hücrenin iç direncinin neden olduğu her şarj / deşarj işleminin başlangıcında akımda yavaş bir yükseliş görülmektedir.

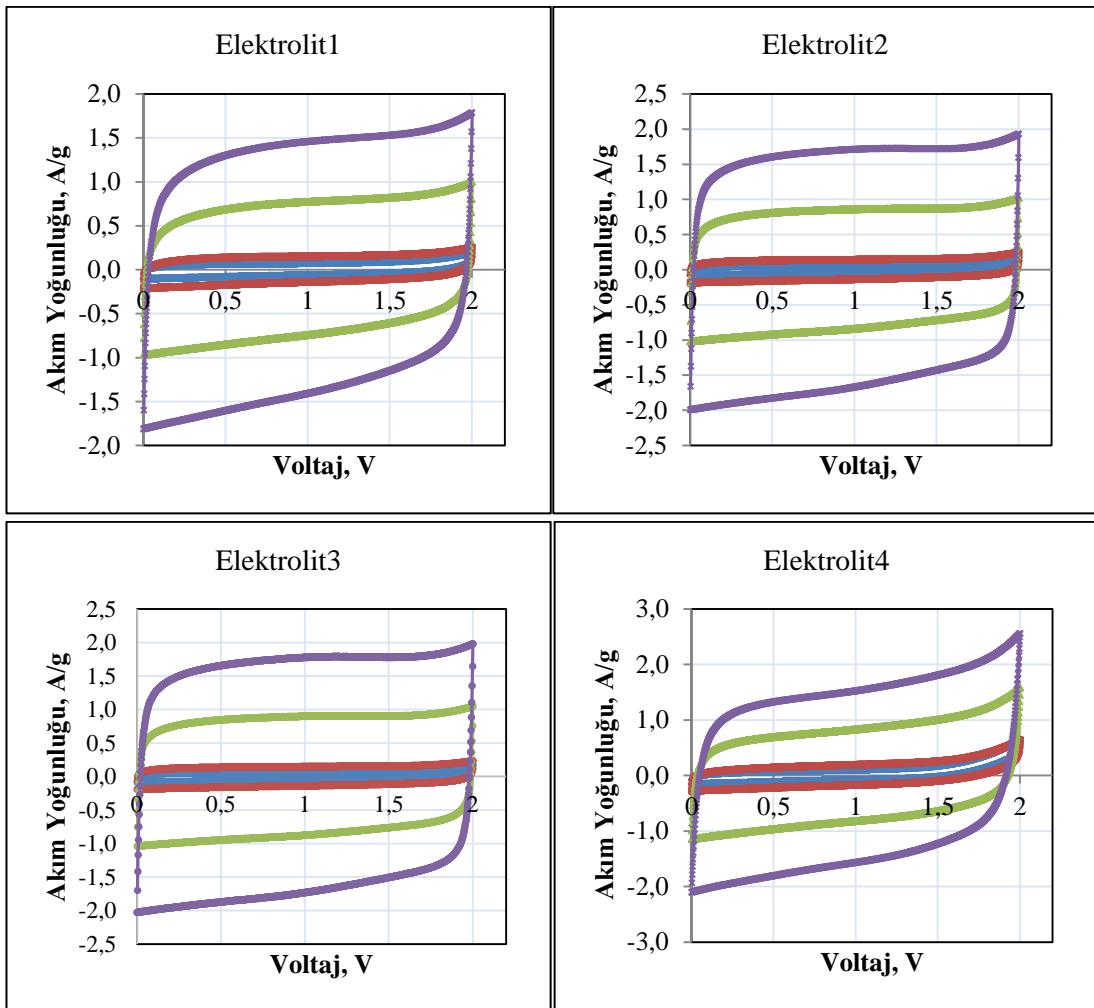
Düşük tarama hızlarında şarj ve deşarj işlemlerinin başında daha yavaş akım artışı ve dikdörtgenin iki yuvarlak köşesi gözlenmiştir. Bu durum, çalışma sıcaklığı düştükçe, özellikle sulu olmayan elektrolitler için iç dirençte önemli bir artış olduğunu göstermektedir (Kang vd. 2014). Herhangi bir oksidasyon piki ile karşılaşılmamıştır. Kapasitans değerlerinde düşme gözlemlenmiştir, bu durumun azalan viskoziteye bağlı olarak düşen iyon hareketliliğinden kaynaklandığı düşünülmüştür (Brandon vd. 2007, Lin vd. 2011). Böyle bir uç sıcaklıkta bile artan tarama hızlarına rağmen dörtgensel davranış gözlemlenmesi gözeneklere iyon geçişinin hala hızlı olduğunu ve temas dirençlerinin düşük olduğunu göstermiştir. Analiz süresince paketlerde herhangi bir fiziksel deformasyon gözlemlenmemiştir. Elde edilen spesifik kapasitans değerleri Ek 1'de verilmiştir.



Şekil 5.16 Dört elektrolit için -40°C de farklı tarama hızlarında yapılan CV analizi, mor 100 mV/s, yeşil 50 mV/s, kırmızı 10 mV/s, mavi 5mV/s tarama hızı

c. 80°C 'da Gerçekleştirilen Testler:

Dört farklı elektrolit kullanılarak hazırlanan süperkapasitörlerin 80°C 'de yapılan CV analizlerinden elde edilen grafikler Şekil 5.17'de verilmiştir. Analizde şarj döngüsünün voltajın 2V'a geldiği bölgede dörtgensel şekilde daha keskin pikler gözlenmiştir. Bu piklerin elektrolit çözucusu olarak kullanılan PC'nin ayrışmasından kaynaklanabileceği düşünülmüştür. Propilen karbonat aktif karbon yüzeyindeki fonksiyonel gruplar ile reaksiyona girebileceği gibi, yine aktif karbon yüzeyindeki inorganik safsızlıklar sebebiyle ayrılabilmektedir (Cazorla-Amoros vd. 2010, Leyva-García vd. 2016).

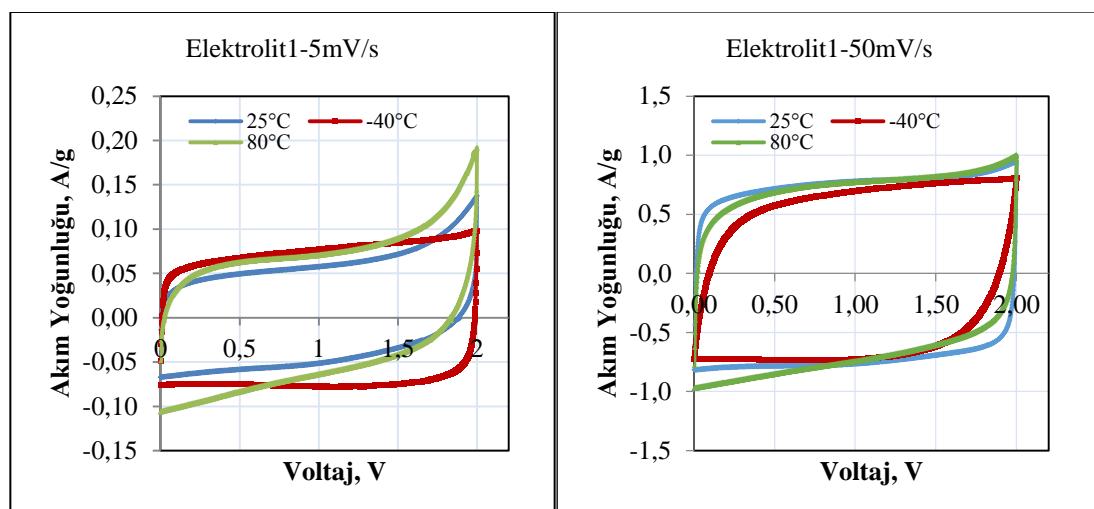


Şekil 5.17 Dört elektrolit için 80°C de farklı tarama hızlarında yapılan CV analizi, mor 100 mV/s, yeşil 50 mV/s, kırmızı 10 mV/s, mavi 5 mV/s tarama hızı

Elektrolit4'te 1.5 V'un üstüne çıkıldığında belirgin keskin pikler görülmüştür. Meydana gelen bozulmanın artık sudan kaynaklanabileceğinin yanı sıra, daha önce de belirtilen tersinmez reaksiyonların neden olabileceği düşünülmüştür. Yapılan kaynak araştırmaları görülen pikin sulu elektrolitlerde 1 V üzerinde karşılaşılan bozulma pikine benzer bir pik olduğunu göstermiştir (Kang vd. 2013). Aynı zamanda elektrolitin bozulmuş olabileceği de değerlendirilmektedir (Cazorla-Amoros vd. 2010, Leyva-García vd. 2016). Bütün bunlara ek olarak bağlayıcı olarak kullanılan CMC'nin suda çözünüyor olması, ortamda bulunan su molekülleri tarafından çözülebilme ihtimalini de ortaya koymaktadır (Sun vd. 2013). Diğer sıcaklıklardan elde edilen sonuçlarla kıyaslandığında spesifik kapasitans değerleri daha yüksektir, buna azalan viskozitenin, artan iyonik iletkenliğin neden olduğu düşünülmektedir. Elde edilen spesifik kapasitans

değerleri Ek 1'de verilmiştir. Farklı elektrolitlerle hazırlanan süperkapasitor paketleri -40 °C ve 80 °C'de yapılan analizler sonrasında herhangi bir fiziksel deformasyona uğramamıştır.

Her elektrolitin 5 mV/s ve 50 mV/s tarama hızlarındaki CV analizi sonuçları 25 °C, -40 °C ve 80 °C için karşılaştırılmıştır. Elektrolit1 için yapılan karşılaştırma Şekil 5.18'de verilmiştir.

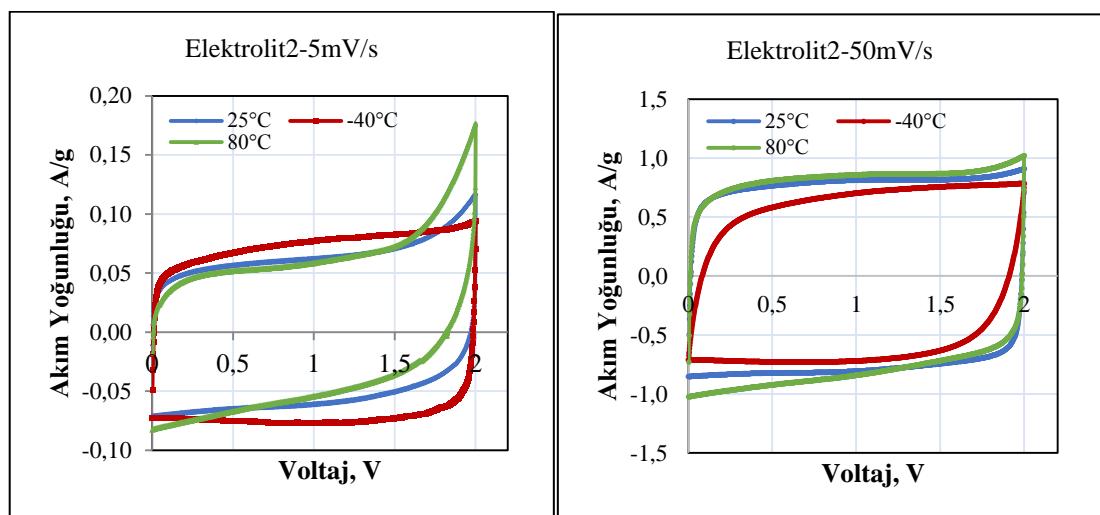


Şekil 5.18 Elektrolit1 kullanılan süperkapasitorun 25 °C, -40 °C ve 80 °C'de, 5 mV/s ve 50 mV/s tarama hızlarında CV analizlerinin karşılaştırması

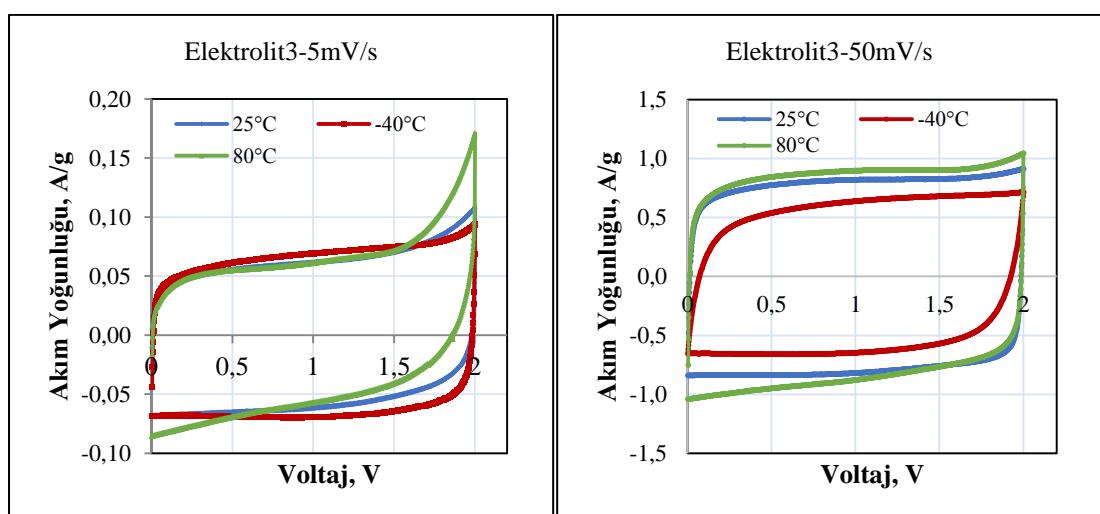
Elektrolit1, 25 °C ve 80 °C'de 50 mV/s tarama hızında yapılan CV analizinde 5 mV/s tarama hızında yapılan analize göre daha yüksek spesifik kapasitans gösterirken -40 °C'de daha düşük spesifik kapasitans göstermiştir. Akım yoğunluğu tarama hızı arttıkça artmıştır. Bunların yanı sıra yüksek sıcaklıklarda daha yüksek akım yoğunluklarına ulaşıldığı görülmürken, bu elektrolit için 25 °C ve 80 °C'de yüksek tarama hızında benzer kapasitif davranış görülmüştür.

Elektrolit2 ve Elektrolit3 kullanılan paketlerin 5 mV/s ve 50 mV/s tarama hızlarındaki CV analizi sonuçlarının sıcaklık karşılaştırmaları Şekil 5.19 ve Şekil 5.20'de verilmiştir. Elektrolit2 ve Elektrolit3 oldukça benzer davranışlar sergilemiştir. Üç sıcaklık olan -40 °C'de oldukça simetrik dörtgensel kapasitif davranış sergilemişlerdir. Akım

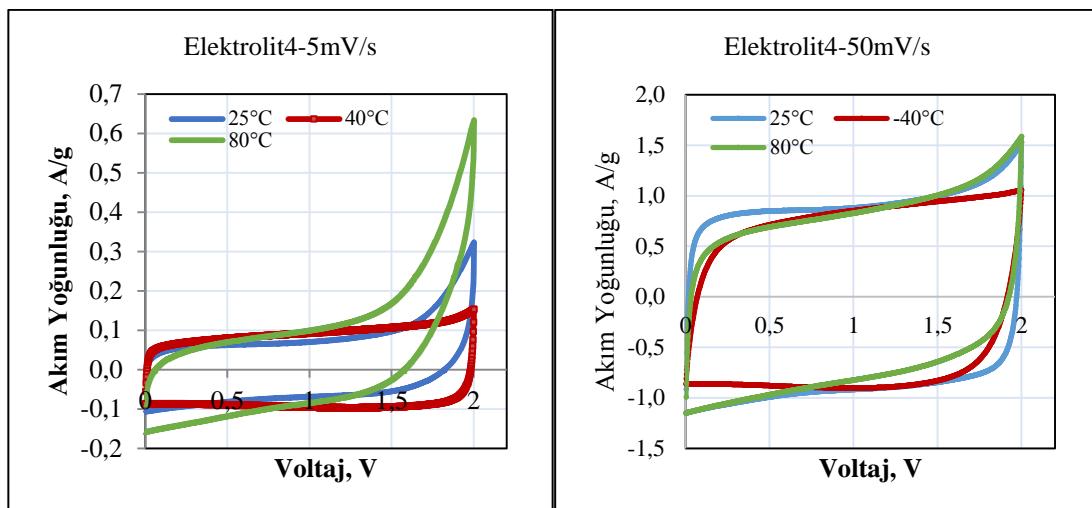
yoğunlukları ise tarama hızı arttıkça artmıştır, aynı zamanda artan sıcaklıkla birlikte erişilen akım yoğunlukları artmıştır. Bu durum özellikle iyonik sıvı elektrolitler için azalan viskoziteye ve artan iyonik iletkenliğe bağlanmaktadır (Dagoussset vd. 2017). Elde edilen spesifik kapasitans değerleri Ek 1'de verilmiştir.



Şekil 5.19 Elektrolit2 kullanılan süperkapasitörün 25 °C, -40 °C ve 80 °C'de, 5 mV/s ve 50 mV/s tarama hızlarında CV analizlerinin karşılaştırması



Şekil 5.20 Elektrolit3 kullanılan süperkapasitörün 25 °C, -40 °C ve 80 °C'de, 5 mV/s ve 50 mV/s tarama hızlarında CV analizlerinin karşılaştırması



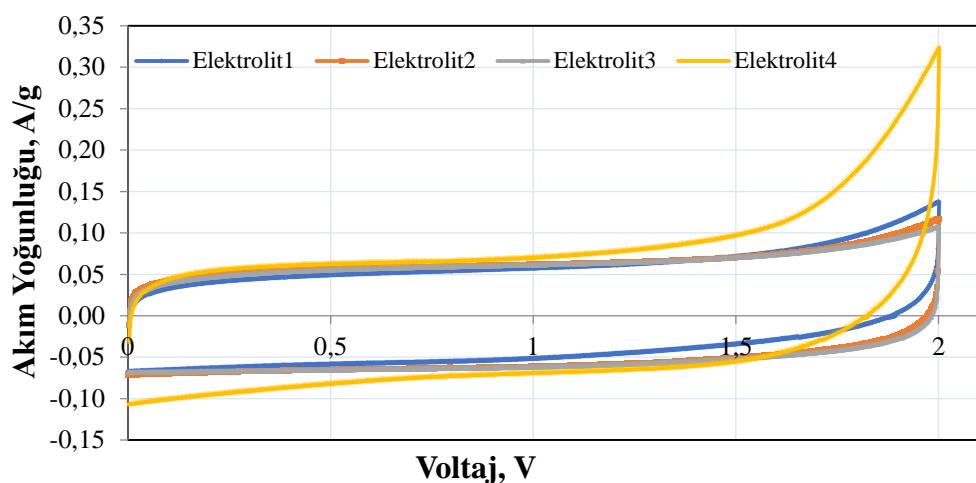
Şekil 5.21 Elektrolit4 kullanılan süperkapasitörün 25 °C, -40 °C ve 80 °C'de, 5 mV/s ve 50 mV/s tarama hızlarında CV analizlerinin karşılaştırması

Elektrolit4 kullanılan süperkapasitörün 5 mV/s ve 50 mV/s tarama hızlarındaki CV analizi sonuçları 25 °C, -40 °C ve 80 °C için karşılaştırması Şekil 5.21'de verilmiştir. CV analizlerinde diğer elektrolitlere göre daha yüksek spesifik kapasitanslar sağlanmıştır. En yüksek kararlılığı ve kapasitif davranışını -40 °C'de göstermiştir. Düşük tarama hızında eriştiği akım yoğunluğu yüksek tarama hızına göre daha düşüktür.

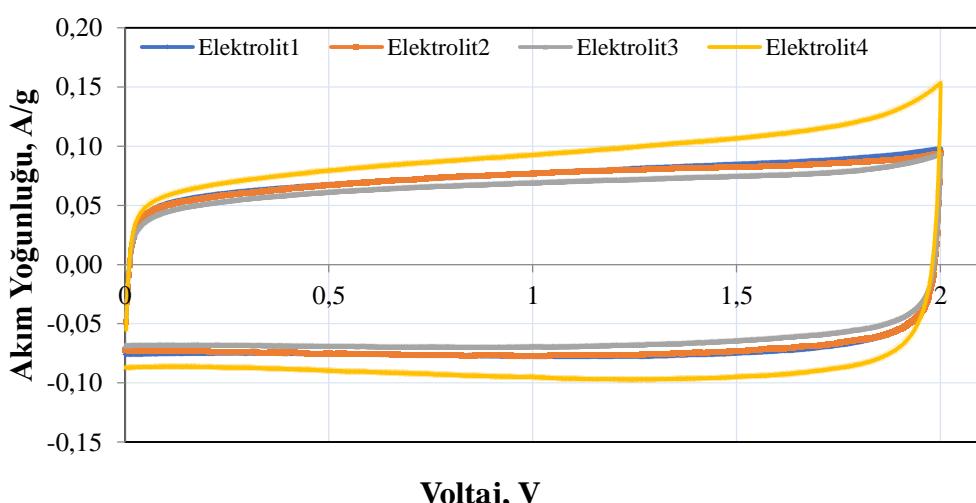
Artan tarama hızına bağlı olarak azalan spesifik kapasitans genel olarak, iyonların karbon partikül yüzeyine sınırlı transferiyle açıklanmıştır, bu da elektrot katmanın yüksek tarama hızlarında erişilemeyen gözenek bölgeleri ile sonuçlanmaktadır. Bu fenomen, gözenekli elektrot tabakası içindeki sınırlı kütte transfer kinetiğini yansitan tüm süperkapasitör tipleri için tipiktir (Yu vd. 2013). Ancak bu çalışmada 25 °C ve 80 °C'de 50 mV/s tarama hızına kadar spesifik kapasitans artarken 100 mV/s'de düşmüştür, ancak azalma oranları da oldukça düşüktür. Bu durum ıslanabilirliğin zamanla artmasına bağlanmıştır. Uç sıcaklık olan -40 °C'de soğuk hava ile azalan viskozitenin iyon erişimini zamanla daha da azaltmış olabileceği bağlanmıştır (Dagousset vd. 2017).

Elektrolit1, Elektrolit2, Elektrolit3 ve Elektrolit4 ile hazırlanan süperkapasitör paketlerinin 25 °C, -40 °C ve 80 °C'de, 5 mV/s tarama hızlarındaki CV analizi

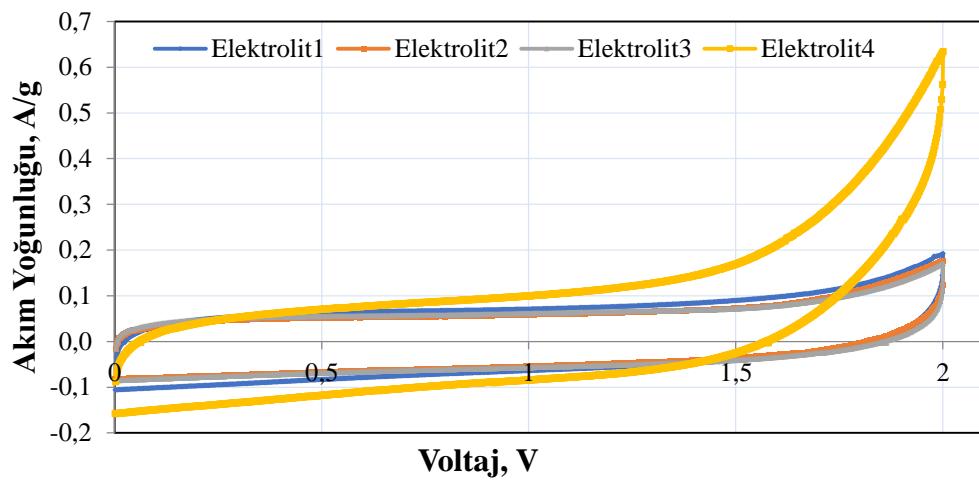
sonuçlarının karşılaştırması yapılmıştır (Şekil 5.22, Şekil 5.23, Şekil 5.24). 5 mV/s tarama hızında elektrolitler kıyaslandığında 25 °C'de Elektrolit2 ve Elektrolit3 birbirine çok yakın ve en iyi simetrik dörtgensel kapasitif davranış, -40 °C ve 80 °C'de ise Elektrolit1, Elektrolit2 ve Elektrolit3 birbirine benzer kapasitif davranış sergilemişlerdir. Elektrolit4 25 °C ve 80 °C'de diğer elektrolitlerden oldukça farklı profil sergileyerek pikler göstermiştir.



Şekil 5.22 Elektrolitlerin 5 mV/s tarama hızında, 25 °C'de CV analizlerinin karşılaştırması

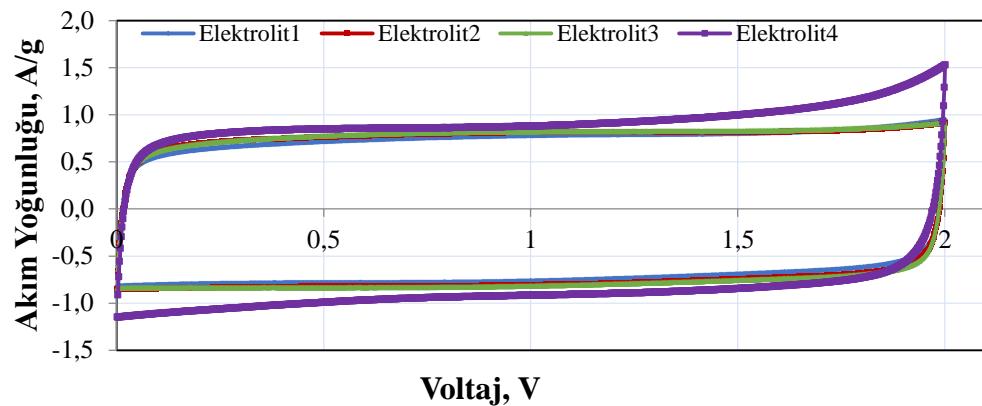


Şekil 5.23 Elektrolitlerin 5 mV/s tarama hızında, -40 °C'de CV analizlerinin karşılaştırması

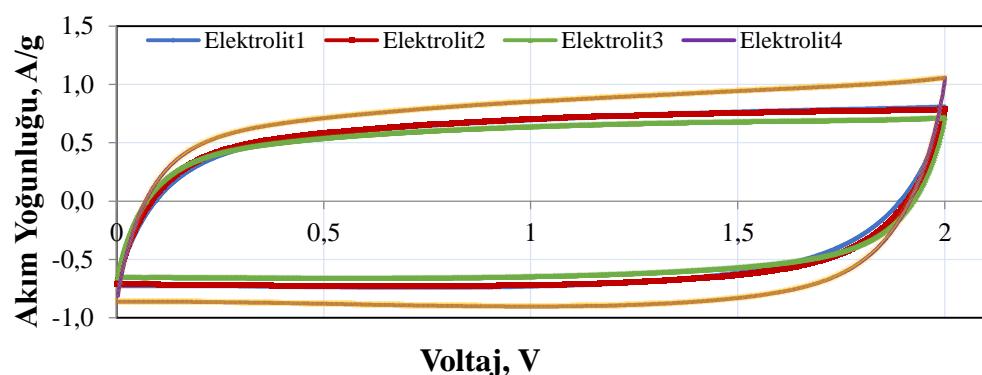


Şekil 5.24 Elektrolitlerin 5 mV/s tarama hızında, 80 °C’de CV analizlerinin karşılaştırması

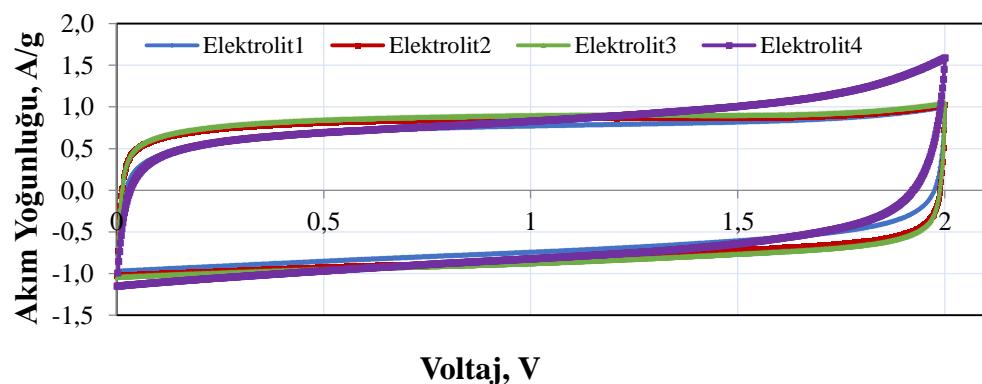
Elektrolit1, Elektrolit2, Elektrolit3 ve Elektrolit4 ile hazırlanan süperkapasitör paketlerinin 25 °C, -40 °C ve 80 °C’de, 50 mV/s tarama hızlarındaki CV analizi sonuçlarının karşılaştırması yapılmıştır (Şekil 5.25, Şekil 5.26, Şekil 5.27). Dört elektrolitte 25 °C ve 80 °C’de oldukça simetrik dörtgensel kapasitif davranış sergilemiştir. Ancak -40 °C’de dörtgensel yapıda bir miktar değişim gözlemlenmiştir, Düşük akımlarda şarj ve deşarj işlemlerinin başında daha yavaş akım artışı ve dikdörtgenin iki yuvarlak köşesi gözlenmiştir. Bu durumun azalan viskoziteye bağlı olarak azalan iyonik iletkenlikten kaynaklandığı düşünülmektedir (Brandon vd. 2007, Lin vd. 2011).



Şekil 5.25 Elektrolitlerin 50 mV/s tarama hızında, 25 °C’de CV analizlerinin karşılaştırması



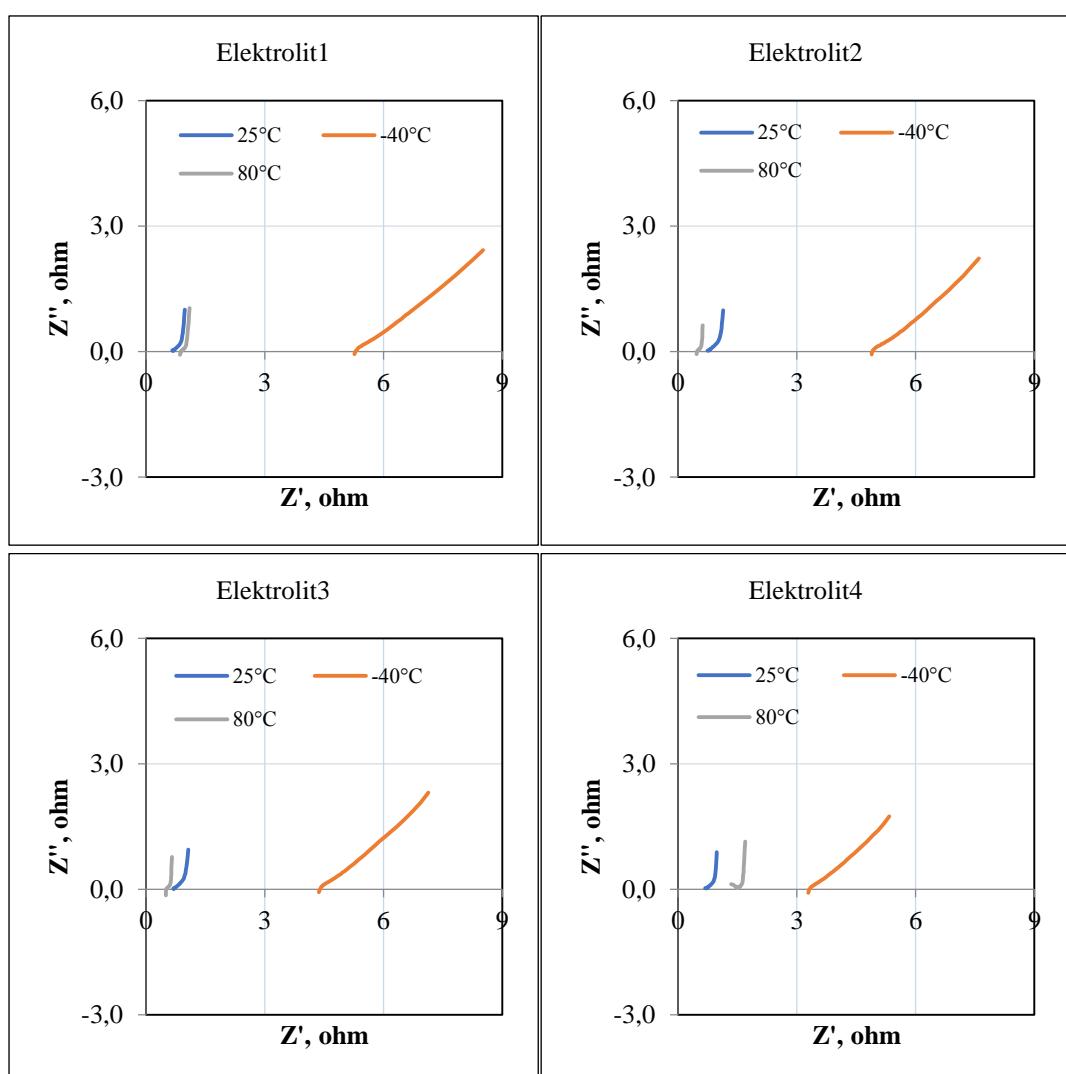
Şekil 5.26 Elektrolitlerin 50 mV/s tarama hızında, -40 °C’de CV analizlerinin karşılaştırması



Şekil 5.27 Elektrolitlerin 50 mV/s tarama hızında, 80 °C’de CV analizlerinin karşılaştırması

EIS Analizleri

Farklı elektrolitler kullanılarak hazırlanan süperkapasitörlerin temas direnci, yük transfer direnci ve difüzyon direncini içeren iç dirençleri hakkında yorum yapabilmek için EIS analizleri yapılmıştır. EIS analizleri Nyquist grafikleri üzerinden değerlendirilmiştir. İlk olarak her elektrolit kendi içinde farklı sıcaklıklarda karşılaştırılmıştır (Şekil 5.28). Sonrasında 25°C , -40°C ve 80°C 'de elektrolitlerin EIS analizi Nyquist grafikleri karşılaştırılmıştır.



Şekil 5.28 Elektrolitlerin 25°C , -40°C ve 80°C 'de EIS analizleri sonucu

Elektrolit1 ve Elektrolit4 en düşük direnci (reel ekseni en düşük değerde kesen) 25 °C'de gösterirken, Elektrolit2 ve Elektrolit3 en düşük direnci 80 °C'de göstermiştir, Elektrolit2 ve Elektrolit3'ün 80 °C'de düşük direnç göstermesinin sıcaklık arttıkça iyonik sıvı viskozitesinin azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Farklı elektrolitler kullanılarak hazırlanan süperkapasitörlerin 25 °C, -40 °C ve 80 °C'de EIS analizi sonuçlarının karşılaştırmaları Şekil 5.29, Şekil 5.30 ve Şekil 5.31'te verilmiştir. EIS sonuçları model benzetimi ve Nyquist grafiği üzerinden ayrı ayrı değerlendirilecektir.

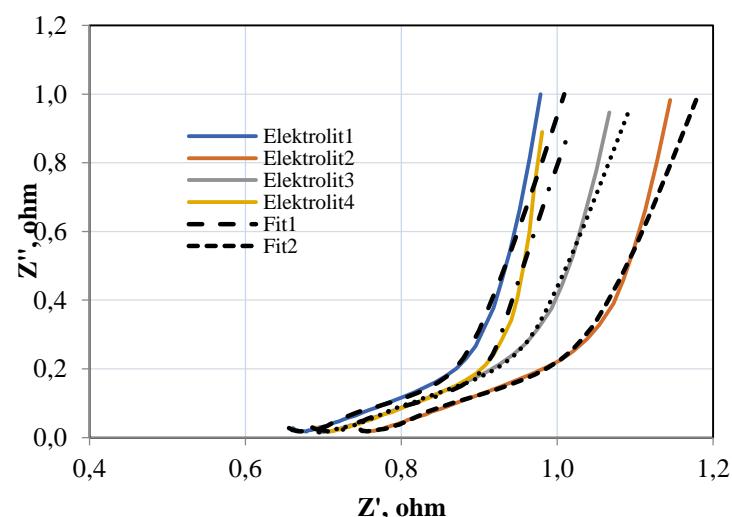
Seçilen EDLC cihazı için eşdeğer elektrik devresi modeli, elde edilen grafiklere uygulandığına, modelin uyumlu olduğu görülmüştür. Grafiklerde "Fit" ile ifade edilen veriler her elektrolitin uygulanmış modelini ifade etmektedir. Model benzetimi ile elde edilen direnç değerleri çizelge 5.5'te verilmiştir.

Çizelge 5.5 Elektrolitlerin farklı sıcaklıklarda EDLC için eşdeğer elektrik devresi model benzetiminden elde edilen direnç değerleri

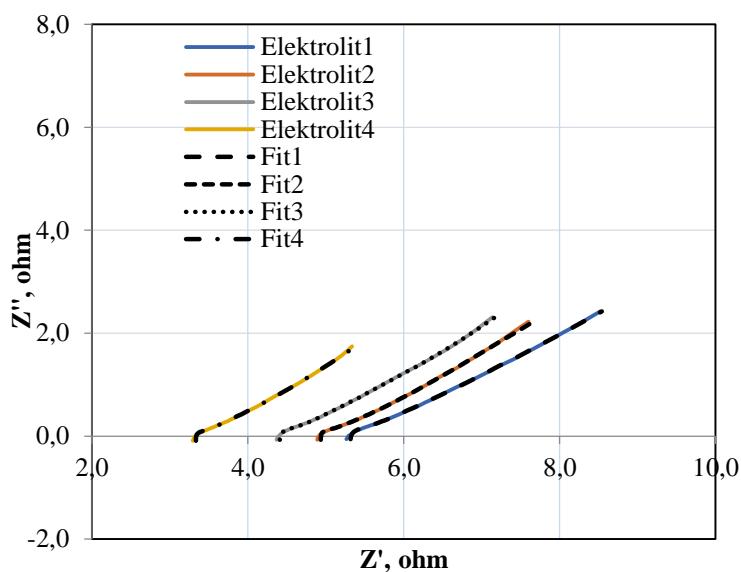
		Temsili			
	Sıcaklık	R _s (ohm)	R _{bulk} (ohm)	W (ohm/s ^{1/2})	R _{int} (ohm)
Elektrolit1	25 °C	0,6438	0,0692	2,374	0,2157
	-40 °C	5,296	0,5600	0,1454	0,6896
	80°C	0,8795	0,1084	5,596	0,2692
Elektrolit2	25 °C	0,7434	0,0746	1,55	0,2497
	-40 °C	4,931	0,1882	0,1578	0,6612
	80°C	0,4807	0,0615	20,3	0,1723
Elektrolit3	25 °C	0,6912	0,0993	3,255	0,3533
	-40 °C	4,397	0,3094	0,2667	6,282
	80°C	0,5120	0,1289	4,093	0,0135
Elektrolit4	25 °C	0,6691	0,0681	10,69	0,3350
	-40 °C	3,327	0,2609	0,2695	0,8773
	80°C	0,0009	1,615	4,915	17,94

Deneysel veriler, kullanılan modele yerleştirildiğinde hem düşük hem de yüksek frekans bölgelerinde model ile yakından eşleşmiştir. Eşdeğer devre kullanılarak, farklı elektrolitler kullanılarak hazırlanan süperkapasitor paketleri için elde edilen

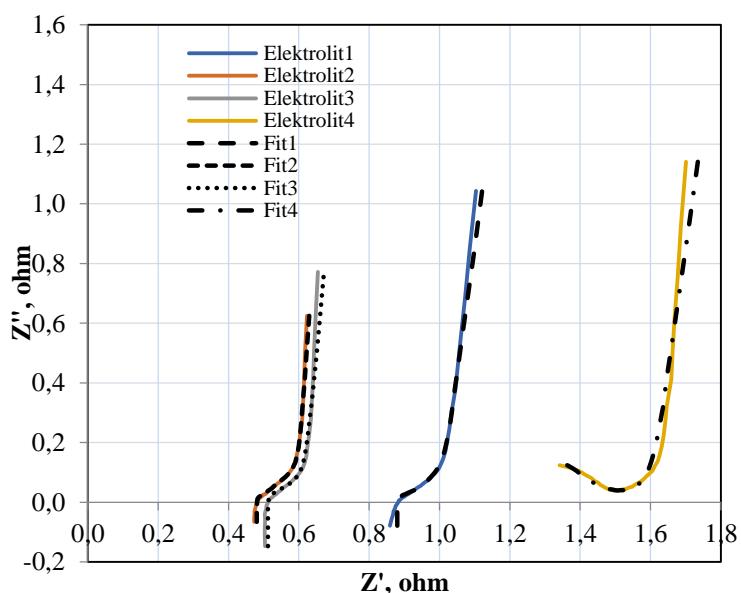
parametreler özetlenmiştir. Uygulanan üç farklı sıcaklık için elektrolitlerin simülasyon sonuçlarını karşılaştırdığımızda; 25 °C'de en düşük elektrolit direncini (R_s) organik elektrolit olan Elektrolit1 göstermiştir. Bu durumun iyonik sıvı elektrolitlere göre daha düşük olan viskozitesinden kaynaklandığı düşünülmüştür. hücrelerin çalışma direncinin belirlenmesinde en baskın parametre olarak kabul edilen arayüzey direnci (R_{int}) de Elektrolit1'de daha düşüktür, iyon difüzyonunun bu sıcaklıkta diğerlerinden daha başarılı olduğu hakkında fikir vermiştir (Kang vd. 2013, 2014).



Şekil 5.29 Farklı elektrolitlerle hazırlanan süperkapasitörlerin 25 °C'de EIS analizlerinin karşılaştırması



Şekil 5.30 Farklı elektrolitlerle hazırlanan süperkapasitörlerin -40 °C'de EIS analizlerinin karşılaştırması



Şekil 5.31 Farklı elektrolitlerle hazırlanan süperkapasitörlerin 80 °C'de EIS analizlerinin karşılaştırması

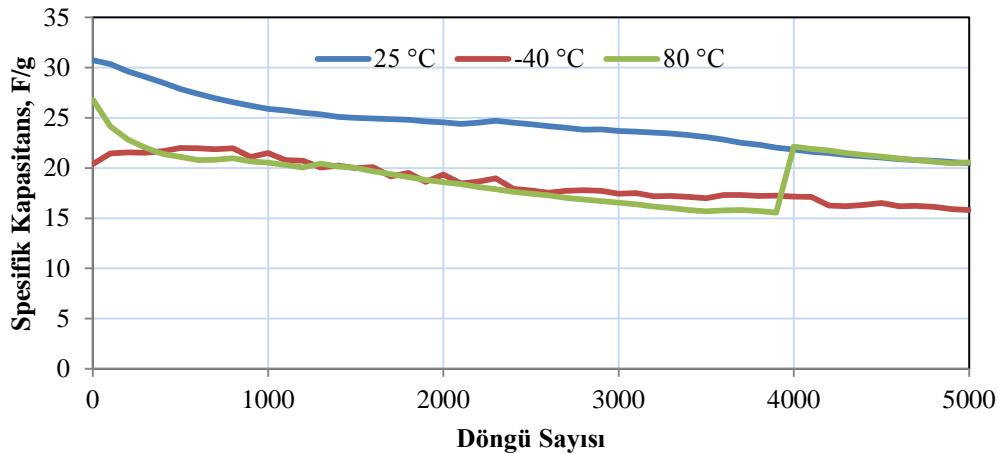
-40 °C'de en düşük elektrolit direncini (R_s) protik iyonik sıvı kullanılan Elektrolit4 göstermiştir. En yüksek arayüzey direncini ise beklenmedik bir şekilde Elektrolit3 göstermiştir. Arayüzey direncine etki eden iki parametre olan temas direnci ve elektrolit difüzyon direnci açısından baktığımızda soğuk hava koşullarında difüzyon hızında azalma olabileceği şeklinde yorumlanabilmektedir (Kang vd. 2014).

80 °C'de yine en düşük elektrolit direncini (R_s) protik iyonik sıvı kullanılan Elektrolit4 göstermiştir. Ancak arayüz direni ve yiğin direnci oldukça yüksektir, bu durum iyon difüzyonu ile ilgili bir sorun olmuş olabileceğini düşündürmüştür.

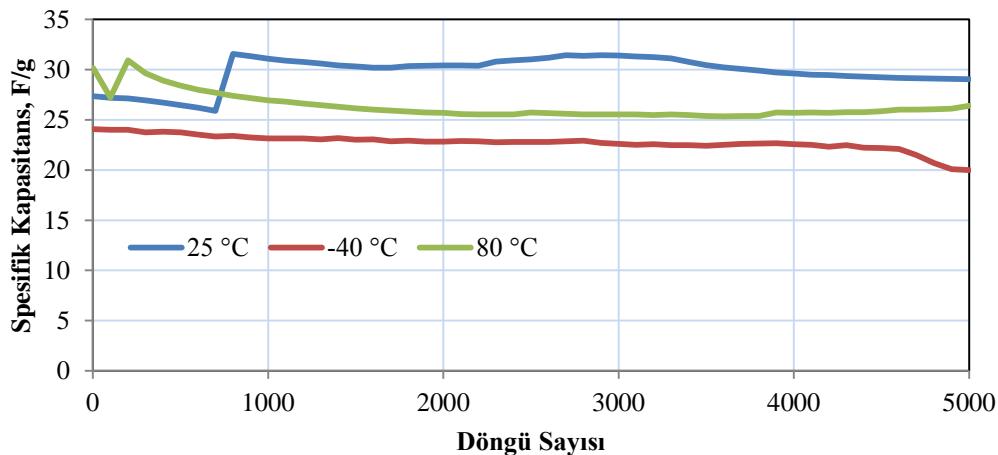
Nyquist grafikleri incelendiğinde; elde edilen direnç davranışları 25 °C'de birbirine çok yakındır, ancak bu sıcaklıkta en düşük direnci Elektrolit1 göstermiştir. Uç sıcaklıklar için karşılaştırma yapıldığında, -40 °C'de Elektrolit4, 80 °C'de Elektrolit2 en düşük direnci göstermiştir. Uç sıcaklıklarda karşılaşılan negatif empedans verilerinin kullanılan ara kablodan kaynaklandığı yapılan denemeler sonucunda tespit edilmiştir. Genel olarak yapılan EIS analizlerinde yüksek frekans bölgesinde yarım daire görülmemesi malzeme ile akım toplayıcı arasında direnç olmadığını ve elektrolitin gözenekler içinde dağılımının iyi olduğunu, aktif parçacıklar arasında temas direncinin az olduğunu göstermiştir. Diğer taraftan düşük frekans bölgesinde eğrilerin 45°'ye yakın eğimler göstermesi yük doygunluğunun baskın hale geldiğini ve elektrotların ideal bir şekilde kutuplaşabilen gözenek arayüzü şeklinde davrandığını göstermiştir (Brandon vd. 2007). Elektrolit1, Elektrolit2 ve Elektrolit3 en iyi kapasitif davranış 80 °C'de göstermiştir.

Üretilen süperkapasitörlerin döngü ömrlerinin incelenmesi için CCCD analizi yapılmıştır. Her elektrolit için hazırlanan paketlerin farklı sıcaklıklarda kapasitans değişimleri karşılaştırılmıştır. Elektrolit1 kullanılan süperkapasitör 5000 döngü sonunda, 25 °C'de kapasitansını yaklaşık % 70 oranında korurken, 80 °C'de yaklaşık % 80 oranında koruyabilmiştir. Uç sıcaklık olan -40 °C ise ilk 1000 döngüde %5 kapasitans artışı gösterirken, 5000 döngü sonunda kapasitansın % 80'ini koruyabilmiştir (Şekil 5.32).

Elektrolit2 kullanılan süperkapasitörde 5000 döngü sonunda, 25 °C'de kapasitansta yaklaşık % 6 artış görülmüştür. Uç sıcaklıklar olan -40 °C ve 80°C'de kapasitans yaklaşık % 88 korunmuştur (Şekil 5.33).



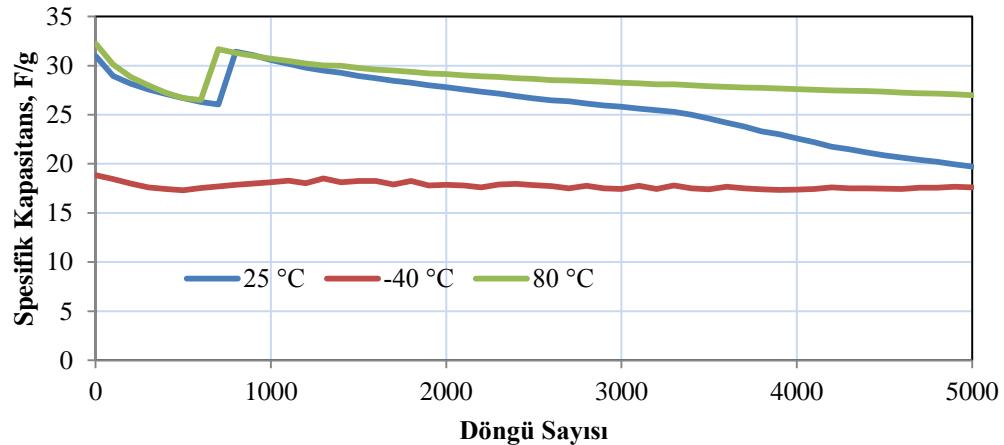
Şekil 5.32 Elektrolit1 25 °C, -40 °C ve 80 °C'de döngü sayısına karşılık spesifik kapasitans değişimi karşılaştırması



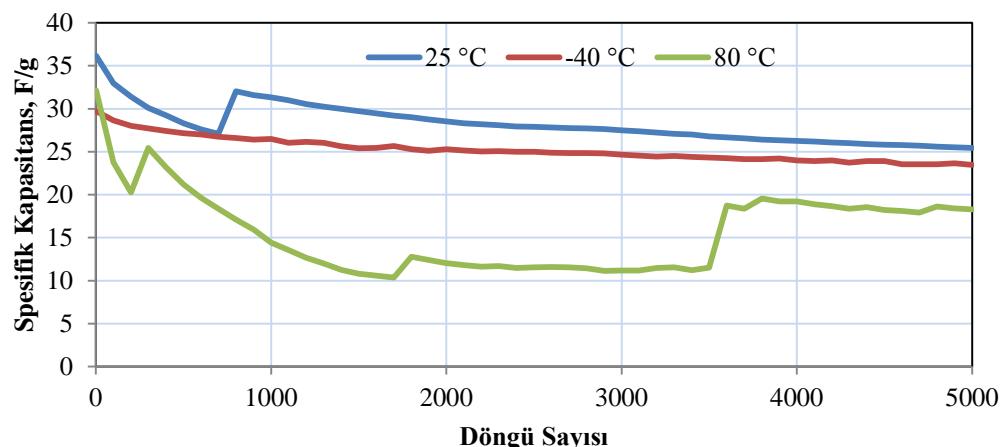
Şekil 5.33 Elektrolit2 25 °C, -40 °C ve 80 °C'de döngü sayısına karşılık spesifik kapasitans değişimi karşılaştırması

Elektrolit3 kullanılan süperkapasitörde 5000 döngü sonunda, 25 °C'de kapasitansta yaklaşık % 36 azalma görülmüştür. Uç sıcaklıklar olan -40 °C ve 80°C'de kapasitans sırasıyla yaklaşık % 93 ve % 84 korunmuştur (Şekil 5.34). Elektrolit4 kullanılan

süperkapasitör ise 5000 döngü sonunda 25°C , -40°C ve 80°C 'de sırasıyla kapasitansın % 70, % 80 ve % 60'ını koruyabilmiştir (Şekil 5.35).

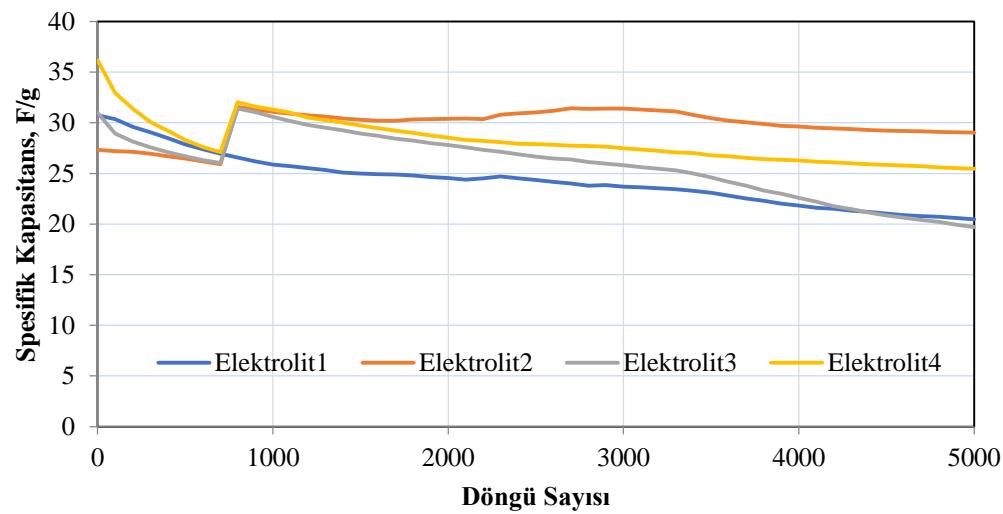


Şekil 5.34 Elektrolit3 25°C , -40°C ve 80°C 'de döngü sayısına karşılık spesifik kapasitans değişimi karşılaştırması

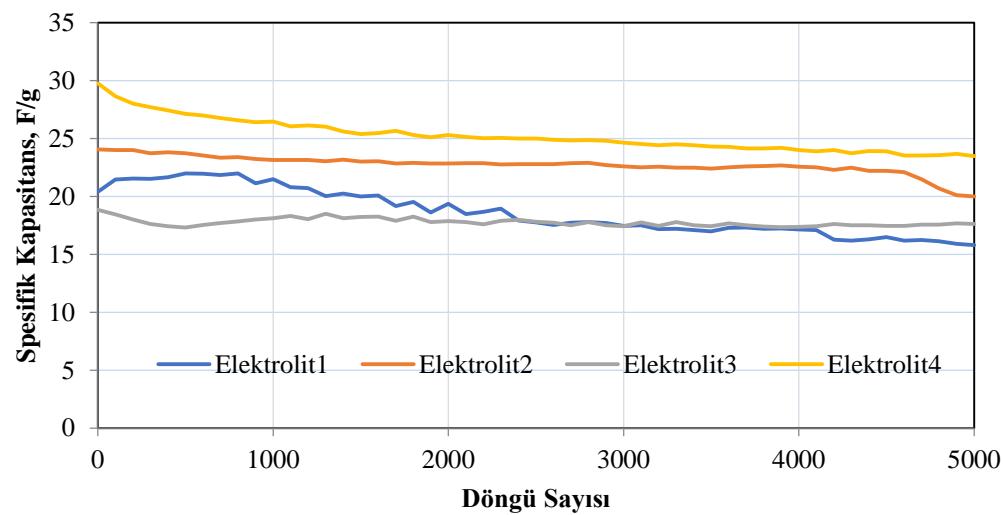


Şekil 5.35 Elektrolit4 25°C , -40°C ve 80°C 'de döngü sayısına karşılık spesifik kapasitans değişimi karşılaştırması

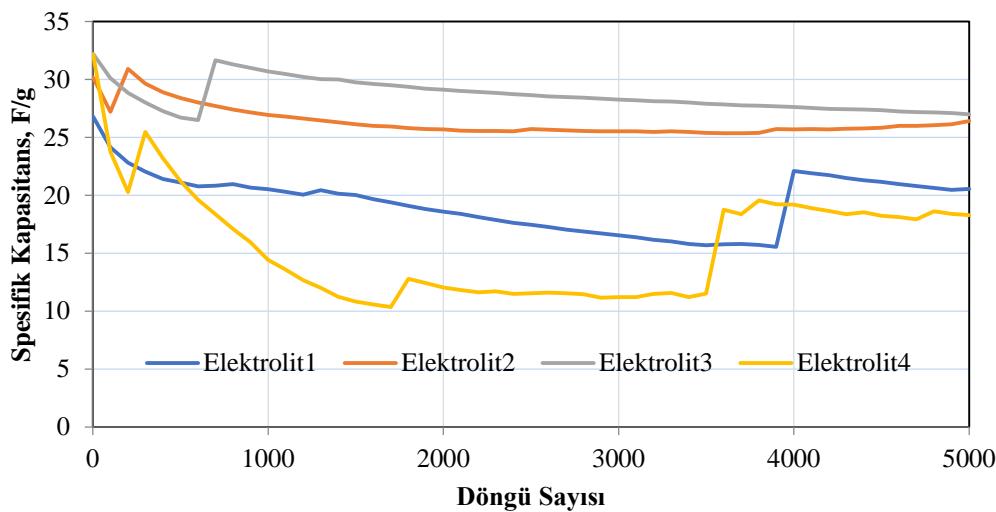
Farklı elektrolitler kullanılarak hazırlanan süperkapasitörlerin elektrolitlere göre döngü sayısına karşılık spesifik kapasitanslarının karşılaştırıldığı Şekil 5.36, Şekil 5.37 ve Şekil 5.38 değerlendirildiğinde üç sıcaklıkta da en kararlı performansı Elektrolit2'nin gösterdiği değerlendirilmektedir. Elektrolit2'ye en yakın sonuçları Elektrolit3 göstermiştir, hatta -40°C 'de çok daha yüksek performans göstermiştir.



Şekil 5.36 Farklı elektrolit kullanılan süperkapasitörlerin 25 °C'de döngü sayısına karşılık spesifik kapasitans değişimi karşılaştırması



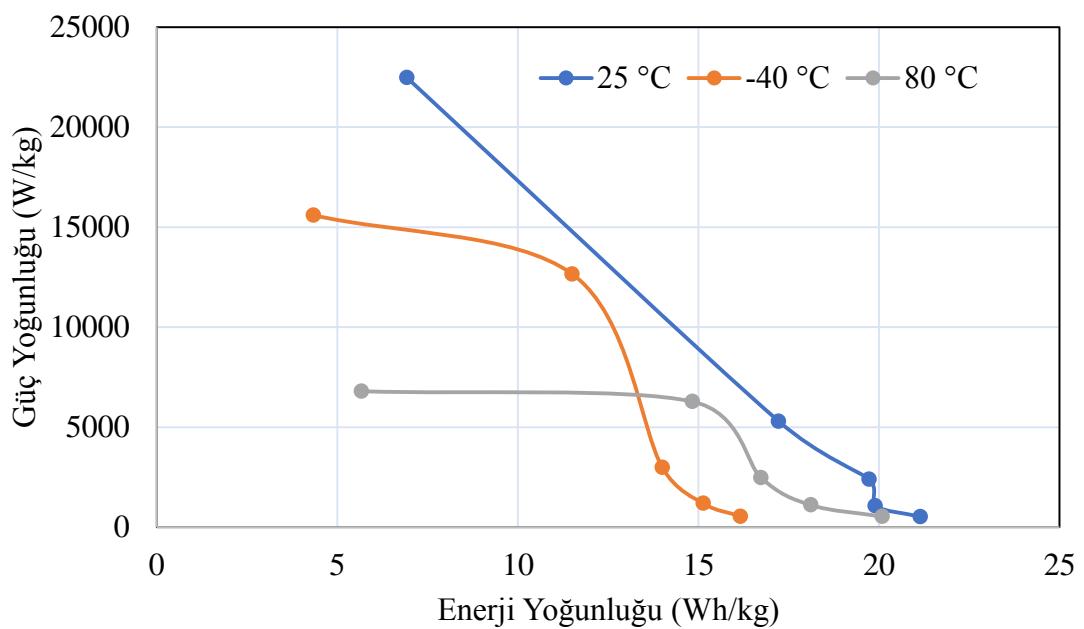
Şekil 5.37 Farklı elektrolit kullanılan süperkapasitörlerin -40 °C'de döngü sayısına karşılık spesifik kapasitans değişimi karşılaştırması



Şekil 5.38 Farklı elektrolit kullanılan süperkapasitörlerin 80 °C'de döngü sayısına karşılık spesifik kapasitans değişimi karşılaştırması

En düşük kararlılık Elektrolit4 kullanılan süperkapasitörde gözlemlenmiştir. Elektrolitler elde edilen sonuçlar doğrultusunda değerlendirildiğinde, üç sıcaklıklardaki performansları Elektrolit2>Elektrolit3>Elektrolit1>Elektrolit4 şeklinde sıralanmaktadır. CCCD analizlerinden elde edilen bütün spesifik kapasitans değerleri Ek1'de verilmiştir.

Üç sıcaklık uygulamalarına en uygun elektrolit olduğuna karar verilen Elektrolit2 farklı akım yoğunluklarında (0,25 A/g, 0,50 A/g, 1 A/g, 2 A/g, 5 A/g) şarj edilerek, enerji ve güç yoğunlukları hesaplanmıştır (10 ve 20 A/g akım yoğunluklarında veri alınamamıştır). Elde edilen veriler kullanılarak Ragon grafiği çizilmiştir (Şekil 5.39). İncelenen üç sıcaklıkta da akım yoğunluğu arttıkça güç yoğunluğunun arttığı, enerji yoğunluğunun azaldığı gözlemlenmiştir.



Şekil 5.39 Elektrolit2 kullanılarak hazırlanan süperkapasitörlerin 25 °C, -40 °C ve 80 °C'de, farklı akım yoğunluklarında (0,25 A/g, 0,50 A/g, 1 A/g, 2 A/g, 5 A/g) şarj/deşarj verilerine göre Ragon grafiği

6. TARTIŞMA ve YORUM

Bu yüksek lisans çalışmasında ticari olarak temin edilmiş aktif karbona 400 °C, 600 °C ve 800 °C sıcaklıklarda ıslık işlem uygulanarak yüzeydeki oksijenli gruplar uzaklaştırılmıştır, FTIR, TGA ve XPS analizleri ile oksijenli grupların uzaklaştırıldığı kanıtlanmıştır. Hazırlanan süperkapasitör örneklerinin empedanslarının karşılaştırılabilmesi için EDLC cihazı için eşdeğer elektrik devresi modeli tanımlanmıştır, bu model deneysel sonuçlar ile uyum sağlamıştır. EIS analizlerinden elde edilen Nyquist grafikleri ve model simülasyonundan elde edilen dirençler ve CV analizleri incelenerek süperkapasitör uygulaması için en uygun aktif karbon belirlenmiştir. En düşük direnç gösteren 800 °C'de ıslık işlem görmüş aktif karbon kullanılarak elektrotlar hazırlanmıştır. Laboratuvar ortamında sentezlenen trietilamonyum tetrafloroborata NMR analizi yapılarak sentezin başarıyla gerçekleştiği kanıtlanmıştır. Süperkapasitör paketleri 1 M Et₄NBF₄/PC (Elektrolit1), 1 M PYR₁₄TFSI/PC (Elektrolit2), 1 M PYR₁₃TFSI/PC (Elektrolit3) ve 1 M Et₃NHBF₄/PC (Elektrolit4) kullanılarak hazırlanmıştır ve elektrokimyasal performansları incelenmiştir. Çalışmada aynı zamanda organik elektrolitin (1 M Et₄NBF₄/PC) iyonik sıvı/organik çözücü elektrolitler ile karşılaştırması yapılmıştır.

Elektrokimyasal performans analizleri 4 cm² yüzey alanına sahip elektrotlar kullanılarak yapılmıştır. Karşılaşılan dirençler, büyük ölçek kaynaklı olabilecek dirençler göz önünde bulundurularak değerlendirilmiştir ve bütün birimlerin el işçiliği ile hazırlanmasından kaynaklanan tekrarlanabilirlik ve safsızlık sorunları da göz önünde bulundurulmuştur.

Elektrokimyasal performans testleri laboratuvar ortamında sentezlenen Et₃NHBF₄'ün organik çözücü ile süperkapasitör elektroliti olarak kullanılabeceğini göstermiştir. Sentez sonrası uzaklaştırılamayan su artığından kaynaklandığı düşünülen kararsızlıklar görülmüştür, ancak 5000 döngü sonunda 25 °C, -40 °C ve 80°C'de sırasıyla kapasitansın % 70, % 80 ve % 60'ını koruyabilmiştir. Sulu ortamda sentezlenen bu elektrolitin suyun tamamen uzaklaştırılmasıyla yüksek performans sağlayacak bir elektrolit olabileceği değerlendirilmektedir.

Organik elektrolit olan 1 M Et₄NBF₄/PC (Elektrolit1) kullanılan süperkapasitör 5000 döngü sonunda, 25 °C'de kapasitansını yaklaşık % 70 oranında korurken, 80 °C'de yaklaşık % 80 oranında koruyabilmıştır. Uç sıcaklık olan -40 °C ise ilk 1000 döngüde % 5 kapasitans artışı gösterirken, 5000 döngü sonunda kapasitansın % 80'ini koruyabilmıştır. İyonik sıvı kullanılan 1 M PYR₁₄TFSI/PC (Elektrolit2), 1 M PYR₁₃TFSI/PC (Elektrolit3) elektrolitler ile hazırlanan süperkapasitörler % 80'in üstünde kararlılık göstererek uç sıcaklık uygulamalarında organik elektrolitlere göre daha yüksek performans sağlayacaklarını göstermişlerdir.

Elektrolit2 kullanılarak hazırlanan süperkapasitöre farklı akım yoğunluklarında (0.25, 0.5, 1, 2, 5, 10, 20 A/g) şarj/deşarj yapılmıştır. 10 ve 20 A/g akım yoğunluklarında veri alınamamıştır. Bu nedenle 0.25, 0.5, 1, 2, 5 A/g akım yoğunlukları ile yapılan analizlerden elde edilen veriler kullanılarak enerji ve güç yoğunlukları hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar kullanılarak Ragon diyagramı çizilmiştir. Akım yoğunluğu arttıkça güç yoğunluğunun arttığı, enerji yoğunluğunun azaldığı gözlemlenmiştir.

Elde edilen kapasitans değerleri çok yüksek olmamakla birlikte umut vermektedir. Normal koşullarda iyonik sıvıların kuru hava şartlarında kullanılması önerilmektedir. Hazırlanan süperkapasitör paketleri kuru hava şartlarında hazırlanlığında daha yüksek kapasitanlar elde edilebileceği ön görülmektedir. Bunun yanı sıra paketleme işleminde vakumun daha etkili bir şekilde uygulanması süperkapasitörde oksijen kaynaklı dirençleri ortadan kaldırarak kapasitansı artttıracağı düşünülmektedir. Elektrot hazırlama ve paketleme işlemlerinin el deðmeden ekipmanlar yardımı ile gerçekleştirilmesinin performası önemli ölçüde iyileştirileceği öngörülmektedir.

Elektrolit ve paketleme koşullarının yanı sıra odun bazlı ticari aktif karbon yerine kömür bazlı aktif karbon kullanılarak iletkenliğin artırılabilceği ve böylece kapasitans değerlerinin artırılabilceği öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

- Abraham, KM., Jiang, Z, and Carroll, B. 1997. Highly conductive PEO-like polymer electrolytes. *Chem Mater* 9:1978–1988
- Anouti, M. and Timperman, L. 2013. A pyrrolidinium nitrate protic ionic liquid-based electrolyte for very low-temperature electrical double-layer capacitors. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(17), 6539-6548.
- Aria, A.I., Guittet, M. and Gharib, M. 2013. Use of vertically aligned carbon nanotubes for electrochemical double-layer capacitors, in: J.E. Morris, K. Iniewski (Eds.), Nanoelectronic device applications handbook, CRC Press, Taylor & Francis, Boca Raton, FL, pp. 445-456
- Armand, M., Endres, F., MacFarlane, D. R., Ohno, H. and Scrosati, B. 2011. Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. In Materials For Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group (pp. 129-137).
- Aurbach, D. and Gottlieb, H. 1989. The electrochemical-behavior of selected polar aromatic systems. *Electrochim Acta* 34:141–156.
- Balcı, M. 2000. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi.
- Beguin, F. and Fraqckowiak, E. 2013. Supercapacitors Materials, Systems, and Applications. Germany, 10, 69-73.
- Brandon, E. J., West, W. C., Smart, M. C., Whitcanack, L.D. and Plett, G. A. 2007. Extending the low temperature operational limit of double-layer capacitors. *Journal of Power Sources*, 170(1), 225-232.
- Campana, F. P., Hahn, M., Foelske, A., Ruch, P., Kötz, R. and Siegenthaler, H. 2006. Intercalation into and film formation on pyrolytic graphite in a supercapacitor-type electrolyte (C₂H₅)₄NBF₄/propylene carbonate. *Electrochemistry communications*, 8(8), 1363-1368.
- Cazorla-Amorós, D., Lozano-Castelló, D., Morallón, E., Bleda-Martínez, M. J., Linares-Solano, A. and Shiraishi, S. 2010. Measuring cycle efficiency and capacitance of chemically activated carbons in propylene carbonate. *Carbon*, 48(5), 1451-1456.

- Conway, B.E. 2013. Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications. Springer Science & Business Media.
- Chalk SG, Miller JE 2006. Key challenges and recent progress in batteries, fuel cells, and hydrogen storage for clean energy systems. *J Power Sources* 159:73–80
- Chatterjee J, Liu T, Wang B et al 2010. Highly conductive PVA organogel electrolytes for applications of lithium batteries and electrochemical capacitors. *Solid State Ionics* 181: 531–535
- Dagousset, L., Pognon, G., Nguyen, G. T., Vidal, F., Jus, S. and Aubert, P. H. 2017. Electrochemical characterisations and ageing of ionic liquid/ γ -butyrolactone mixtures as electrolytes for supercapacitor applications over a wide temperature range. *Journal of Power Sources*, 359, 242-249.
- Galiński, M., Lewandowski, A. and Stępnik, I. 2006. Ionic liquids as electrolytes. *Electrochimica acta*, 51(26), 5567-5580.
- Harrop P, Gonzalez F, Zhitomirsky V (2014) Electrochemical double layer supercapacitors: supercapacitors 2014–2024. IdTechEx
- Hsi, H., Horng, R.S., Pan, T., Lee, S. 2011. Preparation of Activated Carbons from Raw and Biotreated Agricultural Residues for Removal of Volatile Organic Compounds, *J. Air Waste Manag. Assoc.* 61, 543-551.
- Kang, J., Wen, J., Jayaram, S. H., Yu, A., & Wang, X. (2013). Development of an equivalent circuit model for electrochemical double layer capacitors (EDLCs) with distinct electrolytes. *Electrochimica Acta*, 115, 587-598.
- Kang, J., Jayaram, S. H., Rawlins, J., & Wen, J. (2014). Characterization of thermal behaviors of electrochemical double layer capacitors (EDLCs) with aqueous and organic electrolytes. *Electrochimica Acta*, 144, 200-210.
- Kang, J., Atashin, S., Jayaram, S. H., & Wen, J. Z. (2017). Frequency and temperature dependent electrochemical characteristics of carbon-based electrodes made of commercialized activated carbon, graphene and single-walled carbon nanotube. *Carbon*, 111, 338-349.
- Kötz, R., Hahn, M., & Gallay, R. (2006). Temperature behavior and impedance fundamentals of supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 154(2), 550-555.

- Leyva-García, S., Lozano-Castelló, D., Morallón, E., Vogl, T., Schütter, C., Passerini, S., ... & Cazorla-Amorós, D. (2016). Electrochemical performance of a superporous activated carbon in ionic liquid-based electrolytes. *Journal of Power Sources*, 336, 419-426.
- Lin, R., Taberna, P. L., Fantini, S., Presser, V., Pérez, C. R., Malbosc, F., ... & Simon, P. 2011. Capacitive energy storage from– 50 to 100 C using an ionic liquid electrolyte. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(19), 2396-2401.
- Lladó, J., Lao-Luque, C., Ruiz, B., Fuente, E., Solé-Sardans, M., Dorado, A.D., 2015. Role of activated carbon properties in atrazine and paracetamol adsorption equilibrium and kinetics. *Process Saf. Environ. Protect.* 95, 51–59.
- Maton C, De Vos N, Stevens CV (2013) Ionic liquid thermal stabilities: decomposition mechanisms and analysis tools. *Chem Soc Rev* 42:5963–5977
- Molina-Sabio, M., & Rodriguez-Reinoso, F. (2004). Role of chemical activation in the development of carbon porosity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 241(1-3), 15-25.
- McCarthy, B. D., Martin, D. J., Rountree, E. S., Ullman, A. C., & Dempsey, J. L. (2014). Electrochemical Reduction of Brønsted Acids by Glassy Carbon in Acetonitrile□ Implications for Electrocatalytic Hydrogen Evolution. *Inorganic chemistry*, 53(16), 8350-8361.
- Pandolfo, A. G., & Hollenkamp, A. F. (2006). Carbon properties and their role in supercapacitors. *Journal of power sources*, 157(1), 11-27.
- Perricone E, Chamas M, Lepretre JC et al (2013) Safe and performant electrolytes for supercapacitor. Investigation of esters/carbonate mixtures. *J Power Sources* 239:217–224
- Pohlmann, S., Ramirez-Castro, C., & Balducci, A. (2015). The influence of conductive salt ion selection on EDLC electrolyte characteristics and carbon-electrolyte interaction. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(5), A5020-A5030.
- A.M. Puzy, O.I. Poddubnaya, A. Martinez-Alonso, F. Suarez-Garcia, J.M.D.Tascon, Surface chemistry of phosphorus containing carbons of lignocellulosicorigin, *Carbon* 43 (2005) 2857–2868.

Rajendran S, Sivakumar M, Subadevi R (2004) Investigations on the effect of various plasticizers in PVA-PMMA solid polymer blend electrolytes. Mater Lett 58:641–649

Ruiz, V., Huynh, T., Sivakkumar, S. R., & Pandolfo, A. G. 2012. Ionic liquid-solvent mixtures as supercapacitor electrolytes for extreme temperature operation. RSC Advances, 2(13), 5591-5598.

Shimamoto, K., Tadanaga, K., & Tatsumisago, M. 2013. All-solid-state electrochemical capacitors using MnO₂/carbon nanotube composite electrode. *Electrochimica acta*, 109, 651-655.

Sun, X., Zhang, X., Zhang, H., Huang, B., & Ma, Y. (2013). Application of a novel binder for activated carbon-based electrical double layer capacitors with nonaqueous electrolytes. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 17(7), 2035-2042.

Tai, F.C., Lee, S., Wei, C.H., Tyan, S.L. 2006. Correlation between ID/IG Ratio from visible raman spectra and sp²/sp³ ratio from XPS spectra of annealed hydrogenated DLC Film, Mater. Trans. 47, 1847-1852.

Tascón, J.M.D. 2012. Novel carbon adsorbents, Elsevier, Amsterdam.

Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K.S., 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC technical report). Pure Appl. Chem. 87 (9–10), 1051–1069.

Timperman, L., Galiano, H., Lemordant, D., & Anouti, M. 2011. Phosphonium-based protic ionic liquid as electrolyte for carbon-based supercapacitors. *Electrochemistry Communications*, 13(10), 1112-1115.

Varzi, A., Schütter, C., Krümmacher, J., Raccichini, R., Wolff, C., Kim, G. T., ... & Balducci, A. (2016). A 4 Farad high energy electrochemical double layer capacitor prototype operating at 3.2 V (IES prototype). *Journal of Power Sources*, 326, 162-169.

Vila J, Varela LM, Cabeza O (2007) Cation and anion sizes influence in the temperature dependence of the electrical conductivity in nine imidazolium based ionic liquids. *Electrochim Acta* 52:7413–7417

- Wang, G., Zhang, L., & Zhang, J. 2012. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews*, 41(2), 797-828.
- Winter, M., & Brodd, R. J. 2004. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?
- Wang, C., Guo, L., Li, H., Wang, Y., Weng, J., & Wu, L. (2006). Preparation of simple ammonium ionic liquids and their application in the cracking of dialkoxypyropes. *Green chemistry*, 8(7), 603-607.
- Wang QS, Ping P, Zhao XJ et al (2012) Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery. *J Power Sources* 208:210–224
- Yagmur, E., Tunc, M. S., Banford, A., & Aktas, Z. (2013). Preparation of activated carbon from autohydrolysed mixed southern hardwood. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 104, 470-478.
- Yu, G., Xie, X., Pani L., Bao, Z. and Cui, Y. 2013. Hybrid nanostructured materials for high-performmance electrochemical capacitors. *Nano Energy*, 2, 213-234.
- Zhang, L. L., & Zhao, X. S. (2009). Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chemical Society Reviews*, 38(9), 2520-2531.
- Zhang, S., & Pan, N. (2015). Supercapacitors performance evaluation. *Advanced Energy Materials*, 5(6), 1401401
- Zhang, J., & Zhao, X. S. (2012). On the configuration of supercapacitors for maximizing electrochemical performance. *ChemSusChem*, 5(5), 818-841.
- Zhong, C., Deng, Y., Hu, W., Qiao, J., Zhang, L., & Zhang, J. 2015. A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews*, 44(21), 7484-7539.
- Zhu, M., Weber, C. J., Yang, Y., Konuma, M., Starke, U., Kern, K., Bittner, A. M. 2008. Chemical and electrochemical ageing of carbon materials used in supercapacitor electrodes. *Carbon*. 46(14), 1829-1840.
- Zielke, U., Hüttinger, K.J., Hoffman, W.P., 1996. Surface-oxidized carbon fibers: I. Surface structure and chemistry. *Carbon* 34 (8), 983–998.

Xiong GP, Meng CZ, Reifenberger RG et al (2014) A review of graphene-based electrochemical microsupercapacitors. *Electroanalysis* 26:30–51

Xiong, G., Kundu, A., & Fisher, T. S. 2015. Thermal effects in supercapacitors (pp. 71-114). Springer International Publishing.

EK 1. CV ve CCCD Analizlerinden Elde Edilen Spesifik Kapasitans Değerleri

Elektrolit	Sıcaklık	CV		GCD		
		Tarama Hızı(mV/s)	Spesifik Kapasitans(F/g)	Akım Yoğunluğu (A/g)	Döngü Sayısı	Spesifik Kapasitans(F/g)
Elektrolit1	25°C	5	21,19	1	1	34,62
		10	24,58	2	1	30,73
		50	29,34	2	1000	25,87
		100	29,04	2	5000	20,46
	-40°C	5	29,43	1	1	26,43
		10	28,64	2	1	20,4
		50	24,2	2	1000	21,5
		100	19,83	2	5000	15,79
	80°C	5	26,92	1	1	33,7
		10	28,27	2	1	26,79
		50	28,63	2	1000	20,53
		100	26,77	2	5000	20,55
Elektrolit2	25°C	5	24,02	1	1	33,13
		10	26,48	2	1	27,34
		50	30,8	2	1000	31,08
		100	30,46	2	5000	29,03
	-40°C	5	28,93	1	1	27,28
		10	28,18	2	1	24,07
		50	24,51	2	1000	23,14
		100	20,89	2	5000	21,32
	80°C	5	26,62	1	1	38,41
		10	27,01	2	1	30,16
		50	32,51	2	1000	26,94
		100	32,02	2	5000	26,4
Elektrolit3	25°C	5	23,9	1	1	33,94
		10	26,72	2	1	30,97
		50	31,15	2	1000	30,57
		100	30,86	2	5000	19,72
	-40°C	5	26,18	1	1	26,63
		10	25,39	2	1	18,83
		50	22,48	2	1000	18,11
		100	19,59	2	5000	17,61
	80°C	5	23,6	1	1	40,4
		10	27,9	2	1	32,22
		50	33,85	2	1000	30,7
		100	33,11	2	5000	27
Elektrolit4	25°C	5	30,1	1	1	43,5
		10	32,1	2	1	36,16
		50	36,04	2	1000	31,31
		100	35,07	2	5000	25,45
	-40°C	5	36,16	1	1	36,62
		10	34,77	2	1	29,74
		50	30,8	2	1000	26,47
		100	26,82	2	5000	23,47
	80°C	5	37,64	1	1	43,44
		10	35,02	2	1	32,15
		50	31,8	2	1000	14,41
		100	29,13	2	5000	18,28

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ezgi YURTTAŞ

Doğum Yeri : Ankara

Doğum Tarihi : 08 Haziran 1992

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Ufuk Arslan Lisesi (2006)

Lisans : Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği
(2015)

Yüksek Lisans: Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği
Anabilim Dalı (Eylül 2016 – Haziran 2019)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

AKANA Mühendislik (2016 – Devam eden)