

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TİTANYUM ESASLI NANOKOMPOZİTLERLE YÜKSEK PERFORMANSLI
ENERJİ DEPOLAMA UYGULAMALARI**



YÜKSEK LİSANS TEZİ

Muhammet Ebubekir TORBALI

Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı

OCAK 2019

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TİTANYUM ESASLI NANOKOMPOZİTLERLE YÜKSEK PERFORMANSLI
ENERJİ DEPOLAMA UYGULAMALARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Muhammet Ebubekir TORBALI
(171083507)**

Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ece ÜNÜR YILMAZ

OCAK 2019

BTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 171083507 numaralı Yüksek Lisans öğrencisi Muhammet Ebubekir TORBALI, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "TİTANYUM ESASLI NANOKOMPOZİTLERLE YÜKSEK PERFORMANSLI ENERJİ DEPOLAMA UYGULAMALARI" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Ece ÜNÜR YILMAZ**
Bursa Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Ali KARA**
Uludağ Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Tayfun TANBAY
Bursa Teknik Üniversitesi

Savunma Tarihi : 25.01.2019

FBE Müdürü : **Doç. Dr. Murat ERTAŞ**
Bursa Teknik Üniversitesi /...../.....

İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı:

İmzası :





Eşime,

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında sürekli bir gelişim içerisinde olan teknolojiyle beraber artan enerji ihtiyacını karşılamaya yönelik yapılan çalışmalara katkı sağlamak amacıyla enerji depolama teknolojileri incelenmiş, süperkapasitör teknolojisi ve malzemeleri araştırılmıştır.

Öncelikle tez konumu seçerken ve sonrasındaki süreçlerde her türlü bilgi ve tecrübesini benimle paylaşan ve bana yol gösteren tez danışmanım Doç. Dr. Ece ÜNÜR YILMAZ' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca çalışmalarım süresince maddi ve manevi desteklerini her daim hissettiğim çalışma arkadaşlarım Sevde Aydoğdu ve Neriman Sinan' a, bilhassa eşime ve aileme teşekkürü ve minneti borç bilirim.

Ocak 2019

Muhammet Ebubekir Torbalı

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vi
KISALTMALAR	viii
SEMBOLLER	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET	xii
SUMMARY	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ.....	4
2.1 Süperkapasitör Çalışma Mekanizmaları.....	5
2.1.1 Elektrik çift tabaka kapasitörler (EDLC).....	5
2.1.2 Psödokapasitörler.....	8
2.2 Elektrot Malzemeleri.....	9
2.2.1 EDLC karbonlar.....	9
2.2.2 Psödokapasitif Metal Oksitler.....	11
2.2.3 Psödokapasitif Polimerler.....	13
2.2.4 Kompozitler.....	14
2.2.4.1 Titanyum dioksit kompozitleri.....	15
2.2.4.2 TiO ₂ /Karbon kompozitleri.....	15
2.2.4.3 TiO ₂ /Karbon/Polimer Kompozitleri.....	16
2.3 Çalışmanın Amacı.....	17
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	18
3.1 TiO ₂ Nanokompozitlerin Sentezi Ve Karakterizasyonu.....	18
3.1.1 Hidrotermal karbonizasyon ile TiO ₂ /C nanokompozit sentezi.....	18
3.1.2 TiO ₂ /C/Polimer nanokompozit sentezi.....	19
3.2 Malzeme Karakterizasyonu.....	20
3.2.1 Fiziksel karakterizasyon teknikleri.....	20
3.2.1.2 X-ışını kırınım analizi (XRD).....	20
3.2.1.3 Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	21
3.2.1.4 Geçirimli elektron mikroskobu (TEM).....	22
3.2.1.5 Yüzey alanı ölçüm analizi.....	23
3.2.1.6 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR).....	23
3.2.1.7 Elementel analiz.....	24
3.2.2 Elektrokimyasal karakterizasyon	24
3.2.2.1 Döngülü(Cyclic) voltametri.....	24
3.2.2.2 Galvanostatik şarj-deşarj.....	25
3.2.2.3 Cycle stabilite testi.....	25
3.2.2.4 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS).....	25
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	27

5.SONUÇ VE ÖNERİLER.....	37
KAYNAKLAR.....	38
ÖZGEÇMİŞ.....	45



KISALTMALAR

BET	: Brunauer, Emmett, Teller
C	: Carbon
CV	: Cyclic voltammetry
DI	: Deionized
EDL	: Electric double layer
EDLC	: Electric double layer capacitor
ESR	: Equivalent series resistance
FTIR	: Fourier transform infrared spectroscopy
GCD	: Galvanostatic charge-discharge
HC	: Hydrochar
HS	: Hazelnut shell
IEA	: International Energy Agency
IUPAC	: International Union of Pure and Applied Chemistry
PC	: Pseudocapacitor
PEDOT:PSS	: Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)
SC	: Supercapacitor
SEM	: Scanning electron microscopy
TiO₂	: Titanium Dioxide
TEM	: Transmission electron microscopy
XRD	: X-ray diffractometer

SEMBOLLER

A	: Elektrot yüzey alanı
C	: Kapasitans
dQ	: Yük değişimi
dV	: Potansiyel fark
ϵ	: Dielektrik sabiti
E	: Enerji
P	: Güç
R	: Eşdeğer seri direnç
V	: Potansiyel (Gerilim)

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Bazı elektrolitler ve çözücü içerisindeki elektriksel iletkenlikleri..	7
Çizelge 2.2 : Polimerlerin elektriksel iletkenlikleri.....	14
Çizelge 4.1 : Elemental analiz bulguları (%O=100-(C+H+N+kül).	27
Çizelge 4.2 : BET yüzey alanı değerleri ve ortalama gözenek büyüklükleri.....	30
Çizelge 4.3 : GCD verilerinden elde edilen spesifik kapasitans değerleri.....	34



ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1 : Ragon diyagramı.....	2
Şekil 2.1 : EDL Kapasitörün temel bileşenleri.....	5
Şekil 2.2 : Psödokapasitif mekanizma.....	8
Şekil 2.3 : Grafen ve karbon nanotüp yapıları.....	11
Şekil 2.4 : TiO ₂ fazlarının kristal yapıları.....	13
Şekil 3.1 : Hidrotermal yöntem.....	19
Şekil 3.2 : Polimer katkıli nanokompozitlerin üretim şeması.....	19
Şekil 3.3 : X ışını diffraktometresinin çalışması.....	21
Şekil 3.4 : TEM görüntüsü oluşumu.....	22
Şekil 4.1 : TiO ₂ /C XRD analiz sonuçları.....	28
Şekil 4.2 : TiO ₂ /C/PEDOT:PSS kompozit malzemesi için XRD sonuçları.....	28
Şekil 4.3 : Numunelerin SEM görüntüleri: (a) ve (b) TiO ₂ /C, (c) ve (d) TiO ₂ /C/PEDOT:PSS.....	29
Şekil 4.4 : TEM görüntüleri: (a), (b) ve (c) TiO ₂ /C, (d) ve (e) TiO ₂ /C/PEDOT:PSS.....	30
Şekil 4.5 : Adsorbsiyon izotermi ve gözenek boyutu dağılımları: (a) Piroliz edilmiş HC adsorbsiyon izotermi, (b) Piroliz edilmiş HC gözenek boyutu dağılımı, (c) TiO ₂ /C adsorbsiyon izotermi, (d) TiO ₂ /C gözenek boyutu dağılımı, (e) TiO ₂ /C/PEDOT:PSS adsorbsiyon izotermi, (f) TiO ₂ /C/PEDOT:PSS gözenek boyutu dağılım.....	31
Şekil 4.6 : FTIR bulguları.....	32
Şekil 4.7 : Paslanmaz çelik elektrodun kapasitif etkisi.....	33
Şekil 4.8 : CV eğrileri. (a) TiO ₂ , (b) TiO ₂ /C/PEDOT:PSS.....	33
Şekil 4.9 : GCD eğrileri. (a) TiO ₂ , (b) TiO ₂ /C/PEDOT:PSS.....	34
Şekil 4.10 : Çevrim kararlılık testi.....	35
Şekil 4.11 : Nyquist Grafikleri.....	35

TİTANYUM ESASLI NANOKOMPOZİTLERLE YÜKSEK PERFORMANSLI ENERJİ DEPOLAMA UYGULAMALARI

ÖZET

Bu tez çalışmasında; anataz fazındaki titanyum dioksit (TiO_2), biyokütle kaynaklı aktif karbon ve iletken polimerden oluşan nanokompozit malzeme sentezlenmiş ve elde edilen malzeme süperkapasitör elektrot malzemesi olarak kullanılmıştır. Basit ve çevre dostu bir metot olan hidrotermal karbonizasyon yöntemiyle tek adımda titanyum dioksit parçacıkları biyokütle kaynaklı aktif karbonla kaplanmış, daha sonra kompozit malzeme piroliz işlemine tabi tutulmuştur. Piroliz işlemi ile yapıdaki hidroksil grupları bozularak oksijen içeriği düşürülmüş ve karbon içeriğinin artması sağlanmıştır. Yapıdaki karbon içeriğinin artması sonucunda titanyum dioksitin mekanik özellikleri iyileştirilmeye çalışılmıştır. Sentezlenen nanokompozit malzemenin elektriksel iletkenliğini artırmak için PEDOT:PSS katkısı yapılmış, böylece TiO_2 'nin sahip olduğu geniş bant aralığının olumsuz etkisi azaltılmaya çalışılmıştır. Sentezlenen malzemelerin elementel analizleri ile bileşenleri tespit edilmiştir. XRD analizi ısıl işlemler ve polimer kaplama sonrasında TiO_2 'nin anataz fazında herhangi bir değişim olmadığını göstermiştir. SEM ve TEM görüntüleri ile malzemenin topografik ve morfolojik analizleri yapılmış, küresel şekle sahip, ince bir karbon ve polimer tabakası ile kaplanmış kristal nanoparçacıklar gözlenmiştir. TGA analizi ile uygulanan termal işleme karşılık malzemelerin kütleli kararlılıkları incelenmiş, FTIR analizleri ile atomik bağ yapıları araştırılmıştır. Sentezlenen malzemelerin spesifik yüzey alanları ve gözenek boyutu dağılımları sırası ile BET ve DFT metotları kullanılarak belirlenmiştir. $\text{TiO}_2/\text{C}/\text{PEDOT:PSS}$ nanokompozitin mezogözenekli yapıya ve $102,3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ spesifik yüzey alanına sahip olduğu görülmüştür. Fiziksel karakterizasyonların ardından malzemelerin elektrokimyasal performansları üçlü elektrot konfigürasyonu kullanılarak 0-1 V (vs. Ag/AgCl) potansiyel aralığında 1M H_2SO_4 sulu çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir. $\text{TiO}_2/\text{C}/\text{PEDOT:PSS}$ üçlü kompozit malzeme bileşenlerinin oluşturduğu sinerjik etki ile $0,25 \text{ Ag}^{-1}$ akım yoğunluğunda $189,4 \text{ Fg}^{-1}$ yüksek spesifik kapasitans göstermiştir. Bu değer, literatürde TiO_2 ve PEDOT:PSS' in süperkapasitör elektrot malzemesi olarak birlikte kullanıldığı çalışmalardan elde edilen sonuçların üzerindedir. Ayrıca üçlü kompozit malzeme 1500 şarj-deşarj çevrimi sonrası sahip olduğu kapasitansın %98'ini korumuş ve yüksek elektrokimyasal kararlılık elde edilmiştir. Sonuç olarak, bileşenlerinin öne çıkan özelliklerini bir araya getirerek hazırlanan üçlü kompozit malzeme enerji depolama çalışmaları açısından ümit vaat eden sonuçlar göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Titanyum dioksit, PEDOT:PSS, biyokütle, süperkapasitör, nanokompozit, hidrotermal karbonizasyon.

HIGH PERFORMANCE ENERGY STORAGE APPLICATIONS WITH TITANIUM BASED NANOCOMPOSITES

SUMMARY

In this work, the nanocomposite material consisting of biomass-derived activated carbon, titanium dioxide (anatase phase) and conductive polymer was prepared and tested as a supercapacitor electrode material. TiO₂ nanoparticles were coated by biomass-derived activated carbon via a simple, environmentally friendly and one-step hydrothermal carbonization method. Successive pyrolysis process increased the carbon content of the material by degradation of hydroxyl groups. As a result of increasing carbon content in the structure, the mechanical properties of titanium dioxide have been improved. PEDOT:PSS coating was applied to reduce the wide band gap of anatase TiO₂ and thus improve the electrical conductivity of the synthesized composite material. Chemical compositions of the synthesized materials were determined by elemental analysis. XRD patterns showed that the anatase phase of TiO₂ was maintained after the heat treatments and the polymer coating. The crystalline spherical nanoparticles with a thin carbon layer were observed from SEM and TEM images. The thermal stabilities of the materials were investigated by TGA analysis. FTIR analyses were used to investigate chemical bonding. The pore size distributions and the specific surface area of the synthesized materials were calculated by the DFT and BET method, respectively. The TiO₂/C/PEDOT:PSS ternary composite showed a mesoporous structure with a surface area of 102,3 m²g⁻¹. The electrochemical properties of the TiO₂/C/PEDOT:PSS composite was investigated by using a three-electrode cell configuration at the potential range of 0 to 1 V (vs. Ag/AgCl) in 1M H₂SO₄ aqueous electrolyte. The TiO₂/C/PEDOT:PSS ternary composite electrode showed a high specific capacitance of 189.4 Fg⁻¹ at a current density of 0.25 Ag⁻¹ due to the synergistic effect of its components. The capacitance is higher than the previously reported values for TiO₂ and PEDOT:PSS-based nanocomposites. In addition, TiO₂/C/PEDOT: PSS ternary composite material showed 98% capacitance retention and high electrochemical stability after 1500 cycles. As a result, the composite material showed promising results for energy storage applications.

Keywords: Titanium dioxide, PEDOT:PSS, biomass, supercapacitor, nanocomposite, hydrothermal carbonization

1. GİRİŞ

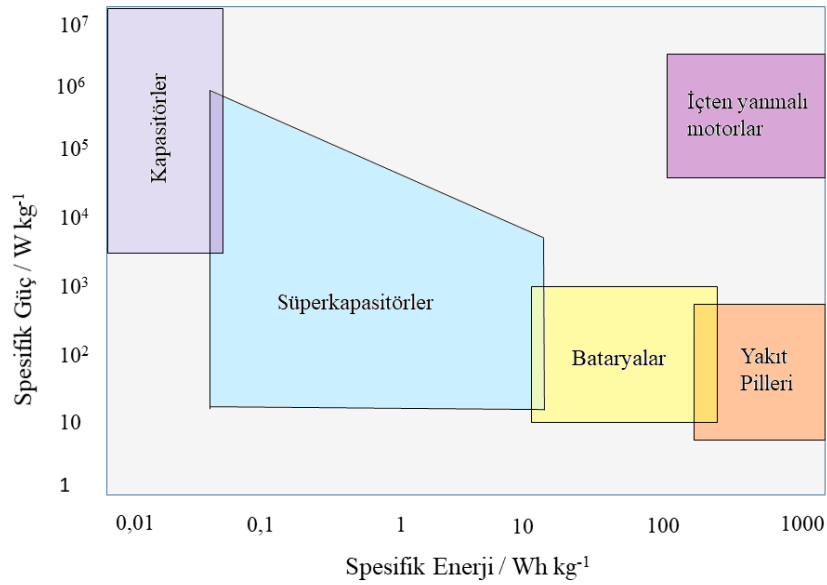
Bireysel ve toplumsal hayat kalitesinin bir göstergesi haline gelen enerji ihtiyacı devletlerin politikalarına ve dünya siyasetine önemli ölçüde yön vermeye başlamıştır. Dünya genelinde süregelen politikaların ve yatırımların odak noktasında; enerji talebi, enerji üretimi ve dönüşümü, çevre dostu ve temiz enerji kaynakları arayışı, enerji bağımsızlığı ve güvenliği gibi enerji temelli etkenler bulunmaktadır. Teknolojinin ilerlemesiyle icat edilen birçok cihaz ve makine artık günlük olarak kullanılan ihtiyaçlar haline almıştır. Teknolojik gelişmelerle paralel olarak enerji kaynakları da sürekli değişim ve dönüşüm içerisindedir. Buhar gücüyle çalışan makinelerin icadından bu yana temel enerji kaynağı olarak kullanılan fosil yakıtların ortaya çıkardığı sorunlar, zamanla insan hayatına ve çevresine duyarlı, zararsız enerji kaynaklarını zorunlu kılmıştır.

Dünya genelinde elektrik enerjisi üretimi 2016 yılında 25 082 TWh seviyesine ulaşmış ve 1974 yılından bu yana yıllık ortalama %3,3 artış göstermiştir. Uluslararası Enerji Ajansının (IEA) verilerine göre 2016 yılında üretilen toplam enerjinin %65,1'i fosil yakıtlardan elde edilirken, %10,4'ü nükleer kaynaklardan ve sadece %5,6'sı rüzgar ve güneş gibi yenilenebilir kaynaklardan elde edilmiştir. Fosil yakıt kullanımı neticesinde meydana gelen hava kirliliği yılda 6,5 milyon premature (erken) ölüme sebep olmaktadır. Bu değer hava kirliliğini yüksek tansiyon, beslenme kaynaklı hastalıklar ve sigaranın ardından dördüncü büyük risk haline getirmiştir. Buna benzer tehlikeler dikkate alındığında, insanlığın enerji ihtiyacını karşılamak için alternatif enerji kaynakları ile enerji üretim ve depolama sistemlerinin geliştirilmesi önemli bir çalışma alanı haline gelmiştir.

Enerji depolama sistemleri güneş ve rüzgar gibi aralıklı çalışan yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen potansiyelin, gerekli olduğunda kullanılabilmesi için kritik rol oynarlar. Ayrıca taşınabilir elektronik cihazların, elektrikli otomobillerin, drone ve mobil telefonlar gibi cihazların enerji ihtiyacı da enerji depolama teknolojileri ile sağlanmaktadır. Enerji depolama mekanizmaları temelde enerjinin istenildiğinde kullanılmak üzere belirli bir formda depolanması prensibine dayanır. Değişken

uygulama gereksinimlerine göre enerjiyi depolama yöntemi de değişiklik göstermektedir. Bir barajda suyun biriktirilmesi enerjinin potansiyel olarak depolanması anlamına gelirken, daha portatif elektronik uygulamalar için elektrokimyasal enerji depolama uygulamaları geliştirilmiştir.

Enerji depolama mekanizmalarını birbirleriyle karşılaştırmak için spesifik enerji ve spesifik güç gibi iki önemli parametre tanımlanmıştır. Bu tanımlamalar birim kütle başına sağlanabilen enerji veya güç miktarını ifade eder. Yapılacak uygulamaya göre seçilecek enerji depolama teknolojisinin belirlenmesinde bu kavramlardan faydalanılır [1]. Şekil 1.1’ deki ragon diyagramı [2], farklı enerji depolama teknolojilerinin enerji ve güç yoğunluğu potansiyellerinin karşılaştırılması için yaygın olarak kullanılan bir grafikdir. Süperkapasitörler mevcut ticari kapasitörlerin yüksek güç performansı ile bataryaların enerji performansı arasında bir köprü oluşturma potansiyeline sahiptirler.



Şekil 1.1 : Ragon diyagramı.

Elektrokimyasal reaksiyonlar ile oluşan kimyasal enerjiyi, elektrik enerjisi şeklinde kullanma olanağı sağlayan bataryalar, elektrikli araçlardan, taşınabilir elektronik cihazlara, denizaltı ve havacılık uygulamalarına kadar çok çeşitli alanlarda en yaygın şekilde kullanılan elektrokimyasal cihazlardır. Kimyasal içerikleri ve burada gerçekleşen reaksiyonlar sebebiyle güvenli çalışabilmeleri için hacimsel bir çalışma alanı gerektirirler. Bunun belirlenmesinde batarya içerisinde depolanacak enerjinin volumetrik ve gravimetrik yoğunluğu dikkate alınacak önemli etkenlerdir. Enerji yoğunluğu ve özgül enerji olarak bilinen bu parametreler uygulamada bataryalar için

ilk seçim kriteri olarak değerlendirilebilirler. Bu açıdan bakıldığında, Li-ion teknolojisi sağladıkları 30-300 kWh/m³ enerji yoğunluğu aralığı ile batarya teknolojileri arasındaki en iyi seçenek olarak görünmektedir [3]. Küçük ölçekli uygulamalarda bataryaların daha az yer kaplayacak şekilde geliştirilmeleri önem arz etmektedir. Ayrıca bataryalar kullanımları sonucunda toksik, korozif (bromine) veya yanıcı-parlayıcı (hidrojen) bir takım çıktılar üretmektedirler. Bu tür etkileri sebebiyle bataryalar tiplerine göre özel koruma ve tedbirler gerektirirler. Yüksek güç yoğunluğuna sahip süperkapasitörler (SC) saniyeler mertebesinde şarj-deşarj olurlar ve bataryalardan çok daha uzun şarj-deşarj ömrüne sahiptirler [4,5]. SC' ler bataryalar için uygun olmayan çok düşük sıcaklıklarda yüksek güç performansı sağlayabilirler [6].



2. LİTERATÜR ÖZETİ

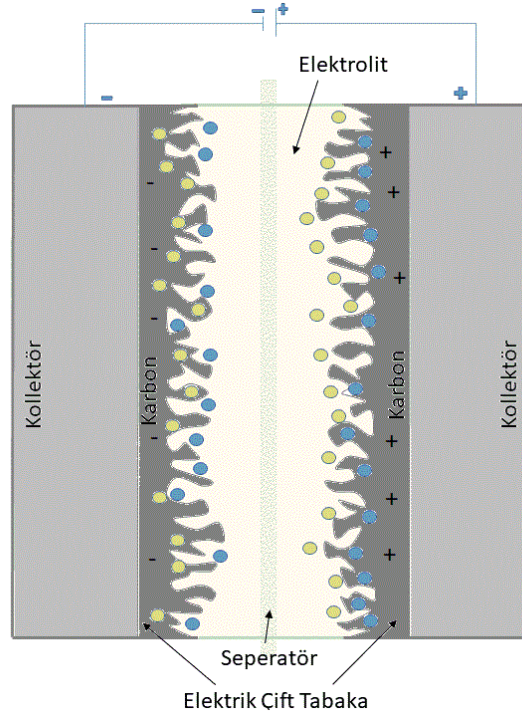
Süperkapasitörler, enerji yoğunlukları bataryalara göre düşük olmasına rağmen, çok yüksek güç yoğunluğuna ve çok kısa sürelerde tamamen şarj-deşarj olabilme kabiliyetine sahip, uzun ömürlü elektrokimyasal enerji depolama cihazlarıdır. Süperkapasitör teknolojisinin temelleri 1853 yılında elektriksel yüklerin sadece iletken levha yüzeyinde değil, aynı zamanda elektrolit ile elektrodun ara yüzeyinde depolandığını ifade eden Helmholtz' un çalışmalarına dayandırılmaktadır [7]. Hücreye uygulanan potansiyel fark ile elektronların bir dış devre üzerinden akması ve elektrolit iyonlarının oluşan potansiyel fark dolayısıyla arayüzlerde biriktirilmesi ile şarj işlemi gerçekleşmiş olur. İhtiyaç durumunda bir devreye bağlandıklarında isedeşarj süresi boyunca bir gerilim kaynağı gibi hareket ederler. Bir süperkapasitör; hücreye uygulanacak potansiyel farka imkan veren iki elektrot, elektrolit iyonlarının geçişine izin veren ancak elektrotları elektriksel temastan koruyan ayırıcı membran (seperatör) ve elektrolit olmak üzere üç temel bileşenden müteşekkildir [8].

Dielektrik kapasitör diye de isimlendirilen ilk cihazlar iki iletken plaka arasına yerleştirilmiş dielektrik malzemedan oluşmaktadır. İletken plakalar üzerinde elektrostatik olarak depolanan enerji miktarı, plakaların yüzey alanları ve dielektrik katsayısı ile doğru, aradaki dielektrik malzemenin kalınlığıyla ters orantılıdır [9]. Dielektrik malzemenin elimine edilmesi ve yüksek spesifik yüzey alanına sahip gözenekli elektrot malzemelerinin geliştirilmesiyle birlikte süperkapasitör teknolojisi yeni bir boyut kazanmıştır. Temel çalışma mekanizmalarına göre elektriksel çift tabaka kapasitörler (EDLC) ve redoks kapasitör de denilen psödokapasitörler (PC) olmak üzere iki tip süperkapasitör geliştirilmiştir. İleriki bölümlerde her iki süperkapasitör tipi için çalışma mekanizmaları, özellikleri ve kullanılan malzemeler incelenecektir.

2.1 Süperkapasitör Çalışma Mekanizmaları

2.1.1 Elektrik çift tabaka kapasitörler (EDLC)

Bir elektronik iletken ya da metalin, katı veya sıvı bir iyonik iletkenle teması sonucu; arayüzün her iki tarafında elektrostatik yük birikimi, yani elektriksel çift-tabaka oluşur. Akım, yük aktarımı ile değil, yüklerin yeniden düzenlenmesi, elektrodun polarize olması ile oluşur [10]. Bir EDLC elektrodunda, elektrolit iyonları elektrot-elektrolit arayüzünde fiziksel olarak absorbe edilmektedir. Elektrot yüzeyindeki yüklerin elektrolit içerisindeki zıt yüklü iyonlarla olan etkileşimi sonucu şarj işlemi gerçekleşir ve oluşan çift tabakada enerji depolanır. Elektronların dış bir devre üzerinden akması ve iyonların elektrolit içerisine yönelmesiyle deşarj işlemi gerçekleşmiş olur [11]. Elektrostatik yük depolama olarak bilinen bu mekanizmayı etkileyen en önemli faktör aktif elektrot malzemesinin yüzey alanıdır. İyonların erişip tutunabildikleri bu alan spesifik yüzey alanı olarak tanımlanır ve EDLC kapasitansı direkt olarak bu değerle orantılıdır. Şekil 2.1’de bir EDL kapasitörün temel bileşenleri ve elektrolit iyonlarının yüksek spesifik yüzey alanına sahip elektrot yüzeyinde elektrostatik olarak birikimi gösterilmiştir.



Şekil 2.1 : EDL Kapasitörün temel bileşenleri.

Kullanılan elektrot malzemesinin yüzey alanı ile birlikte gözenekliliği ve bu gözeneklerin boyut ve dağılımları da kapasitif performansın artırılması açısından

önemli parametrelerdir. Gözenekli yapı ve hiyerarşik gözenek dağılımı, elektrolit iyonlarının hareketine imkan sağlar ve elektrot yüzey alanını artırır [12]. Bu nedenle aktif karbonlar, karbon nanotüpler, karbon nanofiberler ve grafen gibi nanoyapılı malzemeler EDL elektrot malzemesi olarak geniş uygulama alanı bulmuştur [11]. Ayrıca kolay üretilibilme, yüksek elektriksel iletkenlik ve kimyasal kararlılık, karbon bazlı malzemelerin toplam EDL performansını yükselten diğer özellikleridir.

EDL kapasitörlerin her bir elektrodu kendi içerisinde bir kapasitör gibi çalışır. Simetrik bir hücre düşünüldüğünde, bu hücrenin toplam kapasitansı(C),

$$\frac{1}{C_{hücre}} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (2.1)$$

şeklinde her iki elektrodun kapasitansları toplanarak bulunur[13]. Her bir elektrot arayüzü için kapasitans(C_{dl}) ise,

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

formülü ile hesaplanır. Burada kullanılan ϵ_r ve ϵ_0 sırasıyla elektrolit ortamının ve vakum (boşluk) ortamının dielektrik sabitini, A elektrot yüzey alanını ifade etmektedir. Dielektrik kapasitörlerde elektrotları ayıran dielektrik malzemenin kalınlığını ifade eden d değeri, burada oluşan arayüz kalınlığını ifade eder [14]. Yine bir EDL kapasitörden elde edilebilecek enerji (E) ve güç (P)

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

$$P_{max} = \frac{V^2}{4R} \quad (2.4)$$

formülleriyle hesaplanabilir. Formüllerde kullanılan C Farad biriminden kapasitansı, V uygulanan gerilimi, R ise ohm cinsinden eşdeğer seri direnci (ESR) göstermektedir [13]. Eşdeğer seri direnç, süperkapasitörün performansını kısıtlayan bir etken olarak ortaya çıkmaktadır. ESR;

- elektrot malzemesinin elektronik direncini,
- akım toplayıcı ile aktif malzeme arasındaki arayüz direncini,
- gözeneklerden hareket eden iyonların difüzyon direncini,
- seperatör ve elektrolit ile ilgili elektronik dirençleri

içerisinde barındırır [15]. Yine denklemlerden anlaşılacağı üzere hem enerji hem de güç yoğunluğu uygulanan gerilimin karesi ile orantılı olarak değişmektedir. Bir süperkapasitör hücreye uygulanabilecek gerilimi belirleyen en önemli faktör elektrolit seçimidir. Su bazlı elektrolitler (Na_2SO_4 , H_2SO_4 , KOH vs.) genellikle yüksek iyonik iletkenlikleri [16] ve ekonomik olmaları sebebiyle kabul görmüşlerdir (Çizelge 2.1). Ancak suyun yaklaşık 1,23 V civarındaki düşük voltajlarda bozunması, sulu elektrolitte çalışan hücrelerin işletme gerilimini sınırlamıştır. Su bazlı olmayan, organik elektrolitler ise 2,5 - 3 V seviyelerine kadar hücre gerilimine imkan verirler. Organik elektrolitlerin artan voltaj aralığı performansı artırma eğilimindeyken, yüksek elektriksel dirençleri ESR yi yükseltmekte ve performanstaki artışı kısıtlamaktadır. İyonik likit (IL) elektrolitler ise sahip oldukları geniş çalışma aralığına (2,4 - 4,0 V) rağmen çok yüksek maliyetleri ve oda sıcaklığında gösterdikleri düşük iyonik mobiliteler sebebiyle ticari olarak yaygınlaşmamıştır [17].

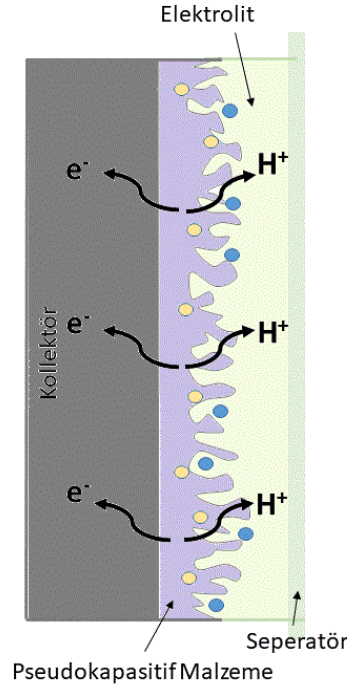
Çizelge 2.1: Bazı elektrolitler ve çözücü içerisindeki elektriksel iletkenlikleri.

Elektrolit	Solvent	İyonik iletkenlik [mS cm^{-1}]
H_2SO_4 (30 wt.%)	H_2O	730
KOH (29.4 wt.%)	H_2O	540
NH_4Cl (25 wt.%)	H_2O	400
Na_2SO_4	H_2O	91,1 [18]
$[\text{Et}_4\text{N}]^+[\text{BF}_4]^-$ (1 mol dm^{-3})	AN	60
LiPF_6 (1 mol dm^{-3})	EC+DME (1:1)	16,6

Elektriksel çift tabaka kapasitörler, yüksek güç yoğunluğu yani yüksek akım yoğunluklarında deşarj imkanı sağlarlar. Çalışma mekanizmaları kimyasal reaksiyonlar içermediğinden, diğer bir deyişle yükler yalnızca elektrostatik olarak depolandığından tamamen şarj ve deşarj olmaları için gerekli süre bataryalara göre çok daha azdır. Aynı zamanda 100 000 çevrimi aşkın, çok uzun çevrim ömrüne sahiptirler [12]. Mekanizmanın tersinirlik performansının bir ifadesi olan kolombik verimliliklerinin yüksek olması da, kimyasal reaksiyon içermemelerinin diğer bir önemli sonucudur. Elektrot malzemesi olarak ağır metaller gibi toksik malzemelerin yerine çevre dostu ve neredeyse sınırsız miktarda bol olan karbon bazlı malzemelerin kullanılması da elektriksel çift tabaka kapasitörlerin önemli avantajlarından [19]. Tüm bu avantajlarına rağmen elektriksel çift tabaka kapasitörlerin enerji yoğunluğu bataryalara göre düşüktür.

2.1.2 Psödokapasitörler

Psödokapasitörlerde (PC), faradaik olmayan çift katmanlı şarj işlemine genellikle herhangi bir toplu faz dönüşümü içermeyen elektriksel yük transferi eşlik eder. Yüzeyde ve yüzeye yakın bölgelerde gerçekleşen bu yük transferi, elektrot malzemesi ve elektrolit iyonları arasında indirgenme ve yükseltgenme tepkimeleri (REDOKS) sayesinde gerçekleşir. Elektrostatik mekanizmaya göre daha yavaş ve tersinir olarak gerçekleşen redoks reaksiyonları ile elektrik enerjisini elektrokimyasal olarak depolayabilen geçiş metali oksitler (RuO_2 , MnO_2 , TiO_2) ve iletken polimerler (PANI, PEDOT), psödokapasitif elektrot malzemeleri olarak kullanılmaktadırlar. Şekil 2.2' de bir psödokapasitif elektrot üzerinde gerçekleşen şarj birikimi ve elektron alışverişi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.2 : Psödokapasitif mekanizma.

Elektrolit içerisinde dağılmış halde bulunan yüklerin elektrokimyasal olarak soğurulması yoluyla oluşan psödokapasitans teorik olarak,

$$C_{pc} = q \left(\frac{dQ}{dV} \right) \quad (2.5)$$

denkliği ile hesaplanabilir. Eşitlikte, q adsorbe edilen yük miktarını ifade ederken dQ/dV ise potansiyel ile değişen yük miktarını ifade etmektedir [20].

Psödokapasitif elektrot malzemeleri hem elektrostatik hem de faradaik mekanizmanın birlikte işlemlerine elverişli oldukları için karbon bazlı EDL kapasitörlere göre daha yüksek kapasitans değerlerine sahiptirler. Ancak, aynen bataryalarda olduğu gibi maruz kaldıkları kimyasal reaksiyonlar nedeniyle daha düşük kararlılık ve çevrim ömrüne sahiptirler. Şarj-deşarj çevrimi sırasında şişme/büzülme gibi şekil değişimine yatkın olduklarından mekanik özellikleri zayıftır. Elektrokimyasal reaksiyonlarda yük transferi malzemenin yapısı ve elektrolit kaynaklı difüzyon limitleri sebebiyle yavaştır. Bu nedenle psödokapasitörlerin güç yoğunlukları da EDL kapasitörlere göre düşüktür.

2.2 Elektrot Malzemeleri

Bir süperkapasitör hücre performansının belirlenmesinde, elektrot malzemesinin kritik bir role sahip olduğunu belirtmiştik. Farklı çalışma mekanizmalarına sahip cihazlarda kullanılan elektrot malzemeleri farklı karakterler sergilemektedir. Pratikte bir elektrot malzemesinin yüksek elektriksel iletkenlik, geniş yüzey alanı, korozyon direnci, termal kararlılık, düşük maliyet, kolay tedarik edilme ve işlenebilme gibi temel özelliklere sahip olması beklenir [13]. Bu bölümde, süperkapasitör uygulamalarında kullanılan elektrot malzemeleri ve özellikleri üzerinde durulacaktır.

2.2.1 EDLC karbonlar

Karbon ve türevleri özellikle elektriksel çift tabaka kapasitörlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Karbon yeryüzünde doğal mineral olarak grafit ve elmas halinde bulunmaktadır. Elde edilen diğer formlar ise sunidir. Karbon allotropik yapısı, fiziksel ve yapısal özelliklerindeki çeşitlilik açısından dikkate değer bir malzemedir. Karbon elementleri kendi aralarında bağlanarak farklı polimorfları meydana getirdiği gibi, hidrojen ve diğer elementlerle de birleşerek çok sayıda bileşik oluşturma potansiyeline sahiptir. Farklı hammaddeler ve çeşitli yöntemler kullanılarak elde edilen aktif karbonlar, karbon nanotüpler ve grafen süperkapasitör çalışmalarında sıklıkla kullanılan karbon yapılarıdır [21].

Aktif karbonlar, karbon içeriği yüksek organik hammaddelerden elde edilen, ucuz ve yüksek yüzey alanına sahip elektrot malzemeleridir. İnert atmosfer altında uygulanan ısıl işlem (karbonizasyon) ve bunu takip eden aktivasyon prosesleriyle üretilirler. Aktivasyon işlemi, iyonların difüzyonu için elektrot malzemesinin önemli bir

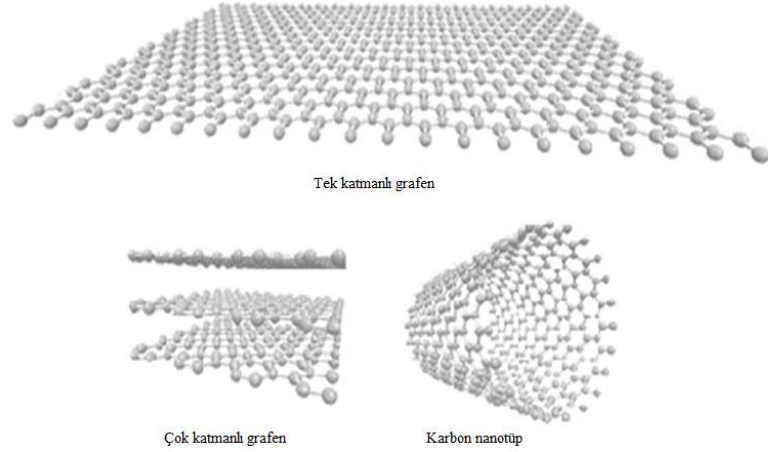
gereksinimi olan gözenekli yapıların elde edilmesi için fiziksel veya kimyasal yollarla gerçekleştirilir. Fiziksel aktivasyon yüksek sıcaklıkta CO₂, H₂O gibi oksidasyon sağlayacak bir ortamda gerçekleştirilir. Kimyasal aktivasyon için ise başlangıç malzemesi, asit veya alkali bir kimyasal ile karıştırılarak aktive edilir. Aktivasyon ajanı yıkanarak uzaklaştırıldıktan sonra yüksek yüzey alanına sahip, gözenekli karbon partikülleri elde edilir. Oluşan gözenekli yapı, IUPAC'in 2015 yılında yayınladığı teknik rapora göre makrogözenekli (> 50 nm), mezogözenekli (2-50 nm) ve mikrogözenekli (< 2 nm) olarak isimlendirilir. Aktif karbonlar ile genellikle 1000-2000 m² g⁻¹ aralığında spesifik yüzey alanı değerlerine ulaşılabilir [6].

Aktif karbonların elde edilmesinde başlangıç malzemesi (hammedde) olarak çeşitli doğal kaynaklar ve biyolojik atıklar kullanılabilir. Karbonizasyon yöntemiyle bu malzemelerin termokimyasal dönüşümleri gerçekleştirilmekte ve karbon içerikli değersiz atıklardan yüksek kalitede karbon malzeme elde edilmektedir. Araştırma grubumuzun da sıklıkla kullandığı [22] hidrotermal karbonizasyon (HTC) yöntemi, çok yüksek olmayan sıcaklıklarda (180-250 °C) paslanmaz çelik bir reaktör içerisinde ve sulu ortamda başlangıç malzemesinin yüksek oksijen içerikli nanokarbon (Hydrochar-HC) yapıya dönüşmesini sağlamaktadır. Reaktör içerisine alınan biyokütle, ilk önce hidroliz ile monomerlerine ayrılır. Parçalanma ve dehidrasyonla oluşan çözülmüş organiklerin yoğunlaşmasıyla çözelti konsantrasyonu artar. Artan konsantrasyon çekirdeklenmeyi tetikler ve bu şekilde oksijen fonksiyonel gruplar içeren karbonlar üretilir [23]. Hidrotermal karbonizasyon, pahalı ve karmaşık kurutma işlemleri gerektirmeyen, zararlı kimyasalların kullanılmadığı, minimum atık üreten, ucuz, basit ve çevre dostu bir yöntemdir. Aynı zamanda HTC ile, çok çeşitli başlangıç malzemeleri seçilerek dönüşüm gerçekleştirilebilmektedir [24].

Karbon nanotüp yapıları ise hidrokarbonların bir akım toplayıcı tabaka üzerine boru demetleri şeklinde biriktirilmesiyle elde edilen malzemelerdir. Herhangi bir bağlayıcı veya yapıştırıcı maddeye ihtiyaç duyulmadan direkt olarak alt tabaka üzerinde biriktirilen nanotüpler genellikle mezo-gözenekli yapıdadır. Düzgün hizalanmış, dik ve yoğun boru formu yüksek erişilebilir yüzey alanı ve iletkenlik sağlar [25]. Üretilen malzeme ek bir işleme gerek duyulmaksızın direkt çalışma elektrodu olarak

kullanılabilmektedir. 180-200 F g⁻¹ gibi değerlere ulaşılsa da genel olarak kapasitansları ve yüzey alanları aktif karbonlara göre daha düşüktür [26].

Karbon bazlı elektrot malzemesi olarak sıklıkla kullanılan bir diğer malzeme ise tek bir atom kalınlığında, 2 boyutlu levhalar şekline üretilen grafendir. Grafen tekrarlı altıgen deseninde bir düzlemde birbirine bağlanan karbon atomlarından oluşur. Bu yapısı ile grafen, yüksek teorik yüzey alanı (2600 m² g⁻¹), üstün termal ve elektriksel iletkenlik performansı, yüksek mekanik özellikler (130 Gpa) sunmaktadır. Bu nedenle grafen ve oksijen grupları içeren grafen oksit aktif elektrot materyali olarak sıklıkla çalışılmıştır. Buna rağmen grafenin seri üretiminin pahalı ve zor bir proses içermesi, temel dezavantajıdır [27]. Grafen malzemelerin efektif yüzey alanı ve dolayısıyla kapasitansı, elde edilen levhaların aglomerasyon oranına bağlıdır. Daha az agglomer olmuş tek veya birkaç katmanlı grafen yapısı daha yüksek performans göstermektedir [28]. Şekil 2.3'de grafen ve karbon nanotüp yapıları gösterilmiştir [29].



Şekil 2.3 : Grafen ve karbon nanotüp yapıları.

Özetle, doğada karbon içeriği bakımından zengin maddelerin bolluğu ve bunların işlenmesinin kolay ve ucuz olması sebebiyle karbon ve türevleri özellikle EDL süperkapasitör uygulamalarında gerekli yüksek elektriksel iletkenlik ve yüzey alanı gibi şartları sağlayan malzemelerdir.

2.2.2 Psödokapasitif Metal Oksitler

Redoks aktif RuO₂, MnO₂, TiO₂, Co₃O₄, NiO ve V₂O₅ gibi metal oksitler birçok oksidasyon safhasından geçerek kapasitansı artırır [30]. Elektrot malzemelerinin

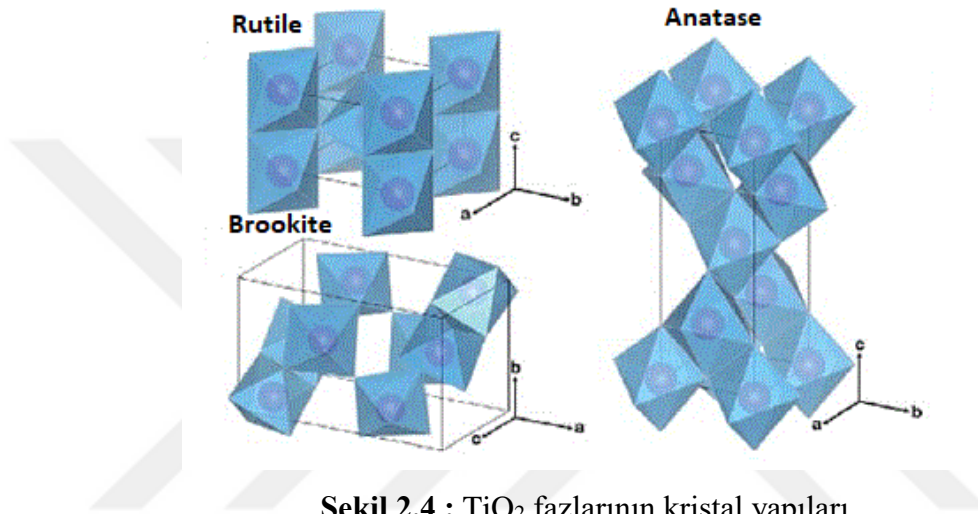
nanometre boyutlarında eldesi kapasitif performansı arttırdığı gibi mekanik özellikleri de artıran yeniliçi bir yaklaşımdır. Kendi içinde karşılaştırıldığında hiyerarşik nanoyapıya sahip metal oksit malzemelerin kullanılması, redoks reaksiyonları için bol miktarda erişilebilir elektroaktif bölge sunarken, aynı zamanda elektrolit iyonlarının difüzyonunu kolaylaştırmaktadır. Bu sebeple nanoparçacık [31], nanotüp [32], nanorod [33] gibi yapılar güç, kapasitans ve çevrim performansı açısından nanoskalada olmayan türlerine göre enerji depolama uygulamaları için daha uygundur [34]. Ancak, birçok metal oksit geniş enerji bant aralığına ($E_g = \text{bandgap}$) sahip yarı iletken malzemeler olduğundan elektriksel iletkenlikleri düşüktür. Nano yapı sebebiyle elektrot malzemesinin artan tane sınırları da elektriksel direnci artırıcı etki yapmaktadır. Ayrıca gerçekleşen kimyasal reaksiyonlara bağlı olarak çevrim ömürleri karbon bazlı elektrotlara kıyasla daha kısa ve hacimsel bozulmalara daha açıktır [35].

Metal oksitler içerisinde Rutenyum dioksit yüksek iletkenlik ve tersinirliğe sahiptir. 1,2 V'luk potansiyel aralığında 3 farklı oksidasyon derecesine sahip olması özellikle asidik solüsyon ortamında psödokapasitif davranışının sıklıkla incelenmesine zemin hazırlamıştır[14]. Yüzeyde Ru ve H iyonları arasında gerçekleşen reaksiyonlar yoluyla karbon elektrotlara oranla yaklaşık 10 kata kadar yüksek kapasitans (700 F g^{-1}) sağlamaktadır. Ancak RuO_2 ' in toksik ve pahalı bir malzeme olması pratikte kullanımını sınırlayan en önemli etkendir [36].

Mangan oksit (MnO_2) [37], kobalt oksit (Co_3O_4) [38] ve vanadyum oksit (V_2O_5) [39] gibi bol ve düşük maliyetli, çevre dostu ve yüksek psödokapasitif davranış gösteren malzemeler yaygın olarak çalışılan diğer metal oksitlerdendir. Ancak bunların da temel dezavantajları, zayıf iletkenlik özellikleri ve düşük çevrim ömürleridir. Bu sebeple süperkapasitör elektrot malzemeleri olarak metal oksitler, genellikle zayıf özelliklerinin getirdiği olumsuzlukları gidermek amacıyla farklı malzemeler ile eşleştirilerek kompozit halde kullanılırlar.

Titanyum dioksit (TiO_2), süperkapasitör uygulamalarında yukarıda saydığımız metal oksitler gibi yoğun olarak kullanılmamıştır. Kimyasal stabilitesi, düşük toksisitesi, yüksek yüzey alanı (küçük parçacık büyüklüğü ile) ve kolay bulunması nedeniyle alternatif elektrot malzemesi için umut verici bir potansiyele sahiptir. TiO_2 , genellikle üretim yöntemine göre değişen 'anatase', 'rutil' ve 'brookite' olarak bilinen üç ana kristal fazında bulunur [40]. Şekil 2.4' de bu fazların kristal yapıları gösterilmektedir [41]. Farklı uygulama alanları için sentezi son derece zor olan brookite yerine rutil ve

anatase fazları uygulamalar için tercih edilmektedir [42]. Yüksek sıcaklıklarda oluşan rutil fazı, bant boşluğu daha düşük olsa da (3.0 eV) yüksek sıcaklık ve basınç gibi koşullar altında anataz fazına göre daha pasif bir yapıya sahiptir [43]. Bant aralığı daha büyük olmasına rağmen (3.2 eV), yapısındaki yüzey hidroksil gruplarının varlığı nedeniyle daha aktif bir faz olan anatase, bu sayede hızlı iyon transferine imkan tanır [44]. Bu nedenle elektrokimyasal enerji depolama uygulamalarında kullanım için anatase TiO_2 daha uygundur. Buna rağmen, geniş bant boşluğunun neden olduğu düşük iletkenlik nedeniyle TiO_2 'nin endüstriyel kullanımı sınırlı kalmıştır [41].



Şekil 2.4 : TiO_2 fazlarının kristal yapıları.

2.2.3 Psödokapasitif Polimerler

İletken polimerler psödokapasitif mekanizma yoluyla enerji depolamada kullanılan bir diğer malzeme türüdür. Monomerlerin kimyasal veya elektrokimyasal oksidasyonu ile polimer omurgasında oluşturulan konjuge bağlar sayesinde iletkenlik kazanmış malzemelerdir [45]. Polimerlerin iletkenliği genellikle 'doping' olarak bilinen işlem ile yalıtkanlıktan yüksek iletkenlik durumuna kadar kontrol edilebilmektedir. Doping işlemi, oksidasyona sebep olan bir madde ile gerçekleştirilirse p-tipi, indirgeyici bir malzeme ile yapılırsa n-tipi olarak isimlendirilir. Polimerin indirgenme ve yükseltgenme işlemleri, nötr polimeri bir elektrokimyasal hücrede uygun oksitleyici veya indirgeyici voltaja maruz bırakarak elektrokimyasal olarak gerçekleştirilebilir[46]. Polipirol (PPy), polianilin (PANI), politiyofen (PTh) ve poletilendiyoksitiyofen (PEDOT) gibi polimer malzemeler yüksek teorik kapasitans ve elektriksel iletkenliğe sahiptirler (Çizelge 2.2), [47]. Ayrıca büyük miktarlarda üretime elverişli, zararsız ve ekonomiktirler. Diğer taraftan, iyonların polimer

zincirine yerleşip ayrılması sırasında meydana gelen hacimsel şişme ve bozulmalar, iletken polimerlerin en önemli dezavantajlarıdır [48].

Çizelge 2.2 : Polimerlerin elektriksel iletkenlikleri.

Polimer	Teorik Kapasitans (F g ⁻¹)	İletkenlik (S cm ⁻¹)
PPy	620	10-50
PANI	750	0,1-5
PTh	785	300-400
PEDOT	210	300-500

Çizelge 2.2’den de görüldüğü gibi polimer malzemeler içerisinde PEDOT, yüksek iletkenliğe sahiptir ve yüksek psödokapasitans gösterir. Sahip olduğu düşük bant aralığı (1-3 eV) ve hızlı elektrokimyasal kinetiği, üstün şarj hareketliliğine yol açar [45]. Ayrıca okside olmuş durumda alışılmadık bir kararlılık sergileyen PEDOT, mevcut polimerler arasında en kararlı iletken polimer olarak kabul edilmektedir [49]. PEDOT:PSS, içerisinde yüzey aktif maddeler (surfactants) içeren sulu çözelti olarak uygulamalarda ikinci bir form olarak kullanılmaktadır. PEDOT su ile işlenemeyen, hidrofobik bir yapıya sahipken, PEDOT:PSS yapısındaki –SO₃H gruplar sayesinde su ile bağ kurabilirler. Bunlara ek olarak, PEDOT:PSS’ in damla (drop cast), sprey veya spin kaplama gibi basit yöntemlerle işlenebilmesi de önemli bir avantajdır [50].

2.2.4 Kompozitler

Bir süperkapasitör elektrodundan beklenen tüm özelliklerin tek bir malzeme ile karşılanması oldukça zor olduğundan, bu durumu aşmak ve yüksek performanslı cihazlar üretebilmek için geliştirilmiş önemli bir strateji de farklı malzemelerin iyi özelliklerinden yararlanmak üzere geliştirilen kompozit malzeme teknolojisidir. Kompozit teknolojisi özellikle yapısal uygulamalarda hafif ve mekanik özellikleri güçlü malzemeler elde etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yaklaşımdan hareketle, EDLC ve psödokapasitör malzemelerinin öne çıkan elektriksel, mekanik ve termal özelliklerinden aynı anda faydalanmak için geliştirilen kompozit elektrot malzemeleri süperkapasitörlerde sıklıkla kullanılmaktadır [9].

Daha önce de değindiğimiz üzere, EDLC malzemeleri genellikle düşük kapasitans ve enerji yoğunluğu problemiyle karşı karşıya iken psödokapasitif metal oksitler ise düşük elektriksel iletkenlik ve zayıf çevrim kararlılığı gösterirler. İletken polimerler ise belli çevrim miktarından sonra kapasite düşüşüne sebep olan düşük kararlılık

sorunu ile yüz yüzedirler [51]. Bu dezavantajları gidermek ve malzemelerin sinerjik etkisinden faydalanarak yüksek performans elde etmek amacıyla metal oksit/metal oksit, karbon/metal oksit, metal oksit/polimer gibi ikili [52,53] kompozit malzemeler üretildiği gibi karbon/metal oksit/polimer üçlü [54,55] kompozit malzemeler de çalışmalarda yer bulmuştur.

2.2.4.1 Titanyum dioksit kompozitleri

Titanyum dioksit, 1972 yılında Fujishima ve Honda isimli araştırmacıların suyun fotolizinde kullanmasından sonra oldukça ilgi çekmiş ve fotokatalitik indirgeme, güneş pilleri, biyomedikal cihazlar ve enerji çalışmalarında sıklıkla çalışılmıştır. TiO_2 özellikle toksik olmayan çevre dostu ve biyouyumlu yapısı sebebiyle uygulamalarda tercih edilmektedir [56]. TiO_2 'nin daha önce üzerinde durduğumuz geniş enerji bant aralığı (3-3,2 eV) fotokataliz çalışmalarında UV (ultraviolet) ışınlarıyla etkileşmesi açısından avantaj sağlarken [57], enerji uygulamalarında zayıf iletkenlik göstermesine sebep olmaktadır. Bu nedenle titanyum dioksinin çeşitli malzemeler ile katkılanarak süperkapasitör uygulamalarına uygun elektrot malzemesi haline getirilmesi çokça çalışılmıştır. TiO_2 , farklı morfolojik yapılarda tek başına elektrot malzemesi olarak kullanıldığında, elektrospinning metodu ile üretilmiş nanotel (nanowire) yapısı $40 F g^{-1}$ spesifik kapasitans [58], diğer bir çalışmada ise anodizasyon ile üretilen nanotüp yapısı ile $52 mFcm^{-2}$ lokal (areal) kapasitans [59] değerlerini vermiştir. Çeşitli metal oksit ve malzemeler ile oluşturulan kompozitlerinde, Mn_3O_4 ile $570 Fg^{-1}$ [60], V_2O_5 ile $310 Fg^{-1}$ [39], RuO_2 ile $50 Fg^{-1}$ [61] gibi değerler elde edilmiştir.

2.2.4.2 TiO_2 /Karbon kompozitleri

Karbon ve karbon türevi malzemelerin titanyum dioksit ile eşleştirilmesiyle; elektrik çift katman ve psödokapasitans olmak üzere her iki süperkapasitör depolama mekanizmasının avantajlarından faydalanmak amaçlanmıştır. Bazı çalışmalarda farklı karbon bazlı malzemeler çeşitli metotlar ile sentezlendikten sonra TiO_2 ile fiziksel olarak karıştırılarak kullanılmıştır. Bunlardan grafen oksit genellikle Hummers metodu ile elde edilirken [62], aktif karbonlar birbirini takip eden karbonizasyon ve aktivasyon işlemleriyle [63] elde edilebilmektedir. TiO_2 nanotüpler üzerine karbon nanotüp ve grafen oksitin ortak elektrokimyasal indirgenmesiyle hazırlanan çalışma elektrodu H_2SO_4 asidik elektrolit ortamında $600 Fg^{-1}$ kapasitans değerlerine ulaşmıştır [64]. Ulaşılan yüksek kapasitans değeri, kompozitin yüksek iletkenliğine ve elektrot

malzemesinin gözenekli yapısına bağlanırken, 500 çevrim sonunda %90 kapasitans değerinin korunması karbon malzeme içeriğinin mekanik ve kimyasal kararlılığına atfedilmektedir. Başka bir çalışmada ise grafen ve TiO₂ içeren solüsyonun mikrodalga fırında radyasyona maruz bırakılmasıyla hazırlanan kompozit 524 Fg⁻¹ spesifik kapasitans sağlamıştır [65]. Elde edilen yüksek performans, TiO₂ içeren grafen levhaların, akım kollektörü olarak rol alması sonucu elektrik iletkenliğinin artırılması ile açıklanmaktadır. Çevrim testi sonucunda yakalanan kararlı performans burada da grafenin TiO₂ nanopartiküllerinin hacimsel değişimini önleyici etkisine bağlanmıştır. Örneklerden de görüleceği gibi TiO₂/karbon kompozitleri, karbonun mekanik ve kimyasal kararlılığı ile, TiO₂' in yüksek elektrokimyasal aktivitesini birleştirerek yüksek performanslı süperkapasitörler için umut verici sonuçlar ortaya çıkarmıştır.

2.2.4.3 TiO₂/Karbon/Polimer Kompozitleri

Titanyum dioksitin yüksek elektriksel iletkenliğe sahip polimerler ile katılanması, elektrot performansının optimize edilmesi için bir başka çözümdür. Titanyum levha üzerine anodizasyon ile büyütülen nanotüp yapısı PANI nanoteller ile kaplanarak H₂SO₄ elektrolit içerisinde 897,35 Fg⁻¹ gibi yüksek bir spesifik kapasitans elde edilebilmiştir [66]. Elde edilen yüksek kapasitans artırılan iletkenliğe ve oluşan 3 boyutlu katmanlı nanoyapıya dayandırılmaktadır. TiO₂/politiyofen kompozit elektrodu yine H₂SO₄ solüsyonunda 250 Fg⁻¹'e ulaşmış ve oluşturulan yeni malzemenin band boşluğunun 2,2-2,7 eV aralığında olduğu belirlenmiştir [67]. Psödokapasitif etki ve elektriksel iletkenlik özelliklerin birleştiği bu malzemelere karbon eklenmesiyle birlikte, kararlılık ve çevrim ömrü performansları geliştirilebilmektedir. Nitekim, PANI/Karbon nanotüp/TiO₂ üçlü kompoziti ile 270 Fg⁻¹ değerine ulaşılmış ve 6000 şarj-deşarj sonrasında %33 lük bir kapasitans düşüşü görülmüştür. Malzemenin iyi bir psödokapasitif davranış ve kararlılık sergilediği vurgulanmış, performans düşüşü ise şarj-deşarj sırasında H⁺ iyonlarının polimer zincirine girip çıkması sonucu oluşan şişme/büzülme ile polimerin bozulmasına bağlanmıştır [68]. İndirgenmiş grafen oksitin TiO₂/polimer ile kombine edilmesi ile 464 Fg⁻¹ ve 2000 şarj-deşarj sonrası %86,5 performans değerleri kaydedilmiş ve sonuçlar PANI ve grafenin sinerjik etkisi ile oluşan yeni morfolojik yapıya dayandırılmıştır [69].

TiO₂' nin çeşitli uygulamalarda PEDOT:PSS ile birlikte sıklıkla kullanıldığı görülmüş de, süperkapasitör alanında birkaç araştırma dışında çalışma mevcut değildir. Bu çalışmalarda ise 162 Fg⁻¹ spesifik kapasitans [70] ve 6,4 mFcm⁻² lokal(areal) kapasitans [71] değerleri kaydedilmiştir. Bu nedenle TiO₂/Karbon/PEDOT:PSS üçlü kompoziti henüz alternatifleri kadar incelenmemiş, keşfedilmeye açık ve gelecek vaad eden bir elektrot malzemesi olarak öne çıkmaktadır.

2.3 Çalışmanın Amacı

Titanyum dioksit/ karbon/ iletken polimer üçlü nanokompozit malzemenin sentezi ve süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanımını hedefleyen bu çalışmanın genel amaçları şu şekilde özetlenebilir;

- 1- Ucuz ve zararsız bir malzeme olan titanyum dioksitten biyokütle (findık kabuğu) varlığında basit ve çevre dostu hidrotermal yöntemle TiO₂/karbon nanokompozit elde ederek hem elektrik çift katman hem de psödokapasitif mekanizmaların avantajlarından faydalanmak ve yüksek kapasitans değerlerine ulaşmak,
- 2- Değersiz ve atık durumunda bulunan biyokütleyi (findık kabuğu) basit hidrotermal metotla katma değeri yüksek aktif karbona dönüştürerek kompozitin elektriksel iletkenliğine ve mekanik dayanımına katkı sağlamak,
- 3- İletken polimer kaplamasıyla metal oksit/karbon nanokompozitin elektriksel iletkenliğini arttırmak ve metal oksit kaynaklı psödokapasitansa katkıda bulunmak,
- 4- Elde edilen kompozitin süperkapasitör elektrodu olarak performans özelliklerini incelemek.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu bölümde, bu çalışmada kullanılan sentez metotları ile fiziksel ve elektrokimyasal karakterizasyon yöntemleri hakkında bilgiler verilmiştir.

3.1 TiO₂ Nanokompozitlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

3.1.1 Hidrotermal karbonizasyon ile TiO₂/C nanokompozit sentezi

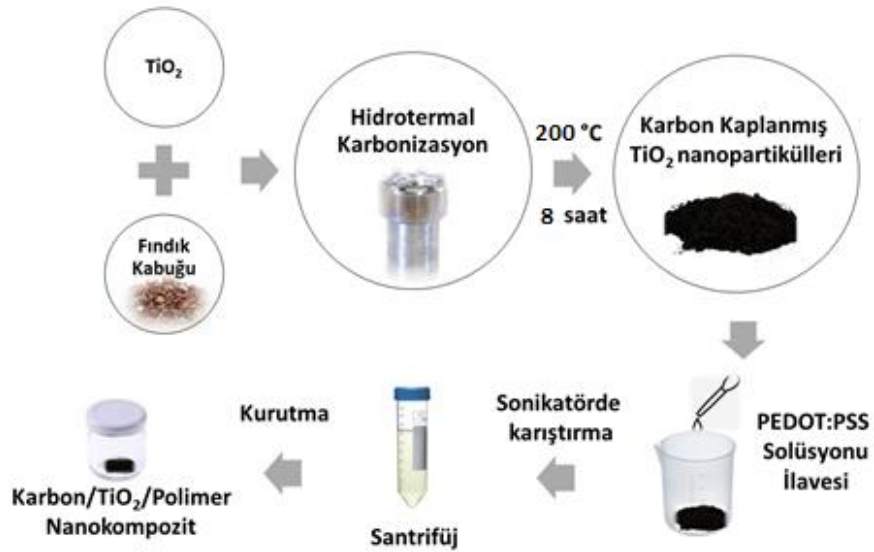
Hidrotermal karbonizasyon yöntemi kısaca karbon içerikli başlangıç malzemelerinden aktif karbon elde etmek için kullanılan basit, çevre dostu ve etkili bir dönüşüm metodudur. Bu yöntemle çok yüksek sıcaklıklara çıkılmadan ve sulu ortamda gözenekli nanokarbon eldesi mümkündür. Biyokütle, giderek enerji üretiminde kullanımı yaygınlaşan ve doğada fotosentez kaynaklı olarak üretilen neredeyse sınırsız bir kaynaktır [72]. Bu kaynağın çeşitli uygulamalar için kullanılabilir değerli bir malzemeye dönüşümü, enerji verimliliği ve sürekliliği açısından önem arz etmektedir. Bu çalışmada toz haline getirilmiş fındık kabukları hidrotermal yöntemle aktif karbon eldesinde başlangıç malzemesi olarak kullanılmıştır. Partikül boyutu 50 μm ' den küçük olarak hazırlanan toz fındık kabuğu ve TiO₂ (titanium IV oxide, Merck) ağırlıkça 1:1 oranında PARR 4593 karıştırılabilir çelik reaktöre eklenmiştir. 0,18 g sitrik asit (C₆H₈O₇·H₂O, Titan Biotech) ve 37,5 mL deiyonize (DI) sudan oluşan karışım üzerine ilave edilmiştir. Karışım reaktör içinde 400 rpm karıştırma hızında 200 °C' de 8 saat hidrotermal reaksiyona tabi tutulmuştur. Reaktör içerisinden çıkarılan malzeme pH değerinin nötrleşmesi için DI su ile tekrar tekrar yıkanmıştır. Daha sonra malzeme etüv içerisinde 80 °C' de kurumaya bırakılmıştır. Malzeme tamamen kuruduktan sonra tüp fırında 700 °C' de argon gazı altında 2 saat piroliz edilmiştir. Bu yöntemle, biyokütle kaynaklı aktif karbon malzeme ile kaplanmış TiO₂ nanoparçacıklar elde edilmiştir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 : Hidrotermal yöntem.

3.1.2 TiO₂/C/Polimer nanokompozit sentezi

Bu kısımda, önceki bölümde elde edilen karbon kaplı TiO₂ nanopartiküllerine iletken polimer katkılayarak elektriksel ve enerji depolama özelliklerinin daha da iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Bu sebeple ilk önce, ağırlıkça %5 DMSO (dimetil sülfoksit, Merck) içeren PEDOT:PSS (Sigma-Aldrich, %3-4 katı içerikli sulu çözelti) solüsyonu hazırlandı. Manyetik karıştırıcı ile iyice karıştırılan solüsyondan 0,6 mL alınarak, 25 mL (ISOLAB, 99,9%) etanol ve 0,5 g TiO₂/C' den oluşan süspansiyona eklendi. Malzeme sonikatörde (Bandelin Sonoplus, 200W, 20kHz) 10 dakika boyunca %50 genlik (amplitude) ile darbeli modda (1 s açık, 0,5 s kapalı) buz banyosu içerisinde karıştırıldı. Daha sonra 4000 rpm de 15 dakika santrifüj edildi ve 20 mL etanol ile yıkandı. Elde edilen malzeme 60 °C de vakum altında kurutuldu. Şekil 3.2'de uygulanan işlemler sırasıyla şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.2 : Polimer katkılı nanokompozitlerin üretim şeması.

3.2 Malzeme Karakterizasyonu

3.2.1 Fiziksel karakterizasyon teknikleri

3.2.1.1 Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz, bir malzemenin kütlesinin, örnek sıcaklığının veya zamanın bir fonksiyonu olarak ölçülmesine yarayan deneysel bir yöntemdir. Ölçümler için uygulanacak termal program (ör: ısıtma hızı, °C/dk.) örnek hakkında bilinmek istenen verilere göre değişiklik göstermektedir. Yöntemin uygulanacağı ortamda kullanılacak atmosfer, gereksinimleri karşılayacak şekilde inert, oksitleyici ya da reaktif olabilmektedir.

TGA ölçüm sonuçları genellikle kütle veya yüzde kütleye karşılık zaman ve/veya sıcaklık eğrileri olarak elde edilir. Bu çalışmada örnekler oda sıcaklığından 950 °C' ye 10 °C/dk hızda hava ortamında ısıtılırken kütle değişimleri incelenmiştir. Örneklerin organik bileşenleri sıcaklık artışıyla bozunmuş, 950 °C'de geriye sadece inorganik bileşenler (kül) kalmıştır. Analizler Perkin Elmer Pyris 1 Thermogravimetric Analyser (TGA) cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.1.2 X-ışını kırınım analizi (XRD)

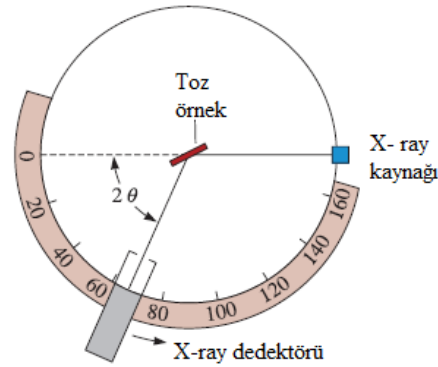
X-ışını kırınımı (XRD) yöntemi, malzemelerin kristal yapılarını belirlemek için kullanılan en temel yöntemdir. Bu metot, her kristal yapıya katının kendine özgü bir X-ışını desenine (parmak izi) sahip olması prensibine dayanır [73].

Kristal yapı malzemeler birbirini tekrar eden atomik veya moleküler yapıda bulunurlar. Numunenin atomik aralığına denk gelen kısa dalga boyu ($\lambda = 0,1-10$ nm) X ışınları, malzeme üzerine çarptığında kat ettiği yol üzerinde bulunan kristalografik düzlemler tarafından saçılır. Bu olguya kırınım denmektedir. Bragg yasası ışının aralarında d mesafesi bulunan kristal düzlemlerden bir θ açısıyla yansımaları ifade etmektedir.

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{d} \quad (3.1)$$

Numune üzerinden Bragg yasasına uygun kırınım ışınlarının şiddeti sabit açısal hızla ilerleyen dedektör tarafından ışının kırıldığı açı olan 2θ ' ye göre ölçülür. Şekil 3.3'te X ışını diffraktometresinin çalışma prensibi şematik olarak gösterilmiştir [74]. Elde

edilen kırınım verileri referans kırınım modeli ile karşılaştırılarak malzemenin kristal yapısı tespit edilebilmektedir.



Şekil 3.3 : X ışını diffraktometresinin çalışması.

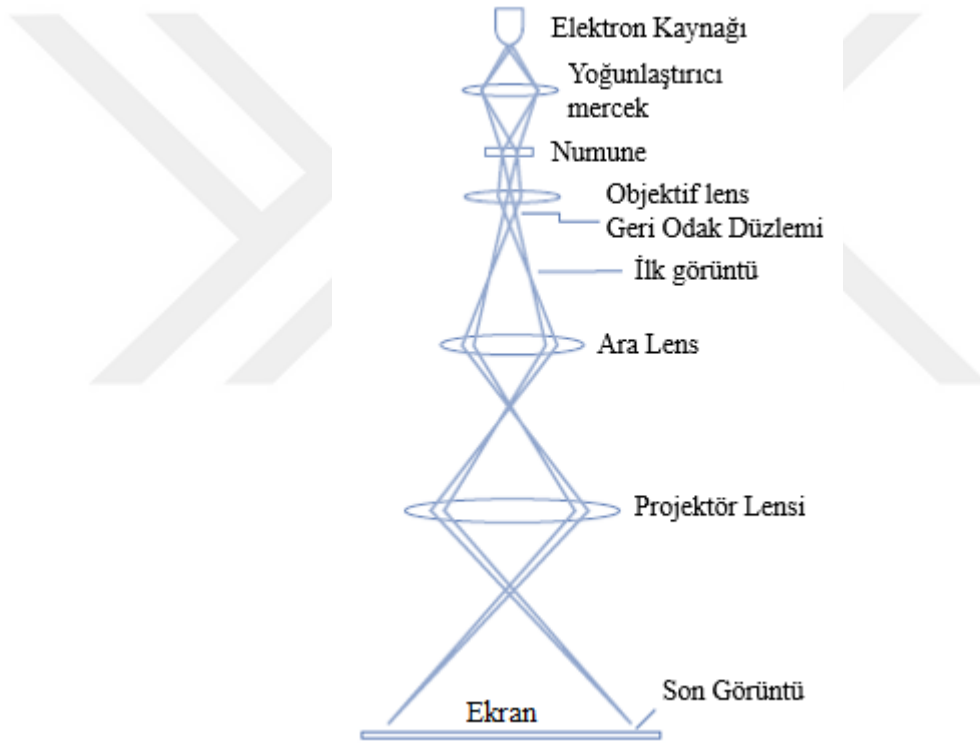
Bu çalışmada XRD analizleri için Rigaku Ultima IV X-ray diffractometer cihazı kullanılmıştır.

3.2.1.3 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskopları (SEM), iletken yüzeye sahip malzemeyi odaklanmış bir elektron ışını kullanarak mikro ve nano ölçekli çözünürlüklerde karakterize eder. Malzeme kompozisyonunun anlaşılmasına da bir miktar imkan tanıyan yöntem, topografik ve morfolojik özelliklerin analizi için üç boyutlu görüntüler sağlar [75]. SEM’de incelenecek alan veya analiz edilecek hacim, görüntü oluşturmak için numunenin yüzeyi boyunca odaklanmış bir elektron ışını ile taranır. Elektronların numune ile etkileşiminden ikincil (secondar) elektronlar, geri saçılmış (backscattered) elektronlar, karakteristik X-ışınları ve farklı enerjilerde saçılmış fotonlar oluşabilir. Numunenin özelliklerini incelemek için bu elektronlardan elde edilen sinyaller kullanılmaktadır. İkincil elektronlar yüzeyle yaptıkları elastik olmayan çarpışma sonucu yüzey görüntüsü elde edilmesini sağlarken, yüzeyin derin bölgelerinden gelen yüksek enerjili geri saçılmış elektronlar numunenin kompozisyonu hakkında bilgi verirler. Kaynaktan gelen elektronların örnekteki atomlardan birine çarparak elektron koparması sonucunda yayılan karakteristik X ışınları da malzemenin muhtevası hakkında bilgi verebilmektedir [76]. Bu çalışmada sentezlenen malzemelerin SEM analizleri QUANTA 400F Field Emission scanning electron microscope (FE-SEM) ile yapılmıştır. Numuneler 2-5 nm kalınlıkta Au-Pd kaplama yapılarak görüntülenmiştir.

3.2.1.4 Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Geçirimli elektron mikroskobu, elektron geçirgenliğine sahip, malzemenin türüne göre (metalik, toz) uygun yöntemle (ince disk, süspansiyona alma) hazırlanmış numunelerden bir elektron demeti geçirilmesi ve doğrudan geçen ya da kırınımına uğrayan ışınların toplanması prensibiyle çalışmaktadır. Aydınlık ve karanlık alan görüntüleri de denen bu görüntüler, parçacık büyüklüğünün ölçülmesi, agrega parçacıkların yayılımının incelenmesi, boyut dağılımının ve parçacık şeklinin araştırılması gibi numunenin kristalografik ve morfolojik bilgilerini belirleme potansiyeline sahiptir [73]. Şekil 3.4’de bir numunenin TEM görüntüsünün ekran üzerinde oluşumu şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.4 : TEM görüntüsü oluşumu.

Bir elektron ışını numuneye çarpıp saçıldığında gelen ışının enerjisi, saçılma geometrisi ve numunenin yapısına bağlı olarak kırınım desenleri elde edilir. Bu temel yaklaşım ile TEM, optik bir mikroskoba benzer şekilde çalışmaktadır. Işık yerine elektron, cam lens yerine elektromanyetik mercek kullanmaktadır. Elektron kaynağından hızlandırılmış elektronlar, yoğunlaştırıcı mercek tarafından küçük, tek biçimli bir ışın halinde odaklanır. Numune üzerinden iletilen ışınlar daha sonra bir görüntü oluşturmak için objektif lens tarafından odaklanır. Bu görüntü daha sonra ara

ve projektör lensleri tarafından bir fosfor ekran veya elektron kamerası üzerine büyütülerek görüntü oluşturulmaktadır [77]. Bu çalışmada TEM görüntüleri JEOL JEM-2100F yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HR-TEM) ile elde edilmiştir.

3.2.1.5 Yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımı

Gözenekli malzemelerin yüzey alanlarını ve gözenek boyutlarını tayin etmede en sık kullanılan yöntem N_2 (gaz) adsorpsiyon/desorpsiyon yöntemidir. Gözenekli malzemeden sabit sıcaklıkta artan veya azalan basınçlarla gaz geçişi sağlanır. Önce, gazın bir kısmı malzeme yüzeyinde tutulur (adsorpsiyon), daha sonra geri salınır. Deneysel sonuçta bağıl basınca karşı tutulan veya salınan (desorpsiyon) gaz hacmini gösteren izotermeler elde edilir. N_2 'nin fiziksel adsorpsiyonu ile maddenin hangi basınçta ne kadar azot tuttuğunu gösteren izotermeler elde edildikten sonra, BET yöntemi ile yüzey alanı, makro, mezo ve mikro gözenek dağılımları, toplam gözenek hacmi, ortalama gözenek boyutu gibi parametreler hesaplanabilmektedir [78].

İzotermeler IUPAC'ın (International Union of Pure and Applied Chemistry) yayınladığı fiziksel adsorpsiyon izoterm sınıflandırmasına göre değerlendirilirler (Şekil 3.5) [78]. Bu tez çalışmasında sentezlenen kompozit malzemeler için adsorpsiyon izotermeleri Autosorb-6 Analyser (Quantachrome Corp.) cihazı ile elde edilmiş ve spesifik yüzey alanları BET teorisine göre hesaplanmıştır. Numunelerin gözenek boyutu dağılımları DFT (Density Functional Theory) metodu ile hesaplanmıştır. Numuneler analizden önce 200 °C' de 10 saat boyunca vakumlanmıştır.

3.2.1.6 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Kızılötesi (IR) spektroskopisi katı, sıvı ve gazlara uygulanabilen organik ve inorganik bileşikler karakterize etmek için kullanılan önemli bir tekniktir. Bir malzemeyi oluşturan atomların bağları arasındaki titreşimlerin frekanslarına karşılık gelen, absorpsiyon tepe noktalarını gösterir. Her malzemenin kendine özgü bir bileşimi olduğundan her malzeme kendine has bir IR spektrumu üretir [79]. FT-IR analizi ile farklı frekanslardaki ışığın absorpsiyon ölçülerek molekülün kimyasal yapısı tanımlanır ve bu yolla iki bileşiğin aynı olup olmadıkları, içerdikleri fonksiyonel gruplar araştırılabilir [80]. Bu çalışmada FTIR analizleri Nicolet-i S50 (Thermo Scientific) cihazı ile yapılmıştır.

3.2.1.7 Elementel analiz

Elemental analiz katı, sıvı veya gaz haldeki malzemelerin yapısında bulunan karbon (C), Hidrojen (H), Azot (N) ve Kükürt (S) bileşenlerinin kütle oranlarını yakma yoluyla aynı anda tayin edilmesini sağlar. Temel olarak numunenin yakılması sonucu açığa çıkan gaz karışımının inert bir gazla taşınması ve farklı kolonlarda indirgenmesi prensibiyle çalışmaktadır. Kolonlarda toplanan maddelerin toplam kütle oranını ifade edecek sinyal oluşturularak malzeme bileşimi tespit edilmiş olur. Bu çalışmada elemental analiz için LECO Elemental Analyser (CHNS-932) cihazı kullanılmıştır.

3.2.2 Elektrokimyasal karakterizasyonlar

Aktif malzeme (TiO_2 , TiO_2/C veya $\text{TiO}_2/\text{C}/\text{PEDOT:PSS}$), iletken karbon (TIMCAL Graphite&Carbon Super P®) ve PVDF bağlayıcı (polyvinylidene fluoride- Kynar® HSV900) kütlece 80:10:10 oranında karıştırıldı. Hazırlanan karışıma, minimum miktarda NMP (N-methylpyrrolidone-MTI) eklenerek akışkan çamur elde edildi. Çamur paslanmaz çelik akım toplayıcı (MTI, 0.1 mm) üzerine sıyrma bıçağı ile 500 μm kalınlığında ince film oluşturacak şekilde kaplandı. Hazırlanan film önce oda sıcaklığında sonra 150 °C’ de vakum fırınında kurutuldu. PEDOT:PSS elektrotlar, kütlece %5 DMSO (dimetil sülfoksit-Merck) içeren PEDOT:PSS solüsyonunun akım toplayıcı üzerine damlatılmasıyla elde edildi ve 60 °C’ de vakum altında kurutuldu. Hazırlanan elektrotların elektrokimyasal karakterizasyonları Gamry Reference 3000 potentiostat/galvanostat cihazı kullanılarak, üçlü elektrot test konfigürasyonunda gerçekleştirilmiştir. Referans elektrot ve karşıt elektrot olarak sırasıyla Ag/AgCl (doymuş KCl) ve platinyum tel kullanılmıştır. Tüm elektrokimyasal testler sulu 1 M H_2SO_4 (sülfrik asit-Merck) elektrolit ortamında gerçekleştirilmiştir.

3.2.2.1 Döngülü (Cyclic) voltametri

Döngülü voltametri (CV) eğrileri, seçilen sınırlar içerisinde potansiyelin belirli hızlarda (mVs^{-1}) ileri ve geri süpürülerek akımın kaydedilmesiyle elde edilir. Voltamogramlar malzemenin kapasitif davranışını tespit etmeye yarayan redoks piklerini (indirgenme ve yükseltgenme potansiyellerini) gösterir. Potansiyel tarama hızının değiştirilmesi ile eğri şeklinde meydana gelen değişimler iyon difüzyonu hakkında bilgi verir. Döngülü voltametri bir malzemenin elektrokimyasal davranışını incelemek için uygulanacak potansiyel aralığının sınırları elektrot malzemesine ve elektrolite bağlı olarak değişir. Çalışma elektrodu malzemesinin

indirgenmesiyle oluşan akıma katodik akım denirken, yükseltgenmesiyle oluşan akıma anodik akım adı verilir. Anodik ve katodik pik akımlarının oranlarına göre sistemin tersinirliği hakkında yorum yapılabilir. Oranın 1'e eşit olması sistemin tamamıyla tersinir olduğunu göstermektedir [81]. Bu çalışmada döngülü voltametri testleri her bir elektrot için 5, 10, 20, 50, 100, 200, 300, 400 ve 500 mVs⁻¹ tarama hızlarında gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan kompozit elektrotlar 0-1 V (vs. Ag/AgCl) aralığında taranırken, TiO₂ elektrot -0,2 ile 1 V (vs. Ag/AgCl) aralığında, PEDOT:PSS elektrot ise -0,3 ile 0,5 V (vs. Ag/AgCl) aralığında taranmıştır.

3.2.2.2 Galvanostatik şarj-deşarj

Galvanostatik şarj-deşarj testi (GCD) testi, belirli bir potansiyel aralıkta ve sabit bir akım yoğunluğunda çok sayıda çevrim ile gerçekleştirilir. Süperkapasitörün şarj-deşarj kararlılığı ve spesifik kapasitansı hakkında bilgi verir. [81]. Spesifik kapasitans (C_{sp});

$$C_{sp} = \frac{I\Delta t}{\Delta V_m} \quad (3.2)$$

eşitliği ile hesaplanabilir. Burada I sabit şarj vedeşarj akımını, ΔV uygulanan potansiyel farkı, Δt deşarj zamanını ve m aktif malzeme kütlesini temsil etmektedir [64]. Galvanostatik şarj-deşarj testi her bir elektrot için CV ile belirlenen potansiyel çalışma aralığı (ΔV) kullanılmıştır. GCD eğrileri 0,25-2 Ag⁻¹ aralığında farklı akım yoğunluğu değerlerinde uygulanmış ve artan akım yoğunluğuyla birlikte kapasitif davranış incelenmiştir. Spesifik kapasitans değerleri, uygulanan akım yoğunluğuna karşılık gelen 5. döngünündeşarj eğrisinden hesaplanmıştır.

3.2.2.3 Çevrim (Cycle) kararlılık testi

Çevrim kararlılık testi elektrot malzemesinin kararlılığının değerlendirilmesi açısından önem arz etmektedir. Şarj-deşarj döngüsünün tekrar edilmesiyle malzemenin kararlılığını ve ömrünü tespit etmeye yarar. Bu çalışmada çevrim testi, 3 A g⁻¹ akım yoğunluğunda 1500 şarj-deşarj olarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.2.4 AC Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi elektrokimyasal hücreye AC potansiyel uygulanması ve oluşan akımın ölçülmesi prensibine dayanır. Elektrokimyasal sistemlerin fiziksel ve elektronik özellikleri (difüzyon direnci, yük transfer direnci, eşdeğer seri direnç (ESR) vb.) hakkında bilgi verir. Nyquist grafiği oluşan kompleks

direncin sanal (y eksen) ve gerçek (x eksen) (ohmik direnç) bileşenlerinden oluşmaktadır. Tipik bir süperkapasitör Nyquist eğrisinde grafiğin yüksek frekans bölgesinde (giriş bölgesi) oluşan yarı dairenin çapı elektrot-elektrolit arayüzündeki yük transfer direnci hakkında bilgi verir. Düşük frekans bölgesinde doğrunun dikey bir konuma yaklaşması yüksek kapasitif davranışa işaret etmektedir [67]. Bu çalışmada ölçümler 10 mHz-100kHz frekans aralığında 5 mV alternatif akım genliğinde alınmıştır.



4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında sentezlenen fındık kabuğu (HS) kaynaklı TiO₂/C ve TiO₂/C/PEDOT:PSS nanokompozitlerin elemental içerikleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

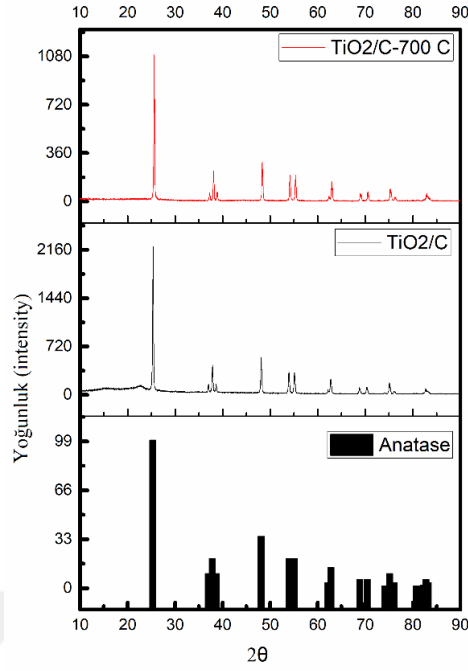
Çizelge 4.1 : Elemental analiz bulguları (%O=100-%(C+H+N+kül)).

Malzeme	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	TiO ₂ (%)
HS	47,1	5,9	0,6	39,2	-
HC (200 °C-8h)	61,9	5,4	0,5	31,5	-
HC (700 °C)	81,9	2,7	0,7	13,1	-
TiO ₂ /C	20,6	0,6	-	4,7	74,1
TiO ₂ /C/PEDOT:PSS	22,7	0,8	-	-	76,5

Aktif karbon kaynağı olarak kullanılan, selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluşan biyokütle (HS) temel olarak %47,1 oranında karbon, %39,2 oranında oksijen ve hidrojenle oluşmaktadır. Biyokütlenin hidrotermal karbonizasyonu sonrası elde edilen hidroçarda (HC) psödokapasitif potansiyele sahip heteroatom (O) oranı korunurken, karbon oranının %61,9’a yükseldiği görülmektedir. Hidroçarın asal ortamda ve 700 °C’de gerçekleşen pirolizi sonrası elde edilen HC-700’de (aktif karbondaki) karbon oranı % 81,9 olarak gerçekleşmiş ve psödokapasitansa katkı sağlayacak kadar oksijen korunmuştur. Aynı işlemlerin TiO₂ varlığında tekrar edilmesiyle karbon kaplı TiO₂ nanokompozitler (TiO₂/C) elde edilmiştir. Ağırlıkça 1:1 oranında biyokütle ve TiO₂ karışımıyla başlayan sentez sonucunda %20 C ve %74 TiO₂ içeriğe sahip TiO₂/C nanokompozit elde edilmiştir. TiO₂/C nanokompozit iletkenliği artırıcı dimetil sulfoksit (DMSO) katkılı PEDOT:PSS ile kaplanarak TiO₂/C/PEDOT:PSS nanokompoziti elde edilmiştir. İnce polimer film kaplaması sonucu kompozitteki karbon oranı %22’ye yükselirken, TiO₂ içeriği % 76,6 olmuştur. Her iki kompozitin TiO₂ ve karbon oranları birbirine oldukça yakın çıkmıştır. Bu durum çok ince bir polimer kaplamasının sağlandığına işaret etmektedir.

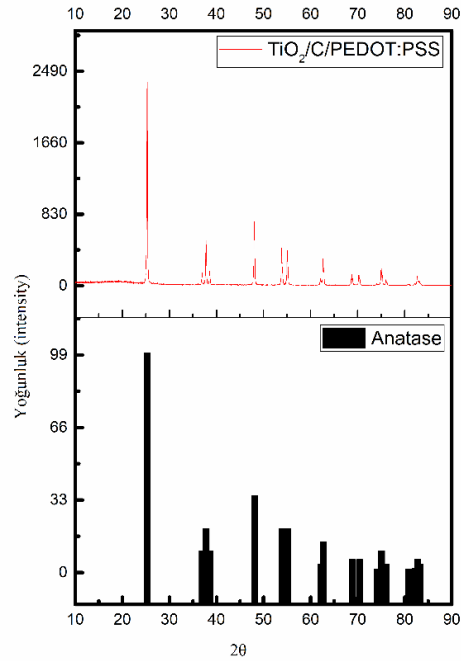
Şekil 4.2’de anataz TiO₂ için referans kırınım modeli ve TiO₂/C kompozit malzemesi için hidrotermal işlem sonrası ve 700 °C ısıtım sonrası X ışını kırınım desenleri

verilmiştir. Buna göre her iki işlem sonrasında da referans tepe noktaları ile benzer kırınım elde edilmiş, TiO_2 'nin anataz fazını koruduğu görülmüştür.



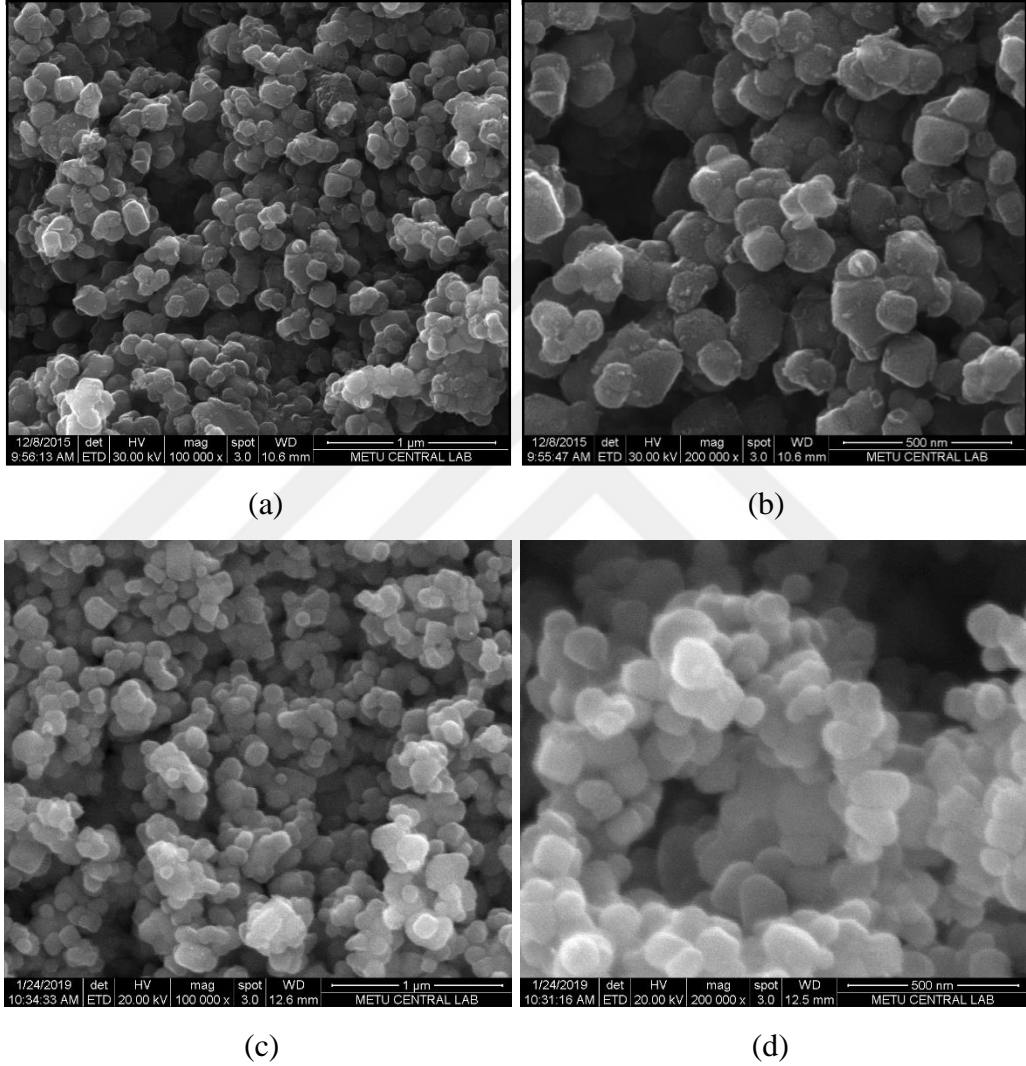
Şekil 4.1 : TiO_2/C XRD analiz sonuçları.

Şekil 4.2’de $\text{TiO}_2/\text{C}/\text{PEDOT:PSS}$ kompozit malzemesi için kırınım desenleri verilmiş olup ısı işlemler sonrasında ve polimer kaplama prosesinde anataz fazında herhangi bir değişikliğin oluşmadığı gözlenmiştir.



Şekil 4.2 : $\text{TiO}_2/\text{C}/\text{PEDOT:PSS}$ kompozit malzemesi için XRD sonuçları.

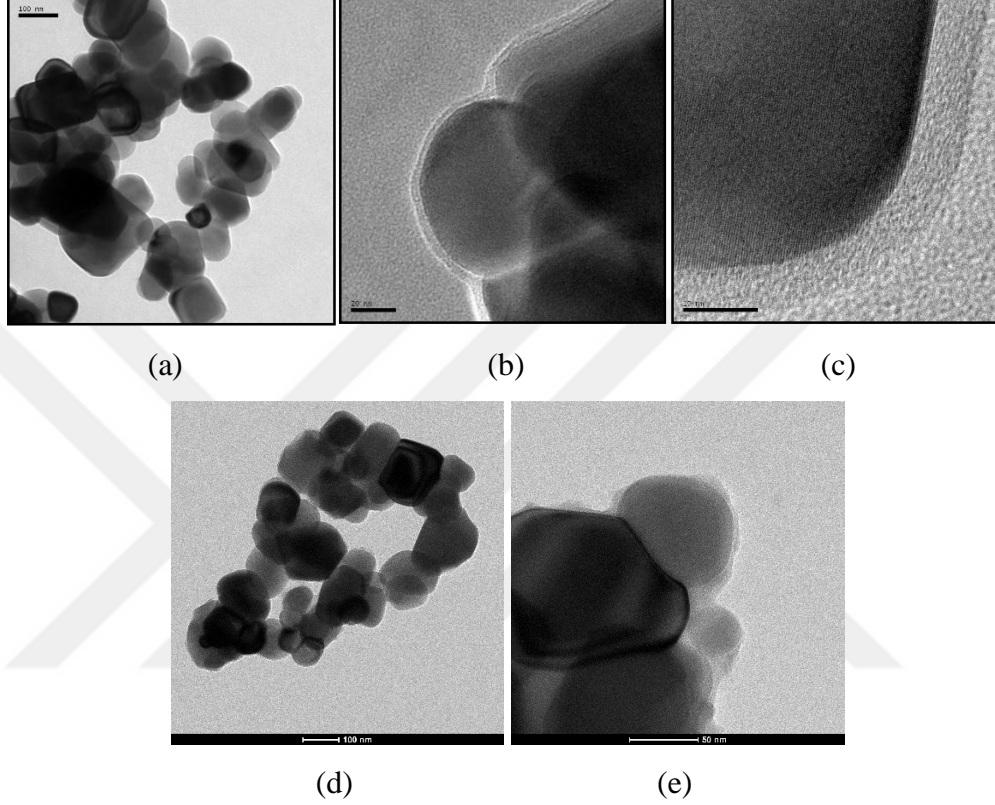
Şekil 4.3'teki SEM görüntüleri, elde edilen TiO_2/C ve $TiO_2/C/PEDOT:PSS$ kompozitlerinin ortalama 90-100 nm çapında düzgün küresel parçacıklardan oluştuğunu göstermektedir. Nanokürelerden oluşan 3 boyutlu morfoloji yüzey alanını artırır ve iyon difüzyon mesafelerini azaltarak elektrokimyasal performansa katkı sağlar. Polimer kaplama işleminin malzemenin morfolojik yapısında dramatik bir değişiklik meydana getirmedeği anlaşılmaktadır.



Şekil 4.3 : Numunelerin SEM görüntüleri: (a) ve (b) TiO_2/C , (c) ve (d) $TiO_2/C/PEDOT:PSS$.

Şekil 4.4'te TiO_2/C ve $TiO_2/C/PEDOT:PSS$ kompozit malzemelerine ait TEM görüntüleri verilmiştir. TiO_2/C nanokompozite ait TEM görüntüleri TiO_2 nanoparçacıklarının etrafındaki karbon kaplamayı net bir şekilde göstermektedir. Küresel yapıya sahip TiO_2 taneciklerinin kristal yapısı da net olarak görünürken, karbon kaplama kalınlığının yaklaşık 7-8 nm civarında olduğu anlaşılmaktadır. Görüntülerden polimer kaplama sonrası kompozit malzemenin üzerinde çok ince bir

film (ağ) oluştuğu görünmektedir. TiO₂ üzerine yapılan karbon kaplama redoks reaksiyonları sonucu oluşabilecek hacimsel bozulmalara karşı tampon görevi yaparak elektrokimyasal kararlılığı ve mekanik özellikleri iyileştirmiştir. PEDOT:PSS polimer kaplama ile TiO₂/C kompozitinin elektriksel iletkenliği artırılarak yüksek kapasitans elde edilmiştir.



Şekil 4.4 : TEM görüntüleri: (a), (b) ve (c) TiO₂/C, (d) ve (e) TiO₂/C/PEDOT:PSS

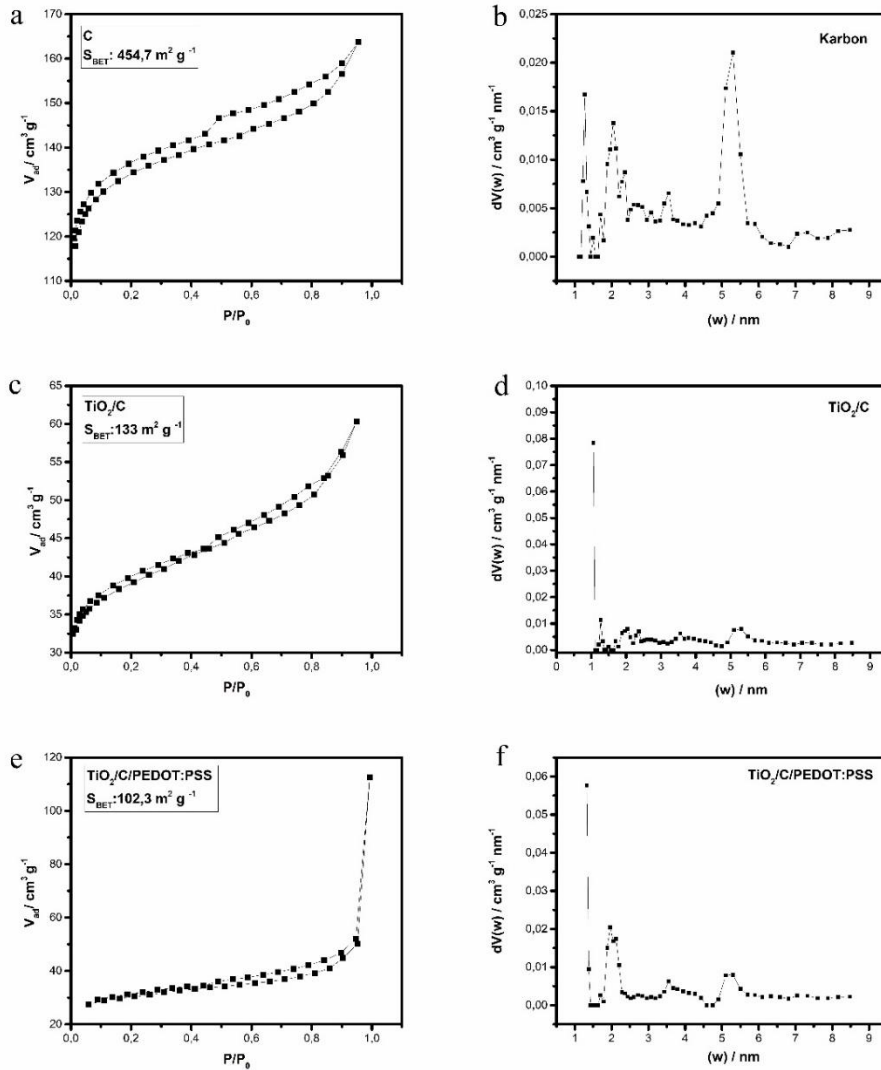
Bu çalışma için sentezlenen malzemelerden elde edilen BET yüzey alanı değerleri ve ortalama gözenek büyüklükleri çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2 : BET yüzey alanı değerleri ve ortalama gözenek büyüklükleri.

Malzeme	BET (m ² g ⁻¹)	D (nm)
Biyokütle (HS)	30	1,8
HC (HTC)	45	1,3
Aktif Karbon (HC+Piroiz)	454,7	1,1
TiO ₂ /C	133	1,1
TiO ₂ /C/PEDOT:PSS	102,3	1,3

Şekil 4.5’te verilen sonuçlar aktif karbon, TiO₂/C ve TiO₂/C/PEDOT:PSS kompozit malzemelerinin fiziksel adsorbsiyon izotermi ve gözenek boyutu (w / nm) dağılımlarını göstermektedir. İzotermi IUPAC’ın fiziksel adsorbsiyon izotermi

sınıflandırmasına göre mezogözeneklerde kılcal yoğunlaşmayı ifade eden tip IV ile uyumaktadır. İzotermiler aktif karbon malzeme ve kompozit malzemelerin hiyerarşik mikro/mezo gözenek dağılımına sahip olduğunu göstermektedir. Ancak $\text{TiO}_2/\text{C}/\text{PEDOT:PSS}$ kompozit malzeme için elde edilen izoterm $P/P_0=1$ bölgesinde yatay formunu devam ettirmemiştir. Bu durum yapıda makrogözeneklerin varlığına işaret etmektedir. Histeresis eğrisleri mikro/mezo gözenekli yapıdaki karbon malzemeler için sıklıkla görülen H4 tipiyle benzeşmekte ve düşük bağıl basınçlarda mikrogözeneklerin dolmasını ifade etmektedir [82].

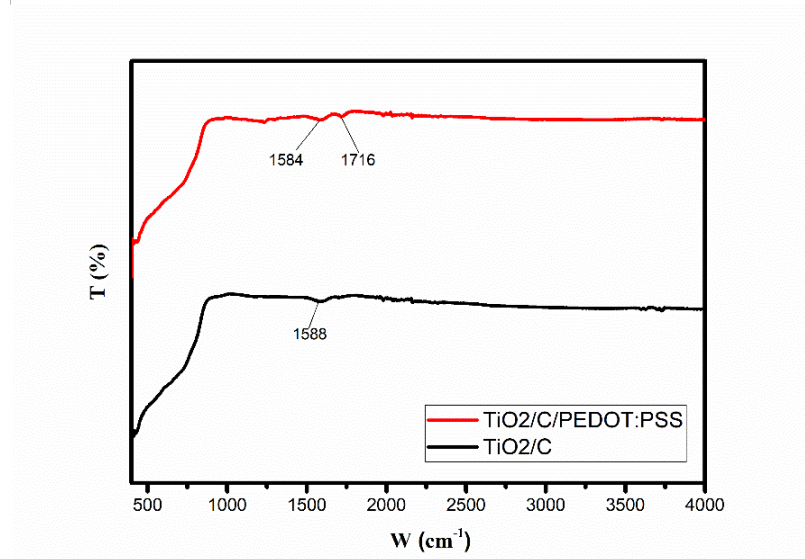


Şekil 4.5 : Adsorbsiyon izotermi ve gözenek boyutu dağılımları: (a) Piroliz edilmiş HC adsorbsiyon izotermi, (b) Piroliz edilmiş HC gözenek boyutu dağılımı, (c) TiO_2/C adsorbsiyon izotermi, (d) TiO_2/C gözenek boyutu dağılımı, (e) $\text{TiO}_2/\text{C}/\text{PEDOT:PSS}$ adsorbsiyon izotermi, (f) $\text{TiO}_2/\text{C}/\text{PEDOT:PSS}$ gözenek boyutu dağılımı.

Aktif karbonun gözenek boyutu dağılımına baktığımızda mikro ve mezogözenekler bir arada görünmektedir. Bu hiyerarşik gözenek yapısı sayesinde yüksek yüzey alanı elde

edilmiştir. Aktif karbon kaynağı olarak kullanılan fındık kabuklarının BET yüzey alanı $30 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ iken, hidrotermal ve piroliz proseslerinden sonra elde edilen aktif karbonun yüzey alanı $454,7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Elde edilen TiO_2/C kompozit yüzey alanı $133 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ iken, polimer kaplama sonucunda yüzey alanı $102,3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 'a düşmüştür. Bununla beraber ortalama gözenek boyutu da $1,1 \text{ nm}$ ' den $1,3 \text{ nm}$ 'ye çıkmıştır. Bu değerler ince polimer kaplamasının gözeneklerin bir kısmını kapattığını göstermektedir. Polimer kaplama ile yüzey alanı bir miktar azalırken, gözenek boyutunun artış göstermesi iyonların geçişini kolaylaştıracaktır. Elektriksel iletkenliğin artması ve iyon geçişlerinin kolaylaşması kapasitansı artıracak yönde etki oluşturmuştur.

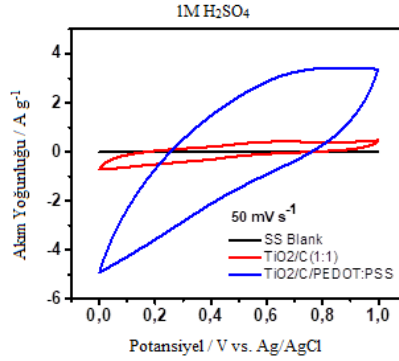
Şekil 4.6'da ise TiO_2/C ve $\text{TiO}_2/\text{C}/\text{PEDOT}:\text{PSS}$ kompozit malzemelerinin FTIR grafikleri verilmiştir. Her iki grafikte , $400\text{-}890 \text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen bant Ti-O-Ti bağlarına karşılık gelmektedir. 1580 cm^{-1} civarında her iki grafikte görülen pik C=C gerinimlerinden kaynaklanmaktadır. Üçlü kompozitin FTIR'ında 1716 cm^{-1} civarında görülen pik fenil grupların ve kuinoid PEDOT'ın C=C gerinimlerinden kaynaklanırken, 1176 cm^{-1} civarında kendini gösteren pik PSS'in SO_3H gruplarının varlığına işaret etmektedir. Elde edilen kompozit malzeme grafiklerindeki zayıf pikler ince karbon kaplamaya veya az (eser) miktardaki polimer katkısına işaret etmektedir [83].



Şekil 4.6 : FTIR bulguları.

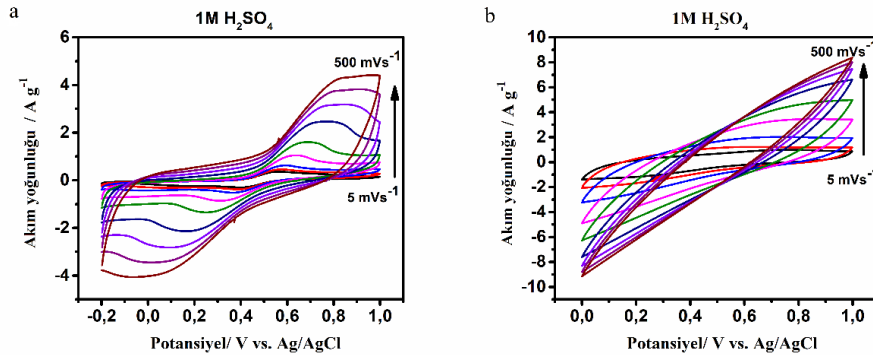
Malzemelerin elektrokimyasal testleri $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ solüsyonu içerisinde gerçekleştirilmiş, her malzeme için en uygun potansiyel aralık tespit edilerek testlere devam edilmiştir. Şekil 4.7 saf paslanmaz çelik (SS) elektrodun $0\text{-}1 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl)

aralığında kompozit elektrotlara olan kapasitif etkisini göstermektedir. Eğrilerin kapladığı alanlara bakıldığında paslanmaz çelik akım toplayıcının lineer bir formda olduğu dolayısıyla kompozit elektrotların kapasitansına etkisi olmadığı görülmektedir.



Şekil 4.7 : Paslanmaz çelik elektrodun kapasitif etkisi.

Şekil 4.8’de ise her bir elektrot için 1M H₂SO₄ elektrolit içerisinde elde edilen döngülü voltametri eğrileri gösterilmektedir. Eğriler TiO₂/C/PEDOT:PSS kompozit elektrotta 0-1 V (vs. Ag/AgCl) aralığında, TiO₂ elektrotta ise -0,2 ile 1 V (vs. Ag/AgCl) aralığında elde edilmiştir. Elektrotların kapasitif davranışları farklı tarama hızlarında (5-500 mVs⁻¹) incelenmiştir.



Şekil 4.8 : CV eğrileri. (a) TiO₂ , (b) TiO₂/C/PEDOT:PSS.

Şekil 4.8a’da TiO₂ elektrodu 500 mVs⁻¹ tarama hızında 5 Ag⁻¹ akım yoğunluğu değerine çıkarken, şekil 4.8b’deki TiO₂/C/PEDOT:PSS üçlü kompoziti 500 mVs⁻¹ tarama hızında 10 Ag⁻¹ değerine ulaşmıştır. Üçlü kompozit malzeme iki kat daha yüksek akım yoğunluğu sağlamıştır. Akım yoğunluğundaki bu artış PEDOT:PSS ve karbon katkısının kompozit malzemenin iletkenliğini artırarak yük transferini hızlandırdığını göstermektedir. TiO₂’nin CV eğrilerinde TiO₂’ye ait redoks pikleri oldukça belirginken, kompozitte karbon içeriğine bağlı artış gösteren EDLC kapasitansa bağlı olarak bant haline dönmüştür. Kompozit malzeme için eğriler, düşük tarama hızlarında (20-50 mVs⁻¹) diktörtgene yakın köşeli bir form oluştururken, daha

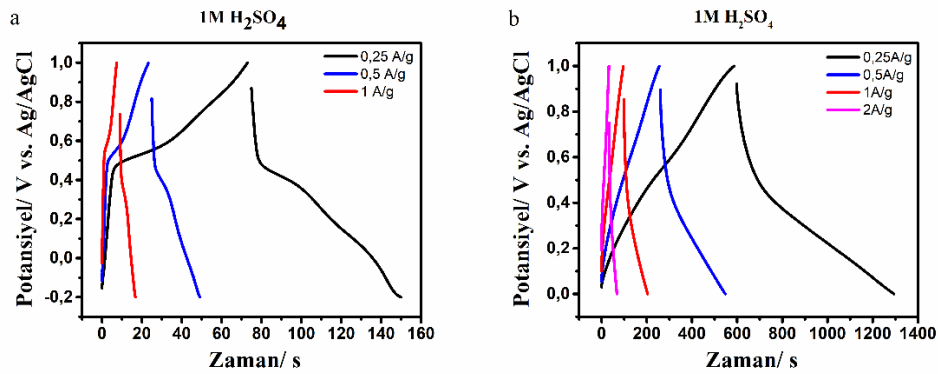
yüksek tarama hızlarında bu görünüm değişmekte ve daha sivri bir geçiş olmaktadır. Bu durum, yüksek tarama hızlarında difüzyon direncinin artmasından ve faradaik reaksiyonların tamamlanması için yeterli vakit olmamasından kaynaklanmaktadır.

0,25-2 Ag^{-1} akım yoğunluklarında galvanostatik şarj-deşarj eğrilerinden hesaplanan spesifik kapasitans değerleri Çizelge 4.3’de verilmiştir. 0,25 Ag^{-1} şarj-deşarj hızında TiO_2 elektrot 17,6 Fg^{-1} gibi düşük bir spesifik kapasitans değerine sahiptir. Literatürde; TiO_2 /aktif karbon kompozit malzemelerin 80-100 Fg^{-1} aralığında spesifik kapasitans değerlerine sahip olduğu gösterilmiştir [84,85]. Bu çalışmada sentezlenen TiO_2 /C/PEDOT:PSS üçlü kompozit malzeme, bileşenlerinin sinerjik etkisi ile 0,25 A g^{-1} akım yoğunluğunda 189,4 Fg^{-1} gibi yüksek bir kapasitans değeri göstermiştir. Bu değer TiO_2 ile PEDOT:PSS’ in süperkapasitör elektrodu olarak beraber kullanıldığı çalışmalarda elde edilen değerlerden daha yüksektir [70,71].

Çizelge 4.3 : GCD eğrilerinden elde edilen spesifik kapasitans değerleri.

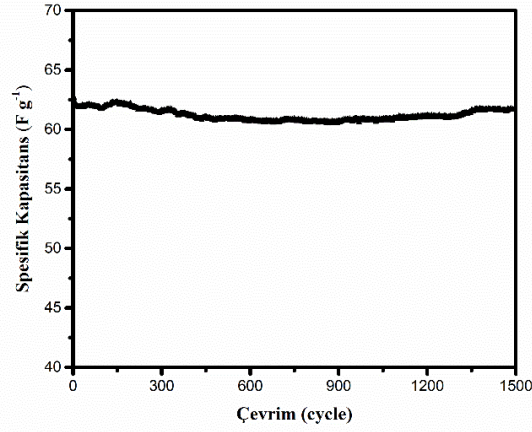
Elektrot Malzemesi /Akım yoğunluğu	Spesifik Kapasitans (Fg^{-1})			
	0,25 Ag^{-1}	0,5 Ag^{-1}	1 Ag^{-1}	2 Ag^{-1}
TiO_2	17,6	11,9	8,3	6,7
TiO_2 /C/PEDOT:PSS	189,4	160,6	123,1	90,6

Şekil 4.9 galvanostatik şarj-deşarj eğrilerini göstermektedir. Yüksek kapasitansa sahip TiO_2 /C/PEDOT:PSS üçlü kompozitin şarj vedeşarj süreleri TiO_2 ’ye göre oldukça yüksektir. Ayrıca malzemelerin şarj vedeşarj eğrilerinin karbon esaslı malzemelerde görülen lineer formda olmamaları yani çarpımları (distorsiyon) gerçekleşen psödokapasitif redoks tepkimelerinin bir göstergesidir. TiO_2 elektrodun şarj-deşarj eğrilerindeki çarpılma çok daha belirgindir. Bu durum kompozit malzemelerin içerdiği karbon kaplamanın mekanik özellikleri iyileştirerek tampon görevi gördüğünü ve eğrilerdeki bozulmayı engellediğini göstermektedir.



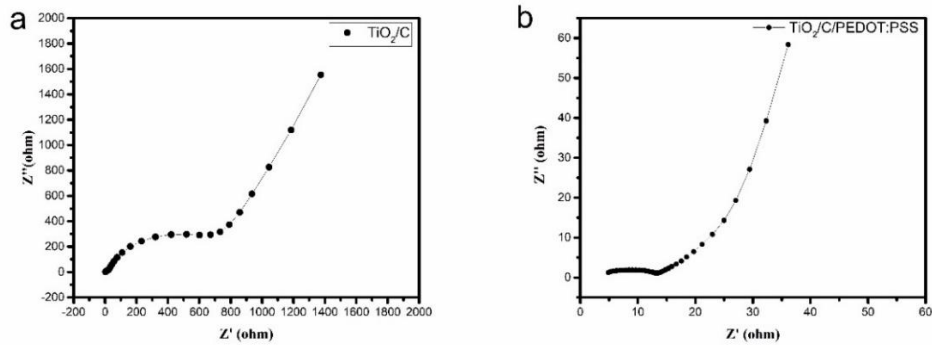
Şekil 4.9 : GCD eğrileri. (a) TiO_2 , (b) TiO_2 /C/PEDOT:PSS.

Şekil 4.10'da TiO₂/C/PEDOT:PSS kompozit elektrot için çevrim ömrü-spesifik kapasitans grafiği verilmiştir. 1M H₂SO₄ solüsyon içerisinde 3 Ag⁻¹ akım yoğunluğu ve 0 ile 1 V (vs. Ag/AgCl) potansiyel aralığında çevrim testi gerçekleştirilmiştir. Test başlangıcında 62,7 Fg⁻¹ olan spesifik kapasitans, 1500 çevrim sonunda %98 oranında korunmuştur (61,9 Fg⁻¹). Diğer bir deyişle, yalnızca %2'lik bir kapasitans düşüşü gözlenmiştir. Bu veriler aktif kompozit elektrot malzemesinin yüksek psödokapasitif performansa ve yüksek elektrokimyasal kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir. TiO₂' nin karbon ve polimer ile kaplanarak aktif elektrot malzemesi olarak kullanılması mekanik özelliklerin iyileşmesini sağlayarak yüksek çevrim kararlılığı sağlamıştır.



Şekil 4.10 : Çevrim kararlılık testi.

Elektrokimyasal empedans analizi neticesinde elde edilen Nyquist grafiği oluşan kompleks direncin sanal (y eksen) ve gerçek (x eksen) bileşenlerinden oluşmaktadır (Şekil 4.11). Grafiğin yüksek frekans bölgesinde oluşan yarı daire yük transfer direncini, düşük frekans bölgesindeki lineer doğrunun eğimi ise difüzyon direncini ifade etmektedir.



Şekil 4.11 : Nyquist grafikleri.

Şekil 4.11a'da TiO_2/C kompozit malzemesine ait grafikte görülen yarı dairenin çapına karşılık gelen değer yüksek yük transfer direnci olduğunu göstermektedir. $\text{TiO}_2/\text{C}/\text{PEDOT}:\text{PSS}$ elektrodunda ise düşük yük transfer direnci yüksek frekanslarda elektrolit arayüzünde hızlı yük transferinin mümkün olduğunu göstermektedir. Polimer katkısı iletkenliği artırarak yük transferini kolaylaştırmıştır. Düşük frekans bölgesinde linear formda bulunan eğrinin açısındaki artış difüzyon direncinin de azaldığını göstermektedir.



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada enerji depolama uygulamalarında kullanılmak üzere titanyum esaslı malzemeler biyokütle kaynaklı aktif karbon malzemeler ve psödokapasitif iletken polimerler ile eşleştirilerek yüksek performanslı kompozit elektrot malzemesi elde edilmiştir. Tek başına elektriksel iletkenliği ve elektrokimyasal kararlılığı düşük olan psödokapasitif TiO_2 , karbon ve polimer malzemelerle katkılanarak hem elektriksel özellikleri hem de mekanik özellikleri/kararlılığı iyileştirilmiştir. Fiziksel karakterizasyonlar neticesinde mezogözenekli yapıya sahip 7-8 nanometre kalınlığında karbon ve polimer tabaka ile kaplanmış anataz TiO_2 nanoküreler elde edildiği görülmüştür. Kompozit elektrot malzemesinin sentezlenmesinde kullanılan hidrotermal yöntem basit, ekonomik ve verimli bir şekilde nanokompozit malzemenin eldesine imkan sağlamıştır. Sentezlenen nanokompozit malzeme hem EDL hem de psödokapasitif mekanizmalarının avantajlarını birleştirmiştir. Elde edilen $TiO_2/C/PEDOT:PSS$ kompozit malzemesi yüksek kapasitans ($189,4 \text{ Fg}^{-1}$) göstermiştir. Bu değer, literatürde tek başına TiO_2 için bildirilen kapasitans değerlerinin yaklaşık 11 katı ve PEDOT:PSS için bildirilen kapasitans değerlerinin 3 katı kadardır. Daha önce yapılan çalışmalar ile karşılaştırıldığında TiO_2 ve PEDOT:PSS'in birlikte kullanıldığı süperkapasitör uygulamaları içerisinde en yüksek kapasitansa ulaşılmıştır. Ayrıca malzeme, sadece %2'lik kapasitans kaybıyla yüksek hızda (3 A.g^{-1}) 1500 çevrim yaparak üstün elektrokimyasal kararlılık göstermiştir.

Sonuç olarak; sürdürülebilir bir kaynak olan biyokütle, çevre dostu TiO_2 ve PEDOT:PSS varlığında zararsız ve ölçeklenebilir metotlarla katma değeri yüksek ve üstün elektrokimyasal performansa sahip süperkapasitör malzemesine dönüştürülmüştür. Yenilenebilir (rüzgar, güneş vb.) kaynaklardan elde edilen yüksek miktarlardaki enerjinin yüksek hızlarda en verimli şekilde depolanmasının sağlanmasıyla yerli enerji üretimine ve ülkenin enerjide dışa olan bağımsızlığına katkıda bulunmak $TiO_2/C/PEDOT:PSS$ gibi yüksek performanslı enerji malzemelerini ihtiva eden süperkapasitörlerin kullanımıyla mümkündür.

KAYNAKLAR

- [1] **Huggins, R. A.** (2010). *Energy Storage*. Springer Science&Business Media.
- [2] **Winter, M., & Brodd, R. J.** (2004). What Are Batteries , Fuel Cells , and Supercapacitors *Chemical Reviews*, *104*, 4245–4269. doi:10.1021/cr020730k.
- [3] **Jarnut, M., Wermiński, S., Waśkowicz, B.** (2017). Comparative analysis of selected energy storage technologies for prosumer-owned microgrids. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *74*, 925–937. doi:10.1016/j.rser.2017.02.084
- [4] **Lokhande, V. C., Lokhande, A. C., Lokhande, C. D., Kim, J. H., & Ji, T.** (2016). Supercapacitive composite metal oxide electrodes formed with carbon, metal oxides and conducting polymers. *Journal of Alloys and Compounds*, *682*, 381–403. doi:10.1016/j.jallcom.2016.04.242.
- [5] **Lin, Z., Goikolea, E., Balducci, A., Naoi, K., Taberna, P. L., Salanne, M., Simon, P.** (2018). Materials for supercapacitors: When Li-ion battery power is not enough. *Materials Today*, doi:10.1016/j.mattod.2018.01.035.
- [6] **González, A., Goikolea, E., Barrena, J. A., & Mysyk, R.** (2016). Review on supercapacitors: Technologies and materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *58*, 1189–1206. doi:10.1016/j.rser.2015.12.249
- [7] **Conte, M.** (2010). Supercapacitors technical requirements for new applications. *Fuel Cells*, *10*(5), 806–818. doi:10.1002/fuce.201000087
- [8] **Guerrero, M. A., Romero, E., Barrero, F., Milanés, M. I., & Gonzalez, E.** (2009). Supercapacitors: Alternative energy storage systems. *Przegląd Elektrotechniczny*, *85*(10), 188–195.
- [9] **Chan, K. Y., Jia, B., Lin, H., Hameed, N., Lee, J. H., Lau, K. T.** (2018). A critical review on multifunctional composites as structural capacitors for energy storage. *Composite Structures*, *188*, 126–142. doi:10.1016/j.compstruct.2017.12.072
- [10] **Shukla, A. K., Sampath, S., & Vijayamohan, K.** (2000). Electrochemical supercapacitors: Energy storage beyond batteries. *Current Science*, *79*(12), 1656–1661. doi:10.1016/j.elecom.2004.12.013.
- [11] **Zheng, M., Xiao, X., Li, L., Gu, P., Dai, X., Tang, H., Xue, H.** (2018). Hierarchically nanostructured transition metal oxides for supercapacitors, *61*(October 2017), 185–209.
- [12] **Zhang, Q. Z., Zhang, D., Miao, Z. C., Zhang, X. L., & Chou, S. L.** (2018). Research Progress in MnO₂–Carbon Based Supercapacitor Electrode Materials. *Small*, *14*(24), 1–15. doi:10.1002/smll.201702883.
- [13] **Pandolfo, A. G., & Hollenkamp, A. F.** (2006). Carbon properties and their role in supercapacitors. *Journal of Power Sources*, *157*(1), 11–27. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.02.065.

- [14] **Simon, P., & Gogotsi, Y.** (2008). Materials for electrochemical capacitors. *Nature Materials*, 7(11), 845–854. doi:10.1038/nmat2297.
- [15] **Beguin, F. & Frackowiak, E.** (2012). *Supercapacitors-Materials, Systems, and Applications*. Weinheim:Wiley-VCH
- [16] **Gali, M., Lewandowski, A., St, I.** (2006). Ionic liquids as electrolytes, *51*, 5567–5580. doi:10.1016/j.electacta.2006.03.016
- [17] **Gu, W., & Yushin, G.** (2014). Review of nanostructured carbon materials for electrochemical capacitor applications: Advantages and limitations of activated carbon, carbide-derived carbon, zeolite-templated carbon, carbon aerogels, carbon nanotubes, onion-like carbon, and graphene. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*. doi:10.1002/wene.102
- [18] **Yu, A., Chabot, V., & Zhang, J.** (2013). *Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Delivery Fundamentals and Applications*. CRC PressTaylor & Francis Group.
- [19] **Inagaki, M., Konno, H., & Tanaike, O.** (2010). Carbon materials for electrochemical capacitors. *Journal of Power Sources*, 195(24), 7880–7903. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.06.036
- [20] **HO, M. Y., KHIEW, P. S., ISA, D., TAN, T. K., CHIU, W. S., & CHIA, C. H.** (2014). A Review of Metal Oxide Composite Electrode Materials for Electrochemical Capacitors. *Nano*, 09(06), 1430002. doi:10.1142/S1793292014300023.
- [21] **Pierson, H. O.** (1993). *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond, and Fullerenes: Processing, Properties and Applications*. New Mexico: Noyes Publications.
- [22] **Sinan, N., & Unur, E.** (2017). Hydrothermal conversion of lignocellulosic biomass into high-value energy storage materials. *Journal of Energy Chemistry*, 26(4), 783–789. doi:10.1016/j.jechem.2017.04.011.
- [23] **Unur, E.** (2013). Functional nanoporous carbons from hydrothermally treated biomass for environmental purification. *Microporous and Mesoporous Materials*, 168, 92–101. doi:10.1016/j.micromeso.2012.09.027.
- [24] **Deng, P., Lei, S., Wang, W., Zhou, W., Ou, X., Chen, L., Cheng, B.** (2018). Conversion of biomass waste to multi-heteroatom-doped carbon networks with high surface area and hierarchical porosity for advanced supercapacitors. *Journal of Materials Science*, 53(20), 14536–14547. doi:10.1007/s10853-018-2630-8
- [25] **Choi, Y. C., Lee, S. M., Chung, D. C., An, K. H., Kim, W. S., Park, Y. S., Lee, Y. H.** (2001). Supercapacitors Using Single-Walled Carbon Nanotube Electrodes. *Advanced Materials*, 13(7), 497–500.
- [26] **Obreja, V. V. N.** (2008). On the performance of supercapacitors with electrodes based on carbon nanotubes and carbon activated material — A review. *Physica E*, 40, 2596–2605. doi:10.1016/j.physe.2007.09.044.
- [27] **Kumar, R., Joanni, E., Singh, R. K., Singh, D. P., & Moshkalev, S. A.** (2018). Recent advances in the synthesis and modification of carbon-based 2D materials for application in energy conversion and storage. *Progress in Energy and Combustion Science*, 67, 115–157. doi:10.1016/j.peccs.2018.03.001.

- [28] **Wang, Y., Shi, Z., Huang, Y., Ma, Y., Wang, C., Chen, M., & Chen, Y.** (2009). Supercapacitor Devices Based on Graphene Materials, *J. Phys. Chem. C*, 113, 13103–13107.
- [29] **J Lloyd-Hughes, J., & Jeon, T.-I.** (2012). A Review of the Terahertz Conductivity of Bulk and Nano-Materials. *Journal of Infrared, Millimetre and Terahertz Waves*, 1–54. doi:10.1007/s10762-012-9905-y
- [30] **Kim, B., Sy, S., Yu, A., Zhang, J.** (2015). Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Conversion. In *Handbook of Clean Energy Systems* doi:10.1002/9781118991978.hces112.
- [31] **Cai, Y., Zhao, B., Wang, J., & Shao, Z.** (2014). Non-aqueous hybrid supercapacitors fabricated with mesoporous TiO₂ microspheres and activated carbon electrodes with superior performance. *Journal of Power Sources*, 253, 80–89. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.11.097
- [32] **Anitha, V. C., Banerjee, A. N., Dillip, G. R., Joo, S. W., Min, B. K.** (2016). Nonstoichiometry-Induced Enhancement of Electrochemical Capacitance in Anodic TiO₂ Nanotubes with Controlled Pore Diameter, *Journal of Physical Chemistry C*, 120(18), 9569–9580. doi: 10.1021/acs.jpcc.6b01171
- [33] **Zheng, Z., Chen, J., Yoshida, R., Gao, X., Tarr, K.** (2014). One-step synthesis of TiO₂ nanorod arrays on Ti foil for supercapacitor application, 435406. doi:10.1088/0957-4484/25/43/435406
- [34] **Thirugnanam, L., & Sundara, R.** (2018). Few layer graphene wrapped mixed phase TiO₂ nanofiber as a potential electrode material for high performance supercapacitor applications. *Applied Surface Science*, 444, 414–422. doi:10.1016/j.apsusc.2018.02.286
- [35] **Jiang, J., Li, Y., Liu, J., Huang, X., Yuan, C., & Lou, X. W.** (2012). Recent advances in metal oxide-based electrode architecture design for electrochemical energy storage. *Advanced Materials*, 24(38), 5166–5180. doi:10.1002/adma.201202146
- [36] **Lokhande, C. D., Dubal, D. P., & Joo, O. S.** (2011). Metal oxide thin film based supercapacitors. *Current Applied Physics*, 11(3), 255–270. doi:10.1016/j.cap.2010.12.001.
- [37] **Zhao, S., Liu, T., Hou, D., Zeng, W., Miao, B., Hussain, S., Javed, M. S.** (2015). Controlled synthesis of hierarchical birnessite-type MnO₂ nanoflowers for supercapacitor applications. *Applied Surface Science*, 356, 259–265. doi:10.1016/j.apsusc.2015.08.037.
- [38] **Kim, M., Choi, J., Oh, I., & Kim, J.** (2016). Design and synthesis of ternary Co₃O₄/carbon coated TiO₂ hybrid nanocomposites for asymmetric supercapacitors. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(29), 19696–19704. doi:10.1039/c6cp03064e.
- [39] **Ray, A., Roy, A., Sadhukhan, P., Chowdhury, S. R., Maji, P., Bhattacharya, S. K., & Das, S.** (2018). Electrochemical properties of TiO₂-V₂O₅ nanocomposites as a high performance supercapacitors electrode material. *Applied Surface Science*, 443, 581–591. doi:10.1016/j.apsusc.2018.02.277.
- [40] **CHEN, X.** (2009). Titanium Dioxide Nanomaterials and Their Energy Applications. *Chinese Journal of Catalysis*, 30(8), 839–851. doi:10.1016/S1872-

- [41] **Ge, M., Cao, C., Huang, J., Li, S., & Chen, Z.** (2016). A review of one-dimensional TiO₂ nanostructured materials for environmental and energy applications, 6772–6801. doi:10.1039/c5ta09323f
- [42] **Wold, A.** (1993). Photocatalytic properties of titanium dioxide (TiO₂). *Chemistry of Materials*, 5(3), 280–283. doi:10.1021/cm00027a008.
- [43] **Kumar, A., A, R., CK, S., Yadav, S., & Satyanarayana, N.** (2015). Synthesis and characterization of Azobenzene based TiO₂(anatase)-GeO₂-TiO₂(rutile) nanocomposite for solar cell and optonano-electronic applications. *International Journal of Applied Engineering Research*, 10(June), 118–121.
- [44] **Park, N.-G., van de Lagemaat, J., & Frank, A. J.** (2000). Comparison of Dye-Sensitized Rutile- and Anatase-Based TiO₂ Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(38), 8989–8994. doi:10.1021/jp994365l.
- [45] **Snook, G. A., Kao, P., & Best, A. S.** (2011). Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. *Journal of Power Sources*, 196(1), 1–12. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.06.084.
- [46] **Gurunathan, K., Murugan, A. V., Marimuthu, R., Mulik, U. P., & Amalnerkar, D. P.** (1999). Electrochemically synthesized conducting polymeric materials for applications towards technology in electronics, optoelectronics and energy storage devices. *Materials Chemistry and Physics*, 61(3), 173–191. doi:10.1016/S0254-0584(99)00081-4.
- [47] **Meng, Q., Cai, K., Chen, Y., & Chen, L.** (2017). Research progress on conducting polymer based supercapacitor electrode materials. *Nano Energy*, 36(February), 268–285. doi:10.1016/j.nanoen.2017.04.040
- [48] **Sen, P., De, A., Dutta, A., Bandyopadhyay, S. K., Agnihotri, N., & Mukherjee, M.** (2013). Conducting polymer based manganese dioxide nanocomposite as supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 108, 265–273. doi:10.1016/j.electacta.2013.07.013.
- [49] **Lei, C., Wilson, P., & Lekakou, C.** (2011). Effect of poly (3 , 4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) in carbon-based composite electrodes for electrochemical supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 196(18), 7823–7827. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.03.070.
- [50] **Zhao, Z., Richardson, G. F., Meng, Q., Zhu, S., Kuan, H. C., Ma, J.** (2015). PEDOT-based composites as electrode materials for supercapacitors. *Nanotechnology*, 27(4). doi:10.1088/0957-4484/27/4/042001.
- [51] **Parveen, N., Ansari, M. O., Han, T. H., & Cho, M. H.** (2017). Simple and rapid synthesis of ternary polyaniline/titanium oxide/graphene by simultaneous TiO₂ generation and aniline oxidation as hybrid materials for supercapacitor applications. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 21(1), 57–68. doi:10.1007/s10008-016-3310-8.
- [52] **Borenstein, A., Hanna, O., Attias, R., Luski, S., Brousse, T., Aurbach, D.** (2017). Carbon-based composite materials for supercapacitor electrodes: a review. *J. Mater. Chem. A*, 5(25), 12653–12672. doi:10.1039/C7TA00863E
- [53] **Wu, Z. S., Zhou, G., Yin, L. C., Ren, W., Li, F., & Cheng, H. M.** (2012). Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage. *Nano Energy*,

1(1), 107–131. doi:10.1016/j.nanoen.2011.11.001.

[54] **Hou, Y., Cheng, Y., Hobson, T., & Liu, J.** (2010). Nanospheres / Carbon Nanotubes / Conducting Polymer Ternary Composite for High Performance Electrochemical Electrodes, 2727–2733. doi:10.1021/nl101723g

[55] **Chem, J. M., Xia, X., Hao, Q., Lei, W., Wang, W., Wang, H., Wang, X.** (2012). Reduced-graphene oxide / molybdenum oxide / polyaniline ternary composite for high energy density supercapacitors: Synthesis and properties, 8314–8320. doi:10.1039/c2jm16216d

[56] **Raj, C. C., & Prasanth, R.** (2018). Review — Advent of TiO₂ Nanotubes as Supercapacitor Electrode, 165(9). doi:10.1149/2.0561809jes.

[57] **Zhou, W., & Fu, H.** (2013). Mesoporous TiO₂ : Preparation , Doping , and as a Composite for Photocatalysis, (Figure 1), 885–894. doi:10.1002/cctc.201200519.

[58] **Krishnan, S. G., Archana, P. S., Vidyadharan, B., Misnon, I. I., Vijayan, B. L., Nair, V. M., Jose, R.** (2016). Modification of capacitive charge storage of TiO₂ with nickel doping. *Journal of Alloys and Compounds*, 684, 328–334. doi:10.1016/j.jallcom.2016.05.183

[59] **Zhang, C., Li, L., Tuan, C.-C., Zhou, J., Xue, F., & Wong, C.-P.** (2018). A high-performance TiO₂ nanotube supercapacitor by tuning heating rate during H₂ thermal annealing. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(17), 15130–15137. doi:10.1007/s10854-018-9654-3.

[60] **Zhang, J., Wang, Y., Qin, Y., Yu, C., Cui, L., Shu, X., Wu, Y.** (2017). A facile one-step synthesis of Mn₃O₄ nanoparticles-decorated TiO₂ nanotube arrays as high performance electrode for supercapacitors. *Journal of Solid State Chemistry*, 246(July 2016), 269–277. doi:10.1016/j.jssc.2016.11.021.

[61] **Wang, Y. G., Wang, Z. D., & Xia, Y. Y.** (2005). An asymmetric supercapacitor using RuO₂/TiO₂ nanotube composite and activated carbon electrodes. *Electrochimica Acta*, 50(28), 5641–5646. doi:10.1016/j.electacta.2005.03.042.

[62] **Kim, J., Khoh, W. H., Wee, B. H., & Hong, J. D.** (2015). Fabrication of flexible reduced graphene oxide-TiO₂ freestanding films for supercapacitor application. *RSC Advances*, 5(13), 9904–9911. doi:10.1039/c4ra12980f.

[63] **Nitnithiphрут, P., Thabuot, M., & Seithtanabutara, V.** (2017). Fabrication of Composite Supercapacitor Containing Para Wood-derived Activated Carbon and TiO₂. *Energy Procedia*, 138, 116–121. doi:10.1016/j.egypro.2017.10.074.

[64] **Faraji, M.** (2017). Three-dimensional architectures of graphene oxide–polyaniline nanocomposites synthesized by the pulse reverse electrodeposition technique for supercapacitor applications. *Ionics*, 23(2), 461–469. doi:10.1007/s11581-016-1873-0

[65] **Ates, M., Bayrak, Y., Yoruk, O., & Caliskan, S.** (2017). Reduced graphene oxide/Titanium oxide nanocomposite synthesis via microwave-assisted method and supercapacitor behaviors. *Journal of Alloys and Compounds*, 728, 541–551. doi:10.1016/j.jallcom.2017.08.298

[66] **Shao, Z., Li, H., Li, M., Li, C., Qu, C., & Yang, B.** (2015). Fabrication of polyaniline nanowire/TiO₂ nanotube array electrode for supercapacitors. *Energy*, 87,

578–585. doi:10.1016/j.energy.2015.05.025.

[67] **Thakur, A. K., & Choudhary, R. B.** (2016). High-performance supercapacitors based on polymeric binary composites of polythiophene (PTP)-titanium dioxide (TiO₂). *Synthetic Metals*, 220, 25–33. doi:10.1016/j.synthmet.2016.05.023.

[68] **Singu, B. S., Male, U., Srinivasan, P., & Yoon, K. R.** (2017). Preparation and performance of polyaniline–multiwall carbon nanotubes–titanium dioxide ternary composite electrode material for supercapacitors. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 49, 82–87. doi:10.1016/j.jiec.2017.01.010.

[69] **Wang, H., Ma, L., Gan, M., Zhou, T., Sun, X., Dai, W., Wang, S.** (2016). Design and assembly of reduced graphene oxide/polyaniline/urchin-like mesoporous TiO₂ spheres ternary composite and its application in supercapacitors. *Composites Part B: Engineering*, 92, 405–412. doi:10.1016/j.compositesb.2016.02.047.

[70] **Ramesh, G., Palaniappan, S., & Basavaiah, K.** (2017). One-step synthesis of PEDOT-PSS•TiO₂ by peroxotitanium acid: a highly stable electrode for a supercapacitor. *Ionics*, 1–11. doi:10.1007/s11581-017-2289-1.

[71] **Trzciński, K., & Lisowska-Oleksiak, A.** (2015). Electrochemical characterization of a composite comprising PEDOT/PSS and N doped TiO₂ performed in aqueous and non-aqueous electrolytes. *Synthetic Metals*, 209, 399–404. doi:10.1016/j.synthmet.2015.08.026.

[72] **Wang, C., Xiong, Y., Wang, H., & Sun, Q.** (2018). All-round utilization of biomass derived all-solid-state asymmetric carbon-based supercapacitor. *Journal of Colloid and Interface Science*, 528, 349–359. doi:10.1016/j.jcis.2018.05.103.

[73] **Ramos-Delgado, N. A., Gracia-Pinilla, M., Mangalaraja, R. V., O'Shea, K., Dionysiou, D. D.** (2016). Industrial synthesis and characterization of nanophotocatalysts materials: titania. *Nanotechnology Reviews*, 5(5), 467–479. doi:10.1515/ntrev-2016-0007.

[74] **Askeland, D. R., Fulay, P. P., & Wright, W. J.** (2010). *The Science and Engineering of Materials*. Global Engineering: Christopher M. Shortt. Reduced graphene oxide/Titanium oxide nanocomposite synthesis via microwave

[75] **Gandomi, Y. A., Aaron, D. S., Houser, J. R., Daugherty, M. C., Clement, J. T., Pezeshki, A. M., Mench, M. M.** (2018). Critical Review-Experimental Diagnostics and Material Characterization Techniques Used on Redox Flow Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 165(5), A970–A1010. doi:10.1149/2.0601805jes

[76] **Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W. M., Scott, J. H. J., Joy, D. C.** (2017). *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis* (4.bs)., Springer Science+Business Media.

[77] **Zuo, J. M., & Spence, J. C. H.** (2017). *Advanced Transmission Electron Microscopy_ Imaging and Diffraction in Nanoscience*. New York, Springer-Verlag.

[78] **Cychosz, K. A., Guillet-Nicolas, R., García-Martínez, J., Thommes, M.** (2017). Recent advances in the textural characterization of hierarchically structured nanoporous materials. *Chemical Society Reviews*, 46(2), 389–414. doi:10.1039/c6cs00391e

[79] **Lin, S., & Wang, S.** (2012). Advances in simultaneous DSC – FTIR microspectroscopy for rapid solid-state chemical stability studies : Some dipeptide

drugs as examples. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 64(5), 461–478. doi:10.1016/j.addr.2012.01.009.

[80] Santos, C., Fraga, M. E., Kozakiewicz, Z., & Lima, N. (2010). Fourier transform infrared as a powerful technique for the identification and characterization of filamentous fungi and yeasts. *Research in Microbiology*, 161(2), 168–175. doi:10.1016/j.resmic.2009.12.007.

[81] Choudhary, Y. S., Jothi, L., & Nageswaran, G. (2017). *Electrochemical Characterization Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization*. Elsevier Inc.

[82] Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.P., Reinoso, F.R., Rouquerol, J., Sing, K.S.W. (2015) Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), 87(9-10).

[83] Li, H., Liu, B., Yin, S., Sato, T., & Wang, Y. (2015). Visible Light-Driven Photocatalytic Activity of Oleic Acid-Coated TiO₂ Nanoparticles Synthesized from Absolute Ethanol Solution. *Nanoscale Research Letters*, 10(1). doi:10.1186/s11671-015-1133-7.

[84] Elmouwahidi, A., Bailón-García, E., Castelo-Quibén, J., Pérez-Cadenas, A. F., Maldonado-Hódar, F. J., & Carrasco-Marín, F. (2018). Carbon–TiO₂ composites as high-performance supercapacitor electrodes: synergistic effect between carbon and metal oxide phases. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(2), 633–644. doi:10.1039/C7TA08023A

[85] Seo, M. K., & Park, S. J. (2010). Effect of nanosize titanium oxide on electrochemical characteristics of activated carbon electrodes. *Current Applied Physics*, 10(2), 391–394. doi:10.1016/j.cap.2009.06.032

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Muhammet Ebubekir Torbalı
Doğum Tarihi ve Yeri : 09.01.1991 / Fatih
E-posta : muhammet.torbali@btu.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2014, Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- THY Teknik A.ş (2016-2017)-Atölye mühendisi
- Bursa Teknik Üniversitesi-Araştırma görevlisi